



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0013304  
(43) 공개일자 2017년02월06일

- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>E04F 13/12</i> (2006.01) <i>B05D 7/24</i> (2006.01)<br/> <i>E04C 2/08</i> (2006.01) <i>E04C 2/292</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/> <i>E04F 13/12</i> (2013.01)<br/> <i>B05D 7/14</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-7035920</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2014년12월16일<br/>         심사청구일자 2016년12월22일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2016년12월22일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/006267</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2015/181863<br/>         국제공개일자 2015년12월03일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>         JP-P-2014-111302 2014년05월29일 일본(JP)<br/>         JP-P-2014-164256 2014년08월12일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>         닛신 세이코 가부시키키가이샤<br/>         일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 3-4-1</p> <p>(72) 발명자<br/>         하라, 타케토<br/>         일본국 100-8366 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 3-4-1 닛신 세이코 가부시키키가이샤 나이<br/>         우에다, 코이치로<br/>         일본국 100-8366 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 3-4-1 닛신 세이코 가부시키키가이샤 나이<br/>         (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>         특허법인필엔은지</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 도장 금속판, 그 제조 방법 및 외장 건재

(57) 요약

본 발명에 따른 도장 금속판은 외장용의 도장 금속판이고, 금속판과, 상기 금속판상에 배치되는 덧칠 도막을 가진다. 상기 덧칠 도막은 0.01~15 체적%의 세공 입자를 광택조정제로서 함유하고, 상기 도장 금속판은 아래의 수학적식을 만족한다. 아래의 수학적식중, R,  $D_{97.5}$  및 Ru은 각각, 광택조정제의 개수 입도분포에서의 개수 평균 입경( $\mu\text{m}$ ), 97.5% 입자경( $\mu\text{m}$ ) 및 상한 입경( $\mu\text{m}$ )이며, T는 덧칠 도막의 막두께( $\mu\text{m}$ )이다.

$$D_{97.5}/T \leq 0.7, Ru \leq 1.2T, R \geq 1.0, 3 \leq T \leq 20$$

(52) CPC특허분류

*B05D 7/24* (2013.01)

*E04C 2/08* (2013.01)

*E04C 2/292* (2013.01)

(72) 발명자

**사카토, 켄지**

일본국 100-8366 도쿄도 치요다쿠 마루노우치  
3-4-1 넷신 세이코 가부시키키가이샤 나이

---

**타카하시, 카즈히코**

일본국 100-8366 도쿄도 치요다쿠 마루노우치  
3-4-1 넷신 세이코 가부시키키가이샤 나이

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

금속판과, 상기 금속판상에 배치되는 덧칠 도막을 가지는 도장 금속판으로서,

상기 덧칠 도막은 세공을 가지는 입자를 광택조정제로서 함유하고,

상기 덧칠 도막에서 상기 광택조정제의 함유량은 0.01~15 체적%이며,

상기 광택조정제의 개수 평균 입경을  $R(\mu\text{m})$ , 상기 덧칠 도막의 막두께를  $T(\mu\text{m})$ , 상기 광택조정제의 개수 기준 누적 입도분포에서의 97.5% 입자경을  $D_{97.5}(\mu\text{m})$ , 상기 광택조정제의 개수 입도분포에서의 상한 입경을  $R_u(\mu\text{m})$  라고 했을 때에, 아래의 수학적식을 만족하는, 도장 금속판.

$$D_{97.5}/T \leq 0.7$$

$$R_u \leq 1.2T$$

$$R \geq 1.0$$

$$3 \leq T \leq 20$$

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기  $R$ 은 2.0 이상이고,

상기  $T$ 는 9 이상 19 이하인, 도장 금속판.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기  $R_u$ 는 상기  $T$  미만인, 도장 금속판.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한항에 있어서,

상기 금속판은 비(非)크로메이트 방청처리가 실시되어 있고,

상기 도장 금속판은 크로메이트 프리인, 도장 금속판.

#### 청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한항에 있어서,

상기 금속판은 크로메이트 방청처리가 실시되어 있는, 도장 금속판.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한항에 있어서,

상기 광택조정제는 실리카 입자인, 도장 금속판.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한항에 있어서,

상기 금속판 및 상기 덧칠 도막의 사이에 밀칠 도막을 더 가지는, 도장 금속판.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

상기 밀칠 도막 및 상기 덧칠 도막의 사이에 중칠 도막을 더 가지는, 도장 금속판.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한항에 있어서,

60°에서의 광택도가 20~85인, 도장 금속판.

#### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한항에 있어서,

외장용 도장 금속판인, 도장 금속판.

#### 청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 한항에 기재된 도장 금속판으로 구성되어 있는 외장 건재.

#### 청구항 12

금속판과, 상기 금속판상에 배치되는 덧칠 도막을 가지는 도장 금속판을 제조하는 방법으로서,

수지 및 광택조정제를 함유하는 덧칠 도료를 상기 금속판상에 도포하는 공정과,

상기 덧칠 도료의 도막을 경화하여 상기 덧칠 도막을 형성하는 공정을 포함하고,

상기 덧칠 도막에서 상기 광택조정제의 함유량은 0.01~15 체적%이며,

상기 광택조정제는 세공을 가지는 입자이며,

상기 광택조정제의 개수 평균 입경을  $R(\mu\text{m})$ , 상기 덧칠 도막의 막두께를  $T(\mu\text{m})$ , 상기 광택조정제의 개수 기준 누적 입도분포에서의 97.5% 입자경을  $D_{97.5}(\mu\text{m})$ , 상기 광택조정제의 개수 입도분포에서의 상한 입경을  $R_u(\mu\text{m})$  라고 했을 때에, 아래의 수학적식을 만족하는 상기 광택조정제를 이용하는, 도장 금속판의 제조 방법.

$$D_{97.5}/T \leq 0.7$$

$$R_u \leq 1.2T$$

$$R \geq 1.0$$

$$3 \leq T \leq 20$$

#### 청구항 13

제12항에 있어서,

상기 R은 2.0 이상이고,

상기 T는 9 이상 19 이하인, 도장 금속판의 제조 방법.

#### 청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서,

상기 덧칠 도료는, 상기 덧칠 도료중의 입자를 분쇄하는 처리가 실시된, 도장 금속판의 제조 방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

본 발명은, 외장용 도장 금속판, 그 제조 방법 및 외장 건재에 관한 것이다.

[0001]

## 배경 기술

- [0002] 도장 금속판은, 범용성, 의장성(意匠性), 내구성 등에 있어 우수하여, 여러가지 용도에 사용되고 있다. 외장 건재 용도의 도장 금속판에는, 통상 주로 의장성의 관점에서, 광택조정제가 해당 도장 금속판의 표면의 덧칠 도막에 배합되고 있다. 이 외장 건재용 도장 금속판에서 상기 광택조정제에는 실리카 입자가 통상 사용되고 있다. 해당 실리카 입자의 입경은, 통상, 평균 입경으로 규정되어 있다. 상기 도장 금속판에서 상기 광택조정제로서의 실리카 입자의 평균 입경은, 색이나 용도에도 따르지만, 통상 3~30  $\mu\text{m}$ 이다(예를 들면, 특허문헌 1(단락 0018) 참조).

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0003] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본 특허공개 제2011-148107호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0004] 외장 건재용 도장 금속판에서는, 크로메이트계 도장 강판이 사용되고 있다. 해당 크로메이트계 도장 강판에서는, 성형 가공성이나 절단 단면부의 내식성을 향상하기 위한 조치가 되어 있어, 크로메이트계 도장 강판은 장기에 걸친 내구성을 가지고 있다. 한편, 근래에는 외장 건재의 기술 분야에서도 환경보전에 대한 강한 관심이 모아지고 있다. 이 때문에, 환경에 악영향을 미치거나, 또는 그 가능성이 우려되는 성분의 사용을 금지하는 법적 규제가 검토되고 있다. 예를 들면, 도장 금속판에 있어서, 방청 성분으로 범용되고 있는 6가 크롬 성분에 대해서는, 가까운 장래에 사용을 제한하는 것이 검토되고 있다. 크로메이트 프리 도장 강판에 대해서도, 도장 전처리나 방청안료의 적정화 등 여러 가지의 검토가 행해져, 성형 가공부나 절단 단면부에서는 크로메이트계 도장 강판에 손색없는 특성을 얻을 수 있게 되었다.

- [0005] 그렇지만, 크로메이트계 도장 강판에서는 평탄부 내식성이 큰 문제가 되지 않았지만, 크로메이트 프리 도장 강판에서는 평탄부에서의 부식이 현저하게 되는 일이 있고, 특히 실리카 입자를 상기 광택조정제로 이용했을 경우, 도 1에 나타나는 것처럼, 실사용에서 상정한 사용년수보다 빨리 평탄부에서 얼룩형상의 녹이나 도막 부풀음 등의 부식이 발생하는 일이 있었다.

- [0006] 본 발명의 과제는, 광택이 조정된 소기의 의장성을 가짐과 동시에, 크로메이트 프리라 하더라도, 크로메이트 방청 처리된 금속판을 포함한 도장 금속판과 동등 이상의 우수한 평탄부 내식성을 가지는 도장 금속판 및 외장 건재를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명자들은 평탄부에서의 전술한 부식의 원인에 대해 예의 검토하였다. 도 2는 크로메이트 프리 도장 금속판의 평탄부에서 부식되어 있는 부분의 현미경 사진이다. 도 2중 A부는 덧칠 도막으로부터 광택조정제로서의 실리카 입자가 노출되어 있는 부분이고, B부는 실리카 입자가 덧칠 도막으로부터 탈락한 부분이다. 또, 도 3은 상기 도장 금속판의 A부의, 도 2 중의 직선 L을 따른 단면의 반사 전자현미경 사진이고, 도 4는 상기 도장 금속판의 B부의, 도 2 중의 직선 L을 따른 단면의 반사 전자현미경 사진이다. 도 3은 덧칠 도막의 표면에 노출된 실리카 입자에 크랙이 발생해 있는 모습을 명확하게 나타내고 있고, 도 4는 실리카 입자가 탈락한 덧칠 도막의 구멍이 금속판의 부식의 기점이 되고 있는 것을 명확하게 나타내고 있다.

- [0008] 상기과 같이, 본 발명자들은 실리카 입자와 같은 세공(細孔)을 가지는 입자를 광택조정제로 이용했을 경우, 덧칠 도막의 광택조정제가 갈라지거나, 붕괴하거나, 또는 탈락한 부분에서 해당 부식이 발생하는 것을 확인하고, 또, 실사용으로 인해 감모(減耗)해가는 덧칠 도막으로부터 노출된 광택조정제가 갈라지거나, 붕괴하거나, 덧칠 도막으로부터 탈락하는 것을 확인하였다.

- [0009] 또, 본 발명자들은 광택조정제에 대해서도 검토한 결과, 평균 입경으로 규정되어 있는 실리카 입자에, 덧칠 도막의 두께에 대해서 해당 평균 입경보다 상당히 큰 입자가 포함되어 있는 것을 확인했다. 예를 들면, 본 발명자들은, 상기 광택조정제로 이용되는 시판의 실리카 입자 중, 평균 입경이 3.3  $\mu\text{m}$ 인 실리카 입자를 전자현미경

으로 관찰했더니, 입경이 약  $15\mu\text{m}$ 인 실리카 입자가 포함되어 있는 것을 확인했다(도 5). 게다가, 본 발명자들은, 해당 실리카 입자의 표면(도 6의 (a) 중의 B부)을 관찰했더니, 응집입자 특유의 무수한 미세한 틈새가 표면에 개구되어 있는 것을 확인했다(도 6의 (b)).

[0010] 그리고, 본 발명자들은, 이러한 대입경의 응집입자가 내식성의 저하를 초래하는 것에 착목하여, 텃칠 도막의 막 두께에 대한 특정한 입경의 광택조정제를 이용함으로써, 종래의 금속판에 있어서의 크로메이트계의 화성 처리 및 밀칠 도막중의 함(含)크롬 방청안료 사용에 의한 내식성과 동등하거나 그 이상의 내식성을 얻을 수 있다는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하였다.

[0011] 즉, 본 발명은 이하의 도장 금속판 및 외장 건재에 관한 것이다.

[0012] [1] 금속판과, 상기 금속판상에 배치되는 텃칠 도막을 가지는 도장 금속판으로서, 상기 텃칠 도막은 세공을 가지는 입자를 광택조정제로서 함유하고, 상기 텃칠 도막에서 상기 광택조정제의 함유량은 0.01~15 체적%이며, 상기 광택조정제의 개수 평균 입경을  $R(\mu\text{m})$ , 상기 텃칠 도막의 막두께를  $T(\mu\text{m})$ , 상기 광택조정제의 개수 기준 누적 입도분포에서의 97.5% 입자경을  $D_{97.5}(\mu\text{m})$ , 상기 광택조정제의 개수 입도분포에서의 상한 입경을  $R_u(\mu\text{m})$  라고 했을 때에, 아래의 수학적식을 만족하는, 도장 금속판.

[0013]  $D_{97.5}/T \leq 0.7$

[0014]  $R_u \leq 1.2T$

[0015]  $R \geq 1.0$

[0016]  $3 \leq T \leq 20$

[0017] [2] [1] 에 있어서, 상기 R은 2.0 이하이고, 상기 T는 9 이상 19 이하인, 도장 금속판.

[0018] [3] [1] 또는 [2] 에 있어서, 상기  $R_u$ 는 상기 T 미만인, 도장 금속판.

[0019] [4] [1] ~ [3] 의 어느 하나에 있어서, 상기 금속판은 비(非)크로메이트 방청처리가 실시되어 있고, 상기 도장 금속판은 크로메이트 프리인, 도장 금속판.

[0020] [5] [1] ~ [3] 의 어느 하나에 있어서, 상기 금속판은 크로메이트 방청처리가 실시되어 있는, 도장 금속판.

[0021] [6] [1] ~ [5] 의 어느 하나에 있어서, 상기 광택조정제는 실리카 입자인, 도장 금속판.

[0022] [7] [1] ~ [6] 의 어느 하나에 있어서, 상기 금속판 및 상기 텃칠 도막의 사이에 밀칠 도막을 더 가지는, 도장 금속판.

[0023] [8] [7] 에 있어서, 상기 밀칠 도막 및 상기 텃칠 도막의 사이에 중칠 도막을 더 가지는, 도장 금속판.

[0024] [9] [1] ~ [8] 의 어느 하나에 있어서,  $60^\circ$ 에서의 광택도가 20~85인, 도장 금속판.

[0025] [10] [1] ~ [9] 의 어느 하나에 있어서, 외장용 도장 금속판인, 도장 금속판.

[0026] [11] [1] ~ [9] 의 어느 하나에 기재한 도장 금속판으로 구성되어 있는 외장 건재.

[0027] 또, 본 발명은, 이하의 도장 금속판의 제조 방법에 관한 것이다.

