



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년02월12일

(11) 등록번호 10-1589355

(24) 등록일자 2016년01월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 22/12 (2006.01) **C23C 22/18** (2006.01)
C23C 22/20 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7024048
- (22) 출원일자(국제) 2012년03월30일
 심사청구일자 2013년09월11일
- (85) 번역문제출일자 2013년09월11일
- (65) 공개번호 10-2013-0124380
- (43) 공개일자 2013년11월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/058561
- (87) 국제공개번호 WO 2012/137680
 국제공개일자 2012년10월11일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2011-081758 2011년04월01일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2005023372 A
 WO2009145183 A1
 JP2007268387 A

- (73) 특허권자
딥솔 가부시킴가이샤
 일본국 도쿄도 츄오쿠 야에스 2초메 7반 12고
- (72) 발명자
이노우에 마나부
 일본국 지바켄 나가레야마시 니시하즈이시
 5-59-1 딥솔 가부시킴가이샤 오오타카노모리 테크
 니컬센타 내
고이케 다카시
 일본국 지바켄 나가레야마시 니시하즈이시
 5-59-1 딥솔 가부시킴가이샤 오오타카노모리 테크
 니컬센타 내
가시오 류타
 일본국 지바켄 나가레야마시 니시하즈이시
 5-59-1 딥솔 가부시킴가이샤 오오타카노모리 테크
 니컬센타 내
- (74) 대리인
채종길

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 여경숙

(54) 발명의 명칭 3가 크롬 화성 피막용 마무리제 및 흑색 3가 크롬 화성 피막의 마무리 방법

(57) 요약

본 발명은 절연성이 낮고, 조임성에 문제가 없는, 뛰어난 광택과 고내식성을 가지고, 또한 흠과 얼룩이 적은 3가 크롬 화성 피막, 특히 흑색 3가 크롬 화성 피막을 얻을 수 있는 3가 크롬 화성 피막용 수용성 마무리제를 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은 3가 크롬원, 인산 이온원, 아연 이온원, 3가 크롬과 착체를 형성할 수가 있는 킬레이트제, 그리고 폴리비닐알코올 및 그 유도체, 폴리비닐피롤리돈 및 그 유도체, 폴리알킬렌글리콜 및 그 유도체 그리고 셀룰로스에테르 및 그 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 비이온성 수용성 고분자 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 3가 크롬 화성 피막용 마무리제를 제공한다.

특허청구의 범위

청구항 1

3가 크롬원, 인산 이온원, 아연 이온원, 3가 크롬과 착체를 형성할 수가 있는 킬레이트제, 얼룩 방지제, 그리고 폴리비닐알코올 및 그 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 비이온성 수용성 고분자 화합물을 함유하고, 얼룩 방지제가 요소, 티오요소, 이산화티오요소 및 그들의 유도체로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 3가 크롬 화성 피막용 마무리제.

청구항 2

제1항에 있어서,

폴리비닐알코올 및 그 유도체가 폴리비닐알코올 또는 술폰산 변성 폴리비닐알코올인 것을 특징으로 하는 3가 크롬 화성 피막용 마무리제.

청구항 3

제1항에 있어서,

곰팡이 억제 성분을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 3가 크롬 화성 피막용 마무리제.

청구항 4

제1항에 있어서,

인산 이온원이 인의 산소산 또는 그 염인 것을 특징으로 하는 3가 크롬 화성 피막용 마무리제.

청구항 5

제1항에 있어서,

3가 크롬원과 인산 이온원이 인산크롬인 것을 특징으로 하는 3가 크롬 화성 피막용 마무리제.

청구항 6

제1항에 있어서,

킬레이트제가 모노카복실산, 디카복실산, 트리카복실산, 히드록시카복실산, 아미노카복실산 및 그들의 염으로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 3가 크롬 화성 피막용 마무리제.

청구항 7

제1항에 있어서,

킬레이트제가 옥살산, 말론산, 구연산, 주석산 및 사과산으로 이루어지는 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 3가 크롬 화성 피막용 마무리제.

청구항 8

제3항에 있어서,

곰팡이 억제 성분이 이소티아졸린계 화합물인 것을 특징으로 하는 3가 크롬 화성 피막용 마무리제.

청구항 9

제1항에 있어서,

pH가 2.5~8의 범위에 있는 것을 특징으로 하는 3가 크롬 화성 피막용 마무리제.

청구항 10

제1항에 있어서,

알루미늄, 규소, 몰리브덴, 망간 및 코발트로 이루어지는 군에서 선택되는 금속 이온을 더 함유하는 것을 특징으로 하는 3가 크롬 화성 피막용 마무리제.

청구항 11

제1항에 있어서,
계면활성제를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 3가 크롬 화성 피막용 마무리제.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,
할로겐 이온, 황산 이온 및 술폰산 이온을 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 3가 크롬 화성 피막용 마무리제.

청구항 13

흑색 3가 크롬 화성 피막을 가지는 기체에 대해서, 그 흑색 3가 크롬 화성 피막에, 수용액의 형태로 있는 제1항에 기재된 3가 크롬 화성 피막용 마무리제를 부착시키고, 다음에 건조하는 것을 특징으로 하는 흑색 3가 크롬 화성 피막의 마무리 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,
흑색 3가 크롬 화성 피막에의 마무리제의 부착을 10~80℃에서 행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

금속 기체, 그 위에 설치된 흑색 3가 크롬 화성 피막 및 그 위에 설치된 마무리층을 가지는 6가 크롬이 없는 내식성 피막을 가지는 금속 물품으로서, 마무리층이, 제1항에 기재된 3가 크롬 화성 피막용 마무리제를 이용하여 형성되고, 3가 크롬, 아연 및 인 원소를 함유하고, 3가 크롬, 아연 및 인 원소의 합계를 100중량부로 했을 때에, 3가 크롬이 10~40중량부, 아연이 20~75중량부, 인이 3~40중량부인 것을 특징으로 하는 금속 물품.

