



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년07월04일
(11) 등록번호 10-1282570
(24) 등록일자 2013년06월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23C 28/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0089583

(22) 출원일자 2011년09월05일

심사청구일자 2011년09월05일

(65) 공개번호 10-2013-0026150

(43) 공개일자 2013년03월13일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020090110256 A

KR1020090071490 A

(73) 특허권자

현대하이스코 주식회사

울산광역시 북구 염포로 706 (염포동)

(72) 발명자

정민영

진라남도 순천시 해룡면 선월리 산30-9 현대하이스코 기술연구소

정용수

진라남도 순천시 도장길 50, 205동 1501호 (연향동, 호반리젠시빌)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 여경숙

(54) 발명의 명칭 칼라강판 제조 방법

(57) 요약

본 발명에서는 칼라강판 제조 방법에 관한 것으로, (a) 수분산 변성폴리우레탄 1 ~ 5 중량부, 무기화합물 1 ~ 8 중량부, 나노실리카졸 10 ~ 20 중량부, 질소함유 화합물 1 중량부 이하, 가교제 0.5 ~ 3 중량부, 표면장력조정제 0.01 ~ 0.1 중량부 및 기포방지제 0.01 ~ 0.1 중량부를 포함하는 크롬프리 도장하지제를 제공하고, 상기 도장하지제를 금속원판의 양면에 도포하는 단계와, (b) 상기 도포된 크롬프리 도장하지제를 가열 건조하여, 크롬프리 전처리층을 형성하는 단계와, (c) 상기 금속원판의 상부면에 형성된, 상기 크롬프리 전처리층 상부에 폴리에스테르 50 ~ 60 중량%, 멜라민 경화수지 5 ~ 10 중량%, TiO₂, SiO₂, P₂O₅, Al₂O₃ 및 CaO 중 하나 이상을 포함하는 안료 10 ~ 20 중량%, 탄화수소 및 시클로헥산 중 하나 이상을 포함하는 용제 15 ~ 20 중량% 및 아크릴(acrylic), 우레탄 및 에폭시 중 하나 이상을 포함하는 첨가제 10 ~ 20 중량%를 포함하는 크롬프리 프라이머층을 형성하는 단계 및 (d) 상기 크롬프리 프라이머층의 상부에 크롬프리 상도층을 형성하는 단계를 제공하여 무독성의 칼라강판을 용이하게 제조할 수 있도록 하는 발명에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(72) 발명자

이영수

전라남도 여수시 소호동 424 주은 금호아파트 204
동 1406호

김연오

경기도 안산시 단원구 당곡로 33, 102동 1208호 (고잔동, 프라움시티)

황철윤

울산광역시 남구 대암로 81, 102동 2506호 (야음동, 신정현대홈타운1단지아파트)

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 수분산 변성폴리우레탄 1 ~ 5 중량부, 무기화합물 1 ~ 8 중량부, 나노실리카졸 10 ~ 20 중량부, 질소함유 화합물 1 중량부 이하, 가교제 0.5 ~ 3 중량부, 표면장력조정제 0.01 ~ 0.1 중량부 및 기포방지제 0.01 ~ 0.1 중량부를 포함하는 크롬프리 도장하지제를 금속원판의 양면에 도포하는 단계;
- (b) 상기 도포된 크롬프리 도장하지제를 가열 건조하여, 크롬프리 전처리층을 형성하는 단계;
- (c) 상기 금속원판의 상부면에 형성된, 상기 크롬프리 전처리층 상부에 폴리에스테르 50 ~ 60 중량%, 멜라민 경화수지 5 ~ 10 중량%, TiO₂, SiO₂, P₂O₅, Al₂O₃ 및 CaO 중 하나 이상을 포함하는 안료 10 ~ 20 중량%, 탄화수소 및 시클로헥산 중 하나 이상을 포함하는 용제 15 ~ 20 중량% 및 아크릴(acrylic), 우레탄 및 에폭시 중 하나 이상을 포함하는 첨가제 10 ~ 20 중량%를 포함하는 크롬프리 프라이머층을 형성하는 단계; 및
- (d) 상기 크롬프리 프라이머층의 상부에 크롬프리 상도층을 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 칼라강판 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 수분산 변성폴리우레탄은 폴리에스테르폴리올과 디이소시아네이트의 우레탄 결합(-CONH-)으로 중합된 연질 수분산 폴리우레탄 100 중량부에 실란 커플링제 1 ~ 5 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 칼라강판 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 실란커플링제는

3-아미노프로필트리에폭시실란, N,N-비스[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민, N-(β-아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-[2-(비닐벤질아미노)에틸]-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-(1,3-디메틸부틸리덴)-3-(트리에폭시실란)-1-프로판아민, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-메타글리독시프로필트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필트리에폭시실란 및 γ-글리시독시 트리메틸 디메톡시실 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 칼라강판 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 무기화합물은

지르코니아(Zr) 화합물 및 바나듐(V) 화합물 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 칼라강판 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 지르코니아(Zr) 화합물은

질산지르코닐, 아세트산지르코닐, 탄산지르코닐암모늄, 지르코늄아세틸아세토네이트, 지르코늄불화수소산 및 지

르코늄불화암모늄 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 칼라강판 제조 방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 바나듐(V) 화합물은

5산화 바나듐, 3산화바나듐, 2산화바나듐, 3염화바나듐 바나듐옥시아세틸아세토네이트, 바나듐아세틸아세토네이트, 일산화바나듐 및 메타바나드산암모늄 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 칼라강판 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 질소함유 화합물은

우레아, 에틸렌티오우레아 및 이미노우레아 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 칼라강판 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 나노실리카졸은 1 ~ 10nm 입도를 갖는 것을 특징으로 하는 칼라강판 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 가교제는

카보드이미드, 블록이소시아네이트, 멜라민, 아지리딘 및 에폭시 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 칼라강판 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 표면장력조정제는

폴리아크릴산알킬, 폴리알킬비닐에테르, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 디메틸폴리실록산, 메틸페닐폴리실록산 및 유기변성폴리실록산 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 칼라강판 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 기포방지제는

실리콘 기포 방지제를 사용하는 것을 특징으로 하는 칼라강판 제조 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,
 상기 크롬프리 도장하지제의 부착량은
 50 ~ 150mg/m²인 것을 특징으로 하는 칼라강판 제조 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,
 상기 크롬프리 도장하지제는
 가열 건조 온도(Peak Metal Temperature; PMT)가 80 ~ 100℃인 것을 특징으로 하는 칼라강판 제조 방법.

