



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년09월23일
 (11) 등록번호 10-1443995
 (24) 등록일자 2014년09월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 22/34 (2006.01) *B05D 7/14*
 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) *C23C 22/44* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7022537
 (22) 출원일자(국제) 2011년01월25일
 심사청구일자 2012년09월27일
 (85) 번역문제출일자 2012년08월28일
 (65) 공개번호 10-2012-0120381
 (43) 공개일자 2012년11월01일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/051340
 (87) 국제공개번호 WO 2011/093282
 국제공개일자 2011년08월04일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2010-019606 2010년01월29일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2003253461 A
 KR1019890002565 B1
 전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자
 니혼 파커라이징 가부시킴가이샤
 일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1쵸메 15방 1코
 (72) 발명자
 사이토 다카노부
 일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1쵸메 15방 1코 니
 혼 파커라이징 가부시킴가이샤 나이
 이시카와 다카시
 일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 1쵸메 15방 1코 니
 혼 파커라이징 가부시킴가이샤 나이
 (74) 대리인
 특허법인코리아나

심사관 : 여경숙

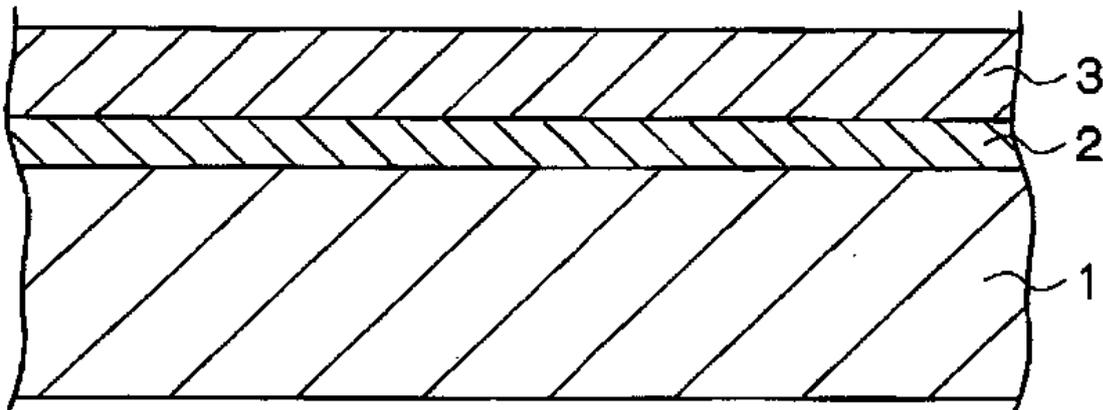
(54) 발명의 명칭 **표면 처리 피막, 금속 표면 처리제 및 금속 표면 처리 방법**

(57) 요약

금속 재료의 표면에 수지 필름을 라미네이트하거나 또는 수지 도막을 형성하고, 그 후에 성형 가공을 실시한 경우이어도, 라미네이트 필름 또는 수지 도막이 박리되지 않는 표면 처리 피막 및 금속 표면 처리제를 제공한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



금속 재료의 표면에 도포 형성된 표면 처리 피막으로서, 그 표면 처리 피막에 함유되는 질소와 탄소의 질량비 (N/C) 가 0.005 ~ 0.5 이며, 또한, Cr (III), Zr, Ti, V, Nb, Mo, W 및 Ce 에서 선택되는 금속 원소의 합계와 탄소의 질량비 (TM/C) 가 0.01 ~ 1.3 이도록 구성한다. 이 표면 처리 피막은, 우레탄 수지 등의 제 1 수계 수지와, 폴리올레핀계 수지 등의 제 2 수계 수지와, Cr (III) 등의 금속 원소를 함유하는 수용성 금속 화합물을 함유하고, 제 1 수계 수지 및 제 2 수계 수지 중 적어도 1 종이 특정한 함질소 관능기를 갖는 금속 표면 처리제로 도포 형성되는 것이 바람직하다.

특허청구의 범위

청구항 1

금속 재료의 표면에 도포 형성된 표면 처리 피막으로서, 그 표면 처리 피막에 함유되는 질소와 탄소의 질량비 (N/C) 가 0.005 ~ 0.5 이며, 또한, Cr (III), Zr, Ti, V, Nb, Mo, W 및 Ce 에서 선택되는 금속 원소의 합계 (TM) 와 탄소의 질량비 (TM/C) 가 0.01 ~ 1.3 인 것을 특징으로 하는 표면 처리 피막.

청구항 2

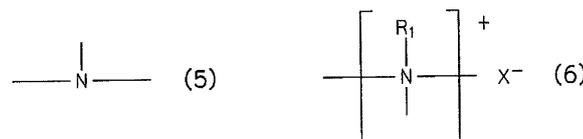
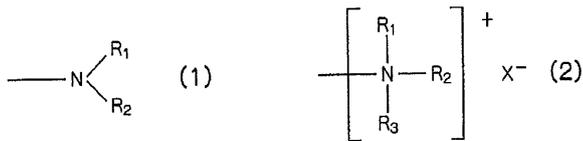
제 1 항에 기재된 표면 처리 피막을 얻기 위한 금속 표면 처리제로서,

우레탄 수지, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 폴리올레핀계 수지, 포르말린 축합 수지, 천연 다당류, 폴리아미드 및 폴리아크릴아미드에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 수계 수지와, Cr (III), Zr, Ti, V, Nb, Mo, W 및 Ce 에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 금속 원소를 함유하는 수용성 금속 화합물을 함유하고,

상기 수계 수지 중 적어도 1 종이, 하기 구조식 (1) ~ (8) 에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 함질소 관능기를 갖는 것을 특징으로 하는 금속 표면 처리제.

(구조식 (1) ~ (8) 에 있어서, R₁, R₂, R₃ 은 각각 독립적으로 수소, 또는, 탄소수 1 ~ 10 의 직사슬, 분기 사슬 혹은 고리형의 알킬기, 알케닐기, 하이드록시알킬기, 하이드록시알케닐기, 아릴기, 아릴알킬기, 하이드록시아릴기 또는 하이드록시아릴알킬기이다. X 는 수산 이온, 할로젠 이온, 황산 이온, 술폰산 이온, 인산 이온 및 포스폰산 이온에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상이다)

[화학식 4]



청구항 3

제 1 항에 기재된 표면 처리 피막을 얻기 위한 금속 표면 처리제로서,

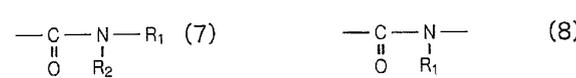
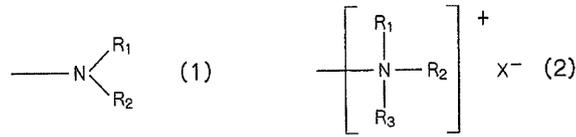
우레탄 수지, 에폭시 수지 및 아크릴 수지에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 제 1 수계 수지와, 폴리올레핀계 수지, 포르말린 축합 수지, 천연 다당류, 폴리아미드 및 폴리아크릴아미드에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 제 2 수계 수지와, Cr (III), Zr, Ti, V, Nb, Mo, W 및 Ce 에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 금속 원소를 함유하는 수용성 금속 화합물을 함유하고,

상기 제 1 수계 수지 및 제 2 수계 수지 중 적어도 1 종이, 하기 구조식 (1) ~ (8) 에서 선택되는 1 종 또는

2 종 이상의 함질소 관능기를 갖는 것을 특징으로 하는 금속 표면 처리제.

