



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월21일

(11) 등록번호 10-1485307

(24) 등록일자 2015년01월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B05D 7/14 (2006.01) B05D 5/06 (2006.01)

C09C 1/64 (2006.01) C09C 3/00 (2006.01)

C09D 5/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7012833

(22) 출원일자(국제) 2012년06월29일

심사청구일자 2014년05월13일

(85) 번역문제출일자 2014년05월13일

(65) 공개번호 10-2014-0078737

(43) 공개일자 2014년06월25일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/066732

(87) 국제공개번호 WO 2013/065354

국제공개일자 2013년05월10일

(30) 우선권주장

JP-P-2011-239362 2011년10월31일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2004124069 A\*

JP2007204692 A\*

JP2011005481 A\*

WO2010137726 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

신닛테츠스미킨 카부시카이사

일본 도쿄도 지요다구 마루노우찌 2조메 6방 1고

닛폰 파인 코팅스 카부시카이사

일본 도쿄도 시나가와구 미나미 시나가와 4조메

1방 15고

(72) 발명자

모리시타 아츠시

일본 1008071 도쿄도 지요다구 마루노우찌 2조메

6방 1고 신닛뽀세이테즈 카부시카이사 내

하야시 기미타카

일본 1008071 도쿄도 지요다구 마루노우찌 2조메

6방 1고 신닛뽀세이테즈 카부시카이사 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장수길, 성재동

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 이정진

(54) 발명의 명칭 메탈릭조 외관을 갖는 크로메이트 프리 코트 금속판 및 그 제조에 사용하는 수계 도료 조성물

(57) 요약

본 발명의 크로메이트 프리 도장 금속판은 금속판의 적어도 편면에, 유기 수지 A를 조막 성분으로 하여, 표면이 불활성화 처리된 플레이트 형상의 알루미늄 안료 C를 포함하여 이루어지는 도막 a를 갖고, 도막 a의 막 두께가 1.5 내지 10 $\mu$ m이다.

(72) 발명자

**후다 마사히로**

일본 1008071 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메  
6방 1고 신닛뽀세이테쯔 카부시키카이사 내

**기마다 요시오**

일본 1008071 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메  
6방 1고 신닛뽀세이테쯔 카부시키카이사 내

**우에다 고평헤이**

일본 1008071 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메  
6방 1고 신닛뽀세이테쯔 카부시키카이사 내

**도신 구니히코**

일본 1008071 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 2초메  
6방 1고 신닛뽀세이테쯔 카부시키카이사 내

**와다 유우스케**

일본 1400004 도쿄도 시나가와쿠 미나미시나가와  
4-1-15 닛폰 파인 코팅스 카부시키카이사 내

**오쿠무라 고평지**

일본 1400004 도쿄도 시나가와쿠 미나미시나가와  
4-1-15 닛폰 파인 코팅스 카부시키카이사 내

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

금속판의 적어도 편면에, 도막 a를 갖는 크로메이트 프리 도장 금속판이며,

상기 도막 a의 조막 성분은 유기 수지 A이고,

상기 도막 a는, 표면이 불활성화 처리된 플레이트 형상의 알루미늄 안료 C를 7 내지 40질량% 포함하고,

상기 도막 a의 막 두께가 1.5 내지 10 $\mu$ m이고,

상기 도막 a를 갖는 금속면의 도막이 도막 a 1층만이며,

상기 알루미늄 안료 C의 표면이, 몰리브덴산 화합물, 실리카로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는 피막 또는 아크릴 수지를 함유하는 피막과 인산 화합물을 함유하는 피막으로 이루어지는 2층 피막 중 어느 하나에 의해 피복되어 있는 것을 특징으로 하는, 크로메이트 프리 도장 금속판.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 도막 a가 평균 입자 직경 5 내지 100nm인 실리카 입자 D를 더 함유하는 것을 특징으로 하는, 크로메이트 프리 도장 금속판.

### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 도막 a에 대한 상기 알루미늄 안료 C의 함유량이 10 내지 35질량%인 것을 특징으로 하는, 크로메이트 프리 도장 금속판.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 알루미늄 안료 C의 평균 입자 직경이 5 내지 30 $\mu$ m인 것을 특징으로 하는, 크로메이트 프리 도장 금속판.

### 청구항 5

제1항에 있어서, 상기 알루미늄 안료 C가, 표면이 실리카 피막에 의해 피복되어 있는 실리카 피막 피복 알루미늄 안료 C<sub>Si</sub>인 것을 특징으로 하는, 크로메이트 프리 도장 금속판.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 실리카 피막 피복 알루미늄 안료 C<sub>Si</sub>의 실리카 피막 피복량이 알루미늄 100질량%에 대해, Si 환산으로 1 내지 20질량%인 것을 특징으로 하는, 크로메이트 프리 도장 금속판.

### 청구항 7

제5항에 있어서, 상기 실리카 피막 피복 알루미늄 안료 C<sub>Si</sub>의 실리카 피막 피복 두께가 5 내지 100nm인 것을 특징으로 하는, 크로메이트 프리 도장 금속판.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 도막 a가 평균 입자 직경 0.5 내지 3 $\mu$ m의 폴리올레핀 수지 입자 E를 더 함유하는 것을 특징으로 하는, 크로메이트 프리 도장 금속판.

### 청구항 9

제8항에 있어서, 상기 도막 a에 대한 상기 폴리올레핀 수지 입자 E의 함유량이 0.5 내지 5질량%인 것을 특징으로 하는, 크로메이트 프리 도장 금속판.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 유기 수지 A가 경화제 B로 경화된 수지인 것을 특징으로 하는, 크로메이트 프리 도장 금

속판.

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 상기 유기 수지 A가, 구조 중에 술폰산기를 포함하는 폴리에스테르 수지 Ae를 함유하는 것을 특징으로 하는, 크로메이트 프리 도장 금속판.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 상기 유기 수지 A가, 구조 중에 카르복실기 및 우레아기를 포함하는 폴리우레탄 수지 Au를 더 함유하는 것을 특징으로 하는, 크로메이트 프리 도장 금속판.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 상기 도막  $\alpha$ 의 하층에 하지 처리층  $\beta$ 를 갖는 것을 특징으로 하는, 크로메이트 프리 도장 금속판.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 상기 금속판이 아연계 도금 강판인 것을 특징으로 하는, 크로메이트 프리 도장 금속판.

#### 청구항 15

제1항에 기재된 상기 도막  $\alpha$ 가, 상기 도막  $\alpha$ 의 구성 성분을 포함하는 수계 도료 조성물 X를, 상기 금속판의 적어도 편면에 도포, 가열 건조함으로써 형성되어 있는 것을 특징으로 하는, 크로메이트 프리 도장 금속판.

#### 청구항 16

구조 중에 술폰산기를 포함하는 폴리에스테르 수지 입자 Ae,

표면이 불활성화 처리된 플레이크 형상의 알루미늄 안료 C,

평균 입자 직경 5 내지 100nm의 실리카 입자 D를 함유하고,

상기 알루미늄 안료 C의 표면이, 몰리브덴산 화합물, 실리카로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는 피막 또는 아크릴 수지를 함유하는 피막과 인산 화합물을 함유하는 피막으로 이루어지는 2층 피막 중 어느 하나에 의해 피복되어 있으며,

상기 알루미늄 안료 C를 전체 고형분 농도의 7 내지 40질량% 함유하는 것을 특징으로 하는, 수계 도료 조성물 X.

#### 청구항 17

제16항에 있어서, 상기 수계 도료 조성물 X가, 구조 중에 카르복실기 및 우레아기를 포함하는 폴리우레탄 수지 Au를 더 함유하는 것을 특징으로 하는, 수계 도료 조성물 X.

#### 청구항 18

제16항 또는 제17항에 있어서, 상기 수계 도료 조성물 X가 평균 입자 직경 0.5 내지  $3\mu\text{m}$ 의 폴리올레핀 수지 입자 E를 더 함유하는 것을 특징으로 하는, 수계 도료 조성물 X.

#### 청구항 19

제16항에 있어서, 상기 수계 도료 조성물 X가 경화제 B를 더 함유하는 것을 특징으로 하는, 수계 도료 조성물 X.

#### 청구항 20

삭제

명세서

## 기술 분야

[0001] 본 발명은 환경 부하성이 높은 6가 크롬을 포함하지 않는 메탈릭조 외관을 갖는 도막이 금속판의 적어도 편면에 형성된, 의장성(휘도감, 은폐성), 내식성, 도막 밀착성(가공 밀착성, 내수밀착성), 내찰상성, 내약품성 등이 매우 우수한 저렴한 크로메이트 프리 코트 금속판과, 그 제조에 사용하는 수계 도료 조성물에 관한 것이다.

[0002] 본원은 2011년 10월 31일에 일본에 출원된 일본 특허 출원 제2011-239362호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

## 배경 기술

[0003] 최근, 고급감이 있는 메탈릭 의장감에 대한 요구가, 가전을 비롯한 다양한 분야에 있어서 증대되고 있다.

[0004] 메탈릭 의장감을 구비한 금속판은 일반적으로, 다양한 제품의 외관으로서 사용된다. 외관으로서의 용도에는, 종래에는 스테인리스 강판, 알루미늄판 등의 고급 소재가 사용되는 경우가 많았다. 그러나, 이들 소재는 고가이므로, 저비용화가 강하게 요청되고 있다.

[0005] 프리코트 금속판은 스테인리스 강판이나 알루미늄판 등에 비해 저렴하게 제공하는 것이 가능하다. 그로 인해, 상술한 상황을 근거로 하여, 메탈릭 의장감을 구비한 프리코트 금속판의 제공에 기대가 모아지고 있다.

[0006] 일반적으로, 메탈릭 의장감을 구비한 프리코트 금속판에 있어서의 도막은, 하지 금속판측으로부터 순차적으로 프라이머 도막, 중도 도막, 상층 도막을 형성한 3층 구조로서, 또는 하지 금속판측으로부터 순차 프라이머 도막, 상층 도막을 형성한 2층 구조로서 형성된다. 어떤 경우라도, 프리코트 금속판 표면의 상층 도막에 메탈릭 의장의 발현을 담당하는 안료가 포함되어 있다.

[0007] 예를 들어, 특허문헌 1에는 3층 구조의 도막으로 구성된 메탈릭조 매트(matte) 의장 도장 금속판이 기재되어 있다. 그것에 따르면, 표면에 화성 처리(하지 처리)가 실시되어 있어도 되는 금속판 상에 건조막 두께 1 내지 10  $\mu\text{m}$ 의 프라이머 도막, 상기 프라이머 도막 상에 건조막 두께 5 내지 20  $\mu\text{m}$ 의 중도 도막, 상기 중도 도막 상에 메탈릭조 클리어 도료에 의한 건조막 두께 10 내지 25  $\mu\text{m}$ 의 상층 도막이 형성된다. 상층 도막 형성용 메탈릭조 클리어 도료는 평균 입자 직경이 10 내지 22  $\mu\text{m}$ 이고, 바람직하게는 플레이크 형상의 알루미늄 안료를 포함한다.

[0008] 특허문헌 2에는 2층 구조의 도막으로 구성된 백색계 메탈릭조 도장 금속판이 기재되어 있다. 그것에 따르면, 하지 금속판의 표면에 화성 처리 피막을 통해, 무색 또는 백색의 방청 안료가 첨가된 백색계의 언더 코트와, 메탈릭 안료가 분산된 톱 코트가 형성된다. 메탈릭 안료로서는, 알루미늄 플레이크, 펄 마이카, 금속 피복 유리 플레이크, 금속 플레이크, 판상 산화철 등을 들 수 있다. 언더 코트와 톱 코트의 건조막 두께는 모두 5 내지 30  $\mu\text{m}$ 로 기재되어 있다.

[0009] 특허문헌 1, 2에 기재된 바와 같이, 메탈릭 의장감을 구비한 도장 금속판(프리코트 금속판)에 있어서의 상층 도막(톱 코트)은 메탈릭 안료로서, 알루미늄 플레이크 등을 함유하는 것이 많다. 메탈릭 안료로서의 알루미늄 안료는 표면 처리를 실시하여 사용되는 경우가 있다.

[0010] 예를 들어, 특허문헌 3에는 수성 도료에 배합되는 실리카 피복 알루미늄 안료가 기재되어 있다. 이 실리카 피복 알루미늄 안료는, 수성 도료에 배합된 경우에는 알루미늄과 물의 반응에 의한 가스 발생이 없어 저장 안정성이 우수한 것, 또한 내전압성이 요구되는 도막을 형성하기 위한 메탈릭 도료에 배합된 경우에는 메탈릭감을 손상시키는 일 없이, 내전압성을 만족시키는 것이 기재되어 있다. 메탈릭 도료에 사용되는 경우의 알루미늄 입자는 플레이크(비늘 조각) 형상이 바람직한 것, 그리고 실리카 피복은 실리콘 알콕시드를 사용하여 형성되는 것이 바람직한 것이 기재되어 있다.

[0011] 특허문헌 4에는 중금속을 포함하는 일 없이, 강판, 아연 도금 강판, 알루미늄 도금 강판 등의 각종 금속 기재 상에 내식성이 우수한 도막을 형성할 수 있는 수성 도료 조성물과, 그 도료 조성물을 금속 기재에 도장하여 이루어지는 도장 물품이 기재되어 있다. 이 수성 도료 조성물은 수성 수지 등의 조막 성분 외에, 내식성을 향상시키는 성분으로서, 물에 대해 불활성화되는 표면 처리가 된 알루미늄 안료를 함유한다. 알루미늄 안료로서는, 비늘 조각 형상의 것이 바람직한 것, 또한 물에 대해 불활성화되는 표면 처리가 된 알루미늄 안료는, 도료 조성물로 형성되는 도막 중에 치밀하게 배치되어, 도막 중에서의 수분 등의 부식 물질의 투과를 억제할 수 있어 내식성을 향상시킬 수 있는 것이 기재되어 있다. 인용문헌 4의 수성 도료 조성물은 하도 도료 또는 원 코트 마무리 도료로서 적절하게 사용되고, 원 코트 마무리 도료로서 사용하는 경우, 경화 도막의 막 두께는 통상 8 내지 50  $\mu\text{m}$  정도라고 기재되어 있다. 알루미늄 안료는 수성 도료 조성물 중에 있어서 분산매 중의 물과 반응하는 것

을 억제하기 위해 표면 처리되는 것, 표면 처리에 사용하는 표면 처리제로서는, 인산기 함유 중합성 불포화 단량체, 히드록실기 함유 중합성 불포화 단량체 및 이들 단량체와 공중합 가능한 그 밖의 중합성 불포화 단량체를 공중합하여 얻어지는 인산기 함유 공중합체 등을 들 수 있다.

[0012] 특허문헌 5에는 알루미늄 플레이크를 메탈릭 안료로서 포함하는 도막의 내후성을 개선한 메탈릭 도장 강판이 기재되어 있다. 알루미늄 플레이크는 힌더드아민계 광안정제(HALS)가 공존하는 도료 또는 도막에 있어서, HALS와 알루미늄 플레이크의 직접 접촉을 피함으로써, 도료를 장기간 보존하거나 혹은 태양광에 장기간 노출되는 환경 하에서도 HALS와의 반응이 억제되어, 내후성, 색 안정성이 우수한 메탈릭조의 도막을 갖는 프리코트 금속판을 제공하는 것을 목적으로 하여, 아크릴 수지로 피복된다.

[0013] 프리코트 금속판은 스테인리스 강판이나 알루미늄판 등에 비해 저렴하게 제공할 수 있기는 하지만, 하지 금속판의 도장 처리를 실시하여 제조되므로, 저비용화의 요청에 따르기 위해서는, 도막을 구성하는 층의 수를 줄이고(이상적으로는 1층 구조의 도막으로 함), 또한 도막의 막 두께를 가능한 한 얇게 하는 것이 유리하다. 특허문헌 6에는 금속판의 적어도 편면에, 특정한 폴리에스테르 수지와 카본 블랙을 포함하여 이루어지는 2 내지 10 $\mu$ m 두께의 흑색 도막을 갖는 흑색 도장 금속판이 기재되어 있다. 이 흑색 도막은 하지 처리층을 설치해도 되는 금속판 표면에, 프라이머층 없이 형성할 수 있다. 이것 외에, 저렴하게 제조할 수 있는 착색 강판으로서, 특허문헌 7에는 두께 5 $\mu$ m 이하의 착색 수지층을 설치한 착색 강판이, 특허문헌 8에는 특정한 조도를 갖는 강판 표면에 발색 피막을 갖는 착색 강판이 개시되어 있다.

