

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C23C 22/26

(45) 공고일자 2001년05월02일

(11) 등록번호 10-0289142

(24) 등록일자 2001년02월15일

(21) 출원번호	10-1993-0001947	(65) 공개번호	특1993-0018054
(22) 출원일자	1993년02월12일	(43) 공개일자	1993년09월21일
(30) 우선권주장	92-69265	1992년02월17일	일본(JP)

(73) 특허권자	도오요오 보오세끼 가부시키가이샤	시바타 미노루
(72) 발명자	일본국 오오사카시 기다꾸 도오지마하마 2초메 2반 8고	기즈 교오꼬
(74) 대리인	일본국 오까야마켄 오까야마시 가네오까 히가시마찌 3쥬오메 1반 10고오	장용식

심사관 : 김수성

(54) 금속표면처리용 조성물

요약

[목적]

크롬용출의 방지성이 뛰어나고 또한 높은 내식성을 가지는 금속표면처리용 조성물을 제공한다.

[구성]

특정조성의 카르복실산·수산기 함유중합체 에멀전, 수용성 크롬화합물, 무기화합물 수계 콜로이드 및 난수용성염 형성성 무기물을 혼합하여 이루어진다.

[효과]

크롬용출방지성, 고내식성을 함께 만족시키고 시공이 용이하고 저렴한 금속표면처리가 가능하게 되고, 처리피막은 기타의 제특성에도 뛰어나다.

명세서

[발명의 명칭]

금속표면처리용 조성물

[발명의 상세한 설명]

[산업상의 이용분야]

본 발명은 무도장용도나 도장용도에 사용되는 금속의 표면처리용 조성물에 관한 것이다.

[종래의 기술]

자동차, 가전제품, 건재용도에 사용되는 아연계 도금이든가, 알루미늄이나 철등의 소지에 대한 내식성, 밀착성을 높이기 위한 각종의 화성처리가 행하여져 왔다. 그중에서도 수세하지 않은 도포형 크로메이트 처리가 주목되어 실용되고 있다. 그러나 종래의 도포형 크로메이트로는 고도의 내식성을 발현하기 위하여는 수용성 크롬 화합물이 많이 사용하지 않으면 안되고, 크로메이트 처리 강판을 그대로 사용할때나 전착 도장시, 또는 도장전의 탈지처리시에 크롬이 용출한다는 문제가 있었다. 이것은 환경오염의 심각한 문제 또는 크롬회수장치설치의 필요, 또한 전착도장불량 원인으로 되어 왔다.

이와같은 크롬용출의 문제에 대하여 미리 6가 크롬을 환원제로 3가로 환원하여 두는 방법이나 유기중합체와 복합시켜서 크롬의 고정화를 행하는 방법, 또 크로메이트 피막위에 유기중합체를 더 피복하는 방법이 생각된다. 예컨대 유기중합체수지에 의한 크롬의 고정화에 대하여는 특개소 61-23767, 특개소 63-96275 또는 특개소 63-175078이 있다. 특개소 61-23767에 있어서는 수지중의 카르복실산에 의해 6가 크롬 및 수지 각각의 혼화안정성이 개량되는 것과 고내식성을 볼수 있으나 크롬용출을 방지할수는 없었고, 특개소 63-96275에 있어서는 수지중의 수산기에 의한 크롬의 환원을 제안하고 있으나 수산기의 특성만으로는 도저히 크롬의 용출을 방지하는데에 부족하다.

크롬에 의한 내식성 향상은 크롬의 용출에 의한 부식방지작용에 의한 것이 크다. 따라서 크롬용출을 억제하기 위하여 용출성의 6가 크롬을 미리 환원하여 두는 것은 내식성의 저하를 막을 수 없고, 게다가 크롬용출은 방지할수 없고, 밀착성 내지 문성도 충분하지 않다. 또, 종래의 수산기등의 환원성 유기 중합체에 의한 환원에 의한 방법으로는 수분산형 또는 수용성형 유기중합체 자신의 안정성이 나빠지고, 또한 크롬의 용출방지성은 낮다. 특개소 63-175078에 대하여는 유기중합체에 대한 특징이 불명확하고 크롬용출방지능력도 정확하지 않다.

또, 유기중합체 피복에 의한 방법은 공정증가에 따라 코스트가 증가되고 또한 이 피복피막의 손상부분이

나 절단부분에서의 크롬용출이 문제이고, 용접성도 손상하는 등의 문제가 있다.

[발명이 해결하려고 하는 과제]

본발명의 목적은 고내식성을 유지한채로 크롬의 용출을 방지할수 있고, 내지문성, 내마모성에도 뛰어난 표면처리피막을 제공하는 금속표면처리용 조성물을 제공하는데 있다.

