

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. (11) 공개번호 10-2006-0029743  
C23F 11/08 (2006.01) (43) 공개일자 2006년04월07일

(21) 출원번호 10-2004-0078176  
(22) 출원일자 2004년10월01일

(71) 출원인 주식회사 포스코  
경북 포항시 남구 괴동동 1번지

(72) 발명자 조두환  
경북 포항시 남구 동촌동 5번지 포항제철소내  
노상걸  
경북 포항시 남구 동촌동 5번지 포항제철소내  
박노범  
경북 포항시 남구 동촌동 5번지 포항제철소내  
이수철  
경북 포항시 남구 동촌동 5번지 포항제철소내

(74) 대리인 유미특허법인

심사청구 : 있음

(54) 크롬을 포함하지 않는 방청 코팅 조성물 및 이를 코팅한아연도금 강판

요약

본 발명은 아연도금 강판에 우수한 내식성, 전기전도성 및 내화학적성을 부여할 수 있는 크롬을 포함하지 않은 환경친화적인 알카리계 수용성 방청 코팅 조성물 및 이로부터 제조된 코팅강판에 관한 것이다. 상기 방청 코팅조성물은 실란커플링제 0.5 내지 7 중량%, 금속 실리케이트, 금속 폴리실리케이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 실리케이트 화합물 0.5 내지 7 중량%, 티타네이트 화합물 0.1 내지 5 중량%, 지르코네이트 화합물 0.05 내지 3 중량% 및 에틸렌 아크릴레이트 고분자 수지 1 내지 15 중량% 및 잔부의 용매를 포함한다. 상기 코팅 조성물로 코팅한 아연도금 강판은 우수한 가공성, 내식성과 도장성, 전기전도성, 내후변성 및 내화학적성을 나타낸다.

색인어

아연도금강판, 방청 코팅, 에틸렌아크릴고분자

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

아연도금 강판의 표면 부식을 방지하기 위해 백여년 전부터 크로메이트(Chromate) 코팅 처리를 하였다. 기존의 크로메이트 방청 코팅 처리는 크게 2가지로 분류할 수 있다. 하나는 수지하지 처리로 수지층의 방식기능을 보완하고 강판에 대한 도장밀착성을 향상시키기 위한 방법으로 이에 대한 예가 대한민국 특허 출원 제1999-51479호에 기술되어 있다. 또 다른 예로는 반응형 크로메이트로서 전해형(Electrolytic reaction type)과 분무형(Spray reaction type)이 있다. 반응형 크로메이트 코팅은 코팅량이 5-80mg/[Cr] 으로 강판의 방청요구 특성에 따라 다양하게 처리하고 있는데 주로 무도장 강판의 방청성을 강화하기 위해서 처리한다.

Cr(VI)를 포함하고 있는 크로메이트는 값이 싸고 내식성이 우수하여 오랫동안 사용되어 왔으나, 오늘날 후두암 등을 일으키는 일급 발암물질로 알려져 국제적으로 환경유해 물질로 그 사용을 규제하고 있다. 유럽연합(EU)을 중심으로 한 세계 각국에서는 납(Pb), 카드뮴(Cd), 수은(Hg) 등과 함께 Cr(VI)에 대한 사용을 규제하고 있는데, 이전에는 제조 및 공정배출을 규제하였으나, 최근에는 최종제품에 대한 규제를 하고 있다. 자동차에 관한 폐차조례(ELV; End of Life Cycle)에서는 2007년 1월부터 상기 금속에 대한 전면규제를 시행할 예정이며, 전기 및 전자기기에 관한 RoHS(Restriction of Hazardous Substance) 규정에서는 2006년 7월부터 상기 환경부하 물질이 포함되어 있는 제품의 폐기를 전면 금지하는 규제를 시행할 예정이다. 따라서 현재 전세계적으로 건축, 가전 및 자동차용으로 크롬(Cr)을 사용하지 않는 부식 방지제 즉 방청제의 개발에 부심하고 있다.

