



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월06일  
(11) 등록번호 10-1499361  
(24) 등록일자 2015년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C23C 28/00 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)  
C23C 30/00 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-0145442  
(22) 출원일자 2013년11월27일  
심사청구일자 2013년11월27일  
(56) 선행기술조사문헌  
US20040110870 A1  
KR101049966 B1

(73) 특허권자  
현대제철 주식회사  
인천광역시 동구 중봉대로 63 (송현동)  
(72) 발명자  
장종문  
전라남도 순천시 해룡면 선월리 산30-9 현대하이  
스코 기술연구소  
정민영  
전라남도 순천시 해룡면 선월리 산30-9 현대하이  
스코 기술연구소  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 여경숙

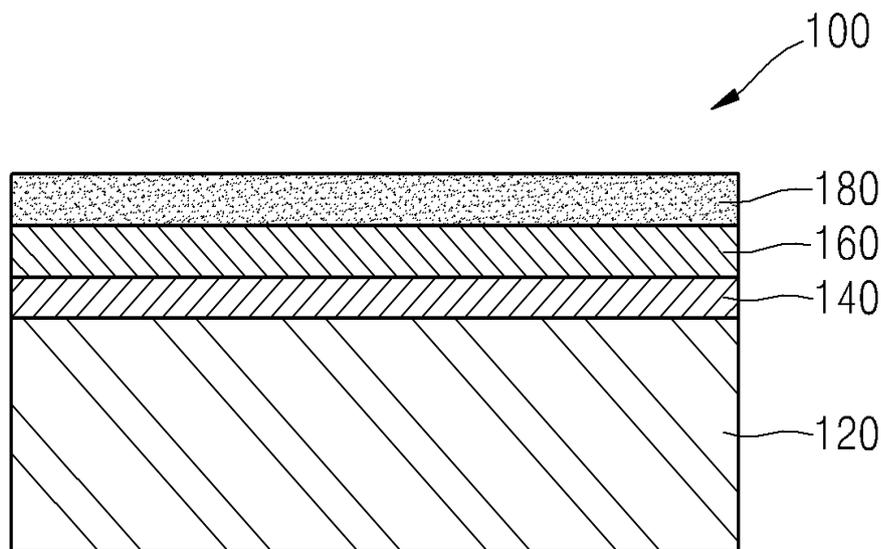
(54) 발명의 명칭 가전 및 건재용 불연성 칼라강판 및 제조 방법

(57) 요약

용융아연도금 또는 전기아연도금강판 위에 세라믹 유색 도료인 방염 도료 조성물을 코팅하여, 일정수준 이상의 방염특성을 가짐과 더불어, 우수한 가공성, 도장 밀착성, 내식성, 경도 등의 물성을 확보할 수 있는 가전 및 건재용 불연성 칼라강판 및 그 제조 방법에 대하여 개시한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



본 발명에 따른 불연성 칼라강판 제조 방법은 (a) 베이스 강판 상에 도장하지제를 도포한 후, 가열 건조하여 전처리층을 형성하는 단계; (b) 상기 전처리층 상에 프라이머 코팅 조성물을 도포한 후, 가열 건조하여 프라이머층을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 프라이머층 상에 100 중량부에 대하여 실리카졸 : 15 ~ 20 중량부, 폴리우레탄 수지 : 5 ~ 15중량부, 유기용제 : 40 ~ 70 중량부, 탈이온수(DIW) : 5 ~ 15 중량부, 산촉매제 : 1 ~ 3 중량부, 산안정화제 : 0.1 ~ 2.0 중량부 및 안료 : 5 ~ 20 중량부로 이루어진 방염 도료 조성물을 도포한 후, 건조 및 경화하여 방염 도료층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

(72) 발명자

**김혜리**

전라남도 순천시 해룡면 선월리 산30-9 현대하이테크 기술연구소

**정용수**

전라남도 순천시 해룡면 선월리 산30-9 현대하이테크 기술연구소

**김용희**

전라남도 순천시 해룡면 선월리 산30-9 현대하이테크 기술연구소

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- (a) 베이스 강판 상에 도장하지제를 도포한 후, 가열 건조하여 전처리층을 형성하는 단계;
- (b) 상기 전처리층 상에 프라이머 코팅 조성물을 도포한 후, 가열 건조하여 프라이머층을 형성하는 단계; 및
- (c) 상기 프라이머층 상에 100 중량부에 대하여 실리카졸 : 15 ~ 20 중량부, 폴리우레탄 수지 : 5 ~ 15 중량부, 유기용제 : 40 ~ 70 중량부, 탈이온수(DIW) : 5 ~ 15 중량부, 산촉매제 : 1 ~ 3 중량부, 산안정화제 : 0.1 ~ 2.0 중량부 및 안료 : 5 ~ 20 중량부로 이루어진 방염 도료 조성물을 도포한 후, 건조 및 경화하여 방염 도료층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 불연성 칼라강판 제조 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서,

상기 프라이머층은

폴리에스테르 수지 : 50 ~ 60 중량%, 콜로이드 실리카 : 25 ~ 30 중량%, 인산화합물 : 0.5 ~ 2.0 중량%, 실란 커플링제 : 0.5 ~ 1.0 중량%, 티타늄 졸, 실리카 졸 및 지르코늄 졸 중 1종 이상의 내식제 : 0.1 ~ 10 중량% 및 습윤제 : 0.01 ~ 0.20 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 불연성 칼라강판 제조 방법.

### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 폴리에스테르 수지와 콜로이드 실리카는

1.5 : 1 ~ 2.5 : 1의 비율로 첨가되는 것을 특징으로 하는 불연성 칼라강판 제조 방법.

### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계에서,

상기 프라이머층은

제1 가열 건조 온도(Peak Metal Temperature : PMT) : 120 ~ 200℃ 조건으로 건조되는 것을 특징으로 하는 불연성 칼라강판 제조 방법.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서,

상기 실리카 졸은 테트라에톡시실란(TEOS) 및 테트라메톡시실란(TMOS)을 포함하는 알콕시실란류에서 선택된 1종을 pH 4 ~ 5의 약산성 분위기에서 물로 가수분해한 결과물 100 중량부에 대하여 우레탄 고형분 20 중량부 이하를 첨가하여 60 ~ 80℃에서 반응시켜 수득한 것을 이용하는 것을 특징으로 하는 불연성 칼라강판 제조 방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서,

상기 안료는

TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, 카본블랙(carbon black) 및 세라믹 무기 안료 중 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 불연성 칼라강판 제조 방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서,

상기 방염 도료층은

제2 가열 건조 온도(Peak Metal Temperature : PMT) : 200 ~ 250℃ 조건으로 건조 및 경화되는 것을 특징으로 하는 불연성 칼라강판 제조 방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 (c) 단계에서,

상기 가열 건조는 열풍가열 방식, 유도가열 방식 및 근적외선 가열 방식 중 1종 이상의 방식으로 실시하는 것을 특징으로 하는 불연성 칼라강판 제조 방법.

**청구항 9**

베이스 강판;

상기 베이스 강판 상에 코팅된 전처리층;

상기 전처리층 상에 코팅된 프라이머층; 및

상기 프라이머층 상에 코팅되며, 100 중량부에 대하여 실리카졸 : 15 ~ 20 중량부, 폴리우레탄 수지 : 5 ~ 15 중량부, 유기용제 : 40 ~ 70 중량부, 산촉매제 : 1 ~ 3 중량부, 산안정화제 : 0.1 ~ 2.0 중량부 및 안료 : 5 ~ 20 중량부로 이루어진 방염 도료층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 불연성 칼라강판.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 안료는

TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, 카본블랙(carbon black) 및 세라믹 무기 안료 중 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 불연성 칼라강판.

**청구항 11**

제9항에 있어서,

상기 프라이머층은

폴리에스테르 수지 : 50 ~ 60 중량%, 콜로이드 실리카 : 25 ~ 30 중량%, 인산화합물 : 0.5 ~ 2.0 중량%, 실란 커플링제 : 0.5 ~ 1.0 중량%, 티타늄 졸, 실리카 졸 및 지르코늄 졸 중 1종 이상의 내식제 : 0.1 ~ 10 중량% 및 습윤제 : 0.01 ~ 0.20 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 불연성 칼라강판.

**청구항 12**

제9항에 있어서,  
 상기 프라이머층은  
 0.3 ~ 1.0 $\mu$ m의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 불연성 칼라강판.

**청구항 13**

제9항에 있어서,  
 상기 방염 도료층은  
 5 ~ 10 $\mu$ m의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 불연성 칼라강판.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 불연성 칼라강판 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 베이스 강판 상에 세라믹 유색 도료인 방염 도료 조성물을 코팅하여, 일정수준 이상의 방염특성을 갖도록 함과 더불어, 우수한 가공성, 도장 밀착성, 내식성, 경도 등의 물성을 확보할 수 있는 가전 및 건축용 불연성 칼라강판 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 칼라강판의 경우 전자재, 가전제품, 자동차 등으로 그 수요가 증가되고 있다. 특히, 용융아연도금 강판 및 전기아연도금 강판을 생산하는 국내 및 국외 냉연 제품 생산업체 및 기타 철강을 소재로 한 표면처리 업체들은 최종 후처리로 크로메이트 처리(Chromate Treatment)와 인산염 처리와 같은 화성처리를 행하여 제품을 생산하고 있다.

[0003] 이 중, 크로메이트 처리는 크롬산 또는 중크롬산염을 주성분으로 하는 용액 속에 강판을 넣어 방청 피막을 입히는 것을 말한다. 이러한 크로메이트 처리는 저렴한 처리공정으로서 강판에 우수한 내식성과 도막 치밀성을 부여한다.

[0004] 그러나, 크롬은 대표적인 공해물질로서 작업자 및 환경에 심각한 피해를 입히기 때문에 이에 대한 규제법이 선진국들에서 제정되고 이에 대한 시행이 전 세계적으로 진행되고 있는 실정이다.

[0005] 또한, 크로메이트 처리된 강판의 경우 공정상 6가 크롬( $Cr^{+6}$ )이 폐수로 발생하고 이에 따라 폐수처리에 많은 비용과 시간이 소모될 뿐 아니라, 국제 크롬 사용 규제에 따라 사용이 곧 금지될 것으로 알려져 있으므로 지금까지의 크로메이트 관련 연구는 이제 더 이상 진행이 되지 않고 있으며 크롬을 대체할 물질을 개발하기 위한 연구가 전세계적으로 활발히 진행되고 있다.

[0006] 현재까지의 연구방향을 보면 초기에는 크롬 중 6가 크롬이 3가 크롬보다 유독성이 크기 때문에 6가 크롬을 줄이고 100% 3가 크롬 용액을 개발하기 위한 연구가 진행되어 왔으나 이는 기본적으로 크롬을 없애고자 하는 것이 아니었고 또한 100% 3가 크롬 용액은 내식성과 가격 측면에서 기존의 크로메이트 용액을 대체할만한 장점을 지니지 못했다.

[0007] 최근에는 우수한 경도 및 가공성을 동시에 갖도록 설계하기 위해 수용성 타입의 세라믹 도료를 사용하고자 하는

노력이 진행 중에 있다.

