

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 6월 15일 (15.06.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/099533 A1

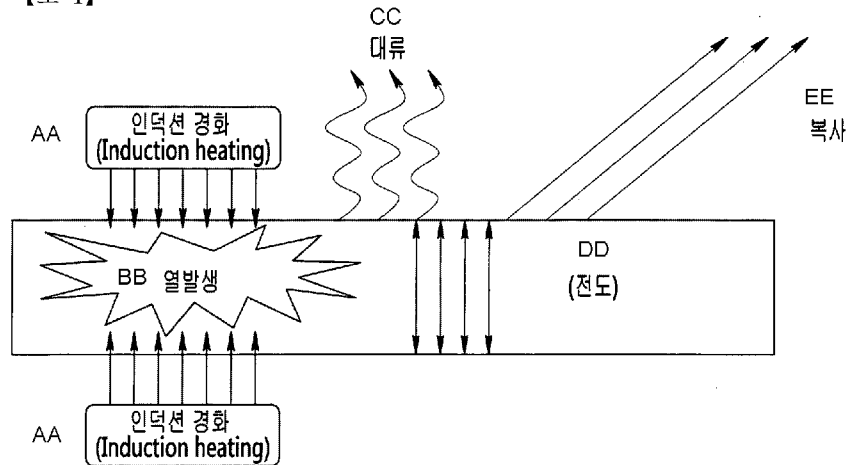
- (51) 국제특허분류:
C08L 67/02 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C08L 61/28 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
C08K 5/42 (2006.01) C23C 28/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/014472
- (22) 국제출원일: 2016년 12월 9일 (09.12.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0175376 2015년 12월 9일 (09.12.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO) [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동), Gyeong-sangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 권문재 (KWON, Moon Jae); 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)포스코, Gyeong-sangbuk-do (KR). 박기철 (PARK, Kee Cheol); 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)포스코, Gyeong-sangbuk-do (KR). 강춘호 (KANG, Choon Ho); 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261 (괴동동)포스코, Gyeong-sangbuk-do (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT & LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: RESIN COMPOSITION, BLACK RESIN STEEL SHEET USING SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 수지 조성물 및 이를 이용한 흑색 수지 강판, 및 그 제조방법

[도 1]



AA ... Induction heating
BB ... Heat generation
CC ... Convection current
DD ... Conduction
EE ... Radiation

(57) Abstract: The present invention relates to a resin composition comprising 40% to 50% by weight of a polyester resin on the basis of a total of 100% by weight of the composition, the polyester resin comprising a main resin and an auxiliary resin, wherein the main resin has a higher molecular weight than the auxiliary resin, and the difference of a glass transition temperature between the main resin and the auxiliary resin is 25°C or less.

(57) 요약서: 본 발명은 전체 조성물 100 중량%에 대해, 폴리에스터 수지 40 내지 50 중량 %를 포함하되, 상기 폴리에스터 수지는 주수지 및 보조수지로 구성되고, 기 주수지는 보조수지에 비해 분자량이 높으며, 상기 주수지와 보조수지의 유리전이 온도 차이는 25°C 이하인 것인 수지 조성물에 관한 것이다.



WO 2017/099533 A1



TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, **공개:**

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,

GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

【명세서】

【발명의 명칭】

수지 조성물 및 이를 이용한 흑색 수지 강판, 및 그 제조방법

【기술분야】

- 5 본 발명의 일 구현예는 강판 표면 처리용 수지 조성물 및 이를 이용한 흑색 수지 강판, 및 그 제조방법에 관한 것이다.

【배경기술】

- 흑색수지 강판은 LCD, LED 등 각종 TV 디스플레이의 리어 커버(rear cover)에 적용되는 강판이다. 도장업체에서 이른 바 PCM(pre-coated metal)의 형태로 흑색수지 후처리되어 가공업체로 운송되어 프레스 인치에
10 맞는 크기로 전단되어 최종적으로 프레스 업체로 운송된다. 프레스 공정에서 과거 일반 타발유가 적용되어 프레스, 탈지, 수세, 건조의 공정을 연속적으로 거치면서 프레스 성형성 확보가 용이하였다. 그러나, 최근 프레스 이후 탈지, 수세 등의 후속 공정을 생략하기 위해 기존 타발유 대비
15 휘발속도가 빠르고 점도가 낮은 속건성 타발유의 적용이 확대되고 있다. 속건성 타발유는 용매로 지방족 탄화수소 이외에 톨루엔, 자일렌 등과 같이 휘발성이 큰 용매를 사용한 비수용성이 일반적이는데, 프레스시 강판과 프레스 금형과의 마찰에 의해 발생한 열을 냉각시키는 기능 이외에 강판 유효성을 보완해주는 역할을 한다.

- 20 이러한 강판의 유효성 보완 측면에서 속건성 타발유는 기존 타발유 대비 유효성 보완 작용이 상대적으로 작고, 타발유 휘발 이후 잔존 얼룩이 발생하여 특히, 동절기의 경우 얼룩 발생이 심화되는 문제를 야기하고 있다. 따라서, 좀더 높은 수준의 강판 자체 유효성이 요구되고 있으며, 특히 동절기와 같이 타발유 휘발이 지연되는 환경에서 강판과 타발유 간의
25 반응성을 최소화하는 기술적 진전이 요구되고 있다.

 흑색수지 코팅 이후 용액 경화를 위해 기존에는 일반적으로 열풍 경화를 적용해왔다. 열풍 경화는 경화로 내에 온풍을 불어주어 스트립에 열을 전달하는 방식으로 국내외 컬러코팅강판 제조사 대부분이 열풍 경화방식을 적용해오고 있다.

반면, 본 발명에서는 인덕션 경화 (Induction heating)를 적용하였는데 이 방식은 이동하는 도체 즉, 스트립이 자기장을 통과할 때 발생하는 유도 전류에 의해 경화되는 방식이다. 열풍 경화가 대류에 의해 열전달이 이뤄지는 반면, 인덕션 경화는 최초 열발생이 가열 대상인 강판이고 대류에 비해 열전달 효율이 높은 전도 방식에 의해 열전달이 이루어지므로 경화효율이 상대적으로 우수하다.

그러나, 소지철에서 흑색수지 코팅층 방향으로 열이 전달될 때 중간층인 크롬프리 하도의 부착량이 매우 클 경우 열전도도의 급격한 감소로 흑색수지 상도 경화불량과 같은 문제점이 발생할 수 있다. 따라서, 인덕션 경화에서의 경화 효율을 극대화하고 양호한 표면 품질을 확보하기 위한 기술적 진전이 요구되고 있는 실정이다.

【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

강판 표면 처리용 수지 조성물 및 이를 이용한 흑색 수지 강판, 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

【과제의 해결 수단】

본 발명의 일 구현예인 수지 조성물은, 전체 조성물 100 중량%에 대해, 폴리에스터 수지 40 내지 50 중량%를 포함하되, 상기 폴리에스터 수지는 주수지 및 보조수지로 구성되고, 상기 주수지는 보조수지에 비해 분자량이 높으며, 상기 주수지와 보조수지의 유리 전이 온도 차이는 25℃ 이하인 것인 수지 조성물을 제공할 수 있다.

상기 폴리에스터 수지 100 중량%에 대해, 상기 주수지는 15 내지 50 중량%로 포함될 수 있고, 상기 주수지의 분자량은 15,000Mn 초과 및 80,000Mn 이하이고, 상기 보조수지의 분자량은 12,000Mn 내지 20,000Mn 일 수 있다.

상기 주수지의 유리 전이 온도는 5 내지 20℃이고, 상기 보조수지의 유리전이온도는 20 내지 30℃일 수 있다.

상기 수지 조성물은 전체 조성물 100 중량%에 대해, 멜라민 수지 3 내지 10 중량%, 내마모성 입자 1 내지 5 중량%, 왁스 0.1 내지 3 중량%, 및 잔부인 용매를 더 포함할 수 있다.

상기 내마모성 입자는 폴리메틸 메타아크릴레이트, 아크릴, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

상기 왁스는 폴리에틸렌, 폴리에틸렌-폴리테트라플루오르에틸렌, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

- 5 상기 용매는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 케톤계, 하이드로 카본계, 2 염기성 에스테르, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

상기 수지 조성물은 전체 조성물 100 중량%에 대해, 산촉매 0.3 내지 1.5 중량%, 안료 3 내지 5 중량%, 및 첨가제 2 내지 5 중량%를 더 포함할 수 있다.

