

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 4월 2일 (02.04.2020)



(10) 국제공개번호
WO 2020/067802 A1

(51) 국제특허분류:

C09D 7/40 (2018.01) *C09D 7/61* (2018.01)
C08K 5/55 (2006.01) *B05D 7/24* (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01) *B05D 7/14* (2006.01)
C09D 201/00 (2006.01) *C23C 2/26* (2006.01)
C09D 7/63 (2018.01) *C23C 2/06* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/012640

(22) 국제출원일: 2019년 9월 27일 (27.09.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0116593 2018년 9월 28일 (28.09.2018) KR

(71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 37859
경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동),
Gyeongsangbuk-do (KR).

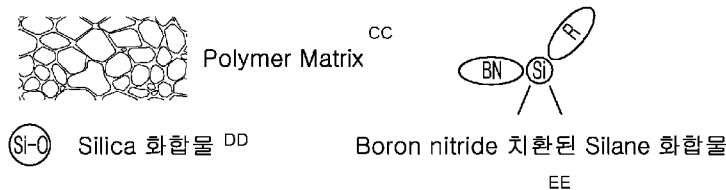
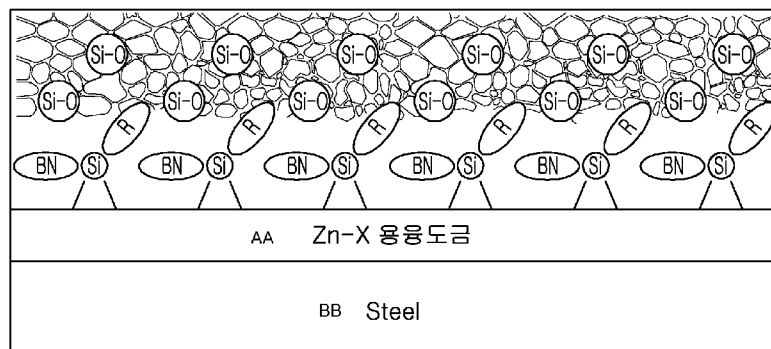
(72) 발명자: 조두환 (JO, Du-Hwan); 37877 경상북도 포항시
남구 동해안로 6262 포항제철소내, Gyeongsangbuk-do
(KR). 김중상 (KIM, Jong-Sang); 57807 전라남도 광양
시 폭포사랑길 20-26 광양제철소내, Jeollanam-do (KR).
김태철 (KIM, Tae-Chul); 57807 전라남도 광양시 폭포
사랑길 20-26 광양제철소내, Jeollanam-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 씨엔에스 (C&S PATENT AND LAW
OFFICE); 06292 서울시 강남구 언주로30길 13, 대림아
크로텔 7층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,
ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: COMPOSITE RESIN COMPOSITION FOR FUEL TANK STEEL SHEET, COMPOSITE RESIN COATING STEEL SHEET USING SAME AND PRODUCING METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭: 연료탱크 강판용 복합수지 조성물, 이를 이용한 복합수지코팅강판 및 그 제조방법



AA ... Zn-X hot-dip plating
BB ... Steel
CC ... Polymer matrix
DD ... Silica compound
EE ... Boron nitride substituted Silane compound

(57) Abstract: The present invention relates to a composite resin composition for a fuel tank steel sheet, comprising: 10-20 wt% of a polymeric resin; 1-10 wt% of a hardener; 1-10 wt% of a corrosion resistant additive; 0.5-10 wt% of an adhesion promoter; 0.5-10 wt% of a conductive additive; and a residual solvent on the basis of the total weight of a composite resin composition. The composite resin composition of the present invention is excellent in weldability by improving the adhesion to a plating layer and the Liquid Metal Embrittlement (LME) phenomenon.

SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 복합수지 조성물 전체 중량을 기준으로, 고분자 수지 10~20중량%; 경화제 1~10 중량%; 내부
식 첨가제 1~10 중량%; 밀착증진제 0.5~10 중량%; 전도성 첨가제 0.5~10 중량%; 및 잔부 용제를 포함하는 연료탱크 강
판용 복합수지 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 복합수지 조성물은 도금층에 대한 밀착성 및 액체금속취화(Liquid
Metal Embrittlement, LME) 현상을 개선하여 용접성이 우수하다.

명세서

발명의 명칭: 연료탱크 강판용 복합수지 조성물, 이를 이용한 복합수지코팅강판 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 연료탱크 강판용 복합수지 조성물, 이를 이용한 복합수지코팅강판 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 연료탱크용 소재는 안전성, 내열성, 내구성, 내연료 투과성 및 디자인 자유도가 높고, 자동차 경량화에 적합한 특성이 요구된다. 일반적으로, 내연기관 연료탱크용 소재로는 플라스틱이 70%를, 강판이 30% 정도 차지하고 있다.
- [3] 플라스틱 소재는 가벼워 자동차 경량화 및 자동차의 다양한 구조에 맞게 성형할 수 있는 장점 때문에 많이 사용되고 있다. 그러나 플라스틱은 사용 후 연료를 함유한 폐기물의 처리가 용이하지 않을 뿐만 아니라 연료의 투과성으로 인하여, 글로벌 배출가스 규제법(Euro-VI)을 만족하는데 한계가 있다.
- [4] 한편, 디젤 상용차에 적용되는 연료탱크용 강판으로는 STS 혹은 Al-Si(8%) 합금 용융도금 강판이 많이 사용되고 있다. 일부 자동차 제조회사에서는 Zn-Fe 합금 용융도금 혹은 Zn 전기도금 강판을 사용하고 있다. 상기 강판은 연료탱크 소재로서 우수한 특성을 가지고 있으나, STS 강판은 제조비가 비싼 단점이 있고, Al-Si 도금강판은 알칼리 조건 및 가공 후 노출부의 내부식성이 취약한 단점이 있다. 또한 Zn-Fe 합금화 용융도금강판과 Zn 전기도금 강판은 내부식성과 내연료성이 취약한 단점을 가지고 있다.
- [5] 따라서 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 제조비가 저렴하고 친환경적일 뿐만 아니라 특성이 우수하여 고가의 플라스틱 연료탱크를 대체할 수 있는 우수한 소재의 개발이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 내부식성, 용접성 및 내연료성 등의 특성이 우수하며, 가격 경쟁력이 우수한 연료탱크 강판용 복합수지 조성물, 이를 이용한 복합수지코팅강판 및 그 제조방법을 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명의 일 측면에 따르면, 복합수지 조성물 전체 중량을 기준으로, 고분자 수지 10~20중량%; 경화제 1~10중량%; 내부식 첨가제 1~10중량%; 밀착증진제 0.5~10중량%; 전도성 첨가제 0.5~10중량%; 및 잔부 용제를 포함하는 연료탱크 강판용 복합수지 조성물이 제공된다.

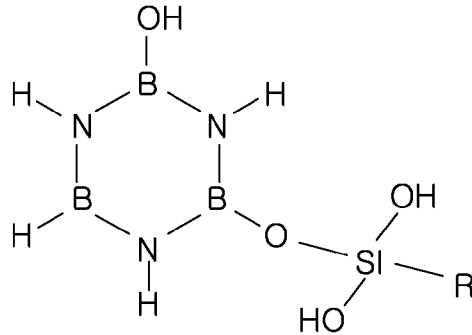
[8] 상기 강판은 Zn-X 합금 용융도금 강판일 수 있으며, 여기서 X는 Al, Mg, Ni 및 Si로 이루어진 그룹에서 선택된 2종 이상의 원소를 의미한다.

[9] 상기 Zn-X 합금은 Zn 100중량부에 대하여 X 원소를 1 내지 20중량부로 포함할 수 있다.

[10] 상기 밀착증진제가 하기 식 1로 표시되는 단위구조를 포함하는 것일 수 있다.

[11] [식 1]

[12]



[13] (식 1 중 R은 비닐(vinyl), 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸(2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl), 3-글리시독시프로필(3-glycidoxypopyl), p-스티레닐(p-styrenyl), 3-메타크릴옥시프로필(3-methacryloxypropyl), 3-아크릴옥시프로필(3-acryloxypropyl), N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필(N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyl), 3-아미노프로필(3-aminopropyl) 및 N-페닐-3-아미노프로필(N-phenyl-3-aminopropyl) 중에서 선택된 1종 이상이다.)

