

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C23C 22/86		(45) 공고일자	1999년06월 15일
		(11) 등록번호	10-0194564
		(24) 등록일자	1999년02월09일
(21) 출원번호	10-1994-0704715	(65) 공개번호	특 1995-0704537
(22) 출원일자	1994년 12월 23일	(43) 공개일자	1995년 11월 20일
번역문제출일자	1994년 12월 23일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP 94/00674	(87) 국제공개번호	WO 94/25639
(86) 국제출원일자	1994년 04월 22일	(87) 국제공개일자	1994년 11월 10일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독 일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 일본 대한민국 미국		
(30) 우선권 주장	93-097421 1993년 04월 23일 일본 (JP)		
(73) 특허권자	다이니폰잉크가가쿠고교 가부시킴가이샤 가와무라 시게구니 일본국 도쿄도 이타바시구 사카시타 3초메 35반 58고신닛폰 세테쓰 가부시킴 가이샤 다나카 미노루 일본 도쿄도 지요다구 오테마치 2초메 6반 3고 구와무라 신이치 일본국 나라켄 기타가츠라기군 고료초 우마미나카 1-4-2-206 미야가키 아츠시 일본국 오사카후 이즈미오츠시 히가시스케마츠초 3-3-31 오니시 기요시 일본국 오사카후 사카이시 하루미다이 3초메 5반 3-103호 아메모토 마사히데 일본국 오사카후 가이즈카시 니시키 2초메 4반 1-306 오다시마 히사오 일본국 효고켄 히메지시 히로하타구 후지초 1반지 신니폰 세이테츠 가부시킴 가이샤 히로하타 세이테츠쇼 내 시바타 게이타로 일본국 효고켄 히메지시 히로하타구 후지초 1 반지 신니폰 세이테츠 가부시 킴가이샤 히로하타 세이테츠쇼 내 가스야 아키히로 일본국 효고켄 히메지시 히로하타구 후지초 1반지 신니폰 세이테츠 가부시킴 가이샤 히로하타 세이테츠쇼 내 오모리 기요시 일본국 효고켄 히메지시 히로하타구 후지초 1반지 신니폰 세이테츠 가부시킴 가이샤 히로하타 세이테츠쇼 내		
(72) 발명자			
(74) 대리인	김연수, 이철수		

심사관 : 이한욱

(54) 유기복합도금강판 및 그것에 사용하는 도료용 수지조성물

요약

본 발명은 크로메이트-피복 합금 도금강판에 열경화성수지를 도포하고, 경화시킴으로써 얻어지는 유기복합도금강판에 있어서, 상기한 열경화성수지로서, 예를들면 수용성 비닐변성 에폭시에스테르수지를, 또 수용성 비닐변성 에폭시에스테르수지/불록이소시아네이트 화합물로 이루어진 계를 혹은 수용성 비닐변성 에폭시에스테르수지 /불록이소시아네이트화합물/코이달릴리카로 이루어진 계를 기본의 피막형성 성분으로 하는 타입의 여러가지 수용성수지 조성물을 사용하는 것으로 이루어지는 개량된 유기복합 도금강판이다. 본 발명에 의하면, 특히 접착제와의 접착성, 연속용접성, 가공후 내식성 및 전착도장성등에 뛰어나며, 또한 도료밀착성 및 내식성등에도 뛰어나며, 특히 전착도장 후의 도장면의 선형성(평활성)등에도 뛰어나고, 또한 부식성등에도 뛰어난 외에, 대량의 유기용제를 사용하지 않는다는 유기복합피복용 수용성수지(조성물)가 금속재료에 프리코팅된 타입의 참신하고 매우 실용성이 높은 유기복합 도금강판을 제공할 수 있다.

명세서

[발명의 명칭]

유기복합도금강판 및 그것에 사용하는 도료용 수지조성물

[발명의 상세한 설명]

[기술분야]

본 발명은 신규하고 유용한 유기복합도금강판 및 그 도장에 사용하는 도료용 수지조성물에 관한 것이다. 좀더 상세하게는 본 발명은 특정한 크로메이트 피복도금강판에 특정 유기수지 혹은 특정 유기수지를 함유한 조성물을 도포하고 경화시켜서 얻을 수 있으며, 특히 접착제와의 접착성, 연속용접성, 가공후 내식성, 전착도장성, 고내식성 및 도료밀착성 등이 뛰어난 유기복합도금강판 및 도료용 수지조성물에 관한 것이다.

아울러, 특정 유기수지에 경화제인 불록화 이소시아네이트 화합물을 분자레벨로 혼합시킨 것이, 특히 내부식성 등이 뛰어난 유기복합도금강판을 제공하는 것을 발견하였으며, 본 발명은 이러한 특정 형태의 유기복합도금강판도 제공하고자 하는 것이다.

[배경 기술]

최근, 도료중 유기용제의 인화폭발이나 대기오염, 노동안전 및 위생상의 문제 등으로 인해 유기용제계 도료에서 수성계 도료로의 전환을 서두르고 있다.

그런데, 자동차, 강성 가구 혹은 가정용 전기기구 업계 등에서는 생산성 향상을 위해 프리코팅(pre-coated) 금속재료의 채용이 증가되고 있다.

표면처리도료 분야에서도 이와 같은 수요에 따르기 위해 각종 프리코팅 금속재료용 도료조성물이 개발되어 왔으나, 이 분야에서도 종래의 유기용제계 도료에서 수성계 도료로의 전환을 서두르고 있다.

또, 종래의 유기용제계 도료를 사용하는 계에 있어서는 전착도장성을 확보하기 위한 필수조건이 되는 도전성을 확보하기 위해, 예를들면 일본국 특공소45-2430호 공보나 특공평4-6882호 공보 등에 기술되어 있는 발명은 아연농축 도료에 대해 제안을 하고 있다. 이러한 아연농축 도료는 전착도장만은 가능하지만 그 도착면의 평활성은 불충분하다. 또, 이 아연농축도료에 있어서는 부식이 진행된 경우에 생기는, 부식성에 대해 피막이 불안정하여 장기간에 걸친 내식성을 확보할 수 없고(내부식성을 확보할 수 없고), 더구나 가공후에 피막이 파괴되기 쉬워서 가공후의 내식성도 떨어진다는 결점을 가지고 있다.

한편, 일본국 특공소52-44569호 공보, 일본국 특공소58-19706호 공보, 특개소51-79138호 공보 또는 특개소58-138758호 공보 등에 기술되어 있는 발명은 전착도장을 가능하게 하기 위해 도전안료를 배합한 형태의 도료를 제안하고 있다.

그러나, 이러한 도료재에 있어서는 도전안료로서 아연과 같은 금속 분말, 금속탄화물 분말 또는 금속인화물 분말 등과 같은 평균입자직경이 10μm 이상이라는 비교적 큰 입자직경을 가진 입자가 사용되고 있다. 그 때문에, 형성된 도막에는 요철을 발생하거나 혹은 프레스가공시에 첨가된 도전성 물질로 인한 흠이 강판 표면에 부착되거나, 요철 또는 흠이 전착도장면에 남게 되며, 그 결과 2코팅 내지는 3코팅 도장이 이루어진 뒤에도 이러한 요철 또는 흠이 그대로 도막 표면에 남는다는 문제가 있으며, 또는 그에 따라 내부식성도 확보할 수 없다는 결점을 가지고 있다.

또한, 일본국 특개소58-224174호 공보, 특개소60-197778호 공보, 특개소60-199074호 공보 또는 특개소60-174879호 공보 등에는 유기복합 실리케이트 도막 및 그 도장강판에 대한 발명이 개시되어 있다. 이 유기실리케이트막은 도전성 안료를 포함하지 않으며, 0.2~5.0 μm이라는 매우 얇은 막이지만, 유기 바인더와 콜로이드 실리카의 결합에 의해 고내식성이며, 그중에서도 프레스가공성 등에 있어서 현저한 개선이 보여진다.

그러나, 전착도장상에서의 요철의 문제가 있으며, 특히 유기복합 실리케이트 도막의 막두께 변동에 대응하여 그 위에 형성되는 전착도막의 막두께 또한 크게 변동한다는 문제가 있다. 즉, 유기복합 실리케이트 도막의 막두께가 두꺼운 부위에서의 전착도막은 두껍고, 막두께가 얇은 부위에서의 전착도막은 얇아져서 전착도막에 의해 그 요철이 더한층 확대된다는 문제가 있었다. 아울러, 유기복합 실리케이트 도막은 어느 것이든 내부식성이 떨어진다는 경향을 가지고 있다.

또, 일본국 특개소62-283161호 공보 또는 특개평3-269067호 공보에 개시되어 있는 방법에 의하면, 상기와 같은 문제가 상당히 해결되고는 있으나 불만이 있었다. 즉, 이들 방법에 있어서는 특수한 유기용제의 사용이나 특수한 첨가제의 사용이 필요하며, 염화비닐졸 등의 접착제와의 밀착성 등이 좋지 않다는 결점을 가지는 외에, 전착도막의 광택감, 즉 고휘성이 없고, 평활성 또한 불충분하다. 아울러서, 도막을 매우 얇게 도장할 필요에서 사용하는 도료로는 충분히 희석하여 사용할 필요가 있기 때문에 대량의 유기용제로 희석할 필요가 있다.

