

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C23C 22/28

(45) 공고일자 1991년06월01일
(11) 공고번호 특1991-0003484

(21) 출원번호	특1988-0700283	(65) 공개번호	특1988-7001792
(22) 출원일자	1988년03월14일	(43) 공개일자	1988년11월05일
(86) 국제출원번호	PCT/JP 87/000507	(87) 국제공개번호	WO 88/00622
(86) 국제출원일자	1987년07월14일	(87) 국제공개일자	1988년01월28일

(30) 우선권주장 61-163559 1986년07월14일 일본(JP)
61-315848 1986년12월29일 일본(JP)
(71) 출원인 니혼 파아카라이징 가부시끼가이샤 사도미 유다가
일본국 도오쿄오도 103 쥬우오오꾸 니혼바시 1쥬오메 15반 1고오

(72) 발명자 사에끼 겐시
일본국 도오쿄오도 103 쥬우오오꾸 니혼바시 1쥬오메 15반 1고오 니혼 파아카라이징 가부시끼가이샤내
가와사끼 이와오
일본국 도오쿄오도 103 쥬우오오꾸 니혼바시 1쥬오메 15반 1고오 니혼 파아카라이징 가부시끼가이샤내
시까제 요시가즈
일본국 도오쿄오도 107 미나도꾸 아까사까 4쥬오메 10반 33고오 핵스트 고오세이 가부시끼가이샤내
스가야 마모루
일본국 도오쿄오도 107 미나도꾸 아까사까 4쥬오메 10반 33고오 핵스트 고오세이 가부시끼가이샤내
(74) 대리인 장용식

심사관 : 서병령 (책자공보 제2311호)

(54) 금속 표면처리 조성물 및 처리방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

금속 표면처리 조성물 및 처리방법

[발명의 상세한 설명]

[기술분야]

본 발명은 금속표면에 대해 크로메이트 처리와 유기수지 코팅처리를 동시에 하기 위한 조성물과 금속표면 처리방법에 관한 것이다.

본 발명의 금속 표면처리 조성물의 일반적 용도는 금속방청 코팅도장 또는 유기피복을 위한 하지처리에 있다. 보다 바람직한 용도는 아연도금강, 아연계합금도금강, 알루미늄 및 강과 같은 금속소재의 표면처리에 있다. 이들 소재들이 대상, 판상, 선상 또는 봉상일 때, 이들 소재는 표면처리되어, 소재에 내식성, 도막밀착성, 도장후내식성, 내지문부착성 등이 부여된다.

[배경기술]

환경오염 문제를 극복하기 위하여 근년에 폐수규제가 강화됨에 따라서, 번잡한 폐수처리를 요하는 금속표면처리를 자사공정으로부터 배제하고 이미 표면처리가 된 금속재료를 사용하는 경향이 금속가공업계에서 현저하다. 표면처리된 강판은 이와 같은 금속재료의 대표적인 것이고, 그것의 생산량은 순조롭게 증대되고 있다. 이것은 예컨대 물품을 가볍게, 얇게, 짧게 그리고 작게 함으로써 재료소비를 감소시키려는 경향으로 인하여 어려운 국면에 처해 있는 철강제품중 예외이다.

표면처리 강판이 구비해야 하는 성능은 그것의 용도에 따라 다양하며, 이와 같은 성능에는 내식성, 도막밀착성, 도장후내식성, 용접성, 프레스성형성, 내지문부착성 등이 있다. 표면처리 강판은 특성상 가공용 소재이므로, 유제를 사용하여 다이-성형하는 것이 필수적이다. 그 결과, 이것은 알칼리

수용액으로 탈지공정을 거치는 것이 통상적이다. 그러므로 알칼리-탈지후에 상기한 성능이 구비되는 것이 실용상 중요하다.

표면처리 강판 중에서 아연도금 강판은 크로메이트처리에 의해 방청처리된다. 그러나, 만족스러운 도료밀착성이 크로메이트피막 단독으로는 얻을 수 없기 때문에, 유기수지에 의한 시일링이 도료밀착성을 보충하기위해 수행된다.

일본특개소 58-224175호에는 탈지처리후의 개량된 도막밀착성을 가지고 있는 표면처리 강판이 개시되어 있다. 이것은 소재로서 아연도금 강판을 사용하는데, 이 강판은 우선 반응형 크로메이트처리되고, 수세된 후, 최종적으로 유기수지로서 시일링 된다. 이 공보의 설명에 따르면, 반응성 크로메이트처리액에 첨가된 수용성 아크릴수지는 크로메이트피막과 시일링피막간의 박리를 방지하므로 알칼리탈지후의 성능을 향상시키는데 유효하다. 이 방법에 의하여 생산된 표면처리 강판은 알칼리탈지후의 성능이 개량되었으므로, 그것의 용도는 가전제품 제조업계에서 특히 확대되어 이 업계에서 사용하는 양은 착실하게 신장되고 있다.

그럼에도 불구하고, 상기한 방법은 두 처리과정 즉 크로메이트처리와 수계수지의 시일링으로 구성되어 있으므로, 단일공정의 크로메이트처리를 위한 기존 생산라인에서 이 방법을 용이하게 사용하기 어렵다. 이 방법이 사용가능하다 하더라도, 생산시설을 대규모로 개조하는 것이 필요할 뿐만 아니라 반응형 크로메이트처리가 제1공정의 크로메이트처리로서 수행되므로 수세공정이 필요하게 된다. 결론적으로, 도금강판상에 부착된 크로메이트처리액은 수세공정으로 도입되므로, 6가크롬을 함유하는 폐수의 처리가 불가피하게 된다.

따라서, 본 발명자들은 단일공정처리로 가능한 크로메이트함유 수계수지의 코팅에 대한 검토를 진행하기로 결정하였다.