크롬을 포함하지 않는 방청제의 개발은 오래 전부터 다양한 각도에서 행해져 왔다. 그 대표적인 방법으로 고분자 수지를 이용하는 방법과 크롬과 동족인 몰리브덴 음이온(Molybdate,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ) 부동태 피막, 실리카를 이용한 방법, 중인산염( $\text{MH}_2\text{PO}_4$ ) 피막을 이용한 방법, 탄닌산(Tannic acid) 등의 유기물의 피막에 대한 연구 등이 행해져 왔다. 또한 최근에는 지르코늄 및 티타늄 화합물 혹은 실란 커플링제를 이용하여 내식성을 보강하기 위한 많은 방청제가 개발되고 있다.

그러나 이들은 크로메이트 피막에 비하여 부착량이 많고, 보호막(barrier)특성과 자기수복(self-healing)성이 떨어지며, 내식성도 불충분하기 때문에 아연도금 강판의 크로메이트 대체용으로는 실용화되는데 제약요인이 되고 있다. 특히 수지를 기본으로 한 유기계 방청제는 코팅층이 부도체인 관계로 용접성 및 전기전도성이 낮아 가전 및 자동차 부품용으로 사용에 제한을 받고 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결하는 수단으로서 무기계 방청제의 개발이 요구되고 있다. 그러나 무기계 방청 코팅은 내식성이 낮고, 내화학성이 취약하므로, 이를 해결하는 수단으로서 무기계 방청성분과 잘 결합하는 고분자 수지를 적정량 첨가한 유-무기계 방청 코팅 조성물의 개발이 필요하다.

### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 가전 및 자동차용 부품에 이용되는 아연 도금강판에 우수한 내식성을 부여하면서 도장성, 전기전도성 및 내화학성이 우수한 환경친화적인 크롬을 함유하지 않은 방청 코팅 조성물을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기 방청 코팅 조성물로 코팅된 아연도금 강판을 제공하기 위한 것이다.

### 발명의 구성 및 작용

본 발명에서는 상기 목적을 달성하기 위해 실란커플링제(Silane Coupling Agent) 2 내지 5 중량%, 금속 실리케이트, 금속 폴리실리케이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 실리케이트 화합물 2 내지 5 중량%, 티타네이트 화합물 0.5 내지 3 중량%, 지르코네이트 화합물 0.1 내지 1중량%, 에틸렌 아크릴레이트 고분자 수지 3 내지 9 중량% 및 잔부의 용매를 포함하는 방청 코팅 조성물을 제공한다.

본 발명에서는 상기 방청 코팅 조성물을 아연 도금 강판에 코팅하여 제조되는 평판 및 가공부 내식성이 우수하고, 유-무기 복합 방청 코팅에 의해 전기전도성, 내후변성 및 내화학성이 우수한 강판을 제공한다.

이하 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

기존의 고분자 수지를 이용한 유기계 코팅강판의 경우 전기전도성이 작은 단점이 있고, 무기계 코팅강판의 경우 내후변성과 내화학성에 취약한 단점이 있다. 본 발명에서는 이 문제를 해결하는 방법으로 고분자 수지의 함량을 줄이면서 전기전도성이 우수한 무기계 화합물을 혼합하여 방청 코팅 조성물을 제조한다.

본 발명의 방청 코팅 조성물은 실란커플링제, 실리케이트 화합물, 티타네이트 화합물 및 지르코네이트 화합물을 포함하는 수용성 무기계 코팅제와 에틸렌 아크릴레이트 고분자 수지의 유기계 코팅제를 혼합하여 제조되는 유-무기 복합형 방청 코팅 조성물이다. 본 발명의 방청 코팅 조성물은 크롬을 포함하지 않아 환경친화적이고, 무기계 코팅제의 자기수복 방청효과와 고분자 수지의 보호막 방청기능에 의해 평판 및 가공부 내식성이 우수하고, 유-무기 복합 방청 코팅에 의해 전기전도성, 내후변성 및 내화화성이 우수한 강판을 제공할 수 있다.

본 발명에 따른 방청 코팅 조성물은 알칼리계 수용성 용액으로 아연 도금 강판에 대한 도포성이 우수하고, 상온에서 안정하여 작업성이 우수할 뿐만 아니라 제조가 용이하고 기존의 다른 크롬을 포함하지 않은 방청제보다 값싼 이점이 있다.

