(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년01월13일
(11) 등록번호 10-1008133
(24) 등록일자 2011년01월06일

(51) Int. Cl.
C08J 7/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7011228
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년12월17일
심사청구일자 2008년10월07일
(85) 번역문제출일자 2005년06월17일
(65) 공개번호 10-2005-0084393
(43) 공개일자 2005년08월26일
(86) 국제출원번호 PCT/US2003/040621
(87) 국제공개번호 WO 2004/058863
국제공개일자 2004년07월15일
(30) 우선권주장
02406122.8 2002년12월20일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
FR2703074 A1*
KR1019870001091 B1*
US03963590 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니
미합중국 데라웨아주 (우편번호 19898) 윌밍톤시 마아켓트 스트리이트 1007
(72) 발명자
포트너, 장-클로드
프랑스 에프-에프-91260 주비시 수 오그 루 프로멘토 8
스카라무찌노, 파스칼
스위스 씨에이치-씨에이치-1004 로잔 씨에이치 두 보이시 19
(74) 대리인
장수길, 김영

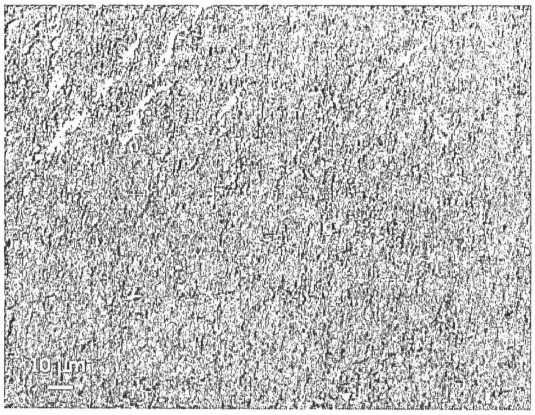
전체 청구항 수 : 총 4 항 심사관 : 정두영

(54) 폴리아세탈 물품의 표면 처리

(57) 요 약

이어지는 처리, 특히 도금 및 도장을 위한 표면을 준비하기 위해 폴리아세탈 물품을 다음의 4 가지 산과 물을 다음의 양과 비율로 함유하는 혼합 산욕에 25 내지 35℃ 범위의 온도에서 60 분 이하의 시간 동안 침지함으로써 부식시킨다: 28 내지 39 중량%의 황산 및 25 내지 32 중량%의 인산 (황산 대 인산의 중량 비는 0.9 내지 1.5의 범위임); 3 내지 10 중량%의 염산 및 3 내지 14 중량%의 아세트산(염산 대 아세트산의 중량 비는 0.25 내지 3.0의 범위임); 및 5 내지 41 중량%의 물. 이러한 부식 방법은 종래 기술의 방법보다 넓은 가공 범위를 갖는다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

물품을 다음의 양과 비율로 하기 4종의 산과 물을 함유하는 혼합 산욕에 침지시킴으로써 이어지는 처리를 위해 표면을 준비하기 위해 폴리아세탈 물품의 표면을 부식시키는 방법으로서, 폴리아세탈 물품이 부식 처리 중 30분까지 균질한 상태를 유지하는 것인 방법:

28 내지 39 중량%의 황산 및 25 내지 32 중량%의 인산(황산 대 인산의 중량 비는 0.9 내지 1.5의 범위임);

3 내지 10 중량%의 염산 및 3 내지 14 중량%의 아세트산(염산 대 아세트산의 중량 비는 0.25 내지 3.0의 범위임); 및

5 내지 41 중량%의 물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제 1 항에 따르는 물품의 부식에 이어 상기 부식된 표면 위에 직접 도금을 적용하는 것을 포함하는 폴리아세탈 물품의 도금 방법.

청구항 11

제 1 항에 기재된 바와 같이 물품을 부식하고, 상기 부식된 표면 위에 직접 비전자 도금(electroless plating)을 적용하고, 상기 비전자 도금 위에 전자도금(electroplate)을 적용하는 것을 포함하는 폴리아세탈 물품의 도금 방법.

청구항 12

제 1 항에 기재된 바와 같이 물품을 부식한 다음, 상기 부식된 표면 위에 직접 유기 도료를 적용하는 것을 포함하는 폴리아세탈 물품의 장식 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 2002년 12월 20일자 출원한 유럽 특허 출원 제 02406122.8 호의 우선권을 주장하며, 이는 전체가 기재된 것과 마찬가지로 모든 목적을 위해 여기에 참고문헌으로 도입된다.

[0002] 본 발명은 도금 및 도장과 같은 이어지는 처리를 위해 표면을 준비하기 위해 부식함으로써 폴리아세탈 물품을 표면 처리하는 것에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 폴리아세탈(종종 아세탈 수지라고도 함)은 예를 들면 미국 특허 제 5,318,813 호, 5,344,882 호 및 5,286,807 호에 기재된 폴리옥시메틸렌 조성물의 부류이다. 폴리아세탈 수지는 특히 이.아이. 듀퐁 드 네모아 앤 컴퍼니(E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, USA)에 의해 상표명 델린(DELRIN(R))으로 시판된다.