그러나, 본 발명자들은 이러한 종래 기술에 있어서의 여러 결점 내지는 결함의 존재를 감안하여 이러한 여러 결점 내지는 결함이 없는 참신하고 매우 실용성이 높은 유기복합도금강판을 얻기 위하여 예의 연구를 개시했다.

즉, 본 발명은 그중에서도 접착제와의 접착성, 연속용접성, 가공후 내식성 및 전착도장성 등이 뛰어나며, 또한 도료밀착성 및 내식성 등도 뛰어나며, 특히 전착도장후의 도면의 선명성(평활성) 등도 뛰어나고, 또한 내부식성 등도 뛰어나며, 또한 대량의 유기용제를 사용하지 않는 유기복합 피복용 수용성수지가 금속재료에 프리코팅된 형태의 참신하고 매우 실용성이 높은 유기복합도금강판을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[발명의 개시]

본 발명의 청구범위 제1항 기재의 개량된 유기복합도금강판은 크로메이트 피복 합금도금강판에 열경화성

수지를 도포하고, 경화시킴으로써 얻어지는 유기복합도금강판에 있어서, 상기한 열경화성수지로서 방향족 에폭시수지와 지방산의 반응에 의해 얻어지는 에폭시 에스테르수지를, 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐 모노머를 필수 성분으로 하는 비닐모노머의 부가반응에 의해 변성하고, 염기성 화합물로 중화시켜서 얻어지는 수용성 비닐변성 에폭시 에스테르수지를 필수 피막형성 성분으로 함유하는 수용성 수지조성물을 사용한다.

또, 본 발명의 청구범위 제2항 기재의 개량된 유기복합도금강판은 크로메이트-피복 합금도금강판에 열경화성 수지를 도포하고, 경화시킴으로써 얻어지는 유기복합도금강판에 있어서, 상기한 열경화성수지로서 방향족 에폭시수지와 지방산의 반응에 의해 얻어지는 에폭시 에스테르수지를 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐 모노머를 필수성분으로 하는 비닐 모노머의 부가반응에 의해 변성하고, 염기성 화합물로 중화시켜 얻어지는 수용성 비닐변성 에폭시 에스테르수지와, 그 경화제로 이루어진 수용성수지 조성물을 사용한다.

또, 본 발명의 청구범위 제3항 기재의 개량된 유기복합도금강판은 크로메이트-피복 합금도금강판에 열경화성수지를 도포하고, 경화시킴으로써 얻어지는 유기복합도금강판에 있어서, 상기한 열경화성수지로서 방향족 에폭시수지와 지방산의 반응에 의해 얻어지는 에폭시 에스테르수지를 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐 모노머를 필수성분으로 하는 비닐모노머의 부가반응에 의해 변성하고, 염기성 화합물로 중화시켜 얻어지는 수용성 비닐 변성 에폭시 에스테르수지와, SiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MgO , ZrO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 또는 Sb_2O_5 의 분말 혹은 콜로이드(졸)의 하나 또는 2종류 이상으로 이루어진 수용성 수지조성물을 사용한다.

또한, 본 발명의 청구범위 제4항 기재의 개량된 유기복합도금강판은 크로메이트-피복 합금도금강판에 열경화성 수지를 도포하고, 경화시킴으로써 얻어지는 유기복합도금강판에 있어서, 상기한 열경화성수지로서 방향족 에폭시수지와 지방산의 반응에 의해 얻어지는 에폭시 에스테르수지를 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐모노머를 필수성분으로 하는 비닐모노머의 부가반응에 의해 변성하고, 염기성 화합물로 중화시켜 얻어지는 수용성 비닐변성 에폭시 에스테르수지와, 그 경화제와, SiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MgO , ZrO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 또는 Sb_2O_5 의 분말 혹은 콜로이드(졸)의 하나 또는 2종류 이상으로 이루어진 수용성 수지조성물을 사용한다.

청구범위 제1항 내지 제4항 기재의 개량된 유기복합도금강판은, 그중에서도 접착제와의 접착성, 연속용접성, 가공후 내식성 및 전착도장성 등이 뛰어나고, 또한 도료밀착성 및 내식성 등도 뛰어난, 특히 전착도장후 도면의 선명성(평활성) 등이 뛰어난 것이다.

또한, 수용성 비닐변성 에폭시 에스테르수지와 그 경화제 대신에 블록화 이소시아네이트 화합물과, 비닐 변성 에폭시 에스테르수지를 분자레벨로 균일하게 혼합시킨 수용성 수지조성물을 사용하면, 특히 내부식성 등이 뛰어난 것을 얻을 수 있다는 이점이 있다.

[발명을 실시하기 위한 최선의 형태]

그래서, 본 발명자들은 상술한 바와 같은 발명이 해결하고자 하는 과제에 초점을 맞추고 예의 검토를 거듭한 결과, 여기에 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

즉, 본 발명은 기본적으로는 각각,

(1) 방향족 에폭시수지와 지방산의 반응에 의해 얻어지는 에폭시 에스테르수지를 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐모노머를 필수성분으로 하는 비닐 모노머의 부가반응에 의해 변성하고, 염기성 화합물로 중화시켜 얻어지는 수용성 비닐변성 에폭시 에스테르수지를 필수 피막형성성분으로 함유하는 수용성 수지조성물을 사용하는 것으로 이루어진 개량된 유기복합 크로메이트-피복 합금도금강판을;

(2) 방향족 에폭시수지와 지방산의 반응에 의해 얻어지는 에폭시 에스테르수지를 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐모노머를 필수성분으로 하는 비닐 모노머의 부가반응에 의해 변성하고, 염기성 화합물로 중화시켜 얻어지는 수용성 비닐변성 에폭시 에스테르수지와, 그 경화제로 이루어진 수용성 수지조성물을 사용하는 것으로 이루어진 개량된 유기복합 크로메이트-피복 합금도금강판을;

(3) 방향족 에폭시수지와 지방산의 반응에 의해 얻어지는 에폭시 에스테르수지를 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐모노머를 필수성분으로 하는 비닐 모노머의 부가반응에 의해 변성하고, 염기성 화합물로 중화시켜 얻어지는 수용성 비닐변성 에폭시 에스테르수지와, SiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MgO , ZrO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 또는 Sb_2O_5 의 분말 혹은 콜로이드(졸)의 하나 또는 2종류 이상으로 이루어진 수용성 수지조성물을 사용하는 것으로 이루어진 개량된 유기복합 크로메이트- 피복합금도금강판을;

(4) 방향족 에폭시수지와 지방산의 반응에 의해 얻어지는 에폭시 에스테르수지를 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐모노머를 필수성분으로 하는 비닐 모노머의 부가반응에 의해 변성하고, 염기성 화합물로 중화시켜 얻어지는 수용성 비닐변성 에폭시 에스테르수지와, 그 경화제와, SiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MgO , ZrO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 또는 Sb_2O_5 의 분말 혹은 콜로이드(졸)의 하나 또는 2종류 이상으로 이루어진 수용성 수지조성물을 사용하는 것으로 이루어진 개량된 유기복합 크로메이트-피복 합금도금강판을 제공하고자 하는 것이며, 또한 방향족 에폭시수지와 지방산의 반응에 의해 얻어지는 에폭시 에스테르수지를 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐모노머를 필수성분으로 하는 비닐 모노머의 부가반응에 의해 변성하고, 염기성 화합물로 중화시켜 얻어지는 수용성 비닐변성 에폭시 에스테르수지(A-1)와, SiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MgO , ZrO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 또는 Sb_2O_5 의 분말 혹은 콜로이드(졸)(B)의 하나 또는 2종류 이상과, 경화제(C)와, 필요에 따라 안료류(D)로 이루어진, 크로메이트-피복 합금도금강판용 도료용 수지조성물을;

또한 방향족 에폭시수지와 지방산의 반응에 의해 얻어지는 에폭시 에스테르수지를 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐모노머를 필수성분으로 하는 비닐 모노머의 부가반응에 의해 변성한, 비닐 변성 에폭시 에스테르수지와, 블록화 이소시아네이트 화합물을 분자레벨로 균일하게 혼합하고, 수용성화시켜서 얻어진 블록화 이소시아네이트 화합물을 함유하는 수용성 비닐 변성 에폭시 에스테르수지(A-2)와, SiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MgO , ZrO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 또는 Sb_2O_5 또는 분말 혹은 콜로이드(졸)(B)의 하나 또는 2종류 이상과, 필

요에 따라 경화제(C)와, 필요에 따라 안료류(D)로 이루어진, 크로메이트-피복 합금도금강판용 도료용 수지조성물도 제공하고자 하는 것이다.

(5) 그리고, 본 발명은 구체적으로 상기한 수용성 비닐변성 에폭시 에스테르수지와 그 경화제가 비닐변성 에폭시 에스테르수지와, 블록화 이소시아네이트 화합물을 분자레벨로 균일하게 혼합하고, 수용성화시켜서 얻어지는 형태의 특정한 수지조성물을 사용하며 개량된 유기복합 크로메이트-피복 합금도금강판도 제공하는 것이다.

상술한 (1)~(5)와 같은 각종 수용성 수지조성물을 도포하고, 경화시켜서 얻어지는 유기피막량이 $0.2 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ 인 유기복합도금강판도 제공하고자 하는 것이다.