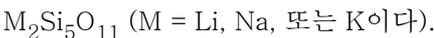
본 발명의 방청 코팅 조성물에서 상기 실란커플링제의 바람직한 예로는 감마-글리시독시프로필트리알콕시실란, 감마-아미노프로필트리알콕시실란 등이 있으며, 여기에서 알콕시는 탄소수 1 내지 7의 알콕시인 것이 바람직하다. 이들의 보다 바람직한 구체예로는 감마-글리시독시프로필트리메톡시실란( $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{CH}-(n-1,2-\text{O})\text{CH}_2$ ), 감마-글리시독시프로필트리에톡시실란( $\gamma$ -glycidoxypropyltriethoxysilane,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{CH}-(n-1,2-\text{O})\text{CH}_2$ ), 감마-아미노프로필트리메톡시실란( $\gamma$ -aminopropyltrimethoxysilane,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ ), 감마-아미노프로필트리에톡시실란( $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ ) 등이 있다. 실란커플링제는 0.5 내지 7 중량%의 양으로 사용되며, 2 내지 5 중량%로 사용되는 것이 바람직하다. 실란커플링제의 사용량이 0.5 중량% 미만이면 고품질의 코팅강판을 얻을 수 없는 문제가 있고 7 중량%를 초과하면 코팅용액 제조비가 높아 경제성이 낮은 문제가 있어 바람직하지 못하다. 상기 실란커플링제는 수용액 상태에서 알콕시 리간드가 가수 분해되어  $-\text{Si}(\text{OH})_3$  로 되어 각종 무기물을 결합시키는 역할을 할 뿐만 아니라 강판표면의 산화층과 강한 결합을 한다. 또한, 말단 에폭시기 또는 아미노기 등의 관능기는 다른 유기물과의 결합을 형성하는 역할을 한다. 따라서 실란커플링제는 각종 유기물 및 무기물과 결합을 형성하여 내식성을 증가시키는 역할을 한다.

상기 실리케이트 화합물로는 하기 화학식 1의 금속 실리케이트, 하기 화학식 2의 금속 폴리실리케이트 또는 이들의 화합물이 사용될 수 있다.

[화학식 1]



[화학식 2]

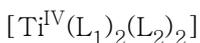


실리케이트 화합물은 강판에 코팅 시, 3차원의 망상구조(Network)을 형성하므로 그 자체만으로 내식성을 큰 화합물이다. 실리케이트 화합물은 내식성은 물론 아연도금층과의 결합력이 우수하여 도장하지용으로 많이 이용되고 있고, 도금층과 수지층을 결합시키는 가교역할을 한다.

실리케이트 화합물은 0.5 내지 7 중량%의 양으로 사용되며, 2 내지 5 중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다. 실리케이트 화합물의 사용량이 0.5 중량% 미만이면 부착량이 작아 좋은 품질의 강판을 제공할 수 없고 7 중량%를 초과하면 부착량이 너무 많아 수지층과의 결합력이 약해지는 문제가 있어 바람직하지 못하다.

상기 티타네이트 화합물로는 하기 화학식 3 내지 5의 화합물 또는 이들중 2 이상의 혼합물이 바람직하게 사용될 수 있다.

[화학식 3]



( $\text{L}_1$  = 트리에탄올아미네이트(triethanolamine)이고  $\text{L}_2$  = 이소프로폭사이드(iso-propoxide)이다.)

[화학식 4]

[Ti(L<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(L<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] (L<sub>3</sub> = 아세틸아세토네이트(acetylacetonate)이다.)

[화학식 5]

[Ti(L<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>](NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (L<sub>4</sub> = 락테이트(lactate)이다.)

티타네이트 화합물은 0.1 내지 5 중량%의 양으로 사용되며, 0.5 내지 3 중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다. 티타네이트 화합물의 사용량이 0.1 중량% 미만이면 고내식성을 얻을 수 없고 5 중량%를 초과하면 코팅조성물의 제조비용이 커져서 경제성이 적은 문제가 있어 바람직하지 못하다.

상기 지르코네이트 화합물로는 하기 화학식 6 내지 8의 화합물 또는 이들중 2 이상의 혼합물이 바람직하게 사용될 수 있다.

[화학식 6]

[Zr<sup>IV</sup>(L<sub>1</sub>)] (L<sub>1</sub> = 트리에탄올아미네이트(triethanolamine)이다.)

