



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년03월05일

(11) 등록번호 10-1499352

(24) 등록일자 2015년02월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23C 30/00 (2006.01) C23C 26/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0125462

(22) 출원일자 2013년10월21일

심사청구일자 2013년10월21일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130060593 A

KR1020100049944 A

(73) 특허권자

현대제철 주식회사

인천광역시 동구 중봉대로 63 (송현동)

(72) 발명자

김종기

충남 당진시 송산면 송산로 765-18, 105동 506호
(현대하이스코사원아파트)

권순환

충북 괴산군 칠성면 읍지길 135,

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 여경숙

(54) 발명의 명칭 **내혹변성이 우수한 유무기 복합 코팅액 및 이를 이용한 표면처리강판 제조 방법**

(57) 요약

내식성과 함께 내혹변성이 우수한 유무기 복합 코팅액 및 이를 이용한 표면처리강판 제조 방법에 대하여 개시한다.

본 발명에 따른 유무기 복합 코팅액은 중량%로, 나노실리카 0.1~3.0%, 알콕시 그룹이 3개 이상인 실란화합물 1.0~20.0%, 산도조절제 0.01~1.0%, 수용성 용제 1.0~10.0%, 가교촉매제 0.5~3.0%, 소포제 0.1~2.0%, 왁스 0.1~2.0%, 지르코늄화합물 0.1~2.0%, 수지 1.0~5.0% 및 잔량의 물로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

(72) 발명자

김동윤

경기 안양시 만안구 박달로 351, (박달동)

고재덕

서울 관악구 구암5가길 49, 501동 902호 (봉천동,
봉천벽산타운2차)

특허청구의 범위

청구항 1

중량%로, 나노실리카 0.1~3.0%, 알콕시 그룹이 3개 이상인 실란화합물 1.0~20.0%, 산도조절제 0.01~1.0%, 수용성 용제 1.0~10.0%, 가교촉매제 0.5~3.0%, 소포제 0.1~2.0%, 왁스 0.1~2.0%, 지르코늄화합물 0.1~2.0%, 수지 1.0~5.0% 및 잔량의 물로 이루어지는 유무기 복합 코팅액.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 나노실리카는

직경이 5~20nm인 콜로이달 실리카인 것을 특징으로 하는 유무기 복합 코팅액.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 실란화합물은

비닐트리메톡시 실란, 비닐트리에톡시 실란, 비닐트리아소프로폭시 실란, 3-메타아크릴옥시프로필트리메톡시 실란, 2-글리시딜옥시프로필트리메톡시 실란, 2-글리시딜옥시프로필트리에톡시 실란, 2-아미노프로필트리에톡시 실란, 2-우레이도알킬트리에톡시 실란 및 테트라에톡시실란 중에서 1종 이상인 것을 특징으로 하는 유무기 복합 코팅액.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 산도조절제는

아세트산, 포름산, 라틱산, 글리코닉산 및 인산 중에서 1종 이상인 것을 특징으로 하는 유무기 복합 코팅액.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 수용성 용제는

메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 2-메톡시프로판올 및 2-부톡시에탄올 중에서 1종 이상인 것을 특징으로 하는 유무기 복합 코팅액.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 가교촉매제는

티타늄 테트라이소프로필옥사이드, 티타늄 테트라부톡사이드, 티타늄 디-트리에타놀아민 및 티타늄 디-아세틸아세토네이트 중에서 1종 이상인 것을 특징으로 하는 유무기 복합 코팅액.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 지르코늄화합물은

암모늄 지르코늄 카보네이트, 소듐 지르코늄 카보네이트 및 포타슘 지르코늄 카보네이트 및 지르코늄 아세테이트 중에서 1종 이상인 것을 특징으로 하는 유무기 복합 코팅액.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 수지는

폴리올레핀계 수지, 폴리우레탄계 수지, 아크릴계 수지 및 에폭시계 수지 중에서 1종 이상인 것을 특징으로 하는 유무기 복합 코팅액.