[과제를 해결하기 위한 수단]

상술한 본발명의 목적은;

(a) 에틸렌계 불포화 카르복실산성분 = 0.1~10중량%

수산기함유 단량체 성분 = 1~30중량%

기타의 에틸렌계 불포화 화합물 = 60~98.9중량%로 이루어지는 유기중합체가 수성매체중에 안정하게 분산된 유기중합체 수성에멀전과,

(b) 수용성 크롬 화합물과,

(c) 무기화합물의 수계콜로이드, 및

(d) 양성금속(兩性金屬)과 반응하여 난수용성염을 형성하는 무기물을 혼합하여 이루어지는 금속표면처리용 조성물.

에 의해 적절하게 달성된다.

본 발명은 목적인 높은 크롬용출방지성능과 고내식성이라는 상반되는 성능을 같이 만족시키기 위하여는 카르복실산기와 수산기를 같이 함유하는 유기중합체 수성에멀전의 피처리 금속표면상에서의 건조·용착시에 수용성 크롬 화합물과, 상기 카르복실산기와 수산기가 관여하는 일종의 반응을 일으키게하는 수단에 의해 함께 성능이 발현할수 있는 것을 발견하여 도달한 것이다.

이하, 본 발명에 관한 금속표면처리용 조성물의 상세에 대하여 설명한다.

본 발명의 금속표면처리용 조성물(이하 단지 발명조성물이라고도 함) 중의 a. 유기중합체 수성에멀전의 유기중합체는 에틸렌계 불포화 카르복실산 성분과 수산기 함유 단량체 성분을 필수성분으로하고, 잔여는 기타의 에틸렌계 불포화화합물로 이루어져 있다. 에틸렌계 불포화 카르복실산 성분에 대하여는 그 공중합비율(이 유기중합체를 구성하는 전단량체의 총중량을 기준으로 한다. 이하에 있어서도 같음)은 0.1~10중량%의 범위내인 것이 필요하고, 바람직하기는 2~7중량%이다.

이 필수성분의 공중합 비율이 0.1중량% 미만인 경우에는 발명조성물의 처리를 받는 금속표면이나 발명조성물 피막상으로의 상도(上塗) 도료와의 밀착성이 불충분하게 되고, 또 10중량%를 초과하는 경우에는 발명조성물 피막의 성막성(成膜性)이 저하하여 내마모성등에 문제가 생긴다. 에틸렌계 불포화 카르복실산 성분으로서는 예컨대 아크릴산, 메타아크릴산, 크로톤산등의 에틸렌계 불포화 모노카르복실산, 이타콘산, 말레산, 푸마르산등의 에틸렌계 불포화 디카르복실산과, 이들의 카르복실산 알칼리 금속염, 암모늄염, 유기아민염을 사용할수 있으나, 바람직하기는 아크릴산, 메타아크릴산이다.

수산기 함유 단량체 성분에 대하여는 그 공중합비율은 1~30중량%의 범위내인 것이 필요하고, 바람직하기는 3~20중량%이다.

이 필수성분의 공중합비율이 1중량% 미만의 경우에는 상술한 수용성 크롬화합물, 카르복실산기, 수산기와 반응성이 불충분하게 되고, 충분하게 크롬의 용출을 방지할 수가 없고, 또 30중량%를 초과하면 발명조성물중에서 반응이 과잉으로 진행하여 금속표면으로의 처리 이전에 발명 조성물이 겔화하는등 액의 안정성이 손상되고, 내식성의 저하도 생긴다.

수산기 함유 단량체 성분으로서는 (메타) 아크릴산 2-히드록시에틸, (메타) 아크릴산 히드록시 프로필, (메타) 아크릴산 3-히드록시부틸, 아크릴산 2,2-비스(히드록시메틸)에틸, (메타) 아크릴산 2,3-디히드록시 프로필, (메타) 아크릴산-3-클로로-2-히드록시 프로필등의 (메타) 아크릴산 히드록시 에스테르류, 알릴 알코올류, 및 N-메틸로 아크릴 아미드, N-부톡시 메틸롤 (메타) 아크릴아미드등의 알코올 아미드류의 환원성 수산기를 함유하는 단량체, 및 산성액중에서 수산기와 같은 반응성을 기대할 수 있는 글리시딜 (메타) 아크릴레이트, 알릴글리시딜에테르, β-메틸글리시딜(메타) 아크릴레이트, 3,4-에폭시 시클로헥실 메틸(메타) 아크릴레이트등의 글리시딜기를 가지는 단량체, 아크롤 레인등의 알데히드기를 가지는 단량체를 사용할수 있으나, 특히 바람직하기는 아크릴산 2-히드록시에틸, 메타아크릴산 2-히드록시에틸이다.

또 (메타) 아크릴산~은 메타아크릴산~및/또는 아크릴산~을 표시하고 있다.

