



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월06일
(11) 등록번호 10-2107271
(24) 등록일자 2020년04월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 22/44 (2006.01) C22C 18/00 (2006.01)
C22C 18/04 (2006.01) C23C 2/06 (2006.01)
C23C 2/26 (2006.01) C23C 2/40 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C23C 22/44 (2013.01)
C22C 18/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7013859
(22) 출원일자(국제) 2014년11월28일
심사청구일자 2019년10월16일
(85) 번역문제출일자 2016년05월25일
(65) 공개번호 10-2016-0091906
(43) 공개일자 2016년08월03일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/081634
(87) 국제공개번호 WO 2015/080268
국제공개일자 2015년06월04일

(30) 우선권주장
JP-P-2013-247677 2013년11월29일 일본(JP)
JP-P-2014-226140 2014년11월06일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
JP2012212511 A
KR1020020015272 A

(73) 특허권자
니뽀뽀 페인트 서프 케미컬즈 컴퍼니 리미티드
일본, 140-8675 도쿄, 시나가와-쿠, 미나미시나가와, 4-1-15
닛테츠 닛신 세이코 가부시카이가이사
일본 1008366 도쿄 치요다쿠 마루노우치 3초메 4-1

(72) 발명자
미우라 유스케
일본 도쿄도 시나가와쿠 미나미시나가와 4초메 1 반 15고 닛뽀뽀 페인트 서프 케미컬즈 가부시카이가이사 내
나카무라 신타로
일본 도쿄도 시나가와쿠 미나미시나가와 4초메 1 반 15고 닛뽀뽀 페인트 서프 케미컬즈 가부시카이가이사 내
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 여경숙

(54) 발명의 명칭 **아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판의 표면 처리 방법**

(57) 요약

내식성 및 수지 피막과의 밀착성이 극히 우수한 화성 피막 처리 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판을 얻는 방법을 제공한다. 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판의 표면을 금속 표면 처리제를 이용하여 처리하는 방법으로서, 금속 표면 처리제가, 지르코닐($[Zr=O]^{2+}$) 구조를 갖는 화합물(A), 바나듐 화합물(B), 타이타늄 플루오로 착체 화합물(C), 인산기 및/또는 포스폰산기를 함유하는 유기 인 화합물(Da), 무기 인 화합물(Db), 특성의 수성 아크릴 수지(E), 경화제로서 옥사졸린기 함유 폴리머(F)를 소정량 함유하고, 상기 금속 표면 처리제의 pH가 3~6인, 금속 표면 처리제를 이용하여 처리하는 방법.

(52) CPC특허분류

C22C 18/04 (2013.01)

C23C 2/06 (2013.01)

C23C 2/26 (2013.01)

C23C 2/40 (2013.01)

(72) 발명자

나카노 다다시

일본 오사카후 사카이시 니시쿠 이시즈니시마치 5
반치 닛신 세이코 가부시키키가이샤 내

야마모토 마사야

일본 오사카후 사카이시 니시쿠 이시즈니시마치 5
반치 닛신 세이코 가부시키키가이샤 내

다케쓰 히로후미

일본 오사카후 사카이시 니시쿠 이시즈니시마치 5
반치 닛신 세이코 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판의 표면을 금속 표면 처리제를 이용하여 처리하는 방법으로서,

강판의 표면에 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금층을 형성시키는 공정과,

상기 도금층 형성 공정에 이어서 금속 표면 처리제를 이용하여 상기 도금층의 표면을 처리하는 공정을 포함하고,

상기 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금층이, Al: 1.0~10질량%, Mg: 1.0~10질량%, 잔부 Zn 및 불가피적 불순물을 포함하는 도금층이며,

상기 금속 표면 처리제가,

지르코닐($[Zr=O]^{2+}$) 구조를 갖는 화합물(A),

바나듐 화합물(B),

타이타늄 플루오로 착체 화합물(C),

인산기 및/또는 포스포산기를 함유하는 유기 인 화합물(Da),

무기 인 화합물(Db),

수성 아크릴 수지(E),

경화제로서 옥사졸린기 함유 폴리머(F)를 함유하고,

상기 수성 아크릴 수지(E)의 산가가 300mgKOH/g 이상이며, 또한 상기 수성 아크릴 수지(E)의 상기 금속 표면 처리제에 대한 함유량이 수지 고형분의 농도로서 100ppm~30,000ppm이고,

상기 옥사졸린기 함유 폴리머(F)의 상기 금속 표면 처리제에 대한 함유량이 고형분의 농도로서 50ppm~5,000ppm이며,

또한 상기 지르코닐($[Zr=O]^{2+}$) 구조를 갖는 화합물(A), 바나듐 화합물(B), 타이타늄 플루오로 착체 화합물(C)의 금속 원소 환산의 질량의 합계와 수성 아크릴 수지(E), 옥사졸린기 함유 폴리머(F)의 고형분의 질량비가 $(A+B+C)/(E+F)=10/1\sim 1/1$ 이고,

상기 금속 표면 처리제의 pH가 3~6인,

아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판의 표면을 금속 표면 처리제를 이용하여 처리하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 수성 아크릴 수지(E)와 상기 경화제인 옥사졸린기 함유 폴리머(F)의 고형분의 질량비가 $E/F=20/1\sim 2/3$ 인, 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판의 표면을 금속 표면 처리제를 이용하여 처리하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 유기 인 화합물(Da)과 상기 무기 인 화합물(Db)의 질량비가, 인 원소 환산으로, $Da/Db=5/1\sim 1/2$ 인, 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판의 표면을 금속 표면 처리제를 이용하여 처리하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금층이,

Al: 1.0~10질량%;

Mg: 1.0~10질량%;

Si: 0.001~2.0질량%, Ti: 0.001~0.1질량%, B: 0.001~0.045질량% 중 1종 또는 2종 이상

을 포함하고, 잔부가 Zn 및 불가피적 불순물인, 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판의 표면을 금속 처리제를 이용하여 처리하는 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 방법으로 처리하여 얻어지는 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판의 크로뮴 프리 금속 표면 처리제에 의한 표면 처리 방법 및 해당 표면 처리 방법에 의해 얻어지는 화성 피막 처리 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 아연 도금계 강판 재료, 알루미늄계 재료 등의 금속 재료는, 대기 중의 산소나 수분, 수분 중에 포함되는 이온 등에 의해 산화되어 부식된다. 이와 같은 부식을 방지하는 방법으로서, 크로뮴산 크로메이트, 인산 크로메이트 등의 크로뮴을 함유하는 처리액을 금속 표면에 접촉시켜 크로메이트 피막을 형성시키는 방법이 있다. 이 크로메이트 처리에 의해 형성된 피막은, 우수한 내식성, 도막 밀착성을 갖고 있지만, 그 처리액 중에 유해한 6가 크로뮴을 포함하고 있어, 폐수 처리에 수고나 비용이 들고 마는 문제가 있다. 또한, 당해 처리에 의해 형성된 피막 중에도 6가 크로뮴을 포함하므로 환경면, 안전면의 문제가 지적되고 있다.

[0003] 그래서, 종래의 크로메이트 화성 피막과 동등한 내식성을 갖고, 크로메이트를 포함하지 않는(크로뮴 프리) 금속 표면 처리용 수성 액상 조성물, 화성 처리제가 제안되어 있다(예를 들면, 특허문헌 1, 2 참조).

[0004] 특허문헌 1의 금속 표면 처리제는, 바나듐 화합물(A), 코발트, 니켈, 아연, 마그네슘, 알루미늄, 칼슘, 스트론튬, 바륨 및 리튬으로부터 선택되는 금속을 포함하는 금속 화합물(B), 및 임의적으로, 지르코늄, 타이타늄, 몰리브덴, 텅스텐, 망간 및 세륨으로부터 선택되는 금속을 포함하는 금속 화합물(C)를 함유하는, 금속 재료의 우수한 내식성, 내알칼리성 및 층간 밀착성을 부여하는 크로뮴 프리 금속 표면 처리제이다.

[0005] 또한, 특허문헌 2의 금속 표면 처리제는, 수용액 중에서 지르코닐 이온(ZrO^{2+})을 방출하는 Zr 화합물 및 수용액 중에서 타이타닐 이온(TiO^{2+})을 방출하는 Ti 화합물로부터 선택되는 1종 이상의 4족 전이 금속 화합물(a)과, 수산화기, 카복실기, 포스폰산기, 인산기 및 설폰산기로부터 선택되는 1종 이상의 작용기를 동일 분자 내에 2개 이상 갖는 유기 화합물(b)을 함유하는 금속 표면 처리제로서, 화성 피막 형성 후에 형성한 수지 도막 등에, 딥 드로잉 가공 등의 혹독한 성형 가공을 실시한 경우에도, 그 수지 도막 등이 박리되지 않는 높은 밀착성을 부여할 수 있는 크로뮴 프리 금속 표면 처리제이다.