본 발명에서 말하는 상기 크로메이트-피복 합금도금강판이란, Zn, Ni, Cu, Sn, Co 또는 Al과 같은 각종 단독원소(금속물질)류의 도금강판상에, 혹은 Zn-Ni계 합금도금, Zn-Fe계 합금도금, Zn-Cr계 합금도금, Zn-Cu계 합금도금, Zn-Mn계 합금도금, Zn-Al계 합금도금, Zn-Mg계 합금도금 또는 Zn-Cr-Ni계 합금도금과 같은 각종 합금도금강판상에 크로메이트 피막을 형성시킨 강판을 지칭하는 것이다.

그중에서도, 이러한 도금류로는 Zn 또는 Sn도금, 혹은 Zn계 합금도금이 적절하며, 좀더 바람직하게는 Zn 또는 Zn계 합금도금이 적절하다.

여기에서, 크로메이트 피막이란, 전해형 크로메이트, 도포형 크로메이트 또는 반응형 크로메이트 등을 도포하고, 건조하여 경화시켜서 얻어지는 형태의 3가 및 6가의 크롬 수산화물을 주성분으로 하는 복합체인 크롬의 부동체층을 지칭하는 것이다.

또, 여기에서 상기 크로메이트 피막의 크롬부착량으로는 $10 \sim 150 \text{ mg/m}^2$ 범위내가 적당하다. 크롬부착량이 10 mg/m^2 미만인 경우에는 아무래도 밀착성이 뛰어난 유기피막을 형성시킬 수 없게 되기 쉬우며, 또한 내식성도 저하된다는 경향이 있기 때문이며, 한편 150 mg/m^2 를 초과하여 너무 많아질 경우에는 크로메이트 피막의 응집피막을 일으키며, 특히 도료밀착성 등이 저하된다는 경향이 있기 때문이다.

본 발명은 이와 같은 크로메이트-피복 합금도금강판에 대해 이하에서 설명하는 바와 같은 특정 조성의 수용성 비닐 변성 에폭시 에스테르수지를 필수 피막형성 성분으로 함유하는 수용성 수지조성물을 도포하고 경화시킴으로서 실시할 수 있다.

이러한 수용성 비닐 변성 에폭시 에스테르수지란, 예를들면 다음과 같이 제조함으로써 얻어지는 수지를 지칭하는 것이다.

즉, 먼저 방향족 에폭시수지와 지방산을 가열교반하면서 대략 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 에서 약 2시간~약 10시간 동안 에스테르화 반응시켜서 소망하는 유기용제로 용해하고, 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐모노머를 필수성분으로 하는 비닐모노머를 중합개시제를 첨가하여 약 50°C 약 150°C 에서 가열교반시키면서 그래프트 반응을 행하여, 비닐변성 에폭시 에스테르수지를 얻는다.

이어서, 그렇게 얻어진 비닐변성 에폭시 에스테르수지중 카르복실기를 염기성 화합물로서 중화한 후, 수중에 분산시킴으로서 얻어지는 것이다.

여기서 사용되는 상기 방향족 에폭시수지로서 특히 대표적인 것만을 예시하면, 비스페놀 A형 에폭시수지, 비스페놀 F형 에폭시수지 또는 노볼락형 에폭시수지 등이다.

이들 방향족 에폭시수지의 수평균분자량으로는 대략 $800 \sim 6,000$ 범위내에 있는 것이 필요하다. 수평균분자량이 800 미만인 경우에는 아무래도 내식성 등이 떨어지게 되며, 한편 6,000을 초과하여 너무 높아지는 경우에는 아무래도 상기 수지의 합성시에 고점도가 되기 쉬워서 사용하기가 곤란해지기 때문이다.

상기 방향족 에폭시수지의 시판품으로서 특히 대표적인 것만을 예시하면, 네덜란드 쉘사 제품인 「에피코트 152, 154, 1001, 1002, 1004, 1007, 1009 혹은 1010」(상품명); 또는 다이니폰 잉크가가쿠교(주) 제품의 「에피크론 1050, 1055, 4050, 3050, 7050 혹은 9055j」(상품명) 등이며, 이것들은 단독사용이든 2종류 이상의 병용이든 상관없음은 물론이다.

본 발명에 있어서, 상기 방향족 에폭시수지는 무엇보다도 내식성의 유지 및 기재(베이스재) 내지는 전착도막 또는 염화비닐졸 등의 접착제와의 밀착성 유지를 위한 필수성분으로 사용되는 것이다.

이와 같은 방향족 에폭시수지의 사용량으로는 대략 5~80중량%의 범위내가 적당하다. 사용량이 5중량% 미만인 경우에는 아무래도 상술한 효과가 적어지기 쉬우며, 한편 80중량%를 초과하여 너무 많아지는 경우에는 아무래도 수지설계가 곤란해지기 때문이다. 좀더 바람직하게는 연속용접성 등의 관점에서 대략 10~60중량%의 범위내가 적당하다.

이어서, 상기한 지방산으로는 후속되는 소위 비닐변성시에 그래프트점을 확보하기 위해 건성유지방산의 사용이 바람직하다. 불건성유 지방산을 사용할 때에는 말레산, 푸말산 또는 이타콘산과 같은 각종 불포화 디카르복산류 등을 소량 첨가시킴으로써 그래프트점을 확보해서 반응시킬 필요가 있다.

사용할 수 있는 상기 지방산으로서 특히 대표적인 것만을 예시하면, 아마인유 지방산, 대두유 지방산, 홍화유 지방산, 채종유 지방산, 참깨오일 지방산, 코코넛유 지방산, 팜유 지방산, 팜 핵유 지방산, 쌀유 지방산, 아жу까리유 지방산 또는 탈수 아жу까리유 지방산 등이다. 상기 지방산의 사용량으로는 상술한 방향족 에폭시수지와 합이 100중량%가 되는 범위내가 적당하다.

에스테르화 반응시에는 반응촉매로서의 2-메틸 이미다졸 등으로 대표되는 각종 이미다졸류; 트리에틸 아민 혹은 디메틸 벤질아민 등으로 대표되는 각종 제3급 아민류; 또는 테트라에틸 암모늄 클로라이드 등으로 대표되는 각종 제4급 아민류 등의 각종 염기성 물질을 첨가해도 되며, 또 촉합수 제거를 위해 톨루엔이나 크실렌 등의 환류하에서 이 에스테르화 반응을 행해도 된다.

비닐변성시에 사용되는 유기용제로서 특히 대표적인 것만을 예시하면, 톨루엔, 크실렌 또는 미네랄 · 스

필리트 등으로 대표되는 각종 소수성 유기용제; 메탄올 또는 에탄올 또는 부탄올 등으로 대표되는 각종 알콜계 용제;

메틸에테르, 에틸에테르 또는 테트라 히드로 푸란 등으로 대표되는 각종 에테르계 용제; 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 또는 시크로헥사논 등으로 대표되는 각종 케톤계 용제; 에틸셀로솔브, 부틸 셀로솔브 또는 셀로솔브 아세테이트 등으로 대표되는 각종 에틸렌 글리콜계 용제; 프로필렌 글리콜 모노 부틸 에테르 등으로 대표되는 각종 프로필렌 글리콜계 용제; 부틸 카르비톨 등으로 대표되는 각종 디에틸렌 글리콜계 용제 등이며, 또한 N-메틸-2-피리리돈, 디메틸 포름아미드, 디메틸 아세트아미드 또는 디메틸 술폰시드 등으로 대표되는 각종 용제 등을 비롯한 공지된 친수성 유기용제를 임의의 비율로 사용할 수 있다.

소수성 유기용제는 물에 대한 분산안정성(물분산안정성)이 나쁘기 때문에 친수성 유기용제를 사용하는 것이 바람직하다. 또, 그 사용량은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 통상 수지고형분이 대략 5~80중량%가 되는 범위내에서 사용된다.

비닐변성시에 사용되는 상기 중합개시제로서, 특히 대표적인 것만을 예시하면, 과황산칼륨, 과황산 암모늄, 과산화수소 또는 과탄산염 등으로 대표되는 각종 무기 퍼옥사이드 화합물; 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드 등으로 대표되는 각종 케톤 퍼옥사이드; 1,1-비스(tert-부틸 퍼옥시)-3,3,5-트리메틸시크로 헥사논 등으로 대표되는 각종 퍼옥시 케톤; tert-부틸하이드로 퍼옥사이드 등으로 대표되는 각종 하이드로퍼옥사이드; 과산화벤조일 등으로 대표되는 각종 디아실 퍼옥사이드; 디-tert-부틸 퍼옥시드 등으로 대표되는 각종 디알킬 퍼옥시드; 디옥시 프로필 퍼옥시 디카보네이트 등으로 대표되는 각종 퍼옥시 디카보네이트; tert-부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사네이트 등으로 대표되는 각종 퍼옥시 에스테르를 비롯한 각종 유기 퍼옥시드 화합물; 혹은 아조 비스 이소부틸로니트릴 등으로 대표되는 각종 아조계 화합물 등이다.

또, 사용하는 비닐 모노머로서는 후속 공정에서 수용성화시키기 위해 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐모노머가 필수성분으로 사용되지 않으면 안된다.

또는, 경화제를 병용할 경우에 있어서 경화성을 충분히 확보하기 위해 수산기 함유 에틸렌성 비닐모노머의 사용도 바람직하다.

