

자동차(신차)용 도료의 신기술 개발동향

대한 페인트.잉크(주)

책임 연구원 조영호

목 차

1. 서론	1
2. 도장품질 향상	2
2-1. 내산성 향상도료	2
2-2. 내scrach성 향상도료	6
3. 환경보호와 도료개발	7
3-1. VOC배출규제에 대한 대응	7
3-2. 지구온난화 대책	11
3-3. 오존층 파괴방지	13
4. 결론	13
5. 참고문헌	14

1. 서론

우리나라의 자동차 공업은 지난 10여년 동안 정부의 자동차 수출 전략화 정책과 더불어 비약적인 발전을 해왔으며, 철강, 전자, 화학, 프라스틱산업 발전의 견인차 역할을 해왔다.

우리나라 자동차용 도료의 기술은 해외기술 도입 및 합작에 의해 발전되어 왔고, 현재도 해외기술에 의존하는 경향이 높으나, 90년 대에 들어오면서 국내 도료 메이커들의 자체기술 개발 노력에 의해 상용차 및 일부 승용차용 도료를 대체해 가면서 서서히 기술 자립의 의지를 높혀 가고 있다.

자동차용 도료의 도장품질은 방청성, 내chipping성, 외관, 장기 내구성등 최근 십여년동안 크게 발전되고 있다. 그러나 자동차용 도료의 주변 환경 변화에 의해 여러가지 기술 개발이 진행되어 도료관련 원료 및 도장 방법 등이 빠른 속도로 변화하고 있다.

자동차용 도료의 요구로서는 첫째로 도장 품질의 향상, 둘째로 지구 환경 보호, 셋째로 생산성 향상 및 도장 cost 절감 등이 열거되고 있다. 이들 요구는 서로 밀접하게 관련되어 있어 단독 또는 복합적으로 기술개발이 진행되고 있다.

첫째 요구는 도장 품질의 향상이다. 자동차의 고급화, 개성화에 수반하여 자동차 구입자의 도장 외관에 대한 기대도 높아지고 있다. 지금까지 벤쯔 등 미국 및 유럽의 고급 승용차의 도장 외관을 목표로 외관 향상 노력이 시도되고 있으며, 외관 품질 향상을 위해 색상, 색채 관련 연구도 다양 할 뿐만 아니라, 도막 평활성 향상을 위해 PGD(Potable Gloss Distictiveness) (최고치:1.0)와 Tension Value(최고치:20)로 본 수치로 관리하고 있다. 또 북미 등에서 동절기 제설염(예:염화칼슘)에 의한 녹발생 문제에 대응하기 위해 방청성, 내chipping성의 향상이 도모되고 있다. 특히 최근에는 산성비 등의 환경 오염물질에 대한 저항성이나, 진한색에 있어서, 세차시의 내스크래치성 등의 요구가 다양화되고 있다.

들재 요구는 지구 환경보호이다. 환경 오염이 지구 전체 규모로 급속히 진행하고 있고 특히 대기오염을 방지하기 위한 휘발성 유기용제(Volatile Organic Compound)의 배출 억제, 지구 온난화대책, 오존층 파괴를 방지하기 위한 대책등 환경 보호를 목적으로 한 환경 파괴 방지를 위한 도료의 개발이 요구되고 있다.

셋째는 생산성 향상 및 도장 cost 절감이다. 우리나라의 자동차 생산 대수가 1992년 목표 약 200만대 (승용차:145만대, 상용차:58만대)로 급격히 증가하고, 국민차 중심의 저가격 승용차의 개발과 국내 저배기량의 중급 자동차 시장을 겨냥한 자동차 회사간 경쟁과 국가간 자동차 수출 시장에서의 경쟁이 치열해 짐에 따라 생산성 향상 및 도장 cost 절감을 목표로 각 자동차 제조회사들은 도장 cost 절감에 의한 총도장 경비절감에 총력을 기울이고 있다.¹⁾²⁾

이상과 같은 배경으로 부터 자동차용 도료의 기술동향과 금후의 과제에 대해서 특히 도장품질의 향상과 지구환경보호를 중심으로 기술한다.

