



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년04월29일
(11) 등록번호 10-2661640
(24) 등록일자 2024년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 175/04 (2006.01) C08L 83/04 (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01) C09D 5/08 (2006.01)
C09D 7/63 (2018.01) C09D 7/65 (2018.01)

(52) CPC특허분류
C09D 175/04 (2013.01)
C08L 83/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-7018054
(22) 출원일자(국제) 2020년10월07일
심사청구일자 2022년05월27일
(85) 번역문제출일자 2022년05월27일
(65) 공개번호 10-2022-0088781
(43) 공개일자 2022년06월28일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/037970
(87) 국제공개번호 WO 2021/090628
국제공개일자 2021년05월14일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-200557 2019년11월05일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020100066566 A*
W02018180986 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에누오케 가부시킴가이샤
일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쥬메 12반 15고
엔오케이 클럽바 가부시킴가이샤
일본국 도쿄도 미나토구 시바다이몬 1쥬메 12-15

(72) 발명자
코가 아키코
일본 2510042 카나가와켄 후지사와시 츠지도신마치 4쥬메 3-1 에누오케 가부시킴가이샤 내
카메다 나오키
일본 3191541 이바라키켄 키타이바라키시 이소하라마치 이소하라 아자오이시 955-4 엔오케이 클럽바 가부시킴가이샤 내
타하라 마사키
일본 3191541 이바라키켄 키타이바라키시 이소하라마치 이소하라 아자오이시 955-4 엔오케이 클럽바 가부시킴가이샤 내

(74) 대리인
특허법인와이에스장

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김승오

(54) 발명의 명칭 수계 표면처리제

(57) 요약

(A)실리콘 오일의 수성 에멀전, (B)실라놀 변성 폴리우레탄 수지, (C)실란 화합물 및/또는 그 부분 가수분해물, (D)히드라지드류 및 카르보닐기 함유 폴리우레탄 수지의 수성 에멀전 및 (E)-30℃ 이하의 유리전이점을 가지고, 또한 플로우 테스트를 사용하여 40℃로부터 150℃까지, 5℃/분의 승온 속도로 승온시켰을 때 관측되는 열연화 온도가 70℃ 이하인 폴리우레탄 수지의 수성 에멀전으로 이루어지는 수계 표면처리제. 이 수계 표면처리제는 제품끼리의 점착 방지를 위한 실리콘 오일과 저경도이며 시일 부재와의 양호한 점착성을 가지는 실라놀 변성 폴리우레탄 수지 바인더를 함유하고, 알루미늄 기재 등의 내부식성을 개선한다.

(52) CPC특허분류

C09D 5/02 (2013.01)

C09D 5/08 (2013.01)

C09D 7/63 (2018.01)

C09D 7/65 (2018.01)

B05D 2201/02 (2013.01)

B05D 2202/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

(A)실리콘 오일의 수성 에멀전, (B)실라놀 변성 폴리우레탄 수지, (C)실란 화합물 및/또는 그 부분 가수분해물, (D)히드라지드류 및 카르보닐기 함유 폴리우레탄 수지의 수성 에멀전 및 (E)-30℃ 이하의 유리전이점을 가지고, 또한 플로우 테스트를 사용하여 40℃로부터 150℃까지, 5℃/분의 승온 속도로 승온시켰을 때 관측되는 열연화 온도가 70℃ 이하인 폴리우레탄 수지의 수성 에멀전을 포함하고, 우레탄 결합을 포함하지 않고, Si를 포함하는 원료/우레탄 결합을 포함하는 원료의 고흡분비, 즉 (A+C)/(B+D+E) 고흡분비가 0.5~1.0이고, (E)/(B) 고흡분비가 0.5 이상인, 수계 표면처리제.

청구항 2

제1항에 있어서, 실리콘 오일의 불휘발분 중량 100중량부에 대하여, (B), (D) 및 (E)성분의 폴리우레탄 수지가 고흡분 중량으로서 100중량부 이상 사용된 것을 특징으로 하는 수계 표면처리제.

청구항 3

제1항에 있어서, 열연화 온도 70℃ 이하의 폴리우레탄 수지가 방향족 이소시아네이트에스테르계 폴리우레탄 수지 또는 무황변형 이소시아네이트카보네이트계 폴리우레탄 수지인 것을 특징으로 하는 수계 표면처리제.

청구항 4

제1항에 있어서, 알루미늄 기체에 적용되는 것을 특징으로 하는 수계 표면처리제.