[14] 상기 전도성 첨가제가 금속 0.3~7중량% 및 계면활성제 0.2~3 중량%를 포함할 수 있다.

[15] 상기 금속이 은, 알루미늄, 코발트, 구리, 철, 마그네슘, 망간, 몰리브덴, 니켈, 팔라듐, 백금, 주석, 텅스텐 및 아연으로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

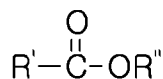
[16] 상기 금속의 평균 입경이 10~900 nm일 수 있다.

[17] 상기 계면활성제가 지방산 알칼리염, 지방산 암모늄염, 알킬 설페이트염, 알킬 에테르 설페이트염, 알킬 페놀에톡실레이트 나트륨염, 알킬 페놀에톡실레이트 암모늄염, 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르 및 폴리옥시에틸렌 솔비탄 지방산 에스테르로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[18] 상기 지방산 알칼리염 및 지방산 암모늄염이 하기 식 2로 표시되는 단위구조를 포함하는 것일 수 있다.

[19] [식 2]

[20]



[21] (식 2 중 R' 및 R''은 각각 독립적으로, 탄소수 5~15의 사슬형 알킬기를

의미한다.)

[22] 상기 알킬 설페이트염이 하기 식 3으로 표시되는 단위구조를 포함하는 것일 수 있다.

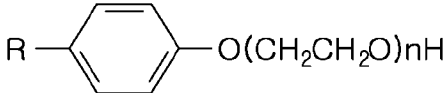
[23] [식 3]

[24] $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{SO}_3\text{H}$

[25] (식 3 중 R은 탄소수 1~10의 사슬형 알킬기를 의미하며, n은 1~10의 정수이다.)

[26] 상기 알킬 에테르 설페이트염이 하기 식 4로 표시되는 단위구조를 포함하는 것일 수 있다.

[27] [식 4]

[28] 

[29] (식 4 중 R은 탄소수 1~10의 사슬형 알킬기를 의미하며, n은 1~10의 정수이다.)

[30] 상기 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르가 하기 식 5로 표시되는 단위구조를 포함하는 것일 수 있다.

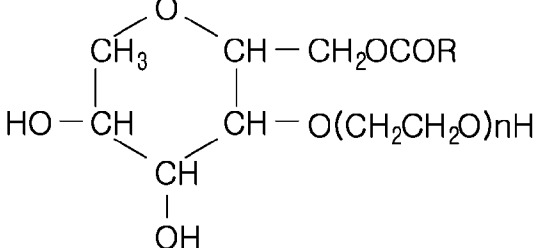
[31] [식 5]

[32] $\text{RCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$

[33] (식 5 중 R은 탄소수 1~10의 사슬형 알킬기를 의미하며, n은 1~10의 정수이다.)

[34] 상기 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르가 하기 식 6으로 표시되는 단위구조를 포함하는 것일 수 있다.

[35] [식 6]

[36] 

[37] (식 6 중 R은 탄소수 1~10의 사슬형 알킬기를 의미하며, n은 1~10의 정수이다.)

[38] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 강판; 상기 강판의 적어도 일면에 형성된 도금층; 및 상기 도금층 상에 형성된 복합수지코팅층을 포함하고, 상기 복합수지코팅층은 복합수지 조성물 전체 중량을 기준으로, 고분자 수지 10~20중량%, 경화제 1~10중량%, 내부식 첨가제 1~10중량%, 밀착증진제 0.5~10중량%, 및 전도성 첨가제 0.5~10중량%; 를 포함하는 것인, 연료탱크용 복합수지코팅강판이 제공된다.

[39] 상기 도금층은 Zn 100중량부에 대하여 X 원소를 1 내지 20중량부로 포함하는

것일 수 있으며, 여기서 X는 Al, Mg, Ni 및 Si로 이루어진 그룹에서 선택된 2종 이상의 원소를 의미한다.

[40] 상기 도금층의 편면 도금량이 $10\sim60\text{g}/\text{m}^2$ 일 수 있다.

[41] 상기 복합수지코팅층의 두께가 $0.1\sim1.5\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[42] 상기 복합수지코팅층의 부착량이 $0.1\sim2.0\text{g}/\text{m}^2$ 일 수 있다.

[43] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 강판의 적어도 일면에 도금층을 형성하는 단계; 상기 도금층 상에 복합수지 조성물을 도포하는 단계; 및 상기 도포된 복합수지 조성물을 경화하는 단계를 포함하고, 상기 복합수지 조성물은 복합수지 조성물 전체 중량을 기준으로, 고분자 수지 $10\sim20\%$; 경화제 $1\sim10\%$; 내부식 첨가제 $1\sim10\%$; 밀착증진제 $0.5\sim10\%$; 전도성 첨가제 $0.5\sim10\%$; 및 잔부 용제를 포함하는 것인 연료탱크용 복합수지코팅강판의 제조방법이 제공된다.

[44] 상기 도금층은 Zn 100% 중량부에 대하여 X 원소를 1 내지 20% 중량부로 포함할 수 있으며, 여기서 X는 Al, Mg, Ni 및 Si로 이루어진 그룹에서 선택된 2종 이상의 원소를 의미한다.

[45] 상기 전도성 첨가제는 금속 $0.3\sim7\%$ 및 계면활성제 $0.2\sim3\%$ 를 포함하는 혼합물을 고속비드밀로 분산하여 제조되는 것일 수 있다.

[46] 상기 경화가 100 내지 180°C 에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

[47] 본 발명의 복합수지 조성물은 도금층에 대한 밀착성 및 액체금속취화(Liquid Metal Embrittlement, LME) 현상을 개선하여 용접성이 우수하다. 또한, 상기 복합수지 조성물이 적용된 강판은 심가공성, 용접성 등이 우수할 뿐만 아니라, 디젤연료, 바이오 디젤 및 노화 디젤연료의 사용 시에도 내부식성이 우수한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[48] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합수지코팅강판의 단면을 모식화하여 나타낸 것이다.

[49] 도 2는 본 발명의 전도성 첨가제의 제조에 사용되는 고속비드밀 및 상기고속비드밀 내부에서의 분산액 흐름을 개략적으로 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[50] 이하, 다양한 실시예를 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태를 설명한다. 그러나, 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다.

[51] 본 발명은 연료탱크 강판용 복합수지 조성물, 이를 이용한 복합수지코팅강판 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[52] 본 발명의 일 측면에 따르면, 복합수지 조성물 전체 중량을 기준으로, 고분자 수지 $10\sim20\%$; 경화제 $1\sim10\%$; 내부식 첨가제 $1\sim10\%$; 밀착증진제

