

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C25D 15/02

(45) 공고일자 1991년 10월 31일
(11) 공고번호 특 1991-0009166

(21) 출원번호	특 1987-0011531	(65) 공개번호	특 1988-0005291
(22) 출원일자	1987년 10월 17일	(43) 공개일자	1988년 06월 28일
(30) 우선권주장	61-247093 1986년 10월 17일 일본(JP)		
(71) 출원인	가오오 가부시끼가이사 마루다 요시오 일본국 도오쿄오도 쥬우오오구 니혼바시 가야바쵸오 1쵸오메 14반 10고 오		

(72) 발명자
야마모토 유조오
일본국 와까야마켄 와까야마시 니시하마 145
나가모리 히로유끼
일본국 도찌기켄 우쓰노미야시 히라이데쵸오 4334-6
기따자와고오조
일본국 와까야마켄 와까야마시 신자이끼 113-14
(74) 대리인
장용식

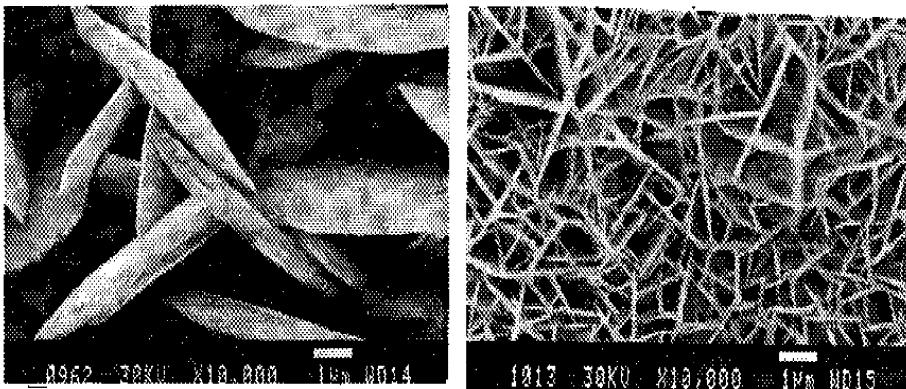
심사관 : 서병령 (책자공보 제2554호)

(54) 아연 및 유기중합체의 전기도금복합체

요약

내용 없음.

대표도



영세서

[발명의 명칭]

아연 및 유기중합체의 전기도금복합체

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명에 따라 제조된 수용성 유기중합체의 복합도금피막표면의 전자현미경사진이다.

제1a도는 표 4의 제13번의 전자현미경 사진이며 제1b도는 표 4의 제21번의 전자현미경사진이다.

제2a도 및 제2b도는 각각 비교품의 전기도금된 순수 아연피막(표 4의 제62번) 및 본 발명의 전기도금 피막의 결정표면의 전자현미경사진이다.

제2c도는 제2d도에 나타낸 전기도금 피막단면의 전자현미경이다.

제3도는 전기도금표면의 단면형상을 나타내는 그래프이다.

제3a도는 제2a도에 나타난 피막의 그래프이며 제3b도는 제2b도에 나타난 피막의 그래프이다.

제3c도는 제3b도의 확대부분이다.

제4도는 전기도금된 합금 피막의 결정표면의 전자현미경 사진이다.

제4a도는 순수 Zn-Ni 합금피막(표 4의 제65번)의 전자현미경사진이며, 제4b도는 유기중합체 및 Zn-Ni 합금(표 4의 제27번)의 복합도금피막의 전자현미경사진이다.

제5도는 위상차 대비법으로 관찰된 유기중합체의 공석(共析)상태를 나타내는 전자현미경 사진이다.

제6도 및 7도는 각각 에너지 분산형 X선 분광측정법(UTW) 및 전자에너지 손실 분광측정법(EELS)으로 얻어진 해석도이다.

제6도는 각각의 입자중에 C의 존재를 나타내며

제7도는 C의 상태가 입자들간에 존재함을 나타내고 있다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 신규의 전기도금피막 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세히 말하면, 본 발명은 도료밀착성, 도장전 또는 후의 내식성, 용접성 및 프레스 가공성등의 우수한 특성을 제공하는 아연도금, 그 제조 방법 및 피막에 아연 또는 아연합금 및 유기중합체를 포함하는 도금된 금속재를 제공하는 것이다.

금속표면은, 특히 강판 표면은 미관 및 내식성을 부여하기 위하여 아연 또는 아연합금으로 도금된다.

그들 가운데, 융설(融雪)에 염이 산포되어 가혹한 조건하에서 자동차가 사용되기 때문에 자동차용 강판을 아연 또는 아연합금으로 도금하는 경향이 그것의 발전을 방지하기 위해 급증하고 있다.

도금된 금속재에 내식성을 증진시키거나 미관을 부여하기 위하여 다시 도장한다. 그러나, 아연 또는 아연합금 피막등의 도금된 금속피막의 표면은 통상 도료 밀착성이 열등할 뿐이므로, 보통 도장하기 전에 하도(promote coat)를 형성한다.

각종 선처리방법을 제안하고 실제로 사용하여 왔다. 그들의 대표적인 실례로는 인산염처리 방법 또는 크롬산용액을 사용하는 크롬산염처리방법등의 화학적 방법(전환방법) : 및 표면을 샌드블레스팅 또는 그릿블래스팅으로 거칠게하는 물리적 방법이 있다. 이와같은 공정을 소위 유효 접착표면적의 증가와 앵거효과가 주로 기대되는 표면상태 제어방법이라 한다.

한편, 하도를 필요로 하지 않는 도금피막을 조사하였다. 예를들면, 도금육중에 수불용성 수지를 분산시켜 공석시킨 분산도금방법(미국특허 제3434924호 및 제3461044호)을 제안하였다.

이와같은 방법에 있어서, 금속 및 수지의 복합도금피막을 형성하여 도료에 대한 피막의 친화성을 증가시킨다. 그러나, 인산염처리 및 크롬산염 처리등의 상기와 전환방법은 공정관리와 환경오염방지의 문제점을 갖고 있다. 즉, 아연으로 도금된 금속재의 도장전에 하도를 형성하는데 가장 널리 사용된 인산염처리는 공정의 길이(6 내지 9단계), 욕(浴)의 복잡한 관리 및 대량으로 발생된 슬러지와 폐액 처리등의 제한과 문제점을 갖고 있다. 크롬산염 처리방법은 크롬의 독성 및 폐액처리등의 문제점에 부가하여 도금피막의 도료밀착성이 반드시 양호하지 않은 본질적 결점을 갖고 있다.

상기한 화학적 처리에 의한 피복된 무기산화물층은 고도의 프레스 가공에 내성이 없는 결점을 갖고 있다. 샌드블레스팅등의 물리적 처리가 앵거효과를 얻는데 충분한 미세하고 복잡한 거칠음을 광범위하게 제공하는 것은 곤란하다. 수불용성수지의 분산 도금법이 주목할 만한 기술이어도, 수지입자의 균일 분산 및 그분산안정화가 곤란하고, 규모확대가 매우 곤란하며, 즉 표면적이 큰 강대에 균질한 도금이 어려운 문제점이 많으며, 도료밀착성이 반드시 충분치 않고 그의 프레스 가공성이 열등한 생성물의 물성에도 문제가 있다.

상기한 바와 같이, 고도의 도료밀착성 및 방청성이 우수한 강판은 최근 내구연수의 증가로 특히 자동차체를 제조하는데 사용된 방청강판이 필요하므로 강하게 요구된다.

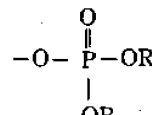
본 발명의 목적은 종래의 아연도금피막 및 하도처리의 결점을 감안하여 하도를 하지 않고 도료밀착성, 내식성, 용접성 및 프레스 가공성이 우수한 다기능도금피막을 제공하는데 있다.

본 발명자들은 합금원소의 조정, 전환 또는 블래스팅 처리등의 전처리의 개량 또는 관련된 종래의 발상과는 별도로 도금피막의 이상적 화학특성 및 이상적 표면형태(표면 거칠음, 결정입자경 및 그의 형태)를 예의 검토한 후, 특정의 화학구조를 갖는 수용성 유기중합체를 사용하여 결정 입자경과 형태를 조절하고, 특정의 수용성 유기중합체를 도금 매트릭스중에 함입시켜 복합체를 형성함으로써 본 발명의 상기 목적을 달성할 수 있음을 발견하였다. 본 발명은 이와같은 발견을 토대로 하여 완성되었다.

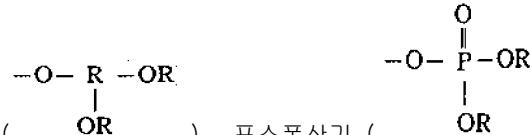
본 발명의 전기도금 복합피복은 아연 또는 아연합금 70 내지 99.9%, 및 수용성이며 아연이나 아연합금 또는 그들 둘의 전기도금 결정입자 또는 입자경계에 분산되어 있고 중량평균 분자량 1,000 내지 1,000,000을 가진 음이온, 양이온 또는 양쪽성이온 유기중합체 30 내지 0.1중량%로 구성되어 있으며, 상기 중합체는 분자량단위 500당 적어도 10개의 방향족환 및 평균 10 내지 100개의 수산기를 갖고, 또한 술포기 $-SO_3^-$, 인산시 $-OPO_3^{2-}$, 아인산기 $-OPO(OH)_2^-$, 포스폰산기 $-PO(OH)_2^-$, 아포스폰산기 $-P(OH)_2^-$, 포스핀산기 $-RP(OH)_2^-$, 아포스핀산기 $-PR(OH)_2^-$, 3차아미노기 $-NR_1R_2R_3^-$, 4차암모늄기 $-NR_1R_2R_3X^-$ 및 카르복실기 $-COOH$ (식중 R은 수소 또는 탄화수소기 R_1 , R_2 및 R_3 각각은 직쇄 또는 분기쇄 알칼기, 직쇄 또는 분기쇄 히드록시알킬기 또는 방향족 환이며 x는 반대이온임)로 구성된 군으로부터 선택된 극성기 1내지 50을 함유하며, 술포기는 분자량 단위 5000당 평균 1 내지 40의 양으로 함유되며, 다른 극성기는 각각 분자량 단위 5000당 평균적으로 총 1 내지 30기의 양으로 함유되며,

두 방향족 환 사이에 가교되어 있는 주쇄는 적어도 C-C결합, C=C결합 및 에테르결합(C-O-C)중의 하나이다. 복합도금피막은 둘 또는 그이상의 종류의 유기중합체를 포함할 수 있으며 유기중합체는 둘 또는 그이상의 극성기를 가질 수 있다. 유기중합체는 아연 및 아연합금에 균일하게 분산되는 것이 바람직하다.

본 발명은 다시 복합도금 피막의 제조방법 및 그 복합도금 피막으로 전기도금된 금속부품을 제공한다.



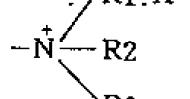
유기중합체중에 포함하기 위한 극성기는 솔포기 및 인산기 (R은 수소원자 또는 탄화



수소기이며 : 이하 동일함), 아인산기 (), 포스폰산기 (), 아포스폰산기



(), 포스핀산기 (), 아포스핀산기 (), 3차 아미노기 (),



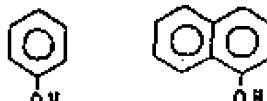
4차 암모늄여기 () (식중 R1, R2 및 R3는 각각 직쇄 또는 분기쇄알킬 또는 하드록시알킬기, 또는 페닐 또는 변질기등의 방향족기를 나타내는데 그들 각각은 동일할 수도 있고 상이할 수도 있으며, X는 반대 음이온을 나타냄) 및 카르복실기(-COOH)를 필수 성분으로서 포함하는 것으로 정의된다.

더욱이, 본 발명에서는 음극으로서 전도성기판을 도금용에서 전기도금하여 금속 및 수용성 유기중합체를 기판 표면상에 공식시키는 것을 특징으로 하는 유기중합체와 전기도금된 아연 또는 아연합금의 복합도금 피막을 제조하는 방법을 제공하고 있으며, 수용성 유기중합체의 양은 총공석량을 기준하여 0.1 내지 30중량%로 조정하고, 도금용은 아연이온 10 내지 600g/l를 함유하는 아연도금용 또는 아연에 추가하여, 아연이외의 일종 또는 이종이상의 금속을 각각 1 내지 600g/l의 양으로 함유하는 아연합금 도금용이며, 상기 도금용은 필수성분으로서 상기 음이온, 양이온 또는 양쪽성이온 및 수용성 유기중합체중 적어도 일종 총 2 내지 200g/l을 다시 함유한다. 그래서, 이 제조방법에 있어서는, 수불용성 세라믹 입자 또는 적어도 일종의 수불용성 유기 중합체를 추가로 함유하는 분산도금용으로 음극으로서의 전도성기판을 전기도금하여 금속, 수용성 유기중합체 및 세라믹 입자 또는 수불용성 수지를 기판의 표면상에 공석하고, 수용성 유기중합체의 양은 총공석량을 기준하여 0.1 내지 30중량%로 조정하고 세라믹 또는 수불용성 유기중합체의 양은 총공석량을 기준하여 1 내지 30부피%로 조정할 수 있다.

본 발명에 따라, 수용성 유기중합체의 기본 골격(방향족환 및 수산기), 극성기의 종류(예컨대, 솔포기), 분자량(1,000 내지 1,000,000) 및 도금용에의 첨가량(2 내지 200g/l)을 선택하여 결정입자경 및 형태를 조절하고 그러므로써(입자를 보다 작게 하고 표면거칠기를 제공하여) 유효 밀착 면적을 증가하고 하도록 적합한 표면을 제공한다.

특정 수용성 유기중합체의 적합한 양이 금속과 결합하여 분자 복합체를 형성하며, 피막의 표면형태 와 관계없이 도료용 전기도금막 표면의 친화성 및 그들의 반응성(결합강도)을 증가시키고 복합도금 유기 중합체의 효과에 의해 방청성과 용접성을 증진시킨다.