- 10 상기 산촉매는 디노닐 나프탈렌 술폰산일 수 있다.

상기 안료는 카본 블랙 및 타이타늄옥사이드가 혼합된 형태일 수 있고, 타이타늄옥사이드에 대한 카본 블랙의 중량비는 1 내지 30 일 수 있다.

상기 첨가제는 부착 증진제, 레벨링제, 분산제 및 소광제를 포함할 수 있다.

- 15 상기 부착 증진제는 하이드록실 포스페이트 에스터, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

상기 레벨링제는 폴리아크릴레이트, 폴리실록산, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

- 20 본 발명의 다른 일 구현예인 흑색 수지 강판은, 소지강판; 상기 소지강판의 일면 또는 양면에 위치한 크롬 프리 하도 피막; 및 상기 크롬 프리 하도 피막 상에 위치하는 코팅층; 을 포함할 수 있고,

상기 코팅층의 전체 원소 조성 100 중량%에 대해, 탄소(C): 70 내지 80 중량%, 실리콘(Si): 1 내지 4 중량%, 티타늄(Ti): 1 내지 5 중량%, 및 잔부 산소(O)를 포함할 수 있다.

- 25 상기 내마모성 입자는, 상기 코팅층의 두께 대비 평균 입자 직경이 0.2 내지 0.8 배인 입자 및 상기 코팅층의 두께 대비 평균 입자 직경이 1.0 내지 2.0 배인 입자가 혼합된 것일 수 있다.

상기 내마모성 입자 중 평균 입자 직경이 큰 입자는 상기 내마모성 입자 총 중량%에 대해, 60 내지 80 중량%로 포함될 수 있다.

상기 크롬 프리 하도 피막 상에 위치하는 상기 코팅층의 두께는 3 내지 20 μm 일 수 있다.

상기 크롬 프리 하도 피막 상에 위치하는 상기 코팅층의 표면 조도(Ra)는 1 μm 미만일 수 있다.

- 5 상기 소지강판의 일면 또는 양면에 위치한 크롬 프리 하도 피막의 부착량은 500 내지 2,000mg/m²일 수 있다.

상기 소지강판은 탄소강, 알루미늄강, 알루미늄 합금강, 스테인리스강, 구리강, 아연도금강판, 아연을 포함하는 이원계 또는 삼원계 합금도금 강판 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

- 10 본 발명의 또 다른 일 구현예인 흑색 수지 강판 제조방법은, 소지강판을 준비하는 단계; 상기 소지강판의 일면 또는 양면에 크롬 프리 하도 피막을 형성하는 단계; 및 상기 크롬 프리 하도 피막 상에 코팅층을 형성하는 단계; 를 포함할 수 있다.

- 이 때, 상기 크롬 프리 하도 피막 상에 코팅층을 형성하는 단계; 는,
15 상기 조성물을 상기 크롬 프리 하도 피막 상에 코팅하는 단계; 상기 조성물이 코팅된 소지강판을 경화하는 단계; 및 상기 경화된 소지강판을 수세 및 건조하는 단계; 를 포함할 수 있고, 상기 코팅층은 수지 조성물을 도포하여 형성되며, 상기 수지 조성물은, 전체 조성물 100 중량%에 대해, 폴리에스터 수지 40 내지 50 중량% 를 포함하되, 상기 폴리에스터 수지는
20 주수지 및 보조수지로 구성되고, 상기 주수지는 보조수지에 비해 분자량이 높으며, 상기 주수지와 보조수지의 유리 전이 온도 차이는 25℃ 이하인 것인 흑색 수지 강판 제조방법을 제공할 수 있다.

상기 폴리에스터 수지 100 중량%에 대해, 상기 주수지는 15 내지 50 중량%로 포함될 수 있다.

- 25 상기 주수지의 분자량은 15,000Mn 초과 및 80,000Mn 이하이고, 상기 보조수지의 분자량은 12,000Mn 내지 20,000Mn 일 수 있다.

상기 주수지의 유리 전이 온도는 5 내지 20℃이고, 상기 보조수지의 유리전이온도는 20 내지 30℃일 수 있다.

- 30 상기 조성물이 코팅된 소지강판을 경화하는 단계; 에 의해, 상기 소지강판은 210 내지 240℃까지 열처리될 수 있다.

상기 소지강판의 일면 또는 양면에 크롬 프리 하도 피막을 형성하는 단계; 에서, 상기 크롬 프리 하도 피막의 부착량은 500 내지 2,000mg/m² 일 수 있다.

- 5 소지강판을 준비하는 단계; 에서, 상기 소지강판은 탄소강, 알루미늄강, 알루미늄 합금강, 스테인리스강, 구리강, 아연도금강판, 아연을 포함하는 이원계 또는 삼원계 합금도금 강판 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

【발명의 효과】

- 10 본 발명의 일 구현예에 따른 수지 조성물을 이용한 흑색 수지 강판은 속건성 타발유 도포 후에도 프레스 가공성이 우수할 수 있다.

분자량 및 유리전이온도가 다른 2 종의 수지를 포함하는 폴리에스터 수지가 포함된 수지 조성물을 이용하여, 높은 경도와 우수한 유연성을 가지는 흑색 수지 강판을 제공할 수 있다. 또한, 상기 강판의 가공도를 증가시킬 수 있다.

- 15 【도면의 간단한 설명】

도 1은 인덕션 경화에서의 열이 전달되는 것을 나타낸 것이다.

도 2는 인덕션 경화 전후의 코팅층을 모식도로 나타낸 것이다.

도 3은 드로비드 평가장치를 나타낸 것이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

- 20 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 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 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
- 25 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

- 따라서, 몇몇 실시예들에서, 잘 알려진 기술들은 본 발명이 모호하게 해석되는 것을 피하기 위하여 구체적으로 설명되지 않는다. 다른 정의가
- 30 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는

본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

본 발명의 일 구현예에 의한 수지 조성물은, 전체 조성물 100 중량%에 대해, 폴리에스터 수지 40 내지 50 중량% 를 포함하되, 상기 폴리에스터 수지는 주수지 및 보조수지로 구성되고, 상기 주수지는 보조수지에 비해 분자량이 높으며, 상기 주수지와 보조수지의 유리 전이 온도 차이는 25℃ 이하인 것인 수지 조성물을 제공할 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 폴리에스터 수지는 주수지 및 보조수지 2 종으로 구성될 수 있다. 보다 더 구체적으로, 상기 주수지의 분자량은 15,000Mn 초과 및 80,000Mn 이하이고, 상기 보조수지의 분자량은 12,000Mn 내지 20,000Mn 일 수 있다. 또한, 상기 주수지는 보조수지에 비해 분자량이 높을 수 있다.

더해서, 상기 주수지의 유리 전이 온도는 5 내지 20℃일 수 있고, 상기 보조수지의 유리전이온도는 20 내지 30℃일 수 있다. 또한, 상기 주수지와 보조수지의 유리 전이 온도 차이는 25℃ 이하일 수 있다.

이 때, 상기 유리전이온도는 고분자 분자사슬들이 자유롭게 움직일 수 있는 상태전이 온도를 의미한다. 보다 구체적으로, 유리전이온도가 낮을수록 경도가 낮아져 가공성이 우수한 반면, 유리전이온도가 높을수록 경도의 증가로 가공성이 열위할 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 구현예에 의한 수지 조성물은 ‘저 유리전이온도-고 분자량’ 및 ‘고 유리전이온도-저 분자량’의 2 종 폴리에스터 수지를 혼합하여 우수한 경도, 가교도 및 유연성을 동시에 확보할 수 있다.

보다 구체적으로, 주수지의 분자량이 적을 경우, 짧은 고분자 길이로 인해 유연성 및 가공성 확보가 어려울 수 있다. 또한, 롤코팅 방법을 이용하여 코팅 시, 픽업성(Pick-up)이 저하될 수 있다. 반면, 주수지의 분자량이 많을 경우, 가공성 향상 효과가 미미할 수 있다. 또한, 점도

상승으로 인해 도료의 퍼짐성이 저하될 수 있으며, 경화 이후 가교도 저하를 초래할 수 있다.

또한, 본 발명의 명세서 내에서 픽업성(Pick-up)성이란, 흑색 수지 용액이 픽업롤에 의해 어플리케이터 롤로 전달될 때, 적절한 점도로 인해
5 끊김 없이 전달되는 특성을 지칭하는 것이다. 따라서, 픽업성이 우수할 경우, 흑색수지 코팅 용액이 끊김 현상 없이 강판에 전달될 수 있다.