종래 예컨대 일본 특개소 59-30,788에 제안된 것으로서, 크로메이트처리액과 유기수지를 강판에 도포하고 수지를 전자비임등으로 중합시키는 것을 검토하였다. 그러나, 전자비임등을 조사하기 위한 특별한 장치가 필요하게 되므로 이것은 문제를 야기한다. 따라서 본 발명자들은 통상의 가열건조로의 사용을 전제로하는 크로메이트함유 수계수지코팅을 검토하였다. 그런데 통상의 건조로는 직접 또는 간접 가열방식의 열풍로이고 또한 수분을 증발시키는데 가장 적합하다고 언급되고 있다. 그러므로 열풍건조로의 사용을 전제로 하는 크로메이트함유 수계수지의 코팅을 개발하는 것이 요청되고 있다.

그런데, 표면처리 강판의 생산라인에서의 강판의 통판속도는 약 100 내지 150m/min인 것이 통상적이다.

이 처리를 하는데 허용되는 존의 길이는 통상적으로 약 10m이므로, 건조하는데 필요한 시간은 약 5초이어야 한다. 이와 같은 단시간내에 건조를 용이하게 하기 위하여, 강판과 코팅액이 약 40°C전후까지 가열되는 것이 필요하다. 강판과 코팅액의 온도가 단지 30°C전후 이하이면, 강판에 균일하게 도포된 코팅액은 그것의 저평형증기압 때문에 휘산하지 않고 오히려 열풍에 의해 움직이게 된다. 따라서 건조후에 도막의 외관이 불균일하게 되어, 상품가치를 잃을 뿐만 아니라 내식성과 같은 성능이 저하된다.

종래의 크로메이트함유 수계수지의 코팅조성물은 온도가 30°C를 초과할 때 겔화하는 경향이 있다. 따라서 상기한 성능이 저하된다는 문제점과, 그에 부가하여 도막의 성능이 일정하지 않다는 문제점이 초래된다. 이들 문제점을 강판을 가열한 후에 실온인 코팅액을 도포함으로써 피할 수 있다. 그러나 이것은 다음과 같은 겔화로 인한 새로운 문제점이 생긴다. 강판의 표면처리 라인에는 착색아연도금 강판의 라인에서처럼 특별한 로울-코우터설비가 설치되지 않는 것이 통상적이고 홈로울(grooved roll)이 종종 설치된다. 그러므로, 이 액은 자연코팅(natural coating) 강판과 접촉하게 된다. 액온은 따라서 상승되고, 이 액은 순환탱크로 다시 복귀된다. 이것은 강판온도에 근접하는 온도까지 순환탱크내의 크로메이트액의 온도를 상승시킨다. 따라서, 코팅액은 냉각 약 40°C로 가온시킨 상태에서 일정한 기간동안 안정되어야 할 필요가 있다.

이상 표면처리 강판에 대하여 주로 설명하였지만, 동일한 문제점이 수반되는 경우 본 발명은 기타 금속소재의 표면처리에 동일하게 적용될 수 있다.

종래에 아크릴수지는 금속과의 개량된-접착성 및 상도막과의 개량된 접착성을 나타낸다고 인정되었다. 일본특개소 60-228,682에는 아크릴수지가 아연도금 강판의 크로메이트처리액에 사용되는 것이 제안되었다.

그러나, 아크릴수지의 에멀전은 강산이고 강산화제인 크롬산에 의해 응집작용과 산화작용을 받기 때문에, 크롬산 수용액과의 혼화성에 문제가 수반된다.

[발명의 개시]

본 발명의 목적은 아크릴에멀전과 크롬산과의 혼화성을 개량하고 단일공정으로 동시에 금속표면에 대해 크로메이트처리와 유기수지 코팅처리를 동시에 할 수 있는 표면처리 조성물을 제공하는 것이다.

또한 본 발명의 목적은 크로메이트피막과 유기수지코팅을 동시에 형성할 수 있는 금속의 표면처리 방법을 제공하는 것이다.

본 발명자들은 특정한 모노머 조성물에 있어서 에멀전 제조시 유화제로서 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 폴리머를 함유하는 비이온성 유화제를 사용함으로써 크롬산 수용액과의 혼화성이 개량되는 것을 구명하였다. 동시에, 본 발명자들은 이와 같은 크롬산과의 혼화성이 금속 표면처리 조성물의 우수한 내알칼리탈지성 즉 방청능, 도막과의 밀착성 및 도장판의 내식성을 나타내는 것을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

즉 본 발명은 무기화합물로서 6가크롬이온 또는 6가크롬이온과 3가크롬이온 및 하기하는 아크릴계중합체 에멀전을 함유하고 pH가 5이하인 것을 특징으로 하는 금속 표면처리 조성물이다. 이 아크릴계 중합체에멀전은, 1). 에틸렌계 불포화 카르복실산의 단량체 2).(a)적어도 하나의 N-치환 메틸올기를 함유하는(메타)아크릴 아미드와 그것의 유도체(들),(b)애시드 포스포-옥시알킬(메타) 아크릴레이트 및 (c)알콕시-알킬(메타) 아크릴레이트 및 3).1)과 2)의 (a)와 (b)를 제외한 아크릴계 단량체로부터 선택된 주성분으로서의 단량체로 구성되는 군으로부터 선택된 1 또는 2이상의 구성요소인 단량체를, 음이온성 유화제와 양이온성 유화제가 실질적으로 없고 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 폴리머를 함유하고 있는 비이온성 유화제를 사용하여, 유화 중합함으로써 얻은 아크릴계중합체에멀전이다. 소망한다면,3)은 상기 선택된 구성요소(들)과 공중합할 수 있는 단량체를 포함할 수도 있다.