청구항 5

제1항에 있어서, 고무 기재 또는 수지 기재에 적용되는 것을 특징으로 하는 수계 표면처리제.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 시일 부재에 적용되는 것을 특징으로 하는 수계 표면처리제.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수계 표면처리제에 관한 것이다. 더욱 상세하게는 내염수부식성을 가지고, 알루미늄 기재 등에 유효하게 적용되는 수계 표면처리제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 알루미늄 하우징의 부식 방지를 위해, 알루미늄측에 알루미늄이트 처리, 부식 방지 코팅 처리, 도금 처리 등의 표면 처리를 하는 것이 일반적으로 행해지고 있다.

[0003] 내염수부식성 코팅 처리법으로서는 예를 들면 다음과 같은 방법이 제안되어 있다.

[0004] 특허문헌 1:도장 하지 피막을 마련하지 않고, 1~100 μm의 건조후 평균 두께의 불소 수지 도료를 표면에 직접 마련한 특성의 알루미늄 합금재로서, X선 광전자 분광 분석법에 의한 합금재 표면의 깊이 방향에 있어서의 최대 Mg 함유량과, 이 최대 Mg 함유량이 측정되는 깊이 위치에 있어서의 Al 함유량과의 비 Mg/Al을 0.1 이하로 한 내

(특허문헌 0006) 일본 특개 2006-299274호 공보

(특허문헌 0007) 일본 특개 2005-125656호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0020] 본 발명의 목적은, 제품끼리의 접촉 방지를 위한 실리콘 오일과 저경도이며 시일 부재와의 양호한 접착성을 가지는 실라놀 변성 폴리우레탄 수지 바인더를 함유하는 수성 표면처리제의 알루미늄 기재 등의 내부식성을 개선하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0021] 이러한 본 발명의 목적은, (A)실리콘 오일의 수성 에멀전, (B)실라놀 변성 폴리우레탄 수지, (C)실란 화합물 및/또는 그 부분 가수분해물, (D)히드라지드류 및 카르보닐기 함유 폴리우레탄 수지의 수성 에멀전 및 (E)-30℃ 이하의 유리전이점을 가지고, 또한 플로우 테스트를 사용하여 40℃로부터 150℃까지, 5℃/분의 승온 속도로 승온시켰을 때 관측되는 열연화 온도가 70℃ 이하인 폴리우레탄 수지의 수성 에멀전으로 이루어지는 수계 표면처리제에 의해 달성된다.

발명의 효과

[0022] 제품끼리의 접촉 방지를 위한 실리콘 오일과 저경도이며 시일 부재와의 양호한 접착성을 가지는 실라놀 변성 폴리우레탄 수지 바인더를 함유하는 수성 표면처리제 중에, (E)-30℃ 이하의 유리전이점을 가지고, 또한 열연화 온도가 70℃ 이하인 폴리우레탄 수지의 수성 에멀전을 첨가함으로써, 염수 부식 시험에 있어서의 알루미늄 기재 등(알루미늄 다이캐스트 기재를 포함한다)의 내부식성을 개선할 수 있다.

[0023] 수계 표면처리제의 코팅 피막 경도가 부드러우므로, 알루미늄 기재 등으로의 시일성이 좋아지고, 부식 방지 기능이 향상된다. 이 부식 방지 기능은 시일 부재의 표면에 시행된 코팅 피막이 상대재인 알루미늄 기재 등의 표면에 추종하여, 시일성을 향상시킴으로써 달성된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 수계 표면처리제는, (A)실리콘 오일의 수성 에멀전, (B)실라놀 변성 폴리우레탄 수지, (C)실란 화합물 및/또는 그 부분 가수분해물, (D)히드라지드류 및 카르보닐기 함유 폴리우레탄 수지의 수성 에멀전 및 (E)-30℃ 이하의 유리전이점을 가지고, 또한 플로우 테스트를 사용하여 40℃로부터 150℃까지, 5℃/분의 승온 속도로 승온시켰을 때 관측되는 열연화 온도가 70℃ 이하인 폴리우레탄 수지의 수성 에멀전으로 이루어지고, 실리콘 오일의 불휘발분 중량 100중량부에 대하여, 열연화 온도가 70℃ 이하인 폴리우레탄 수지가 고형분 중량으로서 100중량부 이상 사용된다.

[0025] 또 우레탄 결합을 포함하지 않고, Si를 포함하는 원료/우레탄 결합을 포함하는 원료의 고형분비, 즉 (A+C)/(B+D+E) 고형분비가 0.5~1.0이다.

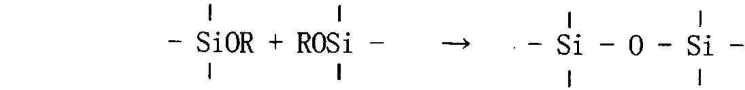
[0026] 저경도이며 시일 부재와의 양호한 접착성을 가지는 실라놀 변성 폴리우레탄 바인더와 제품끼리의 접촉 방지를 위한 실리콘 오일을 함유하는 수성 표면처리제로서는, 하기 (A), (B), (C), (D), (E) 각 성분의 수성 분산액 내지 수용액이 사용된다.

