

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2023년 6월 8일 (08.06.2023)



(10) 국제공개번호

WO 2023/101290 A1

(51) 국제특허분류:

C23C 22/33 (2006.01)

C23C 22/82 (2006.01)

C23C 28/00 (2006.01)

C23C 2/26 (2006.01)

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2022/018404

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(22) 국제출원일:

2022년 11월 21일 (21.11.2022)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2021-0168921 2021년 11월 30일 (30.11.2021) KR

(71) 출원인: 주식회사 포스코 (POSCO CO., LTD) [KR/KR]; 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261, Gyeongsangbuk-do (KR).

(72) 발명자: 조수현 (CHO, Soo-Hyoun); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26, Jeollanam-do (KR). 최창훈 (CHOI, Chang-Hoon); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26, Jeollanam-do (KR). 김태철 (KIM, Tae-Chul); 57807 전라남도 광양시 폭포사랑길 20-26, Jeollanam-do (KR). 김성주 (KIM, Sung-Joo); 37877 경상북도 포항시 남구 동해안로 6262, Gyeongsangbuk-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 씨엔에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE); 06292 서울특별시 강남구 언주로30길 13, 대림아크로텔 7층, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, 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, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

(54) Title: COMPOSITION FOR SURFACE-TREATING HOT-DIP GALVANIZED TERNARY STEEL SHEET HAVING EXCELLENT CORROSION RESISTANCE AND ANTI-BLACKENING PROPERTY, HOT-DIP GALVANIZED TERNARY STEEL SHEET SURFACE-TREATED USING SAME, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 발명의 명칭: 내식성 및 내흑변성이 우수한 삼원계 용융아연도금강판 표면처리용 조성물, 이를 이용하여 표면처리된 삼원계 용융아연도금강판 및 이의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to: a composition for surface-treating hot-dip galvanized ternary steel sheets, which are used as metallic material and especially as building material, to improve corrosion resistance, anti-blackening property, and the like; hot-dip galvanized ternary steel sheets that have been surface-treated using the composition; and a method for producing the hot-dip galvanized ternary steel sheets.

(57) 요약서: 본 발명은 금속재료, 특히 건자재 용도로 사용되는 용융아연합금 도금강판의 내식성, 내흑변성 등을 향상시키기 위한 표면처리용 조성물, 상기 조성물을 이용하여 표면처리된 삼원계 용융아연도금강판 및 이의 제조방법에 관한 것이다.



WO 2023/101290 A1

명세서

발명의 명칭: 내식성 및 내흑변성이 우수한 삼원계 용융아연도금강판 표면처리용 조성물, 이를 이용하여 표면처리된 삼원계 용융아연도금강판 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 금속재료, 특히 전자재 용도로 사용되는 용융아연합금 도금강판의 내식성, 내흑변성 등을 향상시키기 위한 표면처리용 조성물, 상기 조성물을 이용하여 표면처리된 삼원계 용융아연도금강판 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 일반적으로 순수 아연도금강판에 비하여, 적청 내식성이 우수한 강재로서 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al) 등을 함유한 아연합금층을 가진 강판은 노출면의 대부분이 아연(Zn) 또는 아연합금(Zn alloy)으로 이루어져 있어, 일반 환경, 특히 습윤 분위기에 노출되었을 때 표면에 백청의 발청 현상이 발생한다. 또한, 도금층에 함유되어 있는 Mg 및 Al이 Zn보다 산소 친화력이 좋아, 아연에 결합하는 산소가 부족하게 되면서 흑변 현상도 일어나기 쉽다.

[4]

- [5] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 종래에는, 방청 처리의 일환으로 도금 처리된 강판에 6가 크롬을 함유한 크로메이트 처리를 행하거나, 금속표면을 5~100mg/m²의 크로메이트로 전처리 후 유기 피막을 형성하였다. 하지만, 이와 같이 표면처리를 삼원계 아연도금강판에 적용하는 경우 여전히 흑색으로 변하거나 흑점이 발생하는 결합 문제가 있어 왔다.

[6]

- [7] 이에, 최근에는 6가 크롬을 함유하지 않는 내식용 금속 코팅제를 개발하고, 이로부터 도금강판의 내식성 및 내흑변성을 확보하는 방법을 적용하였다.

[8]

예를 들어, 특허문헌 1 내지 3에서는 3가 크롬을 함유하는 조성물에 강판을 침적시켜 화성 처리하는 방식으로 내식성 및 흑변성을 확보하고자 하였으나, 이 공정을 철강사의 연속 공정에 적용하기에 침적시간이 길고, 화성 처리 방법은 내지문성 저하 등의 문제를 가지고 있다.

[9]

또한, 특허문헌 4 및 5에서는 스프레이 또는 롤코터 방식으로 철강사의 연속라인에 적용이 가능하고, 내지문성을 확보하는 방법을 개시하고 있다. 하지만, 다공질의 실리카 성분을 사용함에 의해 습윤한 분위기에서 변색 발생이 심한 Mg, Al 합금 강판에는 적합하지 않다. 뿐만 아니라, 다공질의 실리카는 흡습 성질이 강해서 Mg, Al, Zn 합금 강판에는 급격한 변색 발생을 유발시키는 문제가 있다.

[10] 그리고, 전자재용 철강 소재로서 사용되어지기 위해서는 고객 사용시 가공 부위의 내식성뿐만 아니라, 옥외 고온고습 환경에서도 사용이 가능하도록 흑화 변색 안정성을 부여할 필요성이 높아지고 있다.

[11]

[12] (특허문헌 1) 한국 공개특허공보 제10-2006-0123628호

[13] (특허문헌 2) 한국 공개특허공보 제10-2005-0052215호

[14] (특허문헌 3) 한국 공개특허공보 제10-2009-0024450호

[15] (특허문헌 4) 한국 공개특허공보 제10-2004-0046347호

[16] (특허문헌 5) 일본 공개특허공보 제2002-069660호

[17]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[18] 본 발명의 일 측면은, 전자재용 용융아연합금 도금강판을 제공함에 있어서, 내식성, 내흑변성 등을 우수하게 부여할 수 있는 삼원계 용융아연도금강판 표면처리용 조성물과, 이를 이용하여 표면처리된 삼원계 용융아연도금강판 및 이의 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

[19]

[20] 본 발명의 과제는 상술한 내용에 한정하지 않는다. 본 발명의 과제는 본 명세서의 내용 전반으로부터 이해될 수 있을 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 본 발명의 부가적인 과제를 이해하는데 아무런 어려움이 없을 것이다.

[21]

과제 해결 수단

[22] 본 발명의 일 측면은, 고형분 100중량%에 대하여, (a) 크롬 화합물 15~45중량%, (b) 방청 피막제 45~75중량%, (c) 방청 에칭제 0.1~3.0중량%, (d) 내식성 첨가제 0.1~5.0중량%, (e) 흑변 개선제(I) 0.5~3.0중량%, (f) 흑변 개선제(II) 0.1~2.0중량% 및 (g) 가공부 내식성 개선제 0.1~1.0중량%를 포함하고,

[23] 상기 크롬 화합물은 질산크롬(A) 및 크롬산염(B) 용액에 (h)환원제인 아인산을 0.5~5.0중량% 및 (i) 촉매제인 인산을 0.1~2.0중량%로 포함하여 얻는 것인 삼원계 용융아연도금강판 표면처리용 조성물을 제공한다.

[24]

[25] 본 발명의 다른 일 측면은, 강판; 상기 강판의 적어도 일면에 형성된 Zn-Mg-Al계 도금층; 및 상기 도금층 상에 형성된 표면처리 코팅층을 포함하며,

[26] 상기 표면처리 코팅층은 상기의 표면처리용 조성물로 형성된 코팅층인 표면처리된 삼원계 용융아연도금강판을 제공한다.

[27]

[28] 본 발명의 또 다른 일 측면은, 강판의 적어도 일면에 용융아연도금처리하여

Zn-Mg-Al계 도금층을 형성하는 단계; 상기 도금층 상에 상기의 표면처리용 조성물을 코팅처리하는 단계; 및 상기 코팅처리된 강판을 건조처리하는 단계를 포함하는 표면처리된 삼원계 용융아연도금강판의 제조방법을 제공한다.

[29]

발명의 효과

[30] 본 발명에 의하면, 장시간 보관 후 사용하더라도 침전 및 응집이 발생하지 않는 우수한 용액 안정성을 가질 뿐만 아니라, 이러한 조성물로 표면처리된 삼원계 용융아연도금강판은 가공부 내식성이 우수하고, 고온고습 환경 하에서 내후변성이 우수한 효과가 있다.

[31]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[32] 본 발명의 발명자들은 전자제용 용융아연합금 도금강판, 예컨대 삼원계(Zn-Mg-Al계) 용융아연도금강판의 내식성, 특히 가공부 내식성과 내후변성 등의 특성을 부여할 수 있는 용액 조성물을 얻기 위하여 깊이 연구하였다.

[33] 그 결과, 크롬 화합물에 더하여 방청 피막제, 방청 에칭제, 내식성 첨가제, 흑변 개선제(I 및 II), 가공부 내식성 개선제를 적정량으로 혼합한 조성물을 제공할 수 있으며, 이 조성물의 용액 안정성이 높고, 이를 용융아연합금 도금강판에 표면처리하는 경우 의도하는 효과를 얻을 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[34]

[35] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

[36]

[37] 먼저, 본 발명의 일 측면에 따른 삼원계 용융아연도금강판 표면처리용 조성물에 대하여 구체적으로 설명한다.

[38]

[39] 본 발명에 따른 조성물은 고형분 100중량%에 대하여, (a) 크롬 화합물 15~45중량%, (b) 방청 피막제 45~75중량%, (c) 방청 에칭제 0.1~3.0중량%, (d) 내식성 첨가제 0.1~5.0중량%, (e) 흑변 개선제(I) 0.5~3.0중량%, (f) 흑변 개선제(II) 0.1~2.0중량% 및 (g) 가공부 내식성 개선제 0.1~1.0중량%를 포함할 수 있다.

[40] 본 발명의 조성물은 상기 크롬 화합물을 얻기 위하여 (h) 환원제 및 (i) 촉매제를 더 포함하며, 상기 조성물 총 중량은 상기 환원제와 촉매제의 함량까지 포함한 것을 의미한다.

[41] 본 발명의 조성물은 상기 조성물 총 중량을 기준으로 고형분 함량은 5~20중량%이다.

[42] 후술하여 구체적으로 설명하겠지만, 상기 조성물은 조성물을 도포할 수 있는 기재(substrate)의 적어도 일면에 코팅층을 형성할 수 있다. 본 발명에서 상기

기재는 앞서 언급한 강판, 예컨대 삼원계 용융아연도금강판일 수 있으며, 구체적으로 Zn-Mg-Al계 합금 도금강판일 수 있다.

[43]

[44] 하기에서는, 상기 조성물을 구성하는 각 성분에 대하여 상세히 설명한다.

[45]

[46] (a) 크롬 화합물 15~45중량%

[47] 본 발명의 조성물에서 크롬 화합물은 필수적인 성분으로서, 내식성 및 내흑변성 등을 확보하는 작용을 한다.

[48]

[49] 상기 크롬 화합물은 질산크롬(A)과 크롬산염(B)을 용매(물)에 용해하여 제조하므로, 질산크롬(A)과 크롬산염(B)을 포함한다. 이때, 상기 질산크롬과 크롬산염의 함량비(A/A+B)가 0.3~0.6인 것이 바람직하다. 상기 함량비가 0.3 미만이면 구현하고자 하는 내식성 및 내흑변성이 저하되며, 반면 0.6을 초과하게 되면 용액 안정성이 낮아지는 문제가 있다.