청구항 16

제15항에 있어서,
마무리층의 두께가 0.05~0.3μm인 것을 특징으로 하는 금속 물품.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

명세서

기술분야

본 발명은 3가 크롬 화성 피막용 마무리제, 특히 스킨 흠, 얼룩이 적고, 광택 및 내식성이 뛰어난 6가 크롬이 없는 내식성 피막 형성용 마무리제, 이것을 이용하는 마무리 방법 및 6가 크롬이 없는 내식성 피막을 가지는 금속 물품에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

[0002] 근년, 금속 표면의 방식 방법으로서 아연이나 아연 합금 도금을 행하는 방법이 비교적 많이 사용되고 있지만, 도금 단독으로는 내식성이 충분하지 않고, 도금 후 크롬산 처리, 이른바 크로메이트 처리가 광범위하게 채용되고 있다. 여기서 행해지고 있는 크롬산 처리에 의한 크로메이트 피막의 형성에는 6가 크롬이 주요 성분으로서 이용되고 있다. 그렇지만, 근년, 6가 크롬이 인체나 환경에 나쁜 영향을 주는 것이 지적되어 6가 크롬의 사용을 규제하는 움직임이 활발하게 이루어지고 있다. 특히, 산업계에 있어서 6가 크로메이트의 대체 기술이 강하게 요구되고 있다.

[0003] 이러한 사항하에 있어서, 6가 크롬 없이 3가 크롬 화성 피막을 형성하는 방법이 제안되어 있다(예를 들면, 미국 특허 제5,415,702호, 일본 특허공개 2003-166074호 및 일본 특허공개 2003-166075호). 이 방법에 의해 형성한 3가 크롬 화성 피막은 내식성이 뛰어나지만, 종래의 흑색의 6가 크로메이트에 비해 약간 광택이 부족한 외관이 었다. 그래서, 보다 뛰어난 광택을 얻기 위해서는 수지 피막이나 규산염 피막 등을 3가 크롬 화성 피막 표면에 재차 두껍게 오버코팅(overcoating)할 필요가 있었다. 그렇지만, 이러한 오버코팅을 한 경우는 절연성이나 조임성에 문제가 생기는 경우가 있다. 또, 3가 크롬원, 인산 이온원, 아연 이온원, 및 3가 크롬과 착체를 형성할 수가 있는 킬레이트제를 함유한 3가 크롬 화성 피막용 마무리제(예를 들면, 일본 특허공개 2005-23372호)로 처리한 경우는 절연성이나 조임성에 문제는 생기지 않지만, 이 피막은 예를 들면 마무리 처리에 있어서의 건조 공정 등에 있어서 물품끼리의 접촉에 의해 다수의 스킨 흠이나, 액고임 등에 기인하는 녹색 얼룩이나 흰색 얼룩 등의 얼룩이 발생하는 문제가 생기는 경우가 있다. 또, 마무리제에 곰팡이가 발생하는 문제가 생기는 경우도 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 절연성이 낮고, 조임성에 문제가 없는, 뛰어난 광택과 고내식성을 가지고, 또한 흠과 얼룩이 적은 3가 크롬 화성 피막, 특히 흑색 3가 크롬 화성 피막을 얻을 수 있는 3가 크롬 화성 피막용 수용성 마무리제를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0005] 본 발명은 또, 상기 3가 크롬 화성 피막을 얻기 위한 마무리 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 본 발명은 또, 6가 크롬이 없는 내식성 피막을 가지는 금속 물품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은, 3가 크롬 화성 피막을 가지는 기체(基體)에 대해서, 3가 크롬원, 인산 이온원, 아연 이온원, 3가 크롬과 착체를 형성할 수가 있는 킬레이트제, 그리고 폴리비닐알코올 및 그 유도체, 폴리비닐피롤리돈 및 그 유도체, 폴리알킬렌글리콜 및 그 유도체 그리고 셀룰로스에테르 및 그 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 비이온성 수용성 고분자 화합물, 및/또는 요소, 티오요소, 이산화티오요소 및 그들의 유도체로부터 선택되는 얼룩 방지제를 함유하는 마무리제 수용액을 부착시키면, 3가 크롬 화성 피막 상에 마무리층이 형성되고, 이에 의해 상기 과제를 해결할 수 있다는 지견(知見)에 기초하여 이루어진 것이다.

[0008] 즉, 본 발명은 3가 크롬원, 인산 이온원, 아연 이온원, 3가 크롬과 착체를 형성할 수가 있는 킬레이트제, 그리고 폴리비닐알코올 및 그 유도체, 폴리비닐피롤리돈 및 그 유도체, 폴리알킬렌글리콜 및 그 유도체 그리고 셀룰로스에테르 및 그 유도체로 이루어지는 군에서 선택되는 비이온성 수용성 고분자 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 3가 크롬 화성 피막용 마무리제를 제공한다.

[0009] 본 발명은 또, 3가 크롬원, 인산 이온원, 아연 이온원, 3가 크롬과 착체를 형성할 수가 있는 킬레이트제, 그리고 요소, 티오요소, 이산화티오요소 및 그들의 유도체로부터 선택되는 얼룩 방지제를 함유하는 것을 특징으로 하는 3가 크롬 화성 피막용 마무리제를 제공한다.

[0010] 본 발명은 또, 3가 크롬원, 인산 이온원, 아연 이온원, 3가 크롬과 착체를 형성할 수가 있는 킬레이트제, 그리고 상기 비이온성 수용성 고분자 화합물, 및 상기 얼룩 방지제를 함유하는 것을 특징으로 하는 3가 크롬 화성 피막용 마무리제를 제공한다.