[0006] 한편, 특허문헌 1, 2의 금속 표면 처리제는, 둘다, 수용성이어도 수분산성이어도 되는 수계 수지를 포함할 수 있다.

[0007] 한편, 특허문헌 3에서 제안된 이래, 아연 중에 알루미늄과 마그네슘을 적량 함유시킨 도금욕을 이용한 용융 아연-알루미늄-마그네슘 도금 강판이 내식성이 우수하다는 것이 알려져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 일본 특허공개 2004-183015호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허공개 2013-23705호 공보

(특허문헌 0003) 미국 특허 제3,505,043호 명세서

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 그러나, 특허문헌 1, 2의 금속 표면 처리제는, 처리 대상이나 용도에 따라서는, 내식성, 밀착성 등이 반드시 충분하다고는 할 수 없었다.

[0010] 그래서 본 발명은, 내식성이 좋은 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판의 표면을, 내식성이 우수하고 또한 해당 도금 강판과 도막, 라미네이트 필름 등의 수지 피막과의 밀착성이 높은 피막을 형성할 수 있는 크로뮴 프리 금속 표면 처리제로 처리하여, 내식성 및 수지 피막과의 밀착성이 극히 우수한 화성 피막 처리 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판을 얻는 방법을 제공하는 것을 목적으로 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해서 예의 연구를 거듭한 결과, 도금층이 Al: 1.0~10질량%, Mg: 1.0~10질량%, 잔부 Zn 및 불가피적 불순물을 포함하는 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판의 표면을, 지르코닐 ($[Zr=O]^{2+}$) 구조를 갖는 화합물, 바나듐 화합물과 금속 표면을 에칭하는 특성의 금속 플루오로 착체 화합물을 반응시켜, 내식성 피막을 형성할 때에, 유기 인 화합물 및 무기 인 화합물의 양방을 함유시키고, 추가로, 고산가의 수성 아크릴 수지, 옥사졸린기 함유 폴리머를 특정량 함유시키며, 또한 무기 성분과 유기 성분의 비를 특정 범위로 하고, 특정 pH 범위로 조정된 금속 표면 처리제로 처리함으로써, 내식성이 우수하고, 또한 해당 도금 강판과의 밀착성뿐만 아니라, 도막, 라미네이트 필름 등의 수지 피막과의 밀착성이 높은 피막을 형성한, 내식성 및 수지 피막과의 밀착성이 극히 우수한 화성 피막 처리 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판을 얻을 수 있다는 것을 발견했다. 본 발명은, 이러한 지견에 기초하여 완성한 것이다. 즉, 본 발명은 하기와 같다.

[0012] [1] 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판의 표면을 금속 표면 처리제를 이용하여 처리하는 방법으로서,

[0013] 강판의 표면에 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금층을 형성시키는 공정과, 상기 도금층 형성 공정에 이어서 금속 표면 처리제를 이용하여 상기 도금층의 표면을 처리하는 공정을 포함하고, 상기 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금층이, Al: 1.0~10질량%, Mg: 1.0~10질량%, 잔부 Zn 및 불가피적 불순물을 포함하는 도금층이며, 상기 금속 표면 처리제가, 지르코닐 ($[Zr=O]^{2+}$) 구조를 갖는 화합물(A), 바나듐 화합물(B), 타이타늄 플루오로 착체 화합물(C), 인산기 및/또는 포스폰산기를 함유하는 유기 인 화합물(Da), 무기 인 화합물(Db), 수성 아크릴 수지(E), 경화제로서 옥사졸린기 함유 폴리머(F)를 함유하고, 상기 수성 아크릴 수지(E)의 고형분 산가가 300mgKOH/g 이상이며, 또한 상기 수성 아크릴 수지(E)의 상기 금속 표면 처리제에 대한 함유량이 수지 고형분의 농도로서 100ppm~30,000ppm이고, 상기 옥사졸린기 함유 폴리머(F)의 상기 금속 표면 처리제에 대한 함유량이 고형분의 농도로서 50ppm~5,000ppm이며, 또한 상기 지르코닐 ($[Zr=O]^{2+}$) 구조를 갖는 화합물(A), 바나듐 화합물(B), 타이타늄 플루오로 착체 화합물(C)의 금속 원소 환산의 질량의 합계와 수성 아크릴 수지(E), 옥사졸린기 함유 폴리머(F)의 고형분의 질량비가(A+B+C)/(E+F)=10/1~1/1이고, 상기 금속 표면 처리제의 pH가 3~6인, 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판의 표면을 금속 표면 처리제를 이용하여 처리하는 방법.

[0014] [2] 상기 수성 아크릴 수지(E)와 경화제인 옥사졸린기 함유 폴리머(F)의 고형분의 질량비가 E/F=20/1~2/3인, 상기 [1]에 기재된 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판의 표면을 금속 표면 처리제를 이용하여 처리하는 방법.

[0015] [3] 상기 유기 인 화합물(Da)과 상기 무기 인 화합물(Db)의 질량비가, 인 원소 환산으로, Da/Db=5/1~1/2인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판의 표면을 금속 표면 처리제를 이용하여 처리하는 방법.

[0016] [4] 상기 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금층이, Si: 0.001~2.0질량%, Ti: 0.001~0.1질량%, B: 0.001~0.045질량% 중 1종 또는 2종 이상을 추가로 포함하는, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판의 표면을 금속 표면 처리제를 이용하여 처리하는 방법.

[0017] [5] 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 방법으로 처리하여 얻어지는 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 의하면, 내식성이 좋은 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판의 표면을, 내식성이 우수하고, 또한 해당 도금 강판, 수지 피막과의 밀착성이 높은 피막을 형성할 수 있는 크로뮴 프리 금속 표면 처리제로 처리하는 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명은, 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판(이하, 「금속 재료」라고 하는 경우도 있다.)의 표면을 특정의 크로뮴 프리 금속 표면 처리제(이하, 「처리제」라고 하는 경우도 있다.)를 이용하여 처리하는 방법으로서, 강판의 표면에 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금층을 형성시키는 공정과, 상기 도금층 형성 공정에 이어서 금속 표면 처리제를 이용하여 상기 도금층의 표면을 처리하는 공정을 포함한다. (한편, 크로뮴 프리 금속 표면 처리제에 의한 표면 처리를, 이하, 「화성 처리」라고도 한다.)

[0020] 본 발명의 도금 강판은, 용융 Zn-Al-Mg 도금욕을 이용하여 제조된 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판이다. 후술하는 바와 같이, 본 발명의 금속 표면 처리제는 불소 화합물을 함유하지만, 화성 처리에 의해 도금 강판의 도금층 표면에 Al 및 Mg의 불화물을 포함하는 반응층이 형성되어 화성 피막과 도금층 표면의 밀착력을 보다 높일 수 있다.

[0021] 강판의 표면에 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금층을 형성시키는 공정은 공지의 방법을 이용할 수 있지만, 알루미늄을 1.0~10질량%, 마그네슘을 1.0~10질량%, 잔부 Zn 및 불가피적 불순물을 포함하는 합금 도금욕을 이용한 용융 도금법으로 제조되는 것이 바람직하다. 또한, 외관 및 내식성에 악영향을 주는 Zn₁₁Mg₂상의 생성·성장을 억제하기 위해서 Ti, B, Ti-B 합금 또는 Ti, B 함유 화합물을 도금욕에 첨가하는 것이 보다 바람직하다. 이들 금속 또는 화합물의 첨가량은, 도금욕에 대해, 금속 환산으로 하여, Ti가 0.001~0.1질량%, B가 0.001~0.045질량%로 하는 것이 바람직하다. Ti, B가 당해 범위 내이면, 도금층에 Zn₁₁Mg₂상이 생성되는 것을 억제할 수 있다. 추가로, 가공 시의 소지강과 도금층의 밀착성을 향상시키기 위해, 도금층과 소지강의 계면에 있어서의 Al-Fe 합금층의 성장을 억제하는 작용이 있는 Si를 0.001~2.0질량%의 범위로 첨가하는 것이 바람직하다.

[0022] 따라서, 본 발명에 있어서의 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판은, 강판의 표면에 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금층을 형성시킴으로써 얻어지고, 해당 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금층은, Al: 1.0~10질량%, Mg: 1.0~10질량%, 잔부 Zn 및 불가피적 불순물을 포함하는 도금층이다. 해당 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금층은, Zn을 80~98질량% 포함하는 것이 바람직하다.

