

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
B05D 3/06(45) 공고일자 1989년08월22일
(11) 공고번호 89-003096

(21) 출원번호	특 1986-0002075	(65) 공개번호	특 1986-0007029
(22) 출원일자	1986년03월20일	(43) 공개일자	1986년10월06일

(30) 우선권주장 61394 1985년03월26일 일본(JP)
 (71) 출원인 혼다기겐 고오교오 가부시기 가이사 구메 다다시
 일본국 도오교오도 미나도구 미나미아오야마 2쵸오메 1방 1고미쓰이도오
 아쓰 가가구 가부시기 가이사 도쓰까 야스아끼
 일본국 도오교오도 지요다구 가스미가세끼 3쵸오메 2방 5고

(72) 발명자 에비사와 히로오
 일본국 사이다마깽 이루마시 고야다 158-13
 노자끼 히오요시
 일본국 사이다마깽 사야마시 신사야마 2-23-9
 하라 히로후미
 일본국 도오교오도 히노시 다마다아라 4-12-10
 아베 마사루
 일본국 가나가와깽 요꼬하마시 도쓰까구 야베쪼오 1541
 세끼구찌 가쓰미
 일본국 가나가와깽 요꼬하마시 도쓰까구 이이지쪼오 2070
 (74) 대리인 최재철, 김승호

심사관 : 김석윤 (책자공보 제1629호)**(54) 도장 전 처리방법****요약**

내용 없음.

영세서

[발명의 명칭]

도장 전 처리방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 도장하기 전의 처리방법, 특히, 폴리에틸렌(PE) 혹은 폴리프로필렌(PP)등의 폴리오레핀계통 수지제품의 도장전의 처리방법에 관한 것이다.

폴리오래핀 계통수지는 가볍고 약품에 대한 내성 및 기계적 강도가 뛰어나있기 때문에 각종 제품에 응용되고 있다. 자동차용 내외장부품, 보디 뱃퍼도 이 일례이며, 폴리오래핀 계통수지를 사출 성형함에 따라 복잡한 형상을 한 부분도 일체적으로 성형되기 때문에 생산효율등의 면에서 극히 유리하다.

이와같은 폴리오래핀계통수지는 많은 점에서 뛰어나 있으나, 외관을 항상시키기 위하여 수지표면에 그대로 도장을 실시하였을 경우에는 도포막의 박리강도에 있어서 불량하다고 하는 불리한 점이 있기 때문에, 도장이 필요한 제품, 예컨대 자동차의 본체내의 장부품으로 전면적으로는 적용되어 있지 않았다. 그래서 폴리오래핀계통 수지제품에 대한 도포막 밀착성을 높이는 방법으로서, US Patent 4,465,715호가 이미 제안되어 있다. 이 선행기술은 도장전에 폴리오래핀 계통 수지제품의 표면을 이 폴리오래핀과 동일 또는 근사한 용해도 파라미터를 지닌 열소계 및 방향족계 유기용제, 예컨대 트리크릴르에탄, 디크릴르에틸렌, 벤젠, 툴루엔등으로 세정처리한 다음, 폴리아크릴릭산을 처리하도록 한 것이다.

상술한 선행기술에 있어서는 폴리올레핀계통수지의 용해도 파라미터(SP값)와 근사한 용해도 파라미터를 지닌 유기용제로 처리하면, 제품 표면으로부터 기름성분 및 저중 합체를 제거한 이외에도 제품 표면을 팽윤(Swelling) 또는 거친면으로 되게 하므로, 표면적이 증대하며, 그런다음 제품표면을 폴리아크릴릭산 처리하면 표면활성효과(친수기의 성분)가 대폭적으로 향상한다는 것을 구체적으로는 SP값이 9.2-9.4의 폴리프로필렌을 주체로한 폴리올레핀계통수지에 대하여, SP값이 9.6인 트리클로로에탄을 유기용제로서 들 수 있다.

그러나, 상술한 조건에서 도장전의 처리를 실시하였을 경우에 있어서는 거대한 만큼의 도포막 밀착 강도는 얻을 수 없었다.

이와 같은 결과로 된 것은 다음의 이유에 의한 것이라고 추찰할 수 있다.

즉, 폴리올레핀 계통수지의 SP값과 근사한 SP값을 지닌 상기한 유기용제로 처리하면 폴리올레핀계통 수지제품의 표면은 팽윤하여 거치른 면으로된 표면적이 증대하기 때문에 나중의 플라즈마처리에 의한 표면활성효과도 커져야 할 것이지만, 제품표면을 일단 팽윤시키면 제품표면에 도포막이 강고히 밀착하였다하여도 제품의 표층부가 팽윤에 의하여 부서지기 쉽게 되어 있기 때문에 도포막의 박리강도가 저하하였다고 생각할 수 있다.