본 발명에 따라 사용된 아크릴계중합체에멀전은 다음의 1), 2) 및 3)의 각 군의 단량체를 유화공중합한 것이다.

1) 에틸렌계 불포화 카르복실산의 단량체

2) (a)적어도 하나의 N-치환 메틸올기를 함유하는 (메타)아크릴아미드와 그것의 유도체(들),(b)애시드포스포-옥시알킬(메타) 아크릴레이트 및 (c)알콕시-알킬(메타) 아크릴레이트

3) 1) 및 2)의 (a)와 (b)를 제외한 주성분으로서의 일 또는 이 이상의 아크릴계단량체 필요하다면, 상기한 단량체와 공중합될 수 있는 단량체는 골격용 단량체에 포함될 수 있다.

이하, 각군의 단량체에 대하여 설명한다.

에틸렌계 불포화 카르복실산 단량체는 불포화 모노-또는 디-카르복실산을 가리킨다. 에틸렌계 불포화 카르복실산 모노머는 주로 금속에 대한 밀착성에 기여하는 카르복실기의 공급원이다.

1)에 따르는 에틸렌계 불포화 카르복실산 모노머는, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산, 말레산, 또는 푸마르산, 및 그것들의 하프 에스테르를 포함한다.

2)의 (a)에 따르는 적어도 하나의 N-치환 메틸올기를 함유하는(메타) 아크릴아미드 및 그것의 유도체는 N-메틸올 아크릴 아미드, N-메틸올 메타크릴 아미드, N-브로키 메틸아크릴 아미드, N-부톡시 메틸메타 크릴아미드 등을 포함한다.

2)의 (b)에 따르는 애시드 포스포-옥시알킬(메타) 아크릴레이트는 애시드 포스포-옥시메틸아크릴레이트, 애시드 포스포-옥시에틸 아크릴레이트, 애시드 포스포-옥시 프로필아크릴레이트, 애시드 포스포-옥시메틸 메타크릴레이트, 애시드 포스포-옥시에틸메타크릴레이트, 애시드 포스포-옥시프로필 메타크릴레이트 등을 포함한다.

2)의 (c)에 따르는 알콕시 알킬(메타) 아크릴레이트는 메톡시-메틸 아크릴레이트-, 메톡시-에틸 아크릴레이트, 메톡시-메틸-메타크릴레이트, 메톡시-에틸 메타크릴레이트, 에톡시-메틸-아크릴레이트, 에톡시-에틸 아크릴레이트, 에톡시-메틸 메타크릴레이트, 에톡시-에틸 메타크릴레이트 등을 포함한다.

상기한(a),(b), 및 (c)의 단량체는 그것들의 N-치환 메틸올기, 인산기, 및 알콕시기에 의하여 금속 표면 처리피막과 그 위에 도장된 도막과의 밀착성향상에 기여한다.

3)의 아크릴계 단량체는 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등을 포함한다.

(3)의 아크릴계 단량체는 2)의 (c)이기도 한 알콕시알킬(메타) 아크릴레이트일 수 있다.

소망에 의하여 함유되는 공중합성 단량체에는, 스티렌, 메틸 스티렌, 아세트산 비닐, α 위치에서 분기된 포화 카르복실산의 비닐 에스테르, 염화비닐, 비닐 톨루엔, 에틸렌 등이 있다.

3)의 단량체는 본 발명에 사용되는 아크릴계 에멀전을 구성하는 기본 단량체이고, 그것은 화학적 안정성 뿐만 아니라 수지의 경도 및 연도, 가요성, 강신도, 탄성, 유리전이온도, 최저조막온도 등의 물리적성질을 지배 한다.

알콕시 알킬(메타) 아크릴레이트는 2)의 단량체로서 밀착성 향상 작용이 있고 또한 골격용 단량체로서 작용하는 특별한 단량체이다. 따라서, 알콕시 알킬(메타) 아크릴레이트가 2) 및 3)의 양방에 포함되는 특수한 구성이 본 발명에 사용되므로, 단량체 1),2) 및 3)의 조합의 하나로서 아크릴산-알콕시 알킬(메타) 아크릴레이트-스티렌의 조합이 있다. 이와 같은 조합으로 얻은 아크릴계 중합체에멀전은 본 발명에 사용되는 유기화합물로서 충분한 효과를 발휘한다.

본 발명에 사용되는 아크릴계 중합체에멀전의 중합시에, 사용되는 유화제는 비이온성이다. 이 비이온성 유화제는 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록코폴리머에 추가하여 폴리옥시에틸렌 알킬에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬 페놀에테르, 폴리옥시에틸렌 알킬에스테르, 소르비탄 알킬에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄 알킬에스테르를 포함한다. 비이온성 유화제에 유의량의 이온성 유화제가 공존하는 경우에는, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록폴리머(E0-P0 블록폴리머)가 사용되더라도 생성된 에멀전의 크롬산과의 혼화 안정성은 현저히 저하된다. 그러므로 이온성 유화제는 비이온성 유화제와 병용해서는 안된다.

본 발명에 있어서 특별히 중요한 것은 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 폴리머(E0-P0 블록폴리머)가 중합시에 유화제로서 사용된다는 것이다. 현저하게 개선된 크롬산의 혼화 안정성을 가지는 에멀전은 E0-P0 블록폴리머를 사용하여 유화중합을 행함으로써 얻어진다. 비이온성 유화제 중의 E0-P0 블록폴리머의 비율은 5중량% 내지 100중량% 범위인 것이 바람직하다. E0-P0 블록폴리머의 비율이 증가하는 경우, 조대한 에멀전 입자의 생성이 증가하는 경향이 있다. 그러나, E0-P0 블록폴리머의

단독 사용에 의한 중합시에도 최종적으로 얻어지는 에멀전의 농도를 낮게 설정함으로써, 조대한 에멀전의 생성을 피할 수 있다. 비이온성 유화제 중의 EO-P0 블록폴리머의 비율의 5중량% 미만일 때에는 크롬산과의 혼화성은 충분하지 않다.

