

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. B05D 7/14 (2006.01) B05D 7/24 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년11월15일 10-0644927 2006년11월03일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호 (22) 출원일자 번역문 제출일자 (86) 국제출원번호 국제출원일자	10-2005-7011447 2005년06월17일 2005년06월17일 PCT/JP2003/016302 2003년12월19일	(65) 공개번호 (43) 공개일자 (87) 국제공개번호 국제공개일자	10-2005-0084423 2005년08월26일 WO 2004/056497 2004년07월08일
---	---	---	---

(30) 우선권주장 JP-P-2002-00369599 2002년12월20일 일본(JP)

(73) 특허권자 간사이 페인트 가부시키키가이샤
 일본 효고켄 아마가사키시 간자키쵸 33-1

 도요타지토샤가부시키키가이샤
 일본 아이치켄 도요타시 도요타쵸 1

(72) 발명자 오키시 도시오
 일본 아이치 470-0206 니시카모군 미요시쵸 오아자 아자부 아자히라치
 1 간사이 페인트 가부시키키가이샤 내

 다케다 히로키
 일본 아이치 470-0206 니시카모군 미요시쵸 오아자 아자부 아자히라치
 1 간사이 페인트 가부시키키가이샤 내

 가토 요시노리
 일본 아이치 470-0206 니시카모군 미요시쵸 오아자 아자부 아자히라치
 1 간사이 페인트 가부시키키가이샤 내

 나카무라 마사히로
 일본 아이치 471-8571 도요타시 도요타쵸 1도요타지토샤가부시키키가이
 샤 내

 하라다 마사요시
 일본 오사카 533-0031 오사카시 히가시요도가와쿠 니시아와지3쵸메
 15-27 구보코 페인트 가부시키키가이샤 내

 이모세 마나부
 일본 오사카 533-0031 오사카시 히가시요도가와쿠 니시아와지3쵸메
 15-27 구보코 페인트 가부시키키가이샤 내

(74) 대리인 특허법인 신성

심사관 : 김재현

(54) 알루미늄 기재의 코팅필름 형성 방법

요약

본 발명은, (1) 알루미늄 기재의 표면에, 광휘재를 함유하는 열경화성 폴리에스테르 수지 분체 광휘성 베이스 도료(a)를 코팅하여, 베이킹하는 공정; 그리고 (2) 열경화성 아크릴 수지 분체 클리어 도료(b)를 코팅하여, 베이킹한 다음, 광휘성을 가진 복층 코팅필름을 형성하는 공정을 포함하는 알루미늄 기재의 코팅필름 형성 방법을 제공하는 것이다.

색인어

광휘재, 복층 코팅필름, 알루미늄 기재

명세서

기술분야

본 발명은, 알루미늄 기재에 광휘성을 가진 복층 코팅필름을 형성하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

튜브, 타이어 등의 부착 부재인 자동차용 휠로서 스틸 휠, 알루미늄 휠 등이 사용되고 있다. 특히, 경량성, 방식성 및 디자인성 등에서 우수한 특성을 가진 알루미늄 휠이 대부분 사용되고 있다.

이 알루미늄 휠 등의 알루미늄 기재에는, 보호와 미관 때문에, 통상 예를 들면 프라이머 도료를 선택적으로 코팅한 후, 열경화성 유기용제형 착색 베이스 도료를 코팅하고, 이후 열경화성 아크릴 수지계 유기용제형 클리어 도료를 코팅하는 방법에 의해, 복층 코팅필름이 형성되었다.

이러한 복층 코팅필름 형성 공정에서, 사용된 유기용제형 도료로부터 배출되는 유기용제의 문제점은 지구환경에 악영향을 주는 것이다.

또한, 유기용제를 전혀 함유하지 않는 분체도료를 적용한 복층 코팅필름 형성 공정으로, 금속 기재 상에, 에폭시 수지계 분체도료를 코팅하고, 필요에 따라 가열한 후, 열경화성 아크릴 수지계 분체도료 등의 분체도료를 코팅하고, 가열해서 복층 코팅필름을 형성하는 방법은 이미 알려져 있다(일본국 특허공개 평11-300271호 참조). 그러나, 이 방법도 복층 코팅필름의 각 코팅필름 층간의 층간 부착성의 개선이 요구되고 있고, 또한, 광휘성을 가진 코팅필름을 수득하는 것은 아니었다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은, 알루미늄 기재 표면에, 층간 부착성, 내식성, 내후성 등이 뛰어나며, 또한, 광휘성을 가진 복층 코팅필름을 수득할 수 있고, 또한, 유기용제를 전혀 배출하지 않는 복층 코팅필름 형성 방법을 제공하는 것이다.

본 발명자는, 상기 목적을 달성하기 위해, 예의 연구를 하였다. 그 결과, 알루미늄 기재 표면에, 광휘재를 함유하는 열경화성 폴리에스테르 수지 분체 광휘성 베이스 도료(thermosetting polyester resin lustrous powder base coating composition)(a) 및 열경화성 아크릴 수지 분체 클리어 도료(thermosetting acrylic resin clear powder coating composition)(b)를, 이 순으로, 각각 코팅하여, 베이킹(baking)함으로써, 유기용제를 전혀 배출하지 않고, 층간부착성, 내식성, 내후성 등도 뛰어난 광휘성을 가진 복층 코팅필름을 수득할 수 있는 것을 발견하였다. 본 발명은, 상기 방법에 근거하여, 완성되어진 것이다.