[0011] 본 발명은 또, 3가 크롬 착체, 인산 이온, 아연 이온, 비이온성 수용성 고분자 및/또는 얼룩 방지제, 그리고 물을 함유하고, 수용액의 형태로 있고, 비이온성 수용성 고분자 화합물이 폴리비닐알코올 및 그 유도체, 폴리비닐피롤리돈 및 그 유도체, 폴리알킬렌글리콜 및 그 유도체 그리고 셀룰로스에테르 및 그 유도체로 이루어지는 군

에서 선택되고, 얼룩 방지제가 요소, 티오요소, 이산화티오요소 및 그들의 유도체로부터 선택되는 3가 크롬 화성 피막용 마무리제를 제공한다.

[0012] 본 발명은 또, 흑색 3가 크롬 화성 피막을 가지는 기체에 대해서, 그 흑색 3가 크롬 화성 피막에, 수용액의 형태로 있는 상기 3가 크롬 화성 피막용 마무리제를 부착시키고, 다음에 건조하는 것을 특징으로 하는 흑색 3가 크롬 화성 피막의 마무리 방법을 제공한다.

[0013] 본 발명은 또, 금속 기체, 그 위에 설치된 흑색 3가 크롬 화성 피막 및 그 위에 설치된 마무리층을 가지는 6가 크롬이 없는 내식성 피막을 가지는 금속 물품이고, 마무리층이 3가 크롬, 아연 및 인 원소를 함유하고, 3가 크롬, 아연 및 인 원소의 합계를 100중량부로 했을 때에, 3가 크롬이 10~40중량부, 아연이 20~75중량부, 인이 3~40중량부인 것을 특징으로 하는 금속 물품을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 3가 크롬 화성 피막의 내식성과 광택이 있는 외관을 얻기 위해서는, 3가 크롬 화성 피막의 배리어(barrier) 피막을 치밀하고 두껍게 할 필요가 있다. 그렇지만, 3가 크롬 화성 피막의 경우는 화성 처리 반응만으로 6가 크로메이트에 필적하는 것 같은 두께의 배리어 피막을 형성시키는 것은 곤란하다.

[0015] 그런데, 본 발명에 의하면, 아연, 아연 합금 도금 상에 스친 흠, 얼룩, 특히 액고입에 기인하는 녹색 얼룩이 적은 저절연성이고, 또한 조임성을 손상시키지 않고 광택, 내식성이 뛰어난 6가 크롬이 없는 내식성 피막, 특히 흑색의 3가 크롬 화성 피막을 형성할 수가 있기 때문에, 향후 전자기기 등의 여러 가지의 분야에서 폭넓게 이용되는 것을 기대할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명의 3가 크롬 피막용 마무리제에 이용하는 3가 크롬원으로는 염화크롬, 황산크롬, 질산크롬, 인산크롬, 초산크롬 등의 3가 크롬염 등을 들 수 있다. 또, 크롬산이나 중크롬산염 등의 6가 크롬을 환원제로 3가로 환원하여 3가 크롬으로 해도 좋다. 이들 3가 크롬원은 1종 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수가 있다. 그 농도는 크롬 농도로 환산하여 0.1g/L~20g/L가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.3g/L~10g/L이다.

[0017] 본 발명의 3가 크롬 피막용 마무리제에 이용하는 인산 이온원으로는 인산, 아인산 등의 인의 산소산, 및 그들의 염, 특히 알칼리염 등을 들 수 있다. 이들 인산 이온원은 1종 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수가 있다. 그 농도는 0.3~70g/L인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~40g/L이다.

[0018] 본 발명에서는 3가 크롬원 및 인산 이온원으로서 인산크롬을 이용할 수가 있다. 여기서, 인산크롬으로서 $Cr(H_2PO_4)_{(3/3-n)}$ 의 구조식(식 중 n은 1~2)을 가지는 것을 이용하면 고온 고습하에서의 내구성이 얻어지므로 바람직하고, 특히 n이 1인 것이 가장 바람직하다.

[0019] 본 발명의 3가 크롬 피막용 마무리제에 이용하는 아연 이온원으로는 산화아연, 탄산아연, 질산아연, 염화아연, 황산아연 및 각종 유기 카복실산의 아연염 등을 들 수 있지만, 산화아연, 탄산아연이 바람직하다. 이들 아연 이온원은 1종 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수가 있다. 그 농도는 아연 농도로 환산하여 0.1g/L~30g/L가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5g/L~20g/L이다.

[0020] 본 발명의 3가 크롬 피막용 마무리제에 이용하는 3가 크롬과 착체를 형성할 수가 있는 킬레이트제로서는 모노카복실산, 디카복실산이나 트리카복실산 등의 다가 카복실산, 히드록시카복실산, 아미노카복실산(예를 들면 글리신) 또는 그들의 염을 들 수 있다. 이들 중 옥살산, 말론산, 구연산, 주석산, 사과산이 바람직하다. 이들 킬레이트제는 1종 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수가 있다. 그 농도는 수용액 중에 0.5~100g/L 함유시키는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~50g/L이다.

[0021] 3가 크롬에 대한 킬레이트제의 몰비는 내식성, 마무리 외관(처리 외관)에 영향을 주기 때문에 0.2~2인 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 0.5~1이다. 아연에 대한 킬레이트제의 몰비는 0.5 이상이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.7~1이다.

[0022] 본 발명의 3가 크롬 피막용 마무리제에 이용하는 비이온성 수용성 고분자 화합물은 폴리비닐알코올 및 그 유도체, 폴리비닐피롤리돈 및 그 유도체, 폴리알킬렌글리콜 및 그 유도체 그리고 셀룰로스에테르 및 그 유도체로 이루어지는 군에서 선택된다.

[0023] 폴리비닐알코올 및 그들의 유도체로서는 폴리비닐알코올, 술폰산 변성 폴리비닐알코올 등을 들 수 있다. 예를

들면, 일본합성화학의 PVA NL05, GM-13, 고세란 L3266 등을 들 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0024] 폴리비닐피롤리돈 및 그 유도체로서는 폴리비닐피롤리돈, 초산비닐·비닐피롤리돈 공중합체 등을 들 수 있다. 예를 들면, 일본촉매의 K-30, K-30W, K-90 등을 들 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다.

