(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년09월30일
(11) 등록번호 10-2307916
(24) 등록일자 2021년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 175/04 (2006.01) *B05D 7/14* (2006.01)
C09D 7/20 (2018.01) *C09D 7/61* (2018.01)
C09D 7/63 (2018.01) *C23C 2/06* (2006.01)
C23C 2/26 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 175/04 (2013.01)
B05D 7/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0160827
(22) 출원일자 2019년12월05일
심사청구일자 2019년12월05일
(65) 공개번호 10-2021-0070732
(43) 공개일자 2021년06월15일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020190076099 A*
KR1020120101612 A*
JP2014210412 A
KR1020160138972 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 포스코
경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)
(72) 발명자
조수현
경상북도 포항시 남구 동해안로 6262
손원호
경상북도 포항시 남구 동해안로 6262
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

전체 청구항 수 : 총 22 항 심사관 : 이홍재

(54) 발명의 명칭 **우수한 내식성 및 표면색상을 부여하는 삼원계 용융아연합금 도금강판용 표면처리 조성물, 이를 이용하여 표면처리된 삼원계 용융아연합금도금 강판 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 조성물의 고형분 100 중량%에 대하여, 고분자량 폴리실리콘변성폴리우레탄 주제수지 및 저분자량 폴리실리콘변성폴리우레탄 보조수지의 혼합물 70 내지 90 중량%; 멜라민계 경화제 5 내지 25 중량%; 무기 첨가제 0.5 내지 10 중량%; 실란 가수분해 화합물 0.5 내지 10 중량%; 및 착색안료 0.1 내지 2 중량%를 포함하는 표면처리 조성물에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따른 표면처리 코팅물로 처리된 삼원계 용융아연합금도금강판은 내식성, 내흑변성 및 표면색상이 우수한 효과가 있으며, 크롬을 처리하기 위하여 부가설비 설치문제, 제조비용 상승문제, 및 환경오염 문제의 염려 없이 우수한 효과를 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류
C09D 7/20 (2018.01)
C09D 7/61 (2018.01)
C09D 7/63 (2018.01)
C23C 2/06 (2013.01)
C23C 2/26 (2013.01)
C23C 2222/20 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

조성물의 고형분 100 중량%에 대하여,

중량 평균 분자량(Mw)이 100,000 내지 200,000인 폴리실리콘변성폴리우레탄 주제수지 및 중량 평균 분자량(Mw)이 30,000 내지 70,000인 폴리실리콘변성폴리우레탄 보조수지를 1:9 내지 9:1의 중량비로 혼합한 수지 혼합물 70 내지 90 중량%;

멜라민계 경화제 5 내지 25 중량%;

무기 첨가제 0.5 내지 10 중량%;

실란 가수분해 화합물 0.5 내지 10 중량%; 및

착색안료 0.1 내지 2 중량%를 포함하는 표면처리 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 주제수지의 유리전이 온도(Tg)가 -20℃ 내지 -10℃인 것을 특징으로 하는 표면처리 조성물.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 보조수지의 유리전이 온도(Tg)가 -30℃ 내지 -20℃인 것을 특징으로 하는 표면처리 조성물.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 무기첨가제는 실리카졸, 알루니마졸, 티타니아졸, 지르코니아졸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 표면처리 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 실란 가수분해 화합물은 비닐메톡시 실란, 비닐트리메톡시 실란, 비닐에폭시 실란, 비닐트리에폭시 실란, 메틸트리메톡시실란, 테트라에틸오르소실리케이트, 테트라메틸오르소실리케이트, 3-아미노프로필트리에폭시 실

란, 3-글리시독시프로필트리메톡시 실란, 3-글리독시프로필트리에톡시 실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시 실란, N-(1,3 디메틸부틸리덴)-3-(트리에폭시 실란)-1-프로판아민, N,N-비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민, N-(β-아미노 에틸)-γ-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(β-아미노에틸)-γ-아미노프로필트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필트리에톡시실란, γ-메르캅토프로필트리에톡시실란, 및 N-[2-(비닐벤질 아미노) 에틸]-3-아미노프로필트리메톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 표면처리 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 실란 가수분해 화합물은 개미산, 아세트산, 인산, 염산 및 질산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 용매에 의해 가수분해되는 것을 특징으로 하는 표면처리 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 착색안료는 티탄, 납, 철, 동 및 크롬으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 무기안료; 및 아조계의 유기안료;로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 표면처리 조성물.

청구항 11

제1항, 제4항 및 제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 표면처리 조성물은 용매를 더 포함하며, 고형분 함량이 20 내지 40중량%이고, 잔부 용매인 것을 특징으로 하는 표면처리 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 용매는 용매 전체 중량에 대하여 알코올 3 내지 10중량% 및 잔부의 물을 포함하는 것을 특징으로 하는 표면처리 조성물.

청구항 13

강판;

상기 강판의 적어도 일면에 형성된 삼원계 용융아연합금 도금층; 및

상기 삼원계 용융아연합금 도금층 상에 형성된 표면처리 피막층을 포함하며,

상기 표면처리 피막층은 제1항, 제4항 및 제6항 내지 제10항 중 어느 한 항의 표면처리 조성물로 형성된 것인 표면처리된 삼원계 용융아연합금 도금강판.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 삼원계 용융아연합금 도금층은 계면에 형성된 Al 농화층을 포함하고, 상기 Al 농화층의 점유 면적율은 70% 이상(100% 포함)인 것을 특징으로 하는 표면처리된 삼원계 용융아연합금 도금강판

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 삼원계 용융아연합금 도금층은 Al: 0.2 내지 15 중량%, Mg: 0.5 내지 3.5 중량%, 잔부 Zn 및 불가피한 불순물을 포함하는 것을 특징으로 하는 표면처리된 삼원계 용융아연합금 도금강판

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 표면처리 피막층의 두께가 1 내지 10㎛인 것을 특징으로 하는 표면처리된 삼원계 용융아연합금 도금강판.

청구항 17

삼원계 용융아연합금 도금층이 형성된 삼원계 용융아연합금 도금강판 상에 제1항, 제4항 및 제6항 내지 제10항 중 어느 한 항의 표면처리 조성물을 코팅하는 단계; 및

상기 코팅된 표면처리 조성물을 건조하여 표면처리 피막층을 형성하는 단계를 포함하는 표면처리된 삼원계 용융아연합금 도금강판 제조방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 표면처리 조성물을 2.5 내지 50㎛ 두께로 코팅하는 것을 특징으로 하는 표면처리된 삼원계 용융아연합금 도금강판 제조방법.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 코팅은 롤코팅, 스프레이, 침적, 스프레이 스퀴징 또는 침적 스퀴징에 의해 이루어지는 것을 특징으로 하는 표면처리된 삼원계 용융아연합금 도금강판 제조방법.

청구항 20

제17항에 있어서,

상기 건조는 소재강판 최종도달온도(PMT) 기준으로 70 내지 250℃ 온도에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 표면처리된 삼원계 용융아연합금 도금강판 제조방법.

청구항 21

제17항에 있어서,

상기 건조는 열풍건조로 또는 유도가열로에서 수행되는 것을 특징으로 하는 표면처리된 삼원계 용융아연합금 도금강판 제조방법.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 열풍건조로는 내부 온도가 100 내지 300℃인 것을 특징으로 하는 표면처리된 삼원계 용융아연합금 도금강판 제조방법.

청구항 23

제21항에 있어서,

상기 유도가열로는 1000 내지 5000A의 전류가 인가되는 것을 특징으로 하는 표면처리된 삼원계 용융아연합금 도금강판 제조방법.