[0014] 프리코트 금속판의 도장 피막은 표면을 화성 처리(하지 처리라고도 불림)한 도금 강판 상에 형성되는 경우가 있다. 종래부터 널리 사용되어 온 대표적인 화성 처리는 크로메이트 처리이다. 그러나, 크로메이트 처리 피막으로부터 용출될 가능성이 있는 6가 크롬의 환경으로의 부하를 고려하여, 최근에는 논크롬 방청 처리에 대한 요청이 높아지고 있다.

[0015] 예를 들어, 특허문헌 9나 특허문헌 10에, 내식성이 우수한 논크롬계 프리코트 강판이 개시되어 있고, 이미 실용화되어 있다. 이 프리코트 강판에서는, 도막은 10 $\mu$ m 이상의 두꺼운 막 두께로 형성된다. 특허문헌 6의 흑색 도장 금속판도 크로메이트 프리의 도장 금속판이다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0016] (특허문헌 0001) 일본 특허 출원 공개 제2009-297631호 공보  
(특허문헌 0002) 일본 특허 출원 공개 제2002-144474호 공보  
(특허문헌 0003) 일본 특허 출원 공개 제2004-124069호 공보  
(특허문헌 0004) 일본 특허 출원 공개 제2002-121470호 공보  
(특허문헌 0005) 일본 특허 출원 공개 제2007-237681호 공보  
(특허문헌 0006) 국제 공개 제2010/137726호 팸플릿  
(특허문헌 0007) 일본 특허 출원 공개 평5-16292호 공보  
(특허문헌 0008) 일본 특허 출원 공개 평2-93093호 공보  
(특허문헌 0009) 일본 특허 출원 공개 제2000-199075호 공보  
(특허문헌 0010) 일본 특허 출원 공개 제2000-262967호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0017] 메탈릭조 외관을 갖는 지금까지의 프리코트 금속판에서는 특허문헌 1, 2 등과 같이 2층 구조 또는 3층 구조의 도막을 사용하는 것이 주류이고, 3층 구조의 도막을 사용하는 경우가 많았다. 그것에 비해, 특허문헌 6에는 최근의 저비용화의 요청에 따르는 데 적합한, 금속판의 적어도 편면에 1층의 도막을 박막(10 $\mu$ m 이하)으로 형성한

흑색 도장 금속판이 기재되어 있다. 그러나, 특허문헌 6에는 메탈릭조 외관을 갖는 프리코트 금속판에 관한 기술에 대해서는 일절 기재가 없다. 또한, 특허문헌 7에는 두께  $5\mu\text{m}$  이하의 착색 수지층을 설치한 착색 강판이, 특허문헌 8에는 특정한 조도를 갖는 강판 표면에 발색 피막을 갖는 착색 강판이 개시되어 있지만, 이들도 메탈릭조 외관을 갖는 프리코트 금속판에 관해서는 일절 기재가 없다. 또한, 특허문헌 7, 8의 착색 강판은 크로메이트 처리 피막을 설치함으로써 내식성을 담보하는 설계로 되어 있으므로, 최근의 논크롬화 요구에 따를 수 없다.

[0018] 본 발명은 최근의 저비용화로의 요청을 만족시킬 수 있고, 또한 논크롬화 요구에 따를 수 있는, 의장성(휘도감, 은폐성), 내식성, 도막 밀착성(가공 밀착성, 내수밀착성), 내찰상성, 내약품성 등이 매우 우수한, 메탈릭조 외관을 갖는 크로메이트 프리 프리코트 금속판을 제공하는 것을 목적으로 한다. 이 크로메이트 프리 프리코트 금속판의 제조에 사용하는 도료 조성물을 제공하는 것도 본 발명의 목적이다.

### 과제의 해결 수단

[0019] 본 발명의 주지는 이하와 같다.

[0020] (1) 본 발명의 제1 형태는, 금속판의 적어도 편면에, 유기 수지 A를 조막 성분으로 하여, 표면이 불활성화 처리된 플레이크 형상의 알루미늄 안료 C를 포함하는 도막  $\alpha$ 를 갖는 크로메이트 프리 도장 금속판이며, 상기 도막  $\alpha$ 의 막 두께가 1.5 내지  $10\mu\text{m}$ 인 크로메이트 프리 도장 금속판이다.

[0021] (2) 상기 (1)에 기재된 크로메이트 프리 도장 금속판에서는, 상기 도막  $\alpha$ 가 평균 입자 직경 5 내지  $100\text{nm}$ 인 실리카 입자 D를 더 함유해도 된다.

[0022] (3) 상기 (1) 또는 (2)에 기재된 크로메이트 프리 도장 금속판에서는, 상기 도막  $\alpha$ 에 대한 상기 알루미늄 안료 C의 함유량이 10 내지 35질량%여도 된다.

[0023] (4) 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 기재된 크로메이트 프리 도장 금속판에서는, 상기 알루미늄 안료 C의 평균 입자 직경이 5 내지  $30\mu\text{m}$ 여도 된다.

[0024] (5) 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 기재된 크로메이트 프리 도장 금속판에서는, 상기 알루미늄 안료 C의 표면이, 인산 화합물, 폴리브텐산 화합물, 실리카, 아크릴 수지로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는 피막에 의해 피복되어 있어도 된다.

[0025] (6) 상기 (5)에 기재된 크로메이트 프리 도장 금속판에서는, 상기 알루미늄 안료 C가, 표면이 실리카 피막에 의해 피복되어 있는 실리카 피막 피복 알루미늄 안료  $C_{Si}$ 여도 된다.

[0026] (7) 상기 (6)에 기재된 크로메이트 프리 도장 금속판에서는, 상기 실리카 피막 피복 알루미늄 안료  $C_{Si}$ 의 실리카 피막 피복량이 알루미늄 100질량%에 대해, Si 환산으로 1 내지 20질량%여도 된다.

[0027] (8) 상기 (6) 또는 (7)에 기재된 크로메이트 프리 도장 금속판에서는, 상기 실리카 피막 피복 알루미늄 안료  $C_{Si}$ 의 실리카 피막 피복 두께가 5 내지  $100\text{nm}$ 여도 된다.

[0028] (9) 상기 (1) 내지 (8) 중 어느 하나에 기재된 크로메이트 프리 도장 금속판에서는, 상기 도막  $\alpha$ 가 평균 입자 직경 0.5 내지  $3\mu\text{m}$ 의 폴리올레핀 수지 입자 E를 더 함유해도 된다.

[0029] (10) 상기 (9)에 기재된 크로메이트 프리 도장 금속판에서는, 상기 도막  $\alpha$ 에 대한 상기 폴리올레핀 수지 입자 E의 함유량이 0.5 내지 5질량%여도 된다.

[0030] (11) 상기 (1) 내지 (10) 중 어느 하나에 기재된 크로메이트 프리 도장 금속판에서는, 상기 유기 수지 A가 경화제 B로 경화된 수지여도 된다.

[0031] (12) 상기 (1) 내지 (11) 중 어느 하나에 기재된 크로메이트 프리 도장 금속판에서는, 상기 유기 수지 A가, 구조 중에 술폰산기를 포함하는 폴리에스테르 수지 Ae를 함유해도 된다.

[0032] (13) 상기 (12)에 기재된 크로메이트 프리 도장 금속판에서는, 상기 유기 수지 A가, 구조 중에 카르복실기 및 우레아기를 포함하는 폴리우레탄 수지 Au를 더 함유해도 된다.

[0033] (14) 상기 (1) 내지 (13) 중 어느 하나에 기재된 크로메이트 프리 도장 금속판에서는, 상기 도막  $\alpha$ 의 하층에 하지 처리층  $\beta$ 를 가져도 된다.



- [0034] (15) 상기 (1) 내지 (14) 중 어느 하나에 기재된 크로메이트 프리 도장 금속판에서는, 상기 금속판이 아연계 도금 강판이어도 된다.
- [0035] (16) 본 발명의 제2 형태는, 상기 (1) 내지 (15) 중 어느 하나에 기재된 상기 도막 α가, 상기 도막 α의 구성 성분을 포함하는 수계 도료 조성물 X를, 상기 금속판의 적어도 편면에 도포, 가열 건조함으로써 형성되어 있는 크로메이트 프리 도장 금속판이다.
- [0036] (17) 본 발명의 제3 형태는, 구조 중에 술폰산기를 포함하는 폴리에스테르 수지 입자 Ae, 표면이 불활성화 처리된 플레이크 형상의 알루미늄 안료 C, 평균 입자 직경 5 내지 100nm의 실리카 입자 D를 함유하는 수계 도료 조성물 X이다.
- [0037] (18) 상기 (17)에 기재된 수계 도료 조성물 X에서는, 상기 수계 도료 조성물 X가, 구조 중에 카르복실기 및 우레아기를 포함하는 폴리우레탄 수지 Au를 더 함유해도 된다.
- [0038] (19) 상기 (17) 또는 (18)에 기재된 수계 도료 조성물 X에서는, 상기 수계 도료 조성물 X가 평균 입자 직경 0.5 내지 3μm의 폴리올레핀 수지 입자 E를 더 함유해도 된다.
- [0039] (20) 상기 (17) 내지 (19) 중 어느 하나에 기재된 수계 도료 조성물 X에서는, 상기 수계 도료 조성물 X가 경화제 B를 더 함유해도 된다.

### 발명의 효과

- [0040] 본 발명의 메탈릭조 외관을 갖는 크로메이트 프리 도장 금속판은 환경 부하성이 높은 6가 크롬을 포함하지 않고, 저렴하고, 의장성(휘도감, 은폐성), 내식성, 도막 밀착성(가공 밀착성, 내수밀착성), 내찰상성, 내약품성 등이 매우 우수하다. 이로 인해, 저렴한 고의장, 고부가 가치 환경 대응형의 메탈릭조 소재로서 매우 유망해, 각 산업 분야로의 기여는 매우 크다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 메탈릭조 외관을 갖는 저비용의 코트 금속판을 얻기 위해서는, 가능한 한 얇은 1층의 도막으로 의장성(휘도감, 은폐성)을 비롯한 모든 성능을 담보하는 것이 중요하다. 이에 의해, 도장에 필요로 하는 재료비를 삭감하는 것이 가능해진다. 또한, 박막이라면, 도장 시의 도막의 건조가 용이해지는 데다가, 도료를 후막으로 도장했을 때에 발생하기 쉬운 팽팽(popping)이라고 불리는 도막 결함 등의 발생도 억제할 수 있어, 고생산성의 제조를 확보할 수 있다. 또한, 메탈릭조 외관을 초래하는 도막을 형성하기 위한 도료는 수계 도료인 것이 바람직하다. 이에 의해, 전용의 도장 설비를 통한 제조가 불필요해지므로, 여분의 도장 공정 비용을 삭감하는 것이 가능해진다. 예를 들어, 코트 금속판의 하지로서 아연 도금 강판을 사용하는 경우, 수계 도료라면 도금 라인 중 도금 공정 후의 도장 공정에서 도장하는 것이 가능, 즉, 도금 라인 중에서 도장까지 완결시킬 수 있다. 그것에 대해, 유기 용제계 도료를 사용하는 경우의 대부분은 도금 라인을 통과시킨 후에 별도의 도장 전용 라인에서 도장하는 것이 필요해진다.
- [0042] 코트 금속판에 있어서 메탈릭조 외관을 얻기 위해서는, 알루미늄 안료 등의 메탈릭 안료를 함유하는 도막의 형성이 불가결하다. 10μm 이하 정도의 얇은 1층만의 도막(즉, 프라이머층이 없고, 상도층만으로 구성된 도막)에 알루미늄 안료를 첨가하는 경우에는, 의장성(은폐성)을 담보하기 위해, 비교적 다량의 안료를 첨가하는 것이 필요해진다. 또한, 프라이머층이 없으므로, 도막은 하지 금속판에 직접 접하거나, 혹은 하지 금속판이 하지 처리되어 있었다고 해도 도막과 하지 금속판 사이에는 극히 얇은 하지 처리층이 개재되는 것에 지나지 않는다. 그로 인해, 도막 중의 알루미늄 안료가 하지 금속판 표면과 접촉할 확률이 상당히 높아진다. 알루미늄은 금속이므로, 알루미늄이 하지 금속판 표면과 접촉하면, 이중 금속 접촉 부식(갈바니 부식)이 발생하여, 코트 금속판의 내식성이 손상되게 된다. 예를 들어, 하지 금속판이 아연 도금 금속판인 경우, 금속판 표면의 아연이 부식되어 백청이 발생한다. 또한, 고안료 농도의 얇은 도막에는 물 등의 부식 인자가 침투하기 쉬워, 알루미늄 안료가 침투한 물과 반응하여 산화되고, 안료의 흑변이 발생하여 코트 금속판의 의장성을 저하시키기 쉽다.
- [0043] 알루미늄 안료와 하지 금속판 표면의 접촉을 회피함과 함께, 알루미늄 안료와 도막 외부로부터의 물의 반응을 회피하기 위한 대책의 하나로서, 발명자들은 알루미늄 안료의 표면을 피복하는 것을 검토하였다. 다양한 피복 재료에 의한 시험의 말미에, 알루미늄 안료 표면을, 인산 화합물, 몰리브덴산 화합물, 실리카, 아크릴 수지로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는 피막에 의해 피복하는(불활성화 처리하는) 것이 유효한 것을 발견하였다.
- [0044] 알루미늄 안료로서는, 플레이크 형상(비늘 조각 형상)의 것이 유리한 것도 발견하였다. 도막 중에서 배향시키



기 쉬운 플레이크 형상 알루미늄 안료를 사용함으로써, 박막이라도 고의장성(고은폐성)을 담보할 수 있다. 플레이크 형상 알루미늄 안료의 경우, 오히려 박막의 쪽이 안료의 배향성을 제어하기 쉽고, 그로 인해 휘도감이 높은 깔끔한 메탈릭 외관을 얻는 데 바람직한 것 및 배향 불균일에 의한 외관 불량 발생하기 어려운 것도 알 수 있었다.

[0045] 한편, 도막 형성용 도료의 조막 성분으로서, 유기 수지를 채용하고, 그것에 의해 코트 금속판에 구해지는 도막 밀착성, 고가공성을 담보하는 것으로 하였다. 유기 수지는 알루미늄 안료의 도막 중으로의 보유 지지성을 높이고, 내구성이 있는 메탈릭 외관을 얻는 데에도 적합하다.

[0046] 또한, 조막 성분인 유기 수지와 표면을 피복 처리한 알루미늄 안료를 적당히 선택함으로써, 양자의 상용성을 높이고, 도막으로의 부식 인자의 침입을 억제하여, 내식성을 개선할 수 있는 것도 알 수 있었다.

[0047] 본 발명은 이상의 지식에 기초하여 이루어진 것이다. 이하, 본 발명의 실시 형태를 보다 상세하게 설명한다.

[0048] 종래부터의 메탈릭 의장감을 구비한 금속판인 스테인리스 강판, 알루미늄판 등을 대신하는 저비용의 소재로서, 메탈릭감을 초래하는 도막을 금속판 표면에 설치한 코트 금속판을 제공하고자 하는 본 발명에 있어서는, 금속판 표면에 가능한 한 얇은 도막을 1층만 설치하는 것이 극히 중요하다. 또한, 1층의 얇은 도막에 의해 충분한 메탈릭감을 얻기 위해서는, 도막 중에 상당히 다량의 메탈릭 안료를 혼입할 필요가 있다. 하지 처리된 금속판을 사용하는 경우라도, 도막과 하지 금속판 사이에는 극히 얇은 하지 처리층이 개재되는 것에 지나지 않으므로, 상기 2개의 요건은 도막 중의 메탈릭 안료가 하지 금속판 표면과 접촉할 확률이 상당히 높아지는 요인이 된다. 본 발명에서 메탈릭 안료로서 사용하는 알루미늄은 금속이고, 금속 알루미늄이 하지 금속판 표면과 접촉하면, 이중 금속 접촉 부식(갈바니 부식)이 발생하여, 코트 금속판의 내식성이 손상되게 된다. 또한, 고안료 농도의 얇은 도막에는 물 등의 부식 인자가 침투하기 쉬워, 알루미늄 안료가 침투한 물과 반응하여 산화되고, 안료의 흑변이 발생하여 코트 금속판의 의장성을 저하시키기 쉽다.

[0049] 이러한 것으로부터, 발명자들은 메탈릭 안료로서 사용하는 알루미늄 안료와 하지 금속판의 직접적인 접촉을 방지하기 위해, 표면에 피복을 실시하여 표면을 불활성 처리한 알루미늄 안료를 사용하는 것으로 하여, 적합한 피복 재료를 검토하였다. 피복의 목적은 알루미늄 안료와 금속판의 접촉의 방지와, 알루미늄 안료와 도막 중에 침입한 수분 등의 접촉의 방지이고, 그것을 위해서는 보이드 등이 없는 균일한 피막이 적합하다고 생각하여, 우선 수지에 의한 피복을 시도하였다. 그 결과, 특히 아크릴 수지로 피복한 알루미늄 안료가 적합한 것을 발견하였다.