본 발명에서 사용가능한 수용성 유기중합체로는 다음의 두군 a 및 b가 있다. 군 a에는 필수성분으로서 중량 평균부자량이 1,000 내지 1,000,000이며, 분자량 5000단위당 적어도 10의 방향족환, 평균 10 내지 100개의 수산기 및 평균 1 내지 40개의 솔포기를 가지며, 또한 방향족환들을 함께 결합하는 주쇄가 C-C결합, C=C결합 및 에테르 결합(C-O-C)중의 하나인 수용성 유기중합체가 있다. 군 b에는 중량 평균분사량이 1,000 내지 1,000,000이며 분자량 5000단위당 치환기로서 적어도 하나의 수산기



를 갖는 적어도 10의 방향족환(예컨대, 또는) 및 평균 1 내지 40개의 솔포기를 가지며, 또한 방향족환들을 함께 결합하는 주쇄가 적어도 C-C결합, C=C결합 및 에테르결합(C-O-C)중의 하나인 수용성 음이온 유기중합체가 있다.

여기서 “방향족환들을 함께 결합하는 주쇄, 즉 C-C결합, C=C결합 또는 에테르 결합(C-O-C)” 용어는 폴리-P-하드록시 스테렌, 리그닌슬픈산나트륨, 니트로휴민산 등을 말한다.



축합환(예컨대)은 본 발명의 상기 정의에 따라 주쇄의 상기 결합의 어느것을 갖는다고 생각되지 않는다.

군 a 및 b의 수용성 유기 중합체는 C1 또는 Br등의 할로겐원자, 또는 니트릴기, 니트로기 또는 에스테르기등의 상기의 것이외의 관능기를 함유할 수 있다.

군 a 및 b의 조건을 만족하는 수용성 유기중합체의 실례로는 다음의 화합물 A-1 내지 A-11)이 있다. A-1) 노보락수지, 페놀-푸르푸랄수지, 레조트시놀-포름알데히드수지 및 그의 유도체등의 페놀-포름 알데히드 수지의 술품산염 ; A-2) 비스페놀 A골격을 갖는 에폭시수지, 아크릴산 애폭시 및 페놀(EO)₅ 글리시딜 에테르등의 에폭시 수지 유도체의 술품산염; 및 비스페놀 A술폰산 나트륨 및 비스페놀 S술폰산나트륨 포르말린 축합물; A-3) 술품산 폴리히드록시비닐피리딘; A-4) 크레오소오트 유황산물/포르말린 축합물의 염, 메틸렌술폰산 m-크레졸/포르말린축합물, m-크레졸 바켈라이트 메틸렌술폰산 나트륨/쉐퍼염의 포트말린 축합물 및 2-(2'-히드록시페닐)-2-(2'-히드록시) 술포메틸프로판의 프로말린축합물 등의 알킬페놀 및 그의 유도체의 술품산염의 포르말린 축합물의 염 ; 페놀 및 페놀 카르복실산의 포르말린 축합물의 염.

페놀류로는 페놀, 0-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, 3,5-크실레놀, 카르바크를, 티몰, 카테콜, 레조르시톨, 히드로퀴논, 피로갈를 및 프로로글루시놀등이 있다. 페놀 카르복실산으로는 살리실산, m-히드록시벤조산, p-히드록시벤조산, 프로토카데큐산, 겐티신산, α-레조르실산, β-레조르실산, μ-레조를실산, 오르셀린산, 카페산, 움벨산, 갈산 및 3-히드록시 프탈산등이 있다. A-5) 모노 -또는 폴리 히드록시 나프탈렌 및 그의 유도체의 술품산염의 포르말린 축합물 ; 여기서 모노히드록시나프탈렌의 실예는 α-나프톨 및 β-나프톨이 있으며, 폴리히드록시 나프탈렌의 실례로는 α-나프토히드로퀴논 (1,4-디히드록시나프탈렌), β-나프토히드로퀴논(1,2-디히드록시나프탈렌), 나프토피로갈룰(1,2,3-트리히드록시 나프탈렌) 및 나프토레조르시놀(1,3-디히드록시나프탈렌)등이 있다. A-6) 페닐페놀술폰산염의 포르말린 축합물 ; A-7) 비스(히드록시페닐)술폰, 타프탈렌술포네이트/포르말린 축합물, 노포메틸술폰산 비스(히드록시디페닐)술폰/포르말린 축합물등의 디히드록시 디페닐술폰/포르말린 축합물 및 모노술폰산 히드록시디페닐술폰/포르말린 축합물 ; A-8) 브롬화 폴리-p-히드록시스테렌, 폴리-p-히드록시메톡시스테렌 및 폴리-p-히드록시디메톡시 스티렌등의 폴리-p-히드록시스테렌 및 폴리히드록시스테렌 유도체의 술품산염 ; 펄프 제조시 부산물로서 형성된 폐액을 처리하여 얻어진 화합물이며 주로 리그닌술폰산염 또는 리그닌수폰산으로 구성되는 리그닌술폰산 및 리그닌 술품산염, 리그닌의 화학구조는 기본 골격으로서 페닐프로판기로 구성되어 있는 3차원망상구조이다.

각종의 리그닌 술품산과 리그닌 술품산염은 대부분의 펄프 제조회사에 의해 제조되어 판매되고 있다. 그들은 180 내지 1,000,000의 분자량과 각종의 술품화도를 가지며 그들의 제품으로는 각종의 염, 화학변성제품 및 조정된 중금속함량을 갖는 제품등이 있다. 이와같은 모든 리그닌술폰산 및 그의 염은 본 발명의 목적을 달성하는데 효과적이라고 말할 수 없다. 그들의 효과는 여러 가지이다. 특정의 리그닌술폰산 또는 그의 염을 사용할 때 본 발명의 목적을 최대로 달성할 수 있다. 따라서 본 발명에서 사용 가능한 바람직한 리그닌술폰산 및 그의 염은 제한된다. 즉, 다음의 모든 조건 1) 내지 3)을 만족하는 것이 본 발명에서는 바람직하다. 1) 분자량이 1,000미만의 저분자량성분 또는 분자량이 100,000이상의 고분자량 성분을 공업적 방법으로 제거하는 것, 또는 분자량이 1,000 미만 또는 100,000이상으로 극소량의 성분만을 포함하며 분자량 분포의 정상이 1,000 내지 100,000범위에 있으며 적어도 50%의 성분이 이 분자량 영역에 존재하는 것. 2) 분자량 5000량 평균하여 6 내지 30 미만의 술포기 밀도(술폰화도)를 갖는 것. 3) 카르복실기의 수가 인공적으로 산화처리하여 증가되지 않는 것. 리그닌술폰산의 염의 종류는 특히 제한되지 않는다. 그들의 예로는 Na염, K염, Ca염, 암모늄염, Cr염, Fe염, Al염, Mn염 및 Mg염등이 있다. 그들 가운데, 상기한 조건 1) 내지 3)을 만족하는 것이 바람직하다.

더욱이, Fe, Cr, Mn, Mg, Zn 또는 Al등의 중금속이온으로 칼레이트한 리그닌술폰산 및 리그닌 술품산염도 본 발명에서 사용할 수 있다. 그들 가운데 상기한 조건 1) 내지 3)을 만족하는 것이 바람직하다.

부가하여, 나프탈렌 또는 페놀 또는 유기중합체 등의 다른 유기 화합물로 부가한 리그닌술폰산 및 그리닌 술품산염도 본 발명에서 사용할 수 있다. 그들 가운데, 상기한 조건 1) 내지 3)을 만족하는 것이 바람직하다. 본 발명에서 사용가능한 리그닌술폰산 및 그의 염은 펄프제조 과정에서 내부에 함입된 불순물을 함유할 수 있다. 그러나, 소량의 불순물을 함유하는 것이 바람직하다.

도금용에 첨가될 리그닌술폰산 및 그의 염의 양은 불순물을 제외하고 2 내지 200g/l, 바람직하게는 3 내지 100g/l, 가장 바람직하게는 5 내지 50g/l의 범위에 있다. 미세한 결정을 얻을 수 있고 전기 도금 피막표면을 리그닌술폰산 또는 그의 염 2g/l미만으로 어느 정도 거칠게 할 수 있어도, 그 경우에 피막표면이 화학적 성질(도표밀착성)을 충분히 향상시킬 수 없다. 반대로, 200g/l을 초과하는 경우에는, 전기도금 피막을 취화되어 그의 가공성을 악화된다. 2내지 200g/l의 리그닌술폰산 또는 그의 염으로, 가장 우수한 하도처리인 인산염 처리에 의해 제공된 것과 동일 또는 보다 우수한 1차 및 2차 밀착성을 제공할 수 있다. 그의 3 내지 100g/l로, 이산염 처리에 의해 제공된 것보다 훨씬 우수한 1차 밀착성, 2차(내수성) 밀착성 및 도료후 내식성을 제공할 수 있다. 그의 5 내지 50g/l로, 1차 밀착성 및 2차 밀착성분 아니라 도료후 내식성에도 현저한 향상 또는 관련성을 용이하게 발전시킬 수 있다.

본 발명은 리그닌술폰산 또는 그이 염등의 수용성 유기중합체를 도금용에만 첨가하여 의도한 효과를 용이하게 얻을 수 있다는 것을 특징으로 하고 있다.

본 발명에 따라, 제1광택제, 제2광택제 및 제3광택제(속성 광택제)등의 첨가제의 함입이 본질적으로 불피요하다. 젤라틴, 사카린, 당밀, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 노닐페닐 에테르, 벤조

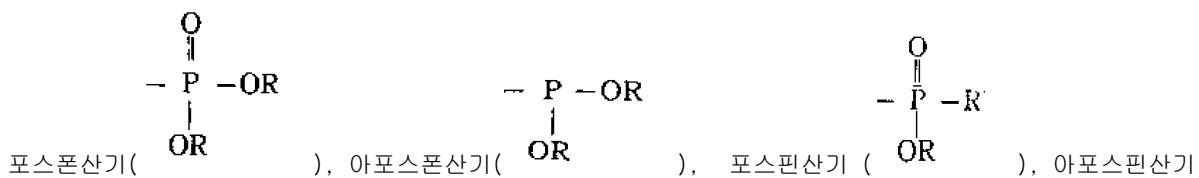
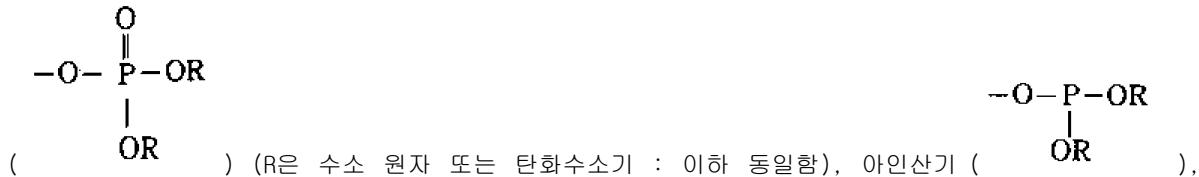
퀴논, 올레산 및 플루오로트리아세트산 등의 종전의 광택제는 본 발명의 효과를 매우 악화시킨다.

상기 조건 1) 내지 3)의 요소가 도료밀착성과 내식성의 향상, 결정입자 크기의 미세화 및 전기도금 피막 표면의 거칠기에 관한 매우 중대한 영향을 미치므로 상기한 제한을 설정한다. 특히, 1)중량평균 분자량이 1,000미만인 리그닌슬픈산 또는 그이 염을 사용하는 경우에는, 결정입자의 크기가 미세화되어도 도료밀착성의 향상, 특히 2차(내수성)밀착성을 불충분하다. 총량평균 분자량이 100,000이상인 리그닌슬픈산 또는 그의 염을 사용하는 경우에는, 도금욕의 용해성은 악화되고 1차 및 2차 도료밀착성의 향상은 불충분하다. 2)슬픈회로가 6미만(분자량 5000에 대하여)인 경우에, 도금욕의 용해성이 저하되고 도금욕에 침가될 그의 양이 제한되기 때문에, 슬픈화도가 제한되며, 부가해서 결정 크기의 미세화 및 표면의 복잡한 거칠기는 불충분하게 된다. 3)그리닌슬픈산 또는 그의 염중에 카르복실기가 수적으로 증가되는 경우에, 도료의 2차(내수성)밀착성이 저하된다.

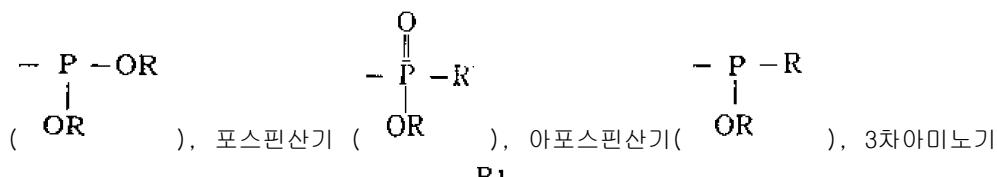
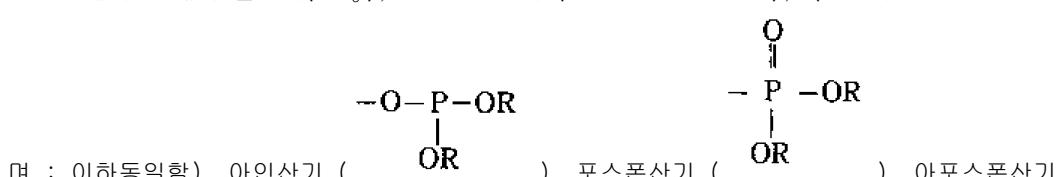
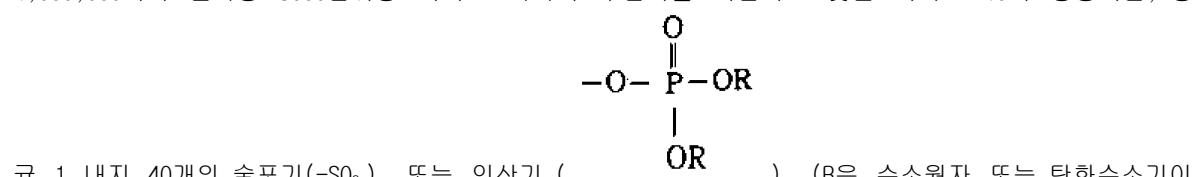
여하튼 본 발명은 유기중합체(리그닌슬픈산)의 품질이 제조로트에 따라 본 발명의 효과에 대하여 변하기 때문에 주의깊게 공업적 규모로 행해져야 한다. A-1)폴리탄닌산 슬픈화물 및 폴리탄닌산 유도체 슬픈호물 ; A-11)휴민산, 니트로휴민산 그의 유도체 및 그의 염 슬픈화물.