지금까지의 설명에서 본 발명의 유기중합체는 카르복실산성분과 수산기 성분을 함께 가지는 것이지만, 이들 성분 이외의 잔여 60~98.9중량%는 기타의 에틸렌계 불포화 화합물이다. 이 화합물은 상술한 에틸렌계 불포화 카르복실산 성분과 수산기 함유 단량체 성분의 예시 이외의 에틸렌계 불포화 화합물이고, 메타아크릴산 알킬에스테르 및/또는 아크릴산 알킬 에스테르, 즉 (메타) 아크릴산 알킬 에스테르 및 기타의 비닐 화합물이다.

(메타) 아크릴산 알킬 에스테르로서는, (메타) 아크릴산 메틸, (메타) 아크릴산 에틸, (메타) 아크릴산 부틸, (메타) 아크릴산 헥실, (메타) 아크릴산 2-에틸헥실, (메타) 아크릴산 옥틸, (메타) 아크릴산 라우릴, (메타) 아크릴산 스테아릴, (메타) 아크릴산 세틸, (메타) 아크릴산 도데실, (메타) 아크릴산 페닐등의 알킬 에스테르중에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 사용할수 있다.

또 기타의 비닐화합물로서는 특히 스티렌, α-메틸스티렌, 디메틸아미노스티렌, 디메틸아미노스티렌 (메타) 아크릴아미드, 비닐톨루엔 및 클로로 스티렌등으로부터 선택된 1종 또는 2종이상의 방향족 비닐화합물이 추천장려되지만, 방향족 비닐화합물 이외의 하기하는 화합물도 사용할수 있다.

즉 기타로서는, 예로서 메타크릴로일 옥시에틸트리메틸 암모늄클로라이드, 2-히드록시-3-메타크릴옥시프로필 트리메틸암모늄 클로라이드와 같은 (메타) 아크릴산에서 유도되는 제4 급 암모늄염, (메타) 아크릴산 디에틸 아미노 에스테르와 같은 제3 급 아미노기를 가지는 아크릴산 에스테르, 및 이들의 제4 급 암모늄염, (메타) 아크릴아미드, 디에틸 아크릴아미드, 아크릴로일 모르폴린등의 아미노기를 가지는 단량체, (메타) 아크릴산과 디아민으로부터 얻어지는 아미드아민에서 유도되는 제4 급 암모늄염, (메타) 아크릴산 트리에틸렌 글리콜 에스테르, (메타) 아크릴산 디프로필렌 글리콜 에스테르와 같은 (메타) 아크릴산의 폴리올 에스테르, (메타) 아크릴산 디프로필렌 글리콜의 에스테르, 스티렌 술폰산이나 술포프로필 (메타) 아크릴산 에스테르, 술포프로필 (메타) 이타콘산 에스테르와 같은 술폰산기를 가지는 단량체, (메타) 아크릴산 모노 글리세라이드와 같은 (메타) 아크릴산의 다가 알코올 에스테르, 모노(2-히드록시에틸아크릴레이트)에서도 포스페이트와 같은 (메타) 아크릴산의 인산염, N-(3-술포프로필)-N-메타크로일 아미드프로필-N,N-디메틸 암모늄 베타인, 1-(3-술포프로필)-2-비닐피리디늄베타인과 같은 베타인형의 불포화 화합물, 비닐피리딘, 및 그것의 염, 비닐 피롤리돈, 부타디엔, 펜타디엔등의 공액 디엔모노머, 염화비닐등의 할로겐화비닐, 염화비닐리덴 등의 할로겐화 비닐리덴, 아세트산 비닐등의 비닐에스테르, 아크릴로니트릴등이고, 이들에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 병용하든지, 방향족 비닐화합물과 이들 방향족 비닐화합물 이외의 화합물을 병용하는 것도 물론 상관없다.

더욱이, 본 발명의 목적을 손상하지 않는 범위내에서 상술한 화합물 이외의 화합물등을 함유시켜 두는 것도 상관없다.

그런데, 본 발명에 있어서의 조성물중의 유기중합체는 그것을 구성하는 기타의 에틸렌계 불포화 화합물이 (메타) 아크릴산 알킬에스테르 25~98.9중량%와, 기타의 비닐화합물이 0~73.9중량%이고, 또한 이 유기중합체의 유리전이온도가 -15°C 이상 30°C 미만인 것이 가장 적당하다.

이들의 성분의 중량비율이 상술의 범위를 벗어나면 유기중합체중의 카르복실산성분과 수산기성분의 양비가 만족스럽지 않게 되고, 발명의 효과가 발현하기 어려워진다.

유기중합체의 유리전이온도는 또한 바람직하기는 -10°C 에서 15°C 이다.