[0050] 다양한 용도로의 적용을 위해서는, 다양한 재료로 피복한 알루미늄 안료를 이용할 수 있는 것이 바람직하므로, 수지 이외의 재료로 피복한 알루미늄 안료로 대상을 넓혀 검토를 추가하였다. 그 결과, 수지 피복한 알루미늄 안료를 또한 인산 화합물로 처리한 것도, 본 발명의 목적에 적합한 것을 발견하였다. 또한, 몰리브덴산 화합물로 표면 처리한 알루미늄 안료가 적합한 것도 알 수 있고, 표면을 실리카로 피복한 알루미늄 안료도 적합한 것을 알 수 있었다. 몰리브덴산 화합물 또는 인산 화합물에 의한 표면 피복도, 실리카에 의한 표면 피복도, 수지에 의한 피복에 비하면 다소 이온성을 나타낸다고 생각되므로, 알루미늄 안료와 금속판의 접촉 방지에 이들이 유효한 것은 의외였다.

[0051] 이와 같이 하여, 발명자들은 알루미늄 안료 표면을, 인산 화합물, 몰리브덴산 화합물, 실리카, 아크릴 수지로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는 피막에 의해 피복하는 것이 유효하다는 지식을 얻고, 본 발명을 완성하는데 이르렀다. 다음에, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하는 것으로 한다.

[0052] 메탈릭조 외관을 발현하기 위해, 본 발명의 크로메이트 프리 도장 금속판에서는, 적어도 편면에 형성한 도막 중에, 표면을 피복하여 불활성화 처리된 플레이크 형상 알루미늄 안료를 함유하고 있다. 알루미늄 안료의 표면 피복은 인산 화합물, 몰리브덴산 화합물, 실리카, 아크릴 수지로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는 피막에 의해 행할 수 있다.

[0053] 알루미늄 안료는 얇은 피막 중에 분산하여 메탈릭조 외관을 발현하는 목적상, 플레이크 형상(혹은 비늘 조각 형상 또는 평판 형상)인 것이 바람직하다. 여기서, 「플레이크 형상」 알루미늄 안료라고 하는 것은, 종횡비[평균 입자 직경 D50(누적 중량 50% 입자 직경)/두께]가 일반적으로 20 이상인 것을 말한다. 본 발명에서 사용하는 데 적합한 플레이크 형상 알루미늄은 얇은 도막 중에 균일하게 분산되어 원하는 메탈릭 외관을 발현하는 목적과, 입수의 용이성의 관점에서, 평균 입자 직경[D50(누적 중량 50% 입자 직경)]이 5 내지 30 $\mu$ m인 것이 바람직하다. 보다 바람직한 평균 입자 직경 D50은 10 내지 25 $\mu$ m이다. 평균 입자 직경(D50)이 5 $\mu$ m 미만이면, 의장성(특히, 휘도감)이 저하되는 경우가 있고, 30 $\mu$ m 초과이면, 의장성(은폐성)이 저하되거나, 내식성이 저하되는

경우가 있다. 상기 평균 입자 직경(D50)은 알루미늄 안료 페이스트 0.5g과 톨루엔 등의 용제 약 10g을 자석 교반기 등에 의해 균일하게 혼합시킨 알루미늄 안료 분산액을 사용하여, 레이저 회절·산란식의 입도 분석계(예를 들어, Honywell사제: 「마이크로 트랙 HRA 9320X-100」)를 사용하여 측정할 수 있다. 플레이크 형상 알루미늄의 도막 중에 있어서의 바람직한 형상을 더욱 상세하게 나타내면, 플레이크 형상 알루미늄의 편평면의 직경(형상이 진원 형상이 아니라 타원 형상 또는 부정 형상인 경우는 긴 직경과 짧은 직경의 평균값을 가리킴)의 평균값이 5 내지 30 $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 10 내지 25 $\mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다. 편평면의 직경의 평균값이 5 $\mu\text{m}$  미만이면, 의장성(특히, 휘도감)이 저하되는 경우가 있고, 30 $\mu\text{m}$  초과이면, 의장성(은폐성)이 저하되거나, 내식성이 저하되는 경우가 있다. 플레이크 형상 알루미늄의 두께는 알루미늄 안료를 함유하는 도료에 의해 형성하는 피막의 두께에 따라서 선택할 필요가 있지만, 0.01 내지 1 $\mu\text{m}$ 의 범위 내인 것이 바람직하다. 보다 바람직한 두께의 범위는 0.05 내지 0.5 $\mu\text{m}$ 이다. 두께를 0.01 $\mu\text{m}$  미만으로 제어하는 것은 기술적으로 어렵고, 1.0 $\mu\text{m}$  초과이면 내식성이 저하되는 경우가 있다. 상기 편평면의 직경은 도막의 표면을 SEM(주사형 전자 현미경)으로 직접 관찰함으로써 측정할 수 있다. 상기 플레이크 형상 알루미늄의 두께는 상온 건조형 에폭시 수지 중에 도장 금속판을 도막의 수직 단면이 보이도록 매립하고, 그 매립면을 기계 연마한 후에, SEM(주사형 전자 현미경)으로 관찰하는 방법이나, FIB(집속 이온 빔) 장치를 사용하여, 도장 금속판으로부터, 도막의 수직 단면이 보이도록 두께 50nm 내지 100nm의 관찰용 시료를 잘라낸 후에, 도막 단면을 TEM(투과형 전자 현미경)으로 관찰하는 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0054] 플레이크 형상 알루미늄 안료는 볼 밀 분쇄법, 스탬프 밀법, 증착 해쇄법 등으로 제조한 것이 알려져 있고, 본 발명의 원하는 범위 내에 있어서 그들 중 어느 것을 사용해도 좋다. 시판의 플레이크 형상 알루미늄 안료를 이용하는 것이 가능하다.

[0055] 본 발명에서 사용하는 플레이크 형상 알루미늄 안료는 인산 화합물, 몰리브덴산 화합물, 실리카, 아크릴 수지로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는 피막에 의해 피복된다.

[0056] 인산 화합물 피막으로 피복한 알루미늄 안료는, 예를 들어 일본 특허 출원 공개 제2003-82259호 공보에 기재된 바와 같이, 분산매 중에 분산된 알루미늄 안료를 인산1수소2암모늄으로 처리하여 얻을 수 있다. 인산1수소2암모늄 외에, 피복 처리에 사용하는 인산 화합물의 예로서, 인산2수소1암모늄, 제1 인산 알루미늄, 오르토인산, 피로인산, 메타인산, 3인산, 4인산, 아인산, 폴리인산, 라우릴인산, 폴리옥시프로필렌올레일에테르인산, 디폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르인산, 산성유기인산에스테르, 산성유기아인산에스테르 등을 들 수 있다. 인산 화합물 피막의 피복량은 알루미늄 100질량%에 대해, P 환산으로 0.1 내지 3.0질량%의 범위 내가 바람직하다. 0.1질량% 미만에서는 피복의 효과가 충분하지 않고, 3.0질량%를 초과하는 부착량으로 피복하면 의장성(휘도감, 메탈릭감)이 저하되는 경우가 있다. 인산 화합물 피막의 보다 바람직한 피복량은 0.2 내지 2.0질량%이다. 인산 화합물 피막으로 피복한 알루미늄 안료로서는, 시판품의 이용도 가능하다.

[0057] 몰리브덴산 화합물 피막으로 피복한 알루미늄 안료는, 예를 들어 일본 특허 출원 공개 평6-57171호 공보에 기재된 바와 같이, 분산매 중에 분산된 알루미늄 안료를 파라몰리브덴산암모늄으로 처리하여 얻을 수 있다. 파라몰리브덴산암모늄 외에, 피복 처리에 사용하는 몰리브덴산 화합물의 예로서, 몰리브덴산의 금속염(마그네슘염, 칼슘염, 스트론튬염, 바륨염), 몰리브덴디티오포스페이트, 몰리브덴디티오키바메이트 등을 들 수 있다. 몰리브덴산 화합물 피막의 피복량은 알루미늄 100질량%에 대해, Mo 환산으로 0.1 내지 10질량%의 범위 내가 바람직하다. 0.1질량% 미만에서는 피복의 효과가 충분하지 않고, 10질량%를 초과하는 부착량으로 피복하면 의장성(휘도감, 메탈릭감)이 저하되는 경우가 있다. 몰리브덴산 화합물 피막의 보다 바람직한 피복량은 1 내지 8질량%이다. 몰리브덴산 화합물 피막으로 피복한 알루미늄 안료로서는, 시판품의 이용도 가능하다.

[0058] 실리카 피막으로 피복한 알루미늄 안료는, 예를 들어 일본 특허 출원 공개 제2004-124069호 공보에 기재된 바와 같이, 분산매 중에 분산된 알루미늄 안료를 테트라에톡시실란 등의 알콕시실란으로 처리하여 실리카 피막을 형성함으로써 얻을 수 있다. 테트라에톡시실란 외에, 피복 처리에 사용하는 실리카원으로서, 테트라메톡시실란, 테트라-n-프로폭시실란, 테트라이소프로폭시실란, 테트라-n-부톡시실란 등의 알콕시실란이나 실란 커플링제 등을 들 수 있다. 실리카 피막의 피복량은 알루미늄 100질량%에 대해, Si 환산으로 1.0 내지 20질량%의 범위 내가 바람직하다. 1.0질량% 미만에서는 피복의 효과가 충분하지 않고, 20질량%를 초과하는 부착량으로 피복하면 의장성(휘도감, 메탈릭감)이 저하되는 경우가 있다. 실리카 피막의 보다 바람직한 피복량은 3.5 내지 10질량%이다. 실리카 피막의 피복 두께는 5 내지 100nm인 것이 바람직하다. 5nm 미만에서는 피복의 효과가 충분하지 않고, 100nm를 초과하는 두께로 피복하면 의장성(휘도감, 메탈릭감)이 저하되는 경우가 있다. 실리카 피막의 보다 바람직한 피복 두께는 15 내지 50nm이다. 실리카 피막으로 피복한 알루미늄 안료로

서는, 시판품의 이용도 가능하다.

- [0059] 아크릴 수지 피막으로 피복한 알루미늄 안료는, 예를 들어 일본 특허 출원 공개 제2005-146111호 공보에 기재된 바와 같이, 알루미늄 안료의 분산액에 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 아크릴산 및 아조비스이소부티로니트릴을 첨가하여, 반응시켜 얻을 수 있다. 이와 같이, 아크릴 수지 피막으로 피복한 알루미늄 안료는 알루미늄 안료의 분산액 중에서 1종 이상의 아크릴 단량체를 중합 개시제에 의해 중합시켜 얻을 수 있다. 아크릴 단량체의 예를 들면, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 벤질메타크릴레이트 등의 (메타)아크릴산알킬에스테르; 아크릴산, 메타크릴산, 프로필아크릴산, 이소프로필아크릴산, 크로톤산, 무수말레산, 프탈산 등의 카르복실기 함유 불포화 단량체; 테트라메틸올메탄테트라아크릴레이트, 테트라메틸올메탄트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 디비닐벤젠 등의 2개 이상의 반응성 관능기를 갖는 중합성 불포화 단량체; (2-아크릴로일옥시에틸)에시드포스페이트, (2-아크릴로일옥시프로필)에시드포스페이트, (2-메타크릴로일옥시에틸)에시드포스페이트, (2-메타크릴로일옥시프로필)에시드포스페이트 등의 인산 함유 중합성 불포화 단량체; 스티렌, 아크릴로니트릴 등이다. 중합 개시제로서는, 아조비스이소부티로니트릴 등의 아조 화합물이나 과산화 벤조일 등의 과산화 유기 화합물 등을 사용할 수 있다. 아크릴 수지 피막의 피복량은 알루미늄 100질량%에 대해, 5 내지 25질량%의 범위 내가 바람직하다. 5질량% 미만에서는 피복의 효과가 충분하지 않고, 25질량%를 초과하는 부착량으로 피복하면, 의장성(휘도감, 메탈릭감)이 저하되는 경우가 있다. 아크릴 수지 피막의 보다 바람직한 피복량은 8 내지 20질량%이다. 아크릴 수지 피막으로 피복한 알루미늄 안료로서는 시판품의 이용도 가능하다.
- [0060] 아크릴 수지 피막으로 피복한 알루미늄 안료는, 또한 인산염으로 처리할 수도 있다. 예를 들어, 일본 특허 출원 공개 제2002-121423호 공보에 기재된 바와 같이, 이 경우는, 앞서 설명한 바와 같이 하여 아크릴 수지 피막으로 피복한 알루미늄 안료의 분산액에, 마찬가지로 앞서 설명한 바와 같이 인산 화합물을 첨가함으로써 처리를 행할 수 있다. 아크릴 수지 피막과 인산 화합물 피막의 각각의 피복량은 상기와 동일해도 된다. 이 경우에도, 아크릴 수지 피막으로 피복한 알루미늄 안료로서는, 시판품의 이용이 가능하다.
- [0061] 여기서 설명한 표면을 불활성화 처리한 플레이크 형상 알루미늄 안료로서, 본 발명에 있어서 특히 적절하게 사용되는 것은 실리카 피막에 의해 표면을 피복한 것이다.
- [0062] 본 발명의 크로메이트 프리 도장 금속판의 도막에는 표면을 불활성화 처리한 플레이크 형상 알루미늄 안료가 10 내지 35질량%의 함유량으로 포함되는 것이 바람직하다. 함유량이 10질량% 미만에서는, 소기의 의장성(휘도감, 은폐성)을 얻을 수 없는 경우가 있다. 함유량이 35질량%를 초과하면, 내식성이나 내수밀착성이 저하되는 경우가 있다. 알루미늄 안료의 보다 바람직한 함유량은 15 내지 30질량%이다.
- [0063] 표면 피복 처리가 실시된 알루미늄 안료는, 예를 들어 특허문헌 3, 4, 5에 기재된 바와 같이, 이전부터 알려져 있다. 그러나, 알루미늄 안료가 코트 금속판의 단층 도막에 첨가됨으로써 하지 금속판 표면과 접촉하기 쉬워져, 이중 금속 접촉 부식을 일으킬 위험이 증대되는 것을 예방하기 위해, 표면 피복한 알루미늄 안료를 사용하는 것은 지금까지 알려져 있지 않았다. 특허문헌 3의 실리카 피복 알루미늄 안료는 수성 도료 중에서의 알루미늄과 물의 반응에 의한 가스 발생을 억제하여 도료의 저장 안정성을 향상시키기 위해, 메탈릭감을 손상시키지 않고 내전압성을 만족시키기 위해 사용되어 있다. 특허문헌 4의 물에 대해 불활성화되는 표면 처리가 된 알루미늄 안료는 도료 조성물로 형성되는 도막 중에 치밀하게 배치되어, 도막 중에서의 수분 등의 부식 물질의 투과를 억제하여 내식성을 향상시킨다고 설명되어 있다. 특허문헌 5의 아크릴 수지로 피복된 알루미늄 안료는 힌더드아민계 광안정제(HALS)가 공존하는 도막 중에 있어서 알루미늄 안료와 HALS의 직접 접촉을 피하여, 도료의 장기간 보존이나, 형성한 도막의 내후성, 색 안정성의 향상을 가능하게 한다고 설명되어 있다.
- [0064] 본 발명에서 사용하는 표면 피복 처리가 실시된 알루미늄 안료는 하지 금속판 표면과 접촉함으로써 이중 금속 접촉 부식을 일으킬 위험을 예방할 뿐만 아니라, 도막을 형성하기 위한 도료가 수계 도료인 경우에, 도료 중에 있어서 알루미늄 안료가 물과 반응하여 위험한 수소 가스가 발생하는 것을 방지하는 데에도 유익하다.
- [0065] 본 발명의 코트 금속판의 도막 중에는 표면 피복한 플레이크 형상 알루미늄 안료 외에, 평균 입자 직경 5 내지 100nm의 실리카 입자가 존재해도 된다. 이와 같이 미세한 실리카 입자는 도막 중에 분산되어, 알루미늄 안료와 하지 금속판 표면의 접촉을 방해하여 이중 금속 접촉 부식을 방지하는 데 효과적이다. 또한, 도막의 광택을 떨어뜨리는 일 없이, 메탈릭조 외관을 갖는 코트 금속판을 깔끔하게 보이는 데에도 유효하다. 실리카 입자는 또한, 코트 금속판의 내식성, 내찰상성의 향상에도 기여한다.