청구항 24

제17항에 있어서,

상기 표면처리 피막층을 수냉(水冷)시키는 단계를 추가로 포함하는 표면처리된 삼원계 용융아연합금 도금강판 제조방법.

청구항 25

제17항에 있어서,

상기 삼원계 용융아연합금 도금강판 제조방법은 연속 공정으로 이루어지며, 상기 연속 공정의 속도는 80 내지 120mpm인 표면처리된 삼원계 용융아연합금 도금강판 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속재료의 표면에 적용되는 표면처리 용액 조성물 및 그 적용에 관한 것으로, 보다 상세하게는 특히, 건축자재 용도로 사용되며, 마그네슘(Mg) 및 알루미늄(Al)을 함유한 삼원계 용융아연합금 도금층을 가진 강판의 내식성, 내흑변성 및 표면색상 부여를 통한 표면외관을 향상시킬 수 있는 크롬프리 표면처리 조성물, 상기 표면처리 조성물을 이용하여 표면 처리된 삼원계 용융아연합금 도금강판 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로, 순수 아연도금강판에 비하여, 적청에 대한 내식성이 우수한 강재로서 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al)을 함유한 용융아연합금 도금층을 가진 강판은 노출면의 대부분이 아연(Zn) 또는 아연합금(Zn alloy)으로 구성되어, 일반적인 생활 환경이나, 특히, 습윤 분위기에 노출되는 경우, 표면에 백청의 발청 현상이 일어난다. 또한, 도금층에 포함되어 있는 마그네슘과 알루미늄이 아연보다 산소 친화력이 높기 때문에, 아연에 결합하는 산소가 부족한 경우, 흑변 현상이 발생하기 쉽다.

[0003] 종래에는 방청처리의 일환으로서 금속표면을 5 내지 100 mg/m^2의 크로메이트로 전처리한 후 유기피막을 형성하였다. 하지만 상기 전처리제에 포함된 크롬(Cr) 등의 중금속으로 인해 부가적인 전처리 설비와 공정이 필요하였을 뿐만 아니라, 중금속 폐수로 인해 작업자의 안전성이 문제되었다. 또한 수세수 및 폐수 등에서 발생하는 6가 크롬 함유 용액은 특수한 처리 공정에 따라 처리해야 하므로, 제조 비용이 상승하는 문제가 있었고, 크로메이트 처리된 도금강판도 사용 중 또는 폐기시에 크롬이온이 용출되는 문제가 있어 환경오염 문제가 심각하였다.

[0004] 이러한 문제를 해결하면서 내식성을 확보하기 위하여 종래기술에서는 크롬이 함유되지 않은 내식용 금속 코팅제와 같은 표면처리제를 개발하였다. 일례로써, 특허문헌 1 및 특허문헌 2에서는 중인산 알루미늄을 함유하거나,

탄닌산에 초산나트륨, 붕산나트륨 및 이미다졸 등의 방향족 카르복실산과 계면활성제 등의 조합을 통하여 피막 물질을 형성하는 기술이 개시되어 있으나, 이들은 내식성이 열위한 문제점이 있다. 특허문헌 3에는 탄산지르코늄, 바나딜이온 및 지르코늄 화합물 등으로 구성된 표면처리제가 개시되어 있으나, 이는 내식성이 양호한 반면, 내흑변성에 취약하다는 문제점이 있다.

[0005] 한편, 특허문헌 4에는 티타늄계, 지르코늄계, 인산계 및 몰리브덴계 화합물 등으로 구성된 표면처리제가 개시되어 있으나, 마그네슘 및 알루미늄 등이 사용된 용융아연합금도금강판에서는 흑변 현상을 억제하지 못하는 문제가 있으며, 특허문헌 5에는 몰리브덴산암모늄, 수분산 우레탄 수지, 이소프로필아민, 탄산지르코늄암모늄, 에폭시계 실란커플링제 및 실리카졸로 구성된 표면처리제가 개시되어 있으나, 충분한 내식성을 부여할 수 없다는 문제점이 있다.

[0006] 한편, 건축자재용 철강 소재로 사용되어지기 위해서는 표면 특성이 미려 하여야 하고, 기존의 용융 아연도금강재 및 용융 아연합금도금강재와 고객 사용 시 소재 표면의 구별이 가능하도록 고유의 색상을 부여하여야 할 필요성이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 소53-28857호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 소51-71233호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2002-332574호

(특허문헌 0004) 일본 등록특허공보 평7-096699호

(특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2005-146340호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 실정을 감안하여 안출된 것으로, 건축자재용 용융아연합금 도금강판에 있어서, 우수한 내식성, 내흑변성 및 고유의 표면 색상 특성을 부여할 수 있는 용융아연합금 도금강판용 표면처리 조성물, 이를 이용한 표면처리 방법 및 표면처리된 용융아연합금 도금강판을 제공하고자 한다.

[0009] 또한, 환경 오염 물질인 크롬 등의 중금속 성분을 전혀 포함하지 않으므로, 인체에 무해하며 환경오염으로 인한 문제를 발생시키지 않는 표면처리 조성물을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 측면에 따르면, 조성물의 고형분 100 중량%에 대하여, 고분자량 폴리실리콘변성폴리우레탄 주제수지 및 저분자량 폴리실리콘변성폴리우레탄 보조수지의 혼합물 70 내지 90 중량%; 멜라민계 경화제 5 내지 25 중량%; 무기 첨가제 0.5 내지 10 중량%; 실란 가수분해 화합물 0.5 내지 10 중량%; 및 착색안료 0.1 내지 2 중량%를 포함하는 표면처리 조성물이 제공된다.

[0011] 상기 주제수지 및 보조수지의 중량비가 1:9 내지 9:1일 수 있다.

[0012] 상기 주제수지의 중량 평균 분자량(Mw)이 100,000 내지 200,000일 수 있다.

[0013] 상기 주제수지의 유리전이 온도(Tg)가 -20℃ 내지 -10℃일 수 있다.

[0014] 상기 보조수지의 중량 평균 분자량(Mw)이 30,000 내지 70,000일 수 있다.

[0015] 상기 보조수지의 유리전이 온도(Tg)가 -30℃ 내지 -20℃일 수 있다.

[0016] 상기 무기첨가제는 실리카졸, 알루니마졸, 티타니아졸, 지르코니아졸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0017] 상기 무기첨가제는 실리카졸, 알루니마졸, 티타니아졸, 지르코니아졸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0018] 상기 실란 가수분해 화합물은 개미산, 아세트산, 인산, 염산 및 질산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 용매에 의해 가수분해되는 것일 수 있다.

[0019] 상기 착색안료는 티탄, 납, 철, 동 및 크롬으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 무기안료; 및 아조계의 유기안료로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0020] 상기 표면처리 조성물은 용매를 더 포함하며, 고형분 함량이 20 내지 40중량%이고, 잔부 용매로 이루어진 것일 수 있다.

[0021] 상기 용매는 용매 전체 중량에 대하여 알코올 3 내지 10중량% 및 잔부의 물을 포함하는 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 강판; 상기 강판의 적어도 일면에 형성된 삼원계 용융아연합금 도금층; 및 상기 삼원계 용융아연합금 도금층 상에 형성된 표면처리 피막층을 포함하며, 상기 표면처리 피막층은 상기 표면처리 조성물로 형성된 것인 표면처리된 삼원계 용융아연합금 도금강판이 제공된다.

[0023] 상기 삼원계 용융아연합금 도금층은 계면에 형성된 Al 농화층을 포함하고, 상기 Al 농화층의 점유 면적율은 70% 이상(100% 포함)인 것일 수 있다.

