



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년11월08일  
(11) 등록번호 10-1199693  
(24) 등록일자 2012년11월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B32B 15/08* (2006.01) *B32B 27/20* (2006.01)  
*B05D 7/14* (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2012-7006725  
(22) 출원일자(국제) 2010년09월17일  
심사청구일자 2012년03월15일  
(85) 번역문제출일자 2012년03월15일  
(65) 공개번호 10-2012-0037515  
(43) 공개일자 2012년04월19일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/066626  
(87) 국제공개번호 WO 2011/034214  
국제공개일자 2011년03월24일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2009-215990 2009년09월17일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2007165680 A  
KR1020070085858 A

전체 청구항 수 : 총 11 항

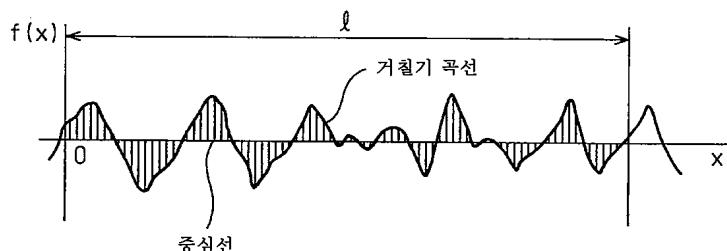
심사관 : 정혜진

(54) 발명의 명칭 **프리코트 금속판 및 그 제조 방법**

### (57) 요 약

입체감과 깊이감을 겸비하는 동시에, 지금까지 이상으로 광휘감, 입체감, 깊이감 등을 갖는 의장성이 우수한 프리코트 금속판 및 그 제조 방법을 제공한다. 금속판 표면의 일부 또는 전부에, 착색 안료를 포함하는 제1 도막층과, 그 착색 도막층의 표층측에 배치된 광휘 안료를 포함하는 제2 도막층을 포함하는 적어도 2층 이상의 피복층을 갖는 프리코트 금속판 및 그 제조 방법에 있어서, 제1 도막층과 제2 도막층의 경계면의 중심선 평균 거칠기( $R_a$ )가  $0.8\mu\text{m}$  이상으로 되도록 하였다.

**대 표 도 - 도1**



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

금속판 표면의 일부 또는 전부에, 착색 안료를 포함하는 제1 도막층과, 그 제1 도막층의 표층측에 적층된 광휘 안료를 포함하는 제2 도막층을 포함하는 적어도 2층 이상의 피복층을 갖고, 상기 제1 도막층은, 평균 입경이 100nm 이상 2000nm 이하의 미립자를 포함하고,

상기 제1 도막층 중에 있어서의 상기 미립자와 바인더 수지의 고형분 체적 비율은, 상기 미립자의 체적을  $V_1$ , 상기 바인더 수지의 체적을  $V_2$ 로 하면,  $V_1/V_2=30/70$  내지 95/5이며,

상기 제1 도막층과 상기 제2 도막층의 경계면의 중심선 평균 거칠기( $R_a$ )가  $0.8\mu\text{m}$  이상인 것을 특징으로 하는, 프리코트 금속판.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 도막층 중에는, 공극이 존재하는 것을 특징으로 하는, 프리코트 금속판.

### 청구항 3

제2항에 있어서,

상기 공극의 함유율은, 상기 제1 도막층 중의 고형분의 전체 체적과 상기 공극의 체적의 합계량에 대하여, 3체적% 이상 40체적% 이하인 것을 특징으로 하는, 프리코트 금속판.

### 청구항 4

제2항에 있어서,

상기 제1 도막층의 표면에 수직인 단면을 평활하게 하여, 10000배의 주사형 현미경으로 사진 촬영한 경우에, 상기 단면 전체의 면적에 대한 상기 공극이 존재하는 부분이 차지하는 면적률이, 1% 이상 40% 이하인 것을 특징으로 하는, 프리코트 금속판.

### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 미립자는, 착색 안료인 것을 특징으로 하는, 프리코트 금속판.

### 청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 도막층에 포함되는 상기 착색 안료는, 백색 안료인 것을 특징으로 하는, 프리코트 금속판.

### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 백색 안료는, 산화티탄인 것을 특징으로 하는, 프리코트 금속판.

### 청구항 8

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 피복층은, 상기 제2 도막층의 표층측에 배치된 제3 도막층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 프리코트 금속판.

### 청구항 9

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 괴복층은, 상기 제1 도막층과 상기 금속판 사이에 배치된 제4 도막층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 프리코트 금속판.

### 청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 금속판에는, 화성 처리가 실시되어 있는 것을 특징으로 하는, 프리코트 금속판.

### 청구항 11

착색 안료를 포함하는 제1 도료와 광휘 안료를 포함하는 제2 도료를, 다층 동시 도포 또는 웨트 온 웨트 방식에 의해, 상기 제2 도료가 상기 제1 도료보다도 표층층으로 되도록, 금속판 표면의 일부 또는 전부에 도포하고, 상기 금속판 표면에 도포된 미건조 상태의 상기 제1 도료 및 상기 제2 도료를 동시에 건조 경화시킴으로써, 상기 착색 안료를 포함하는 제1 도막층과, 상기 광휘 안료를 포함하는 제2 도막층을 상기 제1 도막층과 상기 제2 도막층의 경계면의 중심선 평균 거칠기( $R_a$ )가  $0.8\mu\text{m}$  이상으로 되도록 형성하고, 상기 제1 도막층 중의 미립자의 평균 입경이  $100\text{nm}$  이상  $2000\text{nm}$  이하이고, 상기 제1 도막층 중에 있어서의 상기 미립자와 바인더 수지의 고형분체적 비율은, 상기 미립자의 체적을 V1, 상기 바인더 수지의 체적을 V2로 하면,  $V1/V2=30/70$  내지 95/5인 것을 특징으로 하는, 프리코트 금속판의 제조 방법.

### 청구항 12

삭제

## 명세서

### 기술 분야

[0001]

본 발명은, 가전용, 건재용, 토목용, 기계용, 자동차용, 가구용, 용기용 등에 주로 사용되고, 도장 후에 성형 가공하는 것을 전제로 하여 미리 도료를 도장한 프리코트 금속판 및 그 제조 방법에 관한 것이고, 특히, 의장성이 우수한 프리코트 금속판 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002]

최근, 가전용, 건재용, 토목용, 기계용, 자동차용, 가구용, 용기용 등에 사용하는 금속재로서, 금속재의 가공 후에 도장되어 있었던 포스트 도장 제품을 대신해, 착색한 도막을 괴복한 프리코트 금속판이 널리 사용되도록 되고 있다. 프리코트 금속판은, 일반적으로는 금속판 표면에 화성 처리를 실시한 후에 도료를 도장한 것으로, 도료를 도장한 상태로 절단하고, 프레스 성형되어 사용되는 것이 일반적이다. 이와 같은 프리코트 금속판을 사용함으로써 사용자에 의해 행해지는 도장 공정을 생략할 수 있어, 생산성의 향상이나 비용 절감에 기여하므로, 최근에는 산업계에서의 프리코트 금속판의 사용이 증가되고 있다.

[0003]

한편, 최근에는, 가전이나 자동차 분야 등을 중심으로, 광휘감이나 깊이감이 우수한 의장 외관(이하, 「고 의장성 외관」이라고 칭하는 경우가 있음)을 갖는 도장에 대한 요구가 높아지고 있다. 이와 같은 고 의장성 외관을 갖는 도장은, 통상, 스프레이 도장으로 행해지고 있다. 고 의장성 외관을 갖는 도장에 있어서는, 메탈릭, 마이카, 펄, 클래스 등의 다양한 종류의 광휘 안료를 포함하는 도료를 덧칠하거나, 후막 도장하거나 함으로써, 광휘감이나 깊이감을 향상시키고 있다.

[0004]

이상과 같이, 최근에는, 지금까지 이상의 광휘감이나 깊이감이 있는 고 의장성 외관을 갖고, 또한, 생산성이 높은 프리코트 금속판에 대한 요망이 높아지고 있다.

[0005]

프리코트 강판에 있어서 고 의장성 외관을 발현시키는 기술로서, 예를 들어, 특히 문헌 1에는, 금속판 상에 5 내지  $80\mu\text{m}$ 의 유기 수지 미립자와 착색 안료를 함유하는 착색 베이스 도막과 클리어 도막을 웨트 온 웨트로 도장하여, 고휘감과 입체 의장감을 갖는 도막을 형성하는 기술이 개시되어 있다. 또한, 예를 들어, 특히 문헌 2에는, 금속판 상에 5 내지  $80\mu\text{m}$ 의 유기 수지 미립자와 착색 안료를 함유하는 착색 베이스 도막과 고휘 안료를 포함하는 클리어 도막을 웨트 온 웨트로 도장하여, 고휘감과 입체 의장감을 갖는 도막을 형성하는 기술이 개시되어 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0006]

(특허문헌 0001) 일본 특허 출원 공개 평11-19584호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 출원 공개 평11-19581호 공보

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0007]

그러나, 착색 베이스 도막 중에 유기 수지 미립자와 착색 안료를 첨가하는 특허 문헌 1 및 특허 문헌 2의 기술에서는, 유기 수지 미립자의 첨가량을 증가시키면, 도막 표면의 요철이 증가되므로 입체감은 증가되지만, 착색 안료를 많이 첨가할 수 없게 되므로 은폐성이 떨어져 깊이감이 없게 된다. 한편, 착색 안료의 첨가량을 증가시키면, 은폐성이 증가되므로 깊이감은 증가되지만, 유기 수지 미립자를 많이 첨가할 수 없게 되므로 입체감이 없게 된다. 즉, 특허 문헌 1 및 특허 문헌 2의 기술 중 어느 하나를 사용해도, 입체감과 깊이감을 겸비하는 고의장성 외관을 갖는 프리코트 금속판을 제공하는 것은 곤란하다고 하는 문제가 있었다.

[0008]

본 발명은, 이와 같은 문제를 감안하여 이루어진 것이며, 입체감과 깊이감을 겸비하는 동시에, 지금까지 이상에 광휘감, 입체감, 깊이감 등을 갖는 의장성이 우수한 프리코트 금속판 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

#### 과제의 해결 수단

[0009]

본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 수지 도막 중에 최밀 충전으로 되는 양을 초과하는 양(미립자의 형상에 의해서도 다르지만, 일반적으로 약 20 내지 30체적%가 최밀 충전으로 됨)의 안료 등 미립자를 첨가한 도료와, 광휘 안료를 포함하는 도료를 도료의 접도 등의 도료 물성을 제어하여 다층 동시 도포 또는 웨트 온 웨트 방식에 의해 기재에 도장하면, 양쪽 도료에 의해 형성된 도막간의 경계면의 중심선 평균 거칠기(Ra)가 커지고, 이에 의해, 광휘감 및 깊이감을 갖고, 나아가서는 입체감도 갖는 프리코트 금속판이 얻어지는 것을 발견하였다. 또한, 미립자를 포함하는 도막 중에 공극을 소정량 형성함으로써, 충분한 은폐성을 갖고, 또한, 프리코트 금속판의 의장감이 더 증가되는 것을 발견하였다. 특히 본원 발명의 기술은 프리코트 금속판에 피복된 도막이 백색계일 때에 효과를 발휘한다.

[0010]

일반적으로 은폐성이란, 착색한 도막층을 피복하였을 때에 원판의 색을 광학적으로 감추는 특성이며, 전부 감출 수 없어, 원판의 색이 들여다 보이는 경우는 은폐성이 떨어지게 된다. 일반적으로, 도막 표층에 입사한 가시광이 도막 저면의 원판까지 도달하고, 이에 반사하고, 또한 이 반사광이 도막 표층으로부터 도막의 외부로 빠져나왔을 때에, 원판의 색이 들여다 보인다. 원판에 반사한 가시광이 도막 외부로 빠져 나가는 양이 많은 경우에, 은폐성이 낮아진다. 은폐성을 높이기 위해서는, 도막 표층으로부터 입사한 가시광을 원판에 도달하기 전에 도막 외부로 방출할 필요가 있다. 일반적으로는 도막 중에 안료 등의 미립자를 첨가하고, 이에 도막 표층으로부터 입사한 가시광을 반사시켜 도막 외부로 방출함으로써 도막의 은폐성을 확보하고 있다. 도막의 은폐성은 도막 중의 안료 농도에 의존하고 있고, 안료 농도를 높이면 높아지지만, 극대점 갖고, 어느 일정한 안료 농도를 초과하면 은폐성은 낮아지는 것이 알려져 있다. 「색재 핸드북」사단 법인 색재 협회 편집, 1967년 5월 25일 발행, 가부시끼가이사 아사쿠라 서점에는, 안료 체적 농도로 20 내지 30% 부근에서 은폐성이 극대점으로 되는 것이 기재되어 있다. 도막 중에 안료 등의 미립자가 첨가되어 있으면, 바인더 수지와 미립자의 계면 굴절률 차에 의해 광이 반사한다. 안료 농도가 많으면 이 계면 굴절률 차에 의한 반사 계면이 많아지고, 도막 표층으로부터 입사한 많은 광이 원판에 도달하기 전에 반사하여 도막 외부로 방출되기 때문에, 은폐성이 높아진다. 그러나, 도막 중에 포함되는 안료의 농도가 더 높아지면 입자끼리의 간격이 좁아지고, 이 간격이 광의 파장의 1/2 정도 이하로 되면 안료 표면(안료와 바인더 수지의 계면)에 있어서의 산란 효율이 저하되므로, 은폐성이 저하된다고 일반적으로 불리어지고 있다. 그로 인해, 도막에 고 은폐성을 부여하기 위해서는 안료 체적 농도로 20 내지 30%로 하는 것이 일반적이다. 예를 들어, 미립자가 아나타제형 산화티탄으로, 바인더 수지의 비중을 1.2, 아나타제형 산화티탄의 비중을 4.2로 한 경우, 안료 체적 농도 20 내지 30%는 안료 질량 농도로 환산하면 46.7 내지 60%로 되고, 바인더 수지 100질량부에 대하여 아나타제형 산화티탄 안료가 87.6 내지 150질량부에

상당하다.