2. 도장품질 향상

2-1. 내산성 향상도료³⁾⁴⁾

산성비는 화석연료의 연소에 의해 발생하는 NO_x, SO_x가 산화해서 질산이나 황산으로 되어 pH 5.6 이하의 산성을 나타내는 비를 말한다. 산성비에 의한 피해에 대해서는 북유럽, 미국 북동부를 중심으로 삼림의 고사나 호수에서 어류의 폐죽음 등 자연환경파괴가 보고되고 있고, 미국 동부지역에서는 멜라민수지 경화계 자동차 상도 도막에서도 미세한 얼룩, 반점, 변색등의 피해 사례가 나타나고 있으며, 우리나라에서도 최근 대기공해가 심해지면서 이러한 현상이 발생되기 시작하고 있다. 특히 이 피해가 진한색 계통에서, 하절기에 집중적으로 발생하고 있기 때문에 도막의 표면온도와 산성비와의 상호 연관된 효과가 원인이라고 생각된다. 그림 1에 여름철(8월) 자동차 BODY 색상별 표면온도의 변화를 나타냈다. 이같은 산성비에 의한 멜라민수지 경화도막의 열화기구는 그림 2와 같이 추정되며, 멜라민수지 경화도막의 가수분해반응은 표 1의 7가지의 반응으로 설명될 수 있고, 이 가수분해반

응의 온도영향은 40°C에서 부터 10°C 상승하면 3배, 20°C 상승하면 10배 정도로 촉진되기 때문에 우리나라 도료 제조회사에서는 40°C 및 60°C에서 촉진 실험에 의해 내산성비성 도료를 시험하고 있고, 향후 70°C에서도 견딜 수 있는 자동차 도료의 도막 연구가 진행되고 있다.

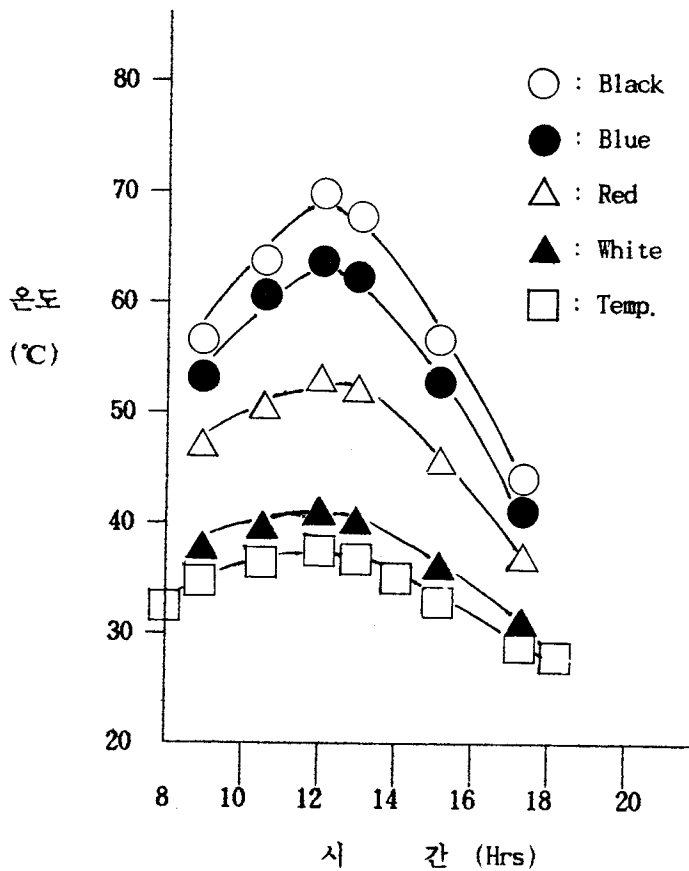


그림 1. 색상별 자동차 body(hood부)온도(1990년 8월 기준)