본 발명은, 하기의 코팅필름 형성 방법을 제공한다.

1. (1) 알루미늄 기재의 표면에, 광휘재를 함유하는 열경화성 폴리에스테르 수지 분체 광휘성 베이스 도료(a)를 코팅하여, 베이킹하는 단계; 및

(2) 열경화성 아크릴 수지 분체 클리어 도료(b)를 코팅, 베이킹하여, 광휘성을 가진 복층 코팅필름을 형성하는 단계를 포함하는 알루미늄 기재의 코팅필름 형성 방법.

2. 상기 분체 광휘성 베이스 도료(a)를 함유하는 광휘재가, 수지 코팅 알루미늄 플레이크(flake), 착색 알루미늄 플레이크, 마이카, 티탄 금속 플레이크, 알루미늄 플레이크, 실리카 플레이크, 그래파이트(graphite), 스테인레스스틸 플레이크, 판상 산화철 및 운모상 산화철로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 광휘재인, 상기 1항에 기재된 코팅필름 형성 방법.

3. 상기 분체 광휘성 베이스 도료(a)가, 기본 수지로서 카르복실기 함유 폴리에스테르 수지를, 가교제로서 β -히드록시알킬아미드를 함유하는 도료인 상기 1항에 기재된 코팅필름 형성 방법.

4. 상기 폴리에스테르 수지가, 산가 10~100 KOH mg/수지1g 정도의 폴리에스테르 폴리카르복시산 수지인 상기 3항에 기재된 코팅필름 형성 방법.

5. 상기 폴리에스테르 수지가, 중량 평균 분자량 500~50,000 정도의 폴리에스테르 폴리카르복시산 수지인 상기 3항에 기재된 코팅필름 형성 방법.

6. 상기 폴리에스테르 수지가, 연화 온도 50~140°C 정도의 폴리에스테르 폴리카르복시산 수지인 상기 3항에 기재된 코팅필름 형성 방법.

7. 카르복실기 함유 폴리에스테르 수지에 대한 β -히드록시알킬아미드의 함유 비율이, 상기 폴리에스테르 수지가 가지는 카르복실기 1개당, 상기 β -히드록시알킬아미드가 가지는 수산기가 1.2~1.6개 정도의 범위가 되는 비율인 상기 3항에 기재된 코팅필름 형성 방법.

8. 상기 분체 클리어 도료(b)가, 기본 수지로서 에폭시기 함유 아크릴 수지를, 가교제로서 폴리카르복시산 및/또는 그의 무수물을 함유하는 도료인 상기 1항에 기재된 코팅필름 형성 방법.

9. 상기 에폭시기 함유 아크릴 수지의 에폭시 당량이, 200~800 정도인 상기 8항에 기재된 코팅필름 형성 방법.

10. 상기 에폭시기 함유 아크릴 수지의 중량 평균 분자량이, 1,000~10,000 정도인 상기 8항에 기재된 코팅필름 형성 방법.

11. 상기 에폭시기 함유 아크릴 수지의 연화 온도가, 50~140°C 정도인 상기 8항에 기재된 코팅필름 형성 방법.

12. 에폭시기 함유 아크릴 수지에 대한 폴리카르복시산 및/또는 그의 무수물의 함유 비율이, 상기 아크릴 수지가 가지는 에폭시기 1개당, 상기 폴리카르복시산 및/또는 그의 무수물이 가지는 카르복실기 및 그의 무수기가 0.6~0.9개 정도의 범위가 되는 비율인 상기 8항에 기재된 코팅필름 형성 방법.

본 명세서에 있어서, 「평균입경」은, 도료분말, 광휘재, 안료 등의 입도분포를 측정하고, 얻은 결과로 산출한 소입경 측으로부터의 누적 분포 값이 50%에 도달한 값인 입도(D_{50})를 의미한다. 입도분포는, 입자에 빛을 적용시킴으로써 발생하는 회절 또는 산란의 강도 패턴이, 입자의 크기에 의존하는 것에 의해 측정할 수 있다. 입도분포를 측정하기 위한 기기로서는, 일반적인 입도분포계를 사용할 수 있다. 또한, 입도분포계로서는, 시판품을 사용할 수 있고, 그 구체적인 예는, Microtrac 9220 FRA(상품명, 니키소사 제), Microtrac HRA(상품명, 니키소사제), COULTER MULTISIZER(상품명, 베크만콜터사제)등을 들 수 있다.

이하, 본 발명의 코팅필름 형성 방법에 대해서 상세하게 설명한다.

알루미늄 기재

본 발명의 코팅필름 형성 방법을 적용하는 피도물인 알루미늄 기재로서는, 구체적으로는, 승용차, 오토바이, 트럭, 웨건차 등과 같은 자동차용 튜브, 타이어 등의 부착 부재인 알루미늄 휠 등을 들 수 있다.

알루미늄 기재는, 재질로서, 보통 알루미늄을 주성분으로 한 마그네슘, 규소등을 포함하는 합금으로 되어 있다.