또, 염소계 유기용제는 취급하기에 다소문제가 있으며, 배수처리 및 조업관리라고 하는 점에서 불합리가 있었다. 따라서, 본 발명의 목적은 플라즈마처리를 실시함에 따라 도포막의 박리강도 및 내수성을 향상시킬 수 있는 폴리올레핀 계통 수지제품의 도장전의 처리방법을 제공함에 있다.

본 발명의 다른 목적은 제품표면의 세정처리공정에 있어서의 배수처리 및 조업관리가 비교적 용이한 폴리올레핀계 수지제품의 도장전처리방법을 제공함에 있다.

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 의하면 제품의 표면을 함 불소유기용제로 세정 처리한다음, 제품표면을 플라즈마하는 것을 특징으로 하는 폴리올레핀 계 수지제품의 도장전처리방법을 제공한다.

상기 및 그밖의 목적과 특징 및 이점에 대하여는 본 발명의 방법에 관한 다음의 설명으로부터 명백 하여 질것이다. 폴리올레핀계 수지로서는 폴리에틸렌, 에틸렌조산비닐공중합체, 에틸렌아크릴레이트 공중합체, 에틸렌프로필렌 공중합체 및 이들 단체 그렇지 않으면 이들의 혼합물을 들 수 있으며, 나아가서 이런 것들에 열가소성 엘라스토머(Elastomer), 무기첨가제, 유리섬유등을 혼합한 것도 들 수 있다.

그리고, 상기한 폴리올레핀계수지에 산화방지지, 열안정제등을 첨가하여 펠릿화한 다음, 사출성형등으로 수제성형품(제품)을 얻는다. 이어서, 이 수제성형물을 액상 혹은 가스상의 함불소유기 용제에 접촉시켜서 수지성형품 표면을 세정처리한다. 더우기, 함불소유기 용제로서는 $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CCl}_2\text{F}\cdot\text{CCl}_2\text{F}\cdot\text{CCl}_2\text{F}_2$ 등을 들 수 있으며, 이것들은 혼합하여 사용하여도 좋으며, 또 에탄올, 아세톤, 메틸렌클로라이드, 트리클로로에탄등의 다른 용매로 희석하여 사용하여도 좋다.

더우기, 희석하여 사용하는 경우에는 상기한 함불소 유기용매가 50중량%이상인 것이 바람직하다.

여기에서, 처리온도는 용매가 액상인 경우에는 실온정도이며, 기체상의 경우에는 사용하는 용매의 비등점에 의하여 다르지만, 통상증기압이 $0.1\text{--}2\text{kg}/\text{cm}^2$ 정도로 되는 온도가 적당하다. 또, 처리시간은 통상 10-300초 정도가 적당하다. 함불소유기용매에 의한 세정처리종료후, 수지성형품표면을 플라즈마 처리한다.

플라즈마처리의 분위기 가스로서는 공기뿐아니라, 일반적으로 플라즈마처리에 사용되는 수소, 헬륨, 질소, 산소, 함불소화합물, 일산화탄소, 2산화탄소, 알르콘가스 및 이것들의 혼합가스등을 들수 있으나, 그중에서도 처리효율이라는 점에서 산소를 주체로 한 가스나 바람직하다. 여기에서 플라즈마 처리의 조건으로서는 플라즈마통, 처리된 제품형상등에 의하여 다르지만 통상 예컨대 산소가스를 처리가스로서 사용하는 경우에는 진공도를 $0.3\text{--}0.5\text{Torr}$, 주파수를 $2450\pm10\text{MHz}$, 처리시간을 5-30초로 하는 것이 바람직하다.

더우기, 플라즈마처럼의 바람직한 일례를 나타내면, 함불소 유기용체처리한 수지성형품을 처리실내에 세트하고, 이 처리실을 상기한바 분위기 가스로한 다음, 플라즈마를 발생시켜서 상기한 수지성형품 표면을 플라즈마처리한다.

전술한 바와같이 수득한 수지성형품은 도료, 예컨대 우레탄계도료를 도포하여 제품을 얻는다. 여기에서, 도포방법으로서는 적당한 막의 두께를 부여할 수 있는 통상의 방법을 사용할 수 있다.

상기한 제품은 예컨대 자동차 내외장품, 보디バン퍼(bumper)등에 가장 적합하게 사용할 수 있다. 다음에, 구체적인 실시예와 비교예와를 박리강도 및 내온 수성에 대하여 비교한 결과를 "표"에 나타내었다.

실험에 제공한 폴리올레핀계수지제품으로서는 "표"에 나타낸 바와같이 에틸렌프로필렌블록 공중합체 (에틸렌함유량 8중량%), 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도폴리에틸렌, 에틸렌프로필렌고무, 활석을 조합한 수지조성물을 사용하여 사출성형에 의하여 성형한 평판($80\times160\times2\text{mm}$)으로 하였다.

