



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월17일
(11) 등록번호 10-1768832
(24) 등록일자 2017년08월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B05D 7/14 (2006.01) B05D 3/00 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B05D 7/14 (2013.01)
B05D 3/007 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7017146
(22) 출원일자(국제) 2015년05월20일
심사청구일자 2016년06월27일
(85) 번역문제출일자 2016년06월27일
(65) 공개번호 10-2016-0091973
(43) 공개일자 2016년08월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/064412
(87) 국제공개번호 WO 2016/042840
국제공개일자 2016년03월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-187786 2014년09월16일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
US20070032573 A1
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
닛뽀 페인트 마린 가부시기가이샤
일본 효고 고베시 나가타쿠 고마가바야시미나미쵸
1-26(우편번호: 653-0045)
(72) 발명자
가지 히로카즈
일본 오사카후 네야가와시 이케다나카마치 19반
17고 닛뽀 페인트 마린 가부시기가이샤 내
곤도 히데유키
일본 오사카후 네야가와시 이케다나카마치 19반
17고 닛뽀 페인트 마린 가부시기가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 박세영

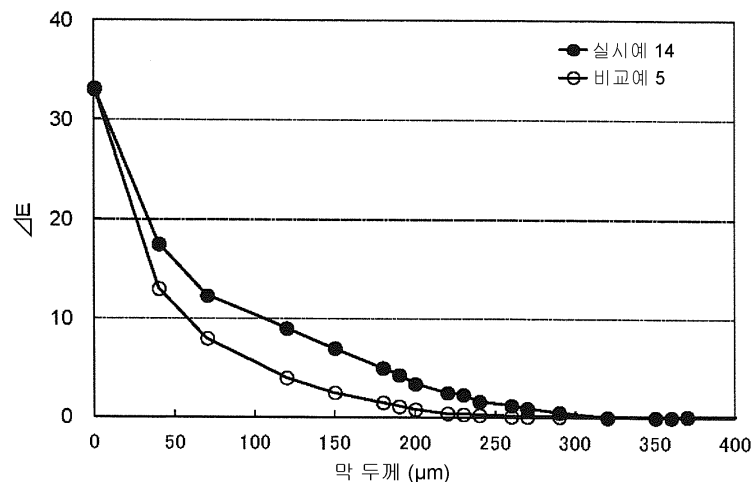
(54) 발명의 명칭 건조 도막의 형성 방법 및 그것에 이용하는 도료

(57) 요약

피도물의 표면에 건조 도막을 형성하기 위한 방법으로서, 300 μm 이상의 건조 도막 두께 T를 설정하는 공정; 바인더 수지 및 착색 안료를 적어도 함유하는 착색 도료로서, (a) 평균 입자경 10~300 μm , 평균 두께 2~50 μm , 어스펙트비 2~100의 인편상 안료를 추가로 함유함, (b) 인편상 안료의 함유량이 도막 형성 성분 중 5~45용량%, (c) 막 두께 T를 갖는 도막이 상기 표면을 은폐함, 및 (d) 막 두께 T의 도막과 막 두께 0.7T의 도막의 색차가 2.0 이상을 만족시키는 착색 도료를 조제 또는 준비하는 공정; 상기 표면이 은폐될 때까지 착색 도료를 도공하는 공정; 얻어진 도막을 건조시키는 공정을 포함하는 방법, 및 그것에 이용하는 도료가 제공된다.

대표도 - 도1

FIG.1



- | | |
|---|--|
| <p>(52) CPC특허분류
 C09D 7/1216 (2013.01)
 C09D 7/1283 (2013.01)</p> <p>(72) 발명자
 야마시타 아쓰히로
 일본 오사카후 네야가와시 이케다나카마치 19반 1
 7고 닛뽀 페인트 마린 가부시키가이샤 내</p> <p> 이시하라 신이치
 일본 오사카후 네야가와시 이케다나카마치 19반 1
 7고 닛뽀 페인트 마린 가부시키가이샤 내</p> | <p>(56) 선행기술조사문헌
 JP2002066445 A
 JP10216621 A
 JP2001081408 A
 JP5269832 B2</p> |
|---|--|
-

명세서

청구범위

청구항 1

피도물의 표면에 건조 도막을 형성하기 위한 방법으로서,

하기 공정:

[1] 건조 도막 두께 T(단, T는 300 μm 이상의 범위로부터 선택된다)를 설정하는 공정과,

[2] 바인더 수지 및 착색 안료를 적어도 함유하는 착색 도료로서, 하기 조건(a)~(d):

(a) 평균 입자경이 10~300 μm , 평균 두께가 2~50 μm , 및 평균 입자경/평균 두께로서 정의되는 어스펙트비가 2~100인 인편상 안료를 추가로 함유한다,

(b) 상기 인편상 안료의 함유량이, 도막 형성 성분 중, 5~45용량%이다,

(c) 상기 건조 도막 두께 T를 갖는 상기 착색 도료로 형성되는 도막이 상기 피도물의 표면을 은폐한다,

(d) 상기 건조 도막 두께 T를 갖는 상기 착색 도료로 형성되는 도막과, 건조 도막 두께가 0.7T인 상기 착색 도료로 형성되는 도막의 색차 ΔE_1 이 2.0 이상이다

를 만족시키는 착색 도료를 조제 또는 준비하는 공정과,

[3] 상기 피도물의 표면이 상기 착색 도료로 이루어지는 도막에 의해 은폐될 때까지 상기 착색 도료를 상기 표면에 도공하는 공정과,

[4] 상기 [3]의 공정에 의해 얻어진 도막을 건조시켜 건조 도막을 얻는 공정

을 포함하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 착색 도료는, 하기 조건(e):

(e) 상기 건조 도막 두께 T를 갖는 상기 착색 도료로 형성되는 도막과, 건조 도막 두께가 1.3T인 상기 착색 도료로 형성되는 도막의 색차 ΔE_2 가 1 미만이다

를 추가로 만족시키는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 착색 도료는, 하기 조건(f):

(f) 상기 건조 도막 두께 T를 갖는 상기 착색 도료로 형성되는 도막과, 상기 피도물의 표면의 색차 ΔE_3 이 20 이상이다

를 추가로 만족시키는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 건조 도막 두께 T를 갖는 상기 착색 도료로 형성되는 도막은 은폐율이 0.90~0.98인 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 착색 도료는 경화제를 추가로 함유하는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 경화제는 가드너 색수가 18 이하인 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 착색 안료의 함유량이, 도막 형성 성분 중, 0.01~3용량%인 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 인편상 안료가 탈크, 마이카 및 글라스 플레이크로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 안료인 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 착색 안료가 이산화 타이타늄을 포함하는 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 피도물의 표면은 강제이거나 또는 상기 피도물이 갖는 하도층의 표면인 방법.

청구항 11

건조 도막 두께 T(단, T는 300 μm 이상의 범위로부터 선택된다)의 건조 도막을 피도물의 표면에 형성하기 위해서 이용되는, 바인더 수지 및 착색 안료를 적어도 함유하는 착색 도료로서,

하기 조건(a)~(d):

(a) 평균 입자경이 10~300 μm , 평균 두께가 2~50 μm , 및 평균 입자경/평균 두께로서 정의되는 어스펙트비가 2~100인 인편상 안료를 추가로 함유한다,

(b) 상기 인편상 안료의 함유량이, 도막 형성 성분 중, 5~45용량%이다,

(c) 상기 건조 도막 두께 T를 갖는 상기 착색 도료로 형성되는 도막이 상기 피도물의 표면을 은폐한다,

(d) 상기 건조 도막 두께 T를 갖는 상기 착색 도료로 형성되는 도막과, 건조 도막 두께가 0.7T인 상기 착색 도료로 형성되는 도막의 색차 ΔE_1 이 2.0 이상이다

를 만족시키는 착색 도료.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

하기 조건(e):

(e) 상기 건조 도막 두께 T를 갖는 상기 착색 도료로 형성되는 도막과, 건조 도막 두께가 1.3T인 상기 착색 도료로 형성되는 도막의 색차 ΔE_2 가 1 미만이다

를 추가로 만족시키는 착색 도료.

청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서,

하기 조건(f):

(f) 상기 건조 도막 두께 T를 갖는 상기 착색 도료로 형성되는 도막과, 상기 피도물의 표면의 색차 ΔE_3 이 20 이상이다

를 추가로 만족시키는 착색 도료.

청구항 14

제 11 항에 있어서,

상기 건조 도막 두께 T를 갖는 상기 착색 도료로 형성되는 도막은 은폐율이 0.90~0.98인 착색 도료.

청구항 15

제 11 항에 있어서,

경화제를 추가로 함유하는 착색 도료.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기 경화제는 가드너 색수가 18 이하인 착색 도료.

청구항 17

제 11 항에 있어서,

상기 착색 안료의 함유량이, 도막 형성 성분 중, 0.01~3용량%인 착색 도료.

청구항 18

제 11 항에 있어서,

상기 인편상 안료가 탈크, 마이카 및 글라스 플레이크로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 안료인 착색 도료.

청구항 19

제 11 항에 있어서,

상기 착색 안료가 이산화 타이타늄을 포함하는 착색 도료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 막 두께 부족을 억제하면서 간편하게 후(厚)막인 건조 도막을 형성할 수 있는 도막 형성 방법, 및 그것에 이용하는 도료에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 피도물 표면에 원하는 특성을 부여하기 위해서, 해당 표면에 소정 성분을 포함하는 도료(도료 조성물)를 도공하고, 이것을 건조시켜 건조 도막을 형성하는 것은 잘 알려진 기술이다. 도막의 형성에 의해 원하는 특성을 부여하기 위해서는 건조 도막의 막 두께 관리가 중요하고, 형성된 건조 도막이 충분한 막 두께를 갖고 있지 않으면, 부여되어야 할 특성도 불충분해지기 쉽다.

[0003] 그러나, 도막의 막 두께 관리는 용이하게 할 수 있는 작업은 아니다. 종래의 막 두께 관리 방법으로는,

[0004] i) 목표로 하는(원하는 물성이 충분히 얻어지는) 건조 막 두께가 얻어지는지 여부를 사전에 확인하기 위해서,

웨트 게이지를 이용하여, 도공 도중의, 즉 웨트 상태(건조 전)의 도막 두께를 측정하고, 이에 기초해서 건조 막 두께를 산출·확인하는 방법,

- [0005] ii) 건조 도막의 막 두께가 목표로 하는 막 두께에 도달해 있는지 여부를 확인하기 위해서, 건조 도막의 막 두께를 직접 전자식 막 두께계 등을 이용하여 측정하는 방법
- [0006] 등이 있다.
- [0007] 그러나, 상기 어느 방법에 있어서도, 특히 다음과 같은 경우에는 사실상 막 두께 관리는 곤란했다.
- [0008] 1) 예를 들면 선박 등과 같이, 도료가 도공되는 피도물 표면의 면적이 넓은 경우. 이 경우, 피도물 표면의 전체에 걸쳐서 웨트 게이지나 전자식 막 두께계 등을 이용하여 막 두께를 측정하는 것은 극히 번잡하고, 실례상 곤란하다.
- [0009] 2) 도료가 도공되는 피도물 표면이, 도공이 용이하지 않은 표면을 포함하는 경우. 도료의 도공이 용이하지 않은 표면에서는 막 두께의 불균일이 생기기 쉬움에도 불구하고, 이러한 표면에 형성된 도막의 막 두께를 웨트 게이지나 전자식 막 두께계 등을 이용하여 측정하는 것은 왕왕 어렵고, 또한 번잡하다.
- [0010] 3) 1회 칠로 형성되는 도막의 목표로 하는 막 두께가 큰 경우. 1회 칠로 형성하려고 하는 도막이 후막일수록, 도공 도중의 도막 두께의 측정 빈도가 많아지기 쉬워, 막 두께 관리가 번잡해진다. 한편, 「1회 칠」이란, 도료를 도공하여 건조 처리를 행할 때까지의 일련의 조작이 1회인 것을 말하고, 따라서 1회 칠로 형성되는 도막이란, 도료를 1회 또는 복수회 덧칠하여 도공한 후, 건조 처리를 1회 행하여 형성되는 도막을 말한다.
- [0011] 상기와 같은 종래의 문제점을 해결하기 위한 방법으로서 일본 특허공개 평10-216621호 공보(특허문헌 1) 및 일본 특허공개 2002-066445호 공보(특허문헌 2)에는, 도막을 형성하기 위한 도료로서 「막 두께 판정 도료」라고 불리는, 도공 도중의 웨트 도막의 색차 변화를 도공 작업자가 육안으로 관찰하는 것에 의해 규정의 막 두께에 도달했는지 여부를 판정할 수 있는 도료를 이용하여 도막을 형성하는 것이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 평10-216621호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허공개 2002-066445호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 특허문헌 1 및 2에 기재되는 막 두께 판정 도료는 모두 100 μ m 이상의 목표 건조 막 두께를 갖는 도막을 형성하기 위해서 이용되는 도료이며, 거기에 포함되는 착색 안료의 함유량을 조정하는 것에 의해, 색차에 관해서 다음과 같은 관계를 충족시키도록 조제된 도료이다.
- [0014] (a) 막 두께 판정 도료와 피도물의 색차가 20 이상,
- [0015] (b) 목표 건조 막 두께의 도막과 (목표 건조 막 두께-50) μ m 미만의 건조 막 두께의 도막의 색차가 2 이상, 및
- [0016] (c) 목표 건조 막 두께의 도막과 (목표 건조 막 두께+50) μ m 초과의 건조 막 두께의 도막의 색차가 1 미만.
- [0017] 상기 중에서도 특히 (b)는 중요하고, 목표의 막 두께에 꽤 가까워져 있는 도막의 색상과 목표의 막 두께에 도달한 도막의 색상의 차이가 명확하지 않으면, 도공 작업자는, 도공 도중의 웨트 도막이, 건조 도막으로서 목표의 막 두께에 도달했는지, 또는 아직 막 두께 부족인지를 육안으로 판정하는 것이 곤란해져 버린다.
- [0018] 따라서, 목표의 막 두께에 꽤 가까워져 있는 도막과 목표의 막 두께에 도달한 도막의 색차가 클수록 막 두께 판정하기 쉽다고 말할 수 있지만, 1회 칠로 상당히 두꺼운 도막을 형성하는 경우, 당해 색차를 충분히 크게 하는 것이 어렵다는 문제가 새롭게 발각되었다. 보다 구체적으로 설명하면, 1회 칠로 형성되는 도막의 목표 건조 막 두께가 250 μ m 정도까지이면(특허문헌 1의 실시예에 있어서의 목표 건조 막 두께는 125 μ m이고, 특허문헌 2의 실시예에 있어서의 목표 건조 막 두께는 최대 250 μ m이다), 이들 특허문헌에 기재된 조제 수법에 따라 상기 색