[0023] 그리고, 해당 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금층은, Si: 0.001~2.0질량%, Ti: 0.001~0.1질량%, B: 0.001~0.045질량% 중 1종 또는 2종 이상을 추가로 포함하는 것이 바람직하다.

[0024] 본 발명의 금속 표면 처리제는, 지르코닐([Zr=O]²⁺) 구조를 갖는 화합물(A), 바나듐 화합물(B), 타이타늄 플루오로 착체 화합물(C), 유기 인 화합물(Da) 및 무기 인 화합물(Db), 수성 아크릴 수지(E), 경화제로서 옥사졸린기 함유 폴리머(F)를 함유하고, 금속 화합물(A), (B), (C)와 수성 아크릴 수지(E), 경화제인 옥사졸린기 함유 폴리머(F)가 특정의 질량비인 크로뮴 프리의 수성 금속 표면 처리제이다.

[0025] 타이타늄 플루오로 착체 화합물(C)로부터 유리된 불소 이온이, 금속 재료의 표면을 에칭함으로써 표면 근방의 pH가 올라가, 타이타늄 플루오로 착체의 음이온이 지르코늄 화합물(A)로부터 생기는 지르코닐([Zr=O]²⁺) 양이온 및 에칭에 의해 용출된 금속 기재 유래의 금속 양이온과 반응하여 표면에 석출되어, 내식성이 우수하고 또한 당해 금속 재료와의 밀착성이 높은 피막이 형성된다. 바나듐 화합물(B)을 함유시킴으로써, 내식성이 향상된 피막을 형성할 수 있고, 유기 인 화합물(Da) 및 무기 인 화합물(Db)을 양방 함유시킴으로써, 내식성을 향상시킬 수 있다.

[0026] 그리고, 고형분 산가가 300mgKOH/g 이상인 수성 아크릴 수지(E), 경화제인 옥사졸린기 함유 폴리머(F)를 금속 화합물(A), (B), (C)에 대해 특정의 질량비로 함유시키는 것에 의해, 금속 재료와의 밀착성, 수지 피막과의 밀착성, 내식성을 더욱 향상시키는 것이다.

- [0027] 본 발명의 금속 표면 처리제에서 이용하는 지르코늄 화합물(A)은, 지르코닐($[Zr=O]^{2+}$) 구조를 갖는 화합물이며, 그와 같은 지르코늄 화합물(A)로서는, 탄산 지르코닐 암모늄, 황산 지르코닐, 황산 지르코닐 암모늄, 질산 지르코닐, 질산 지르코닐 암모늄, 폼산 지르코닐, 아세트산 지르코닐, 프로피온산 지르코닐, 뷰티르산 지르코닐, 옥살산과 지르코닐 이온의 염, 말론산과 지르코닐 이온의 염, 석신산과 지르코닐 이온의 염, 옥시염화 지르코늄 등을 들 수 있다. 지르코닐($[Zr=O]^{2+}$) 구조를 갖는 화합물인 것에 의해, 피막 형성 시의 가공성이 향상되어, 양호한 내식성을 갖는 피막을 형성할 수 있다.
- [0028] 지르코닐기를 포함하는 지르코늄 화합물(A)의 처리제 중의 함유량은, 0.01~10질량%인 것이 바람직하고, 0.1~8질량%인 것이 보다 바람직하고, 0.2~8질량%인 것이 더 바람직하고, 0.5~5질량%인 것이 보다 더 바람직하다. 지르코닐기를 포함하는 지르코늄 화합물(A)의 함유량이 0.01질량% 이상이면, 내식성을 충분히 부여할 수 있고, 10질량% 이하이면, 피막의 유연성이 충분해지기 때문에, 수지 피막의 가공 밀착성이 우수하다.
- [0029] 본 발명의 금속 표면 처리제에 있어서, 바나듐 화합물(B)로서는, 구체적으로는, 메타바나드산 및 그의 염, 산화바나듐, 삼염화바나듐, 옥시삼염화바나듐, 바나듐아세틸아세토네이트, 바나듐옥시아세틸아세토네이트, 황산 바나듐, 황산 바나듐, 질산 바나듐, 인산 바나듐, 아세트산 바나듐, 중인산 바나듐, 바나듐 알콕사이드, 바나듐 옥시알콕사이드 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 바나듐의 산화수가 5가인 화합물을 이용하는 것이 바람직하고, 구체적으로는, 메타바나드산 및 그의 염, 산화바나듐, 옥시삼염화바나듐, 바나듐 알콕사이드, 바나듐 옥시알콕사이드가 바람직하다.
- [0030] 바나듐 화합물(B)의 처리제 중의 함유량은, 0.01~5질량% 함유하는 것이 바람직하고, 0.1~3질량% 함유하는 것이 보다 바람직하다. 바나듐 화합물(B)을 0.01~5질량% 함유함으로써, 내식성을 향상시킬 수 있다.
- [0031] 본 발명의 금속 표면 처리제에서 이용하는 타이타늄 플루오로 착체 화합물(C)로서는, 플루오로타이타늄산과 그의 염을 들 수 있다. 타이타늄 플루오로 착체 화합물(C)이 불소를 포함하고 있는 것에 의해, 금속 표면의 에칭이 일어나기 쉬워지기 때문에, 내식성이 우수하고, 또한 당해 금속 재료와의 밀착성이 높은 피막이 형성된다.
- [0032] 타이타늄 플루오로 착체 화합물(C)의 처리제 중의 함유량은, 0.01~10질량%인 것이 바람직하고, 0.1~8.5질량%인 것이 보다 바람직하고, 0.3~7질량%인 것이 더 바람직하다. 타이타늄 플루오로 착체 화합물(C)의 함유량이 0.01질량% 이상이면, 내식성을 충분히 부여할 수 있고, 10질량% 이하이면, 에칭 과다가 되는 것이 방지되어, 무기인 화합물(Db)에 대해서 용출된 금속 양이온이 과잉이 되는 것이 방지되기 때문에, 내식성이 우수하다.
- [0033] 본 발명의 금속 표면 처리제는, 인산기 및/또는 포스폰산기를 함유하는 유기인 화합물(Da) 및 무기인 화합물(Db)의 양방을 함유함으로써, 내식성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0034] 그와 같은 유기인 화합물(Da)로서는, 1-하이드록시에틸리덴-1,1-다이포스폰산, 2-포스포노뷰테인-1,2,4-트라이카복실산, 에틸렌다이아민테트라메틸렌포스폰산, 아미노트라이메틸렌포스폰산, 페닐포스폰산, 옥틸포스폰산 등의 포스폰산류 및 그의 염을 들 수 있다. 이들 유기인 화합물을 조합하여 이용하는 것도 가능하다. 이들 중, 1-하이드록시에틸리덴-1,1-다이포스폰산, 2-포스포노뷰테인-1,2,4-트라이카복실산, 아미노트라이메틸렌포스폰산이 바람직하다.
- [0035] 그와 같은 무기인 화합물(Db)로서는, 인산, 아인산 등의 인산류 및 그의 염, 피로인산, 트라이폴리인산 등의 축합 인산 및 그의 염을 들 수 있다. 여기에서, 인산류의 염 및 축합 인산의 염을 형성하기 위한 양이온으로서, 물에 대해서 이용해성(易溶解性)이고 그의 수용액이 인산 이온을 유리시킬 수 있는 염을 형성하는 것이면 되고, 나트륨, 칼륨, 암모늄 등을 들 수 있다. 이들 무기인 화합물을 조합하여 이용하는 것도 가능하다. 무기인 화합물(Db)로서는, 인산의 염이 바람직하다. 한편, 본 명세서에 있어서, 물에 대해서 이용해성이라는 것은, 그 화합물 1g이 25℃의 물 10ml에 용해되는 것을 말한다. 여기에서, 용해란 용매에 녹아 균일하게 되어 있는 상태 및 미세분산되어 있는 상태를 말한다. 구체적으로는, 12000rpm으로 30분간 원심 분리했을 때에 침전되지 않는 상태를 말한다.
- [0036] 유기인 화합물(Da), 무기인 화합물(Db)의 함유량은, 각각, 처리제 중의 함유량으로서 0.01~10질량%인 것이 바람직하고, 0.1~8질량%인 것이 보다 바람직하고, 0.3~6질량%인 것이 더 바람직하다.
- [0037] 또한, 유기인 화합물(Da)과 무기인 화합물(Db)의 질량비는, 인 원소 환산으로, Da/Db=5/1~1/2인 것이 바람직하다. 여기에서 인 원소 환산의 질량비란, 유기인 화합물(Da) 및 무기인 화합물(Db) 각각이 함유하는 인 원소의 질량의 비를 의미한다.