더우기, 다음의 실시예, 비교예에 있어서는 다음의 조건에 의하여 실행하였다.

(세정조건)

실시예 1-7에 있어서는 $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CCl}_2\text{F}_2$ 에 의한 증기세정(증기압 $1.0\text{kg}/\text{cm}^2$)을 60초동안 실시하고, 실시예 8, 9에 있어서는 $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CCl}_2\text{F}$ 아세톤=70/30(중량비) 또는 $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$ 에 침지하기를 $25^\circ\text{C}\times60\text{초}$ 동안 실행하였다.

비교예-1에 있어서는 1, 1, 1-트리클로로에탄에 의한 증기세정(증기압 $1.0\text{kg}/\text{cm}^2$)을 60초 동안 실행하였다.

(플라즈마처리조건)

1) 플라즈마 처리장치

아즈마시바 제조 마이크로파 플라즈마처리장(TMZ-2026M)

- 2) 처리가스 산소
 3) 처리시간 30초
 4) 가스압력 1.0Torr
 5) 가스유량 480cc/min
 6) 마이크로파출력 1500W

(도장조건)

- 1) 도료 일본 비이케마칼 사제
 2) 액형 폴리에스테르-폴리우레탄계도료
 3) 열처리시간 80°C × 30분
 4) 막의 두께 50 μ

박리강도는 도포막에 폭1cm의 절삭깊이를 내어 인스트론 인장시험기로 측정(인장속도 30mm/min)하고 내온수성시험은 40°C의 온수에 240시간 침지한 다음, 바둑눈 박리시험을 실행하였다.

표

		실시예 -1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	비교예 -1	-2	-3
조	PEP _{*1}	100	70	90	70	65	65	100	100	100	70	70	70
성	HDPE _{*2}				5		100						
wt	LDPE _{*3}					5							

%	EPR	30	25	25	25		25	25					
활	석		10	5	5	5							
체	CCl ₂ F-CCl ₂ F	○	○	○	○	○	○	○					
리	1,1,1-트리클로로에탄						○						
리	CCl ₂ F-CClF ₂ (70/30wt%)					○							
	CCl ₂ F-CClF ₂					○							
도	플라즈마처리	○	○	○	○	○	○	○					
장	박리강도 (kg/cm)	0.85	0.95	0.93	1.08	1.07	1.07	0.81	0.83	0.85	0.62	부분적으로 도포막박리 도포박리 (전체면)	
결	내온수성박리수	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	30	100

*1PEP은 폴리에틸렌프로필렌블록 공중합체를 뜻한다.

*2HDPE는 고밀도 폴리에틸렌을 뜻한다.

*3LDPE는 저밀도 폴리에틸렌을 뜻한다.

"표"로 부터도 명백한 바와같이 본 발명 방법에 의하면 도포막의 박리강도 및 내온수성이이라고 하는 면에서, 종래에 비교하여 대폭 향상하고 있음을 알 수 있다.

이상의 증명으로부터 명백한 바와같이, 본 발명에 관한 도장전 처리방법에 의하면 함불소유기용제를 사용하여 폴리올레핀계 수지제품의 표면처리를 하도록 하였으므로 수지제품 표면을 윤활 또는 기치를 면이 되는 일이 없이 기름성분의 세정만을 할 수 있으며, 그 결과 나중에 플라즈마 처리하여도 지나치게 부식(overetching)되는 일이 없고, 또한 도장의 박리강도가 종래예에 비하여 대폭 향상한다.

또, 함불소유기용제를 사용하면 트리클로로에탄등의 염소계 용제와 비하여 배수처리 및 조업관리라고 하는면에 있어서도 유리하며, 또한 플라즈마 처리에 의한 표면활성화도 커진다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

제품의 표면을 함불소유기용제로 세정처리한 다음, 제품표면을 플라즈마처리하는 것을 특징을 하는 폴리올렌핀계수지제품의 도장전 처리방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 함불소유기용제가 $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CCl}_2\text{F}$, 및 $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$ 로 되는 무리에서 선택된 도장전처리 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 함불소유기용제가 다른 유기용제에 의하여 희석되는 도장전 처리방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 함불소유기용제가 기체상인 도장전 처리방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 함불소유기용제가 액체상인 도장전 처리방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 전술한바 플라즈마처리에서 분위기 가스가 공기, 수소, 헬륨, 질소, 산소, 함불소화합물, 일산화탄소, 2산화탄소 및 이것들 혼합가스로 무리로 부터 선택된 도장전 처리방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 분위기 가스나 산소를 주체로한 가스인 도장전 처리방법.