[0024] 상기 삼원계 용융아연합금 도금층은 Al: 0.2 내지 15 중량%, Mg: 0.5 내지 3.5 중량%, 잔부 Zn 및 불가피한 불순물을 포함할 수 있다.

[0025] 상기 표면처리 피막층의 두께가 1 내지 10㎛일 수 있다.

[0026] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면, 삼원계 용융아연합금 도금층이 형성된 삼원계 용융아연합금 도금강판 상에 상기 표면처리 조성물을 코팅하는 단계; 및 상기 코팅된 표면처리 조성물을 건조하여 표면처리 피막층을 형성하는 단계를 포함하는 표면처리된 삼원계 용융아연합금 도금강판 제조방법이 제공된다.

[0027] 상기 표면처리 용액 조성물을 2.5 내지 50㎛ 두께로 코팅할 수 있다.

[0028] 상기 코팅은 롤코팅, 스프레이, 침적, 스프레이 스퀴징 또는 침적 스퀴징에 의해 이루어질 수 있다.

[0029] 상기 건조는 소재강판 최종도달온도(PMT) 기준으로 70 내지 250℃온도에서 이루어질 수 있다.

[0030] 상기 건조는 열풍건조로 또는 유도가열로에서 수행될 수 있다.

[0031] 상기 열풍건조로는 내부 온도가 100 내지 300℃일 수 있다.

[0032] 상기 유도가열로는 1000 내지 5000A의 전류가 인가될 수 있다.

[0033] 상기 표면처리 피막층을 수냉(水冷)시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0034] 상기 삼원계 용융아연합금 도금강판 제조방법은 연속 공정으로 이루어지며, 상기 연속 공정의 속도는 80 내지 120mpm일 수 있다.

발명의 효과

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 표면처리 코팅물로 처리된 삼원계 용융아연합금도금강판은 내식성, 내흑변성 및 표면색상이 우수한 효과가 있으며, 크롬을 처리하기 위하여 부가설비 설치문제, 제조비용 상승문제, 및 환경오염 문제의 염려 없이 우수한 효과를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 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.

[0037] 본 발명은 우수한 내흑변성 및 내알칼리성을 부여하는 삼원계 용융아연합금 도금강판용 표면처리 조성물, 이를 이용하여 표면처리된 삼원계 용융아연합금 도금강판 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

[0038] 본 발명의 일 측면에 따른 표면처리 조성물은 조성물의 고형분 100 중량%에 대하여, 고분자량 폴리실리콘변성폴리우레탄 주제수지 및 저분자량 폴리실리콘변성폴리우레탄 보조수지의 혼합물 70 내지 90 중량%; 멜라민계 경화

제 5 내지 25 중량%; 무기 첨가제 0.5 내지 10 중량%; 실란 가수분해 화합물 0.5 내지 10 중량%; 및 착색안료 0.1 내지 2 중량%를 포함하고 잔부 용매로 이루어진다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에 따른 수용성 유기수지 및 무기화합물을 함유한 표면처리 용액 조성물로 표면 처리된 삼원계 용융아연합금 도금강판은 내식성, 내흑변성, 및 표면색상이 우수한 효과가 있다. 또한, 유해 환경물질인 6가 크롬을 함유하지 않고, 인체에 무해한 수용성 유기수지 및 무기화합물을 주성분으로 포함함으로써 인체에 대한 피해 및 환경오염의 문제점을 방지하는 효과가 있다.

[0040] 본 발명에 따른 표면처리 조성물은 이종(異種)의 폴리실리콘변성폴리우레탄 수지가 사용되며, 보다 상세하게, 고분자량 폴리실리콘변성폴리우레탄 주제수지 및 저분자량 폴리실리콘변성폴리우레탄 보조수지를 포함하고, 이들은 70 내지 90 중량%의 함량으로 포함된다. 상기 주제수지와 보조수지의 혼합비율은 중량비로 1:9 내지 9:1까지의 비율에서 선택하여 사용될 수 있고, 바람직하게는 2:1, 보다 바람직 하게는 1:1의 비율로 사용될 수 있다. 상기 주제수지와 보조수지의 혼합비율에 있어서, 주제수지 또는 보조수지의 혼합량이 과다하게 많은 경우, 내식성, 내수성, 내용제성, 가공성, 밀착성의 품질 특성 중 하나 이상의 품질 특성이 저하하는 문제가 발생할 수 있다.

[0041] 상기 고분자량 폴리실리콘변성폴리우레탄 수지는 본 발명의 표면처리 용액 조성물의 주제 수지로서, 표면처리되는 삼원계 용융아연합금 도금강판에 우수한 내식성, 내수성, 및 내용제성을 부여하기 위해 포함된다. 한편, 상기 주제수지는 특별하게 한정하는 것은 아니나, 실리콘 폴리머와 폴리카보네이트 폴리올을 적용하여 합성하여 제조될 수 있고, 수지 합성 시 삼차원 (Trimer) 이소시아네이트 고분자를 적용하여 자기 가교결합 (Self-Crosslinking) 특성을 가지는 것이 바람직하다.

[0042] 상기 주제수지의 중량 평균 분자량(Mw)은 100,000 내지 200,000이 바람직하다. 중량평균 분자량이 100,000 미만인 경우, 충분한 내식성 확보가 어려운 반면, 200,000을 초과하는 경우 용액안정성이 저하하고 피막의 경도가 커지게 되어 가공성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0043] 상기 주제수지의 유리전이 온도(Tg)는 -20℃ 내지 -10℃인 것이 바람직하다. 유리전이 온도가 -20℃ 미만인 경우, 충분한 내식성 확보가 어려운 반면, -10℃ 초과인 경우, 용액안정성이 저하하고 피막의 경도가 커지게 되어 가공성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0044] 상기 저분자량 폴리실리콘 변성 폴리우레탄 수지는 본 발명의 삼원계 용융아연합금도금강판용 표면처리 용액 조성물의 보조 수지로서, 표면처리되는 삼원계 용융아연합금 도금강판에 연질의 특성을 부여하여 가공성 및 밀착성을 높이기 위해 포함된다. 또한, 상기 보조수지는 특별하게 한정하는 것은 아니나, 실리콘 폴리머와 폴리카보네이트 폴리올을 적용하여 합성되며, 주제 수지와는 달리 자기 가교결합 특성이 없는 것이 바람직하다.

[0045] 상기 보조수지의 중량평균 분자량은 30,000 내지 70,000인 것이 바람직하다. 30,000 미만인 경우, 피막의 밀도 저하로 충분한 내식성 확보가 어려운 반면, 70,000을 초과하는 경우 피막에 연질 특성 부여 효과가 미흡하여 가공성 및 밀착성이 저하하는 문제가 발생할 수 있다.

[0046] 상기 보조수지의 유리전이 온도(Tg)는 -30℃ 내지 -20℃인 것이 바람직하다. 유리전이 온도가 -30℃ 미만인 경우, 피막의 밀도 저하로 충분한 내식성 확보가 어려운 반면, -20℃ 초과인 경우, 피막에 연질 특성 부여 효과가 미흡하여 가공성 및 밀착성이 저하하는 문제가 발생할 수 있다.