[50]

[51] 보다 구체적으로, 상기 크롬 화합물은 상기 질산크롬(A)과 크롬산염(B)을 용해한 용액 상에 3가 크롬 이온과 6가 크롬 이온 형태로 존재하는데, 이 중 6가 크롬 이온을 3가 크롬으로 환원시키기 위하여 (h) 환원제인 아인산(Phosphorous acid)을 0.5~5.0중량%로 첨가한다. 이때, 환원 반응이 원활히 일어날 수 있도록 (i) 촉매제로서 인산을 0.1~2.0중량%로 첨가하는 것이 바람직하다.

[52]

이로부터, 환원비(3가 크롬 이온/(3가 크롬 이온+6가 크롬 이온))가 0.75~0.90인 크롬 화합물을 얻을 수 있다. 상기 환원비가 0.75 미만이면 3가 크롬 이온의 함량이 부족하여 차폐 효과에 의한 내식성을 확보할 수 없고, 내흑변성이 부족할 우려가 있으며, 반면 그 값이 0.90을 초과하게 되면 상대적으로 6가 크롬 이온이 부족하게 되어 자기수복 효과가 저하되어 가공부 내식성이 저하되는 문제가 있다.

[53]

상기 아인산의 함량이 0.5중량% 미만이면 크롬 화합물의 환원비가 0.75 이하로 낮아지는 문제가 있고, 반면 그 함량이 5.0중량%를 초과하게 되면 상기 환원비가 0.9를 초과하게 되는 문제가 있다.

[54]

상기 촉매제로 사용된 인산은 자유산을 공급해줌으로써 아인산에 의한 6가 크롬 이온이 3가 크롬 이온으로 원활하게 환원되어지는 것을 촉진시키는 역할을 한다. 이러한 인산의 함량이 0.1중량% 미만이면 촉매 작용이 불충분하게 되고, 반면 그 함량이 2.0중량%를 초과하게 되면 자유산이 과도하게 존재하여 내식성을 저해할 우려가 있다.

[55]

여기서, 상기 환원제 및 촉매제의 함량은 본 발명 조성물의 고형분 100중량%에 대한 것임을 밝혀둔다.

[56]

[57] 본 발명의 조성물의 고형분 100중량%에 대하여, 상기 크롬 화합물의 함량이

15중량% 미만이면 견조한 불용성 피막층(코팅층)이 얇아지게 되어 내식성이 요구되는 도금강판의 표면에서 수분 침투를 효과적으로 차단시키지 못하게 된다. 그 결과, 흑변을 유발시키고, 내식성 또한 저하되는 문제가 있다. 반면, 그 함량이 45중량%를 초과하게 되면 내식성 향상을 위해 첨가되는 그 외 성분들, 구체적으로 방청 피막제, 방청 에칭제, 내식성 첨가제, 흑변 개선제(I 및 II), 가공부 내식성 개선제 등의 함량이 상대적으로 감소되어 충분한 내식성, 내흑변성 등을 확보하기 곤란한 문제가 있다.

[58]

[59] (b) 방청 피막제 45~75중량%

[60] 본 발명의 조성물에서 방청 피막제는 상기 크롬 화합물과 함께 주 성분으로서, 기본적인 내식성, 내흑변성 등을 확보하는 역할을 한다. 특히, 도금강판(삼원계 용융아연도금강판)을 표면처리하는 경우, 환경 안정성, 특히 고온고습 환경 하에서 크롬 화합물의 피막 흡습으로 인한 피막 박리를 방지하여 환경 안정성을 우수하게 유지하는 역할을 한다.

[61]

[62] 상기 방청 피막제로서는 유기 실란 졸-겔 바인더를 사용할 수 있다.

[63] 구체적으로, 상기 유기 실란 졸-겔 바인더로는

2-(3,4에폭시사이클로헥실)-에틸트리메톡시실란, 3-글리실옥시프로필 트리메톡시실란, 3-글리실옥시프로필 메틸디에톡시실란, 3-글리실옥시프로필 트리에톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필 메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필 트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필 트리에톡시실란, 3-아미노프로필 트리메톡시실란, 3-아미노프로필 트리에톡시실란, 3-우레이도 프로필트리메톡시실란 및 3-우레이도 프로필트리아록시실란으로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 2종 또는 3종 이상의 실리콘 화합물일 수 있다.

[64]

[65] 본 발명의 조성물의 고형분 100중량%에 대하여 상기 방청 피막제의 함량이 45중량% 미만이면 견고한 피막층을 형성할 수 없게 되어 내식성 및 환경 안정성의 확보가 어려운 문제가 있다. 반면, 그 함량이 75중량%를 초과하게 되면 크롬 화합물의 함량이 감소되어 내흑변성이 저하되는 문제가 있다.

[66]

[67] (c) 방청 에칭제 0.1~3.0중량%

[68] 본 발명의 조성물에서 방청 에칭제는 도금강판에 표면처리하는 경우, 표면을 에칭시켜 표면처리된 조성물이 견조한 결합을 형성함에 의해 방청 효과를 증대시켜주는 역할을 한다.

[69]

상기 방청 에칭제로는 티탄불화수소산, 규화불화수소산 및 지르코늄불화수소산 중 1종 이상일 수 있다.

[70]

- [71] 본 발명의 조성물의 고형분 100중량%에 대하여, 상기 방청 에칭제의 함량이 0.1중량% 미만이면 에칭 작용이 충분하지 못하여 표면처리된 조성물과 도금강판의 결합이 부족해져 내식성이 저하할 우려가 있다. 반면, 그 함량이 3.0중량%를 초과하게 되면 과도한 에칭 작용으로 인해 내후변성이 저하하는 문제가 있다.
- [72]
- [73] (d) 내식성 첨가제 0.1~5.0중량%
- [74] 본 발명의 조성물에서 내식성 첨가제는 표면처리된 도금강판의 가공 중에 발생되어지는 균열 부위를 메워주는 역할을 하며, 이로부터 내식성을 향상시키는 데에 유리하다.
- [75] 상기 내식성 첨가제로는 리튬 실리카졸, 규산나트륨, 규산칼륨, 리튬-칼륨 실리케이트 및 리튬-소듐 실리케이트 중 1종 이상일 수 있다.
- [76]
- [77] 본 발명의 조성물의 고형분 100중량%에 대하여, 상기 내식성 첨가제의 함량이 0.1중량% 미만이면 표면처리된 도금강판의 가공 중 균열의 발생이 증대하여 가공부 내식성이 저하되며, 반면 그 함량이 5.0중량%를 초과하게 되면 용액 안정성이 열위하게 되는 문제가 있다.
- [78]
- [79] (e) 흑변 개선제(I) 0.5~3.0중량%,
- [80] 본 발명의 조성물에서 흑변 개선제(I)은 도금강판이 고온고습 환경 하에서 아연(Zn)의 불완전 산화로 인해 검게 변하는 흑변 현상을 개선하는 역할을 한다.
- [81] 상기 흑변 개선제(I)로는 질산염, 질산암모늄 및 아질산염으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [82]
- [83] 본 발명의 조성물의 고형분 100중량%에 대하여, 상기 흑변 개선제(I)의 함량이 0.5중량% 미만이면 고온고습 환경 하에서 내흑변 효과가 부족하게 되고, 반면 그 함량이 3.0중량%를 초과하게 되면 용액 안정성이 저하되는 문제가 있다.
- [84]
- [85] (f) 흑변 개선제(II) 0.1~2.0중량%
- [86] 본 발명의 조성물에서 흑변 개선제(II)는 상기 흑변 개선제(I)과 함께 도금강판이 고온고습 환경 하에서 흑화 변색하는 현상을 개선하는 역할을 한다.
- [87] 상기 흑변 개선제(II)로는 몰리브덴산염을 사용할 수 있다.
- [88] 구체적으로, 상기 몰리브덴산염은 몰리브덴 산화물, 몰리브덴 황화물, 몰리브덴 아세트산염, 몰리브덴 인산염, 몰리브덴 탄화물, 몰리브덴 염화물, 몰리브덴 불소화물 및 몰리브덴 질화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [89]
- [90] 본 발명의 조성물의 고형분 100중량%에 대하여, 상기 흑변 개선제(II)의 함량이

0.1중량% 미만이면 고온고습 환경 하에서 내후변 효과가 부족하게 되고, 반면 그 함량이 2.0중량%를 초과하게 되면 용액 안정성이 저하되는 문제가 있다.

[91]

[92] (g) 가공부 내식성 개선제 0.1~1.0중량%

[93] 본 발명의 조성물에서 가공부 내식성 개선제는 표면처리된 도금강판을 가공 처리하는 경우에 발생하는 크랙(crack) 균열 부위에서 도금층의 부식이 전파되는 것을 억제하는 역할을 한다.

[94] 상기 가공부 내식성 개선제로는 바나듐 화합물을 사용할 수 있다.

[95] 구체적으로, 상기 바나듐 화합물로는 오산화바나듐, 메타바나딘산, 메타바나딘산 암모늄, 메타바나딘산 나트륨, 옥시삼염화 바나듐, 삼산화바나듐, 이산화바나듐, 옥시황산 바나듐, 바나듐 옥시아세틸아세테이트, 바나듐 아세틸아세테이트, 삼염화바나듐 및 인바나듐몰리브덴산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[96]

[97] 본 발명의 조성물의 고형분 100중량%에 대하여, 상기 가공부 내식성 개선제의 함량이 0.1중량% 미만이면 가공부 내식성이 저하되는 문제가 있고, 반면 그 함량이 1.0중량%를 초과하게 되면 내후변성 및 용액 안정성이 저하되는 문제가 있다.

[98]

[99] (j) 용제

[100] 전술한 성분을 모두 포함하는 본 발명의 조성물은 고형분 함량이 5~20중량%이고, 잔부 성분으로서 용제를 포함할 수 있다. 본 발명에서 상기 용제로서 물을 사용할 수 있으며, 상기 물을 이용하여 상기 조성물에 첨가되는 성분들을 희석시킬 수 있다. 여기서, 물은 탈이온수 또는 증류수를 의미한다.

[101] 상기 용제의 함량은 80~95중량%인 것이 바람직하다. 상기 용제의 함량이 80중량% 미만이면 도금강판에 본 발명의 조성물을 액상(용액)의 상태로 코팅처리함에 있어서 퍼짐성이 충분하지 않을 우려가 있다. 반면, 그 함량이 95%를 초과하게 되면 상기 조성물을 코팅처리한 후 건조된 조성물의 부착량이 확보되지 못할 우려가 있다.

[102]

[103] 본 발명에서는 상기 용제로서 물 이외에 보조 용제를 더 포함하는 것이 바람직하며, 상기 보조 용제로는 에틸알코올, 메틸알코올(Methanol), 이소프로필알코올(Isopropyl alcohol), 1-메톡시-2-프로판올 및 2-부톡시에탄올로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[104] 상기 보조 용제는 상기 용제의 전체 함량 대비 20~40중량%로 함유할 수 있다. 상기 보조 용제의 함량이 전체 용제 함량 중 20% 미만이면 용액 조성물을 구성하는 성분들이 안정적으로 용제 중에 분산되지 못할 우려가 있으며, 반면 그 함량이 40%를 초과하게 되면 내식성이 저하되고 용액 냄새로 인하여 작업

환경이 나빠지는 문제가 있다.

[105]

[106] 이하, 본 발명의 다른 일 측면에 따른 상술한 조성물을 표면처리하여 일정의 코팅층을 가지는 표면처리된 강판, 구체적으로 표면처리된 삼원계 용융아연도금강판에 대하여 상세히 설명한다.