- [0066] 실리카 입자로서는 특별히 제한되지 않고, 콜로이드 실리카, 흙드실리카 등을 사용할 수 있다. 시판의 실리카 입자가 이용 가능하고, 예를 들어 스노우텍스O, 스노우텍스N, 스노우텍스C, 스노우텍스IPA-ST(닛산카가쿠코교), 아테라이트AT-20N, AT-20A(아사히덴카코교), 에어로질200(닛폰에어로질) 등을 들 수 있다.
- [0067] 실리카 입자의 함유량은 도막 중에 3 내지 25질량%인 것이 바람직하다. 3질량% 미만이면, 기대한 효과를 얻는 데 충분하지 않고, 25질량% 초과이면, 코트 금속판의 도막 밀착성이 저하되는 경우가 있다. 실리카 입자의 함유량은 도막 중에 5 내지 20질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0068] 본 발명의 코트 금속판의 도막의 조막 성분인 유기 수지는 도막의 내식성, 도막 밀착성(가공 밀착성, 내수밀착성), 내찰상성, 내약품성 등의 모든 성능을 밸런스 좋게 담보하기 위해, 폴리에스테르 수지를 베이스로 한 것이 적합하고, 그것을 경화제로 베이킹 경화시킨 것이 보다 적합하다. 즉, 연성이 높고 가공성이나 밀착성이 우수한 폴리에스테르 수지를 사용함으로써 가공 밀착성이 담보되고, 그것을 경화제로 베이킹 경화시킴으로써, 내식성, 내수밀착성, 내찰상성, 내약품성을 겸비한 도막을 얻을 수 있다. 알루미늄 안료의 첨가에 의한 조막성의 저하도 경화제로 베이킹 경화시킴으로써 보충하는 것이 가능해, 치밀하고 연성과 경도의 밸런스가 우수한 도막을 얻을 수 있다. 폴리에스테르 수지는 구조 중에 술폰산기를 갖는 것이 바람직하다. 폴리에스테르 수지에 포함되는 술폰산기는 기재인 금속판(하지 처리가 실시되어 있는 경우에는 하지 처리층)과의 밀착성을 향상시키는 효과를 가진다. 알루미늄 안료와의 상용성을 향상시켜, 부식 인자 등에 대한 배리어성을 높이는 효과도 갖고 있다. 즉, 도막 밀착성이나 내식성을 더욱 높이는 효과를 갖고 있다.
- [0069] 이와 같이, 경화제로 경화된, 술폰산기를 함유하는 폴리에스테르 수지와, 표면 피복된 알루미늄 안료로 형성된 메탈릭조 외관을 갖는 도막은 의장성(휘도감, 은폐성), 내식성, 내찰상성, 내약품성 등이 매우 우수하다. 또한, 이 도막은 기재 금속판 혹은 하지 처리층과의 밀착성이 매우 우수하므로, 유해한 6가 크롬원이 되는 크로메이트 처리 피막을 사용하지 않고, 도막의 밀착성(가공 밀착성, 내수밀착성)이 우수한 크로메이트 프리의 코트 금속판의 제공을 가능하게 한다.
- [0070] 상기 도막을 구비한 본 발명의 코트 금속판은 고급감이 있는 메탈릭조 외관을 나타낸다. 또한, 이 코트 금속판에 굽힘 가공이나 돌출 가공을 실시하면, 굽힘 가공 부분이나 돌출 가공 부분에서 휘도감이 상승하는 것을 알 수 있었다. 이는, 미리 가공하여 형태를 부여한 피도물에 도장하는 포스트코트에서는 얻을 수 없는 이점이다. 또한, 메탈릭조의 외관을 갖는 본 발명의 코트 금속판의 색조는 하지 금속판의 색조에 가까우므로, 예를 들어 흑색 등에 착색한 코트 금속판보다도 흙집이 눈에 띄기 어렵다는 특징을 갖는다.
- [0071] 본 발명의 코트 금속판에 있어서의 도막의 두께는 1.5 내지 10 $\mu$ m인 것이 바람직하다. 1.5 $\mu$ m 미만이면, 충분한 의장성(휘도감, 은폐성)이나 내식성을 얻을 수 없다. 10 $\mu$ m 초과이면, 경제적으로 불리할 뿐만 아니라, 도막에 균열이 발생하거나, 후막으로 도장했을 때에 발생하기 쉬운 클레이터링 등의 도막 결함이 발생하는 경우가 있어, 공업 제품으로서 필요한 외관을 안정적으로 얻을 수 없다. 보다 바람직한 도막 두께는 2 내지 10 $\mu$ m이고, 더욱 바람직한 도막 두께는 3 내지 7 $\mu$ m이다.
- [0072] 도막의 두께는 도막의 단면 관찰이나 전자기 막 두께 측정기 등의 이용에 의해 측정할 수 있다. 그것 이외에, 단위 면적당으로 부착된 도막의 질량을, 도막의 비중 또는 도료의 건조 후 비중으로 계산하여 산출해도 된다. 도막의 부착 질량은 도장 전후의 질량차, 도장 후의 도막을 박리한 전후의 질량차 또는 도막을 형광 X선 분석하여 미리 피막 중의 함유량을 알고 있는 원소의 존재량을 측정하는 등, 기존의 방법으로부터 적절하게 선택한 방법으로 구하면 된다. 도막의 비중 또는 도료의 건조 후 비중은 단리된 도막의 용적과 질량을 측정하거나, 적당량의 도료를 용기에 취하여 건조시킨 후의 용적과 질량을 측정하거나, 또는 도막 구성 성분의 배합량과 각 성분의 기지의 비중으로부터 계산하는 등, 기존의 방법으로부터 적절하게 선택한 방법으로 구하면 된다.
- [0073] 상술한 각종 측정 방법 중에서도, 비중 등이 다른 도막에서도 간편하게 고정밀도로 측정할 수 있으므로, 도막의 두께의 측정 방법으로서 도막의 단면 관찰을 이용하는 것이 적합하다.
- [0074] 도막의 단면 관찰의 방법으로서 특별히 제한은 없지만, 상온 건조형 예폭시 수지 중에 도장 도금 강재를 도막의 수직 단면이 보이도록 매립, 그 매립면을 기계 연마한 후에, SEM(주사형 전자 현미경)으로 관찰하는 방법이나, FIB(집속 이온 빔) 장치를 사용하여, 코트 금속판으로부터 도막의 수직 단면이 보이도록 두께 50nm 내지 100nm의 관찰용 시료를 잘라내고, 도막 단면을 SEM(주사형 전자 현미경)이나 TEM(투과형 전자 현미경)으로 관찰하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0075] 도막의 조막 성분으로서 바람직하게 사용되는 술폰산기 함유 폴리에스테르 수지는, 예를 들어 폴리카본산 성분 및 폴리에스테르 성분으로 이루어지는 폴리에스테르 원료를 축합하여 얻어진 것을, 물에 용해 혹은 분산함으로써 얻



어진다.

- [0076] 폴리카르본산 성분으로서는 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 테레프탈산, 이소프탈산, 오르토프탈산, 2,6-나프탈렌디카르본산, 숙신산, 글루타르산, 아디핀산, 세바신산, 도데칸디카르본산, 아젤라산, 1,2-시클로헥산디카르본산, 1,3-시클로헥산디카르본산, 1,4-시클로헥산디카르본산, 다이머산, 무수트리멜리트산, 무수피로멜리트산 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 임의로 사용할 수 있다.
- [0077] 폴리에틸렌 성분으로서는 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,2-프로판디올, 트리에틸렌글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 2-메틸-1,4-부탄디올, 2-메틸-3-메틸-1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,3-시클로헥산디메탄올, 1,2-시클로헥산디메탄올, 수소 첨가 비스페놀-A, 다이머디올, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 글리세린, 펜타에리트리톨 등을 들 수 있다. 이들은 1종 또는 2종 이상을 임의로 사용할 수 있다.
- [0078] 술폰산기를 도입하는 방법으로는 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 5-술포이소프탈산, 4-술포나프탈렌-2,7-디카르본산, 5-(4-술포페녹시)이소프탈산 등의 디카르본산류 또는 2-술포-1,4-부탄디올, 2,5-디메틸-3-술포-2,5-헥산디올 등의 글리콜류를 폴리에스테르 원료로서 사용하는 방법을 들 수 있다.
- [0079] 이들 술폰산기를 함유하는 디카르본산 또는 글리콜의 사용량은 전체 폴리카르본산 성분 또는 전체 폴리에틸렌 성분에 대해, 0.1 내지 10몰%인 것이 바람직하다. 0.1몰% 미만이면, 물에 대한 용해성 또는 분산성이 저하되거나, 알루미늄 안료의 분산성이 저하되어, 상기와 같이 얇은 도막에서는 의장성(휘도감, 은폐성)을 얻을 수 없는 경우가 있다. 10몰% 초과이면, 코트 금속판의 내식성이 저하되는 경우가 있다. 박막에서의 의장성(휘도감, 은폐성)과 내식성의 밸런스의 관점에서는 0.5 내지 5몰%의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0080] 폴리에스테르 수지가 함유하는 술폰산기는  $-SO_3H$ 로 표현되는 관능기를 가리키고, 그것이 알칼리 금속류 또는 암모니아를 포함하는 아민류 등으로 중화된 것이어도 상관없다. 중화되는 경우에는, 이미 중화된 술폰산기를 수지 중에 내장해도 되고, 술폰산기를 수지 중에 내장한 후에 중화해도 된다. 특히 Li, Na, K 등의 알칼리 금속류로 중화된 술폰산 금속염기가, 보다 높은 친수성을 나타내므로, 알루미늄 안료의 분산성을 높이고, 높은 의장성을 얻는 데 적합하다. 또한, 도막의 기재와의 밀착성을 높이기 위해서도, 술폰산기는 알칼리 금속으로 중화된 술폰산 금속염기인 것이 보다 바람직하고, 술폰산 Na 염기인 것이 가장 바람직하다.
- [0081] 폴리에스테르 수지의 수산기값은 2 내지 30mgKOH/g인 것이 바람직하다. 2mgKOH/g 미만이면, 경화제를 사용할 때의 베이킹 경화가 불충분해, 내식성, 내찰상성, 내약품성이 저하되는 경우가 있고, 30mgKOH/g 초과이면, 베이킹 경화가 과잉으로 되어, 내식성, 도막 밀착성이 저하되는 경우가 있다. 수산기값은 폴리에스테르 수지를 용제에 녹여 무수아세트산과 반응시키고, 계속해서 과잉의 무수아세트산을 수산화칼륨으로 역적정(逆滴定)하는 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0082] 폴리에스테르 수지는 유리 전이 온도가 5 내지 50℃인 것이 바람직하다. 5℃ 미만이면, 내찰상성, 내약품성이 저하되는 경우가 있고, 50℃ 초과이면, 도막 밀착성이 저하되는 경우가 있다. 폴리에스테르 수지의 유리 전이 온도는 내약품성과 도막 밀착성의 양립의 관점에서는 5 내지 25℃인 것이 더욱 바람직하다. 유리 전이 온도는 시차 주사 열량계의 측정에 의해 측정할 수 있다.
- [0083] 폴리에스테르 수지는 수평균 분자량이 8000 내지 25000인 것이 바람직하다. 8000 미만이면, 도막 밀착성, 내약품성이 저하되는 경우가 있고, 25000을 초과하면, 도료의 저장 안정성이 저하되는(도료가 경시로 고형화되거나, 침전물이 생기는) 경우가 있다. 수평균 분자량은 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 측정에 의해 폴리스티렌 환산값으로서 측정할 수 있다.
- [0084] 폴리에스테르 수지를 경화시키는 경화제는 사용하는 폴리에스테르 수지를 경화시키는 것이면 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 멜라민 수지나 폴리이소시아네이트 화합물을 들 수 있다. 멜라민 수지는 멜라민과 포름알데히드를 축합하여 얻어지는 생성물의 메틸올기 일부 또는 모두를 메탄올, 에탄올, 부탄올 등의 저급 알코올로 에테르화한 수지이다. 폴리이소시아네이트 화합물로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트, 크실렌디이소시아네이트, 톨릴렌디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 또한, 상기 폴리이소시아네이트 화합물의 블록화물인 헥사메틸렌디이소시아네이트의 블록화물, 이소포론디이소시아네이트의 블록화물, 크실렌디이소시아네이트의 블록화물, 톨릴렌디이소시아네이트의 블록화물 등을 사용할 수도 있다. 이 경화제는 1종으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

- [0085] 경화제의 사용량은 전체 유기 수지(코트 금속판의 도막이 상기 폴리에스테르 수지 이외의 유기 수지를 포함하는 경우에는, 그 유기 수지도 포함한 전체 유기 수지를 가리킴) 100질량%에 대해, 5 내지 35질량%인 것이 바람직하다. 5질량% 미만이면, 베이킹 경화가 불충분해, 내식성, 내찰상성, 내약품성이 저하되는 경우가 있고, 35질량% 초과이면, 베이킹 경화가 과잉으로 되어, 내식성, 도막 밀착성이 저하되는 경우가 있다.
- [0086] 내식성, 내찰상성, 내약품성의 관점에서, 경화제는 멜라민 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 경화제 중에 차지하는 멜라민 수지의 함유량은 30 내지 100질량%인 것이 바람직하다. 30질량% 미만이면, 내식성, 내찰상성, 내약품성이 부족한 경우가 있다.
- [0087] 본 발명의 코트 금속판의 도막에 있어서의 조막 성분의 유기 수지는 구조 중에 술폰산기를 포함하는 상기 폴리에스테르 수지 외에, 구조 중에 카르복실기 및 우레아기를 포함하는 폴리우레탄 수지를 함유하는 것이 보다 바람직하다. 응집에너지가 높은 우레아기를 포함하는 폴리우레탄 수지를 포함함으로써, 도막의 응집력을 더욱 높일 수 있고, 코트 금속판의 내식성, 내수밀착성, 내찰상성을 더욱 높일 수 있다. 또한, 폴리우레탄 수지 중에 카르복실기를 함유함으로써 도료의 저장 안정성을 높일 수 있는데다가 기재인 금속판(하지 처리가 실시되어 있는 경우에는 하지 처리층)과의 밀착성을 향상시키는 효과도 갖는다.
- [0088] 구조 중에 우레아기를 포함하는 폴리우레탄 수지로서는, 예를 들어 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜, 트리에틸렌글리콜, 글리세린, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 폴리카보네이트폴리올, 폴리에스테르폴리올, 비스페놀히드록시프로필에테르 등의 폴리에테르폴리올, 폴리에스테르아미드폴리올, 아크릴폴리올, 폴리우레탄폴리올, 또는 이들의 혼합물 등의 다가 알코올과, 헥사메틸렌디이소시아네이트(HDI) 등의 지방족 이소시아네이트, 이소포론디이소시아네이트(IPDI) 등의 지환족 디이소시아네이트, 톨릴렌디이소시아네이트(TDI) 등의 방향족 디이소시아네이트, 디페닐메탄디이소시아네이트(MDI) 등의 방향지방족 디이소시아네이트, 또는 이들의 혼합물 등의 디이소시아네이트 화합물을, 디이소시아네이트 화합물에 포함되는 이소시아네이트기가 과잉이 되는 조건으로 우레탄화 반응시켜 얻어지는 우레탄프리폴리머를, 또한 에틸렌디아민, 프로필렌디아민, 헥사메틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 디프로필렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민 등의 지방족 폴리아민이나, 톨릴렌디아민, 크실릴렌디아민, 디아미노디페닐메탄 등의 방향족 폴리아민이나, 디아미노시클로헥실메탄, 피페라진, 2,5-디메틸피페라진, 이소포론디아민 등의 지환식 폴리아민이나, 히드라진, 숙신산디히드라지드, 아디핀산디히드라지드, 프탈산디히드라지드 등의 히드라진류나, 히드록시에틸디에틸렌트리아민, 2-[(2-아미노에틸)아미노]에탄올, 3-아미노프로판디올 등의 알칸올아민 등의 디아민 등으로 쇠연장하고, 수분 산화시켜 얻어지는 것 등을 들 수 있다. 디아민에 의한 쇠연장에 의해, 수지의 분자량을 높이기 위해, 이소시아네이트기와 아미노기의 반응으로부터 우레아기를 생성한다.
- [0089] 카르복실기를 폴리우레탄 수지 중에 도입하는 방법으로서 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 2,2-디메틸올프로피온산, 2,2-디메틸올부틸산, 2,2-디메틸올발레르산, 디옥시말레산, 2,6-디옥시벤조산, 3,4-디아미노벤조산 등의 카르복실기 함유 화합물 혹은 이들의 유도체, 또는 이들을 공중합하여 얻어지는 폴리에스테르폴리올, 무수말레산, 무수프탈산, 무수숙신산, 무수트리멜리트산, 무수피로멜리트산 등 무수기를 갖는 화합물과 활성 수소기를 갖는 화합물을 반응시켜 이루어지는 카르복실기 함유 화합물 혹은 이들의 유도체, 또는 이들을 공중합하여 얻어지는 폴리에스테르 폴리올을 1종 이상 상기 우레탄프리폴리머 제조 시에 공중합시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0090] 구조 중에 우레아기를 포함하는 폴리우레탄 수지의 함유량은 상기 폴리에스테르 수지 100질량%에 대해, 5 내지 100질량%인 것이 바람직하다. 5질량% 미만이면, 내식성, 내수밀착성, 내찰상성의 향상 효과를 얻을 수 없는 경우가 있고, 100질량% 초과이면, 내약품성, 가공 밀착성이 저하되는 경우가 있다.
- [0091] 본 발명의 코트 금속판의 도막은, 또한 폴리올레핀 수지 입자를 함유하는 것이 바람직하다. 폴리올레핀 수지 입자는 윤활제 성분으로서 기능하여, 코트 금속판의 내찰상성을 향상시킨다.
- [0092] 폴리올레핀 수지 입자로서는 특별히 한정되지 않고, 파라핀, 마이크로 크리스타린, 폴리에틸렌 등의 탄화수소계의 왁스 및 이들의 유도체 등의 입자를 들 수 있지만, 폴리에틸렌 수지 입자인 것이 바람직하다. 상기 유도체로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 카르복실화폴리올레핀, 염소화폴리올레핀 등을 들 수 있다. 이들 중 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 병용해도 된다.
- [0093] 폴리올레핀 수지 입자는 코트 금속판의 메탈릭조 외관을 손상시키는 일이 없는 평균 입자 직경과 함유량인 것이 바람직하다. 폴리올레핀 수지 입자의 평균 입자 직경은 내식성이나 내찰상성에 미치는 효과도 가미하여, 0.5 내지 3 $\mu$ m인 것이 바람직하다. 폴리올레핀 수지 입자의 함유량은 도막 중에 0.5 내지 5질량%인 것이 바람직하다. 0.5질량% 미만이면, 내찰상성의 향상 효과를 얻을 수 없는 경우가 있고, 5질량% 초과이면, 의장성(韜度

감)이나 내식성이 저하되는 경우가 있다.