[0047] 상기 주제수지 및 보조수지의 혼합물은 표면처리 조성물의 고형분 100 중량%에 대하여, 70 내지 90 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 주제수지 및 보조수지의 함량이 70중량% 미만인 경우, 충분한 내식성 및 내알칼리성 확보가 어려우며, 90중량%를 초과하는 경우에는 표면처리 조성물 내의 경화제 및 무기화합물의 함량이 상대적으로 적어지므로 내식성 및 용액안정성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0048] 상기 멜라민계 경화제는 삼원계 용융아연합금도금강판용 표면처리 용액 조성물의 주제수지 및 보조수지와 반응하여 치밀한 가교결합을 형성하여 견고한 도막을 형성시키는 역할을 하기 위해 포함된다. 상기 멜라민계 경화제는 메톡시 메틸, 메틸올 및 이미노 작용기의 조합을 통하여 카르복실 작용기를 함유하는 골격 중합체 수지를 가교 시키는 것을 하나의 특징으로 하며, 예를 들어, 메톡시메틸멜라민, 부톡시메틸멜라민, 에톡시메틸멜라민 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상으로 구성될 수 있다.

[0049] 상기 멜라민계 경화제는 표면처리 조성물의 고형분 100 중량%에 대하여, 5 내지 25 중량% 포함되는 것이 바람직하다. 5중량% 미만인 경우, 충분한 가교 결합을 형성하지 못하여 물성 향상을 기대할 수 없고, 함량이 25 중량%를 초과하는 경우, 과도한 가교결합으로 인하여 용액의 안정성이 저하되어, 시간이 지남에 따라 고화되는 현상

이 발생할 수 있다.

[0050] 상기 무기첨가제는 삼원계 용융아연합금도금강판용 표면처리 용액 조성물을 사용하여 표면처리되는 삼원계 용융아연합금도금강판에 내수성 및 내흑변성을 부여하기 위하여 포함된다. 또한, 상기 무기첨가제는 실리카졸, 알루니마졸, 티타니아졸, 지르코니아졸로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 화합물을 포함할 수 있다.

[0051] 상기 무기 첨가제는 표면처리 조성물의 고형분 100 중량%에 대하여, 0.5 내지 10 중량%인 것이 바람직하다. 무기 첨가제가 0.5중량% 미만인 경우, 충분한 내수성 및 내흑변성 확보를 기대할 수 없고, 함량이 10 중량%를 초과하는 경우, 내흑변성 향상효과가 미미하고, 내식성이 저하하는 문제점이 발생할 수 있다.

[0052] 상기 실란 화합물은 표면처리 조성물의 수용성 유기수지 및 무기 첨가제 간의 견고한 결합을 형성시키기 위해, 상기 수용성 유기수지를 변성시켜 커플링 결합 반응을 수행하기 위해 포함된다.

[0053] 상기 실란 화합물은 상기 표면처리 조성물의 고형분 100 중량%에 대하여, 0.5 내지 10 중량%의 함량으로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 실란 화합물의 함량이 0.5 중량% 미만인 경우, 유기수지와 무기 첨가제의 커플링 결합 시 요구되는 함량이 부족하여 내식성의 확보가 어려우며, 실란 화합물의 함량이 10 중량%를 초과하는 경우에는 유기수지와의 반응 후, 미반응된 실란 화합물이 존재하여 가공 후 내식성이 저하되는 문제점이 있을 수 있다.

[0054] 상기 실란 가수분해 화합물은 비닐메톡시 실란, 비닐트리메톡시 실란, 비닐에폭시 실란, 비닐트리에폭시 실란, 메틸트리메톡시실란, 테트라에틸오르소실리케이트, 테트라메틸오르소실리케이트, 3-아미노프로필트리에폭시 실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시 실란, 3-글리독시프로필트리에톡시 실란, 3-메르캅토프로필트리메톡시 실란, N-(1,3 디메틸부틸리덴)-3-(트리에폭시 실란)-1-프로판아민, N,N-비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민, N-(β-아미노 에틸)-γ-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-(β-아미노에틸)-γ-아미노프로필트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필메틸디에톡시 실란, γ-메르캅토프로필트리에톡시실란, 및 N-[2-(비닐벤질 아미노) 에틸]-3-아미노프로필트리메톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으며, 개미산, 아세트산, 인산, 염산 및 질산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 용매에 의해 가수분해되는 것일 수 있다.

[0055] 상기 착색안료는 삼원계 용융아연합금도금강판용 표면처리 용액 조성물에 포함되어, 상기 표면처리 용액조성물로 표면처리되는 삼원계 용융아연합금도금강판에 색상을 부여하여 미려한 표면특성을 부여하기 위하여 포함된다.

[0056] 상기 착색안료는 티탄, 납, 철, 동 및 크롬으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 무기안료; 및 아조계의 유기안료로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0057] 상기 착색안료는 표면처리 조성물의 고형분 100 중량%에 대하여, 0.1 내지 2 중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 착색안료가 0.1중량% 미만인 경우, 충분한 색상 발현을 나타낼 수 없고, 함량이 2 중량%를 초과하는 경우, 용액 안정성 및 내식성이 저하하는 문제점이 발생할 수 있다.

[0058] 본 발명의 표면처리 조성물은 각 성분들을 희석시키기 위해 용매로서 물을 포함하며, 상기 물은 탈이온수 또는 증류수일 수 있다. 상기 용매는 본 발명의 각 구성성분 외에 잔부로서 포함되는 것으로, 그 함량은 60 내지 80 중량%인 것이 바람직하다. 나아가, 본 발명의 표면처리 용액 조성물은 용액 안정성 확보를 위한 보조용매로서 알코올을 포함할 수 있으며, 상기 알코올은 에탄올, 이소프로필알코올일 수 있다. 상기 알코올은 전체 용매 중의 3 내지 10 중량%로 포함되는 것이 바람직하다.

[0059] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상술한 표면처리 용액 조성물로 표면처리된 삼원계 용융아연합금 도금강판이 제공된다.

[0060] 구체적으로, 상기 표면처리된 삼원계 용융아연합금 도금강판은 강판, 상기 강판의 적어도 일면에 형성된 삼원계 용융아연합금 도금층, 및 상기 삼원계 용융아연합금 도금층 상에 형성된 유기수지 및 무기화합물을 함유한 표면처리 피막층을 포함한다.

[0061] 상기 소지 강판 및 상기 삼원계 용융아연합금 도금층은 계면에 형성된 Al 농화층을 포함하고, 상기 Al 농화층의 점유 면적율은 70% 이상(100% 포함)인 삼원계 용융아연합금 도금 강재인 것이 바람직하다. 또한, 상기 삼원계 용융아연합금 도금층은, Al: 0.2 내지 15 중량%, Mg: 0.5 내지 3.5 중량%, 잔부 Zn 및 불가피한 불순물을 포함하는 삼원계 용융아연합금 도금 강재인 것이 바람직하다.

[0062] 본 발명의 삼원계 용융아연합금 도금 강재는 소지철 및 Zn-Al-Mg계 합금 도금층 계면에 형성된 Al 농화층을 포

함하고, Al 농화층의 점유 면적율은 70% 이상(100% 포함), 보다 바람직하게는, 73% 이상(100% 포함)인 것을 특징으로 한다. 여기서, 점유면적율이란, 도금 강재의 표면에서 소지철의 두께 방향으로 투영하여 바라보았을 때, 3차원적인 굴곡 등을 고려하지 않고 평면을 가정할 경우의 소지철의 면적 대비 Al 농화층의 면적의 비를 의미한다. Al 농화층의 점유 면적율을 70% 이상 확보할 경우, Al 농화층은 미세한 입자가 연속적으로 형성된 형태를 가지게 되어, 도금성 및 도금 밀착성을 현저히 향상시킬 수 있다.