[107]

[108] 본 발명에서 상기 조성물은 도금강판에 표면처리할 수 있으며, 바람직하게는 삼원계(Zn-Mg-Al계) 용융아연도금강판에 표면처리할 수 있다.

[109]

[110] 즉, 본 발명의 표면처리된 강판은 강판; 상기 강판의 적어도 일면에 형성된 Zn-Mg-Al계 도금층; 및 상기 도금층 상에 형성된 표면처리 코팅층을 포함할 수 있다.

[111] 여기서, 상기 강판은 도금강판을 얻을 수 있는 소지강판(base steel sheet)인 것으로서, 특히 삼원계(Zn-Mg-Al계) 용융아연도금강판을 얻을 수 있는 강판이라면 어떠한 것도 무방하다.

[112]

[113] 상기 Zn-Mg-Al계 도금층은 그 조성이 중량%로, 마그네슘(Mg): 4.0~7.0%, 알루미늄(Al): 11.0~19.5%, 잔부 Zn 및 기타 불가피한 불순물을 포함할 수 있다.

[114] 상기 도금층 내의 마그네슘(Mg)은 도금강판의 내식성을 향상시키는 역할을 하는 원소로서, 본 발명에서 목적하는 우수한 내식성의 확보를 위해 그 함량이 4.0% 이상인 것이 바람직하다. 다만, 상기 Mg의 함량이 과도한 경우 도금욕 내에서 드로스를 발생시킬 우려가 있고, 도금층 내에서 경도가 높은 금속간 화합물을 과다하게 형성하여 강판의 굽힘성을 악화시킬 우려가 있으므로, 그 함량을 7.0%로 제한할 수 있다.

[115] 한편, 상기 Mg의 함량을 4.0% 이상으로 첨가함에 의해 도금욕 내에서 Mg 산화에 의한 드로스 발생 위험성이 존재하므로, 이를 고려하여 상기 알루미늄(Al)을 11.0% 이상으로 포함하는 것이 바람직하다. 다만, 상기 Al의 함량이 과도할 경우 도금욕의 융점이 높아지고 그에 따른 조업 온도가 과도하게 높아져 도금욕 구조물의 침식 및 강판의 변성이 초래되는 등의 고온 작업으로 인해 문제가 초래될 수 있다. 따라서, 상기 Al은 19.5% 이하로 그 함량을 제한하는 것이 바람직하다.

[116] 상기 Mg과 Al을 제외한 잔부 조성은 아연(Zn)이며, Zn-Mg-Al계 도금층을 갖는 도금강판을 제조하는 과정에서 불가피한 불순물이 의도하지 않게 혼입될 수 있다. 이때 불가피한 불순물은 당해 기술분야의 기술자라면 그 의미를 쉽게 이해할 수 있을 것임을 밝혀둔다.

[117]

[118] 상술한 Zn-Mg-Al계 도금층의 조직이 하기 [관계식 1]을 만족하는 것이 바람직하다.

- [119] [관계식 1]
- [120] $0.26 \leq I(110)/I(103) \leq 0.65$
- [121] (관계식 1에서, $I(110)$ 은 MgZn_2 상에 대한 (110)면 결정 피크의 X선 회절 적분 강도를 나타내고, 상기 $I(103)$ 은 MgZn_2 상에 대한 (103)면 결정의 X선 회절 적분 강도를 나타낸다.)
- [122]
- [123] 본 발명에서는 상기 Zn-Mg-Al계 도금층의 MgZn_2 상에 대해 상기 [관계식 1]로 제어함으로써 도금강판의 굽힘성, 백색도 등을 확보할 수 있다.
- [124] 상기 [관계식 1]로 정의되는 값이 0.26 미만이면 MgZn_2 상에 대한 (110)면 결정 대비 MgZn_2 상에 대한 (103)면 결정의 존재 비율이 과다하여, 굽힘성이나 백색도가 불충분해질 수 있다. 반면, 상기 값이 0.65를 초과하게 되면 MgZn_2 상에 대한 (103)면 결정 대비 MgZn_2 상에 대한 (110)면 결정의 존재 비율이 너무 과다하여, 난반사의 증대를 유도하지 못해 백색도가 불충분해지는 문제가 생길 수 있다.
- [125] 이때, 상기 $I(110)$ 은 적분 강도의 값이 120~200의 범위를 가질 수 있으며, 상기 $I(103)$ 은 적분 강도의 값이 240~300의 범위일 수 있다. 이와 같이, 각 범위 내에서 상기 [관계식 1]의 값을 만족하는 것이 바람직하다.
- [126]
- [127] 상술한 Zn-Mg-Al계 도금층의 상부에는 본 발명의 조성물을 용액 상태로 코팅처리함으로써 형성된 코팅층을 포함할 수 있으며, 이때 코팅층은 $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 의 두께를 가지는 것이 바람직하다.
- [128] 상기 코팅층의 두께가 $0.3 \mu\text{m}$ 미만이면 도금강판 표면에 존재하는 조도의 산 부위에 표면처리 용액 조성물이 얇게 도포되어 내식성이 저하되는 문제가 있으며, 반면, 그 두께가 $1.5 \mu\text{m}$ 를 초과하게 되면 피막층(코팅층)이 두껍게 형성됨으로 인해 가공성이 열화되고 용액처리 비용이 상승하여 경제적으로 불리하게 된다.
- [129] 여기서, 상기 두께는 건조 후의 두께를 의미한다.
- [130]
- [131] 나아가, 본 발명은 상기 조성물을 이용하여 표면처리된 강판, 구체적으로 표면처리된 삼원계 용융아연도금강판의 제조방법에 대하여 설명한다.
- [132]
- [133] 보다 상세하게는, 강판의 적어도 일면에 용융아연도금처리하여 Zn-Mg-Al계 도금층을 형성하는 단계; 상기 도금층 상에 본 발명의 조성물을 용액 상태로 도포하여 코팅처리하는 단계; 및 상기 코팅처리된 강판을 건조처리하는 단계를 포함할 수 있다.
- [134]
- [135] 본 발명의 조성물을 용액 상태로 상기 강판에 도포함에 있어서, 일반적으로 사용되는 코팅법을 적용할 수 있으므로, 특별히 한정하지는 아니한다.

- [136] 예를 들면, 바코팅, 롤코팅, 스프레이, 침적, 스프레이 스퀴징, 침적 스퀴징 등의 방법 중에서 하나의 방법을 선택하여 코팅 공정을 수행할 수 있다.
- [137]
- [138] 상술한 코팅법에 의해 조성물을 도포하는 경우, $2.5\sim 12.5\mu\text{m}$ 의 두께로 도포하는 것이 바람직하다. 상술한 범위 내로 조성물을 도포함으로써, 건조 후 의도하는 도막 두께, 바람직하게는 $0.3\sim 1.5\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 코팅층을 확보할 수 있다.
- [139]
- [140] 상기 조성물로 코팅처리된 강판을 건조처리하는 공정은 소재강판(강판)의 최종도달온도(PMT) 기준으로 $40\sim 200^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 행해지는 것이 바람직하다.
- [141] 상기 소재강판의 최종도달온도 기준으로 40°C 미만이면 견고한 피막구조 형성이 미흡하여 내식성 및 내후변성이 열위해질 우려가 있다. 반면, 그 온도가 200°C 를 초과하게 되면 피막의 경도가 과도하게 증가하여 가공부 내식성이 열위해지고, 후속 냉각 과정에서 증발한 수증기가 건조설비 상부에 응축되는 결로 현상을 일으켜 제품의 표면품질이 열위해 질 수 있다.
- [142]
- [143] 한편, 상기 건조는 열풍건조로 또는 유도가열로에서 행해질 수 있다.
- [144] 상기 열풍건조로를 이용하여 건조처리를 행하는 경우, 상기 열풍건조로의 내부 온도가 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 로 유지되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 유도가열로를 이용하여 건조처리를 행하는 경우에는 유도가열로에 인가되는 전류가 $1000\sim 5000\text{A}$, 보다 유리하게는 $1500\sim 3500\text{A}$ 인 것이 바람직하다.
- [145] 상기 열풍건조로의 내부 온도가 100°C 미만이거나, 유도가열로에 인가되는 전류가 1000A 미만이면 코팅처리된 조성물의 피막 결합이 완벽하게 이루어지지 못하여 내식성 및 내후변성이 열위해질 수 있다. 반면, 상기 열풍건조로의 내부 온도가 300°C 를 초과하거나, 유도가열로에 인가되는 전류가 5000A 를 초과하게 되면 피막의 경도가 과도하게 증가하여 가공부 내식성이 저하하며, 후속 냉각 과정에서 수증기 및 흠(fume)의 발생으로 작업 생산성이 나빠지고, 증발한 수증기가 건조설비 상부에 응축되는 결로 현상을 일으켜 제품의 표면품질이 열위해질 수 있다.
- [146]
- [147] 상기에 따라 건조처리 공정을 완료함으로써 건조 상태의 피막층(코팅층)이 형성되면, 추가적으로 공냉 또는 수냉의 냉각 공정을 거쳐 최종 코팅처리된 강판을 얻을 수 있다.
- [148] 이때, 냉각 공정의 조건에 대해서는 특별히 한정하지 아니하며, 통상적으로 적용되는 수준임을 밝혀둔다.
- [149]
- [150] 본 발명에서 표면처리된 삼원계 용융아연도금강판을 제조하는 방법은 연속 공정으로 이루어질 수 있으며, 이때 연속 공정의 속도는 $50\sim 120\text{mpm}$ 로 제한할 수

있다.

- [151] 상기 연속 공정의 속도가 50mpm 미만이면 생산성이 저하되는 문제가 있으며, 반면 120mpm을 초과하게 되면 강판 표면에 도포된 용액 상태의 조성물이 건조되는 과정에서 용액이 비산하여 표면 결함을 유발시킬 우려가 있다.

[152]

발명의 실시를 위한 형태

- [153] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 이러한 실시예의 기재는 본 발명의 실시를 예시하기 위한 것일 뿐 이러한 실시예의 기재에 의하여 본 발명이 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기재된 사항과 이로부터 합리적으로 유추되는 사항에 의하여 결정되는 것이기 때문이다.

[154]

[155] (실시예)

[156] [시험용 시편의 제작]

- [157] 삼원계(Zn-Mg-Al계) 용융아연합금 도금층이 중량%로, Mn: 5.0%, Al: 12.0%, 잔부 Zn 및 불가피한 불순물로 이루어지고, [관계식 1]의 값이 0.45인 삼원계 용융아연도금강판을 7cm(가로)×15cm(세로)의 크기로 절단하여 유분을 제거하였다.

- [158] 이후, 하기에 따라 제조된 조성물을 상기 용융아연도금강판의 표면에 바코터(bar coater)로 도포한 후 PMT 기준 60±20°C의 조건으로 경화시켜 시험용 시편을 제작하였다.

[159]

[160] [시험 및 평가 방법]

- [161] 상기에 따라 제작된 시험용 시편에 대하여, 다음과 같은 방법들을 통해 평판 내식성, 가공부 내식성, 내후변성, 내알칼리성, 이물 묻음성, 용액 안정성을 평가하고, 각 결과를 아래 표에 나타내었다.

[162]

[163] <평판 내식성>

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

[165] ⊙: 백청 발생시까지 걸린 시간이 144시간 이상

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

[167] △: 백청 발생시까지 걸린 시간이 55시간 이상 96시간 미만

[168] x: 백청 발생시까지 걸린 시간이 55시간 미만

[169]

[170] <가공부 내식성>

- [171] 시편을 에릭슨 시험기(Erichsen tester)를 이용하여 6mm의 높이로 밀어 올린 후,

24시간 경과하였을 때 백청 발생 정도를 측정하였다. 이때, 평가기준은 다음과 같다.