[0004] 폴리옥시메틸렌 조성물(폴리아세탈)은, 그 말단 기가 에스테르화 또는 에테르화에 의해 말단-보호된 포름알데히드 또는 포름알데히드의 고리형 올리고머, 예를 들면 트리옥산의 단독중합체, 뿐만 아니라 포름알데히드 또는 포름알데히드의 고리형 올리고머와 주쇄에 적어도 두 개의 인접하는 탄소 원자를 갖는 옥시알킬렌 기의 공중합체(상기 공중합체의 말단 기들은 히드록실 말단기를 갖거나 에스테르화 또는 에테르화에 의해 말단-보호될 수 있다)를 기재로 하는 조성물을 포함하는 것으로 일반적으로 이해된다.

[0005] 폴리옥시메틸렌은 단독중합체, 공중합체 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0006] 비교적 높은 분자량, 즉 20,000 내지 100,000의 분자량을 갖는 폴리옥시메틸렌을 기재로 한 조성물은 예를 들면 압축 성형, 사출 성형, 압출, 블로우 성형, 회전 성형, 용융 방적, 압인 및 열형성과 같은 열가소성 재료에 통상적으로 사용되는 임의의 기술에 의해 반-마무리되거나 마무리된 물품을 제조하는 데 유용하다. 그러한 조성물로부터 제조된 마무리된 제품은 높은 경직성, 강도, 화학적 안정성 및 내용매성을 포함하는 극히 바람직한 물

성을 갖는다.

[0007] 여기에서 사용되는 폴리아세탈은 폴리아세탈 단독중합체 및 다양한 조성을 갖는 공중합체, 및 TPU(미국 특허 제 5,286,807 호)와의 배합물, TPU 및 스티렌, 폴리아미드, 폴리아릴레이트, 폴리페닐렌 에테르, 폴리술폰 및 아크릴에서 선택된 무정형 열가소성 중합체와의 배합물 (미국 특허 제 5,318,813 호), 및 TPU 및 폴리아미드, 폴리프로필렌 및 폴리알킬렌 테레프탈레이트를 포함하는 열가소성 결정성 중합체와의 배합물(미국 특허 제 5,344,882 호)을 포함하는 첨가제로서 다양한 종류의 화합물을 함유하는 배합물을 포함한다. 폴리아세탈은 일반적으로 상기 배합물의 45 중량% 이상, 및 많은 응용에서 80 또는 90 중량% 이상을 구성한다.

[0008] 폴리아세탈로 만들어진 성형품 - 화학적으로 매우 안정하며 결정성인 - 은 다른 성형된 플라스틱 재료에 비하여 장식 또는 덧성형하기가 어렵고, 더욱 특별하게는 금속화(증착에 의한) 또는 도금(비전자 도금 또는 갈바노도금) 또는 도장하기가 더 어렵다.

[0009] 폴리아세탈 물품을 금속화하는 어려움은 예를 들면 GB-A 2 091 274에 기재되어 있으며, 이는 예를 들면 30 내지 60 중량%의 황산, 5 내지 30 중량%의 염산 및 65 내지 10 중량%의 물의 혼합물; 또는 20 내지 50 중량%의 황산, 30 내지 50 중량%의 인산 및 50 내지 0 중량%의 물의 혼합물을 사용하는 산 부식에 의한 예비 표면 처리를 제안하였다. 유기 및 무기 산의 혼합물 또한 제시되었다. 산 부식 후, 상기 물품을 중화 용액에 침지하고, 우레탄 도료로 하도하고, 음극 스퍼터링에 의해 금속화하고 아크릴계 우레탄 도료 또는 아크릴계 에스테르 도료 계의 마무리칠로 도장하였다.

[0010] 프랑스 특허 명세서 FR-A-2,703,074 호는 폴리아세탈 물품을 도금에 대하여 준비하기 위해 30 부피%의 황산(96/98% 순도), 20 부피%의 인산(85% 순도), 5 부피%의 염산(35/37% 순도) 및 45 부피%의 물의 양으로 황산, 인산 및 염산을 함유하는 혼합 산욕으로 부식함으로써 미리 표면 처리하는 것을 기재한다. 26 내지 35℃ 범위의 온도에서 수행되는 상기 방법은 다른 종래 기술에 비하여 개량을 나타내는 수용할만한 결과를 부여하였다. 그러나, 상기 방법은 균질한 부식이 수득될 수 있는 좁은 작업 범위를 가진다는 사실로 인하여 무시할 수 없는 백분율의 불량을 초래하고, 또한 성형품의 표면 상에 발산되는 증기 및 염 형성의 문제점을 부여한다. 또한, 상기 방법은 폴리아세탈 공중합체로 만들어진 물품의 도금의 경우 작은 규모에서는 적당히 성공적이었지만, 상기 지적된 한계로 인하여 산업적 규모로 수행하는 것은 만족스럽지 못했다. 더욱이, 상기 방법을 장식용 도료의 직접 적용을 위해 폴리아세탈 물품에 사용하는 것에는 문제가 있었다.

[0011] 이제까지 경험했던 곤란함에도 불구하고, 특히 표면 외관이 중요한 응용에 있어서 폴리아세탈 물품을 표면 처리하는 것은 극히 바람직하며, 따라서 이어지는 처리를 위해 폴리아세탈 물품의 표면을 준비하기 위한 개량된 방법에 대한 요구가 존재한다.