유리전이온도가 -15°C 이하에서는 발명조성물에서 형성된 금속표면처리피막이 점착성을 띄고, 내지문성·내마모성이 저하하고 30°C 이상에서는 성막성이 불충분하게 되기 때문에 내지문성이나 금속표면과의 밀착성이 저하하는 경향이 있다.

상술한 바와같이 유기중합체의 유리전이 온도를 조정하는데 있어서는 상기한 (메타) 아크릴산 알킬에스테르가, 메타아크릴산메틸, 메타아크릴산부틸, 메타아크릴산페닐등일때는 유리 전이온도를 상승시키고, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산프로필, 아크릴산부틸, 아크릴산 2-에틸헥실등일때는 유리 전이온도를 하강시킨다고 하는 식견을 응용하여 적당히 조합할 수가 있다.

본 발명의 조성물에 있어서, 이상 설명한 카르복실산·수산기를 함께 가지는 유기중합체는, 수계매체중에 안정하게 분산한 유기중합체 수성에멀전(이하, 카르복실산·수산기 함유 에멀전이라 함)일 필요가 있고, 그 제조방법은 특히 한정하지 않으나, 수성 매체중에서의 유화중합에 의한 합성방법이 요망된다.

이 경우, 통상의 유화중합에 있어서는 저분자량 계면활성제나, 보다 고분자량의 수용성 중합체, 수용성 올리고머등 수용성 보호 콜로이드의 존재하에서 합성을 행하는 것이 일반적이다.

그러나 이와같은 저분자량 계면활성제를 사용하여 중합한 에멀전으로는 본 발명의 필수 구성요건 b. 수용성 크롬화합물, c. 무기화합물의 수계콜로이드와의 혼화안정성이 나쁘고 카르복실산·수산기 함유 에멀전이 겔화하는 등의 문제가 생긴다.

또, 수용성 보호 콜로이드하의 유화중합으로는 상술한 카르복실산·수산기 함유 에멀전과 수용성 크롬 화합물과의 반응성이 충분히 발휘되지 않고, 크롬용출방지성분이 불충분하게 되든지, 내식성이 저하하는 문제가 생긴다.

그래서 본 발명에 있어서의 카르복실산·수산기 함유 에멀전의 합성에 있어서는 상기와 같은 저분자량 계면활성제나 수용성 보호콜로이드를 사용하지 않는 것이 바람직하다.

그래서 본원 발명의 합성에 있어서 중합개시제로서는 통상의 수용성 프리라디칼 촉매(예컨대 과황산 암모늄, 과황산 칼륨등의 산화제나 아조 비스계 촉매)를 사용할 수 있으나, 상기 산화제에 환원제(예컨대 산성아황산나트륨, 아황산나트륨)를 각각 사용한 레독스계 촉매가 요망된다.

이 촉매의 사용량은 단량체 총중량에 대하여 0.2~3.0중량%이고, 바람직하기는 0.3~1.5중량%이다. 수성매체중에서의 유화중합에 의한 합성은 구성성분인 각종 단량체를 중합체의 유리전이온도가 -15°C 내지 30°C 로 되도록 조합시켜 교반조건하에서 상기 개시제와 동시에 수중에 적하하는 통상의 방법을 사용하면 좋다.

이때 각종 단량체는 미리 전부를 혼화시켜 두는 것이 바람직하지만, 필요에 따라서 적하하는 단량체 조성을 시간적으로 변화시키는 연속 다단중합이나 단속다단중합의 방법을 사용하든지, 성질이 다른 단량체를 따로 적하하는 중합방법을 사용하여도 상관없다.

다음에 본 발명에 있어서의 수용성 크롬화합물로서는 예컨대 크롬산나트륨, 크롬산칼륨, 크롬산암모늄, 크롬산마그네슘, 크롬산칼슘, 크롬산코발트, 크롬산아연, 크롬산망간, 크롬산니켈, 크롬산스트론튬등의 크롬산염, 중크롬산나트륨, 중크롬산칼륨, 중크롬산암모늄등의 중크롬산염, 그리고 무수크롬산등의 공지의 것이 사용할 수 있으나 바람직하기는 무수크롬산이다.

본 발명에 있어서는 발명의 조성물중에서 차지하는 상기 카르복실산·수산기 함유 에멀전의 고형분 농도는 $150\text{g}/\ell$ 이상이고, 카르복실산·수산기 함유 에멀전 고형분과 수용성 크롬화합물 고형분의 중합비율이 60:1~10:1의 범위내인 것이 가장 적당하다.

금속표면처리용 조성물중 카르복실산·수산기 함유 에멀전 고형분 농도가 $150\text{g}/\ell$ 이하의 경우는 건조시

에 카르복실산·수산기 함유 에멀전의 용착이 불완전하고 크롬의 고정화가 불충분하게 되기 쉽고, 카르복실산·수산기 함유 에멀전 고형분과 수용성 크롬화합물 고형분의 중량 비율이 10:1 이상에서는 과잉의 크롬화합물이 많아 반응이 부족하기 쉽고, 어느경우도 크롬용출방지성이 충분하지 않다.