(구조식 (1) ~ (8) 에 있어서, R₁, R₂, R₃ 은 각각 독립적으로 수소, 또는, 탄소수 1 ~ 10 의 직사슬, 분기 사슬 혹은 고리형의 알킬기, 알케닐기, 하이드록시아лки기, 하이드록시아лке닐기, 아릴기, 아릴알킬기, 하이드록시아릴기 또는 하이드록시아릴알킬기이다. X 는 수산 이온, 할로겐 이온, 황산 이온, 술폰산 이온, 인산 이온 및 포스폰산 이온에서 선택되는 적어도 1 종이다)

[화학식 5]



청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

상기 함질소 관능기를 포함하는 수계 수지의 그 함질소 관능기 1 개당 수평균 분자량이 50 ~ 3000 이고, 상기 금속 표면 처리제 중의 전체 고형분에 대한 상기 수용성 금속 화합물이, 금속 환산으로 1 ~ 50 질량% 함유되는 금속 표면 처리제.

청구항 5

제 2 항 또는 제 3 항에 기재된 금속 표면 처리제를 금속 재료의 표면에 도포한 후, 60 ~ 250 °C 의 온도에서 가열 건조시키는 것을 특징으로 하는 금속 표면 처리 방법.

청구항 6

제 1 항에 기재된 표면 처리 피막을 갖는 금속 재료.

청구항 7

제 4 항에 기재된 금속 표면 처리제를 금속 재료의 표면에 도포한 후, 60 ~ 250 °C 의 온도에서 가열 건조시키는 것을 특징으로 하는 금속 표면 처리 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 금속 재료의 표면과 라미네이트 필름 또는 수지 도막과의 밀착성을 향상시킬 수 있는 표면 처리 피막, 및 그 표면 처리 피막을 형성하기 위한 금속 표면 처리제 및, 그 금속 표면 처리제를 사용한 금속 표면 처리 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 금속 재료의 표면에 수지 필름을 라미네이트하거나 또는 수

지 도막을 형성하고, 그 후에 딥 드로잉 가공, 아이어닝 가공 또는 스트렛치 드로 가공 등의 가혹한 성형 가공을 실시한 경우이어도, 그 라미네이트 필름 또는 수지 도막이 박리되지 않는 높은 밀착성을 부여할 수 있고, 나아가서는 산 등에 노출되어도 높은 밀착성을 유지할 수 있는 내약품성이 우수한 표면 처리 피막, 그 표면 처리 피막을 형성하기 위한 금속 표면 처리제 등에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 라미네이트 가공은, 수지체의 필름 (이하, 수지 필름 또는 라미네이트 필름이라고 한다) 을 금속 재료의 표면에 가열 압착하는 가공 수단이며, 표면을 보호하는 것 또는 의장성을 부여하는 것을 목적으로 한 금속 재료 표면의 피복 방법 중 하나로, 다양한 분야에서 사용되고 있다. 이 라미네이트 가공은, 금속 재료의 표면에 수지 조성물을 도포 건조시킴으로써 수지 도막을 형성하는 방법에 비해, 건조시에 발생하는 용제나 이산화탄소 등의 폐기 가스 또는 온난화 가스의 발생량이 적다. 그 때문에, 환경 보전면에 있어서 바람직하게 적용되고, 그 용도는 확대되어, 예를 들어 알루미늄 박판재, 스틸 박판재, 포장용 알루미늄박 또는 스테인리스박 등을 소재로 한 식품용 캔의 보디 혹은 덮개재, 식품용 용기, 또는 건전지 용기 등에 이용되고 있다.

[0003] 특히 최근에는, 휴대 전화, 전자 수첩, 노트북 컴퓨터 또는 비디오 카메라 등에 사용되는 모바일용 리튬 이온 2 차 전지의 외장재로서, 경량이고 배리어성이 높은 알루미늄박 또는 스테인리스박 등의 금속박이 바람직하게 사용되고 있으며, 이러한 금속박의 표면에 라미네이트 가공이 적용되고 있다. 또, 전기 자동차 또는 하이브리드 자동차의 구동 에너지로서 리튬 이온 2 차 전지가 검토되고 있는데, 그 외장재로서도 라미네이트 가공한 금속박이 검토되고 있다.

[0004] 이러한 라미네이트 가공에 사용하는 라미네이트 필름은, 직접 금속 재료에 첩합 (貼合) 한 후에 가열 압착한다. 그 때문에, 수지 조성물을 도포 건조시켜 이루어지는 일반적인 수지 도막에 비해 원재료의 낭비를 억제할 수 있고, 편홀 (결함부) 이 적고, 및 가공성이 우수하다는 등의 이점이 있다. 라미네이트 필름의 재료로는, 일반적으로 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르계 수지, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀이 사용되고 있다.

[0005] 라미네이트 필름을 금속 재료의 표면 (이하, 간단히 「금속 표면」 이라고도 한다) 에 라미네이트 가공할 때, 라미네이트 필름과 금속 표면의 밀착성 및 금속 표면의 내식성을 향상시키기 위해서, 금속 표면을 탈지 세정한 후, 통상적으로 인산 크로메이트 등의 화성 처리 등이 실시된다. 그러나, 이러한 화성 처리는, 처리 후에 잉여의 처리액을 제거하기 위한 세정 공정이 필요하고, 그 세정 공정에서 배출되는 세정수의 폐수 처리에 비용이 든다. 특히 인산 크로메이트 등의 화성 처리 등은 6 가 크롬을 함유하는 처리액이 사용되므로, 최근의 환경적 배려에서 경원시되는 경향이 있다.

[0006] 한편, 금속 표면에 화성 처리 등의 처리를 실시하지 않고 라미네이트 가공을 실시하면, 금속 표면으로부터 라미네이트 필름이 박리되거나, 금속 재료에 부식이 발생하거나 하는 문제가 있다. 예를 들어, 식품용 용기 또는 포자에 있어서는, 라미네이트 가공 후의 용기 또는 포자에 내용물을 첨가한 후에 살균을 목적으로 한 가열 처리를 실시하는데, 그 가열 처리시에 금속 표면으로부터 라미네이트 필름이 박리되는 경우가 있다. 또, 리튬 이온 2 차 전지의 외장재 등에 있어서는, 그 제조 공정에서 가공도가 높은 가공을 받는다. 이러한 외장재가 장기 사용되면, 대기 중의 수분이 용기 내에 침입하고, 이것이 전해질과 반응하여 불화수소산을 생성하며, 이것이 라미네이트 필름을 투과하여 금속 표면과 라미네이트 필름의 박리를 발생시킴과 함께, 금속 표면을 부식시킨다는 문제가 있다.