[172] ◎: 48시간 경과 후 백청 발생 면적 5% 미만

[173] ○: 48시간 경과 후 백청 발생 면적 5% 이상 7% 미만

[174] △: 48시간 경과 후 백청 발생 면적 7% 이상 10% 미만

[175] ×: 48시간 경과 후 백청 발생 면적 10% 이상

[176]

[177] <내후변성>

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

[179] ◎: $\Delta E \leq 2$

[180] ○: $2 < \Delta E \leq 3$

[181] △: $3 < \Delta E \leq 4$

[182] ×: $\Delta E > 4$

[183]

[184] <내알칼리성>

[185] 시편을 60°C의 알칼리 탈지용액에 2분간 침적 후 수세, Air blowing 한 다음, 침적 전/후의 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.

[186] ◎: $\Delta E \leq 2$

[187] ○: $2 < \Delta E \leq 3$

[188] △: $3 < \Delta E \leq 4$

[189] ×: $\Delta E > 4$

[190]

[191] <이물 묻음성>

[192] 시편을 백색 거즈를 부착한 금속 팁에 하중 2.5kg을 부가한 상태로 마찰시킨 후, 시험 전/후의 백색 거즈의 백색도 변화(백색도 색차: ΔL)를 관찰하였다. 이때, 평가기준은 다음과 같다.

[193] ◎: $\Delta L \leq 1.0$

[194] ○: $1.0 < \Delta L \leq 2.0$

[195] △: $2.0 < \Delta L \leq 2.5$

[196] ×: $\Delta L > 2.5$

[197]

[198] <용액 안정성>

[199] 각각의 표면처리용 조성물을 용기에 담아 50°C의 항온 오븐 속에 넣고, 7일 간 보관 한 후, 침전물 발생 여부를 육안으로 관찰하고, 점도 변화를 측정하였다.

이때, 평가기준은 다음과 같다.

- [200] ○: 침전 발생 없음, 점도 변화 1CP 미만
- [201] △: 침전 발생 없음, 점도 변화 1~5CP
- [202] ×: 침전 발생 또는 점도 변화 5CP 초과

[203]

[204] **실험 1. 크롬 화합물의 함량에 따른 물성 변화**

[205] 우선, 표면처리용 조성물을 다음에 따라 제조하였다.

[206] 질산크롬(A)와 크롬산염(B)을 물에 용해한 크롬 용액에 환원제로서 아인산, 촉매로서 인산을 첨가하여 크롬 화합물을 제조하였다. 이때, 상기 질산크롬(A)과 크롬산염(B)의 함량비($A/(A+B)$)를 0.5, 환원비는 0.85로 제어하였다.

[207] 이 크롬 화합물에 방청 피막제로서 유기 실란 졸-겔

바인더(3-글리실옥시프로필 메틸디에톡시실란 및 3-아미노프로필 트리에톡시실란), 방청 에칭제로서 티탄불화수소산, 내식성 첨가제로서 리튬 실리카졸, 흑변 개선제(I)로서 질산염, 흑변 개선제(II)로서 몰리브덴 산화물인 몰리브덴 트리옥사이드, 가공부 내식성 개선제로서 바나듐 화합물인 오산화바나듐을 첨가하여 조성물을 제조하였다. 각 성분의 함량을 하기 표 1에 나타내었으며, 이때 건조 피막 상태에서는 용매(물, 에틸 알코올)가 제거됨을 감안하여, 고형분 100%를 기준으로 각 성분의 함량을 기재하였다.

[208] 그리고, 상기 조성물을 용액 상태로 제조함에 있어서, 제조된 조성물의 고형분 13% 기준으로 물을 61중량%, 에틸 알코올을 26중량%로 첨가하였다.

[209]

[210] 하기 표 1의 함량에 따라 제조된 용액 조성물을 도포하여 건조 처리한 각 시편의 평판 내식성, 가공부 내식성, 내흑변성, 내알칼리성, 용액 안정성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 함께 나타내었다.

[211]

[212] [표1]

구 분	조성물 조성(고형분 100중량% 기준, 중량%)									물성 평가				
	크롬 화합 물	환 원 제	촉 매	방청 피막 제	방청 에칭 제	내식 성 첨가 제	흑변 개선제		가공 부내 식성 개선 제	평 판 내 식 성	가공 부 내식 성	내 흑 변 성	내 알칼 리 성	용 액 안 정 성
							I	II						
비 교 예1	10	3	1	75	3	5	2	0.5	0.5	×	×	○	○	○
발 명 예1	15	3	1	70	3	5	2	0.5	0.5	○	⊙	○	○	○
발 명 예2	30	3	1	55	3	5	2	0.5	0.5	⊙	⊙	⊙	⊙	○
발 명 예3	45	2	0.5	45	2.5	3	1	0.5	0.5	⊙	⊙	⊙	⊙	○
비 교 예2	50	1	0.5	45	1	1	0.5	0.5	0.5	×	×	×	○	○

[213]

[214] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 크롬 화합물과 더불어 그 외 성분들이 본 발명에서 제안하는 함량에 따라 함유된 조성물을 표면처리하는 경우 모든 물성에서 양호 이상의 결과를 보였다.

[215] 반면, 크롬 화합물의 함량이 불충분한 비교예 1은 평판 내식성 및 가공부 내식성이 열위한 결과를 보였으며, 크롬 화합물의 함량이 과도한 비교예 2 역시 평판 내식성 및 가공부 내식성과 함께 내흑변성이 불량한 결과를 보였다.

[216]

- [217] 실험 2. 크롬 화합물의 함량비($A/(A+B)$)에 따른 물성 변화
- [218] 고형분 100중량%를 기준으로 크롬 화합물 28중량%에 방청 피막제로 유기 실란 졸-겔 바인더(3-글리실옥시프로필 메틸디에톡시실란 및 3-아미노프로필 트리에톡시 실란)를 64중량%, 방청 에칭제로 티탄불화수소산을 2.5중량%, 내식성 첨가제로 리튬 실리카졸을 1중량%, 흑변 개선제(I)로 질산염 1중량%, 흑변 개선제(II)로 폴리브덴 산화물인 폴리브덴 트리옥사이드를 0.5중량% 및 가공부 내식성 개선제로 바나듐 화합물인 오산화바나듐을 0.5중량% 첨가하여 조성물을 제조하였다. 이때 건조 피막 상태에서는 용매(물, 에틸 알코올)가 제거됨을 감안하여, 고형분 100%를 기준으로 각 성분의 함량을 나타낸 것이다.
- [219] 상기 크롬 화합물은 질산크롬(A)과 크롬산염(B)을 물에 용해한 크롬 용액에 환원제로서 아인산 2중량%, 촉매로서 인산 0.5중량%를 첨가하여 크롬 화합물을 제조하였다. 이때, 상기 질산크롬(A)과 크롬산염(B)의 함량비($A/(A+B)$)를 아래 표 2와 같이 다르게 제어하였으며, 환원비는 0.85로 제어하였다.
- [220] 그리고, 상기 조성물을 용액 상태로 제조함에 있어서, 제조된 조성물의 고형분 13% 기준으로 물을 61중량%, 에틸 알코올을 26중량%로 첨가하였다.
- [221]
- [222] 하기 표 2와 같이 질산크롬(A)과 크롬산염(B)의 함량비를 다르게 적용하여 제조된 용액 조성물을 도포하여 건조 처리한 각 시편의 평판 내식성, 가공부 내식성, 내흑변성, 용액 안정성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 2에 함께 나타내었다.
- [223]

[224] [표2]

구분	크롬 화합물의 함량비			물성 평가			
	질산크롬 (A)	크롬산염 (B)	함량비 (A/(A+B))	평판 내식성	가공부 내식성	내후변 성	용액 안정성
비교 예 3	5.6	22.4	0.2	×	×	×	○
발명 예 4	8.4	19.6	0.3	○	⊙	○	○
발명 예 5	11.2	16.8	0.4	⊙	⊙	⊙	○
발명 예 6	14	14	0.5	⊙	⊙	⊙	○
발명 예 7	16.8	11.2	0.6	⊙	⊙	⊙	○
비교 예 4	19.6	8.4	0.7	○	○	○	×

[225]

[226] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 질산크롬과 크롬산염의 함량비가 본 발명에서 제안하는 범위를 만족하는 경우(발명예 4 내지 7)에는 모든 물성에서 양호 이상의 결과를 보였다.

[227] 반면, 상기 함량비가 너무 작은 비교예 3은 평판 내식성, 가공부 내식성 및 내후변성이 열위한 결과를 보였으며, 그 함량비가 과도한 비교예 4의 경우에는 용액 안정성이 열위하였다.

[228]

[229] 실험 3. 크롬 화합물의 환원비에 따른 물성 변화

[230] 상기 실험 2에서 사용된 조성물의 크롬 화합물의 환원비, 즉 3가 크롬 이온과 6가 크롬 이온의 환원비(3가 크롬 이온/(3가 크롬 이온+6가 크롬 이온))만을 다르게 제어한 조성물을 제조하였다. 이때, 질산크롬(A)과 크롬산염(B)의 함량비(A/(A+B))를 0.5로 제어하였다.

[231] 이후, 상기 실험 2와 동일하게 제조된 조성물의 고형분 13% 기준으로 물 61중량%, 에틸 알코올 26중량%를 첨가하여 용액 조성물을 얻었다.

[232]

[233] 하기 표 3의 환원비를 다르게 적용하여 제조된 용액 조성물을 도포하여 건조 처리한 각 시편의 평판 내식성, 가공부 내식성, 내후변성, 용액 안정성을

평가하였으며, 그 결과를 하기 표 3에 함께 나타내었다.

[234]

[235] [표3]

구분	크롬 화합물 환원비	물성 평가			
	3가 크롬 이온/ (3가 크롬 이온+6가 크롬 이온)	평판 내식성	가공부 내식성	내후변 성	용액 안정성
비교 예 5	0.70	×	×	×	○
발명 예 8	0.75	○	⊙	○	○
발명 예 9	0.80	⊙	⊙	⊙	○
발명 예 10	0.85	⊙	⊙	⊙	○
발명 예 11	0.90	⊙	⊙	⊙	○
비교 예 6	0.95	○	×	○	×

[236]

[237] 상기 표 3에 나타낸 바와 같이, 크롬 화합물의 환원비가 본 발명에서 제안하는 범위를 만족하는 경우(발명예 8 내지 11)에는 모든 물성에서 양호 이상의 결과를 보였다.

[238] 반면, 크롬 화합물의 환원비가 너무 작은 비교예 5는 평판 내식성, 가공부 내식성 및 내후변성이 열위한 결과를 보였으며, 크롬 화합물의 환원비가 과도한 비교예 6의 경우에는 가공부 내식성과 용액 안정성이 열위하였다.

[239]

[240] 실험 4. 환원제의 함량에 따른 물성 변화

[241] 표면처리용 조성물을 다음에 따라 제조하였다.

[242] 질산크롬(A)와 크롬산염(B)을 물에 용해한 크롬 용액에 환원제로서 아인산, 촉매로서 인산을 첨가하여 크롬 화합물을 제조하였다. 이때, 상기 질산크롬(A)과 크롬산염(B)의 함량비(A/(A+B))를 0.5, 환원비는 0.85로 제어하였다.