청구항 14

제1항에 있어서,
 상기 크롬프리 상도층은
 폴리에스테르 40 ~ 50 중량%, 멜라민 경화수지 5 ~ 6 중량%, TiO₂, 안티몬(Sb), 카본(C), 산화철 및 실리콘(Si) 중 하나 이상을 포함하는 안료 20 ~ 30 중량%, 탄화수소 및 시클로헥산 중 하나 이상을 포함하는 용제 10 ~ 20 중량% 및 아크릴(acrylic), 우레탄 및 에폭시 중 하나 이상을 포함하는 첨가제 10 ~ 20 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 칼라강판 제조 방법.

청구항 15

제1항에 있어서,
 상기 (d) 단계와 동시 또는 상기 (d) 단계 이후에,
 상기 금속원판의 하부면에 형성된, 상기 크롬프리 전처리층 하부에 크롬프리 후면도장층을 형성하는 것을 특징으로 하는 칼라강판 제조 방법.

청구항 16

제11항에 있어서,
 상기 크롬프리 후면도장층은
 에폭시 30 ~ 40 중량%, 우레아(Urea) 경화수지 15 ~ 20 중량%, TiO₂, 안티몬(Sb), 카본(C), 프탈로시아닌 및 실리콘(Si) 중 하나 이상을 포함하는 안료 20 ~ 30 중량%, 탄화수소 및 시클로헥산 중 하나 이상을 포함하는 용제 10 ~ 20 중량% 및 아크릴(acrylic), 우레탄 및 에폭시 중 하나 이상을 포함하는 첨가제 10 ~ 20 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 칼라강판 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 무독성 칼라강판 제조 방법에 관한 것으로, 특히 무기화합물 및 수분산 폴리우레탄을 포함하는 크롬프리 도장하지제에 크롬프리 프라이머층 등을 조합함으로써, 무독성 칼라강판을 제조하면서도 최적의 가공성, 내식성, 도장밀착성 및 내충격성 등을 용이하게 확보할 수 있도록 하는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 칼라강판의 경우 전자재 및 가전제품용으로, 그리고 선진국의 경우 자동차용으로 그 수요가 증가되고 있다.
- [0003] 특히 용융아연도금 강판 및 전기아연도금 강판을 생산하는 국내 및 국외 냉연 제품 생산업체 및 기타 철강을 소재로 한 표면처리 중소기업들은 최종 후처리로 크로메이트 처리(Chromate Treatment)와 인산염 처리와 같은 화성처리를 행하여 제품을 생산하고 있다.
- [0004] 이중 크로메이트 처리는 크롬산 또는 중크롬산염을 주성분으로 하는 용액 속에 강판을 넣어 방청 피막을 입히는 것을 말한다.
- [0005] 이와 같은 크로메이트 처리는 저렴한 처리공정으로서 강판에 우수한 내식성과 도장밀착성을 부여한다.
- [0006] 그러나 크롬은 대표적인 공해물질로서 작업자 및 환경에 심각한 피해를 입히기 때문에 이에 대한 규제법이 선진국들에서 제정되고 이에 대한 시행이 전 세계적으로 진행되고 있는 실정이다.
- [0007] 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.
- [0008] 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.
- [0009] 한편, 최근 연구논문에 따르면 무기물들이 아닌 유기물을 사용하여 강판을 화성처리 하고자 하는 시도가 있고, 유기물질로서는 알콕시실란(Alkoxysilane)이 크로메이트와 인산염의 대체물질로서 최근에 등장하였다.
- [0010] 알콕시실란(Alkoxysilane)은 $Y-Si(OR)_3$ 의 화학식으로 표기되며, Y는 비닐(vinyl), 아미노(amino), 에폭시(epoxy), 메르캡토(mercapto)와 같은 유기작용기(organofunctional group)로서 부착력을 증대시키는 역할을 한다. OR은 $-OCH_3$, $-OC_2H_5$ 와 같은 알콕시(alkoxy)기로서 수용성 $SiOH$ 가 금속소지층에서 화학적 결합을 한다. 알콕시실란(Alkoxysilane)은 피막의 내식성과 도장밀착성을 증대하는데 탁월한 효과가 있으나 가격이 크로메이트 처리에 비해 수십 배 이상 비싸기 때문에 산업용으로는 제한되고 있다.
- [0011] 또한 알콕시실란을 이용한 방법은 생산성이 낮기 때문에 가까운 미래에 당장 현실화되기 어렵다는 단점을 갖는다. 이외에도 현재 많은 물질들이 크롬 대체를 위한 후보로 연구되고 있으나 그에 대한 결과는 극히 제한적으로 발표되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 금속원판의 표면에 내식성, 내화학성 및 도장밀착성을 부여하기 위하여 수분산 변성폴리우레탄, 무기화합물, 나노실리카졸, 질소화합물, 가교제, 표면장력조정제 및 기포방지제를 포함하는 크롬프리 도장하지제를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0013] 아울러, 본 발명은 상기 크롬프리 도장하지제의 안정화를 위해서 크롬프리 프라이머층 및 크롬프리 상도층을 더 형성함으로써, 무독성의 칼라강판을 제조하되, 가공성, 내식성 및 내충격성 등을 확보할 수 있도록 하는 칼라강판 제조 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 칼라강판 제조 방법은 (a) 수분산 변성폴리우레탄 1 ~ 5 중량부, 무기화합물 1 ~ 8 중량부, 나노실리카졸 10 ~ 20 중량부, 질소함유 화합물 1 중량부 이하, 가교제 0.5 ~ 3 중량부, 표면장력조정제