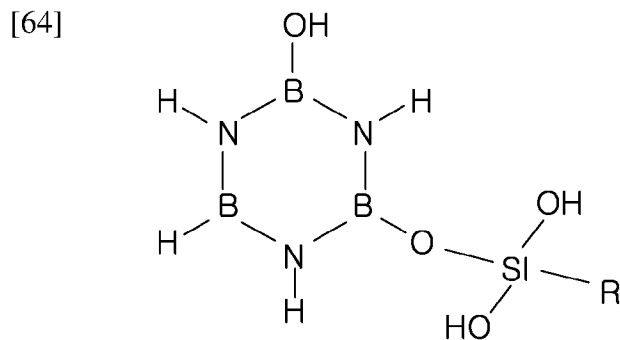
- 0.5~10중량%; 전도성 첨가제 0.5~10중량%; 및 잔부 용제를 포함하는 연료탱크 강판용 복합수지 조성물이 제공된다.
- [53] 본 발명에 적용될 수 있는 강판은 특별하게 한정되지 않으며, 일반적으로 사용되는 냉연강판일 수 있다. 그러나, 상기 냉연강판은 통상적으로 그 자체로는 내부식성이 취약하여 연료탱크용으로는 사용할 수 없다.
- [54] 내부식성을 강화하여, 연료탱크용으로 적용하기 위해 본 발명에서는 Zn-X 합금 용융도금 강판, 즉, 강판의 적어도 일면에 Zn-X 합금으로 이루어진 용융도금층이 형성된 강판을 사용할 수 있다. 여기서, X는 Al, Mg, Ni 및 Si로 이루어진 그룹에서 선택된 2종 이상의 원소를 의미한다.
- [55] 상기 Zn-X 합금은 Zn 100중량부에 대하여 Al, Mg, Ni 및 Si로 이루어진 그룹에서 선택된 2종 이상의 원소를 1 내지 20중량부로 포함하는 것이 바람직하다. 1중량부 미만인 경우, 합금에 의한 물성 향상을 얻을 수 없고, 20중량부를 초과하는 경우이상에서는 합금화 비율이 높아져 조업성이 나빠질 뿐만 아니라 원가 상승의 요인이 된다.
- [56] 자동차 주행시 연료탱크 내 연료의 온도가 90°C 이상으로 상승하는데, 고분자 수지는 이에 대한 내열성 및 상기 연료에 대한 내화화성이 우수한 특징이 있다. 상기 고분자 수지로는 수평균 분자량이 5000~50000이고, Tg가 10~50°C인 우레탄, 아크릴, 에스테르 및 에폭시 공중합 우레탄 중 선택된 1종 이상인 것이 바람직하다. 상기 고분자 수지의 분자 구조는 사슬형, 가교형 및 방향족 그룹이 함유되어도 무방하다.
- [57] 상기 고분자 수지는 전체 조성물 중 10~20중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 10중량% 미만이면 코팅층의 연성이 부족하여 가공성이 열위하며, 반면 그 함량이 20중량%를 초과하게 되면 경화도가 낮아 코팅층의 경도가 낮아져 가공시 코팅층이 밀리는 현상이 발생하는 문제가 있다.
- [58] 경화제는 상기 고분자 수지와 반응하여 치밀한 3차원 네트워크 구조를 형성함으로써 내연료성 및 내부식성을 확보할 수 있다. 본 발명에서 사용되는 경화제로는 특별히 한정하는 것은 아니나, 반응성이 우수한 멜라민계 경화제, 아리지딘과 같은 아민계경화제 및 이소시아네이트 중 1종 이상인 것이 바람직하다. 또한, 상기 경화제 중 멜라민계 경화제는 멜라민, 부톡시메틸 멜라민, 헥사메톡시메틸 멜라민 및 트리메톡시메틸 중 1종 이상인 것이 바람직하다. 상기 이소시아네이트는 R-N=C=O (여기서 R은 -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃ 또는 -Ph) 구조의 화합물을 사용할 수 있다.
- [59] 상기 경화제는 1~10중량%로 함유하는 것이 바람직한데, 함량이 1중량% 미만이면 복합수지코팅층의 건조도막시 경화반응이 완전히 이루어지지 않게 되어 코팅층의 물성이 열위할 가능성이 높다. 반면, 그 함량이 15중량%를 초과하게 되면 코팅층의 경도가 너무 높아져 가공 물성이 나빠지는 문제가 있어 바람직하지 못하다.
- [60] 상기 복합수지조성물에 첨가되는 내부식 첨가제에는 건조도막의 내부식성을

향상시키기 위하여 실리카 화합물을 첨가한다. 상기 실리카 화합물의 예로는 이로써 한정하는 것은 아니지만, 리튬 폴리실리케이트, 소듐 폴리실리케이트, 포타슘 폴리실리케이트 및 콜로이달 실리카로 구성되는 그룹으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

[61] 상기 내부식 첨가제의 함량은 1~10중량%인 것이 바람직하다 함량이 1중량% 미만이면 내부식성 효과가 미흡하고, 10중량% 초과인 경우, 내부식성은 향상되나 도막이 거칠어져서 가공성이 열위해질 수 있다.

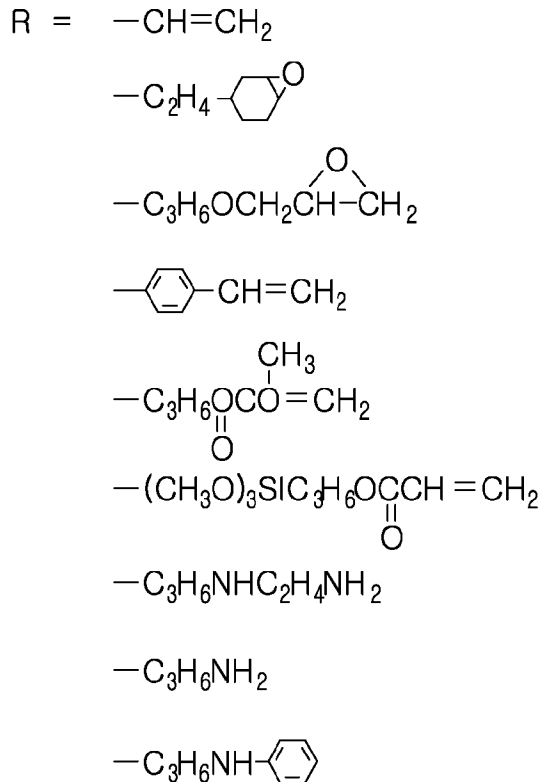
[62] 본 발명에서 밀착증진제는 복합수지코팅층과 도막과의 밀착성뿐만 아니라 가공성 또한 향상시키기 위하여, 보라진(Borazine, BN) 치환된 실란 화합물을 포함할 수 있고, 하기 식 1로 표시되는 단위구조를 포함할 수 있다.

[63] [식 1]



[65] 상기 식 1 중 R은 비닐(vinyl),
2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸(2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl),
3-글리시독시프로필(3-glycidoxypropyl), p-스티레닐(p-styrenyl),
3-메타크릴옥시프로필(3-methacryloxypropyl),
3-아크릴옥시프로필(3-acryloxypropyl),
N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필(N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyl),
3-아미노프로필(3-aminopropyl) 및
N-페닐-3-아미노프로필(N-phenyl-3-aminopropyl) 중에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 하기와 같은 단위구조를 포함하는 것일 수 있다.

[66]

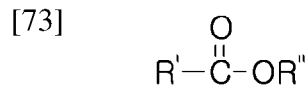


- [67] 보라진으로 치환된 실란 화합물은 금속 표면의 M-OH 결합과 강하게 결합하는 성질이 있어 복합코팅 도막의 밀착력이 크게 향상되는 효과가 있을 뿐만 아니라 윤활성이 우수한 특성이 있다. 상기 밀착증진제는 0.5~10중량%로 포함되는 것이 바람직하며, 함량이 0.5중량% 미만인 경우 밀착력 증진 효과가 미흡하여 심가공시 가공혹화성이 열위해지는 반면, 10중량%를 초과하면, 밀착력은 향상되나 점도가 지나치게 상승하여 작업성이 나빠지므로 바람직하지 않다.
- [68] 한편, 강판의 표면 전기전도성 및 심용접성을 향상시키기 위해 전도성 첨가제를 투입하며, 상기 전도성 첨가제는 금속 0.3~7중량% 및 계면활성제 0.2~3중량%를 포함할 수 있다. 한편, 전도성 첨가제에 포함되는 금속과 계면활성제의 중량비는 3:2 내지 7:3인 것이 바람직하다. 금속의 함량이 0.3% 미만에서는 이루고자 하는 전도성 확보가 어려우며, 7%를 초과하는 경우 전도성은 양호하나 도막의 밀착성을 저해하므로 바람직하지 않다.
- [69] 상기 금속은 특별하게 한정하는 것은 아니나, 은, 알루미늄, 코발트, 구리, 철, 마그네슘, 망간, 몰리브덴, 니켈, 팔라듐, 백금, 주석, 텅스텐 및 아연으로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으며, 그 입경이 10 nm~900 nm인 것이 바람직하다. 금속의 크기는 작을수록 분산 안정성이 우수하다. 금속의 크기가 입경 900nm 이상이 되면 분산 안정성이 나빠져서 Roll 코팅 작업성이 나빠지는 단점이 있다.
- [70] 한편, 상기 계면활성제는 지방산 알칼리염, 지방산 암모늄염, 알킬 설페이트염, 알킬 에테르 설페이트염, 알킬 페놀에톡실레이트 나트륨염, 알킬

페놀에톡실레이트 암모늄염, 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르 및 폴리옥시에틸렌 솔비탄 지방산 에스테르로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[71] 보다 상세하게는 상기 지방산 알칼리염 및 지방산 암모늄염이 하기 식 2로 표시되는 단위구조를 포함할 수 있다. 하기에 기재된 사슬형은 직쇄형 또는 분지형일 수 있다.

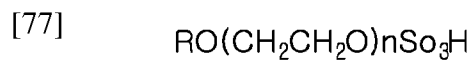
[72] [식 2]



[74] (식 2 중 R' 및 R''은 각각 독립적으로, 탄소수 5~15의 사슬형 알킬기를 의미한다.)