[0027] 수성 에멀전으로서 사용되는 (A)성분의 실리콘 오일로서는, 25℃에 있어서의 동점도가 약50~1,000,000mm²/초, 바람직하게는 약500~200,000mm²/초이며, 규소 원자에 결합한 적어도 하나의 유기기를 가지는 오르가노폴리실록산이 사용되고, 그 분자 구조는 직쇄상, 분기상, 망상의 어느 것이어도 되는데, 바람직하게는 직쇄상, 분기상인 것이, 더욱 바람직하게는 직쇄상인 것이 사용된다. 오르가노폴리실록산 중의 규소 원자에 결합한 유기기는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 헥실기와 같은 알킬기, 비닐기, 프로페닐기와 같은 알케닐기, 페닐기와 같은 아릴기, 페네틸기와 같은 아르알킬기 및 이들의 탄화수소기의 수소 원자의 일부가 할로겐 원자, 니트릴기 등으로 치환된 것이 예시된다. 오르가노폴리실록산의 말단 유기기로서는 메틸기, 아미노기, 에폭시기, 카르비닐기, 수산기, 메톡시기, 메타크릴록시기, 카르복실기, 실라놀기, 알콕시기 등이 예시되며, 바람직하게는 카르비닐기,

수산기, 메톡시기이다. 실리콘 오일은 표면 처리 피막에 윤활성, 저마찰성, 비점착성을 부여한다.

[0028] 또 이러한 실리콘 오일을 사용한 수성 에멀전으로서는 친수형 실리콘 오일 수성 에멀전 이외에 유화제를 사용한 강제 유화형 실리콘 오일 수성 에멀전을 사용할 수도 있고, 그 분산 방법은 특별히 한정되지 않는다. 이러한 실리콘 오일 수성 에멀전으로서는 실리콘 오일 함유량(불휘발분)이 약3~60중량%인 것이 사용된다.

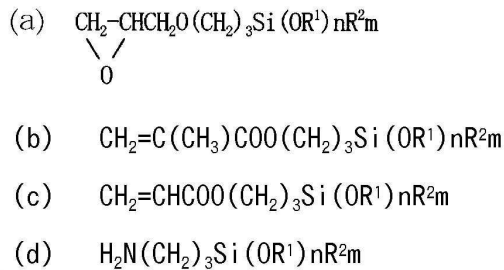
[0029] 실리콘 오일 수성 에멀전에는 소정량의 (B)실라놀 변성 폴리우레탄 수지 수성 에멀전이 첨가된다. 이 실라놀 변성 폴리우레탄 수지의 수성 에멀전이란 폴리우레탄 구조 내에 실라놀기를 포함하는 수분산액이며, 실라놀기는 축합 반응에 의해 가교하여 실록산 결합이 된다.



[0030]

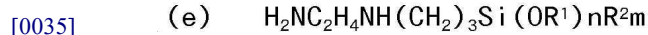
[0031] 이 실록산 결합은 다른 우레탄화 가교 반응으로 생성되는 결합에 비해 안정적이기 때문에, 얻어지는 표면 처리 피막의 내용제성이 양호하다는 효과를 이룬다. 우레탄 수지 수성 에멀전은 표면 처리 피막에 슬라이딩에 대한 내구성을 부여하고, 또한 실리콘 오일을 받아들여, 표면 처리 피막에 오일분을 블리드시키지 않고, 윤활성, 저마찰성, 비점착성을 부여한다. 이러한 실라놀 변성 폴리우레탄 수지 수성 에멀전으로서는 수지 고형분 농도 약 10~70중량%인 것이 사용된다.

[0032] (C)성분의 실란 화합물로서는 일반식



[0033]

[0034] 또는



[0036] (R^1, R^2 : 탄소수가 1~4인 알킬기, n, m: $1 \leq n \leq 3, m=3-n$)으로 표시되는 실란 화합물이 사용된다. 실란 화합물은 실리콘 에멀전의 반응성 유기기, 상기 특정의 실란 화합물의 알콕시기와의 반응에 의해, 표면 처리 피막 내에 실리콘 오일을 유지시켜, 오일분을 블리드시키지 않고, 표면의 윤활성, 저마찰성, 비점착성을 발현시키는 성분이며, 폴리우레탄 수지의 수성 에멀전과 반응하여, 실리콘 오일과 가교 후의 폴리우레탄 수지의 친화성을 향상시켜, 실리콘 오일을 표면 처리 피막 내에 머무르게 하는 효과를 이룬다. 또 표면 처리시키는 기재에 대하여 도장성의 향상을 부여시키는 작용을 가진다.