[0025] 폴리알킬렌글리콜 및 그 유도체로서는 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 및 그들의 에테르 유도체 등을 들 수 있다. 예를 들면, 니치유(주)의 PEG-200, PEG-1000 및 PEG-4000, 니치유(주)의 유니올 D-700 및 D-2000, 그리고 니치유(주)의 유니올 TG-1000 등을 들 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다.

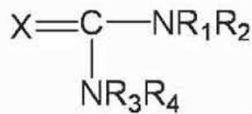
[0026] 셀룰로스에테르 및 그 유도체로서는 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스, 히드록시에틸셀룰로스, 히드록시프로필셀룰로스, 히드록시메틸프로필셀룰로스 등을 들 수 있다. 예를 들면, 신에츠화학의 메틀로즈 SM·SH·SH 타입 등을 들 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0027] 이들 비이온성 수용성 고분자 화합물은 1종 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수가 있다. 비이온성 수용성 고분자 화합물의 농도는 0.01g/L~50g/L가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1g/L~10g/L이다. 다만, 50g/L를 넘어도 성능상 문제는 없지만, 그 이상의 효과도 기대할 수 없다.

[0028] 이들 비이온성 수용성 고분자 화합물의 첨가는 특히 스킨 흠의 방지에 기여하고, 따라서 3가 크롬 화성 피막의 외관의 향상에 부가하여 내식성도 향상된다. 본 발명의 3가 크롬 화성 피막용 마무리제에 의해, 저절연성이고, 또한 조임성을 손상시키지 않고 스킨 흠이 없는 광택, 내식성이 뛰어난 6가 크롬이 없는 내식성 화성 피막, 특히 흑색의 3가 크롬 화성 피막을 형성할 수가 있다.

[0029] 본 발명의 3가 크롬 피막용 마무리제에 이용하는 얼룩 방지제는 요소, 티오요소, 이산화티오요소 및 그들의 유도체로 이루어지는 군에서 선택된다.

[0030] 요소, 티오요소, 이산화티오요소 및 그들의 유도체로서는 예를 들면 하기 일반식으로 표시되는 화합물 등을 들 수 있다.



[0031]

[0032] (식 중 X는 O, S 또는 SO₂H이고, R₁~R₄는 각각 독립하여 수소 원자, 쇠상 탄화수소기, 환상 탄화수소기, 아랄킬기 또는 아릴기이다)

[0033] R₁~R₄의 쇠상 탄화수소기로서는 바람직하게는 탄소 원자수 1~8의 쇠상 탄화수소기이고, 보다 바람직하게는 탄소 원자수 1~8의 알킬기이고, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 직쇄상 내지 분기쇄상의 프로필기, 부틸기, 헥실기 등을 들 수 있다.

[0034] 환상 탄화수소기로서는 바람직하게는 탄소 원자수 3~8의 환상 탄화수소기이고, 보다 바람직하게는 탄소 원자수 5~6의 환상 탄화수소기이고, 예를 들면 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다.

[0035] 아랄킬기로서는 바람직하게는 벤질기, 페닐기 등을 들 수 있다. 이들 페닐기에는 알킬기 등이 치환되어 있어도 좋다.

[0036] 아릴기로서는 바람직하게는 페닐기, 톨루일기, 저급 알콕시페닐기 등을 들 수 있다.

[0037] R₁~R₄는 보다 바람직하게는 각각 독립하여 수소 원자 또는 탄소 원자수 1~3의 알킬기이다.

[0038] 얼룩 방지제의 구체적인 예로서는, 예를 들면 요소, N-메틸요소, N-에틸요소, N-부틸요소, N, N'-디메틸요소, 페닐요소, 벤질요소, 에톡시페닐요소, 티오요소, N-메틸티오요소, N-에틸티오요소, N, N'-디메틸티오요소, 페닐티오요소, 벤질티오요소, 에톡시페닐티오요소, 이산화티오요소, N-메틸티오요소디옥시드, N-에틸티오요소디옥시드 등을 들 수 있다.

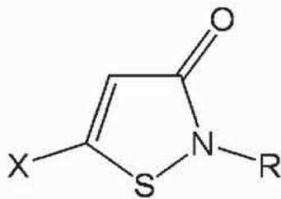
[0039] 이들 얼룩 방지제는 1종 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수가 있다. 얼룩 방지제의 농도는 0.01g/L~30g/L가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1g/L~15g/L이다.

[0040] 이들 얼룩 방지제의 첨가는 특히 얼룩의 방지, 그 중에서도 액고임에 기인하는 녹색 얼룩의 방지에 기여하고,

또한 내식성도 향상시킨다. 본 발명의 3가 크롬 화성 피막용 마무리제에 의해, 저절연성이고, 또한 조임성을 손상시키지 않고 얼룩이 없는 광택, 내식성이 뛰어난 6가 크롬이 없는 내식성 화성 피막, 특히 흑색의 3가 크롬 화성 피막을 형성할 수가 있다.

[0041] 또한, 본 발명에 있어서는, 상기 비이온성 수용성 고분자 화합물에 부가하여 상기 얼룩 방지제를 병용 첨가함으로써, 저절연성이고, 또한 조임성을 손상시키지 않고 스킨 흠 및 얼룩이 없는 광택, 내식성이 뛰어난 6가 크롬이 없는 내식성 화성 피막, 특히 흑색의 3가 크롬 화성 피막을 형성할 수가 있다. 비이온성 수용성 고분자 화합물에 부가하여 얼룩 방지제를 병용 첨가하는 경우, 각각의 첨가 농도는 상기 첨가 농도의 범위이고, 또 합계 농도로서는 0.01g/L~50g/L가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1g/L~15g/L이다.

[0042] 본 발명의 3가 크롬 피막용 마무리제는 바람직하게는 곰팡이 억제 성분을 더 함유한다. 상기 마무리제에 곰팡이 억제 성분을 함유시킴으로써, 박테리아가 억제되어 곰팡이가 발생하지 않고 장기간 사용할 수 있다. 곰팡이 억제 성분으로서 바람직하게는 이소티아졸린계 화합물이다. 이소티아졸린계 화합물로서 바람직하게는 하기 일반 식으로 표시되는 이소티아졸린계 화합물이다.