0.01 ~ 0.1 중량부 및 기포방지제 0.01 ~ 0.1 중량부를 포함하는 크롬프리 도장하지제를 금속원판의 양면에 도포하는 단계와, (b) 상기 도포된 크롬프리 도장하지제를 가열 건조하여, 크롬프리 전처리층을 형성하는 단계와, (c) 상기 금속원판의 상부면에 형성된, 상기 크롬프리 전처리층 상부에 폴리에스테르 50 ~ 60 중량%, 멜라민 경화수지 5 ~ 10 중량%, TiO₂, SiO₂, P₂O₅, Al₂O₃ 및 CaO 중 하나 이상을 포함하는 안료 10 ~ 20 중량%, 탄화수소 및 시클로헥산 중 하나 이상을 포함하는 용제 15 ~ 20 중량% 및 아크릴(acrylic), 우레탄 및 에폭시 중 하나 이상을 포함하는 첨가제 10 ~ 20 중량%를 포함하는 크롬프리 프라이머층을 형성하는 단계 및 (d) 상기 크롬프리 프라이머층의 상부에 크롬프리 상도층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0015] 여기서, 상기 크롬프리 상도층은 폴리에스테르 40 ~ 50 중량%, 멜라민 경화수지 5 ~ 6 중량%, TiO₂, 안티몬(Sb), 카본(C), 산화철 및 실리콘(Si) 중 하나 이상을 포함하는 안료 20 ~ 30 중량%, 탄화수소 및 시클로헥산 중 하나 이상을 포함하는 용제 10 ~ 20 중량% 및 아크릴(acrylic), 우레탄 및 에폭시 중 하나 이상을 포함하는 첨가제 10 ~ 20 중량%를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 다음으로, 상기 (d) 단계와 동시 또는 상기 (d) 단계 이후에, 상기 금속원판의 하부면에 형성된, 상기 크롬프리 후면도장층은 에폭시 30 ~ 40 중량%, 우레아(Urea) 경화수지 15 ~ 20 중량%, TiO₂, 안티몬(Sb), 카본(C), 프탈로시아닌 및 실리콘(Si) 중 하나 이상을 포함하는 안료 20 ~ 30 중량%, 탄화수소 및 시클로헥산 중 하나 이상을 포함하는 용제 10 ~ 20 중량% 및 아크릴(acrylic), 우레탄 및 에폭시 중 하나 이상을 포함하는 첨가제 10 ~ 20 중량%를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따른 도장하지제는 수분산 변성폴리우레탄, 무기화합물, 나노실리카졸, 질소함유 화합물, 가교제, 표면장력조정제 및 기포방지제를 포함하는 크롬프리 조성물을 제공함으로써, 기존 크롬-베이스(Cr-base) 전처리제 대비 동등하거나 그 이상의 내식성, 내화학성 및 도장밀착성을 부여할 수 있는 효과를 제공한다.

[0018] 아울러, 본 발명은 상기 크롬프리 도장하지제에 크롬프리 프라이머층 및 크롬프리 상도층을 조합함으로써, 가공성, 내식성, 내충격성, 우수한 베리어성, 내후변성, 내지문성, 전기전도도, 내열성 및 내약품성 등을 갖는 우수한 품질의 무독성 칼라강판을 용이하게 제조할 수 있는 효과를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1 내지 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 크롬프리 도장하지제를 이용하여 무독성 칼라강판을 제조하는 방법을 도시한 개략도 들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하에서는 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 무독성 칼라강판 제조 방법에 관하여 상세하게 설명하는 것으로 한다.

[0021] 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.

[0022] 본 발명에서 칼라강판 제조를 위해 사용되고 있는 금속원판은 GI강판, GL강판 및 AL강판 중 어느 하나이다.

[0023] 그리고, 도장을 수행하기 전에 금속원판을 표면처리하기 위해서 도장하지제를 도포한다.

[0024] 이때, 본 발명에 따른 도장하지제는 크롬프리 도장하지제를 사용하는데, 그 구체적 제조 과정은 다음과 같다.

[0025] 먼저, 수분산 폴리우레탄 100 중량부에 실란 커플링제 1 ~ 5 중량%을 포함하는 수분산 변성폴리우레탄을 제조한

다.