[0011] 도막 중에 최밀 충전으로 되는 양을 초과하는 양의 미립자를 첨가한 도료를 건조 경화시키면, 도막 중의 바인더 수지 분량이 미립자끼리의 간극을 매립하는 데 필요한 양보다 적어져 버리므로, 도막 중의 미립자끼리의 간극에 공극이 발생한다. 공극이 발생하면 이 공극에 접하는 수지나 안료와의 사이에 다른 계면(수지와 공극의 계면, 안료와 공극의 계면)이 발생하기 때문에, 광 산란도가 높아져, 은폐성도 높아지는 것을 발견하였다. 또한, 이 미립자를 첨가한 도료와, 광휘 안료를 포함하는 도료를 전자를 기재측, 후자를 표층측으로 결정되도록 하여 다층 동시 도포 또는 웨트 온 웨트 방식에 의해 도장 동시에 건조 경화시키면, 건조 경화 공정에 있어서 미립자를 첨가한 도료 중의 미립자가, 광휘 안료를 포함하는 도료층에 확산하고, 이것이 드라이빙 포스로 되어 양쪽 도막의 계면이 크게 흐트러져 계면(Ra)이 커지는 것을 발견하였다. 나아가서는 프리코트 금속판의 피막층을 이와 같은 구조로 함으로써, 충분한 은폐성을 갖고, 또한, 광휘감 및 깊이감이 발현하는 것을 발견하였다. 이 이유를 이하에 기술한다. (1) 도막 표면에 입사한 가시광이 표층측의 도막 중에 포함되는 광휘 안료에서 반사하여, 일부가 산란광으로서 도막 표층으로부터 도막 외부로 빠져 나간다. (2) 상기 (1)에서 광휘 안료에 부딪치지 않았던 광은, 이 하측의 도막층과의 Ra의 큰 계면에서 확산 반사한다. (3) 상기 (2)에서 확산 반사한 산란광이 다시, 광휘 안료에 반사하기 위해 광이 더 확산된다. (4) 상기 (2)에서 도막간 계면에서 반사하지 않고 투과하여 하층측의 도막에 입사한 광은, 하층측의 도막 중에 포함되는 수많은 안료/바인더 수지 계면, 안료/공극 계면, 바인더 수지/공극 계면에서 난반사를 반복한다. (5) 상기 (4)에서 난반사를 반복한 가시광은 원판에 도달하기 전에 하층 도막으로부터 표층 도막으로 빠져 나가고, 표층 도막 중의 광휘 안료에 다시 반사하고, 이들을 반복하면서 도막 표층으로부터 빠져 나간다. (6) 도막 표층에 입사한 광은 상기 (1) 내지 (5)의 과정에서 확산 반사를 반복하고, 반사할 때마다 광 산란도가 증가되고, 이를 산란한 광이 최종적으로 원판에 도달하지 않고 표층으로부터 도막 외부로 빠져 나가는 광과 혼재되어 사람의 눈에는 보이기 때문에, 사람의 눈에는 프리코트 금속판 도막이 보다 빛나 보인다. (7) 상기 (6)에 추가하여, 상기 (1)의 과정에서 입사하고 나서 즉시 표층으로 빠져 나가는 광과, 상기 (2) 내지 (5)의 다양한 과정을 거쳐서 반복 반사하기 위해 시간을 들여 표층으로부터 도막 외부로 빠져 나가는 광이 혼재되므로, 사람의 눈에는 프리코트 금속판 도막이 높은 깊이감으로 되어 보인다.

[0012] 본 발명은, 이와 같은 지식에 기초하여 완성된 것이다.

[0013] 즉, 본 발명에 따르면, 금속판 표면의 일부 또는 전부에, 착색 안료를 포함하는 제1 도막층과, 그 제1 도막층의 표층측에 적층된 광휘 안료를 포함하는 제2 도막층을 포함하는 적어도 2층 이상의 피복층을 갖고, 상기 제1 도막층과 상기 제2 도막층의 경계면의 중심선 평균 거칠기(Ra)가  $0.8\mu\text{m}$  이상인 프리코트 금속판이 제공된다.

[0014] 상기 제1 도막층은, 평균 입경이  $100\text{nm}$  이상  $2000\text{nm}$  이하의 미립자를 포함하고, 상기 제1 도막층 중에 있어서의 상기 미립자와 상기 바인더 수지의 고형분 체적 비율은, 상기 미립자의 체적을 V1, 상기 바인더 수지의 체적을 V2로 하면,  $V1/V2=30/70$  내지 95/5인 것이 바람직하다.

[0015] 상기 제1 도막층 중에는, 공극이 존재하는 것이 바람직하다.

[0016] 상기 공극의 함유율은, 상기 제1 도막층 중의 고형분의 전체 체적과 상기 공극의 체적의 합계량에 대하여, 3체적% 이상 40체적% 이하인 것이 바람직하다.

[0017] 또한, 상기 제1 도막층의 표면에 수직인 단면을 평활하게 하여, 10000배의 주사형 현미경으로 사진 촬영한 경우에, 상기 단면 전체의 면적에 대한 상기 공극이 존재하는 부분이 차지하는 면적률이, 1% 이상 40% 이하인 것이 바람직하다.

[0018] 상기 미립자는, 착색 안료인 것이 바람직하다.

[0019] 상기 착색 안료로서는, 예를 들어, 백색 안료를 들 수 있다.

[0020] 상기 백색 안료로서는, 예를 들어, 산화티탄을 들 수 있다.

[0021] 상기 피복층은, 상기 제2 도막층의 표층측에 배치된 제3 도막층을 더 포함하고 있어도 된다.

[0022] 또한, 상기 피복층은, 상기 제1 도막층과 상기 금속판 사이에 배치된 제4 도막층을 더 포함하고 있어도 된다.

[0023] 상기 금속판에는, 화성 처리가 실시되어 있어도 된다.

[0024] 또한, 본 발명에 따르면, 착색 안료를 포함하는 제1 도료와 광휘 안료를 포함하는 제2 도료를, 다층 동시 도포 또는 웨트 온 웨트 방식에 의해, 상기 제2 도료가 상기 제1 도료보다도 표층측으로 되도록, 금속판 표면의 일부

또는 전부에 도포하고, 상기 금속판 표면에 도포된 미건조 상태의 상기 제1 도료 및 상기 제2 도료를 동시에 건조 경화시킴으로써, 상기 착색 안료를 포함하는 제1 도막층과, 상기 광휘 안료를 포함하는 제2 도막층을 상기 제1 도막층과 상기 제2 도막층의 경계면의 중심선 평균 거칠기(Ra)가  $0.8\mu\text{m}$  이상으로 되도록 형성하는 프리코트 금속판의 제조 방법이 제공된다.

### 발명의 효과

[0025] 본 발명에 따르면, 입체감과 깊이감을 겸비하는 동시에, 지금까지 이상으로 광휘감, 입체감, 깊이감 등을 갖는 의장성이 우수한 프리코트 금속판 및 그 제조 방법을 제공하는 것이 가능해진다.

### 도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 도막 경계면의 요철의 상태의 일례를 나타내는 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하에 첨부 도면을 참조하면서, 본 발명의 적합한 실시 형태에 대해서 상세하게 설명한다.

[0028] <프리코트 금속판의 구성>

[0029] 우선, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 프리코트 금속판의 구성에 대해서 상세하게 설명한다.

[0030] 본 실시 형태에 관한 프리코트 금속판은, 도장 후의 가공이 가능한 금속판이며, 기재로 되는 금속재의 표면의 일부 또는 전부에, 적어도 2층의 피복층을 갖고 있다. 이 피복층은, 구체적으로는, 착색 안료를 포함하는 제1 도막층(이하, 「착색 도막층」이라고 칭함)과, 제1 도막층의 표층측에 적층된 광휘 안료를 포함하는 제2 도막층(이하, 「의장성 도막층」이라고 칭함)을 적어도 포함하는 2층 이상의 적층 구조를 갖고 있다. 또한, 본 실시 형태에 관한 프리코트 금속판은, 피복층으로서, 의장성 도막층의 더욱 표층측에 적층된 제3 도막층(이하, 「클리어 도막층」이라고 칭함)을 더 갖고 있어도 좋고, 또한, 착색 도막층의 내층측(즉, 금속판과 착색 도막층 사이)에, 제4 도막층(이하, 「프라이머 도막층」이라고 칭함)을 더 갖고 있어도 된다.

[0031] [착색 도막층과 의장성 도막층의 계면의 거칠기에 대해서]

[0032] 본 실시 형태에 관한 프리코트 금속판에서는, 착색 도막층과 의장성 도막층의 경계면의 중심선 평균 거칠기(Ra)가  $0.8\mu\text{m}$  이상인 것이 필요하다. 이와 같이, 착색 도막층과 의장성 도막층의 경계면의 Ra를 크게 함으로써, 프리코트 금속판이 충분한 광휘감 및 깊이감을 갖고, 나아가서는 입체감도 갖기 때문에, 프리코트 금속판의 의장성을 현저하게 향상시킬 수 있다. 착색 도막층과 의장성 도막층의 경계면의 Ra가  $0.8\mu\text{m}$  미만이면, 상기의 의장성의 향상 효과를 충분히 얻을 수 없다. Ra가  $1.0\mu\text{m}$  이상이면 상기의 의장성이 더 향상되므로, 보다 적합하다.

[0033] (경계면의 Ra의 제어 방법)

[0034] 착색 도막층과 의장성 도막층의 경계면의 Ra는, 착색 도막층 및 의장성 도막층의 도포 방법, 착색 도막층 중의 미립자(안료 등)의 농도, 착색 도막층 및 의장성 도막층 형성용의 도료의 저 시어에 의한 점도나 표면 장력 등에 의해, 제어할 수 있다. 예를 들어, 착색 도막층과 의장성 도막층의 경계면의 Ra를  $0.8\mu\text{m}$  이상으로 한 프리코트 금속판은, 착색 도막층과 의장성 도막층의 2층을 적층할 때에, 표면 장력을 제어한 착색 도막층용의 도료(이하, 「착색 도료」라고 칭함)와 의장성 도막층용 도료(이하, 「의장성 도료」라고 칭함)를, 건조 및 베이킹 경화시키기 전의 미건조 상태로 2층으로 적층하고, 적층한 미건조 상태의 착색 도료 및 의장성 도료를 동시에 건조 및 베이킹 경화시킴으로써 얻어진다.

[0035] 각 도료의 표면 장력은, 레벨링제나 소포제 등, 일반적으로 계면 활성제라고 불리어지는 첨가제를 도료에 소정 량 첨가함으로써 조정할 수 있지만, 도료 종 용제의 종류를 바꾸는 것에 의해서도 조정할 수도 있다. 착색 도료와 의장성 도료의 표면 장력차를 작게 하면, 형성되는 착색 도막층과 의장성 도막층의 경계면의 Ra는 커지는 경향이다. 단, 표층측에 도장되는 의장성 도료의 표면 장력보다도 내층측에 도장되는 착색 도료의 표면 장력의 쪽이 작아지면, 하층의 도막이 상층측에, 상층의 도막이 하층측으로 이동하려고 하기 때문에, 부분적으로 하층 도막이 융기되어 표층으로 돌출되거나, 혹은, 상층 도막이 얇아져 융기된 하층 도막이 들여다 보이는 현상, 소위 양층의 혼층이라고 불리어지는 도장 결함이 발생하기 쉽다. 그로 인해, 의장성 도료의 표면 장력보다 착색 도료의 표면 장력의 쪽을 크게 하는 것이 바람직하다. 착색 도료와 의장성 도료의 표면 장력 차는, 각 도막층의 수지종이나 용제종의 차이에 의해 적합한 값이 다르므로, 일률적으로 규정할 수는 없어, 도료마다 사전에 조

사하여 최적값을 정할 필요가 있다. 본 발명자들의 지식에서는,  $10.0\text{mN/m} \geq ([\text{착색 도료의 표면 장력}]-[\text{의장성 도료의 표면 장력}]) \geq 0\text{mN/m}$ 이면 적합하다. ( $[\text{착색 도료의 표면 장력}]-[\text{의장성 도료의 표면 장력}]$ )의 값이  $10.0\text{mN/m}$  초과에서는, 경계면의 Ra가  $0.8\mu\text{m}$  미만으로 되는 경향이며,  $0\text{mN/m}$  미만에서는, 착색 도막층의 성분과 의장성 도막층의 성분이 혼합되게 되어, 프리코트 금속판의 외관의 의장성이 떨어지는 경향이 보였다. ( $[\text{착색 도료의 표면 장력}]-[\text{의장성 도료의 표면 장력}]$ )의 값은, 바람직하게는  $0.5$  내지  $10\text{mN/m}$ 이다.

[0036] 착색 도막층과 의장성 도막층의 경계면의 Ra를  $0.8\mu\text{m}$  이상으로 하기 위한 가장 효과적인 방법으로서는, 예를 들어, 착색 도막층에 입경  $100\text{nm}$  내지  $2000\text{nm}$ 의 미립자를 건조한 후의 도막 중의 바인더 수지의 체적에 대하여 최밀 충전 이상으로 되도록 첨가하고, 이 착색 도료와 의장성 도료를 미건조 상태로 적층하고, 적층한 상태로 동시에 건조·경화시키는 방법을 들 수 있다. 착색 도막층 중에 최밀 충전 이상의 착색 안료 등의 미립자를 첨가하고, 의장성 도막층과 미건조 상태로 적층함으로써, 도막층간에 미립자의 농도 구배가 발생하고, 착색 도막층 중의 미립자가 의장성 도막층으로 확산되려고 하는 작용이 발생한다. 또한, 건조·경화 공정에서 열이 가해지므로, 이 열이 드라이빙 포스로 되어 미립자가 확산시키려고 하는 작용이 현저해진다. 한편, 건조·경화 공정에서 열을 가하면 도막을 형성하는 수지의 가교 반응이 일어나기 때문에, 미립자의 충간 확산의 움직임을 억제하는 작용이 발생한다. 그로 인해, 착색 도막층과 의장성 도막층의 경계면이 거칠어진 상태로 되고, Ra가 커진다.

[0037] 여기서 말하는 「미립자를 건조한 후의 도막 중의 바인더 수지의 체적에 대하여 최밀 충전 이상으로 되도록 첨가」란, 도막 중에 최밀 충전된 안료 등의 미립자간의 공극의 체적이, 건조 후의 도막 중의 바인더 수지의 체적보다도 크다」라고 하는 것을 의미하고 있다. 따라서, 본 실시 형태에서는, 도막 중에 존재하는 미립자간의 공극의 모두가 바인더 수지에 의해 충전되지 않기 때문에, 도막 중에 공극이 존재하게 된다.

