

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C23F 11/10

(45) 공고일자 1990년09월03일
(11) 공고번호 90-006502

(21) 출원번호	특1986-0700842	(65) 공개번호	특1988-0700101
(22) 출원일자	1986년11월28일	(43) 공개일자	1988년02월15일
(86) 국제출원번호	PCT/US 86/000619	(87) 국제공개번호	WO 86/05823
(86) 국제출원일자	1986년03월28일	(87) 국제공개일자	1986년10월09일

(30) 우선권주장 717,545 1985년03월29일 미국(US)
(71) 출원인 유니온 카바이드 코포레이션 에드워드 지.그리어
미합중국 코넥티컷 06817 맨버리 올드 릿지버리 로오드 39

(72) 발명자 로날드 에이취.하딩
미합중국 코넥티컷 웨스트포트 안슨 드라이브 5
(74) 대리인 이병호

심사관 : 서병령 (특자공보 제2013호)

(54) 부식을 억제하는 담금질 조성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

부식을 억제하는 담금질 조성물

[발명의 상세한 설명]

발명의 배경

본 발명은 강철의 부식에 대해 우수한 보호력을 제공하는, 부식을 억제하는 유기 중합체-함유 담금질 조성물에 관한 것이다.

담금질은 소정의 상승온도로 가열된 금속을 고열추출성 전위물질(high heat extracting potential) (예 : 물, 염수, 오일 또는 중합체 용액)을 가진 조성물을 함유하는 욕(bath)속에 침지시킴으로써 급속히 냉각시키는 공정이다. 물 및 염수욕은 쉽게 처리할 수 있으며 비교적 값이 싸지만, 이러한 욕들은 극히 빠른 속도로 냉각되며 내부에 비틀리고 균열되기 쉬운 변형된 미세구조를 가진 담금질된 금속을 제공한다. 전형적으로 오일욕은 비교적 느린 냉각 속도로 담금질된 금속을 제공하지만, 오일은 사용하기에는 비싼 물질이고, 화재의 원인인 인화점이 비교적 낮으며, 때로는 담금질된 금속 위에 바람직하지 못한 피막을 형성한다.

오일의 각종 냉각속도 잇점과 물 및 염수욕의 안정성 및 처리특성을 결합한 저단가의 유기 중합체의 수용액 또는 분산액이 개발되었다. 욕속에 넣기 전에 탱크로부터 제거하는 바람직하지 못한 분해 생성물을 형성하는 오일과는 달리, 유기 중합체-함유 담금욕은 보통 시스템을 오염시키는 생성물을 형성하지 않는다. 따라서, 이를 유기 중합체-함유 조성물은 특히 흥미가 있다. 따라서, 유기 중합체를 함유하는 욕은 존재하는 욕에 담금질 농축액을 가하여 쉽게 유지할 수 있다.

수성 유기 중합체를 함유하는 담금질 조성물(예 : 물을 함유하는 조성물)은 접촉하는 금속을 부식시키는 경향이 있다. 더우기, 상승온도에서 뜨거운 금속을 급속히 냉각시킬 경우, 많은 유기 중합체는 열 및 산화분해되어 부식을 돕는 생성물(예 : 산)을 형성한다. 부식에 대하여 보호하기 위하여, 통상적으로 담금질 조성물은 하나 이상의 부식억제제를 함유한다. 이러한 조성물에 있어서, 전형적으로 담금용 탱크, 담금질 교반장치 및 기계적 조작시스템은 철계(鐵系)금속으로 만들기 때문에, 철금속(예 : 철 및 강철)의 부식을 보호하기 위한 부식억제제의 능력은 특히 중요하다.

정상적인 사용조건하에, 담금욕중의 여러 성분이 점차로 고갈하게 된다. 욕에서의 성분의 고갈은, 예를들면, 담금용액의 증발, 비등 및 비산손실 : 담금질된 물질상의 피막으로서의 중합체 소비 및 중합체의 산화 및 열분해에 기인한다.

사용시, 욕의 유체 수위는 물을 가하여 미리 측정된 부피로 유지하지만, 중합체 및 억제제 성분이 욕으로부터 선택적으로 손실되기 때문에, 적당한 욕 조성물을 유지하기 위해서는 농축된 담금용액을 주기적으로 가할 필요가 있다. 일반적으로, 사용자들은 욕 샘플의 점도 및/또는 굴절율을 측정함으로써 욕중의 중합체농도를 쉽게 측정할 수 있다. 욕중에서의 억제제 농도의 분석은 중합체 분석보

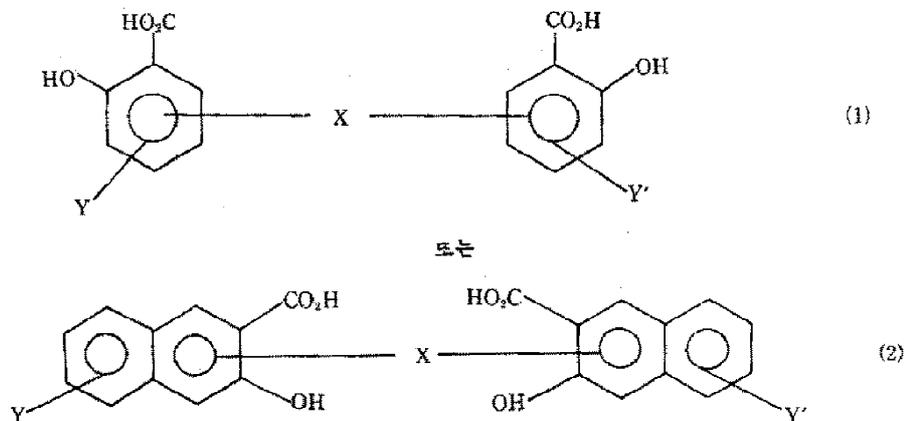
다 더욱 값비싼 장치 및 소비시간을 요하기 때문에 전형적으로 행하지 않는다.

통상적으로, 농축물 부가량은 중합체 분석으로 결정하기 때문에, 전형적으로 담금질 조성물은 부식 억제에 필요한 최소량을 초과하는 양의 억제제를 함유하도록 제형화한다. 과량의 억제제를 사용함으로써 수득되는 안정성 이득은 적당한 부식보호력이 모르게 손실되지 않는다는 점이다.

