

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C23C 28/00

(45) 공고일자 1999년08월02일

(11) 등록번호 10-0213541

(24) 등록일자 1999년05월13일

(21) 출원번호	10-1996-0033832	(65) 공개번호	특1997-0011015
(22) 출원일자	1996년08월16일	(43) 공개일자	1997년03월27일
(30) 우선권 주장	1995-220899	1995년08월29일	일본(JP)

(73) 특허권자	가부시끼가이샤 고베 세이코쇼	구마모토 마사히로
(72) 발명자	일본 효고켄 고베시 주오구 와키노하마초 1초메 3반18고 기하라 아쓰시	
(74) 대리인	일본국 효고켄 가코가와시 가네자와마찌 1반찌 가부시끼가이샤 고오베세이코 쇼 가코가와제철소 내 나카모토 다다시게 일본국 효고켄 가코가와시 가네자와마찌 1반찌 가부시끼가이샤 고오베세이코 쇼 가코가와제철소 내 김철수	

심사관 : 이한욱

(54) 칼라수지도장금속판 및 그 제조방법

요약

고가가 아니고 간단한 장치로 칼라수지도장금속판을 제조공급하기 위한 것으로 본 발명은 수지도막을 도장하기 전에 원판의 색조를 반사하는 안정되고 우수한 표면광택도를 가지고, 아울러 우수한 내식성, 우수한 내크롬용해성을 가진 원판 및 그 제조방법을 제공한다.

본 발명상의 착색안료를 함유하는 수지도막을 가진 칼라수지도장금속판은, 상술한 바의 본 발명으로 제조되는 바, 여기에서 칼라수지의 도막형성전의 금속판의 60° 거울 광택도를 G_0 , 그리고 도장후의 금속판의 60° 거울광택도를 G_1 이라 할 때

$$G_0 > G_1 \geq 0.5 G_0 \text{ ----- (1)}$$

의 공식을 만족하는 G_1 의 조건을 가진 칼라수지도장금속판이다.

명세서

[발명의 명칭]

칼라수지도장금속판 및 그 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 자동차의 내·외장재, 가정용 전기용품 및 가구 또는 건축재료로 쓰이는 외장판용 칼라수지도장금속판 및 그 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세히는 칼라광택도가 매우 우수하고 소지금속의 광택을 반사하는 미려함을 가지도록 한 칼라수지도장 금속판(colored resin-coated metal plate) 및 그 제조방법에 관한 것이다.

종래 아연 등으로 도금된 금속판은 자동차용, 가전제품용 및 건축재료용 등으로 널리 쓰여져왔다. 그러나 이들 아연 등으로 도금된 금속판은 불충분한 내식성과 만족스럽지 못한 페인트와의 부착성 때문에, 크롬 산염 또는 인산염으로 처리하기도 하고 이들 도금층의 상부표면은 내식성에 대한 강한 요구와 내화학성에 대한 강한 요구를 충족시켜 주기 위하여 수지도막(resin film)을 이들 처리된 층으로 자주 만들어 주기도 하였다. 외관이 미려하고 우수한 디자인을 요하는 용도로 사용되는 금속판에서 제품의 색조(color tone)를 완전히 하기 위해서는 최외각표면의 도장물로서의 수지도막이 사용자들이 요구하는 색조로 칼라도장되어야 한다.

칼라수지도막의 제조방법은 통상 유기안료 또는 무기안료를 페인트속에 넣는 등의 착색안료(coloring pigments)의 첨가로 구성되는데, 유기안료가 보다 옅은 담색을 부여하는데 반해 무기안료는 보다 옅게 가려주는 기능을 하는 것으로 알려져 있다. 금속판의 색조를 은폐하기 위해서는, 무기안료를 유기안료없이 단독으로 또는 유기안료와 조합시켜 페인트에 자주 첨가하는 것이 보통인데, 경우에 따라 소지의 색조를 완벽히 가려주기 위해서는 그 위에 도막(coating film)을 10g/m² 정도로 입혀주는 것이 필요하다.

수지도막에 내부식성 및 내화학약품성을 보다 크게 할 수 있는 특성을 부여하기 위해서는, 추가적으로, 조밀한 피도막을 만들 수 있는 베이킹-셋타입(baking-set type)의 유기용매페인트(organic solvent paint)가 적합하다.

이러한 페인트는 수지도장금속판용으로 사용되는데, 그러나 도막의 안정된 피복중량을 얻는 것은 매우 어

렵다. 이는 유기용매의 휘발성 또는 대형의 스케일건조장치가 전술한 베이킹셋트에 불가피하기 때문이고, 또는, 국부적인 가스방출장치가 휘발되는 유기용매를 회수하기 위해 불가피하게 설치되어야 하기 때문이다. 따라서, 도금금속판에서와 같이 동일제조라인상에서 고속으로 수지도장금속판을 제조하는 것은 지금까지 원활하지 못했다. 결국, 이렇게해서 제조된 금속판은 도막의 피복중량이 커지게 되고 이를 장치투자를 요하는 문제들 때문에 상당한 고가로 제조될 수 밖에 없었다.

따라서, 본 발명은 상술한 종래의 문제점을 극복하기 위하여, 칼라수지도장강판과 같은 금속판을 제안하기에 이르렀는데, 본 발명은 도금금속판 제조과정상 고가가 아닌 방법으로 제조가능하게 한 것이다. 예를 들면, 일본특허공개공보 1993-16292호에 개시되어 있는 칼라강판은 아연으로 도금된 강판의 표면에 크로메이트피복층을 만들고, 여기에 60 이하의 L^* 값과 두께 $5\mu\text{m}$ 이하의 칼라수지층을 형성케하고 있다. 그러나, 이러한 칼라강판의 색조는 소지금속판의 색조와 또한 수지도막의 두께와 색조로 결정되는 것임이 알려져 있다. 만일 칼라수지도막의 두께가 보다 작거나 심지어 잠재적인 L^* 값이 60 이하가 되는 칼라수지층(Colored resin layer)인 경우에는 칼라화대상인 강판의 가림성(hiding performance)이 약화된다. 이와같이 안정된 색조(color tone)를 만들어 내는 것은 매우 어렵다. 여기에서, L^* 값(L value)이라 하는 것은 JIS Z 8730에서 정의되고 있는 밝기(lightness)를 나타내는 척도인데, L^* 값이 (-)측에 있으면 어두운 빛깔이 증가되고, L^* 값이 (+)측에 있으면 흰 빛깔이 증가된다. 칼라수지층의 색조가 까맣게 되는 경우에는 L^* 값은 60 이하가 되는 때인데, 색조가 희게 되면 L^* 값은 결국 60 이상으로 나타난다. 따라서, L^* 값이 소지금속판 즉, 원판의 가림성(hiding performance)을 나타내는 척도는 아니나 (이를 역으로는 윤 또는 광택이라 함). 결국 칼라강판은 품질안정성이라는 결과를 가져온다.