[0007] 이러한 문제에 대해서는, 라미네이트 가공에 앞서, 금속 표면에 라미네이트 필름과의 밀착성을 높이기 위한 피막을 형성하는 방법이나 처리제 등이 제안되어 있다. 예를 들어, 특허문헌 1 에서는, 특정량의 수용성 지르코늄 화합물과, 특정 구조의 수용성 또는 수분산성 아크릴 수지와, 수용성 또는 수분산성 열경화형 가교제를 함유하는 하지 처리제가 제안되어 있다. 또, 특허문헌 2 에서는, 특정량의 수용성 지르코늄 화합물 및/또는 수용성 티탄 화합물과, 유기 포스포산 화합물과, 탄닌으로 이루어지는 논크롬 금속 표면 처리제가 제안되어 있다. 또, 특허문헌 3 에서는, 아미노화 페놀 중합체와 Ti 및 Zr 등의 특정 금속 화합물을 함유하고, pH 가 1.5 ~ 6.0 의 범위인 금속 표면 처리약제가 제안되어 있다. 또, 특허문헌 4 에서는, 아미노화 페놀 중합체와 아크릴계 중합체와 금속 화합물과 추가로 필요에 따라 인 화합물 (C) 를 함유하는 수지막이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2002-265821호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2003-313680호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2003-138382호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2004-262143호

발명의 내용

해결하려는 과제

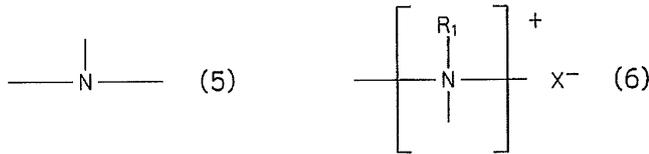
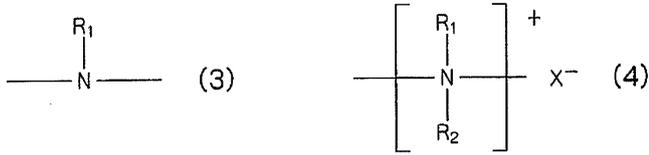
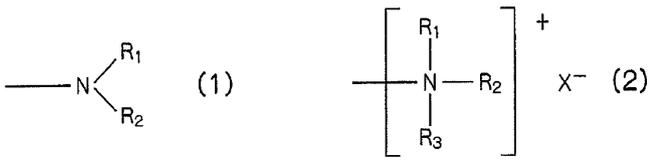
- [0009] 본 발명의 목적은, 금속 재료의 표면에 수지 필름을 라미네이트하거나 또는 수지 도막을 형성하고, 그 후에 딥 드로잉 가공, 아이어닝 가공 또는 스트렛치 드로 가공 등의 가혹한 성형 가공을 실시한 경우이더라도, 그 라미네이트 필름 또는 수지 도막이 박리되지 않는 높은 밀착성을 부여할 수 있는 표면 처리 피막을 제공하는 것, 및 그 표면 처리 피막을 갖는 금속 재료를 제공하는 것에 있다.
- [0010] 또, 본 발명의 다른 목적은, 그 표면 처리 피막을 형성하기 위한 금속 표면 처리제를 제공하는 것, 및 그 금속 표면 처리제를 사용한 금속 표면 처리 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명에 관련된 표면 처리 피막은, 금속 재료의 표면에 도포 형성된 표면 처리 피막으로서, 그 표면 처리 피막에 함유되는 질소와 탄소의 질량비 (N/C) 가 0.005 ~ 0.5 이며, 또한, Cr (Ⅲ), Zr, Ti, V, Nb, Mo, W 및 Ce 에서 선택되는 금속 원소의 합계와 탄소의 질량비 (TM/C) 가 0.01 ~ 1.3 인 것을 특징으로 한다.
- [0012] 이 발명에 의하면, 표면 처리 피막에 함유되는 질소와 탄소의 질량비 (N/C) 와 표면 처리 피막에 함유되는 금속 원소의 합계와 탄소의 질량비 (TM/C) 를 상기 범위 내로 했으므로, 금속 재료의 표면과 표면 처리 피막 사이의 밀착성 및 라미네이트 필름과 표면 처리 피막 사이의 밀착성을 모두 높일 수 있고, 내식성도 양호하여, 내산성의 점에서 바람직한 것이 된다.
- [0013] 특히, 질소와 탄소의 질량비 (N/C) 를 상기 범위 내로 함으로써, 표면 처리 피막과 라미네이트 필름 사이에서 충분한 밀착성을 얻을 수 있음과 함께, 표면 처리 피막의 내수성의 저하를 방지하고 금속 재료 표면의 내식성 (특히 내산성. 이하 동일하다) 의 저하를 방지하며, 나아가서는 금속 재료 표면과 표면 처리 피막 사이의 밀착성의 저하를 방지할 수 있다. 또, 금속 원소의 합계와 탄소의 질량비 (TM/C) 를 상기 범위 내로 함으로써, 금속 재료 표면과 표면 처리 피막 사이의 밀착성의 저하를 방지하여 금속 재료 표면에 부식 매체가 침투하여 내식성이 저하되는 것을 방지할 수 있음과 함께, 특히 고습도 환경에서 금속 표면과 표면 처리 피막의 밀착성의 저하를 방지할 수 있고, 또한, 표면 처리 피막이 취약해지는 것을 방지하고, 그 후에 가공이 가해져도 표면 처리 피막과 라미네이트 필름의 밀착성을 저하시키지 않는다는 이점이 있다.
- [0014] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명에 관련된 금속 표면 처리제는, 상기 본 발명에 관련된 표면 처리 피막을 얻을 수 있는 이하의 2 개의 금속 표면 처리제를 제공한다.
- [0015] 제 1 금속 표면 처리제는 우레탄 수지, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 폴리올레핀계 수지, 포르말린 축합 수지, 천연 다당류, 폴리아미드 및 폴리아크릴아미드에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 수계 수지 (P) 와 Cr (Ⅲ), Zr, Ti, V, Nb, Mo, W 및 Ce 에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 금속 원소를 함유하는 수용성 금속 화합물을 함유하고, 상기 수계 수지 (P) 중 적어도 1 종이, 하기 구조식 (1) ~ (8) 에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 함질소 관능기를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 제 2 금속 표면 처리제는 우레탄 수지, 에폭시 수지 및 아크릴 수지에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 제 1 수계 수지 (P1) 과 폴리올레핀계 수지, 포르말린 축합 수지, 천연 다당류, 폴리아미드 및 폴리아크릴아미드에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 제 2 수계 수지 (P2) 와 Cr (Ⅲ), Zr, Ti, V, Nb, Mo, W 및 Ce 에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 금속 원소를 함유하는 수용성 금속 화합물을 함유하고, 상기 제 1 수계 수지 (P1) 및 제 2 수계 수지 (P2) 중 적어도 1 종이, 하기 구조식 (1) ~ (8) 에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상

의 합질소 관능기를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0017] [화학식 1]



[0018]

[0019] 상기한 구조식 (1) ~ (8) 에 있어서, R₁, R₂, R₃ 은 각각 독립적으로 수소, 또는, 탄소수 1 ~ 10 의 직사슬, 분기 사슬 혹은 고리형의 알킬기, 알케닐기, 하이드록시알킬기, 하이드록시알케닐기, 아릴기, 아릴알킬기, 하이드록시아릴기 또는 하이드록시아릴알킬기이다. X 는 수산 이온, 할로겐 이온, 황산 이온, 술폰산 이온, 인산 이온 및 포스폰산 이온에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상이다.

[0020] 이들 발명에 의하면, 특정 종의 합질소 관능기를 갖는 특정 종의 수계 수지를 함유하므로, 수계 수지를 처리제 중에 안정적으로 존재시킬 수 있음과 함께, 금속 표면에 대해 높은 밀착성을 초래하는 표면 처리 피막을 형성할 수 있다. 그 결과, 이들 금속 표면 처리제로 처리하여 이루어지는 표면 처리 피막을 금속 표면에 형성하고, 그 위에 수지 필름을 라미네이트하거나 또는 수지 도막을 형성한 것은 딥 드로잉 가공, 아이어닝 가공 또는 스트렛치 드로 가공 등의 가혹한 성형 가공을 실시한 경우이어도, 그 라미네이트 필름 또는 수지 도막이 박리되기 어렵다. 특히 제 2 금속 표면 처리제에 의하면, 얻어진 처리 피막의 표면 (금속 재료의 표면측의 반대면) 에 배향되기 쉬운 제 1 수계 수지 (P1) 과, 제 1 수계 수지 (P1) 보다 극성이 높고, 금속 재료의 표면에 배향되기 쉬운 제 2 수계 수지 (P2) 를 병용하므로, 보다 양호한 성형성과 밀착성을 초래하는 표면 처리 피막을 형성할 수 있다.