[화학식 7]

[Zr<sup>IV</sup>(L<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (이하, L<sub>3</sub> = acetylacetonate)

[화학식 8]

[Zr<sup>IV</sup>(L<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (이하, L<sub>4</sub> = lactate)

지르코네이트 화합물은 0.05 내지 3 중량%의 양으로 사용되며, 0.1 내지 1 중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다. 지르코네이트 화합물의 사용량이 0.05 중량% 미만이면 고내식성을 얻을 수 없고 3 중량%를 초과하면 코팅조성물의 제조비용이 커지므로 경제성이 적어 바람직하지 못하다.

상기 티타네이트 화합물 및 지르코네이트 화합물은 아주 소량을 첨가하여도 우수한 내식성을 나타내는데, 그 원리는 앞서 언급한 화합물의 보호막 효과(Barrier effect)에 이들 화합물의 자기수복효과(Self-healing effect) 때문인 것으로 생각된다. 즉 2자리 혹은 4자리 결합능력을 가진 L<sub>1</sub>, L<sub>3</sub>, L<sub>4</sub> 리간드에 의해 수용액에 안정한 구조의 킬레이트 화합물을 형성하고, 말단 리간드인 이소 프로폭시드기가 수용액에서 서서히 가수 분해되어 코팅 시 [M(L<sub>1</sub>)(OH)<sub>2</sub>] (M = Ti, Zr) 불용성 피막을 형성하는 것으로 보여진다. 코팅강판은 공기 중에서 점차 산화되어 킬레이트 고리가 끊어지면서 최종적으로 TiO<sub>2</sub> 및 ZrO<sub>2</sub>의 산화막을 형성하게 된다. 이러한 과정에 의해 도금강판의 아연층을 보호하게 되고, 우수한 내식성의 강판을 제공한다.

상기 무기계 화합물은 내식성과 전기전도성이 우수하나 내화학성에 취약한 측면이 있다. 따라서 이를 보완하기 위해 에틸렌 아크릴레이트 고분자 수지를 도입하여 보완한다. 본 발명에 이용된 에틸렌 아크릴레이트 수지는 상기 무기계 수용액과 같은 알칼리계 수지로서 서로 잘 혼합되고 용액안정성이 뛰어나다. 따라서 본 발명의 무크롬 방청용액은 장시간 보관 시에도 안정하고, 용액의 냄새가 거의 없으며, 점도가 5 내지 12cps로 조절가능하여 작업성이 우수한 장점이 있다.

상기 에틸렌 아크릴레이트 고분자 수지는 중량 평균 분자량(Mw) 10000 내지 20000인 것이 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 에틸렌 아크릴레이트 고분자 수지는 에틸렌:아크릴레이트의 몰비가 6:1 내지 3:1 이 사용가능하고 4:1 인 것이 바람직하다. 에틸렌 아크릴레이트 고분자 수지는 1 내지 15 중량%의 양으로 사용되며, 3 내지 9 중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다. 에틸렌 아크릴레이트 고분자 수지의 사용량이 1 중량% 미만이면 우수한 품질특성을 제공할 수 없는 문제가 있고 15 중량%를 초과하면 내식성 및 전도성이 작은 문제가 있어 바람직하지 못하다.

본 발명의 방청 코팅 조성물은 경화제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 경화제는 에틸렌 아크릴레이트 고분자 수지 100 중량부에 대하여 3 내지 7 중량부이고 바람직하게는 5 중량부로 사용되는 것이 바람직하다.

본 발명에서의 용매는 물이 바람직하게 사용될 수 있으며 물 100 중량부에 대하여 1 내지 15 중량부의 이소프로필알코올을 포함하는 용매가 바람직하게 사용될 수 있다.

상기 방청 코팅 조성물의 고형분의 함량은 7 내지 22 중량%이고 점도가 약 5 내지 12cps로 작업성이 우수하다.

상기 방청 코팅 조성물은 무기계 코팅용액과 고분자 용액을 각각 제조한 후 이를 혼합하여 제조하는 것이 바람직하다. 또한 용매에 각 성분을 첨가하여 제조할 수 있음은 물론이다.

상기 방청 코팅 조성물을 전기아연도금 강판(EG, Electro-Galvanized Steel Sheet), 합금화 용융아연도금 강판(GA, Galvanealed Steel Sheet), 용융 아연도금 강판(GI, Galvanized Steel Sheet)에 코팅한 후 강판도달온도(Peak Metal Temperature) 120-180 °C로 소부건조하고 수냉하여 코팅강판을 제조할 수 있다. 이때 코팅두께는 0.1-1.0  $\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 부착량은 200 - 1500  $\text{mg}/\text{m}^2$ 인 것이 바람직하다.