한편, 일본특허출원공개 1993-31450호에는 처리부위상 양호한 소지가림성능을 가진 칼라도장표면처리강판이 소개되어있고, 또한 여기에는 우수한 용접성능이 개시되어 있는데, 이는 강판표면을 크로메이트처리에 Zn 등으로 표면처리하고, 칼라링제, 즉 착색제(coloring agent)를 30~100부 산포한 것이다. 여기에서 착색제는 착색안료와 총 착색안료에 대하여 0.30~0.95의 비율로 되는 티타늄 백(titanium white)으로 이루어지고 또한 수지 100부에 대하여 도막강화재료(film reinforcing material)로서 콜로이드알 실리카(colloidal silica)를 20~40부 정도 첨가시킨 구성으로 되며, 이에 따라 강판상에 두께 $1\sim 3\mu\text{m}$ 의 수용성형 또는 수분산형(water dispersion type)의 수지로 도장되는 피복층을 형성하게 된다.

그러나, 일본특허공개공보 평 5-31450(1993-31450)호는 안료농도는 처리부에서의 소지가림성능(base hiding performance)을 향상시키기 위해서 30부이상으로 높여야 한다고 기술하고 있다. 그러나, 수지도막에 대한 안료의 농도가 증가하게 되면, 소지금속판에 대한 수지도막의 부착성이 오히려 열화된다. 그리고 안료를 높은 농도로 첨가하면 수지-도장금속판의 필수성능으로서의 내부식성 또한 열화되는 점에 주의할 필요가 있다.

다음은 근년에 칼라금속판의 다양화된 용도를 나타낸다. 즉, 소지가 가진 색조의 완전한 가림없이 소지자체의 외관상의 금속광택을 유지하고 이용하기 위한 요구가 점점되어 왔는데, 예를 들면, 냉장고의 바닥이라든가 세탁기의 바닥 및 뒷판이라든가와 같이 보기 어려운 부위에 사용되는 경우, 그리고 카세트카막이나 기타 디자인이라는 관점에서 강판자체의 금속광택에 대한 요구가 그것이다.

훌륭한 금속광택과 디자인을 가진 금속판에서는 자주 황금색이 선호되기 때문에, 종래에는 크로메이트처리가 행해져왔다. 크로메이트처리를 거친 황색도막은 기본적으로 크로뮴수화물(chromium hydrate) 및 크로뮴산화물로 이루어지는데, 이들은 소지금속판의 광택과 조화를 이룬 황금색 색조를 가지게 한다.

전술한 바와 같이, 그러나, 그와같이 크로메이트처리된 도막의 색조는 환원과정에서 불안정해지게 된다.

일반적인 크로메이트처리외에 특별한 광택을 가진 도막을 형성하는 공정, 소위 유니크로(unichro)라 하는 것이 알려져 있다. 이 공정은 황산이나 질산의 용액에 광택나는 Zn 도금재를 침지하고 크롬산 및 산화제를 첨가한 용액에 재료를 침지하는 공정으로 구성되므로써, 표면처리된 금속판이 매우 빛나는 광택을 가질 수 있게 제조된다. 그러나, 전술한 유니크로 공정도 안정된 색조를 부여하기는 어렵다. 이는 6가 크롬이온의 발생으로 인한 변화 때문이다.

만일 크로메이트처리된 금속판이 실제 사용시 습한 환경에 노출되어 있다면, 극미량의 크롬이온이라도 크로메이트막으로부터 녹아서 용출될 것이기 때문이다. 크롬이온중에는 6가 크롬이온이 사람에게 위험하므로 그 용해도(외부로 배출시의 용해도)는 법으로 규제되고 있다.

이와같이 하여, 금속판의 특정화학표면처리기술이 발전되어 양호한 내식성, 내지문성(finger print resistance) 윤활성 등의 제 물리적성질이 향상되었다. 이는 크로메이트 처리와 뒤이어 약 $1\mu\text{m}$ 정도의 얇은 그리고 투명한 유기수지도막으로 판을 도장하는 기술로 소지금속판을 처리하므로써 제조되는 것인데, 이에따라 크롬이온의 용출은 극력 억제된다. 특정화학표면처리금속판은 수지도막이 투명하고, 크로메이트처리된 소지의 색조가 수지도막을 통해 보인다고 하는 것이 특징이고, 또한 그 금속판은 황금색을 나타낸다는 것이 특징이다.

그러나, 색조의 안정과 내식성향상을 위하여 크로메이트처리를 하는 도중에 크롬피복량이 증가하게 되면, 크롬용출, 심지어 유기수지도장처리된 금속판으로부터의 크롬용출도 막을 수가 없게 된다.

전술한 종래 기술상의 제반문제점들을 해결하기 위하여 본 발명은 금속판을 수지도막으로 도장하기 전에 안정된 상태에서 색조를 반사시키는 표면광택도가 매우 우수하고, 제조비가 비싸지 않으며 간단한 장치로도 제조가능하게 하면서 아울러 양호한 내부식성, 내크롬용출성을 가진 금속판 및 그 제조방법을 제공함을 목적으로 한다.

본 발명은 착색안료를 함유하는 수지도막으로 도장되는 칼라수지도장금속판을 제공함에 관한 것으로, 다음식 (1)을 만족해야한다. 즉, 금속판을 도장하기 전의 60° 거울광택도를 G_0 , 금속판을 칼라수지도막으로 도장한 후의 60° 거울광택도를 G_1 이라 할 때,

$$G_0 > G_1 \geq 0.5 G_0 \cdots (1)$$

상기 식을 만족하기 위해서는 수지도막의 건조중량으로 환산해서 칼라수지도막의 피복중량을 $0.2 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ 으로 조정하는 것이 중요하다. 더 나아가 착색안료를 건조된 도막중량으로 환산하여 1~30 중량%의 함량으로 조정해야 한다. 특히 황금색으로 도장되는 금속판을 제조함에 있어서는 헨터의 칼라차이공식에서의 크로마티크지수인 a 및 b 값이 다음식 (2)를 만족시켜야 한다.

$$-4 \leq a \leq 6 \text{ 및 } 2 \leq b \leq 25 \cdots (2)$$

본 발명에 따라 제조되는 수지도장금속판의 광택도가 매우 향상가능하게 되므로써 일례로 전기아연도금강판을 수지도막을 코팅하기 전의 금속판으로도 사용가능하게 되었다. 특히 우수한 금속광택도를 가진 칼라수지도장금속판은 전기도금층에서의 6방정계아연결체의 방향성이 다음식 (3)을 만족할 때, 제조가능한 것임을 알게되었다.

$$2.0 \leq \text{면 (002)에서의 방향지수} / \text{면(103)에서의 방향지수} \cdots (3)$$

또한/또는 전기아연도금강판의 아연도금층표면에서의 임의의 관찰영역에서 길이가 $5 \mu\text{m}$ 이상 되는 아연단결정이 일정한 방향으로 성장하는 역(area)의 표면적은 상기 임의의 관찰영역에서의 총 표면적의 70% 이하가 되는 조건이다.