[0021] 본 발명에 관련된 제 1 및 제 2 금속 표면 처리제에 있어서, 상기 합질소 관능기를 포함하는 수계 수지의, 그 합질소 관능기 1 개당 수평균 분자량이 50 ~ 3000 이고, 상기 금속 표면 처리제 중의 전체 고형분에 대한 상기 수용성 금속 화합물이 금속 환산으로 1 ~ 50 질량% 함유된다.

[0022] 이 발명에 의하면, 합질소 관능기를 포함하는 수계 수지의, 그 합질소 관능기 1 개당 수평균 분자량을 상기 범위 내로 하고, 금속 표면 처리제 중의 전체 고형분에 대한 수용성 금속 화합물의 함유량을 상기 범위 내로 했으므로, 이 금속 표면 처리제를 이용하여 얻어지는 표면 처리 피막에 함유되는 질소와 탄소의 질량비 (N/C) 를 0.005 ~ 0.5 의 범위 내로 할 수 있고, 또한 표면 처리 피막에 함유되는 금속 원소의 합계와 탄소의 질량비 (TM/C) 를 0.01 ~ 1.3 의 범위 내로 할 수 있다. 그 결과, 이 금속 표면 처리제를 사용하면, 금속 재료의 표면과 얻어진 표면 처리 피막 사이의 밀착성 및 라미네이트 필름과 얻어진 표면 처리 피막 사이의 밀착성을 모두 높일 수 있고, 내식성도 양호하여, 내산성의 점에서 바람직한 표면 처리 피막을 형성할 수 있다.

[0023] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명에 관련된 금속 표면 처리 방법은, 상기 본 발명에 관련된 제 1 또는 제 2 금속 표면 처리제를 금속 재료의 표면에 도포한 후, 60 ~ 250 °C 의 온도에서 가열 건조시키는 것을 특징으로 한다.

[0024] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명에 관련된 금속 재료는, 상기 본 발명에 관련된 표면 처리 피막을 갖는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 관련된 표면 처리 피막에 의하면, 피막에 함유되는 「질소/탄소」 비와 「금속 원소의 합계/탄소」 비를 특정 범위 내로 했으므로, 금속 재료의 표면과 표면 처리 피막 사이의 밀착성 및 라미네이트 필름과 표면 처리 피막 사이의 밀착성을 모두 높일 수 있고, 내식성도 양호하여 내산성의 점에서 바람직한 것이 된다.

[0026] 본 발명에 관련된 제 1 및 제 2 금속 표면 처리제에 의하면, 수계 수지를 처리제 중에 안정적으로 존재시킬 수 있고, 금속 표면에 대해 높은 밀착성을 초래하는 표면 처리 피막을 형성할 수 있다. 그 결과, 본 발명에 관련된 금속 표면 처리제로 금속 표면에 표면 처리 피막을 형성하고, 그 위에 수지 필름을 라미네이트하거나 또는 수지 도막을 형성한 것은, 딥 드로잉 가공, 아이어닝 가공 또는 스트렛치 드로 가공 등의 가혹한 성형 가공을 실시한 경우이어도, 그 라미네이트 필름 또는 수지 도막이 박리되기 어렵다는 효과가 있다.

[0027] 본 발명에 관련된 금속 표면 처리 방법에 의하면, 본 발명에 관련된 금속 표면 처리제를 금속 재료의 표면(피처리 금속 표면을 말한다)에 도포한 후에 가열 건조시키므로, 그 금속 재료의 표면에는 밀착성이 양호한 표면 처리 피막을 형성할 수 있다.

[0028] 본 발명에 관련된 금속 재료에 의하면, 그 표면에 표면 처리 피막을 가지므로, 그 표면 처리 피막에 대한 라미네이트 필름의 밀착성을 높일 수 있다. 그 결과, 그 표면 처리 피막 상에 수지 필름을 라미네이트하거나 또는 수지 도막을 형성한 것은, 딥 드로잉 가공, 아이어닝 가공 또는 스트렛치 드로 가공 등의 가혹한 성형 가공을 실시한 경우이어도, 그 라미네이트 필름 또는 수지 도막이 박리되기 어렵다는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1 은, 본 발명에 관련된 표면 처리 피막의 실시형태를 나타낸 모식적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명에 관련된 표면 처리 피막, 금속 표면 처리제 및 금속 표면 처리 방법에 대해 설명한다.

[0031] [표면 처리 피막]

[0032] 본 발명에 관련된 표면 처리 피막 (2) 은, 도 1 에 나타내는 바와 같이, 금속 재료 (1) 의 표면 (이하 「금속 표면」 이라고 한다) 에 도포 형성된 표면 처리 피막으로서, 그 표면 처리 피막 (2) 에 함유되는 질소와 탄소의 질량비 (N/C) 가 0.005 ~ 0.5 이며, 또한, Cr (III), Zr, Ti, V, Nb, Mo, W 및 Ce 에서 선택되는 금속 원소의 합계와 탄소의 질량비 (TM/C) 가 0.01 ~ 1.3 이다. 이 표면 처리 피막 (2) 은, 도 1 에 나타내는 바와 같이, 후술하는 본 발명에 관련된 금속 표면 처리제를 금속 표면에 도포한 후, 소정 온도에서 가열 건조시켜 얻어진 피막이며, 금속 재료 (1) 와 라미네이트 필름 (또는 수지 도막) (3) 사이에 형성된다.

[0033] 질소 (N) 와 탄소 (C) 의 질량비 (N/C) 를 상기 범위 내로 함으로써, 표면 처리 피막 (2) 과 라미네이트 필름 (3) 사이에서 충분한 밀착성을 얻을 수 있음과 함께, 표면 처리 피막 (2) 의 내수성의 저하를 방지하고 금속 표면의 내식성 (특히 내산성. 이하 동일하다) 의 저하를 방지하며, 나아가서는 금속 표면과 표면 처리 피막 (2) 사이의 밀착성의 저하를 방지할 수 있다.

[0034] 질소와 탄소의 질량비 (N/C) 가 0.005 를 밑돌면, 표면 처리 피막 (2) 과 라미네이트 필름 (3) 사이에서 충분한 밀착성이 얻어지지 않는 경우가 있다. 한편, 질소와 탄소의 질량비 (N/C) 가 0.5 를 초과하면, 표면 처리 피막 (2) 의 내수성이 저하되고, 금속 표면의 내식성의 저하, 나아가서는 금속 표면과 표면 처리 피막 (2) 사이의 밀착성의 저하를 일으키는 경우가 있다. 질소와 탄소의 질량비 (N/C) 는, 금속 표면과 표면 처리 피막 (2) 사이의 밀착성 및 표면 처리 피막 (2) 의 내식성을 보다 높이고, 또한 극성기인 질소 함유 관능기의 도입에 의해 응집력이 높아져 피막 형성성이 향상되는 관점에서는 0.008 ~ 0.4 의 범위 내인 것이 바람직하고, 또한 표면 처리 피막 (2) 과 라미네이트 필름 (3) 사이의 밀착성 및 표면 처리 피막 (2) 의 내식성을 특히 높이는 관점에서는 0.05 ~ 0.3 의 범위 내인 것이 특히 바람직하다. 또한, 상기의 바람직한 범위의 상한치를 0.4 로 하고, 특히 바람직한 범위의 상한치를 0.3 으로 한 것은, 내수성과 밀착성의 관점에 기초한다.