차를 어느 정도 크게 하여, 원하는 막 두께를 갖는 도막을 형성함에 있어서 비교적 용이하게 막 두께 관정을 행하는 것이 가능했다.

[0019] 한편, 종래에 있어서도, 250 μm 를 초과하는 후막인 도막을 피도물에 형성하는 것은 행해지고 있었다. 선박이나, 교량과 같은 해양 구조물, 플랜트와 같은 강 제 구조물의 표면에 형성되는 방식 도막(방청 도막)이 그 대표예이다. 그러나, 종래에 있어서 이와 같은 후막인 도막은 1회 칠은 아니고, 복수회 칠(도공→건조의 일련의 공정을 복수회 실시하여 건조 도막을 덧칠하는 도공법)로 형성되는 것이 통상이었다.

[0020] 그런데, 예를 들면 300 μm 이상의 후막인 도막을 복수회 칠이 아니라, 1회 칠로 형성하는 도공법이 근래에 들어 채용되기에 이르자, 목표의 막 두께에 꽤 가까워져 있는 도막과 목표의 막 두께에 도달한 도막의 색차를 충분히 크게 하는 것이 어려워, 웨트 도막이 목표의 막 두께에 도달했는지, 또는 아직 막 두께 부족인지를 판정하는 것이 용이하지 않다는 문제를 초래하게 되었다.

[0021] 그래서 본 발명은, 1회 칠로 300 μm 이상의 후막인 도막을 형성하는 경우이더라도, 막 두께 부족을 억제하면서 간편하게 건조 도막을 형성할 수 있는 도막 형성 방법, 및 그것에 이용하는 도료의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0022] 본 발명은 이하의 도막 형성 방법 및 착색 도료를 제공한다.

[0023] [1] 피도물의 표면에 건조 도막을 형성하기 위한 방법으로서,

[0024] 하기 공정:

[0025] [1] 건조 도막 두께 T(단, T는 300 μm 이상의 범위로부터 선택된다)를 설정하는 공정과,

[0026] [2] 바인더 수지 및 착색 안료를 적어도 함유하는 착색 도료로서, 하기 조건(a)~(d):

[0027] (a) 평균 입자경이 10~300 μm , 평균 두께가 2~50 μm , 및 평균 입자경/평균 두께로서 정의되는 어스펙트비가 2~100인 인편상 안료를 추가로 함유한다,

[0028] (b) 상기 인편상 안료의 함유량이, 도막 형성 성분 중, 5~45용량%이다,

[0029] (c) 상기 건조 도막 두께 T를 갖는 상기 착색 도료로 형성되는 도막이 상기 피도물의 표면을 은폐한다,

[0030] (d) 상기 건조 도막 두께 T를 갖는 상기 착색 도료로 형성되는 도막과, 건조 도막 두께가 0.7T인 상기 착색 도료로 형성되는 도막의 색차 ΔE_1 이 2.0 이상이다

[0031] 를 만족시키는 착색 도료를 조제 또는 준비하는 공정과,

[0032] [3] 상기 피도물의 표면이 상기 착색 도료로 이루어지는 도막에 의해 은폐될 때까지 상기 착색 도료를 상기 표면에 도공하는 공정과,

[0033] [4] 상기 [3]의 공정에 의해 얻어진 도막을 건조시켜 건조 도막을 얻는 공정

[0034] 을 포함하는 방법.

[0035] [2] 상기 착색 도료는, 하기 조건(e):

[0036] (e) 상기 건조 도막 두께 T를 갖는 상기 착색 도료로 형성되는 도막과, 건조 도막 두께가 1.3T인 상기 착색 도료로 형성되는 도막의 색차 ΔE_2 가 1 미만이다

[0037] 를 추가로 만족시키는, [1] 에 기재된 방법.

[0038] [3] 상기 착색 도료는, 하기 조건(f):

[0039] (f) 상기 건조 도막 두께 T를 갖는 상기 착색 도료로 형성되는 도막과, 상기 피도물의 표면의 색차 ΔE_3 이 20 이상이다

[0040] 를 추가로 만족시키는, [1] 또는 [2] 에 기재된 방법.

[0041] [4] 상기 건조 도막 두께 T를 갖는 상기 착색 도료로 형성되는 도막은 은폐율이 0.90~0.98인, [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 방법.

[0042] [5] 상기 착색 도료는 경화제를 추가로 함유하는, [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 방법.

- [0043] [6] 상기 경화제는 가드너 색수가 18 이하인, [5]에 기재된 방법.
- [0044] [7] 상기 착색 안료의 함유량이, 도막 형성 성분 중, 0.01~3용량%인, [1] ~ [6] 중 어느 하나에 기재된 방법.
- [0045] [8] 상기 인편상 안료가 탈크, 마이카 및 글라스 플레이크로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 안료인, [1] ~ [7] 중 어느 하나에 기재된 방법.
- [0046] [9] 상기 착색 안료가 이산화 타이타늄을 포함하는, [1] ~ [8] 중 어느 하나에 기재된 방법.
- [0047] [10] 상기 피도물의 표면은 강제이거나 또는 상기 피도물이 갖는 하도(下塗)층의 표면인, [1] ~ [9] 중 어느 하나에 기재된 방법.
- [0048] [11] 건조 도막 두께 T(단, T는 300 μm 이상의 범위로부터 선택된다)의 건조 도막을 피도물의 표면에 형성하기 위해서 이용되는, 바인더 수지 및 착색 안료를 적어도 함유하는 착색 도료로서,
- [0049] 하기 조건(a)~(d):
- [0050] (a) 평균 입자경이 10~300 μm , 평균 두께가 2~50 μm , 및 평균 입자경/평균 두께로서 정의되는 어스펙트비가 2~100인 인편상 안료를 추가로 함유한다,
- [0051] (b) 상기 인편상 안료의 함유량이, 도막 형성 성분 중, 5~45용량%이다,
- [0052] (c) 상기 건조 도막 두께 T를 갖는 상기 착색 도료로 형성되는 도막이 상기 피도물의 표면을 은폐한다,
- [0053] (d) 상기 건조 도막 두께 T를 갖는 상기 착색 도료로 형성되는 도막과, 건조 도막 두께가 0.7T인 상기 착색 도료로 형성되는 도막의 색차 ΔE_1 이 2.0 이상이다
- [0054] 를 만족시키는 착색 도료.
- [0055] [12] 하기 조건(e):
- [0056] (e) 상기 건조 도막 두께 T를 갖는 상기 착색 도료로 형성되는 도막과, 건조 도막 두께가 1.3T인 상기 착색 도료로 형성되는 도막의 색차 ΔE_2 가 1 미만이다
- [0057] 를 추가로 만족시키는, [11]에 기재된 착색 도료.
- [0058] [13] 하기 조건(f):
- [0059] (f) 상기 건조 도막 두께 T를 갖는 상기 착색 도료로 형성되는 도막과, 상기 피도물의 표면의 색차 ΔE_3 이 20 이상이다
- [0060] 를 추가로 만족시키는, [11] 또는 [12]에 기재된 착색 도료.
- [0061] [14] 상기 건조 도막 두께 T를 갖는 상기 착색 도료로 형성되는 도막은 은폐율이 0.90~0.98인, [11] ~ [13] 중 어느 하나에 기재된 착색 도료.
- [0062] [15] 경화제를 추가로 함유하는, [11] ~ [14] 중 어느 하나에 기재된 착색 도료.
- [0063] [16] 상기 경화제는 가드너 색수가 18 이하인, [15]에 기재된 착색 도료.
- [0064] [17] 상기 착색 안료의 함유량이, 도막 형성 성분 중, 0.01~3용량%인, [11] ~ [16] 중 어느 하나에 기재된 착색 도료.
- [0065] [18] 상기 인편상 안료가 탈크, 마이카 및 글라스 플레이크로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 안료인, [11] ~ [17] 중 어느 하나에 기재된 착색 도료.
- [0066] [19] 상기 착색 안료가 이산화 타이타늄을 포함하는, [11] ~ [18] 중 어느 하나에 기재된 착색 도료.

발명의 효과

- [0067] 본 발명에 의하면, 1회 칠로 300 μm 이상의 후막인 도막을 형성하는 경우이더라도, 막 두께 부족을 억제하면서 간편하게 건조 도막을 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0068] 도 1은 표 3~5에 나타내는 건조 막 두께(μm)와 ΔE 의 관계를 그래프화한 도면이다(실시에 14와 비교예 5).
- 도 2는 표 3~5에 나타내는 건조 막 두께(μm)와 ΔE 의 관계를 그래프화한 도면이다(실시에 23과 비교예 6).
- 도 3은 표 3~5에 나타내는 건조 막 두께(μm)와 ΔE 의 관계를 그래프화한 도면이다(실시에 14~16).
- 도 4는 표 3~5에 나타내는 건조 막 두께(μm)와 ΔE 의 관계를 그래프화한 도면이다(실시에 17~19).
- 도 5는 표 3~5에 나타내는 건조 막 두께(μm)와 ΔE 의 관계를 그래프화한 도면이다(실시에 20~22).
- 도 6은 표 3~5에 나타내는 건조 막 두께(μm)와 ΔE 의 관계를 그래프화한 도면이다(실시에 24).
- 도 7은 표 3~5에 나타내는 건조 막 두께(μm)와 ΔE 의 관계를 그래프화한 도면이다(실시에 25~28).
- 도 8은 표 3~5에 나타내는 건조 막 두께(μm)와 ΔE 의 관계를 그래프화한 도면이다(비교예 4).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0069] 이하, 본 발명에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0070] 본 발명에 따른 도막 형성 방법은, 피도물의 표면에 건조 도막을 형성하기 위한 방법이고, 하기 공정:
- [0071] 건조 도막 두께 T를 설정하는 공정(건조 도막 두께 설정 공정),
- [0072] 바인더 수지 및 착색 안료를 적어도 함유하고, 후술하는 조건(a)~(d)를 만족시키는 착색 도료를 조제 또는 준비하는 공정(착색 도료 준비 공정),
- [0073] 피도물의 표면이 착색 도료로 이루어지는 도막에 의해 은폐될 때까지 착색 도료를 해당 표면에 도공하는 공정(도공 공정), 및
- [0074] 도공 공정에 의해 얻어진 도막(웨트 도막)을 건조시켜 건조 도막을 얻는 공정(건조 공정)
- [0075] 을 포함한다.
- [0076] 본 발명에 따른 도막 형성 방법에서는, 건조 도막을 형성하기 위한 도료로서 소정의 착색 도료(착색 도료 조성물)가 이용된다. 이 착색 도료는, 도장 중의 도막(웨트 도막)의 색상을 육안으로 관찰하는 것에 의해 소정의 막 두께에 도달했는지를 판정할 수 있는 「막 두께 판정 기능」을 갖는 도료이다. 이하에서는 우선, 본 발명에 따른 착색 도료에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0077] <착색 도료>
- [0078] 본 발명에 따른 착색 도료는 바인더 수지 및 착색 안료를 적어도 함유하는 것이다. 착색 도료는 각종 용도에 사용되는 도료일 수 있고, 소정의 막 두께로 건조 도막을 형성할 것이 요구되는 모든 용도의 도료일 수 있는데, 하나의 대표예는 방식 도료(방청 도료)이다. 이하에서는, 방식 도료로서의 착색 도료가 함유할 수 있는 배합 성분들에 대하여 설명한다.
- [0079] (1) 바인더 수지
- [0080] 바인더 수지는, 에폭시 수지; 알키드 수지; (메트)아크릴계 수지; 유레테인 수지; 염화 바이닐계 수지, 아세트 산 바이닐계 수지 등의 바이닐계 수지; 염소화 올레핀 수지, 염화 고무 또는 이들의 변성물일 수 있다. 바인더 수지는 1종의 수지로 이루어져 있어도 되고, 2종 이상의 수지의 혼합물이어도 된다. 또한, 바인더 수지는 고휘 이어도 되고, 액상이어도 된다. 그 중에서도, 에폭시 수지 또는 그의 변성물이 적합하게 이용된다.
- [0081] 에폭시 수지의 구체예는, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 비스페놀 B형 에폭시 수지, 비스페놀 AD형 에폭시 수지와 같은 비스페놀형 에폭시 수지; 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지와 같은 노볼락형 에폭시 수지; 바이페닐형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 반응성 희석제 에폭시 에스터형 에폭시 수지, 글리시딜 아민형 에폭시 수지를 포함한다. 또한, 에폭시 수지는 1종만을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0082] 변성 에폭시 수지의 구체예는, 카복실산 변성 에폭시 수지, 아민 변성 에폭시 수지, 인산 변성 에폭시 수지, 석유 수지 변성 에폭시 수지, 고무 변성 에폭시 수지를 포함한다. 변성 에폭시 수지는 1종만을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0083] 석유 수지 변성 에폭시 수지는, 에폭시 수지와 석유 수지를 상온에서 혼합하는 방법, 또는 그들의 혼합물을 가