알루미늄 기재는, 경량성, 디자인성 등의 목적을 위해, 임의 형상으로 성형 가공한 것을 사용할 수 있다. 또한, 샷블라스트(shot blast)에 의해 요철모양으로 구조된 표면, 절삭에 의해 얻어진 평활면 등이 혼재하는 알루미늄 기재도 사용할 수 있다.

알루미늄 기재는, 본 발명의 코팅필름 형성 방법을 사용하는데 앞서, 크롬산염 또는 인산염 등을, 그 표면에 미리 화학 처리(chemical conversion)해 두는 것이 바람직하다. 또한, 필요에 따라, 프라이머 도료가 코팅되어 있어도 된다.

본 발명의 코팅필름 형성 방법에 사용되는 광휘재를 함유하는 열경화성 폴리에스테르 수지 분체 광휘성 베이스 도료(a) 및 열경화성 아크릴 수지 분체 클리어 도료(b)의 구성 성분에 대해서, 하기에 설명한다.

광휘재를 함유하는 열경화성 폴리에스테르 수지 분체 광휘성 베이스 도료(a)

상기 광휘성 베이스 도료(a)로서는, 기본 수지로서 가교성 관능기인 카르복실기를 함유한 폴리에스테르 수지를, 가교제로서 β-히드록시알킬아미드를 함유하고, 또한, 광휘재를 함유한 분체도료를 사용하는 것이 바람직하다.

상기 폴리에스테르 수지로서는, 폴리에스테르 폴리카르복시산 수지를 적합하게 사용할 수 있다.

폴리에스테르 폴리카르복시산 수지로서는, 산가가 10~100 KOH mg/수지1g 정도의 것이 바람직하고, 20~80 KOH mg/수지1g 정도의 것이 보다 바람직하다. 또한, 중량 평균 분자량은 500~50,000 정도인 것이 바람직하고, 1,000~10,000 정도가 보다 바람직하다. 또한, 연화 온도는 50~140℃ 정도인 것이 바람직하고, 60~120도℃ 정도가 보다 바람직하다.

산가가 10 KOH mg/수지1g 미만이면, 경화성이 저하하고, 내식성, 내후성 등의 성능이 나빠지며, 한편 산가가 100 KOH mg/수지1g을 상회하면, 코팅필름의 내수성, 내후성 등이 저하하므로, 어느 것이나 바람직하지 못하다. 중량 평균 분자량이 500을 하회하면, 코팅필름의 내수성, 가공성 등이 저하하고, 한편 중량 평균 분자량이 50,000을 상회하면, 코팅필름의 평활성이 저하하므로, 어느 것이나 바람직하지 못하다. 연화 온도가 50℃를 하회하면, 도료의 내블로킹(blocking resistance)성이 저하하고, 한편 연화 온도가 140℃를 상회하면, 코팅필름의 평활성이 저하하므로, 어느 것이나 바람직하지 못하다.

상기 폴리에스테르 폴리카르복시산 수지로서는, 다염기산과 다가 알코올을 상기 산가의 범위 내에서 적당하게 반응시켜 수득되는 수지를 사용할 수 있다.

상기 다염기산으로서, 예를 들면 프탈산, 무수 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 디메틸 이소프탈산, 디메틸 테레프탈산, 헥사하이드로프탈산, 헥사하이드로 무수 프탈산, 테트라하이드로프탈산, 테트라하이드로 무수 프탈산 등의 방향족 또는 지환족 디카르복시산 화합물을 사용할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 아디프산, 세바신산(sebacic acid), 말레인산, 무수 말레인산, 트리멜리트산, 무수 트리멜리트산 등 그 밖의 폴리카르복시산 화합물 등을 함께 사용할 수 있다.

다가 알코올로서는, 예를 들면 에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 프로필렌글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 부틸렌 글리콜, 네오펜틸 글리콜, 1,6-헥산디올 등의 2가 알코올을 사용할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 트리메틸올에탄(trimethylolthane), 트리메틸올프로판(trimethylolpropane), 글리세린(glycerine), 펜타에리스리톨(pentaerythritol) 등의 3가 이상의 알코올을 함께 사용할 수 있다.

카르복실기 함유 폴리에스테르 수지의 가교제인 β-히드록시알킬아미드로서는, 예를 들면 β-히드록시에틸 아디프아미드 등을 사용할 수 있다.

상기 β-히드록시에틸알킬아미드 가교제의 함유 비율은, 상기 가교제가 갖는 수산기가, 상기 폴리에스테르 수지가 갖는 카르복실기 1개당, 1.2~1.6개 정도의 범위가 되는 비율이 바람직하다. 이 범위 밖이면, 베이스 코팅층과 클리어 코팅층 사이의 층간 부착성이 불충분하게 되어, 클리어 코팅층 사이에서 박리(peeling) 현상이 생기기 때문에 바람직하지 못하다.

열경화성 폴리에스테르 수지 분체 광휘성 베이스 도료(a)는, 광휘재로서, 수지 코팅 알루미늄 플레이트, 착색 알루미늄 플레이트, 마이카, 티탄 금속 플레이트, 알루미늄 플레이트, 실리카 플레이트, 그래파이트, 스테인레스스틸 플레이트, 판상 산화철 및 운모상 산화철로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 광휘재를 함유하는 것이 바람직하다.