- [0026] 여기서, 수분산 폴리우레탄은 폴리에스테르폴리올과 디이소시아네이트의 우레탄 결합(-CONH-)으로 중합된 연질 (soft)타입의 우레탄이 사용된다. 폴리우레탄은 크게 연질과 경질로 나뉘는데 경질을 사용할 경우 소재와의 밀착성이 떨어진다. 반면에 연질은 탄성과 점성을 겸비하여 밀착성을 증대시킨다.
- [0027] 실란커플링제는 본 발명에 따른 수분산 폴리우레탄을 변성폴리우레탄으로 개질시키는 성분으로서, 폴리우레탄과 실란커플링제의 공유결합으로 내부 및 소재와의 가교력을 증대시켜 도장하지체의 접착성을 향상시키는 역할을 한다. 실란커플링제의 함량이 1 중량% 미만일 경우에는 접착성이 떨어질 수 있고, 5 중량%를 초과할 경우에는 점도 상승으로 강판표면에 고르게 도포되지 못하고 표면처리 특성이 저하될 수 있다.
- [0028] 실란커플링제의 구체적인 예로서는 3-아미노프로필트리에폭시실란, N,N-비스[3-(트리메톡시실틸)프로필]에틸렌디아민, N-(β-아미노에틸)-γ-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-[2-(비닐벤질아미노)에틸]-3-아미노프로필트리에폭시실란, N-(1,3-디메틸부틸리덴)-3-(트리에폭시실란)-1-프로판아민, 3-글리시독시프로필트리에폭시실란, 3-메타글리독시프로필트리에폭시실란, γ-글리시독시프로필트리에폭시실란 및 γ-글리시독시 트리메틸 디메톡시 실 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0029] 상기와 같이 개질된 수분산 변성폴리우레탄 함량은 1 ~ 5 중량부 사용하는 것이 바람직하다. 1 중량부 미만시 소재와의 밀착에 효과가 없고, 5 중량부 초과시에는 밀착성 및 내식성이 떨어진다.
- [0030] 이상에서와 같이 도장하지체를 구성하는 주 성분인 수분산 변성폴리우레탄 이 제조되면 그 다음으로, 수분산 변성폴리우레탄 1 ~5 중량부에 무기화합물 1 ~ 8 중량부를 혼합한다.
- [0031] 여기서, 무기화합물은 크롬프리 전처리층 형성을 위한 반응을 촉진시키고, 전처리층 조직을 치밀하게 하여 내식성 및 밀착성을 향상시키는 역할을 한다. 그리고, 지르코니아(Zr) 화합물 및 바나듐(V) 화합물 중 하나 이상을 포함한다.
- [0032] 이와 같은 무기화합물은 상기 수분산 변성폴리우레탄 1 ~ 5 중량부 대비 1 ~ 8 중량부만큼 사용하는 것이 바람직하다.
- [0033] 무기화합물의 함량이 상기 범위를 벗어난 1 중량부 미만으로 첨가될 경우에는 전처리층 형성이 치밀해지지 못하여 내식성이 저하될 수 있으며, 무기화합물의 함량이 8 중량부를 초과할 경우에는 첨가량에 비례하는 만큼 내식성 및 밀착성의 증가 효과가 나타나지 않고, 제조 비용 및 점도만 시키는 결과를 낳게 될 수 있다.
- [0034] 따라서, 상기와 같은 특성을 갖는 무기화합물로서 먼저 지르코니아 화합물에 대한 구체적인 예로서는, 질산지르코닐, 아세트산지르코닐, 탄산지르코닐암모늄, 지르코늄아세틸아세토네이트, 지르코늄불화수소산 및 지르코늄불화암모늄 중 하나 이상이 포함될 수 있다.
- [0035] 또한, 상기 바나듐(V) 화합물에 대한 구체적인 예로서는 5산화 바나듐, 3산화바나듐, 2산화바나듐, 3염화바나듐 바나듐옥시아세틸아세토네이트, 바나듐아세틸아세토네이트, 일산화바나듐 및 메타바나드산암모늄 중 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0036] 다음 단계로 수분산 변성폴리우레탄 1 ~ 5 중량대비 나노실리카졸 10 ~ 20 중량부를 첨가한다. 나노실리카졸은 1 ~ 10nm 입도를 갖는 것으로 내식성 및 밀착성을 향상시킨다. 실리카졸 10nm 초과 입도 사용시 1 ~ 10nm 입도 대비 수분산 변성폴리우레탄 입자간의 균일한 표면배열이 떨어져 물성저하를 가져온다. 또한 나노실리카졸 함량을 10 중량 미만시 내식성 및 밀착성의 효과를 볼 수 없고, 20 중량 초과시 내식성 및 밀착성이 떨어진다.
- [0037] 이상에서와 같이 도장하지체를 구성하는 주 성분인 수분산 변성폴리우레탄 1 ~ 5 중량부, 무기화합물 1 ~8 중량부, 나노실리카 10 ~ 20 중량부 혼합 후 질소함유 화합물 1중량부 이하, 가교제 0.5 ~ 3 중량부, 표면장력조정제 0.01 ~ 0.1 중량부 및 실리콘을 포함하는 기포방지제 0.01 ~ 0.1 중량부를 혼합하여, 본 발명에 따른 크롬프리 도장하지체를 최종 적으로 제조한다.
- [0038] 다음으로, 상기 도장하지체를 금속강판 표면에 도포한 후 건조하면 상도 및 하도 도포를 위한 크롬프리 전처리층이 된다.