칼라수지도장금속판을 제조하기 위해, 수분산형 또는 수용성형의 착색안료함유페인트를 이용하여 칼라수지도장금속판을 제조하는 방법도 또한 본원 발명의 범위내에 포함된다.

본 발명상의 가장 특징적인 사항은 칼라수지도장금속판의 광택도 G_1 은 칼라를 입힌 수지의 도막이 형성되기 전의 금속판(이하, 원판이라 함) 광택도 G_0 의 1/2 이상이 되어야 한다. (G_1 은 $0.5 G_0$ 이상이 되어야 한다.)

즉, 다시 말하면, G_1 은 다음 공식(1)을 만족해야 한다.

(단, 여기에서 G_0 와 G_1 은 JIS Z 8741 규격에서 정의하고 있는 바와 같이 60° 거울광택도를 나타낸 것으로, 일본전장주식회사 제 광택도측정기로 측정하여 결정한다)

$$G_0 > G_1 \geq 0.5 G_0 \cdots (1)$$

거꾸로 상기 공식에서 만일 $G_1 < 0.5 G_0$ 가 된다면, 수지도장금속판과 원판(original plate)사이의 외관상 차이는 매우 심각해지고, 그럴 경우 색조반사도 없게 되고, 원판의 광택도도 없어지며 양호한 광택의 기능도 바라보지 못하게 된다. 이에 따라, 전술한 요구사항은 본 발명에 따라 필수적인 것으로 여겨지고 있다. 칼라수지 도막을 형성한 후에는, 광반사가 원판과 수지도장도막사이의 계면에서 이루어진다.

실질적으로, 결국 $G_1 \geq G_0$ 의 상태는 발생되지 않는다. 만일 거꾸로 $G_1 \geq G_0$ ($G_0 > G_1$ 아닌 한)이면, 칼라수지의 도장효과는 결코 나타나지 않는다.

만일 예컨대 금속분말(A ℓ 분말, Zn 분말등)이 착색안료를 함유하는 수지페인트(때에 따라 간단히 페인트로 부름)에 포함된다면, 수지도막에서의 금속분말은 빛을 반사할 것이다. 그렇게 되므로써 $G_0 \leq G_1$ 의 상태가 종국적으로 나타나게 된다. 이들 금속분말이 대부분 회색이므로, 다른 아름다운 색조를 만들어 내는데 불편하고, 금속분말의 비중이 너무 크므로, 페인트에서의 분산성이 나쁘므로 외관이 고르지 못하게 되고 내부식성과 같은 제반 도장에 따른 성상이 나빠진다. 게다가 가중되는 비용 때문에 금속분말은 추천되고 있지 않다.

본 발명에 따라 상술한 공식(1)을 만족시키기 위하여, 원판위로 도장되는 수지 도막의 피복중량은 도막의 건조중량으로 환산해서 $0.2 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ 이 되어야 한다.

이는 피복중량이 0.2 g/m^2 미만이면, 원판상의 수지도막의 색채효과가 너무 작아진다. 즉, 페인트내의 고형분이 너무 적기 때문에 원판의 표면에 균일한 도막을 형성하는 것이 매우 어렵다. 더욱이, 수지도장 금속판에는 중요한 내식성과 가공성과 같은 성질이 만족스럽지 못하게 된다.

반대로, 도막의 중량이 너무 커지면, 원판의 가림성능(hiding performance)이 전술한 공식(1)을 만족시키기 위해 너무 높아지게 된다. 도막의 피복중량이 3.0 g/m^2 이상이 되면, 도막은 건조로 인해 많은 시간을 소비하게 하므로 연속제조효율을 감소시키게 되고, 안료함유수지페인트의 사용량을 증가시켜서, 코스트를 증가시키게 된다.

더욱이, 도막이 프레스작업중 벗겨지려 하기 때문에, 내식성이 악화되고, 벗겨진 박리도막이 모듈드상에 축적되어 프레스몰딩(press molding)에 불편하다. 통상, 문제가 발생되지 않는 수지도막의 피복중량의 상한치는 본 발명상으로는 3.0 g/m^2 이하이다. 실제로 사용시에는, 수지도막의 피복중량을 $0.3 \sim 2.0 \text{ g/m}^2$ 의 범위내로 잡는다.

도막의 도장중량의 조정으로, 페인트에서의 안료농도는 공식(1)을 만족시키는데 통상 적합한 수단이다. 본 발명에 따라, 페인트내의 착색안료(colored pigment)의 농도는 수지도막의 총 건조중량으로 본 중량비 1~30 중량%로 조정되어야 한다. (페인트내의 고형분). 착색안료농도가 1중량% 미만일 경우, 도막의 색채효과(coloring effect)가 저하된다. 거꾸로 안료농도가 높아지면, 색채효과는 증가된다.

원판에 대한 수지도막의 부착성이 나쁘기 때문에, 그 상한은 30 중량%로 추천된다. 만일 페인트내의 안료가 너무 많으면, 수지도막의 필수성질로서의 내부식성은 열화되고 부식다음에 오는 도막의 색조가 여러

가지로 변질된다. 따라서 보다 바람직한 페인트내의 안료의 농도범위는 도막의 건조중량(페인트내의 고형분)의 5~20 중량%이다.

본 발명에 따른 칼라수지도장금속판에 대하여, 페인트내에서 양호한 분산성을 가진 입자로 착색안료를 함유하는 페인트가 통상 이용되고 여러 가지 안료가 조합되어 수지도장금속판의 여러 가지 색조를 조절가능하게 된다.

다음의 각개 색깔에 대한 안료의 형을 예로 들면 다음과 같다.

적색 : 비용해성 아조안료(나프톨 naphthol 또는 아닐라이드안료 anilide pigments) 또는 용해성아조안료와 같은 유기성안료와; 적색산화철, 카드뮴적 (cadmium red), 및 적색납 (red lead) 과 같은 무기성안료 (inorganic pigment)

황색 : 비용해성아조안료(나프톨안료와 아닐라이드안료), 용해성아조안료, 퀴나크리돈안료(quinacridone pigments), 황색카드뮴, 황색니켈티타늄, 황색크롬, 및 스트론튬크로메이트(strontium chromate)와 같은 무기성안료

녹색 : 유기성프탈로시아닌안료(organic phtalocyanine)

청색 : 유기성프탈로시아닌안료, 아이언블루(iron blue), 울트라머린블루(ultramarine blue), 코발트블루(cobalt blue), 에메랄드 그린(emerald green)

흑색 : 아닐린블랙(aniline black), 카본블랙과 같은 유기성안료, 및 흑색산화철과 같은 무기성안료

백색 : 산화티타늄, 칼슘탄화물, 아연산화물, 바리움유화물, 리토폰(lithopone) 및 백색납

본 발명에서는 상술한 착색안료중에서 서로 다른 화학구조를 가진 동일 착색안료의 둘 또는 둘이상의 안료, 또는 서로 다른 색깔의 안료를 적절한 비율로 혼합함으로써 회색, 갈색, 보라색, 오렌지색, 그리고 황금색 등을 배합해낼 수 있다.