상기 광휘재의 평균 입경은, 보통 2~100 μ m 정도의 범위인 것이 바람직하고, 3~80 μ m 정도의 범위인 것이 보다 바람직하다.

광휘재의 함유 비율은, 보통 기본 수지와 가교제의 합계 고형분 100중량부에 대하여, 1~50중량부 정도로 하는 것이 바람직하고, 2~40중량부 정도로 하는 것이 보다 바람직하다.

또한, 상기 분체 광휘성 베이스 도료(a)는, 상기 광휘재 이외에, 필요에 따라, 공지의 각종 도료용 첨가제를 함유할 수 있다. 그러한 첨가제로서는, 예를 들면 유기 안료, 무기 안료, 탄소계 안료, 방청(rust preventive) 안료 등의 안료; 경화 촉매; 자외선 흡수제; 자외선 안정제; 산화 방지제; 표면 조정제; 거품 방지제(antiforming agent) 등을 들 수 있다.

상기 유기 안료로서는, 예를 들면 퀴나크리돈(quinacridone) 등의 퀴나크리돈계; 피그먼트 레드 등의 아조(azo)계; 프탈로시아닌 블루(phthalocyanine blue) 등의 프탈로시아닌계 등의 안료를 들 수 있다. 무기 안료로서는, 예를 들면 산화티탄, 탄산칼슘, 바리타(baryta), 클레이(clay), 탈크(talc), 실리카(silica) 등을 들 수 있다. 탄소계 안료로서는, 예를 들면 카본 블랙(carbon black) 등을 들 수 있다. 방청 안료로서는, 예를 들면 철단(colcothar), 스트론튬 크로메이트(strontium chromate), 인산 아연 등을 들 수 있다.

경화 촉매로서는, 예를 들면 디부틸틴 디아세테이트, 디부틸틴 디라우레이트, 트리에틸아민, 디에탄올아민 등을 들 수 있다. 자외선 흡수제로서는, 예를 들면 벤조페논계 화합물, 벤조트리아졸계 화합물, 살리실레이트계 화합물, 초산 아닐라이드(oxalic acid anilide)계 화합물 등을 들 수 있다. 자외선 안정제로서는, 예를 들면 차폐성 아민(hindered amine)계 화합물 등을 들 수 있다. 산화 방지제로서는, 예를 들면 페놀계 화합물, 유기 유황계 화합물, 아인산염(phosphite)계 화합물 등을 들 수 있다.

상기 분체 광휘성 베이스 도료(a)는, 공지의 방법, 예를 들면 상기 광휘재를 제외한 성분을 배합하고, 믹서에서 드라이-블랜드(dry-blend)한 후, 가열 용융 혼합하고, 냉각, 조분쇄(coarse grinding), 미분쇄, 여과에 의해 제조한 분체수지 혼합물에, 광휘재를 드라이-블랜드 또는 본딩(bonding)법에 의해 혼합하는 방법으로 제조할 수 있다. 본딩법에 의한 혼합 방법은, 광휘재를 열용착 또는 접착제에 의해, 분체수지 혼합물에 결합시켜서 혼합하는 방법이다.

상기 분체 광휘성 베이스 도료(a)의 평균 입경은, 보통, 10~80 μ m 정도의 범위인 것이 바람직하고, 15~60 μ m 정도의 범위인 것이 보다 바람직하다.

열경화성 아크릴 수지 분체 클리어 도료(b)

상기 클리어 도료(b)로서는, 기본 수지로서 가교성 관능기인 에폭시기를 가지는 아크릴 수지를, 또한, 가교제로서 폴리카르복시산 및/또는 그의 무수물을 함유하는 분체도료를 사용하는 것이 바람직하다.

에폭시기 함유 아크릴 수지로서는, 에폭시 당량 200~800 정도인 것이 바람직하고, 400~600 정도인 것이 보다 바람직하다. 또한, 중량 평균 분자량은 1,000~10,000 정도인 것이 바람직하고, 2,000~5,000 정도인 것이 보다 바람직하다. 또한, 연화 온도는 50~140 $^{\circ}$ C 정도인 것이 바람직하고, 60~100 $^{\circ}$ C 정도가 보다 바람직하다.

에폭시 당량이 200 미만이 되면, 코팅필름의 평활성, 내후성 등이 저하하고, 한편, 에폭시 당량이 800을 상회하면, 경화성이 저하하고, 충격성, 내수성, 내후성등이 나빠지므로, 어느 것이나 바람직하지 못하다. 중량 평균 분자량이 1,000을 하회하면, 코팅필름의 내수성, 내후성 등이 저하하고, 한편, 중량 평균 분자량이 10,000을 상회하면, 코팅필름의 평활성이 저하하므로, 어느 것이나 바람직하지 못하다. 연화 온도가 50 $^{\circ}$ C를 하회하면, 도료의 내블로킹성이 저하하고, 한편, 연화 온도가 140 $^{\circ}$ C를 상회하면, 코팅필름의 평활성이 저하하므로, 어느 것이나 바람직하지 못하다.