[0038] 착색 도막층 중에 미립자를 혼입시켜 착색 도막층과 의장성 도막층의 경계면의 Ra를 제어하는 것은, 각 도료의 점도나, 각 도료 중에 첨가한 가교제의 반응 속도를 제어함으로써도 가능하다. 각 도료의 점도가 낮으면, 착색 도료 중의 미립자가 의장성 도료 중에 확산되기 쉬워져, 착색 도막층과 의장성 도막층의 경계면의 Ra가 커지는 경향으로 된다. 본 발명자들의 지식에 따르면, 건조·경화 후에 도막 중에서 최밀 충전 이상으로 되는 농도로 미립자(착색 안료 등)를 첨가한 도료는, 일반적으로 농후 분산계 도료라고 불리어지는 비뉴톤 유체로 되고, 회전 점토계로 점도를 측정하였을 때에, 저희전에서는 점도가 높고, 고회전에서는 점도가 낮아지는, 소위 시어 시닝(shear thinning) 특성을 갖는 도료로 된다. 이와 같은 도료를 기재에 도장할 때의 도장 작업성에는, 고회전에 의한 점도가 크게 영향을 미치는 한편, 도장한 후의 건조·베이킹 경화 공정에서의 도료의 막 내 유동에는 저희전에 의한 점도가 크게 영향을 미치게 된다. 따라서, 착색 도막층과 의장성 도막층의 경계면의 Ra의 제어에는, 저 시어에 의한 도료 점도를 조정하는 것이 중요해진다. 구체적으로는, 본 실시 형태에서는, 회전 점토계에 의한 착색 도료의 회전수  $5\text{rpm}$ 에서의 점도가,  $500\text{mPa}$  이상  $4000\text{mPa}$  이하인 것이 바람직하다. 회전 점토계에 의한 착색 도료의 회전수  $5\text{rpm}$ 에서의 점도가  $4000\text{mPa}$  초과에서는, 경계면의 Ra가  $0.8\mu\text{m}$  미만으로 될 우려가 있고,  $500\text{mPa}$  미만에서는, 착색 도료 중의 착색 안료가 의장성 도료 중에, 의장성 도료 중의 광휘 안료가 착색 도료 중에 확산되기 쉬워져, 양층의 계면이 보이지 않게 되고, 양층 모두 광휘 안료와 착색 안료를 포함하는 동일층과 같게 되어 버려, 프리코트 금속판의 외관의 의장성이 충분하지 않을 우려가 있다. 회전 점토계에 의한 착색 도료의 회전수  $5\text{rpm}$ 에서의 점도는, 바람직하게는  $700$  내지  $4000\text{mPa}$ , 보다 바람직하게는  $700$  내지  $1000\text{mPa}$ 이다.

[0039] 도료 점도는, 도료 중의 용제량 및 도료의 보관 조건(보관 온도 및 보관 기간)을 변경함으로써 조정할 수 있다. 도료의 보관 조건으로서는, 보관 온도가 높을수록, 또한, 보관 기간이 길수록, 도료 중의 안료의 분산이 진행되어, 텍스트로피성이 낮아지므로, 저 시어에 의한 도료 점도가 작아진다. 또한, 분산제나 구조 점성 부여제 등의 첨가제를 도료 중에 첨가함으로써도, 도료 점도를 조정할 수 있다.

[0040] 다음에, 착색 도막층, 의장성 도막층, 클리어 도막층, 프라이머 도막층의 순서대로, 각 도막층의 구성에 대해서 상세하게 설명한다.

[0041] [착색 도막층]

[0042] (개요)

[0043] 본 실시 형태에 관한 착색 도막층은, 착색 안료와 바인더 수지를 필수 성분으로서 함유하는 도막층이며, 의장성 도막층보다도 내충축, 즉, 기재인 금속재에 의해 가까운 측에 위치한다. 단, 피복층이, 착색 도막층 및 의장성 도막층에 더하여, 클리어 도막층과 프라이머 도막층 중 어느 한쪽 또는 양쪽을 포함하는 3층 또는 4층 구조인

경우에는, 착색 도막층은, 프라이머 도막층과 의장성 도막층에 접하여 끼워진 부분에 위치하는 층으로 한다. 또한, 페복층이, 착색 도막층, 의장성 도막층, 클리어 도막층, 프라이머 도막층 이외의 다른 층을 포함하는 경우에는, 의장성 도막층과 프라이머 도막층 사이에 위치하고, 또한, 착색 안료를 함유하는 모든 층을 착색 도막층으로 한다.

[0044] (착색 안료)

착색 도막층 중에 함유되는 착색 안료로서는, 착색된 유기 미립자를 사용해도 좋고, 일반적으로 공지된 무기 착색 안료를 사용해도 좋다. 유기 미립자로서는, 예를 들어, 착색된 아크릴계 수지, 폴리스티렌계 수지, 폴리우레탄계 수지 등의 미립자를 사용할 수 있다. 무기 착색 안료로서는, 예를 들어, 산화티탄, 산화아연, 알루미나, 황산바륨, 탄산칼슘 등의 백색 안료나, 아산화동, 몰리브데이트 오렌지, 황색 산화철, 철흑, 레드옥사이드, 감청, 군청 등을 사용할 수 있다. 착색 안료가 백색 안료, 특히 백색도가 높은 산화티탄이면, 백색도가 높고 광휘감이나 깊이감이 있는 의장성이 우수한 백색의 프리코트 금속판이 얹어지기 때문에, 보다 적합하다. 광휘감이나 깊이감이 있는 백색의 의장성이 우수한 도장 외관은, 최근의 유행이기도 하고, 종래는 스프레이에 의한 후도장(포스트 코트)에서밖에 실현할 수 없었던 도장 외관이다. 그로 인해, 이와 같은 도장 외관이 프리코트 금속판으로 달성할 수 있으면, 생산성이 각별히 향상되므로 바람직하다.

또한, 산화티탄에는, 루틸형 산화티탄과 아나타제형 산화티탄이 있지만, 아나타제형 산화티탄은, 광 촉매성이 높다. 따라서, 아나타제형 산화티탄을 포함하는 도막층은, 외부로부터 광을 받았을 때에, 바인더 수지가 분해되어 베릴 가능성이 있기 때문에, 본 실시 형태에서는 산화티탄으로서, 루틸형 산화티탄을 사용하는 쪽이 바람직하다. 루틸형 산화티탄으로서는, 시판되는 것을 사용해도 좋고, 예를 들어, 이시하라 산교사제 「타이페이크(등록 상표)」 시리즈, 후지 티탄사제 「TA」 시리즈, 테이카사제 「TITANIX(등록 상표)」 시리즈 등을 사용할 수 있다. 또한, 본 실시 형태에서 사용하는 산화티탄 입자는, 산화티탄의 입자 단체이어도, 혹은, 산화티탄에, 실리카, 알루미나, 지르코니아, 산화아연, 산화안티몬, 각종 유기물 등으로 코팅을 실시한 것이어도 좋다. 산화티탄의 코팅에 사용하는 유기물로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, 펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판 등의 폴리올계 화합물, 트리에탄올아민, 트리메틸올아민의 유기산염 등의 알칸올아민계 화합물, 실리콘 수지, 알킬크롤로실란 등의 실리콘계 화합물 등을 들 수 있다.

[0047] (미립자)

본 실시 형태에 관한 착색 도막층은, 평균 입경이 100nm 이상 2000nm 이하의 미립자를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 착색 도막층 중에 상기 입경의 미립자가 포함되어 있음으로써, 우수한 의장성을 갖는 도장 외관을 얻을 수 있다. 본 실시 형태에 관한 미립자의 입경이 100nm 미만에서는, 착색 도막층과 의장성 도막층의 경계면의 Ra가 0.8μm 미만으로 되어, 입체감이나 깊이감 등이 빈약하게 되고, 의장성이 떨어질 우려가 있다. 한편, 미립자의 입경이 2000nm 초과에서는, 미립자간에 존재하는 간극(공극)의 체적이 지나치게 커져, 건조·베이킹 경화시에, 의장성 도막층을 형성하기 위한 바인더 수지가 착색 도막층 중에 확산되어, 착색 도막층 중의 미립자간의 공극 부분에 인입되기 쉬워진다. 그로 인해, 의장성 도막층과 착색 도막층이 혼합되는 상태로 되므로, 양 층의 명확한 경계면이 존재하지 않게 되어, 외관의 의장성이 저하될 우려가 있다. 미립자의 입경은, 바람직하게는 200 내지 1000nm, 보다 바람직하게는 250 내지 300nm이다.

본 실시 형태에 있어서의 미립자의 평균 입경이란, 도막의 임의의 5개의 부분을 전자 현미경에 의해 10,000배로 관찰하고, 각 부분에 대해서 시야 중에 투영되는 미립자 중, 입경이 작은 쪽으로부터 수가 20%에 해당하는 분과 입경이 큰 쪽으로부터 수가 5%에 해당하는 분의 입자를 제외한 남은 미립자의 입경의 상가 평균값을 구하여, 얻어진 5개의 값을 평균한 것이다.

착색 도막층 중에 있어서의 전술한 미립자와 바인더 수지(상세한 것은 후술함)의 비율은, 미립자의 체적을 V1, 바인더 수지의 체적을 V2로 하면, 고형분 체적비로  $V1/V2=30/70$  내지 95/5인 것이 바람직하다.  $V1/V2$ 가 30/70 미만에서는, 착색 도막층과 의장성 도막층의 경계면의 Ra가 0.8 미만으로 될 우려가 있고,  $V1/V2$ 가 95/5를 초과하면, 착색 도막층의 페막이 취약해져, 가공 밀착성이 떨어질 우려가 있다. 착색 도막층과 의장성 도막층의 경계면의 Ra를 보다 확실하게 0.8 이상으로 한다고 하는 관점에서는,  $V1/V2$ 가 35/65 이상인 것이 바람직하고, 도막층의 페막을 유연하게 하여, 가공 밀착성을 보다 향상시킨다고 하는 관점에서는,  $V1/V2$ 가 50/50 이하인 것이 바람직하다.

[0051] 여기서 말하는 「고형분 체적」이란, 착색 도막층에 있어서의 도막 중의 수지(바인더) 성분과 안료 성분 및 미립자 성분을 포함하는 고형분의 체적을 의미하고, 도막의 전체 체적으로부터 도막 중에 존재하는 공극이 차지하

는 체적을 제외한 것이다.

[0052] 본 실시 형태에 있어서의 착색 도막층 중의 고형분 체적비는, 도장에 사용한 도료의 조성과 동일하며, 도료 중에 첨가한 안료 및 미립자와 바인더 수지의 비율을 사용하여 산출할 수 있다. 또한, 미립자가 무기 안료인 경우에는, 이하와 같은 방법에 의해서도, 착색 도막층 중의 고형분 체적비를 구할 수 있다.

[0053] 우선, 시료로부터 측정 대상으로 되는 착색 도막층을 깎아내고, 깎아내어진 도막의 질량  $M_1$ 을 측정한다. 다음에, 깎아내어진 도막을  $500^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 가열하고, 수지 성분을 분해시킨다. 분해하지 않고 남은 부분을 미립자로 생각할 수 있으므로, 그 잔량부의 질량  $M_2$ 를 측정한다. 미립자의 밀도를  $\rho_1$ 로 하면, 미립자의 체적  $V_1$ 은,  $V_1 = M_2 / \rho_1$ , 또한, 수지의 밀도를  $\rho_2$ 로 하면, 수지의 체적  $V_2$ 를,  $V_2 = (M_1 - M_2) / \rho_2$ 로 구할 수 있다. 이와 같이 하여 구한 미립자의 체적  $V_1$ , 바인더 수지의 체적  $V_2$ 로부터, 고형분 체적비  $V_1/V_2$ 를 구할 수 있다.

[0054] 본 실시 형태에 관한 착색 도막층에 포함되는 입경  $100\text{nm}$  이상  $2000\text{nm}$  이하의 미립자로서는, 특별히 한정되는 것이 아니라, 일반적으로 공지된 무기 안료, 수지 비즈 등을 사용할 수 있다. 이때, 본 실시 형태에 관한 미립자가 착색 안료이면, 광휘감이나 깊이감 등의 의장성을 얻는 데 유리하기 때문에 적합하다. 본 실시 형태에 관한 미립자로서, 동시에 입경이  $100\text{nm}$  이상  $2000\text{nm}$  이하의 투명한 미립자와 착색 안료를 병용해도 좋다. 그러나, 투명한 미립자와 착색 안료의 합계의 첨가량이 지나치게 많으면 도막이 취약해지기 쉽다. 그로 인해, 가공 밀착성을 확보하기 위해, 미립자나 착색 안료의 첨가량이 제한되므로, 도장 외관의 의장성이 손상되어 벼릴 가능성이 있다. 이와 같은 관점에서, 착색 도막층에 포함되는 미립자의 모두가 착색 안료인 것이 바람직하다. 미립자로서 사용하는 착색 안료로서는, 전술한 착색 안료의 예로 마찬가지이며, 착색된 유기 미립자나, 일반적으로 공지된 무기 착색 안료를 사용할 수 있다. 미립자는 백색 안료, 특히 백색도가 높은 산화티탄인 것이 보다 바람직하다.

[0055] (도막 중의 공극)

[0056] 본 실시 형태에 관한 착색 도막층 중에 공극이 존재하면, 입체감이나 도막의 깊이감 등이 발현되어, 의장성이 더욱 향상되므로, 보다 바람직하다. 착색 도막층 중에 공극을 존재시키도록 하기 위해서는, 건조·경화 후의 도막 중에, 입경  $100\text{nm}$  이상  $2000\text{nm}$  이하의 미립자가 최밀 충전 이상으로 되도록 존재하도록, 미립자를 고농도로 함유시키면 좋다. 미립자를 착색 도막층 중에 고농도로 함유시킴으로써, 미립자간에 형성된 공극의 체적이나 바인더 수지의 체적보다도 커진다. 그로 인해, 안료가 최밀 충전 미만으로 되는 농도로 포함되어 있는 도막과는 달리, 바인더 수지가 존재하지 않는 부분을 공극으로서 착색 도막층 중에 존재시킬 수 있다.

[0057] 구체적으로는, 전술한 바와 같이, 착색 도막층 중에 있어서의 입경이  $100\text{nm}$  이상  $2000\text{nm}$  이하의 미립자와 바인더 수지의 고형분 체적비  $V_1/V_2$ 가  $30/70$  내지  $95/5$ 로 되도록, 미립자를 착색 도료에 첨가함으로써, 착색 도막층 중에 공극을 형성할 수 있다.

[0058] 착색 도막층 중의 공극의 함유율(이하, 「공극률」 혹은 「공극 체적률」이라고 칭함)은, 착색 도막층 중의 고형분(도막 성분)의 전체 체적과 공극의 체적의 합계량에 대하여, 3체적% 이상 40체적% 이하이면, 의장성이 향상되므로 바람직하다. 공극률이 3체적% 미만이면, 입체감이나 도막의 깊이감 등의 의장성이 저하될 우려가 있고, 한편, 공극률이 40체적%를 초과하면, 도막이 취약해져, 가공성이 크게 저하될 우려가 있다. 바람직한 공극 체적률은 25% 이상 35% 미만이다.