지금까지는, 담금질 조성물중의 억제제 첨가제로서 알칼리금속 아질산염(예 : 아질산나트륨)이 널리 사용되어 왔다. 강철의 부식을 방지하는데는 특히 아질산염이 효과적이며, 가격면에서도 비교적 저렴하다. 또한아민류(예 : 트리에탄올아민)도 부식 억제제로서 널리 공지되어 있다. 통상적으로 아민과 혼합하여 사용하지 않지만, 때로는 아질산염 억제된 담금질 조성물을 아민과 혼합한다. 2급 아민과 아질산염을 반응시켜 N-니트로사아민을 형성할 수 있다. 그러므로, N-니트로사아민의 형성없이 존재하는 아질산염을 함유하는 욕에 적당히 가할 수 있으며, 따라서 사용자로 하여금 비아질산염 시스템(non-nitrite system)이 변화하는 동안 욕속의 아질산염이 고갈되지 않게 한다.

연구자들은 강철의 부식 억제에 관한 아질산염 성능에 근접하는 비아질산염 억제제 시스템을 개발하기 위한 시도로써 각종 조성물로 실험을 해왔다. 유럽 특허된 제79236호에는 물, 폴리알킬렌글리콜, 트리에탄올아민, 살리실산 및 구리 킬레이트화제로 이루어진 아질산염이 없는 담금욕이 기재되어 있다. 독일연방공화국 특허 제1,811,591호에는 물, 에탄올아민, 및 카복실산(예 : 벤조산 또는 살리실산)으로 이루어진 담금욕이 기재되어 있다. 일본국 특허 제57-85923호에는 부식억제제로서 카복실산, 아민 및 킬레이트화제의 혼합물을 함유하는 수성 폴리알킬렌글리콜 금속-담금용 유체가 기재되어 있다.

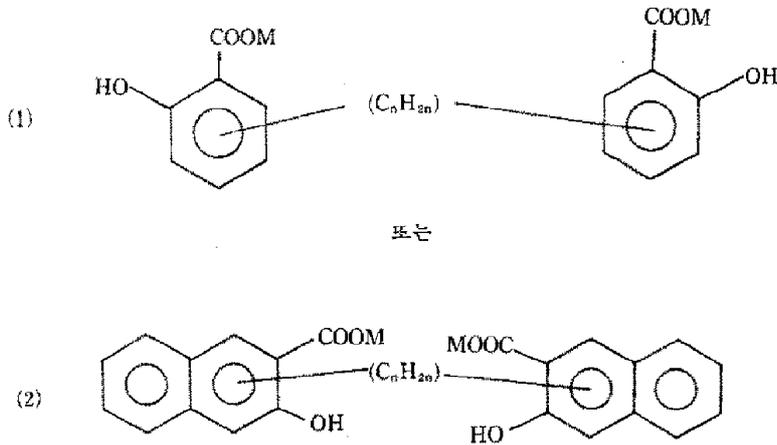
비.마고(B.Mago)의 미합중국 특허 제4,263,167호에는 수력유체, 금속작용성 윤활제, 금속처리용 제제등으로서 사용하기에 적합한 폴리(알킬렌)옥사이드 조성물이 기재되어 있다. 조성물속에는 하기 일반식의 하이드록실-치환된 방향족 카복실산의 가교결합된 이량체와 이의 염이 혼입되어 있다.



상기 식에서, X는 저급 알킬렌, 설포닐 및 아미노그룹으로부터 선택된 화학적으로 안정한 그룹, 및 황원자이고, Y 및 Y'는 동일하거나 상이할 수 있으며, 수소원자, 하이드록그룹, 아미노그룹, 알킬그룹 또는 설포닐그룹이다.

비. 마고의 미합중국 특허 제4,277,366호에는 수력유체, 금속작용성 윤활제, 금속처리용 제제등으로 사용하기에 적합한 폴리(알킬렌 옥사이드) 조성물[여기에는 적어도 하나의 니트로그룹 치환체를 가진 유효량의 단일핵 방향족 화합물(예 : 니트로벤조산, 4-니트로프탈산, 5-니트로이소프탈산, 3,5-디니트로벤조산) 및 이의 염이 혼입되어 있다]이 기재되어 있다. 이들 화합물은 우수한 부식억제제이지만 비교적 값이 비싼 것이 단점이다.

마고 등이 출원한 유럽 특허 제0 039 488호에는 수력유체, 금속작용성 윤활제, 금속처리용 제제등으로 사용하기에 적합한 폴리(알킬렌 옥사이드) 조성물[여기에는 적어도 하나의 니트로그룹 치환체를 가진 단일핵방향족 화합물, 양이온성 침전억제제, 및 바람직하게는 완충제를 함유하는 부식을 억제할 수 있는 양의 혼합물이 혼입되어 있다]이 기재되어 있다. 여기서 사용하기에 적합한 양이온성 침전억제제에는 하기 일반식의 하이드록실-치환된 방향족 카복실산의 가교결합된 이량체와 이의 염이 포함된다.



상기 식에서, n은 1 내지 4의 정수이고, M은 수소 또는 알칼리 금속 : 비산화성 무기산(예 : 텅스텐 산 및 몰리브덴산) 및 벤조산 또는 이의 가용성 염이다.

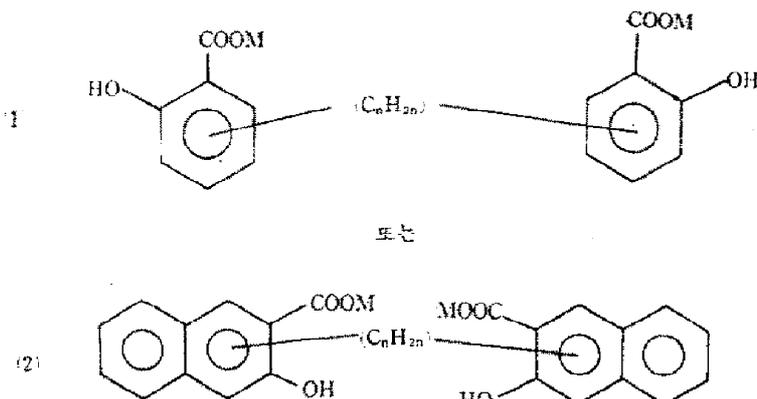
여기서 사용하기에 적합한 완충제는 pH가 8 내지 10인 완충제[예 : 보락스(borex) 및 알칸올아민]이다. 당해 특허는 적합한 억제제 시스템으로서 모노에탄올아민, 벤조산, 및 m^- -니트로벤조산의 나트륨염의 혼합물을 예시한다[참조 : 표 1, 실시예 9].