[243] 이 크롬 화합물에 방청 피막제로서 유기 실란 졸-겔 바인더(3-글리실옥시프로필 메틸디에톡시실란 및 3-아미노프로필 트리에톡시실란), 방청 애칭제로서 티탄불화수소산, 내식성 첨가제로서 리튬 실리카졸,

흑변 개선제(I)로서 질산염, 흑변 개선제(II)로서 폴리브덴 산화물인 폴리브덴 트리옥사이드, 가공부 내식성 개선제로서 바나듐 화합물인 오산화바나듐을 첨가하여 조성물을 제조하였다. 각 성분의 함량을 하기 표 4에 나타내었으며, 이때 건조 피막 상태에서는 용매(물, 에틸 알코올)가 제거됨을 감안하여, 고형분 100%를 기준으로 각 성분의 함량을 기재하였다.

[244] 그리고, 상기 조성물을 용액 상태로 제조함에 있어서, 제조된 조성물의 고형분 13% 기준으로 물을 61중량%, 에틸 알코올을 26중량%로 첨가하였다.

[245]

[246] 하기 표 4의 함량에 따라 제조된 용액 조성물을 도포하여 건조 처리한 각 시편의 평판 내식성, 가공부 내식성, 내흑변성, 용액 안정성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 4에 함께 나타내었다.

[247]

[248] [표4]

구 분	조성물 조성(고형분 100중량% 기준, 중량%)									물성 평가			
	크롬 화합 물	환 원 제	촉 매	방청 피막 제	방청 에칭 제	내식 성 첨가 제	흑변 개선제		가공 부내 식성 개선 제	평판 내식 성	가공 부 내식 성	내 흑변 성	용액 안정 성
							I	II					
비 교 예7	35	0.3	1	55	2.0	3.0	2.7	0.5	0.5	×	×	×	○
발 명 예1 2	35	0.5	0.5	55	2.0	4.0	2.0	0.5	0.5	○	⊙	○	○
발 명 예1 3	34	1.5	1	55	2.0	3.5	2.0	0.5	0.5	⊙	⊙	⊙	○
발 명 예1 4	34	3.5	1	55	2.0	2.5	1.0	0.5	0.5	⊙	⊙	⊙	○
발 명 예1 5	35	5.0	1.5	54	1.5	1.5	0.5	0.5	0.5	⊙	⊙	⊙	○
비 교 예8	34	5.5	1.5	54	1.5	1.5	1.0	0.5	0.5	○	×	○	×

[249]

[250] 상기 표 4에 나타낸 바와 같이, 발명예 12 내지 15는 본 발명에서 제안하는 함량을 모두 만족하는 조성물로 표면처리된 경우로, 모든 물성에서 양호 이상의 결과를 보였다.

- [251] 반면, 환원제의 함량이 불충분한 비교예 7은 평판 내식성, 가공부 내식성 및 내흑변성이 열위한 결과를 보였으며, 환원제의 함량이 과도한 비교예 8은 가공부 내식성과 용액 안정성이 불량한 결과를 보였다.
- [252]
- [253] 실험 5. 촉매의 함량에 따른 물성 변화
- [254] 표면처리용 조성물을 다음에 따라 제조하였다.
- [255] 질산크롬(A)와 크롬산염(B)을 물에 용해한 크롬 용액에 환원제로서 아인산, 촉매로서 인산을 첨가하여 크롬 화합물을 제조하였다. 이때, 상기 질산크롬(A)과 크롬산염(B)의 함량비($A/(A+B)$)를 0.5, 환원비는 0.85로 제어하였다.
- [256] 이 크롬 화합물에 방청 피막제로서 유기 실란 졸-겔 바인더(3-글리실옥시프로필 메틸디에톡시실란 및 3-아미노프로필 트리에톡시실란), 방청 에칭제로서 티탄불화수소산, 내식성 첨가제로서 리튬 실리카졸, 흑변 개선제(I)로서 질산염, 흑변 개선제(II)로서 몰리브덴 산화물인 몰리브덴 트리옥사이드, 가공부 내식성 개선제로서 바나듐 화합물인 오산화바나듐을 첨가하여 조성물을 제조하였다. 각 성분의 함량을 하기 표 5에 나타내었으며, 이때 건조 피막 상태에서는 용매(물, 에틸 알코올)가 제거됨을 감안하여, 고형분 100%를 기준으로 각 성분의 함량을 기재하였다.
- [257] 그리고, 상기 조성물을 용액 상태로 제조함에 있어서, 제조된 조성물의 고형분 13% 기준으로 물을 61중량%, 에틸 알코올을 26중량%로 첨가하였다.
- [258]
- [259] 하기 표 5의 함량에 따라 제조된 용액 조성물을 도포하여 건조 처리한 각 시편의 평판 내식성, 가공부 내식성, 내흑변성, 용액 안정성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 5에 함께 나타내었다.
- [260]

[261] [표5]

구 분	조성물 조성(고형분 100중량% 기준, 중량%)									물성 평가			
	크롬 화합 물	환 원 제	촉 매	방청 피막 제	방청 에칭 제	내식 성 첨가 제	흑변 개선제		가공 부내 식성 개선 제	평판 내식 성	가공 부 내식 성	내 흑변 성	용액 안정 성
							I	II					
비 교 예9	33	3.5	0	55	1.5	3.5	2.5	0.5	0.5	×	×	×	○
발 명 예1 6	33	3.5	0.1	55	1.5	3.4	2.5	0.5	0.5	○	⊙	○	○
발 명 예1 7	35	3.5	1	55	1.5	1.5	1.5	0.5	0.5	⊙	⊙	⊙	○
발 명 예1 8	35	3.5	1.5	55	1.5	1.5	1.0	0.5	0.5	⊙	⊙	⊙	○
발 명 예1 9	35	3.5	2	55	1.5	1.5	0.5	0.5	0.5	⊙	⊙	⊙	○
비 교 예1 0	35	3.5	2.5	54	1.5	1.5	1.0	0.5	0.5	×	×	○	○

[262]

[263] 상기 표 5에 나타낸 바와 같이, 발명예 16 내지 19는 본 발명에서 제안하는 함량을 모두 만족하는 조성물로 표면처리된 경우로, 모든 물성에서 양호 이상의 결과를 보였다.

- [264] 반면, 촉매를 첨가하지 아니한 비교예 9는 평판 내식성, 가공부 내식성 및 내흑변성이 열위한 결과를 보였으며, 촉매의 함량이 과도한 비교예 10은 평판 내식성 및 가공부 내식성이 불량한 결과를 보였다.
- [265]
- [266] 실험 6. 방청 피막제의 함량에 따른 물성 변화
- [267] 표면처리용 조성물을 다음에 따라 제조하였다.
- [268] 질산크롬(A)와 크롬산염(B)을 물에 용해한 크롬 용액에 환원제로서 아인산, 촉매로서 인산을 첨가하여 크롬 화합물을 제조하였다. 이때, 상기 질산크롬(A)과 크롬산염(B)의 함량비(A/(A+B))를 0.5, 환원비는 0.85로 제어하였다.
- [269] 이 크롬 화합물에 방청 피막제로서 유기 실란 졸-겔 바인더(3-글리실옥시프로필 메틸디에톡시실란 및 3-아미노프로필 트리에톡시실란), 방청 에칭제로서 티탄불화수소산, 내식성 첨가제로서 리튬 실리카졸, 흑변 개선제(I)로서 질산염, 흑변 개선제(II)로서 몰리브덴 산화물인 몰리브덴 트리옥사이드, 가공부 내식성 개선제로서 바나듐 화합물인 오산화바나듐을 첨가하여 조성물을 제조하였다. 각 성분의 함량을 하기 표 6에 나타내었으며, 이때 건조 피막 상태에서는 용매(물, 에틸 알코올)가 제거됨을 감안하여, 고형분 100%를 기준으로 각 성분의 함량을 기재하였다.
- [270] 그리고, 상기 조성물을 용액 상태로 제조함에 있어서, 제조된 조성물의 고형분 13% 기준으로 물을 61중량%, 에틸 알코올을 26중량%로 첨가하였다.
- [271]
- [272] 하기 표 6의 함량에 따라 제조된 용액 조성물을 도포하여 건조 처리한 각 시편의 평판 내식성, 가공부 내식성, 내흑변성, 이물 묻음성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 6에 함께 나타내었다.
- [273]

[274] [표6]

구 분	조성물 조성(고형분 100중량% 기준, 중량%)									물성 평가			
	크롬 화합 물	환 원 제	촉 매	방청 피막 제	방청 에칭 제	내식 성 첨가 제	흑변 개선제		가공 부내 식성 개선 제	평판 내식 성	가공 부 내식 성	내 흑변 성	이물 문음 성
							I	II					
비 교 예1 1	45	2.5	1	43	1.5	3.0	2.5	1.0	0.5	×	×	○	×
발 명 예2 0	45	2.5	1	45	1.5	2.5	1.5	0.5	0.5	○	⊙	○	○
발 명 예2 1	35	2.5	1	55	1.5	2.0	1.5	1.0	0.5	⊙	⊙	⊙	⊙
발 명 예2 2	25	2.5	1	65	1.5	2.0	1.5	1.0	0.5	⊙	⊙	⊙	⊙
발 명 예2 3	17	2.5	1	75	1.5	1.5	0.5	0.5	0.5	⊙	⊙	⊙	⊙
비 교 예1 2	15	2.0	1	77	1.5	1.5	1.0	0.5	0.5	○	○	×	○

[275]

[276] 상기 표 6에 나타낸 바와 같이, 발명예 20 내지 23은 본 발명에서 제안하는 함량을 모두 만족하는 조성물로 표면처리된 경우로, 모든 물성에서 양호 이상의 결과를 보였다.

- [277] 반면, 방청 피막제의 함량이 불충분한 비교예 11은 평판 내식성, 가공부 내식성 및 이물 묻음성이 열위한 결과를 보였으며, 방청 피막제의 함량이 과도한 비교예 12는 내흑변성이 불량한 결과를 보였다.
- [278]
- [279] 실험 7. 방청 에칭제의 함량에 따른 물성 변화
- [280] 표면처리용 조성물을 다음에 따라 제조하였다.
- [281] 질산크롬(A)와 크롬산염(B)을 물에 용해한 크롬 용액에 환원제로서 아인산, 촉매로서 인산을 첨가하여 크롬 화합물을 제조하였다. 이때, 상기 질산크롬(A)과 크롬산염(B)의 함량비($A/(A+B)$)를 0.5, 환원비는 0.85로 제어하였다.
- [282] 이 크롬 화합물에 방청 피막제로서 유기 실란 졸-겔 바인더(3-글리실옥시프로필 메틸디에톡시실란 및 3-아미노프로필 트리에톡시실란), 방청 에칭제로서 티탄불화수소산, 내식성 첨가제로서 리튬 실리카졸, 흑변 개선제(I)로서 질산염, 흑변 개선제(II)로서 몰리브덴 산화물인 몰리브덴 트리옥사이드, 가공부 내식성 개선제로서 바나듐 화합물인 오산화바나듐을 첨가하여 조성물을 제조하였다. 각 성분의 함량을 하기 표 7에 나타내었으며, 이때 건조 피막 상태에서는 용매(물, 에틸 알코올)가 제거됨을 감안하여, 고형분 100%를 기준으로 각 성분의 함량을 기재하였다.
- [283] 그리고, 상기 조성물을 용액 상태로 제조함에 있어서, 제조된 조성물의 고형분 13% 기준으로 물을 61중량%, 에틸 알코올을 26중량%로 첨가하였다.
- [284]
- [285] 하기 표 7의 함량에 따라 제조된 용액 조성물을 도포하여 건조 처리한 각 시편의 평판 내식성, 가공부 내식성, 내흑변성, 이물 묻음성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 7에 함께 나타내었다.
- [286]

[287] [표7]

구 분	조성물 조성(고형분 100중량% 기준, 중량%)									물성 평가			
	크롬 화합 물	환 원 제	촉 매	방청 피막 제	방청 에칭 제	내식 성 첨가 제	흑변 개선제		가공 부내 식성 개선 제	평판 내식 성	가공 부 내식 성	내 흑변 성	이물 문음 성
							I	II					
비 교 예1 3	33	3.0	1.5	55	0	3.5	2.5	1.0	0.5	×	×	○	○
발 명 예2 4	34	3.5	1.5	55	0.1	3.4	1.5	0.5	0.5	○	⊙	○	○
발 명 예2 5	34	3.0	1.5	55	1	2.5	1.5	1.0	0.5	⊙	⊙	⊙	⊙
발 명 예2 6	34	2.5	1.5	55	2	1.5	2.0	1.0	0.5	⊙	⊙	⊙	⊙
발 명 예2 7	35	3.5	1.5	54	3	1.5	0.5	0.5	0.5	⊙	⊙	⊙	⊙
비 교 예1 4	35	3.5	1.5	53	3.5	1.5	1.0	0.5	0.5	○	○	×	○

[288]

[289] 상기 표 7에 나타낸 바와 같이, 발명예 24 내지 27은 본 발명에서 제안하는 함량을 모두 만족하는 조성물로 표면처리된 경우로, 모든 물성에서 양호 이상의 결과를 보였다.