[0037] 이러한 실란 화합물로서는 예를 들면 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필트리에톡시실란, γ -글리시독시프로필트리프로폭시실란, γ -글리시독시프로필메틸디메톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디에톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디프로폭시실란(이상 글리시독시기 함유 실란 화합물 a), γ -메타크릴록시프로필트리메톡시실란, γ -메타크릴록시프로필트리에톡시실란, γ -메타크릴록시프로필트리프로폭시실란, γ -메타크릴록시프로필메틸디메톡시실란, γ -메타크릴록시프로필메틸디에톡시실란, γ -메타크릴록시프로필메틸디프로폭시실란(이상 메타크릴록시기 함유 실란 화합물 b), 3-아크릴록시프로필메틸디메톡시실란, 3-아크릴록시프로필메틸디에톡시실란, 3-아크릴록시프로필트리에톡시실란(이상 아크릴록시기 함유 실란 화합물 c), 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란(이상 아미노기 함유 실란 화합물 d), N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-(2-아미노에틸)아미노프로필메틸디메톡시실란(이상 아미노알킬기 함유 실란 화합물 e) 등을 들 수 있고, 바람직하게는 γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디메톡시실란, γ -메타크릴록시프로필트리메톡시실란, γ -메타크릴록시프로필메틸디메톡시실란 등이 사용된다.

[0038] 이들 실란 화합물은 그 부분 가수분해물도 사용할 수 있다. 가수분해물은 실란 화합물의 1종 또는 2종 이상의

혼합물을 실란 화합물의 종류에 따른 가수분해 조건하에서 축합 반응시킴으로써 얻을 수 있다.

[0039] 실란 화합물은 실리콘 오일 에멀전의 오일분(불휘발분) 100중량부에 대하여 10~60중량부의 비율로 배합하는 것이 바람직하다. 실란 화합물이 이보다 많은 비율로 사용되면 마찰계수가 증가하고, 내구성이 저하되게 되고, 한편 이보다 적은 비율로 사용되면 오일의 과잉한 블리드가 발생하게 된다.

[0040] (D)히드라지드류 및 카르보닐기 함유 폴리우레탄 수지를 함유하는 수성 에멀전으로서는, 특허문헌 5~6에 기재되는 바와 같이, 히드라지드류 및 카르보닐기 함유 폴리우레탄-비닐-하이브리드 폴리머의 수성 에멀전을 들 수 있다. 이것은 히드라지드류와 폴리우레탄-비닐-하이브리드 폴리머의 카르보닐기와 반응으로 얻어지는 아조메틴 결합에 의해 가교한다. 이 경우에 있어서, 일반적으로는 히드라진기의 수와 카르보닐기의 수의 비가 1:40~2:1이 되도록 하는 비율로, 이들 양자의 화합물이 사용된다.



[0042] 히드라지드류로서는 히드라진, 히드라지드기 및/또는 히드라진기를 가지는 저분자량의 지방족 화합물, 방향족 화합물 또는 이들의 혼합물을 들 수 있고, 이들 기를 적어도 2개 이상을 가지는 폴리히드라지드나 다가 히드라지드 화합물도 사용된다. 또 폴리우레탄-비닐-하이브리드 폴리머는, 말단 비닐기 및/또는 측쇄 비닐기 및 경우에 따라서는 말단 수산기, 우레탄기, 티오우레탄기 또는 요소기를 가지는 이온- 및/또는 비이온-안정화 폴리우레탄 매크로모노머를, 카르보닐기를 함유하는 다른 관능성 비닐 모노머 및 비관능성 비닐 모노머와 유리기 개시 중합함으로써 제조된다. 이러한 수성 에멀전으로서는 특허문헌 7에 기재되는 바와 같이 실제로는 시판품인 니혼 사이테크인더스트리즈 제품 Daotan VTW 6462/36WA, 솔루시아·재팬 제품 Daotan 시리즈 등이 사용된다.

[0043] (D)성분의 히드라지드류 및 카르보닐기 함유 폴리우레탄 수지를 함유하는 수성 에멀전을 혼합한 것은, (B)실라놀 변성 폴리우레탄 수지:(D)히드라지드류 및 카르보닐 변성 폴리우레탄 수지 수성 에멀전의 고형분 함계량 =95~10:5~90과 같은 고형분 중량 비율로 혼합된다. 자기가교성 기를 가지지 않는 폴리우레탄 수지 수성 에멀전을 사용한 경우에도, 마찬가지로의 고형분 중량비로 사용된다.