[0043] (식 중 R은 탄소 원자수 1-8의 알킬기를 나타내고, X는 수소 원자, Cl 원자 또는 Br 원자를 나타낸다)

[0044] 이들 곰팡이 억제 성분은 1종 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수가 있다. 곰팡이 억제 성분의 농도는 0.01g/L~50g/L가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.1g/L~5g/L이다. 다만, 50g/L를 넘어도 성능상 문제는 없지만, 경제상 바람직하지 않다.

[0045] 본 발명의 3가 크롬 피막용 마무리제는 물을 더 함유하고, 수용액의 형태로 있는 것이 좋다. 이때 수용액의 pH는 2.5~8로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 3~7이고, 가장 바람직하게는 4~6이다. 이 범위로 pH를 조정하기 위해서, 수산화알칼리, 암모니아수 또는 아민류 등의 알칼리제를 이용하는 것이 바람직하다.

[0046] 본 발명의 3가 크롬 피막용 마무리제는, 얻어지는 피막의 내식성을 높이기 위해서는, 알루미늄, 규소, 몰리브덴, 망간 및 코발트로 이루어지는 군에서 선택되는 금속 이온을 더 첨가하는 것이 좋다. 이들 금속 이온은 1종 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수가 있다. 그 농도는 0.1g/L~30g/L가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5g/L~5g/L이다.

[0047] 또, 하기의 계면활성제나 수용성 수지를 본 발명의 3가 크롬 피막용 마무리제에 첨가하면, 마무리한 피막의 외관의 균일성과 또한 광택성을 높일 수가 있으므로 바람직하다.

[0048] 첨가하는 계면활성제로서는 에테르계 비이온 계면활성제, 폴리옥시에틸렌·폴리옥시프로필렌 블록 폴리머, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르 등을 들 수 있다. 그 농도는 0.01g/L~100g/L가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1g/L~50g/L이다.

[0049] 첨가하는 수용성 수지로서는 수용성 아크릴 수지, 수용성 우레탄 수지, 수용성 멜라민 수지, 에멀전형 왁스 등을 들 수 있다. 그 농도는 0.01g/L~100g/L가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1g/L~50g/L이다. 또한, 수용성 수지를 첨가하는 경우는 마무리제 조성물의 pH를 7~8로 하는 것이 바람직하다.

[0050] 또, 본 발명의 3가 크롬 피막용 마무리제의 액 드리핑(dripping)을 촉진하고 건조 얼룩을 방지하기 위해서 실리콘을 첨가할 수도 있다. 그 농도는 1~1000ppm이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~100ppm이다.

[0051] 본 발명의 3가 크롬 피막용 마무리제는 바람직하게는 할로젠 이온, 황산 이온 및 술폰산 이온을 함유하지 않는다. 이에 의해 고온도 고습도에서 발생하는 백색 생성물이 억제된다.

[0052] 본 발명에서 이용하는 기체로서는 철, 니켈, 동 등의 각종 금속, 및 이들의 합금, 혹은 아연 치환 처리를 한 알루미늄 등의 금속이나 합금의 판상물, 직방체, 원기둥, 원통, 구상물 등 여러 가지 형상의 것을 들 수 있다. 이들 중 아연이나 아연 합금제의 것이나, 표면에 아연이나 아연 합금 도금 피막을 형성시킨 것이 바람직하다. 여

기서, 아연이나 아연 합금 도금 피막은 통상의 방법에 의해 용이하게 형성할 수가 있다.