- [290] 반면, 방청 에칭제를 함유하지 않는 비교예 13은 평판 내식성과 가공부 내식성이 열위한 결과를 보였으며, 방청 에칭제의 함량이 과도한 비교예 14는 내흑변성이 불량한 결과를 보였다.
- [291]
- [292] 실험 8. 내식성 첨가제의 함량에 따른 물성 변화
- [293] 표면처리용 조성물을 다음에 따라 제조하였다.
- [294] 질산크롬(A)와 크롬산염(B)을 물에 용해한 크롬 용액에 환원제로서 아인산, 촉매로서 인산을 첨가하여 크롬 화합물을 제조하였다. 이때, 상기 질산크롬(A)과 크롬산염(B)의 함량비($A/(A+B)$)를 0.5, 환원비는 0.85로 제어하였다.
- [295] 이 크롬 화합물에 방청 피막제로서 유기 실란 졸-겔 바인더(3-글리실옥시프로필 메틸디에톡시실란 및 3-아미노프로필 트리에톡시실란), 방청 에칭제로서 티탄불화수소산, 내식성 첨가제로서 리튬 실리카졸, 흑변 개선제(I)로서 질산염, 흑변 개선제(II)로서 몰리브덴 산화물인 몰리브덴 트리옥사이드, 가공부 내식성 개선제로서 바나듐 화합물인 오산화바나듐을 첨가하여 조성물을 제조하였다. 각 성분의 함량을 하기 표 8에 나타내었으며, 이때 건조 피막 상태에서는 용매(물, 에틸 알코올)가 제거됨을 감안하여, 고형분 100%를 기준으로 각 성분의 함량을 기재하였다.
- [296] 그리고, 상기 조성물을 용액 상태로 제조함에 있어서, 제조된 조성물의 고형분 13% 기준으로 물을 61중량%, 에틸 알코올을 26중량%로 첨가하였다.
- [297]
- [298] 하기 표 8의 함량에 따라 제조된 용액 조성물을 도포하여 건조 처리한 각 시편의 평판 내식성, 가공부 내식성, 내흑변성, 용액 안정성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 8에 함께 나타내었다.
- [299]

[300] [표8]

구 분	조성물 조성(고형분 100중량% 기준, 중량%)									물성 평가			
	크롬 화합 물	환 원 제	촉 매	방청 피막 제	방청 에칭 제	내식 성 첨가 제	흑변 개선제		가공 부내 식성 개선 제	평판 내식 성	가공 부 내식 성	내 흑변 성	용액 안정 성
							I	II					
비 교 예1 5	33	3	1.5	56	2.5	0	2.5	1.0	0.5	○	×	○	○
발 명 예2 8	34	3.5	1.5	56	2.4	0.1	1.5	0.5	0.5	○	⊙	○	○
발 명 예2 9	34	3	1.5	56	1.5	1	1.5	1.0	0.5	⊙	⊙	⊙	○
발 명 예3 0	34	3	1.5	55	1.5	2	1.5	1.0	0.5	⊙	⊙	⊙	○
발 명 예3 1	32	3	1.5	55	1.5	5	1.0	0.5	0.5	⊙	⊙	⊙	○
비 교 예1 6	32	3	1.5	54.5	1.5	5.5	1.0	0.5	0.5	○	○	○	×

[301]

[302] 상기 표 8에 나타낸 바와 같이, 발명예 28 내지 31은 본 발명에서 제안하는 함량을 모두 만족하는 조성물로 표면처리된 경우로, 모든 물성에서 양호 이상의 결과를 보였다.

- [303] 반면, 내식성 첨가제를 첨가하지 않는 비교예 15는 가공부 내식성이 불량한 결과를 보였으며, 내식성 첨가제의 함량이 과도한 비교예 16은 용액 안정성이 열위한 결과를 보였다.
- [304]
- [305] 실험 9. 흑변 개선제(I)의 함량에 따른 물성 변화
- [306] 표면처리용 조성물을 다음에 따라 제조하였다.
- [307] 질산크롬(A)와 크롬산염(B)을 물에 용해한 크롬 용액에 환원제로서 아인산, 촉매로서 인산을 첨가하여 크롬 화합물을 제조하였다. 이때, 상기 질산크롬(A)과 크롬산염(B)의 함량비(A/(A+B))를 0.5, 환원비는 0.85로 제어하였다.
- [308] 이 크롬 화합물에 방청 피막제로서 유기 실란 졸-겔 바인더(3-글리실옥시프로필 메틸디에톡시실란 및 3-아미노프로필 트리에톡시실란), 방청 에칭제로서 티탄불화수소산, 내식성 첨가제로서 리튬 실리카졸, 흑변 개선제(I)로서 질산염, 흑변 개선제(II)로서 몰리브덴 산화물인 몰리브덴 트리옥사이드, 가공부 내식성 개선제로서 바나듐 화합물인 오산화바나듐을 첨가하여 조성물을 제조하였다. 각 성분의 함량을 하기 표 9에 나타내었으며, 이때 건조 피막 상태에서는 용매(물, 에틸 알코올)가 제거됨을 감안하여, 고형분 100%를 기준으로 각 성분의 함량을 기재하였다.
- [309] 그리고, 상기 조성물을 용액 상태로 제조함에 있어서, 제조된 조성물의 고형분 13% 기준으로 물을 61중량%, 에틸 알코올을 26중량%로 첨가하였다.
- [310]
- [311] 하기 표 9의 함량에 따라 제조된 용액 조성물을 도포하여 건조 처리한 각 시편의 평판 내식성, 가공부 내식성, 내흑변성, 용액 안정성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 9에 함께 나타내었다.
- [312]

[313] [표9]

구 분	조성물 조성(고형분 100중량% 기준, 중량%)									물성 평가			
	크롬 화합 물	환 원 제	촉 매	방청 피막 제	방청 에칭 제	내식 성 첨가 제	흑변 개선제		가공 부내 식성 개선 제	평판 내식 성	가공 부 내식 성	내 흑변 성	용액 안정 성
							I	II					
비 교 예1 7	33	3.5	1.5	56	3	1.5	0	1.0	0.5	○	○	×	○
발 명 예3 2	33	3.5	1.5	57	2	1.5	0.5	0.5	0.5	○	○	⊙	○
발 명 예3 3	33	3.5	1.5	56	2	1.5	1	1.0	0.5	⊙	⊙	⊙	○
발 명 예3 4	33	3.5	1.5	55	2	1.5	2	1.0	0.5	⊙	⊙	⊙	○
발 명 예3 5	33	3.5	1.5	55	2	1.0	3	0.5	0.5	⊙	○	⊙	○
비 교 예1 8	33	3.5	1.5	54.5	2	1.0	3.5	0.5	0.5	○	○	○	×

[314]

[315] 상기 표 9에 나타낸 바와 같이, 발명예 32 내지 35는 본 발명에서 제안하는 함량을 모두 만족하는 조성물로 표면처리된 경우로, 모든 물성에서 양호 이상의 결과를 보였다.

[316] 반면, 흑변 개선제(I)를 첨가하지 않는 비교예 17은 내흑변성이 불량한 결과를 보였으며, 흑변 개선제(I)의 함량이 과도한 비교예 18은 용액 안정성이 열위한 결과를 보였다.

[317]

[318] 실험 10. 흑변 개선제(II)의 함량에 따른 물성 변화

[319] 표면처리용 조성물을 다음에 따라 제조하였다.

[320] 질산크롬(A)와 크롬산염(B)을 물에 용해한 크롬 용액에 환원제로서 아인산, 촉매로서 인산을 첨가하여 크롬 화합물을 제조하였다. 이때, 상기 질산크롬(A)과 크롬산염(B)의 함량비(A/(A+B))를 0.5, 환원비는 0.85로 제어하였다.

[321] 이 크롬 화합물에 방청 피막제로서 유기 실란 졸-겔 바인더(3-글리실옥시프로필 메틸디에톡시실란 및 3-아미노프로필 트리에톡시실란), 방청 에칭제로서 티탄불화수소산, 내식성 첨가제로서 리튬 실리카졸, 흑변 개선제(I)로서 질산염, 흑변 개선제(II)로서 몰리브덴 산화물인 몰리브덴 트리옥사이드, 가공부 내식성 개선제로서 바나듐 화합물인 오산화바나듐을 첨가하여 조성물을 제조하였다. 각 성분의 함량을 하기 표 10에 나타내었으며, 이때 건조 피막 상태에서는 용매(물, 에틸 알코올)가 제거됨을 감안하여, 고형분 100%를 기준으로 각 성분의 함량을 기재하였다.

[322] 그리고, 상기 조성물을 용액 상태로 제조함에 있어서, 제조된 조성물의 고형분 13% 기준으로 물을 61중량%, 에틸 알코올을 26중량%로 첨가하였다.

[323]

[324] 하기 표 10의 함량에 따라 제조된 용액 조성물을 도포하여 건조 처리한 각 시편의 평판 내식성, 가공부 내식성, 내흑변성, 용액 안정성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 10에 함께 나타내었다.

[325]

[326] [표10]

구 분	조성물 조성(고형분 100중량% 기준, 중량%)									물성 평가			
	크롬 화합 물	환 원 제	촉 매	방청 피막 제	방청 에칭 제	내식 성 첨가 제	흑변 개선제		가공 부내 식성 개선 제	평판 내식 성	가공 부 내식 성	내 흑변 성	용액 안정 성
							I	II					
비 교 예1 9	33	3.5	1.5	56	3	1.5	1	0	0.5	○	○	×	○
발 명 예3 6	33	3.5	1.5	57	2	1.5	0.5	0.5	0.5	○	○	⊙	○
발 명 예3 7	33	3.5	1.5	56	2	1.5	1	1	0.5	⊙	⊙	⊙	○
발 명 예3 8	33	3.5	1.5	55	2	1.5	1	2	0.5	⊙	○	⊙	○
비 교 예2 0	33	3.5	1.5	54.5	2	1.5	1	2.5	0.5	○	○	○	×

[327]

[328] 상기 표 10에 나타난 바와 같이, 발명예 36 내지 38은 본 발명에서 제안하는 함량을 모두 만족하는 조성물로 표면처리된 경우로, 모든 물성에서 양호 이상의 결과를 보였다.

[329] 반면, 흑변 개선제(II)를 첨가하지 않는 비교예 19는 내흑변성이 불량한 결과를 보였으며, 흑변 개선제(II)의 함량이 과도한 비교예 20은 용액 안정성이 열위한 결과를 보였다.