[0035] 금속 원소의 합계와 탄소의 질량비 (TM/C) 를 상기 범위 내로 함으로써, 금속 표면과 표면 처리 피막 (2) 사

이의 밀착성의 저하를 방지하여 금속 표면에 부식 매체가 침투하여 내식성이 저하되는 것을 방지할 수 있음과 함께, 특히 고습도 환경에서 금속 표면과 표면 처리 피막 (2) 의 밀착성의 저하를 방지할 수 있고, 또한 표면 처리 피막 (2) 이 취약해지는 것을 방지하여, 그 후에 가공이 가해져도 표면 처리 피막 (2) 과 라미네이트 필름 (3) 의 밀착성을 저하시키지 않는다는 이점이 있다.

[0036] 금속 원소의 합계와 탄소의 질량비 (TM/C) 가 0.01 을 밑돌면, 금속 표면과 표면 처리 피막 (2) 사이의 밀착성이 저하되고, 그 결과, 금속 표면에 부식 매체가 침투하여 내식성이 부족한 경우가 있다. 특히 고습도 환경에서 금속 표면과 표면 처리 피막 (2) 의 밀착성이 저하되는 경우가 있다. 한편, 금속 원소의 합계와 탄소의 질량비 (TM/C) 가 1.3 을 초과하면, 표면 처리 피막 (2) 이 너무 취약해져, 그 후에 가공이 가해지면, 표면 처리 피막 (2) 과 라미네이트 필름 (3) 의 밀착성이 저하된다. 또, 금속 원소의 합계와 탄소의 질량비 (TM/C) 는, 밀착성과 내식성을 보다 높이고, 나아가서는 크랙 등의 발생이 없도록 조막성 (造膜性) 을 양호하게 하는 관점에서는, 0.01 ~ 0.7 의 범위 내인 것이 바람직하고, 특히 고습도 환경에서의 금속 표면과 표면 처리 피막 (2) 의 밀착성을 높이는 관점에서는 0.05 ~ 0.3 의 범위 내인 것이 특히 바람직하다.

[0037] 여기서, 탄소 함유량은, 주식회사 시마즈 제작소 제조의 전체 유기체 탄소계 (TOC : Total Organic Carbon Analyzer) 「TOC-5000A」를 이용하여 산소 유량 : 0.5 l/min, 온도 : 580 °C (알루미늄), 700 °C (철계 소재), 측정 시간 : 120 초, 시료 사이즈 : 10 mm × 20 mm 의 조건에서 측정했다. 질소 함유량은, 유기체 질소 분석법 (JIS-K0102) 에 준거하여, 표면 처리 피막을 형성한 금속 재료를 농황산에 30 초 침지하여 피막을 박리·용해시키고, 그 박리액 (황산 용액) 을 JIS-K0102 에 따라 전체 질소 농도를 측정했다. 또한, 전처리는 켈달법으로 하고, 측정은 인도페놀 청흡광 광도법으로 실시했다. 금속 원소의 합계 질량은, 이학 전기 공업 주식회사의 형광 X 선 분석 장치 「3270 E」를 이용하여 관구 : Rh, 전압-전류 : 50 KV-50 mA 의 조건하에서 측정했다.

[0038] 이상, 본 발명에 관련된 표면 처리 피막에 의하면, 피막의 「질소/탄소」비와 「금속 원소의 합계/탄소」비를 특정 범위 내로 했으므로, 금속 표면과 표면 처리 피막 (2) 사이의 밀착성 및 라미네이트 필름 (3) 과 표면 처리 피막 (2) 사이의 밀착성을 모두 높일 수 있고, 내식성도 양호하여 내산성의 점에서 바람직한 것이 된다.

[0039] 이러한 표면 처리 피막을 그 표면에 가진 금속 재료는, 그 표면 처리 피막에 대한 라미네이트 필름의 밀착성을 높일 수 있다. 그 결과, 그 위에 수지 필름을 라미네이트하거나 또는 수지 도막을 형성한 것은, 딥 드로잉 가공, 아이어닝 가공 또는 스트렛치 드로 가공 등의 가혹한 성형 가공을 실시한 경우이어도, 그 라미네이트 필름 또는 수지 도막이 박리되기 어렵다는 효과가 있다.

[0040] [금속 표면 처리제]

[0041] 본 발명에 관련된 금속 표면 처리제는, 상기 본 발명에 관련된 표면 처리 피막을 얻기 위한 처리제로서, 이하의 2 양태의 금속 표면 처리제를 제공한다.

[0042] 제 1 금속 표면 처리제는 우레탄 수지, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 폴리올레핀계 수지, 포르말린 축합 수지, 천연 다당류, 폴리아미드 및 폴리아크릴아미드에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 수계 수지 (P) 와 Cr (Ⅲ), Zr, Ti, V, Nb, Mo, W 및 Ce 에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 금속 원소를 함유하는 수용성 금속 화합물을 함유한다. 그리고, 그 수계 수지 (P) 중 적어도 1 종이, 상기한 구조식 (1) ~ (8) 에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 합질소 관능기를 가지고 있다. 여기서, 부호 (P) 는 제 1 금속 표면 처리제를 구성하는 수계 수지를 가리킨다.

[0043] 한편, 제 2 금속 표면 처리제는, 우레탄 수지, 에폭시 수지 및 아크릴 수지에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 제 1 수계 수지 (P1) 과 폴리올레핀계 수지, 포르말린 축합 수지, 천연 다당류, 폴리아미드 및 폴리아크릴아미드에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 제 2 수계 수지 (P2) 와 Cr (Ⅲ), Zr, Ti, V, Nb, Mo, W 및 Ce 에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 금속 원소를 함유하는 수용성 금속 화합물을 함유한다. 그리고, 그 제 1 수계 수지 (P1) 및 제 2 수계 수지 (P2) 중 적어도 1 종이, 상기한 구조식 (1) ~ (8) 에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 합질소 관능기를 가지고 있다. 또한, 제 1 수계 수지 (P1) 는, 얻어진 표면 처리 피막의 표면 (금속 표면측의 반대면) 에 배향되기 쉬운 성질을 가지며, 제 2 수계 수지 (P2) 는 제 1 수계 수지 보다 극성이 높고, 금속 표면에 배향되기 쉬운 성질을 가진다.

[0044] 이하, 본 발명의 구성을 수계 수지, 수용성 금속 화합물의 순서로 상세하게 설명한다.

[0045] (수계 수지)

[0046] 제 1 금속 표면 처리제는 우레탄 수지, 에폭시 수지, 아크릴 수지, 폴리올레핀계 수지, 포르말린 축합 수지,

천연 다당류, 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리 아크릴아미드에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 수계 수지 (P) 를 사용한다. 이 양태에서는, 통상적으로 1 ~ 3 종의 수계 수지를 배합하여 사용하는데, 그 이상이어도 상관없다.