- [0008] 그러나, 세라믹 도료는 가공이 불가하거나, 또는 처리온도가 높고 처리시간이 매우 긴 관계로 수율이 낮아 생산성이 나쁘다는 단점이 있다. 또한, 세라믹 도료를 이용할 경우, 시트방식의 코팅 외에 사용이 불가한 문제가 있다.
- [0009] 관련 선행문헌으로는 공개특허공보 제10-2005-0073790호(2005.07.18. 공개)가 있으며, 상기 문헌에는 다양한 무늬를 나타내는 칼라강판용 도료 및 이 도료를 이용한 칼라강판의 제조 방법이 기재되어 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0010] 본 발명의 목적은 도료의 기본적인 내용제성, 내지문성, 내식성, 가공성, 윤활성, 경도 등의 물성이 우수하면서, 실리카 졸을 기반으로 우레탄을 하이브리드화시켜 고경도와 고 가공성을 동시에 갖는 가전 및 건축용 불연성 칼라 강판을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명의 다른 목적은 수용성 타입으로 휘발성유기화합물(volatile organic compounds : VOC)이 매우 적은 실리카 졸을 베이스 강판에 코팅함으로써 고온 방염성을 가지며, 세라믹 특유의 내스크래치성(anti-graffiti), 청결성(easy cleaning), 내수성, 발수성 및 내염수성 등의 물성을 확보할 수 있는 가전 및 건축용 불연성 칼라강판을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0012] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 불연성 칼라강판 제조 방법은 (a) 베이스 강판 상에 도장하지제를 도포한 후, 가열 건조하여 전처리층을 형성하는 단계; (b) 상기 전처리층 상에 프라이머 코팅 조성물을 도포한 후, 가열 건조하여 프라이머층을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 프라이머층 상에 100 중량부에 대하여 실리카졸 : 15 ~ 20 중량부, 폴리우레탄 수지 : 5 ~ 15중량부, 유기용제 : 40 ~ 70 중량부, 탈이온수(DIW) : 5 ~ 15 중량부, 산촉매제 : 1 ~ 3 중량부, 산안정화제 : 0.1 ~ 2.0 중량부 및 안료 : 5 ~ 20 중량부로 이루어진 방염 도료 조성물을 도포한 후, 건조 및 경화하여 방염 도료층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 상기 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 불연성 칼라강판은 베이스 강판; 상기 베이스 강판 상에 코팅된 전처리층; 상기 전처리층 상에 코팅된 프라이머층; 및 상기 프라이머층 상에 코팅되며, 100 중량부에 대하여 실리카졸 : 15 ~ 20 중량부, 폴리우레탄 수지 : 5 ~ 15중량부, 유기용제 : 40 ~ 70 중량부, 산촉매제 : 1 ~ 3 중량부, 산안정화제 : 0.1 ~ 2.0 중량부 및 안료 : 5 ~ 20 중량부로 이루어진 방염 도료층;을 포함하는 것을 특징으로 한다.

**발명의 효과**

- [0014] 본 발명에 따른 가전 및 건축용 불연성 칼라강판 및 그 제조 방법은 도료의 기본적인 내용제성, 내지문성, 내식성, 가공성, 윤활성, 경도 등의 물성이 우수하면서, 실리카 졸을 기반으로 우레탄을 하이브리드화시켜 고경도와 고 가공성을 동시에 가질 수 있을 뿐만 아니라, 수용성 타입으로 휘발성유기화합물(volatile organic compounds : VOC)이 매우 적은 실리카 졸을 베이스 강판에 코팅함으로써 고온 방염성을 가지며, 세라믹 특유의 내스크래치성(anti-graffiti), 청결성(easy cleaning), 내수성, 발수성 및 내염수성 등의 물성을 확보할 수 있다.
- [0015] 또한, 본 발명에 따른 가전 및 건축용 불연성 칼라강판 및 그 제조 방법은 방염 도료층의 두께가 일반적인 상도층의 두께인 15 ~ 25 $\mu$ m에 비하여 대략 2배 이하의 얇은 두께를 가지면서도 도료 특유의 외관을 가질 수 있으면서도, 방염성, 내식성, 내스크래치성, 내용제성, 가공성 및 윤활성이 우수하며, 크롬을 함유하지 않고 수용성이

며, 친환경적이라는 이점이 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0016] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 불연성 칼라강판을 개략적으로 나타낸 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 불연성 칼라강판 제조 방법을 개략적으로 나타낸 공정 순서도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0017] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.
- [0018] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 가전 및 건축용 불연성 칼라강판 및 그 제조 방법에 관하여 상세히 설명하면 다음과 같다.