[0044] 가교형 폴리우레탄은 자기가교기를 가지지 않는 것에 비해 내용제성, 밀착성, 안정성이 우수하기 때문에, 히드라지드류 및 카르보닐기 함유 폴리우레탄 수지 수성 에멀전만을 사용한 경우라도, 폴리우레탄 함유 총량을 실리콘 오일 함유량보다 많게 설정함으로써 이러한 성능을 충분히 발휘하고, 실라놀 변성의 가교형 폴리우레탄은 더욱 높은 레벨에서의 내용제성, 밀착성을 발휘한다. 이 때문에, 이들을 혼합하여 사용한 폴리우레탄 수지 수성 에멀전을 사용한 표면처리제는, 고무제 또는 수지제 시일 부재의 슬라이딩시에 있어서의 마찰 저감을 가능하게 함과 아울러 내용제성도 향상시킬 수 있고, 또 그것에 함유되는 실라놀기는 수계 표면처리제의 구성 성분인 실리콘 오일, 실란 화합물과의 상성이 좋기 때문에, 이 점에 있어서도 우수한 성질을 가진다.

[0045] (E)성분을 형성하는 폴리우레탄 수지는 저온시의 유연성을 확보하기 위해서, -30℃ 이하의 유리전이점을 가지는 것이 사용된다. 또 사용시에 연화하여, 시일성을 보다 좋게 할 수 있는, 열연화 온도가 70℃ 이하인 폴리우레탄 수지가 수성 에멀전으로서 첨가된다. 이러한 폴리우레탄 수지의 수성 에멀전으로서는 예를 들면 하기 성분을 들 수 있다. 여기서, 열연화 온도는 플로우 테스트를 사용하여 수지를 40℃로부터 150℃까지, 5℃/분의 승온 속도로 승온시켰을 때 연화의 개시가 관측되는 온도이다.

[0046] (E)성분으로서는 예를 들면 방향족 이소시아네이트에스테르계 폴리우레탄 수지 수성 에멀전, 방향족 이소시아네이트에테르계 폴리우레탄 수지 수성 에멀전, 무황변형 이소시아네이트카보네이트계 폴리우레탄 수지 수성 에멀전, 무황변형 이소시아네이트에테르계 폴리우레탄 수지 수성 에멀전, 무황변형 이소시아네이트에스테르계 폴리우레탄 수지 수성 에멀전, 무황변형 이소시아네이트에스테르·에테르계 폴리우레탄 수지 수성 에멀전 등을 들 수 있다. 또한 이들은 분자량, 분기 또는 가교밀도 등에 따라 열연화 온도는 상이하다.

[0047] 여기서, 열연화 온도가 70℃를 넘는 폴리우레탄 수지, 예를 들면 다이이치코교세이야쿠 제품 슈퍼플렉스 650 등의 폴리우레탄 수지의 수성 에멀전을 사용하면, 염수 부식 시험에 있어서의 알루미늄 기재 등의 내부식성을 개선할 수 없다.

[0048] (B), (D) 및 (E)성분의 폴리우레탄 수지(고형분)는 이들의 총량이 실리콘 오일 수성 에멀전의 실리콘 오일량(불휘발분) 100중량부에 대하여, 약100중량부 이상, 바람직하게는 약100~2,000중량부의 비율로 배합된다. 변성 폴리우레탄 수지가 이보다 적은 비율로 사용되면, 도포성이 떨어짐과 아울러, 실리콘 오일의 블리딩이 생기고, 내

구성이 떨어지게 되어 바람직하지 않다.