열하에 반응시켜, 에폭시기의 일부를 개환시키는 방법에 의해 얻을 수 있다. 석유 수지 변성 에폭시 수지 중의 석유 수지의 함유량은, 에폭시 수지 100질량부에 대하여, 통상 10~500질량부이다.

[0084] 석유 수지로서는, 석유 나프타 분해로 부생되는 중질유 중의 스타이렌 유도체, 인덴, 바이닐 톨루엔 등의 C9 유분(留分)을 중합시킨 방향족계 석유 수지; 1,3-펜타다이엔, 아이소프렌 등의 C5 유분을 중합시킨 지방족계 석유 수지; 상기 C9 유분과 C5 유분을 공중합시킨 공중합계 석유 수지; 사이클로펜타다이엔, 1,3-펜타다이엔 등의 C5 유분의 공액 다이엔이 일부 환화 중합된 지방족계 석유 수지; 상기 방향족계 석유 수지를 수소 첨가한 수지; 다이사이클로펜타다이엔을 중합시킨 지환족계 석유 수지 등을 들 수 있다.

[0085] 또한 바이닐계 수지로서는, 염화 바이닐, 바이닐 아이소뷰틸 에터, 아세트산 바이닐, 바이닐 프로피오네이트, 바이닐 피발레이트, 프로피온산 바이닐 등의 바이닐계 단량체를 중합시켜 얻어지는 수지이면 특별히 한정되지 않지만, 단량체 성분 중 염화 바이닐을 50질량% 이상 포함하는 염화 바이닐계 수지가 바람직하다. 그 중에서도, 도장 작업성 등의 관점에서, 염화 바이닐/바이닐 아이소뷰틸 에터 공중합체가 바람직하다. 당해 공중합체의 시판품으로서, 「Laloflex MP-45」(염화 바이닐/바이닐 아이소뷰틸 에터 공중합체(모노머 비율(질량비)): 약 75/25), BASF사제) 등이 있다.

[0086] 도막 형성 성분 100질량% 중의 바인더 수지의 함유량은 통상 10~80질량%이고, 바람직하게는 20~70질량%(예를 들면 20~60질량%)이다. 도막 형성 성분이란, 착색 도료에 포함되는 용제 이외의 전체 성분을 의미한다. 10~60질량% 포함되는 것이 바람직하다. 10질량% 미만이면, 얻어지는 도막의 방식성이 뒤떨어지는 경우가 있고, 80질량%를 초과하면, 도막이 지나치게 단단해져 내크랙성이 저하되거나, 피도물의 표면에 대한 밀착성이 저하되거나 하는 경우가 있다.

[0087] 또한 상기 바인더 수지, 특히 에폭시 수지 및/또는 변성 에폭시 수지와 함께, 예를 들면, 버사트산 글리시딜 에스터, 페닐 글리시딜 에터, 알킬 글리시딜 에터(예를 들면 n-뷰틸 글리시딜 에터), 스타이렌 옥사이드, 알릴 글리시딜 에터, 글리세린형 에폭시 수지, 트라이페닐 포스파이트, 다이사이클로펜타다이엔 다이에폭사이드, 바이닐 사이클로헥센 다이에폭사이드, 알킬 페놀 글리시딜 에터 등의 에폭시계 반응성 회석제를 병용해도 된다.

[0088] (2) 착색 안료

[0089] 착색 도료에 함유시키는 착색 안료로서는, 종래 공지의 각종 착색 안료를 이용할 수 있고, 착색 안료의 선택에 의해 각종 색상의 착색 도료를 실현할 수 있다. 착색 도료에 첨가하는 착색 안료의 종류(착색 방식 도료의 색상)는 피도물의 표면(피도공면)의 색에 따라서 선택할 수 있고, 건조 도막 두께 T를 갖는 착색 도료로 형성되는 도막과, 피도물의 표면의 색차 ΔE^* 이 20 이상이 되도록 착색 안료의 종류 또는 조합을 선택하는 것이 바람직하다. 한편, 건조 도막 두께 T를 갖는 착색 도료로 형성되는 도막의 색상은, 예를 들면 색 분리가 생기지 않는 통상의 용제형 도료이면, 착색 도료 그 자체의 색상과 실질적으로 동일하다.

[0090] 착색 안료의 구체에는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 카본 블랙, 이산화 타이타늄, 산화 지르코늄, 염기성 황산 납, 산화 주석, 연백, 흑연, 황화 아연, 산화 아연, 산화 크로뮴, 황색 니켈 타이타늄, 황색 크로뮴 타이타늄, 황색 산화 철, 적색 산화 철, 흑색 산화 철, 크로뮴 옐로, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 울트라마린 블루, 퀴나크리돈류, 아조계 적·황색 안료 등을 이용할 수 있다. 착색 안료는 1종만을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0091] 그 중에서도, 착색력이 높기 때문에, 카본 블랙, 이산화 타이타늄이 바람직하게 이용되고, 착색 안료는 이산화 타이타늄을 포함하는 것이 보다 바람직하다. 착색 안료로서 이산화 타이타늄만을 이용한 경우에는 도막이 담색이 된다. 이를 회피하기 위해서는, 다른 착색 안료와 병용하면 된다.

[0092] 특히 후막인 도막을 형성하기 위한 본 발명에 따른 착색 도료에 있어서는, 비교적 작은 하지(下地) 은폐성을 가질 것이 필요하므로, 착색 안료의 함유량은 비교적 작은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 착색 안료의 함유량은, 도막 형성 성분 중, 통상 0.01~3용량%이고, 바람직하게는 0.1~2용량%이다. 착색 안료의 함유량이 너무 작으면, 하지 은폐력이 지나치게 작아, 도공 도중의 웨트 도막의 색상의 변화도 과도하게 작아지기 때문에, 규정의 막 두께에 도달했는지 여부를 판정하는 것이 곤란해진다. 한편, 착색 안료의 함유량이 너무 크면, 하지 은폐력이 지나치게 커져, 목표로 하고 있는 건조 도막 두께의 설정값 T에 도달하기 전에 도막이 피도물 표면을 은폐해 버리기 때문에, 동일하게, 규정의 막 두께에 도달했는지 여부를 판정하는 것이 곤란해진다.

[0093] (3) 인편상 안료

[0094] 착색 도료는, 평균 입자경이 10~300 μm , 평균 두께가 2~50 μm , 평균 입자경/평균 두께로서 정의되는 어스펙트

비가 2~100인 인편상(편평상) 안료(이하, 간단히 「인편상 안료」라고도 한다)를 포함한다 [조건(a)] . 평균 입자경, 평균 두께 및 어스펙트비의 정의 및 측정 방법은 실시예의 항에 기재된 대로이다.

[0095] 상기 인편상 안료를 함유시키는 것의 의미는 다음과 같다. 도료(방식 도료 등)에 있어서, 도막 강도를 높이기 위해서, 또는 방식 도료라면 내식성을 높이기 위해서 체질 안료를 함유시키는 것 자체는 관용의 기술이고, 체질 안료 및 착색 안료의 쌍방을 포함하는 막 두께 판정 도료도 알려져 있다(상기 특허문헌 1 및 2). 그러나, 종래의 막 두께 판정 도료에 있어서는, 전술한 대로, 후막인 도막을 1회 칠로 형성하는 방법에 적용하면, 목표의 막 두께(목표로 하는 건조 도막 두께의 설정값 T)에 꽤 가까워져 있는 도막과 목표의 막 두께에 도달한 도막의 색차를 충분히 크게 하는 것이 어려워, 웨트 도막이 목표의 막 두께에 도달했는지, 또는 아직 막 두께 부족인지를 판정하는 것이 용이하지 않다는 문제가 있었다.

[0096] 상기 종래의 문제점을, 건조 막 두께(μm)를 가로축으로 하고, 그 건조 막 두께를 갖는 도막과 목표로 하고 있는 건조 도막 두께의 설정값 T를 갖는 도막의 색차 ΔE 를 세로축으로 하는, 도 1에 나타내는 비교예 5의 그래프를 참조하여 보다 상세하게 설명하면, 도시된 바와 같이, 건조 막 두께가 커지면 ΔE 가 (이른바 지수 함수적으로) 급격하게 단조 감소하여 그래프의 저변 영역, 즉 건조 도막 두께의 설정값 T(도 1에서는 $320\mu\text{m}$) 및 그 바로 앞의 근방 영역에서 ΔE 에 차가 거의 생기지 않는 상태(즉, 목표의 막 두께에 꽤 가까워져 있는 도막과 목표의 막 두께에 도달한 도막의 색차가 극히 작은 상태)가 된다는 것을 알 수 있다. 이 문제는 1회 칠로 형성하는 도막 두께가 클수록 현저해지는데, 이는 건조 도막 두께의 설정값 T를 크게 할수록, 상기의 ΔE 에 차가 거의 생기지 않는 저변 영역이 광범위하게 퍼지기 때문이다. 한편, 종래의 막 두께 판정 도료 및 그것을 이용한 도막 형성 방법의 문제점을, 비교예 5를 참조하여 설명했지만, 비교예 5의 도료 및 그것을 이용한 도막 형성 방법이 종래 기술에 속한다는 것을 자인(自認)하는 것은 아니다.

[0097] 이에 비하여, 상기 인편상 안료를 포함하는 본 발명의 착색 도료 및 그것을 이용한 도막 형성 방법에 의하면, 예를 들면 도 1에 나타내는 실시예 14의 그래프를 참조하여, 건조 막 두께 대(對) ΔE 의 그래프가, 지수 함수적인 급격한 단조 감소가 아니라, 건조 막 두께 $0\mu\text{m}$ 와 건조 도막 두께의 설정값 T 사이에 있어서, 비교예 5와 같은 급격한 단조 감소의 형상과 비교하여, ΔE 가 큰 측으로 조금 상승한 것과 같은 형상을 채용하게 된다. 이와 같은 형상에 의해, 「건조 도막 두께 T를 갖는 도막과, 건조 도막 두께가 $0.7T$ 인 도막의 색차 $\Delta E1$ 이 2.0 이상」이라는 조건 [조건(d)]의 실현이 가능해져, 즉, 목표의 막 두께(목표로 하는 건조 도막 두께의 설정값 T)에 꽤 가까워져 있는 도막과 목표의 막 두께에 도달한 도막의 색차를 충분히 크게 하는 것이 가능해져, 웨트 도막이 목표의 막 두께에 도달했는지, 또는 아직 막 두께 부족인지를 용이하게 판정할 수 있게 된다.

[0098] 상기와 같은 그래프 형상이 되는 이유는 확실하지는 않지만, 원래 체질 안료는 광을 흡수하여 광의 투과를 방해하는 성분인 바, 후막이 됨과 더불어 인편상 안료가 도막의 면 방향으로 배향(인편상 안료의 장경 방향이 도막의 면 방향으로 배향)되기 쉬워져, 이에 수반하여 광이 인편상 안료를 투과하기 쉬워지는 것이 생각되고, 이것이 상기와 같은 그래프 형상이 되는 한 요인이라고 생각된다.