**불연성 칼라강판**

- [0019] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 불연성 칼라강판을 개략적으로 나타낸 단면도이다.
- [0020] 도 1을 참조하면, 도시된 본 발명의 실시예에 따른 불연성 칼라강판(100)은 베이스 강판(120), 전처리층(140), 프라이머층(160) 및 방염 도료층(180)을 포함한다.
- [0021] 베이스 강판(120)은 용융아연도금강판, 전기아연도금강판 등에서 선택된 어느 하나가 이용될 수 있다.
- [0022] 전처리층(140)은 베이스 강판(120) 상에 코팅된다. 도면으로 도시하지는 않았지만, 이러한 전처리층(140)은 베이스 강판(120)의 양면에 코팅될 수 있다. 이러한 전처리층(140)은 도장을 수행하기 전에 베이스 강판(120)의 표면처리를 실시하기 위한 목적으로 실시되는 것으로, 도장하지제를 도포한 후, 가열 건조하는 것에 의해 형성될 수 있다.
- [0023] 프라이머층(160)은 전처리층(140) 상에 코팅된다. 도면으로 도시하지는 않았지만, 이러한 프라이머층(160)은 전처리층(140)의 양면에 코팅될 수 있다. 이러한 프라이머층(160)은 전처리층(140) 상에 프라이머 코팅 조성물을 도포한 후, 가열 건조하는 것에 의해 형성될 수 있다.
- [0024] 이러한 프라이머층(160)은 방염 도료층(180)의 유연성 및 가공성의 연신을 증가시키기 위한 목적으로 형성된다. 특히, 프라이머층(160)은 내식성, 가공성, 밀착성 등의 성능을 향상시킨다. 프라이머층(160)은 0.3 ~ 1.0 $\mu$ m의 두께를 갖는 것이 바람직하다. 프라이머층(160)의 두께가 0.3 $\mu$ m 미만일 경우에는 가공성을 향상되나, 내식성 및 부착력이 저하되는 문제를 유발할 수 있다. 반대로, 프라이머층(160)의 두께가 1.0 $\mu$ m를 초과할 경우에는 더 이상의 효과 상승 없이 도막 두께만을 증가시키는 요인으로 작용하며, 도막의 두께 증가로 가공성을 저하시키며 크랙을 유발할 수 있다.
- [0025] 이때, 프라이머층(160)은 폴리에스테르 수지 : 50 ~ 60 중량%, 콜로이드 실리카 : 25 ~ 30 중량%, 인산화합물 : 0.5 ~ 2.0 중량%, 실란커플링제 : 0.5 ~ 1.0 중량%, 티타늄 졸, 실리카 졸 및 지르코늄 졸 중 1종 이상의 내식제 : 0.1 ~ 10 중량% 및 습윤제 : 0.01 ~ 0.20 중량%를 포함할 수 있다. 이러한 프라이머층(160)의 조성 및 이의 조성비에 대한 구체적인 설명은 후술하도록 한다.
- [0026] 방염 도료층(180)은 프라이머층(160) 상에 코팅된다. 이러한 방염 도료층(180)은 프라이머층(160) 상에 방염 도

료 조성물을 도포한 후, 건조 및 경화하는 것에 의해 형성될 수 있다. 이러한 방염 도료층(180)은 5 ~ 10 $\mu$ m의 두께를 갖는 것이 바람직하다. 방염 도료층(180)의 두께가 5 $\mu$ m 미만일 경우에는 내식성, 내스크래치성 등의 물성 확보에 어려움이 따를 수 있다. 반대로, 방염 도료층(180)의 두께가 10 $\mu$ m를 초과할 경우에는 접착성 및 가공성이 저하되는 문제가 있다.

[0028] 이때, 방염 도료층(180)은 100 중량부에 대하여 실리카졸 : 15 ~ 20 중량부, 폴리우레탄 수지 : 5 ~ 15 중량부, 유기용제 : 40 ~ 70 중량부, 산촉매제 : 1 ~ 3 중량부, 산안정화제 : 0.1 ~ 2.0 중량부 및 안료 : 5 ~ 20 중량부로 이루어질 수 있다. 이러한 방염 도료층(180)의 조성 및 이의 조성비에 대한 구체적인 설명은 후술하도록 한다.

[0029] 특히, 실리카졸은 방염 도료층(180)의 주 성분으로, 도료의 기본적인 물성인 내용제성, 내지문성, 내식성, 가공성, 유회성, 경도 등을 확보하기 위한 목적으로 첨가된다. 특히, 본 발명에서는, 실리카 졸을 기반으로 우레탄을 하이브리드화시켜 고 경도 및 고 가공성을 동시에 확보할 수 있으며, 수용성 타입으로 휘발성유기화합물(volatile organic compounds : VOC)이 매우 적은 실리카 졸을 베이스 강판(120)에 코팅하여 방염 도료층(180)을 형성함으로써 고온 방염성을 가지며, 세라믹 특유의 내스크래치성(anti-graffiti), 청결성(easy cleaning), 내수성, 발수성 및 내염수성 등의 물성을 확보할 수 있다.

[0030] 전술한 본 발명의 실시예에 따른 가전 및 건축용 불연성 칼라강판은 도료의 기본적인 내용제성, 내지문성, 내식성, 가공성, 유회성, 경도 등의 물성이 우수하면서, 실리카 졸을 기반으로 우레탄을 하이브리드화시켜 고경도와 고 가공성을 동시에 가질 수 있을 뿐만 아니라, 수용성 타입으로 휘발성유기화합물(volatile organic compounds : VOC)가 매우 적은 실리카 졸을 베이스 강판에 코팅함으로써 고온 방염성을 가지며, 세라믹 특유의 내스크래치성(anti-graffiti), 청결성(easy cleaning), 내수성, 발수성 및 내염수성 등의 물성을 확보할 수 있다.

[0031] 또한, 본 발명에 따른 가전 및 건축용 불연성 칼라강판은 방염 도료층의 두께가 일반적인 상도층의 두께인 15 ~ 25 $\mu$ m에 비하여 대략 2배 이하의 얇은 두께를 가지면서도 도료 특유의 외관을 가질 수 있으면서도, 방염성, 내식성, 내스크래치성, 내용제성, 가공성 및 유회성이 우수하며, 크롬을 함유하지 않고 수용성이며, 친환경적이라는 이점이 있다.

[0032] **불연성 칼라강판 제조 방법**

[0033] 이하, 본 발명의 실시예에 따른 가전 및 건축용 불연성 칼라강판 제조 방법을 통하여 보다 구체적으로 설명하도록 한다.

[0034] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 불연성 칼라강판 제조 방법을 개략적으로 나타낸 공정 순서도이다.

[0035] 도 2를 참조하면, 도시된 본 발명의 실시예에 따른 불연성 칼라강판 제조 방법은 전처리층 형성 단계(S210), 프라이머층 형성 단계(S220) 및 방염 도료층 형성 단계(S230)를 포함한다.