통상, 색채안료의 평균입자크기는 0.05~1.0 μm 이라야 한다. 만일 입자크기가 0.05 μm 보다 작으면, 도막의 색채효과는 적어지고, 좋은 디자인을 위해서도 바람직스럽지 못하다. 반대로 만일 이 크기가 1.0 μm 보다 커지면, 도장표면에 노출된 큰 안료입자의 비율은 안료농도의 증가에 따라 높아지게 되어, 착색된 수지도장금속판을 만들어 주는 슬라이딩중에 안료의 부스러기 발생을 가져오고 색조의 변화도 발생가능하게 된다. 또한 안료입자가 커지면, 그에 따른 페인트에서의 분산성(dispersibility)은 열화되고, 따라서 균일하고 고른 칼라도장에 따른 도막이 생기지 못한다. 가장 바람직한 안료입자의 크기범위는 0.1~0.7 μm 이다.

칼라수지도막으로 구성되는 페인트에서의 기본적인 수지재로서 폴리에틸렌수지, 폴리우레탄수지, 폴리에스테르수지, 에폭시수지, 아크릴수지등과 같은 것을 별 제한 없이 사용하는데, 통상적으로는 착색안료에 대한 기본수지의 부착성이 기본수지속으로 기능별그룹을 유도함으로써 개선된다.

더욱이, 유기용매의 페인트가 환경에 유해한 영향을 미치므로 용매취발에 따른 회수장치 등을 필요로 하므로, 착색안료를 함유하고 있는 수분산형 페인트(water-dispersion type paint) 또는 수용성수지용액(water-soluble resin solutions) 등을 사용할 것이 권장된다.

그러한 페인트를 제조하기 위해, 부분가교제(partial bridging materials), 희석용매(diluent solvents) 피막늘어남방지제, 레벨링제(levelling agent), 소포제(foaming agent) 침투제(osmotic agent), 도막을 만들기위한 보조제(auxiliary agents making film),점증제 즉, 점도증가제(agents enhancing viscosity), 윤활제(lubricant agent) 등의 첨가제와 그리고 부착성과 내식성을 향상시키기 위하여 미세분말실리카, 콜로이드실리카(colloidal silica) 및 실레인-카플링제(silane-coupling agents) 등을 페인트속에 적절하게 본 발명상이 칼라수지-도장금속판의 외관과 색조가 크게 변하지 않는 범위내에서 첨가함으로써, 도막의 성능이 더욱 향상되도록 한다.

본 발명에 따라 전술한 바와 같이, 원판광택을 반사하는 칼라수지도장금속판이 제조되고, 또한 본 발명으로 크로메이트처리도막의 색조를 가지는 칼라수지도장금속판의 발전을 성공적으로 달성함으로써, 특히 소비자들에게 기여하게 되었다.

다음식(2)이 JIS Z 8730에서 정의되는 헌터의 색채차이공식(Hunter's color difference formula)의 크로마티믹스지수(psychometric chroma coordinates)인 a 및 b에 의해 만족되면, 본 발명상의 수지도장금속판은 황금색과 같은 색을 나타내는 크로메이트처리도막을 갖게된다.

$$-4 \leq a \leq 6 \text{ 및 } 2 \leq b \leq 25 \cdots (2)$$

여기에서, a 및 b 값은 국제조명위원회가 정하고, 국가품질규격에서 인정하는 색조를 보여주는 얇은 색깔(tint)을 나타낸다.

또한, a 값은 (-)측에서는 진해진 녹색을, (+)측에서는 진해진 적색을 나타낸다. 그리고, b값은 (-)측에서는 진해진 청색을, (+)측에서는 진하게 된 황색을 나타낸다. 이 a 및 b값을 전술한 범위내에서 만들기 위해, 황색안료를 단순히 페인트에 첨가하나, 다만 둘 또는 그 이상의 황색안료와 적색안료를 조합하는 것이 바람직한데, 그 이유는 얇은 색깔이 조정가능하기 때문이다.

본 발명에 따라 수지도막을 도장하기 전에 원판으로 금속판을 사용할 때에 이 금속판으로서는 Al · Al 합금판, Cu · Cu 합금판, Ti · Ti 합금판 그리고 Zn · Zn 합금, Al · Al 합금으로 도금한 여러 가지 금속판, Cu 도금판, Ni 도금판, Cr 도금판, 그리고 인산염 또는 크롬산염, 그 이외에도 연강이나 스텐레스강과 같은 여러 가지 합금 강판 등이 사용된다.

전기아연도금강판은 우수한 표면외관과 광택을 갖는다. 그래서, 본발명에 따라 원판의 색조와 광택을 반사하는 칼라수지도장금속판을 제조하기 위해 이 강판이 널리 사용된다. 원판의 광택도가 좋다면 색채수지

로 도장한 후의 광택도 우수할 것이기 때문이다.

그런데, 전기아연도금층에서 결정의 방향이 표면광택에 중대한 영향을 미친다는 것을 알게 되었으므로, 다음 특성을 가진 전기아연도금강판을 본 발명상의 원판으로 주로 이용하게 되었다.

즉, 다음식(3)을 만족하는 전기아연도금층에서 6방정계아연결정을 가진 전기아연도금강판이 원판으로 선택된다. 즉, $2.0 \leq$ 결정면(002)의 방향지수/결정면(103)의 방향지수 $\cdots \cdots (3)$

여기에서 6각의 치밀한 결정구조에서 Zn 결정이 나타난다는 것을 알게 되었다. 게다가, 대부분의 Zn 결정은 면(002) 및 (103)에서 방향을 갖는다. 그러나, 면(103)에서 결정이 강하게 방향성을 갖는 부위의 도금층은 면(002)에서 결정이 강하게 방향을 가진 부위보다도 입사광선에 대한 정반사광선량이 적고, 부수적인 빔(incident beam)의 수준과 비교해 빈약한 표면광택도를 나타내는 낮은 거울반사율을 갖는다.

즉 결정이 면(002)에서 강하게 방향을 갖는, 전술한 조건을 만족하는 Zn-도금층을 가진 판이 본 발명상의 칼라수지도장금속판으로 보다 잘 선택이된다.

상술한 공식(3)에서 각각의 방향지수라 함은 각 거울면(002)면과 (103)면의 방향성의 강도를 다른 방향성을 갖지 않은 비·등방성 분말문양의 방향성과 비교하여 얻어지는 수치이다.