[0099] 상기 조건(d)의 충족성 및 도료·도막 물성의 관점에서, 인편상 안료의 평균 입자경은 $10\sim 300\mu\text{m}$ 가 되고, 바람직하게는 $10\sim 200\mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 $10\sim 150\mu\text{m}$ 가 된다. 평균 입자경이 $10\mu\text{m}$ 미만인 경우, 상기 조건(d)의 실현이 곤란해진다. 또한, 평균 입자경이 $10\mu\text{m}$ 미만이면, 인편상 안료의 흡유량이 많아지고, 이에 수반하여 도료 점도가 높아지기 때문에, 도공 작업성이 저하된다. 평균 입자경이 $300\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우도 상기 조건(d)의 실현이 용이하지는 않고, 또한 도막의 표면 평활성이 손상된다.

[0100] 상기 조건(d)의 충족성 및 도료·도막 물성의 관점에서, 인편상 안료의 어스펙트비는 2~100이 된다. 어스펙트비는 어느 정도 높은 편이 전술의 그래프의 상승을 크게 하기 쉽고, 따라서 어스펙트비는, 바람직하게는 3 이상, 보다 바람직하게는 4 이상이다. 어스펙트비가 2 미만인 것은 조건(d)의 실현상 불리하다. 한편, 어스펙트비가 과도하게 크면, 인편상 안료에 의한 도막의 보강 효과가 불충분해져, 도막 강도나, 방식 도료라면 내식성이 저하된다. 따라서 어스펙트비는, 바람직하게는 20 이하이다.

[0101] 인편상 안료의 평균 두께는 $2\sim 50\mu\text{m}$ 가 된다. 평균 두께의 바람직한 범위는, 상기 평균 입자경의 바람직한 범위 및 상기 어스펙트비의 바람직한 범위로부터 유도되는 범위일 수 있고, 예를 들면 $2\sim 30\mu\text{m}$ (예를 들면 $2\sim 20\mu\text{m}$)의 범위일 수 있다.

[0102] 인편상 안료는 굴절률이 1.8 이하인 것이 바람직하고, 1.7 이하인 것이 보다 바람직하며, 1.6 이하인 것이 더 바람직하다. 굴절률을 작게 해서, 도막에 있어서의 바인더 수지와 인편상 안료의 계면에서의 광반사를 억제하여 광투과량을 크게 함으로써 상기 조건(d)를 보다 실현하기 쉽게 할 수 있다. 굴절률의 측정 방법은 실시예의

항에 기재된 대로이다.

- [0103] 인편상 안료는 체질 안료일 수 있고, 구체적으로는 탈크, 마이카(운모), 클레이, 글라스 플레이크, 수산화 알루미늄 등일 수 있다. 바람직하게는 탈크, 마이카(운모), 클레이, 글라스 플레이크이고, 보다 바람직하게는 탈크, 마이카(운모), 글라스 플레이크이다. 착색 도료는 1종 또는 2종 이상의 인편상 안료를 함유할 수 있다.
- [0104] 착색 도료는 인편상 안료 이외의 다른 체질 안료를 함유할 수 있다. 다른 체질 안료는 평균 입자경, 평균 두께 또는 어스펙트비 중 어느 하나 이상이 상기 소정의 범위를 만족시키지 않는 편평상의 체질 안료여도 되고, 어스펙트비가 1 또는 약 1의 입상 체질 안료여도 된다. 다른 체질 안료는 인편상 안료와 동일한 재질이어도 되고, 상이한 재질이어도 되며, 그의 구체예는, 인편상 안료에 대하여 기술한 것 외에, 탄산 칼슘, 탄산 마그네슘, 황산 바륨, 실리카, 알루미늄, 벤토나이트, 규산, 규산염, 산화 알루미늄 수화물, 황산 칼슘을 포함한다. 착색 도료는 1종 또는 2종 이상의 다른 체질 안료를 함유할 수 있다.
- [0105] 인편상 안료의 함유량은, 도막 형성 성분 중, 5~45용량%가 되고 [조건(b)], 바람직하게는 10~40용량%(예를 들면 15~35용량%)가 된다. 인편상 안료의 함유량이 5용량% 미만이면, 이것을 배합하는 것에 의한 전술의 효과가 얻어지지 어렵고, 또한 다른 체질 안료를 병용하지 않는 경우에는, 도막의 보강 효과가 불충분해져, 도막 강도나, 방식 도료라면 내식성이 불충분해진다. 또한, 45용량%를 초과하면, 조막성이 저하된다.
- [0106] 인편상 안료와 다른 체질 안료를 병용하는 경우, 그들의 합계 함유량을, 도막 형성 성분 중, 45용량% 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한, 인편상 안료와 다른 체질 안료를 병용하는 경우, 상기 조건(d)의 중축성의 관점에서, 그들의 합계 함유량에서 차지하는 인편상 안료의 함유량은 10용량% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 20용량% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하며, 30용량% 이상으로 하는 것이 더 바람직하다.
- [0107] (4) 경화제
- [0108] 착색 도료는 상기 바인더 수지를 경화시키기 위한 경화제를 추가로 함유할 수 있다. 경화제로서는, 종래 공지 의 것을 사용할 수 있고, 에폭시 수지 또는 변성 에폭시 수지용의 경화제로서는, 아민계, 폴리아마이드계 또는 폴리아이소시아네이트 화합물계의 경화제를 적합하게 이용할 수 있다. 경화제는 1종만을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0109] 아민계 경화제의 구체예는, 다이에틸렌트리아민, 트라이에틸렌테트라아민, 에틸아미노프로필아민과 같은 쇠상 지방족 폴리아민; 환상 지방족 폴리아민; 지방족 폴리아민 어덕트; 케티민; 변성 지방족 폴리아민; 폴리아마이드 아민; 방향족 아민 또는 그의 변성물; 다이아미노다이페닐메테인과 같은 방향족 폴리아민 또는 그의 변성물을 포함한다.
- [0110] 폴리아마이드계 경화제의 구체예는, 폴리카복실산과 폴리아민의 중축합으로 얻어지는 지방족 폴리아마이드, 또는 이것에 방향족 환을 도입한 방향족 폴리아마이드, 지방족 폴리아마이드 어덕트, 방향족 폴리아마이드 어덕트를 포함한다.
- [0111] 폴리아이소시아네이트 화합물계 경화제의 구체예는, 헥사메틸렌 다이아이소시아네이트(HMDI)와 같은 지방족 폴리아이소시아네이트; 아이소포론 다이아이소시아네이트(IPDI)와 같은 지환족 폴리아이소시아네이트; 다이페닐메테인-4,4'-다이아이소시아네이트(MDI)와 같은 방향족 폴리아이소시아네이트; 수첨 MDI와 같은 방향족 폴리아이소시아네이트의 수첨물; 이들 폴리아이소시아네이트 화합물의 작용기를 부분적으로 또는 완전히 블록한 블록 아이소시아네이트를 포함한다.
- [0112] 경화제에 의한 광의 흡수를 억제하여 상기 조건(d)를 보다 실현하기 쉽게 하는 관점에서, 경화제의 가드너 색수는 18 이하인 것이 바람직하고, 16 이하인 것이 보다 바람직하다. 가드너 색수의 측정 방법은 실시예의 항에 기재된 대로이다.
- [0113] 경화제의 함유량은 통상의 양이면 되고, 바인더 수지 100질량부당, 예를 들면 5~200질량부 정도이며, 바람직하게는 20~100질량부 정도이다. 경화제가 필요시되는 계에 있어서 경화제의 함유량이 5질량부 미만인 경우, 도막의 가교 밀도가 불충분해지고, 도막의 경도, 내후성, 내식성, 내열성, 내수성 등이 불충분해지기 쉽다. 또한, 경화제의 함유량이 200질량부를 초과하면, 도막이 취성이 되기 쉽다.
- [0114] (5) 그 밖의 배합 성분
- [0115] 착색 도료는 상기 이외의 다른 배합 성분을 1종 또는 2종 이상 함유할 수 있다. 다른 배합 성분의 구체예는, 용제, 방청 안료, 처짐 방지제, 소포제, 자외선 흡수제, 표면 조정제, 점도 조정제, 레벨링제, 안료 분산제, 가

소제를 포함한다. 다른 배합 성분의 함유량은, 착색 안료에 의한 선명한 색상이나 하지 은폐성을 저해하지 않고, 또한 착색 도료의 막 두께 판정 기능을 저하시키지 않을 정도로 하는 것이 바람직하다.

[0116] 용제로서는 유기 용제를 적합하게 이용할 수 있고, 예를 들면, 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠과 같은 방향족 탄화수소; 사이클로펜테인, 옥테인, 헵테인, 사이클로헥세인, 화이트 스피릿 등의 지방족 또는 지환족 탄화수소류; 주로 지방족 탄화수소로 이루어지고 약간의 방향족 탄화수소를 갖는 여러 가지의 비점 범위를 나타낼 수 있는 석유 유분; 다이옥세인, 테트라하이드로퓨란, 에틸렌글리콜 모노메틸 에터, 에틸렌글리콜 모노에틸 에터, 에틸렌글리콜 다이부틸 에터, 다이에틸렌글리콜 모노메틸 에터, 다이에틸렌글리콜 모노에틸 에터와 같은 에터류; 아세트산 부틸, 아세트산 프로필, 아세트산 벤질, 에틸렌글리콜 다이아세테이트, 2-에톡시에틸 아세테이트, 에틸렌글리콜 모노메틸 에터 아세테이트, 에틸렌글리콜 모노에틸 에터 아세테이트와 같은 에스테르류; 에틸 아이소부틸 케톤, 메틸 아이소부틸 케톤과 같은 케톤류; n-부탄올, i-부탄올, t-부탄올, n-프로판올, i-프로판올, 벤질 알코올과 같은 알코올을 들 수 있다. 용제는 1종만을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0117] 방수 안료의 구체에는, 황산 칼슘 반수염, 트라이폴리인산 알루미늄, 아인산 칼슘, 인산 아연, 사삼산화 납, 염기성 황산 납, 아산화 납, 사이안아마이드 납, 사이안아마이드 칼슘 아연, 몰리브데넘산 아연, 몰리브데넘산 알루미늄, 염기성 크로뮴산 납, 크로뮴산 아연, 크로뮴산 스트론튬, 크로뮴산 바륨과 같은 금속 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 백색계의 방청 안료이다.

[0118] (6) 착색 도료의 조제

[0119] 착색 도료는, 바인더 수지, 착색 안료 및 인편상 안료, 및 필요에 따라서 배합되는 이들 이외의 배합 성분을, 볼 밀, 페블 밀, 롤 밀, 샌드 그라인드 밀, 고속 디스퍼 등의 혼합기를 이용하여 혼합하는 것에 의해, 조제할 수 있다. 경화제를 이용하는 경우, 착색 도료는 주제와 경화제의 2액계여도 된다.

[0120] (7) 착색 도료의 막 두께 판정 기능

[0121] 본 발명에 따른 착색 도료는, 하기 조건(c) 및 (d)를 적어도 만족시키고, 바람직하게는 추가로 하기 조건(e)를 만족시키는, 막 두께 판정 기능이 우수한 도료이며, 적합하게는 방식 도료이다. 한편, 하기 조건에 있어서의 「건조 도막 두께 T」는, 후술하는 대로, 300 μ m 이상의 범위로부터 선택되는 두께이다.

[0122] (c) 설정된 건조 도막 두께 T를 갖는 착색 도료로 형성되는 도막이 피도물의 표면을 은폐한다,

[0123] (d) 설정된 건조 도막 두께 T를 갖는 착색 도료로 형성되는 도막과, 건조 도막 두께가 0.7T인 착색 도료로 형성되는 도막의 색차 $\Delta E1$ 이 2.0 이상이다,

[0124] (e) 설정된 건조 도막 두께 T를 갖는 착색 도료로 형성되는 도막과, 건조 도막 두께가 1.3T인 착색 도료로 형성되는 도막의 색차 $\Delta E2$ 가 1 미만이다.

[0125] 색차 $\Delta E1$, $\Delta E2$ 및 후술하는 $\Delta E3$ 은 삼자극치 색체계 SM 컬러미터(형식 SM-T45, 스가시험기(주)제) 등의 색체계(색채계)를 사용하여, 일반적으로 인정된 방법에 의해 측정할 수 있다. 색차 $\Delta E1$, $\Delta E2$ 및 $\Delta E3$ 은 모두 절대값이다.

[0126] 상기 조건(c)는 건조 도막 두께 T를 갖는 착색 도료로 형성되는 도막(여기에서 말하는 도막은 건조 도막이지만, 웨트 도막과 건조 도막의 하지 은폐성은 거의 동일하다)의 피도물 표면의 은폐성을 규정하는 것이다. 착색 도료를 피도물 표면에 도공해 가면, 그 도막 두께가 커짐에 따라, 피도물 표면의 「내비침」의 정도가 작아진다. 피도물 표면의 색상이 소실되어, 도공면의 색상이 착색 도료로 이루어지는 도막의 색상과 동일해졌을 때, 착색 도료로 형성되는 도막이 피도물의 표면을 은폐했다고 판단된다. 본 발명에 따른 착색 도료는, 이와 같은 피도물 표면의 은폐를 건조 도막 두께 T 또는 그것 이상의 건조 도막을 형성할 때 달성할 수 있는 것이다.