카르복실산·수산기 함유 에멀전 고형분과 수용성 크롬화합물 고형분의 중량비율이 60:1이하에서는 크롬의 고정화는 충분하지만, 내식성능의 면이 반드시 충분히 만족되지 않은 것으로 된다.

다음에 무기화합물의 수계 콜로이드로서는 무기산화물 미립자가 평균 입자직경 10nm~50nm로 수성매체중에 안정하게 분산되어 있는 것이고, 바람직하게는, SiO₂ 콜로이드나 TiO₂ 콜로이드이다.

또 양성금속(대표적인 것은 아연이나 알루미늄)과 반응하여 난수용성염을 형성하는 무기물로서는 인산, 폴리인산, 규불화물, 티탄불화물, 인산염등에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 사용할수 있으나 바람직하기는 인산, 폴리인산이다.

또, 이들의 양적인 관계는 카르복실산·수산기 함유 에멀전의 고형분과 양성금속과 반응하여 난수용성염을 형성하는 무기물의 고형분과의 중량비율은 20:1~1:1이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 15:1~2:1이다.

카르복실산·수산기 함유 에멀전의 고형분과 무기화합물의 수계콜로이드의 고형분과의 중량비율은 30:1~1:1이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20:1~2:1이다.

발명조성물의 피처리물 표면상에서의 건조·용착시의 화학반응을 위하여는 양성금속과 반응하여 난수용성염을 형성하는 무기물이 필수성분이지만 카르복실산·수산기 함유 에멀전과 이 성분과의 고형분 중량비율이 20:1 이하의 경우는 반응이 불충분하고 크롬의 충분한 고정화가 되기 어렵고, 1:1 이상의 경우는 생성한 난수용성염등의 영향에 의해 발명조성물로부터 형성된 피막의 금속표면과의 밀착성이 나빠지고 내용제성등에 문제가 생기는 경향이 있다.

또, 고내식성의 발현과 크롬의 고정화를 위해 무기화합물의 수계콜로이드는 필수성분이지만 카르복실산·수산기 함유 에멀전과 이 성분과의 고형분 중량 비율이 30:1 이하의 경우는 내식성이 불충분하게되고, 1:1 이상의 경우는 과잉의 무기화합물의 수계콜로이드가 발명조성물의 금속표면처리막 상부가 농화하여 내지문성이나 내마모성등에 문제가 생기기 쉬워진다.

발명조성물의 혼합(조합)에 있어서는 금속의 표면처리에 사용될때까지 일정기간 저장할 필요가 있는 경우에는 액의 안정성·성능의 지속성의 점에서 카르복실산·수산기 함유 에멀전과 수용성 크롬 화합물 예컨대 무수크롬산 또는 무수크롬산 수용액을 별도로 보존하고 사용시에 양자를 혼합하는 것이 바람직하다.

무기화합물의 수계 콜로이드와 양성금속과 반응하여 난수용성염을 형성하는 무기물에 대하여는 카르복실산·수산기 함유 에멀전축, 수용성 크롬화합물 수용액축 어느것에 혼합하여 보존하여도 지장이 없다.

이와같이 하여 보존되어 사용될때에는 조합된 발명의 금속표면처리용 조성물은 통상의 방법에 따라서 각종 금속(철, 아연, 아연도금, 알루미늄등)의 표면에 도포되고, 이어서 건조함으로써 목적하는 금속 표면처리를 행할수 있다.

도포막 두께는 금속의 표면상태에 의해 특히 한정되지는 않으나, 용접성을 손상하지 않는 범위에서 선정하는 것이 바람직하고, 건조후의 평균막두께가 0.3 μ ~3.0 μ , 바람직하게는 0.3 μ ~1.0 μ 이다. 건조는 통상의 도포형 크로메이트의 건조조건을 적용할 수 있고 수분이 증발할 수 있을 만큼의 열량이 주어지면 특히 한정되는 것은 아니다.

이와같이하여 처리된 금속은 그대로 충분한 크롬용출방지성, 내식성, 내지문성을 가지기 때문에 가전제품 등의 상도도료를 도포하지 않는 용도에도 유용하고 그위에 겹쳐서 도료의 도포나 전착을 행하는 경우에는 그 뛰어난 도료밀착성이 발현된다.

[작용]

이상 상술한 본원 발명의 금속표면처리용 조성물이 종래의 문제를 해결하고, 고내식성을 유지하여 크롬의 용출도 방지할 수 있는 이유는 충분히 설명하기에 이르지 못하였으나 개략 아래와 같은 것이라 생각된다.