즉 상술한 공식에서 각개 방향지수는 숫자로 표현하고 비·등방성분말문양의 방향으로 각개 거울면(면 002 및 면 103)에서 방향의 강도를 비교하여 계산한다. 더욱, 상세히는, X-선 회절에 의해 $2\theta=30^\circ \sim 85^\circ$ 의 범위내에서 면(hkℓ)의 회절강도 $I(hk\ell)$ 를 측정하고, 총피크 $\sum I(hk\ell)$ [소위, $I(hk\ell)/\sum I(hk\ell)$]에 대하여 $I(hk\ell)$ 의 상대강도 $I F(hk\ell)$ 를 계산한다. 그리고 분말문양의 상대강도 $IFR(hk\ell)$ 로 계산된 상대강도를 나누고, ASTM 카드로부터, 면(hkℓ)의 방향지수가 결정가능하다. 면(002)와 (103)의 방향지수를 각각 결정하고 공식(3)에서 각개 값을 삽입하므로써 그 결과로 나타나는 강도는 2.0 이상으로 계산되고, 면(103)의 상대적으로 낮은 수를 갖고 있는 전기아연도금층은 광택도가 덜하고, 결과적으로 전체적으로 양호한 광택도를 가진 것이 제조된다. 이 경우 상한치는 특별히 정해져 있지 않으나, 가공성을 고려하여 15정도가 권장된다. 이 상한치가 15를 넘으면, 부스러기발생이 쉽게 일어난다. 전기아연도금판의 이러한 현상은 일본 특공소 1995-2939호에서 상세히 언급되어 있다.

본 발명에 따라, 통상 Zn 단결정이 주어진 방향으로 $5\mu\text{m}$ 이상의 결정길이를 성장하는 영역에서의 표면적이 관측시 강판의 전기아연도금층표면의 임의영역의 총면적의 70% 이하로 표면적을 가질 때 전기아연도금판으로 사용된다.

여기에서, 주어진 방향으로 Zn 단결정이 성장한다. 라는 말은 아연도금층의 표면상의 도금된 Zn 단결정이 주어진 방향으로 정렬되어 성장하는 상태 즉, 드문드문 성장 하는 게 아니라 성장하는 결정이 다른 하지(下地)결정표면에서 동일방향으로 성장하는 상태(epitaxial growth state)가 되는 것을 말한다. 전기아연도금전에 강판의 미세침투 또는 리세스(recess)에 인해, 또는 기타 다른 영향으로 불균일한 결정상태가 나타나는데, 그러나 만일 도금된 아연(Zn)단결정이 정렬되어 성장하는 영역이 커지는 일이 있으면, 색조상의 차이점이 심히 나타나는데, 이는 그러한 불균일결정상태가 경미하더라도 나타나게 된다. 따라서, 그러한 상태로 원판이 사용되면, 그 결과 생기는 수지도장금속판의 청정도가 열화된다.

상술한 바에 따라, Zn 단결정의 길이가 주어진 방향으로 $5\mu\text{m}$ 이상의 길이로 성장하는 영역의 표면적이 관측되는 총표면적의 70% 이하를 점유하는 영역의 표면적이 될 때 상술한 조건은 바람직한 상태의 조건이라 할 수 있다.

만일, Zn 단결정이 너무 작으면, Zn 단결정이 정렬상태로 성장한다해도 수지도장금속판의 청정도의 열화는 관측되지 않는다.

따라서, Zn 단결정의 길이는 전술한 바와 같이 $5\mu\text{m}$ 이상이 되는 것이 바람직하다. 원판이 소정의 요구조건을 만족하여 균일한 색조와 양호한 청정도를 가지게 되면, 이때의 원판은 본 발명상의 미려한 외관을 가진 칼라수지도장금속판을 공급할 수 있게 되는 것이다.

다음, 본 발명에 따라, 칼라수지도장금속판의 제조방법에 대해 설명을 하고자 한다.

수지도장금속판은 수지성분을 함유하는 페인트(통상 수분산형 페인트)로 도장하고 또한 전술한 바와 같이 착색안료를 첨가 도장하여 제조하는데, 공지의 방법으로 원판의 표면에 페인트를 도포하고, 다음 건조하여 수행한다. 특별한 제한이 없이, 도장방법에는 예컨데 긴 사이즈의 금속밴드의 표면을 세척하고 필요하면 예비처리(예컨데 인산염이나 크롬산염으로 처리)하는 방법이 있고, 또한 페인트를 도장함에 있어서는, 로울도장공정, 스프레이공정, 커튼플로우도장공정(curtain flow coater process) 등과 같은 공정처리방법이 있으며, 또한 건조를 하기 위해서 열풍건조로 금속밴드를 통과시켜 건조하는 방법이 있다. 피복도막의 두께의 불균일성을 제거하고 가공비용과 도장효율을 고려하여, 로울코팅기(roll coater)에 의한 가공을 현실적으로는 채택하고 있다. 사용에 의해, 칼라수지의 도막은 원판의 한면 또는 양면에 형성된다. 색채안료의 변동에 따른 색조의 변화를 막기위해 통상, 도막의 건조온도는 첨가할 착색안료의 내열온도 아래로 두어야 한다.

수지도장도막에의 부착성과 내부식성을 향상시킬 목적으로, 수지도막으로 처리되어야 할 금속판은 도장하기 전에 예비처리로써 인산염공정 또는 크롬산염공정처리를 하는 것이 중요하다. 크롬산염처리를 하기 위해, 크롬산염처리중에는 Cr 중량을 $35\text{mg}/\text{m}^2$ 이하로 억제하여야 한다. 이는 수지도장금속판의 사용중에 크롬안정성을 기하기 위함이다. 이 범위내에서는 본 발명상의 수지도장금속판이 크롬산염으로 처리되는 하지층(base layer)으로부터 크롬의 용출을 억제할 수 있다.

또한 상지도장, 즉 상도의 내수부착성(water-resistant adhesion)은 필요하면 종래의 크로메이트처리재(chromate-treated materials)상에서 체크되는 것이지만, 육가크롬의 용해 다음에 오는 습식환경하에서는 감소되는 경향을 가진다. 그러나 이러한 용해는 본 발명상의 수지도장금속판에서는 억제되므로 상도(上塗)의 내수부착성은 결코 열화되지 않는다.

본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다. 본 발명이 이들 실시예로 한정되는 것을 아니다. 여러 가지 변경, 수정 등도 있겠지만 역시 전술하거나 후술할 본 발명상의 발명의 사상을 벗어나지 않는 한 본 발명의 기술범위에 속한다.

[실시예 1]

도장도막을 구성하는 기본수지로서 수분산형 폴리에틸렌에멀존을 사용하고, 여기에 표 1에서 보는 바와 같은 여러 가지 색조를 가진 유기안료 및 무기안료(평균입자크기는 0.2~5 μ m)를 고형분으로 10중량%로 첨가하고, 수분산형 채색안료함유페인트, 소위 A에서 F까지의 것을 준비하였다. 여기에서 페인트 G 및 H는 유기안료의 혼합물이다. 비교예로서, 페인트 I는 단순히 안료첨가 없이 폴리에틸렌에멀존으로만 구성된 것으로 준비하였다.