[0028] [12] 금속판과, 상기 금속판상에 배치되는 텃칠 도막을 가지는 도장 금속판을 제조하는 방법으로서, 수지 및 광택조정제를 함유하는 텃칠 도료를 상기 금속판상에 도포하는 공정과, 상기 텃칠 도료의 도막을 경화하여 상기 텃칠 도막을 형성하는 공정을 포함하고, 상기 텃칠 도막에서 상기 광택조정제의 함유량은 0.01~15 체적%이고, 상기 광택조정제는 세공을 가지는 입자이고, 상기 광택조정제의 개수 평균 입경을  $R(\mu\text{m})$ , 상기 텃칠 도막의 막 두께를  $T(\mu\text{m})$ , 상기 광택조정제의 개수 기준 누적 입도분포에서의 97.5% 입자경을  $D_{97.5}(\mu\text{m})$ , 상기 광택조정제의 개수 입도분포에서의 상한 입경을  $R_u(\mu\text{m})$ 라고 했을 때에, 아래의 수학적식을 만족하는 상기 광택조정제를 이용하는, 도장 금속판의 제조 방법.

[0029]  $D_{97.5}/T \leq 0.7$

[0030]  $R_u \leq 1.2T$

[0031]  $R \geq 1.0$

[0032]  $3 \leq T \leq 20$

[0033] [13] [12] 에 있어서, 상기 R은 2.0 이하이고, 상기 T는 9 이상 19 이하인, 도장 금속판의 제조 방법.

[0034] [14] [12] 또는 [13] 에 있어서, 상기 덧칠 도료는 상기 덧칠 도료중의 입자를 분쇄하는 처리가 실시된, 도장 금속판의 제조 방법.

### 발명의 효과

[0035] 본 발명에서는, 상정되는 사용연수에서의 광택조정제의 노출이나 깨짐 등이 예방된다. 그 결과, 광택이 조정된 소기의 의장성을 가짐과 동시에, 크로메이트 프리라 하더라도, 크로메이트 방청 처리된 금속판을 포함하는 도장 금속판과 동등하거나 그 이상의 우수한 평탄부 내식성을 가지는 도장 금속판이 제공된다.

### 도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 5년의 실사용으로 크로메이트 프리의 도장 금속판의 평탄부에 발생한 부식부(도막 부풀음)의 현미경 사진이다.

도 2는 크로메이트 프리의 도장 금속판의 평탄부에서 부식되어 있는 부분의 현미경 사진이다.

도 3는 도 2에 나타내는 도장 금속판의 A부의, 도 2 중의 직선 L을 따른 단면의 반사 전자현미경 사진이다.

도 4는 도 2에 나타내는 도장 금속판의 B부의, 도 2 중의 직선 L을 따른 단면의 반사 전자현미경 사진이다.

도 5는 평균 입경이  $3.3 \mu\text{m}$ 인 시판의 실리카 입자의 전자현미경 사진이다.

도 6의 (a)는 시판의 실리카 입자의 전자현미경 사진이며, 도 6의 (b)는 도 6의 (a) 중의 B부를 한층 더 확대하여 나타낸 전자현미경 사진이다.

도 7의 (a)는 덧칠 도막용 도료를 도포한 직후의 도장 금속판의 단면을 모식적으로 나타낸 도면이고, 도 7의 (b)는 상기 도료를 열처리한 후의 도장 금속판의 단면을 모식적으로 나타낸 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하, 본 발명의 한 실시형태에 따른 도장 금속판을 설명한다. 상기 도장 금속판은, 금속판과 해당 금속판상에 배치되는 덧칠 도막을 가진다.

[0038] 상기 금속판은, 본 실시형태에 있어서의 효과가 얻어지는 범위에서 공지의 금속판으로부터 선택할 수 있다. 해당 금속판의 예에는, 내연강판, 아연 도금 강판, Zn-Al 합금 도금 강판, Zn-Al-Mg 합금 도금 강판, 알루미늄 도금 강판, 스텔레스 강판(오스테나이트계, 마르텐사이트계, 페라이트계, 페라이트·마르텐사이트 2상계를 포함), 알루미늄판, 알루미늄 합금판, 동판 등이 포함된다. 상기 금속판은, 내식성, 경량화 및 비용 대비 효과의 관점에서 도금 강판인 것이 바람직하다. 해당 도금 강판은, 특히, 내식성의 관점 및 외장 기재로서의 적합성의 관점에서, 용융 55%Al-Zn 합금 도금 강판, Zn-Al-Mg 합금 도금 강판 또는 알루미늄 도금 강판인 것이 바람직하다.

[0039] 상기 금속판은 그 표면에 화성 처리 피막을 가지는 것이, 도장 금속판의 밀착성 및 내식성을 향상시키는 관점에서 바람직하다. 화성 처리는 금속판의 도장 전처리의 일종이고, 화성 처리 피막은 해당 도장 전처리에 의해 형성되는 조성물의 층이다. 상기 금속판은 비(非)크로메이트 방청 처리가 실시되어 있는 것이, 도장 금속판의 제조 및 사용시의 환경에 대한 부하를 경감하는 관점에서 바람직하고, 크로메이트 방청 처리가 실시되어 있는 것이, 내식성을 한층 더 높이는 관점에서 바람직하다.

[0040] 상기 비크로메이트 방청 처리에 의한 상기 화성 처리 피막의 예에는, Ti-Mo 복합 피막, 플루오르 애시드계 피막, 인산염 피막, 수지계 피막, 수지 및 실란 커플링제계 피막, 실리카계 피막, 실리카 및 실란 커플링제계 피막, 지르코늄계 피막, 및, 지르코늄 및 실란 커플링제계 피막이 포함된다.

[0041] 상기의 관점에서, 상기 금속판에서 해당 Ti-Mo 복합 피막의 부착량은, 전체 Ti 및 Mo 환산으로  $10 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ 인 것이 바람직하고, 상기 플루오르 애시드계 피막의 부착량은, 불소 환산 또는 총금속 원소 환산으로  $3 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ 인 것이 바람직하고, 상기 인산염 피막의 부착량은 인 원소 환산으로  $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 인 것이 바람직하다.



- [0042] 또, 상기 수지계 피막의 부착량은, 수지 환산으로  $1\sim 500\text{ mg/m}^2$ 인 것이 바람직하고, 상기 수지 및 실란 커플링제계 피막의 부착량은, Si 환산으로  $0.1\sim 50\text{ mg/m}^2$ 인 것이 바람직하고, 상기 실리카계 피막의 부착량은, Si 환산으로  $0.1\sim 200\text{ mg/m}^2$ 인 것이 바람직하고, 상기 지르코늄계 피막의 부착량은, Zr 환산으로  $0.1\sim 100\text{ mg/m}^2$ 인 것이 바람직하고, 상기 지르코늄 및 실란 커플링제계 피막의 부착량은, Zr 환산으로  $0.1\sim 100\text{ mg/m}^2$ 인 것이 바람직하다.
- [0043] 또, 상기 크로메이트 방청 처리의 예에는, 도포형 크로메이트 처리 및 인산-크롬산계 처리가 포함된다. 상기의 관점에서, 상기 금속판에서 해당 크로메이트 방청 처리에 의한 피막의 부착량은 크롬 원소 환산으로  $20\sim 80\text{ g/m}^2$ 인 것이 바람직하다.
- [0044] 상기 덧칠 도막은, 통상, 불소 수지 이외의 수지로 구성된다. 해당 수지는, 의장성이나 내후성(耐候性) 등의 관점에서, 적절하게 선택된다. 해당 수지의 예에는, 폴리에스테르, 아크릴 수지 및 우레탄 수지가 포함된다.
- [0045] 상기 덧칠 도막의 막두께 T는  $3\sim 20\mu\text{m}$ 이다. 덧칠 도막의 막두께 T가 너무 두꺼우면 도장 불량(돌기 및 바늘구멍)의 발생이나 생산성의 저하 및 제조 코스트의 상승 등의 원인이 되는 일이 있고, 너무 얇으면 소기의 의장성이나 소기의 평탄부 내식성을 얻을 수 없는 경우가 있다. 예를 들면, 생산성이 양호하고 소기의 광택과 발색을 나타내고, 그러면서 또 적어도 10년의 외장 견재로서의 실사용이 가능한 도장 금속판을 얻기 위해서는, 덧칠 도막의 막두께 T는 상기의 관점에서, 예를 들면  $9\mu\text{m}$  이상인 것이 바람직하고,  $10\mu\text{m}$  이상인 것이 보다 바람직하고,  $11\mu\text{m}$  이상인 것이 더욱 바람직하다. 또, 상기의 이유에서, 덧칠 도막의 막두께 T는  $19\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고,  $17\mu\text{m}$  이하인 것이 보다 바람직하고,  $15\mu\text{m}$  이하인 것이 더욱 바람직하다. 덧칠 도막의 막두께 T는, 예를 들면 덧칠 도막의 복수 개소에 있어서 저면에서 표면까지의 거리의 평균치이다.
- [0046] 또, 도장 금속판이 덧칠 도막 이외의 다른 도막을 가지는 경우에는, 덧칠 도막의 막두께 T는 해당 다른 도막의 존재를 더 고려하여 결정할 수 있다. 예를 들면, 도장 금속판이 후술하는 밀칠 도막과 덧칠 도막을 가지는 경우에는, 덧칠 도막의 막두께 T는 의장성, 내식성 및 가공성의 관점에서  $9\sim 20\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다. 또, 도장 금속판이 밀칠 도막과 후술하는 중칠 도막과 덧칠 도막을 가지는 경우에는, 덧칠 도막의 막두께 T는  $3\sim 15\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.
- [0047] 상기 덧칠 도막의 막두께 T는, 도장 금속판의 의장성의 관점에서, 덧칠 도막의 색이 밝으면 보다 두꺼운 것이 바람직하고, 덧칠 도막의 색이 진하면 보다 얇게 할 수 있다. 일률적으로 말할 수는 없지만, 예를 들면, 덧칠 도막의 L값이 70 이하이면, 덧칠 도막의 막두께 T는  $13\mu\text{m}$  이하로 할 수 있고, 덧칠 도막의 L값이 80초과이면, 막두께 T는  $15\mu\text{m}$  이상인 것이 바람직하다.
- [0048] 또는, 상기 덧칠 도막의 막두께 T는, 도장 금속판의 의장성의 관점에서, 덧칠 도막의 색이 덧칠 도막 형성전의 강판의 표면(예를 들면 후술하는 밀칠 도막)의 색에 가까울수록 얇게 할 수 있다. 일률적으로 말할 수 없지만, 예를 들면, 덧칠 도막의 L값과 해당 도막 형성전의 강판의 표면 색의 L값의 차의 절대값  $\Delta L$ 이 10 이하이면 덧칠 도막의 막두께 T를  $11\mu\text{m}$  이하로 할 수 있고,  $\Delta L$ 이 20 이하이면 막두께 T를  $13\mu\text{m}$  이하로 할 수 있고,  $\Delta L$ 이 50 이하이면 막두께 T를  $15\mu\text{m}$  이하로 할 수 있다.
- [0049] 또한, 상기 L값은, 시판하는 분광 측색계(예를 들면 코니카 미놀타 옵티스 주식회사제 「CM3700d」)에 의한 측정 결과로부터 헨터의 색차식을 이용해 산출하여 구할 수 있다.
- [0050] 상기 덧칠 도막은 광택조정제를 함유한다. 해당 광택조정제는, 도장 금속판에서 소기의 광택을 실현하는 목적이나, 제조 로트 간의 광택의 편차를 조정할 목적 등에서, 덧칠 도막의 표면을 적절히 거칠게 하기 위해 덧칠 도막중에 배합되어, 광택을 수반하는 소기의 외관을 도장 금속판에 가져다 준다.
- [0051] 상기 광택조정제의 개수 평균 입경 R은  $1.0\mu\text{m}$  이상이다. 광택조정제가 너무 작으면 덧칠 도막의 광택이 너무 높아 소기의 의장성을 얻지 못하는 경우가 있다. 이와 같이, 광택조정제의 해당 개수 평균 입경 R은, 도장 금속판의 소기의 의장성(광택도)에 따라 후술하는 수확식을 만족시키는 범위에서 적절하게 결정하는 것이 가능하지만, 너무 크면 덧칠 도막의 광택이 너무 낮아 소기의 의장성을 얻을 수 없게 된다. 예를 들면, 평탄부 내식성과 함께,  $60^\circ$ 에서의 광택도가  $20\sim 85$ 인 도장 금속판을 얻는다는 관점에서, 광택조정제의 개수 평균 입경 R은  $2.0\mu\text{m}$  이상인 것이 바람직하고,  $3.0\mu\text{m}$  이상인 것이 보다 바람직하고,  $5.0\mu\text{m}$  이상인 것이 더욱 바람직하고,  $7.0\mu\text{m}$  이상인 것이 한층 더 바람직하다. 이 개수 평균 입경은, 덧칠 도막의 단면 관찰에 의해 확인할 수 있거



나, 또는 화상 해석법 및 쿨터법으로(예를 들면, 백크만 쿨터사제 정밀 입도분포 측정장치 「Multisizer4」를 이용해) 측정하는 것이 가능하다.

[0052] 또, 도장 금속판이 덧칠 도막 이외의 다른 도막을 가질 경우에는, 상기 광택조정제의 개수 평균 입경 R은 덧칠 도막의 막두께 T에 따라 결정할 수 있다. 예를 들면, 도장 금속판이 밀칠 도막과 덧칠 도막을 가질 경우에는, 상기 광택조정제의 개수 평균 입경 R은 소기의 광택에 의한 의장성, 내식성 및 가공성의 관점에서, 2.0  $\mu\text{m}$  이상인 것이 바람직하다. 또, 도장 금속판이 밀칠 도막과 후술하는 중칠 도막과 덧칠 도막을 가질 경우에는, 상기 광택조정제의 개수 평균 입경 R은, 상기의 관점에서 1.0  $\mu\text{m}$  이상인 것이 바람직하다.

[0053] 상기 덧칠 도막에서 상기 광택조정제의 함유량은 0.01~15 체적%이다. 이 함유량이 너무 많으면 덧칠 도막의 광택이 너무 낮고, 또 가공부 밀착성이 저해된다. 이 함유량이 너무 적으면 광택을 제어할 수 없기 때문에, 많아도 적어도 소기의 의장성을 얻을 수 없는 경우가 있다. 예를 들면, 60°에서의 광택도가 20~85인 도장 금속판을 얻기 위해서는, 덧칠 도막중 광택조정제의 함유량은 0.05 체적% 이상인 것이 바람직하고, 0.1 체적% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, 상기의 이유에서, 덧칠 도막중 광택조정제의 함유량은, 13 체적% 이하인 것이 바람직하고, 10 체적% 이하인 것이 보다 바람직하다. 이 함유량은, 덧칠 도막의 회분(灰分)의 측정이나 덧칠 도막의 용해에 의한 광택조정제의 회수, 복수 개소에서 원소 식별한 단면상에 대한 화상 해석 등을 이용하여 확인하는 것이 가능하다.

[0054] 상기 광택조정제는, 세공을 가지는 입자(이하, 「세공 입자」라고도 함)이다. 세공 입자의 예에는, 1차 입자가 화학적으로 접합한 응집체, 1차 입자가 물리적으로 접합한 집합체 및 다공질 입자가 포함된다. 이 다공질 입자는 적어도 입자의 내부에 다공질 구조를 가진다. 상기 광택조정제는, 상기 세공 입자만으로 구성되어 있어도 좋고, 세공 입자 이외의 입자를 포함하고 있어도 좋다. 세공 입자는 무기 입자이어도 유기 입자이어도 좋고, 후술하는 수학적식을 만족하는 범위에서, 광택조정제로서 이용되는 공지의 세공 입자로부터 선택할 수 있다. 세공 입자의 재료의 예에는, 실리카, 탄산칼슘, 황산바륨, 폴리아크릴로니트릴 및 탄산칼슘-인산칼슘 복합체가 포함된다. 상기 광택조정제는, 도장 금속판의 광택에 대한 높은 조정 작용을 가진다는 관점에서, 실리카 입자인 것이 바람직하다.