즉 카르복실산·수산기 함유 에멀전이라는 동일 공중합체 분자중에 카르복실산기와 수산기를 함께 가지는 중합체가 양기의 특성의 양의 균형과, 카르복실산기 함유 중합체와 수산기 함유 중합체의 혼합으로는 도저히 도달할 수 없는 수준의 양기 사이의 입체 장애의 적음과 고도의 접근도를 가지는 것과 더불어 금속 표면에 사용되었을 때의 건조·용착시에 공존하고 있는 수용성 크롬 화합물과의 사이에서 어떤 종류의 화학반응을 야기한다.

그 결과 크롬의 고정화가 대개 카르복실산기와의 사이에서 행하여지고, 그때에 수산기가 광의 의미로 1종의 촉매작용을 완수하는 것이라고 생각된다.

그리고 용출이 적은 성능을 주는 것이다.

[실시에]

이하에, 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예의 기재에 의해 그 범위를 하등 한정하는 것은 아니다.

(1) 카르복실산·수산기 함유 에멀전 A~E의 합성

탈이온수 400부(중량부를 표시함, 이하같음)를 반응조에 넣고, 액온도 60℃로 상승시켜 여기에 표 1에 표시하는 A~E 각각의 공중합 비율의 단량체 혼합물 400 중량부와 과황산 암모늄 4부를 탈이온수 96부에 용해한 액과, 산성아황산나트륨 11부를 탈이온수 89부에 용해한 액을 동시 병행으로 2시간에 종료하도록 교반하면서 적하한후, 이어서 60℃로 3시간 교반하면서 중합반응을 행하여 본 발명을 채우는 카르복실산·수산기함유 에멀전 No. A~E를 합성하였다.

또, 비교예로서 본 발명을 벗어나는 에멀전 No. F~G를 표 1에 표시하는 단량체 공중합 비율로서 동일하게 합성하였다.

[표 1]

No	공중합비율(중량%)				유기중합체 유리전이온도	비고
	TG가 높은 단량체	TG가 낮은 단량체	카르복실산 함유단량체	수산기 함유단량체		
A	MMA= 20 St = 20	BA= 47	MAA= 5	HEA= 8	4°C	실시예
B	St = 35	BA= 49	MAA= 5	HEMA= 11	2°C	
C	MMA= 42	BA= 45	MAA= 5	HEA= 5 GMA= 3	7°C	
D	St = 34	BA= 46	MAA= 4	HEA= 16	-5°C	
E	MMA= 53	BA= 31	MAA= 5	HEMA= 11	32°C	
F	St = 45	BA= 50	MAA= 5		5°C	비교예, 수산기를 가지지 않음
G	MMA= 17 St = 15	BA= 45	MAA= 13	HEA= 10	6°C	비교예 MAA 과잉

TG = 유리전이온도
 MMA = 메틸메타아크릴레이트
 St = 스티렌
 MAA = 메타아크릴산
 HEA = 아크릴산 2-히드록시에틸
 HEMA = 메타아크릴산 2-히드록시에틸
 GMA = 글리시딜 메타아크릴레이트
 BA = 부틸아크릴레이트

(2) 금속표면처리용 조성물의 조합과 성능평가

상기의 카르복실산·수산기 함유 에멀전 No. A-E를 표 2에 표시하는 고형분 농도와 혼합비율로 되도록 수용성 크롬화합물과 무기화합물의 수계 콜로이드, 및 양성금속과 반응하여 난수용성염을 형성하는 무기물(난수용성염 형성성 무기물)과 혼합하고, 실시예 1~5까지의 금속표면처리용 조성물을 조합하고, 성능을 평가하였다.

[표 2]

No.	조합물/ 혼합비율(고형분비)				조성물중 유기중합체 고형분농도 (g/ℓ)	
	유기중합체	수용성크롬 화합물	무기화합물의 수계 콜로이드	난수용성염 형성성무기물		
실 시 예	1	A/10	CrO ₃ /0.6	SiO ₂ / 2	인산 / 1	200
	2	B/10	CrO ₃ /0.5	SiO ₂ / 1	인산 / 2	200
	3	C/10	CrO ₃ /0.4	SiO ₂ / 2	인산 / 0.8	200
	4	D/10	CrO ₃ /0.6	SiO ₂ / 1	폴리인산 /2	200
	5	E/10	CrO ₃ /0.6	SiO ₂ / 2	인산 / 1	200
비 교 예	1	F/10	CrO ₃ /0.6	SiO ₂ / 2	인산 / 1	200
	2	G/10	CrO ₃ /0.6	SiO ₂ / 2	인산 / 1	200
실 시 예	6	A/10	CrO ₃ /0.6	SiO ₂ / 2	인산 / 1	120
	7	A/10	CrO ₃ /1.5	SiO ₂ / 2	인산 / 1	200
	8	A/10	CrO ₃ /0.4	SiO ₂ / 0.2	인산 / 1	200
	9	A/10	CrO ₃ /0.6	SiO ₂ / 12	인산 / 1	200
	10	A/10	CrO ₃ /0.6	SiO ₂ / 2	인산 / 0.3	200