- [0038] 상기의 농도 범위로 유기 인 화합물(Da)을 함유함으로써, 킬레이트 효과에 의해 처리제 중에 바나듐 화합물(B)을 안정되게 용해시키는 것이 가능해진다. 또한, 처리제가 상기의 농도 범위로 무기 인 화합물(Db)을 함유함으로써, 에칭에 의해 용출된 금속 양이온과 효율 좋게 내식성이 우수한 피막을 형성시키는 것이 가능해진다. 더욱이, 유기 인 화합물(Da)과 무기 인 화합물(Db)이 상기 질량비로 처리제 중에 존재하는 것에 의해, 내식성과 내수성의 양립을 도모할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 금속 표면 처리제로서 이용하는 수성 아크릴 수지(E)는, 에틸렌성 불포화 이중 결합을 갖는 단량체를 중합시킨 카복실기를 복수개 갖는, 고형분 산가가 300mgKOH/g 이상인 중합체이다. 또한, 질량 평균 분자량은 1,000 이상 1,000,000 이하인 것이 바람직하다. 본 명세서에 있어서, 수지의 질량 평균 분자량은, 폴리스타이렌 표준 샘플 기준을 이용한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)로 측정할 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서의 수지 고형분의 산가 및 수산기가는 JIS K 0070에 준거한 방법에 의해 결정할 수 있다.
- [0040] 이와 같은 수성 아크릴 수지로서는, 단량체로서 아크릴산, 메타크릴산을 라디칼 중합시킨 단독중합체, 및 이들 단량체와 다른 에틸렌성 불포화 모노머를 라디칼 중합시킨 공중합체를 이용할 수 있다. 공중합체의 경우, 다른 에틸렌성 불포화 모노머로서는, 예를 들면, 에틸 (메트)아크릴레이트, 뷰틸 (메트)아크릴레이트 등의 알킬 (메트)아크릴레이트류, 2-하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 4-하이드록시뷰틸 (메트)아크릴레이트 등의 하이드록시알킬 (메트)아크릴레이트류를 들 수 있다. 수성 아크릴 수지(E)의 산가는, 중합에 이용하는 모노머 조성에 의해 조정할 수 있다.
- [0041] 수성 아크릴 수지(E)는, 상기 모노머를 통상의 방법으로 중합하는 것에 의해 얻어진다. 예를 들면, 모노머 혼합물을 공지의 중합 개시제(예를 들면 아조비스아이소부티로나이트릴 등)와 혼합하고, 중합 가능한 온도로 가열한 용제를 포함하는 콜벤 중에 적하, 숙성하는 것에 의해 수성 아크릴 수지를 얻을 수 있다.
- [0042] 시판되는 수성 아크릴 수지로서 「쥬리마 AC-10L」(폴리아크릴산, 닛폰준야쿠사제), 「PIA728」(폴리이타콘산, 이와타화학사제), 및 「아쿠아리크 HL580」(폴리아크릴산, 닛폰촉매사제) 등을 들 수 있다.
- [0043] 또한, 복수종의 수성 아크릴 수지를 조합하여 이용하는 것도 가능하다.
- [0044] 수성 아크릴 수지(E)는, 처리제 중의 수지 고형분의 농도로서 100ppm~30,000ppm 함유시키는 것이다.
- [0045] 상기의 농도 범위로 함유시키는 것에 의해, 금속 재료와의 밀착성뿐만 아니라, 수지 피막과의 밀착성, 및 내식성을 더욱 향상시킨다. 특히, 수지 피막과의 밀착성을 향상시키는 효과가 현저하다.
- [0046] 본 발명의 금속 표면 처리제는, 상기 수성 아크릴 수지(E)와 반응하여 가교 구조를 형성하는 경화제인 옥사졸린기 함유 폴리머(F)를 추가로 함유한다.
- [0047] 이와 같은 경화제인 옥사졸린기 함유 폴리머(F)는, 수성 아크릴 수지(E)의 카복실기와 반응할 수 있는 작용기를, 분자 내에 적어도 2개 이상 함유하고 있는 옥사졸린기 함유 폴리머이다.
- [0048] 옥사졸린기 함유 폴리머로서, 구체적으로는, 2-바이닐-2-옥사졸린, 2-바이닐-4-메틸-2-옥사졸린, 2-바이닐-5-메틸-2-옥사졸린, 2-아이소프로펜일-2-옥사졸린, 2-아이소프로펜일-4-메틸-2-옥사졸린, 2-아이소프로펜일-5-에틸-2-옥사졸린 등의 부가 중합성 옥사졸린 및 필요에 따라서 사용하는 그 외의 중합성 단량체로 이루어지는 단량체 조성물을 중합하여 되는 옥사졸린기 함유 폴리머를 들 수 있다. 시판품으로서는, 「에포크로스 WS-700」(유효 성분 25%, 수용성 타입, 옥사졸린기 함유 아크릴 수지, 닛폰촉매사제), 「에포크로스 WS-300」(유효 성분 10%, 수용성 타입, 옥사졸린기 함유 아크릴 수지, 닛폰촉매사제) 등을 들 수 있다.
- [0049] 경화제인 옥사졸린기 함유 폴리머(F)는, 처리제 중에 고형분 농도로서 50ppm~5,000ppm 함유시키는 것이며, 또한 수성 아크릴 수지(E)와 가교 구조를 형성하는 경화제인 옥사졸린기 함유 폴리머(F)의 고형분의 질량비가 E/F=20/1~2/3인 것이 바람직하다.
- [0050] 상기의 농도 범위 및 질량비로 함유시키는 것에 의해, 수성 아크릴 수지(E)와 가교 구조를 형성하여, 금속 재료와의 밀착성, 수지 피막과의 밀착성, 및 내식성을 더욱 향상시킨다.
- [0051] 또한, 상기 지르코늄([Zr=O]²⁺) 구조를 갖는 화합물(A), 바나듐 화합물(B), 타이타늄 플루오로 착체 화합물(C)의 금속 원소 환산의 질량의 합계와 수성 아크릴 수지(E), 옥사졸린기 함유 폴리머의 질량비는 (A+B+C)/(E+F)=10/1~1/1이다. 금속 원소 환산이란, 지르코늄 화합물(A)가 함유하는 지르코늄 원소, 바나듐 화합물(B)가 함유하는 바나듐 원소, 타이타늄 플루오로 착체 화합물(C)가 함유하는 타이타늄 원소의 질량을 기초로 계산하는 것을 의미한다.