[0055] 상기 도장 금속판은, 상기 광택조정제의 개수 평균 입경을 R( $\mu\text{m}$ ), 상기 덧칠 도막의 막두께를 T( $\mu\text{m}$ ), 상기 광택조정제의 개수 기준 누적 입도분포(이하, 「개수 입도분포」라고도 함)에서의 97.5% 입자경을 D<sub>97.5</sub>( $\mu\text{m}$ )이라고 했을 때에, 아래의 수학적식을 만족한다. 단, 상기 광택조정제의 개수 입도분포에서의 상한 입경을 Ru( $\mu\text{m}$ )이라고 했을 때에, 이 Ru는 1.2T 이하이다. 「상한 입경(Ru)」은 개수 입도분포에 있어서 입도분포 곡선이 개수 평균 입경 R 이상에서 베이스라인과 접칠 때의 입경이다.

[0056]  $D_{97.5}/T \leq 0.7$

[0057] D<sub>97.5</sub>는, 본 발명의 효과가 얻어지는 상기 광택조정제의 입경의 실질적인 지표가 된다. D<sub>97.5</sub>/T가 너무 크면, 덧칠 도막의 실사용에 수반하는 감모에 의해 상기 세공 입자가 노출되어, 소기의 평탄부 내식성을 얻을 수 없는 경우가 있고, D<sub>97.5</sub>/T가 너무 작으면 소기의 광택도를 얻을 수 없는 경우가 있다.

[0058] 예를 들면, 60°에서의 광택도가 20~85인 도장 금속판을 얻는다는 관점에서, D<sub>97.5</sub>/T는, 0.3 이상인 것이 바람직하고, 0.4 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, 예를 들어, 외장 건재로서의 실사용년수가 적어도 10년 이상인 도장 금속판을 얻는다는 관점에서, D<sub>97.5</sub>/T는 0.6 이하인 것이 바람직하고, 0.5 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0059] 한편, 상기 개수 입도분포에서는, D<sub>97.5</sub>보다 큰 입자는 입자 전체 개수의 약 2.5% 정도밖에 포함되지 않는다. 따라서, 「D<sub>97.5</sub>/T ≤ 0.7」을 만족하는 개수 입도분포에서의 개수 평균 입경 R 이상의 입경에서, 해당 입도분포 곡선이 특정한 샤프함을 나타내는 광택조정제는, 그대로 본 발명에 적용하는 것이 가능하다. 즉, 「D<sub>97.5</sub>/T ≤ 0.7」을 만족하는 개수 평균 입경 R 이상의 개수 입도분포에서의 입도분포 곡선과 해당 개수 입도분포에서의 베이스라인의 중복점(Ru)이 1.2T 이하인 상기 광택조정제는 본 발명에 적용될 수 있다.

[0060] 상한 입경 Ru( $\mu\text{m}$ )가 1.2T 이하라 하더라도(0.7T 초과라 하더라도) 충분한 평탄부 내식성이 발현되는 이유는 아래와 같이 생각된다. 우선, 덧칠 도막에서는, 광택조정제 위에 덧칠 도막의 수지 조성물이 덮이므로, 1.2T까지의 입경의 광택조정제이면 통상 덧칠 도막의 표면에 노출되지 않기 때문이라고 생각된다. 또, 상기 광택조정제에 있어서 0.7T보다 큰 입경의 입자는, 상기 R보다 큰 범위의 실제의 개수 입도분포가 정규 분포로부터 벗어났

다 하더라도, 정규 분포로부터 그다지 크게 벗어났다고는 생각하기 어렵기 때문에, 많아도 전체의 2.5% 미만밖에 존재하지 않는다고 생각된다. 이 때문에, 상기 광택조정제에 있어서 0.7T보다 큰 입경의 입자는, 평탄부 내식성에 실질적인 영향을 미치기에는 너무 적다고 생각된다. 게다가 상기 광택조정제는 일반적으로 이형(異形)이며, 통상 어느 정도 평평하다. 덧칠 도막중의 상기 광택조정제는, 후술하는 덧칠 도료의 도포에 의해서, 통상 광택조정제의 장축 방향이 연직 방향보다 수평 방향으로 향하기 쉽기 때문에, 덧칠 도막중의 상기 광택조정제에 있어서 막두께 방향의 입경은 그 광택조정제의 장경(예를 들면 1.2T)보다 통상은 작아지기 때문이라고 생각된다.

[0061] 상기 Ru가 너무 크면, 덧칠 도막의 실사용에 수반하는 감모에 의해서 상기 세공 입자가 노출되어, 소기의 평탄부 내식성을 얻을 수 없는 경우가 있다. 외장 견재로서의 실사용년수가 적어도 10년 이상인 도장 금속판을 얻는다는 관점에서, Ru는 T 미만인 것이 바람직하고, 0.7T 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.6T 이하인 것이 더 바람직하다. R, D<sub>97.5</sub> 및 Ru는 상기 광택조정제의 개수 입도분포로부터 구할 수 있다.

[0062] 한편, 상기 광택조정제의 개수 입도분포에서 평균 입경 R보다 작은 쪽에 대해서는, 상기의 입도분포의 조건을 만족하는 범위에서 어떠한 형태이어도 좋다.

[0063] 상기의 입도분포에 따른 조건을 만족하는 상기 광택조정제로는, 시판품 또는 그 분급품(分給品)을 이용하는 것이 가능하다.

[0064] 또한, 상기 도장 금속판을 제조함에 있어서, 상기 광택조정제가 전술한 입자 크기의 조건을 만족하지 않는 것(이를테면 1.2T보다 큰 입경을 가지는 조대입자(粗大粒子)가 존재하는 경우 등)이 있거나, 또는 제조 과정에서 상기의 조건으로부터 벗어나는 경우가 있다. 이 경우, 후술하는 롤러 밀에 의한 처리와 같이, 후술하는 덧칠 도료중에서 상기 조대입자를 분쇄하는 공정을 행하는 것이, 상기의 도장 금속판을 얻는다는 관점에서 매우 적합하다.

[0065] 상기 덧칠 도막은, 본 실시형태에 있어서의 효과가 얻어지는 범위에서, 전술한 수지 광택조정제 이외의 다른 성분을 더 함유하고 있어도 좋다. 예를 들면, 덧칠 도막은 착색제를 더 함유하고 있어도 좋다. 착색제의 예에는, 산화티탄, 탄산칼슘, 카본 블랙, 철흑(鐵黑), 산화철 옐로우, 티탄 옐로우, 벵갈라, 감청, 코발트 블루, 세룰리안 블루, 군청, 코발트 그린, 몰리브덴 레드 등의 무기 안료; CoAl, CoCrAl, CoCrZnMgAl, CoNiZnTi, CoCrZnTi, NiSbTi, CrSbTi, FeCrZnNi, MnSbTi, FeCr, FeCrNi, FeNi, FeCrNiMn, CoCr, Mn, Co, SnZnTi 등의 금속 성분을 포함한 복합 산화물 소성안료; Al 플레이크, 수지 코팅 Al 플레이크, Ni 플레이크, 스텐레스강 플레이크 등의 메탈릭 안료; 및, 퀴나크리돈 레드, 리틀레드 B, 브릴리언트 스칼렛 G, 피그먼트 스칼렛 3B, 브릴리언트 카민 6B, 레이크 레드 C, 레이크 레드 D, 퍼머넌트 레드 4R, 보르도 10B, 퍼스트 옐로우 G, 퍼스트 옐로우 10G, 파라레드, 워칭 레드, 벤지딘 옐로, 벤지딘 오렌지, 본 마룬 L, 본 마룬 M, 브릴리언트 퍼스트 스칼렛, 버밀리온 레드, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 퍼스트 스카이블루, 아닐린 블랙 등의 유기안료가 포함된다. 상기 착색제는 상기 광택조정제에 대해서 충분히 작으며, 예를 들면 상기 착색제의 개수 평균 입경은 0.01~1.5 $\mu$ m이다. 또, 덧칠 도막에서 착색제의 함유량은, 예를 들면 2~20 체적%이다.

[0066] 또, 상기 덧칠 도막은 체질 안료를 더 함유하고 있어도 좋다. 해당 체질 안료의 예에는, 황산바륨, 산화티탄 등이 포함된다. 상기 체질 안료는 상기 광택조정제에 대해서 충분히 작으며, 예를 들면 상기 체질 안료의 개수 평균 입경은 0.01~1 $\mu$ m이다. 또, 덧칠 도막에서 체질 안료의 함유량은, 예를 들면 0.1~15 체적%이다.

[0067] 또, 상기 덧칠 도막은, 도장 금속판의 가공시 덧칠 도막에서의 표면 손상을 방지하는 관점에서 윤활제를 더 함유하고 있어도 좋다. 해당 윤활제의 예에는, 불소계 왁스, 폴리에틸렌계 왁스, 스티렌계 왁스 및 폴리프로필렌계 왁스 등의 유기 왁스, 및 2황화 몰리브덴이나 탈크 등의 무기 윤활제가 포함된다. 덧칠 도막에서 윤활제의 함유량은, 예를 들면 0~10 체적%이다.

[0068] 상기 덧칠 도막은, 상기 금속판의 표면이나 후술하는 밀칠 도막의 표면 등에 덧칠 도막용의 도료를 도포하여 건조시키고, 필요에 따라서 경화시키는 공지의 방법에 따라 제작된다. 덧칠 도막용의 도료는 전술한 덧칠 도막의 재료를 함유하지만, 본 실시형태의 효과가 얻어지는 범위에서, 해당 재료 이외의 다른 성분을 더 함유하고 있어도 좋다.

[0069] 예를 들면, 덧칠 도막용의 도료는 경화제를 더 함유하고 있어도 좋다. 상기 경화제는, 덧칠 도막을 제작할 때의 경화(열처리) 시에, 전술한 폴리에스테르 또는 아크릴 수지를 가교한다. 경화제의 종류는, 사용하는 수지의 종류나 열처리 조건 등에 따라, 전술한 가교제나 기존의 경화제 등으로부터 적절하게 선택할 수 있다.

- [0070] 상기 경화제의 예에는, 멜라민 화합물, 이소시아네이트 화합물 및 멜라민 화합물과 이소시아네이트 화합물의 병용 등이 포함된다. 멜라민 화합물의 예에는, 이미노기형, 메틸올 이미노기형, 메틸올기형 또는 완전 알킬기형의 멜라민 화합물이 포함된다. 이소시아네이트 화합물은, 방향족, 지방족, 지환족의 어느 것이라도 좋고, 예로서는, m-크실렌 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 나프탈렌 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 및 이들의 블록 화합물이 포함된다.
- [0071] 또, 덧칠 도막은, 덧칠 도막용 도료의 저장 안정성에 영향을 주지 않는 범위내에서, 경화 촉매를 더 적절하게 함유하고 있어도 좋다. 덧칠 도막중에서 상기 경화제의 함유량은, 예를 들면 10~30 체적%이다.
- [0072] 또, 덧칠 도막은, 내후성을 더욱 향상시키기 위해서 10 체적% 이하의 자외선 흡수제(UVA)나 광안정화제(HALS)를 적절하게 함유해도 좋다. 또, 덧칠 도막은, 빗물자국 오염을 방지하기 위한 친수화제, 예를 들면 30 체적% 이하의 테트라알콕시실란의 부분 가수분해 축합물 등을 포함하고 있어도 좋다.
- [0073] 상기 도장 금속판은, 본 실시형태에 있어서의 효과를 발휘하는 범위에서, 추가적인 구성요소를 가지고 있어도 좋다. 예를 들면, 상기 도장 금속판은, 도장 금속판에서 덧칠 도막의 밀착성 및 내식성을 높이는 관점에서, 상기 금속판 및 상기 덧칠 도막의 사이에 밀칠 도막을 더 가지는 것이 바람직하다. 상기 밀칠 도막은, 금속판의 표면 또는 상기 화성 처리 피막이 제작되어 있는 경우는 해당 화성 처리 피막의 표면에 배치된다.
- [0074] 상기 밀칠 도막은 수지로 구성된다. 해당 수지의 예에는, 에폭시 수지, 폴리에스테르, 에폭시 변성 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지 및 페녹시 수지가 포함된다.
- [0075] 상기 밀칠 도막은, 방청안료나, 착색 안료, 메탈릭 안료 등을 더 함유하고 있어도 좋다. 상기 방청안료의 예에는, 변성 실리카, 바나딘산염, 인산수소마그네슘, 인산마그네슘, 인산아연 및 폴리인산 알루미늄 등의 비크롬계의 방청안료나 크롬산 스트론튬, 크롬산아연, 크롬산바륨, 크롬산칼슘 등의 크롬계 방청안료가 포함된다. 상기 착색 안료의 예에는, 산화티탄, 카본 블랙, 산화크롬, 산화철, 벵갈라, 티탄 옐로우, 코발트 블루, 코발트 그린, 아닐린 블랙 및 프탈로시아닌 블루가 포함된다. 상기 메탈릭 안료의 예에는, 알루미늄 플레이크(논리핑(nonleafing) 타입), 브론즈 플레이크, 동 플레이크, 스텐레스강 플레이크 및 니켈 플레이크가 포함된다. 상기 채질 안료의 예에는, 황산바륨, 산화티탄, 실리카 및 탄산칼슘이 포함된다.
- [0076] 상기의 안료의 밀칠 도막중에서의 함유량은, 본 실시형태에 있어서의 효과가 얻어지는 범위에서, 적절하게 결정하는 것이 가능하고, 예를 들면 상기 밀칠 도막에서 상기 방청안료의 함유량은, 예를 들면 10~70 체적%인 것이 바람직하다.
- [0077] 또, 상기 도장 금속판은, 도장 금속판에서 덧칠 도막의 밀착성 및 내식성을 높이는 관점에서, 상기 밀칠 도막 및 상기 덧칠 도막의 사이에 중칠 도막을 더 가지고 있어도 좋다.
- [0078] 상기 중칠 도막은 수지로 구성된다. 해당 수지의 예에는, 폴리불화 비닐리덴 등의 불소 수지, 폴리에스테르, 폴리에스테르 변성 실리콘, 아크릴 수지, 폴리우레탄 및 폴리염화비닐이 포함된다. 상기 중칠 도막도 상기 밀칠 도막과 마찬가지로, 본 실시형태에 있어서의 효과가 얻어지는 범위에서, 방청안료나 착색 안료, 메탈릭 안료 등의 첨가제를 더 적절하게 함유하고 있어도 좋다.
- [0079] 도 7의 (a)는 덧칠 도막용의 도료를 도포한 직후의 도장 금속판의 단면을 모식적으로 나타낸 도면이고, 도 7의 (b)는 상기 도료를 열처리한 후의 도장 금속판의 단면을 모식적으로 나타낸 도면이다. 도 7의 (a) 및 (b)에 나타나는 것처럼, 광택조정제(15)는 덧칠 도막용 도료를 기초 강판(11)(예를 들면 도금 강판 또는 도금 강판 및 밀칠 도막)에 도포한 상태에서, 해당 도료의 도막(12) 표면 상태에 실질적으로 영향을 미치지 않는다. 이 때문에, 상기 도료의 열처리 전에는, 소기의 광택은 통상 발현되지 않는다. 한편, 상기 도료를 열처리한 후에는, 도료중의 휘발 성분이 휘발하므로, 덧칠 도막(22)의 막두께 T는 도막(12)의 두께 t보다 얇아진다. 이 때문에, 광택조정제(15)에 의한 볼록부가 덧칠 도막(22)의 표면에 형성되어, 덧칠 도막(22)이 소기의 광택(본 발명에서는 에나멜조의 광택)을 발현한다.
- [0080] 본 실시형태에 따른 도장 금속판은, 크로메이트 프리 및 크로메이트계의 도장 금속판이다. 「크로메이트 프리」란, 상기 도장 금속판이 6가 크롬을 실질적으로 함유하지 않는 것을 의미한다. 상기 도장 금속판이 「크로메이트 프리」인 것은, 예를 들면, 전술한 금속판, 화성 처리 피막, 밀칠 도막 및 덧칠 도막의 어느 것에 있어도, 덧칠 도막 또는 밀칠 도막을 단독으로 제작한 금속판으로부터 50mm×50mm의 시험편 4매를 잘라내어, 비등하고 있는 순수(純水) 100mL에 10분간 침지한 후, 이 순수 속에 용출한 6가 크롬을 JIS H8625 부속서 2.4.1의 「디페닐카르바지드 비색법」에 준거하는 농도 분석 방법으로 정량했을 때에, 검출 한계 이하일 것에 의해서 확인

하는 것이 가능하다. 상기 도장 금속판은, 실사용시 환경에 6가 크롬을 용출하지 않고, 그리고 또, 평탄부에서 충분한 내식성을 발현한다. 한편, 「평탄부」란, 상기 금속판의 상기 덧칠 도막으로 덮여 있고, 굽힘가공, 드로잉(Drawing) 가공, 장출(stretching) 가공, 엠보싱 가공, 롤 성형 등에 의해 변형되어 있지 않는 부분을 말한다.