[0094] 본 발명의 코트 금속판의 도막에는 표면 피복된 플레이크 형상 알루미늄 안료(넓은 의미의 「입자」라고 간주할 수 있음)가 포함되고, 이것 외에 필요에 따라서 실리카 입자와 폴리올레핀 수지 입자의 한쪽 또는 양쪽이 포함된다.

[0095] 일반적으로, 얇은 도막 중에 포함되는 입자 등의 형상이나 크기를 특정하는 것은 극히 곤란하다고는 해도, 도막의 형성에 사용하는 도료(도막의 구성 성분을 함유하고 있는 용액 또는 분산액) 중에 포함되어 있는 입자상 성분은 도막의 형성 과정에서 어떤 물리적 또는 화학적 변화(예를 들어, 입자상 성분끼리의 결합이나 응집, 도료 용매로의 유의적 용해, 다른 구성 성분과의 반응 등)를 받지 않는 한, 도막 형성 후에 있어서도, 도료 중에 존재하고 있었을 때의 형상이나 크기를 유지하고 있다고 간주할 수 있다. 본 발명에서 사용하는 입자상 성분인 표면 피복된 알루미늄 안료, 실리카 입자, 폴리올레핀 수지 입자는 본 발명의 도막의 형성에 사용하는 도료의 용매에는 유의하게 용해되지 않고, 또한 용매나 다른 도막 구성 성분과 반응하지 않도록 선택된다. 또한, 이들 입자상 성분의 도료 중에서의 존재 형태의 보유 지지성을 높이는 목적으로, 필요에 따라서 미리 공지의 계면 활성제나 수용성 수지 등의 분산제로 수계 용매 중에 분산된 것을 도료의 원료로서 사용할 수도 있다. 따라서, 본 발명에 있어서 규정하고 있는 도막 중에 포함되는 이들 입자상 성분의 입자 직경은 도막의 형성에 사용한 도료 중에서의 그들의 입자 직경을 갖고 나타낼 수 있다.

[0096] 구체적으로 말하면, 본 발명에서 사용하는 실리카 입자 등의, 비교적 미세한 입자의 직경은 동적 광산란법(나노 트랙법)에 의해 측정할 수 있다. 동적 산란법에 따르면, 온도와 점도와 굴절률이 기지의 분산매 중의 미립자의 직경을 간단하게 구할 수 있다. 본 발명에서 사용하는 입자상 성분은 도료의 용매에 유의하게 용해되지 않고, 또한 용매나 다른 도막 구성 성분과 반응하지 않도록 선택되므로, 소정의 분산매 중에서 입자 직경을 측정하고, 그것을 도료 중에 있어서의 입자상 성분의 입자 직경으로서 채용할 수 있다. 동적 광산란법에서는, 분산매 중에 분산되어 브라운 운동하고 있는 미립자에 레이저광을 조사하여 입자로부터의 산란광을 관측하고, 광자 상관법에 의해 자기 상관 함수를 구하고, 쿨물런트법을 사용하여 입자 직경을 측정한다. 동적 광산란법에 의한 입경 측정 장치로서, 예를 들어 오즈카덴시사제의 FPAR-1000을 사용할 수 있다. 본 발명에서는 측정 대상의 입자를 함유하는 분산체 샘플을 25℃에서 측정하여 쿨물런트 평균 입자 직경을 구하고, 합계 5회의 측정의 평균값을 상기 입자의 평균 입자 직경으로 한다. 동적 광산란법에 의한 평균 입자 직경의 측정에 대해서는, 예를 들어 저널 오브 케미컬 피직스(Journal of Chemical Physics) 제57권 11호(1972년 12월) 제4814페이지에 기재되어 있다.

[0097] 한편, 본 발명에서 사용하는 플레이크 형상 알루미늄 안료, 폴리올레핀 수지 입자 등의, 비교적 큰 입자의 직경으로서는, 레이저 회절·산란법(마이크로트랙법)에 의해 측정한 누적 분포에 있어서의 메디안 직경(D50)을 채용할 수 있다. 레이저 회절·산란법은 입자에 광을 조사했을 때에 산란되는 산란광량과 패턴이 입자 직경에 따라서 다른 것을 이용하여, 서브마이크로미터 영역으로부터 수밀리미터 정도의 입자 직경을 측정하는 데 널리 사용되고 있다. 이 경우도, 본 발명에서 사용하는 입자상 성분은 도료의 용매에 유의하게 용해되지 않고, 또한 용매나 다른 도막 구성 성분과 반응하지 않도록 선택되므로, 측정된 입자 직경을 도료 중에 있어서의 입자상 성분의 입자 직경으로서 채용할 수 있다. 레이저 회절·산란법에 의한 측정에는, 예를 들어 닛코소사제의 마이크로트랙 입도 분석계 등을 사용할 수 있다. 본 발명에서는 합계 5회의 측정의 평균값을 상기 입자의 평균 입자 직경으로 한다.

[0098] 또한, 도막 중의 입자상 성분(플레이크 형상 알루미늄 안료, 실리카 입자, 폴리올레핀 수지 입자)은 도막을 단면으로부터 관찰하여, 직접 그 형상이나 입자 직경을 측정하는 것도 가능하다. 도막의 단면 관찰 방법으로서 특별히 제한은 없지만, 상온 건조형 에폭시 수지 중에 코트 금속판을 도막의 수직 단면이 보이도록 매립하고, 그 매립면을 기계 연마한 후에, SEM(주사형 전자 현미경)으로 관찰하는 방법이나, FIB(집속 이온 빔) 장치를 사용하여, 코트 금속판으로부터 도막의 수직 단면이 보이도록 두께 50nm 내지 100nm의 관찰용 시료를 잘라내어, 도막 단면을 SEM(주사형 전자 현미경)이나 TEM(투과형 전자 현미경)으로 관찰하는 방법 등이 적절하게 사용 가능하다.

[0099] 본 발명의 코트 금속판은 도막의 하층에, 즉 도막과 하지 금속판 사이에 하지 처리층을 갖는 것이 바람직하다. 하지 처리층은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 실란 커플링제, 유기 수지, 폴리페놀 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 하지 처리층을 설치함으로써, 도막과 하지 금속판의 밀착성을 더욱 높이고, 내식성을 더욱 높일 수 있다. 또한, 실란 커플링제, 유기 수지, 폴리페놀 화합물을 모두 포함하는 하지 처리층을 설치함으로써, 도막과 하지 금속판의 밀착성을 가장 높이고, 내식성을 보다 한층 높일 수 있다.



- [0100] 하지 도막층에서 사용하는 실란 커플링제로서는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 신에즈카가쿠코교사, 도레이다우코닝사, 쫏소사, 모멘티브 퍼포먼스 캐터리얼즈 재팬사 등으로부터 판매되고 있는 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필에톡시실란, N-[2-(비닐벤질아미노)에틸]-3-아미노프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란,  $\gamma$ -메타크릴옥시프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필메틸디에톡시실란,  $\gamma$ -글리시독시프로필트리메톡시실란, 2-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란, N- $\beta$ -(아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란, N- $\beta$ -(아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란, N- $\beta$ -(아미노에틸)- $\gamma$ -아미노프로필메틸디메톡시실란, N-페닐- $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란,  $\gamma$ -메르캅토프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다. 실란 커플링제는 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0101] 하지 처리층에서 사용하는 유기 수지는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지, 아크릴 수지, 폴리올레핀 수지 등, 공지의 유기 수지를 사용할 수 있다. 하지 금속판과의 밀착성을 더욱 높이기 위해서는, 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지, 페놀 수지 중 적어도 1종을 사용하는 것이 바람직하다. 도막 중에 포함되는 폴리에스테르 수지와와의 상용성을 높이고, 밀착성을 높이는 의미에서는, 하지 처리층은 폴리에스테르 수지를 함유하는 것이 특히 바람직하다.
- [0102] 하지 처리층에서 사용하는 폴리페놀 화합물은 벤젠환에 결합한 페놀성 수산기를 2 이상 갖는 화합물, 또는 그 축합물을 가리킨다. 벤젠환에 결합한 페놀성 수산기를 2 이상 갖는 화합물로서는, 예를 들어 몰식자산, 피로갈롤, 카테콜 등을 들 수 있다. 벤젠환에 결합한 페놀성 수산기를 2 이상 갖는 화합물의 축합물로서는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 통상 「탄닌산」이라고 불리는 식물계에 넓게 분포되는 폴리페놀 화합물 등을 들 수 있다.
- [0103] 탄닌산은 넓게 식물계에 분포되는 다수의 페놀성 수산기를 갖는 복잡한 구조의 방향족 화합물 총칭이다. 탄닌산은 가수분해성 탄닌산이어도 되고, 축합형 탄닌산이어도 된다. 탄닌산으로서 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 하마멜리탄닌, 감잎탄닌, 티탄닌, 오배자탄닌, 몰식자탄닌, 가자탄닌, 디비디비탄닌, 알가로빌라탄닌, 바로니아탄닌, 카테킨탄닌 등을 들 수 있다. 탄닌산으로서, 시판의 것, 예를 들어 「탄닌산 엑기스 A」, 「B 탄닌산」, 「N 탄닌산」, 「공용 탄닌산」, 「정제 탄닌산」, 「Hi 탄닌산」, 「F 탄닌산」, 「국탄닌산」(모두 다이니폰세이아쿠가부시키가이샤제), 「탄닌산:AL」(후지카가쿠코교가부시키가이샤제) 등을 사용할 수도 있다.
- [0104] 폴리페놀 화합물은 1종으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0105] 하지 처리층에 포함되는 실란 커플링제, 유기 수지, 폴리페놀 화합물로부터 선택되는 적어도 1종의 함유량은 특별히 한정되지 않지만, 하지 처리층 100질량% 중에 10질량% 이상 함유하는 것이 바람직하다. 10질량% 미만의 경우, 함유량이 적어 밀착성이나 내식성의 향상 효과를 얻을 수 없는 경우가 있다.
- [0106] 또한, 하지 처리층은, 또한 인산 화합물, 플루오로 착화합물 및 바나듐(IV) 화합물로부터 선택되는 적어도 1종을 함유하는 것이, 내식성을 향상시키기 위해 바람직하다.
- [0107] 인산 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 인산, 인산의 암모늄염, 인산의 알칼리 금속염, 인산의 알칼리 토금속염 등을 들 수 있다. 플루오로 착화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 티탄불화수소산, 지르콘불화수소산이나, 그들의 암모늄염, 알칼리 금속염 등을 들 수 있다. 바나듐(IV) 화합물로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 오산화바나듐( $V_2O_5$ ), 메타바나딘산( $HVO_3$ ), 메타바나딘산암모늄( $NH_4VO_3$ ), 메타바나딘산나트륨( $NaVO_3$ ), 옥시3염화바나듐( $VOCl_3$ ) 등의 화합물의 바나듐(V)을, 알코올이나 유기산 등의 환원제를 사용하여 바나듐(IV)으로 환원한 것, 혹은 2산화바나듐( $VO_2$ ), 바나듐옥시아세틸아세토네이트( $[VO(C_5H_7O_2)_2]$ ), 옥시황산바나듐( $VOSO_4$ ) 등의 바나듐(IV) 함유 화합물, 바나듐아세틸아세토네이트( $[V(C_5H_7O_2)_3]$ ), 3산화바나듐( $V_2O_3$ ), 3염화바나듐( $VC l_3$ ) 등의 화합물의 바나듐(III)을 임의의 산화제에 의해 바나듐(IV)으로 산화한 것 등을 들 수 있다.
- [0108] 하지 처리층의 부착량은 특별히 한정되지 않지만, 10 내지 1000mg/m<sup>2</sup>의 범위에 있는 것이 바람직하다. 10mg/m<sup>2</sup> 미만에서는 충분한 하지 처리층의 효과를 얻을 수 없고, 1000mg/m<sup>2</sup>를 초과하면 하지 처리층이 응집 파괴되기 쉬워져 밀착성이 저하되는 경우가 있다. 안정된 효과와 경제성으로부터, 보다 바람직한 부착량 범위는 50 내지 700mg/m<sup>2</sup>이다.
- [0109] 본 발명에 있어서 적용 가능한 금속판으로서 특별히 한정되는 것은 아니고, 예를 들어 철판, 철기 합금판, 동

관, 동기 합금관 등을 들 수 있고, 임의의 금속관 상에 도금한 도금 금속관을 사용할 수도 있다. 본 발명은 알루미늄 안료와 접촉하는 이중 금속과의 이중 금속 접촉 부식의 방지에 관한 것으로, 이중 금속 접촉 부식은 원리적으로는 접촉한 2개의 금속 사이에 전위차가 존재하면 발생한다. 따라서, 하지 금속관 표면의 재료가 알루미늄이어도, 안료와 하지 금속관 표면의 알루미늄의 조직이나 표면 상태 등에 양자 사이에 전위차를 발생시키는 상이 있으면, 이중 금속 접촉 부식이 발생할 수 있다. 그로 인해, 본 발명에 있어서 적용 가능한 금속관에는 알루미늄관, 알루미늄기 합금관, 알루미늄계 도금 강관 등도 포함된다.

[0110] 본 발명의 적용에 있어서 가장 적합한 금속관은 아연계 도금 강관이다. 아연계 도금 강관으로서, 아연 도금 강관, 아연-니켈 도금 강관, 아연-철 도금 강관, 아연-크롬 도금 강관, 아연-알루미늄 도금 강관, 아연-티탄 도금 강관, 아연-마그네슘 도금 강관, 아연-망간 도금 강관, 아연-알루미늄-마그네슘 도금 강관, 아연-알루미늄-마그네슘-실리콘 도금 강관 등의 아연계 도금 강관, 또한 이들 도금층에 소량의 이중 금속 원소 또는 불순물로서 코발트, 몰리브덴, 텅스텐, 니켈, 티탄, 크롬, 알루미늄, 망간, 철, 마그네슘, 납, 비스무트, 안티몬, 주석, 구리, 카드뮴, 비소 등을 함유한 것, 실리카, 알루미늄, 티타니아 등의 무기물을 분산시킨 것이 포함된다.

[0111] 또한 이상의 도금과 다른 종류의 도금, 예를 들어 철 도금, 철-인 도금, 니켈 도금, 코발트 도금 등과 조합한 복층 도금에도 적용 가능하다. 도금 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 공지의 전기 도금법, 용융 도금법, 증착 도금법, 분산 도금법, 진공 도금법 등의 어떤 방법이어도 된다.

[0112] 본 발명의 메탈릭조 외관을 갖는 크로메이트 프리 코트 금속관은 하지 처리를 필요에 따라서 실시한 하지 금속관의 적어도 편면에, 도막을 형성하기 위한 도료를 도포하고, 베이킹 건조하여 도막을 형성함으로써 제조할 수 있다.