- [0052] (A+B+C)/(E+F)가 10/1 이상인 무기물 과다의 조성이 되면, 밀착성과 내식성이 불량인 화성 피막이 되고, (A+B+C)/(E+F)가 1/1 이하인 유기물이 많은 조성이 되면, 내식성이 뒤떨어지는 화성 피막이 된다.
- [0053] 본 발명의 금속 표면 처리제의 pH는, 3~6일 것을 요한다. pH가 6보다 위이면 에칭 부족이 되어, 금속 재료와 화성 피막의 밀착성이 불충분해진다. 한편, pH가 3을 하회하면 에칭 과다가 되어, 강관의 외관(파우더성)이 불량인 된다. 여기에서, 파우더성 불량이란, 화성 처리 후의 강관이 가루를 뿌린 것 같은 외관이 되어, 손이나 롤 등으로 문지름으로써 용이하게 피막이 탈락해 버리는 상태를 말한다.
- [0054] 본 발명의 금속 표면 처리제는, 물에, 적어도 본 발명에 따른 지르코닐($[Zr=O]^{2+}$) 구조를 갖는 화합물(A), 바나듐 화합물(B), 타이타늄 플루오로 착체 화합물(C), 유기 인 화합물(Da) 및 무기 인 화합물(Db), 수성 아크릴 수지(E), 경화제인 옥사졸린기 함유 폴리머(F)를 소정량 혼합함으로써 제작할 수 있다. 여기에서, 본 발명의 크로뮴 프리 금속 표면 처리제의 고형분 농도는, 처리제에 대해서 0.1~20질량%인 것이 바람직하고, 1~15질량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0055] 본 발명의 금속 표면 처리제는, 환경면, 안전면에서, 6가 크로뮴뿐만 아니라 3가 크로뮴을 함유하는 화합물도 실질적으로 포함하지 않는 크로뮴 프리 금속 표면 처리제이다. 크로뮴을 함유하는 화합물을 실질적으로 함유하지 않는다면, 금속 표면 처리제 중의 크로뮴 화합물에서 유래하는 금속 크로뮴의 함유량이 1ppm 미만인 것을 의미한다.
- [0056] 더욱이, 본 발명의 금속 표면 처리제는, 필요에 따라서, 증점제, 레벨링제, 젖음성 향상제, 계면활성제, 소포제, 수용성의 알코올류, 셀로솔브계 용제 등을 함유하고 있어도 된다.
- [0057] 본 발명의 크로뮴 프리 금속 표면 처리제에 의한 표면 처리(화성 처리)는, 이하와 같이 하여 행할 수 있다.
- [0058] 본 발명에 의한 화성 처리전 공정에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 통상, 화성 처리를 행하기 전에, 금속 재료에 부착된 유분이나 오염을 제거하기 위해서 알칼리 탈지액에 의한 탈지 처리를 행하고, 그 후, 필요에 따라서 산, 알칼리, 니켈 화합물이나 코발트 화합물 등에 의한 표면 조정을 행한다. 이 때, 탈지액 등이 금속 재료의 표면에 되도록이면 잔류하지 않게, 처리 후에 수세하는 것이 바람직하다.
- [0059] 본 발명에 의한 화성 처리는, 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강관의 표면에, 본 발명의 표면 처리제를 이용하여, 롤 코팅법, 에어 스프레이법, 에어리스 스프레이법, 침지법, 스핀 코팅법, 플로우 코팅법, 커튼 코팅법, 흘림칠 등의 수단에 의해 피막 형성 처리를 행하고, 건조 공정을 거쳐 화성 피막을 형성한다. 이 때, 처리 온도는 5~60℃의 범위가 바람직하고, 처리 시간은 1~300초간 정도인 것이 바람직하다. 처리 온도 및 처리 시간이 상기 범위에 있으면, 원하는 피막이 양호하게 형성됨과 함께, 경제적으로도 유리하다. 처리 온도는 보다 바람직하게는 10~40℃이며, 처리 시간은 보다 바람직하게는 2~60초간이다.
- [0060] 한편, 상기 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강관은, 자동차 보디, 자동차 부품, 지붕재·외벽재나 농업용 비닐 하우스의 지주 등의 건재, 가전제품 및 그의 부품, 가드 레일, 방음벽, 배수 도랑 등의 토목 제품에 사용되는 시트 코일, 각종의 성형 가공품 등에 적용된다.
- [0061] 건조 공정은, 반드시 열을 필요로 하지는 않고, 풍건, 에어 블로우 등의 물리적인 제거여도 상관없지만, 피막 형성성, 금속 표면과의 밀착성을 향상시키기 위해서 가열 건조해도 된다. 그 경우의 온도는, 30~250℃가 바람직하고, 40~200℃가 보다 바람직하다.
- [0062] 형성되는 화성 피막의 부착량은 건조 후에 0.001~1g/m²인 것이 바람직하고, 0.02~0.5g/m²가 보다 바람직하다. 0.001~1g/m²임으로써, 충분한 내식성, 수지 피막과의 밀착성을 유지하여, 피막에 크랙이 생기는 것을 막을 수 있다.
- [0063] 이와 같이 하여 형성된 화성 피막은, 내식성이 우수하고, 또한 당해 피막 상에 형성되는 하기의 수지 피막과의 밀착성도 양호하다.
- [0064] 한편, 다음의 공정에 있어서, 형성된 화성 피막 상에 도료, 래커, 라미네이트 필름 등으로 이루어지는 수지 피막층을 공지의 방법에 의해 형성함으로써, 보호되어야 할 금속 재료(부재)의 표면을 더욱 효과적으로 보호할 수 있다.
- [0065] 형성되는 수지 피막층의 막 두께는 건조 후에 0.3~50μm인 것이 바람직하다.

- [0066] **실시예**
- [0067] 이하 본 발명에 대해 실시예를 들어 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0068] [제조예 1]
- [0069] 아크릴 수지(1)의 조제
- [0070] 이온 교환수 775부를, 가열·교반 장치 달린 4구 베셀에 투입하고, 교반·질소 환류하면서, 내용액을 80℃로 가열했다. 다음에, 가열, 교반, 질소 환류를 행하면서, 아크릴산 160부, 아크릴산 에틸 20부 및 메타크릴산 2-하이드록시에틸 20부의 혼합 모노머액, 및 과황산암모늄 1.6부 및 이온 교환수 23.4부의 혼합액을, 각각 적하 깔때기를 이용하여, 3시간에 걸쳐 적하했다. 적하 종료 후, 가열, 교반, 질소 환류를 2시간 계속했다. 가열·질소 환류를 멈추고 용액을 교반하면서 30℃까지 냉각하고, 200메쉬 체로 여과하여, 무색 투명한 수용성 아크릴 수지(1) 수용액을 얻었다. 얻어진 아크릴 수지(1) 수용액은, 불휘발분 20%, 수지 고형분 산가 623mgKOH/g, 수지 고형분 수산기가 43mgKOH/g, 질량 평균 분자량 8400이었다. 한편, 상기 불휘발분은, 얻어진 아크릴 수지(1) 수용액 2g을 150℃의 오븐에서 1시간 가열 후의 잔존 질량으로부터 구한 값이다.
- [0071] [제조예 2]
- [0072] 아크릴 수지(2)의 조제
- [0073] 아크릴 수지의 모노머 조성을, 아크릴산 30부, 아크릴산 에틸 70부, 메타크릴산 2-하이드록시에틸 100부로 한 것 외에는, 제조예 1과 마찬가지로의 순서로, 아크릴 수지 합성을 행했다. 합성 수지를 베셀 중에서 냉각 중, 약 60℃ 근방에서 액이 백탁됐기 때문에, 교반하면서 중화제로서 25% 암모니아 28.3부를 첨가했다. 30℃까지 냉각하여, 담적갈색의 아크릴 수지(2) 수용액을 얻었다. 얻어진 아크릴 수지(2) 수용액은, 불휘발분 19.4%, 수지 고형분 산가 117, 수지 고형분 수산기가 216, 질량 평균 분자량 11,600이었다.
- [0074] [제조예 3~37]
- [0075] 물에, 지르코늄 화합물(A), 바나듐 화합물(B), 금속 플루오로 착체 화합물(C), 유기 인 화합물(Da), 무기 인 화합물(Db), 수성 아크릴 수지(E) 및 경화제인 옥사졸린기 함유 폴리머(F)를 하기 표 1~3에 나타낸 소정량 가하고(비교예에서는 무첨가 성분 있는 경우 있음), 총량을 1000질량부로 하여 금속 표면 처리제 1~35를 조제했다.

표 1

금속 표면 처리제 번호	Z-화합물(A)		V-화합물(B)		금속 불투윤착제 화합물(C)		유기 인 화합물 (Da)		무기 인 화합물 (Db)		수용 이크릴 수지 (E)		경화제(F)		pH	
	종류	배합량 [질량%]	종류	배합량 [질량%]	종류	배합량 [질량%]	종류	배합량 [질량%]	종류	배합량 [질량%]	종류	배합량 [질량%]	종류	배합량 [질량%]		
제조에3	1	A1	1.30	B1	1.10	C1	2.10	Da1	0.11	Db1	2.03	E1	1.44	F1	0.04	4.2
제조에4	2	A2	2.08	B1	1.55	C1	1.88	Da1	0.51	Db1	0.21	E1	1.51	F1	0.06	4.8
								Da2	0.55							
								Da3	2.96							
제조에5	3	A3	0.77	B1	0.35	C1	0.56	Da3	0.94	Db2	1.10	E2	0.11	F2	0.48	4.7
								Da1	0.35							
								Da2	0.88							
제조에6	4	A4	1.55	B1	1.32	C1	1.46	Da1	0.14	Db1	0.22	E3	0.51	F1	0.04	4.1
								Da2	0.14							
								Da3	0.24							
제조에7	5	A1	0.81	B1	0.88	C1	0.75	Da1	0.21	Db2	1.33	E2	0.11	F1	0.08	5.6
								Da2	0.21							
								Da3	0.43							
제조에8	6	A3	1.61	B1	1.33	C1	0.98	Da1	0.34	Db1	0.21	E3	0.15	F2	0.08	5.4
								Da2	1.22							
								Da3	2.30							
제조에10	8	A1	0.43	B1	0.33	C1	0.29	Da1	0.15	Db2	0.09	E1	0.08	F1	0.03	4.9
								Da3	1.00							
								Da2	0.25							
제조에12	10	A4	0.16	B1	0.14	C1	0.18	Da1	0.13	Db1	0.24	E1	1.06	F1	0.04	5.6
								Da3	0.75							
								Da1	0.12							
제조에14	12	A2	0.98	B1	0.82	C1	0.96	Da1	0.91	Db1	0.24	E3	0.48	F1	0.03	3.7
								Da3	0.91							
								Da2	0.91							