[0081] 상기 도장 금속판은 에나멜 광택을 가지는 도장 금속판에 매우 적합하다. 에나멜 광택이란, 60°에서의 광택도가 20~85인 것을 말한다. 이 광택도가 너무 낮으면, 광택소거감이 우세하게 되어 에나멜조의 광택을 얻을 수 없는 경우가 있고, 상기 광택도가 너무 높으면, 광택도를 제어할 수 없어 도장 외관의 재현성을 얻을 수 없다. 상기 광택도는 광택조정제의 평균 입경이나 덧칠 도막에서의 함유량 등에 의해서 조정된다.

[0082] 상기 도장 금속판은, 광택소거제와 같은, 상기 광택조정제와는 다른 의도로 배합되는, 상기 광택조정제보다 큰 입경의 입자(대입자(大粒子))를 함유하고 있지 않는 것이, 상기의 에나멜 광택과 같은 소기의 의장성을 획득하는 관점에서 바람직하다. 그렇지만, 본 실시형태의 효과를 얻을 수 있는 범위에서, 상기 도장 금속판은 상기 대입자를 더 함유하고 있어도 좋다. 상기 대입자는, 평탄부 내식성을 유지하는 관점에서 1차 입자인 것이 바람직하다.

[0083] 상기의 도장 금속판은, 상기 수지 및 상기 광택조정제를 함유하는 덧칠 도료를 상기 금속판상에 도포하는 제1 공정과, 상기 덧칠 도료의 도막을 경화하여 상기 덧칠 도막을 형성하는 제2 공정을 포함한다.

[0084] 상기 제 1 공정에 있어서, 상기 덧칠 도료는 상기 금속판의 표면에 직접 도포되어도 좋고, 상기 금속판의 표면에 형성된 상기 화성 처리 피막에 도포되어도 좋고, 상기 도장 금속판의 표면 또는 상기 화성 처리 피막의 표면에 형성된 상기 밀칠 도막에 도포되어도 좋다.

[0085] 상기 덧칠 도료는, 예를 들면, 전술한 덧칠 도막의 재료를 용제중에 분산함으로써 조제된다. 상기 도료는 용제나 가교제 등을 포함하고 있어도 좋다. 상기 용제의 예에는, 톨루엔, 크실렌 등의 탄화수소; 초산에틸, 초산부틸 등의 에스테르; 셀로솔브 등의 에테르; 및, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸에틸케톤, 이소포론, 시클로헥사논 등의 케톤;이 포함된다.

[0086] 상기 덧칠 도료는, 예를 들면, 롤 코팅, 커튼 플로우 코팅, 스프레이 코팅, 침지 코팅 등의 공지의 방법에 따라 도포된다. 상기 덧칠 도료의 도포량은 덧칠 도막의 소기의 막두께 T에 따라 적절하게 조정된다.

[0087] 상기 덧칠 도료에 함유되는 상기 광택조정제는, 전술한 크기 조건을 만족한다. 상기 덧칠 도료에서 상기 광택조정제가 전술한 크기 조건을 만족하지 않는 경우에는, 상기 덧칠 도료에 해당 덧칠 도료중의 입자를 분쇄하는 처리를 실시함으로써, 상기 조건을 만족하는 상기 덧칠 도료를 얻는 것이 가능하다. 상기의 「입자를 분쇄하는 처리」의 예에는 롤밀에 의한 처리가 포함된다. 보다 구체적으로는, 상기 Ru가 1.2T를 밑돌도록 해당 롤밀의 롤러간의 클리어런스 및 처리 시간을 적절하게 설정함으로써, 상기 조건을 만족하는 상기 덧칠 도료를 얻는 것이 가능하다.

[0088] 상기 제 2 공정은, 예를 들면, 상기 덧칠 도료를 금속판에 열처리하는 공지의 방법에 따라 실시하는 것이 가능하다. 예를 들어, 제2 공정에 있어서, 덧칠 도막용의 도료가 도포된 금속판은, 그 도달 온도가 200~250℃가 되도록 가열된다.

[0089] 상기 도장 금속판의 제조 방법은, 본 발명의 효과가 얻어지는 범위에서, 전술한 제1 공정 및 제2 공정 이외의 다른 공정을 더 포함하고 있어도 좋다. 이 다른 공정의 예에는, 화성 처리 피막을 형성하는 공정, 밀칠 도막을 형성하는 공정 및 중칠 도막을 형성하는 공정이 포함된다.

[0090] 상기 화성 처리 피막은, 해당 피막을 형성하기 위한 수성 화성 처리액을 롤 코팅법, 스핀 코팅법, 스프레이법 등의 공지의 방법으로 상기 금속판의 표면에 도포하고, 도포 후에 상기 금속판을 물세척하지 않고 건조시킴으로써 형성할 수 있다. 해당 금속판의 건조 온도 및 건조 시간은, 생산성의 관점에서, 예를 들면, 금속판의 도달 온도로 60~150℃, 2~10초간인 것이 바람직하다.

[0091] 상기 밀칠 도막은 밀칠 도막용 도료의 도포에 의해서 제작된다. 해당 도료는 용제나 가교제 등을 포함하고 있어도 좋다. 상기 용제의 예에는, 톨루엔, 크실렌 등의 탄화수소; 초산에틸, 초산부틸 등의 에스테르; 셀로솔브 등의 에테르; 및, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 에틸 케톤, 이소포론, 시클로헥사논 등의 케톤;이 포함된다. 또, 상기 가교제의 예에는, 전술한 수지를 가교하는 펄라민 수지나 이소시아네이트 수지 등이 포함된다. 밀칠 도막용 도료는 전술한 재료를 균일하게 혼합, 분산시킴으로써 조제된다.



- [0092] 밀칠 도막용 도료는, 예를 들면, 롤 코팅, 커텐 플로우 코팅, 스프레이 코팅, 침지 코팅 등의 공지의 방법으로, 1~10  $\mu\text{m}$ (바람직하게는 3~7  $\mu\text{m}$ )의 건조 막두께를 얻을 수 있는 도포량으로 금속판에 도포된다. 해당 도료의 도막은, 예를 들면 금속판의 도달 온도로 180~240℃의 온도로 금속판을 가열함으로써 금속판에 열처리 도장되어 제작된다.
- [0093] 상기 중칠 도막도, 밀칠 도막과 마찬가지로, 중칠 도막용 도료의 도포에 의해서 제작된다. 해당 도료도, 중칠 도막의 재료 이외에, 상기 용제나 상기 가교제 등을 포함하고 있어도 좋다. 중칠 도막용 도료는 전술한 재료를 균일하게 혼합, 분산시킴으로써 조제된다. 중칠 도막용 도료는, 예를 들면 상기의 공지의 방법으로, 해당 도료의 건조 막두께와 밀칠 도막의 막두께의 총합으로 3~20  $\mu\text{m}$ (바람직하게는 5~15  $\mu\text{m}$ )가 되는 도포량으로 밀칠 도막에 도포되는 것이, 가공성의 관점에서 바람직하다. 해당 도료의 도막은, 예를 들면 금속판의 도달 온도로 180~240℃의 온도로 금속판을 가열함으로써 금속판에 열처리 도장되어 제작된다.
- [0094] 상기 도장 금속판의 용도는 외장용으로 매우 적합하다. 「외장용」이란, 지붕, 벽, 타일이나 기와 등이나, 간판 및 옥외 설치기기 등의 바깥 공기에 노출되는 부분이며, 일광이나 그 반사광에 조사될 수 있는 부분에 사용되는 것을 말한다. 외장용 도장 금속판의 예에는 외장 건축용의 도장 금속판 등이 포함된다.
- [0095] 상기 도장 금속판은, 굽힘 가공, 드로잉 가공, 장출 가공, 엠보싱 가공, 롤 성형 등의 공지의 가공에 의해서, 외장 건축 등의 외장 건축재로 성형된다. 이와 같이 외장 건축재는 상기 도장 금속판에 의해서 구성된다. 상기 외장 건축재는, 상기의 효과를 얻을 수 있는 범위에서, 다른 구성을 더 포함하고 있어도 좋다. 예를 들면, 상기 외장 건축재는, 해당 외장 건축재의 실사용시의 적절한 설치에 제공되는 구성을 더 가지고 있어도 좋다. 이러한 구성의 예에는, 외장 건축재를 건물에 고정하기 위한 부재나, 외장 건축재끼리를 연결하기 위한 부재 및 외장 건축재의 설치시의 방향을 나타내는 마크, 단열성을 향상시키기 위한 발포 시트나 발포층 등이 포함된다. 이러한 구성은 전술한 외장용 도장 금속판에 포함되어 있어도 좋다.
- [0096] 상기 도장 금속판에서는, 상기 광택조정제(세공 입자)는 덧칠 도막 속에 충분히 봉쇄된다. 또, 상기 덧칠 도막중의 광택조정제의, 덧칠 도막의 막두께 방향 입경은, 그 입자 형상이 평평할수록 충분히 작아지기 쉽다. 또, 약 97.5 개수%로 대부분의 상기 광택조정제가, 덧칠 도막의 막두께 T에 대해서 「0.7T」로 충분히 작은 입경이나 그 이하의 입경을 가진다. 따라서, 외장 용도로서의 실사용에 의해 덧칠 도막의 수지가 덧칠 도막의 표면으로부터 서서히 감모해도 소기의 사용년수 이내라면 상기 세공 입자가 노출되지 않도록, 상기의 덧칠 도막을 설계하는 것이 가능하다.
- [0097] 따라서, 소기의 사용년수 이내에 상기 세공 입자의 깨짐이나 붕괴 및 상기 덧칠 도막으로부터의 탈락이 방지되어, 소기의 사용년수 동안에 빗물 등의 부식 인자가 금속판에 도달할 수 없다. 이 때문에, 상기 도장 금속판은, 크로메이트 프리라면(상기 금속판이 비크로메이트 방청 처리되어 있으면) 크로메이트 처리된 종래의 도장 금속판과 적어도 동등한 평탄부 내식성을 발현하고, 크로메이트 처리되어 있으면 크로메이트 처리된 종래의 도장 금속판과 동등하거나 그 이상의 평탄부 내식성을 발현한다. 본 실시형태에 있어서의 도장 금속판의 「크로메이트 처리」의 예에는, 상기 금속판의 크로메이트 방청 처리 외에, 크로메이트계 방청안료를 함유하는 밀칠 도막의 채용이 포함되고, 「크로메이트 처리된 도장 금속판」의 예에는, 비크로메이트 방청 처리된 금속판과 크로메이트계 방청안료를 함유하는 밀칠 도막을 가지는 도장 금속판, 크로메이트 방청 처리된 금속판과 크로메이트계 방청안료를 함유하지 않는 밀칠 도막을 가지는 도장 금속판 및 크로메이트 방청 처리된 금속판과 크로메이트계 방청안료를 함유하는 밀칠 도막을 가지는 도장 금속판이 포함된다.
- [0098] 이상의 설명으로부터 분명한 것처럼, 본 실시형태에 의하면, 금속판과, 이 금속판상에 배치되는 덧칠 도막을 가지고, 상기 덧칠 도막이 세공을 가지는 입자(세공 입자)를 광택조정제로서 함유하고, 상기 덧칠 도막에서 상기 광택조정제의 함유량은 0.01~15 체적%이며, 상기 광택조정제의 개수 평균 입경을 R( $\mu\text{m}$ ), 상기 덧칠 도막의 막두께를 T( $\mu\text{m}$ ), 상기 광택조정제의 개수 입도분포에서의 97.5% 입자경을  $D_{97.5}$ ( $\mu\text{m}$ ), 상기 광택조정제의 개수 입도분포에서의 상한 입경을  $R_u$ ( $\mu\text{m}$ )라고 했을 때에, 아래의 수학적식을 만족하기 때문에, 크로메이트 프리라 하더라도 충분한 평탄부 내식성을 가지는 도장 금속판을 제공할 수 있다.
- [0099]  $D_{97.5}/T \leq 0.7$
- [0100]  $R_u \leq 1.2T$
- [0101]  $R \geq 1.0$
- [0102]  $3 \leq T \leq 20$