[0012] 발명의 요약

[0013] 본 발명은, 물품을 다음의 양과 비율로 하기 4종의 산과 물을 함유하는 혼합 산욕에 침지시킴으로써 비전자 도금, 갈바노도금, 금속화, 도장 및 덧성형과 같은 이어지는 처리를 위해 표면을 준비하기 위해 폴리아세탈 물품의 표면을 부식시키는 방법을 제공한다:

[0014] 28 내지 39 중량%의 황산 및 25 내지 32 중량%의 인산 (황산 대 인산의 중량 비는 0.9 내지 1.5의 범위임);

[0015] 3 내지 10 중량%의 염산 및 3 내지 14 중량%의 아세트산(염산 대 아세트산의 중량 비는 0.25 내지 3.0의 범위임); 및

[0016] 5 내지 41 중량%의 물.

[0017] 통상적으로 본 방법은 20 내지 40℃ 범위의 온도에서 최대 60 분 동안, 바람직하게는 25 내지 35℃ 범위의 온도에서, 예를 들면 도금 또는 도장과 같은 최종 응용에 따라 5 내지 40 분 또는 10 내지 30 분 동안 수행된다.

[0018] 상기 지적된 양은 주어진 산의 통상의 상업적 등급: 즉, 약 1.83 g/cm^3의 밀도를 갖는 95/98% 황산; 약 1.70 g/cm^3의 밀도를 갖는 약 85% 순도의 인산; 약 1.17 g/cm^3의 밀도를 갖는 약 32/36% 순도의 염산; 및 약 1.05 g/cm^3의 밀도를 갖는 약 98% 순도의 아세트산에 상응한다. 상이한 순도/밀도의 산이 사용되면, 그에 따라 산의 양의 상응하는 조절이 계산될 수 있다.

[0019] 본 발명에 따르는 부식욕의 혼합 산 조성물은 폴리아세탈 공중합체 및 마찬가지로 단독중합체로부터 성형된 물품에 대하여 성공적으로 사용되었다. 본 발명의 방법은, 종래의 부식욕보다 훨씬 더 넓은 가공 "범위(windo

w)"를 가지며, 이는 실질적인 불합격품의 감소를 가져오는 더욱 진보적인 부식 작용에 해당한다. 증가된 가공 범위는 보다 긴 시간에 해당하고 따라서 부식이 균질하게 유지되는 동안 더욱 정확한 제어가 가능하며, 따라서 상기 방법은 상이한 폴리아세탈 조성 및 상이한 규칙적이거나 복잡한 형태를 갖는 광범위하게 다양한 물품을 불합격품이 거의 없이 균질하게 부식시키는 데 사용될 수 있다. 더욱이, 상기 신규의 방법은 균질한 부식을 수득하기 위한 종래 기술의 부식욕보다 더 낮은 온도에서 및/또는 더 긴 시간 동안 원활하게 수행될 수 있다는 현저한 사실로 인하여, 발산되는 증기의 문제점이 상당히 희박하다. 더 나아가서, 신규의 방법은 비전자 도금 및 갈바노도금을 위한 전처리, 및 도금/금속화가 없이 도료를 적용하기 위한 전처리로서도 성공적으로 적용되었다. 요약하면, 신규의 방법은 그 성능이 예기치 않게 우월하며 더욱 융통성이 있어 다양한 범위의 응용을 선도하고, 환경에 친화적이다.

[0020] 바람직하게는, 상기 혼합 산욕은 32 내지 36 중량%의 황산; 27 내지 30 중량%의 인산; 4 내지 6 중량%의 염산, 6 내지 10 중량%의 아세트산 및 18 내지 31 중량%의 물을 함유한다. 황산 대 인산의 비는 0.9 내지 1.5의 범위, 바람직하게는 1.0 내지 1.4의 범위, 더욱 바람직하게는 1.1 내지 1.3의 범위이고, 염산 대 아세트산의 비는 0.25 내지 3.0의 범위, 바람직하게는 0.4 내지 1.0의 범위, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 0.6의 범위이다.

[0021] 부식은 통상적으로 중화 단계 및 헹굼에 이어지며, 그리하면 폴리아세탈 물품은 폴리아세탈에 대한 양호한 부착이 중요한 도금, 도장, 덧성형 또는 기타 가공 단계와 같은 추가의 처리를 위해 준비된다.

[0022] 본 발명은 또한 전술한 바와 같이 물품을 부식시키고 이들을 필요에 따라 중화/헹굼으로 처리한 다음, 상기 부식된 표면 위에 직접, 또는 예를 들면 비전자 금속 피복에 이어지는 갈바노공정과 같이, 상기 부식된 표면에 적용된 중간 피복 위에 도금을 적용하는 것을 포함하는 폴리아세탈 물품의 도금 방법에 관한 것이다.

[0023] 본 발명의 또다른 국면은 전술한 바와 같이 물품을 부식시킨 다음 상기 부식된 표면 상에 직접 유기 도료를 적용하는 것을 포함하는 폴리아세탈 물품의 도장 방법이다. 종종 마무리칠(topcoat)이라고 불리는 바니시(varnish)가, 우수한 광택, 유연성, 내구성, UV 내성, 내약품성 등을 부여하도록 특히 도료 층의 위에 적용될 수도 있다.

[0024] 본 발명의 또다른 국면은 상기 지적되고 이하에 더욱 설명되는 양과 비율로 주어진 4종의 산과 물을 함유하는, 이어지는 처리를 위해 표면을 준비하기 위한 폴리아세탈 물품의 표면 부식용 혼합 산 부식욕이다.