[0047] 한편, 제 2 금속 표면 처리제는 우레탄 수지, 에폭시 수지 및 아크릴 수지에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 제 1 수계 수지 (P1) 과, 폴리올레핀계 수지, 포르말린 축합 수지, 천연 다당류, 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리아크릴아미드에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 제 2 수계 수지 (P2) 를 병용하여 사용하는 것에 특징이 있다. 이 양태에서는, 통상적으로 1 종 또는 2 종의 제 1 수계 수지와, 1 종 또는 2 종의 제 2 수계 수지를 배합하여 사용하는데, 그 이상이어도 상관없다.

[0048] 이들 제 1 및 제 2 금속 표면 처리제는 1 종 또는 2 종 이상의 수계 수지를 함유하고, 그 적어도 1 종이 상기한 구조식 (1) ~ (8) 에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 합질소 관능기를 가지고 있다. 구조식 (1) ~ (8) 은 1 ~ 3 급 아미노기, 4 급 암모늄기, 및 1 ~ 2 급 아미드기를 나타내고 있다. 구조식 (1) 과 (2) 의 합질소 관능기는 수계 수지의 측사슬에 존재하고, 구조식 (3) ~ (6) 의 합질소 관능기는 모두 수계 수지의 주사슬에 존재한다. 이들 구조식 (1) ~ (6) 중 어느 합질소 관능기를 갖는 수계 수지는 수중에서 카티온성을 나타낸다. 구조식 (7) 과 (8) 의 합질소 관능기는 수계 수지의 측사슬 또는 주사슬에 아미드 결합을 갖는 구조를 나타내고 있다.

[0049] 금속 표면 처리제에 함유되는 수계 수지는, 그 적어도 1 종이 상기한 합질소 관능기를 가지고 있으면 되고, 또, 함유되는 수계 수지의 전부가 상기한 합질소 관능기를 1 종 또는 2 종 이상 가지고 있어도 된다. 수계 수지가 합질소 관능기를 가짐으로써, 얻어진 표면 처리 피막과 금속 표면의 밀착성이 우수함과 함께, 금속 표면 처리제의 수분산성 (액중에서의 안정성) 이 양호한 것이 된다.

[0050] 상기 구조식 (1) ~ (8) 에 있어서, 아미노기는 수중에서 카티온성을 나타내어 수지의 수용성 또는 수분산성을 향상시킨다는 효과가 있다. 또, 아미드기는 비이온성이지만, 질소의 비공유 전자쌍 (론 페어) 과 카르보닐기의 분극에 의해 높은 극성을 나타내기 때문에, 아미노기와 동일하게 높은 수용성 또는 수분산성을 수지에 부여하는 능력을 가지고 있다.

[0051] 금속 표면 처리제를 구성하는 수계 수지에 일정량의 합질소 관능기를 함유시킴으로써, 금속 표면과 얻어진 표면 처리 피막 사이의 밀착성 및 라미네이트 필름과 얻어진 표면 처리 피막 사이의 밀착성을 모두 높일 수 있고, 또한 내식성도 양호한 것으로 할 수 있다. 또한, 금속 표면 처리제의 안정성이 향상되어, 밀착성이 양호한 금속 처리 피막을 안정적으로 형성할 수 있다.

[0052] 합질소 관능기를 갖는 수계 수지의 합질소 관능기 1 개당 수평균 분자량이 50 ~ 3000 의 범위 내인 것이 바람직하다. 합질소 관능기 1 개당 수계 수지의 수평균 분자량을 이 범위 내로 하는 금속 표면 처리제를 조정함으로써, 그 금속 표면 처리제로 형성된 표면 처리 피막에 함유되는 질소와 탄소의 질량비 (N/C) 를 0.005 ~ 0.5 로 할 수 있다.

[0053] 금속 표면 처리제로 형성된 표면 처리 피막에 함유되는 질소 (N) 와 탄소 (C) 의 질량비 (N/C) 가 상기 범위 내로 되어 있음으로써, 표면 처리 피막과 라미네이트 필름 사이에서 충분한 밀착성을 얻을 수 있음과 함께, 표면 처리 피막의 내수성의 저하를 방지하고 금속 표면의 내식성의 저하를 방지하며, 나아가서는 금속 표면과 얻어진 표면 처리 피막 사이의 밀착성의 저하를 방지할 수 있다.

[0054] 또한, 합질소 관능기를 갖는 수계 수지의 합질소 관능기 1 개당 수계 수지의 수평균 분자량이 상기 관계를 갖는 한, 합질소 관능기를 구조 내에 갖지 않는 수계 수지의 수평균 분자량은 특별히 한정되지 않고, 합질소 관능기의 함유량에 따라 임의이지만, 굳이 규정한다고 하면 1000 ~ 100000 의 범위인 것이 바람직하다. 1000 미만의 경우에는 조막성이 부족해지는 경향이 있고, 100000 을 초과하면 점성이 너무 높아 안정적인 처리액을 만들기 어려워진다.

[0055] 제 1 및 제 2 금속 표면 처리제 어느 것에 있어서도, 함유되는 수계 수지는 합질소 관능기가 그 수계 수지의 전부에 함유되는지 그 1 종 또는 일부에 함유되는지에 관계없이, 합질소 관능기를 함유하는 수계 수지의 합질소 관능기 1 개당 수평균 분자량이 상기한 50 ~ 3000 의 범위 내이면 된다. 특히 금속 표면 처리제에 함유되는 모든 종류의 수계 수지가 합질소 관능기를 가지고, 상기 범위 내인 것이 바람직하다.

[0056] 특히 제 2 금속 표면 처리제에 대해서는, 전체적으로는 상기와 같이, 합질소 관능기를 포함하는 수계 수지의 합질소 관능기 1 개당 수평균 분자량이 50 ~ 3000 의 범위 내이면 되는데, 우레탄 수지, 에폭시 수지 및 아크릴 수지에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 제 1 수계 수지 (P1) 과 폴리올레핀계 수지, 포르말린 축합

수지, 천연 다당류, 폴리아미드 및 폴리아크릴아미드에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 제 2 수계 수지 (P2) 로 더욱 상세하게 특정할 수 있다. 즉, 제 2 금속 표면 처리제에 함유되는 제 1 수계 수지 (P1) 은, 합질소 관능기를 포함하는 제 1 수계 수지 (P1) 의 합질소 관능기 1 개당 수평균 분자량이 500 ~ 3000 의 범위 내인 것이 보다 바람직하다. 이 범위의 제 1 수계 수지 (P1) 는, 표면 처리 피막에 있어서, 계 (系) 의로부터의 산소, 수분 및 부식성 이온 등의 부식 인자의 투과를 억제하는 배리어와 같이 작용한다.

[0057] 한편, 제 2 금속 표면 처리제에 함유되는 제 2 수계 수지 (P2) 는, 합질소 관능기를 포함하는 제 2 수계 수지 (P2) 의 합질소 관능기 1 개당 수평균 분자량이 50 ~ 1500 의 수평균 분자량을 가지는 것이 보다 바람직하다. 이 범위의 제 2 수계 수지 (P2) 는 표면 처리 피막에 있어서, 금속 표면에 강하게 흡착되어, 금속과의 계면에 대한 부식 인자의 침입을 억제하도록 작용한다. 또한, 제 2 수계 수지 (P2) 의 전부가 합질소 관능기를 가지고 있는 경우가, 금속 표면과의 밀착성의 관점에서 특히 바람직하다.