[0059] 착색 도막층 중의 공극률은, 착색 도막층 중 미립자의 입자 직경과 첨가량을 조정함으로써 제어할 수 있다. 구체적으로는, 미립자의 입경이  $2000\text{nm}$  초과에서는, 도막 표면에 요철을 갖는 외관으로 되어 외관 불량으로 되거나, 공극률이 지나치게 커서 가공성이 떨어질 우려가 있다. 한편, 미립자의 입경이  $100\text{nm}$  미만에서는, 공극률이 지나치게 작아져 의장성이 떨어질 우려가 있다. 또한, 미립자와 바인더 수지의 고형분 체적비  $V_1/V_2$ 가  $30/70$  미만에서는, 공극률이 작아져 의장성이 떨어질 우려가 있고,  $V_1/V_2$ 가  $95/5$  초과에서는, 공극률이 지나치게 커서 피막이 취약해져, 가공 밀착성이 떨어질 우려가 있다.

[0060] 착색 도막층 중 공극률의 제어는, 미립자의 입자 직경과 첨가량을 조정하는 것 이외에도, 예를 들어, 착색 도막층을 형성하기 위한 도료의 분산 상태를 조정함으로써도 제어할 수 있다. 구체적으로는, 도료 중에 있어서의 안료의 분산 상태가 양호할수록(균일할수록), 안료에 바인더 수지가 흡착되어 효율적으로 안료 입자간의 공극을 매립하므로, 공극률이 작아진다. 따라서, 보다 높은 의장성을 얻기 위해서는, 도포 시공성이나 도료의 안정성에 문제가 없는 범위에서 최저한의 분산 상태에 그치는(도포 시공성이나 도료의 안정성에 문제가 없는 범위에서 가능한 한 불균일하게 됨) 것이 바람직하다.

[0061] 착색 도막층 중의 공극률(체적 비율)은, 전자기 막 두께 측정기 또는 도막 수직 단면으로부터의 현미경 관찰에

의해 얻어진 착색 도막층의 실제 막 두께로부터 산출한 단위 면적당의 부착 체적량(이하, 「단위 면적당의 실제 부착 체적량」이라고 칭함)과, 프리코트 금속판으로부터 단위 면적당의 착색 도막층만을 잘라내고 청량하여 얻어진 부착 질량으로부터 착색 도막층의 평균의 건조 도막 비중을 사용하여 산출한 체적량(이하, 「단위 면적당의 도막 성분 체적량」이라고 칭함)으로부터,  $[\text{공극률}] = ([\text{단위 면적당의 부착 체적량}] - [\text{단위 면적당의 도막 성분 체적량}]) \times 100 / [\text{단위 면적당의 부착 체적량}]$ 의 식에 의해 산출할 수 있다. 착색 도막층의 임의의 5군데에 대해서 산출한 값을 평균적으로, 착색 도막층 중의 공극률로 한다. 착색 도막층의 건조 도막 비중으로서는, 착색 도막층 중에 포함되는 각 성분의 첨가량과 각 성분의 비중으로부터 산출한 계산 비중을 사용할 수 있다.

[0062] 또한, 착색 도막층 중에 존재하는 공극률은, 착색 도막층의 표면에 수직인 단면을 평활하게 하여, 10000배의 주사형 현미경으로 사진을 촬영한 경우에, 단면 전체 면적에 대한 공극이 존재하는 부분이 차지하는 면적률(이하, 「공극 면적률」이라고 칭함)에 의해서도 확인할 수 있다. 착색 도막층 중에 존재하는 공극률을 공극 면적률로 나타낸 경우에는, 임의의 5군데에 대해서 촬영한 단면 사진의  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 의 임의의 시야로부터 구한 평균의 면적 공극률이 1% 이상 40% 이하인 것이 바람직하다. 공극 면적률이 1% 미만에서는, 입체감이나 도막의 깊이감 등의 의장성이 저하될 우려가 있고, 한편, 공극 면적률이 40%를 초과하면, 도막이 취약해져, 가공성이 크게 저하될 우려가 있다. 바람직한 면적 공극률은 20% 이상 35% 미만이다.

[0063] (바인더 수지)

[0064] 본 실시 형태에 관한 착색 도막층에 사용하는 바인더 수지로서는, 특별히 한정되지 않고, 일반적으로 사용되고 있는 바인더 수지, 예를 들어, 폴리에스테르 수지, 우레탄 수지, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 실리콘 수지, 불소 수지 등을 사용할 수 있다. 단, 본 실시 형태에 관한 착색 도막층에는, 필요에 따라서 최밀 충전 이상으로 되는 양의 미립자를 첨가하기 때문에, 도막이 취약해지기 쉬우므로, 착색 도막층에 사용하는 바인더 수지로서는, 가공성이나 밀착성이 우수한 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 착색 도막층에 사용하는 바인더 수지로서, 예를 들어, 글래스 전이 온도가 0°C 내지 40°C, 수 평균 분자량이 10000 내지 30000, 수산기(價)가 10KOHmg/g 미만의 폴리에스테르 수지(이하, 「고분자량의 폴리에스테르 수지」라고 칭함)를 사용하면, 가공성이 향상되므로 바람직하다.

[0065] 상기와 같은 고분자량의 폴리에스테르 수지의 첨가량에 대해서는, 바인더 수지 전체에 대한 고분자량의 폴리에스테르 수지의 농도가 14질량% 이상이면, 비등을 발생시키지 않고 후막의 도장이 가능해져, 도장성과 가공성의 양립이 가능해진다. 그로 인해, 바인더 수지 전체에 대한 고분자량의 폴리에스테르 수지의 농도를 14질량% 이상으로 하는 것이 바람직하다.

[0066] 또한, 상기 고분자량의 폴리에스테르 수지에 더하여, 수 평균 분자량이 1000 내지 7000, 수산기가 15KOHmg/g 이상의 다관능성의 수지(이하, 「저분자량의 다관능성 수지」라고 칭함)를 첨가함으로써, 착색 안료끼리의 밀착성을 높일 수 있기 때문에, 보다 적합하다. 이것은, 고분자량의 폴리에스테르 수지 단독으로는, 착색 도막층 중에 고농도로 존재하는 안료 입자의 간극(공극)에 수지가 충분히 인입될 수 없어, 바인더로서의 기능이 불충분해지므로 가공성이 약간 저하될 가능성성이 있지만, 고분자량의 폴리에스테르 수지와 저분자량의 다관능성 수지를 조합하여 사용함으로써, 저분자량의 다관능성 수지가, 고분자량의 폴리에스테르 수지가 인입될 수 없는 안료 입자와 안료 입자 사이에까지 인입되고, 안료와 안료, 혹은, 안료와 고분자량의 폴리에스테르 수지의 바인더로서 기능하여, 피복층 전체의 강도 및 밀착성이 향상되므로, 우수한 가공성이 얻어지는 것으로 생각되기 때문이다. 또한, 저분자량의 다관능성 수지의 수산기가 높을수록, 보다 많은 가교점을 갖는 것으로 되어, 보다 높은 피막의 밀착성이 얻어진다. 또한, 본 실시 형태에 있어서의 다관능기는 수산기이지만, 다관능성 수지로서는, 수 평균 분자량이 1000 내지 7000, 수산기가 15KOHmg/g 이상의 수지이면 특별히 한정되지 않고, 일반적으로 공지된 수지, 예를 들어, 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 우레탄 수지, 에폭시 수지 등을 사용할 수 있다.

[0067] 상기의 고분자량의 폴리에스테르 수지나 저분자량의 다관능성 수지와 같은 바인더 수지로서는, 시판되는 것을 사용해도 좋다. 구체적으로는, 고분자량의 폴리에스테르 수지로서는, 예를 들어, 도요보사제의 폴리에스테르 수지인 「바이런(등록 상표) 300」 등을 사용할 수 있고, 저분자량의 다관능성 수지로서는, 예를 들어, 도요보사제의 폴리에스테르 수지인 「바이런(등록 상표) GK680」 등을 사용할 수 있다. 또한, 이들의 바인더 수지에는, 경화제로서 멜라민 수지나 이소시아네이트 등의 일반적으로 공지된 경화제를 첨가하면 보다 바람직하다. 경화제의 첨가량은, 바인더 수지의 총량 100질량부에 대하여 5질량부 내지 30질량부이면, 가공성 및 밀착성을 담보할 수 있기 때문에 적합하다. 이들 경화제로서는, 시판되는 것을 사용해도 좋고, 예를 들어, 미쓰이 사이텍사제의 멜라민 수지 「씨멜(등록 상표) 303」 등을 사용할 수 있다.

[0068] 고분자량의 폴리에스테르 수지와 저분자량의 다관능성 수지의 혼합 비율은, 질량비로  $0.25 \leq (\text{저분자량의 다관능}$

성 수지)/(고분자량의 폴리에스테르 수지)≤4이면 우수한 밀착성 및 가공성을 얻을 수 있다. (저분자량의 다관능성 수지)/(고분자량의 폴리에스테르 수지)의 질량비가 0.25 미만이면, 저분자량의 다관능성 수지의 기능 발현이 불충분해지므로 밀착성이 저하될 우려가 있고, (저분자량의 다관능성 수지)/(고분자량의 폴리에스테르 수지)가 4보다 크면 고분자량의 폴리에스테르 수지의 기능 발현이 불충분해지므로 가공성이 저하될 우려가 있다. 고분자량의 폴리에스테르 수지와 저분자량의 다관능성 수지의 혼합 비율은 0.5 내지 2.0, 보다 바람직하게는 0.8 내지 1.2이다.

[0069] (막 두께)

본 실시 형태에 관한 착색 도막층의 막 두께는, 우수한 의장성을 얻기 위해서는,  $10\mu\text{m}$  이상인 것이 바람직하고, 보다 높은 의장성을 구하는 경우에는  $13\mu\text{m}$  이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 착색 도막층의 막 두께가  $80\mu\text{m}$  를 초과하면, 도막의 가공성이 저하될 우려가 있으므로, 착색 도막층의 막 두께는  $80\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고, 보다 높은 가공성을 구하는 경우에는  $60\mu\text{m}$  이하인 것이 더욱 바람직하다.

[0071] [의장성 도막층]

[0072] 계속해서, 본 실시 형태에 관한 의장성 도막층에 대해서 설명한다.

[0073] (개요)

본 실시 형태에 관한 의장성 도막층은, 전술한 착색 도막층의 표층층, 즉, 기재인 금속재로부터 보다 면 층에 적층되고, 또한, 광휘 안료를 포함하는 피복층이다. 피복층이, 착색 도막층 및 의장성 도막층으로 이루어지는 2층 구조의 경우, 이에 프라이머 도막층을 더 포함하는 3층 구조의 경우, 나아가서는, 착색 도막층이 복수층 존재하는 4층 이상의 구조 등의 경우에는, 의장성 도막층은, 복수의 피복층 중 최표층에 위치하게 된다. 단, 의장성 도막층은, 착색 도막층의 표층층에 직접 적층되어 있으면, 반드시 최표층에 위치할 필요는 없고, 후술하는 바와 같이, 의장성 도막층의 더욱 표층층에, 클리어 도막층 등의 별도의 피복층이 적층되어 있어도 된다.

[0075] (광휘 안료)

본 실시 형태에 관한 의장성 도막층에 포함되는 광휘 안료란, 펠 안료, 글래스 플레이크 안료, 메탈릭 안료 등의 광휘감을 갖는 안료이며, 일반적으로 공지된 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 펠 안료로서는, 마이카, 합성 마이카 등의 일반적으로 공지된 펠 안료를 사용할 수 있고, 시판된 것을 사용해도 좋다. 시판된 마이카의 예로서는, 니혼 고겐 고교사 판매의 「펠 글레이즈」 등을 들 수 있다. 시판된 합성 마이카의 예로서는, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 이산화규소, 불소 화합물로 이루어지는 니혼 고겐 고교사 판매의 「얼티미카」 등을 들 수 있다. 글래스 플레이크 안료란, 플레이크 형상으로 한 글래스분이며, 표면에 금속이나 금속 산화물로 코팅한 것을 사용해도 좋다. 글래스 플레이크 안료로서는, 시판되는 것을 사용해도 좋고, 예를 들어, 니혼 이타가라스사(日本板硝子社)제의 「메타 샤인」 등을 사용할 수 있다. 또한, 메탈릭 안료로서는, 예를 들어, 알루미늄, 은 등의 금속의 미립자나 플레이크 형상의 미립자 등을 사용할 수 있다. 광휘 안료의 첨가량은, 도막의 광휘감을 향상시킨다고 하는 관점에서, 의장성 도막층의 바인더 수지에 대해 3질량% 이상인 것이 바람직하고, 또한, 도막이 취약해지는 것을 방지하여, 가공성을 향상시킨다고 하는 관점에서, 30질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0077] (바인더 수지)

본 실시 형태에 관한 의장성 도막층에 사용하는 바인더 수지로서는, 특별히 한정되지 않고, 일반적으로 사용되고 있는 바인더 수지, 예를 들어, 폴리에스테르 수지, 우레탄 수지, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 실리콘 수지, 불소 수지 등을 사용할 수 있다. 단, 착색 도막층과의 밀착성이거나 도료 원료의 공통화 등의 관점에서, 착색 도막층과 동일한 수지를 의장성 도막층의 수지의 일부 또는 전부로서 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 의장성 도막층에 사용하는 바인더 수지의 일부 또는 전부로서, 예를 들어, 착색 도막층과 동일한 수지, 즉, 글래스 전이 온도가  $0^\circ\text{C}$  내지  $40^\circ\text{C}$ , 수 평균 분자량이 10000 내지 30000, 수산기가가  $10\text{KOHmg/g}$  미만의 고분자량의 폴리에스테르 수지를 사용하면, 가공성이나 착색 도막층과의 밀착성이 향상되므로 바람직하다. 또한, 바인더 수지에는, 경화제로서 멜라민 수지나 이소시아네이트 등의 일반적으로 공지된 경화제를 첨가하면 보다 바람직하다. 경화제의 첨가량은, 바인더 수지의 총량 100질량부에 대하여 5질량부 내지 30질량부이면, 가공성 및 밀착성을 담보할 수 있기 때문에 적합하다. 경화제로서는, 시판되는 것을 사용해도 좋고, 예를 들어, 미쓰이 사이텍사제의 멜라민 수지 「씨멜(등록 상표) 303」 등을 사용할 수 있다.