발명의 상세한 설명

[0031] 본 발명은, 물품을 다음의 양과 비율로 하기 4종의 산과 물을 함유하는 혼합 산욕에 침지시킴으로써 비전자 도금, 갈바노도금, 금속화, 도장 및 덧성형과 같은 이어지는 처리를 위해 표면을 준비하기 위해 폴리아세탈 물품의 표면을 부식시키는 방법을 제공한다:

28 내지 39 중량%의 황산 및 25 내지 32 중량%의 인산 (황산 대 인산의 중량 비는 0.9 내지 1.5의 범위임);

3 내지 10 중량%의 염산 및 3 내지 14 중량%의 아세트산(염산 대 아세트산의 중량 비는 0.25 내지 3.0의 범위임); 및

5 내지 41 중량%의 물.

전술한 바와 같이, 폴리아세탈 물품의 표면은 비전자 도금, 갈바노도금, 금속화, 도장 및 덧성형과 같은 이어지는 처리를 위한 표면을 준비하기 위해, 상기 물품을 주어진 4종의 산과 물을 특정 양과 비율로 함유하는 혼합 산욕에 통상적으로 20 내지 40℃ 범위의 온도에서 최대 60 분의 시간 동안, 바람직하게는 25 내지 35℃ 범위의 온도에서 최종 응용에 따라 5 내지 40 분 또는 10 내지 30 분 동안 침지시킴으로써 부식된다.

[0032] 부식 처리의 온도 및 시간은 서로 관련이 있다. 보다 낮은 온도(20 내지 30℃)는 상응하는 보다 긴 처리 시간을 갖지만, 성형에서의 편차, 더욱 특별하게는 폴리아세탈의 응력 균열을 가져올 수 있는 조악한 성형, 용융물의 높은 온도, 강한 전단, 배향, 유동 라인 및/또는 성형된 물품의 기타 결함으로부터 결과되는 편차에 대한 보다 나은 내성을 갖는다. 보다 높은 온도에서는 (35℃ 바로 아래 또는 그보다 높은) 아세트산과 염산의 소실이 있으며, 이는 필요한 부식욕의 조성을 유지하기 위해 보충되어야 할 필요가 있다. 보다 높은 온도는 보다 짧은 처리 시간, 즉 폴리아세탈의 조성에 따라 20 분 또는 그보다 적은 시간을 초래하지만, 부식되는 폴리아세탈 물품의 응력 균열 위험이 증가된다.

[0033] 상기 지적된 처리 시간은 부식욕 중의 침지 시간이다. 총 처리 시간은 도입 시간, 침지 시간, 물품을 꺼내어 선반에 놓고 배수시키는 시간, 정적인 헹굼을 위해 이동하는 시간, 정적 헹굼 시간의 합으로 구성된다.

그러나, 본 발명에 따르는 방법이 종래의 부식 방법에 비하여 개선하는 것은 부식이 균질하게 유지되는 보다 큰 가공 범위를 제공하는 것에 의한 침지 시간이다.

[0034] 비교를 위해, 본 출원인의 지식에 따르면, FR-A-2,703,074에 따르는 최선의 사용가능한 종래 기술의 혼합산 부식욕은 황산 대 인산을 1.5 부피 비(즉 1.62의 중량비)로 함유하고, 5 부피%의 염산 (아세트산 없이) 및 45 부피%의 물을 함유한다. 상기 종래 기술의 부식욕은 균질한 부식을 수득하기 위해 훨씬 더 좁은 가공 범위, 예를 들면, 하기 비교예에 나타나는 본 발명에 따르는 방법의 경우 3 내지 30 분 이상에 비하여 30℃에서 약 2 내지 10 분 미만의 가공 범위를 갖는다.

[0035] 본 발명에 따르는 부식욕은 1.33 내지 1.48 g/cm^3 범위의 계산된 비중을 갖는데, 비중의 적정 값은 1.38 내지 1.42 g/cm^{3}의 범위, 특히 약 1.40 g/cm^{3}이다. 25℃에서 이러한 비중을 갖는 부식욕을 이용하면, 대부분의 폴리아세탈의 경우 처리 시간은 약 20 분 정도이다. 1.48 g/cm^{3}의 상한 값을 향하는 높은 비중은 가공 내성의 저하를 가져오며, 보다 짧은 처리 시간 및 보다 강력한 부식과 관련이 있다. 1.33 g/cm^{3}에 근접하는 낮은 비중은 보다 긴 처리 시간과 관련이 있고 허용가능하게 낮은 처리 시간을 유지하기 위해 보다 높은 처리 온도를 선도한다. 또한 낮은 비중의 부식욕은 폴리아세탈 표면의 보다 낮은 습윤을 초래하여 특정 성형품의 경우 부식이 수행될 수 없게 만든다.

[0036] 비교를 위해, FR-A-2,703,074의 부식욕은 약 1.45 내지 1.47 g/cm^{3}의 비중을 갖는다. 1.38 내지 1.42 g/cm^{3}의 더욱 바람직한 비중 범위의 보다 낮은 값은, 물품이 상기 부식욕에 느슨하게 침지되는 경우, 예를 들면 부식욕 중에 담그기 위한 바구니에 넣는 경우, 폴리아세탈 물품이 보다 적은 부력을 가져서 불량품 백분율을 낮추는 데 기여하는 것을 의미한다.

[0037] 부식 도중, 상기 부식욕은 예를 들면 자석 교반기를 이용하여 공기 버블을 방지하도록 조심하면서 기계적으로 교반되는 것이 바람직하다. 이는 물품의 부식을 균일하게 하는 데 도움을 준다.