또 비교예로서 본 발명을 벗어난 예멀전 No. F~G를 사용한 금속표면처리용 조성물(비교예 1~2) 및 본 발명의 최적 추천장려범위를 벗어나는 카르복실산·수산기 함유 예멀전 고형분 농도의 금속표면처리용 조성물(실시예 6), 동일하게 혼합비율이 최적 추천장려범위를 벗어나는 금속표면처리용 조성물(실시예 7~10)도 작성하여 함께 성능평가하고, 표 2에 결과를 병기하였다.

이와같이 얻어진 금속표면처리용 조성물은 그대로의 방치시험 및 어느것도 0.6mm 두께 아연도금강판(일본 테스트파벌사 제품)에 No. 3 바야 코우터로 도포하고, 200℃의 분위기 온도로 10초간 건조한 것을 샘플로서 이하의 성능을 평가하고 결과를 표 3에 표시하였다.

[크롬 용출방지성]

50℃의 알칼리 탈지액(산요오 가가꾸사 제품 Pyroclean 442)에 샘플판을 5분간 침지한 후 액중에 용출한 금속크롬을 원자흡광 분석하고, 침지전의 표면처리막중 금속크롬에 대한 중량%에 의해 평가하였다.

기호의 의미는 이하와 같다.

- ◎ : 크롬용출 5% 이하
- : 크롬용출 5%~15% 이하
- △ : 크롬용출 15%~30% 이하
- × : 크롬용출 30% 이상

[내식성]

샘플판에 5% 식염수를 35±1℃로 400시간 스프레이하고 그 녹의 발생상태의 면적에 의해 평가하였다.

기호의 의미는 아래와 같다.

- ◎ : 백청발생 0% 이하
- : 백청발생 0%~5% 이하
- △ : 백청발생 5%~20% 이하

× : 백청발생 20% 이상

[내지문성]

샘플판에 와셀린의 도포하고, 도포전후의 색차로 평가하였다.

기호의 의미는 이하대로하고 색차가 적을수록 내지문성이 뛰어난 것은 말할 필요도 없다.

◎ : 색차 ΔE 0.5% 이하

○ : 색차 ΔE 0.5%~1.0%

△ : 색차 ΔE 1.0%~3.0%

× : 색차 ΔE 3.0 이상

[상도도료밀착성]

샘플판에 멜라민 알키드도료(신또오 도료오(주) 제품 구리민 #100)를 30 μ 두께로 도포하고, 120℃의 분위기 온도로 30분간 건조시켜, 1mm 기반 그물눈 박리시험으로 박리된 면적에 의해 평가하였다.

기호의 의미는 이하와 같다.

◎ : 도막박리없음

○ : 도막박리 ~5%

△ : 도막박리 5%~20%

× : 도막박리 20 이상

[내마모성]

샘플판에 대하여 500g/cm² 하중하에서 면포 No. 3에 의한 왕복 래빙테스트를 100회 행하고, 도막의 박리상태를 육안관찰에 의해 평가하였다.

기호의 의미는 이하와 같다.

○ : 이상없음

△ : 약간 도막박리

× : 도막박리

[금속표면처리조성물의 액안정성(방치시험)]

조합한 금속표면처리조성물을 25℃ 65% RH에 보관하고, 이상 발생의 인정되지 않는 일수로 평가하였다. 기호의 의미는 이하와 같다.

○ : 5일 이상

△ : 1일~5일

× : 1일 이내

[표 3]

No.	표면처리금속샘플성능					금속표면 처리용 조성물의 안정성	
	크롬용출 방지성	내식성	내지문성	내마모성	상도도료 밀착성		
실 시 예	1	◎	◎	◎	○	◎	○
	2	◎	◎	◎	○	◎	○
	3	◎	◎	◎	○	◎	○
	4	◎	◎	◎	○	◎	○
	5	○	○	△	△	◎	△
비 교 예	1	×	◎	○	×	◎	○
	2	○	△	×	×	◎	○
실 시 예	6	○	○	○	△	◎	△
	7	△	◎	○	○	◎	△
	8	△	○	◎	○	◎	○
	9	○	◎	△	△	△	△
	10	△	△	○	○	◎	○

표 3에서 실시예 1~5 즉 본발명의 제조건을 만족시키는 금속표면처리용 조성물은 뛰어난 크롬용출방지성, 내식성, 기타의 제특성을 구비하고 있는 것을 알수 있다. 실시예 5도 돌출하여 뛰어난 항목은 없고, 약간 내지문성등에 불충분한 곳이 있으나 거의 균형이 잡힌 특성을 구비하고 있다. 이것에 대하여 비교예 1에서는 본 발명중의 유기중합체 에멀전이 수산기를 함유하지 않은 것 때문에 크롬의 용출을 방지하지 못하고, 비교예 2에서는 카르복실산량이 많아져서 내지문성 내마모성이 뒤떨어진다.