- [0103] 또, 상기 R이 2.0 이상이고, 상기 T가 9 이상 19 이하인 것은, 밀칠 도막과 덧칠 도막의 이중 코팅의 도장 금속판으로 할 경우에 의장성, 내식성 및 가공성의 관점에서 보다 더 효과적이다.
- [0104] 또, 상기 Ru가 T 미만인 것은, 도장 금속판의 평탄부 내식성을 보다 높이는 관점 또는 충분한 평탄부 내식성을 가지는 도장 금속판의 더한층의 장기 수명화 관점에서 보다 더 효과적이다.
- [0105] 또, 상기 금속판에는 비크로메이트 방청 처리가 실시되어 있고, 상기 도장 금속판이 크로메이트 프리인 것은, 도장 금속판의 사용 또는 제조시의 환경 부하를 경감하는 관점에서 보다 더 효과적이며, 상기 금속판에 크로메이트 방청 처리가 실시되어 있는 것은, 도장 금속판의 평탄부 내식성을 한층 더 높이는 관점에서, 더한층 효과적이다.
- [0106] 또, 상기 상기 광택조정제가 실리카 입자인 것은, 소기의 의장성을 가지는 도장 금속판을 값싸게 제조하는 관점에서 더한층 효과적이다.
- [0107] 또, 상기 도장 금속판이 상기 금속판 및 상기 덧칠 도막의 사이에 밀칠 도막을 더 가지는 것은, 도장 금속판에서의 덧칠 도막의 밀착성 및 내식성을 높이는 관점에서 보다 효과적이고, 상기 밀칠도막 및 상기 덧칠도막의 사이에 중칠 도막을 더 가지는 것은, 상기의 관점에서 한층 더 효과적이다
- [0108] 또, 상기 도장 금속판의 60°에서의 광택도가 20~85이면, 소기의 의장성과 충분한 평탄부 내식성의 양립이 실현된다.
- [0109] 또, 상기 도장 금속판이 외장용 도장 금속판인 것은, 실사용시에 크롬의 용출에 의한 환경 부하를 경감하는 관점에서 한층 더 효과적이다.
- [0110] 또, 상기 도장 금속판으로 구성되어 있는 외장 건재는, 크로메이트 프리라 하더라도 10년 이상의 실사용에 있어서 뛰어난 평탄부 내식성을 발휘하는 것이 가능하다.
- [0111] 또, 전술한, 상기 금속판과, 상기 금속판상에 배치되는 덧칠 도막을 가지는 도장 금속판을 제조하는 방법은, 수지 및 광택조정제를 함유하는 덧칠 도료를 상기 금속판상에 도포하는 공정과, 상기 덧칠 도료의 도막을 경화하여 상기 덧칠 도막을 형성하는 공정을 포함하고, 상기 덧칠 도막에서 상기 광택조정제의 함유량은 0.01~15 체적%이며, 상기 광택조정제는 세공을 가지는 입자이고, 상기 광택조정제의 개수 평균 입경을  $R(\mu\text{m})$ , 상기 덧칠 도막의 막두께를  $T(\mu\text{m})$ , 상기 광택조정제의 개수 입도분포에서의 97.5% 입자경을  $D_{97.5}(\mu\text{m})$ , 상기 광택조정제의 개수 입도분포에서의 상한 입경을  $R_u(\mu\text{m})$ 라고 했을 때에, 아래의 수학적식을 만족하는 상기 광택조정제를 이용한다. 따라서, 크로메이트 프리라 하더라도, 크로메이트 방청처리된 금속판을 포함한 도장 금속판과 동등 이상의 우수한 평탄부 내식성을 가지는 도장 금속판을 제공할 수 있다.
- [0112]  $D_{97.5}/T \leq 0.7$
- [0113]  $R_u \leq 1.2T$
- [0114]  $R \geq 1.0$
- [0115]  $3 \leq T \leq 20$
- [0116] 상기 제조 방법에 있어서, 상기 덧칠 도료에 상기 덧칠 도료중의 입자를 분쇄하는 처리가 실시되어 있으면, 덧칠 도막중에 의도하지 않게 불규칙하게 존재하는 조대입자(粗大粒子)가 덧칠 도료로부터 실질적으로 제외되므로, 도장 금속판의 평탄부 내식성을 높이는 관점에서 더 한층 효과적이다.
- [0117] 이하, 본 발명에 대해 실시예를 참조해 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이러한 실시예에 의해 한정되지 않는다.
- [0118] <실시예>
- [0119] [도장 원판 1~5의 제작]
- [0120] 양면 부착량 150 g/m<sup>2</sup>의 용융 55%Al-Zn합금 도금 강판을 알칼리 탈지했다(도장 원판 1). 그 다음에, 해당 도금 강판의 도금층의 표면에, 도장 전처리로서 20℃의, 아래의 비크로메이트 방청 처리액을 도포하고, 해당 도금 강판을 물세척하지 않고 100℃에서 건조하여, Ti 환산으로 10 mg/m<sup>2</sup> 부착량의 비크로메이트 방청 처리된 도금 강판(도장 원판 2)을 얻었다.

- [0121] (비크로메이트 방청 처리액)
- [0122] 헥사 플루오르 티탄산 : 55 g/L
- [0123] 헥사 플루오르 지르코늄산 : 10 g/L
- [0124] 아미노 메틸 치환 폴리비닐 페놀 : 72 g/L
- [0125] 물 : 나머지
- [0126] 또, 도장 원판 2의 표면에, 에폭시 수지계의 아래의 밀칠 도료를 도포하고, 상기 도금 강판의 도달 온도가 200℃가 되도록 상기 화성 처리 강판을 가열하여, 건조 막두께가 5 $\mu$ m인 밀칠 도막을 가지는 크로메이트 프리의 상기 도금 강판(도장 원판 3)을 얻었다.
- [0127] 인산염 혼합물 : 15 체적%
- [0128] 황산바륨 : 5 체적%
- [0129] 실리카 : 1 체적%
- [0130] 클리어 도료 : 나머지
- [0131] 또, 상기 크로메이트 프리 처리액을 대신하여 크로메이트 처리액인 닛폰 페인트 주식회사제의 「서프코트 NRC300NS」(「서프코트」는 동사의 등록상표)를 이용해, 크롬 환산으로 20 mg/m<sup>2</sup> 부착량의 크로메이트 방청 처리를 하고, 그 다음에 상기 크로메이트 방청 처리된 도금 강판의 표면에, 에폭시 수지계의 아래의 밀칠 도료를 도포하고, 상기 도금 강판의 도달 온도가 200℃가 되도록 상기 화성 처리 강판을 가열하여, 건조 막두께가 5 $\mu$ m인 밀칠 도막을 가지는 크로메이트계의 밀칠 도막을 가지는 도금 강판(도장 원판 4)을 얻었다.
- [0132] 크롬산 스트론튬 : 15 체적%
- [0133] 황산바륨 : 5 체적%
- [0134] 실리카 : 1 체적%
- [0135] 클리어 도료 : 나머지
- [0136] 한편, 상기 밀칠 도료에 있어서 상기 클리어 도료는, 닛폰 파인코팅스 주식회사제 「NSC680」이다. 또, 상기 밀칠 도료에 있어서 상기 인산염 혼합물은, 인산 수소 마그네슘, 인산 마그네슘, 인산 아연 및 트리폴리 인산 알루미늄의 혼합물이다. 또, 상기 실리카는 체질 안료이며, 그 평균 입경은 5 $\mu$ m이다. 또, 상기 체적%는 밀칠 도료중의 고형분에 대한 비율이다.
- [0137] 또, 도장 원판 3의 표면에, 폴리에스테르계의 아래의 중칠 도료를 도포하고, 상기 도금 강판의 도달 온도가 220℃가 되도록 상기 화성 처리 강판을 가열하여, 상기 밀칠 도막 위에 건조 막두께가 5 $\mu$ m인 중칠 도막을 가지는 크로메이트 프리의 상기 도금 강판(도장 원판 5)을 얻었다.
- [0138] 카본 블랙 : 7 체적%
- [0139] 실리카 입자 1 : 1 체적%
- [0140] 폴리에스테르계 도료 : 나머지
- [0141] 상기 폴리에스테르계의 도료는, 닛폰 파인코팅스 주식회사제의 「CA클리어 도료」이며, 폴리에스테르계 도료(PE)이다. 카본 블랙은 착색 안료이다. 상기 체적%는 중칠 도료중의 고형분에 대한 비율이다.
- [0142] 또, 상기 실리카 입자 1(실리카 1)은, 예를 들면 분급품 또는 그 혼합물이며 정규 분포 모양의 입도분포를 가진다. 실리카 입자 1의 개수 평균 입경 R은 5.0 $\mu$ m이며, 개수 입도분포에서의 D<sub>97.5</sub>는 7.6 $\mu$ m이다. 또, 개수 입도분포에서의 상한 입경 Ru는 9.5 $\mu$ m이다.
- [0143] 아래의 성분을 아래의 양으로 혼합하여 덧칠 도료를 얻었다.
- [0144] 카본 블랙 : 7 체적%
- [0145] 실리카 입자 1 : 1 체적%



- [0146] 클리어 도료 1 : 나머지
- [0147] 상기 클리어 도료 1은 닛폰 파인코팅스 주식회사제의 「CA클리어 도료」이고, 폴리에스테르계 도료(PE)이다. 카본 블랙은 착색 안료이다. 상기 체적%는 덧칠 도료중의 고형분에 대한 비율이다.
- [0148] [도장 금속판 1의 제작]
- [0149] 상기 덧칠 도료를 도장 원판 3의 밀칠 도막의 표면에 도포하고, 도장 원판 3에서의 상기 도금 강판의 도달 온도가 220℃이 되도록 도장 원판 3을 가열하여, 건조 막두께 T가 11  $\mu\text{m}$ 인 덧칠 도막을 제작했다. 이렇게 하여 도장 금속판 1을 제작했다.
- [0150] 또한, 도장 금속판 1을 절단하고 그 단면을 노출시켜, 에폭시 수지 덩어리 내에 봉입하고, 상기 단면을 더 연마하고, 해당 단면을 주사형 전자현미경으로 촬영하여 얻어진 복수 개소의 화상을 처리, 분석함으로써, 실리카 입자 1의 입도분포를 구했더니, R,  $D_{97.5}$ , 및 Ru는 상기의 수치와 실질적으로 동일한 것이 확인되었다.
- [0151] [도장 금속판 2, 3의 제작]
- [0152] 덧칠 도료의 도포량을 건조 막두께 T가 10  $\mu\text{m}$ 이 되도록 변경한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 2를 제작했다. 또, 덧칠 도료의 도포량을 건조 막두께 T가 9  $\mu\text{m}$ 이 되도록 변경한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 3을 제작했다.
- [0153] [도장 금속판 4~7의 제작]
- [0154] 덧칠 도료중의 광택조정제로 실리카 입자 1 대신에 실리카 입자 2를 이용한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 4를 제작했다. 실리카 입자 2는, 예를 들면 분급품 또는 그 혼합물이고, R은 5.0  $\mu\text{m}$ 이며,  $D_{97.5}$ 는 7.6  $\mu\text{m}$ 이며, Ru는 11.0  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0155] 또, 덧칠 도료중의 광택조정제로 실리카 입자 1 대신에 실리카 입자 3을 이용한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 5를 제작했다. 실리카 입자 3은, 예를 들면 분급품 또는 그 혼합물이고, R은 5.0  $\mu\text{m}$ 이며,  $D_{97.5}$ 는 7.6  $\mu\text{m}$ 이며, Ru는 13.0  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0156] 또, 덧칠 도료중의 광택조정제로 실리카 입자 1 대신에 실리카 입자 4를 이용한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 6을 제작했다. 실리카 입자 4는, 예를 들면 분급품 또는 그 혼합물이고, R은 5.0  $\mu\text{m}$ 이며,  $D_{97.5}$ 는 7.6  $\mu\text{m}$ 이며, Ru는 14.0  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0157] 또, 덧칠 도료중의 광택조정제로 실리카 입자 1 대신에 실리카 입자 5를 이용한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 7을 제작했다. 실리카 입자 5는, 예를 들면 분급품 또는 그 혼합물이고, R은 5.0  $\mu\text{m}$ 이며,  $D_{97.5}$ 는 7.6  $\mu\text{m}$ 이며, Ru는 14.8  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0158] [도장 금속판 8~10의 제작]
- [0159] 덧칠 도료중의 광택조정제로 실리카 입자 1 대신에 실리카 입자 6을 이용한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 8을 제작했다. 실리카 입자 6은, 예를 들면 분급품 또는 그 혼합물이고, R은 3.0  $\mu\text{m}$ 이며,  $D_{97.5}$ 는 5.6  $\mu\text{m}$ 이며, Ru는 9.5  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0160] 또, 덧칠 도료중의 광택조정제로 실리카 입자 1 대신에 실리카 입자 7을 이용한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 9를 제작했다. 실리카 입자 7은, 예를 들면 분급품 또는 그 혼합물이고, R은 2.0  $\mu\text{m}$ 이며,  $D_{97.5}$ 는 4.6  $\mu\text{m}$ 이며, Ru는 9.5  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0161] 또, 덧칠 도료중의 광택조정제로 실리카 입자 1 대신에 실리카 입자 8을 이용한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 10을 제작했다. 실리카 입자 8은, 예를 들면 분급품 또는 그 혼합물이고, R은 0.5  $\mu\text{m}$ 이며,  $D_{97.5}$ 는 2.1  $\mu\text{m}$ 이며, Ru는 4.5  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0162] [도장 금속판 11~15의 제작]
- [0163] 덧칠 도료의 도포량을 건조 막두께 T가 9  $\mu\text{m}$ 가 되도록 변경한 것 외에는 도장 금속판 8과 동일하게 하여, 도장 금속판 11을 제작했다. 또, 덧칠 도료의 도포량을 건조 막두께 T가 8  $\mu\text{m}$ 가 되도록 변경한 것 외에는 도장 금속판 8과 동일하게 하여, 도장 금속판 12를 제작했다. 또, 덧칠 도료의 도포량을 건조 막두께 T가 15  $\mu\text{m}$ 가 되도록

록 변경한 것 외에는 도장 금속판 8과 동일하게 하여, 도장 금속판 13을 제작했다. 또, 덧칠 도료의 도포량을 건조 막두께 T가 19 $\mu$ m가 되도록 변경한 것 외에는 도장 금속판 8과 동일하게 하여, 도장 금속판 14를 제작했다. 또, 덧칠 도료의 도포량을 건조 막두께 T가 21 $\mu$ m가 되도록 변경한 것 외에는 도장 금속판 8과 동일하게 하여, 도장 금속판 15를 제작했다.

[0164] [도장 금속판 16~18의 제작]

[0165] 덧칠 도료중의 광택조정제로 실리카 입자 1 대신에 실리카 입자 18을 이용하고, 덧칠 도료의 도포량을 건조 막두께 T가 3 $\mu$ m가 되도록 변경한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 16을 제작했다. 실리카 입자 18은, 예를 들면 분급품 또는 그 혼합물이고, R은 1.0 $\mu$ m이며, D<sub>97.5</sub>는 2.0 $\mu$ m이며, Ru는 2.6 $\mu$ m이다.

[0166] 또, 덧칠 도료중의 광택조정제로 실리카 입자 1 대신에 실리카 입자 19를 이용하고, 덧칠 도료의 도포량을 건조 막두께 T가 2 $\mu$ m가 되도록 변경한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 17을 제작했다. 실리카 입자 19는, 예를 들면 분급품 또는 그 혼합물이고, R은 1.0 $\mu$ m이며, D<sub>97.5</sub>는 1.4 $\mu$ m이며, Ru는 1.5 $\mu$ m이다.

[0167] 또, 덧칠 도료의 도포량을 건조 막두께 T가 20 $\mu$ m가 되도록 변경한 것 외에는 도장 금속판 8과 동일하게 하여, 도장 금속판 18을 제작했다.

[0168] [도장 금속판 19~25의 제작]

[0169] 덧칠 도료중의 실리카 입자를 배합하지 않는 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 19를 제작했다. 또, 덧칠 도료중의 실리카 입자의 함유량을 0.005 체적%로 변경한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 20을 제작했다. 또, 덧칠 도료중의 실리카 입자의 함유량을 0.01 체적%로 변경한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 21을 제작했다. 또, 덧칠 도료중의 실리카 입자의 함유량을 0.1 체적%로 변경한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 22를 제작했다. 또, 덧칠 도료중의 실리카 입자의 함유량을 10 체적%로 변경한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 23을 제작했다. 또, 덧칠 도료중의 실리카 입자의 함유량을 15 체적%로 변경한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 24를 제작했다. 또, 덧칠 도료중의 실리카 입자의 함유량을 20 체적%로 변경한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 25를 제작했다.