[75] 상기 알킬 설페이트염은 하기 식 3으로 표시되는 단위구조를 포함하는 것일 수 있다.

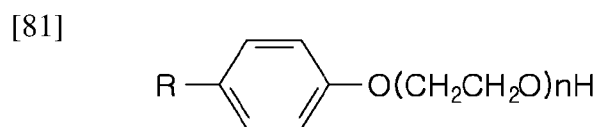
[76] [식 3]



[78] (식 3 중 R은 탄소수 1~10의 사슬형 알킬기를 의미하며, n은 1~10의 정수이다.)

[79] 상기 알킬 에테르 설페이트염은 하기 식 4로 표시되는 단위구조를 포함하는 것일 수 있다.

[80] [식 4]



[82] (식 4 중 R은 탄소수 1~10의 사슬형 알킬기를 의미하며, n은 1~10의 정수이다.)

[83] 상기 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르는 하기 식 5로 표시되는 단위구조를 포함하는 것일 수 있다.

[84] [식 5]

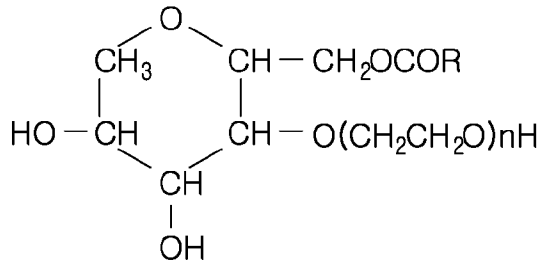


[86] (식 5 중 R은 탄소수 1~10의 사슬형 알킬기를 의미하며, n은 1~10의 정수이다.)

[87] 상기 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르는 하기 식 6으로 표시되는 단위구조를 포함하는 것일 수 있다.

[88] [식 6]

[89]



- [90] (식 6 중 R은 탄소수 1~10의 사슬형 알킬기를 의미하며, n은 1~10의 정수이다.)
- [91] 한편, 상기 화합물 외에 글리세린 지방산 에스테르와 폴리글리세린 지방산 에스테르, 글리세릴 리시놀리에이트, 글리세릴 스테아레이트, 글리세릴 로지네이트, 라네스-5, 라네스-10, 라네스-15, 라놀린, 라우트리모늄 클로라이드, 세트리모늄 브로마이드, 세트리모늄 클로라이드, 소듐 이소스테아로일 락테이트, 소르비탄 라우레이트, 소르비탄 스테아레이트 및 소르비탄 올리에이트 중에서 선택된 1종 이상이 계면활성제로 사용될 수 있다.
- [92] 상기 금속과 계면활성제로 형성된 마이셀 화합물을 고분자 수지 혹은 올리고머 화합물과 함께 고속비드밀로 분산하여 분산액 형태의 전도성 첨가제를 제조할 수 있다. 사용되는 고분자 수지는 우레탄, 에폭시, 아크릴, 에스테르 공중합 우레탄 고분자 수지 등이 사용될 수 있다. 또한 올리고머 화합물은 상기 고분자 수지의 올리고머가 사용될 수 있다.
- [93] 도 2는 본 발명의 전도성 첨가제의 제조에 사용되는 고속비드밀 및 상기고속비드밀 내부에서의 분산액 흐름을 개략적으로 나타낸 것으로, 도 2를 참조하여 설명하면, 세라믹 비드가 채워진 로터를 통해 용액이 이동하면서 금속과 비드밀의 충돌에 의해 나노입자의 파쇄 및 고분자수지의 분산이 이루어진다. 이때 로터의 회전속도가 높을수록, 고분자 용액의 투입속도가 클수록 분산효과는 증가한다. 분산효과를 극대화하기 위해 반복적으로 비드밀에 투입할 수 있고 이에 따라, 입자의 크기가 점점 작아지며 분산용액이 안정화된다.
- [94] 상술한 성분들을 제외한 나머지는 용제를 함유하는 것이 바람직하며, 상기 용제는 특별히 한정하지 아니하나, 작업성 및 환경성을 고려하여 물을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 물은 탈이온수 또는 증류수를 의미한다.
- [95] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 강판; 상기 강판의 적어도 일면에 형성된 도금층; 및 상기 도금층 상에 형성된 복합수지코팅층을 포함하고, 상기 복합수지코팅층은 복합수지 조성물 전체 중량을 기준으로, 고분자 수지 10~20중량%, 경화제 1~10중량%, 내부식 첨가제 1~10중량%, 밀착증진제 0.5~10중량%, 및 전도성 첨가제 0.5~10중량%; 를 포함하는 것인, 연료탱크용 복합수지코팅강판이 제공된다.
- [96] 상술한 바와 같이, 본 발명에 적용될 수 있는 강판은 특별하게 한정되지 않으며, 일반적으로 사용되는 냉연강판일 수 있다. 이러한 냉연강판의 내부식성을

강화하여, 연료탱크용으로 적용하기 위해 본 발명에서는 Zn-X 합금 용융도금 강판, 즉, 강판의 적어도 일면에 Zn-X 합금으로 이루어진 용융 도금층이 형성된 강판을 사용할 수 있다. 여기서, X는 Al, Mg, Ni 및 Si로 이루어진 그룹에서 선택된 2종 이상의 원소를 의미한다.

- [97] 상기 Zn-X 합금은 Zn 100중량부에 대하여 Al, Mg, Ni 및 Si로 이루어진 그룹에서 선택된 2종 이상의 원소를 1 내지 20중량부로 포함하는 것이 바람직하다. 1중량부 미만인 경우, 합금에 의한 물성 향상을 얻을 수 없고, 20중량부를 초과하는 경우 이상에서는 합금화 비율이 높아져 조업성이 나빠질 뿐만 아니라 원가 상승의 요인이 된다.
- [98] 상기 도금층의 편면 도금량은 $10\sim 60\text{g/m}^2$ 인 것이 바람직하며, 10g/m^2 미만인 경우, 장기 내부식성을 얻을 수 없고, 60g/m^2 초과인 경우 용접성이 나빠지는 문제가 있다.
- [99] 상기 도금층 상에 복합수지코팅층이 형성되며, 그 성분 및 역할에 대해서는 상기에서 설명하였으므로, 여기에서는 자세한 설명을 생략하기로 한다. 아연합금계 도금층 상에 복합수지코팅층이 형성됨으로써, 내부식성과 전도성이 향상되며 이에 따라, 강판의 가공에 따른 연신과 용접 시 발생하는 LME (Liquid Metal Embrittlement) 문제를 개선할 수 있게 된다.
- [100] 상기 복합수지코팅층의 두께는 $0.1\sim 1.5\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. $0.1\mu\text{m}$ 미만인 경우 도막 두께가 지나치게 얇아 충분한 내부식성과 내연료성을 확보하기 어렵고, $1.5\mu\text{m}$ 초과인 경우 내부식성과 내연료성은 향상되나 절연성이 커져 용접성이 저하되는 단점이 있다.
- [101] 한편, 상기 복합수지코팅층의 부착량은 $0.1\sim 2.0\text{g/m}^2$ 인 것이 바람직하다. 0.1g/m^2 미만인 경우 내식성과 내연료성 확보가 어렵게 되고, 2.0g/m^2 초과인 경우 절연성이 커져 용접성이 나빠지게 되므로 바람직하지 않다.
- [102] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 강판의 적어도 일면에 도금층을 형성하는 단계; 상기 도금층 상에 복합수지 조성물을 도포하는 단계; 및 상기 도포된 복합수지 조성물을 경화하는 단계를 포함하고, 상기 복합수지 조성물은 복합수지 조성물 전체 중량을 기준으로, 고분자 수지 10~20중량%; 경화제 1~10중량%; 내부식 첨가제 1~10중량%; 밀착증진제 0.5~10중량%; 전도성 첨가제 0.5~10중량%; 및 잔부 용제를 포함하는 것인 연료탱크용 복합수지코팅강판의 제조방법이 제공된다.
- [103] 강판을 준비하고 상기 강판상에 도금층을 형성하는 방법은 통상의 조건을 적용하는 것으로부터 수행될 수 있으므로, 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [104] 상기 도금층상에 복합수지 조성물을 도포하는 단계는 침지, 롤코팅 또는 스프레이 코팅방법 등을 이용하여 수행될 수 있으며, 도포된 복합수지 조성물을 경화하는 단계는 열풍 또는 유도가열을 이용하여 수행될 수 있다. 상기 경화시온도는 강판온도(PMT, Peak Metal Temperature) 기준으로 100 내지 180°C 의 온도범위가 바람직하며, 온도가 100°C 미만인 경우, 유기계 조성물과

무기계 첨가제의 반응이 미흡하여 내부식성과 내연료성 확보가 곤란하다. 반면 180°C 초과인 경우경화제의 가교반응이 지나치게 증가하여 도막이 단단해져, 가공성이 나빠지는 단점이 있다.