또한, 상기 주수지의 유리전이온도가 너무 낮을 경우, 유연성은 우수할 수 있으나, 경화 이후 경도가 낮아져 코팅층이 쉽게 손상될 수 있다. 반면, 주수지의 유리전이온도가 높을 경우, 경화 이후 코팅층의 경도가
10 급격히 증가하여 가공성이 저하될 수 있다. 따라서, 0t-벤딩 (bending) 시, 크랙이 발생될 수 있으며, 밀착성이 저하될 수 있다.

본 발명의 명세서 내에서 0t-벤딩(bending)이란, 강판의 가공성 평가를 위한 벤딩(bending) 시험 시 가장 가혹한 조건을 의미하는 것이다. 보다 구체적으로, 벤딩(bending)재 사이에 들어가는 강판의 수에 따라 t-
15 벤딩(bending)이 결정되므로, 0t-벤딩(bending) 조건을 만족하는 강판은 가공성이 매우 우수한 것을 의미한다.

또한, 상기 보조수지의 분자량이 적을 경우, 가공성 확보가 어려울 수 있다. 롤코팅 방법을 이용하여, 코팅 시, 픽업성(Pick-up)이 저하될 수 있다. 반면, 보조수지의 분자량이 많을 경우, 가공성 향상 효과가 미미할
20 수 있고, 경화도가 저하될 수 있다.

또한, 상기 보조수지의 유리전이온도가 너무 낮을 경우, 경화 이후 경도가 낮아져 코팅층이 쉽게 손상될 수 있다. 반면, 보조수지의 유리전이온도가 높을 경우, 경화 이후 코팅층의 경도가 급격히 증가하여
25 가공성이 저하될 수 있다. 또한, 0t-벤딩 (bending) 시, 크랙이 발생될 수 있으며, 밀착성이 저하될 수 있다.

또한, 상기 폴리에스터 수지 100 중량%에 대해, 상기 주수지는 15 내지 50 중량%로 포함될 수 있고, 상기 보조수지는 50 내지 85 중량%로 포함될 수 있다.

보조수지에 비해 분자량이 높고 유리전이온도가 낮은 상기 주수지의
30 함량이 너무 적을 경우, 고분자의 함량 감소로 인해 경화 이후 코팅층의

유연성이 저하될 수 있다. 이로 인해, 코팅 작업성이 저하될 수 있다. 반면, 주수지의 함량이 너무 많을 경우, 유연성은 향상될 수 있으나 가교밀도 저하로 인해 내식성 및 타발유 세척성이 저하될 수 있다.

본 발명의 명세서 내에서 타발유란, 강판을 연속 프레스하는 경우
5 금형의 발열을 냉각시키기 위한 목적으로 사용되는 프레스유를 의미한다. 또는 프레스 시 금형과 강판 간의 윤활작용을 위해 강판의 표면 또는 프레스 금형에 도포해주는 프레스유를 의미한다.

더해서, 상기 수지 조성물은 전체 조성물 100 중량%에 대해, 멜라민 수지 3 내지 10 중량%, 내마모성 입자 1 내지 5 중량%, 왁스 0.1 내지
10 3중량%, 및 잔부인 용매를 더 포함할 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 내마모성 입자는 아크릴 폴리머계일 수 있다. 보다 더 구체적으로, 상기 내마모성 입자는 폴리메틸 메타아크릴레이트, 아크릴, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

상기 내마모성 입자는 내스크래치성 또는 내마모성을 향상시키는
15 역할을 한다. 보다 구체적으로, 상기 내마모성 입자의 녹는점은 후술할 크롬 프리 하도 피막의 경화 온도보다 높은 특징이 있다. 이로 인해, 상기 내마모성 입자는 경화 후에도 고상 입자 형태로 존재한다.

보다 더 구체적으로, 상기 수지 조성물은 크롬 프리 하도 피막을 포함하는 소지 강판의 일면 또는 양면에 도포 및 코팅되는 기술을 후술할
20 것이다.

다만, 이 때 상기 수지 조성물에 포함되는 내마모성 입자는, 상기 코팅층의 두께 대비 평균 입자 직경이 0.2 내지 0.8 배인 입자와 상기 코팅층의 두께 대비 평균 입자 직경이 1.0 내지 2.0 배인 입자가 혼합된
25 형태일 수 있다. 따라서, 내마모성 입자의 크기는 소지 강판 상의 코팅층의 두께에 따라 달라질 수 있다.

상기 내마모성 입자의 크기가 다른 2 종의 입자를 혼합하는 경우, 1가지 크기의 입자를 적용하는 경우에 비해 표면 외관이 개선될 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 내마모성 입자 중 어느 하나는 흑색일 수 있다. 보다 더 구체적으로는, 평균 입자 직경이 작은 입자가 흑색일 수
30 있다. 따라서, 평균 입자 직경이 큰 입자만 사용하는 경우와 비교했을 때,

코팅층의 표면부가 부분적으로 하얗게 되는 현상을 억제하고, 양호한 품질의 표면 외관을 확보할 수 있다.

또한, 상기 내마모성 입자 중 평균 입자 직경이 큰 내마모성 입자는 상기 내마모성 입자 총 중량%에 대해, 60 내지 80 중량%로 포함될 수 있다.

- 5 상기 내마모성 입자의 평균 입자 직경이 코팅층의 두께에 비해 너무 크거나 함량이 너무 많을 경우, 표면 거칠기를 증대시켜 표면 광택을 감소시킬 수 있다. 또한, 마찰 측정 시 입자 돌출부에서 손상 박리를 초래할 수 있다.

- 10 상기 왁스는 폴리에틸렌, 폴리에틸렌-폴리테트라플루오르에틸렌, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 왁스는 프레스 성형 시 강판이 금형의 형태를 따라 용이하게 인입될 수 있도록 윤활성을 부여하는 역할을 한다. 또한, 왁스는 상대적으로 비중이 작아 표면 부상 역할을 한다.

- 15 더해서, 왁스의 중량이 본원에서 개시한 범위보다 적을 경우, 경화 이후 강판의 윤활성이 저하될 수 있다. 반면, 왁스의 중량이 너무 많을 경우, 경화 이후 강판의 윤활성 향상 효과는 미미한 반면, 표면에 부상된 왁스로 인해 가교력이 저하되어 내식성이 감소할 수 있다. 또한, 타발유와의 반응이 용이해져 수세 시, 얼룩 등의 표면 결함이 발생할 수 있다.

- 20 또한, 상기 용매는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 케톤계, 하이드로 카본계, 2 염기성 에스테르, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.

- 25 상기 용매의 함량이 적을 경우, 점도가 높아져 용액 안정성과 레벨링성이 저하될 수 있다. 또한, 상기 용매의 함량이 너무 많을 경우, 용액 경화 시 용매 휘발에 높은 온도 또는 오랜 시간이 요구되므로 생산성이 저하될 수 있다. 또한, 운송 과정 중, 스티킹, 블라킹 등과 같은 표면 결함이 발생할 수 있다.

- 30 상기 수지 조성물은 전체 조성물 100 중량%에 대해, 산촉매 0.3 내지 1.5 중량%, 안료 3 내지 5 중량%, 및 첨가제 2 내지 5 중량%를 더 포함할 수 있다.

상기 산촉매는 디노닐 나프탈렌 술폰산, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 또한, 상기 산촉매는 전체 조성물 100 중량%에 대해, 0.3 내지 1.5 중량%를 포함할 수 있다.

다만, 상기 산촉매의 함량이 적을 경우, 경화도 및 크롬 프리 하도
5 피막의 경도가 저하될 수 있다. 반면, 상기 산촉매의 함량이 많을 경우, 가공성이 저하될 수 있다.

상기 안료는 카본 블랙(carbon black) 및 타이타늄옥사이드(TiO_2)가 혼합된 형태일 수 있다. 또한, 상기 안료는 3 내지 5 중량%만큼 포함될 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.

10 보다 구체적으로, 상기 안료의 타이타늄옥사이드에 대한 카본 블랙의 중량비는 1 내지 30 일 수 있다. 카본 블랙의 중량비가 1 미만일 경우 강판의 흑색도가 저하되어 충분한 은폐 효과를 나타낼 수 없고, 중량비가 30 을 초과할 경우 흑색도 증가가 미미한 반면, 가공성이 저하된다.