표 2

금속 표면 처리제 번호	Z-원형물(A)		V-원형물(B)		금속 불투오른 직체 원형물(C)		유기 인 화합물 (Da)			무기 인 화합물 (Db)		수성 이크릴 수지 (E)		경화제 (F)		pH
	종류	배합량 [질량%]	종류	배합량 [질량%]	종류	배합량 [질량%]	종류	배합량 [질량%]	종류	배합량 [질량%]	종류	배합량 [질량%]	종류	배합량 [질량%]		
제조예 15	A2	0.51	B1	0.73	C1	0.82	Da1	0.22	Db1	0.59	E2	0.06	F1	0.14	3.4	
제조예 16	A3	1.02	B1	0.71	C1	0.89	Da1	0.20	Dd2	0.32	E1	0.10	F2	0.30	4.1	
							Da2	0.88								
							E3	0.02								
제조예 17	A1	0.28	B1	0.51	C1	0.11	Da1	0.81	Dd1	0.24	E2	0.03	F1	0.11	4.9	
							Da2	0.39								
							E1	0.18								
제조예 18	A4	0.88	B1	1.50	C1	0.81	Da1	0.55	Dd1	0.24	E3	0.26	F2	0.01	4.6	
							Da2	0.41								
							E1	0.56								
제조예 19	A1	1.03	B1	1.21	C1	0.99	Da1	1.01	Dd1	0.46	E1	0.56	F1	0.08	3.1	
							Da2	0.04								
							E3	0.12								
제조예 20	A1	0.20	B1	0.38	C1	0.29	Da1	0.89	Dd2	0.11	E2	0.17	F2	0.02	5.1	
							Da2	0.28								
							E3	0.12								
제조예 21	A2	1.38	B1	1.85	C1	1.22	Da1	0.77	Dd1	0.59	E2	0.17	F1	0.06	3.8	
							Da2	0.15								
							E1	0.19								
제조예 22	A1	0.81	B1	1.50	C1	1.19	Da1	1.12	Dd1	0.44	E3	0.33	F1	0.07	4.1	
							Da2	0.43								
							E1	0.47								
제조예 23	A2	1.10	B1	3.12	C1	1.43	Da1	1.10	Dd1	0.23	E2	0.26	F2	0.08	3.3	
							Da2	0.19								
							E2	0.12								
제조예 24	A3	0.51	B2	1.46	C1	0.70	Da1	0.58	Dd1	0.10	E3	0.10	F1	0.08	5.7	
							Da2	0.18								
							E2	0.11								
제조예 25	A2	0.42	B1	0.26	C1	0.55	Da1	0.88	Dd2	0.53	E3	0.10	F1	0.27	3.4	
							Da2	0.22								
							E1	0.25								
제조예 26	A4	0.66	B1	1.53	C1	0.91	Da1	0.22	Dd1	0.83	E1	0.25	F2	0.08	3.3	
							Da2	0.67								
							E1	0.83								

표 3

금속 표면 처리제 번호	Z-화합물(A)		V-화합물(B)		금속 표면으로 황화물(C)		무기 인 화합물 (Da)		무기 인 화합물 (Db)		수성 이크릴 수지 (E)		경화제(F)		pH
	종류	배합량 [질량%]	종류	배합량 [질량%]	종류	배합량 [질량%]	종류	배합량 [질량%]	종류	배합량 [질량%]	종류	배합량 [질량%]	종류	배합량 [질량%]	
제조예 27	A1	0.65	B1	0.81	C2	1.50	Da1	0.33	Db2	0.41	E1	0.32	F1	0.08	4.6
제조예 28	A2	1.01	B1	1.34	C1	0.88	Da1	0.33	Db1	0.58	E4	0.19	F1	0.08	3.8
							Da2	1.00							
							Da3	1.00							
제조예 29	A1	0.58	B1	0.66	C1	1.02	Da1	1.58	Db1	0.86	E5	0.33	F1	0.10	4.3
							Da2	0.33							
							Da3	0.36							
제조예 30	A4	0.43	B1	0.51	C1	0.65	Da1	0.36	Db1	0.41	E2	0.16	F1	0.08	6.6
							Da2	1.22							
							Da3	0.28							
제조예 31	A1	1.22	B1	0.85	C1	1.23	Da1	1.80	Db2	0.33	E1	0.09	F2	0.02	4.7
							Da2	0.28							
							Da3	1.60							
제조예 32	A3	1.10	-	-	C1	1.70	Da1	0.21	Db1	0.42	E1	0.32	F1	0.08	5.8
							Da2	1.30							
							Da3	0.21							
제조예 33	A1	0.99	B1	1.32	-	-	Da1	0.15	Db1	0.16	E1	1.03	F2	0.08	3.3
							Da2	0.89							
							Da3	0.89							
제조예 34	A2	1.48	B1	0.96	C1	1.96	Da1	-	Db1	0.42	E1	0.15	F2	0.08	4.1
							Da2	0.33							
							Da3	1.00							
제조예 35	A2	0.65	B1	0.81	C1	1.02	Da1	0.33	-	-	E1	0.32	F1	0.08	4.3
							Da2	0.33							
							Da3	1.02							
제조예 36	A3	1.01	B2	1.34	C1	0.88	Da1	0.36	Db1	0.58	-	-	F1	0.08	5.7
							Da2	1.02							
							Da3	0.36							
제조예 37	A2	0.43	B1	0.51	C1	0.65	Da1	1.22	Db2	0.66	E1	0.16	F3	0.08	4.5
							Da2	0.33							
							Da3	0.33							

[0078]

[0079] 한편, 상기 표 1~3 중의 범례는 하기와 같다.

[0080] (지르코늄 화합물(A))

[0081] A1: 질산 지르코닐(양이온은 ZrO^{2+})

[0082] A2: 아세트산 지르코닐(양이온은 ZrO^{2+})

[0083] A3: 황산 지르코닐(양이온은 ZrO^{2+})

[0084] A4: 탄산 지르코닐 암모늄(양이온은 ZrO^{2+})

[0085] (바나듐 화합물(B))

[0086] B1: 메타바나드산 암모늄

- [0087] B2: 메타바나드산 나트륨
- [0088] (금속 플루오로 착체 화합물(C))
- [0089] C1: 타이타늄 불화암모늄(음이온은 TiF_6^{2-})
- [0090] C2: 지르코늄 불화암모늄(음이온은 ZrF_6^{2-})
- [0091] (유기 인 화합물(Da))
- [0092] Da1: 1-하이드록시에틸렌-1,1-다이포스포산
- [0093] Da2: 아미노트라이메틸렌포스포산
- [0094] Da3: 2-포스포노뷰테인-1,2,4-트라이카복실산
- [0095] (무기 인 화합물(Db))
- [0096] Db1: 인산이수소일암모늄
- [0097] Db2: 인산일수소이암모늄
- [0098] (수성 아크릴 수지(E))
- [0099] E1: 저분자량 폴리아크릴산(닛폰준야쿠사제 「슈리마 AC-10L」, 고형분 산가 779mgKOH/g, 질량 평균 분자량 20,000~30,000, 불휘발분 40%)
- [0100] E2: 고분자량 폴리아크릴산(닛폰준야쿠사제 「슈리마 AC-10H」, 고형분 산가 779mgKOH/g, 질량 평균 분자량 150,000, 불휘발분 20%)
- [0101] E3: 아크릴 수지(1)(제조예 1에서 조제한 것; 고형분 산가 623mgKOH/g, 질량 평균 분자량 8400)
- [0102] E4: 아데카 본타이터 HUX-232(ADEKA사제 수성 우레탄 수지, 고형분 산가 30mgKOH/g, 불휘발분 30%)
- [0103] E5: 아크릴 수지(2)(제조예 2에서 조제한 것; 고형분 산가 117mgKOH/g, 질량 평균 분자량 11,600)
- [0104] (경화제인 옥사졸린기 함유 폴리머(F))
- [0105] F1: 옥사졸린기 함유 아크릴 수지(닛폰촉매사제 「에포크로스 WS-300」)
- [0106] F2: 옥사졸린기 함유 아크릴 수지(닛폰촉매사제 「에포크로스 WS-500」)
- [0107] F3: 다카 카보다이이미드(닛신보케미컬사제 「카보다일라이트 SW-12G」)
- [0108] (시험관)
- [0109] 관 두께 0.5mm의 냉연 강판을 원판으로 하여, 하기의 표 4에 나타내는 도금 조성을 갖는 용융 Zn-Al-Mg 합금 도금 강판을 제조하고, 각각의 강판을 절단하여 210mm×300mm의 도금 강판을 준비했다. 도금 부착량은, 편면당 60g/m²로 했다.