[0170] [도장 금속판 26~28의 제작]

[0171] 도장 원판 3 대신에 도장 원판 1에 덧칠 도막을 형성하는 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 26을 제작했다. 또, 도장 원판 3 대신에 도장 원판 2에 덧칠 도막을 형성하는 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 27을 제작했다. 또, 도장 원판 3 대신에 도장 원판 4에 덧칠 도막을 형성하는 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 28을 제작했다.

[0172] [도장 금속판 29, 30의 제작]

[0173] 덧칠 도료의 클리어 도료 1 대신에 클리어 도료 2를 이용한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 29를 얻었다. 해당 클리어 도료 2는 닛폰 파인코팅스 주식회사제의 「QK클리어 도료」이며, 폴리에스테르계 도료(PE)이다. 또, 클리어 도료 1 대신에 클리어 도료 3을 이용한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 30을 얻었다. 해당 클리어 도료 3은 닛폰 파인코팅스 주식회사제의 「NSC3300 클리어 도료」이며, 폴리에스테르계 도료(PE)이다.

[0174] [도장 금속판 31, 32의 제작]

[0175] 덧칠 도료의 실리카 입자 1 대신에 폴리 아크릴로니트릴(PAN) 입자를 이용한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 31을 얻었다. 해당 PAN 입자는, 예를 들면 분급품 또는 그 혼합물이고, R은 5.0 $\mu$ m이며, D<sub>97.5</sub>는 7.6 $\mu$ m이며, Ru는 9.5 $\mu$ m이다. 또, 덧칠 도료의 실리카 입자 1 대신에 탄산칼슘-인산칼슘 복합체(CaCPC) 입자를 이용한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 32를 얻었다. 해당 CaCPC 입자는, 예를 들면 분급품 또는 그 혼합물이고, R은 5.0 $\mu$ m이며, D<sub>97.5</sub>는 7.6 $\mu$ m이며, Ru는 9.5 $\mu$ m이다.

[0176] [도장 금속판 33, 34의 제작]

[0177] 도장 원판 3 대신에 도장 원판 4에 덧칠 도막을 형성하는 것 외에는 도장 금속판 4와 동일하게 하여, 도장 금속판 33을 제작했다. 또, 도장 원판 3 대신에 도장 원판 4에 덧칠 도막을 형성하는 것 외에는 도장 금속판 5와 동일하게 하여, 도장 금속판 34를 제작했다.

- [0178] [도장 금속판 35의 제작]
- [0179] 도장 원판 3 대신에 도장 원판 5를 이용하고, 실리카 1 대신에 실리카 19를 이용하고, 그러면서 또 덧칠 도료의 도포량을 건조 막두께 T가 5 $\mu$ m가 되도록 변경한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 35를 제작했다. 실리카 입자 19는, 예를 들면 분급품 또는 그 혼합물이고, R은 1.0 $\mu$ m이며, D<sub>97.5</sub>는 1.4 $\mu$ m이며, Ru는 1.5 $\mu$ m이다.
- [0180] [평가]
- [0181] 도장 금속판 1~35의 각각에 대해서, 아래의 측정 및 시험을 행하였다.
- [0182] (1) 60도 광택도(G60)
- [0183] 도장 금속판 1~35의 각각의, JIS K5600-4-7(ISO 2813 : 1994)에 규정되는 60°에서의 경면 광택도(G60)를 닛폰텐 쇼쿠주식회사제 광택계 VG-2000에 의해서 측정했다.
- [0184] (2) 도장 외관
- [0185] 도장 금속판 1~35의 각각의, 건조 후의 덧칠 도막의 외관을 아래의 기준에 의해 평가했다. A 또는 B이면 실용상 문제 없다.
- [0186] (평가 기준)
- [0187] A : 광택 이상 및 도막 결함이 인정되지 않고, 플랫하고, 또 에나멜 외관이 인정된다
- [0188] B : 도막의 표면에 약간의 요철감이 인정되지만, 에나멜 외관이 얻어지고 실용상 문제 없다
- [0189] C : 광택이 너무 높다
- [0190] D : 광택이 너무 낮다
- [0191] E : 도막열처리시의 휘발 성분으로 인한 도막 부풀음이 보인다
- [0192] F : 은폐성 부족
- [0193] (3) 가공부 밀착성
- [0194] 도장 금속판 1~35의 각각에 OT 굽힘(밀착 굽힘) 가공을 실시하고, 해당 OT 굽힘부의 셀로판 테이프 박리 시험을 행하여, 이하의 기준에 의해 평가했다.
- [0195] (평가 기준)
- [0196] G : 도막의 박리가 인정되지 않음
- [0197] NG : 도막의 박리가 인정됨
- [0198] (4) 평탄부 내식성
- [0199] 도장 금속판 1~35의 각각에 대해서, 우선 JIS K5600-7-7 (ISO11341 : 2004)에 규정되어 있는 크세논 램프법 촉진 내후성 시험을 1,000시간 행하고, 그 다음에 JIS H8502에 규정되어 있는 「중성염수 분무 사이클 시험」(이른바 JASO법)을 720시간 행하였다. 상기 두 시험의 실시를 1 사이클로 하여, 도장 금속판 1~35의 각각에 대해서, 1 사이클(실사용 내구연수가 5년 정도에 상당) 시험품과, 2 사이클(실사용 내구연수 10년 정도에 상당) 시험품의 각각을 물세척하고, 육안 및 10배 확대경에 의한 확대 관찰에 의해서, 도장 금속판의 평탄부에서의 도막의 부풀음 유무를 관찰하고, 이하의 기준에 의해 평가했다.
- [0200] A 또는 B이면, 실용상 문제 없다.
- [0201] (평가 기준)
- [0202] A : 부풀음이 인정되지 않음
- [0203] B : 확대 관찰에서 약간의 미소한 부풀음이 인정되지만, 육안으로는 해당 부풀음이 인정되지 않음
- [0204] C : 육안으로 부풀음이 인정됨

[0205] 도장 금속판 1~35의, 도장 원판의 종류, 광택조정제의 종류, R,  $D_{97.5}$ , Ru, 덧칠 도막의 수지 종류, T, 광택조정제의 함유량,  $D_{97.5}/T$ 의 값,  $Ru/T$ 의 값 및 실시예 또는 비교예의 차이를, 표 1 및 표 2에 나타낸다. 또, 도장 금속판 1~35의 상기 평가의 결과를 표 3에 나타낸다.

표 1

도장 금속판 No.	도장 원판	광택조정제				덧칠 도막			$D_{97.5}/T$ (-)	$Ru/T$ (-)	비고
		종류	R( $\mu m$ )	$D_{97.5}$ ( $\mu m$ )	Ru( $\mu m$ )	수지 종류	T( $\mu m$ )	함유량 (체적%)			
1	3	실리카1	5.0	7.6	9.5	PE	11	1.0	0.69	0.86	실시예
2	3	실리카1	5.0	7.6	9.5	PE	10	1.0	0.76	0.95	비교예
3	3	실리카1	5.0	7.6	9.5	PE	9	1.0	0.84	1.05	비교예
4	3	실리카2	5.0	7.6	11.0	PE	11	1.0	0.69	1.00	실시예
5	3	실리카3	5.0	7.6	13.0	PE	11	1.0	0.69	1.18	실시예
6	3	실리카4	5.0	7.6	14.0	PE	11	1.0	0.69	1.27	비교예
7	3	실리카5	5.0	7.6	14.8	PE	11	1.0	0.69	1.35	비교예
8	3	실리카6	3.0	5.6	9.5	PE	11	1.0	0.51	0.86	실시예
9	3	실리카7	2.0	4.6	9.5	PE	11	1.0	0.42	0.86	실시예
10	3	실리카8	0.5	2.1	4.5	PE	11	1.0	0.19	0.41	비교예
11	3	실리카6	3.0	5.6	9.5	PE	9	1.0	0.62	1.05	실시예
12	3	실리카6	3.0	5.6	9.5	PE	8	1.0	0.70	1.19	실시예
13	3	실리카6	3.0	5.6	9.5	PE	15	1.0	0.37	0.63	실시예
14	3	실리카6	3.0	5.6	9.5	PE	19	1.0	0.29	0.50	실시예
15	3	실리카6	3.0	5.6	9.5	PE	21	1.0	0.27	0.45	비교예
16	3	실리카18	1.0	2.0	2.6	PE	3	1.0	0.67	0.87	실시예
17	3	실리카19	1.0	1.4	1.5	PE	2	1.0	0.70	0.75	비교예
18	3	실리카6	3.0	5.6	9.5	PE	20	1.0	0.28	0.48	실시예

[0206]

표 2

도장 금속판 No.	도장 원판	광택조정제				덧칠도막			$D_{97.5}/T$ (-)	$R_u/T$ (-)	비고
		종류	$R(\mu m)$	$D_{97.5}(\mu m)$	$R_u(\mu m)$	수지 종류	$T(\mu m)$	함유량 (체적%)			
19	3	-	-	-	-	-	11	0	-	-	비교예
20	3	실리카1	5.0	7.6	9.5	PE	11	0.005	0.69	0.86	비교예
21	3	실리카1	5.0	7.6	9.5	PE	11	0.01	0.69	0.86	실시예
22	3	실리카1	5.0	7.6	9.5	PE	11	0.1	0.69	0.86	실시예
23	3	실리카1	5.0	7.6	9.5	PE	11	10	0.69	0.86	실시예
24	3	실리카1	5.0	7.6	9.5	PE	11	15	0.69	0.86	실시예
25	3	실리카1	5.0	7.6	9.5	PE	11	20	0.69	0.86	비교예
26	1	실리카1	5.0	7.6	9.5	PE	11	1.0	0.69	0.86	실시예
27	2	실리카1	5.0	7.6	9.5	PE	11	1.0	0.69	0.86	실시예
28	4	실리카1	5.0	7.6	9.5	PE	11	1.0	0.69	0.86	실시예
29	3	실리카1	5.0	7.6	9.5	PE	11	1.0	0.69	0.86	실시예
30	3	실리카1	5.0	7.6	9.5	PE	11	1.0	0.69	0.86	실시예
31	3	PAN	5.0	7.6	9.5	PE	11	1.0	0.69	0.86	실시예
32	3	CaCPC	5.0	7.6	9.5	PE	11	1.0	0.69	0.86	실시예
33	4	실리카2	5.0	7.6	11.0	PE	11	1.0	0.69	1.00	실시예
34	4	실리카3	5.0	7.6	13.0	PE	11	1.0	0.69	1.18	실시예
35	5	실리카19	1.0	1.4	1.5	PE	5	1.0	0.28	0.30	실시예

표 3

도장 금속판 No.	G60 (-)	도장 외관	가공부 밀착성	평탄부 내식성		비고
				1 사이클	2 사이클	
1	57	A	G	A	A	실시예
2	60	A	G	B	C	비교예
3	60	A	G	C	C	비교예
4	58	A	G	B	B	실시예
5	57	A	G	B	B	실시예
6	56	A	G	B	C	비교예
7	55	A	G	C	C	비교예
8	70	A	G	A	A	실시예
9	80	A	G	A	A	실시예
10	88	C	G	-	-	비교예
11	70	A	G	B	B	실시예
12	50	B	G	B	B	실시예
13	70	A	G	A	A	실시예
14	70	A	G	A	A	실시예
15	70	E	NG	-	-	비교예
16	35	A	G	B	B	실시예
17	25	F	G	-	-	비교예
18	70	A	G	A	A	실시예
19	87	C	G	A	A	비교예
20	87	C	G	A	A	비교예
21	85	A	G	A	A	실시예
22	80	A	G	A	A	실시예
23	54	A	G	A	A	실시예
24	25	A	G	A	A	실시예
25	7	D	NG	-	-	비교예
26	60	A	G	B	B	실시예
27	60	A	G	A	B	실시예
28	60	A	G	A	A	실시예
29	60	A	G	A	A	실시예
30	60	A	G	A	A	실시예
31	60	A	G	B	B	실시예
32	60	A	G	B	B	실시예
33	58	A	G	A	B	실시예
34	58	A	G	A	B	실시예
35	65	A	G	A	A	실시예

[0208]

[0209]

(5) 평탄부 내식성

[0210]

도장 금속판 1, 28, 33 및 34의 각각에 대해서, 평탄부 내식성에 따른 전술의 시험을 3 사이클(실사용의 내구연수 15년 정도에 상당)까지 행하고, 3 사이클 시험품의 각각을 물세척하고, 육안 및 10배 확대경에 의한 확대 관찰에 의해서 도장 금속판의 평탄부에서의 도막의 부풀음 유무를 관찰하고, 전술한 기준에 의해 평가했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

도장 금속판 No.	평탄부 내식성			비고
	1 사이클	2 사이클	3 사이클	
1	A	A	B	실시에
28	A	A	A	실시에
33	A	A	A	실시에
34	A	A	A	실시에

[0211]

[0212] [참고 실험 1]

[0213] 실리카 입자 1로부터 입경이  $0.7T\mu\text{m}(T=11\mu\text{m})$  이상인 입자를 제거하여  $7.7\mu\text{m}$  이상의 입자를 실질적으로 포함하지 않는 실리카 입자 1을 얻었다. 이것을 실리카 입자 9라고 한다. 그리고, 덧칠 도료중의 광택조정제로 실리카 입자 1 대신에 실리카 입자 9를 이용한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 36을 제작했다.

[0214] 또, 입경  $R'$ 가  $0.8T\mu\text{m}(8.8\mu\text{m})$  이상인 입자를 제거하여  $8.8\mu\text{m}$  이상의 입자를 실질적으로 포함하지 않는 실리카 입자 A를 별도로 준비하여, 97.5 체적부의 실리카 입자 9에 2.5 체적부의 실리카 입자 A를 혼합하고,  $0.7T$  이하의 실리카 입자 9의 97.5 체적부와,  $0.8T$  이하의 실리카 입자 A의 2.5 체적부로 구성되는 실리카 입자(함유 비율 : 97.5/2.5)를 얻었다. 이것을 실리카 입자 10이라고 한다. 그리고, 덧칠 도료중의 광택조정제로 실리카 입자 1 대신에 실리카 입자 10을 이용한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 37을 제작했다.

[0215] 또, 입경  $R'$ 가  $0.9T\mu\text{m}(9.9\mu\text{m})$  이상인 입자를 제거하여  $9.9\mu\text{m}$  이상의 입자를 실질적으로 포함하지 않는 실리카 입자 B를 별도로 준비하여, 97.5 체적부의 실리카 입자 9에 2.5 체적부의 실리카 입자 B를 혼합하고,  $0.7T$  이하의 실리카 입자 9의 97.5 체적부와,  $0.9T$  이하의 실리카 입자 B의 2.5 체적부로 구성되는 실리카 입자를 얻었다. 이것을 실리카 입자 11이라고 한다. 그리고, 덧칠 도료중의 광택조정제로 실리카 입자 1 대신에 실리카 입자 11을 이용한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 38을 제작했다.