본 발명에 사용되는 6가크롬이온은 크롬산 또는 크롬산염 화합물의 형태로 조성물에 공급된다. 크롬산은 통상 무수크롬산 또는 무수크롬산의 수용액의 형태로 공급될 수 있고, 한편 크롬산염은 크롬산 또는 중크롬산의 암모늄, 칼륨, 스트론튬, 바륨, 나트륨 및 아연등의 염의 형태로 공급될 수 있다.

6가크롬산은 강산화제이고, 강, 아연 및 알루미늄등의 금속표면을 부동태화하고, 금속을 부식으로부터 보호하는 작용을 한다. 또한 6가크롬이온의 일부는 피막형성시의 건조공정에서 가열시 아크릴계 중합계 에멀전중의 유화제중의 관능기 및 수지중의 관능기에 의하여 3가크롬이온으로 환원된다. 이들 부분적으로 환원된 크롬이온은 6가크롬이온의 수산화물과 수지의 고분자화에 도움을 준다.

본 발명은 경우에 따라 사용되는 3가크롬이온은 6가크롬이온함유 수용액에 메탄올, 에탄올, 옥살산, 전분, 과산화수소 및 피로가롤과 같은 환원제를 첨가하여 6가크롬이온을 부분적으로 환원함으로써 생성될 수 있다. 이와 다르게는 탄산크롬, 수산화크롬, 또는 산화크롬을 크롬산 수용액에 용해시킴으로써 3가크롬이온이 공급될 수 있다.

6가크롬 및 크롬산은 금속에 대한 방청작용이 있다. 그러나, 그것들은 또한 물에 쉽게 용해되는 성질도 있다. 금속 표면상에 일단 형성된 피막이 수분과 접촉하는 경우, 6가크롬 및 크롬산은 쉽게 용해되어 피막으로부터 이탈한다. 그 결과 피막에 의한 방청효과가 현저하게 상실될 뿐만 아니라 환경오염의 문제를 일으킬 위험이 발생한다. 3가크롬은 6가크롬(크롬산)과 결합하여 물에 난용성인 크롬산-크롬을 형성한다. 그러므로 3가크롬은 피막으로부터의 6가크롬의 용출을 억제하기 때문에 방청효과와의 유지 및 환경오염방지에 기여한다. 질산크롬, 황산크롬, 염화크롬, 크롬명반과 같은 화합물이 사용되는 경우, 대응 음이온이 조성액중에 남아 있게 된다. 3가크롬의 일부 또는 대부분이 상기 음이온과 결합되어 수용성크롬 화합물이 형성되므로 물에 난용성인 크롬산-크롬의 형성양이 감소된다, 그러므로 상기 화합물을 사용하지 않는 것이 바람직하다.

또한, 3가 크롬은 수지중의 관능기와 결합하여 아크릴 중합체수지의 크로스 링크에 의한 고분자화를 유발한다. 그 결과, 금속 표면상에 형성시킨 피막의 내알칼리탈지성을 향상시킨다. 아크릴계 폴리머수지에 에멀전 및 크롬산을 필수성분으로 하는 본 발명의 조성물은 5 또는 그 이하의 pH로 사용되어야 한다. pH가 5를 초과하는 경우 도료의 밀착성이 불량하게 된다.

본 발명에 명시한 단량체 조성물을 갖는 중합체유제가 미중화될 때, 조성물의 pH는 5 또는 그 미만 이 된다. pH가 5를 초과할 때는 크롬산 또는 인산에 의해 조절될 수 있다.

본 발명에 따르는 금속 표면처리 조성물을 이하에 더 상세히 설명한다.

본 발명에 사용된 수지 단독으로 구성되는 조성물을 금속판에 도포하고 건조하여 피막을 형성시키고, 이 피막을 실시예 1 내지 15에 기재된 알칼리성 세제 수용액에 의한 처리시험을 하면, 이 피막은 알칼리에 의해 용해되고 금속판으로부터 박리될 수 있다. 피막은 수지 단독으로 만들어질 때는 매우 불량한 내알칼리성을 가지나 크롬산과 혼화했을 때 현저히 개선된 내알칼리탈지성을 갖는다. 현저한 내알칼리탈지성을 부여하기 위해 바람직한 수지와 크롬의 비율의 범위는: 수지/전체 크롬=200~0.20이다.

이 비율이 200을 초과할 때 내알칼리성은 불충분해지므로 표면처리에 의해 형성된 피막이 쉽게 용해하고 알칼리탈지로 인해 박리 되거나 또는 이것이 일어나지 않을지라도, 내식성과 도막밀착성이 탈지후 저하된다. 또한, 이 비율이 0.20미만일 때, 수지의 효과는 충분한 도막밀착성 및 내지문성등을 얻기에 충분하다고 말할 수 없다.

본 발명에서 경우에 따라 사용되는 3가크롬이온은 6가크롬이온을 부분적으로 환원시키거나 또는 탄산크롬, 수산화크롬 및 산화크롬과 같은 3가크롬 화합물을 크롬산 수용액에 용해시킴으로써 공급된다. 3가크롬 이온은 피막을 형성하기 위한 가열시 에멀전수지로 인한 6가크롬의 부분환원에 의해 형성되기 때문에 조성물에 미리 첨가될 필요는 없다. 그러나, 3가크롬의 사전 함유에 의해, 내알칼리탈지성의 향상 및 크롬이온의 용출방지를 더 확실히 개선시키는 것이 가능하다.