본 발명에서 사용가능한 수용성 유기중합체를 다음의 군 c 및 d로 분류할 수 있다.

군 C : 중량평균분자량이 1,000 내지 1,000,000이며 분자량 5000단위당 적어도 10의 방향족환과 평균 10 내지 100개의 수산기 (-OH), 평균 1 내지 40의 솔포기(-SO₃), 또는 인산기



(), 3차아미노기 (), 4차암모늄염기 ()(식중 R₁, R₂ 및 R₃는 각각 직쇄 또는 분기쇄알킬기 또는 히드록시알킬기, 또는 페닐기나 벤질기 등의 방향족기를 나타내는데 각각 동일하거나 상이할 수도 있으며, X는 반대 음이온을 나타낸다) 및 카르복실기(-COOH)로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 극성기를 될 수 성분으로서 평균 1 내지 50개기를 가지며, 또한 방향족환을 함께 결합시키는 주쇄는 C-C결합, C=C결합 및 에테르(C-O-C)중 적어도 하나로 구성되는 음이온, 양이온 및 양쪽성 수용성 유기중합체이며 ; 군D : 중량평균분자량이 1,000 내지 1,000,000이며 분자량 5000단위당 적어도 하나의 수산기를 치환기로 갖는 적어도 10의 방향족환, 평



(), 4차 암모늄염기 ()(식중 R₁, R₂ 및 R₃는 직쇄 또는 분기쇄알킬기 또는 히드록시알킬기, 또는 페닐기나 벤질기등의 방향족기를 나타내는데 각각은 동일 또는 상이할 수도 있으며, X는 반대 음이온을 나타낸다) 및 카르복실기(-COOH)로 구성되는 기로부터 선택되는 적어도 1종의 극성기를 필수 성분으로서 평균 1 내지 50개의 기를 가지면, 또한 방향족환을 함께 결합하

는 주쇄가 C-C결합, C=C결합 및 에테르(C-O-C)중 적어도 하나로 구성되는 음이온, 양이온 및 양쪽성 수용성 유기중합체임, 군 c 및 d의 수용성 유기중합체는 측쇄의 상기 극성기에 부가해서 C1, Br 등 의 할로겐원자 및 니트릴, 니트로 및 에스테르기등의 관능기를 포함할 수 있다.

본 발명의 조건을 만족하는 군 c 및 d의 수용성 유기중합체의 실례로는 다음의 중합체 B-1) 내지 B-4)이 있다. B-1) 상기한 수용성 유기중합체 A-1(내지 A-11)중 임의의 것을 모체로, 다음의 군(I)으로부터 선택된 적어도 하나의 극성기를 내부에 도입시킨 수용성 음이온 및 양쪽성 유기중합체, 군(I)의 극성기 : 3차아미노기, 4차암모늄염기, 카르복실기, 인산기, 아인산기, 포스포산기, 아포스포산기, 포스핀산기 및 아포스핀산기 ; 아직 슬픈화되지 않은 상기한 유기중합체 A-1, A-2, A-3, A-4, A-8, A-9, A-10 및 A-11 및 그 내부에 상기한 군(I)으로부터 선택된 적어도 하나의 극성기를 도입한 수용성 음이온, 양이온 및 양쪽성 유기중합체 ; 슬포기가 없는 상태에서 대응 A-4, A-5, A-6 및 A-7의 포르말린 축합물을 변성하여 제조한 생성물, 그들의 화합물을 다음과 같다.

A-4' : 폐놀, 폐놀카르복실산, 알킬폐놀 및 그이 유도체의 포르말린 축합물 : A-5' : 모노- 및 폴리하드록시나프탈렌 및 그의 유도체의 포르말린 축합물 ; A-6' : 폐닐폐놀의 포르말린 축합물 ; 및 A-7' : 디하드록시디페닐의 포르말린 축합물, 상기의 종합체 A-4' 내지 A-7' 중 임의의 것 및 군(I)으로부터 선택된 적어도 하나의 극성기를 도입한 수용성 음이온, 양이온 및 양쪽성 유기중합체 : B-2 폴리-p-비닐하드록시스테렌/무수말레산 공중합체 및 그들의 아민화 또는 인산화 생성물 : B-3) 폐닐포스포산(또는 그의 유도체) 및 폐놀(또는 그의 유도체) 또는 레조르시놀(또는 그의 유도체)의 슬픈화된 포르말린 축합물 및 그의 염, 폐닐포스포산 유도체로는 폐닐포스포산 모노옥틸, 디페닐포스포산, 폐닐티오프스포산 수소 0-메릴 및 디페닐포스포산등이 있다.

레조르시놀 유도체로는 2,6-디하드록시아세토페논, 2,4-디하드록시아세토페논, 레조르시놀 모노메틸에테르, 레조르시놀 모노하드록시에틸 에테로, 2-메틸 레조르시놀, 7-하드록시-4-메틸코우마린 및 2-에틸레조르시놀 등이 있다. 폐놀유도체의 실시예로는 상기 A-4)에서 기술한 폐놀류, 폐놀 카르복실산 및 알킬폐놀드의 전부이다.

B-4) 휴민산, 니트로휴민산, 그의 염 및 그의 아민화물, 상기 군 A 및 B의 화합물을 단독으로 또는 둘 또는 그이상의 혼합물 형태로 사용할 수 있다. 유기중합체의 염은 제한되지 않으며, 그들의 실예로는 Na 염, Ca염, 및 NH₄염등이 있다.

본 발명에서 사용가능한 수용성 유기 중합체의 중량평균 분자량은 본 발명의 효과에 영향을 미치므로 1,000 내지 1,000,000, 바람직하게는, 1,000 내지 500,000 및 가장 바람직하게는 2,000내지 100,000으로 제한된다. 특히, 분자량 1,000미만인 경우에는 중대한 도료밀착효과를 얻을 수 없으며, 1,000,000이상인 경우에는 도금욕의 유기중합체의 용해성이 악화되므로, 본 발명의 효과를 얻을 수 없으며 도금욕중의 그의 농도는 제한되어 문제점을 유발한다. 따라서, 도금욕중의 용해성 및 도료밀착성등의 기능발현의 용이성을 고려해 보면, 중량평균분자량이 2,000 내지 1,000,000의 범위에 있는 것이 가장 바람직하다.

슬포기 또는 인산기(수산기와 방향족환은 제외)등의 극성기는 도금욕의 유기중합체의 용해성, 결정입경의 미세화 및 표면의 거칠기에 특히 중요하다. 극성기 밀도의 범위는 분자량 5000단위당 슬포기가 평균 1 내지 40개, 슬포기 이외에 극성기가 1 내지 50개, 바람직하게는 10 내지 30개이다. 극성기 밀도가 1미만인 경우에는, 도금욕중의 용해성이 악화되므로 문제가 된다. 슬포기가 20개를 초과하거나 기타 극성기가 50개를 초과하는 경우에는, 이와같이 얻어진 전기도금 피막의 내식성이 저하되어 문제가 된다. 극성기를 가운데, 슬포기를 갖는 유기중합체가 가장 우수한 도포밀착성을 나타내기 때문에 슬포기가 가장 바람직하다. 수산기 및 방향족환은 도료밀착성의 향상 및 도료후 내식성의 향상의 견지에서 본 발명의 유기중합체의 필수성분이다. 분자내에 함유된 그들의 수는 중요한 인자이다.

분자량 5000단위당 수산기의 수가 많으면 많을수록 좋아진다(상한이 100개). 방향족환의 수는 적어도 20개가 바람직하다. 수산기는 방향족환에 직접 결합되는 효과를 나타내는 것이다. 방향족환을 함께 결합하는 주쇄는 c-o-c가 바람직하며 에테르 원자를 함유하지 않는 c-c 또는 c=c이 가장 바람직하다. 주쇄가 에스테르 결합(oco)가 또는 아미드결합(CONH₂)을 포함하는 경우에 2차(내수성) 도료밀착성이 개선되지 않기 때문에 본 발명에서는 바람직하지 않다.

주쇄가 그와같이 바람직하지 않은 것이면, 전기분해 및 도료의 숙성 또는 도막하의 층이 부식될 때 발생된 pH 상승(pH12이상)에 의한 가수분해 또는 번질 때문에 결합이 불안정하다고 생각된다. 수용성 유기중합체의 분자량, 구성단위, 극성기의 종류와 밀도, 주쇄의 종류등의 인자는 본질적으로 본 발명에 의한 전기 도금피막 및 그이 제조방법에 있어 매우 중요하다.

본 발명에서 사용가능한 기본 아연 전기도금욕은 (1)황산 아연을 함유하는 황산 아연을 함유하는 황산염욕, 연화아연을 함유하는 연화물욕, 부로플루오로화물욕 및 그의 혼합물욕등의 공지의 산성욕, (2)염화 아연을 암모니아로 중화하여 건육(乾浴)시킨 중성욕, (3)피로인산 아연을 함유하는 피로인산 아연욕 및 아연과 수산화 나트륨을 함유하는 아연산염욕 및 (4)시안화 아연도금욕등의 10 내지 600g/1의 아연 이온을 함유하는 것이 공지되어 있다. 그들 가운데, 욕(1)이 바람직하다. 더욱기, 본 발명에서 사용가능한 기본아연 전기도금욕으로는 간단한 물질의 형태의 철, 닉켈, 크롬, 코발트, 망간, 구리, 주석, 납, 마그네슘 및 이들 금속의 알루미늄등의 합금원소의 염화물, 황화물, 플루오르화물, 시안화물, 산화물, 유기산염 및 인산염으로 구성되는 군으로부터 선택된 1 내지 600g/1의 화합물(s)을 다시 함유하는 상기의 아연도금욕(1)내지(4)로 구성되는 공지 또는 신규의 아연 합금도금욕이 있다. 그들 가운데, 욕(1)으로부터 제조된 도금욕이 바람직하다. 도금욕에 첨가된 수용성 유기중합체의 양의 범위는 2 내지 200g/1, 바람직하게는 3 내지 100g/1 및 가장 바람직하게는 5 내지 50g/1이다. 그 이유는 도금결정입경을 감소할수 있고 전기도금피막표현을 어느정도 2g/1 미만의 중합체로 거칠게 할 수 있어도, 그와같은 경우에 피막표현의 1차 및 2차 도료밀착성(즉, 결합성)등의 화학적 특성을 충분히 개선할 수 없다. 반대로, 200g/1을 초과하는 경우에는 전기도금피막이 취화되

어 가공시의 문제를 발생한다.

도료의 1차 밀착성 및 2차(내수성)밀착성, 도료전후의 내식성, 가공성을 포함한 균형잡힌 기능을 제공하는데는 3내지 100g/1의 중합체 양이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 5내지 50g/1이다. 그와같은 중합체 양으로, 상기 균형잡힌 기능은 전기도금 조건하에서 광범위하게 제공된다.

본 발명에서 사용된 도금욕은 금속이온(s), pH완충제 및 pH조정제의 필요량을 함유하는 가장 간단한 것이다. 본 발명은 하나 또는 그이상의 상기한 수용성 유기중합체를 욕에 첨가하여 목적을 충분히 달성할 수 있는 것을 특징으로 하고 있다. 본질적으로 기타의 욕조제를 도금욕에 첨가하는 것은 불필요하다. 반대로, 본 발명의 도금피막의 본질적인 기능은 대부분의 유기화합물 및 방정제, 광택제, 피팅억제제, 미스트억제제 및 소포제등의 조제로서 사용된 유기중합체, 즉 a-나프탈렌솔폰산, 이소옥틸 폴리옥시에틸렌 에테르, 젤라틴, 코우마린 및 르로파르길 알코올에 의해 저하된다. 그러므로, 그들을 사용하려면 그의 양등을 주의할 필요가 있다.

유기중합체를 안정하게 용해한 본 발명의 도금욕은 그이 제조후 균일한 분산을 얻기 위한 교반을 필요로 하지않으며 스케일링 확대는 용이하다. 도금욕의 pH와 금속이온 농드는 사용된 수용성 유기 중합체의 용해성을 저하시키지 않기 위하여 조심스럽게 조절되어야 한다.

바람직한 도금조건은 1 내지 $400\text{A}/\text{dm}^2$ 인 전류밀도와 1 내지 80°C 의 옥온도로 되어 있다. 도금욕의 pH의 범위가 1 내지 12에 있어도, 산성 pH가 바람직하다. 전해전류가 직류전류인 것이 바람직하여도, 필스전류 또는 특수파형전류를 사용할수 있다. 고속도금을 행할 때 도금역을 교반하는 것이 중요하다. 강대(steel strip)의 고석연속도금의 경우, 상대 교반속도(판과 도금욕)는 약 90내지 $120\text{m}/\text{min}$ 가 바람직하다.