청구항 9

중량%로, 나노실리카 0.1~3.0%, 알콕시 그룹이 3개 이상인 실란화합물 1.0~20.0%, 산도조절제 0.01~1.0%, 수용성 용제 1.0~10.0%, 가교촉매제 0.5~3.0%, 소포제 0.1~2.0%, 왁스 0.1~2.0%, 지르코늄화합물 0.1~2.0%, 수지 1.0~5.0% 및 잔량의 물로 이루어지는 유무기 복합 코팅액을 강관에 코팅한 후, 건조하는 것을 특징으로 하는 표면처리강관의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 강관은

표면에 도금층이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 표면처리강관 제조 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 코팅은

스프레이-스퀴징(Spray Squeezing) 방식, 롤 코팅(Roll coating) 방식 및 침지(dipping) 방식 중 1종 이상의 방식으로 수행되는 것을 특징으로 하는 표면처리강관 제조 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 건조는

열풍 방식, 유도가열 방식 및 근적외선 가열 방식 중 1종 이상의 방식으로 수행되는 것을 특징으로 하는 표면처리강관 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 표면처리강판 제조 기술에 관한 것으로, 보다 상세하게는 내식성과 함께 내후변성이 우수한 유무기 복합 코팅액 및 이를 이용한 표면처리강판 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 강판의 내식성을 높이기 위하여 크롬이 포함된 코팅액을 이용하여 도금강판의 표면을 코팅하는 방법이 주로 이용된다. 그러나, 크롬의 경우, 환경오염의 문제를 유발시키는 커다란 문제점이 있다.

[0003] 따라서, 최근에는 강판 표면 코팅을 위한 코팅액에서 크롬을 배제하려는, 이른바 크롬-프리(Cr-free) 코팅액에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.

[0004] 그러나, 종래의 크롬-프리 코팅액의 경우, 가교촉매제로 암모늄설파이트, 티오우레아, 바나듐트리옥사이드를 주로 이용하고, 그 중량비 역시 전체 코팅액의 0.01~0.1중량%에 불과하여, 실란과 나노실리카의 축합 및 강판 부착성이 현저히 떨어지는 단점이 있다.

[0005] 또한, 종래의 크롬프리 코팅액이 코팅된 표면처리강판의 경우, 크롬이 배제된 결과, 내식성이 크게 떨어지고, 고온 다습한 분위기에 방치할 경우 표면이 검게 변하는 흑변 현상이 나타나는 문제점도 있다.

[0006] 본 발명에 관련된 배경기술로는 대한민국 특허공개공보 제10-2006-0073483호 (2006.06.28. 공개)에 개시된 크롬을 함유하지 않는 금속 표면처리 조성물 및 표면처리 강판이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 크롬을 함유하지 않으면서도 내식성과 함께 내후변성이 우수한 유무기 복합 코팅액 및 이를 이용한 표면처리강판 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 유무기 복합 코팅액은 중량%로, 나노실리카 0.1~3.0%, 알콕시 그룹이 3개 이상인 실란화합물 1.0~20.0%, 산도조절제 0.01~1.0%, 수용성 용제 1.0~10.0%, 가교촉매제 0.5~3.0%, 소포제 0.1~2.0%, 왁스 0.1~2.0%, 지르코늄화합물 0.1~2.0%, 수지 1.0~5.0% 및 잔량의 물로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0009] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 실시예에 따른 표면처리강판의 제조 방법은 중량%로, 나노실리카 0.1~3.0%, 알콕시 그룹이 3개 이상인 실란화합물 1.0~20.0%, 산도조절제 0.01~1.0%, 수용성 용제 1.0~10.0%, 가교촉매제 0.5~3.0%, 소포제 0.1~2.0%, 왁스 0.1~2.0%, 지르코늄화합물 0.1~2.0%, 수지 1.0~5.0% 및 잔량의 물로 이루어지는 유무기 복합 코팅액을 강판에 코팅한 후, 건조하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에서는 나노실리카, 실란, 산도조절제, 가교촉매제, 소포제, 왁스, 지르코늄화합물과 함께 폴리올레핀 등과 같은 수지가 1.0~5.0중량% 포함된 유무기 복합 코팅액을 강판 표면에 코팅한 결과, 우수한 내식성을 발휘할 수 있었으며, 특히 종래에 비하여 내후변성이 향상되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예를 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 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.

[0012] 이하, 본 발명에 따른 내후변성이 우수한 유기 복합 코팅액 및 이를 이용한 표면처리장판 제조 방법에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[0013] **유기 복합 코팅액**

[0014] 본 발명에 따른 유기 복합 코팅액은 중량%로, 나노실리카 0.1~3.0%, 알콕시 그룹이 3개 이상인 실란화합물 1.0~20.0%, 산도조절제 0.01~1.0%, 수용성 용제 1.0~10.0%, 가교촉매제 0.5~3.0%, 소포제 0.1~2.0%, 왁스 0.1~2.0%, 지르코늄화합물 0.1~2.0% 및 수지 1.0~5.0%를 포함한다.