상기 아크릴 수지로서는, 글리시딜기 함유 불포화 모노머의 라디칼 호모폴리머, 글리시딜기 함유 불포화 모노머 및 그 밖의 불포화 모노머의 라디칼 공중합체등을 들 수 있다.

상기 글리시딜기 함유 불포화 모노머로서는, 예를 들면 글리시딜 아크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 메틸 글리시딜 아크릴레이트, 메틸 글리시딜 메타크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실 메틸 아크릴레이트, 3,4-에폭시시클로헥실 메틸 메타크릴레이트 등을 들 수 있다.

또한, 그 밖의 불포화 모노머로서는, 예를 들면 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 이소-부틸 아크릴레이트, 이소-부틸 메타크릴레이트, tert-부틸 아크릴레이트, tert-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 시클로헥실 아크릴레이트, 및 시클로헥실 메타크릴레이트 등의 아크릴산 또는 메타크릴산의 알킬 또는 시클로알킬 에스테르류; 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시에틸 메타크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 및 하이드록시프로필 메타크릴레이트 등의 수산기 함유 불포화 모노머류; 스티렌, 비닐톨루엔, α -메틸스티렌 등의 방향족 화합물류; 및 아크릴로 니트릴, 메타크릴로 니트릴 등의 니트릴 화합물 등을 들 수 있다.

에폭시기 함유 아크릴 수지의 가교제인 폴리카르복시산 및/또는 그의 무수물은, 1분자 중에 2개 이상의 카르복실기를 가지는 화합물 및/또는 그의 무수물이다. 폴리카르복시산 및/또는 그의 무수물로서는, 구체적으로는, 도데칸2산(dodecanedioic acid), 아디프산(adipic acid), 아젤라익산(azelaic acid), 세바신산(sebacic acid), 숙신산(succinic acid), 글루타르산(glutaric acid), 피멜린산(pimelic acid), 브라시딕산(brassicidic acid), 이타콘산(itaconic acid), 말레인산(maleic acid), 시트라콘산(citraconic acid), 아이코산2산(eicosanedioic acid) 등의 지방족산 및 이들의 무수물 등이 바람직하다. 이들은 단독 또는 2종 이상 혼합해서 사용할 수 있다.

가교제의 함유 비율은, 상기 아크릴 수지가 갖는 에폭시기 1개당, 상기 폴리카르복실산 및/또는 그의 무수물이 갖는 카르복실기와 그의 무수기의 총 수가 0.6~0.9개 정도의 범위가 되는 비율이 바람직하다. 이 범위를 벗어난다면, 하층의 광휘성 베이스 코팅층 사이의 층간 부착성이 불충분하게 되어, 광휘성 베이스 코팅층 사이에서 박리 현상이 생기기 때문에 바람직하지 못하다.

또한, 상기 분체 클리어 도료(b)는, 필요에 따라, 유기 안료, 무기 안료, 탄소계 안료 등의 안료; 경화 촉매; 자외선 흡수제; 자외선 안정제; 산화 방지제; 표면 조정제; 거품 방지제 등의 각종 첨가제를 배합할 수 있다. 안료를 배합할 경우에는, 투명성을 손상하지 않는 정도의 미량으로 하는 것이 바람직하다.

상기 분체 클리어 도료(b)에 배합해도 좋은 각종 첨가제의 구체적인 예는, 상기 분체 광휘성 베이스 도료(a)에서 예시한 것과 같다.

상기 분체 클리어 도료(b)는, 공지의 방법, 예를 들면 상기의 성분을 배합하여 믹서에서 드라이-블랜드한 후, 가열 용융 혼합하고, 냉각, 조분쇄, 미분쇄, 여과하는 방법에 의해 제조할 수 있다.

상기 분체 클리어 도료(b)의 평균 입경은, 보통, 10~80 μm 정도의 범위인 것이 바람직하고, 15~60 μm 정도의 범위인 것이 보다 바람직하다.

복층 코팅필름 형성 공정

본 발명의 코팅필름 형성 방법은, 필요에 따라 화성처리 및/또는 프라이머 코팅된 알루미늄 기재 표면에, 열경화성 폴리에스테르 수지 분체 광휘성 베이스 도료(a)를 코팅하여, 베이킹한 다음; 열경화성 아크릴 수지 분체 클리어 도료(b)를 코팅하여, 베이킹함으로써, 광휘성 베이스 코팅층 및 클리어 코팅층으로 이루어진 광휘성을 가지는 복층 코팅필름을 형성하는 것이다.

상기 광휘성 베이스 도료(a)의 코팅은, 정전 분체 코팅(electrostatic powder coating)에 의해, 적합하게 수행할 수 있다. 정전 분체 코팅은, 공지의 방법, 예를 들면 코로나 대전 분체 코팅(corona charging powder coating), 마찰 대전 분체 코팅(triboelectric powder coating) 등으로 행할 수 있다. 코팅된 베이스 도료의 베이킹은, 코팅된 열경화성 분체 도료가 경화하는 온도, 보통 140~220 $^{\circ}\text{C}$ 정도로, 10분~60분 정도이다.

수득되는 광휘성 베이스 코팅층의 필름 두께는, 베이킹한 후의 경화 코팅필름으로서, 보통 10~130 μm 정도이며, 바람직하게는 30~100 μm 정도이다. 10 μm 미만에서는 광휘성이 손상되고, 또한, 130 μm 을 상회해도 그 이상의 코팅필름 성능의 향상은 얻을 수 없다.