[0038] 그 특이적 조성 때문에, 본 발명의 부식욕은 공정 도중 여과할 필요가 없다. 폴리아세탈로부터의 무기질 및 첨가제는 부식된 부분을 끌어내면서 제거된다. 이러한 연유로, 물품을 부식욕으로부터 꺼낸 후 정적 헹굼이 권장된다.

[0039] 부식되는 성형된 폴리아세탈 물품은 바람직하게는 선반 위에 부착되거나 티탄 바구니에 놓여진다. 상기 선반은 비활성의 PVC 피복으로 피복될 수 있고, 거기에 상기 물품이 스텐레스 스틸 또는 티탄 클램프에 의해 부착된다. 숨겨진 우묵한 곳이 없는 몇 개의 작은 물품이 티탄 바구니에 느슨하게 놓일 수 있다. 폴리아세탈 물품의 밀도는 부식욕의 낮은 비중에 가깝기 때문에, 이러한 느슨한 조각들이 자유롭게 잠기는 경우에도 성공적으로 부식될 수 있다. 티탄 바구니 또는 플라스틱-피복된 스텐레스 스틸 바구니가 보다 큰 폴리아세탈 물품을 고정하기 위해 사용될 수 있다.

[0040] 상기 폴리아세탈 물품은 바구니 중에 연속적인 층으로 열을 지어 배열되어, 감소된 부식욕 부피에서 많은 표면적이 처리되게 할 수 있다. 그러한 느슨한 배열은 부식 도중 개개의 물품 홀더가 사용되는 경우에 비하여 폴리아세탈 물품에 가해지는 기계적 응력을 감소시킨다. 그러한 배열을 사용하는 것은 또한 가수분해 전에, 즉 상기 물품을 비전자 도금한 다음 갈바노도금하는 경우에, 잘못 부식된 물품의 제거를 용이하게 한다. 같은 배열이 화학적 증착에 의해 물품을 전처리하기 위해, 추후의 갈바노도금, 덧성형 또는 기타 처리를 위해 사용될 수 있다.

[0041] 본 발명에 따르는 부식욕은 적절한 용기(vat)에 담겨야 한다. PVDF(폴리비닐리덴 플루오라이드)로 피복된 강화 용기가 권장된다. 작은 부피의 경우에 고밀도 폴리프로필렌으로 된 용기도 사용될 수 있다. 티탄으로 내부 피복된 강화된 용기도 적합하다. 스텐레스 스틸만으로 만들어진 용기는 부식욕 중에 염산이 존재하기 때문에 적합하지 않다.

[0042] 본 발명에 따르는 부식욕은 사용하기 안전하며 환경에 친화적이다. 부식욕이 기능할 수 있는 보다 낮은 온도로 인하여 연기의 발산이 감소된다. 정적 헹굼에 의해 제거된 부식욕 성분은 역 삼투압에 의해, 이온-교환 방법에 의해 또는 증발-농축에 의해 재순환될 수 있다. 공정으로부터의 배출물은 단순한 화학적 중화에 이어 여과-압축 처리에 의해 처리될 수 있다.

[0043] 본 발명을 다음 실시예를 들어 더 설명한다.

[0044] 혼합산 부식욕의 제조

[0045] 주어진 비율의 각종 산을 눈과 손을 보호하기 위해 주의하면서 혼합한다. 실온(20℃)에서 밀도측정기로 측정된 최종 용액의 비중은 1.334 내지 1.474 g/cm^3의 범위, 더욱 바람직하게는 1.38 내지 1.42 g/cm^3의 범위, 적정하게는 약 1.40 g/cm^3이다.

[0046] 사용되는 산은 다음과 같은 시판 등급의 것이다: 진한 황산, 비중 1.83 g/cm^3, 약 95 내지 98% 순도; 진한 오르토인산, 비중 1.70 g/cm^3, 약 85% 순도; 진한 염산, 비중 1.17 g/cm^3, 약 32 내지 36% 순도; 및 진한 아세트산 약 98% 순도, 결정화가능한 등급.

[0047] 예로서 주어지는 다음 조성의 혼합산 부식욕을 이하에 보고된 비교 시험을 위해 제조하였다: 황산 34.5 중량%; 인산 29.0 중량%; 염산 4.5 중량%; 아세트산 8.5 중량% 및 물 23.5 중량%. 본 예에서, 황산 대 인산의 중량 비는 1.18이고, 염산 대 아세트산의 중량비는 0.52이다.

[0048] 도금을 위한 폴리아세탈 물품의 부식

[0049] 도금될 폴리아세탈 성형품을 약 알칼리성 pH에서 계면활성제(Shipley SAS, Paris, France로부터 입수가능한 PM 900 등)를 함유하는 세정제 욕 중, 50℃ 이하의 온도에서 2 내지 3 분 동안 침지시킨 다음 부식에 앞서 물로 헹군다.

[0050] 본 발명에 따르는 혼합 산욕에서의 부식은 25 내지 35℃에서 10 내지 30 분 동안 편리하게 수행된다. 더 차가운 조건은 더 긴 시간의 처리를 필요로 한다. 폴리아세탈 표면의 부식을 균일화하기 위해 상기 용액을 교반할 수 있다. 부식 도중, 안전 및 공기 조절을 위해 연기는 배출된다.