[0127] 착색 도료로 형성되는 건조 도막의 은폐성은 JIS K 5600-4-1: 1999에 준거하는 은폐율에 의해 평가할 수도 있다. 상기 조건(c)를 충족시키기 위해서, 건조 도막 두께 T를 갖는 착색 도료로 형성되는 도막은 은폐율이 0.90~0.98인 것이 바람직하고, 0.92~0.98(예를 들면 0.92~0.96)인 것이 보다 바람직하다.

[0128] 상기 조건(d)는, 착색 도료로 형성되는 건조 도막에 있어서, 그 막 두께가 목표로서 설정된 건조 도막 두께 T일 때와 0.7T일 때의 색차 $\Delta E1$ 을 규정하는 것이다. 건조 도막 두께가 0.7T인 도막은 도공 완료 바로 전의 도막이다. 색차 $\Delta E1$ 이 2.0 이상으로 큰 것은, 도공 완료 직전 [건조 도막 두께 T 바로 앞(0.7T)으로부터 건조 도막 두께 T에 걸쳐] 에 있어서의 도막 색상의 막 두께 의존성이 큰 것을 의미한다. 이에 의해, 건조 도막 두께 T에

폐 가까워져 있는 도막과 건조 도막 두께 T에 도달한 도막의 색차를 충분히 크게 하는 것이 가능해지기 때문에, 웨트 도막이 목표의 막 두께에 도달했는지, 또는 아직 막 두께 부족인지를 용이하게 판정할 수 있게 되어, 건조 도막 두께 T를 갖는 건조 도막을 극히 정확하게 형성할 수 있고, 근소한 막 두께 부족도 해소할 수 있다.

- [0129] 색차 $\Delta E1$ 은, 바람직하게는 2.1 이상이고, 보다 바람직하게는 2.5 이상이며, 더 바람직하게는 3.0 이상이다. 단, 색차 $\Delta E1$ 이 너무 지나치게 크면, 근소한 막 두께의 차로 색 불균일이 생기기 쉬워지기 때문에, 색차 $\Delta E1$ 은 바람직하게는 10 이하, 보다 바람직하게는 5 이하이다. 전술한 바와 같이, 본 발명에 있어서, $300\mu\text{m}$ 이상의 후막인 도막을 형성할 때의 색차 $\Delta E1$ 「2.0 이상」의 실현은 주로 인편상 안료의 적용에 의한다.
- [0130] 건조 도막 두께 T에 폐 가까워져 있는 도막과 건조 도막 두께 T에 도달한 도막의 색차를 충분히 크게 하여, 웨트 도막이 목표의 막 두께에 도달했는지, 또는 아직 막 두께 부족인지를 보다 용이하게 판정할 수 있도록 하기 위해서, 설정된 건조 도막 두께 T를 갖는 착색 도료로 형성되는 도막과, 건조 도막 두께가 0.8T인 착색 도료로 형성되는 도막의 색차 $\Delta E1'$ 는, 1.0 이상인 것이 바람직하고, 1.1 이상인 것이 보다 바람직하며, 1.2 이상(예를 들면 1.5 이상)인 것이 더 바람직하다. 마찬가지로의 이유로, 설정된 건조 도막 두께 T를 갖는 착색 도료로 형성되는 도막과, 건조 도막 두께가 0.9T인 착색 도료로 형성되는 도막의 색차 $\Delta E1''$ 는, 0.5 이상인 것이 바람직하고, 0.6 이상인 것이 보다 바람직하며, 0.7 이상인 것이 더 바람직하다.
- [0131] 상기 조건(e)는, 착색 도료로 형성되는 건조 도막에 있어서, 그 막 두께가 목표로서 설정된 건조 도막 두께 T일 때와 1.3T일 때의 색차 $\Delta E2$ 를 규정하는 것이다. 건조 도막 두께가 1.3T인 도막은 도공 완료 후(또는 직후)의 도막이다. 색차 $\Delta E2$ 가 1 이상이 되면, 건조 도막 두께 T를 갖는 도막과 건조 도막 두께 T를 초과하는 도막 사이의 색차가 커져, 색 불균일이 생기기 쉬워진다. 색차 $\Delta E2$ 는, 바람직하게는 0.5 이하, 보다 바람직하게는 0.4 이하(예를 들면 0.2 이하)이다.
- [0132] 설정된 건조 도막 두께 T를 갖는 착색 도료로 형성되는 도막과, 피도물의 표면의 색차 $\Delta E3$ 이 클수록, 도장 중의 도막 두께가 목표로 하는 막 두께에 가까워짐에 따라 피도물과의 색차가 변화하는 모습을 육안으로 확인하는 것이 용이해지기 때문에, 웨트 도막이 목표의 막 두께에 도달했는지, 또는 아직 막 두께 부족인지의 판정이 보다 용이해진다. 따라서, 색차 $\Delta E3$ 은 20 이상인 것이 바람직하고 [조건(f)], 25 이상인 것이 보다 바람직하며, 30 이상인 것이 더 바람직하다. 색차 $\Delta E3$ 이 너무 작으면, 도막에 의해 피도물 표면이 은폐되었는지를 확인하는 것이 곤란해지기 쉽다.
- [0133] 이상의 조건을 만족시키는 착색 도료는, 인편상 안료를 소정량 함유시키는 것을 전제로 하여, 착색 안료의 종류(색상)의 선택 및 그의 함유량의 조정에 의해 얻을 수 있다. 착색 안료의 함유량에 따라서, 그 착색 도료의 건조 도막 두께 T의 설정값을 조정할 수 있다. 즉, 기본적으로는, 착색 안료의 함유량을 보다 작게 하는 것에 의해, 그 착색 도료의 건조 도막 두께 T의 설정값을 보다 크게 할 수 있다. 환언하면, 건조 도막 두께 T의 설정값은, 그 도막에 요구되는 내식성 등의 도막 특성이나 피도물의 종류 등으로부터 정해져 오기 때문에, 당해 건조 도막 두께 T의 설정값에 적합하도록 착색 안료의 함유량이 조정된다.
- [0134] <도막 형성 방법>
- [0135] 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 도막 형성 방법은, 피도물의 표면에 건조 도막을 형성하기 위한 방법이고, 하기 공정:
- [0136] 건조 도막 두께 T를 설정하는 공정(건조 도막 두께 설정 공정),
- [0137] 바인더 수지 및 착색 안료를 적어도 함유하고, 상기 조건(a)~(d) [바람직하게는 추가로 조건(e), (f)]를 만족시키는 착색 도료를 조제 또는 준비하는 공정(착색 도료 준비 공정),
- [0138] 피도물의 표면이 착색 도료로 이루어지는 도막에 의해 은폐될 때까지 착색 도료를 해당 표면에 도공하는 공정(도공 공정), 및
- [0139] 도공 공정에 의해 얻어진 도막(웨트 도막)을 건조시켜 건조 도막을 얻는 공정(건조 공정)
- [0140] 을 포함한다.
- [0141] 본 발명에 따른 도막 형성 방법은, 그것에 포함되는 각 공정으로부터 이해할 수 있는 바와 같이, 1회 칠에서의 도막 형성 방법을 규정한 것이지만, 이 1회 칠에서의 도막 형성 방법을 포함하는 한, 모든 도막 형성 방법이 본 발명에 포함된다. 예를 들면, 본 발명에 따르는 1회 칠에서의 도막 형성 방법을 포함하여, 복수회 칠로 원하는 막 두께를 확보한 건조 도막을 얻는 방법도 본 발명에 포함된다. 이하, 각 공정에 대하여 상세하게 설명한다.

- [0142] (건조 막 두께 설정 공정)
- [0143] 본 공정은 1회 칠로 형성되는 목표로 하는 건조 도막의 막 두께인 건조 도막 두께 T를 설정하는 공정이다. 본 발명에 있어서 건조 도막 두께 T는 300 μm 이상의 범위로부터 선택된다. 건조 도막 두께 T가 대략 300 μm 이상 일 때 비로소 본 발명이 해결해야 할 과제가 우려되고, 이 과제를 해결하기 위해서 본 발명의 방법이 유효한 수단이 된다. 착색 도료 준비 공정에서 소정의 착색 도료를 조제 또는 준비하기 위해서는, 건조 도막 두께 T가 미리 설정되어 있을 필요가 있기 때문에, 본 공정은 착색 도료 준비 공정 전에 실시된다.
- [0144] 건조 도막 두께 T는 피도물 표면에 최종적으로 형성되어야 할 건조 도막의 막 두께 그 자체여도 되고, 당해 건조 도막을 형성함에 있어서 형성되는 도중 단계의 건조 도막의 막 두께여도 된다. 전자의 예는 피도물 표면에 1회 칠로 최종적인 건조 도막을 형성하는 경우이고, 후자의 예는 복수회 칠로 최종적인 건조 도막을 형성하는 경우이다. 후자의 구체예로서, 예를 들면 1회 칠로 300 μm 막 두께의 건조 도막을 형성한 후, 그 위에 300 μm 막 두께의 건조 도막을 추가로 형성하여, 최종 목적으로 하는 600 μm 막 두께의 건조 도막을 형성하는 것을 들 수 있다. 피도물 표면에 최종적으로 형성되어야 할 건조 도막의 막 두께는 통상, 도막 형성에 의해 피도물 표면에 부여되어야 할 원하는 특성이 충분히 얻어지는 막 두께이다(예를 들면 방식 도막이라면 충분한 내식성이 얻어지는 막 두께).
- [0145] (착색 도료 준비 공정)
- [0146] 본 공정은 바인더 수지 및 착색 안료를 적어도 함유하고, 상기 조건(a)~(d) [바람직하게는 추가로 조건(e), (f)] 를 만족시키는 본 발명에 따른 착색 도료를 조제 또는 준비하는 공정이다. 조제 방법을 포함하는 착색 도료의 상세에 대해서는 전술한 바와 같으므로, 여기에서는 할애한다.
- [0147] (도공 공정)
- [0148] 본 공정은 피도물의 표면이 착색 도료로 이루어지는 도막에 의해 은폐될 때까지 착색 도료를 해당 표면에 도공하는 공정이다. 이 공정에서는, 도공 도중의 도막(웨트 도막)과 피도물 표면의 색차의 변화를 관찰하면서 착색 도료를 피도물 표면에 도공해 간다. 「도공 도중의 도막(웨트 도막)과 피도물 표면의 색차의 변화를 관찰한다」란, 전형적으로는, 도공면에 피도물 표면의 「내비침」이 생겨 있는지, 즉 도공 도중의 도막(웨트 도막)이 피도물 표면을 어느 정도 은폐하고 있는지를 관찰하는 것이다. 보다 구체적으로는, 피도물의 표면에 착색 도료를 도공해 가는 것이지만, 도공 초기에서는, 도막 두께가 작기 때문에, 웨트 도막의 색상은 하지인 피도물 표면의 색상을 크게 반영한 것이 된다(즉 「내비침」이 크다). 이와 같이, 도공 도중의 도막(웨트 도막)의 색상의 피도물 표면의 색상에 대한 변화를 육안으로 관찰한다. 도막 두께가 커짐에 따라서 이 「내비침」은 작아져 가고, 피도물 표면의 색상이 웨트 도막의 색상에 반영되지 않게 되는 시점, 즉 웨트 도막이 피도물 표면을 은폐하는 시점에 도달한다. 웨트 도막의 하지 은폐성은, 건조 도막의 하지 은폐성과 거의 동일하므로, 이 시점에서의 웨트 도막의 도막 두께(피도물 표면이 은폐되었을 때의 웨트 도막의 도막 두께)는 목표로 하고 있는 건조 도막 두께 T에 대응하는 막 두께이다.
- [0149] 상기의 도공 방법에 있어서, 웨트 도막이 피도물 표면을 은폐했는지는 다음과 같이 해서 확인할 수 있다. 예를 들면, 목표로 하는 건조 도막 두께 T를 갖는 건조 도막을 구비한 색 견본을 미리 제작해 두고, 이 색 견본의 색상과 웨트 도막의 색상이 일치한 시점에서 웨트 도막이 피도물 표면을 은폐했다고 판단할 수 있다. 또한, 도공을 행하고 있는 피도물 표면의 근방에, 이미 목표로 하는 막 두께로 도막을 형성한 영역이 존재하고 있는 경우에는, 이 영역의 도막의 색상과 웨트 도막의 색상이 일치한 시점에서 웨트 도막이 피도물 표면을 은폐했다고 판단할 수 있다. 또한, 목표로 하는 건조 도막 두께 T를 갖는 건조 도막 및 이에 대응하는 웨트 도막의 색상과, 착색 도료 자체의 색상은 전형적으로는 동일하므로, 웨트 도막의 색상이 착색 도료 자체의 색상과 일치한 시점에서 웨트 도막이 피도물 표면을 은폐했다고 판단할 수도 있다.
- [0150] 착색 도료의 도공 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 침지법, 스프레이법, 솔칠법, 롤러, 정전 도장 등의 종래 공지의 방법을 이용할 수 있다.
- [0151] 피도물은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 비처리 강재, 블라스트 처리 강재, 산 처리 강재, 아연 도금 강재, 스테인리스 강재 등의 강재; 알루미늄(합금)재, 구리(합금)재 등의 비철 금속재; 콘크리트; 플라스틱 등으로 이루어지는 각종 구조물, 특히 수중 구조물 및 선박 등을 들 수 있다. 이들 강재 및 비철 금속재에는 용접선이 있어도 된다. 수중 구조물의 구체예를 들면, 예컨대, 항만 시설; 발전소 등의 취수 설비; 냉각용 도수관 등의 배관; 교량; 부표; 공업용 수계 시설; 해저 기지 등이다.