$Cr^{3+}/Cr^{6+} \leq 1$ 은 3가크롬이온의 가능한 용해량인데, 단 이러한 용해는 인산과 같은 다른 산의 사용없이 크롬산의 부분환원에 의해 또는 크롬산에 3가 화합물의 용해에 의해 수행된다. 인산과 같은 산이 또한 사용될 때, 침전은 완전한 환원에 의해서도 일어나지 않는다. 그러나, $Cr^{3+}/Cr^{6+} \leq 5$ 는 6가크롬에 의한 내식성에 비추어 바람직하다. 또한, 3가크롬이온의 안정한 용해를 달성하기 위해 액체의 pH 는 5 또는 그 미만일 것이 필요하다.

각각의 유기화합물의 양은 이후 상세히 기술하는 시험방법에 의해 시험된 원하는 성능을 얻기 위하여 조정된다. 이러한 양은 특별히 제한되지 않는다.

본 발명에 따르는 표면처리 조성물의 기본 성분은 상기한 바와 같다. 다음의 네가지 범주에 속하는 무기 화합물이 기본 성분에 첨가될 수 있다. 이 경우에 다음 각각의 효과가 얻어진다.

첫째로, 인산이온의 첨가에 의해, 에멀전 수지에 의한 6가크롬이온의 환원은 피막 형성의 동안에 용이하게 된다. 동시에, 난용성인 인산이온과 3가크롬이온의 염이 형성되어 이로써 내알칼리성과 미도장판 및 도장판의 내식성이 향상된다. 인산이온은 오르토인산과 같은 산, 인산암모늄, 인산나트륨 및 인산칼륨과 같은 인산의 알칼리염(알칼리인산염), 인산칼슘 및 인산 마그네슘과 같은 인산의 알칼리토류금속염 (알칼리토류인산염), 인산아연, 인산망간, 인산니켈, 인산코발트 및 인산 알루미늄과 같은 인산의 금속염(금속인산염)의 형태로 공급될 수 있다.

둘째로, 실리카의 첨가에 의해 6가크롬은 처리액 중에 분산된 미립자의 형태로 실리카에 의해 흡착

및 고정된다. 실리카의 이 효과 때문에 6가크롬의 용출을 억제하는 것과 미도장판 및 도장판의 내식성을 향상시키는 것이 가능하다. 실리카 미립자로서는 5 μ m 내지 100 μ m의 직경을 갖는 것이 바람직하다. 그들의 제조법은 기상법과 액상법이 될 수 있다.

세째로, 코발트, 니켈, 망간 및 아연과 같은 중금속 이온의 첨가에 의해, 피막형성의 동안에 크롬산은 금속이온과 결합하여 크롬산의 중금속염을 형성하는데, 이것은 물에 난용성이다. 6가크롬의 용출은 따라서 알칼리탈지의 동안에 저감되고 미도장판 및 도장판의 내식성은 개선된다. 코발트, 니켈, 망간 및 아연과 같은 중금속의 이온이 이들 금속의 탄산염, 수산화물, 산화물 및 인산염의 형태로 공급되는 것이 바람직하다. 황산염, 염화물 및 질산염과 같은 화합물은 이들 금속이온과 함께 가용성 염을 형성할 수 있는 음이온과의 화합물이다. 이들 화합물은 그들이 금속이온과 크롬산과의 난용성염의 형성을 저해하기 때문에 바람직하지 않다.

네째로, 플루오르 이온의 첨가는 피막형성의 동안에 금속표면의 활성화에 기여한다. 이것은 따라서 금속표면과 도막간의 밀착성을 향상시킨다. 플루오르 이온은 플루오르화 수소산, 지르코플루오르화 수소산, 실리코 플루오르화 수소산, 티탄 플루오르화 수소산, 및 붕소플루오르화 수소산, 또한 이들의 암모늄염, 리튬염, 나트륨염 및 칼륨염등의 플루오르 화합물의 형태로 첨가될 수 있다.

다음에, 이들 첨가물의 첨가량의 적당한 범위는 인산이온의 경우 PO₄/전체크롬은 중량비로 0.05-5: 실리카 미립자의 경우 SiO₂/전체 Cr은 중량비로 0.1~10: 그리고 F/전체 Cr은 중량비로 0.01~0.5이다. 이들 범위 밖에서는 첨가의 효과가 별로 없다. 코발트, 니켈, 아연 및 망간과 같은 금속의 이온에 관하여, 이들 금속이온과 3가크롬이온을 합계한 그람 당량대 크롬산과 인산을 합계한 그람당량의 비율, 즉, (금속이온 + Cr³⁺)/(CrO₄²⁻ + PO₄²⁻)은 \leq 0.5의 범위가 바람직하다. 이 범위 밖에서는 조성물 중에 침전이 형성될 수 있다.

이후, 금속처리 조성물을 사용하여 처리하는 경우의 지표표를 설명한다. 본 발명 조성물을 아연도금강판, 냉연 강판, 및 알루미늄 판과 같은 금속판 상에 도포하는 경우에 크롬의 부착량은 바람직하게는 1내지 500mg/m² 이고, 보다 바람직하게는 5 내지 300mg/m²이다. 부착량이 1mg/m² 미만일때, 만족스러운 내식성이 얻어지지 않는다. 반면에, 부착량이 500mg/m² 을 초과할때, Cr에 의한 착색은 심각하여 상품가치를 떨어뜨린다.

마찬가지로, 수지의 부착량은 바람직하게는 10 내지 3000mg/m², 보다 바람직하게는 50 내지 1500mg/m²이다. 부착량이 10mg/m² 미만일때, 수지의 효과는 내식성, 내지문성 및 도막 밀착성의 관점에서 만족스럽지 않다. 수지를 3000mg/m² 이상 부착하더라도 도막의 부착성, 내지문성 뿐만 아니라 내식성이 향상되지 않는다. 또한, 용접성도 저감되어, 이로써 피막이 용접용도에 부적당하게 된다.