[0036] 전처리층 형성

[0037] 전처리층 형성 단계(S210)에서는 베이스 강판 상에 도장하지제를 도포한 후, 가열 건조하여 전처리층을 형성한다. 이때, 베이스 강판으로는 용융아연도금강판, 전기아연도금강판 등에서 선택된 어느 하나가 이용될 수 있다. 이러한 전처리층은 도장을 수행하기 전에 베이스 강판의 표면처리를 실시하기 위한 목적으로 실시되는 것으로, 도장하지제를 도포한 후, 가열 건조하는 것에 의해 형성될 수 있다.

[0038] 프라이머층 형성

[0039] 프라이머층 형성 단계(S220)에서는 전처리층 상에 프라이머 코팅 조성물을 도포한 후, 가열 건조하여 프라이머층을 형성한다. 이러한 프라이머층은 전처리층 상에 프라이머 코팅 조성물을 도포한 후, 가열 건조하는 것에

의해 형성될 수 있다.

- [0040] 이때, 코팅은 스프레이-스퀴징(Spray Squeezing) 방식, 롤 코팅(Roll coating) 방식 및 침지(dipping) 방식 중 1종 이상의 방식으로 수행될 수 있다.
- [0041] 이러한 프라이머층은 제1 가열 건조 온도(Peak Metal Temperature : PMT) : 120 ~ 200℃ 조건으로 건조되는 것이 바람직하다. 1차 가열 건조 온도가 120℃ 미만일 경우에는 건조가 완벽하게 이루어지지 않아서 작업성이 저하될 수 있다. 반대로, 1차 가열 건조 온도가 200℃를 초과할 경우에는 이상 건조로 인하여, 전처리층과 베이스 강판의 밀착성이 저하될 수 있으므로 전체적인 표면 특성 저하를 가져올 수 있다.
- [0042] 한편, 프라이머층은 폴리에스테르 수지 : 50 ~ 60 중량%, 콜로이드 실리카 : 25 ~ 30 중량%, 인산화합물 : 0.5 ~ 2.0 중량%, 실란커플링제 : 0.5 ~ 1.0 중량%, 티타늄 졸, 실리카 졸 및 지르코늄 졸 중 1종 이상의 내식제 : 0.1 ~ 10 중량% 및 습윤제 : 0.01 ~ 0.20 중량%를 포함할 수 있다.
- [0043] 상기 성분들 외 나머지는 물로 이루어지며, 제조과정에서 불가피하게 혼입되는 불순물이 미량 포함될 수 있다.
- [0044] 폴리에스테르 수지는 프라이머층 구성을 위한 주성분으로, 폴리에스테르 수지의 첨가량이 50 중량% 미만이 사용될 경우에는 도포를 위한 조성물이 묽게 형성될 수 있으며 건조 및 사용이 용이하지 않을 수 있다. 반대로, 폴리에스테르 수지의 첨가량이 60 중량%를 초과할 경우에는 경화특성이 떨어지거나, 전처리층 상부에 균일하게 도포되지 못하는 문제가 있다.
- [0045] 콜로이드 실리카는 경도 및 내식성 향상에 기여한다. 이러한 콜로이드 실리카는 평균 직경이 5 ~ 15nm 인 것을 이용하는 것이 바람직한데, 이는 콜로이드 형태로 미립화되어 용매에 안정화되어 있는 상태가 될 수 있기 때문이다. 콜로이드 실리카의 첨가량이 25 중량% 미만일 경우에는 경도 및 내식성 향상 효과를 제대로 발휘하는데 어려움이 따를 수 있다. 반대로, 콜로이드 실리카의 첨가량이 30 중량%를 초과하는 경우에는 도막 형성이 곤란해지거나, 도막의 부착성이 저하될 수 있다.
- [0046] 특히, 폴리에스테르 수지와 콜로이드 실리카는 1.5 : 1 ~ 2.5 : 1의 비율로 첨가되는 것이 바람직하다.
- [0047] 인산화합물은 표면 에칭성과 에폭시기를 활성화시켜 도막의 부착력을 향상시키는 역할을 한다. 이러한 인산화합물로는 1-히드록시에틸렌-1,1-디포스포닉산, 인산암모늄, 일인산나트륨, 2인산나트륨, 3인산나트륨 및 인산아연 등에서 선택된 어느 하나가 이용될 수 있다.
- [0048] 인산화합물의 첨가량이 0.5 중량% 미만일 경우에는 그 첨가 효과를 제대로 발휘하는데 어려움이 따를 수 있다. 반대로, 인산화합물의 첨가량이 2.0 중량%를 초과할 경우에는 더 이상의 효과 없이 제조 비용만을 상승시키는 요인으로 작용하므로, 경제적이지 못하다.
- [0049] 실란커플링제는 가교력을 증대시켜 전처리층의 접착성을 향상시키는 역할을 한다. 실란커플링제의 함량이 0.5 중량% 미만일 경우에는 접착성이 떨어질 수 있고, 1.0 중량%를 초과할 경우에는 점도 상승으로 강판표면에 고르게 도포되지 못하고 표면처리 특성이 저하될 수 있다.
- [0050] 실란커플링제로는 3-아미노프로필트리에폭시실란, N,N-비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민, N-(β-아미노에틸)-γ-아미노프로필테트라메톡시실란, N-[2-(비닐벤질아미노)에틸]-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(1,3-디메틸부틸렌)-3-(트리에폭시실란)-1-프로판아민, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-메타글리독시프로필트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필트리메톡시실란, γ-글리시독시 트리메틸 디메톡시실 등에서 선택된 하나가 이용될 수 있다.
- [0051] 내식제는 경도 및 내식성을 향상시키는 역할을 한다. 이러한 내식제로는 티타늄 졸, 실리카 졸, 지르코늄 졸 등에서 선택된 1종 이상이 이용될 수 있다. 내식제의 첨가량이 0.1 중량% 미만일 경우에는 경도 및 내식성 향상 효과를 제대로 발휘하는데 어려움이 따를 수 있다. 반대로, 내식제의 첨가량이 10 중량%를 초과하는 경우에는 도막 형성이 곤란해지거나, 도막의 부착성이 저하될 수 있다.
- [0052] 습윤제는 미려한 외관이나 작업성을 확보하기 위한 목적으로 첨가된다. 이러한 습윤제로는 실리콘계 또는 비실리콘계 습윤제가 이용될 수 있다. 습윤제의 첨가량이 0.01 중량% 미만일 경우에는 상기의 효과를 제대로 발휘하는데 어려움이 따를 수 있다. 반대로, 습윤제의 첨가량이 0.2 중량%를 초과할 경우에는 도막의 부착성이 저하되는 문제가 있다.