[0015] 상기 성분들 외 나머지는 증류수, 탈이온수 등의 물로 이루어지며, 제조과정에서 불가피하게 혼입되는 불순물이 미량 포함될 수 있다.

[0016] 이하, 본 발명에 따른 유기 복합 코팅액에 포함되는 각 성분의 역할 및 함량에 대하여 설명하기로 한다.

[0017] **나노실리카**

[0018] 나노실리카는 표면처리장판의 경도 및 내식성 향상에 기여한다.

[0019] 이러한 나노실리카는 공지된 다양한 나노실리카 사용이 가능하다. 특별히, 직경이 5~20nm인 콜로이드 실리카를 사용할 경우, 콜로이드 형태로 미립화되어 물에 안정화되어 있는 상태가 될 수 있어 보다 바람직하다.

[0020] 나노 실리카는 코팅액 전체 중량의 0.1~3.0중량%로 첨가되는 것이 바람직하다. 나노실리카의 첨가량이 0.1 중량% 미만일 경우, 그 첨가 효과가 불충분하다. 반대로, 나노실리카 첨가량이 3.0 중량%를 초과하는 경우, 도막 형성이 곤란해지거나, 도막의 부착성이 저하될 수 있다.

[0021] **실란화합물**

[0022] 실란화합물은 표면처리장판의 도막형성에 기여한다.

[0023] 본 발명에 이용되는 실란화합물은 알콕시(Alkoxy) 그룹이 3개 이상으로, 가수분해후 안정화될 수 있는 실란이다. 이러한 실란화합물은 비닐트리메톡시 실란, 비닐트리에톡시 실란, 비닐트리아소프로폭시 실란, 3-메타아크릴옥시프로필트리메톡시 실란, 2-글리시딜옥시프로필트리메톡시 실란, 2-글리시딜옥시프로필트리에톡시 실란, 2-아미노프로필트리에톡시 실란, 2-우레이도알킬트리에톡시 실란 및 테트라에톡시실란이 있다. 이들 실란화합물은 단독으로 사용되거나 혹은 2종 이상 혼합 사용될 수 있다.

[0024] 상기 실란화합물은 코팅액 전체 중량의 1.0~20.0중량%로 첨가되는 것이 바람직하다. 실란화합물의 첨가량이 1.0 중량% 미만일 경우, 나노실리카와 충분히 결합 형성을 하지 못하여 도막형성이 어렵다. 반대로, 실란화합물이 20중량%를 초과하여 과다 첨가될 경우에는 열분해로 인한 유기가스 배출 우려가 있고, 또한 다량의 실란화합물 잔존으로 인하여 내수성이 저하될 수 있다.

[0025] **산도조절제**

[0026] 산도조절제는 실란의 가수분해를 도와주면서 실란의 안정성을 향상시켜주는 역할을 한다.

[0027] 상기 산도조절제로는 아세트산, 포름산, 라틱산, 글리코닉산 및 인산 중에서 1종 이상을 이용할 수 있다.

[0028] 상기 산도조절제는 코팅액 전체 중량의 0.01~1.0중량%로 첨가되는 것이 바람직하다. 산도조절제의 첨가량이 0.01중량% 미만일 경우, 가수분해시간의 증가로 코팅액 저장성이 저하될 수 있다. 반대로, 산도조절제의 첨가량이 1.0중량%를 초과하는 경우, 강판의 부식이 발생할 수 있으며, 분자량 제어가 어려워질 수 있다.