[0051] 부식욕에서 상기 물품을 꺼낸 후, 물로 헹구며, 원한다면 여기에서 끌어낸 산은 역 삼투압에 의해 회수될 수 있다. 이어서 상기 물품을 20 ml/l의 암모늄 용액 또는 10 g/l의 수산화 나트륨 용액으로, 둘 다 실온에서 교반하면서 약 1 분 동안 중화시킨다.

[0052] 다음, 물품을 물로 헹구고, 비전자 도금에 앞서 실온에서 약 1 분 동안 10% HCl 용액에 침지시킨다.

[0053] 다음, 상기 표면을 팔라듐 콜로이드, 예를 들면 시플레이(Shipley) SAS로부터 입수가능한 촉매 9F로, 50 내지 100 ppm의 팔라듐을 함유하는 용액 중 25 내지 28℃의 온도에서 1 내지 5 분 동안 촉매반응시킨다. 상이한 촉매가 사용될 경우, 조건이 조절된다: 예를 들면, 시플레이 SAS로부터 입수가능한 촉매 DP의 경우 처리는 35 내지 40℃에서 수행된다. 상기 처리는 기계적 교란 또는 교반과 함께 수행된다.

[0054] 다음, 상기 물품을 다시 물로 헹구고 시플레이 SAS의 제품인 조성물 PM 964와 같은 가속화제로 처리하여 주석 화합물을 제거하고 팔라듐의 촉매 능력을 향상시킨다. 상기 처리는 40 내지 45℃에서 2 내지 4 분 동안 또는 필요하다면 그 이상의 시간 동안 수행되며, 이어서 한번 더 물로 세척한다.

[0055] 다음, 상기 물품을 시플레이 SAS로부터 입수가능한 도금욕 PM 980과 같은 비전자 니켈 도금욕 중, 70% 또는 2.4 g/l의 니켈 농도에서, 암모니아의 첨가에 의해 pH를 8.8 내지 9로 유지하면서 25 내지 35℃의 온도에서 침지시킨다. 8 내지 12 분의 시간이 0.25 내지 0.3 미크론의 니켈 층을 수득하게 한다.

[0056] 비전자 니켈 침착의 품질은 확대경을 이용하여 검사될 수 있고, 조건은 필요에 따라 조절될 수 있다.

[0057] 비전자 니켈 도금을 갖는 물품은 예를 들면 통상의 왓츠(Watts) 욕을 사용하여 니켈로, 또는 통상의 욕을 또한 사용하여 크롬으로 갈바노도금하기 쉽다.

[0058] 그렇지 않으면, 상기 비전자 니켈 피복은 비전자 구리 피복에 이어 니켈, 크롬 또는 임의의 다른 금속으로 갈바노도금하는 것으로 대체될 수 있다.

[0059] 직접 도금의 경우, 전술한 바와 같은 촉매 중에서 및 가속화제 중에서 미리 처리된 시료를 5 중량% 황산과 같은 보호막 제거 용액 중에 침지시킨 다음, 정규의 전자도금으로 직접 피복한다.

[0060] 장시간의 작업 도중, 부식욕은 예를 들면 매일 비중을 측정하는 등 주기적으로 점검된다. "딸려 나가는" 손실을 보충하기 위해 새로운 진한 산이 주기적으로 첨가된다. 관련된 지그(jig)로부터의 금속(스텐레스 스틸 및 구리 또는 니켈)으로 부식욕이 오염되는 것을 주기적으로, 말하자면 매월 측정한다.

[0061] FR-A-2,703,074의 종래 기술 부식욕과 비교할 때, 본 발명에 따르는 부식욕은 같거나 더 긴 처리 시간 동안 보

다 낮은 온도에서 작업이 수행될 수 있으므로 공정에 보다 높은 융통성/내성(보다 넓은 가공 범위) 및/또는 같은 온도에서 수행될 경우 처리된 물품의 더 나은 제어를 제공한다.

[0062] 도장을 위한 폴리아세탈 물품의 부식

[0063] 이어지는 도장 처리를 위해, 공정은 다음과 같이 조정될 수 있다. 본 발명에 따르는 산 부식에 앞서 세정 및 헹굼, 또는 어닐링, 냉각, 세정 및 헹굼이 선행된다. 에칭에 이어 물로 헹굼, 중화, 차가운 헹굼 및 뜨거운 헹굼이 뒤따른다. 다음, 도장될 부식된 부분을 건조시키고, 도장 라인에서 지지체 상에 놓고, 유기 도료 및 필요하다면 마무리칠로 도장하고, 경화시킨 다음, 빼내고 검사한다.

[0064] 적용될 수 있는 전형적인 도료 피복은 수성 기재의, 용매 기재의, 100% 용매 도료 계(예, UV 경화성) 및 분말 피복이다. 피복은 가교되거나, 비-가교되거나 부분적으로 가교될 수 있다(열경화성 또는 열가소성). 피복은 전자 빔, UV, NIR 및 IR과 같은 조사를 통해 열 경화되거나 경화/건조될 수 있다. 도료에 사용되는 결합재의 예는 알키드, 폴리에스테르, 아크릴, 비닐, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 니트로셀룰로오스, 에폭시, 폴리아미드, 폴리아민 및 폴리우레탄이다. 사용되는 도료 가교제의 예는 멜라민 포름알데히드, 우레아 포름알데히드, 벤조구안아민 포름알데히드 기재된 또는 폴리이소시아네이트이다. 도료계가 용매 기재인 경우, 전형적인 용매로서 알코올, 케톤, 에테르, 아세테이트, 방향족 화합물, 아미드를 들 수 있지만 이에 국한되지는 않는다.