본 발명에 있어서, 아연 및 유기 중합체 복합체의 전기 도금피막의 제조방법은 수용성 중합체가 사용되기 때문에 복합도금중합체/금속 공석이 분자레벨상에서 형성되는 것을 특징으로 한다. 본 발명은 수불용성 임자가 거식적 분산 또는 복합체 형성에 의해 공석되는 종래의 분산도금 방법과 이점에서 매우 상이하다. 본 발명의 방법과 종래의 분산도금방법을 조합할 수 있다.

도금 피막중의 수용성 유기중합체양의 범위는 도금피막 전중량에 대하여 0.1 내지 30중량%, 바람직하게는 0.2 내지 15중량%이다. 공석된 유기중합체양이 불충분한 경우, 도금피막의 품질이 간단한 아연피막의 품질에 근접하므로, 도표밀찰 효과의 방정효과를 충분히 제공할 수 없다. 반대로, 그 양을 초과하는 경우, 도금피막은 취화되므로 가공성이 저하되어 문제가 발생한다. 도료밀착성, 내식성 및 가공성등의 기능의 균형의 견지에서 공석 유기 중합체양의 범위는 0.2 내지 15중량%가 바람직하며, 가장 바람직하게는 0.5 내지 5중량%이다.

공석된 수용성 유기중합체 양은 주로 중합체농도, 전류밀도, 교반 및 유기 중합체의 전하방법에 따라 변한다. 중합체 농도, 전류밀도 및 교반 강도를 증가시켜 그 양을 증가시킨다. 분자 골격이 실질적으로 동일한 경우, 공석량은 다음의 순서로 존재한다. 양이온 중합체 > 양쪽성중합체 > 음이온중합체. 따라서, 도금피막중에 공석된 유기중합체의 양은 상기의 인자를 적절히 선택하여 조절된다. 그 조절은 상당히 용이하다.

본 발명의 제2의 목적은 수용성 유기중합체의 작용에 의한 도금결정입경 및 형태를 조절하여 주로 도료밀착성 및 내식성을 향상시키는데 있다. 즉, 본 발명은 표면의 거칠기를 측진하여 앵거효과를 제공할 뿐아니라 결정입도의 미세화(평활화를 의미하지 않음)에 의해 접착 유효 표면적을 증가하는 데 있다. 본 목적을 달성하는 데에는 다음의 두방향이 있다. 그중 하나는 결정입경을 다시 미세화하여 접착 유효 표면적을 증가시키기 위해 3차원적인 구조를 갖는 도금피막하여 편상결정을 복잡하게 하는 도금피막을 형성하는 방향이 있다(제1도 참조). 마땅히 이들 두방향을 함께 조합할 수 있다. 결정이 조잡하고 표면형태가 복잡하게 되어 앵거효과를 제공하는 경우 전자의 1차 밀착성이 후자의 1차 밀착성 보다 우수하여도, 2차(내수성)밀착성 및 내식성은 결정 입경이 미세한 경세 비해 나빠진다. 이와같은 현상은 전기 도금피막의 밀도가 없기 때문인 것으로 생각된다.

본 발명의 전기도금 피막의 결정입도의 범위는 10μ 내지 50\AA 이 바람직하다. 여기서 “결정입도”라는 용어는 x, y 및 z축의 3길이 가운데 그중 길이 큰 2개의 값의 평균치를 가르친다. 결정입경과 도료밀착성과의 관계는 다음과 같다. 전기도금피막의 결정입경이 약 $10\text{ }\mu$ 이하인 경우, 도료밀착성의 효과는 표면이 3차원적 복잡한 것이 아니라도 나타난다. 결정입경이 $5,000\text{\AA}$ 이하인 경우에는 효과가 현저하며 그의 범위가 1,000 내지 50\AA 인 경우네는 가장 우수한 도료밀착성이 얻어진다. 이와같은 현상은 결정입경이 $5,000\text{\AA}$ 이하이고, 특히 $1,000\text{\AA}$ 이하인 경우 밀착 유효표면적을 증가시키는 효과가 현저하기 때문에 발생한다.

그런, 이들 효과가 1차도료밀착성에 매우 우수해도, 2차(내수성)도료 밀착성은 결정입경의 미세화 및 도금피막표면형태의 복잡화(앵거효과)에 의해 제공된 물리적 효과에 의해 브종되지 않는다. 이것은 습윤환경의 도막하에서 발생된 알칼리에 의해 도금피막은 용해되고 도막중의 화학 결합이 절단되거나 때문이다.

그러므로, 2차 밀착성과 내식성을 포함하는 기능을 보증하는 데는, 전기도금피막의 내알칼리성을 부여하거나 또는 피막의 특성을 개량하는 것이 필요하다.

따라서, 수용성 유기중합체를 도금 매트릭스중에 분자복합체를 형성하는 것이 이점에서 중요하다. 본 발명의 특정의 수용성 유기중합체의 복합 전기도금피막에 의해 알칼리 용해성이 낮은 전기도금피막 표면을 제공할 수 있다 결정입자경과 결정형상 및 수용성 유기 중합체의 복합 전기도금 피막형성을 조절하여 제공된 효과에 의해 형성된 복합전기도금 피막은 도료밀착성, 도료전후의 내부식성, 용접성 및 가공성이 우수하다. 특히 본 발명의 전기도금피막은 수용성 유기중합체의 복합형성에 의한 도료와의 친화성이 우수하다. 따라서, 인산염 또는 크롬산염로의 화학적 처리 또는 종래의 필수 공정인 블래스팅터리등의 기판의 선처리는 본 발명에서는 불필요하다. 이것은 본 발명의 전기도금 금속재의 커다란 특징이다. 어떠한 선처리도 하지 않고 본 발명에 의해 제공된 피막후의 도료밀착성

및 내부식성은 기판의 선처리를 필요로하는 종래의 방법에 의해 제공된 것보다 우수하다.

평가시험에 있어, 본 발명의 복합도금피막으로 전기도금한 강판은 어떠한 선처리를 하지 않고 직접 애폴 시수지의 양이온 전착도료로 도포하여 30μ 두께의 도막을 형성하거나 또는 숙성분말 폴리에스테르 도료로 도포하여 40μ 두께의 도막을 형성한 후 숙성시킨다. 원주상을 아랄다이트로 도막표면에 결합시킨다. 이와같이 제조된 금속재는 수직 인장시험((주)모또오 후지제 풀게이지 1000M)에서 적어도 100 내지 150kg/cm^2 의 도막 1차 밀착력을 나타낸다.

통상의 전기도금된 아연 또는 아연합금피막에 도료를 직접 도장하는 경우에는, 그의 도료밀착력은 약 20 내지 30kg/cm^2 이하이다. 크로스 커트 밀착시험, 에리크센 시료시험, 및 셀로판 테이프 박리시험에 있어서, 본 발명품은 만점(100/100)을 얻었으며 8mm압출가공에도 박리되지 않는다. 인산염 또는 크롬산염으로 화학처리를 도료하기전에 행하는 경우, 도료밀착력은 약 20 내지 30kg/cm^2 의 순이다. 2차(내수성)밀착성을 40 내지 60°C 에서 비저항이 적어도 $50\Omega/\text{cm}^2$ 인 이온교환수에 침지하여 평가한 후 크로스 커트 밀착시험 및 셀로판 테이프박리 시험을 하여 본 발명품은 100일간 침지후 용이하게 만점(100/100)을 얻는 한편 전기도금아연 피막을 직접 도료하여 제조한 통상의 제품은 10 내지 60일간 침지후 $50/1000\text{iH}$ 의 점수를 얻음을 나타내고 있다. 종전의 전기도금 금속재는 화학처리후에도 2차(내수성)밀착성이 우수함을 나타내고 있지 않는다.

본 발명에 따르면 도장한 후 도료밀착성 및 내식성과 같은 우수한 기능을 세라믹입자 또는 수불용성 중합체와 본 발명의 수용성 유기중합체를 조합함으로써 얻을 수 있다. 이 분산도금을 이용하여 형성된 종래의 전기도금된 피막이 개선된 내식성이 있다하더라도, 이 피막은 도장될 기체의 표준으로써의 용도로는 중대한 결점 즉 도장한 후의 불충분한 도료밀착성[특히 2차(내수성)밀착성] 및 내식성을 가지고 있다. 본 발명의 피막과 종래의 분산-도금피막이 조합은 작은 금속재료를 도금하기에 아주 적당하지만, 이것이 강스트립등을 연속 도금하는데 사용될 경우 약간의 문제점이 남아 있다.

본 발명에 사용할 수 있는 세라믹은 공지된 것 예컨대 아래에 기재된 것이다.

산화물 : Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , ThO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , 카오린, BeO , Eu_2O_3 , 및 BaCrO_4 ,

탄화물 : B_4C , Cr_3C_2 , SiC , WC , 다이아몬드(C), ZrC , TiC , 흑연 및 불화흑연

질화물 : BN , Si_3N_4 및 Tin

붕화물 : Cr_3B_2 및 ZrB_2

황화물 : MoS_2 , WS_2 및 CdS

규산염 : $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ 및 $\text{ZrO}_2\cdot\text{Si}_2$

본 발명에 사용할 수 있는 수용성 주압체는 공지된 것인데, 예컨대, 폴리염화비닐, 폴리에틸렌, 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌수지, 애폴시수지, 폴리에스테, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리부타디엔, 우레아/포름알데히드수지, 아프릴수지, 폴리스틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이소플렌, 폴리우레탄, 폴리카보네이트, 폴리우레아, 알키드수지, 멜라민수지, 폐놀수지 및 테트라플루로에틸렌 수지등이다.

이것들은 단독 또는 이들중 둘이상으로 된 혼합물의 형태로 사용될 수 있다. 도금에 함유될 이들 입자의 양은 도금용 1리터당 500g의 범위인 것이 바람직하다. 입자가 작을수록 분산안정성이 우수하다. 그러므로, 1μ 보다 작은 초미립자 바람직하게는 0.1μ 보다 작은 미립자가 바람직하다. 복합피막을 형성하기 위한 도금매트릭스에 함유될 세라믹 입자 또는 수불용성 유기중합체의 양은 전체 공석량을 기준하여 1 내지 30부피%를 초과할 때, 기판에 대한 밀착성이 감소되어 문제점이 생기거나 이 도금된 피막이 취약해진다. 가장 바람직한 양의 범위는 2 내지 15부피%이다. 공석된 수용성 유기중합체의 양은 전체 공석양을 기준하여 0.1 내지 30중량%, 바람직하게는 0.2 내지 15중량%이다. 수용성 유기중합체는 세라믹입자와 수불용성 유기중합체 입자용 분산제로서도 작용한다.

본 발명에서 전기도금될 금속재는 특별히 제한되지 않는다. 이것에는 예컨대, 강, 구리, 납, 활동 및 알루미늄이 포함된다.

본 발명에 따른 복합도금은 형성된 전기도금 피막은 더욱 직접 도장되어 내식성을 보다 향상시키고 금속재의 미려한외관을 제공한다는 전제하에 제조된다. 따라서, 도료밀착성을 유기중합체와 전기도금된 아연과의 복합피막에 대해 요구된 필수불가결한 기능이다.

다층, 전기도금된 피막을 형성하기 위하여 표면이 이미 전기도금 또는 용융도금된 금속재를 전기도금될 재료로서 사용하는 것이 역시 가능하다. 이 방법은 사실상 유기중합체를 함유하지 않은 전기도금된 또는 용융도금된 피막과의 하이브리제이션하는 종래법에 포함된다. 즉, 그위에 이러한 방법으로 형성된 다층도금피막을 갖고 있는 금속재가 형성되어 종래 전기 도금된 피막의 결점(즉 도료밀착성의 부족)은 종래 전기 도금된 또는 용융도금된 피막상에 본 발명의 아연과 유기중합체와의 복합피막을 형성시킴으로써 후자의 피막의 특징을 유지하면서 해소된다.

하층을 형성하는데에 사용될 금속재는 특별히 제한되지 않는다. 전기도금하는데 사용할 수 있는 금속재에는 아연, 아연합금, 주석, 닉켈, 크롬, 납, 납합금 및 무기입자 또는 수불용성 수지를 함유하는 복합금속이 있다. 용융하는데, 사용할 수 있는 재료에는 예컨대 아연, 아연합금 및 알루미늄이 있다. 상층이 되는 유기중합체의 복합도금피막의 특징은 이 피막의 두께가 약 0.1μ 이상일 때 충분하게 발휘할 수 있더라도, 이 두께의 상한은 규정되지 않는다.

그위에 형성된 다층 도금피막을 갖고있는 금속재는 도금공정의 최종셀을 유기중합체 복합도금셀로 대치함으로써 용이하게 생산될 수 있다. 후속의 인산염처리 또는 크로메이트처리와 같은 하도처리라

인이 불필요하다.

수용성 유기화합물은 전기도금할 때 과거부터 사용되어 왔다. 즉 비교적 낮은 분자량을 갖고 있는 계면활성제가 도금욕 조제(광택제)로서 극소량(0.0001 내지 0.05%)이 첨가되어 장식성의 효과가 향상된다. 수불용성 유기혼합물은 또한 미스트 방지제, 불순물제거제(착 형성제), 소포제, 불용성 혼탁제, 불순물의 응집 침전제 또는 분산도금법에서 공석입자의 분산제로서 사용된다. 그러므로, 종래법에서 조제로서 사용된 수용성 유기중합체는 도료밀착성 또는 내식성을 향상시키지 못하고 오히려 본 발명과는 다르게 이들 성질을 종종 악화시켰다. 이와같은 계면활성제의 양과 농도는 종래기술에서는 최소화되었는데, 이는 계면활성제가 도금피막의 물리적 성질(인성, 내식성 등)을 악화시키는 것으로 일반적으로 인식되었기 때문이다. 따라서 이전에 도금욕에 적극적으로 첨가됨으로써 전기도금피막에 배합된 젤라틴, 사카린 또는 당밀과 같은 유기 혼합물과 유기중합체는 그것의 화학적 구조 때문에 광택작용이외에는 현저한 매를 발현하지 못한다. 본 발명에서는 이것들이 종래법과는 전혀 다르게 주로 도료밀착성과 내식성을 향상시키도록 사용된다. 따라서, 이것들을 사용하는 목적이 종래법과는 전혀 다르다. 예컨대, 본 발명의 목적은 단지 1종의 수용성 중합체를 사용함으로서 충분히 얻어질 수 있지만, 종래기술에서는 3성분(제1 내지 제3광택제)이 광택작용을 발현시키기 위해 통상적으로 요구된다. 상기 언급된 기능은 본 발명에 따라 발현되는데, 여기에서 전기도금금속은 볼합피막을 형성하도록 신규한 특정화학 구조를 갖고 있는 수용성 유기중합체와 적극적으로 공석된다.