카르복실기 함유 에틸렌성 비닐모노머로서 특히 대표적인 것만을 예시하면, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 푸말산, 말레산 또는 시트라콘산 등으로 대표되는 각종 불포화모노- 내지는 디카르본산 등이다.

또, 수산기 함유 에틸렌성 비닐모노머로서 특히 대표적인 것만을 예시하면, 2-히드록시 에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시 에틸아크릴레이트, 2-히드록시 프로필 메타크릴레이트 또는 2-히드록시 프로필 아크릴레이트 등이다. 이것들은 단독사용이나 2종류 이상의 병용이나 상관없음은 물론이다.

이들 각 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐모노머나 수산기 함유 에틸렌성 비닐모노머 외에도 필요에 따라서는 이들의 양 관능기 함유 에틸렌성 비닐모노머와 중합가능한 그밖의 에틸렌성 비닐모노머를 사용해도 된다.

사용할 수 있는 에틸렌성 비닐모노머로서 특히 대표적인 것만을 예시하면, (메타) 아크릴산 메틸, (메타) 아크릴산 에틸, (메타) 아크릴산 n-부틸 혹은 (메타) 아크릴산 라우릴과 같은 각종 (메타) 아크릴산 알킬 에스테르류; 아크릴 아마이드, 메타크릴 아마이드 혹은 N-메틸로 아크릴 아마이드와 같은 각종 α -내지는 β -불포화 아마이드류; 아크릴로 니트릴 혹은 메타크릴로 니트릴과 같은 각종 α -내지는 β -불포화 니트릴류; 스티렌, α -메틸스티렌 혹은 비닐 톨루엔과 같은 각종 스티렌 유도체류; 혹은 초산비닐, 프로피온산 비닐 혹은 「베오버」(상품명;네덜란드 쉘사 제품의 분기상 지방족 모노 카르본산의 비닐 에스테르류)와 같은 각종 비닐 에스테르류 등을 비롯, 또한 염화비닐 또는 염화비닐리딘을 비롯, 그밖의 불소함유 단량체와 같은 각종 할로겐화 비닐류; 혹은 부타디엔과 같은 각종 복합의 디엔류 등이다.

이들 각종 모노머는 단독사용이든 2종류 이상의 병용이든 상관없음은 물론이다. 그밖에 중합가능한 폴리 에스테르수지나 알키드수지 등도 병용할 수 있음도 물론이다.

이상에 기재된 각자의 에틸렌성 비닐모노머의 사용량으로는 이미 설명한 방향족 에폭시수지와 지방족의 반응생성물의 100중량부에 대해 대략 3~50중량부의 범위내가 적당하므로, 이와 같은 비율로 반응시키면 된다.

여기에서 상술한 필수성분인 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐모노머의 사용량으로는 대략 3~30부 범위내가 적당하다. 사용량이 약 3부 미만인 경우에는 아무래도 최종적으로 얻어지는 수용성 분산체의 입자직경이 커지기쉬우며, 그 결과 침강안정성이 불량해지기 쉬워서 실용화가 곤란해지기 때문이며, 한편 약 30부를 초과해서 너무 많아질 경우에는 아무래도 염기성 화합물로 100% 중화하면 수용성 분산체로는 되지 않으며, 오히려 수용성이 되기 때문이다. 그 경우에 중화도를 낮춰나가면 수용성 분산체를 얻을 수 있지만 어느 경우에도 알칼리성 물질에 의해 용해된다는 경향이 있으므로, 특히 내알칼리성 등이 불량한 유기 피막이 된다.

반응생성물을 수용성매체중에서 수용성화시킬 때 수지중의 카르복실기를 중화시키기 위해 사용되는 상기 염기성 화합물로서 특히 대표적인 것만을 예시하면, 암모니아나 휘발성 아민류 등이며, 이러한 휘발성 물질의 사용이 바람직하다.

덧붙여 말하면, 암모니아 이외의 무기염기는 도막중에 잔류하며, 특히 내수용성 등을 악화시키는 경향이 있으므로 바람직하지 않다.

휘발성 아민류로서 특히 대표적인 것만을 예시하면, 모노메틸 아민, 디메틸아민, 트리메틸 아민, 모노에틸 아민, 디에틸 아민, 트리에틸 아민, 모노프로필 아민, 디메틸 프로필 아민, 모노 에탄올 아민, 디에탄올 아민, 트리에탄올 아민, N-메틸 에탄올 아민, N-아미노 에틸 에탄올 아민, N-메틸디에탄올 아민, 모노 이소프로판올 아민, 디이소프로판올 아민, 트리아이소프로판올 아민 또는 N, N-디메틸 프로판올 아민 등

로 대표되는 각종 아민류 등에서 선택되는 1종 또는 2종류 이상이다.

수용성화시 반응생성물중 카르복실기의 일부분 또는 전부를 염기성 물질로서 중화한 뒤에 수중에 분산시키면 된다.

상기 반응생성물의 중하물을 수중에 분산시키는 방법으로는 상기 중화물을 교반하면서 물을 적하시켜서 상반전유화(轉相乳화)시켜도 되며, 잘 교반한 수중에 상기 반응생성물을 적하시켜도 된다.

또는 호모지나이저, 콜로이드·밀, 스타틱·믹서 또는 만통고리 등에 의한 기계적 전단력을 부여하면서 수중에 분산시키는 방법도 채용할 수 있다. 또는 수중에 분산시킬 때 초음파를 사용하는 방법도 바람직한 방법이다.

이렇게 해서 본 발명에서 사용되는 수용성 수지조성물중의 필수성분인 수용성 비닐변성 에폭시 에스테르 수지를 제조할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 수용성 수지조성물로서는 수용성 비닐 변성 에폭시 에스테르수지 외에도, 필요에 따라 수용성 비닐 변성 에폭시 에스테르 수지를 경화시키기 위해 사용하는 경화제; 및/또는 내식성 향상을 위한 특정 금속산화물의 분말 또는 콜로이드(졸)가 함유되어 이루어진 것도 병용할 수 있다.

그것들 중에서도 상기 경화제의 사용은 특히 내용제성 및 내알칼리성 등의 개선화에 있어서 효과적이다.

사용할 수 있는 상기 경화제로서 특히 대표적인 것만을 예시하면, 아미노수지, 블록화 이소시아네이트 화합물, 건조제, 에폭시화합물 또는 아지리딘 화합물 등이다. 이들 종류로서는 특별한 제한은 없으나, 이들 중에서도 상술한 비닐변성 에폭시 에스테르수지와 수용성 매체중에서의 보존안정성이 양호한 아미노수지, 블록화 이소시아네이트 화합물 또는 건조제 등의 사용이 일반적이다.

아미노수지로서 특별히 대표적인 것만을 예시하면, 「수퍼 베커민 J-820-60, G-821-60 또는 L-128-60」 [상품명;다이니폰 잉크 가카쿠고교(주)의 제품] 등으로 대표되는 각종 부틸 에테르화 멜라민수지; 혹은 「베커민 G-1850 또는 P-196-60」 [상품명;다이니폰 잉크가카쿠고교(주)의 제품] 등으로 대표되는 각종 부틸에테르화 요소수지 등을 비롯하여, 또한 「사이멜 300, 303 또는 325」 [상품명;(주)미쓰이 사이텍사 제품] 등으로 대표되는 각종 메틸 에테르화 멜라민수지 등이며, 이러한 각종 시판제품을 그대로 사용할 수 있다.

블록화 이소시아네이트 화합물로서 특히 대표적인 것만을 예시하면, 수용성 블록화 이소시아네이트 화합물과 비수용성 블록화 이소시아네이트 화합물의 차이를 불문하나, 비수용성 블록화 이소시아네이트 화합물을 사용하였을 경우에는 사용 직전의 도료에 블록화 이소시아네이트 화합물을 첨가하고 강제로 교반하면서 사용하면, 안정성이 나빠서 침강되는 경우가 있으므로, 그 점에서는 수용성 블록화 이소시아네이트 화합물의 사용이 바람직하다.

사용할 수 있는 블록화 이소시아네이트 화합물로서 특히 대표적인 것만을 예시하면, 이소시아네이트기의 블록제로서, 예를들면 메탄올, 에탄올, n-프로판올, iso-프로판올, n-부탄올 혹은 iso-부탄올 등으로 대표되는 각종 알콜류; 페놀, 크레졸, 니트로 페놀, 크로로페놀 혹은 레졸시놀 등으로 대표되는 각종 페놀류; 벤젠티올 등으로 대표되는 각종 티오콜류; ε-카프로락탐 등으로 대표되는 각종 카프로락탐류; 에틸 카바메이트 등으로 대표되는 각종 카바메이트류; 아세틸 아세톤 등으로 대표되는 각종 케토에놀류; 메틸 에틸 케톡심 등으로 대표되는 각종 케톡심류; 또는 아황산수소 나트륨(중아황산 소다) 등으로 대표되는 각종 블록제(블록화제)를 사용하고, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 트릴렌 디이소시아네이트, 크실렌 디이소시아네이트 또는 디페닐 메탄 디이소시아네이트 등으로 대표되는 각종 이소시아네이트 화합물 혹은 그들의 프리폴리머를 무촉매하에서 또는 디부틸주석 디라우릴레이트와 같은 촉매의 존재하에 약 30℃ ~ 약 100℃의 온도에서 반응시키고, 이소시아네이트기를 블록시킨 형태의 것 등이며, 이와 같은 형태의 것을 사용할 수 있다.