[0065] 또다른 장식을 위해, 본 방법은 다음과 같이 조정될 수 있다. 본 발명에 따르는 산 부식에 앞서 세정 및 헹굼, 또는 어닐링, 냉각, 세정 및 헹굼이 선행된다. 부식에 이어 물로 헹굼, 중화, 차가운 헹굼 및 뜨거운 헹굼이 뒤따른다. 다음, 장식하고자 하는 부식된 부분을 건조시키고, 바람직하게는 UV 가교가능한 도료 계와 같은 유기 도료로 피복한 다음, 금속 진공 증착 장치 내에 넣어, 거기에서 약 0.2 미크론 두께의 금속 층, 바람직하게는 알루미늄 층이 상기 도료 위에 증착되게 한다. 마지막으로, 약 5 내지 15 미크론의 두께를 갖는 마무리칠, 바람직하게는 UV 가교가능한 도료계를 상기 금속 층 위에 적용한다.

[0066] 비교 시험

[0067] 폴리아세탈 기재 수지로 만들어진 스키 바인딩(binding) 형태의 물품(E.I. du Pont de Nemours로부터 시판되는 Delrin(R) 100BK)을 통상의 사출 성형기를 이용하여 성형품의 붕괴를 피하도록 조정된 공정 조건으로 성형하였다. 성형 후 시료를 24 시간 이상 방치한 다음, 혼합산 부식욕에 침지시키기 전에 어닐링하였다.

[0068] 하나의 혼합산 부식욕이 전술한 바와 같이 FR-A-2,703,074에 따라 제조되었다. 이는 본 출원인에 의해 최선의 종래 기술 혼합산 부식욕으로 간주된다. 본 발명에 따르는 또다른 혼합산 부식욕은 전술한 특정 예에 해당하였다.

[0069] 부품을 각각의 혼합산 부식욕에 30℃에서 5 내지 40 분 동안 침지시키고, 견본을 꺼내어 5 분, 10 분, 20 분, 30 분 및 40 분 후 조사하였다. 물품의 표면의 대표적인 부분을 절단하여 SEM (Secondary Electron Microscopy)으로 관찰하였다.

[0070] 도 1 및 도 2는 5 분의 부식 후 표면의 SEM 현미경 사진(배율 500x)이다. 두 시료의 표면에서 구멍은 비교할 만한 크기임을 알 수 있다 (도 1의 흰색 표시는 부분적으로 염의 형성으로부터의 전자적 부하에 의해 생성된 것이다). 구멍의 크기는 5 미크론 미만이다. 이 단계에서, 두 부식욕의 부식은 균질하다.

[0071] 도 3 및 4는 20 분의 부식 후 표면의 SEM 현미경 사진(배율 500x)이다. 종래 기술 부식욕에서 부식한 견본의 경우 심하고 깊은 균열이 보임을 알 수 있다 (도 3). 구멍 및 균열의 추정된 크기는 약 100 미크론이다. 비교하면, 본 발명에 따르는 혼합 산욕에서 부식된 물품(도 4)에서 구멍은 눈에 띄게 진전되지 않았고, 여전히 5 내지 7 미크론 수준으로, 부식이 아직도 균질함을 나타낸다.

[0072] 상이한 견본에서 구멍의 추정된 크기를 도 5의 그래프 상에 부식 시간의 함수로 플롯한다. 종래 기술 부식의 구멍 크기는 "x"로 나타내고, 본 발명에 따르는 부식의 구멍 크기는 "●"으로 나타낸다. 종래 기술 부식은 10 분에 이미 불균질하였고 30 분에는 과도한 손상을 가져왔다. 비교하면, 본 발명에 따르는 부식은 30 분에 걸쳐 균질하게 유지되었고, 40 분 후 단지 몇 개의 균열이 눈에 뜨이게 되었다. 이는 본 발명의 부식 방법이, 수직의 점선에 의해 도시된 바와 같이 본 실시예에서 약 3 내지 30 분의 넓은 가공 범위를 갖는 한편, 종래 기술 부식은 수직의 실선으로 나타낸, 약 2 내지 10 분 미만의 훨씬 좁은 가공 범위를 가짐을 의미한다.

[0073] 전술한 바와 같이 이러한 넓은 가공 범위가 실질적인 장점을 제공한다. 분명하게, 본 발명의 부식 및 부식 방법은 다양한 폴리아세탈 조성 및 다양한 규칙적 또는 복잡한 형태를 갖는 광범위한 물품을 거의 불량품 없이 균

질하게 부식시키는 것을 가능하게 한다.