다음에 실시예 6 ~10은 본원 발명의 최고성능을 발현시키는 최적의 추천장려조건 범위를 벗어나고 있는 것이나 거의 균형잡힌 특성을 표시하고 있다. 예컨대 실시예 6,10은 상도도료와의 밀착성에 7,9는 내식성에, 8은 내지문성에 각각 뛰어나 있다.

이상의 실시예, 비교예에서 본 발명에 관한 금속표면처리용 조성물은 그 구성요소의 결합채택에 의해 뛰어난 특성을 발현하고 있는 것을 알수 있다.

[발명의 효과]

이상 상술한 본원 발명은, a.특정의 조성의 카르복실산·수산기 함유 에멀전, b. 수용성 크롬화합물, c. 무기화합물의 수계콜로이드 및 d. 양성 금속과 반응하여 난수용성염을 형성하는 무기물의 4개의 필수구성요건의 결합채택에 의해 종래 달성되지 않았던 크롬 용출의 방지성능과 고내식성능이라고 하는 상반되는 성능을 만족할 수 있는 수준으로 함께 발현시킨다고 하는 효과를 주효한 것이다.

따라서 본원의 발명 조성물로는 환경오염이나 크롬회수장치등을 고려할 필요도 없고 시공도 용이하고 저렴한 금속표면처리가 가능하게 되었다. 물론 크롬용출방지성이나 고내식성외에 처리피막에 요구되는 내지문성, 상도칠도료밀착성, 내마모성등도 충분히 만족할수 있다는 것, 또 이 조성물 자체의 방치안정성도 높고, 조성물의 보관등에도 특별한 것을 필요로 하지 않는 것도 효과의 하나이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 에틸렌계 불포화 카르복실산 성분 = 0.1~10 중량%, 수산기 함유 단량체 성분 = 1~30 중량%, 기타의 에틸렌계 불포화 화합물 = 60~98.9 중량%로 이루어지는 유기중합체가 수성매체중에 안정하게 분산된 유기중합체 수성 에멀션과, (b) 크롬산염, 중크롬산염 및 무수크롬산에서 선택되는 수용성 크롬화합물과,

(c) SiO₂ 콜로이드 및 TiO₂ 콜로이드에서 선택되는 무기화합물의 수계 콜로이드, 및 (d) 인산, 폴리인산, 규불화물, 티탄불화물 및 인산염에서 선택되는 양성금속과 반응하여 난수용성염을 형성하는 무기물 1종 이상을 혼합하여 이루어진 것을 특징으로 하는 금속표면처리용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, (a)에 있어서, 기타의 에틸렌계 불포화 화합물이 메타아크릴산 알킬에스테르, 아크릴산 알킬에스테르 또는 이들의 혼합물이고, (a)의 유리 전이온도가 -15℃ 이상 30℃ 미만인 것을 특징으로 하는 금속표면 처리용 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, (a)의 고형분과 (b)의 고형분의 중량비율이 60:1 내지 10:1이고, 또한 금속표면처리용 조성물중에서 차지하는 (a)의 고형분의 농도가 150g/l 이상인 것을 특징으로 하는 금속표면처리용 조성물.

청구항 4

제3항에 있어서, (a)의 고형분과 (d)의 고형분의 중량비율이 20:1 내지 1:1이고, 또한 (a)의 고형분과 (c)의 고형분의 중량비율이 30:1 내지 1:1 인 것을 특징으로 하는 금속 표면처리용 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, (a)에 있어서, 기타의 에틸렌계 불포화 화합물이, 메타아크릴산 알킬에스테르, 아크릴산 알킬에스테르 또는 이들의 혼합물: 25~98.9중량%와, 기타의 비닐화합물: 73.9중량% 이하이고, (a)의 유리 전이온도가 -15℃ 이상 30℃ 미만인 것을 특징으로 하는 금속표면 처리용 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, (a)의 고형분과 (b)의 고형분의 중량비율이 60:1 내지 10:1이고, 또한 금속표면처리용 조성물중에서 차지하는 (a)의 고형분 농도가 150g/l 이상인 것을 특징으로 하는 금속표면처리용 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, (a)의 고형분과 (d)의 고형분의 중량비율이 20:1 내지 1:1이고, 또한 (a)의 고형분과 (c)의 고형분의 중량비율이 30:1 내지 1:1인 것을 특징으로 하는 금속표면처리용 조성물.