상기 클리어 도료(b)의 코팅은, 상기 형성된 광휘성 베이스 코팅층의 표면에, 정전 분체 코팅에 의해 적합하게 행할 수 있다. 정전 분체 코팅은, 공지의 방법, 예를 들면 코로나 대전 분체 코팅, 마찰 대전 분체 코팅 등으로 행할 수 있다. 코팅된 베이스 도료의 베이킹 온도로서는, 보통 140~220 $^{\circ}\text{C}$ 정도로, 10분~60분 정도이다.

수득되는 클리어 코팅층의 필름 두께는, 경화 코팅필름으로서, 보통 30~150 μm 정도이며, 바람직하게는 50~100 μm 정도이다. 30 μm 미만에서는 광휘성이 손상되고, 또한, 150 μm 을 상회해도 그 이상의 코팅필름 성능의 향상은 얻을 수 없다.

그래서, 알루미늄 기재표면에 광휘성 베이스 코팅층 및 클리어 코팅층으로 이루어지는 광휘성을 가지는 복층 코팅필름을, 간편한 방법에 의해 형성할 수 있다.

실시에

발명을 실시하기 위한 최선의 형태

이하, 제조예, 실시예 및 비교예를 들어, 본 발명을 한층 더 구체적으로 설명한다. 한편, 각 예의 「부」는 중량 기준이다.

제조예 1 열경화성 폴리에스테르 수지 분체 광휘성 베이스 도료의 조제

기본 수지로서 폴리에스테르 폴리카르복실산 수지(상품명: CC7642, UCB사 제, 산가: 35 KOH mg/수지1g, 중량 평균 분자량: 8,500, 연화 온도: 110 $^{\circ}\text{C}$), 가교제로서 β -히드록시에틸 아디프아미드(상품명: XL-552, EMS사 제, 수산기 당량: 84)를 표 1에 나타난 양으로 혼합하고, 믹서에서 드라이-블랜드한 후, 가열 용융 혼합하고, 냉각, 조분쇄, 미분쇄, 체(sieve) 여과하여, 분체 수지 혼합물을 수득하였다.

상기 분체 수지 혼합물에, 광휘재로서 수지-코팅 알루미늄 플레이크(상품명: PCF-7670A, 도요알루미늄(주) 제) 7부를 믹서에서 드라이-블랜드한 후, 체 여과해서 열경화성 폴리에스테르 수지 분체 광휘성 베이스 도료(1A)~(1E)를 수득하였다. 각 도료의 평균 입경은, 어느 것이나 30 μm 이었다.

표 1에, 각 광휘성 베이스 도료의 성분조성을 나타냈다.

[표 1]

분체 광휘성 베이스 도료명	1A	1B	1C	1D	1E
기본 수지(부)	94.0	93.0	92.3	94.5	92.0
가교제 (부)	6.0	7.0	7.7	5.5	8.0
기본 수지에 대한 가교제의 함유 비율	1.2	1.4	1.6	1.1	1.7
광휘재 (부)	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0

상기 표 1에 있어서, 기본 수지에 대한 가교제의 함유 비율은, 기본 수지의 카르복실기 1개 당의 가교제의 수산기의 개수를 나타냈다.

제조예 2 에폭시기 함유 아크릴 수지의 조제

교반기, 환류 냉각관, 질소 취입관 및 적하 장치를 가지는 4구 플라스크를 사용하여, 스티렌 150부, 부틸 메타크릴레이트 150부, 메틸 메타크릴레이트 350부, 글리시딜 메타크릴레이트 350부, 자일렌(xylene) 1,000부 및 아조비스이소부티로니트릴 20부를 반응시켜서, 탈용제하고, 분쇄하여, 고품의 아크릴 수지를 얻었다. 수득된 클리시딜기 함유 아크릴 수지는, 중량 평균 분자량이 5,000, 연화 온도가 65 $^{\circ}\text{C}$, 에폭시 당량이 450이었다.

제조예 3 열경화성 아크릴 수지 분체 클리어 도료의 조제

기본 수지로서 제조예 2에서 얻은 에폭시기 함유 아크릴 수지, 경화제로서 도데칸2산을, 표 2에 나타난 양으로 혼합하고, 믹서에서 드라이-블랜드한 후, 가열 용융 혼합하고, 냉각, 조분쇄, 미분쇄, 체 여과하여, 열경화성 아크릴 수지 클리어 도료(2A)~(2E)를 수득하였다. 각 도료의 평균 입경은, 어느 것이나 30 μm 이었다.

표 2에, 각 클리어 도료의 성분조성을 나타냈다.

[표 2]

분체 클리어 도료명	2A	2B	2C	2D	2E
기본 수지 (부)	85.5	82.4	79.7	87.7	78.1
가교제 (부)	14.5	17.6	20.3	12.3	21.9
기본 수지에 대한 가교제의 함유 비율	0.6	0.75	0.9	0.5	1.0

상기 표 2에 있어서, 기본 수지에 대한 가교제의 함유 비율은, 기본 수지의 에폭시기 1개 당의 가교제의 카르복실기의 개수를 나타냈다.