- [0049] 또 각 성분간의 비, 즉 (A+C)/(B+D+E) 고휘분비, 즉 (우레탄 결합을 포함하지 않고, Si를 포함하는 원료/우레탄 결합을 포함하는 원료) 고휘분비는 0.5~1.0, 바람직하게는 0.5~0.7이어야 한다. 1.0을 넘는 고휘분비에서는 염수 부식 시험에 있어서의 알루미늄 기재 등의 내부식성을 개선할 수 없다.
- [0050] 또 바람직하게는 (B)성분 실라놀 변성 폴리우레탄 수지 수성 에멀전에 대한 (E)성분의 고휘분비 (E)/(B)는 0.5 이상, 바람직하게는 0.7 이상이다. 이 고휘분비가 0.5 미만이면, 역시 염수 부식 시험에 있어서의 알루미늄 기재 등의 내부식성의 개선이 이루어지지 않는 일이 있다.
- [0051] 이상의 각 필수 성분으로 이루어지는 표면처리제에는 텅겨냄이나 액 모임을 방지하여 도포 불균일이나 도포량 부족이 생기지 않도록 하기 위해서, 알킬아민옥사이드계 화합물, 알킬베타인 등의 양성 계면활성제를 배합할 수도 있다. 알킬아민옥사이드계 화합물로서는 디메틸알킬아민옥사이드 등이, 또 알킬베타인으로서는 알킬디메틸아미노아세트산베타인 등을 들 수 있고, 그 알킬기로서는 라우릴기, 미리스틸기, 야자유 등의 천연 유지 변성기 등이 예시된다. 알킬아민옥사이드계 화합물이나 알킬베타인의 배합량은 조성물 전체량에 대하여 10중량% 이내가 되도록 사용된다. 이들은 (G)성분으로서 사용된다.
- [0052] 폴리우레탄 수지 수성 에멀전으로서의 폴리우레탄 구조 내에 친수기가 도입된 자기 유화형, 유화제를 사용하여 유화된 강제 유화형 등을 들 수 있고, 이들은 에테르폴리올형, 에스테르폴리올형, 폴리카보네이트형 등 폴리우레탄 분자의 구조는 특별히 제한없이 사용할 수 있다.
- [0053] 표면처리제에는 추가로 필요에 따라 소포제, 안료, 무기 분체, 증점제, 계면활성제 등을 배합할 수 있고, 조성물의 조제는 도포 효율 및 도포성의 관점에서, 유효 성분이 0.1~40중량%의 농도가 되도록 물로 희석되어 사용된다. 이들 각 배합 성분은 혼합되어, 충분히 교반하여 유화 처리된 다음 사용된다. 혼합은 공지의 패들형, 닷형 등의 교반 날개를 갖춘 혼합교반기, 콤믹스 등을 사용하여 행해지고, 유화 처리는 콜로이드 밀, 호모믹서, 호모지나이저, 콤믹스 또는 샌드 그라인더 등의 유화 분산 장치를 사용하여 행해진다.
- [0054] 조제된 표면처리제는 침지법, 솔칠법, 롤 코트법, 스프레이 코트법, 나이프 코트법, 딥 코트법 등의 방법으로 피처리 부재 표면에 도포한 후, 약120~150℃에서 약30~60분간 가열 건조시켜 경화 피막을 형성시킴으로써, 표면 처리가 행해진다.
- [0055] 본 발명의 표면처리제는 불소 고무, NBR, 수소화 NBR, SBR, 이소프렌 고무, 부타디엔 고무, 클로로프렌 고무, 아크릴 고무, EPDM, 우레탄 고무, 실리콘 고무 등의 고무재나 ABS, AS 등의 열가소성 수지, 열경화성 수지 등의 수지계의 표면처리제로서 유효하게 사용되는데, 본 발명의 주된 목적은 염수 부식 시험에 있어서의 알루미늄 기재 등의 내부식성의 개선에 있다.
- [0056] 구체적으로는 연료전지차(FC)용 컨버터, 하이브리드차(HEV)용 전동 파워 스티어링/컴퓨터(EPS/ECU), 서모하우징, HEV용 무단변속기(CVT), 전동 워터 펌프(W/P), 스트로크 센서, V펌프, EPS, 브레이크 등의 알루미늄 기재 등에 대하여 유효하게 사용된다.
- [0057] [실시예]
- [0058] 이어서 실시예에 대해 본 발명을 설명한다.
- [0059] (실시예 1)
- [0060] (A) 양말단 수산기 함유 유화 중합 54.5(18.0)중량부
- [0061] 폴리디메틸실록산 수성 에멀전
- [0062] (25℃에 있어서의 점도 100,000mPa·초, 불휘발분 33%)
- [0063] (B) 실라놀 변성 폴리우레탄 수지 50.0(15.0) "
- [0064] 수성 에멀전
- [0065] (고형분 30중량%;미즈이카가쿠폴리폴리우레탄 제품 다케락 WS-5000)
- [0066] (C) γ-글리시독시프로필트리메톡시실란 9.1 "
- [0067] (D) 히드라지드류 및 카르보닐기 함유 36.4(13.1) "