[0063] 본 발명의 삼원계 용융아연합금 도금강재에 있어서, Mg는 삼원계 용융아연합금 도금 강재의 내식성 향상을 위해 매우 중요한 역할을 하며, 부식 환경 하 도금층의 표면에 치밀한 아연수산화물계 부식 생성물을 형성함으로써, 삼원계 용융아연합금 도금 강재의 부식을 효과적으로 방지한다. 본 발명에서 목적하는 내식 효과를 확보하기 위해서는 0.5중량% 이상 포함되어야 하며, 보다 바람직하게는 0.9중량% 이상 포함되어야 한다. 다만, 그 함량이 과다할 경우 도금욕 표면에 Mg 산화성 드로스가 도금욕 욕면에 급증하여 미량 원소 첨가에 의한 산화 방지 효과가 상쇄된다. 이를 방지하기 위한 측면에서 Mg은 3.5중량% 이하로 포함되어야 하며, 보다 바람직하게는, 3.2중량% 이하로 포함되어야 한다.

[0064] 본 발명의 삼원계 용융아연합금 도금강재에 있어서, Al은 도금욕 내 Mg 산화물 드로스 형성을 억제하며, 도금욕 내 Zn 및 Mg과 반응하여 Zn-Al-Mg계 금속간 화합물을 형성함으로써 도금 강재의 내부식성을 향상시킨다. 본 발명에서 이러한 효과를 얻기 위해서는 0.2중량% 이상 포함되어야 하며, 보다 바람직하게는, 0.9중량% 이상 포함되어야 한다. 다만, 그 함량이 과다할 경우 도금 강재의 용접성 및 인산염 처리성이 열화될 수 있다. 이를 방지하기 위한 측면에서 Al은 15중량% 이하로 포함되어야 하며, 보다 바람직하게는, 12중량% 이하로 포함되어야 한다.

[0065] 상기 유기수지 및 무기화합물을 함유한 표면처리 피막층은 조성물의 고형분 100 중량%에 대하여, 고분자량 폴리실리콘변성폴리우레탄 주제수지 및 저분자량 폴리실리콘변성폴리우레탄 보조수지의 혼합물 70 내지 90 중량%; 멜라민계 경화제 5 내지 25 중량%; 무기 첨가제 0.5 내지 10 중량%; 실란 가수분해 화합물 0.5 내지 10 중량%; 및 착색안료 0.1 내지 2 중량%를 포함하는 표면처리 조성물로부터 형성되며, 상기 표면처리 조성물에 대해서는 상술한 바와 같다.

[0066] 보다 상세하게, 상술한 표면처리 조성물이 건조된 코팅층은, 유기수지 및 무기화합물을 함유한 표면처리 피막층에 포함된 휘발성 물질이 모두 휘발된 후 남은 성분에 해당한다. 이로 인해, 상기 유기수지 및 무기화합물을 함유한 표면처리 피막층에는 용매인 물 또는 알코올이 포함되어 있지 않으며, 또한, 유기수지 및 무기화합물을 함유한 표면처리 성분에 포함되어 있던 용매도 포함되어 있지 않다. 따라서, 유기수지 및 무기화합물을 함유한 표면처리 피막층에 포함된 성분은 전체 고형분 100중량%를 기준으로한 함량에 해당한다.

[0067] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면, 삼원계 용융아연합금 도금층이 형성된 삼원계 용융아연합금 도금강판 상에 조성물의 고형분 100 중량%에 대하여, 고분자량 폴리실리콘변성폴리우레탄 주제수지 및 저분자량 폴리실리콘변성폴리우레탄 보조수지의 혼합물 70 내지 90 중량%; 멜라민계 경화제 5 내지 25 중량%; 무기 첨가제 0.5 내지 10 중량%; 실란 가수분해 화합물 0.5 내지 10 중량%; 및 착색안료 0.1 내지 2 중량%를 포함하는 표면처리 조성물을 코팅하는 단계; 및 상기 코팅된 표면처리 조성물을 건조하여 표면처리 피막층을 형성하는 단계를 포함하는 표면처리된 삼원계 용융아연합금 도금강판 제조방법이 제공되며, 상기 표면처리 조성물에 대해서는 상술한 바와 같다.

[0068] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 표면처리 용액 조성물을 2.5 내지 50㎛두께로 코팅할 수 있고, 상기 두께로 코팅된 표면처리 조성물은 건조 공정을 거쳐 형성된 건조 피막층 두께가 1 내지 10㎛일 수 있다. 상기 표면처리 조성물의 코팅 두께가 2.5㎛ 미만인 경우, 강판 조도의 산 부위에 표면처리 조성물이 지나치게 얇게 도포되어 내식성이 저하되는 문제가 발생할 수 있으며, 50㎛ 초과하는 경우에는 피막층이 지나치게 두껍게 형성됨으로 인하여 가공성이 열화되고, 용액처리 비용 상승으로 인한 경제성에 문제가 발생할 수 있다.

[0069] 상기 표면처리 용액 조성물을 코팅하는 방법은 통상적으로 수행되는 코팅 방법이라면 특별히 제한하지 않으며, 예를 들어, 롤코팅, 스프레이, 침적, 스프레이 스퀴징 및 침적 스퀴징에서 선택된 어느 하나의 코팅 방법으로 수행되는 것이 바람직하다.

[0070] 상기 합금화 용융아연 도금강판 상에 코팅된 표면처리 용액 조성물을 건조하는 공정은 소재강판 최종도달온도(PMT) 기준으로 70 내지 250℃ 온도에서 이루어지는 것이 바람직하다. 상기 건조 온도가 소재강판 최종도달온도(PMT) 기준으로 70℃ 미만이면 유기수지의 경화반응이 완벽하게 이루어지지 않아 견고한 피막구조 형성이 미흡하며 내식성 및 내알칼리성이 열위해질 수 있고, 250℃ 초과하면 수냉 과정 동안에 수증기 및 흄 발생으로 인하

여 작업 생산성이 나쁘게 되며, 증발한 수증기가 건조설비 상부에 응측되는 결로 현상에 의해 제품의 표면품질이 열위해질 수 있다.

[0071] 한편, 상기 건조는 열풍건조로 또는 유도가열로에서 실시하는 것이 바람직하다. 상기 열풍건조로를 이용하여 표면처리 코팅 조성물을 건조하는 경우 상기 열풍건조로는 내부 온도가 100 내지 300℃인 것이 바람직하다. 한편, 상기 유도가열로를 이용하여 표면처리 코팅 조성물을 건조하는 경우 상기 유도가열로에 인가되는 전류는 1000 내지 5000A인 것이 바람직하며, 1500 내지 3500A인 것이 더욱 바람직하다. 상기 열풍건조로의 내부 온도가 100℃ 미만이거나 유도가열로에 인가되는 전류가 1000A 미만이면 표면처리 코팅 조성물의 경화반응이 완벽하게 이루어지지 않아서 내식성 및 내알칼리성이 열위해질 수 있다. 또한, 상기 열풍건조로의 내부 온도가 300℃ 초과이거나 유도가열로에 인가되는 전류가 5000A 초과하면 수냉 과정 동안에 수증기 및 흄 발생으로 인하여 작업 생산성이 나쁘게 되고 증발한 수증기가 건조설비 상부에 응측되는 결로 현상에 의해 제품의 표면품질이 열위해질 수 있다.

[0072] 또한, 상기 표면처리 용액 조성물을 건조하여 표면처리 피막층을 형성한 후, 상기 표면처리 피막층을 수냉시켜 최종적으로 표면처리된 삼원계 용융아연합금 도금강판을 제공할 수 있다.