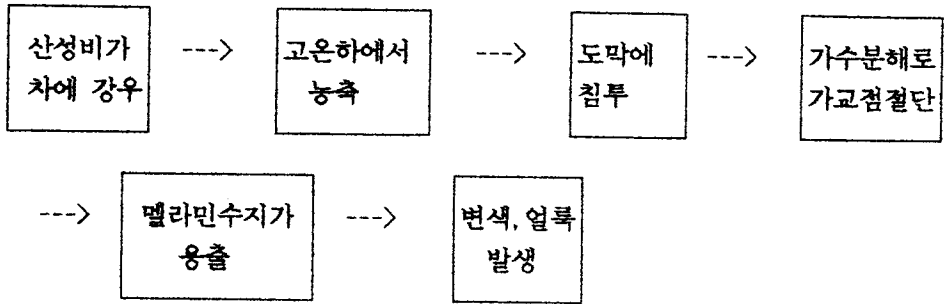
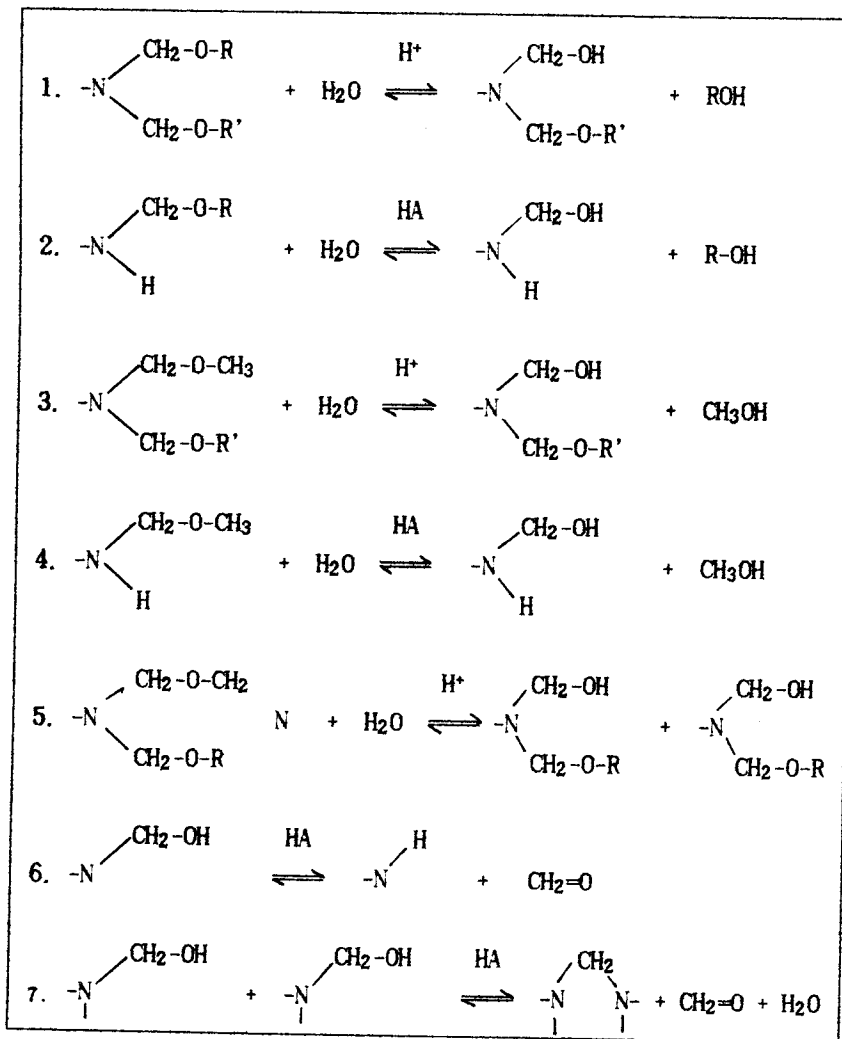


그림 2. 산성비에 의한 도막의 열화기구

표 1. 멜라민수지의 경화도막 가수분해반응



도막의 내산성 향상에는 도막 물성으로 부터의 연구와 화학구조면으로 부터의 멜라민 수지 경화도막의 가수분해반응 연구가 있다. 도막 물성면으로 부터의 연구로서는 주로 산화물질의 침투를 억제하는 방법이다. 산의 침투성에 영향을 주는 도막의 특성으로서는⁵⁾⁶⁾

- (1)극성, 친수성 (2)중합도 (3)가교밀도 (4)결정성, 分岐
(5)유리전이온도 (6)방향족환의 농도 등을 들 수 있다.

내산성 향상을 위해 멜라민 경화에 의한 도막으로도 어느 정도는 개량이 가능하나 한계가 있다.⁷⁾ 화학구조면으로 부터의 연구로서는 가수분해를 받기 쉬운 멜라민수지를 얼마만큼 줄이느냐 이다. 멜라민수지를 줄이는 방법의 하나로서 멜라민수지 보조가교방식을 들 수 있다. 멜라민수지를 줄이므로써 가교밀도의 감소를 보충하기 위해 멜라민 경화반응 이외의 경화반응을 도입한 1액형의 도료계이다. 멜라민수지와 병용해서 이용가능한 반응으로서는 그림 3과 같은 반응이 있다.