본 발명의 복합도금피막은 인산염처리, 크로메이트처리 또는 블라스팅 처리와 같은 통상적인 전처리를 요하지 않으면서 직접 도장될 수 있다. 그러므로, 본 발명은 환경오염과 전처리에서의 복잡한 공정관리등과 같은 여러 가지 문제점으로부터 해방되고 더욱이 인력과 에너지 절약될 수 있다.

도장방법은, 전착동장, 정전분무도장, 스프레이도장 및 로울코팅도장등 공지도장방법으로 시행될 수 있다. 여기에서 사용될 수 있는 도료는 열경화형도료, 상온건조 형도료, 자외선(U.V.)경화형도료 및 전자비임(E.B.)경화형 도료등이 있다.

본 발명의 복합전기도금 피막은 이하의 1) 내지 5)에 나타낸 특징적 작용이 있다.

- 1) 도료와의 친화성은 결합성(즉 수소결합 또는 퀄레이트 결합을 통해서)은 전기도금피막에 극히 미세하게 형성된 분자레벨의 복합피막에서의 수용성 유기중합체의 작용에 의해서 증가된다. 그결과로서 아주 양호한 도료밀착성과 2차(내수성)밀착성이 발현된다.
- 2) 내식성은 전기도금피막내 즉 피막내의 결정입자와 결정입계에 공석된 수용성 유기중합체의 절연효과 또는 방청효과에 의해서 증가된다.
- 3) 도료밀착성을 향상시키기 위하여 도금피막표면을 거칠게하고 결정크기를 미세화함으로써 유효 표면적은 증대되고 앵커효과가 제공된다. 그리고 치밀한 피막은 내식성을 향상시키기 위하여 결정크기를 미세화함으로써 제공된다.
- 4) 전기도금피막의 도료밀착성과 내식성은 상기한 1)과 2)의 상승효과에 의해서 더욱 향상된다.
- 5) 도장후의 내식성과 도료밀착성의 부족함과 같은 분산-도금피막의 결점을 세라믹입자 또는 수불용성 유기중합체로 구성되는 분산도금피막이 있는 복합피막으로써 해소될 수 있다.

복합 전기도금피막을 제조하는 본 발명법에서 도금 매트릭스에 공석된 수용성 유기중합체의 양은 도금욕에 배합된 수용성 유기고분자의 분자량과 기본골격, 극성기의 종류 및 밀도, 이 중합체의 농도 그리고 전해조건에 따라 변동된다. 결정입자의 직경과 향상은 제어될 수 있다. 특히 분자량 및 극성기의 종류 및 밀도는 결정입자의 직경과 향상에 큰 영향력을 미친다.

이하 실시예를 이용하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[실시예 1]

(1) 전기도금방법

전처리 : 냉연강판을 알킬리 전해탈지하고 수세한후, 다음 조건으로 전기도금하였다.

도금욕 : 사용된 기본 도금욕의 조성을 표 1에 표시하였다. 수용성 중합체의 종류를 표 2에 표시하였다. 세라믹입자와 수불용성 중합체의 종류는 표 3에 표시하였다. 이것들을 조합하여 이루어진 유기 중합체복합도금욕 및 분산도금욕의 조성들을 표 4,5 및 6에 표시하였다.

도금조건 : 4 내지 200A/dm²의 밀도를 갖는 직류와 30 내지 60°C의 범위의 옥온도로 이루어지는 조건하에서 도금을 시행했다. 모든 경우에 있어서 전기 도금된 피막의 두께는 3μ이었다. 이 두께는 과전류식 피막두께계(SL-2L-SM ; 산코 덴시 가부시끼가이샤의 제품)로 측정하였다. 다층도금금속재 제조의 다음 실시예에 있어서 Ni 또는 Cr으로 전기도금된 강판 및 용융도금강판은 시중에서 구할 수 있는 것이다.

(2) 도장방법

180°C에서 25분동안 숙성한 후의 도막두께가 30μ가 되도록 카치운형 애폴시계 전착도료(에렉온 9210 : 간사이 페인트 가부시끼가이샤의 제품)를 기체의 전기 도금된 표면상이 직접전착(전압 : 250V)하여 표 4와 표 5에 표시된 도막을 제조하였다. 중도 또는 하도도장을 형성시키지 않고 이 도막에 대해 직접 밀착성시험을 시행했다.

표 6에 표시한 도막은 숙성형 분체 폴리에스테르도료(NPC (300), 니쁜 페이트 가부시끼가이샤의 제품)를 사용해서 제조하였다. 이 도료를 정전분무도장방법으로 전기도금된 기체의 표면에 직접 도포한후에 230°C에서 5분간 숙성하여 두께가 40μ인 도막을 형성했다.

비교실시예에 있어서, 인산아연(본데라이트3004 : 니훈 파카라이징 가부시끼가이샤의 제품) 9인산염 처리) 또는 그라노 딘92 (니쁜 페인트 가부시끼가이샤의 제품) (크로메이트처리)으로써 화학적 처리

를 시행했다.

(3) 내식성 평가

5%의 NaCl용액을 시료상에 염수분무시험기 (이타 바시 리카 가부시끼가이샤의 제품)를 사용하여 JIS2371에 따라서 2주동안 연속적으로 분무하였다.

(4) 용접성

전기스폿용접기(마쓰시다 산교 기끼 가부시끼가이샤의 제품)를 사용했다. 전류밀도는 7,000 내지 12,000A이었다.

(5) 프레스 가공성

에리크션압출시험기, 사방변형시험기(마시코 세이사꾸쇼오의 제품) 및 벤딩시험기를 사용했다.

(6) 결과

제1a도와 제1b도는 본 발명에 의한 얻어진 수용성 유기중합체와 아연 또는 아연합금과의 복합도금피막(각각 표 4의 번호 13과 21)의 표면을 전자형 주사현미경(JSM 880 : JEOL (주)의 제품)에 의해 관찰한 전자현미경사진이다. 제1a도와 제1b도에 있어서 결정입자는 약 3.6μ 와 0.8μ 의 비교적 큰 직경을 갖고 있는 플레이크 모양이었다. 이를 결정입자는 3차원적으로 복잡하게 배향되어 있다. 이와 같은 표면조도(surface roughness)를 갖고 있는 전기도금된 피막이 도장될 때, 앵커효과(anchor effect)(화스닝효과)가 제공되어 적어도 도료의 1차 밀착성을 개선한다.

제2b도는 본 발명(표 4의 번호 6)의 수용성 유기중합체에 의한 복합도금피막의 표면을 전자형 주사현미경(s-800 : 히타지(주)의 제품)에 의해 관찰한 전자현미경사진이다. 제2a도는 비교품의 순아연도금피막의 표면(표 4의 비교품번호 62)에 관한 전자현미경사진이다. 제2b도의 보합도금피막에 있어서 결정입경은 300내지 600Å까지 현저하게 미세화되었으며 거의 구상인 결정은 전자회절법으로 확인된 것처럼 집합되어 있는 한편, 제2a도의 결정은 수마이크론 크기의 육각판상 결정이었다. 제2c도는 제2b도에 표시된 전기 도급된 피막의 단면사진이다. 이 시료는 두께가 약 300Å인 초박형 시험편으로 절단하여 준비되었다. 이 사진은 최신 분석형 투과전자 현미경(2000-FX ; JEOL (주)의 제품)으로 관찰한 것이다. 결정입경은 300 내지 600Å까지 미세화되었다는 사실은 이 단면사진으로부터 명백하다.

결정입경이 작을수록 1차 및 2차 도료밀착성을 강해진다. 특히, 1000Å보다 작은 결정입경이 바람직하다.

제3도는 단면형태 관찰장치가 부착된 SEM(에리오닉스 (주)의 제품 : ESA3000)에 의해 측정된 전기도금 피막의 표면거칠기에 관한 형상을 도시한다. 제3a도는 제2a도에 도시된 순아연도금피막의 표면에 관한 단면형상이고 제3b 및 3c도는 제2b도에 도시된 보강전기도금피막의 표면에 관한 단면형상이다. 복합수용성유기중합체(제2b도)에 의해 현저하게 결정 입자의 직경이 미세화된 전기도금된 피막은 순아연도금 피막의 표면의 큰 조도(파형)를 유지하고 또한 미세화될 결정입자의 크기로부터 기인하는 작은 조도(파형)를 유지한다. 제3c도는 3(b)도의 일부분을 확대하여 관찰한 것이다. 제3b도에 확인될 수 없었던 극히 미세한 조도가 명확하게 확인될 수 있다. 제3a도가 확대되더라도, 이와같은 극히 미세한 조도는 관찰될 수 없다. 수용성 유기중합체가 있는 복합피막을 형성시킴으로써, 표면형태의 조도는 증대된다는 사실은 명백하다. 즉 이 표면은 서로 중첩하는 큰 파형과 아주 작은 파형으로 구성되는 복잡한 다중파형을 갖게 되므로 접착유효표면적이 현저하게 증가된다. 따라서 앵커효과가 기대될 수 있다. 또한 전기도금된 합금피막에서도 결정입자의 크기가 미세한 것과 전기도금된 피막표면의 거칠음이 확인된다. 이 사실은 제4d에 나타나 있다. 제4a도는 전기도금된 순 Zn-Ni 합금피막(표 4의 번호 65)의 표면에 관한 전자현미경 사진이고, 제4b도는 복합피막(표 4의 번호 27)의 표면에 관한 현미경사진이다.

제5도는 투과형 전자현미경에 의한 위상차 콘트라스트법에 의해 관찰된 공석된 유기중합체의 공석상태를 나타낸다. 이 방법에 있어서, 유기중합체의 존재는 약한 오버-포커스가 포커싱 단계에서 제공될 때 특점으로 관찰된다. 왜냐하면 전기도금된 피막에서 금속의 전작투과 속도는 유기중합체의 것과는 다르기 때문이다. 제5도는 제2도에서 약 300Å의 절편으로 절단된 것과 같은 동일시료의 공석상태를 나타내는데, 이것은 위상차 콘트라스트법(+1800Å 오버-포커스)으로써 관찰되었다. 특점은 균일하게 분산되어 금속매트릭스에서의 유기중합체의 분자공성이 형성된 것을 나타낸다. 이와같은 특점은 제2a도에 표시된 전기도금된 순아연 피막에서는 관찰되지 않는다. 제5b도는 복합전기도금피막(표 4의 번호 12)의 위상차 콘트라스트상을 나타내는데, 여기에서 특점은 보다 선명하게 관찰된다.

제6도 및 7도는 제2c도에 도시된 개개의 입자종에 C에 존재여부를 해석하기 위한 에너지분산형 X-레이 스펙트럼법(EDX/UTW : 울트라씬 원도우 검출기) 및 전자순선슬스펙트럼법(EELS)의 결과를 표시한다. 제6도는 입자에 전자비임의 스폟(약 70Å)을 가하여 수행된 UTW와 EELS의 결과를 표시하고 제7도는 전자비임의 스폟을 입계에 가한 사실외에는 제6도와 동일하게 분석한 결과를 표시한다. 제6a도 및 7a도는 UTW의 결과를 표시하고 제6b도와 제7b도는 EELS의 결과를 표시한다. 제6도 및 7도는 C가 결정입자와 결정입계 모두에서 검출되었다는 사실을 시사한다. 이 사실로부터 공석된 유기중합체가 결정입자 및 결정입계 모두에 존재한다는 것은 명백하다. 그러나 C가 균일하지 않게 분포된 경우가 수용성 중합체의 종류에 따라 관찰되었다. 전기도금된 순아연피막 또는 순아연합금피막에서는 C가 UTW와 EELSN에 의해서 검출되지 않았다.

표 4는 수용성 유기중합체가 있는 복합도금피막을 제조하기 위한 본 발명에 의해 제조된 각 도금피막의 도막 1차 밀착성 및 내식성을 종래품의 것과 비교해서 표시한다.

도막밀착성을 평가하기 위하여 시행된 크로스-커트밀착 시험의 결과에서 본 발명품(번호 1 내지 6

0)과 비교품(번호 61 내지 90)간에 중대한 차이점은 확인되지 않았다.

그러나, 도막밀착성을 평가하기 위하여 과혹한 조건하에 시행된 에리크센압출시험의 결과에서는 이 양자간에 현저한 차이점이 있었다. 특히, 유기중합체와 아연과의 복합도금피막으로 이루어진 본 발명품(번호 1 내지 60)은 유기중합체가 없는 아연합금도금피막(번호 61 내지 70)보다 우수한 도막밀착성을 가지고 있었다. 본 발명의 조건을 충족하지 못한 수용성 유기중합체를 함유하는 도금욕으로부터 제조된 전기도금 피막은 비교품(번호 72 내지 86)으로서 표시되어 있다. 몇몇 경우에 있어서 이 도금욕으로부터 제조된 전기도금피막의 1차도료 밀착성이 유기중합체가 없는 전기도금된 순아연 또는 아연합금의 1차도료밀착성보다 높다할지라도 이것들의 이 기능은 본 발명품의 기능보다 "열등하다는 사실이 이해될 것이다. 또한 전기도금된 피막의 공석량이 불충분하므로, 본 발명의 조건을 만족시키는 수용성 유기중합체를 불충분하게 함유하는 도금욕으로부터 제조된 복합전기도금피막(번호 71)에서는 도로밀착성이 개선될 수 없다는 사실도 이해될 것이다. 본 발명의 조건을 충족시키는 수용성 유기중합체에 부가하여 본 발명의 조건을 만족시키지 않는 첨가제를 함유한 도금욕(번호 78, 84 또는 86)이 사용되었을 경우 본 발명의 효과는 충분하게 발현되지 않았다. 본 발명품을 화학적 처리를 받은 전기도금된 강시이트(번호 87 내지 90)와 비교한 결과, 전자는 본 발명품과 동일한 도막 1차밀착성을 갖고 있는 비교품(번호 88)을 제외하면 보다 우수한 도막 제1차밀착성을 갖고 있었다.