[실시예 1]

크롬산 크로메이트(상품명: AL-1000, 니혼 파커라이징사 제)로 화성처리를 실시한 10×70×150mm의 알루미늄 주조판(AC4C)에, 열경화성 폴리에스테르 수지 분체 광휘성 베이스 도료(1A)를, 베이킹한 후의 경화 필름 두께가 50 μ m이 되도록 코로나 대전 분체 코팅하고, 160℃로 20분간 베이킹하였다. 또한, 그 위에 열경화성 아크릴 수지 분체 클리어 도료(2A)를, 베이킹한 후의 경화 필름 두께가 80 μ m이 되도록 코로나 대전 분체 코팅한 후에, 160℃로 20분간 베이킹하여, 광휘성을 가지는 복층 코팅필름을 형성하였다.

[실시예 2~5 및 비교예 1~4]

열경화성 폴리에스테르 수지 분체 광휘성 베이스 도료와 열경화성 아크릴 수지 분체 클리어 도료의 조합을, 하기 표 3에 나타낸 조합으로 한 것 외에는, 실시 예 1과 같은 방법으로, 실시예 또는 비교예의 광휘성을 가지는 복층 코팅필름을 형성하였다.

실시예 1~5 및 비교예 1~4에서 수득한 각 코팅판에 대해서, 하기 성능 시험을 실시하였다.

(1) 코팅 표면의 평활성

코팅판 상의 코팅필름의 평활성을 육안으로 관찰하고, 평가하였다. 평가 기준에서, A: 평활성 양호한 것을, B: 평활성 약간 불량한 것을, C: 평활성 불량인 것을 각각 나타낸다.

(2) 층간 부착성

코팅판 상의 코팅필름을, 커터 나이프로 판 표면까지 당도록 크로스컷(crosscut)하여, 크기 1mm×1mm의 정사각형 그리드(grid)를 100개 만들고, 그 표면에 접착테이프를 부착한 후, 20℃에서 그 테이프를 급격하게 박리했다. 이 때 베이스 코팅층과 클리어 코팅층 사이의 박리를 조사하고, 층간 박리가 없는 잔존 크로스컷 사각형의 코팅필름 수를 세어서, 하기 기준에 의거하여 층간 부착성을 평가하였다.

A: 잔존 코팅필름수 100개로 층간 부착성이 양호,

B: 잔존 코팅필름수 99~70개로 층간 부착성이 약간 불량,

C: 잔존 코팅필름수 69개 이하로 층간 부착성이 불량.

(3) 내수성

코팅판을 40℃의 물에 240시간 담그고, 꺼낸 직후, 코팅필름의 기포(blistering), 흐림(dulling) 등의 이상을 육안으로 관찰하고, 하기 기준에 의거하여 코팅필름의 내수성을 평가하였다.

A: 코팅필름에 전혀 이상이 없고, 내수성이 양호,

B: 코팅필름에 기포, 흐림이 조금 있음, 내수성이 약간 불량,

C: 코팅필름에 기포, 흐림이 많이 있음, 내수성이 불량.

그 다음, 1시간 동안 실온에서 건조한 후, 상기 층간 부착성 시험과 같은 방법으로, 층간 부착성을 조사하였다.

(4) 내식성

코팅판 상의 코팅필름을, 커터 나이프로 판 표면까지 닿도록 크로스컷하여, 솔트(salt) 스프레이 시험(JIS K5400-9.1)을 1,000시간 동안 실시하였다. 그 다음, 수세 건조하였다. 크로스컷 부분에 점착테이프를 부착한 후, 20℃에서 그 테이프를 급격하게 박리한 후, 컷부에 생긴 코팅필름의 박리 또는 기포 한 쪽의 폭을 측정하고, 하기 기준에 의거하여 내식성을 평가하였다.

A: 상기 폭이 2mm 이내로, 내식성이 양호,

B: 상기 폭이 2mm를 초과하여, 내식성이 약간 불량,

C: 상기 폭이 10mm 이상으로, 내식성이 불량.

(5) 내후성

코팅판을, SWOM(standard weatherometer) (JIS K5400-9.8.1)로, 500시간 동안 내후 시험을 실시하였다. 그 다음, 시험 후의 코팅필름의 광택을, JIS K5600-4-7에 규정된 방법으로, 입사각과 수광각이 각각 60°일 때 반사율에 의해 측정하였다. 초기(시험전)광택에 대한 광택 유지율을 하기 식에 의해 산출하였다.

수학식 1

$$\text{광택 유지율 (\%)} = [(\text{시험후 광택}) / (\text{초기광택})] \times 100$$

그 후에 40℃의 물에 120시간 담그고, 꺼낸 직후, 코팅필름의 기포 등의 이상을 육안으로 관찰하고, 하기 기준에 의거하여 코팅필름의 내후성을 평가하였다.

A: 코팅필름에 전혀 이상이 없고, 내후성이 양호,

B: 코팅필름에 기포가 조금 있고, 내후성이 약간 불량,

C: 코팅필름에 기포가 많이 있고, 내후성이 불량.

그 다음, 1시간 동안 실온에서 건조한 후, 상기 층간 부착성 시험과 같은 방법으로, 층간 부착성을 조사하였다.