또한, 사용할 수 있는 상기 건조제로서 특히 대표적인 것만을 예시하면, 올레핀산 등으로 대표되는 각종 지방족 카르복산; 나프텐산 등으로 대표되는 각종 지환족 카르복산을 담체로 한 코발트염, 망간염, 지루 코늄염, 칼슘염, 철염 또는 납염 등으로 대표되는 각종 금속비누나, 상기에 기재한 각종 금속비누에 음이온 유화제, 양이온 유화제 또는 비이온 유화제 등을 첨가하고, 수용성화를 가한 것 등이며, 이들은 단독 사용이든 2종류 이상의 병용이든 상관없음은 물론이다.

이들 금속비누 및 그 수용성화물의 첨가량으로는 금속분으로서 0.003 ~ 0.5중량% 정도의 범위내가 되고, 첨가량이 0.003 중량% 미만인 경우에는 아무래도 그 효과를 인정받기 힘들며, 한편 금속분으로서 0.5 중량%를 초과하여 너무 다량으로 사용할 경우에는 아무래도 무엇보다 내수성 등이 나빠진다는 결점이 있으므로, 어떤 경우에도 바람직하지 않으며, 바람직한 사용량으로는 대략 금속분으로서 0.05 ~ 0.4 중량%의 범위내가 적당하다.

경화제로는 그밖에 디메틸 아닐린, 디에틸 아닐린 또는 디메틸 파라톨루이딘 등으로 대표되는 각종 제3급 아민 등을 들 수 있다.

경화제의 사용량으로는 상기 건조제의 경우를 제외하고, 수용성 비닐 변성 에폭시 에스테르수지의 고형분 환산으로 상기 수용성 비닐 변성 에폭시 에스테르수지의 100중량부에 대해 약 1중량부 ~ 약 50중량부의 범위내가 되는 비율이 적당하므로, 이와 같은 범위내의 양을 사용하면 된다.

금속산화물의 분말 또는 콜로이드(졸)로서 특히 대표적인 것만을 예시하면, 1 ~ 15 나노미터(nm)의 입자 직경을 가진 SiO₂, Cr₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, MgO, ZrO₂, SnO₂, Al₂O₃ 또는 Sb₂O₅의 분말 혹은 콜로이드(졸) 등이며, 이들의 1종 또는 2종류 이상을 예시할 수 있다.

금속산화물 분말 또는 콜로이드(졸)의 사용량으로는, 수용성 비닐변성 에폭시 에스테르수지의 고형분 환산으로 상기 수지의 100중량부에 대해 약 10중량부 ~ 약 100중량부의 범위내가 적절하며, 이와 같은 범위내의 양을 사용하면 된다.

금속산화물의 콜로이드 형상물의 첨가함으로써 전착도장후의 선형성 및 도료의 밀착성 등이 저하시킴이 없이, 특히 내식성 등이 현저하게 향상된 유기복합도금강판을 얻을 수 있다.

본 발명에 있어서, 바람직하게 사용되는 크로메이트-피복 합금도금 강판용 도료용 수지조성물로는, 각각 방향족 에폭시수지와 지방산과의 반응에 의해 얻어지는 에폭시 에스테르수지를 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐모노머를 필수성분으로 하는 비닐모노머의 부가반응에 의해 변성하고, 염기성 화합물로 중화시켜서 얻어지는 수용성 비닐변성 에폭시 에스테르수지(A-1)의 고형분(이하 동일) 100중량부와, SiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MgO , ZrO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 또는 Sb_2O_5 의 분말 혹은 콜로이드(졸)(B)의 하나 또는 2종류 이상의 약 10중량부 ~ 약 100중량부와, 경화제(C)의 약 1중량부 ~ 약 50중량부와, 필요에 따라 안료류(D)의 0 ~ 약 50중량부로 구성된 형태의 것을 사용하면 된다.

또한, 본 발명은 상기한 수용성 비닐변성 에폭시 에스테르수지와, 그 경화제 대신에 이하에 설명하는 바와 같은 비닐변성 에폭시 에스테르수지와, 블록화 이소시아네이트 화합물을 분자레벨로 균일하게 혼합하고, 수용성화시켜서 얻어지는 수용성 수지조성물을 사용한 경우에는 특히 내부식성이 뛰어난 유기복합도금강판을 얻을 수 있다.

이러한 내부식성이 뛰어난 블록화 이소시아네이트 화합물이 분자레벨로 균일하게 혼합된 수용성 비닐변성 에폭시 에스테르수지를 함유한 수용성 수지조성물이란 다음과 같이 조제함으로써 얻어지는 것이다.

즉, 먼저 방향족 에폭시수지와 지방산을 가열교반하면서 대략 150~ 250℃에서 2 ~ 10시간 동안 에스테르화 반응시켜서 소망하는 유기용제로 용해하고, 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐모노머를 필수성분으로 하는 비닐모노머에 중합개시제를 첨가하여 약 50℃ ~ 약 150℃로 가열교반하여 그래프트반응을 행하고, 그 반응생성물인 비닐변성 에폭시 에스테르수지를 얻는다.

이어서, 이 비닐변성 에폭시 에스테르수지중 카르복실기를 염기성 화합물로 중화하고, 블록화 이소시아네이트 화합물을 혼합시킨다.

그러고 나서, 수중에 분산시킴으로서 목적하는 블록화 이소시아네이트 화합물이 분자레벨로 균일하게 혼합된 수용성 비닐변성 에폭시 에스테르 수지를 함유하는 수용성 수지조성물이 얻어진다.

여기서 말하는 분자레벨로 균일하게 혼합한다는 조작은 구체적으로 상기 반응생성물의 중화물과, 블록화 이소시아네이트 화합물의 혼합조작을 유기용제계 혹은 무용제계로서 행하고, 이어서 수분산화시키는 일련의 공정을 통해 행해지는 것을 의미한다.

즉, 수용성화에 앞서서 반응생성물중 카르복실기의 일부분 또는 전부를 염기성물질로 중화한 뒤, 블록화 이소시아네이트 화합물을 혼합시키는 것이 필요하다.

그와 같은 공정을 거침으로써 분자레벨로 균일하게 혼합을 할 수 있으며, 비닐변성 에폭시 에스테르수지와, 블록화 이소시아네이트 화합물이 분산입자중에 공존하는 형태의 수용성 수지조성물을 얻을 수 있게 된다.

상기 반응생성물의 중화물을 수중에 분산시키는 방법으로는 앞에서 설명한 바와 같이 상기 중화물을 교반하면서 물을 적하시켜서 상반전유화시켜도 되며, 잘 교반되고 있는 수중에 상기 반응생성물을 적하시켜도 된다.

혹은 기계적 전단력을 주면서 수중에 분산시키거나, 초음파를 사용하는 방법도 마찬가지로 채용할 수 있다.

이렇게 해서 본 발명에서 사용되는 특히 내부식성 등이 뛰어난, 수용성 수지조성물중의 필수성분인 블록화 이소시아네이트 화합물이 분자레벨로 균일하게 혼합된 수용성 비닐변성 에폭시 에스테르수지를 함유한 수용성 수지조성물을 제조할 수 있다.

본 발명에서 사용되는 특히 내부식성 등이 뛰어난 상기 수용성 수지조성물로는, 블록화 이소시아네이트 화합물이 분자레벨로 균일하게 혼합된 수용성 비닐변성 에폭시 에스테르수지 외에도, 필요에 따라 추가로 이 수용성 비닐변성 에폭시 에스테르수지를 경화시키기 위한 경화제; 및/또는 내식성의 향상을 위한 특정 금속산화물의 분말 또는 콜로이드(졸)가 함유된 것도 병용할 수 있다.

본 발명에 바람직하게 사용할 수 있는 내부식성이 뛰어난 크로메이트- 피복 합금도금강판용 도료용 수지조성물로는, 각각 방향족 에폭시수지와 지방산의 반응에 의해 얻어진 에폭시 에스테르수지를 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐모노머를 필수성분으로 하는 비닐모노머의 부가반응에 의해 변성한, 비닐변성 에폭시 에스테르수지와, 블록화 이소시아네이트 화합물을 분자레벨로 균일하게 혼합하고, 수용성화시켜서 얻어진 블록화 이소시아네이트 화합물을 함유하는 수용성 비닐변성 에폭시 에스테르수지(A-2)의 100중량부와, SiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MgO , ZrO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 또는 Sb_2O_5 의 분말 혹은 콜로이드(졸)의 1종 또는 2종류 이상의 약 10중량부 ~ 약 100중량부와, 필요에 따라 경화제(C)의 0 ~ 약 50중량부와, 필요에 따라서 안료류(D) 0 ~ 약 50중량부로 구성된 형태의 것을 사용하면 된다.