[0073] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 삼원계 용융아연합금 도금강판 제조방법은 연속 공정으로 이루어질 수 있으며, 상기 연속 공정의 속도는 80 내지 120mpm인 것이 바람직하다. 상기 연속 공정 속도가 80mpm 미만이면 생산성이 저하되는 문제점이 발생할 수 있으며, 120mpm 초과하면 표면처리 용액 조성물이 건조되는 공정에서 용액이 비산하여 표면 결함을 발생시킬 수 있다.

[0074] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0075] **실시예**

[0076] **시험용 시편의 제작**

[0077] 삼원계 용융아연합금 도금층이 중량%로, Mg: 1.5%, Al: 1.5%, 잔부 Zn로 이루어진 삼원계 용융아연합금 도금강판 (도금량 편면 0.5~2.0g/m^2)을 7cm x 15cm(가로 x 세로)의 크기로 절단하여 유분을 제거한 후, 제조된 각 조성물들을 용융아연도금강판에 바 코터(Bar Coater)로 도포한 후 PMT(Peak Metal Temperature(소지표면온도)) 180±20℃의 조건으로 경화시켜 시험용 시편을 제작하였다.

[0078] **시험 및 평가 방법**

[0079] 본 실시예에서 표면처리된 강판의 물성 평가의 방법 및 평가 기준은 다음과 같다.

[0080] <평판 내식성>

[0081] ASTM B117에 규정한 방법에 의거하여, 시편을 처리한 후 시간 경과에 따른 강판의 백청 발생율을 측정하였다. 이때, 평가기준은 다음과 같다.

[0082] ◎: 백청 발생시까지 걸린 시간이 144시간 이상

[0083] ○: 백청 발생시까지 걸린 시간이 96시간 이상 144시간 미만

[0084] △: 백청 발생시까지 걸린 시간이 55시간이상 96시간 미만

[0085] X: 백청 발생시까지 걸린 시간이 55시간 미만

[0086] <가공부 내식성>

[0087] 시편을 에릭슨 시험기(Erichsen tester)를 이용하여 6mm의 높이로 밀어 올린 후, 24시간 경과하였을 때 백청 발생 정도를 측정하였다. 이때, 평가기준은 다음과 같다.

[0088] ◎: 48시간 경과 후 백청 발생 면적 5% 미만

[0089] △: 48시간 경과 후 백청 발생 면적 5% 이상 7% 미만

[0090] X: 48시간 경과 후 백청 발생 면적 7% 이상

[0091] <내흑변성>

[0092] 시편을 50℃, 상대습도 95%가 유지되는 항온 항습기에 120시간 동안 방치함으로써, 시험 전/후의 시편 색상 변화(색차: ΔE)를 관찰하였다. 이때, 평가기준은 다음과 같다.

[0093] ◎: ΔE ≤ 2

[0094] ○: 2 < ΔE ≤ 3

[0095] △: 3 < ΔE ≤ 4

[0096] X: ΔE > 4

[0097] <내알칼리성>

[0098] 시편을 알칼리 탈지용액에 60℃, 2분간 침적 후 수세, Air blowing후 전/후 색차(ΔE)를 측정하였다. 알칼리 탈지 용액은 대한 파카라이징사의 Finecleaner L 4460 A: 20g/2.4L + L 4460 B 12g/2.4L (pH=12)를 사용하였다. 이때, 평가기준은 다음과 같다.

[0099] ◎: ΔE ≤ 2

[0100] ○: 2 < ΔE ≤ 3

[0101] △: 3 < ΔE ≤ 4

[0102] X: ΔE > 4

[0103] <내용제성>

[0104] MEK 용제를 묻힌 거즈를 시편에 대해 10회 마찰 (Rubbing) 후, 마찰 전/후의 색차(ΔE)를 측정하였다. 이때, 평가기준은 다음과 같다.

[0105] ◎: ΔE ≤ 2

[0106] ○: 2 < ΔE ≤ 3

[0107] △: 3 < ΔE ≤ 4

[0108] X: ΔE > 4

[0109] <용액안정성>

[0110] 표면처리 조성물을 용기에 담아 50℃ 온도의 항온 오븐 속에 넣고, 7일 간 보관 한 후 침전물 발생 여부를 육안 관찰하고, 점도 변화를 측정하였다. 이때, 평가기준은 다음과 같다.

[0111] ○: 침전 발생 없음, 점도 변화 1cP 미만

[0112] △: 침전 발생 없음, 점도 변화 1~5CP

[0113] X: 침전 발생 또는 점도 변화 5CP 초과

[0114] **실시예 1: 폴리실리콘 변성 폴리우레탄 수지 함량에 따른 물성 변화**

[0115] 고분자량 폴리실리콘 변성 폴리우레탄 주제 수지로서, 중량 평균 분자량이 15만인 폴리실리콘 변성 폴리우레탄 수지, 저분자량 폴리실리콘 변성 폴리우레탄 보조 수지로서, 중량 평균 분자량이 5만인 폴리실리콘 변성 폴리우레탄 수지를 사용하고, 경화제로 멜라민 경화제(CYMEL 303), 무기 첨가제로 티타나아졸 화합물, 실란 가수분해 화합물로 비닐트리에폭시실란과 메틸트리메톡시 실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시 실란이 1:1:1 중량비로 혼합된 실란 가수분해화합물, 착색안료로 아조계 유기 착색안료를 표 1에 기재된 함량으로 혼합하여 표면처리 용액 조성물을 제조하였으며, 상기 표면처리 조성물은 용매로 물과 에탄올을 사용하였다.

[0116] 상기 표면처리 조성물을 상술한 시험용 시편에 적용하고, 제조된 시편의 평판 내식성, 가공부 내식성, 내흑변성, 내알카리성, 및 용액안정성을 평가하였으며, 평가 결과를 표 1에 기재하였다.

표 1

[0117]

구분	조성물 조성(중량%)					평판 내식성	가공부 내식성	내흑변성	내알칼리성	용액안정성
	폴리실리콘 변성 폴리우레탄 수지	경화제	무기 첨가제	실란 화합물	착색 안료					
비교예1	65	25	5	4	1	X	X	○	X	○
발명예1	70	20	5	4	1	○	◎	○	○	○
발명예2	80	15	2	2	1	◎	◎	◎	◎	○
발명예3	90	7	1	1	1	◎	◎	◎	◎	○
비교예2	95	3	1	0.5	0.5	X	X	X	○	X

[0118] * 조성의 함량은 고형분 30중량% 기준

[0119] 상기 표 1을 참조하면, 폴리실리콘 변성 폴리우레탄수지의 함량이 본 발명이 제안하는 함량을 만족하는 발명예 1 내지 3은 모든 물성에서 양호 이상의 결과를 나타내었으나, 폴리실리콘 변성 폴리우레탄수지를 너무 적게 첨가하는 비교예 1은 평판 내식성, 가공부 내식성, 내알칼리성에서 불량한 결과를 보였으며, 너무 많이 첨가하는 비교예 2는 평판 내식성, 가공부 내식성, 내흑변성 및 용액안정성에서 불량한 결과를 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0120] **실시예 2: 주제 수지와 보조 수지의 함량 비율에 따른 물성 변화**

[0121] 실시예 1과 동일한 조성성분을 고형분 100중량부 기준으로, 표 2에 나타낸 바와 같은 함량으로 제어하여 표면처리 조성물을 제조하였다. 상기 표면처리 조성물을 상술한 시험용 시편에 적용하고, 주제수지와 보조수지의 함량 비율변화에 가공부 내식성, 및 내흑변성 및 내알카리성을 평가하였으며, 평가 결과는 표 2에 기재하였다.