- [105] 상기 도금층과 함께 복합수지코팅층을 순차적으로 포함하는 본 발명의 복합수지코팅강판은 내식성 및 내부식성이 우수할 뿐만 아니라, 성형성이 우수하여 복잡한 형상으로의 성형이 요구되는 하이브리드 연료탱크용 소재로서 적합하게 적용하는 효과가 있다 할 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [106] 이하, 본 발명을 실시예를 들어 보다 구체적으로 설명한다. 이하의 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 이에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [107] **1. 전도성 첨가제의 제조 및 분산성 평가**
- [108] 제조예
- [109] 우레탄 고분자 수지에 금속의 종류, 입경 및 계면활성제를 하기 표 1과 같은 조건으로, 또한, 금속과 계면활성제를 3:2의 중량비로 투입하고, 각각 고속 비드밀 분산장치를 이용하여 분산액을 제조하였다.
- [110] 비교 제조예 1~6
- [111] 고속 비드밀 분산장치가 아닌 통상의 기계적 분산방식을 이용하여 분산액을 제조하였으며, 성분 및 조건은 표 1에 표시된 것과 같다.
- [112] 분산성 평가
- [113] 분산성은 다음과 같은 방법으로 평가하였다. 표 1과 같은 방법으로 제조한 분산액을 터비스캔(Turbiscan) 분광기에 넣어 투과도가 10% 이상 증가할 때 까지 걸리는 시간으로 평가하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.
- [114] 우수 [◎] 투과도 10% 증가할 때까지의 시간 2시간 이상
- [115] 보통 [○] 투과도 10% 증가할 때까지의 시간 1시간 이상 2시간 이내
- [116] 미흡 [△] 투과도 10% 증가할 때까지의 시간 0.5시간 이상 1시간 이내
- [117] 불량 [X] 투과도 10% 증가할 때까지의 시간 0.5시간 미만
- [118]

[표 1]

	계면활성제	금속	분산 방법	평균 입경 (nm)	Bead Size (mm)	속도 (rpm)	분산 시간 (hr)	분산성
제조예 1	스테아린산 나트륨, 암모늄염	Al, Cu, Ni, Zn	Bead Mil.	70	0.1	3000	5	◎
제조예 2	스테아린산 나트륨, 암모늄염	Al, Cu, Ni, Zn	Bead Mil.	70	0.5	1500	10	◎
제조예 3	스테아릴 설페이트 암모늄염	Al, Cu, Ni, Zn	Bead Mil.	70	0.1	3000	5	◎
제조예 4	스테아릴 설페이트 암모늄염	Al, Cu, Ni, Zn	Bead Mil.	70	0.5	1500	10	◎
제조예 5	알킬 에테르 설페이트염 (C1, n=3)	Al, Cu, Ni, Zn	Bead Mil.	70	0.1	3000	5	◎
제조예 6	알킬 에테르 설페이트염 (C1, n=4)	Al, Cu, Ni, Zn	Bead Mil.	70	0.5	1500	10	◎
제조예 7	알킬 페놀 에톡실레이트 나트륨염 (C1, n=3)	Al, Cu, Ni, Zn	Bead Mil.	70	0.1	3000	5	◎
제조예 8	알킬 페놀 에톡실레이트 나트륨염 (C1, n=4)	Al, Cu, Ni, Zn	Bead Mil.	70	0.5	1500	10	◎
제조예 9	폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르 (C1, n=3)	Al, Cu, Ni, Zn	Bead Mil.	70	0.1	3000	5	◎
제조예 10	폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르 (C1, n=4)	Al, Cu, Ni, Zn	Bead Mil.	70	0.5	1500	10	◎
제조예 11	폴리옥시에틸렌 솔비탄 지방산 에스테르 (C1, n=3)	Al, Cu, Ni, Zn	Bead Mil.	70	0.1	3000	5	◎
제조예 12	폴리옥시에틸렌 솔비탄 지방산 에스테르 (C1, n=4)	Al, Cu, Ni, Zn	Bead Mil.	70	0.5	1500	10	◎
제조예 13	소르비탄 라우레이트	Al, Cu, Ni, Zn	Bead Mil.	70	0.1	3000	5	◎
제조예 14	소르비탄 라우레이트	Al, Cu, Ni, Zn	Bead Mil.	70	0.5	1500	10	◎
비교 제조예1	스테아린산 나트륨 혹은 암모늄염	Al, Cu, Ni, Zn	교반	70	0.1	3000	48	X
비교 제조예2	스테아릴 설페이트 암모늄염	Al, Cu, Ni, Zn	교반	70	0.5	3000	48	X
비교 제조예3	알킬 에테르 설페이트염 (C1, n=4)	Al, Cu, Ni, Zn	교반	70	0.1	3000	48	X
비교 제조예4	알킬 페놀 에톡실레이트 나트륨염 (C1, n=4)	Al, Cu, Ni, Zn	교반	70	0.1	3000	48	X
비교 제조예5	폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르 (C1, n=4)	Al, Cu, Ni, Zn	교반	70	0.1	3000	48	X
비교 제조예6	폴리옥시에틸렌 솔비탄 지방산 에스테르 (C1, n=4)	Al, Cu, Ni, Zn	교반	70	0.1	3000	48	X

[119] 상기 표 1을 참조하면, 전도성 나노금속과 계면활성제로 이루어진 마이셀 화합물은 도 2와 같은 구조의 비드밀 분산기의 세라믹 비드가 채워진 로터를 통해 용액이 이동하면서 나노금속과 비드밀의 충돌에 의해 나노입자의 파쇄와 고분자 수지와와의 분산이 이루어짐에 따라, 효과적으로 분산액을 제조할 수가 있다. 제조예 1 내지 14에서와 같이 기존의 기계적인 교반방법에 비해 분산효율이 높아 시간을 단축할 수 있고, 나노금속이 계면활성제에 의해

효과적으로 표면이 개질되어 수용액 상에서 침전 혹은 재응집을 방지할 수 있음을 확인할 수 있다.

[120]

[121] **2. 복합수지코팅강판의 제조 및 물성 평가**

[122] 냉연강판에 용융아연합금 도금층을 형성하고 상기 도금층 상에 우레탄 고분자(분자량 30000 내지 50000, Tg 10°C) 10중량%에 내부식 첨가제로 리튬 폴리실리케이트 3중량부, 제조예 1에 따른 전도성 첨가제 2중량부, 화학식6의 구조를 갖는 밀착증진제 2중량부, 멜라민계 경화제 2중량부 및 잔부의 용제(물)을 사용하여 제조한 복합수지 조성물을 롤 코팅 방식으로 도포하였다. 이후 강판온도를 140°C에서 경화 및 건조한 다음 수냉하여 건조도막의 중량이 0.1~1.5g/m²인 복합수지 코팅강판을 제조하였으며 구체적인 조건은 하기 표 2에 나타낸 바와 같다.

[123] 또한, 하기의 조건으로 내식성, 내연료성, 심용접성 및 가공성을 평가한 후 표 3에 나타내었다.

[124] 내식성 평가

[125] 내식성 평가는 복합염수 분무법(Cyclic Corrosion Test, CCT)으로 평가하였다. 상대습도 95% 조건에서 5시간 동안 염수분무 (농도 5%, 35°C에서 1kg/cm²의 분무압 조건) 를 실시하고 상대습도 30%, 온도 70°C에서 2시간 건조한 다음, 상대습도 95%, 온도 50°C에서 3시간 동안 처리를 1cycle로 하여 50cycle 반복 실시한 다음 강판의 표면에 발생한 적녹(Red Rust)의 발생면적으로 평가하였다.