이렇게 해서 본 발명에서 사용되는 수용성 수지조성물을 얻을 수 있는데, 본 발명에 관한 유기복합도금강판에 있어서의 상기 수용성 수지조성물로 이루어진 유기피막량으로는 약 $0.2\text{g/m}^2 \sim 3.0\text{g/m}^2$ 의 범위내가 적당하다. 유기피막량이 0.2g/m^2 미만인 경우에는 아무래도 가공후 벗겨짐 내식성 등을 확보하기가 곤란해지기 쉬우며, 한편 3.0g/m^2 을 초과하여 너무 많아질 경우에는 아무래도 전착성 등이 떨어지게 되고, 나아가서는 선형성 등이 뛰어난 전착도막을 확보할 수 없게 되기 때문이다.

상기 수용성 수지조성물중에는 안료 또는 수용성화된 안료조성물 등을 비롯하여, 또한 또는 상기한 제성분 외에도 필요에 따라 가소제, 에멀전 또는 스티렌 부타디엔계 라텍스나, 그밖의 수용성수지 등과 같은, 밀착성 부여를 위한 실란 커플링제 등과 같은, 도료용으로 사용되는 공지된 관용적인 각종 첨가제 등을 배합할 수 있다.

본 발명을 실시하는 데 있어서 상기 수용성 수지조성물은, 침지도장, 샤워코팅, 전착도장, 브러시도장, 스프레이 도장 또는 롤도장 등과 같은, 어떤 방법에 의하더라도 도장하는 것이 가능하며, 도장후에 가열 경화시키는 것이다.

바람직하게는 약 100℃ 이상의 온도에서 임의 시간 동안 가열경화시킴으로서 목적으로 하는 유기복합도금 강판을 얻을 수 있다.

본 발명에 관한 유기복합도금강판은, 특히 후속 전착도장을 실시함으로서 자동차용 강판등의 용도에 적합한 유기복합도금강판으로서 매우 뛰어난 효과를 발현하는 것이다.

본 발명에서 얻어진 유기복합도금강판은, 점착제와의 점착성, 연속용접성, 가공후 내식성, 전착도장성이 뛰어나고, 또 도료밀착성 및 내식성이 뛰어나, 특히 전착도장후의 도면의 선영성(평활성)이 뛰어나고, 또한 불록화 이소시아네이트 화합물과, 비닐변성 에폭시 에스테르수지를 분자레벨로 균일하게 혼합시킨 수용성 수지조성물을 사용하면 내부식성이 뛰어나게 된다.

다음에, 본 발명에서 얻어진 유기복합도금강판의 주요한 제특성의 평가방법에 대해 설명을 하기로 하겠는데, 제특성의 평가기준은 각각 다음과 같다.

즉, 먼저 선영성 및 도료밀착성의 평가방법은 시판되는 전착도료를 사용하여 20미크론(μm)이 되도록 전착도장을 행하고, 175℃에서 시이징한 뒤 선영성을 평가했다.

선영성은 전착도막의 PGD를 측정하여 구했다. 평가지표는 제1표에 나타낸 대로이다.

도료밀착성은 전착도장후에 멜라민-알키드수지계 도료를 사용하여 각각 40미크론(μm)씩, 중도포 및 상부도포를 행하고, JIS K-5400에 의거하여 묘화하고, 바독판논 에릭센시험(Erichsen Test)을 하였다.

또한, 도장후에 50℃인 온수중에 240시간 동안 침지한 뒤의 시료에 대해서도 동일하게 평가판정을 하였다. 즉, 이것은 온수시험후의 도료밀착성이라고 하는 것이다. 그리고, 이들 도료밀착성의 평가지표는 제2표에 도시한 대로이다.

[표 1]

평가지수	P G D
◎	0.6 이상
○	0.6 미만~0.5
△	0.5 미만~0.4
×	0.4 미만~0.3
××	0.3 미만~0.0

[표 2]

평가지표	도막박리면적
◎	0 %
○	0 ~ 1 %
△	1 ~ 10 %
×	10 ~ 50 %
×	50 %이상

또, 가공후의 벗겨짐 내식성은 시험편을 프레스가공시켜서 가공부에 있어서 내식성의 평가판정을 행하였으나, 이러한 내식성은 JIS Z-2371의 규격에 의거한 염수 분무시험법에 의해 각각 식염수 농도가 5중량%이고, 조내 온도가 35℃이고, 또 분무압력이 20PSI의 조건하에서 행한 것이다.

5000시간에 있어서의 발청의 유무 및 발청 정도를 조사하고, 발청의 발생면적에 의해 평가했으나, 그 평가지표를 제3표에 나타냈다.

[표 3]

평가지표	적청발생률
◎	0 %
○	0 ~ 1 %
△	1 ~ 10 %
×	10 ~ 50 %
×	50 %이상

여기에서, 먼저 접착제와의 접착성(밀착성)은 인장 전단 접착강도 및 박리 접착강도로서, JIS K-6850 및 JIS K-6854의 규격에 의거하여 행하며, 각각 제4표 및 제5표에 나타낸 바와 같은 평가기준으로 평가판정했다.

[표 4]

평가지표	인장전단접착강도
◎	150 kg/cm ² 초과
○	100 ~ 150 kg/cm ²
△	50 ~ 100 kg/cm ²
×	30 ~ 50 kg/cm ²
××	30 kg/cm ² 미만

[표 5]

평가지표	박리접착강도
◎	15 kg 초과
○	10 ~ 15 kg
△	5 ~ 10 kg
×	3 ~ 5 kg
××	3 kg 미만

이어서, 연속용접성은 재질이 Cu-Cr의 CF형 전극을 사용하여 가압력이 250kgf이고, 또 통전시간이 0.2초의 조건하에서 행한 것이다. 용접전류는 먼지발생 및 용착시의 전류치를 구하여 그 범위의 적성용접전류로 정하고, 이 적성용접전류의 중간치(먼지발생 전류치+용착전류치) × 1/2를 용접전류치로 정하여 연속용접을 행하였다.

또, 100타점마다 너겟 직경을 측정하고, 이러한 너겟직경(nugget diameter)이 5mm가 될 때까지의 타점을 제6표에 나타낸 바와 같은 평가지표로 평가판정했다.

[표 6]

평가지표	연속타점
◎	5, 0 0 0점초과
○	3, 0 0 0점초과 5, 0 0 0 점
△	1, 0 0 0 점초과 3, 0 0 0 점
×	5 0 0점초과 1, 0 0 0 점
× ×	3 0 0점이하

또한, 내부식성은 철의 녹을 포화시킨 50℃의 5중량% 염화나트륨 수용액중에 15분 동안 침지시키고, 15분 간 동안 건조시키는 작업을 1사이클로 하며, 이 작업을 200사이클 반복해서 실시한 시점에서의 발청 상황을 눈으로 평가판정하고, 제7표에 나타난 바와 같은 평가지표로 평가판정했다.

[표 7]

평가지표	적청발생률
◎	5, 0 0 0 점초과
○	3, 0 0 0점초과 5, 0 0 0점
△	1, 0 0 0점초과 3, 0 0 0점
×	5 0 0점초과 1, 0 0 0점
× ×	3 0 0점이하

[실시에]

다음에 본 발명을 참고예, 실시예 및 비교예에 의해 좀더 구체적으로 설명하겠지만, 본 발명은 그 기술적 사상을 일탈하지 않는 한 이들 실시예에만 한정되는 것은 아니다. 또, 특별히 거론하지 않는한 부 및 %는 모두 중량기준으로 했다.

[참고예 1]

[수용성 비닐변성 에폭시 에스테르수지(A-1)의 조제예]

온도조절장치 및 교반기를 구비한 청정한 반응용기에 질소가스의 통기하에 탈수아주카리유 지방산 60부, 대두유 지방산 60부, 홍화유 지방산 30부, 「에피클론 1050」(상품명:다이니폰 잉크가가쿠고교 가부시키 가이사 제품)의 225부 및 디메틸 벤질아민 0.2부를 넣고, 180℃ 까지 승온하여 1시간 동안 반응시킨 뒤, 다시 230℃까지 승온하여 산가가 10이 될 때까지 반응시켰다.

이어서, 100℃까지 냉각하고, 부틸셀로솔브 250부를 첨가하여 잘 교반하면서, 120℃까지 승온하고, 거기

에 4시간 걸쳐서 메타크릴산 50부, 아크릴산 33부, 2-히드록시 에틸 아크릴레이트 25부 및 2-히드록시 에틸 메타크릴레이트 25부와, tert부틸 퍼옥사이드 25부를 적하하고, 그대로 4시간 동안 유지했다.

50℃로 냉각하고나서 트리에틸아민 110부를 첨가하여 잘 교반하면서, 이온교환수 440부를 적하하였던 바, 불휘발분이 40%의 유백색 목적수지액이 얻어졌다. 이하, 이것을 수지(A-1-1)라고 약칭한다.

이 수지(A-1-1)는 방향족 에폭시수지와 지방산의 비율이 60:40(중량부비:이하 동일)이며, 또 전체 에틸렌성 비닐모노머 및 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐 모노머의 사용량이 방향족 에폭시수지와 지방산의 반응생성물 100부에 대해 각각 35.5부 및 22.1부였다.

[참고예 2][동일]

온도조절장치 및 교반기를 구비한 청정한 반응용기에 질소가스의 통기하에 탈수아주카리유 지방산 75부, 대두유 지방산 75부, 홍화유 지방산 75부, 「에피클론 1050」 150부 및 디메틸 벤질아민 0.2부를 넣고, 180℃ 까지 승온하여 1시간 동안 반응시킨 뒤, 다시 230℃까지 승온하여 산가가 5가 될 때까지 반응시켰다.