상기 안료는 코팅층에 색상 및 불투명성을 부여하는 역할을 한다.
15 다만, 상기 안료가 적을 경우, 후술할 크롬 프리 하도 피막의 은폐력이 저하되므로 표면 외관을 확보할 수 없을 수 있다. 또한 상기 안료가 많을 경우, 가공성이 저하될 수 있다.

상기 첨가제는 전체 조성물 100 중량%에 대해, 2 내지 5 중량%로 포함할 수 있다. 또한, 상기 첨가제는 부착 증진제, 레벨링제, 분산제 및
20 소광제를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 부착 증진제는 하이드록실 포스페이트 에스터, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 또한, 상기 레벨링제는 폴리아크릴레이트, 폴리실록산, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.

또한, 상기 분산제로는 아크릴계 고분자 분산제, 우레탄계 고분자
25 분산제 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 분산제는 미립화된 안료를 분산시켜 응집을 방지하는 역할을 한다.

더해서, 상기 소광제는 비정질 실리카를 포함할 수 있다. 상기 소광제는 표면 난반사 유도를 통한 광택 감소의 역할을 한다. 따라서, 목적하는 광택 정도에 따라 함량을 조절할 수 있다.

본 발명의 다른 구현예에 의한 흑색 수지 강판은, 소지강판; 상기 소지강판의 일면 또는 양면에 위치한 크롬 프리 하도 피막; 및 상기 크롬 프리 하도 피막 상에 위치하는 코팅층; 을 포함하되, 상기 코팅층은 상기 코팅층의 전체 원소 조성 100 중량%에 대해, 탄소(C): 70 내지 80 중량%,

5 실리콘(Si): 1 내지 4 중량%, 티타늄(Ti): 1 내지 5 중량%, 및 잔부 산소(O)인 것인 흑색 수지 강판을 제공할 수 있다.

상기 소지강판은 탄소강, 알루미늄강, 알루미늄 합금강, 스테인리스강, 구리강, 아연도금강판, 아연을 포함하는 이원계 또는 삼원계 합금도금 강판 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 다만, 이에 한정되는

10 것은 아니다.

상기 소지강판의 일면 또는 양면에 크롬 프리 하도 피막이 위치할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 소지강판의 일면 또는 양면에 위치한 크롬 프리 하도 피막의 부착량은 500 내지 2,000mg/m²일 수 있다.

상기 크롬 프리 하도 피막의 부착량이 적을 경우, 내식성이 열위해질

15 수 있다. 반면, 부착량이 많을 경우, 하도 피막의 두께가 두꺼워지므로 흑색 상도 피막으로의 열전달 효율이 저하될 수 있으며, 이로 인해 경화력이 열위해질 수 있다.

상기 크롬 프리 하도 피막의 일면 또는 양면에 코팅층이 위치할 수 있다. 상기 크롬 프리 하도 피막 상에 위치하는 상기 코팅층의 두께는 3

20 내지 20 μ m일 수 있다.

상기 코팅층의 두께가 너무 얇을 경우, 내식성, 및 스크래치 저항성이 저하될 수 있다. 뿐만 아니라, 크롬 프리 하도 피막의 은폐력 저하로 인해, 백색도(L 값)이 증가할 수 있다. 반면, 상기 코팅층의 두께가 너무 두꺼울 경우, 경화 효율이 저하되어 생산성이 저하될 수 있으며,

25 스티킹 및 블라킹과 같은 저항성이 저하될 수 있다.

본 발명의 명세서 내에서 백색도(L 값)란, 3 차원 공간의 x, y, z 축이 양의 방향과 음의 방향으로 총 6 개의 축이 존재하고, 도출된 값을 통해 강판의 색감을 표시하는 것을 의미한다.

보다 구체적으로, z 축 방향으로 100 에 가까운 값이 도출될수록 강판의 색은 흰색에 가까우며, x 축 방향으로 양의 값이 클수록 빨강색, 및 y 축 방향으로 양의 값이 클수록 (황색)에 가깝다는 것을 의미한다.

- 5 더해서, 상기 크롬 프리 하도 피막 상에 위치하는 상기 코팅층의 표면 조도(Ra)는 1 μm 미만일 수 있다. 상기 코팅층의 표면 조도가 클 경우, 난반사 촉진으로 인해 표면 광택도가 낮아져 표면 품질이 저하될 수 있고, 표면 질감이 거칠어질 수 있다.

또한, 상기 수지 조성물로 코팅층이 형성된 소지강판은 10 내지 40 의 표면 광택도를 가질 수 있다.

- 10 본 발명의 또 다른 일 구현예에 의한 흑색 수지 강판 제조방법은, 소지강판을 준비하는 단계; 상기 소지강판의 일면 또는 양면에 크롬 프리 하도 피막을 형성하는 단계; 및 상기 크롬 프리 하도 피막 상에 코팅층을 형성하는 단계; 를 포함하되, 상기 크롬 프리 하도 피막 상에 코팅층을 형성하는 단계; 는, 상기 조성물을 상기 크롬 프리 하도 피막 상에
- 15 코팅하는 단계; 상기 조성물이 코팅된 소지강판을 경화하는 단계; 및 상기 경화된 소지강판을 수세 및 건조하는 단계; 를 포함하고, 상기 코팅층은 수지 조성물을 도포하여 형성되며,

- 상기 수지 조성물은, 전체 조성물 100 중량%에 대해, 폴리에스터 수지 40 내지 50 중량% 를 포함하되, 상기 폴리에스터 수지는 주수지 및
- 20 보조수지로 구성되고, 상기 주수지는 보조수지에 비해 분자량이 높으며, 상기 주수지와 보조수지의 유리 전이 온도 차이는 25℃ 이하인 것인 흑색 수지 강판 제조방법을 제공할 수 있다.

- 먼저, 소지강판을 준비하는 단계; 에서, 상기 소지강판은 탄소강, 알루미늄강, 알루미늄 합금강, 스테인리스강, 구리강, 아연도금강판,
- 25 아연을 포함하는 이원계 또는 삼원계 합금도금 강판 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 다만, 이에 제한되는 것은 아니다.

- 다음으로 상기 소지강판의 일면 또는 양면에 크롬 프리 하도 피막을 형성하는 단계; 에서, 상기 크롬 프리 하도 피막의 부착량은 500 내지
- 30 2,000mg/m² 일 수 있다.

상기 크롬 프리 하도 피막의 부착량이 너무 적을 경우, 내식성이 열위해질 수 있다. 반면, 부착량이 너무 많을 경우에는, 하도 피막의 두께가 두꺼워져 흑색 상도 피막으로 열전달 효율이 저하될 수 있으며, 경화력이 열위해질 수 있다.

- 5 또한, 상기 크롬 프리 하도 피막 상에 코팅층을 형성하는 단계; 는, 상기 조성물을 상기 크롬 프리 하도 피막 상에 코팅하는 단계; 상기 조성물이 코팅된 소지강판을 경화하는 단계; 및 상기 경화된 소지강판을 수세 및 건조하는 단계; 를 포함할 수 있다.

- 10 이 때, 상기 조성물이 코팅된 소지강판을 경화하는 단계; 에 의해, 상기 소지강판은 210 내지 240℃까지 열처리될 수 있다. 또한, 상기 열처리하는 인덕션 경화장치에 의해 열처리 될 수 있다. 상기 소지강판을 210 내지 240℃까지 열처리함으로써, 도막이 경화되어 코팅층의 형성이 완전해지는 효과가 있을 수 있다.

- 15 이하, 실시예를 통해 상세히 설명한다. 단 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

실시예

20 실시예 1

알칼리 탈지된 0.4mm 두께의 아연도금강판을 준비하였다.

이 때, 상기 아연도금강판에서 아연 도금층의 부착량은 20g/m^2 이다.

상기 아연도금강판의 일면에 크롬 프리 조성물을 코팅, 경화, 수세, 및 건조하여 크롬 프리 하도 피막을 형성하였다.

- 25 이 때, 상기 크롬 프리 하도 피막의 부착량은 $1,000\text{mg/m}^2$ 이다.

이후, 수지 조성물을 하기 표 1 과 같이 준비하였다.

- 상기 수지 조성물을 상기 크롬 프리 하도 피막이 형성된 아연도금강판에 코팅 후, 유도가열 경화장치(induction heating)를
30 이용하여 피크메탈 온도(peak metal temperature)가 232℃가 되도록

경화하고, 수세, 및 건조하여 흑색 수지 강판을 제조하였다. 이 때, 상기 건조된 코팅층의 두께는 10 μm 이다.