[126] ◎ : 부식면적이 0%

[127] ○ : 부식면적이 5% 이하

[128] △ : 부식면적이 5~30%

[129] × : 부식면적이 30% 이상

[130] 내연료성 평가

[131] 내연료성 평가는 디젤, 열화 디젤(H₂O 5%, 개미산 100ppm 포함) 및 바이오디젤 5% 조성(BD5)의 촉진 내연료성 시험으로 평가하였다. 평가시편은 상기와 같이 컵 가공(Blank 크기: 115×115 mm; Cup 크기, Punch 직경 50mm, Drawing 높이 30mm, Punch R = Die R = 6R) 후 Cup에 연료를 넣고 불소 O-ring과 유리판을 이용하여 덮어 고정하여 평가하였다. 상기 디젤연료 조성에서는 Cup 에 디젤연료 30ml 를 넣고, 각각 60°C에서 분당 60 사이클의 속도로 흔들면서 8주 방치 후 강판의 부식상태를 평가하였다. 그 평가기준은 다음과 같다.

[132] ◎ : 부식면적이 0%

[133] ○ : 부식면적이 5%이하

[134] △ : 부식면적이 5~30%

[135] × : 부식면적이 30%이상

[136] 심용접성 평가

[137] 심용접성은 Ironman (Inverter DC Seam 용접기) 을 이용하여 가압력 4kN,

용접속도 6mpm, 통전시간 33ms, 휴지시간 10ms 에서 스파이트(Spatter)가 없으며 일정한 강도를 유지하는 것으로 평가하였다. 평가 기준은 용접부 입계 단면조직 분석을 통해 LME (LME(Liquid Metal Embrittlement, 용융금속취화) 길이를 측정하여 평가하였다.

- [138] ◎ : 10mm 미만
- [139] ○ : 10mm 이상 20mm 미만
- [140] △ : 20mm 이상
- [141] 가공성 평가
- [142] 가공성은 박판 평면 장출시험기를 사용하여 한계 돔높이 실험 (Limiting Dome Height)으로 평가하였다. 실험조건은 펀치직경 100mm, BHF (Blank Holding Force) 20ton, 펀치속도 200mm/min으로 무윤활 상태로 실시하여 파단 시까지 성형 후 성형높이로부터 평가하였다.
- [143] ◎ : 500mm 이상
- [144] ○ : 30mm 이상 500mm 이하
- [145] △ : 300mm 이하
- [146]

[표2]

	도금층 조성	도금층 합금원소 함량				도금량 (g/m ²)	복합수지 조성물 (g/m ²)	전도성 첨가제 함량 (g/m ²)
		a	b	c	d			
실시예1	Zn-aAl-bMg	1.6	1.6	0	0	35	0.5	0.00
실시예2		1.6	1.6	0	0	35	1.0	0.00
실시예3		1.6	1.6	0	0	35	1.5	0.00
실시예4		1.6	1.6	0	0	35	0.5	0.05
실시예5		1.6	1.6	0	0	35	1.0	0.05
실시예6		1.6	1.6	0	0	35	1.0	0.10
실시예7		1.6	1.6	0	0	35	1.5	0.05
실시예8		1.6	1.6	0	0	35	1.5	0.10
실시예9		1.6	1.6	0	0	35	1.5	0.15
실시예10	Zn-aAl-bMg	2.5	3.0	0	0	35	0.5	0.00
실시예11		2.5	3.0	0	0	35	1.0	0.00
실시예12		2.5	3.0	0	0	35	1.5	0.00
실시예13		2.5	3.0	0	0	35	0.5	0.05
실시예14		2.5	3.0	0	0	35	1.0	0.05
실시예15		2.5	3.0	0	0	35	1.0	0.10
실시예16		2.5	3.0	0	0	35	1.5	0.05
실시예17		2.5	3.0	0	0	35	1.5	0.10
실시예18		2.5	3.0	0	0	35	1.5	0.15
비교예1	Zn	0	0	0	0	20	1.0	0.00
비교예2		0	0	0	0	20	1.0	0.10
비교예3	Zn-cFe	0	0	10	0	45	1.0	0.00
비교예4		0	0	10	0	45	1.0	0.10
비교예5	aAl-dSi	92	0	0	8	45	1.0	0.00
비교예6		92	0	0	8	45	1.0	0.10
비교예7	Zn-aAl-bMg	6	3	0	0	45	1.0	0.0
비교예8		6	3	0	0	45	1.0	0.1

[147]

[표3]

	가공성	가공부 내부식성	내연료성				용접성			
			디젤	열화 디젤	바이오 디젤 (BD5)	열화 바이오 디젤 (BD5)	Sea m	Spot	Arc	LME 특성
실시예1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
실시예2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
실시예3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎
실시예4	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
실시예5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
실시예6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
실시예7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
실시예8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
실시예9	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
실시예10	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
실시예11	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
실시예12	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○
실시예13	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
실시예14	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
실시예15	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
실시예16	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
실시예17	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
실시예18	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
비교예1	○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎
비교예2	○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎
비교예3	△	△	△	△	△	△	○	○	○	○
비교예4	△	△	△	△	△	△	○	○	○	○
비교예5	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎
비교예6	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎
비교예7	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	△
비교예8	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	△

[148] 표 3을 참조하면, 실시예 1 내지 18에서 Zn-aAl-bMg 용융도금강판에 코팅처리된 복합코팅강판은 복합코팅 조성물 0.5 내지 1.5g/m² 혹은 추가로 전도성 물질이 0.05 내지 0.15g/m² 코팅된 경우 가공성과 내연료성은 우수한 것으로 나타났다. 그러나 a=2.8%, b=3.0% 조성인 경우 용접 후 LME 특성에 의한 Crack이 발생되었다.

[149] 한편 비교예 1 내지 8의 Zn 전기도금강판과 Zn-Fe 합금도금 강판은 내부식성

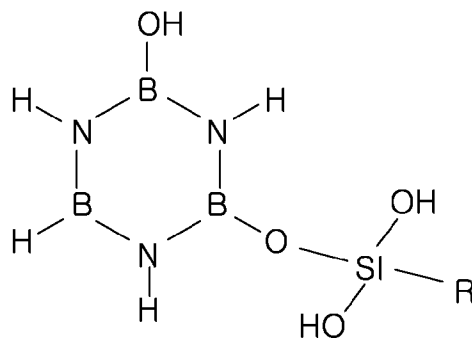
및 내연료성이 상대적으로 취약하였고, Al-Si 강판은 가공부 내부식성과 용접성이 나쁘고, Zn-aAl-bMg ($a=6.0\%$, $b=3.0\%$) 인 경우 용접부 LME 특성이 아주 나쁜 것으로 나타났다.

- [150] 이상에서 본 발명의 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 복합수지 조성물 전체 중량을 기준으로, 고분자 수지 10~20중량%; 경화제 1~10중량%; 내부식 첨가제 1~10중량%; 밀착증진제 0.5~10중량%; 전도성 첨가제 0.5~10중량%; 및
잔부 용제를 포함하는 연료탱크 강판용 복합수지 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 강판은 Zn-X 합금 용융도금 강판인 것을 특징으로 하는 연료탱크 강판용 복합수지 조성물(여기서, X는 Al, Mg, Ni 및 Si로 이루어진 그룹에서 선택된 2종 이상의 원소를 의미한다.).
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 Zn-X 합금은 Zn 100중량부에 대하여 X 원소를 1 내지 20중량부로 포함하는 것을 특징으로 하는 연료탱크 강판용 복합수지 조성물.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 밀착증진제가 하기 식 1로 표시되는 단위구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료탱크 강판용 복합수지 조성물.

[식 1]



(식 1 중 R은 비닐(vinyl),
2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸(2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl),
3-글리시독시프로필(3-glycidoxypopyl), p-스티레닐(p-styrenyl),
3-메타크릴옥시프로필(3-methacryloxypropyl),
3-아크릴옥시프로필(3-acryloxypropyl),
N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필(N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyl),
3-아미노프로필(3-aminopropyl) 및
N-페닐-3-아미노프로필(N-phenyl-3-aminopropyl) 중에서 선택된 1종 이상이다.)

- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 전도성 첨가제가 금속 0.3~7중량% 및 계면활성제 0.2~3 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료탱크 강판용 복합수지 조성물.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 금속이 은, 알루미늄, 코발트, 구리, 철, 마그네슘, 망간, 몰리브덴,

니켈, 팔라듐, 백금, 주석, 텅스텐 및 아연으로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 연료탱크 강판용 복합수지 조성물.