그후, 100℃까지 냉각하고, 부틸셀로솔브 250부를 첨가하여 잘 교반하면서 120℃까지 승온하고, 거기에 4시간 걸쳐서 아크릴산 50부, 2-히드록시 에틸 아크릴레이트 25부 및 스티렌 25부와, tert-부틸 퍼옥사이드 20부를 적하하고, 그대로 4시간 동안 유지했다.

50℃로 냉각한 뒤, 트리에틸아민의 60부를 첨가하여 잘 교반하면서 이온교환수 417.5부를 적하하였던 바, 불휘발분이 40%인 유백색 목적수지액을 얻을 수 있었다. 이하, 이것을 수지(A-1-2)라고 약칭한다.

이 수지(A-1-2)는 방향족 에폭시수지와 지방산의 비율이 40:60이며, 또 전체 에틸렌성 비닐모노머 및 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐모노머의 사용량이 방향족 에폭시수지와 지방산 반응생성물 100부에 대해 각각 24부 및 10.5부였다.

[참고예 3]

[수용성 비닐변성 에폭시 에스테르수지(A-2)의 조제예]

온도조절장치 및 교반기를 구비한 청정한 반응용기에 질소가스의 통기하에 탈수아주카리유 지방산의 60부, 대두유 지방산의 60부, 홍화유 지방산 30부, 「에피클론 1050」 225부 및 디메틸 벤질아민 0.2부를 넣고, 180℃ 까지 승온하여 1시간 동안 반응시킨 뒤, 다시 230℃까지 승온하여 산가가 10이 될 때까지 반응시켰다.

이어서, 100℃까지 냉각하고, 부틸셀로솔브 250부를 첨가하여 잘 교반하면서 120℃까지 승온하고, 거기에 4시간 걸쳐서 아크릴산 50부, 2-히드록시 에틸 아크릴레이트 25부차, tert-부틸 퍼옥사이드 10부를 적하하고, 그대로 4시간 동안 유지했다.

50℃까지 냉각하고 나서 트리에틸아민 77부를 첨가하고, 잘 교반했다. 이어서, 불록화 이소시아네이트 화합물로서의 헥사메틸렌 디이소시아네이트 · 메틸에틸 케톡심 · 불록화물 30부를 첨가하고, 30분 동안 잘 혼합시켰다.

그 후, 교반하면서 이온교환수 408부를 적하하였던 바, 불휘발분이 40%인 유백색 불록화 이소시아네이트 화합물과, 비닐변성 에폭시 에스테르수지가 분자레벨로 혼합된 목적수지액을 얻을 수 있었다. 이하 이것을 수지(A-2-1)라 약칭한다.

이 수지(A-2-1)는 방향족 에폭시수지와 지방산의 비율이 60:40이며, 또 전체 에틸렌성 비닐모노머 및 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐모노의 사용량이 방향족 에폭시수지와 지방산 반응생성물 100부에 대해 각각 20부 및 13.3부이다. 또, 불록화 이소시아네이트 화합물의 함유율은 상기 수지(A-2-1)의 고형분중 6%였다.

[실시에 1~9 및 비교예 1~5]

참고예 1~3에서 얻어진 각각의 수지액을 제8표에 나타낸 바와 같은 배합처방(고형분 비율로 기재)으로 배합시켜서 각종 크로메이트 피복합금도금강판용 도료용 수지조성물을 조제했다.

또한, 제8표중 수지 종류란의 A는 참고예 1에서 얻어진 수지(A-1-1)를 나타내며, B는 참고예 2에서 얻어진 수지(A-1-2)를 나타내고, C는 참고예3에서 얻어진 수지(A-2-1)를 나타낸다.

또, 비교예용 대조품으로는, 시판되는 카르복실화 폴리에틸렌계 에멀션(X) 및 방향족 에폭시 에멀션(Y)을 사용했다. 또, 경화제로는 헥사메틸렌 디이소시아네이트 · 메틸에틸케톡심 · 불록화물을, 비이온 분산제를 사용해서 수성화시킨 형태의 것(α), 디페닐 메탄 디이소시아네이트 · 메틸에틸 케톡심 · 불록화물을, 비이온 분산제를 사용하여 수성화시킨 형태의 것(β) 및 「사이멜(CYMEL) 303」 (상품명: 미쓰이 사이텍사 제품)(γ)을 사용했다.

또한, 금속산화물의 분말 또는 콜로이드(졸)로는 10nm의 평균입자직경을 가진 각각 SiO₂의 물분산체(M1), 8nm의 평균입자직경을 가진 CrO₃의 물분산체(M2) 및 6nm의 평균입자직경을 가진 AlO₃(M3)를 사용했다.

또한, 안료로는 아졸레이키 안료를, 비이온 분산제로 분산화시킨 형태의 수성안료(다이니폰 잉크가가쿠고 교 가부시시키가이샤 제품)를 사용했다.

[표 8]

제8표(1-1)		실 시 예 1	실 시 예 2	실 시 예 3
수지의 종류	A	1 0 0	1 0 0	1 0 0
경화제의 종류	α	1 0		
	β		2 0	
	γ			5
금속콜로이드	M 1	2 0		
	M 2		5 0	
	M 3			3 0
수 성 안 료				5
도금의 종류		Z n - N i	Z n - N i	Z n - N i
도금의 주금속함량		8 7 . 2	8 7 . 2	8 6 . 5
도금의 소량금속함량		N i = 1 2 . 8	N i = 1 2 . 8	N i = 1 3 . 5
도금 피막량		2 0	2 0	2 0

(제8표의 각주)

표중 「도금의 주금속 함유량」은 「도금의 주금속함유량(Zn)」의 의미이며, 그 수치는 중량%이다.

표중 「도금의 소량금속 함유량」은 그 당해 금속명을 언급함과 동시에, 동 금속 함유율(중량%)도 표시하도록 했다.

표중 「도금피막량」의 단위는 g/㎡이다.

[표 8a]

제8표(1-2)	실 시 여 1.	실 시 여 2	실 시 여 3
크로메이트의 종류	전 해 형	도 포 형	반 응 형
크로메이트의 피막량	8 5	4 8	4 8
무기유기복합피막량	0 . 5	0 . 4	0 . 6
접착제와의접착성	○	○	○
연속 용접성	○	○	○
가공후의벗겨짐내식성	○	○	○
전착도장성	○	○	○
도료밀착성 (1)	○	○	○
도료밀착성 (2)	○	○	○
내 식 성	○	○	○
선 영 성	○	○	○
내부식성	○	○	○

(제8표의 각주)

표중 「크로메이트 피막량」의 단위는 mg/m^2 이다.

표중 「무기유기복합 피막량」의 단위는 g/m^2 이다.

표중 「도료밀착성(1)」은 통상의 상태에 있어서의 도료밀착성을

「도료밀착성(2)」는 온수시험후의 도료밀착성을 의미한다.

[표 8b]

제8표(2-1)		실시예 4	실시예 5	실시예 6
수지의 종류	A	100		
	B		100	
	C			100
경화제의 종류	α	15	10	
금속콜로이드	M1	40		20
	M2		20	
수성안료		5		
도금의 종류		Zn-Ni	Zn-Mn	Zn-Ni-
도금의 주금속함량		85.9	58	86.9
도금의 소량금속함량		Ni = 14.1	Mn = 42	Ni = 12.1 Co = 1.0
도금피막량		20	25	20

[표 8c]

(제8표의 각주)

표중 실시예5의 「Zn-Ni」는 「Zn-Ni-Co」의 약칭이다.

제8표(2-2)	실시예 4	실시예 5	실시예 6
크로메이트의 종류	도포형	전해형	전해형
크로메이트의 피막량	43	41	85
무기유기복합피막량	0.6	0.8	1.3
접착제와의 접착성	○	○	○
연속용접성	○	○	○
가공후의벗겨짐내식성	○	○	○
전착도장성	○	○	○
도료밀착성 (1)	○	○	○
도료밀착성 (2)	○	○	○
내식성	○	○	○
선영성	○	○	○
내부식성	○	○	○

[표 8d]

제8표(3-1)		실시예 7	실시예 8	실시예 9
수지의 종류	C	100	100	100
경화제의 종류	β		5	
금속콜로이드	M1	50		
	M2		50	20
수용성 안료				10
도금의 종류		Zn-Cr	Zn-Fe	Zn-Al
도금의 주금속함량		88.5	89	95
도금의 소량금속함량		Cr=11.5	Fe=11.0	Al=5
도금피막량		20	23	45

[표 8e]

제8표(3-2)	실시예 7	실시예 8	실시예 9
크로메이트의 종류	도포형	도포형	전라형
크로메이트의 피막량	5.2	3.8	7.5
무기유기복합피막량	1.1	1.5	1.5
접착제와의접착성	○	○	○
연속용접성	○	○	○
가공후의벗겨짐내식성	○	○	○
전착도장성	○	○	○
도료밀착성 (1)	○	○	○
도료밀착성 (2)	○	○	○
내식성	○	○	○
선영성	○	○	○
내부식성	○	○	○

다음에 각각 제9표에 나타낸 바와 같은 부착량 및 도금 조성의 도금강판상에 동 표에 기재된 크로메이트 피막을 입히고, 상기 크로메이트 피복합금도금강판용의 도료용 수지조성물을 도포하고, 150℃에서 15초 동안 건조경화시켰다. 이와 같이 해서 얻어진 유기복합도금강판의 평가결과에 대해서도 정리하여 동 표에 나타냈다.