[0113] 도막을 형성하기 위한 도료, 즉 용매 중에 도막 형성 성분인 유기 수지와 표면 피복된 알루미늄 안료를 포함하여, 필요에 따라서 그 외의 성분을 포함하는 조성물의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 수계 용매 중에 도막 형성 성분을 첨가하여, 디스퍼로 교반하고, 용해 혹은 분산하는 방법을 들 수 있다. 성분의 용해성 혹은 분산성을 향상시키기 위해, 필요에 따라서, 공지의 친수성 용제 등을 첨가해도 된다. 여기서 말하는 「수계 용매」라 함은, 물이 용매의 주성분인 용매인 것을 의미한다. 용매 중에 차지하는 물의 양은 50질량% 이상인 것이 바람직하다. 물 이외의 용매는 유기 용매여도 되지만, 노동 안전 위생법의 유기 용제 중독 예방 규칙에서 정의되는 유기 용제 함유물(노동 안전 위생법 시행령의 별표 제6의 2에 기재된 유기 용제를 중량의 5%를 초과하여 함유하는 것)에는 해당하지 않는 것이 보다 바람직하다. 수계 용매를 사용함으로써, 유기 용제계 도료를 사용하기 위한 도장 전용 라인을 여유있게 통관할 필요가 없어지므로, 제조 비용을 대폭으로 삭감하는 것이 가능한데다가, 휘발성 유기 화합물(VOC)의 배출도 대폭으로 억제할 수 있는 등의 환경면에 있어서의 장점도 있다.

[0114] 도료의 하지 금속관으로의 도포 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 롤 코트, 커튼 플로우 코트, 에어 스프레이, 에어리스 스프레이, 침지, 바 코트, 브러시 도포 등으로 행할 수 있다.

[0115] 도료의 베이킹 건조 방법은 특별히 제한은 없고, 미리 금속관을 가열해 두거나, 도포 후에 금속관을 가열하거나, 혹은 이들을 조합하여 건조를 행해도 된다. 가열 방법에 특별히 제한은 없고, 열풍, 유도 가열, 근적외선, 직화 등을 단독 혹은 조합하여 사용할 수 있다. 베이킹 건조 온도에 대해서는, 도달 온도에서 150℃ 내지 250℃인 것이 바람직하다. 도달 온도가 150℃ 미만이면, 베이킹 경화가 불충분해, 내습성, 내식성, 내찰상성, 내약품성이 저하되는 경우가 있고, 250℃ 초과이면, 베이킹 경화가 과잉으로 되어, 내식성, 가공성이 저하되는 경우가 있다. 도달 온도는 160℃ 내지 230℃인 것이 더욱 바람직하고, 180℃ 내지 220℃인 것이 가장 바람직하다. 베이킹 건조 시간은 1 내지 60초인 것이 바람직하다. 1초 미만이면, 베이킹 경화가 불충분해, 내습성, 내식성, 내찰상성, 내약품성이 저하되는 경우가 있고, 60초 초과이면, 생산성이 저하되는 경우가 있다. 베이킹 건조 시간은 3 내지 20초인 것이 더욱 바람직하다.

[0116] 하지 처리층을 형성하는 경우, 그 형성 방법에 특별히 제한은 없지만, 하지 처리층을 형성하기 위한 코팅제를 금속관의 적어도 편면에 도포하여, 가열 건조함으로써 형성하는 방법을 들 수 있다. 상기 코팅제의 도포 방법에 특별히 제한은 없지만, 공지의 롤 코트, 스프레이 도포, 바 코트, 침지, 정전 도포 등을 적절히 사용할 수 있다. 베이킹 건조 방법에도 특별히 제한은 없고, 미리 금속관을 가열해 두거나, 도포 후에 금속관을 가열하거나, 혹은 이들을 조합하여 건조를 행해도 된다. 가열 방법에 특별히 제한은 없고, 열풍, 유도 가열, 근적외선, 직화 등을 단독 혹은 조합하여 사용할 수 있다. 베이킹 건조 온도에 대해서는, 도달 온도에서 60℃ 내지 150℃인 것이 바람직하다. 도달 온도가 60℃ 미만이면, 건조가 불충분해, 기재와의 밀착성이나 내식성이 저하되는 경우가 있고, 150℃ 초과이면, 기재와의 밀착성이 저하되는 경우가 있다. 도달 온도는 70℃ 내지 130℃인 것이

더욱 바람직하다.

[0117] 실시예

[0118] 이하, 본 발명의 실시예에 대해 설명한다. 단, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0119] (1) 금속판

[0120] 사용한 금속판의 종류를 표 1에 나타낸다. 도금을 실시한 금속판의 기재에는 판 두께 0.5mm의 연강판을 사용하였다. SUS판에 대해서는 페라이트계 스테인리스 강판(강 성분:C:0.008질량%, Si:0.07질량%, Mn:0.15질량%, P:0.011질량%, S:0.009질량%, Al:0.067질량%, Cr:17.3질량%, Mo:1.51질량%, N:0.0051질량%, Ti:0.22질량%, 잔량부 Fe 및 불가피적 불순물)을 사용하였다. 금속판은 표면을 알칼리 탈지 처리, 수세 건조하여 사용하였다.

표 1

No.	금속판(판 두께 0.5mm, 양면 도금)
M1	전기 아연 도금 강판(도금 부착량 20g/m <sup>2</sup> )
M2	용융 아연 도금 강판(도금 부착량 60g/m <sup>2</sup> )
M3	합금화 용융 아연 도금 강판(Fe:10%, 도금 부착량 45g/m <sup>2</sup> )
M4	전기 Zn-10% Ni 합금 도금 강판(도금 부착량 20g/m <sup>2</sup> )
M5	용융 Zn-11% Al-3% Mg-0.2% Si 도금 강판(도금 부착량 60g/m <sup>2</sup> )
M6	용융 Zn-55% Al-1.6% Si 도금 강판(도금 부착량 75g/m <sup>2</sup> )
M7	용융 Al-9% Si 도금 강판(도금 부착량 40g/m <sup>2</sup> )
M8	SUS판(페라이트계 스테인리스 강판)

[0121]

[0122] (2) 하지 처리층

[0123] 하지 처리층을 형성하기 위한 코팅제는 유기 수지(표 2), 실란 커플링제(표 3), 폴리페놀 화합물(표 4), 실리카 입자(표 5), 인산 화합물(표 6), 플루오로 착화합물(표 7), 바나듐(IV) 화합물(표 8)을, 표 9에 나타내는 배합량(고형분의 질량%)으로 배합하고, 도료용 분산기를 사용하여 교반함으로써 제조하였다. 계속해서, 상기 (1)에서 준비한 금속판의 표면에 상기 코팅제를 100mg/m<sup>2</sup>의 부착량이 되도록 물 코터로 도장하고, 도말판 온도 70℃의 조건으로 건조시킴으로써, 필요에 따라서 하지 처리층을 형성시켰다.

표 2

No.	유기 수지
a1	폴리에스테르 수지(도요보세키사제 바이로닐 MD-1200)
a2	에폭시 수지(아사히덴카코교사제 아테카레진 EM0436FS-12)
a3	페놀 수지(스미토모베이크라이트사제 PR-NPK-261)
a4	폴리우레탄 수지(다이이치코교제이아쿠사제 슈퍼플렉스 620)

[0124]

표 3

No.	실란 커플링제
b1	3-글리시독시프로필트리메톡시실란
b2	3-아미노프로필트리메톡시실란

[0125]

표 4

No.	폴리페놀 화합물
c1	탄닌산(후지카가쿠코교사제 탄닌산 AL)

[0126]

표 5

No.	실리카 입자
d1	폴로이달 실리카(닛산카가쿠코교사제 스노우텍스N, 입자 직경 15nm)
d2	폴로이달 실리카(닛산카가쿠코교사제 스노우텍스C, 입자 직경 15nm)

표 6

No.	인산 화합물
e1	인산
e2	중인산마그네슘

표 7

No.	플루오로 착화합물
f1	불화티탄산
f2	불화지르콘산

표 8

No.	바나듐(IV) 화합물
g1	옥시황산바나듐
g2	바나듐옥시아세틸아세토네이트

표 9

No.	하지 처리층 ( $\beta$ )									
	유기 수지		실란 커플링제		기타 성분					
	종류	양(%)	종류	양(%)	종류	양(%)	종류	양(%)	종류	양(%)
$\beta$ 1	a1	60	b1	40						
$\beta$ 2	a2	60	b1	40						
$\beta$ 3	a3	60	b1	40						
$\beta$ 4	a4	60	b1	40						
$\beta$ 5	a1	50	b1	30	c1	20				
$\beta$ 6	a1	40	b1	20	c1	20	d1	20		
$\beta$ 7	a1	40	b1	20	c1	20	d2	20		
$\beta$ 8	a1	38	b1	20	c1	20	d2	20	e1	2
$\beta$ 9	a4	60	b1+b2	20+20						
$\beta$ 10	a4	56	b1+b2	17+17	e1	10				
$\beta$ 11	a4	56	b1+b2	17+17	e2	10				
$\beta$ 12	a4	53	b1+b2	16+16	e1	10	f1	5		
$\beta$ 13	a2	53	b1+b2	16+16	e1	10	f2	5		
$\beta$ 14	a3	53	b1+b2	16+16	e1	10	f2	5		
$\beta$ 15	a4	53	b1+b2	16+16	e1	10	f2	5		
$\beta$ 16	a4	52	b1+b2	15+15	e1	10	f2	5	g1	3
$\beta$ 17	a4	52	b1+b2	15+15	e1	10	f2	5	g2	3

### (3) 도막층

도막을 형성하기 위한 도료 조성물은 유기 수지 A[하기 (3-1)에 기재된 유기 수지 제조예 1 내지 3 및 표 10], 경화제 B(표 11), 알루미늄 안료 C[하기 (3-2)에 기재된 알루미늄 안료 제조예 1 내지 13 및 표 12], 실리카 입자 D(표 13), 폴리올레핀 수지 입자 E(표 14)를, 표 15에 나타내는 배합량(고형분 질량%)으로 배합하고, 도료용 분산기를 사용하여 교반함으로써 제조하였다. 상기 (2)에서 형성한 하지 처리층[하지 처리층이 없는 경우에는 상기 (1)에서 준비한 금속판]의 상층에, 상기 도료 조성물을 소정의 막 두께가 되도록 롤 코터로 도장하고,

소정의 도달판 베이킹 온도에서 가열 건조하여, 도막을 형성시켰다.

[0134] (3-1) 유기 수지 A의 제조예

[0135] <유기 수지 제조예 1>

[0136] 교반기, 콘덴서, 온도계를 구비한 반응 용기에 테레프탈산 199부, 이소프탈산 232부, 아디핀산 199부, 5-나트륨 술포이소프탈산 33부, 에틸렌글리콜 312부, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 125부, 1,5-펜탄디올 187부, 테트라부틸 티타네이트 0.41부를 투입하여, 160℃로부터 230℃까지 4시간에 걸쳐서 에스테르화 반응을 행하였다. 계속해서 시스템 내를 서서히 감압해 가고, 20분에 걸쳐서 5mmHg까지 감압하고, 또한 0.3mmHg 이하의 진공 하에서, 260℃에서 40분간 중축합 반응을 행하였다. 얻어진 공중합 폴리에스테르 수지 100부에, 부틸셀로솔브 20부, 메틸에틸케톤 42부를 투입한 후, 80℃에서 2시간 교반 용해를 행하고, 또한 213g의 이온 교환수를 투입하여, 수분산을 행하였다. 그 후, 가열하면서 용제를 증류 제거하고, 200 메쉬의 나일론 메쉬로 여과하여, 고형분 농도 30%의 폴리에스테르 수지 수분산체 A1을 얻었다.

[0137] <유기 수지 제조예 2>

[0138] 교반기, 콘덴서, 온도계를 구비한 반응 용기에 테레프탈산 199부, 이소프탈산 266부, 아디핀산 199부, 에틸렌글리콜 312부, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 125부, 1,5-펜탄디올 187부, 테트라부틸티타네이트 0.41부를 투입하여, 160℃로부터 230℃까지 4시간에 걸쳐서 에스테르화 반응을 행하였다. 계속해서 시스템 내를 서서히 감압해 가고, 20분에 걸쳐서 5mmHg까지 감압하고, 또한 0.3mmHg 이하의 진공 하에서, 260℃에서 40분간 중축합 반응을 행하였다. 질소 기류 하에서, 220℃까지 냉각하고, 무수트리멜리트산을 23부, 에틸렌글리콜비스안히드로트리멜리트레이트 16부를 투입하여, 30분간 반응을 행하였다. 얻어진 공중합 폴리에스테르 수지 100부, 부틸셀로솔브 20부, 메틸에틸케톤 42부를 투입한 후, 80℃에서 2시간 교반 용해를 행하여, 이소프로필알코올 23부, 트리에틸아민 3.5부를 투입하고, 213부의 이온 교환수로 수분산을 행하였다. 그 후, 가열하면서 용제를 증류 제거, 200 메쉬의 나일론 메쉬로 여과하여, 고형분 농도 30%의 폴리에스테르 수지 수분산체 A2를 얻었다.

[0139] <유기 수지 제조예 3>

[0140] 말단에 히드록실기를 갖는 아디핀산과 1,4-부틸렌글리콜로부터 합성된 평균 분자량 900의 폴리에스테르폴리올 230부, 2,2-비스(히드록시메틸)프로피온산 15부를 N-메틸-2-피롤리돈 100부에 첨가하고, 80℃로 가온하여 용해시켰다. 그 후, 핵사메틸렌다이소시아네이트 100부를 첨가하고, 110℃에서 가온하여 2시간 반응시키고, 트리에틸아민을 11부 첨가하여 중화하였다. 이 용액을 에틸렌디아민 5부와 이온 교환수 570부를 혼합한 수용액에 강교반 하에 있어서 적하하여, 고형분 농도 30%의 폴리우레탄 수지 수분산체 A3을 얻었다.

[0141] (3-2) 알루미늄 안료 C의 제조예

[0142] <알루미늄 안료 제조예 1>

[0143] 알루미늄 페이스트[쇼와알루미늄과우더사제, Sap FM4010(알루미늄분 67질량%,  $D_{50}=11\mu m$ , 두께  $0.2\mu m$ )]를 알루미늄분이 300g이 되도록 칭량하고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 4300g, 이온 교환수 1000g, 25질량% 암모니아수 188g을 첨가하고, 이 혼합물을 교반 블레이드, 냉각관 및 적하 깔때기를 구비한 10리터 반응 용기 중에서 교반 혼합시켰다. 다음에, 소정량의 테트라에톡시실란을 프로필렌글리콜모노메틸에테르로 희석한 혼합물을 적하 깔때기로부터 서서히 적하하였다. 반응 종료 후, 여과하고, 여과 케이크를 프로필렌글리콜모노메틸에테르로 세정 후, 여과물에 프로필렌글리콜모노메틸에테르를 첨가하여, 고형분 농도 50질량%의 실리카 피막 피복 알루미늄 안료의 페이스트 C1을 얻었다. 여기서, C1의 실리카 피막 피복량은 알루미늄 100질량%에 대해, Si 환산으로 1질량%이고, 실리카 피막 피복 두께는 5nm였다.

[0144] <알루미늄 안료 제조예 2>

[0145] 상기 알루미늄 안료 제조예 1과 동일한 방법으로, 테트라에톡시실란을 프로필렌글리콜모노메틸에테르로 희석한 혼합물의 적하량을 조정함으로써, 고형분 농도 50질량%의 제조예 1과는 실리카 피막 피복량 및 실리카 피복 두께가 다른 실리카 피막 피복 알루미늄 안료의 페이스트 C2 내지 C5를 얻었다. 여기서, 각각의 실리카 피막 피복량은 알루미늄 100질량%에 대해, Si 환산으로 C2가 3.5질량%, C3이 7질량%, C4가 10질량%, C5가 20질량%이고, 각각의 실리카 피막 피복 두께는 C2가 18nm, C3이 35nm, C4가 50nm, C5가 100nm였다.