- [0029] 수용성 용제
- [0030] 수용성 용제는 실란의 물에 대한 상용성과 가수분해성, 각종 처리제의 강판 젖음성을 향상시키는 역할을 한다.
- [0031] 이러한 수용성 용제는 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 2-메톡시프로판올 및 2-부톡시에탄올 중에서 1종 이상을 이용할 수 있다.
- [0032] 상기 수용성 용제는 코팅액 전체 중량의 1.0~10.0중량%로 첨가되는 것이 바람직하다. 수용성 용제의 첨가량이 1.0중량% 미만일 경우, 그 첨가 효과가 불충분하다. 반대로, 수용성 용제의 첨가량이 10.0중량%를 초과하는 경우, 코팅액 안전성이 저하될 수 있다.
- [0033] 가교촉매제
- [0034] 가교촉매제는 실란화합물과 나노실리카의 축합 반응을 촉진시켜 강판에의 부착성을 향상시키는 역할을 한다.
- [0035] 이러한 가교촉매제는 티타늄 테트라아이소프로필옥사이드, 티타늄 테트라부톡사이드, 티타늄 디-트리에탄올아민 및 티타늄 디-아세틸아세토네이트 중에서 1종 이상을 이용할 수 있다.
- [0036] 상기 가교촉매제는 코팅액 전체 중량의 0.5~3.0중량%로 첨가되는 것이 바람직하다. 가교촉매제의 첨가량이 0.5중량% 미만일 경우, 그 첨가 효과가 불충분하다. 반대로, 가교촉매제의 첨가량이 3.0 중량부를 초과할 경우, 표면처리강판의 내열성이 저하되는 문제점이 있다.
- [0037] 소포제, 왁스
- [0038] 소포제 및 왁스는 코팅 중에 발생할 수 있는 도포결함과 도막 결함 등을 최소화하는 역할을 한다.
- [0039] 상기 소포제 및 왁스 각각은 코팅액 전체 중량의 0.1~2.0중량%로 첨가되는 것이 바람직하다. 소포제의 첨가량이 0.1중량% 미만이거나 왁스의 첨가량이 0.1중량% 미만일 경우, 그 첨가 효과가 불충분하다. 반대로, 소포제의 첨가량이 2.0중량%를 초과하거나 왁스의 첨가량이 2.0중량%를 초과하는 경우, 코팅액 안정성 저하 등 부작용이 발생할 수 있다.
- [0040] 지르코늄화합물
- [0041] 지르코늄화합물은 나노실리카의 내수성을 향상시키고, 도막의 배리어(Barrier)성을 높이는 작용을 한다.
- [0042] 이러한, 지르코늄화합물은 암모늄 지르코늄 카보네이트, 소듐 지르코늄 카보네이트 및 포타슘 지르코늄 카보네이트 및 지르코늄 아세테이트 중에서 1종 이상이 이용될 수 있다.
- [0043] 상기 지르코늄 화합물은 코팅액 전체 중량의 0.1~2.0중량%로 포함되는 것이 바람직하다. 지르코늄 화합물의 첨가량이 0.1중량% 미만일 경우, 그 첨가 효과가 불충분하다. 반대로, 지르코늄 화합물의 첨가량이 2.0중량%를 초과하는 경우, 도막 변색 및 과경화가 발생될 수 있다.
- [0044] 수지
- [0045] 수지는 본 발명에 따른 유무기 복합 코팅액의 내식성 및 내후변성을 향상시키는 역할을 한다.
- [0046] 이러한 수지는 폴리우레탄계 수지, 폴리에탄계 수지, 아크릴계 수지 및 에폭시계 수지 중에서 1종 혹은 이들의 하이브리드 형태가 이용될 수 있다.
- [0047] 상기 수지는 코팅액 전체 중량의 1.0~5.0중량%로 첨가되는 것이 바람직하다. 수지의 첨가량이 1.0중량% 미만일 경우 그 첨가 효과가 불충분하다. 반대로, 수지의 첨가량이 5.0중량%를 초과하는 경우, 내열 변색 및 도막 변색 문제가 발생될 수 있다.

[0048]

표면처리강판 제조 방법

[0049]

본 발명에 따른 표면처리강판 제조 방법은 강판 표면에 전술한 조성을 갖는 유무기 복합 코팅액을 코팅하여 도막을 형성하는 코팅 단계와, 코팅된 도막을 건조하는 건조 단계를 포함한다.

[0050]

이때, 본 발명에서 이용되는 강판은 표면에 용융아연도금층, 합금화용융아연도금층, 전기아연도금층, Al-Si 도금층 등과 같이 도금층이 형성되어 있는 도금 강판일 수 있다.

[0051]

코팅은 스프레이-스퀴징(Spray Squeezing) 방식, 롤 코팅(Roll coating) 방식 및 침지(dipping) 방식 중 1종 이상의 방식으로 수행될 수 있다. 건조 후 부착량은 편면 기준으로 50~500mg/m² 정도가 될 수 있다.

[0052]

또한, 건조는 열풍 방식, 유도가열 방식 및 근적외선 가열 방식 중 1종 이상의 방식으로 수행될 수 있다. 건조 온도는 50~200℃ 정도가 될 수 있다.

[0053]

이하, 실시예 및 비교예를 통해 본 발명에 따른 유무기 복합 코팅액을 이용하여 제조된 표면처리강판의 물성을 검토하기로 한다.