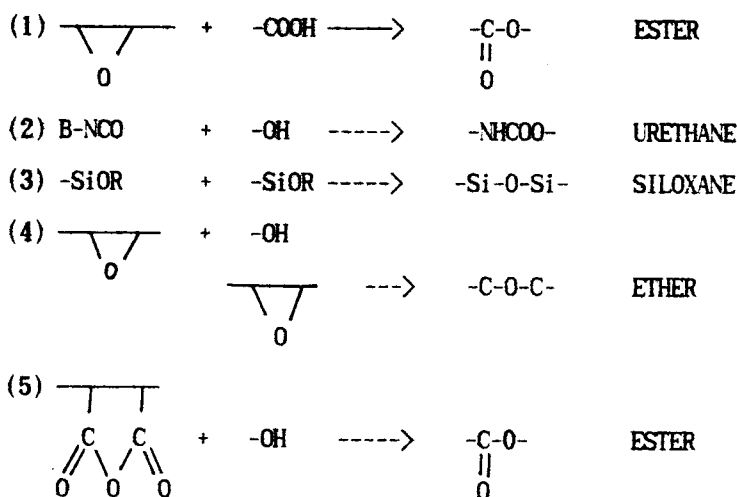


그림 3. 보조가교로서 이용할 수 있는 가교반응

내산성 향상 수법의 하나로서 종래부터 알려지고 있는 polyisocyanate를 경화제로 하는 우레탄 도료가 유럽을 중심으로 사용되고 있으나, 우레탄 도료는 경화제로서 사용하고 있는 polyisocyanate의 독성과 2액형이기 때문에 취급에 어려운 문제가 있어 일본에서는 일부 자동차 라인에서만 사용되고 있으며, 우리나라의 경우는 1액형화를 고집하고 있다. 내산성 향상 도료로서 도료maker는 비멜라민, 비

polyisocyanate경화계 도료개발을 하고 있으나, 이들 도료는 현행 도료와 같은 성능을 갖는 것은 물론, 한국및 일본등에서 고집하고 있는 1액형화를 만족시키기 위해서는 아직도 문제가 있으나, 3 - 5년후에는 시장에 전개될 것으로 예측된다. 8)9)10)

2-2. 내scratch성 향상도료

자동차도막에 있어서 scratch는 주로 자동세차기에 의한 것이 많고, 도막에 붙은 먼지, 모래 등이 자동세차기로 세차 할 때에 세차brush 끝에 걸리는 회전력에 의한 힘이 도막표면에 상처를 주어 도막표면이 파괴되어 생기는 미세한 선모양의 상처로 광택 저하나 퇴색한 것같이 보이는 현상이다. 최근 자동차 색상의 경향이 백색으로부터 scratch를 받기 쉬운 농색계가 증가한 것, 자동세차기의 보급과 세차회수가 증가한 것 등에 의해 내scratch성이 중요한 과제로 되고 있다. 도막에 상처를 잘 받지 않게 하기 위해서는 도막의 유리전이온도를 낮추고, 가교밀도를 높힘으로써 고탄성도막으로 하는 것이 효과가 있다고 본다. 6)