[표 1]

착 색 (색 소) 안 료					비 고
페인트 기 호	색갈	C. I. 번호	페인트에서 의 농도 (고형분으로 환산: 중량%)	입자크기 μ m	
A	적색	20730	10	0.5	실시예
B	황색	21108	10	0.5	
C	청색	74160	10	0.3	
D	녹색	74260	10	0.2	
E	흑색	77260	10	0.3	
F	백색	77891	10	0.3	
G	보라색	74160	2	0.3	
		20730	8		
H	회색	77260	2	0.3	
		77891	8		
I	무색	-	0	-	비교예

주) C. I. No. : 다섯단위숫자로 표시되는 안료의 화학성분 표시번호

다음 알미늄킬드냉연강판을 소지강판으로 사용하고 여기에 다음 공정처리로 전기아연도금을 행하였다.

① 알칼리스크라바 탈지(Alkali scrubber defatting)

3% 수용성 가성 오소-실리케이트용액(sodium-ortho-silicate sdution)을 60℃에서 사용하였다.

② 전기분해에 의한 탈지→수세

3% 수용성 가성오소-실리케이트용액을 60℃에서 20A/dm로 사용하고, 물로 세척하였다.

③ 산세→수세

5% 수용성 황산용액을 60℃에서 사용하고 물로 세척하였다.

④ 전기아연도금→수세

물에 세척하기 전에 다음의 조건으로 전기아연도금을 행하였다. 전기아연도금용액성분은 다음과 같았다.

ZnSO $\cdot$ 7H $_2$ O ----300~400g/ ℓ

NaSO -----50~100g/ ℓ

HSO -----25~35g/ ℓ

전기아연도금용액의 온도 : 50~70℃

전기아연도금용액의 흐름속도 : 0.8~2.4m/sec

전류밀도 : 30~150A/dm

아연도금피복중량 : 20g/m

아래에 설명할 실시예 3 및 4에서, 전기아연도금화를 위한 조건하에 산세조에 테트라암모늄염(tetrammonium salt)을 적절한 양으로 첨가한다. 그렇게 하므로써 길이 5 μ m 이상의 길이를 가진 Zn 단결정이 있는 영역의 표면적율이 관측(이하 에피택시알 성장율(epitaxial growth rate)이라 칭함) 시 전기아연도금강판의 도금층의 임의의 영역의 총표면적에 대해 주어진 방향으로 성장하게 된다. 그리고 아연도금층에서 면(002)에서의 6방향에 Zn 결정의 방향지수가 면(103)에서 방향지수의 2배 또는 그 이상으로 된다. 전기아연도금조건은 상술한 바의 범위내에서 변경하였다.

이렇게 해서 얻어진 전기아연도금강판은 크로메이트(Cr 피복중량 20mg/m 로 처리되고, 이는 수지도장용 원판으로 사용된다. 더욱이 원판의 60° 거울광택(다음 식으로 측정된다. 이하 G라 한다)은 도장하기 전에는 60이었다. 이때의 에피택시알성장을 즉, 결정이 다른 하지결정표면에서 동일방향으로 결정이 성장하는 성장율은 0.51 이었다.

로울코우터에 의해 그러한 판상에 주어진 두께로 표 1에서 나타나 있는 여러 가지 도장용액 A~I로 도장하고, 열풍건조로 판을 이송한 다음 여기에서 도장된 부분을 건조시킨다. 이렇게해서 나오는 여러 가지 수지도장강판을 다음의 성능테스트 시험을 거치게 하는데 그 결과는 표 2 및 3에 게재했다.

(1) 광택

닛뽕덴쇼쿠사에서 제조한 광택계를 이용하여 JIS Z8741에서 규정한 방법으로 60° 거울광택도(G60)를 측정하였다. 원판의 60° 거울광택을 G, 또한 수지도장후의 거울 광택을 G이라 할 때, 지수 G/ G는 도장의 전·후 변화를 나타내는 수치로 나타난다.

(2) 외관

원판의 색조를 반사하는 착색수지도장후의 관찰로 평가한 것으로, 원판의 반사성능을 평가하였다.

◎ 매우 우수:원판의 색조반사

X 불량:원판의 색조반사 없음

(3) 색조(색상)

닛뽕덴쇼쿠사에서 제조된 색채차이계측기를 이용하여 일본공업표준규격 JIS Z 8730에 기재되어 있는 현터의 색차이공식의 크로마티넥스지수의 a 및 b 값을 측정하였다. 또한 수지도장금속판의 색상은 $C\ell = (a + b)$ 와 같이 계산되었다.

같은 요령으로 원판의 색상(tint)C를 결정하고, 색상의 차이($\Delta C = C - C$)를 계산하고 다음의 기준으로 평가하였다.

◎ 색상차이 8 이상으로 매우 우수

○ 색상차이 2 이상 8 미만으로 양호

X 색상차이 2 미만으로 불량

(4) 내식성(백청에 대한 내부식성)

수지도장금속판의 내식성은 JIS Z 2371에 의해 5중량% 염수분무시험으로 결정하였다. 수지도막의 소지층의 순수아연도금을 거쳐 1% 백청발생에 소요되는 시간을 측정하고 다음기준으로 평가하였다.

◎ 백청발생에 240시간이상 소요되는 경우로서 매우 우수

○ 백청발생에 120 시간이상 240 시간미만 소요되는 경우로서 양호

△ 백청발생에 48시간이상 120시간미만 소요되는 경우로서 약간 불량

X 백청발생에 48시간미만이 소요될 정도의 경우로서 불량

[표 2]

번호	페인트 형	도막의 도장 중량($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	거울광택도 변화 G/G_0	외 관	색 상	내식성	비 고
1	A	0.3	0.9	◎	○	○	실시에
2	A	0.8	0.8	◎	◎	◎	
3	A	1.5	0.7	◎	◎	◎	
4	A	2.7	0.5	◎	◎	◎	
5	A	0.1	1.0	X	X	X	비교예
6	A	3.2	0.4	X	◎	◎	
7	B	0.4	0.9	◎	○	○	실시에
8	B	0.8	0.8	◎	◎	◎	
9	B	1.5	0.7	◎	◎	◎	
10	B	2.8	0.3	◎	◎	◎	
11	B	0.1	1.0	X	X	X	비교예
12	B	3.1	0.4	X	◎	◎	
13	C	0.4	0.9	◎	○	○	실시에
14	C	0.8	0.8	◎	◎	◎	
15	C	1.5	0.7	◎	◎	◎	
16	C	2.8	0.5	◎	◎	◎	
17	C	0.1	1.0	X	X	X	비교예
18	C	3.1	0.4	X	◎	◎	
19	D	0.4	0.9	◎	○	○	실시에
20	D	0.8	0.8	◎	◎	◎	
21	D	1.5	0.7	◎	◎	◎	
22	D	2.8	0.5	◎	◎	◎	
23	D	0.1	1.0	X	X	X	비교예
24	D	3.2	0.3	X	◎	◎	
25	E	0.3	0.9	◎	○	○	실시에
26	E	0.6	0.8	◎	○	◎	
27	E	1.4	0.7	◎	◎	◎	
28	E	2.7	0.5	◎	◎	◎	
29	E	0.1	1.0	X	X	X	비교예
30	E	3.1	0.4	X	◎	◎	

[표 3]