[0216] 또, 입경  $R'$ 가  $1.0T\mu\text{m}(11.0\mu\text{m})$  이상인 입자를 제거하여  $11.0\mu\text{m}$  이상의 입자를 실질적으로 포함하지 않는 실리카 입자 C를 별도로 준비하여, 97.5 체적부의 실리카 입자 9에 2.5 체적부의 실리카 입자 C를 혼합하고,  $0.7T$  이하의 실리카 입자 9의 97.5 체적부와  $1.0T$  이하의 실리카 입자 C의 2.5 체적부로 구성되는 실리카 입자를 얻었다. 이것을 실리카 입자 12라고 한다. 그리고, 덧칠 도료중의 광택조정제로 실리카 입자 1 대신에 실리카 입자 12를 이용한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 39를 제작했다.

[0217] 또, 입경  $R'$ 가  $1.1T\mu\text{m}(12.1\mu\text{m})$  이상인 입자를 제거하여  $12.1\mu\text{m}$  이상의 입자를 실질적으로 포함하지 않는 실리카 입자 D를 별도로 준비하여, 97.5 체적부의 실리카 입자 9에 2.5 체적부의 실리카 입자 D를 혼합하고,  $0.7T$  이하의 실리카 입자 9의 97.5 체적부와,  $1.1T$  이하의 실리카 입자 D의 2.5 체적부로 구성되는 실리카 입자를 얻었다. 이것을 실리카 입자 13이라고 한다. 그리고, 덧칠 도료중의 광택조정제로 실리카 입자 1 대신에 실리카 입자 13을 이용한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 40을 제작했다.

[0218] 또, 입경  $R'$ 가  $1.2T\mu\text{m}(13.2\mu\text{m})$  이상인 입자를 제거하여  $13.2\mu\text{m}$  이상의 입자를 실질적으로 포함하지 않는 실리카 입자 E를 별도로 준비하여, 97.5 체적부의 실리카 입자 9에 2.5 체적부의 실리카 입자 E를 혼합하고,  $0.7T$  이하의 실리카 입자 9의 97.5 체적부와,  $1.2T$  이하의 실리카 입자 E의 2.5 체적부로 구성되는 실리카 입자를 얻었다. 이것을 실리카 입자 14라고 한다. 그리고, 덧칠 도료중의 광택조정제로 실리카 입자 1 대신에 실리카 입자 14를 이용한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 41을 제작했다.

[0219] 또, 입경  $R'$ 가  $1.3T\mu\text{m}(14.3\mu\text{m})$  이상인 입자를 제거하여  $14.3\mu\text{m}$  이상의 입자를 실질적으로 포함하지 않는 실리카 입자 F를 별도로 준비하여, 97.5 체적부의 실리카 입자 9에 2.5 체적부의 실리카 입자 F를 혼합하고,  $0.7T$  이하의 실리카 입자 9의 97.5 체적부와,  $1.3T$  이하의 실리카 입자 F의 2.5 체적부로 구성되는 실리카 입자를 얻



었다. 이것을 실리카 입자 15라고 한다. 그리고, 덧칠 도료중의 광택조정제로 실리카 입자 1 대신에 실리카 입자 15를 이용한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 42를 제작했다.

[0220]

도장 금속판 36~42에 대해서, 전술한 방법으로 평탄부 내식성을 평가했다. 도장 금속판 36~42의, 도장 원판의 종류, 광택조정제의 종류, R,  $D_{97.5}$ , 컷 값, 첨가한 실리카 입자의 주성분의 입경 R', 덧칠 도막의 수지 종류, T, 광택조정제의 함유량, 2종의 실리카 입자의 함유 비율 및 평탄부 내식성의 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

표 5

도장 금속판 No.	도장 원판	광택조정제					덧칠도막				평탄부 내식성	
		종류	R ( $\mu\text{m}$ )	$D_{97.5}$ ( $\mu\text{m}$ )	컷 값 ( $\mu\text{m}$ )	R' ( $\mu\text{m}$ )	수지 종류	T ( $\mu\text{m}$ )	함유량 (체적%)	함유 비율 (-)	1 사이클	2 사이클
36	3	실리카9	5.0	7.6	7.7	-	PE	11	1.0	100/0	A	A
37	3	실리카10	5.0	7.6	7.7	8.8	PE	11	1.0	97.5/2.5	A	B
38	3	실리카11	5.0	7.6	7.7	9.9	PE	11	1.0	97.5/2.5	B	B
39	3	실리카12	5.0	7.6	7.7	11.0	PE	11	1.0	97.5/2.5	B	B
40	3	실리카13	5.0	7.6	7.7	12.1	PE	11	1.0	97.5/2.5	B	B
41	3	실리카14	5.0	7.6	7.7	13.2	PE	11	1.0	97.5/2.5	B	B
42	3	실리카15	5.0	7.6	7.7	14.3	PE	11	1.0	97.5/2.5	B	C

[0221]

[0222]

[참고 실험 2]

[0223]

실리카 입자 14에서의 실리카 입자 9와 실리카 입자 E의 함유 비율을 변경하여, 0.7T 이하의 실리카 입자 9의 97.0 체적부와, 1.2T 이하의 실리카 입자 E의 3.0 체적부로 구성되는 실리카 입자를 얻었다. 이것을 실리카 입

자 16이라고 한다. 그리고, 덧칠 도료중의 광택조정제로 실리카 입자 1 대신에 실리카 입자 16을 이용한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 43을 제작했다.

[0224] 또, 실리카 입자 14에서의 실리카 입자 9와 실리카 입자 E의 함유 비율을 변경하여, 0.7T 이하의 실리카 입자 9의 96.5 체적부와, 1.2T 이하의 실리카 입자 E의 3.5 체적부로 구성되는 실리카 입자를 얻었다. 이것을 실리카 입자 17이라고 한다. 그리고, 덧칠 도료중의 광택조정제로 실리카 입자 1 대신에 실리카 입자 17을 이용한 것 외에는 도장 금속판 1과 동일하게 하여, 도장 금속판 44를 제작했다.

[0225] 도장 금속판 43, 44에 대해서, 전술한 2 사이클의 시험 방법으로 평탄부 내식성을 평가했다. 도장 금속판 41, 43 및 44의, 도장 원판의 종류, 광택조정제의 종류, R,  $D_{97.5}$ , 컷 값, 첨가한 실리카 입자의 주성분의 입경 R', 덧칠 도막의 수지 종류, T, 광택조정제의 함유량, 2종의 실리카 입자의 함유 비율 및 평탄부 내식성의 평가 결과를 표 6에 나타낸다.

표 6

도장 금속판 No.	도장 원판	광택조정제					덧칠도막				평탄부 내식성	
		종류	R ( $\mu\text{m}$ )	$D_{97.5}$ ( $\mu\text{m}$ )	컷 값 ( $\mu\text{m}$ )	R' ( $\mu\text{m}$ )	수지 종류	T ( $\mu\text{m}$ )	함유량 (체적%)	함유 비율 (-)	1 사이클	2 사이클
41	3	실리카14	5.0	7.6	7.7	13.2	PE	11	1.0	97.5/2.5	B	B
43	3	실리카16	5.0	7.6	7.7	13.2	PE	11	1.0	97.0/3.0	B	C
44	3	실리카17	5.0	7.6	7.7	13.2	PE	11	1.0	96.5/3.5	B	C

[0226]

- [0227] [참고 실험 3]
- [0228] 도장 금속판 42의 덧칠 도료를, 실리카 입자 F를 분쇄하는 조건으로 물밀에 의해서 처리한 후에 이용한 것 외에는 도장 금속판 42와 동일하게 하여, 도장 금속판 45를 제작했다. 그리고, 도장 금속판 45에 대해서, 전술한 방법으로 평탄부 내식성을 평가했더니, 1 사이클 및 2 사이클 모두 B로 판정되었다.
- [0229] 표 1~표 3으로부터 분명한 것처럼, 도장 금속판 1, 4, 5, 8, 9, 11~14, 16, 18, 21~24 및 26~35는 모두, 에나멜조 광택의 의장성을 가지고, 충분한 가공부 밀착성을 가지며, 그러면서 또 10년간의 실사용에 상당하는 평탄부 내식성을 가지고 있다.
- [0230] 이에 비해서, 도장 금속판 2, 3, 6 및 7은 평탄부 내식성이 불충분하였다. 이것은, 덧칠 도막의 광열화(光劣化)에 의해서 광택조정제가 내구 시험중에 덧칠 도막으로부터 노출되어 버렸기 때문이라고 생각된다.
- [0231] 또, 도장 금속판 10은 광택이 너무 높아, 소기의 의장성(에나멜조의 광택)을 얻을 수 없었다. 이것은 광택조정제의 입경이 너무 작았기 때문이라고 생각된다. 도장 금속판 10에서는 소기의 의장성을 얻을 수 없었다. 이 때문에, 평탄부 내식성의 평가 시험을 행할 가치가 없다고 판단하고, 해당 평가 시험을 실시하지 않았다.
- [0232] 또, 도장 금속판 15는, 덧칠 도막의 열처리 시에 휘발 성분에 의한 도막 부풀음이 발생하고, 또 가공부 밀착성이 불충분했다. 그 때문에, 평탄부 내식성의 평가 시험을 행할 수 없었다. 이것은 덧칠 도막의 막두께가 너무 두꺼웠기 때문이라고 생각된다.
- [0233] 또, 도장 금속판 17은 은폐성이 부족하였고, 즉 덧칠 도막의 기초(밀칠 도막)가 육안으로 관찰될 수 있을 정도로밖에 덧칠 도막의 시인성이 발현되지 않아, 소기의 의장성을 얻을 수 없었다. 이 때문에 평탄부 내식성의 평가 시험을 행할 가치가 없다고 판단하고, 해당 평가 시험을 실시하지 않았다. 상기의 은폐성이 불충분했던 이유는, 덧칠 도막의 막두께가 너무 얇고, 그러면서 또 광택조정제의 입경이 너무 작았기 때문이라고 생각된다.
- [0234] 또, 도장 금속판 19, 20은 광택이 너무 높아, 소기의 의장성(에나멜조의 광택)을 얻을 수 없었다. 도장 금속판 19의 광택이 너무 높았던 것은, 덧칠 도막에 광택조정제가 함유되어 있지 않았기 때문이고, 도장 금속판 20의 광택이 너무 높았던 것은, 광택조정제의 함유량이 너무 적어서 광택이 조정되지 않았기 때문이라고 생각된다.
- [0235] 또, 도장 금속판 25는 광택이 너무 낮고, 또 가공부 밀착성이 불충분했다. 그 때문에 평탄부 내식성의 평가 시험을 행할 수 없었다. 이것은 덧칠 도막에서의 광택조정제의 함유량이 너무 많았기 때문이라고 생각된다.
- [0236] 또, 도장 금속판 26~28은 모두, 도장 원판의 종류에 상관없이, 소기의 의장성(에나멜 광택)을 발현함과 동시에, 가공 밀착성 및 평탄부 내식성을 충분히 가지고 있었다. 이것은 평탄부 내식성이 덧칠 도막에 의해 초래되기 때문이라고 생각된다.
- [0237] 또, 도장 금속판 29, 30는 모두, 덧칠 도막의 수지의 종류에 상관없이, 소기의 의장성(에나멜 광택)을 발현함과 동시에, 가공 밀착성 및 평탄부 내식성을 충분히 가지고 있었다. 이것은, 덧칠 도막에 이용되는데 충분한 내구성을 가지는 수지이면, 평탄부 내식성은 덧칠 도막을 구성하는 수지의 종류에 상관없이 발현되기 때문이라고 생각된다.
- [0238] 또, 도장 금속판 31, 32는 모두, 광택조정제의 종류에 상관없이, 소기의 의장성(에나멜 광택)을 발현함과 동시에, 가공 밀착성 및 평탄부 내식성을 충분히 가지고 있었다. 이것은, 무기 입자 또는 유기 입자의 차이를 불문하고, 세공을 가지는 입자라 하더라도 덧칠 도막의 표면으로부터 노출되지 않으면, 충분한 평탄부 내식성이 발현되기 때문이라고 생각된다.
- [0239] 또, 표 4로부터 분명한 것처럼, 도장 금속판 28, 33 및 34는 모두, 도장 금속판 1보다 평탄부 내식성을 보다 장기간 유지한다. 이것은, 도장 금속판 28, 33 및 34에서의 도장 원판 4가 밀칠 도막에 크로메이트계 방청안료를 함유하고, 그러면서 또 도금 강판에 크로메이트 방청처리가 실시되어 있는 점에서, 도장 금속판 1에서의 도장 원판 1에 비해 높은 내식성을 가지고 있기 때문이라고 생각된다.
- [0240] 또, 표 5 및 표 6으로부터 분명한 것처럼, 광택조정제가 덧칠 도막의 막두께의 1.2배(1.2T)까지의 입자이면, 0.7T보다 큰 입자를, 0.7T 이하의 입자의 적어도 2.5 체적%까지 함유하고 있더라도, 도장 금속판의 평탄부 내식성에 실질적인 악영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다. 이것은, 덧칠 도막의 막두께 T에 비해 약간 큰 입자는, 그 장경이 덧칠 도료의 도포 방향을 따르는 방향으로 배치되기 쉬워, 소량이라면 소기의 사용 기간, 덧칠 도막

의 수지에 의해서 충분히 계속 피복되기 때문으로 생각된다.

[0241] 또, 광택조정제는, 그 입도분포로부터 벗어난 위치에 검출되는 큰 입자(조대입자)를 약간이지만 포함하는 경우가 있다. 이러한 조대입자는, 표 5로부터 분명한 것처럼, 내구 사용중에 덧칠 도막으로부터 노출되어 도장 금속판의 평탄부 내식성을 해치는 원인이 된다고 생각된다. 그렇지만, 상기 조대입자를 포함한 덧칠 도료에 적당한 분쇄 공정을 실시하면, 충분한 평탄부 내식성을 가지는 도장 금속판을 얻을 수 있다. 이것은, 상기 조대입자가 덧칠 도료 속에서 도장 금속판이 소기의 평탄부 내식성을 나타내는데 충분한 정도까지 작게 분쇄되기 때문이라고 생각된다.

[0242] 본 출원은, 2014년 5월 29일에 출원한 일본특허출원 제2014-111302호 및 2014년 8월 12일에 출원한 일본특허출원 제2014-164256호에 기초하는 우선권을 주장한다. 해당 출원 명세서 및 도면에 기재된 내용은 모두 본원 명세서에 원용된다.