표 4

(질량%)

도금 강판	Al	Mg	Si, Ti, B	Zn
P1	4.2	1.5	—	잔부
P2	6.0	3.0	Si: 0.02	잔부
P3	6.0	3.0	Si: 0.02, Ti: 0.05, B: 0.003	잔부
P4	6.0	3.0	—	잔부
P5	8.1	3.0	—	잔부
P6	9.8	3.0	—	잔부
P7	9.8	3.0	Si: 0.21	잔부
P21	1.1	9.4	—	잔부
P22	1.1	6.0	—	잔부
P23	1.2	1.1	—	잔부
P24	1.5	1.5	—	잔부
P25	2.5	3.0	—	잔부
P26	2.5	3.0	Si: 0.040	잔부
P27	3.5	3.0	—	잔부
P28	3.9	9.6	—	잔부
P29	3.9	1.1	—	잔부
P30	2.5	3.0	Ti: 0.05, B: 0.003	잔부
P31	2.5	3.0	Si: 0.02, Ti: 0.05, B: 0.003	잔부
P32	0.8	0.7	—	잔부

[0110]

[0111]

[실시예 1~68 및 비교예 1~23]

[0112]

(탈지·표면 처리)

[0113]

상기 도금 강판을, 알칼리 탈지제(닛폰페인트사제, 서프클리너 155)를 이용하여 60℃에서 2분간 스프레이 탈지하고, 수세 후, 80℃에서 건조했다. 계속해서, 상기의 제조예에서 조제한 금속 표면 처리제를, 하기 표 5~10에 기재된 건조 피막량(0.2g/m²)이 되도록 고형분 농도를 조정한 후, 탈지한 상기 도금 강판에 바 코터로 도포하고, 열풍 순환형 오븐을 이용하여 금속 기재의 도달 온도가 80℃가 되도록 건조시켜, 화성 피막이 형성된 시험판을 제작했다.

[0114]

(수지 피막층 형성)

[0115]

시험판 표면에 에폭시계 접착제를 도포하고, 염화바이닐 필름을 첩합하여, 라미네이트 강판을 얻었다.

[0116]

상기에서 제작한 각 화성 처리 강판, 및 각 라미네이트 강판으로부터 적절히 시험편을 잘라내어 시험편으로 하여, 하기에 나타내는 평가 시험을 행했다. 결과를 하기 표 5~10에 나타낸다.

[0117]

(필름 가공 밀착성)

[0118]

우선, 필름을 접착한 라미네이트 강판으로부터 JIS 13호 A 시험편을 잘라내어, 그 시험편에 인장 시험기에 의해 18%의 신장을 부여했다. 계속해서, 시험편의 평행부의 필름에 대해, 시험편의 긴 방향으로 15mm의 간격을 두고 2개의 평행한 칼집을 내고, 그 평행선 사이의 필름을 강제적으로 박리시켜, 그 때의 박리 강도를 측정했다. 하기 기준에 준하여 평가를 행했다. 평점 3 이상을 합격으로 했다.

[0119]

<평가 기준>

- [0120] 4: 박리 강도 50N/15mm 이상
- [0121] 3: 박리 강도 37.5N/15mm 이상 50N/15mm 미만
- [0122] 2: 박리 강도 15N/15mm 이상 37.5N/15mm 미만
- [0123] 1: 박리 강도 15N/15mm 미만
- [0124] (내수성)
- [0125] 필름을 접착한 라미네이트 강판으로부터 JIS 13호 A 시험편을 잘라내어, 비등수 중에 4시간 침지 후, 상기 필름 가공 밀착성 시험과 마찬가지로 수법으로 평면부의 필름 박리 강도(N/15mm)를 측정했다. 평가는 하기의 판정 기준에 준하여 행했다. 평점 3 이상을 합격으로 했다.
- [0126] <평가 기준>
- [0127] 4: 박리 강도 50N/15mm 이상
- [0128] 3: 박리 강도 37.5N/15mm 이상 50N/15mm 미만
- [0129] 2: 박리 강도 15N/15mm 이상 37.5N/15mm 미만
- [0130] 1: 박리 강도 15N/15mm 미만
- [0131] (외관(파우더성))
- [0132] 화성 처리 후의 각 시험편의 외관(가루를 뿌린 것 같은 외관이 되는지 여부)을 육안 평가했다. 평가는 하기의 판정 기준에 준하여 행했다. 평점 3을 합격으로 했다.
- [0133] <평가 기준>
- [0134] 3: 손이나 롤로 문질러도 가루(=피막)에 탈락이 보이지 않는다
- [0135] 1: 손이나 롤로 문지르면 가루(=피막)에 탈락이 보인다
- [0136] (육안정성)
- [0137] 제작한 각 금속 표면 처리제를 40℃ 및 5℃의 항온조 중에 일정 기간(1개월) 보존하여, 증점이나 침강물의 유무를 평가했다. 평가는 하기의 판정 기준에 준하여 행했다. 평점 3을 합격으로 했다.
- [0138] <평가 기준>
- [0139] 3: 40℃ 및 5℃의 항온조 중에 1개월 정치 후, 증점도 침강물도 보이지 않는다
- [0140] 1: 40℃ 및 5℃의 항온조 중에 1개월 정치 후, 증점 또는 침강물이 확인된다
- [0141] (내식성(일시 방청))
- [0142] 화성 처리한 강판(라미네이트 접착 전)의 네 모서리를 테이프 시일하여 SST 시험(염수 분무 시험)을 행했다. 평가는 하기의 판정 기준에 준하여 행하고, 24시간 이상 백청의 발생이 없는 것을 합격으로 했다. 그 이후 최대 72시간까지 시험을 계속하지만, 장기간에 걸쳐서 수치가 높으면 높을수록 양호하다.
- [0143] <평가 기준>
- [0144] 시간: 평면부에 백청이 발생하지 않았던 시간
- [0145] -: SST 시험 24시간에 평면부에 백청 발생

표 5

	처리제 배합	도금 강판	피막량 [g/m ²]	표면 조정제	필름 밀착성		외관 (파우더성)	육안정성		내식성
					가공성	내수성		40℃	5℃	
실시예1	제조예3	P1	0.2	Ni	4	4	3	3	3	24h
실시예2	제조예3	P2	0.2	Ni	4	4	3	3	3	24h
실시예3	제조예3	P3	0.2	Ni	4	4	3	3	3	24h
실시예4	제조예3	P4	0.2	Ni	4	4	3	3	3	24h
실시예5	제조예3	P5	0.2	Ni	4	4	3	3	3	24h
실시예6	제조예3	P6	0.2	Ni	4	4	3	3	3	24h
실시예7	제조예3	P7	0.2	Ni	4	4	3	3	3	24h
실시예8	제조예4	P3	0.2	—	3	3	3	3	3	24h
실시예9	제조예5	P3	0.2	—	3	3	3	3	3	24h
실시예10	제조예6	P3	0.2	Ni	4	4	3	3	3	24h
실시예11	제조예7	P3	0.2	Ni	4	4	3	3	3	48h
실시예12	제조예8	P3	0.2	—	4	3	3	3	3	48h
실시예13	제조예9	P3	0.2	Ni	4	4	3	3	3	48h
실시예14	제조예10	P3	0.2	—	4	3	3	3	3	48h
실시예15	제조예11	P3	0.2	Ni	4	4	3	3	3	48h
실시예16	제조예12	P3	0.2	Ni	4	4	3	3	3	48h
실시예17	제조예13	P3	0.2	—	3	4	3	3	3	48h
실시예18	제조예14	P3	0.2	Ni	4	4	3	3	3	48h

[0146]

표 6

	처리제 배합	도금 강판	피막량 [g/m ²]	표면 조정제	필름 밀착성		외관 (파우더성)	육안정성		내식성
					가공성	내수성		40℃	5℃	
실시예19	제조예15	P3	0.2	Ni	4	4	3	3	3	48h
실시예20	제조예16	P3	0.2	Ni	4	4	3	3	3	48h
실시예21	제조예17	P3	0.2	—	3	4	3	3	3	48h
실시예22	제조예18	P3	0.2	Ni	4	4	3	3	3	48h
실시예23	제조예19	P3	0.2	Ni	4	4	3	3	3	72h
실시예24	제조예20	P3	0.2	Ni	4	4	3	3	3	72h
실시예25	제조예21	P3	0.2	—	4	4	3	3	3	72h
실시예26	제조예22	P3	0.2	Ni	4	4	3	3	3	72h
실시예27	제조예23	P3	0.2	Ni	4	4	3	3	3	72h
실시예28	제조예24	P3	0.2	Ni	4	3	3	3	3	72h
실시예29	제조예25	P3	0.2	—	4	4	3	3	3	72h
실시예30	제조예26	P3	0.2	Ni	4	4	3	3	3	72h