- [0068] 폴리우레탄 수지 수성 에멀전
- [0069] (고형분 36중량%;Daotan VTW 6462/36WA)
- [0070] (E) 방향족 이소시아네이트에스테르계 25.0(10.0) "
- [0071] 폴리우레탄 수지 수성 에멀전
- [0072] (고형분 40중량%, 유리전이점 -34℃,
- [0073] 열연화 온도 45℃;다이이치코교야쿠힌 제품 수퍼플렉스 740)
- [0074] (F) 디메틸라우릴아민옥사이드 0.35 "
- [0075] (양성 계면활성제)
- [0076] (G) 물 477.5 "
- [0077] 이상의 각 성분(괄호 안은 고형분 중량을 나타낸다)을 혼합하고, 또한 호모지나이저 및 초음파 처리 장치를 사용하여 유화 처리하여 표면처리제를 얻었다.
- [0078] 이어서, 어느 것이나 메틸에틸케톤으로 탈지한 시트 및 O링을 사용하여, 스프레이 코팅법에 의해 EPDM제 시트 및 EPDM제 O링(경도 JIS A 70도, 치수:내경 7.8mm, 굽기 1.9mm직경, 호칭 번호 JIS B 2401-4종D P8)에 도포 후, 150℃에서 30분간 경화시켜, 막두께 약10 μm의 코팅막을 형성한 양면 도포 EPDM제 시트 및 EPDM제 O링을 제작했다.
- [0079] 표면 처리된 두께 10mm의 양면 도포 EPDM제 시트 또는 EPDM제 O링을 사용하여, 다음의 각 항목의 측정, 시험이 행해졌다.
- [0080] 마찰계수:ASTM D-1894에 준하여, HEIDON사제 표면성 시험기 TYPE 14DR에 의해 표면 처리 EPDM제 고무 시트 표면의 동마찰계수를 측정
- [0081] (시험 조건)상대재:직경 10mm의 SUS304 크롬 도금 강구
- [0082] 이동 속도:50mm/분
- [0083] 하중:0.49N
- [0084] 진폭:50mm
- [0085] 점착 시험:EPDM제 시트(폭 5mm)의 양면에 코팅을 시행하고, 코팅면 양면을 두께 2mm의 SUS301판에 끼워, 100℃에서 30분간 가열 처리한 후 실온으로 냉각시키고, 미네베아제 가중측정기 LTS-200N을 사용하여, 시트가 점착된 SUS판을 고정하고, 속도 50mm/분, 90°의 수직 방향으로 시트를 잡아당겨, 그 때의 점착력을 측정했다
- [0086] 염수 부식 시험:코팅된 EPDM제 O링을 거칠기 Rz6 μm의 알루미늄 기재(ADC12)에 압축률 17%로 끼워, 5중량%의 식염수에 50℃에서 2000시간 침지한 후, 알루미늄 기재와 O링을 개방하고, 시일면의 녹의 유무를 평가했다
- [0087] ◎:시일면의 부식 없음
- [0088] ○:시일면은 부식되었지만, 시일 라인을 넘고 있지 않음
- [0089] ×:시일 라인을 넘어 부식
- [0090] (실시예 2)
- [0091] 실시예 1에 있어서, (B)성분 실라놀 변성 폴리우레탄 수지 수성 에멀전량(고형분 중량)을 10중량부로 변경했다.
- [0092] (실시예 3)
- [0093] 실시예 1에 있어서, (B)성분 실라놀 변성 폴리우레탄 수지 수성 에멀전량(고형분 중량)을 20중량부로, 또 (E)성분 방향족 이소시아네이트에스테르계 폴리우레탄 수지 수성 에멀전량(고형분 중량)을 20중량부로 각각 변경했다.

- [0094] (실시예 4)
- [0095] 실시예 1에 있어서, (B)성분 실라놀 변성 폴리우레탄 수지 수성 에멀전량(고형분 중량)을 10중량부로, 또 (E)성분 방향족 이소시아네이트에스테르계 폴리우레탄 수지 수성 에멀전량(고형분 중량)을 5중량부로 각각 변경했다.
- [0096] (실시예 5)
- [0097] 실시예 1에 있어서, (B)성분 실라놀 변성 폴리우레탄 수지 수성 에멀전량(고형분 중량)을 5중량부로, 또 (E)성분 방향족 이소시아네이트에스테르계 폴리우레탄 수지 수성 에멀전량(고형분 중량)을 20중량부로 각각 변경했다.
- [0098] (실시예 6)
- [0099] 실시예 1에 있어서, (E)의 방향족 이소시아네이트에스테르계 폴리우레탄 수지 수성 에멀전 대신에, (F)성분으로서 무황변형 이소시아네이트카보네이트계 폴리우레탄 수지 수성 에멀전(고형분 45중량%, 유리전이점 -39°C , 열연화 온도 62°C ; 동사 제품 수퍼플렉스 500M)이 22.0(고형분 중량 9.9)중량부 사용되었다.
- [0100] (비교예 1)
- [0101] 실시예 3에 있어서, (E)성분 방향족 이소시아네이트에스테르계 폴리우레탄 수지 수성 에멀전이 5중량부(고형분으로서) 사용되었다.
- [0102] (비교예 2)
- [0103] 실시예 5에 있어서, (A)성분, (C)성분, (D)성분이 사용되지 않고, (E)성분 방향족 이소시아네이트에스테르계 폴리우레탄 수지 수성 에멀전이 10중량부(고형분으로서) 사용되었다.
- [0104] (비교예 3)
- [0105] 실시예 5에 있어서, (E)성분 방향족 이소시아네이트에스테르계 폴리우레탄 수지 수성 에멀전이 5중량부(고형분으로서) 사용되었다.
- [0106] (비교예 4)
- [0107] 실시예 4에 있어서, (E)성분 방향족 이소시아네이트에스테르계 폴리우레탄 수지 수성 에멀전이 사용되지 않았다.
- [0108] (비교예 5)
- [0109] 실시예 1에 있어서, (B)성분 실라놀 변성 폴리우레탄 수지 수성 에멀전이 사용되지 않았다.
- [0110] (비교예 6)
- [0111] 실시예 1에 있어서, (B)성분 실라놀 변성 폴리우레탄 수지 수성 에멀전량(고형분 중량)을 30중량부로, 또 (E)성분 방향족 이소시아네이트에스테르계 폴리우레탄 수지 수성 에멀전량(고형분 중량)을 30중량부로 각각 변경했다.
- [0112] (비교예 7)
- [0113] 실시예 1에 있어서, (B)성분 실라놀 변성 폴리우레탄 수지 수성 에멀전량(고형분 중량)을 40중량부로, 또 (E)성분 방향족 이소시아네이트에스테르계 폴리우레탄 수지 수성 에멀전량(고형분 중량)을 40중량부로 각각 변경했다.
- [0114] (비교예 8)
- [0115] 실시예 1에 있어서, (B)성분 실라놀 변성 폴리우레탄 수지 수성 에멀전량(고형분 중량)을 70중량부로, 또 (E)성분 방향족 이소시아네이트에스테르계 폴리우레탄 수지 수성 에멀전량(고형분 중량)을 70중량부로 각각 변경했다.
- [0116] (비교예 9)
- [0117] 실시예 1에 있어서, (B)성분 실라놀 변성 폴리우레탄 수지 수성 에멀전량(고형분 중량)을 100중량부로, 또 (E)성분 방향족 이소시아네이트에스테르계 폴리우레탄 수지 수성 에멀전량(고형분 중량)을 100중량부로 각각 변경했다.