다음은 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

#### 실시예 1 내지 48: 방청 코팅 조성물

순수에 실란커플링제로 감마-글리시독시프로필트리메톡시실란(SinEtsu Chemical Co.) 첨가하고 인산( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )을 가하여 pH = 5로 한 다음 10시간 이상 교반하였다. 이 용액에 리튬 폴리실리케이트 화합물( $\text{Li}_2\text{Si}_5\text{O}_{11}$ ), 화학식 3의 티타네이트 화합물 및 화학식 6의 지르코네이트 화합물 첨가한 다음 1시간 이상 교반하여 용액 상태의 제1 조성물을 제조하였다.

순수에 에틸렌 아크릴레이트 수지 100 중량부와 경화제인 멜라민 수지 5 중량부를 첨가하여 고형분 함량이 13 중량%가 되도록 현탁액 상태의 제2 조성물을 제조하였다.

상기 제1 용액에 제2 용액을 첨가하여 실시예 1 내지 48의 고형분 함량이 7~23 중량%인 유-무기 복합형 방청 코팅 조성물을 제조하였다. 실시예 1 내지 48의 방청 코팅 조성물의 각 성분의 함량은 하기 표 1에 기재하였다.

[표 1]

실시예	고형분 함량 (중량%)	실란커플링제 (중량%)	실리카이트 화합물 (중량%)	티타네이트화합물 (중량%)	지르코네이트 화합물 (중량%)	에틸렌아크릴레이트수지 (중량%)		
1	7.6	2	2	0.5	0.1	3		
2	10.6					6		
3	13.6					9		
4	8.5				1	3	0.1	3
5	11.5							6
6	14.5							9
7	10.1			1	3		0.1	3
8	13.1							6
9	16.1							9
10	11			1		3	0.1	3
11	14							6
12	17							9
13	10.6		5	5	0.5		0.1	3
14	13.6							6
15	16.6							9
16	11.5				1	3	0.1	3
17	14.5							6
18	17.5							9
19	13.1			1	3		0.1	3
20	16.1							6
21	19.1							9
22	14			1		3	0.1	3
23	17							6
24	20							9
25	10.6	5	2	0.5	0.1		3	
26	13.6						6	
27	16.6			9				
28	11.5			1	3	0.1	3	
29	14.5						6	
30	17.5		9					
31	13.5		1	3		0.1	3	
32	16.5						6	
33	19.5				9			
34	14		1		3			

35	17	5	5	0.5	0.1	6		
36	20					9		
37	13.6				1	3	0.1	3
38	16.6							6
39	19.6			9				
40	14.5			1			3	0.1
41	17.5				6			
42	20.5			9				
43	16.1		1	3	0.1			3
44	19.1						6	
45	22.1				9			
46	17				1	3	0.1	3
47	20		6					
48	23		9					

실시예 49-96: 코팅강판의 제조

상기 실시예 1-48의 방청 코팅 조성물을 각각 바-코트 #-3 혹은 연속도장 시험기를 사용하여 전기아연도금 강판(EG, Electro-Galvanized Steel Sheet), 합금화 용융아연도금 강판(GA, Galvanealed Steel Sheet) 및 용융아연도금 강판(GI, Galvanized Steel Sheet)에 코팅을 실시하고(코팅두께 0.1-1.0  $\mu\text{m}$ , 코팅조성물의 화합물 부착량 200 - 1500  $\text{mg}/\text{m}^2$ ) 자동배출형 열풍 건조로에서 강판도달온도(Peak Metal Temperature) 120-180  $^{\circ}\text{C}$ 로 소부건조하고 수냉하여 코팅강판을 제조하였다.

### 비교예 1

대한민국 특허 출원 제1999-51479호에 기재된 크롬환원비( $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ )가 0.52이며, 콜로이드 실리카, 불산, 및 인산이 첨가된 주제용액에 에폭시계 실란 커플링제와 인산이 포함된 경화제를 첨가하여 제조된 도포형 크로메이트 방청 코팅 조성물을 제조하였다. 상기 방청 코팅 조성물을 실시예에서와 동일한 방법으로 전기아연도금 강판(EG, Electro-Galvanized Steel Sheet)에 코팅을 실시하고 자동배출형 열풍 건조로에서 강판도달온도(Peak Metal Temperature) 120-180  $^{\circ}\text{C}$ 로 소부건조하고 수냉하여 코팅강판을 제조하였다.