도면의 간단한 설명

[0025] 첨부된 도면은 이하에 보고된 일련의 비교예의 결과를 보여준다. 도면에서:

[0026] 도 1은 종래 기술 부식욕에서 5 분 동안 부식시킨 폴리아세탈 물품 표면의 SEM 현미경 사진이고;

[0027] 도 2는 본 발명에 따르는 혼합산 부식욕에서 5 분 동안 부식시킨 동일한 폴리아세탈 물품 표면의 유사한 SEM 현미경 사진이며;

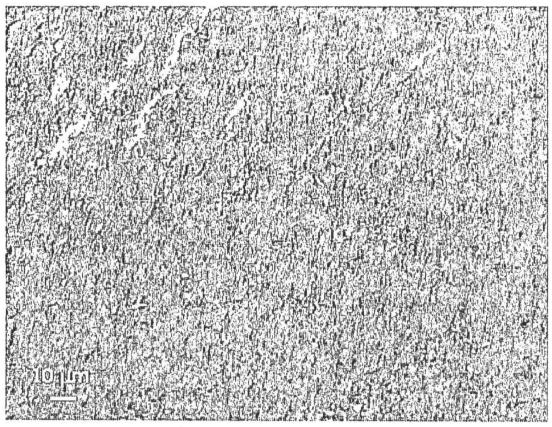
[0028] 도 3은 종래 기술 부식욕에서 20 분 동안 부식시킨 폴리아세탈 물품 표면의 SEM 현미경 사진이고;

[0029] 도 4는 본 발명에 따르는 혼합산 부식욕에서 20 분 동안 부식시킨 동일한 폴리아세탈 물품 표면의 유사한 SEM 현미경 사진이며;

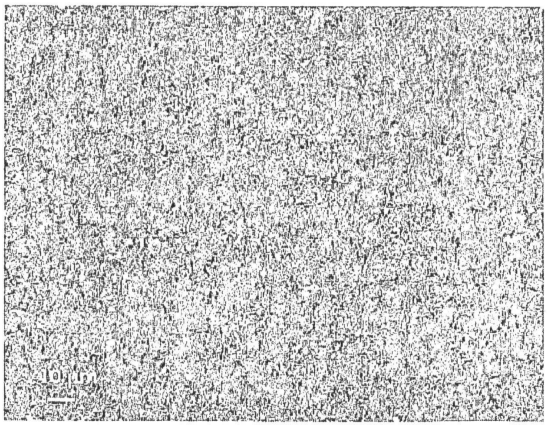
[0030] 도 5는 종래 기술의 부식욕 및 본 발명에 따르는 부식욕에서의 부식에 의해 생성된 구멍의 추정한 크기의 부식 시간에 대한 그래프이고, 또한 각각의 가공 범위를 나타낸다.

도면

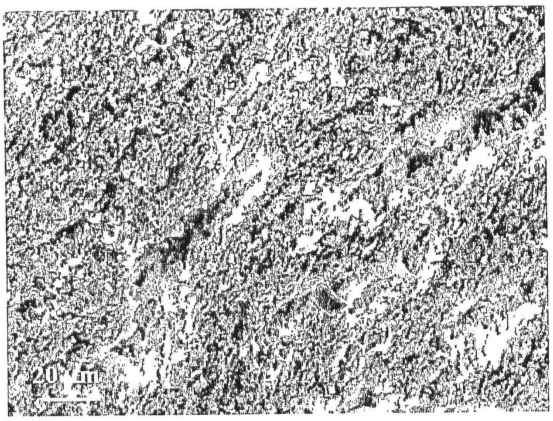
도면1



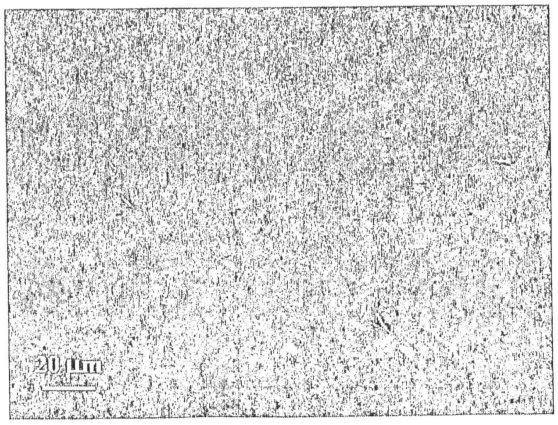
도면2



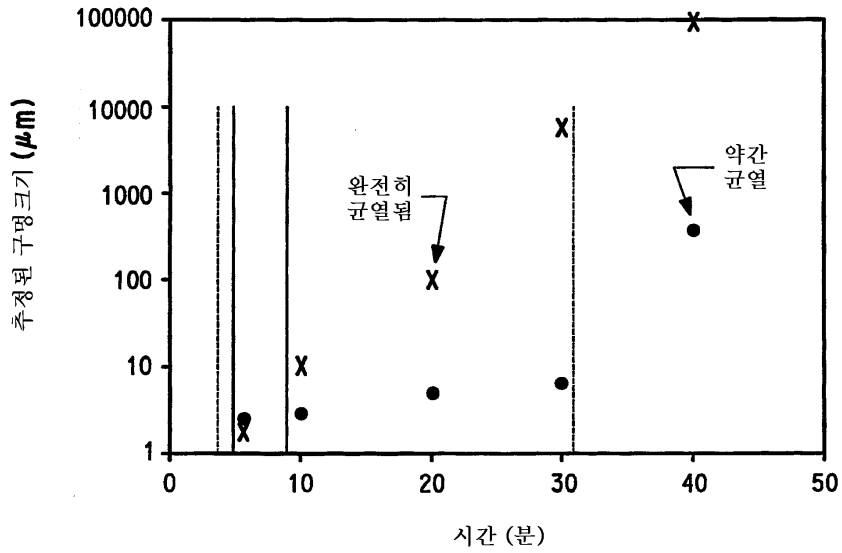
도면3



도면4



도면5


100000
10000
1000
100
10
1
추정된 구멍크기 (μm)
0
10
20
30
40
50
시간 (분)
완전히
균열됨
약간
균열