[표 1]

구분	성분	중량(g)
폴리에스터 수지	분자량이 23,000Mn 이고 유리전이온도가 7℃인 주수지	20
	분자량이 12,000Mn 이고 유리전이온도가 20℃인 보조수지	25
안료	카본 블랙	1.75
	티타늄 옥사이드	2.25
분산제	흙드 실리카	0.1
멜라민 경화수지	메틸기 치환형(Highly methylated), 분자량: 390	7
왁스	폴리에틸렌(0.6g)	2
	폴리에틸렌-폴리테트라플루오로에틸렌(1.4g)의 혼합물	
내마모성 입자	폴리메틸 메타아크릴레이트 5 μm 입자(1g)	3
	폴리메틸 메타아크릴레이트 15 μm 입자(2g)의 혼합물	
소광제	비정질 실리카	0.95
산촉매	디노닐 나프탈렌 술폰산	1
레벨링제	폴리아크릴레이트	1.45
부착 증진제	하이드로실포스페이트 에스터	0.5
용매	프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 사이클로헥사논, 아로마 나프타 및 이염기성 에스테르의 혼합물	35

5

실시예 2

상기 실시예 1 과 비교했을 때, 실시예 2 는 분자량이 23,000Mn 이고 유리전이온도가 7℃인 주수지 22.5g 및 분자량이 12,000Mn 이고 유리전이온도가 20℃인 보조수지 22.5g 인 폴리에스터 수지를 사용하였다.

상기 폴리에스터 수지를 제외하고는 실시예 1 과 동일한 조건 하에
흑색수지강판을 제조하였다.

실시예 3

5 상기 실시예 1 과 비교했을 때, 실시예 3 은 폴리에틸렌-
폴리테트라플루오르에틸렌 2g 으로 구성된 왁스를 사용하였다.

상기 왁스를 제외하고는 실시예 1 과 동일한 조건 하에서
흑색수지강판을 제조하였다.

실시예 4

10 상기 실시예 1 과 비교했을 때, 실시예 4 는 폴리에틸렌 2g 으로
구성된 왁스를 사용하였다.

상기 왁스를 제외하고는 실시예 1 과 동일한 조건 하에서
흑색수지강판을 제조하였다.

15

실시예 5

상기 실시예 1 과 비교했을 때, 실시예 5 는 분자량이 23,000Mn 이고
유리전이온도가 7℃인 주수지 25g 및 분자량이 12,000Mn 이고
유리전이온도가 20℃인 보조수지 25g 인 폴리에스터 수지를 사용하였고 용매
20 30g 을 사용하였다.

상기 폴리에스터 수지 및 용매를 제외하고는 실시예 1 과 동일한 조건
하에서 흑색수지강판을 제조하였다.

비교예 1

25 상기 실시예 1 과 비교했을 때, 비교예 1 은 폴리에틸렌 0.17g,
폴리에틸렌-폴리테트라플루오르에틸렌 0.13g, 및 액상의 실리콘 1.7g 으로
구성된 왁스를 사용하였다.

상기 왁스를 제외하고는 실시예 1 과 동일한 조건 하에서
흑색수지강판을 제조하였다.

30

비교예 2

상기 실시예 1 과 비교했을 때, 비교예 2 는 크롬 프리 하도 피막 부착량을 $2,500\text{mg/m}^2$ 으로 제조하였다.

상기 크롬 프리 하도 피막 부착량을 제외하고는 실시예 1 과 동일한 조건 하에서 흑색 수지 강판을 제조하였다.

5

비교예 3

상기 실시예 1 과 비교했을 때, 비교예 3 은 상기 내마모성 입자가 평균 입경 $15\mu\text{m}$, $20\mu\text{m}$ 인 입자를 각각 2g, 1g 포함하였다.

상기 내마모성 입자 조건을 상이하게 한 것을 제외하고는 실시예 1 과
10 동일한 조건 하에서 흑색 수지 강판을 제조하였다.

비교예 4

상기 실시예 1 과 비교했을 때, 비교예 4 는 폴리에스터 수지가 분자량이 19,000 이고 유리전이온도가 10°C 인 1 종의 수지를 이용하였다.

15 상기 폴리에스터 수지 조건을 상이하게 한 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일한 조건 하에서 흑색 수지 강판을 제조하였다.

비교예 5

상기 실시예 1 과 비교했을 때, 비교예 5 는 폴리에스터 수지가
20 분자량이 12,000 이고 유리전이온도가 20°C 인 1 종의 수지를 이용하였다.

상기 폴리에스터 수지 조건을 상이하게 한 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일한 조건 하에서 흑색 수지 강판을 제조하였다.

비교예 6

25 상기 실시예 1 과 비교했을 때, 비교예 6 은 분자량이 12,000 이고 유리전이온도가 5°C 인 수지 20g 및 분자량이 10,000 이고 유리전이온도가 35°C 인 수지 25g 인 폴리에스터 수지를 사용하였다.

상기 폴리에스터 수지를 제외하고는 실시예 1 과 동일한 조건 하에서 흑색수지강판을 제조하였다.

30

실험예

실험예 1: 마찰 계수 평가 실험

마찰시험기로 흑색 수지 강판 표면의 마찰계수를 평가하였다. 흑색 수지 강판 시편을 148X290mm 크기로 전단한 뒤 마찰계수를 측정하였다. 가압력 600kgf, 이동속도 3.3mm/s 의 조건으로 측정하였다. 또한, 속건성

5 타발유 도포에 의한 마찰계수 영향성 확인을 위해 타발유 도포 후의 마찰계수를 비교하였다.

보다 구체적으로, 속건성 타발유는 (주)VS & Ein 케미칼의 MVP 840TW 비수용성 소성가공유를 사용하였다. 마찰계수는 총 이동거리 190mm 기준 45~185mm 구간에서의 마찰계수 평균값으로 정의하였다.

10

마찰 계수 평가 실험에서 마찰계수가 작고 이동거리와 평행한 형태로 나타날수록 좋다. 보다 구체적으로, ◎(매우 우수, 0.09 미만), ○(우수, 0.09~0.11), △(보통, 0.11~0.13), X(미흡, 0.13 초과 또는 박리발생)으로 구분하여 하기 표 2에 평가결과를 나타내었다.

15 타발유 도포 후 마찰계수 측정 시, 그래프 상에서 진동(Stick-Slip)이 발생한 경우 X(미흡)으로 표시하였다.

실험예 2: 인장 0t 벤딩 가공성 평가 실험

상기 실시예 및 비교예에서 제조된 흑색 수지 강판을 이용하여 인장

20 0t-벤딩(bending) 후 테이프 박리 및 벤딩부 크랙 관찰을 통해 가공성을 평가하였다. 흑색수지강판 시편을 35X150mm 크기로 전단한 뒤 20% 인장하고 0t-벤딩한 뒤 벤딩부에 니찌방(Nichiban) 테이프를 밀착시켰다 떼어내어 도막 박리 여부를 검사하였다. 이후 0t-벤딩부를 스테레오스코프로 관찰하여 크랙 발생 정도를 검사하였다. 이 때, 도막의

25 밀착성이 열위할 경우 테이프에 도막이 묻어 나오게 된다. 또한, 벤딩부를 현미경으로 관찰하면 가공부가 굽힘 및 테이프 박리 후에도 안정적으로 유지되는지의 여부를 확인할 수 있으며, 크랙의 발생정도를 파악할 수 있다. 이를 통해 프레스재 가장자리의 컬링(Curling)부와 같이 도막의 변형이 심한 부위에서 양호한 가공성 확보가 가능한지의 여부를 예측할 수 있다.

이 때, 테이프 박리는, ○(우수, 박리 없음), X(미흡, 박리)로 평가하였으며, 벤딩부 크랙은 ◎(매우 우수, 크랙 없음), ○(우수, 점 크랙), △(보통, 미세 크랙), X(미흡, 크랙 또는 도막 면박리)로 구분하여 하기 표 2에 평가결과를 나타내었다.

5

실험예 3: 내비등성 평가 실험

상기 실시예 및 비교예에서 제조된 흑색 수지 강판을 이용하여 내비등성을 평가하였다. 강판을 비등수에 2 시간 침지하여 꺼낸 후 표면 변화 정도를 확인하는 것으로, 표면 경화력이 열위할 경우 비등수가 코팅층

10 내부로 침투하여 블리스터(코팅층 부풀음 현상)와 같이 표면의 심각한 변화를 유발할 수 있다.