### 비교예 2 및 비교예 3

주식회사 포스코에 의해서 상품화되어 있는 반응형 크로메이트 코팅강판은 크롬(Cr) 코팅량이 20mg(전해형, EL)(비교예 2) 및 80mg(분무형, CH) (비교예 3) 강판을 사용하여 실시예와 비교 평가하였다. 비교예 2와 비교예 3은 전기아연도금 강판(EG, Electro-Galvanized Steel Sheet)에 크로메이트 코팅한 것이다.

### 성능평가

상기 실시예 및 비교예에서 사용된 강판은 각각 다음과 같다. 전기 아연도금(EG) 강판은 편면당 20-40 $\text{g}/\text{m}^2$ , 합금화 용융 아연도금(GA) 강판은 편면당 20-60 $\text{g}/\text{m}^2$ , 도금층 내 Fe함량은 9-14%, 용융 아연도금(GI) 강판의 편면당 40-90 $\text{g}/\text{m}^2$ 인 강판을 사용하였다.

내식성은 상기 발명예에서 제조한 시편을 염수분무장치(일본공업표준 시험법 JIS E2731)를 이용하여 35 $^{\circ}\text{C}$ , 5% NaCl, 분산압 1  $\text{Kg}/\text{m}^2$ 의 분사압력으로 분사한 후 5% 백청 발생까지의 소요시간으로 평가하였다. 가공부 내식성은 시편을 에릭센(Ericksen) 25mm $\Phi$ , 7mm 가공하여 상기 조건의 염수분무실험으로 평가하였다. 평점은 코팅부착량이 200~500 $\text{mg}/\text{m}^2$ 인 경우 48Hr, 500~800 $\text{mg}/\text{m}^2$ 인 경우 72Hr, 800 $\text{mg}/\text{m}^2$  이상인 경우 92Hr 이후 백청발생 여부로 평가하였다. 가공부 내식성 평가는 평판내식성의 절반일 때의 백청발생 여부로 평가하였다.

[평가기준] ◎ ; 백청발생 5% 미만, ○ ; 5~20%, △ ; 20% 이상.

도장밀착성 평가는 용제도장인 경우 아연도금 강판에 멜라민 알키드(Melamine-Alkyd) 수지를 Bar coater #3 으로 약 20 $\mu\text{m}$  두께로 코팅한 다음 강판도달온도(PMT) 160 $^{\circ}\text{C}$  에서 30초간 소부하고 수냉하여 시편을 제작하였다. 제작된 시편을 50 $^{\circ}\text{C}$  의 증류수에 넣고 240시간 동안 침지한 다음 건조시킨다. 이 시편의 도막표면에 1mm 간격으로 바둑판 형태의 눈금을 100개 만든 다음 스카치 테이프로 도막을 박리시켰을 때 테이프에 박리되어 나오는 도막의 개수로 도막의 밀착성을 평가하였다.

[평가기준] ◎ ; 박리없음, ○ ; 박리율 5% 미만, △ ; 박리율 5% 이상.

전착도장은 H 자동차사 조건으로 아연도금 강판에 20(m 내외로 전착도장을 한 다음 상기 용제도장과 같은 방법으로 바둑판 눈금으로 평가하였다.

내후변성 시험은 온도 60도, 습도 95% 조건에서 110시간 방치 후 색차변화( $\Delta E$ )를 조사하여 평가하였다.

전도성은 LORESTA GP 기기를 이용하여 코팅면의 저항 값( $\text{m}\Omega$ )을 측정하여 평가하였다.

용접성은 공기압축식 용접기(DAIHEN PRA-33A)를 사용하여 점용접(Spot Welding)을 행하였고, 가압력 250kgf, 용접 시간 13 cycles 조건으로 CF type 전극사용하여 용접 후 표면외관의 용접탄흔 유무 및 용접가능 전류범위(KA)를 측정하여 평가하였다.