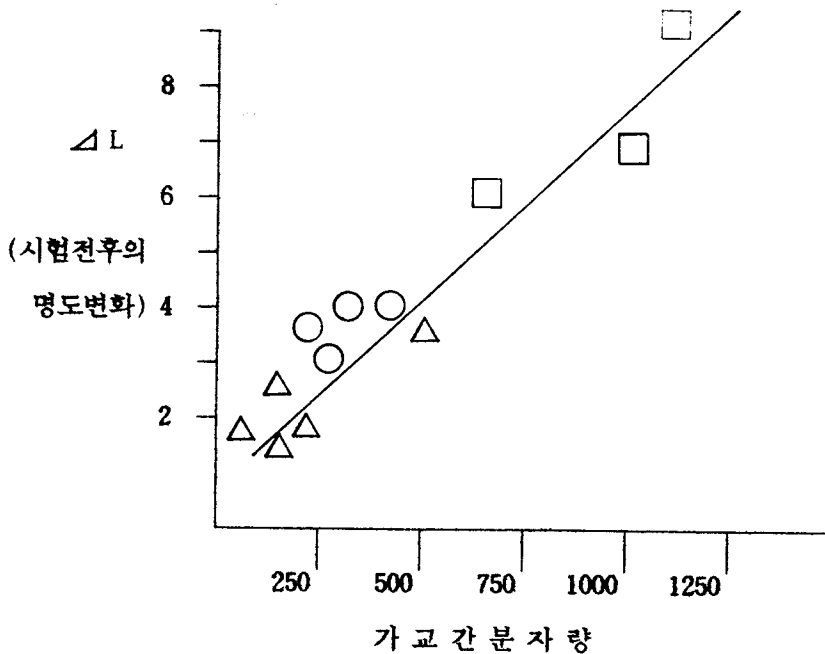


그림 4. 내scratch성과 가교간 분자량의 관계

그림 4에 내scratch성과 가교간 분자량의 관계를 나타냈다. 가교간 분자량이 작을 수록 즉 가교밀도가 높은 도막일 수록 상처받기가 어렵다는 것을 나타내고 있다. 그러나 자동차용 도료에 필요한 수많은 성능을 유지하면서 상처에 대한 저항력을 높히는 것은 쉽지 않고, 상처받기 어렵다고 해도 전혀 상처를 받지 않는 것은 아니기 때문에 일부의 차종에 내scratch성 향상 도료가 채용되고 있으나, 이 도료의 동향에 대해서는 금후의 시장에서의 평가가 주목된다.

3. 환경보호와 도료개발

도료, 도장에 관계되는 주요한 지구 환경문제로서는 (1)휘발성 유기화합물(VOC)의 배출 규제에 대한 대응 (2)지구 온난화 대책 (3)오존층의 파괴 방지가 열거된다. 11)

3-1. VOC 배출규제에 대한 대응

도료, 도장공업과 환경오염과의 관계중에서 가장 문제가 되는 것이 VOC 삭감이다. 11) 전체 생되는 VOC 중에서도 광화학 smog 원인물질의 하나가 되는 탄화수소계 용제의 약 20 %정도가 도료로 부터 배출되고 있다. 미국에 있어서 도료로 부터의 유기용제배출규제는 1966년에 Rule 66이라고 하는 탄화수소계 용제를 중심으로 한 광화학 smog 원인물질의 규제로 시작했으나, 1969년의 대기정화법(CAA: Clean Air Act)의 제정에 의해 VOC의 총량규제로 규제내용이 강화되었다. 그후 EPA(미환경보호청)는 VOC의 기준으로서 도료의 발생원을 세분하여 기존공장에는 RACT(이용가능 제어기술), 신설공장에는 NSPS(신규발생원기준)가 제정되었다(표 2).

표 2. VOC 배출기준예(자동차조립공장의 도장작업)

공 정	RACT(1977년)*	NSPS(1981년) ^b
하 도	1.9	0.16
중 도	2.8	1.40
상 도	2.8	1.47
최종보수	4.8	-

*RACT 단위 : lb/gal

^bNSPS 단위 : 1/Kg(도착고형분 11당 용제 배출 Kg)

한편 구주에서는 독일의 TA-Luft(대기정화법)가 VOC 규제의 선구로서 1974년에 규정되었다. 현재의 연속된 자동차도장라인에서의 guide line은 solid color도장차 $60\text{g}/\text{m}^2$, metallic 도장차$120\text{g}/\text{m}^2$ (전착도장된 표면적 1m^2 를 도장하는 데 전공정에서 배출되는 용제량)이고, 이 guide line은 장차 $35 - 45\text{g}/\text{m}^2$ 으로 더욱 규제가 강화될 것으로 추정된다.

이들 엄격한 VOC 배출규제에 대응하는 도료적 대책으로서

(1) High solid화, (2) 수성화, (3) 분체화 등을 생각할 수 있다.

(1) High solid화

high solid도료는 형태적으로는 현행의 용제형도료와 같기 때문에 기존의 제조, 도장설비를 그대로 사용할 수 있는 이점이 있다. high solid화의 수법으로서는 수지개량(저분자량화, 저극성화, 입자화), 경화제(저핵체완전알킬화멜라민수지, 멜라민수지중량), 반응성희석제의 첨가 등을 생각할 수 있다. 수지의 저분자량화는 도막물성의 저하를 가져오기 때문에 최근 분자량분포를 좁게하는 중합기술의 진보에 의해 개량되고 있으나, 저분자량화에는 한계가 있다. 저극성화는 단순히 관능기모노머량을 줄이는 것이 간단하나, 반응가교점이 감소해서 도막성능이 저하하는 경향

이 있다. 최근 수지중의 관능기를 저분자 화합물로 block하므로써 극성을 낮추어 저점도화하여 가열건조시에 block제가 해리하여 원래의 관능기를 재생시키는 기술이 개발되고 있다.