실시에 1~5 및 비교예 1~4에서 각 복층 코팅필름의 층구성(사용 도료명) 및 성능시험 결과를 표 3에 각각 나타냈다.

[표 3]

	실시에					비교예			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
베이스 코팅층	1A	1B	1C	1B	1B	1D	1E	1B	1B
클리어 코팅층	2A	2A	2A	2B	2C	2A	2A	2D	2E
코팅필름의 평활성	A	A	A	A	A	A	A	A	A
층간 부착성	A	A	A	A	A	B	B	C	C
내수성-육안 평가	A	A	A	A	A	C	C	C	C
내수성-층간 부착성	A	A	A	A	A	C	C	C	C
내식성	A	A	A	A	A	B	A	C	A

내후성-광택 유지율	98	98	98	98	98	98	98	98	98
내후성-육안 평가	A	A	A	A	A	A	A	A	A
내후성-층간 부착성	A	A	A	A	A	C	C	C	C

발명의 효과

본 발명의 코팅필름 형성 방법에 의하면, 하기와 같이 현저한 효과를 얻을 수 있다.

- (1) 알루미늄 기재 표면에, 층간 부착성, 내식성, 내후성 등에 뛰어난 광휘성을 가지는 복층 코팅필름을 간편한 공정으로 형성할 수 있다.
- (2) 분체 도료특유의 두꺼운-모양(thick-looking)의 마무리 외관을 얻을 수 있어서, 용제형 도료와는 다른 참신한 외관을 얻을 수 있다.
- (3) 복층 코팅필름 형성 공정인데 불구하고, 유기용제를 전혀 배출하지 않으므로, 무공해의 코팅필름 형성 방법이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- (1) 알루미늄 기재의 표면에, 광휘재를 함유하는 열경화성 폴리에스테르 수지 분체 광휘성 베이스 도료(a)를 코팅하여, 베이킹하는 단계;
 - (2) 열경화성 아크릴 수지 분체 클리어 도료(b)를 코팅하고, 베이킹하여, 광휘성을 가지는 복층 코팅필름을 형성하는 단계;
- 를 포함하는 알루미늄 기재의 코팅필름 형성 방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서,

분체 광휘성 베이스 도료(a)에 함유되는 광휘재가, 수지-코팅 알루미늄 플레이트, 착색 알루미늄 플레이트, 마이카, 티탄 금속 플레이트, 알루미늄 플레이트, 실리카 플레이트, 그래파이트, 스테인레스스틸 플레이트, 판상 산화철 및 운모상 산화철로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 광휘재인

코팅필름 형성 방법.

청구항 3.

제 1항에 있어서,

상기 분체 광휘성 베이스 도료(a)가, 기본 수지로서 카르복실기 함유 폴리에스테르 수지를, 가교제로서 β-히드록시알킬아미드를 함유하는 도료인

코팅필름 형성 방법.

청구항 4.

제 3항에 있어서,

상기 폴리에스테르 수지가, 산가 10~100 KOH mg/수지1g 정도의 폴리에스테르 폴리카르복시산 수지인 코팅필름 형성 방법.

청구항 5.

제 3항에 있어서,

상기 폴리에스테르 수지가, 중량 평균 분자량 500~50,000 정도의 폴리에스테르 폴리카르복시산 수지인 코팅필름 형성 방법.

청구항 6.

제 3항에 있어서,

상기 폴리에스테르 수지가, 연화 온도 50~140℃ 정도의 폴리에스테르 폴리카르복시산 수지인 코팅필름 형성 방법.

청구항 7.

제 3항에 있어서,

카르복실기 함유 폴리에스테르 수지에 대한 β -히드록시알킬아미드의 함유 비율이, 상기 폴리에스테르 수지가 갖는 카르복실기 1개당, 상기 β -히드록시알킬아미드가 갖는 수산기가 1.2~1.6개 정도의 범위가 되는 비율인 코팅필름 형성 방법.

청구항 8.

제 1항에 있어서,

상기 분체 클리어 도료(b)가, 기본 수지로서 에폭시기 함유 아크릴 수지를, 가교제로서 폴리카르복시산 및/또는 그의 무수물을 함유하는 도료인 코팅필름 형성 방법.

청구항 9.

제 8항에 있어서,

상기 에폭시기 함유 아크릴 수지의 에폭시 당량이, 200~800 정도인 코팅필름 형성 방법.

청구항 10.

제 8항에 있어서,

상기 에폭시기 함유 아크릴 수지의 중량 평균 분자량이, 1,000~10,000 정도인

코팅필름 형성 방법.

청구항 11.

제 8항에 있어서,

상기 에폭시기 함유 아크릴 수지의 연화 온도가, 50~140℃ 정도인

코팅필름 형성 방법.

청구항 12.

제 8항에 있어서,

에폭시기 함유 아크릴 수지에 대한 폴리카르복시산 및/또는 그의 무수물의 함유 비율이, 상기 아크릴 수지가 갖는 에폭시기 1개당, 상기 폴리카르복시산 및/또는 그의 무수물이 갖는 카르복실기와 그의 무수기의 총수가 0.6~0.9개 정도의 범위가 되는 비율인

코팅필름 형성 방법.