[0243] <산업상의 이용 가능성>

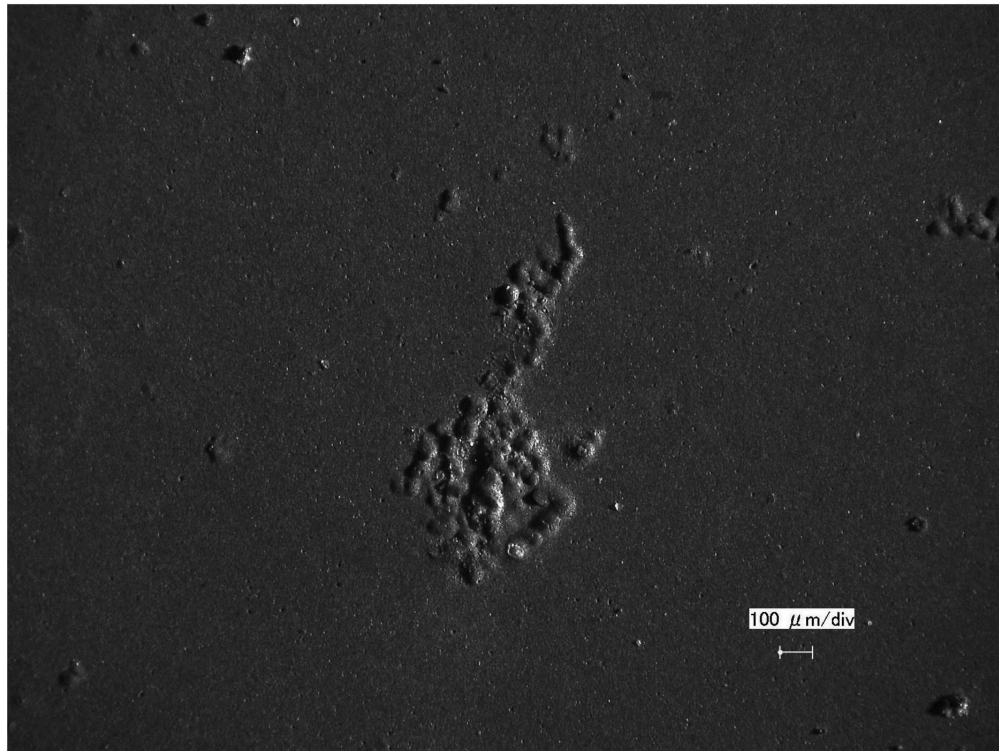
[0244] 본 발명에 따른 도장 금속판에서는, 덧칠 도막으로부터의 광택조정제의 노출, 붕괴 및 탈락에 기인하는 평탄부에서의 내식성의 저하가 방지된다. 따라서, 외장 용도로 장기에 걸쳐서 사용되어도 소기의 외관과 내식성을 장기에 걸쳐서 나타내는 도장 금속판을 얻을 수 있다. 따라서, 본 발명에 의해서, 외장용 도장 금속판의 더한층의 장기 수명화 및 이용의 새로운 축진이 기대된다.

### 부호의 설명

- [0245]
- 11 기초(베이스) 강판
  - 12 도막
  - 15 광택조정제
  - 22 덧칠 도막

도면

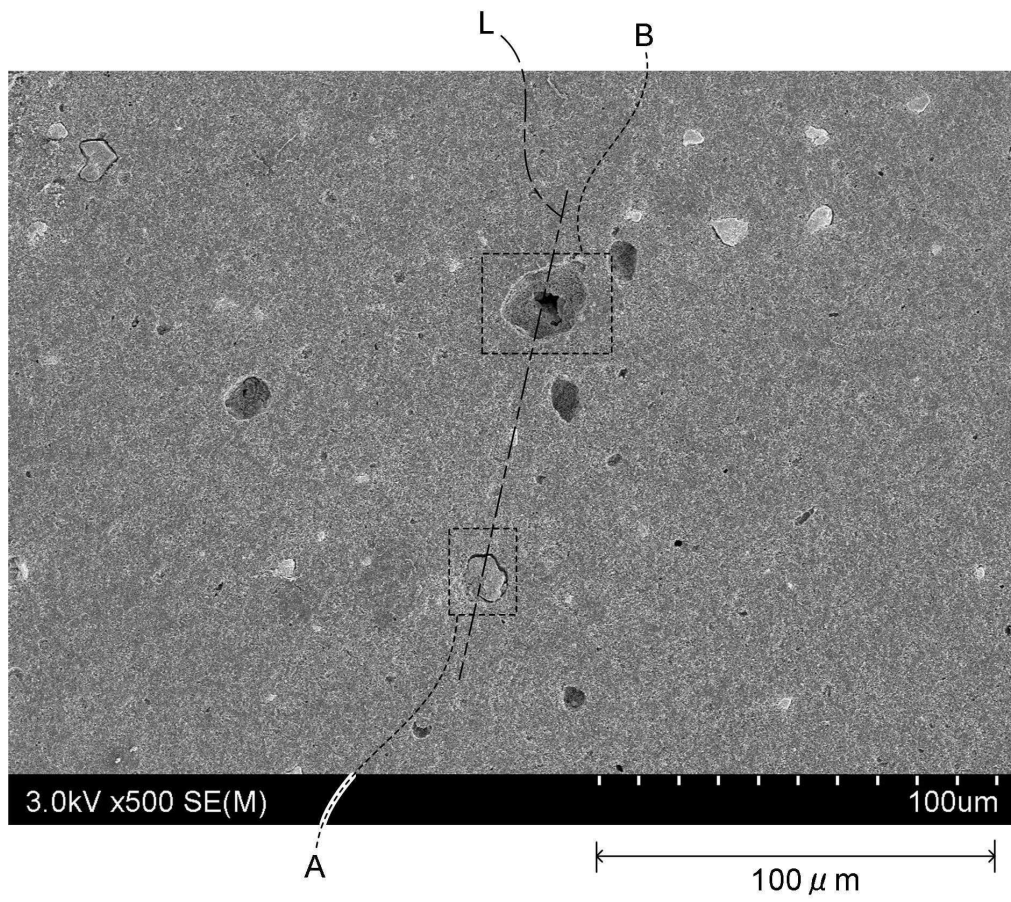
도면1



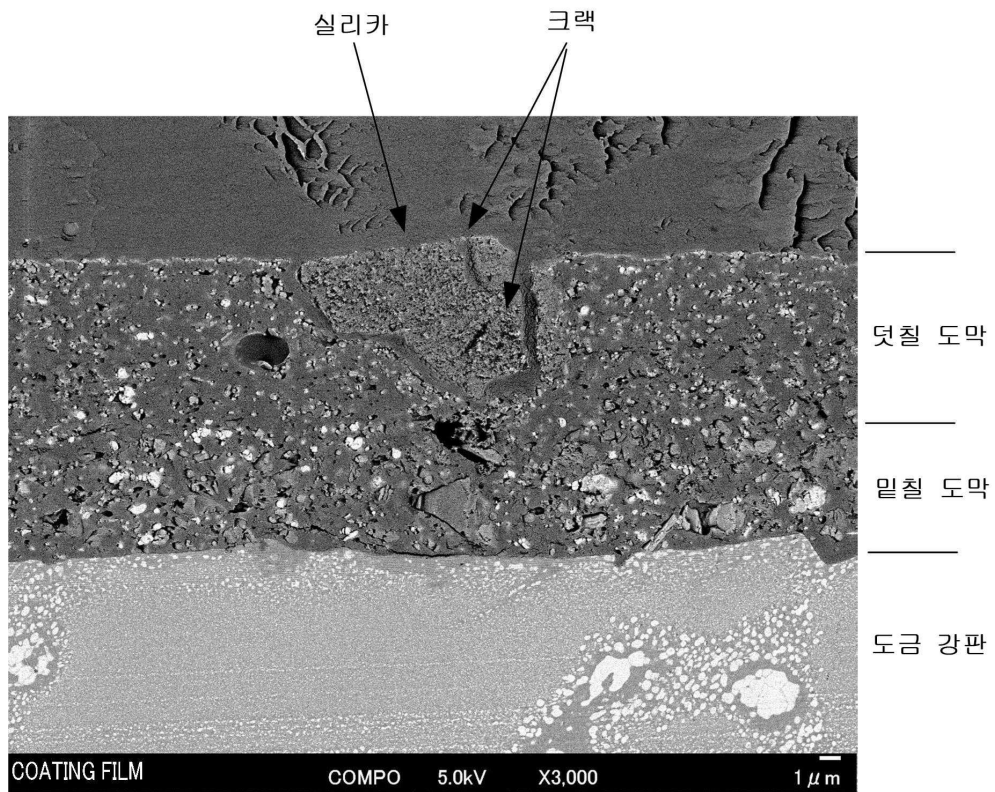
100 μm



도면2



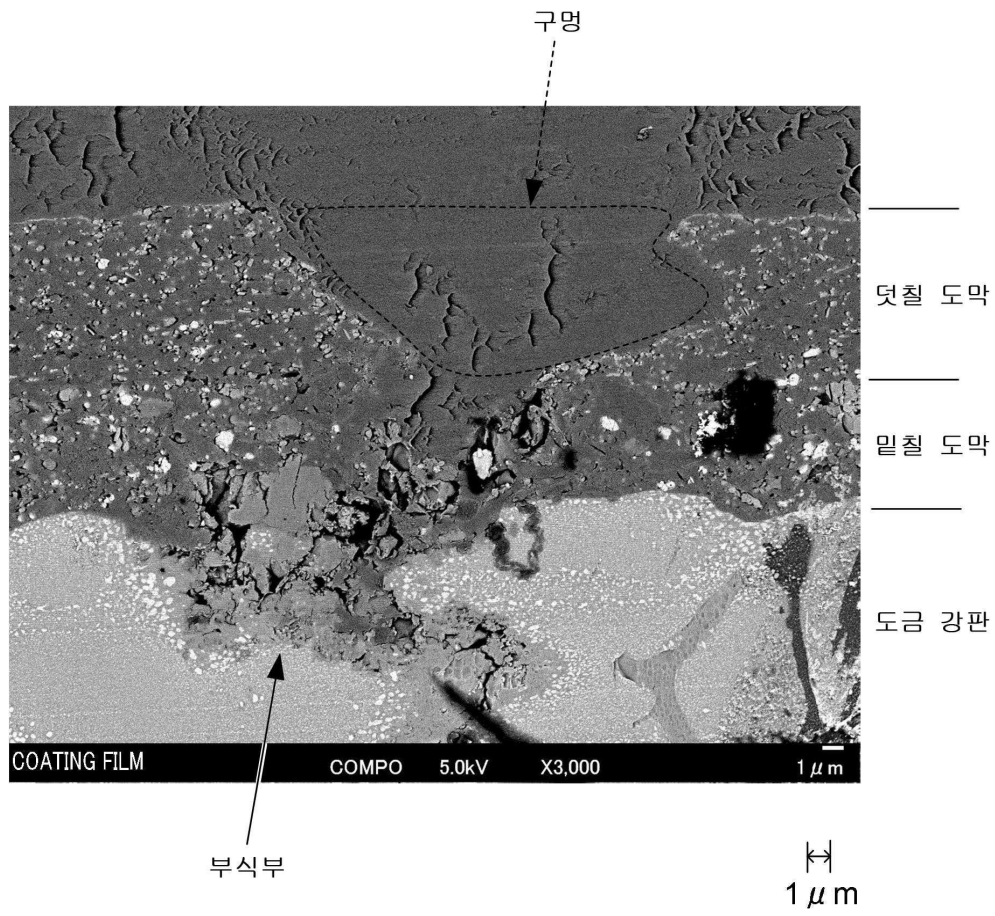
도면3



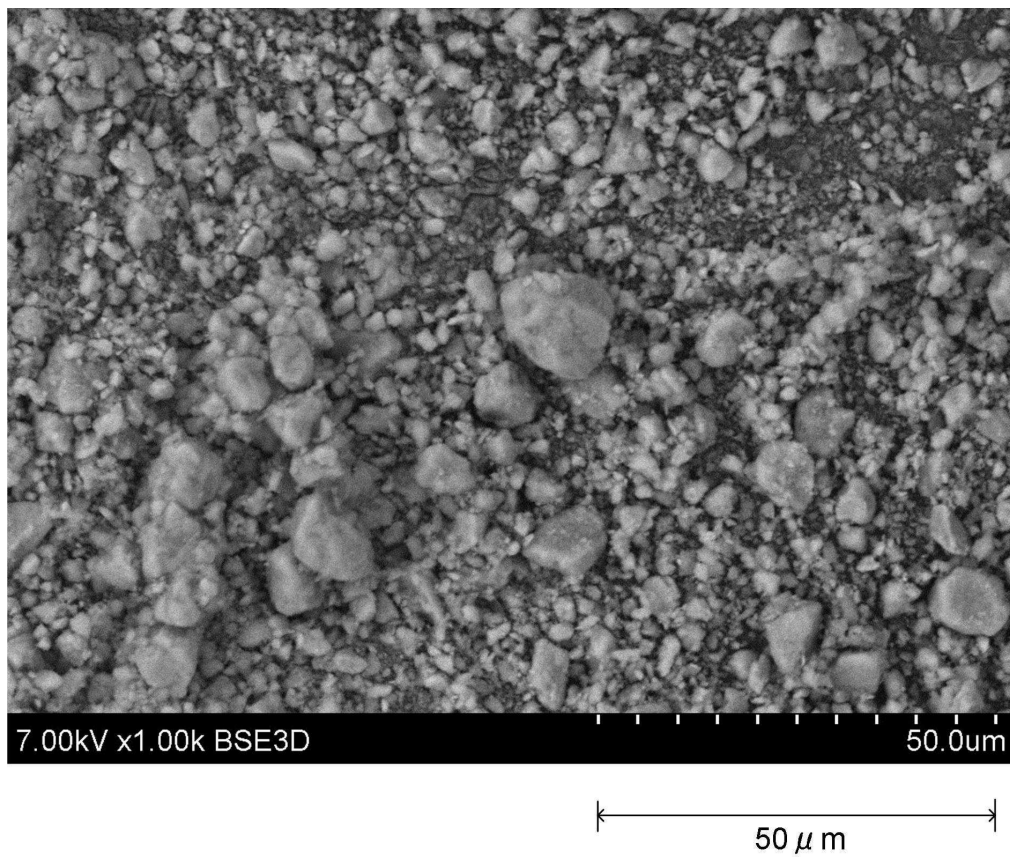
1  $\mu$ m



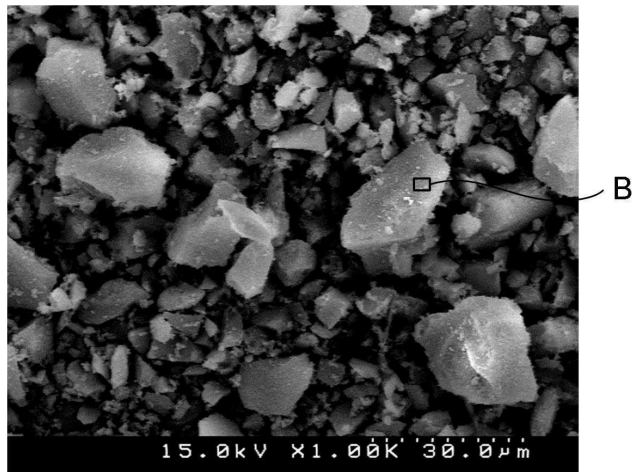
도면4



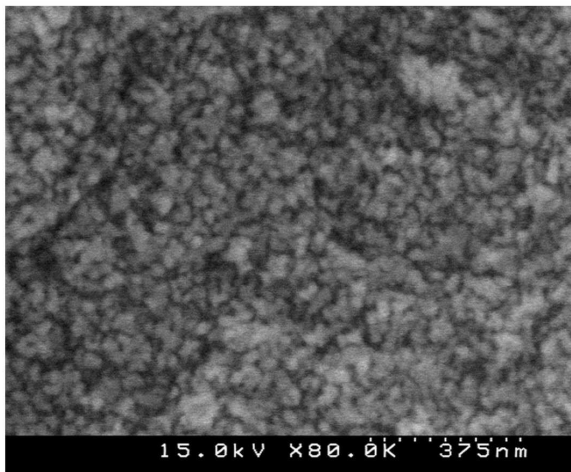
도면5



도면6



(a)



(b)

도면7