[표 9]

제9표(1-1)		비교예 1	비교예 2	비교예 3
수지 의 종류	X	100	100	
	Y			100
경화제의 종류	α	30		10
	β		20	
금속콜로이드	M1	50		30
	M2		30	
도금의 종류		Zn-Ni	Zn-Ni	Zn-Ni
도금의 주금속함량		87.4	89.2	85.8
도금의 소량금속함량		Ni=12.6	Ni=10.8	Ni=14.2
도금피막량		20	20	20

[표 9a]

제9표(1-2)	비교예 1	비교예 2	비교예 3
크로메이트의 종류	전 해 형	도 포 형	도 포 형
크로메이트의 피막량	7 5	4 8	5 6
무기유기복합피막량	0. 8	1. 2	1. 7
접착제와의 접착성	×	×	○
연속용접성	○	○	×
가공후의벗겨짐내식성	○	○	×
전착 도장성	×	×	×
도료밀착성 (1)	×	×	○
도료밀착성 (2)	×	×	○
내 식 성	○	○	○
선 영 성	×	×	×
내부식성	×	×	×

[표 9b]

제9표(2-1)

		비교예 4	비교예 5
수지의 종류	Y	100	100
경화제의 종류	β	10	
	γ		15
금속콜로이드	M 2	30	
	M 3		20
도금의 종류		Zn-Ni	Zn-Ni
도금의 주금속함량		86.9	88.2
도금의 소량금속함량		Ni = 13.1	Ni = 11.8
도금피막량		20	20

[표 9c]

제9표(2-2)

	비 교 예 4	비 교 예 5
크로메이트의 종류	전 해 형	도 포 형
크로메이트의 피막량	8 2	4 2
무기유기복합피막량	0 . 7	1 . 3
접착제와의접착성	○	○
연속용접성	×	×
가공후의벗겨짐내식성	×	×
전착도장성	×	×
도료밀착성 (1)	○	○
도료밀착성 (2)	○	○
내 식 성	○	○
선 영 성	×	×
내부식성	×	×

이상과 같이 본 발명에서 얻어지는 유기복합도금강판은 접착제와의 접착성, 연속용접성, 가공후 내식성, 전착도장성이 뛰어나며, 또한 도료밀착성 및 내식성이 뛰어나고, 특히 전착도장후의 도장면의 선영성(평활성)이 뛰어나며, 또 블록화 이소시아네이트 화합물과, 비닐변성 에폭시 에스테르수지를 분자레벨로 균일하게 혼합시킨 수용성 수지조성물을 사용하면 내부식성이 뛰어나게 되므로, 특히 후속 전착도장을 가함으로써 자동차용 강판 등의 용도에 적합한 유기복합도금강판으로서 매우 뛰어난 효과를 발현하는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

크로메이트-피복 합금도금강판에 열경화성수지를 도포하고 경화시킴으로써 얻어지는 유기복합도금강판에 있어서, 상기한 열경화성수지로서 방향족 에폭시수지와 지방산의 반응에 의해 얻어지는 에폭시 에스테르수지를, 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐 모노머를 필수 성분으로 하는 비닐모노머의 부가반응에 의해 변성하고, 염기성 화합물로 중화시켜서 얻어지는 수용성 비닐변성 에폭시 에스테르수지를 필수 피막형성 성분으로 함유하는 수용성 수지조성물을 사용한 것을 특징으로 하는 개량된 유기복합도금강판.

청구항 2

크로메이트-피복 합금도금강판에 열경화성수지를 도포하고 경화시킴으로써 얻어지는 유기복합도금강판에

있어서, 상기한 열경화성수지로서 방향족 에폭시수지와 지방산의 반응에 의해 얻어지는 에폭시 에스테르 수지를 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐모노머를 필수성분으로 하는 비닐 모노머의 부가반응에 의해 변성하고, 염기성 화합물로 중화시켜 얻어지는 수용성 비닐변성 에폭시 에스테르수지와, 그 경화제로 이루어진 수용성수지 조성물을 사용한 것을 특징으로 하는 개량된 유기복합도금강판.

청구항 3

크로메이트 피복합금도금강판에 열경화성수지를 도포하고 경화시킴으로써 얻어지는 유기복합도금강판에 있어서, 상기한 열경화성수지로서 방향족 에폭시수지와 지방산의 반응에 의해 얻어지는 에폭시 에스테르 수지를 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐 모노머를 필수성분으로 하는 비닐모노머의 부가반응에 의해 변성하고, 염기성 화합물로 중화시켜 얻어지는 수용성 비닐 변성 에폭시 에스테르수지와, SiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MgO , ZrO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 또는 Sb_2O_5 의 분말 혹은 콜로이드(졸)의 1종 또는 2종류 이상으로 이루어진 수용성 수지조성물을 사용한 것을 특징으로 하는 개량된 유기복합도금강판.

청구항 4

크로메이트-피복 합금도금강판에 열경화성 수지를 도포하고 경화시킴으로써 얻어지는 유기복합도금강판에 있어서, 상기한 열경화성수지로서 방향족 에폭시수지와 지방산의 반응에 의해 얻어지는 에폭시 에스테르 수지를 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐모노머를 필수성분으로 하는 비닐모노머의 부가반응에 의해 변성하고, 염기성 화합물로 중화시켜 얻어지는 수용성 비닐변성 에폭시 에스테르수지와, 그 경화제와, SiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MgO , ZrO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 또는 Sb_2O_5 의 분말 혹은 콜로이드(졸)의 1종 또는 2종류 이상으로 이루어진 수용성 수지조성물을 사용한 것을 특징으로 하는 개량된 유기복합도금강판.

청구항 5

제2항 또는 제4항에 있어서, 상기한 수용성비닐변성 에폭시 에스테르수지와 그 경화제가 비닐변성 에폭시 에스테르수지와, 블록화 이소시아네이트 화합물을 분자레벨로 균일하게 혼합하고, 수용성화시켜서 얻어진 것을 특징으로 하는 개량된 유기복합도금강판.

청구항 6

제1항 내지 제4항의 어느 하나에 기재된 상기 수용성 수지조성물을 도포하고 경화시켜서 얻어진 유기피막량이 $0.2\sim 3.0\text{g}/\text{m}^2$ 인 것을 특징으로 하는 유기복합도금강판.

청구항 7

제5항에 있어서, 청구의 범위 제2항에 있어서의 에폭시 에스테르수지에의 비닐모노머의 부가반응에 의한 변성에 앞서서, 비닐변성 에폭시 에스테르수지와, 블록화 이소시아네이트 화합물을 분자레벨로 균일하게 혼합하고, 수성화시켜서 얻어진 수용성 수지조성물을 도포하고 경화시켜서 얻어진 유기피막량이 $0.2\sim 3.0\text{g}/\text{m}^2$ 인 것을 특징으로 하는 개량된 유기복합도금강판.

청구항 8

제5항에 있어서, 제4항에 있어서의 에폭시 에스테르수지에의 대한 비닐모노머의 부가반응에 의한 변성에 앞서서, 비닐변성 에폭시 에스테르수지와, 블록화 이소시아네이트 화합물을 분자레벨로 균일하게 혼합하고, 수성화시켜서 얻어진 수용성 수지조성물을 도포하고 경화시켜서 얻어진 유기피막량이 $0.2\sim 3.0\text{g}/\text{m}^2$ 인 것을 특징으로 하는 개량된 유기복합도금강판.

청구항 9

방향족 에폭시수지와 지방산의 반응에 의해 얻어진 에폭시 에스테르수지를 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐 모노머를 필수성분으로 하는 비닐모노머의 부가반응에 의해 변성하고, 염기성 화합물로 중화시켜 얻어진 수용성 비닐 변성 에폭시 에스테르수지(A-1)와 SiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MgO , ZrO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 또는 Sb_2O_5 의 분말 혹은 콜로이드(졸)(B)의 1종 또는 2종류 이상과, 경화제(C)와, 필요에 따라 안료류(D)를 함유하는 것을 특징으로 하는 크로메이트 피복 합금도금강판용 도료용 수지 조성물.

청구항 10

방향족 에폭시수지와 지방산의 반응에 의해 얻어진 에폭시 에스테르수지를 카르복실기 함유 에틸렌성 비닐 모노머를 필수성분으로 하는 비닐모노머의 부가반응에 의해 변성한 비닐변성 에폭시 에스테르수지와, 블록화 이소시아네이트 화합물을 분자레벨로 균일하게 혼합하여 수용성화시켜서 얻어진 블록화 이소시아네이트 화합물을 함유하는 수용성 비닐변성 에폭시 에스테르수지(A-2)와, SiO_2 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MgO , ZrO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 또는 Sb_2O_5 의 분말 혹은 콜로이드(졸)(B)의 1종 또는 2종류 이상과, 필요에 따라서 경화제(C)와, 필요에 따라서 안료류(D)를 함유한 것을 특징으로 하는 크로메이트-피복 합금도금강판용 도료용 수지조성물.