평가 방법은 ○(우수, 표면변화 없음), X(미흡, 블리스터 (blister) 발생)으로 구분하여 하기 표 2에 평가결과를 나타내었다.

15

실험예 4: 내 스티킹성(Sticking) 평가 실험

흑색 수지 강판을 100 X 100mm 크기로 전단한 뒤 시편 버 (Burr)를 제거한 뒤 흑색면과 비흑색면을 마주보도록 하여 핫 프레스 (Hot press) 기기를 이용하여, 온도 80℃, 가압력 100kgf/cm², 8 시간의 조건으로 내 스티킹성을 평가하였다. 실험종료 후 핫 플레이트 상판은 시편으로부터

20 이격되고, 가열 램프도 꺼지게 되어 시편은 상온까지 냉각된다. 이후 마주보는 한 쌍의 시편을 떼어낼 때의 힘의 정도를 평가한다.

스티킹 점수는 각 10 점 만점으로 ASTM D3003 규격에 따라 점수를 부여한다. ASTM 규격에 따른 점수부여 기준은 다음과 같다.

25

10 점: 위아래 시편이 이미 어긋나 있는 상태

8 점: 손가락으로 시편을 가볍게 밀어줬을 때 시편 분리가능

6 점: 시편변형이 발생되지 않고 시편분리를 위한 기구 불필요

4 점: 손톱을 시편 사이에 넣고 힘을 가해 분리 가능하나, 시편 변형 발생(휘어짐)

30

2 점: 스패츨라 (Spatula) 또는 유사기구를 사용해야 분리가 가능함

0 점: 2 점에 해당되는 기구를 사용했으나 분리가 불가능한 경우

상기 내 스티킹성 평가는 흑색 수지 강판이 코일 권취 상태로 운송되는 과정에서 흑색면-비흑색면이 상호반응에 의해 눌러 붙는지 여부
5 및 그 정도를 평가하는 방법이다.

평가 방법은 스티킹 점수에 따라 ○(우수, 9-10 점), △(보통, 6-8 점), X(미흡, 5 점 이하)로 구분하여 하기 표 2 에 평가결과를 나타내었다.

실험예 5: 드로비드 (Drawbead) 평가 실험

10 비드 (Bead)는 프레스 성형 시 소재를 잡아줘 소재가 안으로 빨려 들어가는 것을 잡아주는 역할을 하는 부분이다. 보통 프레스 과정에서 전단되나, 비드부 도막에서 스크래치, 박리 등의 손상이 발생할 경우 박리물이 금형에 전사되어 후속 작업재에 덴트 등의 결함을 유발하게 된다.
따라서, 본 평가를 통해 이를 사전에 모사함으로써, 안정적인 프레스 연속
15 작업 가능 여부를 판단할 수 있다. 44X250mm 크기로 전단한 뒤 도 3 과 같이 드로잉 길이 90mm, 가압하중 1000kgf 의 조건으로 평가하였다. 매 평가가 끝난 뒤 금형을 2000 그릿(grit) 사포로 닦고 알코올로 세척하여 이전 평가소재의 영향을 최소화하였다. 이 때, 속건성 타발유 도포에 의한 영향성 확인을 위해 타발유 도포 후를 기준으로 평가를 진행하였다. 속건성
20 타발유는 (주)VS & Ein 케미칼의 MVP 840TW 비수용성 소성가공유를 사용하였다.

평가 방법은 드로잉 하중을 가압 하중으로 나눈 값에 따라, ○(우수, 0.34 미만), △(보통, 0.34 이상 0.36 미만), X(미흡, 0.36 이상 또는
25 비드부 박리 발생)으로 구분하여 하기 표 2 에 평가결과를 나타내었다.

[표 2]

구 분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
-----	-------	-------	-------	-------	-----	-------	-------	-------	-------	-------	-------

						5						
마찰 계수		◎	◎	○	○	○	X	X	○	X	X	△
인장(20%) 0t- 벤딩	테이 프 박리	○	○	○	○	○	○	X	○	○	○	○
	벤딩 부 크랙	◎	◎	○	○	◎	○	△	○	○	△	X
내비등성		○	○	○	○	○	○	X	○	○	○	○
내스티킹성		○	○	○	△	○	○	X	○	○	○	○
드로비드 성형		○	○	△	△	○	X	X	X	X	X	X

- 상기 표 2 에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 4 를 통해 제조된
 흑색 수지 강관은 타발유 도포 후 마찰계수 측정, 드로비드 평가에서 모두
 우수한 결과를 나타내었으며, 인장 0t-벤딩, 내비등, 내스티킹성
 5 평가에서도 모두 양호한 결과를 나타내었다.

반면, 비교예의 경우 마찰 측정시 진동(Stick-slip) 거동이
 관찰되거나, 드로비드 평가에서 높은 드로잉 하중을 나타내거나, 비드부
 도막 박리 (비교예 3)를 나타내어 실시예 대비 열위한 물성이 나타난 것을
 알 수 있다.

- 10 특히, 비교예 2 의 경우 크롬 프리 하도 피막 부착량 과다로 인덕션
 경화 시 흑색 상도로의 열 전달이 불충분하여 물성 전반이 매우 열위하였다.
 이를 통해, 인덕션 경화 시 크롬 프리 하도 피막 부착량의 적정 범위
 도출이 경화 효율 확보에 매우 중요한 조건임을 알 수 있다.

- 15 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본
 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 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. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는

5 변경된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

【청구범위】**【청구항 1】**

전체 조성물 100 중량%에 대해, 폴리에스터 수지 40 내지 50 중량% 를 포함하고,

5 잔부는 멜라민 수지, 내마모성 입자, 왁스, 및 용매 중에서 적어도 하나 이상의 물질을 포함하는 수지 조성물이며,

상기 폴리에스터 수지는 주수지 및 보조수지로 구성되고,

상기 주수지는 상기 보조수지에 비해 분자량이 높으며,

상기 주수지의 유리 전이 온도와 상기 보조수지의 유리 전이 온도의
10 차이는 절대값으로 25℃ 이하인 것인 수지 조성물.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스터 수지 100 중량%에 대해, 상기 주수지는 15 내지
15 50 중량%로 포함되는 것인 수지 조성물.

【청구항 3】

제 2 항에 있어서,

상기 주수지의 분자량은 15,000Mn 초과 및 80,000Mn 이하이고, 상기
20 보조수지의 분자량은 12,000Mn 내지 20,000Mn 인 것인 수지 조성물.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서,

상기 주수지의 유리 전이 온도는 5 내지 20℃이고, 상기 보조수지의
25 유리전이온도는 20 내지 30℃인 것인 수지 조성물.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서,

상기 수지 조성물은 전체 조성물 100 중량%에 대해, 멜라민 수지 3 내지 10 중량%, 내마모성 입자 1 내지 5 중량%, 왁스 0.1 내지 3 중량%, 및 잔부인 용매를 더 포함하는 것인 수지 조성물.

【청구항 6】

5 제 5 항에 있어서,

상기 내마모성 입자는 폴리메틸 메타아크릴레이트, 아크릴, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 수지 조성물.

【청구항 7】

10 제 5 항에 있어서,

상기 왁스는 폴리에틸렌, 폴리에틸렌-폴리테트라플루오르에틸렌, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 수지 조성물.

【청구항 8】

15 제 5 항에 있어서,

상기 용매는 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트, 케톤계, 하이드로 카본계, 2 염기성 에스테르, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 수지 조성물.

20 **【청구항 9】**

제 5 항에 있어서,

상기 수지 조성물은 산촉매, 안료, 및 첨가제를 더 포함하고,

상기 수지 조성물 전체 100 중량%에 대해, 산촉매 0.3 내지 1.5 중량%, 안료 3 내지 5 중량%, 및 첨가제 2 내지 5 중량%를 더 포함하는 것인 수지
25 조성물.

【청구항 10】

제 9 항에 있어서,

상기 산촉매는 디노닐 나프탈렌 술폰산을 포함하는 것인 수지 조성물.

30

【청구항 11】

제 9 항에 있어서,
상기 안료는 카본 블랙 및 타이타늄옥사이드가 혼합된 형태이고,
타이타늄옥사이드에 대한 카본 블랙의 중량 비율은 1 내지 30 인 것인
5 수지 조성물.

【청구항 12】

제 9 항에 있어서,
상기 첨가제는 부착 증진제, 레벨링제, 분산제 및 소광제를 포함하는
10 것인 수지 조성물.