미국에 있어서 VOC규제가 강화되는 중에 저핵체멜라민수지, 반응성회석제, 산경화 촉매, NAD와 같은 입자성분에 의한 새로운 점성제어기술을 사용한 high solid 도료가 1980년대중반 무렵에 개발되었다. 1990년초까지 대부분의 미국도장라인에서 이 type의 high solid 도료가 사용되었다. 그러나 현재 사용중인 high solid 도료는 멜라민수지를 다량 사용하고 있기 때문에 내산성에 약점이 있고 도막성능상 한계가 있다. 금후 더욱 강화되는 구미의 VOC 배출규제를 high solid화로 대응하는 것은 용이하지만은 않다.

(2) 수성화 12)13)

자동차도장공장으로 부터 배출되는 유기용제의 도료별 배출비율을 표 3에 나타낸다. 배출비율이 가장 많은 것이 metallic base coat이다. high solid화에서는 외관성이나 도장작업성이 저하하기 때문에 고형분은 50 % 정도가 상한으로 되어 있어 구미의 엄격한 VOC규제대책으로서는 수성 base coat가 가장 적합하다고 생각된다.

표 3. 차량도장공장의 hydrocarbon 배출비율

도료별	배출비율
base coat	32 %
세정 thinner	22 %
왁스류	15 %
중도	13 %
clear	11 %
하도(방청)	4 %
ED	3 %
계	100 %

수성 base coat는 구미에서는 1980년대 후반부터 양산도장이 시작되어 현재 빠른 속도로 전환되고 있다(표 4). 독일에서는 1995년까지 metallic 도장의 80%가 수성화 될 것으로 추정하고 있다(그림 5). 일본에 있어서는 수성화로의 진행은 약간 늦은 감이 있으나 일본 혼다기연에서 이미 실용화 되었으며, 日産 자동차에서도 채용 예정이며, 우리나라의 경우 수용성 도료는 주로 방청 하도용에 채택 사용중에 있다.

한편 PP bumper는 부착성부여를 위해서 변성 polyolefin수지를 주체수지로 한 도장 고형분이 20%이하의 전용 primer를 사용하고 있다. 이 PP 전용 primer의 도장공정에서의 VOC 삭감을 위해서도 수성화 검토가 진행되고 있다.