- [0152] 착색 도료가 도공되는 피도물의 표면은 필요에 따라서 전처리된 것이어도 되고, 또한 하도층(도막)을 갖고 있어도 된다. 당해 도막으로서는, 종래 공지의 방청 도료 조성물로 형성되는 숏프라이머(shopprimer)층; 본 발명에 따른 착색 도료를 이용하여 형성되는 도막이 방식 도막인 경우에 있어서의, 다른 방식 도막을 들 수 있다. 위에서 이용한 구체예를 재차 인용하여 설명하면, 다른 방식 도막은, 예를 들면 1회 칠로 300 μm 막 두께의 건조 도막을 형성한 후, 그 위에 300 μm 막 두께의 건조 도막을 추가로 형성하여, 최종 목적으로 하는 600 μm 막 두께의 방식 도막을 형성하는 경우에 있어서의 1단계의 건조 도막일 수 있다. 피도물 표면에 하도층이 형성되는 경우, 상기 조건(c) 및 (f)에 있어서의 「피도물의 표면」이란, 하도 도막의 표면을 의미한다.
- [0153] 상기 다른 방식 도막은 본 발명의 방법에 따라 형성된 것이어도 된다. 이러한 착색 방식 도막 상에 추가로 방식 도막을 본 발명의 방법에 따라 형성하는 경우, 상기 조건(f)를 만족시키기 위해서는, 하지의 방식 도막을 형성하기 위한 착색 도료와, 그 위에 형성되는 방식 도막을 위한 착색 도료는 다른 색인 것이 바람직하고, 2개의 도료의 색차는 20 이상인 것이 바람직하다.
- [0154] (건조 공정)
- [0155] 본 공정은 도공 공정에 의해 얻어진 도막(웨트 도막)을 건조시켜 건조 도막을 얻는 공정이다. 웨트 도막의 건조(및 경화)는 종래 공지의 방법을 이용할 수 있고, 실온 또는 그것 이하의 온도에서 행해도 되고, 가열하에서 행해도 된다.
- [0156] (그 밖의 공정)
- [0157] 얻어진 건조 도막 상에, 상도(上塗) 도료를 도공하여 상도 도막을 형성해도 된다. 또한, 얻어진 건조 도막 상에 바인더 코트를 형성하고, 그 위에 상도 도료를 도공하여 상도 도막을 형성해도 된다. 상도 도료로서는, 에폭시 수지계 도료, 염화 고무 수지계 도료, 염화 바이닐 수지계 도료, 알키드 수지계 도료, 실리콘 알키드 수지계 도료, 아크릴 수지계 도료, 유레테인 수지계 도료, 불소 수지계 도료, 폴리에스터 수지계 도료, 에폭시 아크릴 수지계 도료, 폴리실록세인 수지계 도료 등으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 이용할 수 있다. 상도 도료는 수중 구조물 및 선박 등에 적용되는 방오 도료여도 된다. 방오 도료로서는, 가수분해성기를 측쇄에 갖는 아크릴계 수지를 바인더 수지로 하는 방오 도료를 들 수 있다. 가수분해성기는, 예를 들면 2가의 Cu나 Zn과 같은 금속 원자를 함유하는 금속 에스테르기, 트라이알킬실릴 에스테르기 등일 수 있다.
- [0158] 본 발명에 따른 착색 도료를 이용한 도막 형성 방법에 의하면, 도공 중의 도막이 소정의 막 두께에 도달했는지를 용이하게 판정할 수 있기 때문에, 소정의 건조 막 두께를 갖는 균일한 도막을 정확하게 형성할 수 있다. 이에 의해, 종래 종종 발생한 막 두께 부족을 효과적으로 방지할 수 있다. 또한, 과잉인 막 두께를 방지할 수도 있으므로, 도료의 절약을 도모할 수도 있다.
- [0159] 또한, 본 발명에 따른 착색 도료를 이용한 도막 형성 방법에 의하면, 축차적으로 도막 두께의 측정을 행하여 소정의 막 두께에 도달했는지를 확인한다는 번잡한 작업을 회피할 수 있기 때문에, 도공 작업의 대폭적인 효율화를 도모할 수 있음과 더불어, 도공 작업자의 대폭적인 부담 경감을 도모할 수 있다.
- [0160] 본 발명에 따른 착색 도료를 이용한 도막 형성 방법은 각종 구조물(특히 선박이나 수중 구조물)의 도장(예를 들면 방식 도장)에 적용할 수 있다. 본 발명의 방법에 의하면, 선박 등과 같은 대형 구조물의 외면에 방식 도장을 실시하는 경우 등, 도공이 곤란한 구조물 또는 그 부위에 대해서도, 소정의 건조 막 두께를 갖는 균일한 도막을 정확하고 간편하게 형성할 수 있다.
- [0161] **실시예**
- [0162] 이하, 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0163] <실시예 1~13, 비교예 1~3: 착색 도료의 조제>
- [0164] 표 1 및 표 2에 나타내는 배합 조성에 따라, 옐로계의 2액형 착색 도료를 조제했다. 표 1 및 표 2의 「주제」 및 「경화제」의 란에 있어서의 배합량의 단위는 「질량부」이다. 주제는 이것을 구성하는 전체 성분을 글라스 비즈와 함께 페인트 셰이커에 넣고, 충분히 혼합·분산시켜 조제했다.
- [0165] 표 1 및 표 2에는, 착색 안료, 인편상 안료 및 체질 안료(다른 체질 안료)의 배합량의 용량% 표시(도막 형성 성분 중의 용량%)를 아울러 나타내고 있다. 도막 형성 성분이란, 착색 도료에 포함되는 용제 이외의 전체 성분을 의미한다. 또한, 각 착색 도료가 목표로 하고 있는 건조 도막 두께의 설정값 T, 및 건조 도막 두께 T를 갖는

각 착색 도료의 건조 도막의 은폐율(표 1 및 표 2에서는 「건조 도막 두께 T에서의 은폐율」로 표기하고 있다)을 아울러 나타내고 있다.

표 1

			실시예								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
주 제	수지	에폭시 수지 1	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0	26.0
		에폭시 수지 2									
		에폭시 수지 3									
		열가소성 수지	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	반응성 희석제										
	착색 안료	착색 안료 1	0.68	0.80	0.68	0.68	0.68	0.90	0.77	0.70	0.74
		착색 안료 2	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.72	0.61	0.64	0.64
	인편상 안료	글라스 플레이크		32.9				58.0	23.0	5.0	11.8
		마이카 1			35.4						
		마이카 2				36.8					
		탈크 1	35.4							30.0	
		탈크 2					35.5				
	체질 안료	탈크 3									22.7
	용제	자일렌	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	5.0	2.0	2.0	2.0
		아이소뷰탄올	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	5.0	1.0	1.0	1.0
		메틸 아이소뷰틸 케톤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	5.0	2.0	2.0	2.0
		벤질 알코올									
경 화 제	경화제 1		13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	
	경화제 2										
착색 안료 배합량 (용량%)			0.68	0.74	0.68	0.68	0.68	0.69	0.78	0.68	0.68
인편상 안료 배합량 (용량%)			27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	40.4	21.2	27.8	10.0
체질 안료 배합량 (용량%)			0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	17.8
인편상 안료+체질 안료 (용량%)			27.8	27.8	27.8	27.8	27.8	40.4	21.2	27.8	27.8
건조 도막 두께의 설정값 T (μm)			320	320	320	320	320	320	320	320	320
건조 도막 두께 T에서의 은폐율			0.94	0.94	0.94	0.94	0.95	0.94	0.95	0.95	0.95

[0166]

표 2

			실시에				비교예		
			10	11	12	13	1	2	3
주 제	수지	에폭시 수지 1	26.0	26.0			26.0	26.0	26.0
		에폭시 수지 2			2.0				
		에폭시 수지 3			24.0	24.0			
		열가소성 수지	10.0	10.0		10.0	10.0	10.0	10.0
	반응성 희석제				9.0				
	착색 안료	착색 안료 1	0.40	0.20	1.06	1.04	1.19	0.68	0.40
		착색 안료 2	0.35	0.20	0.85	0.85	1.11	0.64	0.35
	인편상 안료	글라스 플레이크		32.7	35.3	34.7			
		마이카 1							
		마이카 2							
		탈크 1	35.4						
		탈크 2							
	채질 안료	탈크 3					35.8	35.4	35.3
	용제	자일렌	2.0	2.0			2.0	2.0	2.0
		아이소부탄올	1.0	1.0			1.0	1.0	1.0
		메틸 아이소부틸 케톤	2.0	2.0			2.0	2.0	2.0
		벤질 알코올			2.0	2.0			
	경화제	경화제 1	13.0	13.0			13.0	13.0	13.0
		경화제 2			15.0	15.0			
	착색 안료 배합량 (용량%)		0.39	0.21	0.77	0.77	1.18	0.68	0.39
	인편상 안료 배합량 (용량%)		27.8	27.8	23.3	23.3	0.0	0.0	0.0
	채질 안료 배합량 (용량%)		0.0	0.0	0.0	0.0	27.8	27.8	27.8
	인편상 안료+채질 안료 (용량%)		27.8	27.8	23.3	23.3	27.8	27.8	27.8
	건조 도막 두께의 설정값 T (μm)		520	1000	320	320	220	320	520
	건조 도막 두께 T에서의 은폐율		0.95	0.95	0.94	0.94	0.94	0.94	0.94

[0167]

[0168]

표 1 및 표 2에 나타내는 약호는 하기와 같다.

[0169]

[a] 에폭시 수지 1: 도토회성 주식회사제의 「에포토토 YD134X80」(비스페놀 A형 에폭시 수지, 비휘발분: 80 질량%, 비휘발분의 비중: 1.2),

[0170]

[b] 에폭시 수지 2: DIC 주식회사제의 「에피클론 830」(비스페놀 F형 에폭시 수지, 비휘발분: 100질량%, 비중: 1.1),

[0171]

[c] 에폭시 수지 3: 다우케미컬일본 주식회사제의 「DER 331J」(비스페놀 A형 에폭시 수지, 비휘발분: 100질량%, 비중: 1.1),

[0172]

[d] 열가소성 수지: Kolon Industries사제의 「HIRENOL PL-1000S」(페놀 변성 방향족계 탄화수소 수지, 비휘발분: 97질량%, 비휘발분의 비중: 1.1),

[0173]

[e] 반응성 희석제: Cardolite Chemical사제의 「CARDOLITE LITE 2513HP」(비휘발분: 100질량%, 비중: 1.1),

[0174]

[f] 착색 안료 1: 이시하라산업 주식회사제의 「TIPAQUE CR50」(이산화 타이타늄, 비휘발분: 100질량%, 비중: 4.1),

[0175]