건조의 동안에 판의 도달온도의 상승은 내알칼리탈지성을 향상 시키는데 효과적이다. 상기한 2공정법과 동등한 내알칼리탈지성은 약 100 $^{\circ}$ C의해서도 실현되는데, 이것은 현실의 표면처리 강판의 라인에서 판의 최고도달온도이다. 보다 높은 내알칼리탈지성이 요구될 때 판 온도는 약 300 $^{\circ}$ C로 상승될 수 있다.

본 발명의 실시예를 이후 설명한다.

[발명을 실시하기 위한 최량의 형태]

[제조예 1]

다음 처리법에 따라 레독스 중합에 의하여 아크릴계중합체에 열전을 얻었다.

A) 모노머에 열전의 조성

이온교환수	150 중량부
에마루겐 840S ¹⁾	16 중량부
프로논 #208 ²⁾	2 중량부
메타아크릴산	4 중량부
N-메틸올 아크릴아미드	2 중량부
n-부틸 아크릴레이트	82 중량부
메틸 메타크릴레이트	112 중량부

B) 4구 플라스크에 장입된 조성

이온교환수	116 중량부
에마루겐 840S	4 중량부
프로논 #208	4 중량부

C) 중합개시제

5% 과황산 암모늄 수용액	10중량부
5% 산성아황산나트륨수용액	10중량부

- 1) 폴리옥시에틸렌 옥틸페닐 에테르의 70%수용액(가오 섹켄(주)의 제품, 비이온성 유화제)
 2) 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 폴리머(니혼 유시(주)의 제품, 비이온성 유화제)

[중합법]

용량이 1L이고 교반장치가 구비된 4구플라스크에 B)를 장입하고, 가온용해하여 40℃에서 유지하고, 용량이 0.5L이고 공전이 구비된 원추형 3구플라스크에 A)를 장입하여, 모노머에멀전을 제조하였다. 이 모노머에멀전의 10%를 5%의 과황산암모늄수용액 및 5%의 산성 아황산나트륨수용액의 각각의 25%에 각각 가했다. 이어서 중합을 40 내지 50℃에서 15 내지 20분간 시행했다. A)의 나머지 90%와 중합개시제의 나머지 75%를 40 내지 50℃에서 3시간에 걸쳐서 적하하였다.

적하를 완료한 후에, 40 내지 50℃에 1시간동안 유지하여 중합을 완결하였다. 이렇게 해서 얻은 에멀전은 농도가 43%, 점도가 300cp, pH가 2.2이었다.

제조예 2 내지 6과 비교제조예 1 내지 7 제조예 1의 모노머조성과 유화제를 표 1에 제시된 것처럼 변경하였다. 이어서 중합을 시행하여 아크릴계중합체에멀전을 얻었다.

[표 1]

	제 조 예						비교 제조예					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
메타아크릴산	4	4	4	-	4	4	--	4	4	4	4	4
무수말레산	-	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-	-
N-메틸올 아크릴아미드	2	--	--	2	2	-	2	-	2	2	2	2
메톡시-에틸아크릴레이트	--	82	--	--	--	20	--	--	--	--	--	--
에시드 포스포-옥사에틸아크릴레이트	--	--	4	--	--	--	--	--	--	--	--	--
n-부틸 아크릴레이트	82	--	41	82	82	62	82	82	82	82	82	82
2-에틸 헥실아크릴레이트	--	--	41	--	--	--	--	--	--	--	--	--
에틸 메타아크릴레이트	112	--	--	112	112	114	116	114	112	112	112	112
스티렌	--	114	110	--	--	--	--	--	--	--	--	--
프로논 208	6	6	6	6	1.2	6	6	6	--	6	6	6
에마루겐 840S	14	14	14	14	18.8	14	14	14	20	10	13	14
에말 O ³⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	--	4	--	--
코르미탄 24P ⁴⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	4	--
농도(%)	43	43	43	43	43	43	43	43	42.5	43	42.5	43
점도(CP)	300	180	235	230	420	200	350	900	210	1500	600	300
pH	2.2	2.0	1.7	4.0	2.1	2.0	4.8	2.0	2.1	2.1	4.5	6.0

- 3) 라우릴황산나트륨(가오 섹켄(주)의 제품, 음이온 유화제)
 4) 라우릴 트리메틸 암모늄 클로라이드의 27% 수용액(가오 섹켄(주)의 제품, 양이온성 유화제)

[실시에 1 내지 15]

제조예 1 내지 6으로 얻은 아크릴중합체에멀전, 6가크롬(CrO₃를 사용) 또는 6가크롬과 3가크롬(6가크롬을 메탄올로 부분환원하였음)을 합친 것과 같은 무기화합물, 잔부인 물을 함유하는 금속표면처리 조성물을 조제하였다. 이 조성물을 40℃로 예비승온한 전기아연도금강판, 합금화용용아연도금강판, 아연니켈합금도금 강판(Ni : 11% Wt), 냉연강판 또는 알루미늄판에 로울을 사용하여 도포하였다. 열풍에 의한 건조를 300℃의 분위기온도에서 6초간 시행하여 판온도가 100℃에 도달하였다.

탈지후의 성능을 확인하기 위하여, 시험판을 인산나트륨과 규산나트륨을 주성분으로 하는 중알칼리성 탈지수용액(농도는 2%, 온도는 60 내지 65℃)으로 스프레이 처리하고(스프레이압력은 0.8kg/cm², 스프레이 시간은 2분간), 이어서 수세하여 건조하였다. 이 시험판으로 시험을 하였다.