[0079] (막 두께)

[0080] 의장성 도막층에는 광휘 안료가 첨가되어 있기 때문에, 의장성 도막층의 막 두께가 두꺼울수록, 높은 광휘감이 얻어진다. 단, 의장성 도막층의 막 두께가  $30\mu\text{m}$ 를 초과하면, 도장시에 비등이 발생하기 쉬워지기 때문에 도장성이 열화되고, 또한, 도료 비용의 면에서도 바람직하지 않다. 한편, 의장성 도막층의 막 두께가  $3\mu\text{m}$  미만에서는, 의장성 도막층에 의한 광휘감의 향상 효과가 작아지므로, 의장성 도막층의 막 두께를  $3\mu\text{m}$  이상  $30\mu\text{m}$  이하로 하는 것이 바람직하다. 안정된 광휘감 및 도장성을 확보한다고 하는 관점에서, 보다 바람직한 의장성 도막층의 막 두께는,  $5\mu\text{m}$  이상  $20\mu\text{m}$  이하이다.

[0081] [클리어 도막층]

[0082] (개요)

[0083] 본 실시 형태에 관한 프리코트 금속판이 갖는 피복층은, 전술한 의장성 도막층의 표층측에 적층된 클리어 도막층을 더 포함하고 있어도 된다. 본 실시 형태에 관한 클리어 도막층은, 안료를 포함하지 않는 투명한 도막층이다. 의장성 도막층 상에 또한 클리어 도막층을 도장함으로써, 프리코트 금속판의 광택이 증가되어, 광휘감이 높아져, 의장성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0084] (바인더 수지)

[0085] 본 실시 형태에 관한 클리어 도막층에 사용하는 바인더 수지로서는, 특별히 한정되지 않고, 일반적으로 사용되고 있는 바인더 수지, 예를 들어, 폴리에스테르 수지, 우레탄 수지, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 실리콘 수지, 불소 수지 등을 사용할 수 있다. 단, 의장성 도막층과의 밀착성이나 도료 원료의 공통화 등의 관점에서, 의장성 도막층과 동일한 수지를 클리어 도막층의 수지의 일부 또는 전부로서 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 클리어 도막층에 사용하는 바인더 수지로서, 예를 들어, 의장성 도막층과 동일한 수지, 즉, 클래스 전이 온도가  $0^\circ\text{C}$  내지  $40^\circ\text{C}$ , 수 평균 분자량이 10000 내지 30000, 수산기가가  $10\text{KOHmg/g}$  미만의 고분자량의 폴리에스테르 수지를 사용하면, 가공성이나 의장성 도막층과의 밀착성이 향상되므로 바람직하다. 또한, 이들의 바인더 수지에는, 경화제로서 멜라민 수지나 이소시아네이트 등의 일반적으로 공지된 경화제를 첨가하면 보다 바람직하다. 경화제의 첨가량은, 바인더 수지의 총량 100질량부에 대하여 5질량부 내지 30질량부이면, 가공성 및 밀착성을 담보할 수 있기 때문에 적합하다. 경화제로서는, 시판되는 것을 사용해도 좋고, 예를 들어, 미쓰이 사이텍사제의 멜라민 수지 「씨멜(등록 상표) 303」 등을 사용할 수 있다.

[0086] (막 두께)

[0087] 본 실시 형태에 관한 클리어 도막층의 막 두께는, 우수한 의장성을 얻기 위해서는,  $3\mu\text{m}$  이상인 것이 바람직하고, 보다 높은 의장성을 구하는 경우에는  $10\mu\text{m}$  이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 착색 도막층의 막 두께가  $20\mu\text{m}$ 을 초과하면, 도막에 비등이 발생할 우려가 있으므로, 착색 도막층의 막 두께는  $20\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고,  $15\mu\text{m}$  이하에서는 비등이 더 억제되기 때문에 바람직하다.

[0088] [프라이머 도막층]

[0089] (개요)

[0090] 본 실시 형태에 관한 프리코트 금속판이 갖는 피복층은, 이상 설명한 착색 도막층, 의장성 도막층 및 클리어 도막층 외에, 프라이머 도막층을 포함하고 있어도 된다. 이 프라이머 도막층은, 금속판과 착색 도막층 사이에 형성되는 도막층이며, 피복층이, 의장성 도막층, 착색 도막층 및 프라이머 도막층의 3층, 혹은, 이들의 도막층에 클리어 도막층을 포함하는 4층으로 이루어지는 경우에는, 기재로 되는 금속판에 가장 가까운 층의 도막층으로 된다. 단, 이 경우, 금속판으로부터 가장 가까운 층이라도, 금속판과 도막의 밀착성 향상이나 내식성 향상을 목적으로 하여 형성하는 막 두께  $1\mu\text{m}$  미만의 피복층은, 본 실시 형태에 관한 프라이머 도막층에는 해당하지 않고, 막 두께  $1\mu\text{m}$  미만의 피복층보다도 표층측의 피복층을 프라이머 도막층으로 한다. 이와 같이, 착색 도막층의 내층측에 또한 프라이머 도막층을 도장함으로써, 도막 밀착성을 보다 향상시킬 수 있다.

[0091] (바인더 수지)

[0092] 프라이머 도막층의 바인더로서 사용하는 수지는, 특별히 한정되지 않고, 일반적으로 사용되고 있는 바인더 수지, 예를 들어, 폴리에스테르 수지, 우레탄 수지, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 실리콘 수지, 불소 수지 등을 사용할 수 있다. 단, 착색 도막층과의 밀착성이나 도료 원료의 공통화 등의 관점에서, 착색 도막층과 동일한 수지를 프라이머 도막층의 수지의 일부 또는 전부로서 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 프라이머 도막층에 사용하는 바인더 수지의 일부 또는 전부로서, 예를 들어, 착색 도막층과 동일한 수지, 즉, 클래스 전이 온도가  $0^\circ\text{C}$  내지  $40^\circ\text{C}$ , 수 평균 분자량이 10000 내지 30000, 수산기가가  $10\text{KOHmg/g}$  미만의 고분자량의 폴리에스

테르 수지를 사용하면, 가공성이거나 착색 도막층과의 밀착성이 향상되므로 바람직하다.

[0093] 또한, 프라이머 도막층의 바인더 수지에는, 필요에 따라서, 일반적으로 공지된 에폭시 수지, 실란 커플링제 등의 밀착성을 부여하기 위한 첨가제를 첨가해도 좋다. 프라이머 도막층에 첨가하는 에폭시 수지로서는, 예를 들어, 일반적으로 공지된 에피클로로하이드린과 비스페놀A와의 축합체 등의 도료용 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 또한, 프라이머 도막층에 첨가하는 실란 커플링제로서는, 예를 들어, 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라프로포시실란, 테트라브록시실란, 메틸 트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리메톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 디메톡시디에톡시실란, 디메톡시디프로포시실란 등을 들 수 있다. 이들의 에폭시 수지나 실란 커플링제의 첨가량에 대해서는, 특별히 규정하는 것이 아니라, 필요에 따라서 적절하게 결정할 수 있다. 예를 들어, 바인더 수지에 폴리에스테르 수지를 사용한 경우에는, 에폭시 수지나 실란 커플링제의 첨가량으로서는, 프라이머 도막의 수지 고형분에 대한 고형분 농도로 1질량% ~ 30질량%가 적합하다. 에폭시 수지나 실란 커플링제의 첨가량이 1질량% 이상이면, 에폭시 수지나 실란 커플링제를 첨가한 효과가 충분히 발휘되고, 또한, 밀착성을 확보할 수 있어, 첨가량이 30질량% 이하이면, 도막의 가공성을 확보할 수 있다.

[0094] (안료)

[0095] 본 실시 형태에 관한 프라이머 도막층에는, 안료를 첨가해도 좋고, 내식성을 높인다고 하는 관점에서는, 방청 안료를 첨가하는 것이 바람직하다. 프라이머 도막층에 첨가하는 방청 안료로서는, 일반적으로 공지된 방청 안료, 예를 들어, 크롬산스트론튬, 크롬산칼륨 등의 크롬계 방청 안료, 트리폴리인산 2수소 알루미늄, 인산아연, 아인산아연 등의 인산계 방청 안료, 실리카, Ca 이온 흡착 실리카 등의 실리카계 방청 안료 등을 사용할 수 있다. 단, 크롬계 방청 안료는, 환경 부하 물질인 6가 크롬을 포함하므로, 인산계 방청 안료나 실리카계 방청 안료 등의 크롬계 이외의 방청 안료가 적합하다. 이들의 방청 안료로서는, 시판되는 것을 사용해도 좋고, 예를 들어, 테이카사제의 트리폴리인산 2수소 알루미늄인 「K-WHITE(등록 상표) #105」나, 그레이스사제의 Ca 이온 흡착 실리카인 「실텍스 C303」 등을 사용할 수 있다.

[0096] 또한, 백색의 프리코트 금속판을 얻기 위해서는, 프라이머 도막층에, 산화티탄, 산화아연 등의 일반적으로 공지된 백색 안료를 첨가하면, 프리코트 금속판의 백색도가 증가되어, 보다 의장성이 향상되므로 바람직하다.

[0097] (막 두께)

[0098] 프라이머 도막층의 막 두께에 대해서는, 막 두께가 두꺼울수록, 높은 가공성이거나 밀착성이 얻어지므로, 이들의 성능면을 고려하면, 프라이머 도막층의 막 두께의 상한값을 설정할 필요는 없다. 그러나, 프라이머 도막층의 막 두께가 30 $\mu\text{m}$ 를 초과하면, 착색 도막층과 달리, 도료 중의 안료 농도가 낮기 때문에, 도장시에 비등이 발생하기 쉬워, 도장성이 열화되는 것, 또한, 도료 비용의 관점에서도 바람직하지 않다. 따라서, 프라이머 도막층의 막 두께는 30 $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하다. 한편, 프라이머 도막층의 막 두께가 1 $\mu\text{m}$  미만에서는, 프라이머 도막층에 의한 가공성 및 밀착성의 향상 효과가 작아지므로, 프라이머 도막층의 막 두께는 1 $\mu\text{m}$  이상인 것이 바람직하다. 안정된 가공성, 밀착성 및 도장성을 확보한다고 하는 관점에서, 보다 바람직한 프라이머 도막층의 막 두께는, 3 $\mu\text{m}$  이상 20 $\mu\text{m}$  이하이다.

[0099] [기재(금속판)]

[0100] 본 실시 형태에 관한 프리코트 금속판의 기재에 사용하는 금속판으로서는, 일반적으로 공지된 강판, 스테인리스 강판, 알루미늄판, 동판, 알루미늄 합금판, 티탄판 등을 사용할 수 있다. 이들 금속판의 표면에는, 도금이 실시되어 있어도 된다. 도금의 종류로서는, 아연 도금, 알루미늄 도금, 동도금, 니켈 도금 등을 들 수 있고, 이들의 합금 도금이어도 좋다. 본 실시 형태에서는, 금속판으로서 강판을 사용하면, 성형 가공성이 우수하므로 바람직하다. 이때, 강판으로서 아연계 도금 강판을 사용하면, 내식성이 보다 향상되므로, 더욱 바람직하다. 아연계 도금 강판으로서는, 일반적으로 공지된 것, 예를 들어, 용융 아연 도금 강판, 전기 아연 도금 강판, 철-아연 합금 도금 강판, 알루미늄-아연계 합금 도금 강판, 아연-알루미늄-마그네슘계 합금 도금 강판 등을 사용할 수 있다.

[0101] 또한, 본 실시 형태에 관한 프리코트 금속판의 기재로서 사용하는 금속판의 표면에 화성 처리가 실시되어 있으면, 금속판과 도막층의 밀착성이나 내식성 등이 향상되므로, 보다 적합하다. 이와 같은 화성 처리로서는, 일반적으로 실시되어 있는 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 인산 아연계 화성 처리, 크로메이트 프리계 화성 처리, 도포형 크로메이트 처리, 전해 크롬산 처리, 반응 크로메이트 처리 등을 사용할 수 있다. 이 중, 도포형 크로메이트 처리, 전해 크롬산 처리, 반응 크로메이트 처리는, 환경 부하 물질인 6가 크롬을 사용하기 때문에, 그다지 바람직하지 않다. 또한, 인산 아연계 화성 처리도, 다른 처리와 비교하여 가공 밀착성이 떨

어질 우려가 있다. 따라서, 본 실시 형태에 관한 금속재에 실시하는 화성 처리로서는, 크로메이트 프리계 처리가 적합하다.

[0102] 크로메이트 프리계 화성 처리로서는, 무기계의 화성 처리제를 사용한 것, 및, 유기계의 화성 처리제를 사용한 것이 있지만, 어느 것이어도 좋다. 구체적으로는, 크로메이트 프리계 화성 처리로서, 예를 들어, 실란 커플링제, 지르코늄 화합물, 티타늄 화합물, 탄닌 또는 탄닌산, 수지, 실리카 등을 포함하는 수용액 등을 사용한 처리가 알려져 있다. 예를 들어, 일본 특허 출원 공개 소53-9238호 공보, 일본 특허 출원 공개 평9-241576호 공보, 일본 특허 출원 공개 제2001-89868호 공보, 일본 특허 출원 공개 제2001-316845호 공보, 일본 특허 출원 공개 제2002-60959호 공보, 일본 특허 출원 공개 제2002-38280호 공보, 일본 특허 출원 공개 제2002-266081호 공보, 일본 특허 출원 공개 제2003-253464호 공보 등에 기재되어 있는 공지의 크로메이트 프리계 화성 처리 기술을 사용해도 좋다. 또한, 이들의 화성 처리에는, 예를 들어, 니혼 파커라이징사제의 크로메이트 처리제 「ZM-1300AN」, 니혼 파커라이징사제의 크로메이트 프리 화성 처리제 「CT-E300N」, 니혼 페인트사제의 3가 크롬계 화성 처리제 「서프코트(등록 상표) NRC1000」 등의 시판된 화성 처리제를 사용할 수 있다.

[0103] 본 실시 형태에 있어서는, 금속판에 실시하는 화성 처리로서, 가공 밀착성이나 내식성이 우수한 것이 사전에 확인된 것을 사용할 수 있다. 본 발명자들의 지식에는, 수용성 수지에, 실리카, 실란 커플링제, 탄닌산, 산화지르코늄 중 어느 1종 이상을 첨가한 것이 가공 밀착성과 내식성이 우수하므로, 적합하다.

[0104] <프리코트 금속판의 제조 방법>

[0105] 계속해서, 상술한 바와 같은 구성을 갖는 프리코트 금속판의 제조 방법에 대해서 상세하게 설명한다.