[청구항 7]

제5항에 있어서,

상기 금속의 평균입경이 10~900nm인 것을 특징으로 하는 연료탱크 강판용 복합수지 조성물.

[청구항 8]

제5항에 있어서,

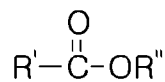
상기 계면활성제가 지방산 알칼리염, 지방산 암모늄염, 알킬 설페이트염, 알킬 에테르 설페이트염, 알킬 페놀에톡실레이트 나트륨염, 알킬 페놀에톡실레이트 암모늄염, 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르 및 폴리옥시에틸렌 솔비탄 지방산 에스테르로 이루어진 그룹에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 연료탱크 강판용 복합수지 조성물.

[청구항 9]

제8항에 있어서,

상기 지방산 알칼리염 및 지방산 암모늄염이 하기 식 2로 표시되는 단위구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료탱크 강판용 복합수지 조성물.

[식 2]



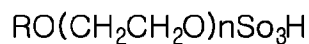
(식 2 중 R' 및 R''은 각각 독립적으로, 탄소수 5~15의 사슬형 알킬기를 의미한다.)

[청구항 10]

제8항에 있어서,

상기 알킬 설페이트염이 하기 식 3으로 표시되는 단위구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료탱크 강판용 복합수지 조성물.

[식 3]



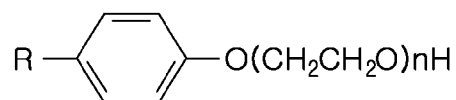
(식 3 중 R은 탄소수 1~10의 사슬형 알킬기를 의미하며, n은 1~10의 정수이다.)

[청구항 11]

제8항에 있어서,

상기 알킬 에테르 설페이트염이 하기 식 4로 표시되는 단위구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료탱크 강판용 복합수지 조성물.

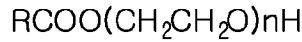
[식 4]



(식 4 중 R은 탄소수 1~10의 사슬형 알킬기를 의미하며, n은 1~10의 정수이다.)

- [청구항 12] 제8항에 있어서,
상기 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르가 하기 식 5로 표시되는
단위구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료탱크 강판용 복합수지
조성물.

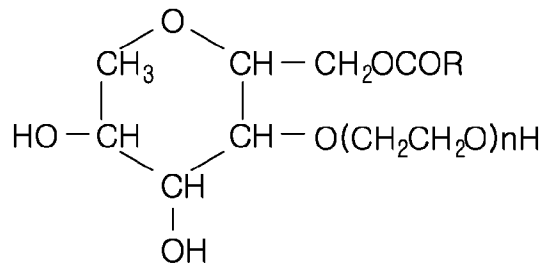
[식 5]



(식 5 중 R은 탄소수 1~10의 사슬형 알킬기를 의미하며, n은 1~10의
정수이다.)

- [청구항 13] 제8항에 있어서,
상기 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르가 하기 식 6으로 표시되는
단위구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 연료탱크 강판용 복합수지
조성물.

[식 6]



(식 6 중 R은 탄소수 1~10의 사슬형 알킬기를 의미하며, n은 1~10의
정수이다.)

- [청구항 14] 강판;
상기 강판의 적어도 일면에 형성된 도금층; 및
상기 도금층 상에 형성된 복합수지코팅층을 포함하고,
상기 복합수지코팅층은 복합수지 조성물 전체 중량을 기준으로, 고분자
수지 10~20중량%, 경화제 1~10중량%, 내부식 첨가제 1~10중량%,
밀착증진제 0.5~10중량%, 및 전도성 첨가제 0.5~10중량%; 를 포함하는
것인, 연료탱크용 복합수지코팅강판.

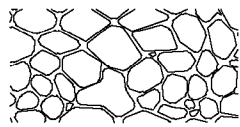
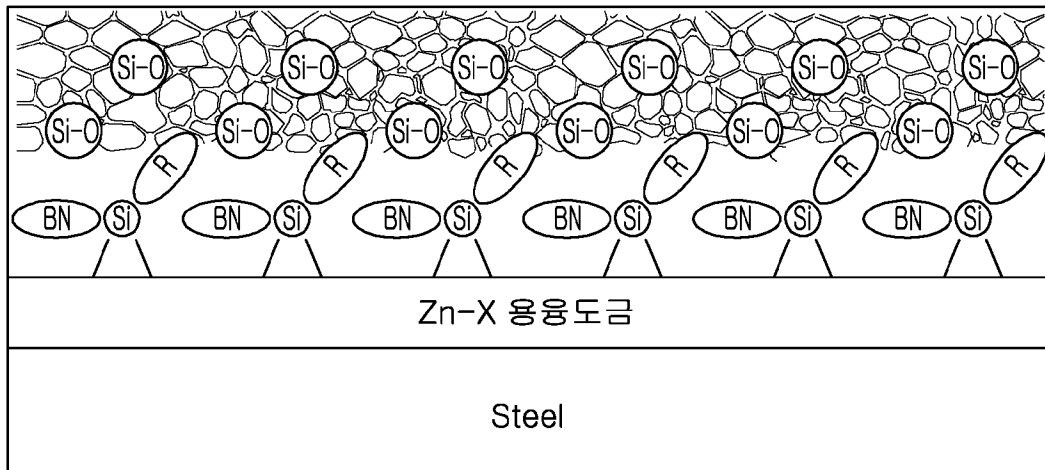
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 도금층은 Zn 100중량부에 대하여 X 원소를 1 내지 20중량부로
포함하는 것을 특징으로 하는 연료탱크용 복합수지코팅강판(여기서, X는
Al, Mg, Ni 및 Si로 이루어진 그룹에서 선택된 2종 이상의 원소를
의미한다.).

- [청구항 16] 제14항에 있어서,
상기 도금층의 편면 도금량이 10~60g/m² 인 것을 특징으로 하는
연료탱크용 복합수지코팅강판.

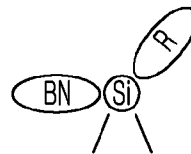
- [청구항 17] 제14항에 있어서,

- 상기 복합수지코팅층의 두께가 0.1~1.5 μ m인 것을 특징으로 하는
연료탱크용 복합수지코팅강판.
- [청구항 18] 제14항에 있어서,
상기 복합수지코팅층의 부착량이 0.1~2.0g/m²인 것을 특징으로 하는
연료탱크용 복합수지코팅강판.
- [청구항 19] 강판의 적어도 일면에 도금층을 형성하는 단계;
상기 도금층 상에 복합수지 조성물을 도포하는 단계; 및
상기 도포된 복합수지 조성물을 경화하는 단계를 포함하고,
상기 복합수지 조성물은 복합수지 조성물 전체 중량을 기준으로, 고분자
수지 10~20중량%; 경화제 1~10중량%; 내부식 첨가제 1~10중량%;
밀착증진제 0.5~10중량%; 전도성 첨가제 0.5~10중량%; 및 잔부 용제를
포함하는 것인 연료탱크용 복합수지코팅강판의 제조방법.
- [청구항 20] 제19항에 있어서,
상기 도금층은 Zn 100중량부에 대하여 X 원소를 1 내지 20중량부로
포함하는 것을 특징으로 하는 연료탱크용 복합수지코팅강판의
제조방법(여기서, X는 Al, Mg, Ni 및 Si로 이루어진 그룹에서 선택된 2종
이상의 원소를 의미한다.).
- [청구항 21] 제19항에 있어서,
상기 전도성 첨가제는 금속 0.3~7중량% 및 계면활성제 0.2~3 중량%를
포함하는 혼합물을 고속비드밀로 분산하여 제조되는 것을 특징으로 하는
복합수지코팅강판의 제조방법.
- [청구항 22] 제19항에 있어서,
상기 경화가 100 내지 180°C에서 수행되는 것을 특징으로 하는
연료탱크용 복합수지코팅강판의 제조방법.