[0058] 상기 작용을 발휘하는 제 1 수계 수지 (P1) 과 제 2 수계 수지 (P2) 를 동시에 함유하는 제 2 금속 표면 처리제에서는, 제 1 수계 수지 (P1) 은 얻어진 표면 처리 피막의 표면에 배향되기 쉽고, 그 결과, 표면 처리 피막의 내수성을 높여 양호한 성형성을 부여한다는 효과가 있다. 한편, 제 1 수계 수지 (P1) 보다 극성이 높은 제 2 수계 수지 (P2) 는, 금속 표면에 배향되기 쉽고, 그 결과, 금속 표면 상에 형성한 표면 처리 피막의 밀착성을 보다 높일 수 있다는 효과가 있다. 이 제 2 금속 표면 처리제에 있어서, 상기 효과를 발휘하는 제 1 수계 수지 (P1) 과 제 2 수계 수지 (P2) 의 배합비 (P1/P2) 는 특별히 한정되지 않고, 넓은 범위로 할 수 있고, 예를 들어 질량비로 1/99 ~ 99/1 (즉 0.01 ~ 99) 로 할 수 있다. 이 배합비 (P1/P2) 의 보다 바람직하게는 20/80 ~ 95/5 (즉 0.25 ~ 95) 이고, 각 특성의 밸런스를 고려한 경우의 바람직한 범위는 40/60 ~ 95/5 (즉 0.66 ~ 95) 이다.

[0059] 또한, 글리시딜기, 이소시아네이트기 등, 활성 수소와의 반응성이 높은 수지, 혹은 화합물을 병용하는 경우에는 3 급 아민, 2 급 아민 혹은 아미드를 갖는 수지를 적용하는 것이 처리제의 안정성의 점에서 보다 바람직하다.

[0060] 합질소 관능기를 갖는 수계 수지의 예를 이하에 나타낸다.

[0061] 우레탄 수지로서는, 먼저, 원료 모노머인 폴리올 성분으로서 예를 들어, 알킬렌 (탄소수 1 ~ 6) 글리콜 (에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜 및 헥사메틸렌글리콜 등), 폴리에테르폴리올 (디에틸렌글리콜 및 트리에틸렌글리콜 등의 폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌/프로필렌글리콜 등), 폴리에스테르폴리올 (상기와 같은 알킬렌글리콜 및 폴리에테르폴리올, 비스페놀 A, 수첨 비스페놀 A, 트리메틸올프로판, 및 글리세린 등의 폴리올과 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 세바크산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 및 트리멜리트산 등의 다염기산과의 중축합에 의해 얻어지는 말단에 수산기를 갖는 폴리에스테르폴리올), 및 폴리카보네이트폴리올 등의 폴리올 성분을 사용한다.

[0062] 그리고, 그 폴리올 성분의 일부 또는 전부가, 전술한 폴리올 구조의 측사슬 혹은 주사슬의 일부에 아미노기 혹은 암모늄기를 갖는 카티온성 폴리올 (예를 들어, N-알킬-N,N-디하이드록시알킬아민과 같이 주사슬에 아미노기를 갖는 폴리올, 또는, N,N-디알킬아미노알킬렌글리콜과 같이 측사슬에 아미노기를 갖는 카티온성 폴리올) 이며, 이들 폴리올을 방향족, 지환식 혹은 지방족 폴리이소시아네이트 (톨릴렌다이소시아네이트, 디페닐메탄다이소시아네이트, 자일릴렌다이소시아네이트, 디시클로헥실메탄다이소시아네이트, 시클로헥실렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 및 리신다이소시아네이트 등) 와 축합 반응시킨 프리폴리머를, 알킬황산, 포름산 혹은 아세트산과 같은 카르복실산 또는 유기 포스폰산의 수용액 중에서 유화 분산시키고, 물, 또는/및, 에틸렌아민, 멜라민 등의 아민 화합물을 사용하여 사슬 연장 반응시켜 이루어지는 우레탄 수지 등을 사용할 수 있다.

[0063] 에폭시 수지로서는, 비스페놀형, 노볼락형 또는 알킬렌형의 에폭시 수지와, 다관능 아민과의 부가 반응으로 이루어지는 변성 에폭시 수지를 사용할 수 있다. 예를 들어, 비스페놀 A-디글리시딜에테르, 비스페놀 F-디글리시딜에테르, 노볼락글리시딜에테르, 헥사하이드로프탈산글리시딜에스테르, 다이머산글리시딜에스테르, 테트라글리시딜아미노디페닐메탄, 3,4-에폭시-6-메틸시클로헥실메틸카르복시레이트, 트리글리시딜이소시아누레이트, 3,4-에폭시시클로헥실메틸카르복시레이트, 폴리프로필렌디글리시딜에테르, 폴리부타디엔 또는 폴리설파이드의 양 말단 디글리시딜에테르 수식물, 및 폴리설파이드 변성 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0064] 상기한 다관능 아민은, 활성 수소를 1 분자 중에 2 개 이상 갖는 아민이다. 구체적으로는, 이소프로판올 아민, 모노프로판올아민, 모노부탄올아민, 모노에탄올아민, 디에틸렌트리아민, 에틸렌디아민, 부틸아민, 프로필아민, 이소프로판디아민, 테트라하이드로푸르푸릴아민, 자일렌디아민, 디아민디페닐메탄, 디아미노술폰, 옥틸

아민, 메타페닐렌디아민, 아밀아민, 핵실아민, 노닐아민, 데실아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라메틸렌펜타민, 디메틸아미노프로필아민, N-아미노에틸피페라진, 메타센디아민, 및 디아미노디페닐술폰 등을 들 수 있다. 특히 물에 대한 용해성이 양호한 점에서 알칸올아민류가 바람직하다.