이렇게 해서 얻은 금속표면처리조성물의 크롬혼화성 및 시험판의 성능시험결과를 제 2표에 나타내었다.

[비교예 1 내지 9]

비교제조예 1 내지 6으로 얻은 아크릴중합체에멀전과 6가크롬 또는 6가크롬과 3가크롬을 합친것과 같은 무기화합물과, 잔부인 물을 함유하는 금속표면처리조성물을 변동시킨 것을 제외하고는 실시에

1 내지 9와 동일한 방법으로 시행했다. 그 결과를 제 2표에 나타내었다.

[시험방법 및 판정기준]

a) 크롬산산화성(안정성)

금속표면처리조성물을 40℃ 항온실에 방치하여 겔화할때까지의 일수를 표시하였다.

b) 미도장판의 내식성

염수분무법(JIS-Z-2371)을 소정시간동안(전기아연도금강판은 144 시간, 합금화용융아연도금강판은 200시간, 아연니켈합금강판은 1000시간, 냉연강판은 4시간 그리고 알루미늄판은 500시간임)실시하여, 발청면적을 측정하였다.

c) 도강판의 내식성

소부형 멜라민 알키드 수지의 코팅을 시행하였다. 흠이 금속기체에 도달할 때까지 커터로 도막위에 흠을 내었다. 염수분무법을 소정시간동안(전기아연도금강판은 200시간, 합금화용융아연도금강판은 240시간, 아연니켈합금도금강판은 500시간, 냉연강판은 12 시간 그리고 알루미늄판은 360시간임) 실시하였다. 이어서 테이프박리를 시행했다. 판정하기 위해서 흠의 양측에서의 평균박리폭(단위-mm)을 측정하였다.

d) 도막밀착성

상기 도장판에 각각 1평방 mm인 100개의 셀을 새겼다. 에리크센 시험기로 5mm 압축한 후, 테이프 박리를 시행하여 잔존하는 셀의 수를 측정하였다.

[표 2]

	실 시 예															비 교 예								
	1	2	3	4	5	6,7,8	9	10	11	12	13	14	15	1	2	3	4	5	6	7	8	9		
금속표면	무기화합물	Cr ⁶⁺	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	0.5	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	0.7	2.6	2.6	2.6	
		Cr ³⁺	1.3	1.3	1.3	1.3	-	1.3	1.3	0.2	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	-	-	1.3	1.3	1.3	
		H ₃ PO ₄	-	-	-	-	-	-	2.1	2.1	-	6	6	6	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		H ₂ ZrF ₆	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		실리카*	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
처리조성물 중량%	금속이온	Co ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	1.5	1.5	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		Ni ²⁺	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	1.5	1.5	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
유기화합물	제조예	1	34	-	-	-	34	-	-	-	34	34	34	34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		2	-	34	-	-	-	34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		3	-	-	34	-	34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		4	-	-	-	34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		5	-	-	-	-	-	-	8	34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	비교 제조예	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34	-	-	-	-	-	-	-	34	34
		2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34	-	-	-	-	-	-	-	-
		3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34	-	-	-	-	-	-	-
		4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34	-	-	-	-	-	-
		5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34	-	-	-	-	-
		6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8	34	-	-	-
pH		2.5	2.3	2.0	3.2	1.7	1.5	1.4	3.0	2.0	1.8	1.7	1.5	1.6	2.3	2.4	2.4	2.4	3.5	6.2	6.0	2.3	2.3	

* 입경이 20 μm 또는 그 미만인 액상실리카

[표 2a]

		실 시 예															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
피처리판	크롬혼화성(일)	>30	>30	25	24	29	>30	>30	>30	>30	25	>30	>30	>30	>30	>30	
	전기아연도금강판	○	-	-	○	○	-	-	-	-	○	-	○	-	○	-	
	냉연강판	-	○	-	-	-	○	-	-	-	-	○	-	○	-	○	
	알루미늄판	-	-	○	-	-	-	-	-	○	-	-	-	-	-	-	
	합금화용융아연도금강판	-	-	-	-	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-	-	
	아연니켈합금도금강판	-	-	-	-	-	-	-	○	-	-	-	-	-	-	-	
	수지부착량(mg/m ²)	300	550	450	1000	750	630	630	630	1500	150	550	630	630	630	630	
	크롬부착량(mg/m ²)	80	150	120	270	200	170	170	170	400	30	150	170	170	170	170	
	피막성능	탈지전	미도장판의 내식성	0	0	0	0	0	0	100	40	0	0	0	0	0	0
			도장판의 내식성	2	2	1	2	2	1	2	4	1	1	2	0	0	4
도막밀착성			98	100	90	98	92	100	100	0	100	100	98	100	100	100	100
탈지후		미도장판의 내식성	0	0	0	0	0	0	-	-	0	0	0	0	5	10	0
		도장판의 내식성	3	3	2	3	3	2	4	6	2	1	3	1	1	1	1
		도막밀착성	95	95	85	98	90	95	98	95	95	100	92	100	98	100	99

[표 2b]

		비 교 예									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
피처리판	크롬혼화성(일)	>30	14	7	0.5	0.5	25	27	>30	>30	
	전기아연도금강판	○	○	-	-	-	○	○	-	-	
	냉연강판	-	-	-	-	-	-	-	○	-	
	알루미늄판	-	-	-	-	-	-	-	-	○	
	합금화용융아연도금강판	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	아연니켈합금도금강판	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	수지 부착량(mg/m ²)	300	550	-	-	-	150	1000	300	300	
	크롬 부착량(mg/m ²)	8	150	-	-	-	30	270	80	80	
	피막성능	탈지전	미도장판의 내식성	0	0	-	-	5	0	0	0
			도장판의 내식성	4	4	-	-	7	5	5	2
도막밀착성			25	40	-	-	40	50	40	80	
탈지후		미도장판의 내식성	15	15	-	-	20	10	40	5	
		도장판의 내식성	0	20	-	-	25	20	14	8	
		도막밀착성	0	0	-	-	0	0	5	40	