【청구항 13】

제 12 항에 있어서,
상기 부착 증진제는 하이드록실 포스페이트 에스터, 또는 이들의
15 조합을 포함하는 것인 수지 조성물.

【청구항 14】

제 12 항에 있어서,
상기 레벨링제는 폴리아크릴레이트, 폴리실록산, 또는 이들의 조합을
20 포함하는 것인 수지 조성물.

【청구항 15】

소지강판;
상기 소지강판의 일면 또는 양면에 위치한 크롬 프리 하도 피막; 및
25 상기 크롬 프리 하도 피막 상에 위치하는 코팅층; 을 포함하되,
상기 코팅층의 전체 원소 조성 100 중량%에 대해, 탄소(C): 70 내지
80 중량%, 실리콘(Si): 1 내지 4 중량%, 티타늄(Ti): 1 내지 5 중량%, 및
잔부 산소(O)인 것인 흑색 수지 강판.

【청구항 16】

제 15 항에 있어서,

상기 내마모성 입자는, 상기 코팅층의 두께 대비 평균 입자 직경이 0.2 내지 0.8 배인 입자 및 상기 코팅층의 두께 대비 평균 입자 직경이 1.0 내지 2.0 배인 입자가 혼합된 것인 흑색 수지 강판.

5 **【청구항 17】**

제 16 항에 있어서,

상기 내마모성 입자 중 평균 입자 직경이 큰 입자는 상기 내마모성 입자 총 중량%에 대해, 60 내지 80 중량%로 포함되는 것인 흑색 수지 강판.

10 **【청구항 18】**

제 15 항에 있어서,

상기 크롬 프리 하도 피막 상에 위치하는 상기 코팅층의 두께는 3 내지 20 μm 인 것인 흑색 수지 강판.

15 **【청구항 19】**

제 18 항에 있어서,

상기 크롬 프리 하도 피막 상에 위치하는 상기 코팅층의 표면 조도(Ra)는 1 μm 미만인 것인 흑색 수지 강판.

20 **【청구항 20】**

제 15 항에 있어서,

상기 소지강판의 일면 또는 양면에 위치한 크롬 프리 하도 피막의 부착량은 500 내지 2,000mg/m²인 것인 흑색 수지 강판.

25 **【청구항 21】**

제 20 항에 있어서,

상기 소지강판은 탄소강, 알루미늄강, 알루미늄 합금강, 스테인리스강, 구리강, 아연도금강판, 아연을 포함하는 이원계 또는 삼원계 합금도금 강판 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 흑색 수지 강판.

【청구항 22】

소지강판을 준비하는 단계;

상기 소지강판의 일면 또는 양면에 크롬 프리 하도 피막을 형성하는 단계; 및

5 상기 크롬 프리 하도 피막 상에 코팅층을 형성하는 단계; 를 포함하되,

상기 크롬 프리 하도 피막 상에 코팅층을 형성하는 단계; 는,

상기 조성물을 상기 크롬 프리 하도 피막 상에 코팅하는 단계;

상기 조성물이 코팅된 소지강판을 경화하는 단계; 및

10 상기 경화된 소지강판을 수세 및 건조하는 단계; 를 포함하고,

상기 코팅층은 수지 조성물을 도포하여 형성되며,

상기 수지 조성물은,

전체 조성물 100 중량%에 대해, 폴리에스터 수지 40 내지 50 중량% 를 포함하되,

15 상기 폴리에스터 수지는 주수지 및 보조수지로 구성되고,

상기 주수지는 상기 보조수지에 비해 분자량이 높으며,

상기 주수지의 유리 전이 온도와 상기 보조수지의 유리 전이 온도의 차이는 절대값으로 25℃ 이하인 것인 흑색 수지 강판 제조방법.

20 【청구항 23】

제 22 항에 있어서,

상기 폴리에스터 수지 100 중량%에 대해, 상기 주수지는 15 내지 50 중량%로 포함되는 것인 흑색 수지 강판 제조방법.

25 【청구항 24】

제 23 항에 있어서,

상기 주수지의 분자량은 15,000Mn 초과 및 80,000Mn 이하이고, 상기 보조수지의 분자량은 12,000Mn 내지 20,000Mn 인 것인 흑색 수지 강판 제조방법.

【청구항 25】

제 24 항에 있어서,
 상기 주수지의 유리 전이 온도는 5 내지 20℃이고, 상기 보조수지의 유리전이온도는 20 내지 30℃인 것인 흑색 수지 강판 제조방법.

5

【청구항 26】

제 22 항에 있어서,
 상기 조성물이 코팅된 소지강판을 경화하는 단계; 에 의해,
 상기 소지강판은 210 내지 240℃까지 열처리되는 것인 흑색 수지
 10 강판 제조방법.

【청구항 27】

제 22 항에 있어서,
 상기 소지강판의 일면 또는 양면에 크롬 프리 하도 피막을 형성하는
 15 단계; 에서,
 상기 크롬 프리 하도 피막의 부착량은 500 내지 2,000mg/m² 인 것인
 흑색 수지 강판 제조방법.

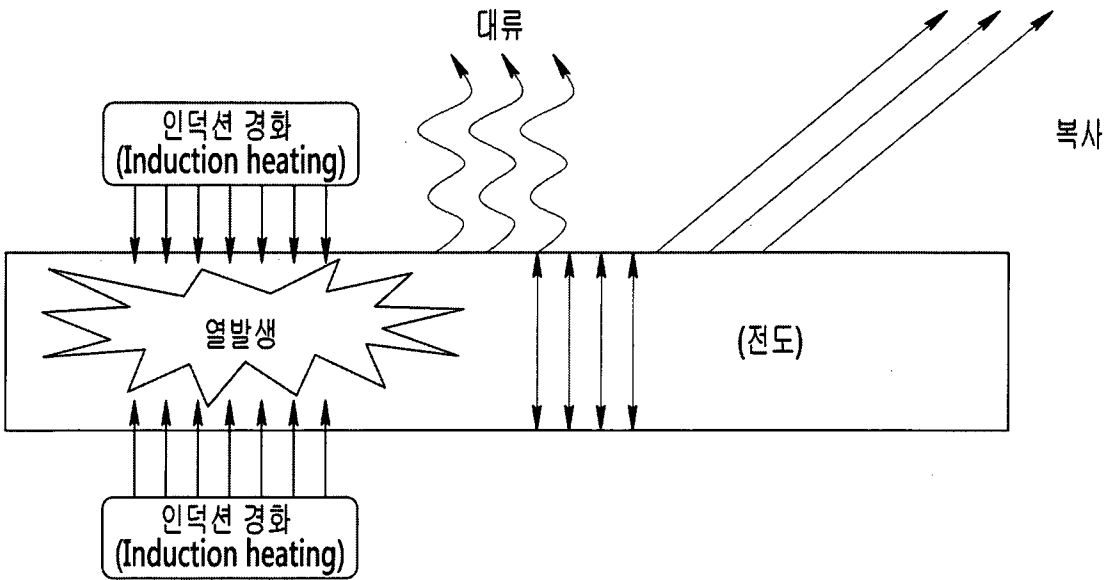
【청구항 28】

제 22 항에 있어서,
 소지강판을 준비하는 단계; 에서,
 상기 소지강판은 탄소강, 알루미늄강, 알루미늄 합금강,
 스테인리스강, 구리강, 아연도금강판, 아연을 포함하는 이원계 또는 삼원계
 합금도금 강판 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 흑색 수지 강판 제조방법.