[0146] <알루미늄 안료 제조예 3>



- [0147] 알루미늄 페이스트[쇼와알루미늄파우더사제, Sap 616FP(알루미늄분 70질량%,  $D_{50}=18\mu\text{m}$ , 두께  $0.3\mu\text{m}$ )]를 알루미늄분이 300g이 되도록 칭량하고, 미네랄 스피릿 2000g을 첨가하고, 이 혼합물을 교반 블레이드, 냉각관 및 적하 깔때기를 구비한 5리터 반응 용기 중에서 교반 혼합시켰다. 다음에, 트리메틸올프로판아크릴레이트(TMP) 36.9g, 아크릴산(AA) 0.34g, 아조비스이소부티로니트릴 1.34g을 혼합하고, 그 혼합액을, 가열 하에서, 적하 깔때기로부터 적하하였다. 그 후,  $90^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 교반을 계속하여, 반응을 종료시켰다. 그 후, 여과하여, 여과 케이크를 미네랄 스피릿, 계속해서 프로필렌글리콜로 세정 후, 여과물에 프로필렌글리콜을 첨가하여, 고형분 농도 50질량%의 아크릴 수지 피막 피복 알루미늄 C6을 얻었다. 여기서, C6의 아크릴 수지 피막 피복량은 알루미늄 100질량%에 대해, 12질량%였다.
- [0148] <알루미늄 안료 제조예 4>
- [0149] 알루미늄 페이스트[쇼와알루미늄파우더사제, Sap 561PS(알루미늄분 67질량%,  $D_{50}=16\mu\text{m}$ , 두께  $0.2\mu\text{m}$ )]를 알루미늄분이 300g이 되도록 칭량하고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 1500g을 첨가하고, 이 혼합물을 교반 블레이드, 냉각관 및 적하 깔때기를 구비한 5리터 반응 용기 중에서 교반 혼합시켰다. 다음에, 소정량의 파라몰리브덴산 암모늄을 이온 교환수 300g에 용해시킨 수용액을, 적하 깔때기로부터, 서서히 적하시켜 pH8 내지 9의 조건으로, 실온 하에서, 1시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 여과하여, 여과 케이크를 이온 교환수, 계속해서 프로필렌글리콜모노메틸에테르로 세정 후, 여과물에 프로필렌글리콜모노메틸에테르를 첨가하여, 고형분 농도 50질량%의 몰리브덴산 피막 피복 알루미늄 안료의 페이스트 C7을 얻었다. 여기서, C7의 몰리브덴산 피막의 피복량은 알루미늄 100질량%에 대해, Mo 환산으로 2.5질량%였다.
- [0150] <알루미늄 안료 제조예 5>
- [0151] 알루미늄 페이스트[쇼와알루미늄파우더사제, Sap 561PS(알루미늄분 67질량%,  $D_{50}=16\mu\text{m}$ , 두께  $0.2\mu\text{m}$ )]를 알루미늄분이 300g이 되도록 칭량하고, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 1200g을 첨가하고, 이 혼합물을 교반 블레이드, 냉각관 및 적하 깔때기를 구비한 5리터 반응 용기 중에서 교반 혼합시켰다. 다음에, 소정량의 인산 수소 2암모늄을 이온 교환수 300g에 용해시킨 수용액을, 적하 깔때기로부터, 서서히 적하시켜,  $70^{\circ}\text{C}$  가온 하에서, 5시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 여과하여, 여과 케이크를 이온 교환수, 계속해서 프로필렌글리콜모노메틸에테르로 세정 후, 여과물에 프로필렌글리콜모노메틸에테르를 첨가하여, 고형분 농도 50질량%의 인산 피막 피복 알루미늄 안료의 페이스트 C8을 얻었다. 여기서, C8의 인산 피막의 피복량은 알루미늄 100질량%에 대해, P 환산으로 1.0질량%였다.
- [0152] <알루미늄 안료 제조예 6>
- [0153] 알루미늄 페이스트[쇼와알루미늄파우더사제, Sap FM4010ER(알루미늄분 40질량%, 아크릴 수지 피막 피복, 아크릴 수지 피막 피복량은 알루미늄 100질량%에 대해 9질량%,  $D_{50}=11\mu\text{m}$ , 두께  $0.2\mu\text{m}$ )]를 알루미늄분이 300g이 되도록 칭량하고, 거기에 포함되는 미네랄 스피릿을 프로필렌글리콜로 용제 치환하여, 교반 블레이드, 냉각관 및 적하 깔때기를 구비한 5리터 반응 용기 중에서 교반시켰다. 다음에, 소정량의 인산수소2암모늄을 이온 교환수 300g에 용해시킨 수용액을, 적하 깔때기로부터, 서서히 적하시켜,  $70^{\circ}\text{C}$  가온 하에서, 5시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 여과하여, 여과 케이크를 이온 교환수, 계속해서 프로필렌글리콜모노메틸에테르로 세정 후, 여과물에 프로필렌글리콜모노메틸에테르를 첨가하여, 고형분 농도 50질량%의 아크릴 수지 피막 상에 인산 피막을 피복시킨 알루미늄 안료의 페이스트 C9를 얻었다. 여기서, C9의 인산 피막의 피복량은 알루미늄 100질량%에 대해, P 환산으로 1.0질량%였다.
- [0154] <알루미늄 안료 제조예 7>
- [0155] 알루미늄 페이스트[쇼와알루미늄파우더사제, Sap 2173SW(알루미늄분 69질량%,  $D_{50}=6\mu\text{m}$ , 두께  $0.1\mu\text{m}$ )]를 사용하여, 상기 알루미늄 안료 제조예 1과 동일한 방법으로, 테트라에톡시실란을 프로필렌글리콜모노메틸에테르로 희석한 혼합물의 적하량을 조정함으로써, 고형분 농도 50질량%의 실리카 피막 피복 알루미늄 안료의 페이스트 C10을 얻었다. 여기서, C10의 실리카 피막 피복량은 알루미늄 100질량%에 대해, Si 환산으로 7질량%이고, 실리카 피막 피복 두께는 35nm였다.
- [0156] <알루미늄 안료 제조예 8>
- [0157] 알루미늄 페이스트[쇼와알루미늄파우더사제, Sap CS430(알루미늄분 70질량%,  $D_{50}=9\mu\text{m}$ , 두께  $0.3\mu\text{m}$ )]를 사용하여, 상기 알루미늄 안료 제조예 1과 동일한 방법으로, 테트라에톡시실란을 프로필렌글리콜모노메틸에테르로 희

석한 혼합물의 적하량을 조정함으로써, 고형분 농도 50질량%의 실리카 피막 피복 알루미늄 안료의 페이스트 C11을 얻었다. 여기서, C11의 실리카 피막 피복량은 알루미늄 100질량%에 대해, Si 환산으로 7질량%이고, 실리카 피막 피복 두께는 35nm였다.

[0158] <알루미늄 안료 제조예 9>

[0159] 알루미늄 페이스트[쇼와알루미늄파우더사제, Sap 561PS(알루미늄분 67질량%,  $D_{50}=16\mu\text{m}$ , 두께  $0.2\mu\text{m}$ )]를 사용하여, 상기 알루미늄 안료 제조예 1과 동일한 방법으로, 테트라에톡시실란을 프로필렌글리콜모노메틸에테르로 희석한 혼합물의 적하량을 조정함으로써, 고형분 농도 50질량%의 실리카 피막 피복 알루미늄 안료의 페이스트 C12를 얻었다. 여기서, C12의 실리카 피막 피복량은 알루미늄 100질량%에 대해, Si 환산으로 3.5질량%이고, 실리카 피막 피복 두께는 18nm였다.

[0160] <알루미늄 안료 제조예 10>

[0161] 알루미늄 페이스트[쇼와알루미늄파우더사제, Sap 576PS(알루미늄분 75질량%,  $D_{50}=20\mu\text{m}$ , 두께  $0.4\mu\text{m}$ )]를 사용하여, 상기 알루미늄 안료 제조예 1과 동일한 방법으로, 테트라에톡시실란을 프로필렌글리콜모노메틸에테르로 희석한 혼합물의 적하량을 조정함으로써, 고형분 농도 50질량%의 실리카 피막 피복 알루미늄 안료의 페이스트 C13을 얻었다. 여기서, C13의 실리카 피막 피복량은 알루미늄 100질량%에 대해, Si 환산으로 3.5질량%이고, 실리카 피막 피복 두께는 18nm였다.

[0162] <알루미늄 안료 제조예 11>

[0163] 알루미늄 페이스트[쇼와알루미늄파우더사제, Sap LB584(알루미늄분 76질량%,  $D_{50}=25\mu\text{m}$ , 두께  $0.4\mu\text{m}$ )]를 사용하여, 상기 알루미늄 안료 제조예 1과 동일한 방법으로, 테트라에톡시실란을 프로필렌글리콜모노메틸에테르로 희석한 혼합물의 적하량을 조정함으로써, 고형분 농도 50질량%의 실리카 피막 피복 알루미늄 안료의 페이스트 C14를 얻었다. 여기서, C14의 실리카 피막 피복량은 알루미늄 100질량%에 대해, Si 환산으로 3.5질량%이고, 실리카 피막 피복 두께는 18nm였다.

[0164] <알루미늄 안료 제조예 12>

[0165] 알루미늄 페이스트[쇼와알루미늄파우더사제, Sap 720N(알루미늄분 78질량%,  $D_{50}=30\mu\text{m}$ , 두께  $0.6\mu\text{m}$ )]를 사용하여, 상기 알루미늄 안료 제조예 1과 동일한 방법으로, 테트라에톡시실란을 프로필렌글리콜모노메틸에테르로 희석한 혼합물의 적하량을 조정함으로써, 고형분 농도 50질량%의 실리카 피막 피복 알루미늄 안료의 페이스트 C15를 얻었다. 여기서, C15의 실리카 피막 피복량은 알루미늄 100질량%에 대해, Si 환산으로 3.5질량%이고, 실리카 피막 피복 두께는 18nm였다.

[0166] <알루미늄 안료 제조예 13>

[0167] 알루미늄 페이스트[쇼와알루미늄파우더사제, Sap LB588(알루미늄분 77질량%,  $D_{50}=36\mu\text{m}$ , 두께  $0.6\mu\text{m}$ )]를 사용하여, 상기 알루미늄 안료 제조예 1과 동일한 방법으로, 테트라에톡시실란을 프로필렌글리콜모노메틸에테르로 희석한 혼합물의 적하량을 조정함으로써, 고형분 농도 50질량%의 실리카 피막 피복 알루미늄 안료의 페이스트 C16을 얻었다. 여기서, C16의 실리카 피막 피복량은 알루미늄 100질량%에 대해, Si 환산으로 3.5질량%이고, 실리카 피막 피복 두께는 18nm였다.

## 표 10

No.	유기 수지(A)
A1	폴리에스테르 수지(제조예 1, 술폰산Na기 함유)
A2	폴리에스테르 수지(제조예 2, 카르복실기 함유)
A3	폴리우레탄 수지(제조예 3, 우레아기, 카르복실기 함유)
A4	폴리우레탄 수지(다이이치코교세이아쿠사제 슈퍼플렉스 620, 양이온성 관능기 함유)
A5	아크릴 수지(닛폰엔에스씨사제 카네비놀 AD121)
A6	폴리올레핀 수지(도호카가쿠교사제 HYTEC S-3121)

[0168]



표 11

No.	경화제(B)
B1	멜라민 수지(닛폰사이테크인더스트리즈사제 사이멜303)
B2	멜라민 수지(닛폰사이테크인더스트리즈사제 사이멜325)
B3	이소시아네이트 화합물(미즈이카가쿠사제 타케네이트 WD-725)

[0169]

표 12

No.	알루미늄 안료(C)
C1	실리카 피막 피복 알루미늄 안료 [제조예 1, 입자 직경:11 $\mu$ m, 실리카 피막 피복량:1질량%(Si 환산), 실리카 피막 피복 두께:5nm]
C2	실리카 피막 피복 알루미늄 안료 [제조예 2, 입자 직경:11 $\mu$ m, 실리카 피막 피복량:3.5질량%(Si 환산), 실리카 피막 피복 두께:18nm]
C3	실리카 피막 피복 알루미늄 안료 [제조예 2, 입자 직경:11 $\mu$ m, 실리카 피막 피복량:7질량%(Si 환산), 실리카 피막 피복 두께:35nm]
C4	실리카 피막 피복 알루미늄 안료 [제조예 2, 입자 직경:11 $\mu$ m, 실리카 피막 피복량:10질량%(Si 환산), 실리카 피막 피복 두께:50nm]
C5	실리카 피막 피복 알루미늄 안료 [제조예 2, 입자 직경:11 $\mu$ m, 실리카 피막 피복량:20질량%(Si 환산), 실리카 피막 피복 두께:100nm]
C6	아크릴 수지 피막 피복 알루미늄 안료 [제조예 3, 입자 직경:18 $\mu$ m, 아크릴 수지 피막 피복량:12질량%]
C7	폴리브렌산 피막 피복 알루미늄 안료 [제조예 4, 입자 직경:16 $\mu$ m, 폴리브렌산 피막 피복량:2.5질량%(Mo 환산)]
C8	인산 피막 피복 알루미늄 안료 [제조예 5, 입자 직경:16 $\mu$ m, 인산 피막 피복량:1.0질량%(P 환산)]
C9	인산 피막+아크릴 수지 피막 피복 알루미늄 안료 [제조예 6, 입자 직경:11 $\mu$ m, 인산 피막 피복량:1.0질량%(P 환산)+아크릴 수지 피막 피복량:9질량%]
C10	실리카 피막 피복 알루미늄 안료 [제조예 7, 입자 직경:6 $\mu$ m, 실리카 피막 피복량:7질량%(Si 환산), 실리카 피막 피복 두께:35nm]
C11	실리카 피막 피복 알루미늄 안료 [제조예 8, 입자 직경:9 $\mu$ m, 실리카 피막 피복량:7질량%(Si 환산), 실리카 피막 피복 두께:35nm]
C12	실리카 피막 피복 알루미늄 안료 [제조예 9, 입자 직경:16 $\mu$ m, 실리카 피막 피복량:3.5질량%(Si 환산), 실리카 피막 피복 두께:18nm]
C13	실리카 피막 피복 알루미늄 안료 [제조예 10, 입자 직경:20 $\mu$ m, 실리카 피막 피복량:3.5질량%(Si 환산), 실리카 피막 피복 두께:18nm]
C14	실리카 피막 피복 알루미늄 안료 [제조예 11, 입자 직경:25 $\mu$ m, 실리카 피막 피복량:3.5질량%(Si 환산), 실리카 피막 피복 두께:18nm]
C15	실리카 피막 피복 알루미늄 안료 [제조예 12, 입자 직경:30 $\mu$ m, 실리카 피막 피복량:3.5질량%(Si 환산), 실리카 피막 피복 두께:18nm]
C16	실리카 피막 피복 알루미늄 안료 [제조예 13, 입자 직경:36 $\mu$ m, 실리카 피막 피복량:3.5질량%(Si 환산), 실리카 피막 피복 두께:18nm]
C17	알루미늄 안료(쇼와알루미늄파우더사제 Sap FM4010)
C18	알루미늄 안료(쇼와알루미늄파우더사제 Sap 616FP)
C19	알루미늄 안료(쇼와알루미늄파우더사제 Sap 561PS)

[0170]

표 13

No.	실리카 입자(D)
D1	콜로이달 실리카(닛산카가쿠코교사제 스노우텍스NXS, 입자 직경 5nm)
D2	콜로이달 실리카(닛산카가쿠코교사제 스노우텍스N, 입자 직경 15nm)
D3	콜로이달 실리카(닛산카가쿠코교사제 스노우텍스XL, 입자 직경 50nm)
D4	콜로이달 실리카(닛산카가쿠코교사제 스노우텍스YL, 입자 직경 65nm)
D5	콜로이달 실리카(닛산카가쿠코교사제 MP-1040, 입자 직경 100nm)
D6	콜로이달 실리카(닛산카가쿠코교사제 MP-2040, 입자 직경 200nm)

[0171]

표 14

No.	플러에틸렌 수지 입자(E)
E1	플러에틸렌(미즈이카가쿠사제 케미필WFF3001, 입자 직경 0.15 $\mu$ m)
E2	플러에틸렌(미즈이카가쿠사제 케미필W950, 입자 직경 0.6 $\mu$ m)
E3	플러에틸렌(미즈이카가쿠사제 케미필WF640, 입자 직경 1.0 $\mu$ m)
E4	플러에틸렌(미즈이카가쿠사제 케미필W500, 입자 직경 2.5 $\mu$ m)
E5	플러에틸렌(미즈이카가쿠사제 케미필W400, 입자 직경 4.0 $\mu$ m)
E6	플러프로필렌(미즈이카가쿠사제 케미필WP100, 입자 직경 1.0 $\mu$ m)

[0172]

[0173]

(4) 도장 금속판

[0174]

상기 (3)에서 설명한 바와 같이 도막  $\alpha$ 를 형성한 도장 금속판의 도막 구성 및 도막의 막 두께, 도달판 베이킹

온도를 표 15에 나타낸다.