- [0053] 방염 도료층 형성
- [0054] 방염 도료층 형성 단계(S230)에서는 방염 도료 조성물을 도포한 후, 건조 및 경화하여 방염 도료층을 형성한다.
- [0055] 이때, 코팅은 스프레이-스퀴징(Spray Squeezing) 방식, 롤 코팅(Roll coating) 방식 및 침지(dipping) 방식 중 1종 이상의 방식으로 수행될 수 있다.
- [0056] 이러한 방염 도료층은 제2 가열 건조 온도(Peak Metal Temperture : PMT) : 200 ~ 250℃ 조건으로 건조 및 경화되는 것이 바람직하다. 제2 가열 건조 온도가 200℃ 미만일 경우에는 충분한 경화 반응이 이루어지지 못하여 물성 저하를 초래할 수 있다. 반대로, 제2 가열 건조 온도가 250℃를 초과할 경우에는 이상 건조로 인하여, 도막 밀착성의 저하로 표면 품질의 저하를 가져올 수 있다. 이때, 건조 및 경화는 열풍가열 방식, 유도가열 방식 및 근적외선 가열 방식 중 1종 이상의 방식으로 실시하는 것이 바람직하다.
- [0057] 한편, 방염 도료 조성물은 100 중량부에 대하여 실리카졸 : 15 ~ 20 중량부, 폴리우레탄 수지 : 5 ~ 15 중량부, 유기용제 : 40 ~ 70 중량부, 산촉매제 : 1 ~ 3 중량부, 산안정화제 : 0.1 ~ 2.0 중량부 및 안료 : 5 ~ 20 중량부로 이루어질 수 있다.
- [0058] 상기 성분들 외 나머지는 탈이온수로 이루어지며, 제조과정에서 불가피하게 혼입되는 불순물이 미량 포함될 수 있다. 이때, 탈이온수는 방염 도료 조성물100 중량부에 대하여 탈이온수(DIW) : 5 ~ 15 중량부로 포함되는 것이 바람직하다.
- [0059] 실리카졸은 방염 도료층의 주 성분으로, 도료의 기본적인 물성인 내용제성, 내지문성, 내식성, 가공성, 윤활성, 경도 등을 확보하기 위한 목적으로 첨가된다. 특히, 본 발명에서는, 실리카 졸을 기반으로 우레탄을 하이브리드 화시켜 고 경도 및 고 가공성을 동시에 확보할 수 있으며, 수용성 타입으로 휘발성유기화합물(volatatile organic compounds : VOC)가 매우 적은 실리카 졸을 베이스 강판에 코팅함으로써 고온 방염성을 가지며, 세라믹 특유의 내스크래치성(anti-graffiti), 청결성(easy cleaning), 내수성, 발수성 및 내염수성 등의 물성을 확보할 수 있다.
- [0060] 이러한 실리카졸은 테트라에톡시실란(TEOS) 및 테트라메톡시실란(TMOS)을 포함하는 알콕시실란류에선 선택된 1종을 pH 4 ~ 5의 약산성 분위기에서 물로 가수분해한 결과물 100 중량부에 대하여 우레탄 고형분 : 20 중량부 이하를 첨가하여 60 ~ 80℃에서 반응시켜 수득한 것을 이용하는 것이 바람직하다. 이때, 표면 개질을 위해 에폭시 실란이 첨가될 수 있으며, 추가로 지르코늄, 티타늄 등의 금속 알콕사이드가 부식방지 성능을 높이는 용도로 주로 사용될 수 있다. 이때, 우레탄은 양이온타입의 것을 사용하는 것이 바람직한데, 이는 실록산(Si-O) 구조를 가지는 실리콘계 세라믹 폴리머는 산에 안정화하기 쉽기 때문이다. 이러한 우레탄의 함량으로 유연성을 높이거나 낮출 수 있게 되며, 가전용으로 사용시 높은 가공성이 필요하므로 최대 우레탄 고형분 20 중량부로 첨가하는 것이 바람직하다. 이때, 우레탄 고형분의 첨가량이 20 중량부를 초과할 경우에는 방염성능의 저하 및 경도가 저하되는 문제를 야기할 수 있다.
- [0061] 폴리우레탄 수지는 강도 및 내식성 확보를 위해 첨가된다. 폴리우레탄 수지의 첨가량이 방염 도료 조성물100 중량부에 대하여 5 중량부 미만일 경우에는 그 첨가 효과가 불충분하다. 반대로, 폴리우레탄 수지의 첨가량이 방염 도료 조성물100 중량부에 대하여 15 중량부를 초과할 경우에는 내열성이 저하되고, 도막의 변색 문제를 유발할 수 있다.
- [0062] 유기용제는 조성물의 혼합이 균일하게 이루어지도록 하는 역할을 한다. 이러한 유기용제로는 이소프로필알콜, 염화 메틸렌, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 2-메톡시프로판올, 2-부톡시에탄올 등에서 선택된 1종 이상이 이용될 수 있다.
- [0063] 유기용제의 첨가량이 방염 도료 조성물100 중량부에 대하여 40 중량부 미만일 경우에는 조성물의 혼합이 균일하게 이루어지지 못하는 문제가 있다. 반대로, 유기용제의 첨가량이 방염 도료 조성물100 중량부에 대하여 70 중량부를 초과할 경우에는 건조시간이 증가되어 제조 공정의 효율성이 저하될 수 있다.
- [0064] 산촉매제는 암모늄 포스페이트, 포스페이트 등이 이용될 수 있다. 이러한 산촉매제의 첨가량이 방염 도료 조성

물 100 중량부에 대하여 1 ~ 3 중량부로 첨가되는 것이 바람직하다.