마고 등의 유럽 특허에는 니트로-치환된 단일방향족 화합물과 혼합하는 살리실산 또는 이의 알칼리 금속염의 용도가 특별히 기재되어 있지 않다. 사실, 미합중국 특허 제4,277,366호에서, 마고는 살리실산염과 벤조산염은 각기 다른 방법으로 거동하며, 또한 살리신산염은 효과적인 부식억제제가 아니라고 발표하였다.

"그러므로 당해 데이터는 니트로방향족 화합물이 폴리(알킬렌옥사이드)용액에 대하여 상당한 산화보호력을 나타내며, 적합한 양의 상기한 첨가제를 사용하는 경우, 강철에 대하여 우수한 부식보호력을 제공해 주는 것을 나타낸다. 이러한 점에서 방향족 산의 핵에 하이드록실 치환체를 가진 살리실산 나트륨과 비교해보면, 우수한 산화보호력을 나타내지만, 강철에 대한 우수한 부식억제제는 아니며 : 방향족 산의 핵에 아무런 치환체도 없는 벤조산 나트륨은 강철에 대해서는 우수한 부식보호력을 나타내지만 산화 저항력은 약하다..."

[참조 : 제 6 란 제47행 내지 제 6 란 43행].

루이스(Lewis)의 미합중국 특허 제4,434,066호에는, 40°C에서의 점도가 적어도 10cs이고 80중량%이하의 수분을 함유하며, 적어도 0.1%의 산성 윤활제 및 내마모성을 향상시키고 조성물의 특성을 매끄럽게 하는데 유효한 양의 내마모성 첨가제(antiwear additive)가 혼입된, 수력에너지 전달 유체로서 사용하기에 적합한 수성 조성물이 기재되어 있다. 기재된 내마모성 첨가제는 적어도 하나의 니트로 그룹 치환체를 가진 니트로방향족 화합물(예 : 3-니트로벤조산, 3,5-디니트로벤조산 등), 및 하이드록실 치환된 방향족 카복실산(예 : 살리실산), 디하이드록시 치환된 벤조산 및 하기 일반식의 가교결합된 이량체의 혼합물이다 :



상기 식에서, M은 수소, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 암모늄이며, n은 1 내지 4의 정수이다.

또한, 상기 특허에는 수용성 중합체 점도 조절제[예 : 폴리(알킬렌 옥사이드)중합체, 폴리알킬 메타크릴레이트, 우레탄 중합체, 폴리아미드 에스테르, 또는 폴리아미드 알콕실레이트]가 존재할 수 있다고 기재되어 있다. 특히 루이스는 내마모성 첨가제 이외에 조성물에 부식억제제를 가하는 것이 바람직하다고 발표하였다. 당해 조성물에 사용하기 적합한 부식억제제는, 예를 들면, 알칸올아민, 알킬렌 옥사이드 부가물, 카복실산의 알칼리 금속염 등이다.

본 발명에 따라 금속, 특히 강철의 부식에 대하여 우수한 보호력을 제공하며 비아질산염 억제제 시스템(여기서, 시스템의 부식억제제 성분에 의해 수득된 부식보호력은 강화제의 존재로 인해 상승한다)이 혼합된, 담금질 조성물로서 적합한 수성의 중합체 조성물을 제공한다. 또한 본 발명은, 아민과 아질산염 성분이 없으며, 따라서 아질산염을 함유하는 담금욕에 사용하는 담금 농축물과 함께 사

용할 수 있는 억제제 시스템에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 본 발명의 담금질 조성물을 사용하여 금속을 담금질하는 방법에 관한 것이다.

(정의)

본 발명을 설명하기 위하여, 아래의 정의를 사용한다:

억제제의 "유효량"은 반복 담금질 시험(Repeat Quench Test)(이후에서 상세히 설명한다)의 576회 반복당 전-산세척 부식 변화량(preacid wash corrosion weight change)이 약 1.0mg, 또는 그 이하인 담금질 조성물을 함유하는 유기 중합체를 제공하는 니트로-치환된 화합물의 양이다(여기서, 시험 종료후의 조성물의 pH는 약 7이다).

억제제 시스템의 "최소 유효량"은 반복 담금질 시험의 576회 반복당 전-산세척 부식 변화량이 1.0mg 이하인 조성물을 함유하는 유기 중합체를 일관성 있게 제공하는 니트로-치환된 화합물의 최소량으로서 정의한다(여기서, 시험 종료후의 조성물의 pH는 약 7이다)

강화제(potentiator)의 "강화량(potentiating amount)"은 조성물에 존재하는 니트로-치환된 화합물의 "최소 유효량"을 강화제가 부족한 다른 동일한 조성물의 "최소 유효량"에 존재하는 양 이하의 값으로 감소시키는데 충분한 강화제의 양으로서 정의한다.

"강화적으로 허용가능한(potentiatingly acceptable)" 화합물은, 조성물에 가하여 조성물의 억제제 성분의 "최소 유효량"을 감소시키는 하이드록시-치환된 단일핵 방향족 카복실산 또는 이의 염이다.

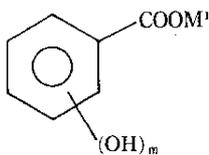
"수용성"은 용해도가 25℃에서 조성물 11당 적어도 0.1mol인 것으로 정의한다.

"반복 담금질 시험"은 다음과 같은 시험이다 : 담금질 조성물 표본을 대략 2500ml 함유하고 직경이 11cm이며 길이가 30cm인 원추형 탱크속에 무게가 약 26g인 계량된 1010강철 쿠폰(coupon)(4.4cm × 0.08cm × 10.0cm)을 현탁시키고, 쿠폰의 2/3를 욕의 표면 아래에 놓는다. 탱크에 적합한 수냉자켓(water coolingjacket)을 사용하여 욕의 온도를 약 43±5℃로 유지한다. 지속적인 욕의 교반을 안정하게 하기 위한 기계적인 순환장치와 욕의 증발을 억제하기 위한 호일 뚜껑을 탱크에 장착한다. 직경이 15.9mm이고 길이가 80cm인 저탄소강 막대를 표면온도가 약 750 내지 800℃로 되도록 탱크위에 위치한 가열로(furnace)속에서 5분 동안 가열한다. 가열후, 막대를 약 20cm정도로 욕속에 2분 30초 동안 담근다. 막대를 가열로와 욕 사이에서 72시간에 걸쳐 계속적으로 576회 반복 순환시킨다. 부유 수위 조절장치(float-level control unit)를 증류수 모니터의 41들이 저장기속에 결합시켜 욕의 유체 수위를 미리 정한 표시부와 동일하게 유지한다.