표 15

No	금속판 재질종	허지 치배율 [%]	유기 수지 (A)				경화제 (B)		발열발생량 (C)		실리카 입자 (D)		충진물재질 수지 입자(E)		막 두께 [μm]	도판판 온도 [℃]
			종류	입자 크기		종류	입자 크기	종류	입자 크기	종류	입자 크기					
				μm	μm							μm	μm	μm		
실리카1	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20						5	200
실리카2	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20						5	200
실리카3	MI	B8	A1	70	A3	30		C2	20	D2	10				5	200
실리카4	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카5	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카6	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카7	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카8	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카9	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카10	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카11	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카12	MI	B8	A1	100			B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카13	MI	B8	A3	100			B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카14	MI	B8	A4	100			B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카15	MI	B8	A5	100			B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카16	MI	B8	A5	100			B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카17	MI	B8	A1	50	A3	50	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카18	MI	B8	A1	90	A3	10	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카19	MI	B8	A1	70	A3	30	B2	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카20	MI	B8	A1	70	A3	30	B3	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카21	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카22	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카23	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카24	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카25	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카26	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카27	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카28	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카29	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카30	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카31	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카32	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카33	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카34	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카35	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카36	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카37	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카38	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카39	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200
실리카40	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	C2	20	D2	10			3	5	200

유기 수지 중에 포함되는 카탈리스트용 촉매물: 42 유기 수지 고형분 100중량부에 대하여 카탈리스트용 촉매물 0.5도 이하(중성 조건에서 카탈리스트용 촉매물)

\*1 유기 수지 중에 포함되는 비할(교합온: 열안정), 2 유기 수지 교합온 100℃이하에 대한 비할(교합온: 열안정), 3 도막(중재 포함되는 비할(교합온: 열안정))

표 16

No	등록번호	위치 지대번호	유기 수지 (A)				경계제 (B)		도랑 (C)			실터기 입자 (D)		관리용제인 수지 입자 (E)		박 두께 (㎜)	도판판 온도 (℃)
			종류	양 (㎖)	종류	양 (㎖)	양2 (㎖)	양3 (㎖)	양4 (㎖)	양5 (㎖)	양6 (㎖)	양7 (㎖)	양8 (㎖)				
실터기41	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	40	D2	10	E3	3	3	5	200
실터기42	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C9	7	D2	10	E3	3	3	5	200
실터기43	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C9	10	D2	10	E3	3	3	5	200
실터기44	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C5	15	D2	10	E3	3	3	5	200
실터기45	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C3	25	D2	10	E3	3	3	5	200
실터기46	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C3	30	D2	10	E3	3	3	5	200
실터기47	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C3	35	D2	10	E3	3	3	5	200
실터기48	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C3	40	D2	10	E3	3	3	5	200
실터기49	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	40	D2	10	E3	3	3	5	200
실터기50	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E3	3	3	5	200
실터기51	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E3	3	3	5	200
실터기52	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E3	3	3	5	200
실터기53	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E3	3	3	5	200
실터기54	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E3	3	3	5	200
실터기55	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E3	3	3	5	200
실터기56	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E3	3	3	5	200
실터기57	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	25	E3	3	3	5	200
실터기58	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E1	62	3	3	200
실터기59	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E2	3	3	5	200
실터기60	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E4	3	3	5	200
실터기61	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E5	3	3	5	200
실터기62	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E6	3	3	5	200
실터기63	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E3	02	3	5	200
실터기64	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E3	02	3	5	200
실터기65	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E3	02	3	5	200
실터기66	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E3	7	3	5	200
실터기67	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E3	7	3	5	200
실터기68	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E3	3	3	5	200
실터기69	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E3	3	3	5	200
실터기70	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E3	3	3	7	200
실터기71	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E3	3	3	7	200
실터기72	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E3	3	3	7	200
실터기73	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E3	3	3	5	200
실터기74	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E3	3	3	5	200
실터기75	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E3	3	3	5	200
실터기76	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E3	3	3	5	200
실터기77	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E3	3	3	5	200
실터기78	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E3	3	3	5	200
실터기79	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E3	3	3	5	200
실터기80	MI	B8	A1	70	A3	30	B1	70	C2	20	D2	10	E3	3	3	5	200

유기 수지(A)에 포함되는 미량(20ppm 이하) 성분은 제외함. \*2. 유기 수지 조성량 100%에 해당한 미량(20ppm 이하) 성분은 제외함. \*3. 도판기 유출에 포함되는 미량(20ppm 이하) 성분은 제외함.

\*1 유기 수지 중에 포함되는 비록(도판판 열합합), \*2 유기 수지 고형분 100% 열합합에 대한 비록(도판판 열합합), \*3 도랑(도판판 열합합)에 대한 비록(도판판 열합합)

⚡ 17

[illegible]

[0177]

[0178]

[0179]

[0180]

[0181]

[0182]

[0183]

[0184]

[0185]

[0186]

[0187]

[0188]

- [0189] 5:백청, 흑변의 발생 없음.
- [0190] 4:백청, 흑변의 발생 면적이 1% 미만.
- [0191] 3:백청, 흑변의 발생 면적이 1% 이상, 2.5% 미만.
- [0192] 2:백청, 흑변의 발생 면적이 2.5% 이상, 5% 미만.
- [0193] 1:백청, 흑변의 발생 면적이 5% 이상.
- [0194] [도막 밀착성(가공 밀착성)]
- [0195] 시험판에 180° 절곡 가공을 실시한 후, 절곡 가공부 외측의 테이프 박리 시험(테이프 박리 방법은 JIS K 5600-5-6에 준거)을 실시하였다. 테이프 박리부의 외관을 하기의 평가 기준으로 평가하였다. 또한, 절곡 가공은 20℃ 분위기 중에서, 0.5mm의 스페이서를 사이에 두고 실시하였다(일반적으로 1T 굽힘이라고 불림).
- [0196] 5:도막에 박리는 인정되지 않는다.
- [0197] 4:극히 일부의 도막에 박리가 인정된다(돋보기로 관찰하여 무엇인지 알 수 있을 정도).
- [0198] 3:일부의 도막에 박리가 인정된다(돋보기로 관찰하여 알 수 있을 정도).
- [0199] 2:부분적인 도막에 박리가 인정된다(육안으로 용이하게 알 수 있을 정도).
- [0200] 1:대부분의 도막에 박리가 인정된다(육안으로 용이하게 알 수 있을 정도).
- [0201] [도막 밀착성(내수밀착성)]
- [0202] 시험판을 비등수 중에 30분간 침지하고, 취출하여 24시간, 실온 하에서 방치한 후, 1mm 간격의 격자형 컷트 흡집을 100개 넣고, 그 부분의 테이프 박리 시험을 실시하였다. 격자형을 넣는 방법, 테이프 박리의 방법에 대해서는, JIS-K 5400.8.2 및 JIS-K 5400.8.5에 기재된 방법에 준하여 실시하고, 하기의 평가 기준으로 평가하였다.
- [0203] 5:박리 개수 0
- [0204] 4:박리 개수 2 이하
- [0205] 3:박리 개수 5 이하
- [0206] 2:박리 개수 10 이하
- [0207] 1:박리 개수 11 이상
- [0208] (내약품성)
- [0209] 시험판을 러빙 테스트에 설치 후, 에탄올을 함침시킨 탈지면을 49.03kPa(0.5kgf/cm<sup>2</sup>)의 하중으로 10 왕복 마찰한 후의 피막 상태를 하기의 평가 기준으로 평가하였다.
- [0210] 5:마찰면에 완전히 자국이 생기지 않는다.
- [0211] 4:마찰면에 극히 약간의 자국이 생긴다(응시하여 마찰 자국을 판별할 수 있는 레벨).
- [0212] 3:마찰면에 약간 자국이 생긴다(응시하면 용이하게 마찰 자국을 판별할 수 있는 레벨).
- [0213] 2:마찰면에 명확한 자국이 생긴다(육안으로 순시에 마찰 자국을 판별할 수 있는 레벨).
- [0214] 1:마찰면에서 도막이 용해하고, 하지가 노출된다.
- [0215] (내찰상성)
- [0216] 시험판에 45°의 각도에서 연필심으로 5회 선을 긋고, 2회 이상 흡집이 들어가지 않는 연필 경도로 평가하였다. 연필은 미즈비시엔피츠사제의 유니 연필을 사용하여, 20℃, 4.903N(500gf)의 하중 조건으로 시험하고, 하기의 평가 기준으로 평가하였다. 그 밖의 시험 조건은 JIS K 5600-5-4에 준거하였다.
- [0217] 5:연필 경도가 3H 이상
- [0218] 4:연필 경도가 2H
- [0219] 3:연필 경도가 H

[0220]

2:연필 정도가 F

[0221]

1:연필 정도가 HB 이하

표 18

No.	의장성	내식성	도막 밀착성		내약품성	내칼상성
			가공 밀착성	내수 밀착성		
실시예 1	5	3	5	4	3	3
실시예 2	5	3	5	5	5	3
실시예 3	5	4	5	4	3	3
실시예 4	5	3	5	4	3	3
실시예 5	5	5	5	5	5	4
실시예 6	5	3	5	5	5	4
실시예 7	5	4	5	4	3	4
실시예 8	5	5	5	5	5	5
실시예 9	5	4	5	4	5	5
실시예 10	5	3	5	3	3	4
실시예 11	5	4	5	4	4	5
실시예 12	5	5	4	5	3	5
실시예 13	4	3	4	4	3	4
실시예 14	5	3	3	4	3	5
실시예 15	5	4	3	3	5	4
실시예 16	5	5	5	5	4	5
실시예 17	5	4	5	5	5	5
실시예 18	5	5	5	5	5	5
실시예 19	5	4	5	5	4	4
실시예 20	5	3	5	5	5	5
실시예 21	5	5	5	5	5	5
실시예 22	5	5	5	5	5	5
실시예 23	3	5	5	5	5	5
실시예 24	4	4	5	5	5	5
실시예 25	5	3	5	5	5	5
실시예 26	5	3	5	5	5	5
실시예 27	5	5	5	5	5	5
실시예 28	4	5	5	5	5	5
실시예 29	5	5	5	5	5	5
실시예 30	5	5	5	5	5	5
실시예 31	5	5	5	5	5	5
실시예 32	5	5	5	5	5	5
실시예 33	4	5	5	5	5	5
실시예 34	4	4	5	5	5	5
실시예 35	3	5	5	5	5	5
실시예 36	4	5	5	5	5	5
실시예 37	5	5	5	5	5	5
실시예 38	5	5	5	5	5	5
실시예 39	5	5	5	5	5	5
실시예 40	5	4	5	4	5	5

[0222]

표 19

No.	의장성	내식성	도막 밀착성		내약품성	내칼상성
			가공 밀착성	내수 밀착성		
실시예 41	5	3	4	3	5	5
실시예 42	3	5	5	5	5	5
실시예 43	4	5	5	5	5	5
실시예 44	4	5	5	5	5	5
실시예 45	4	5	5	5	5	5
실시예 46	4	5	5	5	5	5
실시예 47	4	4	5	4	5	5
실시예 48	4	3	4	3	5	5
실시예 49	5	5	5	5	5	5
실시예 50	5	5	5	5	5	5
실시예 51	5	4	5	5	5	5
실시예 52	5	4	5	5	5	5
실시예 53	4	3	5	5	5	5
실시예 54	5	4	5	5	5	5
실시예 55	5	5	5	5	5	5
실시예 56	5	5	5	5	5	5
실시예 57	5	5	4	4	5	5
실시예 58	5	5	5	5	5	4
실시예 59	5	5	5	5	5	5
실시예 60	5	5	5	5	5	5
실시예 61	4	4	5	5	5	5
실시예 62	5	5	5	5	5	5
실시예 63	5	5	5	5	5	4
실시예 64	5	5	5	5	5	5
실시예 65	5	5	5	5	5	5
실시예 66	5	5	5	5	5	5
실시예 67	4	4	5	5	5	5
실시예 68	3	3	5	5	5	4
실시예 69	4	4	5	5	5	5
실시예 70	5	5	5	5	5	5
실시예 71	4	4	4	5	5	5
실시예 72	5	3	3	4	5	4
실시예 73	5	3	3	4	5	4
실시예 74	5	3	3	3	3	4
실시예 75	5	3	3	4	5	5
실시예 76	5	3	4	4	5	5
실시예 77	5	3	4	4	5	5
실시예 78	5	3	4	4	5	5
실시예 79	5	3	4	4	5	5
실시예 80	5	4	5	4	5	5

[0223]



표 20

No.	의장성	내식성	도막 밀착성		내약품성	내칼상성
			가공 밀착성	내수 밀착성		
실시예 81	5	4	5	5	5	5
실시예 82	5	4	5	5	5	5
실시예 83	5	3	4	4	5	5
실시예 84	5	4	4	4	5	5
실시예 85	5	4	4	4	5	5
실시예 86	5	5	4	5	5	5
실시예 87	5	5	4	5	5	5
실시예 88	5	5	4	5	5	5
실시예 89	5	5	4	5	5	5
실시예 90	5	5	5	5	5	5
실시예 91	5	5	5	5	5	5
실시예 92	5	5	5	5	5	5
실시예 93	5	4	5	4	5	5
실시예 94	4	5	5	5	5	5
실시예 95	5	3	3	4	5	5
실시예 96	5	5	5	5	5	5
실시예 97	5	4	5	4	5	5
실시예 98	4	5	5	5	5	5
실시예 99	5	3	3	4	5	5
실시예 100	5	5	5	5	5	5
실시예 101	5	5	5	4	5	5
실시예 102	4	5	5	5	5	5
실시예 103	5	4	3	4	5	5
실시예 104	5	5	5	5	5	5
실시예 105	5	5	5	4	5	5
실시예 106	4	5	5	5	5	5
실시예 107	5	4	3	4	5	5
실시예 108	5	5	5	5	5	5
실시예 109	5	5	5	4	5	5
실시예 110	4	5	5	5	5	5
실시예 111	5	5	3	4	5	5
실시예 112	5	5	5	5	5	5
실시예 113	5	5	5	4	5	5
실시예 114	4	5	5	5	5	5
실시예 115	5	5	3	4	5	5
실시예 116	5	5	5	5	5	5
실시예 117	5	5	5	4	5	5
실시예 118	4	5	5	5	5	5
실시예 119	5	5	3	4	5	5
실시예 120	3	3	5	5	5	3
비교예 1	5	1	5	5	5	5
비교예 2	5	1	5	5	5	5
비교예 3	5	1	5	5	5	5
비교예 4	1	2	5	5	5	2
비교예 5	2	3	2	4	5	5
비교예 6	1	5	5	5	5	4

[0224]

[0225]

본 발명의 실시예에는 어떤 평가 시험에 있어서도 평점 3점 이상의 우수한 의장성, 내식성, 도막 밀착성(가공 밀착성, 내수밀착성), 내약품성, 내칼상성을 나타냈다. 또한, 본 발명의 실시예에 사용한 도료 조성물 중 고형분 농도 30%의 것을 40℃에서 정치하여 저장 안정성을 조사한바, 실시예 11에서 사용한 도료 조성물은 2주일 동안, 실시예 13에서 사용한 도료 조성물은 3일 동안 겔화되어 있었다. 즉, 술폰산기를 함유하지 않고, 카르복실기를 함유한 폴리에스테르 수지 A2를 사용한 것 및 양이온성의 관능기를 함유한 폴리우레탄 수지 A4를 사용한 것은 다른 도료 조성물에 비해 저장 안정성이 떨어져 있었다.

[0226]

한편, 본 발명의 범위를 벗어난 비교예인, 표면이 불활성화 처리되어 있지 않은 알루미늄 안료를 사용한 비교예 1 내지 3은 내식성이 떨어져 있었다. 도막 α의 막 두께가 본 발명의 범위를 벗어난 막 두께 1μm의 비교예 4는 의장성과 내식성이, 막 두께 12μm의 비교예 5는 의장성과 가공 밀착성이 떨어져 있었다. 알루미늄 안료를 포함하지 않는 비교예 6은 의장성이 떨어져 있었다.

[0227]

이상, 본 발명의 적합한 실시 형태에 대해 설명하였지만, 본 발명은 이러한 예로 한정되지 않는 것은 물론이다. 당업자라면 청구의 범위에 기재된 범주 내에 있어서, 각종 변경예 또는 수정예를 상정할 수 있는 것은

명백하고, 그들에 대해서도 당연히 발명의 기술적 범위에 속하는 것이라고 이해된다.

### 산업상 이용가능성

[0228]

본 발명의 메탈릭조 외관을 갖는 크로메이트 프리 도장 금속판은 환경 부하성이 높은 6가 크롬을 포함하지 않고, 저렴하고, 의장성(휘도감, 은폐성), 내식성, 도막 밀착성(가공 밀착성, 내수밀착성), 내찰상성, 내약품성 등이 매우 우수하다. 이로 인해, 저렴한 고의장, 고부가 가치 환경 대응형의 메탈릭조 소재로서 매우 유망해, 각 산업 분야로의 기여는 매우 크다.