[0147]

표 7

	처리제 배합	도금 강판	피막량 [g/m ²]	표면 조정제	필름 밀착성		외관 (파우더성)	육안정성		내식성
					가공성	내수성		40℃	5℃	
비교예 1	제조예 27	P3	0.2	—	3	2	3	3	3	-
비교예 2	제조예 28	P3	0.2	—	2	1	3	3	3	24h
비교예 3	제조예 29	P3	0.2	—	2	1	3	3	3	24h
비교예 4	제조예 30	P3	0.2	—	2	2	3	3	3	-
비교예 5	제조예 31	P3	0.2	—	3	2	3	3	3	-
비교예 6	제조예 32	P3	0.2	—	4	4	1	3	3	-
비교예 7	제조예 33	P3	0.2	—	2	1	1	1	3	-
비교예 8	제조예 34	P3	0.2	—	2	2	3	1	1	-
비교예 9	제조예 35	P3	0.2	—	3	3	3	3	3	-
비교예 10	제조예 36	P3	0.2	—	2	1	1	3	3	24h
비교예 11	제조예 37	P3	0.2	—	3	2	3	3	3	-

[0148]

표 8

	처리제 배합	도금 강판	피막량 [g/m ²]	표면 조경제	필름 밀착성		외관 (파우더성)	육안정성		내식성
					가공성	내수성		40℃	5℃	
실시예31	제조예14	P21	0.2	—	3	3	3	3	3	48h
실시예32	제조예14	P22	0.2	—	3	3	3	3	3	48h
실시예33	제조예14	P23	0.2	—	3	3	3	3	3	24h
실시예34	제조예14	P24	0.2	—	3	3	3	3	3	24h
실시예35	제조예14	P25	0.2	—	3	3	3	3	3	24h
실시예36	제조예14	P26	0.2	—	3	3	3	3	3	24h
실시예37	제조예14	P27	0.2	—	3	3	3	3	3	24h
실시예38	제조예14	P28	0.2	—	3	3	3	3	3	48h
실시예39	제조예14	P29	0.2	—	3	3	3	3	3	24h
실시예40	제조예14	P30	0.2	—	3	3	3	3	3	24h
실시예41	제조예14	P31	0.2	—	3	3	3	3	3	24h
실시예42	제조예14	P23	0.2	Ni	4	4	3	3	3	24h
실시예43	제조예14	P24	0.2	Ni	4	4	3	3	3	24h
실시예44	제조예14	P26	0.2	Ni	4	4	3	3	3	24h
실시예45	제조예14	P27	0.2	Ni	4	4	3	3	3	24h
실시예46	제조예3	P25	0.2	—	3	3	3	3	3	24h
실시예47	제조예4	P25	0.2	—	3	3	3	3	3	24h
실시예48	제조예5	P25	0.2	—	3	3	3	3	3	24h
실시예49	제조예6	P25	0.2	—	3	3	3	3	3	24h
실시예50	제조예7	P25	0.2	—	3	3	3	3	3	24h
실시예51	제조예8	P25	0.2	—	3	3	3	3	3	24h
실시예52	제조예9	P25	0.2	—	3	3	3	3	3	24h
실시예53	제조예10	P25	0.2	—	3	3	3	3	3	24h
실시예54	제조예11	P25	0.2	—	3	3	3	3	3	24h
실시예55	제조예12	P25	0.2	—	3	3	3	3	3	24h
실시예56	제조예13	P25	0.2	—	3	3	3	3	3	24h

[0149]

표 9

	처리제 배합	도금 강판	피막량 [g/m ²]	표면 조정제	필름 밀착성		외관 (파우더성)	육안정성		내식성
					가공성	내수성		40°C	5°C	
실시예57	제조예15	P27	0.2	Ni	4	4	3	3	3	24h
실시예58	제조예16	P27	0.2	Ni	4	4	3	3	3	24h
실시예59	제조예17	P27	0.2	—	4	4	3	3	3	24h
실시예60	제조예18	P27	0.2	Ni	4	4	3	3	3	24h
실시예61	제조예19	P27	0.2	Ni	4	4	3	3	3	48h
실시예62	제조예20	P27	0.2	Ni	4	4	3	3	3	48h
실시예63	제조예21	P27	0.2	—	4	4	3	3	3	48h
실시예64	제조예22	P27	0.2	Ni	4	4	3	3	3	48h
실시예65	제조예23	P27	0.2	Ni	4	4	3	3	3	48h
실시예66	제조예24	P27	0.2	Ni	4	4	3	3	3	48h
실시예67	제조예25	P27	0.2	—	4	4	3	3	3	48h
실시예68	제조예26	P27	0.2	Ni	4	4	3	3	3	48h

[0150]

표 10

	처리제 배합	도금 강판	피막량 [g/m ²]	표면 조정제	필름 밀착성		외관 (파우더성)	육안정성		내식성
					가공성	내수성		40°C	5°C	
비교예12	제조예27	P31	0.2	—	3	2	2	3	3	—
비교예13	제조예28	P31	0.2	—	2	1	3	3	3	24h
비교예14	제조예29	P31	0.2	—	2	1	3	3	3	24h
비교예15	제조예30	P31	0.2	—	3	2	3	3	3	—
비교예16	제조예31	P31	0.2	—	3	2	3	3	3	—
비교예17	제조예32	P31	0.2	—	4	4	1	3	3	—
비교예18	제조예33	P31	0.2	—	2	1	1	1	3	—
비교예19	제조예34	P31	0.2	—	2	2	3	1	1	—
비교예20	제조예35	P31	0.2	—	3	3	3	3	3	—
비교예21	제조예36	P31	0.2	—	2	1	1	3	3	24h
비교예22	제조예37	P31	0.2	—	3	2	3	3	3	—
비교예23	제조예14	P32	0.2	—	3	3	1	3	3	24h

[0151]

[0152] 한편, 상기 표 5~10 중의 범례는 하기와 같다.

[0153] (표면 조정제)

[0154] Ni: 니켈계 표면 조정제(닛폰페인트사제, NP 컨디셔너 710)

[0155] —: 표면 조정 없음

[0156] Ni의 부착량은, 5mg/m²로 했다.

[0157] 표 5~10으로부터, 실시예에 따른 금속 표면 처리제는 모두, 비교예에 따른 금속 표면 처리제보다도, 내식성,

내수성이 우수하고, 또한 아연-알루미늄-마그네슘 합금 도금 강판과, 라미네이트 필름인 수지 피막과의 밀착성이 높은 피막을 형성하고 있음을 알 수 있다.

- [0158] 한편, 비교예 1, 12는, 타이타늄 불화암모늄 대신에 지르콘 불화암모늄을 사용했지만, 내수성, 내식성이 불량이었다.
- [0159] 비교예 2, 13 및 비교예 3, 14는, 고산가의 수성 아크릴 수지 대신에, 각각 산가가 낮은 수성 우레탄 수지, 또는 산가가 낮은 수성 아크릴 수지를 사용했지만, 모두 밀착성이 불량이었다.
- [0160] 비교예 4, 15는, pH가 6보다 높기 때문에 에칭 부족이 되어, 밀착성 등이 불량이었다.
- [0161] 비교예 5, 16은, $(A+B+C)/(E+F)=10/1$ 보다 크기(무기물이 많기) 때문에, 밀착성, 내식성이 불량이었다.
- [0162] 비교예 6, 17은, 바나듐 화합물을 함유하고 있지 않아, 내식성, 파우더성이 불량이었다.
- [0163] 비교예 7, 18은, 타이타늄 불화 화합물을 함유하고 있지 않아, 내식성, 밀착성이 불량이었다.
- [0164] 비교예 8, 19는, 유기 인 화합물을 함유하고 있지 않아, 바나듐 화합물의 용해성이 불충분해져, 내식성 등이 불량이었다.
- [0165] 비교예 9, 20은, 무기 인 화합물을 함유하고 있지 않아, 내식성이 불량이었다.
- [0166] 비교예 10, 21은, 고산가의 수성 아크릴 수지를 함유하고 있지 않아, 조막성이 부족하여 밀착성, 파우더성이 불량이었다.
- [0167] 비교예 11, 22는, 옥사졸린기 함유 폴리머 대신에, 다른 경화제(카보다이이미드)를 사용했지만, 충분한 가교를 얻지 못하여, 내수성, 내식성이 불량이었다.
- [0168] 비교예 23은, 도금 강판의 Al 함유량이 적기 때문에, 에칭 과잉이 되어 파우더성이 불량이었다.