[g] 착색 안료 2: 타이타늄공업 주식회사제의 「TAROX 합성 산화 철 LL-XLO」(황색 안료, 비휘발분: 100질량%, 비중: 4.1),

- [0176] [h] 글라스 플레이트: 닛폰카라스섬유 주식회사제의 「글라스 플레이트 RCF140」(평균 입자경: 149 μm , 평균 두께: 28 μm , 어스펙트비: 5.3, 굴절률: 1.5, 비휘발분: 100질량%, 비중: 2.5),
- [0177] [i] 마이카 1: 주식회사 기라라제의 「백운모 200M」(평균 입자경: 78 μm , 평균 두께: 8 μm , 어스펙트비: 9.8, 굴절률: 1.6, 비휘발분: 100질량%, 비중: 2.7),
- [0178] [j] 마이카 2: Mintech International사제의 「MT-MICA D325W」(평균 입자경: 39 μm , 평균 두께: 7 μm , 어스펙트비: 5.6, 굴절률: 1.6, 비휘발분: 100질량%, 비중: 2.8),
- [0179] [k] 탈크 1: 후지탈크 주식회사제의 「탈크 DS34-N」(평균 입자경: 17 μm , 평균 두께: 4 μm , 어스펙트비: 4.3, 굴절률: 1.6, 비휘발분: 100질량%, 비중: 2.7),
- [0180] [l] 탈크 2: 후지탈크 주식회사제의 「탈크 SP42」(평균 입자경: 14 μm , 평균 두께: 4 μm , 어스펙트비: 3.5, 굴절률: 1.6, 비휘발분: 100질량%, 비중: 2.7),
- [0181] [m] 탈크 3: 후지탈크 주식회사제의 「탈크 TPA-25」(평균 입자경: 8 μm , 평균 두께: 3 μm , 어스펙트비: 2.7, 굴절률: 1.6, 비휘발분: 100질량%, 비중: 2.7),
- [0182] [n] 경화제 1: Cardolite Chemical사제의 「CARDOLITE NX-5168」(변성 지방족 폴리아민, 가드너 색수: 15, 비휘발분: 64질량%, 비휘발분의 비중: 1.2),
- [0183] [o] 경화제 2: 다이토산업 주식회사제의 「다이토큐라르 D-6043」(변성 지방족 폴리아민, 가드너 색수: 5, 비휘발분: 100질량%, 비중: 1.1).
- [0184] 인편상 안료 및 체질 안료의 평균 입자경, 평균 두께, 어스펙트비 및 굴절률, 경화제의 가드너 색수, 및 건조 도막 두께 T를 갖는 각 착색 도료의 건조 도막의 은폐율(각 착색 도료의 건조 도막 두께 T에서의 은폐율)은, 다음의 방법에 따라 측정했다.
- [0185] [A] 인편상 안료 및 체질 안료의 평균 입자경, 평균 두께 및 어스펙트비
- [0186] 분체 화상 해석 장치(주식회사 세이신기업체의 「PITA-3」)를 이용하여 인편상 안료 또는 체질 안료의 입자 화상을 촬영하고, 얻어진 촬영 화상 중에서, 입자의 주면(主面)에 대해서 수직인 방향으로부터 촬영된 50개의 입자를 선택하고, 각각의 입자에 대하여 장경과 단경을 측정했다. 당해 50개의 입자의 장경의 평균값을 그 인편상 안료 또는 체질 안료의 평균 입자경으로 하고, 당해 50개의 입자의 단경의 평균값을 그 인편상 안료 또는 체질 안료의 평균 두께로 했다. 또한, 평균 입자경을 평균 두께로 나누어, 어스펙트비를 산출했다. 상기 분체 화상 해석 장치의 측정 조건은 다음과 같다.
- [0187] · 샘플액의 분산매 및 그의 유량: 물, 0.42 $\mu\text{L}/\text{초}$
- [0188] · 제 1 및 제 2 캐리어액의 종류 및 그들의 유량: 모두 물, 500 $\mu\text{L}/\text{초}$
- [0189] · 촬영 화상의 관찰 배율: 10배
- [0190] [B] 인편상 안료 및 체질 안료의 굴절률
- [0191] JIS K 0062: 1992에 따라 인편상 안료 및 체질 안료의 굴절률을 측정했다.
- [0192] [C] 경화제의 가드너 색수
- [0193] JIS K 5600-2-1: 2014에 따라 가드너 색수를 측정했다. 한편, 경화제 1의 가드너 색수는 휘발분을 감압 가열하에서 제거한 뒤에 측정했다.
- [0194] [D] 각 착색 도료의 건조 도막 두께 T에서의 은폐율
- [0195] JIS K 5600-4-1: 1999에 따라, 막 두께가 건조 도막 두께의 설정값 T인 각 착색 도료의 건조 도막의 은폐율을 측정했다.
- [0196] <실시에 14~28, 비교예 4~6: 착색 도료를 이용한 건조 막 두께의 형성>
- [0197] 900mm×900mm의 이지(梨地, pear skin) 강판에, 스프레이머(닛폰페인트마린(주)제의 「닛페세라모 그레이」 또는 「닛페세라모 브라운」)를 건조 막 두께가 15 μm 가 되도록 도공하고, 상온에서 24시간 이상 건조시켜 시험판을 제작했다. 한편, 표 3~표 5에 있어서, 「닛페세라모 그레이」 및 「닛페세라모 브라운」은 각각 「회색」 및 「브라운」으로 생략해서 기재되어 있다.

[0198] 다음으로, 얻어진 시험판의 숏프라이머 표면에, 에어리스 스프레이법에 의해, 위에서 조제하고 주체 및 경화제의 2액을 혼합한 표 3~표 5에 나타내는 착색 도료를 도공하고, 24시간 실온에서 건조시켜 방식 도막을 형성했다. 이때, 각 실시예 및 비교예의 각각에 있어서, 표 3~표 5에 나타내는 건조 막 두께를 갖는 복수의 건조 방식 도막을 형성했다. 각 도막의 건조 막 두께는 케트(주)체의 전자식 막 두께계 「COATING THICKNESS TESTER LE-900」을 이용하여 측정했다.

[0199] JIS K 5600-4-5: 1999에 준거한, 스가시험기(주)체의 삼자극치 색채계 SM 칼라 컴퓨터 「SM-7CH」에 의한 측정 및 JIS K 5600-4-6: 1999에 준거한 계산에 의해, 얻어진 각 건조 막 두께를 갖는 방식 도막과, 각 착색 도료가 목표하고 있는 건조 도막 두께의 설정값 T의 색차 ΔE를 구했다. 결과를 표 3~표 5에 나타낸다. 또한, 각 건조 막 두께를 나타내는 방식 도막의 웨트 도막 상태에서의 하지 은폐성(방식 도막에 의한 숏프라이머 도막의 은폐성)을 육안으로 관찰하고, 하기 판정 기준에 기초하여 평가했다. 결과를 아울러 표 3~표 5에 나타낸다. 각 실시예 및 비교예에 대하여, 표 3~5에 나타내는 건조 막 두께(μm)를 가로축으로 하고, 표 3~5에 나타내는 ΔE를 세로축으로 한 그래프를 도 1~도 8에 나타낸다.

[0200] A: 은폐하고 있다

[0201] B: 약간 내비침이 있다

[0202] C: 전체적으로 내비치고 있다

[0203] 한편, 표 3~표 5에 있어서의 건조 막 두께 0 μm에서의 ΔE는, 건조 막 두께가 T인 방식 도막과 피도물 표면(숏프라이머 도막 표면)의 색차를 의미하고 있고, 전술의 색차 ΔE3과 동의이다.

표 3

방식 도막	도료 No.	실시예 14		실시예 15		실시예 16		실시예 17		실시예 18		실시예 19		실시예 20	
	T (μm)	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14
피도물 표면		그레이		그레이		그레이		그레이		그레이		그레이		그레이	
건조 막 두께 (μm)		ΔE	은폐성	ΔE	은폐성	ΔE	은폐성	ΔE	은폐성	ΔE	은폐성	ΔE	은폐성	ΔE	은폐성
0		33.1	-	33.7	-	35.0	-	32.3	-	29.7	-	30.5	-	30.5	-
40		17.5	C	17.5	C	18.9	C	18.1	C	14.4	C	14.9	C	16.2	C
70		12.3	C	12.3	C	13.9	C	12.5	C	11.5	C	12.2	C	12.0	C
120		9.0	C	9.2	C	10.2	C	9.6	C	8.0	C	9.1	C	9.3	C
150		7.0	C	7.4	C	8.1	C	7.6	C	6.0	C	7.8	C	7.6	C
180		5.0	C	5.8	C	5.9	C	5.7	C	4.0	C	5.8	C	5.5	C
190		4.3	C	5.0	C	5.2	C	5.1	C	3.5	C	5.0	C	4.8	C
200		3.4	C	4.4	C	4.3	C	4.6	C	3.0	C	4.3	C	4.3	C
220		2.5	C	3.5	C	3.1	C	3.4	C	2.3	C	3.2	C	3.0	C
230		2.3	C	2.9	C	2.7	C	3.0	C	2.0	C	2.8	C	2.1	C
240		1.6	C	2.4	C	2.3	C	2.5	C	1.6	C	2.3	C	2.1	C
260		1.2	B	1.5	C	1.4	C	1.6	C	1.1	B	1.4	C	1.3	C
270		0.9	B	1.1	B	1.4	C	1.3	C	0.9	B	1.2	B	1.0	B
290		0.5	B	0.6	B	0.6	B	0.6	B	0.7	B	0.6	B	0.6	B
320		0.0	A	0.0	A	0.0	A	0.0	A	0.0	A	0.0	A	0.0	A
350		0.0	A	0.1	A	0.1	A	0.1	A	0.1	A	0.1	A	0.1	A
380		0.0	A	0.1	A	0.1	A	0.1	A	0.1	A	0.1	A	0.1	A
370		0.1	A	0.1	A	0.1	A	0.1	A	0.1	A	0.1	A	0.1	A
420		0.1	A	0.1	A	0.2	A	0.2	A	0.2	A	0.2	A	0.2	A

[0204]

표 4

		실시예 21		실시예 22		실시예 23		실시예 24		실시예 25		실시예 26	
방식 도막	도료 No.	실시예 8		실시예 9		실시예 10		실시예 11		실시예 1		실시예 2	
	T (μm)	320		320		520		1000		320		320	
피도물 표면		그레이		그레이		그레이		그레이		브라운		브라운	
건조 막 두께 (μm)		ΔE	은폐성	ΔE	은폐성	ΔE	은폐성	ΔE	은폐성	ΔE	은폐성	ΔE	은폐성
0		30.9	—	27.8	—	33.2	—	34.0	—	26.5	—	28.1	—
40		16.0	○	16.1	○	23.5	○	27.8	○	15.8	○	15.4	○
70		11.5	○	10.9	○	18.1	○	24.9	○	11.8	○	12.1	○
120		8.9	○	7.5	○	13.9	○	21.3	○	8.4	○	8.9	○
150		7.1	○	5.7	○	12.0	○	19.8	○	6.5	○	7.2	○
180		5.5	○	3.8	○	10.0	○	18.2	○	4.8	○	5.1	○
190		4.8	○	3.2	○	9.5	○	17.9	○	4.2	○	4.4	○
200		4.4	○	2.8	○	9.0	○	17.4	○	3.5	○	3.7	○
220		2.9	○	2.2	○	8.5	○	16.5	○	2.5	○	2.6	○
230		2.2	○	2.1	○	7.7	○	16.1	○	2.1	○	2.2	○
240		2.2	○	1.7	○	7.3	○	16.0	○	1.8	○	1.9	○
260		1.2	B	1.0	B	6.4	○	15.0	○	1.1	B	1.3	○
270		1.1	B	0.8	B	5.6	○	14.2	○	0.8	B	1.2	B
290		0.6	B	0.5	B	4.5	○	13.6	○	0.6	B	0.7	B
320		0.0	A	0.0	A	3.5	○	12.7	○	0.0	A	0.0	A
350		0.1	A	0.1	A	2.5	○	11.5	○	0.1	A	0.1	A
360		0.1	A	0.1	A	2.2	○	11.0	○	0.1	A	0.1	A
370		0.1	A	0.1	A	2.1	○	10.5	○	0.1	A	0.1	A
420		0.2	A	0.1	A	1.2	○	9.1	○	0.1	A	0.2	A
470						0.5	B	7.0	○				
520						0.0	A	6.0	○				
680						0.1	A	2.6	○				
700								2.2	○				
800								1.3	○				
900								0.5	B				
1000								0.0	A				
1300								0.2	A				

[0205]