[0065] 산안정제는 촉합 반응에 의해 겔화되는 것을 억제하거나, 지연시키기 위한 목적으로 첨가된다. 이러한 산안정제로는 질산, 염산 등의 화합물과 같은 강산을 희석하여 사용하는 것이 바람직하다. 산안정제의 첨가량이 방염 도료 조성물 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 미만일 경우에는 그 첨가 효과를 제대로 발휘할 수 없다. 반대로, 산안정제의 첨가량이 방염 도료 조성물 100 중량부에 대하여 2.0 중량부를 초과할 경우에는 더 이상의 효과 상승 없이 비용만을 상승시키므로, 경제적이지 못하다.

[0066] 안료는 색감을 부여 및 방청성을 향상시키는 역할을 한다. 이때, 안료로는 TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, 카본블랙(carbon black), 세라믹 무기 안료 등에서 선택된 1종 이상이 이용될 수 있다. 안료의 첨가량이 방염 도료 조성물 100 중량부에 대하여, 5 중량부 미만으로 첨가될 경우에는 방청특성이 저하될 수 있다. 반대로, 안료의 첨가량이 방염 도료 조성물 100 중량부에 대하여 20 중량부를 초과할 경우에는 색감을 오히려 방해하여 칼라강관으로서의 특성이 더 떨어질 수 있게 된다.

[0067] 상기의 과정(S210 ~ S230)으로 제조되는 가전 및 건축용 불연성 칼라강관은 도료의 기본적인 내용제성, 내지문성, 내식성, 가공성, 윤활성, 경도 등의 물성이 우수하면서, 실리카 졸을 기반으로 우레탄을 하이브리드화시켜 고경도와 고 가공성을 동시에 가질 수 있을 뿐만 아니라, 수용성 타입으로 휘발성유기화합물(volatile organic compounds : VOC)가 매우 적은 실리카 졸을 베이스 강관에 코팅함으로써 고온 방염성을 가지며, 세라믹 특유의 내스크래치성(anti-graffiti), 청결성(easy cleaning), 내수성, 발수성 및 내염수성 등의 물성을 확보할 수 있다.

[0068] 또한, 본 발명에 따른 가전 및 건축용 불연성 칼라강관은 방염 도료층의 두께가 일반적인 상도층의 두께인 15 ~ 25 $\mu$ m에 비하여 대략 2배 이하의 얇은 두께를 가지면서도 도료 특유의 외관을 가질 수 있으면서도, 방염성, 내식성, 내스크래치성, 내용제성, 가공성 및 윤활성이 우수하며, 크롬을 함유하지 않고 수용성이며, 친환경적이라는 이점이 있다.

[0069] **실시예**

[0070] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

[0071] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0072] **1. 칼라강관 시편의 제조**

[0073] **실시예 1**

[0074] 아연도금강관 상에 3 $\mu$ m의 두께로 전처리층을 형성한 후, 폴리에스테르 수지 : 52중량%, 콜로이드 실리카 : 27중량%, 인산아연 : 1.0 중량%, 3-아미노프로필트리에폭시실란 : 0.7 중량%, 티타늄 졸 : 5 중량% 및 실리콘계 습윤제 : 0.1 중량% 및 나머지 물로 이루어진 프라이머 조성물을 0.5 $\mu$ m의 두께로 도포한 후, 160 $^{\circ}$ C로 1차 가열 건조하여 프라이머층을 형성하였다.

[0075] 이후, 프라이머층 상에 실리카졸 17 중량부, 폴리우레탄 수지 8 중량부, 이소프로필알콜 : 50 중량부, 탈이온수(DIW) : 12 중량부, 암모늄 포스페이트 : 2 중량부, 질산 : 1.0 중량부 및 TiO<sub>2</sub> : 10 중량부로 이루어진 방염 도료 조성물을 8 $\mu$ m의 두께로 도포한 후, 210 $^{\circ}$ C로 2차 가열 건조하여 방염 도료층을 형성하여 칼라강관 시편을 제조하였다.

[0076] **실시예 2**

[0077] 실리카 졸 16 중량부, 폴리우레탄 수지 7 중량부, 이소프로필알콜 : 51 중량부, 탈이온수(DIW) : 10 중량부, 포

스페이트 : 3 중량부, 염산 : 1.0 중량부 및 카본블랙 : 12 중량부로 이루어진 방염 도료 조성물을 7 $\mu$ m의 두께로 도포한 후, 250 $^{\circ}$ C로 2차 가열 건조하여 방염 도료층을 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 칼라강판 시편을 제조하였다.

**실시예 3**

실리카 졸 15 중량부, 폴리우레탄 수지 6 중량부, 이소프로필알콜 : 50 중량부, 탈이온수(DIW) : 12 중량부, 압모늄 포스페이트 : 1 중량부, 질산 : 1.0 중량부 및 TiO<sub>2</sub> : 15 중량부로 이루어진 방염 도료 조성물을 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 칼라강판 시편을 제조하였다.