[0118] (비교예 10)

[0119] 코팅하지 않는 EPDM제 시트에 대한 측정 및 평가를 행했다.

[0120] 이상의 각 실시예, 비교예에서 사용된 (B)성분량, (E)성분량, 물의 양, (A+C)/(B+D+E)비, (E)/(B)비 및 각종 시험 결과는 다음의 표 1~2에 표시된다.

표 1

	실시예					
	1	2	3	4	5	6
[성분 ; 중량부]						
(B) 성분	15	10	20	10	5	15
(E) 성분	10	10	20	5	20	—
(F) 성분	—	—	—	—	—	9.9
물의 양	477.5	443.1	584.7	405.4	484.8	478.2
(A+C)/(B+D+E)	0.7	0.8	0.5	1.0	0.7	0.7
(E)/(B)	0.7	1.0	1.0	0.5	4.0	0.7
[측정 · 평가결과]						
동마찰계수	0.18	0.17	0.54	0.15	0.25	0.19
100°C 점착 (N/mm)	0	0	0	0	0	0
염수침지	◎	○	◎	○	○	○

[0121]

표 2

	비교예									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
[성분 ; 중량부]										
(B) 성분	20	5	5	10	—	30	40	70	100	—
(E) 성분	5	10	5	—	10	30	40	70	100	—
물의 양	472	107.9	372.7	367.8	377	726.5	868.2	1293.2	1718.3	—
(A+C)/(B+D+E)	0.7	0.0	1.2	1.2	1.2	0.4	0.3	0.2	0.1	—
(E)/(B)	0.3	2.0	1.0	0.0	—	1.0	1.0	1.0	1.0	—
[측정 · 평가결과]										
동마찰계수	0.34	3.36	0.15	0.13	0.163	1.24	1.65	2.57	2.72	1.45
100°C 점착 (N/mm)	0	0.14	0	0	0	0	0.07	0.12	0.07	0.05
염수침지	×	×	×	×	×	◎	◎	○	◎	×

[0122]

(주) 비교예 2에서는, (A), (C), (D) 각 성분이 사용되지 않음.

[0123] 이상의 각 비교예의 결과로부터 다음과 같은 것을 알 수 있다.

[0124] (1)(A+C)/(B+D+E) 고휘분비가 0.5~1.0의 범위를 벗어나면, 알루미늄 기재 등의 내염수부식성을 개선할 수 없다 (비교예 2~5).

[0125] (2)(A+C)/(B+D+E)의 고휘분비가 0.5~1.0의 범위라도, (E)/(B) 고휘분비가 0.5 미만에서는, 알루미늄 기재 등의

내염수부식성을 개선할 수 없다(비교예 1).

[0126]

(3)(E)/(B) 고형분비가 0.5 이상이며, (A+C)/(B+D+E) 고형분비가 0.5 미만인 경우에는, 알루미늄 기재 등에 대한 내염수부식성은 양호하지만, 동마찰계수의 증가 및/또는 100℃ 점착성이 확인된다(비교예 6~9).