[0054]

1. 표면처리강판의 제조

[0055]

표 1은 실시예 1~3 및 비교예 1~3에 따른 코팅액의 조성을 나타낸 것이며, 잔량은 증류수이다.

[0056]

[표 1] (단위 : 중량%)

원 료	실시에1	실시에2	실시에3	비교예1	비교예2	비교예3
A	0.1	1.5	3.0	2.5	1.5	1.5
B	1.0	10.0	20.0	3.0	10.0	10.0
C	0.01	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5
D	1.0	5.0	10.0	5.0	5.0	5.0
E	0.5	1.5	3.0	0.05	1.5	1.5
F	0.1	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0
G	0.1	1.0	2.0	0.5	1.0	1.0
H	0.1	1.0	2.0	1.0	1.0	1.0
I	1.0	3.0	5.0	X	0.5	6.0

A: 콜로이드 나노실리카 (평균입경 : 15nm)
 B: 3-메타아크릴옥시프로필 트리메톡시 실란
 C: 아세트산
 D: 에탄올
 E: 티타늄테트라아미소프로필옥사이드
 F: 소포제
 G: 실리콘 왁스
 H: 암모늄 지르코늄 카보네이트
 I: 폴리프로필렌

[0057]

[0058]

실시에1~3 및 비교예 1~3에 따른 코팅액을 용융아연도금강판 표면을 롤 코팅 후, 120℃에서 열풍건조하여 제조한 표면처리강판(편면기준 부착량 : 200mg/m²)을 제조하였다.

[0059]

2. 물성 평가 방법

[0060]

물성 평가는 다음과 같은 기준으로 평가하였다.

[0061]

(1) 내식성

[0062] 내식성은 KS D 9502에 의거 4사이클(96시간) 중성염수분무시험방법 적용하여 백청 발생율을 측정하여, 다음과 같이 판정하였다.

[0063] 양호 (O) : 백청 5% 미만

[0064] 불량 (X) : 백청 5% 이상

[0065] (2) 내열성

[0066] 내열성은 220℃ 온도 분위기를 갖는 로 내에 10분 방치 후, 색차계를 이용 색차 변화(ΔE)를 측정하여 다음과 같이 판정하였다.

[0067] 양호 (O) : $\Delta E \leq 2$

[0068] 불량 (X) : $\Delta E > 2$

[0069] (3) 내후변성

[0070] 내후변성은 온도 60℃, 상대습도 95%인 항온항습기에 240시간 방치 후, 색차계를 이용 색차 변화(ΔE)를 측정하여 다음과 같이 판정하였다.

[0071] 양호 (O) : $\Delta E \leq 2$

[0072] 불량 (X) : $\Delta E > 2$

[0073] (4) 내수성

[0074] 내수성은 옥외 폭로 30일 경과 후, 표면 외관의 얼룩 발생율을 육안 평가하여 다음과 같이 판정하였다.

[0075] 양호 (O) : 얼룩 발생율 5% 미만

[0076] 불량 (X) : 얼룩 발생율 5% 이상

[0077] **3. 물성 평가 결과**

[0078] 표 2에 실시예 1~3 및 비교예 3에 따른 코팅액을 이용하여 제조된 표면처리강판의 물성평가결과를 나타내었다.

[0079] [표 2]

구 분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
내식성	O	O	O	O	O	O
내열성	O	O	O	X	O	X
내수성	O	O	O	O	O	O
내후변성	O	O	O	X	X	O

[0080]

[0081] 표 2를 참조하면, 나노실리카, 실란화합물, 산도조절제, 가교촉매, 지르코늄화합물과 함께 수지가 본 발명에 제시된 함량으로 포함된 실시예 1~3에 따른 코팅액을 이용하여 제조된 표면처리강판의 경우, 내식성, 내열성, 내수성 및 내후변성 모두 양호한 결과를 나타내었다.

[0082] 그러나, 가교 촉매 함량이 불충분하고, 수지가 포함되지 않은 비교예 1에 따른 코팅액이 적용된 경우, 내열성 및 내후변성이 좋지 못하였다. 또한, 비교예 2에 따른 코팅액과 같이 수지가 불충분하게 포함된 경우, 내후변성이 좋지 못하였으며, 비교예 3에 따른 코팅액과 같이 수지가 과다 첨가된 경우, 내열성이 저하되는 결과를 나타내었다.

[0083] 이상에서는 본 발명의 일 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.