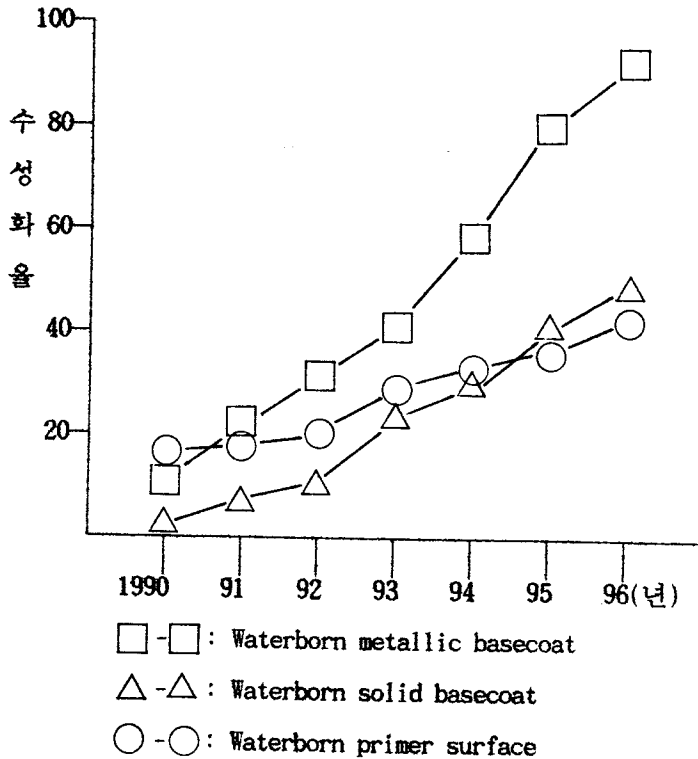


그림 5. 독일에 있어서는 자동차 도료의 수성화 예측

표 4. 수성 base coat 채용 생산라인

CAR MAKER	공장명	개시년	도료공급 MAKER
GM	OSHAWA	1986	ICI
"	ST. THERES	1990	BASF
"	WENTZVILL	1990	BASF
"	SATAN	1990	BASF
GM	LANSING	1990	PPG
"	BOWRIG. G	1991	DUPONT
HONDA	EAST. LIVERTY	1989	DUPONT
"	TOCHIGI	1990	KANSAI
"	SAYAMA-1	1991	KANSAI
OPEL	BOCHUM	1987	IDAC
			BASF
			HERBERT
VOLVO	TORSLAND	1991	ICI
VW	EMDEN		BASF
			IDAC
			HERBERT
"	HANNOVER	1990	HERBERT
"	WOLFSBERG	1991	HERBERT
MERCEDES	BREMEN	1988	BASF
			HERBERT
FORD	COLOGEN	1989	ICI

(1991년 8월 현재)

(3) 분체화

분체도료는 용제를 전혀 사용하지 않기 때문에 VOC규제면에서만 생각한다면 종래형 --> HIGH SOLID화 --> 수성화 --> 분체화로 진행된다고 예상할 수 있으나 자동차 도료에 있어서는 꼭 그런 것만은 아니다. 자동차 도장에 있어서 분체도장은 하도, 중도, 상도에 극히 일부가 1975년 부터 1988년에 걸쳐 사용되었으나 현재는 사용하고 있지 않다. 그 이유로서는 평활성이 종래품에 비해 열등한 점, 조색이 어려운 점, 도장라인에서의 색고체작업, 도료관리가 어려운 점 등을 들 수 있다. 장래 VOC 규제가 강화되면 수성 base coat/분체 clear coat가 대폭적으로 보급될 것이라는 예측도 있다.

3-2. 지구온난화대책

석유, 석탄 등 화석연료의 연소에 의한 이산화탄소의 발생이 지구온난화의 원인이 되고 있다. 지구온난화와 자동차 도료와의 관계에 대해서는 (1) CAFE 대책, (2) 도막형성 ENERGY 소비를 생각할 수 있다.

(1) CAFE 대책

이산화탄소 발생의 20 % 이상이 자동차 배기가스로 부터 나오고 있으며 연비향상을 위한 미국의회에서 CAFE(Corporate Average Fuel Economy)규제법안이 검토되고 있다. 이 연비향상을 위한 수단으로서는 차체의 경량화 기여율이 커서 차량중량을 10 % 가볍게 하면 10 % 연비향상이 가능하다고 한다. 그 경량화의 수단으로서 구성 재료의 70 %를 점하고 있는 철강재료를 plastic, 알루미늄 등으로 변경하는 것이 유효하다. 도장대상으로서의 plastic은 bumper, fender, door등의 외판 panel에 채용되고있다. 그러나 plastic을 외판에 사용하는 경우 강판에 비해서 성형 cycle이 길고 body와 plastic과의 조색이 일치하기 어려운 점 등의 문제가 있다. 더우기 최근 폐차시의 재료 recycle 문제가 close up 되고 있어 recycle 대책이 금후 plastic 사용의 중요한 문제가 될 것이다. body 외판의 알루미늄화는 성형성, cost등에서 문제가 되고 있기 때문에 HONDA NSX를 시작으로 하는 일부 특수 주문차에 사용되고 있는데 그치고 있으나 경량화의 주역으로서 주목되고 있다.

자동차도장면에서 생각하면 알미늄부품은 현행의 인산아연화성처리로는 충분한 방청효과를 얻을 수 없기 때문에 BODY 강판과는 별도로 크롬산처리를 한 후 조립되고 있다. 알미늄화를 더욱 넓히기 위해서는 강판/알미늄 동시 화성처리기술 또는 하도도료의 개발이 필요하다. 또 알미늄은 철보다 열팽창율이 높기 때문에 도료설계에서는 외부기온차이에 의한 신축성도 강한 것이라야 한다.