- [0039] 여기서 먼저, 본 발명에 따른 전처리층을 구성하는 보조 성분으로서 우레아, 에틸렌티오우레아 및 이미노우레아 중 하나 이상의 질소함유 화합물을 사용할 수 있다.
- [0040] 이와 같은 질소함유 화합물은 크롬프리 전처리층 형성을 위한 소재와의 반응을 촉진시키고, 전처리층 조직을 치밀하게 하여 내식성 및 밀착성을 향상시키는 역할을 한다.
- [0041] 다만, 본 발명에 따른 질산함유 화합물로서 상기 수분산 변성폴리우레탄 1 ~ 5 중량부에 대하여 1 중량부를 초과한 양으로 첨가될 경우에는, 역으로 밀착성이 떨어지므로 1 중량부 이하로 제한 하는 것이 바람직하다.
- [0042] 그 다음으로, 가교제 또한 전처리층의 조직을 치밀하게 하고, 강도를 증가시키는 역할을 하고, 카보드이미드, 블록이소시아네이트, 멜라민, 아지리딘 및 에폭시 중 하나 이상을 포함하는 원료를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0043] 그리고, 이와 같은 가교제는 상기 수분산 변성폴리우레탄 1 ~ 5 중량부 대비 0.5 ~ 3 중량부만큼 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0044] 가교제의 함량이 상기 범위에서 0.5 중량부 미만으로 첨가될 경우에는 전처리층의 내식성 및 밀착성 효과가 거의 없고, 가교제의 함량이 3 중량부를 초과할 경우에는 첨가량에 비례하는 만큼 가교밀도 효과가 나타나지 않아 내식성 및 밀착성의 증대효과를 볼 수 없고, 제조 비용만 상승시키는 결과를 낳게 될 수 있다.
- [0045] 그 다음으로, 표면장력조정제는 전처리층의 결함을 방지하여 칼라강관의 가공성, 내식성 등의 물성이 저하되는 것을 방지하는 역할을 한다. 따라서, 폴리아크릴산알킬, 폴리알킬비닐에테르, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 디메틸폴리실록산, 메틸페닐폴리실록산 및 유기변성폴리실록산 중 하나 이상을 포함하는 원료를 사용하는 것이 바람직하다. 그리고, 상기 수분산 변성폴리우레탄 1 ~ 5 중량부 대비 0.01 ~ 0.1 중량부만큼 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0046] 표면장력조정제의 함량이 상기 범위 중 0.01 중량부 미만으로 첨가될 경우에는 전처리층의 결함 방지 효과가 미비하고, 표면장력조정제의 함량이 0.1 중량부를 초과할 경우에는 수분산 변성폴리우레탄, 무기화합물, 가교제와 상부에 형성되는 프라이머층과의 결함을 방해하여 밀착성 및 내식성이 저하될 수 있다.
- [0047] 그 다음으로, 기포방지제는 전처리층의 도포 과정에서 발생하는 기포의 생성을 억제하여 칼라강관의 물성이 저하되는 것을 방지하는 역할을 한다.
- [0048] 따라서, 본 발명에 따른 전처리층은 실리콘을 포함하는 기포방지제를 사용하는 것이 바람직하며, 상기 수분산 변성폴리우레탄 1 ~ 5 중량부 대비 0.01 ~ 0.1 중량부만큼 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0049] 기포방지제의 함량이 상기 범위 중 0.01 중량부 미만으로 첨가될 경우에는 전처리층의 결함 방지 효과가 미비하고, 함량이 0.1 중량부를 초과할 경우에는 수분산 변성폴리우레탄, 무기화합물, 가교제와 상부에 형성되는 프라이머층과의 결함을 방해하여 밀착성 및 내식성이 저하될 수 있다.
- [0050] 본 발명은 상술한 바와 같이 크롬을 사용하지 않고도, 우수한 표면처리 특성을 나타낼 수 있는 도장하지제를 제공한다. 그리고 본 발명에 따른 전처리층은, 기존 크롬 베이스(Cr-base) 제품의 코팅 구조와 유사거나 더 우수한 내식성, 밀착성, 용액 안정성, 저온 경화성 및 도장성을 얻을 수 있었다.
- [0051] 이때, 본 발명은 상기와 같은 크롬프리 전처리층에 크롬프리 조성물로 이루어진 프라이머층, 상도층 및 하부 도장층을 조합함으로써, 최대의 가공성, 내식성, 내충격성 및 내화학성 등의 물성을 확보할 수 있는 무독성 칼라강관을 제조할 수 있었다.
- [0052] 도 1 내지 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 크롬프리 도장하지제를 이용하여 무독성 칼라강관을 제조하는 방법을 도시한 개략도들이다.
- [0053] 도 1을 참조하면, 금속원판(100)을 마련한다. 이때, 금속원판(100)은 GI강판, GL강판 및 AL강판 중 어느 하나를 사용할 수 있는데, 표면에 도금층이 형성되어 있으므로, 후속 도장층의 밀착성을 향상시키기 위하여, 전처리층 및 프라이머층을 더 형성한다.