시험이 끝난 후, 강철 쿠폰을 욕으로부터 제거하고, 세척한 다음, 건조시키고, 이어서 계량한다. 이어서, 약 0.2중량%의 알칼피리딘을 함유하는 10%염산 수용액으로 쿠폰을 세척하여 산화 생성물을 제거한 다음, 다시 계량한다. 이득량 또는 손실량을 mg단위로 기록한다. 또한, 조성물의 최종 pH값을 측정하여 기록한다.

(발명의 요약)

본 발명은, 부식억제제 성분(A)으로서 하나 또는 두개의 방향족 환과 적어도 하나의 니트로 치환체를 가진 "유효량"의 "수용성" 방향족 카복실산 또는 이의 염 : 및 강화제 성분(B)로서 적어도 "강화량"의 하기일반식의 "수용성"화합물을 가진 부식억제제 시스템과 혼합된, 담금질 조성물로 사용하기에 적합한 수성 유기중합체를 함유하는 조성물에 관한 것이다.



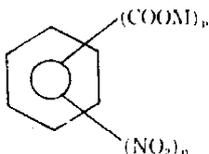
상기 식에서, M^m 는 수소 또는 유기 또는 무기 양이온이며, m 은 1 또는 2이다.

수용성 강화제는 억제제 성분(A)의 "최소 유효량"을 강화제 성분(B)가 부족한 다른 동일한 조성물과 비교하여 바람직하게는 적어도 25%, 가장 바람직하게는 적어도 40%까지 감소시키는데 충분한 양으로 제공한다.

바람직한 양태에 있어서, 또한 본 발명의 조성물은 pH조절제를 함유한다.

(본 발명의 상세한 설명)

니트로-치환된 방향족 산 및 이의 염은 하기 일반식의 단일방향족 화합물을 포함한다:



상기 식에서, M 은 수소 또는 유기 또는 무기 양이온이며, n 및 p 는 독립적으로 1 또는 2이다.

바람직하게는, 부식억제제는 O^- , m^- 및 p^- 니트로벤조산, 4-니트로프탈산, 5-니트로이소프탈산, 3,5-디니트로벤조산, 및 이의 수용성 유기 및 무기염으로 이루어진 그룹으로부터 선택한다. 바람직한 염은 니트로-치환된 산의 알칼리 금속염 및, 통상적으로는 이의 아민 및 알칸올아민 염이다.

강화제는 살리실산, 3,5-디하이드록시 벤조산 및 이의 수용성 유기산 또는 무기산염, 특히 알칼리 금속염 및, 통상적으로는 이의 아민 및 알칸올아민 염을 포함한다. 또한, 강화제는 하나 이상의 알킬, 알콕시, 또는 할라이드그룹(들)로 더 치환될 수 있다 (여기서, 이러한 치환체는, 강화제의 용해도를 본 발명에서 수용성으로서 정의되거나 "강화적으로 허용가능한"이 아닌 화합물을 제공하는 이하의 값으로 감소시키지 않는다)는 것을 알아야만 한다. 바람직한 강화제는 살리실산 및 이의 나트륨 및 칼륨 염이다.

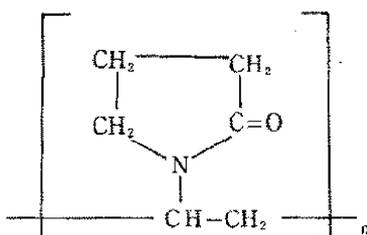
조절제는 초기 pH값이 적어도 약 7.5, 바람직하게는 약 7.5 내지 12.0인 조성물을 제공하는 중화제 및 완충제를 포함한다. 조성물의 pH를 약 7.0 내지 약 11.5의 범위 이내로 유지시켜 주는 완충제가 바람직한 pH조절제이다. 본 발명에 사용하기 적합한 pH조절제는 억제제 시스템의 기타 성분의 용해도를 "수용성"으로 정의된 미만의 값으로 감소시켜서는 안된다. 중화제 및 완충제는, 예를 들면, 알칼리 금속 또는 암모늄하이드록사이드, 인산염, 붕산염, 중탄산염 또는 알칸올아민 보락스 등의 화합물이다. 보락스 및 알칸올아민, 특히 알칸올아민 중에서도 에탄올아민 및 디에탄올 아민보다도 용액중에서 더 안정한 트리에탄올 아민이 바람직하다. 본래 아민 화합물이 없는 조성물에 있어서, 완충제는 수용성 인산염, 붕산염, 탄산염 및 보락스로 이루어진 그룹으로부터 선택할 수 있다

강화제에 대한 니트로-치환된 방향족 화합물의 몰비는 넓은 범위에 걸쳐 변화한다. 조성물에 적어도 "최소 유효량"의 억제제 성분을 제공하는 경우, 억제제 시스템의 부식억제 특성에 불리한 영향 없이도 니트로-치환된 방향족 화합물 또는 강화제의 농도를 충분히 증가시킬 수 있다. 통상적으로, 강화제에 대한 니트로-치환된 방향족 화합물의 몰비는 약 1 : 10 내지 약 10 : 1이며, 가격 요인을 고려하는 경우에는 1 : 2 내지 2 : 1의 비율을 선택하지만, 통상적으로 1 : 1.5 내지 약 1.5 : 1인 것이 더욱 바람직하다.