- [0054] 예를 들면, 황산욕, 암모늄욕, 칼륨욕 등의 산성욕, 알칼리논시안욕, 알칼리시안욕 등의 알칼리욕의 어느 것을 이용하여 아연 도금 피막을 형성하는 것이 좋다. 여기에서는 특히 알칼리논시안 도금욕(DipsoI제 NZ-98욕, NZ-87욕 등)을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0055] 또, 아연 합금 도금으로서 아연-철 합금 도금, 아연-니켈 합금 도금, 아연-코발트 합금 도금 등을 들 수 있다. 아연이나 아연 합금 도금의 두께는 임의로 할 수가 있지만, 1 μ m 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 5~25 μ m이다.
- [0056] 본 발명에서 대상으로 하는 3가 크롬 화성 피막(바람직하게는 흑색 3가 크롬 화성 피막)을 가지는 기체는, 상기 기체, 특히 아연이나 아연계 합금 도금층을 가지는 기체를 수세한 후, 3가 크롬 화성 처리를 행하여 3가 크롬 화성 피막을 형성시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0057] 3가 크롬 화성 피막은 미국 특허 제5,415,702호 명세서, 일본 특허공개 2003-166074호 공보나 일본 특허공개 2003-166075호 공보 등에 기재된 여러 가지 3가 크롬 화성 처리액을 이용하여 행할 수가 있지만, 국제공개 제 2003/076686호에 기재된 흑색 3가 크롬 화성 처리액, 즉 질산 이온과 3가 크롬의 몰비($\text{NO}_3^-/\text{Cr}^{3+}$)가 0.5 미만이고, 3가 크롬이 킬레이트제와의 수용성 착체의 형태로 존재하고, 코발트 이온 및/또는 니켈 이온을 포함하고, 코발트 이온 및/또는 니켈 이온이 킬레이트제와 난용성의 금속염을 형성하여 침전하지 않고 당해 처리 용액 중에 안정하게 존재하고, 아연 및 아연 합금 도금을 당해 처리 용액에 접촉시켰을 때에, 아연과 반응하여 아연과 크롬과, 코발트 및/또는 니켈과, 킬레이트제를 포함하는 흑색 3가 크롬 화성 처리 용액을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0058] 예를 들면, 아연이나 아연계 합금 도금층을 가지는 기체를 3가 크롬 화성 처리 용액에, 예를 들면 10~80 $^{\circ}$ C, 보다 바람직하게는 40~60 $^{\circ}$ C의 액온으로 5~600초간 침지하여 3가 크롬 화성 처리하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30~120초간 침지한다.
- [0059] 이와 같이 하여 3가 크롬 화성 피막을 0.1~0.3 μ m 정도의 두께로 아연이나 아연계 합금 도금층 상에 설치하는 것이 좋다.
- [0060] 본 발명에서는 3가 크롬 화성 피막, 특히 흑색 3가 크롬 화성 피막을 가지는 기체를 수세한 후 또는 수세하지 않고, 그 3가 크롬 화성 피막에 수용액의 형태로 있는 본 발명의 마무리제 조성물에 접촉시켜(바람직하게는 마무리제 조성물에 침지하여), 마무리제 조성물을 부착시키고, 다음에 건조, 바람직하게는 수세 없이 탈수 건조하여 3가 크롬 화성 피막 상에 마무리층을 형성시킬 수가 있다.
- [0061] 접촉 온도(바람직하게는 침지 온도)는 10~80 $^{\circ}$ C가 바람직하고, 보다 바람직하게는 45~55 $^{\circ}$ C이다.
- [0062] 접촉 시간(바람직하게는 침지 시간)은 3~30초가 바람직하고, 보다 바람직하게는 3~5초이다.
- [0063] 건조 온도는 50 $^{\circ}$ C~200 $^{\circ}$ C가 바람직하고, 보다 바람직하게는 80 $^{\circ}$ C~120 $^{\circ}$ C이다.
- [0064] 건조 시간은 5분~60분이 바람직하고, 보다 바람직하게는 10분~20분이다.
- [0065] 이 마무리 처리에 의해 3가 크롬 화성 피막 상에 3가 크롬, 아연 및 인 원소를 함유하고, 예를 들면 3가 크롬, 아연 및 인 원소의 합계를 100중량부로 했을 때에 3가 크롬이 10~40중량부, 아연이 20~75중량부, 인이 3~40중량부인 마무리층을 설치할 수가 있다. 3가 크롬/아연/인의 최적의 중량비는 (20~25)/(60~50)/(20~25)이다. 여기서, 마무리층 중의 3가 크롬, 아연 및 인 원소의 합계가 30~75중량%인 것이 바람직하다.
- [0066] 또한, 마무리층의 두께는 임의로 할 수가 있지만, 0.05~0.3 μ m 정도인 것이 바람직하다.
- [0067] 또, 윤활성 부여 등의 목적에 따라서는 본 발명의 3가 크롬 화성 피막 상에 또한 오버코트 처리를 할 수도 있다. 오버코트는 규산염, 인산염 등의 무기 피막은 물론이고, 폴리에틸렌, 폴리염화비닐, 폴리스티렌, 폴리프로필렌, 메타크릴 수지, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리아세탈, 불소 수지, 요소 수지, 페놀 수지, 불포화 폴리에스터 수지, 폴리우레탄, 알키드 수지, 에폭시 수지, 멜라민 수지 등의 유기 피막이나, 실리콘 오일, 왁스, 방청유 등도 유효하다.
- [0068] 본 발명에서는 금속 기체, 그 위에 설치된 3가 크롬 화성 피막, 및 그 위에 설치된 상기 마무리층을 가지는 6가 크롬이 없는 내식성 피막을 가지는 금속 물품을 제공한다.

[0069] 이 금속 물품은 나사나 볼트 등의 금속 부재나 자동차용 부품 등의 금속 제품으로서 매우 적합하게 이용할 수가 있다.

[0070] 다음에 본 발명을 실시예에 의해 상세하게 설명한다.

[0071] 실시예

[0072] (실시예 1)

[0073] Dipsol제 NZ-87육을 사용하여, M8의 볼트에 징케이트 아연 도금을 두께 8 μ m 한 것을, 흑색 3가 크롬 화성 처리제 딥솔(주)제 ZTB-447 S123C3 타입(ZTB-447S1 : 50mL/L, ZTB-447S2 : 20mL/L 및 ZTB-447S3 : 7mL/L)으로 처리(30 $^{\circ}$ C에서 40초간) 후, 표 1에 나타내는 마무리제에 50 $^{\circ}$ C에서 5초간 침지하고 원심 탈수한 후 120 $^{\circ}$ C에서 건조하였다.

표 1

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Cr ³⁺ (g/L)	5	5	10	5	5	5	5	10	5	5
Zn ²⁺ (g/L)	10	10	20	10	5	10	10	20	10	10
PO ₄ ⁻ (g/L)	15	15	30	30	15	15	12	30	15	15
옥살산 (g/L)					15				24	
말론산 (g/L)					15			24		
구연산 (g/L)	25	25	50	25		25	25			25
PVA NL05 (g/L)	0.5				0.5	0.5				
PVA GM14 (g/L)				0.5				0.5	0.5	0.5
고세란 L3266 (g/L)			0.5				0.5			
요소 (g/L)			5		5			5		
티오요소 (g/L)		5					5			5
이산화티오요소 (g/L)				5		5			5	
이소티아졸린 (g/L)			0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	
추가 금속 이온					Co ²⁺	Co ²⁺	Co ²⁺ Si ⁴⁺	Co ²⁺ Al ³⁺	Co ²⁺	
그 외의 첨가제					계면활성제				실리콘	아크릴 수지
처리액의 pH	3.0	5.0	4.0	5.0	4.0	4.0	5.0	4.0	4.0	7.5

[0074]

[0075] 표 중 Cr³⁺는 인산크롬을 사용하였다. Zn²⁺는 산화아연을 사용하였다. 이소티아졸린은 Chemicrea사제 ZONEN-C를 사용하였다. Si⁴⁺는 콜로이드 실리카를 사용하였다. Co²⁺는 탄산코발트(No. 5, 6, 7 및 8) 또는 질산코발트(No. 9)를 사용하였다. Al³⁺는 인산알루미늄을 사용하였다. 추가 금속 이온의 농도는 1g/L로 하였다. pH는 가성 소다(No. 1, 3, 5, 6, 7 및 10) 또는 암모니아수(No. 2, 4, 8 및 9)로 조정하였다. 계면활성제는 에테르계 비이온 계면활성제 「세도란 FF200」(산요화학주식회사제)을 20g/L, 실리콘은 토레·다우코닝(주)제 L-720을 10ppm, 아크릴 수지는 일본촉매사제 아쿠알릭 L 시리즈 DL을 30g/L 사용하였다. 잔부는 물이다.