(2) 도막형성 energy 소비

지구온난화의 관점으로 부터 도막형성에 필요한 총에너지(원료 + 생산에너지)를 계산한 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5. clear coat의 에너지소비량계산(자동차 1대당) (단위:중유 L)

	가열경화온도, 시간	도막 두께	도막에 필요 에너지	경화에 필요 에너지	총에너지 소비량
종래형	140'C, 30분	40 um	4.10	2.70	6.80
high solid	140'C, 30분	40 um	2.56	2.70	5.26
수계	160'C, 30분	40 um	1.92	2.89	4.81
분체	150'C, 30분	80 um	4.12	2.80	6.92

도막형성 에너지는 수계 clear가 가장 낮고 분체 clear는 현행의 종래형보다 높다. VOC규제에 대한 분체 clear의 채용은 지구온난화의 관점에서 보면 반드시 바람직한 것은 아니다. 자동차용도료는 소부온도의 저온화도 포함해서 종합적인 견지에서 선정해야만 한다. 14)15)

3-3. 오존층 파괴방지

자동차 plastic 부품, 특히 bumper는 차체색으로 도장되는 것이 많다. bumper 소재의 태반은 polypropylene계이고 부착성 향상을 위한 전처리로서 1,1,1-trichloroethane등의 염소계용제의 증기 탈지 세척이 행해지고 있다. 그러나 이 1,1,1-trichloroethane은 오존층 파괴물질로 지정되어 있어 일본의 경우 2005년에 사용금지 조치를 취할 예정이었으나 지구환경보호의 차원에서 1995년 말경에 전면 사용을 금지할 방향으로 검토되고 있다. 때문에 1,1,1-trichloroethane의 처리 없이 부착 되도록 PP 소재 maker, 탈지 처리제 maker가 서로 연계하여 개량할 필요가 있다.

4. 결론

현재 자동차 도장분야에 걸쳐있는 주요 문제에 대해서 기술했으나 이것들 이외에도 수많은 과제가 있다. 이들 과제는 각각 독립해서 존재하고 있는 것은 아니고 서로 복잡하게 얽혀 있어 그것들의 해결은 용이하지는 않다.

환경보호의 규제는 더욱 엄격해 질 것이 예상된다. 많은 선택 방향중에서 우선 환경문제를 최우선으로 하고 그 위에 도막의 기능을 부여해 나가지 않으면 금후의 기술개발은 더욱 어렵게 될 것이다.

5. 참고문헌

1. 西村幸男, “將來 塗料 開發の 方法”, 塗裝工學, VOL. 18., No.11(1983)
2. Atsushi Takahashi, Proceeding of the third Asian Coating Forum p1-3, 1990, “Tech. Trends of Industrial Coating”
3. 佐藤茂和, “酸性雨の 現状と 耐酸性 向上 塗裝について, 塗料と塗裝, No. 477, 91. 4.
4. 兒玉俊一, “機能性 塗料の 現況”, 工業材料 第34卷 5号, p26-29
5. 柳原壯 and 加納泰作, “機能性化が 進む塗料用 合成樹脂”, 工業塗裝 No. 104., p33-38
6. Masaahi Yoshimoto, Proceeding of the third Asian Coating Forum p4-7, 1990, “Automotive Paint finishing System”
7. 中道敏顔, “架橋劑” 色材, 65(8), 511-525(1992)
8. “ハイソリト型 アミノ樹脂”, 工業塗裝 No. 104, p40-50
9. Dainippon ink and chemical, Inc, Technical bulletin, “Coating Resin, New Technologies and Products”, (1992)
10. 川村清, “オキサゾリン系 反應性 ポリマ-塗料への 應用”, Paint and Coating Business, Vol. 13., 1992, p60-62
11. 關山武司 and 細川半, “有機溶劑の 低減に 貢獻する 高機能ハイソリト型 アミノ樹脂”, 工業 塗裝, No. 104., p40-50
12. Shiji Sugiura, Yasushi Nakao, Mitsushiro Fukuda and Toru Ozaki, “New Chemistry Paint”, Their Application to Automotive Coatings, 塗料の研究 No. 121, Mar. 1992, p25-32
13. 野末純 and 土谷保之, “水溶性 樹脂”, 色材, 65(5), 317-325(1992)
14. Nippon Paint Co., LTD. “Techno-Cosmos”, Vol. 2., 1992. 9
15. 大西清, “水性塗料用 樹脂の 新展開”, 塗裝技術, 1992. 1, p103-126

중방식도료의 이해와 전망

1. 개요, 종류 및 특징
2. 중방식 도장과 재래식도장의 비교
3. 중방식도료 및 도장 SYSTEM 선택 방법
및 실예
4. 도료, 도장 및 도막의 결함과 대책
5. 중방식 도료의 향후 전망

고려화학주식회사
기술이사 김 정 철