본 발명에 사용하기에 적합한 유기 중합체는 다양할 수 있다. 일반적으로, 중합체는 25°C 물에서의 용해도가 약 50.0g/10이며, 평균 분자량은 약 400 내지 수백만이다. 이러한 중합체는, 예를 들면, 폴리(옥시알킬렌) 함유 중합체(전형적인 것은 유니온 카바이드 코포레이션에서 시판하는 uCON[®] 담금질 용액에 존재하는 중합체이다) 폴리아크릴산, 폴리에타크릴산, 아크릴산 및 메타크릴산의 공중합체 및 이의 수용성 염[이 에프. 하우톤(E.F. Houghton)에서 시판하는 Aqua-Quench[®] 110의 나트륨 폴리아크릴레이트를 포함한다] : 폴리비닐피롤리돈[파크 케미칼 캠페니(Park Chemical Co.)에서 시판하는 Parquench[®] 60 또는 Parquench[®] 90에 존재한다] : 폴리옥사졸린[예 : 다우 케미칼 캠페니에서 시판하는 Developmental Polymer XAS-10874(폴리 2-에틸옥사졸린 중합체)] 및 폴리비닐 알콜 등이다 폴리(옥시알킬렌) 함유 중합체 아크릴산 중합체 및 공중합체, 아크릴산 중합체 및 공중합체의 알칼리 금속염 및 암모늄염, 폴리비닐피롤리돈, 및 폴리옥사졸린으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 중합체가 바람직하다. 특히, 담금질 조성물에는 폴리(옥시에틸렌) 함유 중합체가 매우 적합하다.

폴리(옥시에틸렌) 함유 중합체는 평균 분자량이 약 1,000 내지 약 25,000, 바람직하게는 약 4,000 내지 20,000, 가장 바람직하게는 약 10,000 내지 약 16,000인 중합체이다. 대부분의 담금질을 위해서, 옥시에틸렌과 더 높은 분자량의 옥시알킬렌 그룹을 가진 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다, 특히 바람직한 것은 옥시에틸렌과 옥시부틸렌 그룹을 가진 공중합체이며, 가장 바람직한 것은 옥시에틸렌과 옥시프로필렌 그룹을 가진 공중합체이다. 또한 옥시에틸렌, 옥시프로필렌 및 옥시부틸렌 그룹을 함유하는 3원 공중합체도 본 발명에 사용하기에 적합하다. 통상적으로, 중합체를 수용성으로 만들기 위하여, 중합체는 옥시에틸렌 그룹을 충분히 함유해야만 한다. 옥시에틸렌 그룹 약 60 내지 약 90중량% 및 고분자량의 옥시알킬렌 그룹 약 40 내지 약 10중량%를 함유하는 공중합체가 바람직하다. 특히 바람직한 것은 옥시에틸렌 그룹 약 75 내지 85중량% 및 고분자량 옥시알킬렌 그룹 약 25 내지 15중량%를 함유하는 공중합체이다. 중합체는 선형 또는 측쇄형 랜덤 또는 블록형 : 말단화되거나 비말단화된 것일 수 있다. 본 발명에 적합한 측쇄형 중합체는 본 명세서에서 참조로 인용한 유럽 특허 제 0,116,978호에 기재된 연속된 측쇄형 공중합체를 포함한다. 본 발명의 조성물에 사용하기 적합한 폴리옥시알킬렌 함유 중합체는 본 발명에서 참조로 인용한 미합중국 특허 제 2,425,755호, 제 2,770,564호, 제 3,022,205호, 제 3,475,232호, 제 3,865,642호, 제 4,277,366호 및 제 4,310,436호에 더욱 자세히 기재되어 있다.

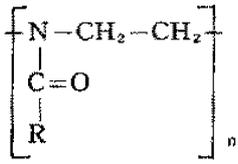
폴리비닐피롤리돈은 하기 일반식의 중합체이다 :



상기식에서, n은 분자량이 약 5,000 내지 400,000, 바람직하게는 약 50,000 내지 약 360,000, 가장 바람직하게는 약 100,000 내지 200,000인 중합체를 제공하는 정수이다.

본 발명에 적합한 폴리비닐피롤리돈은 여기서는 참조로 인용한 미합중국 특허 제 3,902,929호에 더욱 자세히 기재되어 있다.

폴리옥사졸린 중합체는 하기 일반식의 중합체이다 :



상기식에서, R은 페닐그룹 또는 C₁ 내지 C₇의 알킬그룹, 바람직하게는 C₁ 내지 C₃의 알킬그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 치환체이며, n은 분자량이 약 5,000 내지 약 1,000,000, 바람직하게는 약 50,000 내지 약 500,000, 가장 바람직하게는 약 200,000 내지 500,000인 중합체를 제공하는 정수이다.

이러한 중합체들은 미합중국 특허 제4,486,246호에 더욱 자세히 기재되어 있다.

폴리아크릴산 중합체는 25°C 물에서 측정된 고유점도[η]가 약 0.010 내지 약 0.0501/g, 바람직하게는 약 0.020 내지 약 0.0451/g인 폴리아크릴산 및 폴리메타크릴산, 아크릴산 및 베타크릴산의 공중합체, 및 이의 유기 또는 무기산 염을 포함한다. 이러한 중합체는 참조로서 인용한 미합중국 특허 제 3,996,076호에 더욱 자세히 기재되어 있다. 폴리아크릴산의 바람직한 유기산 염은 이의 칼륨, 나트륨, 암모늄 및 알칼리 염을 포함한다.

폴리비닐 알콜은 카복실산의 폴리비닐 에스테르의 가수분해 생성물 뿐만아니라 비닐 에스테르와 중합성물질(예 : 스티렌, 아크릴산 에스테르, 아크릴로 니트릴,비닐 할라이드, 말레산 무수물, 비닐리덴 콜로라이드, 및 에틸렌등)과의 공중합체의 가수분해 생성물을 포함하며, 참조로서 인용한 미합중국 특허 제2,600,290호에 더욱 자세히 기재되어 있다.

본 발명에 따른 조성물의 중합체 농도는 넓게 변할 수 있다. 사용된 특정한 중합체 및 특정 담금질 조성물에 따라, 중합체에 대한 물의 비율은 약 250 : 1 내지 1 : 1일 수 있다. 중합체에 대한 물의 바람직한 비율은 약 20 : 1 내지 약 1 : 1이다. 폴리(옥시알킬렌)-함유 담금질 조성물의 경우, 전형적으로 중합체의 농도는 약 1 내지 20중량%이며, 바람직하게는 약 2 내지 약 15중량%이다. 폴리비닐피롤리돈-함유 조성물의 경우, 전형적으로 중합체의 농도는 약 1 내지 13중량%이며, 바람직하게는 약 2내지 약 8중량%이다. 통상적으로, 폴리옥사졸린-함유 담금질 조성물은 중합체를 약 0.5 내지 약 5.0중량% 함유하며, 중합체 농도가 약 1.5 내지 약 3.0중량%인 것이 바람직하다. 폴리아크릴레이트 또는 폴리아크릴산-함유 조성물은, 통상적으로는 중합체를 약 0.4 내지 약 10.0중량%, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 6.0중량% 함유한다. 폴리비닐 알콜-함유 조성물중 중합체 농도는, 전형적으로는 약 0.1 내지 약 10.0중량%, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 3.0중량%이다.