내지문성은 코팅강판을 인공 지문액에 5초간 침지한 후 색차변화( $\Delta E$ )를 측정하여 평가하였다.

내용제성 평가는 가아제에 MEK(Methyly Ethyl Ketone)용제를 10회 왕복 문지른 후 코팅도막이 변색되는 색차변화( $\Delta E$ )를 측정하여 평가하였다.

상기 평가 결과를 표 2에 기재하였다.

[표 2]

실시예	강판	고형분 (중량%)	부착량 (mg/m <sup>2</sup> )	내식성		도장성		내지문성 ( $\Delta E$ )	전기 전도성 (m $\Omega$ )	내폭변성 ( $\Delta E$ )	내화학성 ( $\Delta E$ )		Spot 용접성 (KA)	색상 (백색도)
				평 판	가 공	전 착	용 제				용 제 성	알카 리성		
49	EG	7.6	200										(EG)	(EG)
50	혹은	10.6	450	◎	◎	◎	◎	<0.5	<0.1	<1.0	<0.5	<0.5	6-9.5	73-77
51		13.6	690										(GA)	(GA)
52		8.5	285										5.8-9.	71-75
53		11.5	525	◎	◎	◎	◎	<0.5	<0.1	<1.0	<0.5	<0.5	8	(GI)
54	GA	14.5	770										(GI)	73-78
55	혹은	10.1	440										6-9.3	
56		13.1	680	◎	◎	◎	◎	<0.5	<0.1	<1.0	<0.5	<0.5		
57		16.1	920											
58		11	920											
59	GI	14	760	◎	◎	◎	◎	<0.5	<0.1	<1.0	<0.5	<0.5		
60		17	1000											
61		10.6	450											
62		13.6	690	◎	◎	◎	◎	<0.5	<0.1	<1.0	<0.5	<0.5		
63		16.6	930											
64		11.5	525											
65		14.5	760	◎	◎	◎	◎	<0.5	<0.1	<1.0	<0.5	<0.5		
66		17.5	1010											
67		13.1	680											
68		16.1	920	◎	◎	◎	◎	<0.5	<0.1	<1.0	-	-		
69		19.1	1160											
70		14	760											
71		17	1000	◎	◎	◎	◎	<0.5	<0.1	<1.0	<0.5	<0.5		
72		20	1240											
73		10.6	445											
74		13.6	690	◎	◎	◎	◎	<0.5	<0.1	<1.0	<0.5	<0.5		
75		16.6	930											
76		11.5	530											
77		14.5	770	◎	◎	◎	◎	<0.5	<0.1	<1.0	<0.5	<0.5		
78		17.5	1010											
79		13.5	690											
80		16.5	930	◎	◎	◎	◎	<0.5	<0.1	<1.0	<0.5	<0.5		
81		19.5	1170											
82		14	760	◎	◎	◎	◎	<0.5	<0.1	<1.0	<0.5	<0.5		

83	17	1000											
84	20	1240											
85	13.6	690											
86	16.6	930	◎	◎	◎	◎	<0.5	<0.1	<1.0	<0.5	<0.5		
87	19.6	1170											
88	14.5	770											
89	17.5	1010	◎	◎	◎	◎	<0.5	<0.1	<1.0	<0.5	<0.5		
90	20.5	1250											
91	16.1	930											
92	19.1	1160	◎	◎	◎	◎	<0.5	<0.1	<1.0	<0.5	<0.5		
93	22.1	1410											
94	17	1000											
95	20	1250	◎	◎	◎	◎	<0.5	<0.1	<1.0	<0.5	<0.5		
96	23	1500											
비교 예1	유기퍼 복	100mg /[Cr]	96 hr	60 hr	Δ	◎	-	0.058	0.45	-	-	5.5- 9.8	-
비교 예2	EG	EL	24 hr	12 hr	Δ	◎	-	0.053	0.78	-	-	5.5- 9.8	-
비교 예3	CH	80mg/[Cr]	48 hr	30 hr	Δ	◎	-	0.065	0.54	-	-	5.5- 9.8	-

상기 표 2에서 보는 바와 같이 본 발명에 사용된 모든 아연도금 강판에 대한 평판내식성 평가에서 최소 48시간(백청 5% 발생시간) 이상을 나타내었다. 고형분의 함량 혹은 무기계 성분의 함량이 많아질수록 내식성은 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 강판과 수지와와의 밀착력이 우수하고 전기전도성, 내화학성 및 용접성이 우수하므로 자동차 및 각종 가전용의 무크롬 방청 코팅 강판을 제공한다.