본 발명품(번호 1 내지 60)을 유기중합체가 없는 비교품(번호 61 내지 70), 비교품(71 내지 86) 그리고 화학적으로 처리된 강시이트로 각각 구성되는 비교품(번호 87내지 88)의 기능과 동등하다는 사실을 제외하고는 본 발명품의 기능은 사익 모든 비교품의 기능보다 우수하였다.

상술한 결과처럼, 전기도금된 아연 또는 아연합금 피막표면의 1차 및 2차도료밀착성은 소량의 수용성 유기중합체를 아연금속과 공석시킴으로써 현저하게 개선된다.

내식성에 대해서는 본 발명품(번호 2 내지 60)은 번호 1인 본 발명품의 기능이 비교품(번호 89와 90)의 기능과 동등하다는 사실을 제외하면 모든 비교품(번호 61 내지 90)보다 아주 우수하다. 그러므로, 본 발명의 복합 전기도금 피막은 내식성을 현저하게 개선하는 효과가 있다.

본 발명품의 스포트용 접착시험에 있어서, 연속스포트용접법에 의한 본 발명의 스포트용접타점수는 전기도금된 수아연 또는 순아연합금피막의 스포트용접타점수보다 많다는 사실이 발견되었다. 이 사실은 전극봉과 전기도금피막의 표면가의 점착(피클링 현상)이 억제되기 때문이다.

프레스 가공성에 대해서 본 발명품은 에리크센가공, 사방변형가공 및 1mm-직경 벤딩가공 모두에서 양호한 가공성을 나타내었다.

상술한 것처럼, 종래 전기도금된 아연피막의 결점은 복합피막을 형성하는 특정화학적 구조를 갖고 있는 수용성 유기중합체를 사용함으로써 극복될 수 있고 양호한 도료밀착성, 내식성, 용접성 및 프레스 가공성을 갖고 있는 전기도금된 피막은 화학적 처리를 요하지 않으면서 본 발명의 도금욕으로부터 얻을 수 있다는 사실이 발견되었다.

표 5에 본 발명의 복합다층금속피막의 조성과 그것들의 도료밀착성과 내식성을 비교품의 것과 비교해서 표시하였다. 도료밀착성과 내식성은 전기도금된 순아연 단층피막상에 유기중합체의 복합도금피막을 형성시킴으로써 화학적으로 처리된 것을 제외하고는 동일한 피막에 비해서 현저하게 개선된다는 사실이 이해될 것이다. 도료밀착성과 내식성과 같은 본 발명의 특성적인 기능은 전기도금된 하층피막의 물리적 성질을 유지하면서 표면층에 부여될 수 있다는 사실을 이들 결과는 시사한다.

표6에 복합분산-전기도금된 금속재의 조성과 그것의 도료밀착성 및 내식성을 비교품의 것과 비교해서 표시하였다. 본 발명(번호 104내지 115)에 따라 특정화학적 구조를 갖고 있는 수용성 유기중합체의 복합피막을 형성시킴으로써 종래 분산-전기도금된 피막(비교품번호 116 내지 118)은 도장한 후의 1차 및 2차 도료밀착성 및 내식성이 현저하게 개선된다. 따라서 분산-전기도금된 피막의 결점(도장후에 도료 밀착성과 내식성의 부족)은 본 발명에 따라 해소될 수 있다.

[표 1]

도금 용	기호	도금 용의 조성	
	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	240g/l	
	NH ₄ Cl	15g/l	
A	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O	30g/l	
	CH ₃ COONa	15g/l	
	pH 3~5		
Zn	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	200g/l	
B	Na ₂ SO ₄	70g/l	
	pH 2~5		
	ZnCl ₂	135g/l	
C	NH ₄ Cl	150g/l	
	pH 3.5~4.5		
	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	140g/l	
Zn-Fe	D	FeSO ₄ · 7H ₂ O	30g/l pH3
		CH ₃ COONa	15g/l
		ZnSO ₄ · 7H ₂ O	100g/l
Zn-Ni	E	NiSO ₄ · 7H ₂ O	220g/l pH2
		Na ₂ SO ₄	70g/l
		ZnSO ₄ · 7H ₂ O	150g/l
Zn-Cr	F	Cr ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O	20g/l pH3
		NH ₄ Cl	200g/l
		ZnSO ₄ · 7H ₂ O	50g/l
Zn-Sn	G	SnSO ₄	20g/l pH4
		페놀슬론산	30g/l
		ZnCl ₂	100g/l
Zn-Mn	H	MnCl ₂ · 4H ₂ O	50g/l pH3
		NH ₄ Cl	30g/l
		ZnSO ₄ · 7H ₂ O	70g/l
Zn-Co	I	CoSO ₄ · 7H ₂ O	10g/l pH4
		H ₃ BO ₃	20g/l
		ZnSO ₄ · 7H ₂ O	100g/l
Zn-Mo	J	MoSO ₄ · 7H ₂ O	20g/l pH3
		Na ₂ SO ₄	30g/l
		ZnSO ₄ · 7H ₂ O	80g/l
Zn-Mg	K	MgSO ₄ · 5H ₂ O	30g/l pH3
		Na ₂ SO ₄	30g/l

[표 2]

기호	화 합 물	분자량	극성기의 일도 (분자량 5000단위)
a	노보락수지 슬픈화물의 Na염	약 1,200	슬포기 38
b	m-크레줄 메틸렌슬픈산/포르말린축합물의 Na염	약 1,500	슬포기 30
c	m-크레줄 베이클라이트 메틸렌슬픈산나트륨과 세파산의 포르말린 축 합물	약 3,000	슬포기 20
d	디하드록시니프탈렌-슬픈산나트륨의 포르말린축합물	3,000	슬포기 18
e	폴리타닌산 슬픈화물의 Na염	약 20,000	슬포기 20
f	페닐페놀디슬픈산나트륨의 포르말린 축합물	6,000	슬포기 34
g	리그닌슬픈산나트륨(1)	약 10,000	슬포기 11
h	리그닌슬픈산나트륨(2)	약 3,600	슬포기 13
i	리그닌슬픈산나트륨의 Cr. 질레이트물	약 5,000	슬포기 13
j	리그닌슬픈산 암모늄	약 2,000	슬포기 14
k	폴리-p-히드록시스터렌슬픈화물의 Na염	약 20,000	슬포기 30
l	폴리-p-히드록시스터렌 슬픈화물의 Na염	약 10,000	슬포기 22
m	폴리-p-히드록시스터렌 슬픈화물의 Na염	약 6,500	슬포기 13
n	브롬화물리-p-히드록시스터렌 슬픈화물의 Na염	약 12,000	슬포기 16
o	폴리-p-히드록시비닐피리딘 슬픈화물의 Na염	약 20,000	슬포기 20
p	비스페놀 A와 에피클로로히드린반응물의 슬픈화물의 Na염	약 1,500	슬포기 20
q	화합물 g를 아미노화[-CH ₂ N(CH ₃) ₂]한 생성물	약 11,000	슬포기 11 아미노기 12
r	화합물 1을 아미노화[-CH ₂ N(CH ₃) ₂]한후 아세트산으로 중화한 생성물	약 16,000	슬포기 21 아미노기 21
s	나트로흡산의 슬픈산염 암모늄	약 10,000	슬포기 12 카트복실기 10
t	폴리-p-히드록시스터렌/알레산공중합물의 Na염	약 4,000	카트복실기 42
u	디에틸-(p-스티렌)티오포스페이트의 슬픈산나트륨	약 20,000	슬포기 8 인산기 15
v	에닐포스포산과 페놀의 포르말린축합물의 슬픈화물의 Na염	약 3,000	슬포기 30 인산기 10
Ra	셀라린	약 60,000	-
Rb	에틸렌 옥사이드 메톡실레이트화 나프톨의 슬픈산나트륨	약 2,000	-
Rc	폴리아크릴산 나트륨	약 30,000	-
Rd	폴리에틸렌이민	약 3,000	-
Re	폴리에틸렌 글리콜 노닐리닐 에테로	약 5,000	-
Rf	리그닌슬픈산나트륨	약 700	슬포기 2
Rg	페당인	-	-
Rh	나트랄렌디슬픈산나트륨	342	-
Ri	엔조위는	108	-
Rj	올레산	282	-

[표 3]

기호	분산 일자 경	일자 냉
a'	Al ₂ O ₃	약 0.1μ
b'	SiO ₂	약 0.02μ
c'	SiC	약 0.7μ
d'	WC	약 1μ
e'	BN	약 1μ
f'	MoS ₂	약 0.1μ
g'	BaCrO ₄	약 1μ
h'	Cr ₃ C ₂	약 0.5μ
i'	에폭시수지	약 0.1μ
j'	폴리에스터로수지	약 0.5μ
k'	페놀수지	약 0.2μ
l'	폴리-p-비닐체놀	약 0.5μ

[표 4]

도금층 도금층 종류	도금조건		증기전 증기량(g/l)	증기 층위 ¹⁾ 증기량(wt%)	도료밀착성				평균결정 입자경(μ)
	첨가제 종류	첨가량(g/l)			크로스가드 ²⁾ 밀착시험	에리코센 ³⁾ 임출시험	액수밀착성 ⁴⁾	내식성 ⁵⁾	
1 A g 2 0.1 100/100 ○ ○ Δ 0.8									
2 " g 3 0.2 100/100 ○ ○ ○ 0.4									
3 B a 10 0.8 100/100 ○ ○ ○ ○ 1.5									
4 " d 30 1.8 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.8									
5 " e 10 1.1 100/100 ○ ○ ○ ○ 1.5									
총 6 " g 10 0.9 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.05									
발 7 " h 50 1.8 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.04									
령 8 " i 10 0.7 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.04									
풀 9 " i 20 1.2 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.5									
10 " m 20 0.9 100/100 ○ ○ ○ ○ 1.0									
11 " q 10 1.3 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.04									
12 " r 15 1.5 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.04									

13 " s 20 1.1 100/100 ○ ○ ○ 3.6
14 " t+c 10+10 2.4 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.05
15 C b 30 1.6 100/100 ○ ○ ○ ○ 1.5
16 " i 10 0.8 100/100 ○ ○ ○ ○ 1.0
17 " j 200 9.0 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.6
18 " g+n 10+5 1.0 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.5
19 D c 5 0.5 100/100 ○ ○ ○ ○ 1.0
20 " g 20 1.5 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.04
21 " p 10 1.1 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.8
22 " u 5 0.6 100/100 ○ ○ ○ ○ 1.2
23 E a 5 0.4 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.3
본 24 " d 10 0.9 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.1
발 25 " e 10 0.8 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.1
령 26 " g 20 1.6 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.03
풀 27 " i 10 0.9 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.04
28 " k 30 2.2 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.1
29 " l+g 10+10 1.8 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.06
30 " m 10 0.8 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.2
31 " n 10 0.7 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.08
32 " r 5 0.7 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.04
33 " s 20 1.7 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.5
34 " v 10 1.0 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.08
35 F c 5 0.4 100/100 ○ ○ ○ ○ 1.0
36 " h 10 0.9 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.1
37 F r 10 1.2 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.05
38 " t 5 0.5 100/100 ○ ○ ○ ○ 1.5
39 G d+h 10+10 1.2 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.2
40 " i 10 0.8 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.1
41 " p 10 0.9 100/100 ○ ○ ○ ○ 1.0
42 " s 30 2.5 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.4
43 H d 5 0.7 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.3
44 " f 10 0.9 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.07
45 " j 20 1.4 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.05
46 " k 10 0.7 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.2
47 I c 5 0.5 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.7
48 " g 30 2.1 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.06
49 " n 5 0.5 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.5
50 " q+r 10+5 1.1 100/100 ○ ○ ○ ○ 0.04

51	J	f	z	0.3	100/100	◎	◎	◎	0.1
52	"	h	10	0.7	100/100	◎	◎	◎	0.06
53	"	m	20	1.3	100/100	◎	◎	◎	0.5
54	"	t	10	1.0	100/100	◎	◎	◎	1.0
본 55	J	s	10	0.9	100/100	◎	◎	◎	0.5
반 56	"	c	10	0.8	100/100	◎	◎	◎	0.6
명 57	"	h	15	0.6	100/100	◎	◎	◎	0.06
품 58	"	k	20	1.7	100/100	◎	◎	◎	0.2
59	"	u	10	1.1	100/100	◎	◎	◎	0.8
60	"	v	10	1.0	100/100	◎	◎	◎	0.1
61	A	-	-	-	100/100	x	xx	xx	5
비 62	B	-	-	-	100/100	x	xx	xx	2
교 63	C	-	-	-	100/100	x	xx	xx	-
풀 64	D	-	-	-	100/100	x	xx	xx	-
65	E	-	-	-	100/100	△	xx	x	-
66	F	-	-	-	100/100	x	xx	xx	-
67	G	-	-	-	100/100	x	xx	xx	2
68	H	-	-	-	100/100	x	xx	xx	3
69	I	-	-	-	100/100	x	xx	xx	-
70	J	-	-	-	100/100	x	xx	xx	-
71	B	j	0.5	0.04	100/100	△	x	xx	-
72	"	Ra	5	0.4	100/100	x	xx	xx	5
73	B	Rb	20	1.3	100/100	x	x	xx	2
74	"	Rc	15	0.7	100/100	△	xx	xx	-
75	"	Rd	10	0.6	100/100	△	x	xx	-
76	"	Re	20	1.3	100/100	x	xx	x	-
77	"	Rf	15	1.0	100/100	△	x	xx	-
비 78	"	j+Rg	10+5	0.9	100/100	x	x	xx	1.1
79	D	Rb	20	1.4	100/100	x	x	xx	-
교 80	"	Rc	5	0.4	100/100	△	x	xx	-
81	"	Rd	5	0.4	100/100	△	xx	xx	-
풀 82	"	g	400	31	100/100	△	x	xx	-
83	E	Rb	10	0.7	100/100	x	x	xx	1
84	"	j+Ro	15+1	1.3	100/100	△	xx	x	0.7
85	"	Rd	5	0.4	100/100	△	x	x	-
86	"	J+Ri+δ	2+1.5+0.5	0.2	100/100	△	xx	x	1.2
87	B	인산염처리	-	-	100/100	○	○	xx	5
88	E	"	-	-	100/100	◎	○	x	1
89	B	크로마이드처리	-	-	100/100	△	△	△	2
90	E	"	-	-	100/100	△	△	△	1