[0076] (실시예 2)

[0077]

M8의 볼트에 철 합금 도금(Fe : 0.5중량%)을 두께 8 μ m 한 것을, 흑색 3가 크롬 화성 처리제(딥솔(주)제 ZTB-447A(200mL/L) 및 ZTB-447K(8mL/L))로 처리(50 $^{\circ}$ C에서 60초간) 후, 표 2에 나타내는 마무리제에 50 $^{\circ}$ C에서 5초간 침지하고 원심 탈수한 후 120 $^{\circ}$ C에서 건조하였다.

표 2

No.	1	2	3	4
Cr ³⁺ (g/L)	5	10	5	5
Zn ²⁺ (g/L)	10	20	10	5
PO ₄ ⁻ (g/L)	15	30	30	15
옥살산 (g/L)				15
말론산 (g/L)				15
구연산 (g/L)	25	50	25	
PVA NL05 (g/L)	0.5		0.5	0.5
PVA GM14 (g/L)				
고세란 L3266 (g/L)		0.5		
요소 (g/L)	5		5	
티오요소 (g/L)		5		5
이산화티오요소 (g/L)				
이소티아졸린 (g/L)		0.25	0.25	0.25
추가 금속 이온				Co ²⁺
그 외의 첨가제				계면활성제
처리액의 pH	4.0	4.0	4.0	4.0

[0078]

[0079]

표 중 Cr³⁺는 인산크롬을 사용하였다. Zn²⁺는 산화아연을 사용하였다. 이소티아졸린은 Chemicrea사제 ZONEN-C를 사용하였다. Co²⁺는 질산코발트를 사용하였다. 추가 금속 이온의 농도는 1g/L로 하였다. pH는 가성 소다(No. 1, 2 및 4) 또는 암모니아수(No. 3)로 조정하였다. 계면활성제는 에테르계 비이온 계면활성제 「세도란 FF200」(산요화학주식회사제)을 20g/L 사용하였다. 잔부는 물이다.

[0080]

(실시예 3)

[0081]

M8의 볼트에 아연 니켈 합금 도금(Ni : 15중량%)을 두께 8 μ m 한 것을, 흑색 3가 크롬 화성 처리제 딥솔(주)제 IZB-256(IZB-256AY : 150mL/L 및 IZB-256BY : 50mL/L)으로 처리(25 $^{\circ}$ C에서 45초간) 후, 표 3에 나타내는 마무리제에 50 $^{\circ}$ C에서 5초간 침지하고 원심 탈수한 후 120 $^{\circ}$ C에서 건조하였다.

표 3

No.	1	2	3	4
Cr ³⁺ (g/L)	5	10	5	5
Zn ²⁺ (g/L)	10	20	10	5
PO ₄ ⁻ (g/L)	15	30	30	15
옥살산 (g/L)				15
말론산 (g/L)				15
구연산 (g/L)	25	50	25	
PVA NL05 (g/L)	0.5		0.5	0.5
PVA GM14 (g/L)				
고세란 L3266 (g/L)		0.5		
요소 (g/L)	5		5	
티오요소 (g/L)		5		5
이산화티오요소 (g/L)				
이소티아졸린 (g/L)		0.25	0.25	0.25
추가 금속 이온				Co ²⁺
그 외의 첨가제				계면활성제
처리액의 pH	4.0	4.0	4.0	5.0

[0082]

[0083]

표 중 Cr³⁺는 인산크롬을 사용하였다. Zn²⁺는 산화아연을 사용하였다. 이소티아졸린은 Chemicrea사제 ZONEN-C를 사용하였다. Co²⁺는 질산코발트를 사용하였다. 추가 금속 이온의 농도는 1g/L로 하였다. pH는 가성 소다(No. 1, 2 및 4) 또는 암모니아수(No. 3)로 조정하였다. 계면활성제는 에테르계 비이온 계면활성제 「세도란 FF200」(산요화학주식회사제)을 20g/L 사용하였다. 잔부는 물이다.

[0084]

(비교예 1)

[0085]

비교예로서 M8의 볼트에 실시예 1과 같이 아연 도금을 두께 8μm 한 것에, 흑색 6가 크로메이트 처리(25℃에서 60초간)를 행하였다.

[0086]

흑색 6가 크로메이트는 딥솔(주)제 ZB-535A(200ml/L) 및 ZB-흑50 B(10ml/L)를 사용하였다.

[0087]

(비교예 2)

[0088]

비교예로서 M8의 볼트에 8μm 아연 도금을 한 것에, 흑색 3가 크로메이트 처리를 행한 후, 실시예 1의 No. 1~No. 4의 마무리제로부터 폴리비닐알코올, 얼룩 방지제 및 곰팡이 방지 성분을 빼낸 표 4 기재의 마무리제로 마무리 처리를 행하였다. 흑색 3가 크롬 화성 처리는 딥솔(주)제 ZTB-447A(200ml/l) 및 ZTB-447K(8ml/l)를 사용하였다(처리 조건은 50℃에서 60초간).