- [0054] 여기서, 기존의 경우에는 전처리층 또는 프라이머층의 내식성 향상 및 밀착성을 향상시키기 위하여, 20 중량% 이상의 Cr 함량을 갖는 전처리층을 형성하였다.
- [0055] 그러나, 크롬의 규제가 점점 강화되고 있으므로, 본 발명에서는 크롬 프리 조성물을 제공하되, 내식성 등의 표면 물성 확보를 위한 최적의 조성물 조합을 제공하고 이를 이용한 최적의 제조 방법을 제공할 수 있도록 하였다.
- [0056] 다음으로 도 2를 참조하면, 금속원판(100)의 양쪽 표면에 상술한 크롬프리 도장하지제를 도포하고, 도포된 크롬프리 도장하지제를 가열 건조하여, 크롬프리 전처리층(110, 120)을 형성한다. 여기서, 설명의 편의를 위하여 금속원판(100) 상부에 형성된 전처리층을 전면 크롬프리 전처리층(120)이라 하고, 하부에 형성된 전처리층을 후면 크롬프리 전처리층(110)이라 정의한다. 그러나, 본 발명은 상기 금속원판(100)이 뒤집히거나, 옆으로 세워지는 경우도 모두 포함하는데, 이 경우에는 전면, 후면의 개념이 오인될 수 있다. 따라서, 상기 전면 또는 후면과 같은 용어의 기본적인 의미에 따라서 본 발명이 제한 되는 것은 아니다.
- [0057] 이때, 도장하지제의 부착량은 50 ~ 150mg/m²가 되도록 하고, 가열 건조 온도(Peak Metal Temperature; PMT)는 80 ~ 100℃로 조절하는 것이 바람직하다.
- [0058] 먼저, 도장하지제의 부착량이 50 mg/m²미만인 경우에는 금속원판(100)과 도장층의 밀착성이 저하되고, 가공성 및 내식성이 저하될 수 있다. 그리고, 반대로 도장하지제의 부착량이 150 mg/m²를 초과하는 경우에는 도장하지제의 건조가 완벽하게 이루어지지 않아서, 도장을 위한 작업 특성이 현저하게 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0059] 그 다음으로, 상기 건조 온도가 80℃ 미만이 될 경우에는 건조가 완벽하게 이루어지지 않아서 작업성이 저하될 수 있고, 건조 온도가 100℃를 초과하는 경우에는 이상 건조로 인하여, 전처리층과 금속원판(100)의 밀착성이 저하될 수 있으므로 전체적인 표면 특성 저하를 가져올 수 있다.
- [0060] 그 다음으로 도 3을 참조하면, 금속원판(100)의 상부면에 형성된 전면 크롬프리 전처리층(120) 상부에 크롬프리 프라이머층(130)을 형성한다.
- [0061] 이때, 크롬프리 프라이머층(130)은 폴리에스테르 50 ~ 60 중량%, 멜라민 경화수지 5 ~ 10 중량%, 안료 10 ~ 20 중량%, 용제 15 ~ 25 중량% 및 첨가제 10 ~ 20 중량%를 포함하는 조성물로 형성하는 것이 바람직하다.
- [0062] 여기서, 폴리에스테르는 프라이머층 구성을 위한 주성분으로 50 중량% 미만이 사용될 경우에는 도포를 위한 조성물이 묽게 형성될 수 있으며 건조 및 사용이 용이하지 않을 수 있다. 반대로 60 중량%를 초과할 경우에는 경화특성이 떨어지거나, 전처리층 상부에 균일하게 도포되지 못하는 문제가 있다.
- [0063] 다음으로 멜라민은 수지 조성물의 강도 및 경도를 제공하는데 기여하는 조성물로 그 함량이 5 중량% 미만일 경우에는 프라이머층의 기능을 수행할 수 있다. 그리고, 멜라민 수지 조성물의 함량이 10 중량%를 초과할 경우에는 경도가 증가되어 균일한 도포가 이루어지지 않을 수 있으며, 프라이머층에 균열을 발생시키거나, 불량률의 원인이 될 수 있다.
- [0064] 그 다음으로, 안료는 상도 및 하도의 색감을 향상시킬 수 있으며, 방청특성을 제공하는 역할을 할 수 있다. 따라서, 그 함량이 10 중량% 미만으로 첨가될 경우에는 방청특성이 저하될 수 있다. 그리고 안료의 함량이 20 중량%를 초과할 경우에는 상도 및 하도의 색감을 오히려 방해하여 칼라강관으로서의 특성이 더 떨어질 수 있게 된다.
- [0065] 그리고 상기와 같은 특성을 갖는 안료로는 TiO₂, SiO₂, P₂O₅, Al₂O₃ 및 CaO 중 하나 이상을 포함하는 원료를 사용할 수 있다.
- [0066] 그 다음으로, 용제는 상기 조성물들의 혼합이 균일하게 이루어지도록 하는 역할을 한다. 따라서, 용제의 함량이 15 중량% 미만일 경우에는 조성물 혼합이 균일하게 이루어지지 않고, 용제의 함량이 25 중량%를 초과할 경우에는 프라이머층의 건조시간이 증가되어 제조 공정의 효율성이 저하될 수 있다.
- [0067] 그리고 상기와 같은 특성을 갖는 용제로는 하이드로카본 및 시클로hex산 중 하나 이상을 포함하는 원료를 사용할 수 있다.
- [0068] 그 다음으로, 첨가제는 프라이머층의 보조적인 접착력 및 강도를 제공하는 조성물로서, 10 중량% 미만이 첨가될

경우에는 접착력이 저하될 수 있다. 반대로 첨가제의 첨가량이 20 중량%를 초과할 경우에는 강도가 지나치게 증가되어 코팅 특성이 저하될 수 있다.

[0069] 그리고, 상기와 같은 특성을 갖는 첨가제로는 아크릴(acrylic), 우레탄 및 에폭시 중 하나 이상을 포함하는 원료를 사용할 수 있다.

[0070] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 무독성의 칼라강관은 상기 도 2에서 설명한 크롬프리 도장하지제를 이용하여 형성한 전처리층(110, 120) 상부에 상기 도 3에서 설명한 크롬프리 프라이머층(130)을 조합시킴으로써, 최적의 내식성, 내충격성 및 내화학성 등의 효과를 얻을 수 있었다.

[0071] 이와 같은 상태에서 상부 및 하부면에 도장을 수행하여 칼라 강관을 완성하는데, 그 과정은 다음과 같다.

[0072] 도 4를 참조하면, 크롬프리 프라이머층(130)의 상부에 크롬프리 상도층(140)을 형성한다.

[0073] 이때, 크롬프리 상도층(140)은 폴리에스테르 40 ~ 50 중량%, 멜라민 경화수지 5 ~ 6 중량%, 안료 20 ~ 30 중량%, 용제 10 ~ 20 중량% 및 첨가제 10 ~ 20 중량%를 포함하는 조성물로 형성하는 것이 바람직하다.

[0074] 여기서, 상기 조성물의 함량비에 따른 특성은 상술한 프라이머층의 특성을 따른다.

[0075] 다만, 각 구성 원료가 조금씩 상이한데, 안료로서는 TiO₂, 안티몬(Sb), 카본(C), 산화철 및 실리콘(Si) 중 하나 이상을 포함하는 원료를 사용하고, 용제로는 탄화수소 및 시클로헥산 중 하나 이상을 포함하는 원료를 사용하고, 첨가제로는 아크릴(acrylic), 우레탄 및 에폭시 중 하나 이상을 포함하는 원료를 사용한다.

[0076] 본 발명에서는 상기와 같은 크롬프리 상도층(140)을 더 조합시킴으로써, 내식성, 내충격성 및 내화학성 등의 효과 더 향상시킬 수 있다.