표 2

[0122]

구분	중량 비율 (A:B)		평판 내식성	가공부 내식성	내흑변성	내알칼리성
	주제수지(A)	보조수지(B)				
비교예3	5	95	X	X	○	X
발명예4	10	90	○	◎	○	○
발명예5	67	23	◎	◎	◎	◎
발명예6	50	50	◎	◎	◎	◎
발명예7	90	10	◎	◎	◎	◎
비교예4	95	5	○	X	X	○

[0123] * 조성의 함량은 고형분 30중량% 기준

[0124] 상기 표 2를 참조하면, 주제수지와 보조수지의 중량비가 본 발명이 제안하는 함량 비율을 만족하는 발명예 4 내지 7은 모든 물성에서 양호 이상의 결과를 보였다. 반면, 수용성 주제수지를 너무 적게 첨가하는 비교예 3은 평판 내식성, 가공부 내식성 및 내알카리성에서 불량한 결과를 보였으며, 보조수지를 너무 적게 첨가하는 비교예 4는 가공부 내식성 및 내흑변성에서 불량한 결과를 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0125] **실시예 3: 경화제 함량에 따른 물성 변화**

[0126] 실시예 1과 동일한 조성성분을 고형분 100중량부 기준으로, 표 3에 나타낸 바와 같은 함량으로 제어하여 표면처리 조성물을 제조하였다. 상기 표면처리 조성물을 상술한 시험용 시편에 적용하고, 멜라민 경화제의 함량 변화에 따라 시편의 평판 내식성, 가공부 내식성, 내흑변성, 내알칼리성, 및 용액안정성을 평가하였으며, 그 평가 결과는 표 3에 기재하였다.

표 3

[0127]

구분	조성물 조성(중량%)					평판 내식성	가공부 내식성	내흑변성	내알칼리성	용액안정성
	경화제	폴리우레탄 수지	무기 첨가제	실란 화합물	착색 안료					
비교예5	4	85	5	5	1	X	X	X	X	○
발명예8	5	85	5	4	1	○	○	○	○	○

발명예9	15	75	5	4	1	◎	◎	◎	◎	○
발명예10	25	70	2	2	1	◎	◎	○	◎	○
비교예6	26	70	2	1	1	○	○	○	X	X

[0128] * 조성의 함량은 고형분 30% 기준

[0129] 상기 표 3을 참조하면, 멜라민 경화제의 함량이 본 발명이 제안하는 함량을 만족하는 발명예 8 내지 10은 모든 물성에서 양호 이상의 결과를 보였다. 반면, 멜라민 경화를 너무 적게 첨가하는 비교예 5는 용액안정성을 제외한 모든 물성에서 불량한 결과를 보였으며, 너무 많이 첨가하는 비교예 6은 내알칼리성, 및 용액안정성에서 불량한 결과를 보였다.

[0130] **실시예 4: 무기 첨가제 함량에 따른 물성 변화**

[0131] 실시예 1과 동일한 조성성분을 고형분 100중량부 기준으로, 표 4에 나타낸 바와 같은 함량으로 제어하여 표면처리 조성물을 제조하였다. 상기 표면처리 조성물을 상술한 시험용 시편에 적용하고, 무기 첨가제의 함량 변화에 따라 시편의 평판 내식성, 가공부 내식성, 내흑변성, 내알칼리성, 및 용액안정성을 평가하였으며, 평가 결과는 표 4에 기재하였다.

표 4

[0132]

구분	조성물 조성(중량%)					평판 내식성	가공부 내식성	내흑변성	내알칼리성	용액안정성
	무기 첨가제	폴리우레탄 수지	경화제	실란 화합물	착색 안료					
비교예7	0.4	85	10	4	0.6	X	X	X	○	○
발명예11	0.5	85	10	4	0.5	○	○	○	○	○
발명예12	5	75	15	4	1	◎	◎	◎	◎	○
발명예13	10	70	15	2	1	◎	◎	○	◎	○
비교예8	11	70	15	3	1	X	X	○	○	○

[0133] * 조성의 함량은 고형분 30% 기준

[0134] 상기 표 4를 참조하면, 무기 첨가제의 함량이 본 발명이 제안하는 함량을 만족하는 발명예 11 내지 13은 모든 물성에서 양호 이상의 결과를 보였다. 반면, 무기 첨가제를 너무 적게 첨가하는 비교예 7은 평판 내식성, 가공부 내식성 및 내흑변성이 불량한 결과를 보였으며, 너무 많이 첨가하는 비교예 8은 평판 내식성 및 가공부 내식성 에서 불량한 결과를 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0135] **5. 실란 가수분해 화합물의 함량 및 종류에 따른 물성 변화**

[0136] 실시예 1과 동일한 조성성분을 고형분 100중량부 기준으로, 표 5에 나타낸 바와 같은 함량으로 제어하여 표면처리 조성물을 제조하였다. 상기 표면처리 조성물을 상술한 시험용 시편에 적용하고, 실란 가수분해 화합물의 함량 변화에 따라 시편의 평판 내식성, 가공부 내식성, 내흑변성, 내알칼리성, 및 용액안정성을 평가하였으며, 평가 결과는 표 5에 기재하였다.

표 5

[0137]

구분	조성물 조성(중량%)					평판 내식성	가공부 내식성	내흑변성	내알칼리성	용액안정성
	실란 화합물	폴리우레탄 수지	경화제	무기 첨가제	착색 안료					
비교예9	0.4	85	10	4	0.6	X	X	X	○	○
발명예14	0.5	85	10	4	0.5	○	◎	○	○	○
발명예15	5	75	15	4	1	◎	◎	◎	◎	○
발명예16	10	70	15	2	1	◎	◎	◎	◎	○
비교예10	11	70	15	3	1	○	X	X	○	○

[0138] * 조성의 함량은 고형분 30% 기준

[0139] 상기 표 5에 나타낸 바와 같이, 실란 가수분해 화합물의 함량이 본 발명이 제안하는 함량을 만족하는 발명예 14

내지 16은 모든 물성에서 양호 이상의 결과를 보였다. 반면, 실란 가수분해 화합물을 너무 적게 첨가하는 비교예 9는 평판 내식성, 가공후 내식성 및 내흑변성이 불량한 결과를 보이며, 너무 많이 첨가하는 비교예 10은 피막의 건조도가 높아져 Hard한 피막이 형성되어 가공부 내식성이 취약하고 내흑변성이 불량한 결과를 보였다.

[0140] 한편, 상기 발명예 15에 따른 조성을 갖는 표면처리 조성물에 대해서 실란 가수분해 화합물을 하기 표 6에 기재된 실란 가수분해 화합물로 변경하여 표면처리 조성물을 제조하고, 상술한 바와 동일한 방법으로 시편을 제작하고, 평판 내식성을 평가하였으며, 그 결과는 표 6에 기재하였다.