번호	페인트 형	도막의 도장 중량(g/m ²)	거울광택도 변화 G/G ₀	외 관	색 상	내식성	비 고
31	F	0.4	0.9	◎	○	○	실시에
32	F	0.8	0.8	◎	○	◎	
33	F	1.5	0.7	◎	◎	◎	
34	F	2.8	0.5	◎	◎	◎	
35	F	0.1	1.0	X	X	X	비교예
36	F	3.1	0.4	X	◎	◎	
37	G	0.4	0.9	◎	○	○	실시에
38	G	0.8	0.8	◎	◎	◎	
39	G	1.5	0.7	◎	◎	◎	
40	G	2.8	0.5	◎	◎	◎	
41	G	0.1	1.0	X	X	X	비교예
42	G	3.1	0.4	X	◎	◎	
43	H	0.4	0.9	◎	○	○	실시에
44	H	0.8	0.8	◎	○	◎	
45	H	1.5	0.7	◎	◎	◎	
46	H	2.8	0.5	◎	◎	◎	
47	H	0.1	1.0	X	X	X	비교예
48	H	3.1	0.4	X	◎	◎	
49	I	0.3	0.9	◎	X	○	비교예
50	I	0.8	0.8	◎	X	◎	
51	I	1.5	0.7	◎	X	◎	
52	I	2.7	0.5	◎	X	◎	

본 발명상의 식(1) : $G > G_0 \geq 0.5 G_0$ 를 만족하는 모든 실시예와 소위 $1 > G_1 / G_0 \geq 0.5$ 를 만족하는 실시예는 매우 우수한 외관(원판의 색조를 반사하는 성능이 우수), 색상 및 내식성을 가졌다. 이들은 적절한 착색안료의 농도와 선택범위내의 도막의 피복중량에 따라서 이루어진 것이다.

한편, $G_1 / G_0 < 0.5$ 의 거울광택도 변화를 가진 비교예는, 본 발명상의 범위바깥의 것으로서, 색상과 내식성은 우수하나 거울광택도가 불량하며, 원판의 색조를 반사시키지 못한다. 이는 모두 도막의 피복중량이 너무 많기 때문이다.

도막의 피복중량이 반대로 너무 적으면, $G_1 / G_0 = 1.0$ 으로 나타날 때, 관측되는 거울광택도변화가 거의 없다. 게다가, 색상은 불량한 것으로 관찰된다. 따라서, 색채수지의 도장효과는 없는 것으로 생각된다. 내식성도 불량해서 도막중량이 본 발명상사용에 적합치 못함을 알 수 있다. 게다가 그속에 함유되는 착색안료를 넣지 않고 페인트 I를 사용하는 하나의 실시예는 광택도는 유지하나, 색상이 불량함은 말할 나위도 없다.

[실시예 2]

다음은 실시예 1에서와 같은 방법으로 된 것으로, 페인트 J에서 L까지는 표4에서와 같은 안료를 함유한 것을 만들었다. 이 페인트를 이용해서 실시예 1에서와 같은 형으로 칼라수지도장강판을 제조하고, 이를 아래에서와 같이 성능테스트를 실시하였다.

[표 4]

페인트	착 색 안 료				비 고
	색갈	C. I. No	페인트에서의 농도(고형분속으로 환산)중량 %	입자크기 μm	
J	황	21108	10	0.5	실시에
K	오렌지	21108	8.5	0.5	
		20730	1.5		
L	오렌지	21108	7.5	0.5	
		20730	2.5		

(주) C. I. No : 다섯자릿수로 안료의 화학성분을 나타낸 수치

(5) 색조

실시에 1-(2)에서와 같은 방법으로 크로마티넥스지수의 a 및 b 값을 측정하였다.

(6) 외관(크로메이트공정에 의한 것과 비교한 색조)

칼라수지도장판이 크로메이트공정에 의한 것과 동일색조를 가진 것이든 아니든에 관계없이 다음 기준에 의거 테스트를 실시하였다.

◎ 매우우수 : 크로메이트공정에 의한 경우와 동일한 색조

X 불량 : 크로메이트공정에 의한 경우와 다른 색조

(7) Cr 내 용출성

Cr 내 용출성(Cr solubilization resistance)을 70mm X 70mm 크기의 칼라수지도장강판으로 테스트하였다. 테스트방법은 다음과 같았다.

① 시료의 배면 및 정면상의 Cr 도장중량을 형광 X-선 분석기로 분석하여 이 둘 면상에서의 평균 Cr 도장중량(mg/m)을 결정하였다.

② 위 시료를 가성소다수용액에 침지한 다음 2분간 수소이온농도(PH) 11에서 80℃의 온도로 연속음파처리 하였다.(sonification)

③ 상기 처리결과 나온 시료를 500mℓ의 80℃ 순수에 침지하고 2분간 연속 음파처리 하였다. 그리고 이 과정을 두 번 반복하였다.

④ 상기공정 ② 및 ③으로부터 Cr 용해액(가성소다 NaOH 수용액 500mℓ + 물 1000mℓ)에 염산 10mℓ를 추가한 다음 최종적으로 부피 100mℓ가 될 때까지 가열 및 농축을 행하였다.

⑤ 가열농축된 용액으로부터 메틸이소부틸케톤을 이용하여 6가크롬을 추출하고, 이 추출된 것을 농축하여 원자흡수분광기로 시료의 단위시험면적당의 크롬용해량(mg/m)을 결정하였다.

⑥ 상기 공정 ⑤로부터 용해된 크롬량을 상기 공정 ①로부터의 평균 Cr 도장중량으로 나누어 Cr 용해화율(Cr solubilization ratio)(%)을 결정하였다.

내 크롬용해도는 다음 기준으로 평가하였다.

내 Cr 용해도

◎ 매우 우수 : Cr 용해화율 0.01% 미만

○ 양호 : Cr 용해화율 0.01% 이상 0.1% 미만

X 불량 : Cr 용해화율 0.1% 이상

[표 5]

번 호	페인트형	도막의 도장중량 (g/m ²)	색 조		외관	내 Cr 용해화율	비 고
			값 "a"	값 "b"			
53	J	0.4	-2.5	5.0	◎	○	실시에
54	J	0.8	-2.8	11.2	◎	◎	
55	J	1.5	-3.2	18.3	◎	◎	
56	J	2.8	-3.9	24.4	◎	◎	
57	J	0.1	-2.4	3.2	X	X	비교예
58	J	3.1	-4.0	16.2	X	◎	
59	J	0.5	-5.0	10.1	X	◎	
60	K	0.4	-2.6	4.1	◎	○	
61	K	0.8	-2.9	10.7	◎	◎	
62	K	1.5	-3.3	17.5	◎	◎	
63	K	2.8	-3.8	23.6	◎	◎	
64	K	0.1	-2.4	2.5	X	X	
65	K	3.1	-4.0	15.0	X	◎	
66	K	0.5	-5.2	10.3	X	◎	
67	L	0.4	-2.9	3.6	◎	○	
68	L	0.8	-3.0	9.5	◎	◎	
69	L	1.5	-3.1	15.4	◎	◎	
70	L	2.8	-3.5	23.6	◎	◎	
71	L	0.1	-2.4	2.3	X	X	
72	L	3.1	-4.0	15.4	X	◎	
73	L	0.5	-5.2	8.4	X	◎	

본 발명상의 실시예들은 본 발명에서 규정한 범위내에서 값 a 및 b를 가지므로써, 모든 실시예들이 크로메이트공정에 의해 동일한 색조를 가지게 되는 것이다. 더욱이, 이들 실시예가 매우 우수한 내 Cr 용해도를 가지는 것을 알 수 있다. 그 반대로 비교예는 크로메이트공정에 의해서 어떤 외관을 부여하지 않으며 또는 그물더라도 불량한 내 Cr 용해도를 가져다 준다.