[0077] 아울러, 상기 크롬프리 상도층(140) 형성 단계와 동시 또는 상도층(140) 형성 단계 이후에 금속원관의 하부면에 형성된, 후면 크롬프리 전처리층(110) 하부에 크롬프리 후면도장층(150)을 더 형성할 수 있다.

[0078] 이와 같은 크롬프리 후면도장층(150) 금속원관(100)의 전면적 보호를 위해서 부가적으로 형성하는데, 폴리에스테르 50 ~ 60 중량%, 멜라민 경화수지 5 ~ 10 중량%, 안료 10 ~ 20 중량%, 용제 10 ~ 20 중량% 및 첨가제 10 ~ 20 중량%를 포함하는 조성물로 형성하는 것이 바람직하다.

[0079] 여기서도, 상기 조성물의 함량비에 따른 특성은 상술한 프라이머층의 특성을 따른다.

[0080] 다만, 각 구성 원료가 조금씩 상이한데, 안료로서는 TiO₂, 안티몬(Sb), 카본(C), 프탈로시아닌 및 실리콘(Si) 중 하나 이상을 포함하는 원료를 사용하고, 용제로는 탄화수소 및 시클로헥산 중 하나 이상을 포함하는 원료를 사용하고, 첨가제로는 아크릴(acrylic), 우레탄 및 에폭시 중 하나 이상을 포함하는 원료를 사용한다.

[0081] 본 발명에서는 상기와 같은 크롬프리 후면도장층(150)을 더 조합시킴으로써, 내식성, 내충격성 및 내화학성 등의 효과 더 향상시킬 수 있다.

[0082] 이하, 본 발명에 따른 도장하지제 및 이를 이용하여 제조한 무독성의 칼라강관에 대한 구체적인 실시예와 비교예를 들어 물리적 특성을 살펴 보면 다음과 같다.

[0083] 먼저, 본 발명에 따른 도장하지제의 조성 비율은 하기 표 1과 같이 조절하였다.

[0084] [표 1]

[0085] 도장하지제 (단위 : 중량부)

구분	수분산 변성폴리우레탄	무기화합물	크롬 (Cr)	나노실리카졸	질소함유 화합물	가교제	표면장력 조정제	기포방지제
N1	1	8	-	10	0.1	0.5	0.01	0.01
N2	2	7	-	12	0.3	1.5	0.03	0.03
N3	3	5	-	14	0.5	2.0	0.05	0.05
N4	4	5	-	16	0.7	2.5	0.07	0.07
N5	5	3	-	18	0.9	3.0	0.09	0.09
N6	5	1	-	20	1.0	3.0	0.10	0.10
L1	1	0.8	-	20	0.5	3.0	0.05	0.05
L2	0.5	8	-	10	0.1	0.5	0.01	0.01
L3	6	8	-	10	0.1	0.5	0.01	0.01
L4	5	0.8	-	20	1.0	3.0	0.10	0.10
L5	5	1	-	22	1.0	3.0	0.10	0.10
L6	5	3	-	18	1.2	3.0	0.09	0.09
L7	5	5	-	15	0.5	3.5	0.008	0.05
L9	5	5	-	15	0.5	3.5	0.11	0.05
L10	3	5	-	15	0.5	3.5	0.05	0.008
L11	3	5	-	15	0.5	3.5	0.05	0.11
L12	1	5	-	15	1.1	3.5	0.05	0.05
L13	3	5	20	10	0.5	4.5	0.05	0.05
L14	3	5	25	8	0.5	2.0	0.05	0.05

[0086]

[0087] 다음으로, 본 발명에 따른 프라이머층의 조성 비율은 하기 표 2와 같이 조절하였다.

[0088] [표 2]

[0089] 프라이머층 (단위 : 중량%)

구분	폴리에스테르	멜라민	크롬 (Cr)	안료	용제	첨가제
K1	50	10	-	15	15	10
K2	55	8	-	12	15	10
K3	60	5	-	10	15	10
C1	50	5	10	10	15	10
C2	49	11	-	15	15	10
C3	61	4	-	10	15	10
C4	50	10	-	9	21	10
C5	55	5	-	21	9	10

[0090]

[0091] 그 다음으로, 크롬프리 상도층 및 크롬프리 하부 도장층의 경우 상술한 범위 내의 것이면 어느 조합이든 유사한 표면 특성을 나타내었다.

[0092] 따라서, 상기 크롬프리 전처리층 및 크롬프리 프라이머층의 조합으로 본 발명에 따른 최적의 무독성 칼라강판 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0093] 먼저 본 발명에 따른 무독성 칼라강판의 가공성에 대하여 평가하기 위하여, 상술한 표 1 및 표 2의 조합에 따른 모든 경우를 조사하였다.

[0094] 이때, 구체적 특성은 T-밴딩(기준; 2T No crack), CCET(Cross Cutting Ericsson Test, Cross Cut(100/100) / Erichsen(6mm) Taping) 및 50cm 높이에서 1Kg짜리 추를 낙하시키는 임팩트 테스트(Impact test)를 수행하였으며, 상기 세가지 테스트 중 하나라도 기준치 미만의 결과가 나온 조합은 불량으로 판정하였다.