[표 5]

번호	기판		복합도금			첨가된 중합체	도료밀착성			내식성**
	종류	유도금	도금	유도금	종류		복합도금의	크로스커트	에코리크센*	
						(g/l)	피막두께(μ)	밀착시험 ^{*2}	밀착시험 ^{*3}	밀착성
91	Zn	B	B	g	10	0.1	100/100	◎	◎	◎
92	Zn-Fe	D	e	i	10	0.1	100/100	◎	◎	◎
본 93	전기도금	Zn-Ni	E	E	l	10	0.1	100/100	◎	◎
반 94	강판	Zn-Co	I	e	r	10	0.5	100/100	◎	◎
명 95		Cr	-	E	h	10	0.5	100/100	◎	◎
풀 96		Ni	-	E	i	10	0.5	100/100	◎	◎
97	Zn	-	E	l	10	1.0	100/100	◎	◎	◎
98	용융도금	Zn-Fe	-	E	r	10	1.0	100/100	◎	◎
99	강판	Zn-Al	-	E	j	10	1.0	100/100	◎	◎
100	전기도금	Zn	B	-	인산염처리	-	100/100	△	xx	xx
비 101	강판	Zn-Ni	E	-	"	-	100/100	○	x	x
교 102	용융도금	Zn	-	-	"	-	100/100	△	xx	xx
풀 103	강판	Zn-Fe	-	-	"	-	100/100	○	x	xx

[표 6]

번호	도금 조건					증합체의 공석량(wt%)	입자공 석량(vol%)	도료밀착성			** 내식성	
	도금육 종류	첨가된 첨가량 (g/l)		첨가임자 첨가량 (g/l)				도료밀착성				
		첨가된 첨가량 (g/l)	첨가임자 첨가량 (g/l)	도료밀착성	밀착시험** 밀착성	에리크센** 압출시험	내수** 밀착성	** 내식성	** 내식성	** 내식성		
본	104	B	d	10	a'	50	0.7	10	100/100	◎	◎	◎
	105	B	g	20	b'	100	0.9	14	100/100	◎	◎	◎
	106	B	i	10	c'	50	0.6	8	100/100	◎	◎	◎
	107	B	t	5	f'	50	0.5	5	100/100	◎	◎	◎
발	108	B	a	10	h'	50	0.8	6	100/100	◎	◎	◎
	109	E	h	10	a'+j'	50+30	0.7	25	100/100	◎	◎	◎
	110	E	k	20	k'	50	1.1	15	100/100	◎	◎	◎
	111	E	r	10	a'+g'	50+50	1.3	28	100/100	◎	◎	◎
풍	112	E	f	10	d'	50	0.9	4	100/100	◎	◎	◎
	113	E	j	10	o'	50	1.0	15	100/100	◎	◎	◎
	114	I	c	10	j'	100	1.2	25	100/100	◎	◎	◎
	115	J	s	20	i'	50	2.0	18	100/100	◎	◎	◎
비	116	B	-	-	a'	50	-	-	100/100	×	×	×
교	117	E	-	-	b'	50	-	-	100/100	×	×	△
풍	118	I	-	-	i'	50	-	-	100/100	○	×	×

(주)

*1 : 시료를 1350°C까지 가열하고 발생하는 CO₂, CO량을 금속내의 탄소를 분석하는 장치(EMIA-110 : 호리바 세이사꾸 쇼오의 제품)로 검출하여 전기도금된 피막중의 전탄소량을 정량하였다. 유기고분자의 공석량을 이 값(탄소함량)으로서 표시된다. 수용성과 수불용성의 유기중합체 모두가 공석된 전기도금된 피막의 경우에는, 이 피막을 황산 수용액으로 용해하고, 이용액을 멤브란 필터를 통해서 여고하여 수불용성 중합체를 분리제거한 후 상기한 측정을 시행했다.

*2 : 시료를 1mm간격으로 크로스-커트하여 100스퀘어를 만들었다. 커팅깊이는 그것이 전기도금된 하도에 도달되도록 하였다. 이 시료에 대해 셀로판 테이프로 박리시험을 하였다. 도료밀착성은 도막잔존수로 표시하였다.

*3 : 시료를 1mm간격으로 크로스-커트하여 100수퀘어를 만들었다. 커팅깊이는 그것이 전기도금된 하도에 도달되도록 하였다. 시료에 대해 에리크센 압출시험(8mm)을 하고 세로판테이프로 박리시험을 하였다. 그결과는 도막잔존율로 표시하였다.

평가기준 :

◎ : 테이프 박리에 의해 박리는 전혀 발생하지 않았다.

○ : 테이프 박리에 의해 박리는 약간(1 내지 5%) 발생했다.

△ : 테이프 박리에 의해 박리는 소량(5 내지 15%) 발생했다.

X : 테이프 박리에 의해 박리는 상당히(15내지 35%)발생했다.

XX : 테이프 박리에 의해 박리는 대부분에서 (65%이상) 발생했다.

*4 : 시료(크로스-커트되지 않음)를 60°C의 이온교환수에 150일동안 침적한후 크로스-커트시험을 하였다.

*5 : 5%의 염화나트륨 수용액을 피복된후 크로스-커트된 시험편상에 JIS2371에 따라 2주동안 연속적으로 분무하였다. 그다음 크로스-커트부를 테이프로 박리시험을 하였다.

평가기준 :

◎ : 블리스터는 0 내지 1mm(커트라인으로부터의 편폭) 부근에서 관찰되지 않음

○ : 블리스터는 1 내지 2mm(커트라인으로부터의 편폭) 부근에서 관찰되지 않음

△ : 블리스터는 2 내지 4mm(커트라인으로부터의 편폭) 부근에서 관찰됨

X : 상당한 블리스터가 4 내지 10mm(커트라인으로부터 편폭) 부근에서 관찰됨.

XX : 전면이 블리스터(커트라인으로부터의 편폭).

본 발명의 큰 특징은 상술한 것처럼 특정한 화학구조를 갖고 있는 수용성 유기중합체의 용도에 있다. 전기도금된 금속과 유기중합체와의 분자복합피막이 본 발명의 도금육으로부터 형성되기 때문에, 비교적 소량의 유기 중합체를 공석시켜도 우수한 도료밀착성, 내식성을 부여하는 것이 가능하

다. 그러므로, 종래기술에서 통상적으로 행한 인산염처리 또는 크로메이트 처리에 의한 하도의 어떠한 화학적 전처리를 요하기 않으면서 전기도금된 피막은 직접 도장될 수 있다. 따라서 본 발명의 도금을 사용함으로써, 환경오염에 대한 대책을 요하는 번잡한 화학적 처리를 생략할 수 있다. 이것에 대한 공업적 메리트는 다대하다.

더욱이 화학적으로 처리된 취약한 층이 없는 도장된 전기도금 금속재의 제조가 실현되었으므로, 도장후에 우수한 프레스가 공성을 발휘하는 가전기기 또는 건설재의 생산에 재료로서 사용될 수 있는 이상적인 프리코팅 강판의 제조가 가능하다.

본 발명의 피막은 도장밀착성, 도장후의 내식성이 특히 우수할 뿐만 아니라 프레스가공성, 용접성도 탁월하기 때문에, 자동차용 방청강판을 생산하는데 피복기술로서 사용되어 극히 우수한 내식성이 있는 방청강판을 생산하는 것이 가능하게 한다.

본 발명의 피막을 도장용 하도로서 뿐만 아니라, 고무, 유기필름, 세라믹등과 라미네이트될 하도로서 사용될 수 있다.

수용성 유기중합체와 아연 도는 아연합금의 복합피막은 고가 장치 도는 많은 수고를 요하지 않으면서 일반 전기도금장치에서 용이하게 생산될 수 있다. 따라서 본 발명은 공업상 이용가치가 높다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

아연 또는 아연합금 70 내지 99.9중량% 및 수용성이며, 아연이나 아연합금 또는 그들 둘의 전기도금 결정입자 또는 입자경계에 분산되어 있고 중량평균 분자량 1,000 내지 1,000,000을 가진 음이온, 양이온, 또는 양쪽성이온 유기중합체 30 내지 0.1중량%로 구성되어 있으며, 상기 중합체는 분자량단위 5000당 적어도 10개의 방향족환 및 평균 10 내지 100개의 수산기를 갖고, 또한 술포기 $-SO_3$, 인산시 $-O-PO(OR_2)$, 아인산기 $-O-P(OR_2)$, 포스폰산기 $-PO(OR_2)$, 아포스폰산기 $-P(OR_2)$, 포스핀산기 $-RPO(OR)$, 아포스핀산기 $-PR(OR)$, 3차아미노기 $-NR_1R_2$, 4차암모늄기 $-NR_1R_2R_3X$ 및 카르복실기 $-COOH$ (식중 R은 수소 또는 탄화수소기 R_1 , R_2 및 R_3 각각은 직쇄 또는 분기쇄 알칼기, 직쇄 또는 분기쇄 히드록시알킬기 또는 방향족 환이며 X는 반대이온임)로 구성된 군으로부터 선택된 극성기 1 내지 50개를 함유하며, 술포기는 분자량 단위 5000당 평균 1 내지 40기의 양으로 함유되며, 다른 극성기는 각각 분자량 단위 5000당 평균적으로 총 1 내지 30기의 양으로 함유되며, 두 방향족환 사이에 가교되어 있는 주쇄는 적어도 c-c결합, c=c결합 및 에테르결합(c-o-c)중의 하나인 것을 특징으로 하는 전기도금 복합피막.

청구항 2

제1항에 있어서, 수용성 유기중합체중의 방향족환이 치환기로서 적어도 하나의 수산기를 갖는 것을 특징으로 하는 전기도금 복합피막.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 수용성 유기중합체는 중량평균 분자량이 1,000 내지 1,000,000이며 분자량 5000단위당 적어도 10의 방향족환, 평균 10 내지 100개의 수산기(-OH) 및 평균 1 내지 40개의 술포기($-SO_3$)를 필수성분으로서 갖는 적어도 하나의 수용성 음이온 유기중합체를 포함하며, 방향족환들을 함께 결합시키는 주쇄가 적어도 c-c결합, c=c결합 및 에테르결합(c-o-c)중 하나인 것을 특징으로 하는 전기도금 복합피막.

청구항 4

제3항에 있어서, 수용성 유기중합체는 중량평균 분자량 1,000 내지 1,000,000이며 분자량 5000단위당 적어도 하나의 수산기를 치환기로서 갖는 적어도 10의 방향족환과 평균 1 내지 40개의 술포기를 갖는 적어도 하나의 수용성 음이온 유기중합체이며, 방향족환들을 함께 결합시키는 주쇄가 적어도 c-c결합, c=c결합 및 에테르결합(c-o-c)중 하나인 것을 특징으로 하는 전기도금 복합피막.

청구항 5

제4항에 있어서, 전기도금피막에 있는 결정입자의 평균 입경이 10,000 내지 5nm(10μ 내지 50\AA)인 것을 특징으로 하는 전기도금 복합피막.

청구항 6

제5항에 있어서, 전기도금피막에 있는 결정입자의 평균 입경이 5,00 내지 5nm(5000μ 내지 50\AA)인 것을 특징으로 하는 전기도금 복합피막.

청구항 7

제6항에 있어서, 전기도금피막에 있는 결정입자의 평균 입경이 100 내지 5nm(1000μ 내지 50\AA)인 것을 특징으로 하는 전기도금 복합피막.

청구항 8

제7항에 있어서, 전기도금피막에 있는 결정입자의 평균 입경이 100 내지 5nm(1000μ 내지 50\AA)이며 결정이 거의 구형 또는 타원체 형상인 것을 특징으로 하는 전기도금 복합피막.

청구항 9

제8항에 있어서, 총도금피막에 기준하여 1 내지 30부피%의 세라믹입자 또는 적어도 일종의 수불용성 유기중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는 전기도금 복합피막.