[0106] 본 실시 형태에 관한 프리코트 금속판의 제조 방법은, 착색 안료를 포함하는 착색 도막층과, 착색 도막층의 표층층에 적층되어 광휘 안료를 포함하는 의장성 도막층을 포함하는 적어도 2층의 피복층을, 착색 도막층과 의장성 도막층의 경계면의 중심선 평균 거칠기(Ra)가  $0.8\mu\text{m}$  이상으로 되도록 형성하는 방법이다. 이하, 본 실시 형태에 관한 프리코트 금속판의 제조 방법의 상세에 대해서 설명한다.

[0107] 본 실시 형태에 관한 프리코트 금속판은, 일반적인 연속 도장 라인(「CCL」이라고 불리어짐)이나 절판용의 도장 라인을 사용하여, 적절하게 필요한 처리를 선택하고, 선택한 처리를 실시함으로써 제조할 수 있다. 도장 라인의 대표적인 제조 공정으로서는, 「세정」→「건조」→「화성 처리」→「건조」→「도장」→「건조·베이킹」→「냉각」→「건조」이지만, 본 실시 형태에 있어서의 프리코트 금속판의 제조 공정은 이에 한정되는 것은 아니다.

[0108] 본 실시 형태에 관한 프리코트 금속판은, 통상 행해지도록 각 피복층마다 도장과 건조·베이킹을 반복하여 행함으로써 제조해도 좋다. 혹은, 착색 도막층 형성용의 도료와, 의장성 도막층의 형성용의 도료를, 웨트 온 웨트 또는 다층 동시 도포 방식에 의해, 금속재 표면의 일부 또는 전부에 도포한 후에, 동시에 건조·베이킹 경화하여 제조해도 좋다. 웨트 온 웨트 또는 다층 동시 도포 방식은, 프리코트 금속판을 제조하는 기존의 연속 도장 라인(CCL)에 의해, 도료를 건조·베이킹 경화하는 오븐을 증설하지 않고 제조할 수 있고, 게다가, 건조 공정의 수 등이 줄어들기 때문에 생산성이 향상되므로 바람직하다.

[0109] 클리어 도막층을 형성하는 경우에는, 착색 도막층과 의장성 도막층을 건조·베이킹 경화한 후에, 클리어 도막층 용의 도료(이하, 「클리어 도료」라고 칭함)를 도장하여 건조·베이킹 경화해도 좋다. 혹은, 착색 도료, 의장성 도료와 함께 클리어 도료도 웨트 온 웨트 또는 다층 동시 도포 방식에 의해 도장한 후에, 적층된 3층을 동시에 건조·베이킹하여 경화해도 좋다. 웨트 온 웨트 또는 다층 동시 도포 방식에 따르면, 제조 공정이 또한 생략되므로, 보다 적합하다.

[0110] 또한, 본 실시 형태의 금속재가 아연계 도금 강판이었던 경우에는, 연속 전기 도금 강판 설비, 또는 연속 용융 아연 도금 강판 설비에 있어서의, 도금 공정 후에 웨트 온 웨트 도장 설비 또는 동시 다층 도포 설비를 갖는 라인에 의해 제조함으로써, 도금 금속 표면의 산화 피막이 형성되기 전에 도포할 수 있어, 산화 피막에 의한 둉침 외관 불량을 방지할 수 있다.

[0111] 여기서, 다층 동시 도포란, 슬롯 다이 코터 또는 슬라이드 호퍼식의 커튼 코터 등의 평행한 2개 이상의 슬릿 등으로부터 다른 도료를 적층하도록 토출시키는 것이 가능한 장치에 의해 복수의 도포액을 동시에 적층한 상태로 기재에 도포하고, 이 적층된 도포액을 동시에 건조·베이킹시키는 방법이다.

[0112] 또한, 웨트 온 웨트 도장이란, 한번 기재 상에 도포액을 도장한 후에, 이 도포액이 건조하기 전의 웨트 상태에서, 그 위에 다른 도포액을 더 도포하고, 적층된 다층의 도포액을 동시에 건조·베이킹시키는 방법이다. 구체

적으로는, 웨트 온 웨트 도장의 방법으로서, 예를 들어, 롤 코팅, 딥 코팅, 커튼 플로우 코팅, 롤러 커튼 코팅 등의 도장 방법에 의해, 도막층을 1층 도장한 후, 이 도막층을 건조 베이킹하기 전에, 또한 그 위에 커튼 플로우 코팅, 롤러 커튼 코팅, 슬라이드 호퍼식 커튼 코팅, 슬롯 다이 코팅 등의 기재와 비접촉으로 도장할 수 있는 방법에 의해 2층째의 도장을 실시한 후에, 적층된 웨트 상태의 복층 도막을 동시에 건조 베이킹하는 방법 등을 들 수 있다.

[0113] 본 실시 형태에 있어서, 다층 동시 도포, 또는, 웨트 온 웨트 도장한 도막을 동시에 건조·베이킹 경화하는 방법으로서는, 일반적으로 공지된 도료용 베이킹로, 예를 들어, 열풍 건조로, 직하형 가열로, 유도 가열로, 적외선 가열로, 또는, 이들을 병용한 가열로 등을 사용할 수 있다.

[0114] 이와 같이, 미건조 상태의 도포액을 적층하여 동시 도포함으로써, 종래는, 각 층마다 행하고 있었던 건조 공정을 정리하여 행하므로, 생산성이나 제조 비용의 점에서도 유리하고, 또한, 건조 설비가 적게 된다고 하는 이점도 있다.

[0115] (정리)

[0116] 이상 설명한 바와 같이, 본 실시 형태에 따르면, 종래보다도 광휘감, 입체감, 깊이감 등이 증가된 의장성이 우수한 프리코트 금속판 및 그 제조 방법을 제공하는 것이 가능해진다. 따라서, 가전용, 건재용, 토목용, 기계용, 자동차용, 가구용, 용기용 등의 분야에 있어서, 생산성이 낮은 포스트 코트재가 아니라, 생산성이 높은 프리코트 금속판을 사용하여 의장성이 우수한 제품을 제조 및 조립할 수 있게 되어, 작업 효율이 향상되는 등의 효과가 얻어지게 된다. 이와 같이, 본 실시 형태에 관한 프리코트 금속판과 그 제조 방법은, 산업상의 가치가 매우 높은 것이라고 할 수 있다.

[0117] <실시예>

[0118] 다음에, 실시예를 사용하여 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0119] 우선, 본 실시예에서 사용한 프리코트 금속판에 대해서 설명한다.

[0120] 1. 금속판

[0121] 프리코트 금속판의 기재로 되는 금속판으로서, 판 두께 0.5mm의 용융 아연 도금 강판을 사용하였다. 이 용융 아연 도금 강판으로서는, 아연 부착량이 한쪽 면 45g/m<sup>2</sup>인 것을 사용하였다.

[0122] 2. 화성 처리액

[0123] 실란 커플링제를 5g/l, 물 분산 실리카(미립)를 1.0g/l, 및 수계 아크릴 수지를 25g/l를 포함하는 수용액을 조제하고, 본 실시예에서 사용하는 화성 처리액으로 하였다. 또한, 실란 커플링제로서는, γ-글리시독시프로필트리메톡시실란, 물 분산 실리카로서는, 낫산 화학사제 「스노테크니컬-N」, 수계 아크릴 수지로서는, 폴리아크릴산을 사용하였다.

[0124] 3. 프라이머 도료

[0125] 도요보사제의 폴리에스테르 수지인 「바이런(등록 상표) 290」(글래스 전이점 72°C, 수 평균 분자량 22,000, 수산기가 5KOHmg/g)을 시클로헥사논/솔베소 150/1/1의 질량비로 혼합한 혼합 용제(이하, 「혼합 용제」라고 칭함)에 용해하였다. 이 용액에 미쓰이 사이텍사제의 멜라민 수지 「씨멜(등록 상표) 303」을, 수지 고형분의 질량비로, 폴리에스테르 수지 고형분 100질량부에 대하여 10질량부가 되도록 첨가하였다. 또한, 이 폴리에스테르 수지와 멜라민 수지의 혼합 용액에, 미쓰이 사이텍사제의 산성 촉매 「촉매(상표) 600」을 0.5질량% 첨가하여 프라이머 도막층용 클리어 도료를 제작하였다.

[0126] 다음에, 이 프라이머 도막층용 클리어 도료 중에, 폴리에스테르 수지와 멜라민 수지의 합계의 수지 고형분 100질량부에 대하여, 이시하라 산교사제의 산화티탄인 「타이페이크(등록 상표) CR-95」를 100질량부 첨가함으로써, 프라이머 도료(이하, 「백색 프라이머」라고 칭함)를 제작하였다. 또한, 클리어 도료 중에 폴리에스테르 수지와 멜라민 수지의 합계의 수지 고형분 100질량부에 대하여, 테이카사제의 트리풀리 인산 2수소 알루미늄 「K-WHITE(등록 상표) #105」를 30질량부, 그레이스사제의 Ca 이온 흡착 실리카인 「실렉스 C303」을 30질량부, 이시하라 산교사제의 산화티탄인 「타이페이크(등록 상표) CR-95」를 40질량부 첨가함으로써 방청 안료가 첨가된 프라이머 도료(이하, 「방청 프라이머」라고 칭함)도 제작하였다.

## 4. 착색 도료

[0127] 도요보사제의 폴리에스테르 수지인 「바이런(등록 상표) 300」(글래스 전이점 7°C, 수 평균 분자량 23,000, 수산기가 5KOHmg/g)(본 수지를 이후에는 「고분자 수지」라고 칭함)를 혼합 용제로 용해하였다. 이 용액에 미쓰이 사이텍사제의 멜라민 수지 「씨멜(등록 상표) 303」을, 수지 고형분의 질량비로, 폴리에스테르 수지 고형분 100질량부에 대하여 10질량부가 되도록 첨가하였다. 또한, 이 폴리에스테르 수지와 멜라민 수지의 혼합 용액에, 미쓰이 사이텍사제의 산성 촉매 「촉매(상표) 600」을 0.5질량% 첨가하여 고분자 클리어 도료를 제작하였다.

[0129] 또한, 도요 방적사제의 폴리에스테르 수지인 「바이런(등록 상표) 300」(글래스 전이점 7°C, 수 평균 분자량 23,000, 수산기가 5KOHmg/g)과 「바이런(등록 상표) GK680」(글래스 전이점 6°C, 수 평균 분자량 6,000, 수산기가 21KOHmg/g)을 1:1(질량비)로 혼합한 것(본 혼합 수지를 이후에는 「고분자 저분자 병용 수지」라고 칭함)을 혼합 용제로 용해하였다. 이 용액에 미쓰이 사이텍사제의 멜라민 수지 「씨멜(등록 상표) 303」을, 수지 고형분의 질량비로, 폴리에스테르 수지 고형분 100질량부에 대하여 10질량부가 되도록 첨가하였다. 또한, 이 폴리에스테르 수지와 멜라민 수지의 혼합 용액에, 미쓰이 사이텍사제의 산성 촉매 「촉매(상표) 600」을 0.5질량% 첨가하여 고분자 저분자 병용 클리어 도료를 제작하였다.

[0130] 다음에, 이를 클리어 도료 중에, 입경 280nm의 산화티탄 미립자, 입경 700nm, 1000nm, 4000nm의 알루미나 미립자, 입경 40nm의 실리카 입자를 각각 필요량 첨가함으로써 착색 도료를 제작하였다.

[0131] 입경 280nm의 산화티탄 미립자로서는, 이시하라 산교사제의 「타이페이크(등록 상표) CR-95」를 사용하여, 입경 700nm, 1000nm, 4000nm의 알루미나 미립자로서는, 각각, 니혼 라이트 메탈 가부시끼가이샤제의 「A33F」, 「A32」, 「A34」를 사용하고, 입경 12nm의 실리카 입자로서는, 니혼 아에로질사제의 「아에로질 200」을 사용하였다.

[0132] 미립자는, 표 1에 체적 비율로 나타낸 수지 고형분에 대한 그들의 첨가량을, 각 수지 및 각 미립자의 비중으로부터 질량 비율로 환산하여 첨가하였다. 산화티탄의 미립자는, 이 자신이 착색 안료이므로, 산화티탄 미립자를 착색 도막층에 함유하는 미립자로서 첨가한 도료에는, 이 외에 착색 안료를 첨가하지 않았다. 한편, 미립자로서 알루미나나 실리카를 첨가한 도료에는, 착색 안료로서, 토카이 카본사제의 카본 블랙 「토카 블랙 #7300」을 전체 수지 고형분과 미립자의 합계 100질량부에 대하여 3질량부 첨가하였다.

[0133] 또한, 각 도료의 금속판에의 도장시에, 필요에 따라서 각 도료를 혼합 용제로 희석하여 점도를 조정하고, 또한, 착색 도료에 대해서는, 필요에 따라서 BYK사제의 계면 활성제 BYK-333을 첨가하여 표면 장력을 조정하였다. 도료의 점도는, JIS Z 8803.9 「원추-판형 회전 점도계에 의한 점도 측정 방법」에 준거하여 측정하였다. 구체적으로는, 레오메트릭스사제의 회전형 점탄성 측정 장치 「RSF-II」를 사용하여 측정하였다. 도료의 표면 장력은, JIS K 3362.8.4.2 「윤활법」에 준거하고, BYK사제의 백금 링법 표면 장력 측정 장치 「다이노미터」를 사용하여 측정하였다. 이들의 측정을 기초로, 목표로 하는 점도나 표면 장력으로 되도록 조정하면서, 희석용의 혼합 용제(희석 시너)나 계면 활성제를 필요량 첨가하였다. 회석 시너로서는, 시클로헥사논과 솔베소 150을 질량비로 1:1의 비율로 혼합한 것을 사용하였다.

[0134] 이상과 같이 하여 제작한 착색 도료의 상세를 표 1에 나타낸다.