[0095] [표 3]

[0096] 가공성 평가 결과

구분		프라이머층							
		K1	K2	K3	C1	C2	C3	C4	C5
전 체 리 층	N1	OK	OK	OK	NG	OK	OK	OK	NG
	N2	OK	OK	OK	NG	NG	OK	NG	NG
	N3	OK	OK	OK	OK	NG	NG	NG	OK
	N4	OK	OK	OK	NG	OK	NG	OK	NG
	N5	OK	OK	OK	OK	NG	NG	NG	OK
	N6	OK	OK	OK	NG	OK	OK	OK	OK
	L1	NG	OK	NG	OK	NG	NG	OK	NG
	L2	NG	NG	NG	NG	NG	OK	NG	NG
	L3	NG	NG	NG	NG	OK	NG	NG	OK
	L4	NG	NG	NG	OK	NG	NG	OK	NG
	L5	NG	NG	NG	NG	NG	OK	NG	NG
	L6	NG	NG	NG	OK	OK	NG	NG	OK
	L7	OK	NG	NG	OK	OK	NG	NG	NG
	L9	NG	NG	NG	NG	NG	OK	NG	NG
L10	NG	OK	NG	NG	NG	NG	OK	NG	
L11	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	OK	
L12	NG	NG	OK	NG	NG	NG	OK	NG	
L13	OK	NG	NG	NG	OK	NG	NG	NG	
L14	NG	OK	NG	NG	NG	OK	NG	NG	

[0097]

[0098] 다음으로, 상기 가공성 평가 결과에서 불량률이 검출된 경우를 제외하고, 500시간/35℃의 5% 염수분무시험(Salt spray test)을 통해 에지 가공부 내식성 평가(Edge rust, 9mm 깊이 블리스터 기준) 및 X-컷 표면 손상부 내식성 평가(X-cut rust, 2mm 깊이 블리스터 기준)를 수행하여, 내식성 값들을 선별하였다.

[0099] [표 4]

[0100] 내식성 평가 결과(Edge rust, X-cut rust)

구분	프라이머층								
	K1	K2	K3	C1	C2	C3	C4	C5	
전처리층	N1	OK	OK	OK	-	NG	OK	OK	-
	N2	OK	OK	OK	-	-	NG	-	-
	N3	OK	OK	OK	OK	-	-	-	OK
	N4	OK	OK	OK	-	OK	-	NG	-
	N5	OK	OK	OK	OK	-	-	-	OK
	N6	OK	OK	OK	-	OK	NG	OK	OK
	L1	-	OK	-	OK	-	-	OK	-
	L2	-	-	-	-	-	OK	-	-
	L3	NG	-	OK	-	OK	-	-	OK
	L4	NG	NG	NG	NG	-	-	OK	-
	L5	NG	NG	NG	-	-	OK	-	-
	L6	-	NG	-	OK	OK	-	-	OK
	L7	NG	-	-	OK	OK	-	-	-
	L9	NG	NG	NG	-	-	NG	-	-
L10	-	OK	-	-	-	-	NG	-	
L11	NG	NG	NG	-	-	-	-	NG	
L12	-	-	NG	-	-	-	OK	-	
L13	NG	-	-	-	OK	-	-	-	
L14	-	OK	-	-	-	NG	-	-	

[0101]

[0102] 그 다음으로, 상기 내식성 평가 결과에서 불량률이 검출된 경우를 제외하고, 5% HCl과 5% NaOH 용액을 각각 20℃, 24시간 동안 물려서 표면색상과 광택성을 측정된 내화학성 처리(내산성&내알칼리성)를 수행하고, 2Kg의 하중으로 100회 왕복 실험한 메틸에틸케톤 러빙 테스트(MEK rubbing test)를 수행하여 도막의 박리나 변색을 관찰하여 불량 조합 값 들을 선별하였다.

[0103] [표 5]

[0104] 내화학성 및 MEK rubbing test

구분	프라이머층								
	K1	K2	K3	C1	C2	C3	C4	C5	
전처리층	N1	OK	OK	OK	-	-	NG	NG	-
	N2	OK	OK	OK	-	-	-	-	-
	N3	OK	OK	OK	NG	-	-	-	NG
	N4	OK	OK	OK	-	NG	-	-	-
	N5	OK	OK	OK	NG	-	-	-	NG
	N6	OK	OK	OK	-	NG	-	NG	NG
	L1	-	NG	-	NG	-	-	NG	-
	L2	-	-	-	-	-	NG	-	-
	L3	-	-	NG	-	NG	-	-	NG
	L4	-	NG	-	-	-	-	NG	-
	L5	-	-	NG	-	-	NG	-	-
	L6	-	-	-	NG	NG	-	-	NG
	L7	-	-	-	NG	NG	-	-	-
	L9	-	-	NG	-	-	-	-	-
L10	-	NG	-	-	-	-	-	-	
L11	NG	-	-	-	-	-	-	-	
L12	-	-	-	-	-	-	NG	-	
L13	-	-	-	-	NG	-	-	-	
L14	-	NG	-	-	-	-	-	-	

[0105]

[0106] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 도장하지제는 수분산 변성폴리우레탄, 무기화합물, 나노실리카졸, 가교제, 표면장력조정제 및 기포방지제를 포함하는 크롬프리 조성물을 제공함으로써, 기존 크롬-베이스(Cr-base) 전처리제 대비 동등하거나 그 이상의 내식성, 내화학성 및 도장밀착성을 얻을 수 있었다.

[0107] 아울러, 본 발명은 상기 크롬프리 도장하지제에 크롬프리 프라이머층을 조합함으로써, 가공성, 내식성, 내충격성, 내화학성 및 우수한 마찰경도 특성 등을 갖는 우수한 품질의 무독성 칼라강관을 용이하게 제조할 수 있다.

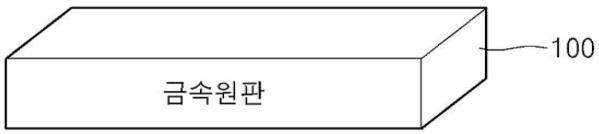
[0108] 이상 본 발명의 실시예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

- [0109] 100 : 금속원판
- 110 : 후면 크롬프리 전처리층
- 120 : 전면 크롬프리 전처리층
- 130 : 크롬프리 프라이머층
- 140 : 크롬프리 상도층
- 150 : 크롬프리 후면도장층

도면

도면1



도면2



도면3



도면4