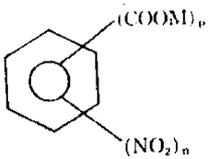
조성물중 억제제 성분의 최소 유효량은 억제제의 니트로-치환도, 사용된 특정 중합체, 중합체 농도, 조성물에 존재하는 물의 양, 및 조성물 제조시의 사용조건에 따라 변한다. 예를 들어, 조성물의 pH를 약 7.0이하의 값으로 하여 시작하는 경우, 약 7.0 이상의 값으로 유지하는 경우보다도 억제제의 농도가 더 큰 조성물을 제공할 필요가 있다. 통상적으로, 조성물은 조성물의 총 중량을 기준으로 부식억제제를 약 0.02 내지 약 2.0중량% 함유할 수 있다. 억제제 농도처럼, 강화제 농도도 넓게 변할 수 있다. 전형적인 강화제의 "강화량"은 조성물의 중량을 기준으로 약 0.02 내지 약 2중량% 이내이다.

"최소 유효량"보다 조금 미만의 억제제 농도에서, 부식량 변화 자료가 넓게 변할 수 있다는 것을 알아야만 한다. 중량 변화 자료에 대하여 관찰된 산란 범위는 조성물의 최종 pH를 약 7.0 이하의 값으로 시작하는경우에 증가한다. 산성 조성물은 부식을 증가시키는 경향이 있으므로 산성 pH값에서 억제제 시스템 성능을 고려하여 담금질 조성물로서 선택된 조성물을 약 7.0 이상의 pH값을 유지시킬 수 있는 조성물을 만든다.

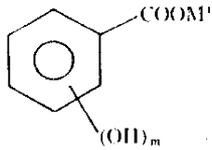
비록 비교적 낮은 억제제 시스템 농도에서도 부식에 대한 유효한 보호력을 수득할 수 있을지라도, 사용중에 농도를 증가시켜 적당한 부식보호력을 유지하도록 해야 한다. "최소 유효량"의 약 1.5 배 내지 약 10배인 억제제 농도는 전형적인 안전계수 범위내이다. 적어도 "최소 유효량"의 3배인 억제제 농도가 바람직하다. 경제인자는 선택된 억제제 농도에 따라 결정될 것이나, 대부분의 담금질을 위해서, "최소유효량"의 3 내지 4배인 억제제농도가 조성물에 충분한 안전계수를 제공해 준다.

본 발명의 조성물은 수성 유기 중합체 기질에 니트로-치환된 화합물 및 강화제를 가하여 제조할 수 있다. 완충 유기 억제제 시스템이 필요한 경우, 조성물에 유기 완충제(예 : 알칸올아민)를 추가로 가한다. 바람직하게는,유기 완충제를 함유하는 조성물은, 선택된 알칸올아민을 물에 용해시켜 기본 용액을 형성하고, 동일한 속도로 계속 교반하면서 억제제의 바람직한 산형태 및 강화제를 기본 용액 속에 체로 걸러 넣은 다음, 산이 용해된 후 선택된 수성 유기 중합체 성분을 기본 용액에 가하여 제조한다. 또 다른 양태에 있어서, 유기산의 유기염은 동일 반응계에서 조성물에 강염기(예 : 알칼리 금속 수산화물)를 가하여 제조한다. 바람직하게는, 조성물의 무기염 형태는, 선택된 염기를 물에 용해시켜 기본 용액을 제조하고, 동일한 속도로 계속 교반하면서 억제제의 바람직한 산 형태 및 강화제를 기본 용액속에 체로 쳐서 넣고, 경우에 따라서는, 생성용액에 완충제를 용해시킨 다음, 여기에 선택된 유기 중합체 성분을 가하여 제조한다. 유기산의 염 형태를 함유하는 아민이 없는 시스템에 있어서, 조성물은 인산염, 붕산염, 중탄산염 및 보락스등을 가하여 바람직한 pH가 되도록 희석할 수 있다.

바람직한 양태에 있어서, 본 발명은 25°C에서의 수용해도가 적어도 약 50g/l인 에틸렌옥사이드그룹이 충분한 폴리(옥시알킬렌)-함유 중합체 ; 하기 일반식의 니트로-치환된 유기산:

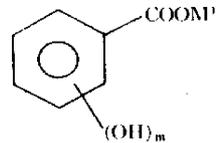


(상기식에서, M은 수소 또는 유기 또는 무기 양이온이며, n 및 P는 독립적으로 1 또는 2이다)하기 일반식의 강화제의 "강화량" : 및



(상기식에서, M¹은 수소 또는 무기 양이온이며, m은 1 또는 2이다) 적어도 약 7.5의 초기 pH를 제공하는데 충분한 양의 pH 조절제를 함유하는 수성 조성물에 관한 것이다.

특히 바람직한 양태에 있어서, 본 발명은 O^- , m^- , 및 p^- -니트로벤조산, 4-니트로프탈산, 5-니트로 이소프탈산, 3,5-디니트로벤조산 및 이의 수용성 유기 또는 무기염으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 부식억제제 및 반복 담금질 시험당 1.0mg이하의 부식 변화량을 제공하는 하기 일반식의 충분한 양의 수용성 강화제가 혼합된 조성물을 함유하는 수성 유기 중합체를 함유한다 (여기서, 시험 후 조성물의 pH는 약 7이고, 강화제에 대한 억제제의 몰비는 약 1 : 10 내지 약 10 : 1이다).



상기식에서, M¹은 수소 및 유기 및 무기 양이온으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 것이며, m은 1 또는 2이다. 바람직하게는, 조성물은 또한 조성물의 pH값을 약 7.0 내지 약 11.5의 범위내로 유지할 수 있는 완충제를 함유한다.