표 5

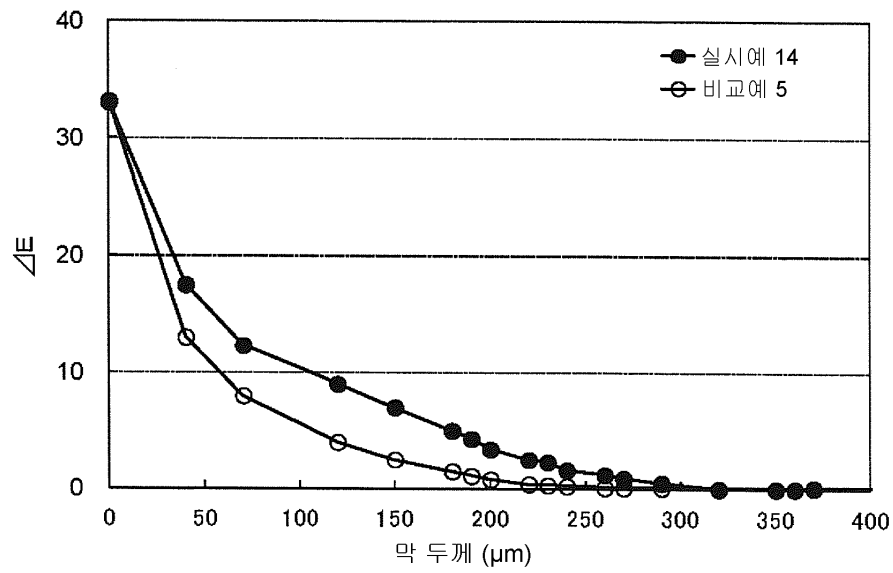
		실시에 27		실시에 28		비교예 4		비교예 5		비교예 6	
방식 도막	도료 No.	실시에 12		실시에 13		비교예 1		비교예 2		비교예 3	
	T (μm)	320		320		220		320		520	
피도물 표면		그레이		그레이		그레이		그레이		그레이	
건조막 두께 (μm)		△E	은폐성	△E	은폐성	△E	은폐성	△E	은폐성	△E	은폐성
0		33.9	-	33.1	-	32.0	-	33.0	-	33.0	-
40		18.0	C	19.2	C	15.7	C	13.0	C	19.5	C
70		13.2	C	13.5	C	8.5	C	8.0	C	12.0	C
120		9.6	C	9.9	C	3.8	C	4.0	C	7.0	C
150		7.7	C	8.0	C	2.2	C	2.5	C	5.0	C
180		5.7	C	5.7	C	1.4	C	1.5	C	3.9	C
190		5.1	C	5.0	C	1.2	B	1.1	B	3.2	C
200		4.4	C	4.3	C	0.5	B	0.8	B	3.0	C
220		3.0	C	3.1	C	0.0	A	0.4	B	2.2	C
230		2.3	C	2.2	C	0.1	A	0.3	B	1.8	C
240		1.8	C	1.7	C	0.1	A	0.2	B	1.5	C
260		1.3	C	1.0	C	0.1	A	0.1	A	1.1	B
270		0.8	B	0.8	B	0.2	A	0.1	A	0.8	B
290		0.5	B	0.7	B	0.2	A	0.1	A	0.7	B
320		0.0	A	0.0	A			0.0	A	0.6	B
350		0.1	A	0.1	A			0.0	A	0.4	B
360		0.2	A	0.1	A			0.0	A	0.3	B
370		0.1	A	0.1	A			0.1	A	0.2	B
420		0.2	A	0.2	A			0.1	A	0.1	A
470										0.1	A
520										0.0	A
680										0.1	A

[0206]

도면

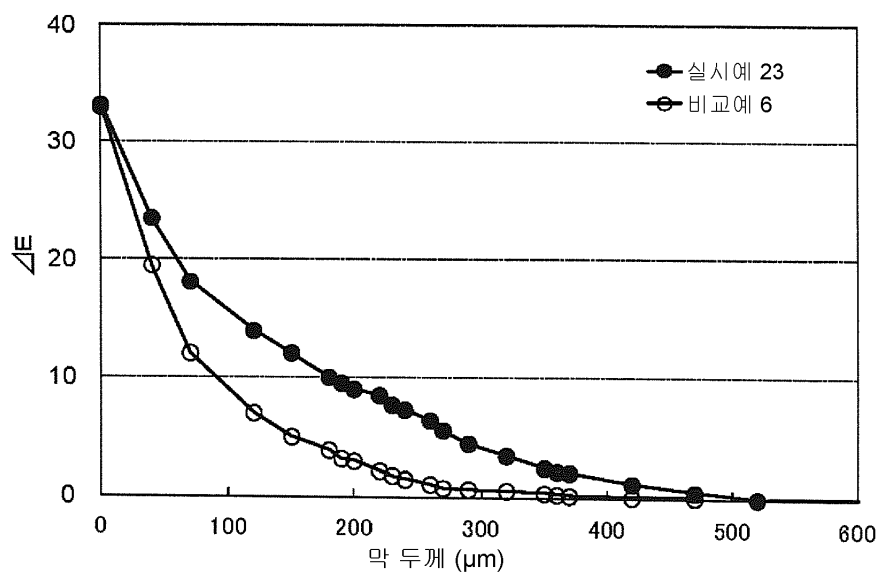
도면1

FIG.1



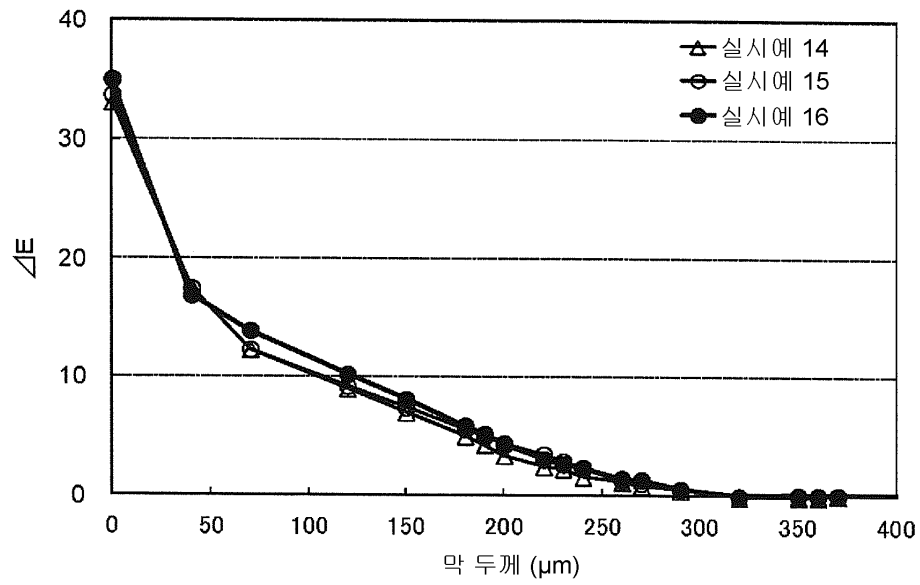
도면2

FIG.2



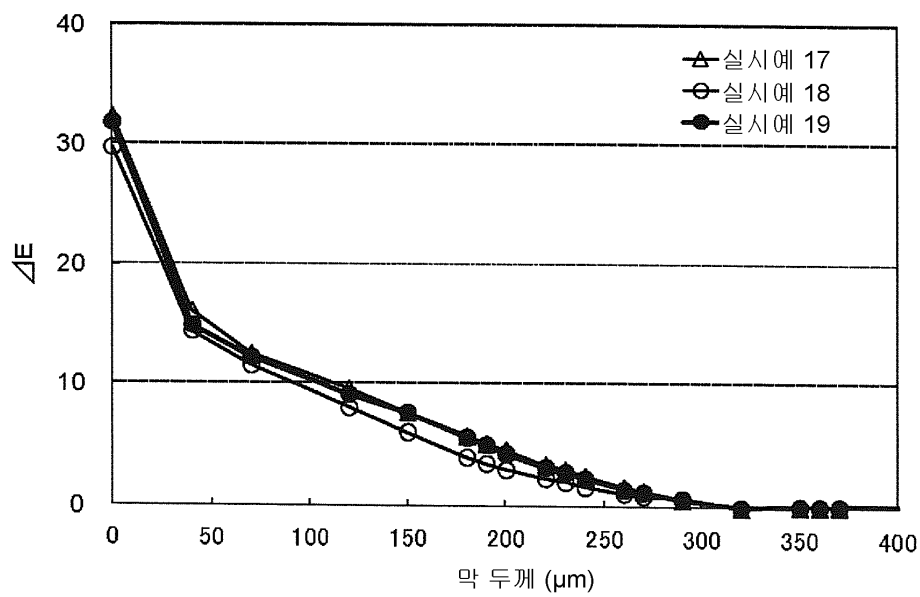
도면3

FIG.3



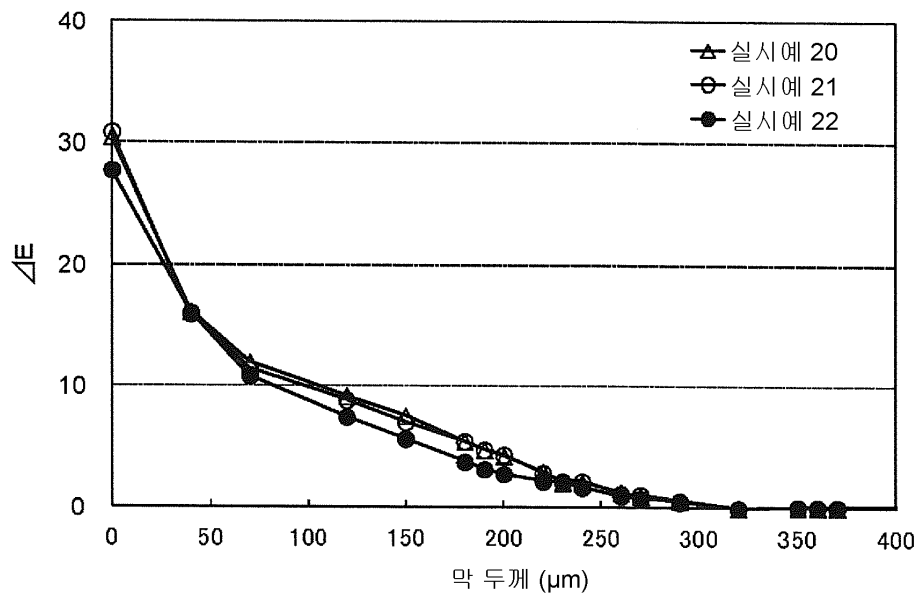
도면4

FIG.4



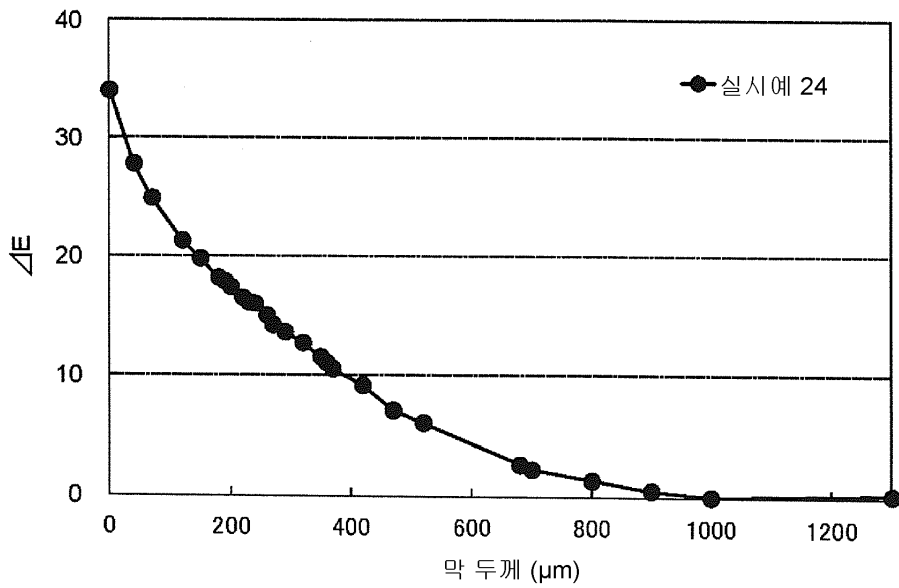
도면5

FIG.5



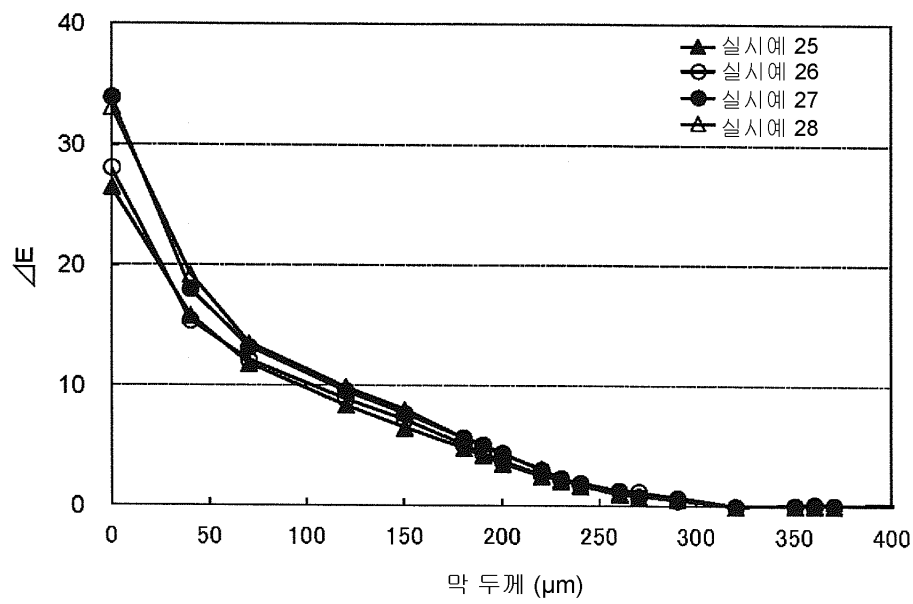
도면6

FIG.6



도면7

FIG.7



도면8

FIG.8