표 1

도료명	첨가 수지		첨가 미립자		
	수지종	수지 고형분 배합량 (고형분의 체적부)	종류	입자 직경 (nm)	배합량 (고형분의 체적부)
착색 도료 1	고분자 수지	70	산화 티탄	280	30
착색 도료 2	고분자 수지	60	산화 티탄	280	40
착색 도료 3	고분자 수지	20	산화 티탄	280	80
착색 도료 4	고분자 수지	5	산화 티탄	280	95
착색 도료 5	고분자 수지	60	알루미나	700	40
착색 도료 6	고분자 수지	60	알루미나	1000	40
착색 도료 7	고분자 저분자 병용 수지	70	산화 티탄	280	30
착색 도료 8	고분자 저분자 병용 수지	60	산화 티탄	280	40
착색 도료 9	고분자 저분자 병용 수지	5	산화 티탄	280	95
착색 도료 10	고분자 수지	80	산화 티탄	280	20
착색 도료 11	고분자 수지	3	산화 티탄	280	97
착색 도료 12	고분자 수지	60	실리카	12	40
착색 도료 13	고분자 수지	60	알루미나	4000	40

[0135]

## 5. 의장성 도료

[0137]

도요보사제의 폴리에스테르 수지인 「바이런(등록 상표) 300」(글래스 전이점 7°C, 수 평균 분자량 23,000, 수 산기가 5KOHmg/g)을 혼합 용제로 용해하였다. 이 용액에 미쓰이 사이텍사제의 멜라민 수지 「씨멜(등록 상표) 303」을, 수지 고형분의 질량비로, 폴리에스테르 수지 고형분 100질량부에 대하여 10질량부가 되도록 첨가하였다. 또한, 이 폴리에스테르 수지와 멜라민 수지의 혼합 용액에, 미쓰이 사이텍사제의 산성 촉매 「촉매(상표) 600」을 0.5질량% 첨가하여 고분자 클리어 도료를 제작하였다.

[0138]

이 고분자 클리어 도료에, 광휘 안료인 마이카, 알루미늄 플레이크, 글래스 플레이크(은 코트품)를 각각 수지 고형분 100질량부에 대하여 5질량부 첨가하였다. 마이카로서는, 니혼 고겐 고교사 판매의 「펄 글레이즈」를 사용하고, 알루미늄 플레이크로서는, 도요 알루미늄사제의 논필링 알루미늄 페이스트 #7100을 사용하고, 글래스 플레이크로서는, 니혼 이타 가라스사제의 「메타 샤인」을 사용하였다. 이후의 기재에서는, 마이카를 첨가한 의장성 도료를 「마이카 도료」, 알루미늄 플레이크를 첨가한 의장성 도료를 「알루미늄 플레이크 도료」, 글래스 플레이크를 첨가한 의장성 도료를 「글래스 플레이크 도료」라고 칭하는 것으로 한다.

[0139]

의장성 도료에 대해서는, 레오메트릭스사제의 회전형 점탄성 측정 장치 「RSF-II」를 사용하여 도료 점도를 측정하면서, 필요에 따라서 회석 시너로 회석하고, 점도가 450mPa로 되도록 조정하였다. 회석 시너로서는, 시클로헥사논과 솔베소 150을 질량비로 1:1의 비율로 혼합한 것을 사용하였다.

[0140]

## 6. 이면 도료

[0141]

금속판의 이면, 즉, 착색 도료나 의장성 도료 등을 도장하는 면의 이측의 면에 도장하는 이면 도료로서, 니혼 파인 코팅사제의 이면 도료의 올가 100의 베이지 색을 준비하였다.

[0142]

## 7. 프리코트 강판의 제작

[0143]

상기 1에서 준비한 금속판을 FC-4336(니혼 파커라이징제)을 2질량% 농도 포함하는 60°C의 온도의 수용액 중에 10초간 침지함으로써 탈지를 행하고, 수세 후, 건조하였다. 계속해서, 상기 2에서 조제한 화성 처리액을 탈지한 후의 금속판의 양면에 롤 코터로 도포하고, 열풍 건조로로 건조시켜 화성 처리 피막층을 얻었다. 화성 처리액은, 건조 후의 도막 전체의 부착량이 100mg/m<sup>2</sup>로 되도록 도장하였다. 화성 처리 건조시의 도달판 온도는 60°C로 하였다. 다음에, 화성 처리를 실시한 금속판 표면에, 상기 3에서 제작한 프라이머 도료를 롤 코터로 건조 막 두께 5μm로 되도록 도장하고, 또한, 다른 쪽의 면에는, 상기 6에서 준비한 이면 도료를 롤 코터로 건조 막

두께 5μm로 되도록 도장하고, 열풍을 불어 넣은 유도 가열로로 금속판의 도달판 온도가 210°C로 되는 조건에서 건조 베이킹함으로써, 프라이머 도막층을 형성하였다. 건조 베이킹 후에, 도장된 금속판에 물을 스프레이로 뿌려 수냉하였다.

[0144] 다음에, 프라이머 도막층 상에 상기 4에서 제작한 착색 도료와, 상기 5에서 제작한 의장성 도료를 슬라이드 포페형 커튼 코터로 2층 동시에 도장하고, 적층된 도료를 열풍을 불어 넣은 유도 가열로로 금속판의 도달판 온도가 230°C로 되는 조건에서 동시에 건조 베이킹하고, 프라이머 도막층 상에 착색 도막층 및 의장성 도막층을 형성하였다. 건조 베이킹 후에, 도장된 금속판에 물을 스프레이로 뿌려 수냉함으로써, 공시재인 프리코트 금속판을 얻었다(이하, 본 방법을 「3코트 2베이크」 또는 「3C2B」라고 칭함).

[0145] 또한, 필요에 따라서, 의장성 도막층 상에 클리어 도막층(최표층의 도막층)을 형성하는 것에 대해서는, 프라이머 도막층 상에 착색 도료와 의장성 도료와 클리어 도료를 슬라이드 포페형 커튼 코터로 3층 동시에 도장하고, 적층된 도료를 열풍을 불어 넣은 유도 가열로로 금속판의 도달판 온도가 230°C로 되는 조건에서 동시에 건조 베이킹하고, 프라이머 도막층 상에 착색 도막층, 의장성 도막층 및 클리어 도막층을 형성하였다. 건조 베이킹 후에, 도장된 금속판에 물을 스프레이로 뿌려 수냉함으로써, 공시재인 프리코트 금속판을 얻었다(이하, 본 방법을 「4코트 2베이크」 또는 「4C2B」라고 칭함).

[0146] 또한, 필요에 따라서, 프라이머 도막층이 없는 공시재도 제작하였다. 즉, 화성 처리 후의 금속판의 표면에, 직접, 착색 도막층 및 의장성 도막층만의 프리코트 금속판을, 상기 4에서 제작한 착색 도료와, 상기 5에서 제작한 의장성 도료를 슬라이드 포페형 커튼 코터로 2층 동시에 도장하고, 적층된 도료를 열풍을 불어 넣은 유도 가열로로 금속판의 도달판 온도가 230°C로 되는 조건에서 동시에 건조 베이킹하고, 수냉함으로써, 공시재인 프리코트 금속판을 얻었다(이하, 본 방법을 「2코트 1베이크」 또는 「2C1B」라고 칭함).

[0147] 또한, 비교예로 하여, 프라이머 도막층 상에 착색 도료를 롤 코터로 도장하고, 열풍을 불어 넣은 유도 가열로로 금속판의 도달판 온도가 230°C로 되는 조건에서 동시에 건조 베이킹하고, 수냉하여 착색 도막층을 형성한 후에, 건조 경화 후의 착색 도막층 상에 의장성 도료를 롤 코터로 도장하고, 열풍을 불어 넣은 유도 가열로로 강판의 도달판 온도가 230°C로 되는 조건에서 동시에 건조 베이킹하고, 프라이머 도막층 상에 착색 도막층 및 의장성 도막층을 형성하였다. 건조 베이킹 후에, 도장된 금속판에 물을 스프레이로 뿌려 수냉함으로써, 공시재인 프리코트 강판을 얻었다(이하, 본 방법을 「3코트 3베이크」 또는 「3C3B」라고 칭함).

[0148] 본 실시예에 있어서의 프리코트 금속판의 공시재를 제조하는 라인은, 가열로(오븐)를 2개만 갖는 소위 2베이크 라인이었기 때문에, 3C3B의 샘플을 제작할 때는, 제조 라인을 2회 통관시켜 공시재를 제작하였다.

[0149] 이상과 같이 하여 제작한 프리코트 금속판의 상세를 표 2에 나타낸다. 또한, 표 2에 있어서의 착색 도료의 저시어 점도는, 회전수 5rpm으로 측정한 것이며, 도장시의  $\Delta \gamma$ 란, 착색 도료와 의장성 도료의 표면 장력차를 의미하고 있다.

표 2

No.	프라이머 도막층	착색 도막층	의장성 도막층	클리어 도막층	도장시의 착색 도료의 저 셰어 점도 (mPa)	도장시의 $\Delta \gamma$ (mN/m)	도장 방법
1	백색 프라이머	착색 도료 1	글래스 플레이크 도료	없음	1000	1.5	3C2B
2	백색 프라이머	착색 도료 2	글래스 플레이크 도료	없음	1000	1.5	3C2B
3	백색 프라이머	착색 도료 3	글래스 플레이크 도료	없음	1000	1.5	3C2B
4	백색 프라이머	착색 도료 4	글래스 플레이크 도료	없음	1000	1.5	3C2B
5	백색 프라이머	착색 도료 5	글래스 플레이크 도료	없음	1000	1.5	3C2B
6	백색 프라이머	착색 도료 6	글래스 플레이크 도료	없음	1000	1.5	3C2B
7	백색 프라이머	착색 도료 7	글래스 플레이크 도료	없음	1000	1.5	3C2B
8	백색 프라이머	착색 도료 8	글래스 플레이크 도료	없음	1000	1.5	3C2B
9	백색 프라이머	착색 도료 9	글래스 플레이크 도료	없음	1000	1.5	3C2B
10	백색 프라이머	착색 도료 8	마이카 도료	없음	1000	1.5	3C2B
11	백색 프라이머	착색 도료 8	알루미늄 플레이크 도료	없음	1000	1.5	3C2B
12	백색 프라이머	착색 도료 8	글래스 플레이크 도료	있음	1000	1.5	4C2B
13	백색 프라이머	착색 도료 8	글래스 플레이크 도료	없음	700	1.5	3C2B
14	백색 프라이머	착색 도료 8	글래스 플레이크 도료	없음	4000	1.5	3C2B
15	백색 프라이머	착색 도료 8	글래스 플레이크 도료	없음	1000	0.5	3C2B
16	백색 프라이머	착색 도료 8	글래스 플레이크 도료	없음	1000	10	3C2B
17	방청 프라이머	착색 도료 1	글래스 플레이크 도료	없음	1000	1.5	3C2B
18	방청 프라이머	착색 도료 2	글래스 플레이크 도료	없음	1000	1.5	3C2B
19	방청 프라이머	착색 도료 3	글래스 플레이크 도료	없음	1000	1.5	3C2B
20	방청 프라이머	착색 도료 4	글래스 플레이크 도료	없음	1000	1.5	3C2B
21	방청 프라이머	착색 도료 5	글래스 플레이크 도료	없음	1000	1.5	3C2B
22	방청 프라이머	착색 도료 6	글래스 플레이크 도료	없음	1000	1.5	3C2B
23	방청 프라이머	착색 도료 7	글래스 플레이크 도료	없음	1000	1.5	3C2B
24	방청 프라이머	착색 도료 8	글래스 플레이크 도료	없음	1000	1.5	3C2B
25	방청 프라이머	착색 도료 9	글래스 플레이크 도료	없음	1000	1.5	3C2B
26	방청 프라이머	착색 도료 8	글래스 플레이크 도료	없음	1000	1.5	3C2B
27	없음	착색 도료 8	글래스 플레이크 도료	없음	1000	1.5	2C1B
28	백색 프라이머	착색 도료 10	글래스 플레이크 도료	없음	300	1.5	3C2B
29	백색 프라이머	착색 도료 11	글래스 플레이크 도료	없음	300	1.5	3C2B
30	백색 프라이머	착색 도료 12	글래스 플레이크 도료	없음	300	1.5	3C2B
31	백색 프라이머	착색 도료 13	글래스 플레이크 도료	없음	300	1.5	3C2B
32	백색 프라이머	착색 도료 2	글래스 플레이크 도료	없음	200	0.5	3C2B
33	백색 프라이머	착색 도료 2	글래스 플레이크 도료	없음	5000	1.5	3C2B
34	백색 프라이머	착색 도료 2	글래스 플레이크 도료	없음	1000	-0.5	3C2B
35	백색 프라이머	착색 도료 2	글래스 플레이크 도료	없음	1000	15	3C2B
36	백색 프라이머	착색 도료 2	글래스 플레이크 도료	없음	1000	1.5	3C3B

[0150]

[0151] 이상과 같이 하여 제작한 프리코트 금속판에 대해서, 이하의 평가 시험을 실시하였다. 어느 쪽의 시험에 대해서도, 착색 도막 및 의장성 도막을 도장한 면을 평가면으로서 시험을 실시하였다.

[0152] 1. 착색 도막층과 의장성 도막층의 경계면의 중심선 평균 거칠기(Ra)의 측정

[0153] 착색 도막층과 의장성 도막층의 경계면의 중심선 평균 거칠기(Ra)는, JIS B 6061에 준거하여, 다음과 같이 측정하였다.

[0154] 프리코트 금속판을 도막 단면을 관찰할 수 있도록 수직으로 절단하고, 절단한 프리코트 금속판을 수지에 매립한 후에 단면부를 연마하여, 1000배의 광학 현미경에 의한 도막의 단면 사진을 촬영하였다. 다음에, 투명한 수지 시트(시판된 OHP 시트를 사용)를 사진 위에 덮어, 도막 계면의 요철을 정확하게 트레이스하였다. 다음에, 도 1에 도시하는 바와 같이, 경계면 곡선의 평균선의 방향으로 기준 길이 1만큼 제거하고, 이 제거 부분의 평균선의 방향으로 X축을, 세로 배울 방향으로 Y축을 취하고, 계면 곡선을  $y=f(x)$ 로 나타냈을 때에, 이하의 수학식 1에 의해 구해지는 값을 Ra로서 산출하였다. 5회의 측정의 평균값을, 프리코트 금속판의 착색 도막층과 의장성 도막층의 경계면의 중심선 평균 거칠기(Ra)로서 채용하였다.

[0155] 경계면의 Ra가  $1.0\mu\text{m}$  이상의 샘플을 ○,  $0.8\mu\text{m}$  이상  $1.0\mu\text{m}$  미만의 것을 △,  $0.8\mu\text{m}$  미만의 것을 ×로

평가하였다.

### 수학식 1

$$Ra = \frac{1}{\ell} \int_0^{\ell} |f(x)| dx$$

[0156]

[0157] 2. 착색 도막층의 공극 체적률의 측정

[0158] 제작한 각 프리코트 금속판에 대해서, 수직 단면 방향으로부터 광학 현미경에 의해 관찰하여, 실제 막 두께를 측정하고, 이에 의해 단위 면적당의 부착 체적량을 산출하였다.