[도1]



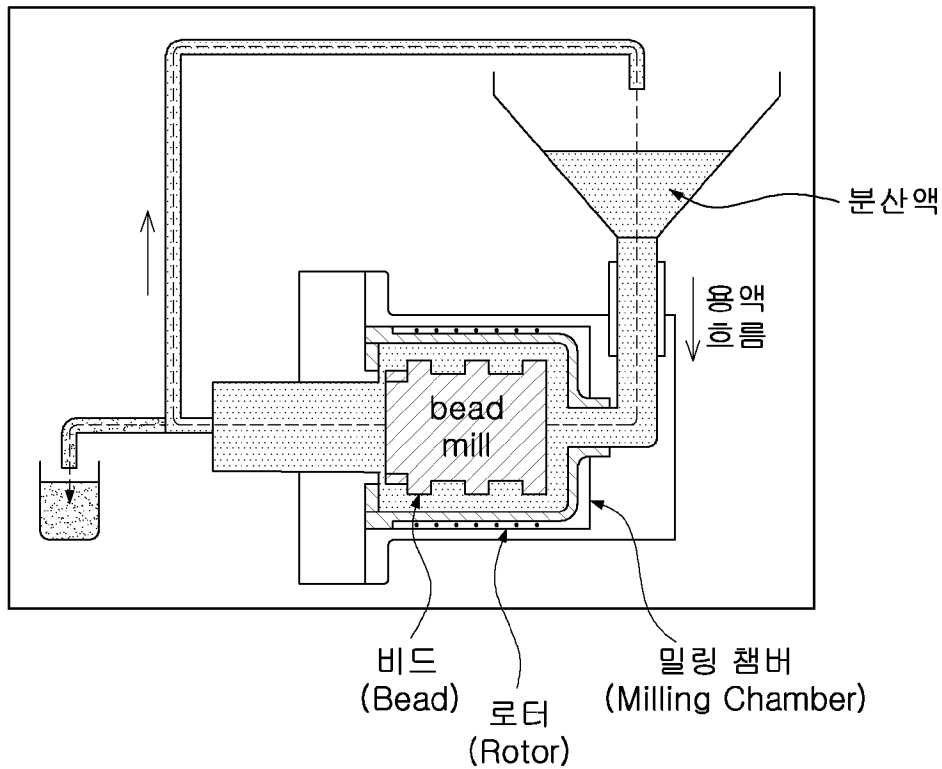
Polymer Matrix



Silica 화합물

Boron nitride 치환된 Silane 화합물

[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/012640

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 7/40(2018.01)i, C08K 5/55(2006.01)i, C08K 3/08(2006.01)i, C09D 201/00(2006.01)i, C09D 7/63(2018.01)i, C09D 7/61(2018.01)i, B05D 7/24(2006.01)i, B05D 7/14(2006.01)i, C23C 2/26(2006.01)i, C23C 2/06(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D 7/40; B05D 5/12; B32B 15/08; C08K 5/00; C08L 67/00; C09D 183/05; C09D 185/04; C23C 28/00; C23C 30/00; C08K 5/55; C08K 3/08; C09D 201/00; C09D 7/63; C09D 7/61; B05D 7/24; B05D 7/14; C23C 2/26; C23C 2/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above

Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: composite resin, polymer resin, curing agent, anti-corrosion agent, adhesion promoter, conducting filler, solvent, fuel tank, steel plate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2014-0084643 A (POSCO) 07 July 2014 See paragraphs [0018], [0019], [0028], [0032], [0034]-[0036]; claims 1-3, 12.	1-3, 14-20, 22
Y		4-13, 21
Y	JP 2005-104993 A (HITACHI CHEM. CO., LTD. et al.) 21 April 2005 See claim 1.	4
Y	KR 10-2017-0116936 A (POSCO) 20 October 2017 See paragraphs [0129]-[0172], [0223]; claim 12.	5-13, 21
Y	KR 10-2013-0039336 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORP.) 19 April 2013 See paragraph [0007]; claims 1, 7, 8.	5, 21
A	JP 2014-208906 A (KOBE STEEL LTD.) 06 November 2014 See the entire document.	1-22



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 JANUARY 2020 (10.01.2020)

Date of mailing of the international search report

13 JANUARY 2020 (13.01.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/012640

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0084643 A	07/07/2014	KR 10-1436702 B1	18/09/2014
JP 2005-104993 A	21/04/2005	JP 4502310 B2	14/07/2010
KR 10-2017-0116936 A	20/10/2017	CN 109071924 A	21/12/2018
		EP 3444303 A2	20/02/2019
		WO 2017-179913 A2	19/10/2017
		WO 2017-179913 A3	02/08/2018
KR 10-2013-0039336 A	19/04/2013	CA 2809940 A1	08/03/2012
		CA 2809940 C	08/07/2014
		CN 103180136 A	26/06/2013
		CN 103180136 B	16/07/2014
		EP 2612753 A1	10/07/2013
		EP 2612753 A4	08/10/2014
		EP 2612753 B1	18/05/2016
		JP 5021107 B2	05/09/2012
		KR 10-1334553 B1	28/11/2013
		MY 159292 A	30/12/2016
		RU 2524937 C1	10/08/2014
		TW 201221594 A	01/06/2012
		TW 1452094 B	11/09/2014
		US 2013-0161062 A1	27/06/2013
		US 9127367 B2	08/09/2015
		WO 2012-029988 A1	08/03/2012
JP 2014-208906 A	06/11/2014	None	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09D 7/40(2018.01)i, C08K 5/55(2006.01)i, C08K 3/08(2006.01)i, C09D 201/00(2006.01)i, C09D 7/63(2018.01)i, C09D 7/61(2018.01)i, B05D 7/24(2006.01)i, B05D 7/14(2006.01)i, C23C 2/26(2006.01)i, C23C 2/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09D 7/40; B05D 5/12; B32B 15/08; C08K 5/00; C08L 67/00; C09D 183/05; C09D 185/04; C23C 28/00; C23C 30/00; C08K 5/55; C08K 3/08; C09D 201/00; C09D 7/63; C09D 7/61; B05D 7/24; B05D 7/14; C23C 2/26; C23C 2/06

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 복합수지 (composite resin), 고분자 수지 (polymer resin), 경화제 (curing agent), 내 부식 첨가제 (anti-corrosion agent), 밀착 증진제 (adherence promoter), 전도성 첨가제 (conducting filler), 용제 (solvent), 연료 탱크 (fuel tank), 강판 (steel plate)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2014-0084643 A (주식회사 포스코) 2014.07.07 단락 [0018], [0019], [0028], [0032], [0034]-[0036]; 청구항 1-3, 12	1-3, 14-20, 22
Y		4-13, 21
Y	JP 2005-104993 A (HITACHI CHEM. CO., LTD. 등) 2005.04.21 청구항 1	4
Y	KR 10-2017-0116936 A (주식회사 포스코) 2017.10.20 단락 [0129]-[0172], [0223]; 청구항 12	5-13, 21
Y	KR 10-2013-0039336 A (신닛테츠스미킨 카부시키카이샤) 2013.04.19 단락 [0007]; 청구항 1, 7, 8	5, 21
A	JP 2014-208906 A (KOBELITE LTD.) 2014.11.06 전체 문헌	1-22

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

- “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
- “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
- “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가진 국제출원일 이후 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
- “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
- “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
- “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2020년 01월 10일 (10.01.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 01월 13일 (13.01.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



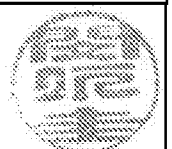
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0084643 A	2014/07/07	KR 10-1436702 B1	2014/09/18
JP 2005-104993 A	2005/04/21	JP 4502310 B2	2010/07/14
KR 10-2017-0116936 A	2017/10/20	CN 109071924 A	2018/12/21
		EP 3444303 A2	2019/02/20
		WO 2017-179913 A2	2017/10/19
		WO 2017-179913 A3	2018/08/02
KR 10-2013-0039336 A	2013/04/19	CA 2809940 A1	2012/03/08
		CA 2809940 C	2014/07/08
		CN 103180136 A	2013/06/26
		CN 103180136 B	2014/07/16
		EP 2612753 A1	2013/07/10
		EP 2612753 A4	2014/10/08
		EP 2612753 B1	2016/05/18
		JP 5021107 B2	2012/09/05
		KR 10-1334553 B1	2013/11/28
		MY 159292 A	2016/12/30
		RU 2524937 C1	2014/08/10
		TW 201221594 A	2012/06/01
		TW 1452094 B	2014/09/11
		US 2013-0161062 A1	2013/06/27
		US 9127367 B2	2015/09/08
		WO 2012-029988 A1	2012/03/08
JP 2014-208906 A	2014/11/06	없음	