[실시예 3]

실시예 1에서와 동일한 방법으로 전기아연도금강판을 준비하고, 적절한 량의 테트라암모늄염을 산세척조에 투입하고, 전기아연도금조건을 전술한 범위내에서 적절히 조정하여 에피택시알 성장율을 변화시켰다. 또한 표 1에서와 같이 페인트 A 및 F를 이용하여 제조된 전기아연도금강판에 수지도장시켰다. 이들 각 시료(시료번호 74~79)의 광택변화, 에피택시알 성장율 및 청정도를 평가하여 표 6에 그 결과를 실었다. 청정도의 평가는 다음기준에 따랐다.

◎ 청정도 매우 우수

○ 청정도 양호

X 청정도 불량

[표 6]

시료번호	페인트 형	도막의 피복 중량(g/m ²)	에피택시알 성장을	거울광택도 변화G ₁ /G ₀	수지도장후의 청정도	비 고
74	A	0.6	0.51	0.8	◎	실시에
75	A	0.6	0.65	0.8	○	
76	A	0.6	0.73	0.8	X	비교예
77	F	0.6	0.50	0.7	◎	실시에
78	F	0.6	0.64	0.7	○	
79	F	0.6	0.72	0.7	X	비교예

상기 시료번호 74, 75, 77, 78에서, 본발명의 범위 내에서의 에피택시알 성장을 가진 전기아연도금강판을 사용하였다. 따라서, 우수한 청정도를 가진 수지도장판을 제조할 수 있었다. 한편, 비교예에서의 청정도는 불량하였다.

[실시예 4]

실시예 1에서와 같은 방법으로 전기아연도금강판을 제조하기 위하여 적당량의 테트라암모늄염을 산세척조에 투입하고 전술한 범위내에서 전기아연도금조건을 변화시켜서, 면(103)에 대한 아연도금층에서 면(002)에서의 아연6방정결정의 방향을 수정한다. 이어서, 실시예 3에서와 같은 동일 페인트를 사용하여, 수지도장을 수행한다. 각 시료의 아연도금방향지수와 거울광택변화 및 외관(원판의 색조의 반사성능)은 이를 평가한 결과 표 7과 같은 결과를 얻었다.

[표 7]

번 호	페인트형	도막의 도장 중량 (g/m ²)	(002)면에서의 아연도금방향지 수/면(103)에서 의 지수	거울광택도 변화 G ₁ /G ₀	외 관	비 고
80	A	0.7	2.2	0.7	◎	실시에
81	A	0.7	5.0	0.8	◎	
82	A	0.7	12.0	0.9	◎	
83	A	0.7	1.5	0.4	X	비교예
84	A	0.7	1.0	0.4	X	
85	F	0.8	2.4	0.6	○	실시에
86	F	0.8	5.7	0.7	◎	
87	F	0.8	13.2	0.8	◎	
88	F	0.8	1.6	0.4	X	비교예
89	F	0.8	1.0	0.4	X	

면(103)에서 두 번 꺾이거나 더 많이 꺾이거나 하는 면(002)에서의 Zn 결정방향을 가진 바람직한 실시예에 의해 수지도장판의 외관이 비교예보다 우수해지게 된다.

본 발명상의 전술한 바의 조직을 가지므로, 본 발명은 칼라수지도장금속판을 제공가능하고 이는 고가가 아니더라도 간편한 장치로 이를 제조할 수 있는 데다, 수지도막을 도장하기 전에 원판의 색조를 반사하는 표면광택도가 안정적이고도 우수하여 우수한 내식성과 우수한 내크롬용해성을 가진 칼라수지도장금속판 및 그 제조방법을 제공하게 되는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

착색안료를 함유하는 수지도막이 형성된 칼라수지도장금속판에 있어서, 착색수지도막의 부착량이 건조도막중량 환산치로 0.2~3.0g/m²이고, 또한 착색안료가 건조도막중에 1~30중량%가 함유되는 것으로서, 이 착

색수지도막형성전의 금속판의 60° 거울광택도를 G_0 , 수지도막형성후의 도장금속판의 60° 거울광택도를 G_1 이라 할 때, G_1 은 다음식 (1)을 만족하는 것을 특징으로 하는 칼라수지도장금속판.

$$G_0 > G_1 \geq 0.5 G_0 \text{ -----(1)}$$

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 도막중에 황색안료를 단독으로 또는 황색안료와 적색안료를 2종류이상 혼합하고 헌터의 색소차식(色素差衣)에 있어서의 크로마티넥스지수의 지수 a 및 b 가 다음 (2)식을 만족하여 황금색의 색조를 가지도록 한 칼라수지도장금속판.

$$-4 \leq a \leq 6 \text{ 및 } 2 \leq b \leq 25 \text{(2)}$$

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수지도막 형성전의 금속판은, 전기아연도금강판으로 되는 칼라수지도장금속판.

청구항 4

제3항에 있어서, 전기 아연도금강판의 Zn 도금층의 6방향 Zn 결정의 방향성은 다음 (3)식을 만족하는 칼라수지도장금속판.

$$2.0 \leq \frac{\text{면(002)에서의 방향지수}}{\text{면(103)에서의 방향지수}} \text{ -----(3)}$$

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 전기 아연도금강판의 Zn도금층표면의 임의 관찰영역에 있어서, 길이 $5\mu\text{m}$ 이상의 Zn 단결정이 일정한 방향성을 가지고 성장하고 있는 영역의 면적이 상기 임의의 관찰영역 전면적의 70% 이하인 칼라수지도장금속판.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 전기아연도금강판의 Zn도금층 표면의 임의의 관찰영역에 있어서, 길이 $5\mu\text{m}$ 이상의 Zn 단결정이 일정한 방향성을 가지고 성장하고 있는 영역의 면적이 상기 임의의 관찰영역의 전면적의 70% 이하인 칼라수지도장금속판.

청구항 7

제1항, 2항, 4항 내지 제6항중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 도장금속판은 착색안료를 함유하는 수분산형 또는 수용성 페인트를 사용하는 칼라수지도장 금속판의 제조방법.

청구항 8

제3항에 있어서, 상기 도장금속판은 착색안료를 함유하는 수분산형 또는 수용성페인트를 사용하는 것을 특징으로 하는 칼라수지도장금속판의 제조방법.