청구항 10

아연이온 10 내지 600g/l을 함유하고 제1항 내지 9항중의 어느 한항에 기재된 적어도 일종의 유기 중합체 총 2 내지 200g/l을 더 함유하는 아연도금옥, 또는 상기 아연도금옥에 아연이외의 일종 또는 이종이상의 금속을 각각 1 내지 600g/l의 양으로 더 함유시킨 아연합금 도금옥중에서, 음극으로서의 전도성 기판을 전기도금하여, 금속 및 총공석량을 기준하여 0.1 내지 30중량%로 조정된 수용성 유기중합체를 기판의 표면상에 공석시키는 것을 특징으로 하는 제1항 내지 9항중의 어느 한항에 기재된 전기도금 복합피막의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 수불용성 세라믹입자 또는 적어도 일종의 수불용성 유기중합를 추가로 함유하는 분산도금옥으로 음극으로서의 전도성기판을 전기도금하여 금속, 수용성 유기중합체 및 세라믹입자 또는 수불용성 수지를 기판의 표면상에 공석하고, 수용성 유기중합체의 양은 총 공석량을 기준하여 0.1 내지 30중량%로 조정하고 세라믹 또는 수불용성 유기중합체의 양은 총 공석량을 기준하여 1 내지 30부피%로 조정하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 수용성 유지중합체 중의 방향족환이 적어도 하나의 수산기를 치환기로 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 첨가될 수용성 유기중합체는 중량 평균 분자량이 1,000 내지 1,000,000이며 분자량 5000단위당 적어도 10의 방향족화, 평균 10 내지 100개의 수산기(-OH) 및 평균 1 내지 40개의 솔포기(-SO₃)를 필수성분으로 갖는 적어도 일종의 수용성 음이온 유기중합체이며, 방향족환들을 함께 결합시키는 주쇄가 적어도 c-c결합, c=c결합 및 에테르결합(c-o-c)중 하나인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 첨가될 수용성 유기중합체는 중량평균분자량이 1,000 내지 1,000,000이며 분자량 5000단위당 적어도 하나의 수산기를 치환기로서 갖는 적어도 10개의 방향족화 및 평균 1 내지 40개의 솔포기를 갖는 적어도 일종의 수용성 음이온 유기중합체이며, 방향족환들을 함께 결합시키는 주쇄가 적어도 c-c결합, c=c결합 및 에테르결합(c-o-c)중 하나인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 음극으로 사용된 전도성 물질이 강판, 구리판 또는 연판등의 금속제인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

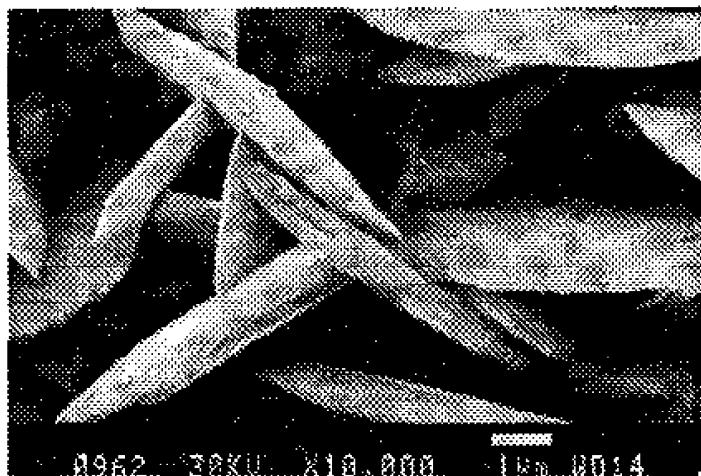
제15항에 있어서, 음극으로 사용된 전도성 물질이 그 표면이 이미 전기도금되고 용융도금된 강판인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

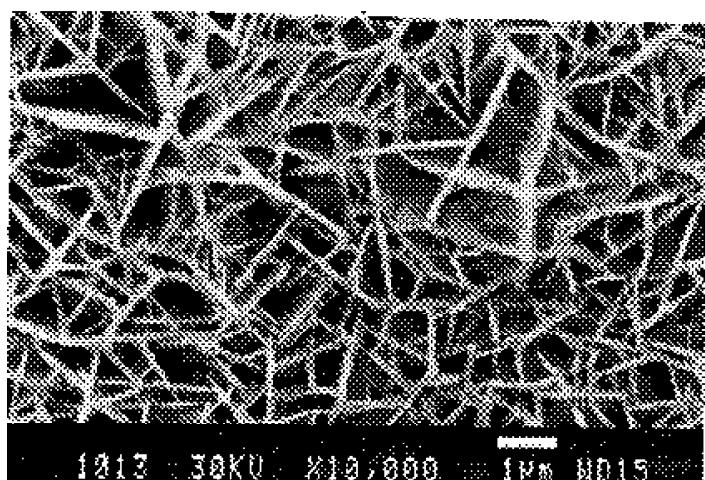
제10항에 기재된 방법으로 얻어지는 특징으로 하는 전기도금품.

도면

도면 1a



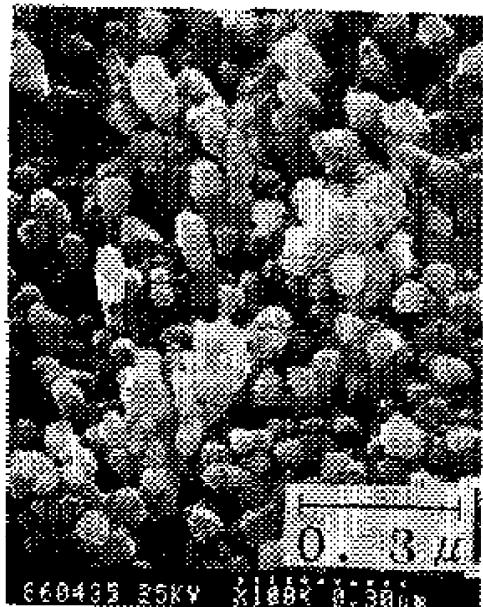
도면 1b



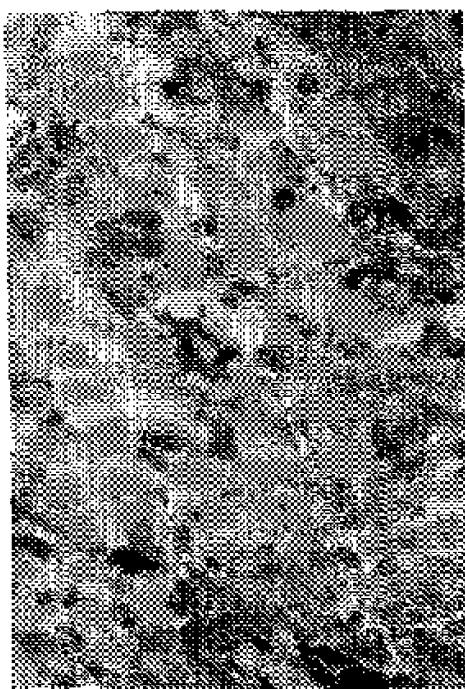
도면 2a



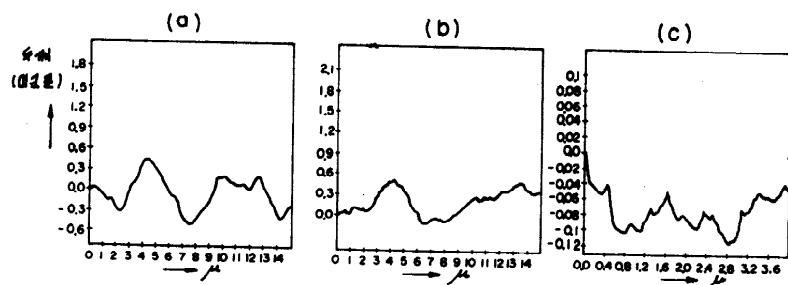
도면2b



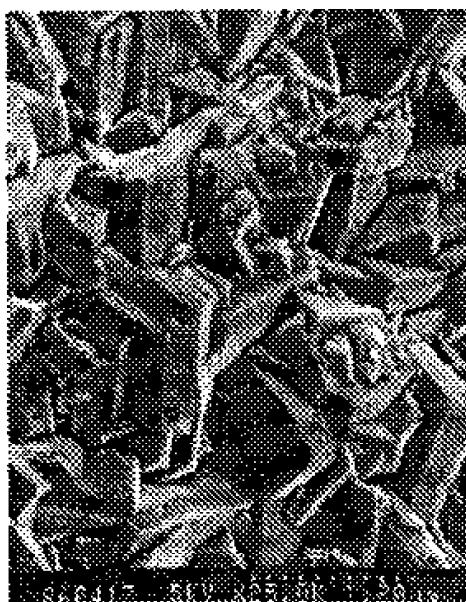
도면2c



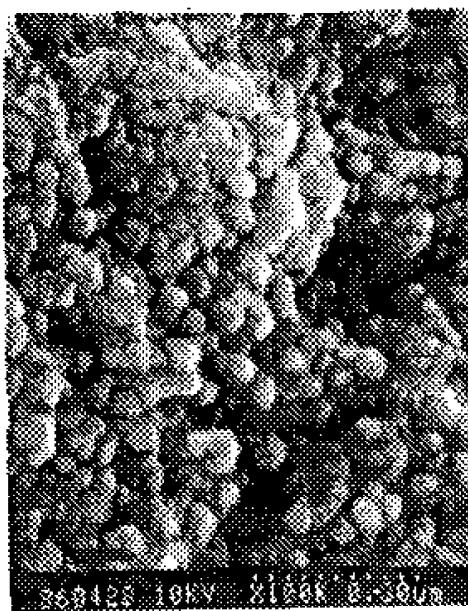
도면3



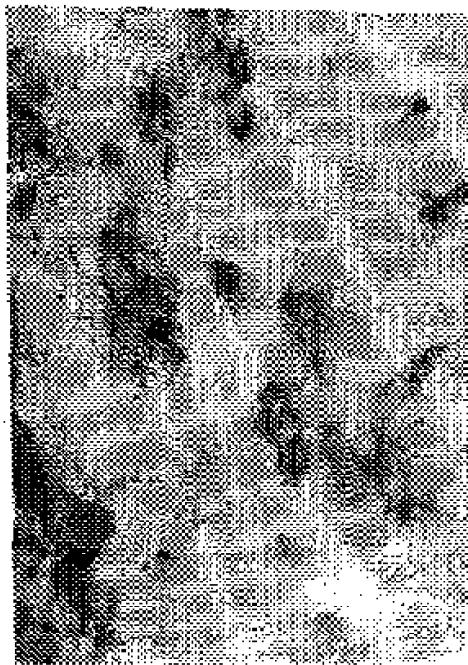
도면4a



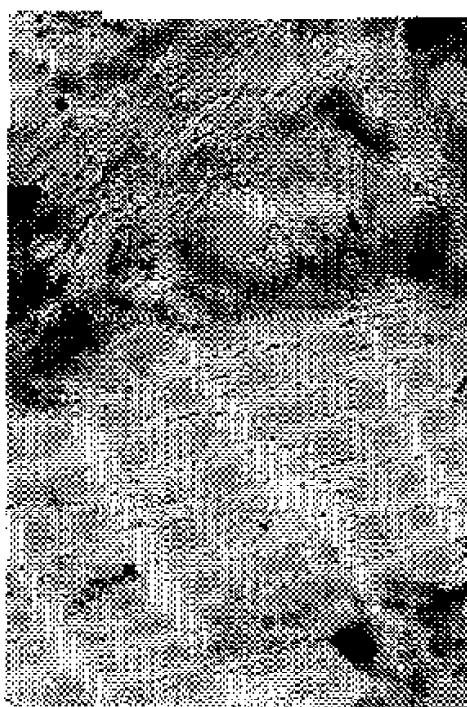
도면4b



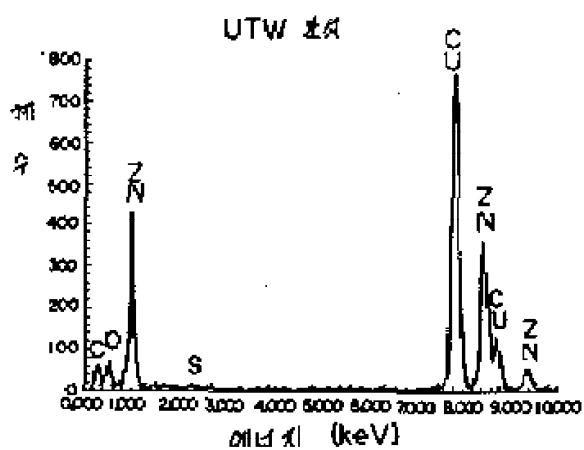
도면5a



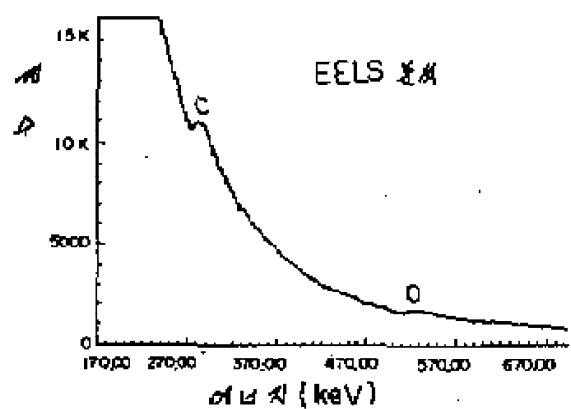
도면5b



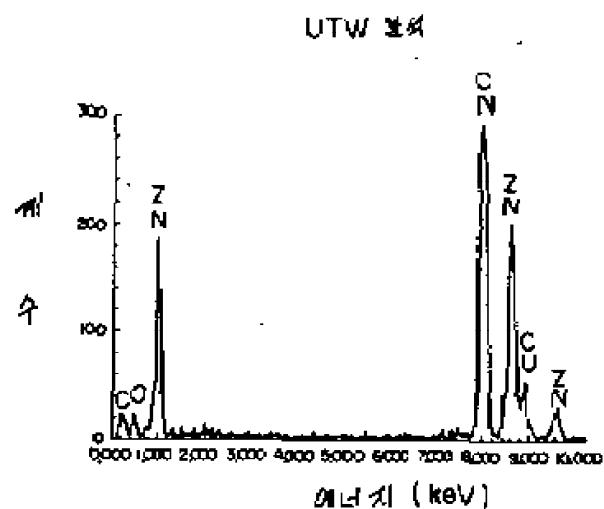
도면6a



도면6b



도면7a



도면7b

EELS 曲線