[산업상 이용가능성]

본 발명에 따른 금속표면처리제는: 특정한 조성의 단량체를 특정한 비이온성 유화제를 사용하여 중합함으로써 아크릴계중합체에 열전을 얻고; 이 에멀전에 크롬산계방청제를 첨가하고; pH를 5 이하로 조정하는 것이다. 종래에는 아연도금강판과 같은 금속강판을 크롬산계방청액으로 처리한 후 수지로 코팅하는 2공정에 의해서, 상도막의 밀착성, 미도장강판의 내식성, 도장강판의 내식성등의 저하를 방지하였다. 이에 반하여, 본 발명에 따른 금속표면처리제를 사용하여 1공정으로 이와같은 문제점을 해결할 수 있었다.

또한, 본 발명에 따른 금속표면처리제를 사용함으로써, 강판의 기존 표면처리라인을 대폭적으로 개조하지 않으면서 고부가가치가 있는 표면처리강판을 생산하는 것이 가능해진다. 현재의 표면처리강판의 생산라인으로는 허용할 수 있는 건조시간이 5초전후 정도로 짧기 때문에, 짧은 시간동안 100℃ 전후의 온도에서 피막을 형성시키기 위해서, 현재의 생산라인으로 우수한 내알칼리탈지성이 있는 크로메이트피막을 개발하는 것이 필요하다. 피막형성을 위한 이 조건은 본 발명에 의해 완전하게 충족되었다.

부가적으로, 금속표면처리제의 높은 안정성은 우수한 품질의 제품을 대량으로 안정하게 제조하는 것

이 과제로 되어 있는 철강업계에 매우 기여한다. 본 발명에 의해서 표면처리강판의 실제 생산라인을 실질적으로 재현한 조건하에서 시험을 행하고 크롬산혼화안정성이 40℃에서 3주이상이었으므로, 본 발명에 따른 금속표면처리제를 표면 처리강판의 실제 라인에 적용할 수 있다는 것은 확실하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

무기화합물로서 6가크롬이온 또는 6가크롬이온 및 3가크롬이온과, 하기한 아크릴계중합체에말전을 함유하고, pH가 5 이하인 것을 특징으로 하는 금속표면처리조성물.

1) 에틸렌계 불포화 카르복실산 ; 2) N-에틸올 아크릴아미드, N-에틸올 메타크릴아미드, N-부톡시메틸아크릴아미드, N-부톡시메틸-메타크릴아미드-, 포스포-옥시알킬(메타)아크릴레이트 또는 알콕시알킬(메타) 아크릴레이트중 1종이상; 3)(메타)아크릴레이트 단량체로 이루어진 단량체혼합물을, 음이온성 유화제 및 양이온성 유화제를 함유하지 않고 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 코폴리머를 함유하는 비이온성 유화제를 사용하여 유화중합함으로써 얻은 아크릴계 중합체에말전.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 무기화합물은 (i) 인산,(ii) 실리카, 및 (iii) 코발트, 니켈, 망간, 아연중 1종이상의 금속이온으로 구성되어 있는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 구성요소를 더 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 금속표면처리조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 플루오르 이온이 더 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 금속표면처리조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 아크릴계중합체대 상기 6가크롬 또는 6가크롬과 3가크롬으로 구성되는 전체 크롬의 중량비가 200 내지 0.2의 범위인 것을 특징으로 하는 금속표면처리조성물.

청구항 5

제 2 항에 있어서, 인산의 첨가량대 전체 크롬의 중량비가 0.05 내지 5인 것을 특징으로 하는 금속표면 처리조성물.

청구항 6

제 2 항에 있어서, 실리카의 첨가량대 전체 크롬의 중량비가 0.1 내지 10인 것을 특징으로 하는 금속표면 처리조성물.

청구항 7

제 3 항에 있어서, 플루오르 이온의 첨가량대 전체크롬의 중량비가 0.01 내지 5인 것을 특징으로 하는 금속표면처리조성물.

청구항 8

무기화합물로서 6가크롬이온 또는 6가크롬이온과 3가크롬이온 및 하기한 아크릴계중합체에말전을 함유하고, pH가 5 이하인 금속표면처리조성물을 크로메이트처리가능한 금속재료와 접촉시킨후 건조하여, 금속표면에 크로메이트처리피막 및 유기수지코팅을 동시에 형성하는 방법.

1) 에틸렌계 불포화 카르복실산 ; 2) N-에틸올 아크릴아미드, N-에틸올 메타크릴아미드, N-부톡시메틸아크릴아미드, N-부톡시메틸-메타크릴아미드, 포스포-옥시알킬(메타)아크릴레이트 또는 알콕시알킬(메타), 아크릴레이트 중 1종이상, 및 3)(메타)아크릴레이트 단량체로 이루어진 단량체혼합물을, 음이온성유화제와 양이온성 유화제를 함유하지 않고 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 코폴리머를 함유하는 비이온성 유화제를 사용하여, 유화중합함으로써 얻은 아크릴계중합체에말전.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 금속재료는 강판이고 건조는 40℃ 이상에서 시행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 건조를 강판이 통판하는 동안 건조로에서 시행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서, 상기 무기화합물은 (i) 인산,(ii),실리카, 및 (iii) 코발트, 니켈, 망간, 아연중 1종이상의 금속이온으로 구성되는 군으로부터 선택된 적어도 하나의 구성요소를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 8 항 또는 제 11 항에 있어서, 무기화합물로서 플루오르이온이 더 포함되는 것을 특징으로 하는

방법.