**실시예 4**

방염 도료 조성물을 5 $\mu$ m의 두께로 도포한 후, 240 $^{\circ}$ C로 2차 가열 건조를 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 칼라강판 시편을 제조하였다.

**실시예 5**

방염 도료 조성물을 6 $\mu$ m의 두께로 도포한 후, 250 $^{\circ}$ C로 2차 가열 건조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 칼라강판 시편을 제조하였다.

**비교예 1**

방염 도료 조성물을 4 $\mu$ m의 두께로 도포한 후, 180 $^{\circ}$ C로 2차 가열 건조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방식으로 칼라강판 시편을 제조하였다.

**2. 물성 평가 방법**

실시예 1 ~ 5 및 비교예 1에 따라 제조된 칼라강판 시편의 물성평가 방법은 다음과 같다.

(1) 광택도

광택도 평가를 위하여, 광택도계(Tri-Microgloss-20-60-85, Sheen Instruments Ltd., England)를 이용하여 입사각 60 $^{\circ}$  에서 시편의 광택도를 측정하였다.

(2) 내식성

내식성 평가는 48시간 중성 염수분무시험을 실시한 후 도막 박리, 들뜸, 도금면의 부식, 녹발생 유무 등을 확인하였다. 평가 기준은 다음과 같다.

양호(O) : 도막 박리, 들뜸, 도금면의 부식 및 녹발생 없음

불량(X) : 도막 박리, 들뜸, 도금면의 부식 또는 녹발생 있음

(3) 내충격성

내충격성은 1/2 $\phi$  x 1kg x 500mm 조건으로 표면 충격 후 크랙이 발생하였는지 여부로 다음과 같이 평가하였다.

양호(O) : 크랙 발생 없음

- [0097] 불량(X) : 크랙 발생
- [0098] (4) 가공성
- [0099] 가공성은 T-bending 테스트를 실시하여 벤딩 반경 0mm에서 크랙이 발생하였는지 여부로 다음과 같이 평가하였다.
- [0100] 양호(O) : 크랙 발생 없음
- [0101] 불량(X) : 크랙 발생
- [0102] (5) 내지문성
- [0103] 내지문성은 온도 60℃, 상대습도 95%인 항온항습기에 240시간 방치 후, 색차계를 이용 색차 변화(ΔE)를 측정하여 다음과 같이 판정하였다.
- [0104] 양호 (O) : ΔE = 2
- [0105] 불량 (X) : ΔE > 2
- [0106] (6) 내용제성
- [0107] 내용제성 평가는 가제에 메틸에틸케톤(MEK)을 묻힌 후, 1kgf 힘으로 100회 러빙(rubbing) 왕복한 후, 수지 박리 및 부풀음 발생 여부로 다음과 같이 평가하였다.
- [0108] 양호(O) : 수지 박리 및 부풀음 발생 여부 없음
- [0109] 불량(X) : 수지 박리 또는 부풀음 발생
- [0110] (7) 연필경도
- [0111] 연필경도는 유니펜슬(일본 미쓰비시사 제품)을 이용하였다.

[0112] **3. 물성 평가**

[0113] 표 1은 실시예 1 ~ 5 및 비교예 1에 따른 시편들에 대한 물성 평가 결과를 나타낸 것이다.

[0114] [표 1]

구분	광택도	내식성	내충격성	가공성	내지문성	내용제성	연필경도
비교예 1	30	○	○	○	X	X	4H
실시예 1	33	○	○	○	○	○	4H
실시예 2	32	○	○	○	○	○	4H
실시예 3	34	○	○	○	○	○	4H
실시예 4	32	○	○	○	○	○	4H
실시예 5	34	○	○	○	○	○	4H

- [0115] .
- [0116] 표 1을 참조하면, 실시예 1 ~ 5에 따른 시편들의 경우, 내식성, 내충격성, 가공성, 내지문성 및 내용제성이 목표로 하는 물성 값을 모두 충족하는 것을 확인하였다. 특히, 실시예 1 ~ 5에 따른 시편들의 경우, 연필경도는

모두 2H로 측정되었고, 광택도는 32 ~ 34로 측정되었다.

[0117] 반면, 본 발명에서 제시하는 방염 도료층의 두께 범위 및 2차 가열 건조 온도 범위를 벗어난 비교예 1에 따른 시편의 경우에는 내식성, 내충격성, 가공성 및 연필경도는 목표로 하는 물성 값을 만족하였으나, 광택도가 30에 불과하였다.

[0118] 또한, 비교예 1에 따른 시편의 경우, 내지문성 및 내용제성이 좋지 않은 것을 확인하였다.

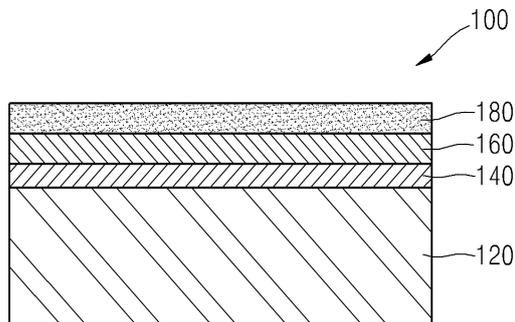
[0119] 이상에서는 본 발명의 실시예를 중심으로 설명하였지만, 당업자의 수준에서 다양한 변경이나 변형을 가할 수 있다. 이러한 변경과 변형이 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 한 본 발명에 속한다고 할 수 있다. 따라서 본 발명의 권리범위는 이하에 기재되는 청구범위에 의해 판단되어야 할 것이다.

**부호의 설명**

- [0120] S210 : 전처리층 형성 단계
- S220 : 프라이머층 형성 단계
- S230 : 방염 도료층 형성 단계

**도면**

**도면1**



도면2