표 6

[0141]

구 분	A 함량	B 함량	C 함량	D 함량	E 함량	F 함량	G 함량	H 함량	I 함량	J 함량	K 함량	평판 내식성
발명예17	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	○
발명예18	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	◎
발명예19	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	○
발명예20	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	0	◎
발명예21	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	0	○
발명예22	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	0	◎
발명예23	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	0	○
발명예24	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0	○
발명예25	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	0	○
발명예26	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	◎
발명예27	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	○
발명예28	2.5	2.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	○
발명예29	2.5	0	0	2.5	0	0	0	0	0	0	0	○
발명예30	0	2.5	0	0	0	2.5	0	0	0	0	0	◎
발명예31	0	0	0	2.5	0	2.5	0	0	0	0	0	○
발명예32	0	0	0	0	2.5	0	2.5	0	0	0	0	○
발명예33	0	0	0	0	0	2.5	0	0	0	2.5	0	◎
발명예34	0	0	2.5	0	0	2.5	0	0	0	0	0	○
발명예35	0	0	0	0	0	0	2.5	0	0	2.5	0	○
발명예36	2.5	0	0	0	0	0	0	0	0	2.5	0	○
발명예37	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2.5	2.5	○
발명예38	0	0	0	2.5	0	0	0	0	2.5	0	0	○
발명예39	0	0	0	0	2.5	0	0	2.5	0	0	0	○
발명예40	0	0	0	0	0	0	0	2.5	0	0	2.5	○
발명예41	0	2.5	2.5	0	0	0	0	0	0	0	0	◎
발명예42	0	2	2	0	0	0	0	0	0	0	1	○
발명예43	0	0	0	1	0	0	2	0	2	0	0	○
발명예44	0	0	0	0	2	1	0	0	2	0	0	○
발명예45	0	2	0	3.5	0	0	1	0	0	0	2	○
발명예46	0	2	0	0	0	0	0	0	0	1	2	◎
발명예47	2	0	2	0	0	0	0	0	0	0	1	○
발명예48	0	1	0	0	0	0	0	0	2	2	0	○
발명예49	0	2	0	0	1	0	0	0	0	2	0	○
발명예50	0	0	0	0	0	0	2	2	0	0	1	○

A: 2-(3,4에폭시사이클로헥실)-에틸트리메톡시실란	G: N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필 트리에톡시실란
B: 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란	H: 3-아미노프로필 트리메톡시 실란
C: 3-글리시독시프로필 메틸디에톡시실란	I: 3-아미노프로필 트리에톡시 실란
D: 3-글리시독시프로필 트리에톡시실란	J: 비닐트리에폭시 실란
E: N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필 메틸디메톡시실란	K: 메틸트리메톡시 실란
F: N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필 트리메톡시실란	

[0142] * 조성의 함량은 고형분 30% 기준

[0143] 상기 표 6에 나타난 바와 같이, 발명예 17 내지 50은 평판 내식성이 양호 또는 우수한 결과를 보였다. 특히, 3-글리시독시프로필 트리메톡시실란, 비닐트리에폭시 실란 및 메틸트리메톡시 실란을 2:1:2의 중량비로 사용한 발

명예 46 의 경우 144시간 이상 후에 발생된 백청 면적이 0%로 가장 우수한 결과를 보였다.

[0144] **실시예 6: 착색안료의 함량에 따른 물성 변화**

[0145] 실시예 1과 동일한 조성성분을 고형분 100중량부 기준으로, 표 7에 나타낸 바와 같은 함량으로 제어하여 표면처리 조성물을 제조하였다. 상기 표면처리 조성물을 상술한 시험용 시편에 적용하고, 착색안료의 함량 변화에 따라 시편의 평판 내식성, 가공부 내식성, 내흑변성, 내알칼리성, 및 용액안정성을 평가하였으며, 평가 결과는 표 7에 기재하였다.

[0146] 용액안정성의 평가 방법은 상기에 기재한 방법과 같으며, 표면색상 발현 정도는 표면처리 조성물을 처리한 시험 시편을 육안관찰하여 색상발현 정도를 양호 (○)와 불량 (X)으로 구분하였다.

표 7

[0147]

구분	조성물 조성(중량%)					평판 내식성	가공부 내식성	내흑 변성	내알칼리성	표면 색상 발현	용액 안정성
	착색 안료	폴리우레탄수지	경화제	무기 첨가제	실란 화합물						
비교예11	0.05	85	10	4	0.4	○	◎	○	○	X	○
발명예51	0.1	85	10	4	0.5	○	◎	○	○	○	○
발명예52	1	75	15	4	5	◎	◎	◎	◎	◎	○
발명예53	2	70	15	2	10	◎	◎	◎	◎	◎	○
비교예12	2.5	70	15	3	11	X	X	◎	○	◎	X

[0148] * 조성의 함량은 고형분 30% 기준

[0149] 상기 표 7에 나타낸 바와 같이, 착색안료의 함량이 본 발명이 제안하는 함량을 만족하는 발명예 51 내지 53은 모든 물성에서 양호 이상의 결과를 보였다. 반면, 착색안료를 너무 적게 첨가하는 비교예 11은 표면색상 발현이 불량한 결과를 보였으며, 너무 많이 첨가하는 비교예 12는 내식성 및 용액안정성에서 불량한 결과를 보였다.

[0150] **7. 피막층 두께 및 건조온도에 따른 물성 변화**

[0151] 발명예 2의 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 표면처리 조성물을 제조하고, 상기 표면처리 조성물을 시편에 코팅하되, 코팅된 피막층의 두께와 PMT 온도를 하기 표 8에 기재된 두께로 제어하였다. 제작된 시편의 평판 내식성, 가공부 내식성, 내흑변성 및 내알칼리성을 평가하였으며, 평가 결과는 표 8에 기재하였다.

표 8

[0152]

구분	피막층 두께 (㎛)	건조온도 (℃)	평판 내식성	가공부 내식성	내흑변성	내알칼리성
비교예 13	0.5	180	△	X	△	△
발명예54	1	180	◎	◎	◎	◎
발명예55	4	180	◎	◎	◎	◎
발명예 56	7	180	◎	◎	○	◎
발명예 57	10	180	◎	◎	○	◎
비교예 14	11	180	◎	X	○	◎
비교예 15	5	50	X	X	X	X
발명예 58	5	70	○	○	○	△
발명예 59	5	100	◎	◎	◎	◎
발명예 60	5	250	◎	◎	○	◎
비교예 16	5	270	◎	◎	X	◎

[0153] 상기 표 8에 나타낸 바와 같이, 1 내지 10㎛의 두께의 피막층이 형성된 발명예 54 내지 57은 모든 물성에서 양호 이상의 결과를 보였다. 반면, 형성된 피막이 너무 얇은 비교예 13은 평판 내식성, 내흑변성 및 내알칼리성에서 보통(△)의 결과를 보였으며, 가공부 내식성은 불량한 결과를 보였다. 한편, 너무 두꺼운 피막이 형성된 비교예 14는 가공부 내식성이 불량한 결과를 보이며 발명예 57에 비교하여 향상되는 물성이 없으므로 경제적 측면에서 발명예 57 이상의 피막두께는 요구되지 않는 것을 확인할 수 있다. 한편, 상기 표 8 에 나타낸 바와 같이,

피막의 건조온도가 70 내지 250℃로 피막층을 형성하는 발명예 58 내지 60은 모든 물성에서 양호 이상의 결과를 보였다. 반면, 건조온도가 너무 낮은 비교예 15는 충분한 건조가 되지 않아 모든 물성에서 불량한 결과를 보였으며, 건조 온도가 너무 높은 비교예 16은 냉각과정(수냉) 동안에 강판에서 발생한 수증기의 결로 현상에 의한 강판 상의 흠 드랍으로 인해 내흑변성이 불량한 결과를 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0154] 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.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】청구범위

【보정세부항목】청구항 18

【변경전】

제17항에 있어서,

상기 표면처리 용액 조성물을 2.5 내지 50㎛ 두께로 코팅하는 것을 특징으로 하는 표면처리된 삼원계 용융아연합금 도금강판 제조방법.

【변경후】

제17항에 있어서,

상기 표면처리 조성물을 2.5 내지 50㎛ 두께로 코팅하는 것을 특징으로 하는 표면처리된 삼원계 용융아연합금 도금강판 제조방법.