또한, 본 발명은, (A) 금속 가공물을 소정의 고온으로 가열하고; (B) 금속 가공물의 온도가 소정의 온도로 감소될때까지, 유기 중합체 약 0.5 내지 약 20중량% : 하나 또는 두개의 방향족 환 및 적어도 하나의 니트로 치환체를 가진 수용성 방향족 카복실산 및 이의 염 약 0.02 내지 약 2.0중량% : 하나 또는 두개의 하이드록시 치환체를 가진 수용성 단일방향족 카복실산 또는 이의 염 약 0.02 내지 약 2.0중량%, 및 평형수를 함유하는 욕속에 금속을 침지시킨 다음; (C) 욕으로부터 가공물을 제거하는 단계를 특징으로하여 금속을 담금질하는 방법에 관한 것이다.

금속을 담금질하는 바람직한 방법에 있어서, 본래 욕 속에는 아민화합물이 없으며, 욕시에틸렌그룹이 약 60 내지 약 90중량%이며 옥시프로필렌그룹이 약 40 내지 약 10중량%인 에필렌 옥사이드/프로필렌 옥사이드 공중합체 약 2 내지 약 20중량% : 니트로벤조산, 3,5-디니트로벤조산 및 이의 알칼리 금속 염으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 부식억제제 약 0.2 내지 약 2.0중량% 살리실산, 3,5-디하이드록시 벤조산 및 이의 알칼리 금속 및 암모늄 염으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 강화제 약 0.02 내지 약 2.0중량% 사용조성물의 pH값을 약 7.0 내지 약 11.5의 범위내로 유지할 수 있는 완충제 및 평형수를 함유한다.

[실시에 1 내지 5 및 비교실시에]

각종 유기 중합체-함유 조성물의 내부식성은 다음의 반복 담금질 시험(Repeat Quench Test)으로 조사한다. 각종 시험 용액에 대한 부식 데이터는 아래의 표(1)에 기재되어 있다.

[표 1]

실시예	중합체 ¹	물	조성물(중량%)								중량손실(mg) ¹			
			벤조산	p-니트로 벤조산	3,5-디니트로 벤조산	살리실산	에틸렌 디살리실산	디에탄올 아민	트리에탄올 아민	수산화 나트륨	산세척전	산세척후	pH	
C ₁	10.00	89.87	0.10								0.03	4.8	5.4	
C ₂	10.00	89.84		0.13							0.03	0.3	5.7	
C ₃	10.00	89.86				0.11					0.03	17.9	5.4	
C ₄	10.00	89.86	0.05	0.06							0.03	0.9	5.7	
1 ²	10.00	89.85		0.06		0.06					0.03	1.0	6.9	
C ₅	10.00	89.87		0.10					0.3			9.5	12.8	7.9
C ₆	10.00	89.76		0.20					0.4			0.4	2.8	7.9
2	10.00	89.72		0.12		0.12			0.4			0.1	2.3	7.5
3 ³	10.00	89.68		0.06		0.06			0.20			0.9		7.2
C ₇	10.00	89.68			0.06		0.06		0.20			0.8	4.2	7.4
C ₈	10.00	89.88			0.03		0.03	0.06				+3.9	22.2	7.4
4	10.00	89.88		0.03		0.03		0.06				0.3	2.6	7.1
5	10.00	89.84		0.03		0.03		0.10				+3	1.1	8.0

1 "+"가 붙은 데이터 값은 손실량에 반대된 중량 이득을 나타낸다.

2 pH가 6.0으로 떨어진 동일한 억제제 시스템의 상이한 시험에서 전-산세척 부식 손실량은 14.3mg이다.

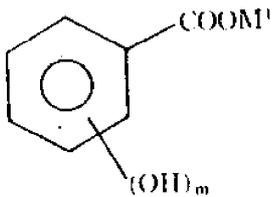
3 pH 7.3에서의 동일한 억제제 시스템의 상이한 시험에서 산처리 전의 부식손실량은 1.2mg이며, 산처리후의 손실량은 3.5mg이다.

4 조성물의 중합체는 옥시에틸렌그룹이 평균 75중량%이며, 100°F에서의 세이볼트(Saybolt)점도가 380,000인 액체 수용성의 에틸렌옥사이드/프로필렌옥사이드 랜덤 공중합체이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(A) 유효량의 하나 또는 두개의 방향족 환 및 하나이상의 니트로 치환체를 가진 수용성 방향족 카복실산 또는 이의 염, 및 (B) 적어도 강화량의 하기 일반식의 수용성 화합물을 함유함을 특징으로 하는, 부식 억제 시스템이 혼합되어 있는 수성 유기 중합체-함유 조성물.



상기식에서, M¹은 수소, 또는 유기 또는 무기 양이온이며, m은 1 또는 2이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 성분(B)가 성분(A)의 "최소 유효량"을 적어도 25%까지 감소시키는데 충분한 양으로 제공되는 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 성분(A)가 "최소 유효량"으로 존재하는 양의 3배이상의 농도로 제공되는 조성물.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 조성물의 중량을 기준으로 0.02 내지 2.0중량%의 부식 억제제가 제공되는 조성물.

청구항 5

제 3 항에 있어서, 성분(A) : 성분(B)의 몰비가 1 : 1.5 내지 1.5 : 1인 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서, pH 조절제를 함유하는 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서, pH 조절제가, 사용중인 조성물의 pH값을 7.0 내지 11.5의 범위내로 유지시킬 수 있는 완충제를 함유하는 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 필수적으로 아민 화합물을 함유하지 않으며 완충제가 수용성 인산염, 붕산염, 중탄산염 및 보락스로 이루어진 그룹중에서 선택된 성분을 함유하는 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 물 : 중합체의 중량비가 20 : 1 내지 1 : 1인 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 유기중합체가 폴리(옥시알킬렌)-함유 중합체, 아크릴산 중합체 및 공중합체, 아크릴산 중합체 및 공중합체의 알칼리 금속염 및 암모늄염, 폴리비닐피롤리돈 및 폴리옥사졸린으로 이루어진 그룹중에서, 선택되는 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 유기 중합체가 폴리(옥시알킬렌)-함유 중합체인 조성물.