[0159] 다음에, 각 금속판의 착색 도막을 도장하였을 때의 도장 조건에서, 용융 아연 도금 강판 상에 착색 도막만을 단층으로 도장한 프리코트 금속판을 각각 제작하였다. 계속해서, 일정한 면적에 절단하여 시료를 잘라내고, 이 질량을 칭량한 후에 도막 박리제로 도막만을 박리하고, 박리 후의 질량을 칭량하였다. 또한, 도막 박리 전후의 질량차를 시료의 면적으로 나눈 것을 단위 면적당의 부착 질량으로 하고, 이에 의해 각 도막의 건조 도막 비중(계산값)을 사용하여 단위 면적당의 부착 체적량을 산출하고, 이를 단위 면적당의 도막 성분 체적량으로 하였다. 그리고, 이하의 수학식 2를 사용하여 착색 도막층 중의 공극 체적률을 산출하였다.

### 수학식 2

$$[\text{공극 체적률}] = ([\text{단위 면적당의 부착 체적량}] - [\text{단위 면적당의 도막 성분 체적량}]) \times 100 / [\text{단위 면적당의 부착 체적량}]$$

[0160]

[0161] 각 프리코트 금속판의 5군데에서 얻은 값의 평균을, 프리코트 금속판의 착색 도막층의 공극 체적률로서 채용하였다.

[0162] 이상과 같이 하여 측정한 공극 체적률이 25% 이상 35% 미만의 샘플을 ○, 3% 이상 25% 미만의 것을 △(-), 35% 이상 40% 미만의 것을 △(+), 3% 미만의 것을 ×(-), 40% 초과의 것을 ×(+)로 평가하였다.

[0163] 3. 착색 단면의 공극 면적률의 측정

[0164] 제작한 각 프리코트 금속판을 수직 단면 방향으로 절단하고, 그 도막층의 표면에 수직인 단면을 평활하게 하여, 10000배의 주사형 현미경으로 사진을 촬영하였다. 그리고, 절단한 단면에 있어서의 공극 면적률을 화상 해석에 의해 측정하였다. 각 프리코트 금속판의 5군데에서 얻은 값의 평균을, 프리코트 금속판의 착색 도막층 단면의 공극 면적률로서 채용하였다.

[0165] 이상과 같이 하여 측정한 공극 면적률이 20% 이상 35% 미만의 샘플을 ○, 1% 이상 20% 미만의 것을 △(-), 35% 이상 40% 미만의 것을 △(+), 1% 미만의 것을 ×(-), 40% 초과의 것을 ×(+)로 평가하였다.

[0166] 4. 가공성 시험

[0167] JIS K 5600.5.2에 준거한 커핑 시험 장치(일반적으로, 에릭센 시험 장치라고 칭함)를 사용하여, 제작한 프리코트 금속판의 평가면이 볼록측으로 되도록 가공하고, 또한 JIS K 5600.5.6 「부착성」의 7.2.6에 기재된 테이프를 사용한 도막의 제거 방법(일반적으로, 테이프 박리 시험이라고 칭함)에 준거하여 가공한 볼록부의 도막 상에 테이프를 부착시킨 후에 테이프를 분리하고, 볼록부의 도막의 박리 상황을 10배 확대경으로 관찰하였다.

[0168] 도막의 박리가 전혀 관찰되지 않는 샘플을 ○, 볼록부가 부분적으로 박리되어 있는 것을 △, 볼록부에서 전면적으로 박리되어 있는 것을 ×로 평가하였다.

[0169] 5. 내식성 시험

[0170] 제작한 각 프리코트 금속판의 평가면의 도막에, 커터 나이프로 금속판 소지에 도달하는 스크래치를 형성한 샘플을 제작하고, 이를 JIS K 5600.7.1에 기재된 내충성 염수 분무성에 대해서 조사하였다. 염수의 분무의 폭로 시

간은 240시간으로 하였다.

[0171] 시험 후의 샘플의 스크래치부로부터의 도막의 부식의 크리프 폭을 측정하고, 최대의 크리프 폭이 3mm 이내의 샘플을 ○, 3mm 초과 10mm 이하의 것을 △, 10mm 과의 것을 ×로 평가하였다.

[0172] 6. 광택 측정

[0173] 제작한 프리코트 금속판의 평가면의 경면 광택도를 JIS K 5600.4.7에 준거한 시험 장치에 의해 측정하였다. 입사광의 축이 시료면의 법선에 대하여 60°로 되도록 하였다. 각 프리코트 금속판의 5군데에서 얻은 값의 평균을, 프리코트 금속판의 경면 광택도로서 채용하였다.

[0174] 이와 같이 하여 측정한 경면 광택도가 80% 이상의 샘플을 ○, 50% 이상 80% 미만의 것을 △, 50% 미만의 것을 ×로 평가하였다.

[0175] 7. 의장감의 조사

[0176] 도막의 의장감은, 관능적인 지표이므로, 무작위로 선택한 5명의 사람에 의한 관능 평가를 행하였다. 이하의 항목에 대해서 각 평가자에게 점수 부여를 행하게 하고, (a) 내지 (c)를 합계한 1인당의 평균 점수가 2.5점 이상의 샘플을 ○, 1.5점 이상 2.5점 미만의 것을 △, 1.5점 미만의 것을 ×로 평가하였다. 또한, 평가자에게 평가를 의뢰할 때는, 견본의 백색 도장 샘플과 흑색 도장 샘플을 준비하여, 이들의 견본 샘플과 비교하면서 관능 평가를 받았다.

[0177] (a) 광휘감

[0178] 매우 광휘감이 느껴진 경우 : 3점

[0179] 조금 광휘감이 있다고 느낀 경우 : 2점

[0180] 전혀 광휘감이 느껴지지 않는다고 느낀 경우 : 1점

[0181] (b) 입체감

[0182] 매우 입체감이 느껴진 경우 : 3점

[0183] 조금 입체감이 느껴진 경우 : 2점

[0184] 전혀 입체감이 느껴지지 않은 경우 : 1점

[0185] (c) 깊이감

[0186] 매우 깊이감이 느껴진 경우 : 3점

[0187] 조금 깊이감이 느껴진 경우 : 2점

[0188] 전혀 깊이감이 느껴지지 않은 경우 : 1점

[0189] 의장감을 평가할 때의 비교에 사용한 백색 도장 샘플판 및 흑색 도장 샘플판에 대해서는, 이하와 같이 하여 제작하였다.

[0190] (의장감을 평가할 때의 비교에 사용한 백색 도장 샘플판)

[0191] 본 실시예의 착색 도료에 사용한 고분자 수지를 사용하여 제작한 클리어 도료와 산화티탄을 사용하여, 클리어 도료의 수지 고형분 100질량부에 대하여 산화티탄을 100질량부 첨가한 도료를 본 실시예에서 사용한 용융 아연 도금 강판에 1층만을 와이어 바로 건조 막 두께 20μm로 도장하고, 열풍 건조로로 도달판 온도 230°C의 조건에서 베이킹함으로써, 백색 도장 샘플판을 제작하였다.

[0192] (의장감을 평가할 때의 비교에 사용한 흑색 도장 샘플판)

[0193] 본 실시예의 착색 도료에 사용한 고분자 수지를 사용하여 제작한 클리어 도료와 카본 블랙을 사용하여, 클리어 도료의 수지 고형분 100질량부에 대하여 카본 블랙을 5질량부 첨가한 도료를 본 실시예에서 사용한 용융 아연 도금 강판에 1층만을 와이어 바로 건조 막 두께 20μm로 도장하고, 열풍 건조로로 도달판 온도 230°C의 조건에서 베이킹함으로써, 흑색 도장 샘플판을 제작하였다.

[0194] 이상과 같이 하여 행한 평가 시험의 결과를 표 3에 나타내면서, 평가 결과에 대해서 상세를 설명한다.

표 3

No.	경계면 Ra	공극 체적률	공극 면적률	가공성	내식성	광택	의장감	비고
1	△	△(-)	△(-)	○	△	△	△	실시예
2	○	○	○	△	△	△	○	실시예
3	○	○	○	△	△	△	○	실시예
4	○	△(+)	△(+)	△	△	△	○	실시예
5	△	○	○	○	△	△	△	실시예
6	△	○	○	○	△	△	△	실시예
7	△	△(-)	△(-)	○	△	△	△	실시예
8	○	○	○	○	△	△	○	실시예
9	△	△(-)	△(-)	△	△	△	△	실시예
10	○	○	○	○	△	△	○	실시예
11	○	○	○	○	△	△	○	실시예
12	○	○	○	○	△	○	○	실시예
13	○	○	○	○	△	△	○	실시예
14	△	○	○	○	△	△	△	실시예
15	○	○	○	○	△	△	○	실시예
16	○	○	○	○	△	△	○	실시예
17	△	△(-)	△(-)	○	○	△	△	실시예
18	○	○	○	△	○	△	○	실시예
19	○	○	○	△	○	△	○	실시예
20	○	△(+)	△(+)	△	○	△	○	실시예
21	△	○	○	○	○	△	△	실시예
22	△	○	○	○	○	△	△	실시예
23	△	△(+)	△(+)	○	○	△	△	실시예
24	○	○	○	○	○	△	○	실시예
25	△	△(+)	△(+)	△	○	△	△	실시예
26	○	○	○	○	○	△	○	실시예
27	○	○	○	△	△	△	○	실시예
28	×	×	(-)	×	(-)	○	△	△
29	○	×	(+)	×	(+)	×	△	○
30	×	×	(-)	×	(-)	△	△	비교예
31	×	×	(-)	×	(-)	△	△	비교예
32	계면 없음	×	(-)	×	(-)	△	△	비교예
33	×	○	○	△	△	△	×	비교예
34	혼충 결합	○	○	△	△	△	×	비교예
35	×	×	(-)	×	(-)	△	△	비교예
36	×	○	○	×	△	△	×	비교예

[0195]

[0196] 표 3에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 프리코트 금속판의 요건을 만족하는 착색 도막층과 의장성 도막층의 경계면의 Ra가  $0.8\mu\text{m}$  이상의 예(제1 실시예 내지 제27 실시예)는, 의장감이 우수하므로 적합하다. 한편, 경계면의 Ra가  $0.8\mu\text{m}$  미만의 예(제28 비교예, 제30 비교예, 제31 비교예, 제33 비교예, 제34 비교예, 제35 비교예)는 의장감이 떨어지므로 부적합하다. 또한, 경계면의 Ra가  $1.0\mu\text{m}$  이상의 예(제2 실시예 내지 제4 실시예, 제8 실시예, 제10 실시예 내지 제13 실시예 등)는, 특히 의장감이 우수하므로, 보다 적합하다.

[0197]

착색 도막층의 공극 체적률이 3 내지 40%의 예, 또는, 단면의 공극 면적률이 1 내지 40%의 것(제1 실시예 내지 제27 실시예)은, 이를 벗어나는 것(제28 비교예, 제30 비교예 내지 제32 비교예, 제35 비교예)보다 의장성이 우수하므로, 보다 적합하다. 또한, 공극 체적률이 25% 이상 35% 미만의 것, 혹은, 공극 면적률이 25% 이상 35% 미만의 것은, 의장성이 더 향상되므로, 보다 적합하다.

[0198]

프리코트 금속판의 착색 도막층 중에 포함되는 수지와 미립자의 배합량이, 착색 도막층 중의 고형분 체적 비율로(미립자 체적)/(바인더 수지 체적)= $30/70$  내지  $95/5$ 인 것(제1 실시예 내지 제27 실시예)은, 경계면(Ra)이  $0.8\mu\text{m}$  이상으로 되어 의장성이 우수하므로, 보다 적합하다. (미립자 체적)/(바인더 수지 체적)이  $30/70$  미만의 것(제28 비교예)은, 경계면의 Ra가  $0.8\mu\text{m}$  미만으로 되어 의장성도 부족하므로, 바람직하지 않다. (미립자 체적)/(바인더 수지 체적)이  $95/5$  초과의 것(제29 비교예)은 꾀막이 약간 취약해져, 가공성이 떨어지는 경향에 있었다.

[0199]

착색 도막층에 포함되는 미립자의 입경은 100 내지  $2000\text{nm}$ 인 것이 바람직하다.  $100\text{nm}$  미만의 예(제30 비교예)나  $1000\text{nm}$  초과의 예(제31 비교예)는, 착색 도막층과 의장성 도막층의 경계면(Ra)이  $0.8\mu\text{m}$  미만으로 되어 있다.

[0200]

착색 도막층 상에 또한 클리어 도장을 실시한 것(제12 실시예)은 광택에 특히 우수하므로, 보다 적합하다. 프리코트 금속판은, 착색 도막층 하에 프라이머 도막층을 갖고 있는 쪽이 바람직하고, 프라이머 도막층을 갖고 있

지 않은 예(제27 실시예)는 가공성이 떨어지는 경향에 있었다. 또한, 프라이머 도막층에 방청 안료를 포함하는 예(제17 실시예 내지 제26 실시예)는, 방청 안료를 포함하지 않는 예(제1 실시예 내지 제16 실시예)보다도 내식성이 우수하였기 때문에, 내식성을 향상시키기 위해서는, 프라이머 도막층에 방청 안료를 첨가한 쪽이 적합한 것을 알 수 있다. 한편, 백색 안료인 산화티탄을 포함하는 프라이머 도막층과, 미립자를 산화티탄으로 한 착색 도막층을 조합한 예(제1 실시예 내지 제4 실시예, 제7 실시예 내지 제11 실시예)는, 표 3에는 기재되어 있지 않지만, 백색도가 높고, 우수한 의장성의 관점에서, 특히 적합하였다.

[0201]

프리코트 금속을 제작할 때에는, 착색 도료와 의장성 도료를 미건조 상태로 적층 도포하고, 미건조 상태의 적층 막을 형성한 후에, 동시에 건조 경화시키는 방식을 채용하는 것이 바람직하다. 도장과 건조 경화를 반복하여 제조한 것은, 제36 비교예와 같이, 착색 도막층과 의장성 도막층의 경계면의  $R_a$ 가  $0.8\mu\text{m}$  미만으로 되어, 바람직하지 않다.

[0202]

이상, 첨부 도면 및 실시예를 참조하면서 본 발명의 적합한 실시 형태에 대해서 설명하였지만, 본 발명은 이러한 실시 형태에 한정되지 않는 것은 물론이다. 당업자라면 특허청구의 범위에 기재된 범주 내에 있어서, 각종 변경 또는 수정에 상도할 수 있는 것은 명백하고, 그들에 대해서도 당연히 본 발명의 기술적 범위에 속하는 것으로 양해된다.

## 도면

### 도면1