표 4

No.	1	2	3	4
Cr ³⁺ (g/L)	5	10	5	5
Zn ²⁺ (g/L)	10	20	10	5
PO ₄ ⁻ (g/L)	15	30	30	15
옥살산 (g/L)				15
말론산 (g/L)				15
구연산 (g/L)	25	50	25	
PVA NL05 (g/L)				
PVA GM14 (g/L)				
고세란 L3266 (g/L)				
요소 (g/L)				
티오요소 (g/L)				
이산화티오요소 (g/L)				
이소티아졸린 (g/L)				
추가 금속 이온				Co ²⁺
그 외의 첨가제				계면활성제
처리액의 pH	4.0	4.0	4.0	5.0

[0089]

[0090]

표 중 Cr³⁺는 인산크롬을 사용하였다. Zn²⁺는 산화아연을 사용하였다. Co²⁺는 탄산코발트를 사용하였다. 금속 이온 농도는 1g/L로 하였다. pH는 가성 소다(No. 1, 2 및 4) 또는 암모니아수(No. 3)로 조정하였다. 계면활성제는 에테르계 비이온 계면활성제 「세도란 FF200」(산요화학주식회사제)을 20g/L 사용하였다. 잔부는 물이다.

[0091]

실시에 1~3 및 비교예 1 및 2에서 얻어진 화성 처리 피막의 처리 외관, 염수 분무 시험의 결과 및 실온 방치 1개월의 마무리제의 곰팡이 발생 상황을 정리하여 표 5에 나타낸다.

[0092]

표 5에 나타내듯이, 폴리비닐알코올을 포함하는 실시예 1의 No. 1 및 3~10의 피막은 폴리비닐알코올을 포함하지 않는 비교예 2의 No. 1, 3 및 4의 피막과 비교하여, 흠이 적은 광택 외관이 얻어지고, 내식성도 양호하였다. 실시예 2 및 3의 No. 1~4도 흠 및 고임 얼룩이 적은 광택 외관이 얻어지고, 내식성은 더 뛰어났다.

[0093]

실온 방치 1개월의 마무리제의 곰팡이 발생 상황은, 곰팡이 방지 성분을 포함하지 않는 비교예 2의 No. 1~No. 4는 모두 곰팡이가 발생했지만, 곰팡이 방지 성분을 함유한 실시예 1의 No. 3~10, 실시예 2 및 3의 No. 2~4에서는 전혀 발생은 인지되지 않았다.

표 5

	내식성 염수 분무 시험 (백청 발생 시간) (Hrs)	실온 방치 1개월 곰팡이 발생 상황	처리 외관
실시에 1-1	168	발생 있음	스친 흠 없음, 얼룩 있음 광택흑
실시에 1-2	144	발생 있음	스친 흠 있음, 얼룩 없음 광택흑
실시에 1-3	168	발생 없음	스친 흠 없음, 얼룩 없음 광택흑
실시에 1-4	168	발생 없음	스친 흠 없음, 얼룩 없음 광택흑
실시에 1-5	168	발생 없음	스친 흠 없음, 얼룩 없음 광택흑
실시에 1-6	168	발생 없음	스친 흠 없음, 얼룩 없음 광택흑
실시에 1-7	168	발생 없음	스친 흠 없음, 얼룩 없음 광택흑
실시에 1-8	168	발생 없음	스친 흠 없음, 얼룩 없음 광택흑
실시에 1-9	168	발생 없음	스친 흠 없음, 얼룩 없음 광택흑
실시에 1-10	168	발생 있음	스친 흠 없음, 얼룩 없음 광택흑
실시에 2-1	192	발생 있음	스친 흠 없음, 얼룩 없음 광택흑
실시에 2-2	192	발생 없음	스친 흠 없음, 얼룩 없음 광택흑
실시에 2-3	192	발생 없음	스친 흠 없음, 얼룩 없음 광택흑
실시에 2-4	192	발생 없음	스친 흠 없음, 얼룩 없음 광택흑
실시에 3-1	240	발생 있음	스친 흠 없음, 얼룩 없음 광택흑
실시에 3-2	240	발생 없음	스친 흠 없음, 얼룩 없음 광택흑
실시에 3-3	240	발생 없음	스친 흠 없음, 얼룩 없음 광택흑
실시에 3-4	240	발생 없음	스친 흠 없음, 얼룩 없음 광택흑
비교예 1	96	발생 없음	스친 흠 없음, 광택흑
비교예 2-1	120	발생 있음	스친 흠 있음, 얼룩 있음 광택흑
비교예 2-2	120	발생 있음	스친 흠 있음, 얼룩 있음 광택흑
비교예 2-3	120	발생 있음	스친 흠 있음, 얼룩 있음 광택흑
비교예 2-4	120	발생 있음	스친 흠 있음, 얼룩 있음 광택흑

[0094]

[0095] (내식성 시험 방법)

[0096] JIS Z2371에 따르는 염수 분무 시험을 행하여, 백청(white rust) 발생까지의 시간으로 평가하였다.

[0097] (곰팡이 발생 시험·평가 방법)

[0098] 마무리제를 실온에서 1개월 자연 방치하여, 곰팡이의 발생을 눈으로 <발생 있음, 없음>으로 판정하였다.

[0099] (처리 외관 평가 방법)

[0100] (스친 흠 시험·평가 방법)

[0101] 실시예 1~3 및 비교예 1 및 2와 같이 처리한 M10×60mm 플랜지 볼트 70개를 1m 상공으로부터 3회 낙하시켜, 스친 흠을 눈으로 <스친 흠 있음, 없음>으로 판정하였다.

[0102] (얼룩 시험·평가 방법)

[0103] 두부에 우묵한 곳이 있는 볼트에 3가 흑색 화성 처리까지 한 후, 두부에 마무리액을 적하하여 액고임을 만들고, 그대로 80℃에서 10분간 건조하여, 얼룩의 발생을 눈으로 <얼룩 있음, 없음>으로 판정하였다.

[0104] (광택 시험·평가 방법)

[0105] 처리품의 외관색과 광택을 눈으로, 예를 들면 광택이 있는 흑색을 광택흑으로 판정하였다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 4

【변경전】

~특징으로 하는 마무리제 조성물

【변경후】

~특징으로 하는 3가 크롬 화성 피막용 마무리제.