### 발명의 효과

본 발명의 방청 코팅 조성물은 종래의 환경부하 물질인 크롬을 사용하지 않고, 에틸렌 이크릴 수지와 실란커플링제, 실리케이트 화합물 수용액에 티타네이트 화합물과 지르코네이트 화합물을 첨가하여 만든 유-무기 복합형 방청 코팅 조성물로 환경친화적이고 제조 및 작업성이 용이하며, 이를 코팅한 아연도금 강판(EG, GA, GI)은 내식성과 전기전도성, 도장성 및 내화학성이 우수하다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

실란커플링제(Silane Coupling Agent) 0.5 내지 7 중량%;

금속 실리케이트, 금속 폴리실리케이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 실리케이트 화합물 0.5 내지 7 중량%;

티타네이트 화합물 0.1 내지 5 중량%;

지르코네이트 화합물 0.05 내지 3중량%;

에틸렌 아크릴레이트 고분자 수지 1 내지 15 중량%; 및

잔부의 용매를 포함하는 방청 코팅 조성물.

#### 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 실란커플링제는 감마-글리시독시프로필트리알콕시실란, 감마-아미노프로필트리알콕시실란 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 방청 코팅 조성물.

### 청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 실란커플링제는 감마-글리시독시프로필트리메톡시실란( $\gamma$ -glycidoxypropyltrimethoxysilane,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{CH}-(n-1,2-\text{O})\text{CH}_2$ ), 감마-글리시독시프로필트리에톡시실란( $\gamma$ -glycidoxypropyltriethoxysilane,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_6\text{OCH}_2\text{CH}-(n-1,2-\text{O})\text{CH}_2$ ), 감마-아미노프로필트리메톡시실란( $\gamma$ -aminopropyltrimethoxysilane,  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ ), 감마-아미노프로필트리에톡시실란( $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ ), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 방청 코팅 조성물.

### 청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 실리케이트 화합물은 하기 화학식 1의 금속 실리케이트, 하기 화학식 2의 금속 폴리실리케이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방청 코팅 조성물.

[화학식 1]

$\text{MSiO}_3$  (M = Li, Na, 또는 K이다.)

[화학식 2]

$\text{M}_2\text{Si}_5\text{O}_{11}$  (M = Li, Na, 또는 K이다.)

### 청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 티타네이트 화합물로는 하기 화학식 3 내지 5의 화합물 및 이들중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방청 코팅 조성물.

[화학식 3]

$[\text{Ti}^{\text{IV}}(\text{L}_1)_2(\text{L}_2)_2]$

( $\text{L}_1$  = 트리에탄올아미네이트(triethanolamine)이고  $\text{L}_2$  = 이소프로폭사이드(iso-propoxide)이다).

[화학식 4]

$[\text{Ti}(\text{L}_3)_2(\text{L}_2)_2]$  ( $\text{L}_3$  = 아세틸아세토네이트(acetylacetonate)이다.)

[화학식 5]

$[\text{Ti}(\text{L}_4)_2(\text{OH})_2](\text{NH}_4)_2$  ( $\text{L}_4$  = 락테이트(lactate)이다.)

### 청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 지르코네이트 화합물로는 하기 화학식 6 내지 8의 화합물 및 이들중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방청 코팅 조성물.

[화학식 6]

$[Zr^{IV}(L_1)]$  ( $L_1$  = 트리에탄올아미네이트(triethanolamine)이다.)

[화학식 7]

$[Zr^{IV}(L_3)_2]$  (이하,  $L_3$  = acetylacetonate)

[화학식 8]

$[Zr^{IV}(L_4)_2]$  (이하,  $L_4$  = lactate)

### 청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 따른 방청 코팅 조성물로 코팅된 아연 도금 강판.

### 청구항 8.

제7항에 있어서, 상기 아연 도금 강판은 전기아연도금 강판(EG, Electro-Galvanized Steel Sheet), 합금화 용융아연도금 강판(GA, Galvanealed Steel Sheet), 또는 용융 아연도금 강판(GI, Galvanized Steel Sheet)인 아연 도금 강판.