[330]

- [331] 실험 11. 가공부 내식성 개선제의 함량에 따른 물성 변화
- [332] 표면처리용 조성물을 다음에 따라 제조하였다.
- [333] 질산크롬(A)와 크롬산염(B)을 물에 용해한 크롬 용액에 환원제로서 아인산, 촉매로서 인산을 첨가하여 크롬 화합물을 제조하였다. 이때, 상기 질산크롬(A)과 크롬산염(B)의 함량비($A/(A+B)$)를 0.5, 환원비는 0.85로 제어하였다.
- [334] 이 크롬 화합물에 방청 피막제로서 유기 실란 졸-겔 바인더(3-글리실옥시프로필 메틸디에톡시실란 및 3-아미노프로필 트리에톡시실란), 방청 애칭제로서 티탄불화수소산, 내식성 첨가제로서 리튬 실리카졸, 흑변 개선제(I)로서 질산염, 흑변 개선제(II)로서 몰리브덴 산화물인 몰리브덴 트리옥사이드, 가공부 내식성 개선제로서 바나듐 화합물인 오산화바나듐을 첨가하여 조성물을 제조하였다. 각 성분의 함량을 하기 표 11에 나타내었으며, 이때 건조 피막 상태에서는 용매(물, 에틸 알코올)가 제거됨을 감안하여, 고형분 100%를 기준으로 각 성분의 함량을 기재하였다.
- [335] 그리고, 상기 조성물을 용액 상태로 제조함에 있어서, 제조된 조성물의 고형분 13% 기준으로 물을 61중량%, 에틸 알코올을 26중량%로 첨가하였다.
- [336]
- [337] 하기 표 11의 함량에 따라 제조된 용액 조성물을 도포하여 건조 처리한 각 시편의 평판 내식성, 가공부 내식성, 내흑변성, 용액 안정성을 평가하였으며, 그 결과를 하기 표 11에 함께 나타내었다.
- [338]

[339] [표11]

구 분	조성물 조성(고형분 100중량% 기준, 중량%)									물성 평가			
	크롬 화합 물	환 원 제	촉 매	방청 피막 제	방청 에칭 제	내식 성 첨가 제	흑변 개선제		가공 부내 식성 개선 제	평판 내식 성	가공 부 내식 성	내 흑변 성	용액 안정 성
							I	II					
비 교 예2 1	32	3.5	1.5	55.5	2.5	1.5	2.5	1.0	0	○	×	○	○
발 명 예3 9	34	3.0	1.5	55.5	2.4	1.5	1.5	0.5	0.1	○	⊙	○	○
발 명 예4 0	33	3.5	1.5	55.5	2.0	1.5	1.5	1.0	0.5	⊙	⊙	⊙	○
발 명 예4 1	33	3.5	1.5	55.0	2.0	1.5	1.5	1.0	1	⊙	⊙	⊙	○
비 교 예2 2	34	3.5	1.5	54.5	2.0	1.5	1.0	0.5	1.5	○	○	×	×

[340]

[341] 상기 표 11에 나타난 바와 같이, 발명예 39 내지 41은 본 발명에서 제안하는 함량을 모두 만족하는 조성물로 표면처리된 경우로, 모든 물성에서 양호 이상의 결과를 보였다.

[342] 반면, 가공부 내식성 첨가제를 첨가하지 않는 비교예 21은 가공부 내식성이 불량한 결과를 보였으며, 가공부 내식성 첨가제의 함량이 과도한 비교예 22는 내흑변성 및 용액 안정성이 열위한 결과를 보였다.

[343]

- [344] 실험 12. 코팅층 두께 및 건조 온도에 따른 물성 변화
- [345] 표면처리용 조성물을 다음에 따라 제조하였다.
- [346] 고형분 100중량%를 기준으로 크롬 화합물 28중량%, 방청 피막제로서 유기 실란 졸-겔 바인더(3-글리실옥시프로필 메틸디에톡시실란 및 3-아미노프로필 트리에톡시 실란)를 64중량%, 방청 에칭제로서 티탄불화수소산을 2.5중량%, 내식성 첨가제로서 리튬 실리카졸을 1중량%, 흑변 개선제(I)로서 질산염을 1중량%, 흑변 개선제(II)로서 몰리브덴 산화물인 몰리브덴 트리옥사이드를 0.5중량%, 가공부 내식성 개선제로 바나듐 화합물인 오산화바나듐을 0.5중량%로 첨가하여 조성물을 제조하였다.
- [347] 상기 조성물 중 크롬 화합물은 질산크롬(A)와 크롬산염(B)을 물에 용해한 크롬 용액에 환원제로서 아인산을 2중량%, 촉매로서 인산을 0.5중량%로 첨가하여 제조하였으며, 상기 질산크롬(A)과 크롬산염(B)의 함량비(A/(A+B))는 0.5로 제어하고, 환원비는 0.85로 제어하였다.
- [348] 상기 조성물을 용액 상태로 제조함에 있어서, 제조된 조성물의 고형분 13% 기준으로 물을 61중량%, 에틸 알코올을 26중량%로 첨가하였다.
- [349]
- [350] 상기에 따라 제조된 조성물을 용액 상태로 유분이 제거된 시편(7cm(가로)×15cm(세로) 크기의 삼원계 용융아연도금강판)에 바(bar) 코팅한 후 열풍건조로(내부 온도 250°C)에서 건조시켰다. 이때, 코팅층의 두께(건조 두께)와 PMT 기준 건조 온도를 다르게 제어하였으며, 각 시편의 평판 내식성, 가공부 내식성, 내흑변성 및 내알칼리성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 12에 나타내었다.
- [351]

[352] [표12]

구분	코팅층 두께 (μm)	건조 온도 ($^{\circ}\text{C}$)	평판 내식성	가공부 내식성	내후변성	내알칼리성
비교예 23	0.2	60	×	×	△	△
발명예 42	0.3	60	⊙	⊙	⊙	⊙
발명예 43	0.8	60	⊙	⊙	⊙	⊙
발명예 44	1.2	60	⊙	⊙	○	⊙
발명예 45	1.5	60	⊙	⊙	○	⊙
비교예 24	2.0	60	⊙	×	○	⊙
비교예 25	0.8	30	×	×	×	×
발명예 46	0.8	40	○	○	○	△
발명예 47	0.8	100	⊙	⊙	⊙	⊙
발명예 48	0.8	200	⊙	⊙	○	⊙
비교예 26	0.8	220	⊙	⊙	×	⊙

[353]

[354] 상기 표 12에 나타낸 바와 같이, 코팅층을 0.3~1.5 μm 의 두께로 형성하고, PMT 기준 60 $^{\circ}\text{C}$ 로 건조를 실시한 발명예 42 내지 45는 모든 물성에서 양호 이상의 결과를 보였다. 뿐만 아니라, 코팅층을 0.8 μm 의 두께로 형성하고, PMT 기준 40~200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 건조를 실시한 발명예 46 내지 48에서도 양호 이상의 결과를 보였다.

[355]

[356] 반면, 코팅층의 두께가 0.2 μm 로 얇은 비교예 23의 경우에는 내후변성 및 내알칼리성이 우수하지 못하고, 평판 내식성 및 가공부 내식성이 매우 열위하였다. 코팅층이 과도하게 두껍게 형성된 비교예 24는 가공부 내식성이 불량한 결과를 보였다.

[357]

한편, 건조시 온도가 PMT 기준 40 $^{\circ}\text{C}$ 미만인 비교예 25는 조성물이 충분히 건조되지 못함에 따라 모든 물성에서 불량한 결과를 보였다. 건조시 온도가 PMT 기준 200 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과한 비교예 26은 내후변성이 불량한 결과를 보였다. 이는, 건조 공정을 완료한 후 최종적으로 냉각하는 동안 시편에서 발생된 수증기로 인해 건조설비 상부에 결로 현상이 발생하고, 시편 표면으로 흙(fume)이 떨어짐에 기인한 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 고형분 100중량%에 대하여,
 (a) 크롬 화합물 15~45중량%,
 (b) 방청 피막제 45~75중량%,
 (c) 방청 에칭제 0.1~3.0중량%,
 (d) 내식성 첨가제 0.1~5.0중량%,
 (e) 흑변 개선제(I) 0.5~3.0중량%,
 (f) 흑변 개선제(II) 0.1~2.0중량% 및
 (g) 가공부 내식성 개선제 0.1~1.0중량%를 포함하고,
 상기 크롬 화합물은 질산크롬(A) 및 크롬산염(B) 용액에 (h) 환원제인 아인산을 0.5~5.0중량% 및 (i) 촉매제인 인산을 0.1~2.0중량%로 포함하여 얻는 것인 삼원계 용융아연도금강판 표면처리용 조성물.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
 상기 질산크롬과 크롬산염의 함량비(A/A+B)가 0.3~0.6인 삼원계 용융아연도금강판 표면처리용 조성물.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
 상기 크롬 화합물의 환원비(3가 크롬 이온/(3가 크롬 이온+6가 크롬 이온))가 0.75~0.90인 것을 특징으로 하는 삼원계 용융아연도금강판 표면처리용 조성물.
- [청구항 4] 제 1항에 있어서,
 상기 방청 피막제는 유기 실란 졸-겔 바인더인 삼원계 용융아연도금강판 표면처리용 조성물.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
 상기 방청 에칭제는 티탄불화수소산, 규화불화수소산 및 지르코늄불화수소산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 삼원계 용융아연도금강판 표면처리용 조성물.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서,
 상기 내식성 첨가제는 리튬 실리카졸, 규산나트륨, 규산칼륨, 리튬-칼륨 실리케이트 및 리튬-소듐 실리케이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 삼원계 용융아연도금강판 표면처리용 조성물.
- [청구항 7] 제 1항에 있어서,
 상기 흑변 개선제(I)은 질산염, 질산암모늄 및 아질산염으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 삼원계 용융아연도금강판 표면처리용 조성물.
- [청구항 8] 제 1항에 있어서,
 상기 흑변 개선제(II)는 몰리브덴산염이며,
 상기 몰리브덴산염은 몰리브덴 산화물, 몰리브덴 황화물, 몰리브덴

아세트산염, 몰리브덴 인산염, 몰리브덴 탄화물, 몰리브덴 염화물, 몰리브덴 불소화물 및 몰리브덴 질화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 몰리브덴계 화합물인 삼원계 용융아연도금강판 표면처리용 조성물.

[청구항 9] 제 1항에 있어서,
상기 가공부 내식성 개선제는 바나듐 화합물이며,
상기 바나듐 화합물은 오산화바나듐, 메타바나딘산, 메타바나딘산 암모늄, 메타바나딘산 나트륨, 옥시삼염화 바나듐, 삼산화바나듐, 이산화바나듐, 옥시황산 바나듐, 바나듐 옥시아세틸아세테이트, 바나듐 아세틸아세테이트, 삼염화바나듐 및 인바나듐몰리브덴산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 삼원계 용융아연도금강판 표면처리용 조성물.

[청구항 10] 제 1항에 있어서,
상기 조성물은 (j) 용제를 더 포함하며,
고형분 함량이 5~20중량%이고, 잔부 용제인 삼원계 용융아연도금강판 표면처리용 조성물.

[청구항 11] 제 10항에 있어서,
상기 조성물은 보조용제를 더 포함하며,
상기 보조용제는 에틸알코올, 메틸알코올, 이소프로필 알코올, 1-메톡시-2-프로판올 및 2-부톡시에탄올로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 전체 용제 중 20~40중량%로 포함하는 것인 삼원계 용융아연도금강판 표면처리용 조성물.