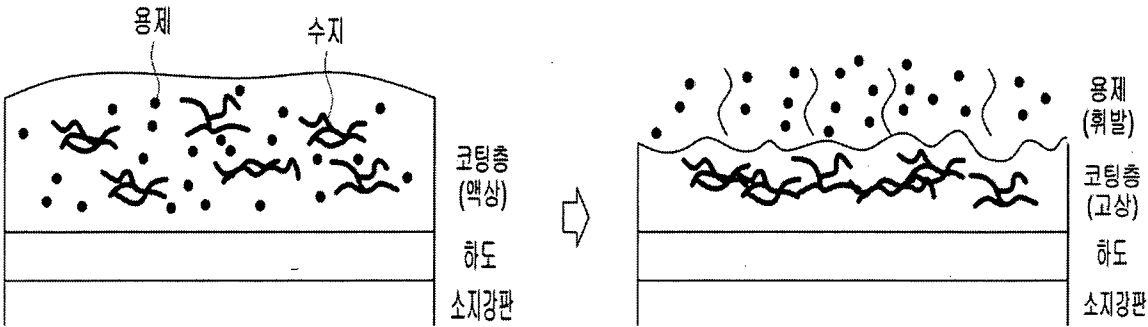
25

【도면】

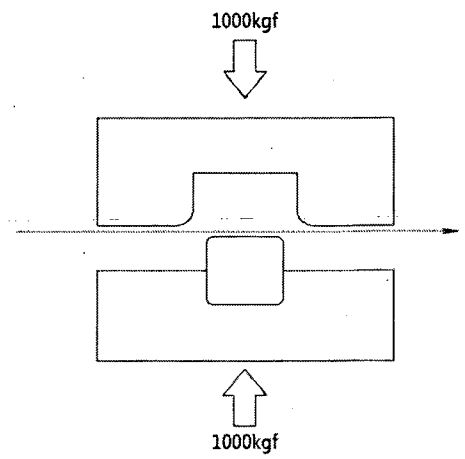
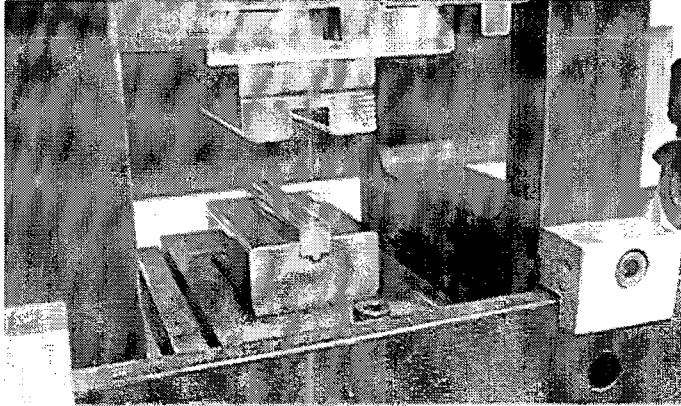
【도 1】



【도 2】



【도 3】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/014472

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L 67/02(2006.01)i, C08L 61/28(2006.01)i, C08K 5/42(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i, C23C 28/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L 67/02; C09D 167/00; C23C 28/00; C08L 67/00; C09D 7/12; C09D 175/04; B32B 15/08; H04N 5/65; C08K 3/22; C08L 61/28; C08K 5/42; C08K 3/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: polyester, molecular weight, glass transition temperature, black resin, melamine, hetero nitrogen, abrasion resistance, polymethyl methacrylate, wax, polyethylene, steel plate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1383008 B1 (POSCO) 08 April 2014 See paragraphs [0014], [0023]-[0028], [0032]-[0036], [0040], [0045], [0050]; claims 1, 3; and table 1.	1-28
A	KR 10-1417372 B1 (POSCO) 08 July 2014 See claims 1, 3-7, 10-24.	1-28
A	JP 06-125519 A (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION) 06 May 1994 See claims 1-16.	1-28
A	KR 10-2014-0113835 A (POSTECH ACADEMY-INDUSTRY FOUNDATION) 25 September 2014 See claims 1-14.	1-28
A	KR 10-2014-0040996 A (POSCO) 04 April 2014 See claims 1-27.	1-28



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 MARCH 2017 (16.03.2017)

Date of mailing of the international search report

16 MARCH 2017 (16.03.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/014472

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1383008 B1	08/04/2014	KR 10-2014-0014817 A	06/02/2014
KR 10-1417372 B1	08/07/2014	KR 10-2014-0051703 A	02/05/2014
JP 06-125519 A	06/05/1994	CA 2072314 A1	27/12/1992
		CA 2072314 C	31/07/2007
		CN 101170321 C	06/10/2004
		CN 101240537 A	05/01/2000
		EP 0399299 A2	28/11/1990
		EP 0399299 A3	21/08/1991
		EP 0520794 A1	30/12/1992
		EP 0520794 B1	26/11/1997
		EP 0567835 A1	03/11/1993
		JP 03-088819 A	15/04/1991
		JP 05-269000 A	19/10/1993
		JP 2000-505249 A	25/04/2000
		JP 2657956 B2	30/09/1997
		JP 3898233 B2	28/03/2007
		KR 10-0304402 B1	08/03/2002
		US 2002-0025391 A1	28/02/2002
		US 2002-0030127 A1	14/03/2002
		US 2006-0238116 A1	26/10/2006
		US 2006-0238690 A1	26/10/2006
		US 2007-0057624 A1	15/03/2007
		US 2007-0077371 A1	05/04/2007
		US 2007-0110921 A1	17/05/2007
		US 5198153 A	30/03/1993
		US 5200112 A	06/04/1993
		US 5202061 A	13/04/1993
		US 5543296 A	06/08/1996
		US 5721299 A	24/02/1998
		US 5766888 A	16/06/1998
		US 6331356 B1	18/12/2001
		US 6746770 B1	08/06/2004
		US 6967236 B1	22/11/2005
		US 7095474 B2	22/08/2006
		WO 98-21755 A2	22/05/1998
KR 10-2014-0113835 A	25/09/2014	NONE	
KR 10-2014-0040996 A	04/04/2014	KR 10-1406516 B1	12/06/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08L 67/02(2006.01)i, C08L 61/28(2006.01)i, C08K 5/42(2006.01)i, C08K 3/04(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i, C23C 28/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08L 67/02; C09D 167/00; C23C 28/00; C08L 67/00; C09D 7/12; C09D 175/04; B32B 15/08; H04N 5/65; C08K 3/22; C08L 61/28; C08K 5/42; C08K 3/04

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 폴리에스테르, 분자량, 유리전이온도, 흑색수지, 멜라민, 헤테로질소, 내마모성, 폴리메틸메타크릴레이트, 왁스, 폴리에틸렌, 강판

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1383008 B1 (주식회사 포스코) 2014.04.08 단락 [0014], [0023]-[0028], [0032]-[0036], [0040], [0045], [0050]; 청구항 1, 3; 및 표 1 참조.	1-28
A	KR 10-1417372 B1 (주식회사 포스코) 2014.07.08 청구항 1, 3-7, 10-24 참조.	1-28
A	JP 06-125519 A (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION) 1994.05.06 청구항 1-16 참조.	1-28
A	KR 10-2014-0113835 A (포항공과대학교 산학협력단) 2014.09.25 청구항 1-14 참조.	1-28
A	KR 10-2014-0040996 A (주식회사 포스코) 2014.04.04 청구항 1-27 참조.	1-28

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 03월 16일 (16.03.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 03월 16일 (16.03.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조한솔

전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1383008 B1	2014/04/08	KR 10-2014-0014817 A	2014/02/06
KR 10-1417372 B1	2014/07/08	KR 10-2014-0051703 A	2014/05/02
JP 06-125519 A	1994/05/06	CA 2072314 A1	1992/12/27
		CA 2072314 C	2007/07/31
		CN 101170321 C	2004/10/06
		CN 101240537 A	2000/01/05
		EP 0399299 A2	1990/11/28
		EP 0399299 A3	1991/08/21
		EP 0520794 A1	1992/12/30
		EP 0520794 B1	1997/11/26
		EP 0567835 A1	1993/11/03
		JP 03-088819 A	1991/04/15
		JP 05-269000 A	1993/10/19
		JP 2000-505249 A	2000/04/25
		JP 2657956 B2	1997/09/30
		JP 3898233 B2	2007/03/28
		KR 10-0304402 B1	2002/03/08
		US 2002-0025391 A1	2002/02/28
		US 2002-0030127 A1	2002/03/14
		US 2006-0238116 A1	2006/10/26
		US 2006-0238690 A1	2006/10/26
		US 2007-0057624 A1	2007/03/15
		US 2007-0077371 A1	2007/04/05
		US 2007-0110921 A1	2007/05/17
		US 5198153 A	1993/03/30
		US 5200112 A	1993/04/06
		US 5202061 A	1993/04/13
		US 5543296 A	1996/08/06
		US 5721299 A	1998/02/24
		US 5766888 A	1998/06/16
		US 6331356 B1	2001/12/18
		US 6746770 B1	2004/06/08
		US 6967236 B1	2005/11/22
		US 7095474 B2	2006/08/22
		WO 98-21755 A2	1998/05/22
KR 10-2014-0113835 A	2014/09/25	없음	
KR 10-2014-0040996 A	2014/04/04	KR 10-1406516 B1	2014/06/12