청구항 12

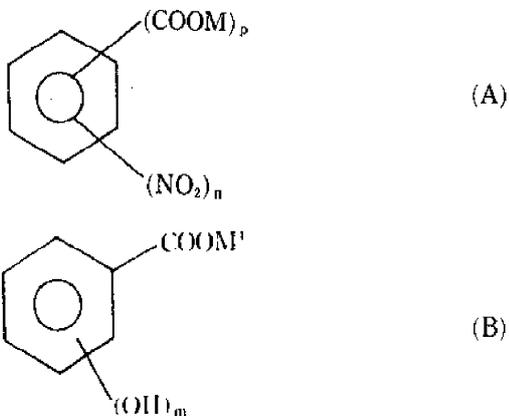
제11항에 있어서, 중합체가 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 공중합체를 포함하는 조성물.

청구항 13

제12항에 있어서, 공중합체가 옥시에틸렌 그룹 60 내지 90중량% 및 옥시프로필렌 그룹 40 내지 10중량%를 함유하며, 분자량이 10,000 내지 16,000인 조성물.

청구항 14

25℃에서 50g/l 이상의 용해도를 제공하는데 충분한 옥시에틸렌 그룹을 가진 수용성 폴리(옥시알킬렌)-함유 중합체 : 하기 일반식(A)의 니트로-치환된 방향족 화합물 : "강화량"의 하기 일반식(B)의 강화제 : 및 7.5이상의 초기 pH를 제공하는데 충분한 양의 pH 조절제를 함유함을 특징으로하는 금속담금질에 유용한 조성물.



상기식에서, M 및 M¹은 각각 수소, 또는 유기 또는 무기 양이온이며, m, n 및 p는 독립적으로 1 또는 2이다.

청구항 15

제14항에 있어서, 니트로-치환된 방향족 화합물이 억제제 시스템의 "최소 유효량"으로 존재하는 양의 3배이상의 양으로 제공되는 조성물.

청구항 16

제15항에 있어서, 니트로-치환된 방향족 화합물 : 강화제의 몰비가 11.5 내지 1.5 : 1인 조성물.

청구항 17

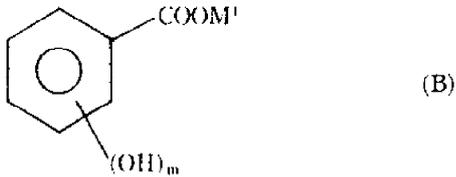
제16항에 있어서, 니트로-치환된 방향족 화합물이 조성물 중량을 기준으로 0.02 내지 2.0중량%의 양으로 제공되는 조성물.

청구항 18

제17항에 있어서, 공중합체가 옥시에틸렌 그룹 60 내지 90중량% 및 옥시프로필렌 그룹 40 내지 10중량%를 함유하며, 분자량이 10,000 내지 16,000인 조성물.

청구항 19

반복 담금질 시험(여기에서, 시험후 조성물의 pH는 7이며, 억제제 강화제의 몰비는 1 : 1.5 내지 1.5 : 1이다)당 1.0mg이하의 전-산 세척 부식 변화량이 제공되도록, 오르토-, 메타- 및 파라- 니트로벤조산, 4-니트로프탈산, 5-니트로이소프탈산, 3,5-디니트로벤조산, 및 이들의 알칼리 금속염 및 유기 또는 무기 수용성 염으로 이루어진 그룹중에서 선택된 부식억제제 및 충분한 양의 하기 일반식 (B)의 수용성 강화제가 혼합된 수성 유기중합체-함유 조성물.



상기식에서, M¹은 수소, 및 유기 또는 무기 양이온으로 이루어진 그룹중에서 선택된 것이며, m은 1 또는 2이다.

청구항 20

제19항에 있어서, 중합체가 20℃에서 50g/l 이상의 수용해도를 제공하는데 충분한 양의 (옥시에틸렌)그룹을 함유하는 조성물.

청구항 21

제20항에 있어서, pH 조절제가, 사용중인 조성물의 pH값을 7.0 내지 11.5 범위내로 유지시킬 수 있는 완충제를 함유하는 조성물.

청구항 22

제21항에 있어서, 필수적으로 아민 화합물을 함유하지 않으며 완충제가 수용성 인산염, 붕산염, 중탄산염 및 보락스로 이루어진 그룹중에서 선택된 성분을 함유함을 특징으로하는, 조성물.

청구항 23

제22항에 있어서, 부식억제제가 벤조산의 알칼리 금속염인 조성물.

청구항 24

제19항에 있어서, 중합체가 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 공중합체인 조성물

청구항 25

제23항에 있어서, 중합체가 블록 공중합체인 조성물.

청구항 26

제19항에 있어서, 중합체가 랜덤 공중합체인 조성물.

청구항 27

조성물의 총 중량을 기준으로 유기 중합체 0.5 내지 20중량% 조성물의 총 중량을 기준으로 하나 또는 두개의 방향족 환 및 하나이상의 니트로 치환체를 가진 수용성 방향족 카복실산 또는 이의 염, 0.02 내지 2.0중량% 조성물의 총 중량을 기준으로 하나 또는 두개의 하이드록시 치환체를 가진 수용성 단일방향족 카복실산 또는 이의 염 0.02 내지 2.0중량% 및 나머지 양의 물을 함유함을 특징으로하는 필수적으로 아민 화합물을 함유하지 않은 수성 담금질 조성물.

청구항 28

제27항에 있어서, 사용중인 조성물의 pH값을 7.0 내지 11.5의 범위내로 유지시킬 수 있는 완충제를 추가로 함유하는 조성물.

청구항 29

제28항에 있어서, 유기 중합체가 폴리(옥시알킬렌)-함유 중합체, 아크릴산 중합체 및 공중합체, 아크릴산 중합체 및 공중합체의 알칼리 금속염 및 암모늄염, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리옥사졸린 및 폴리비닐알콜로 이루어진 그룹중에서 선택된 조성물.

청구항 30

(a) 금속 가공편을 소정의 고온으로 가열하고, (b) 금속 가공편의 온도가 소정의 온도로 도달될때까지, 금속 가공편을 제27항에 따른 조성물을 함유하는 욕속에 침지시킨 다음, (c) 가공편을 욕으로부터 회수함을 특징으로하여, 금속을 담금질하는 방법.

청구항 31

제30항에 있어서, 옥의 유기 중합체가 알킬렌 옥사이드-함유 중합체이며, 또한 옥이 사용중인 조성물의 pH값을 7.0 내지 11.5의 범위내로 유지시키는데 충분한 완충제를 함유하는 방법.