[청구항 12] 강판;
상기 강판의 적어도 일면에 형성된 Zn-Mg-Al계 도금층; 및
상기 도금층 상에 형성된 표면처리 코팅층을 포함하며,
상기 표면처리 코팅층은 제 1항 내지 제 11항 중 어느 한 항의 조성물로 형성된 코팅층인 표면처리된 삼원계 용융아연도금강판.

[청구항 13] 제 12항에 있어서,
상기 Zn-Mg-Al계 도금층은 중량%로 마그네슘(Mg): 4.0~7.0%, 알루미늄(Al): 11.0~19.5%, 잔부 Zn 및 기타 불가피한 불순물을 포함하고,
하기 관계식 1을 만족하는 것을 특징으로 하는 표면처리된 삼원계 용융아연도금강판.

[관계식 1]

$$0.26 \leq I(110)/I(103) \leq 0.65$$

(관계식 1에서, I(110)은 MgZn₂상에 대한 (110)면 결정 피크의 X선 회절 적분 강도를 나타내고, 상기 I(103)은 MgZn₂상에 대한 (103)면 결정의 X선 회절 적분 강도를 나타낸다.)

[청구항 14] 제 12항에 있어서,

- 상기 표면처리 코팅층은 0.3~1.5 μm 의 두께를 가지는 것인 표면처리된 삼원계 용융아연도금강판.
- [청구항 15] 강판의 적어도 일면에 용융아연도금처리하여 Zn-Mg-Al계 도금층을 형성하는 단계;
상기 도금층 상에 제 1항 내지 제 11항 중 어느 한 항의 조성물을 코팅처리하는 단계; 및
상기 코팅처리된 강판을 건조처리하는 단계를 포함하는 표면처리된 삼원계 용융아연도금강판의 제조방법.
- [청구항 16] 제 15항에 있어서,
상기 조성물은 2.5~12.5 μm 의 두께로 코팅처리하는 것인 표면처리된 삼원계 용융아연도금강판의 제조방법.
- [청구항 17] 제 15항에 있어서,
상기 코팅처리는 바코팅, 롤코팅, 스프레이, 침적, 스프레이 스퀴징 및 침적 스퀴징으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 방법으로 행하는 것인 표면처리된 삼원계 용융아연도금강판의 제조방법.
- [청구항 18] 제 15항에 있어서,
상기 건조는 강판의 최종도달온도(PMT) 기준으로 40~200°C의 온도 범위에서 행해지는 것인 표면처리된 삼원계 용융아연도금강판의 제조방법.
- [청구항 19] 제 15항에 있어서,
상기 건조는 열풍건조로 또는 유도가열로에서 행해지는 것인 표면처리된 삼원계 용융아연도금강판의 제조방법.
- [청구항 20] 제 19항에 있어서,
상기 열풍건조로는 내부 온도가 100~300°C로 유지되는 것인 표면처리된 삼원계 용융아연도금강판의 제조방법.
- [청구항 21] 제 19항에 있어서,
상기 유도가열로는 1000~5000A의 전류가 인가되는 것인 표면처리된 삼원계 용융아연도금강판의 제조방법.
- [청구항 22] 제 15항에 있어서,
상기 건조처리 후 공냉 또는 수냉시키는 단계를 더 포함하는 표면처리된 삼원계 용융아연도금강판의 제조방법.
- [청구항 23] 제 15항에 있어서,
상기 제조방법은 연속 공정으로 행해지며,
상기 연속 공정의 속도는 50~120mpm인 표면처리된 삼원계 용융아연도금강판의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/018404

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C 22/33(2006.01)i; C23C 22/82(2006.01)i; C23C 28/00(2006.01)i; C23C 2/26(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)

C23C 22/33(2006.01); B05D 7/14(2006.01); C09D 5/08(2006.01); C09D 5/10(2006.01); C23C 2/06(2006.01); C23C 22/00(2006.01); C23C 22/05(2006.01); C23C 22/07(2006.01); C23C 22/08(2006.01); C23C 22/17(2006.01)

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: 코팅조성물(coating composition), 용융아연도금강판(hot dip galvanized steel sheet), 내식성(corrosion resistance), 내흑변성(anti-blackening), 크롬화합물(chromium compound)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2018-0135514 A (POSCO et al.) 21 December 2018 (2018-12-21) See paragraphs [0027], [0042], [0058], [0060]-[0062] and [0071] and claims 1-3, 6-7, 9 and 11-13.	1-23
Y	KR 10-2011-0083744 A (NIHON PARKERIZING CO., LTD.) 20 July 2011 (2011-07-20) See paragraphs [0057]-[0058], [0101], [0105]-[0107] and [0113].	1-23
Y	KR 10-2019-0054283 A (POSCO) 22 May 2019 (2019-05-22) See claims 15-18.	20-23
A	KR 10-1786358 B1 (POSCO et al.) 18 October 2017 (2017-10-18) See claims 1-5.	1-23
A	WO 00-71773 A1 (NIPPON STEEL CORPORATION) 30 November 2000 (2000-11-30) See pages 19-21 and claims 1 and 14.	1-23



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

23 February 2023

Date of mailing of the international search report

27 February 2023

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/018404

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2018-0135514	A	21 December 2018	WO	2018-230932	A1	20 December 2018
KR	10-2011-0083744	A	20 July 2011	CN	102257178	A	23 November 2011
				CN	102257178	B	07 May 2014
				JP	5555177	B2	23 July 2014
				JP	WO2010-070728	A1	24 May 2012
				TW	201024460	A	01 July 2010
				TW	I447264	B	01 August 2014
				WO	2010-070728	A1	24 June 2010
KR	10-2019-0054283	A	22 May 2019	CN	111601911	A	28 August 2020
				CN	111601911	B	14 June 2022
				EP	3712300	A1	23 September 2020
				US	2020-0291527	A1	17 September 2020
				WO	2019-093861	A1	16 May 2019
KR	10-1786358	B1	18 October 2017	CN	109415813	A	01 March 2019
				CN	109415813	B	17 November 2020
				EP	3470548	A1	17 April 2019
				EP	3470548	B1	20 May 2020
				ES	2813224	T3	22 March 2021
				JP	2019-518141	A	27 June 2019
				JP	6653026	B2	26 February 2020
				US	11346003	B2	31 May 2022
				US	2019-0264333	A1	29 August 2019
				US	2022-0261646	A1	18 August 2022
				WO	2017-217750	A1	21 December 2017
WO	00-71773	A1	30 November 2000	AT	362002	T	15 June 2007
				AU	1803000	A	12 December 2000
				AU	758643	B2	27 March 2003
				CA	2374757	A1	30 November 2000
				CA	2374757	C	27 June 2006
				CN	1170955	C	13 October 2004
				CN	1342211	A	27 March 2002
				DE	69936071	T2	24 January 2008
				EP	1199376	A1	24 April 2002
				EP	1199376	B1	09 May 2007
				ES	2283142	T3	16 October 2007
				HK	1044968	A1	08 November 2002
				HK	1044968	B	06 May 2005
				JP	2000-104154	A	11 April 2000
				JP	2000-325871	A	28 November 2000
				JP	2001-003181	A	09 January 2001
				JP	2001-003182	A	09 January 2001
				JP	2001-064759	A	13 March 2001
				JP	3090207	B1	18 September 2000
				JP	3124266	B2	15 January 2001
				JP	3179446	B2	25 June 2001
				JP	3212977	B2	25 September 2001
				JP	3229292	B2	19 November 2001
				KR	10-0509626	B1	23 August 2005
				KR	10-2002-0019446	A	12 March 2002
				PT	1199376	E	23 July 2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/018404

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
		TW I236968 B	01 August 2005
		US 6465114 B1	15 October 2002

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C23C 22/33(2006.01)i; C23C 22/82(2006.01)i; C23C 28/00(2006.01)i; C23C 2/26(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C23C 22/33(2006.01); B05D 7/14(2006.01); C09D 5/08(2006.01); C09D 5/10(2006.01); C23C 2/06(2006.01); C23C 22/00(2006.01); C23C 22/05(2006.01); C23C 22/07(2006.01); C23C 22/08(2006.01); C23C 22/17(2006.01) 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: 코팅조성물(coating composition), 용융아연도금강판(hot dip galvanized steel sheet), 내식성(corrosion resistance), 내흑변성(anti-blackening), 크롬화합물(chromium compound)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2018-0135514 A (주식회사 포스코 등) 2018.12.21 단락 [0027], [0042], [0058], [0060]-[0062], [0071] 및 청구항 1-3, 6-7, 9, 11-13	1-23
Y	KR 10-2011-0083744 A (니혼 파커라이징 가부시키가이샤) 2011.07.20 단락 [0057]-[0058], [0101], [0105]-[0107], [0113]	1-23
Y	KR 10-2019-0054283 A (주식회사 포스코) 2019.05.22 청구항 15-18	20-23
A	KR 10-1786358 B1 (주식회사 포스코 등) 2017.10.18 청구항 1-5	1-23
A	WO 00-71773 A1 (NIPPON STEEL CORPORATION) 2000.11.30 페이지 19-21 및 청구항 1, 14	1-23
☐ 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 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2023년02월23일(23.02.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년02월27일(27.02.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 이언수 전화번호 +82-42-481-8539

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0135514 A	2018/12/21	WO 2018-230932 A1	2018/12/20
KR 10-2011-0083744 A	2011/07/20	CN 102257178 A	2011/11/23
		CN 102257178 B	2014/05/07
		JP 5555177 B2	2014/07/23
		JP WO2010-070728 A1	2012/05/24
		TW 201024460 A	2010/07/01
		TW I447264 B	2014/08/01
		WO 2010-070728 A1	2010/06/24
KR 10-2019-0054283 A	2019/05/22	CN 111601911 A	2020/08/28
		CN 111601911 B	2022/06/14
		EP 3712300 A1	2020/09/23
		US 2020-0291527 A1	2020/09/17
		WO 2019-093861 A1	2019/05/16
KR 10-1786358 B1	2017/10/18	CN 109415813 A	2019/03/01
		CN 109415813 B	2020/11/17
		EP 3470548 A1	2019/04/17
		EP 3470548 B1	2020/05/20
		ES 2813224 T3	2021/03/22
		JP 2019-518141 A	2019/06/27
		JP 6653026 B2	2020/02/26
		US 11346003 B2	2022/05/31
		US 2019-0264333 A1	2019/08/29
		US 2022-0261646 A1	2022/08/18
		WO 2017-217750 A1	2017/12/21
WO 00-71773 A1	2000/11/30	AT 362002 T	2007/06/15
		AU 1803000 A	2000/12/12
		AU 758643 B2	2003/03/27
		CA 2374757 A1	2000/11/30
		CA 2374757 C	2006/06/27
		CN 1170955 C	2004/10/13
		CN 1342211 A	2002/03/27
		DE 69936071 T2	2008/01/24
		EP 1199376 A1	2002/04/24
		EP 1199376 B1	2007/05/09
		ES 2283142 T3	2007/10/16
		HK 1044968 A1	2002/11/08
		HK 1044968 B	2005/05/06
		JP 2000-104154 A	2000/04/11
		JP 2000-325871 A	2000/11/28
		JP 2001-003181 A	2001/01/09
		JP 2001-003182 A	2001/01/09
		JP 2001-064759 A	2001/03/13
		JP 3090207 B1	2000/09/18
		JP 3124266 B2	2001/01/15
		JP 3179446 B2	2001/06/25
		JP 3212977 B2	2001/09/25
		JP 3229292 B2	2001/11/19
		KR 10-0509626 B1	2005/08/23
		KR 10-2002-0019446 A	2002/03/12

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		PT 1199376 E	2007/07/23
		TW I236968 B	2005/08/01
		US 6465114 B1	2002/10/15