- [0065] 아크릴 수지로서는, 그 수지의 구성 모노머의 적어도 일종이 1 ~ 3 급의 아미노기, 4 급 암모늄기, 및 1 ~ 2 급 아미드기에서 선택되는 함질소 관능기를 갖는 모노머를 사용할 수 있다. 또, 모노머 성분의 일부로서 아크릴 아미드를 사용하고, 또한 만니히 반응 또는 호프만 반응 등에 의해 아미노화한 것도 사용된다.
- [0066] 상기한 함질소 관능기를 갖는 아크릴 모노머로서는, 아미노메틸아크릴레이트, 아미노메틸메타크릴레이트, 아미노에틸아크릴레이트, 아미노에틸메타크릴레이트, 아미노프로필아크릴레이트, 아미노부틸아크릴레이트 등의 (메타)아크릴산아미노알킬 (탄소수 1 ~ 8) 에스테르 등, (메타)아크릴아미드, 및 메틸올 (메타) 아크릴아미드 등을 들 수 있다.
- [0067] 폴리올레핀계 수지로서는, 폴리비닐페놀의 만니히아민 변성물, 폴리비닐이미다졸, 폴리비닐피리딘, 및 폴리에틸렌아민 등의 카티온성 폴리올레핀을 들 수 있다.
- [0068] 포르말린 축합 수지로서는, 멜라민 수지, 만니히 변성의 아미노화페놀 수지, 및, 아닐린과 포르말린 축합 수지의 만니히 변성 아미노화 수지 등의 카티온성의 포르말린 축합 수지를 들 수 있다.
- [0069] 천연 다당류로서는, 키틴 및 키토산 등의 카티온성의 천연 다당류를 들 수 있다.
- [0070] 폴리아미드로서는, 아미노피페라진과 아디프산을 축합 중합한 카티온성 나일론 등의 카티온 변성 폴리아미드를 들 수 있다.
- [0071] 폴리아크릴아미드로서는, 아크릴아미드호모폴리머, 및, 아크릴아미드와 공중합 가능한 다른 모노머 (아크릴산, 아크릴산에스테르 등) 의 공중합물 등을 들 수 있다.
- [0072] 이러한 각 수계 수지는 모두 상기한 구조식 (1) ~ (8) 중 어느 것의 함질소 관능기를 가지므로, 이들 수계 수지를 1 종 또는 2 종 이상 조합하여 금속 표면 처리제를 구성하는 것이 바람직하다.
- [0073] 금속 표면 처리제를 구성하는 수계 수지는, 함질소 관능기를 포함하는지 포함하지 않는지에 관계없이, 수용성 수지, 자기 유화 혹은 유화제에 의해 강제 유화된 수계 에멀션, 수계 디스퍼션 등의 수계의 가교성 수지, 또는, 수계의 고분자 수지를 들 수 있다. 이들 고분자 수지는, 본 발명의 효과를 저해하지 않으면, 가교 반응성의 관능기를 가진 것이어도 된다.
- [0074] 이상 설명한 바와 같이, 제 1 및 제 2 금속 표면 처리제를 구성하는 수계 수지는, 그 전부 또는 적어도 1 종 혹은 일부가 상기한 함질소 관능기를 특정량 가지며, 결과적으로 얻어진 표면 처리 피막에 함유되는 질소와 탄소의 질량비 (N/C) 가 0.005 ~ 0.5 이도록 조정되어 있으면 된다. 그 결과, 본 발명에 관련된 금속 표면 처리제로 형성된 표면 처리 피막은, (⊖) 형성된 표면 처리 피막과 라미네이트 필름의 밀착성이 향상되어 성형성이 향상된다, (⊕) 형성된 표면 처리 피막의 내수성이 향상되고 금속 표면의 내식성의 저하를 방지하며, 금속 표면 처리 피막과 금속 표면의 밀착성이 향상되어, 성형성이 향상된다는 특별한 효과를 발휘한다.
- [0075] (수용성 금속 화합물)
- [0076] 제 1 및 제 2 금속 표면 처리제에 있어서, 함유되는 수용성 금속 화합물로서는, Cr (III), Zr, Ti, V, Nb, Mo, W 및 Ce 에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 금속 원소를 함유하는 수용성 금속 화합물을 들 수 있다. 또한, Cr (III) 으로 한 것은, 6 가 크롬을 함유하지 않는다는 의미이다.
- [0077] 수용성 금속 화합물은, 상기한 금속 원소의 염, 착화합물 또는 배위 화합물이다. 구체적으로는, 예를 들어, 불화크롬, 질산크롬, 황산크롬, 옥살산크롬, 아세트산크롬, 및 중인산크롬 등의 3 가 크롬 화합물; 지르코늄불화수소산, 지르코늄불화수소산칼륨, 지르코늄불화수소산나트륨, 질산지르코닐, 황산지르코닐, 및 아세트산지르코닐 등의 지르코늄 화합물; 티탄불화수소산, 티탄불화수소산칼륨, 티탄불화수소산나트륨, 황산티타닐, 디이소프로폭시티타늄비스아세틸아세톤, 락트산과 티타늄알콕시드의 반응물, 및 티탄라테이트 등의 티탄 화합물; 오산화바나듐, 메타바나딘산, 메타바나딘산암모늄, 메타바나딘산나트륨, 및 옥시 3 염화바나듐 등의 산화수 5 가의 바나듐 화합물; 삼산화바나듐, 이산화바나듐, 옥시황산바나듐, 바나듐옥시아세틸아세테이트, 바나듐아세틸아세테이트, 삼염화바나듐, 및 인바나듐몰리브덴산 등의 바나듐의 산화수가 5 가, 4 가 또는 3 가의 바나듐 화합물; 몰리브덴산, 몰리브덴산암모늄, 몰리브덴산나트륨, 및 몰리브도인산 화합물 (예를 들어, 몰리브도인산암모늄, 몰리브도인산나트륨 등) 등의 몰리브덴 화합물; 메타텅스텐, 메타텅스텐산암모늄, 메타

텅스텐산나트륨, 파라텅스텐산, 파라텅스텐산암모늄, 및 파라텅스텐산나트륨 등의 텅스텐 화합물; 아세트산세륨, 질산세륨 (III) 혹은 (IV), 및 염화세륨 등의 세륨 화합물; 불화니오브, 및 인산니오브 등의 니오브 화합물 등을 들 수 있다.

- [0078] 그 중에서도, 금속 표면 처리제로 형성된 표면 처리 피막의 내식성과 금속 표면 및 라미네이트 필름에 대한 밀착성의 관점에서는, Cr (III), Zr, Ti 및 V 에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상의 금속 원소를 함유하는 수용성 금속 화합물이 바람직하다. 이들 특정한 금속 원소를 갖는 금속 화합물은, 금속 표면과 반응할 수 있는 화합물이기 때문에, 금속 표면과 표면 처리 피막의 밀착성을 향상시키는 작용을 가지고 있다.
- [0079] 금속 표면 처리제에 소정량의 수용성 금속 화합물을 함유시킴으로써, 금속 표면과 얻어진 표면 처리 피막 사이의 밀착성, 및, 라미네이트 필름과 얻어진 표면 처리 피막 사이의 밀착성을 모두 높일 수 있고, 소정량을 함유시킴으로써 충분한 유연성을 유지한 피막을 형성시킬 수 있다. 그 결과, 그 후의 가공에 의해서도 표면 처리 피막과 라미네이트 필름의 밀착성을 유지할 수 있다.
- [0080] 금속 표면 처리제에 함유되는 수용성 금속 화합물은, 금속 표면 처리제의 전체 고형분 중에 금속 환산으로 1 ~ 50 질량% 함유하는 것이 바람직하다. 수용성 금속 화합물의 함유량을 금속 환산으로 상기 범위 내로 하는 금속 표면 처리제를 조정함으로써, 그 금속 표면 처리제로 형성된 표면 처리 피막에 함유되는 금속 원소 (Cr (III), Zr, Ti, V, Nb, Mo, W 및 Ce 에서 선택되는 금속 원소) 의 합계와 탄소의 질량비 (TM/C) 를 0.01 ~ 1.3 으로 할 수 있다.
- [0081] 금속 표면 처리제로 형성된 표면 처리 피막에 함유되는 금속 원소의 합계 (TM) 와 탄소 (C) 의 질량비 (TM/C) 가 상기 범위 내로 되어 있음으로써, 금속 표면과 얻어진 표면 처리 피막 사이의 밀착성의 저하를 방지하여 금속 표면에 부식 매체가 침투하여 내식성이 저하되는 것을 방지할 수 있음과 함께, 특히 고습도 환경에서 금속 표면과 얻어진 표면 처리 피막의 밀착성의 저하를 방지할 수 있고, 또한 얻어진 표면 처리 피막이 취약해지는 것을 방지하여 표면 처리 피막 자체의 유연성을 향상시키고, 그 후에 가공이 가해져도 얻어진 표면 처리 피막과 라미네이트 필름의 밀착성을 저하시키지 않는다는 이점이 있다.
- [0082] 금속 표면 처리제에 함유되는 수용성 금속 화합물의 함유량이 금속 환산으로 1 질량% 미만에서는, 형성된 표면 처리 피막에 함유되는 금속 원소의 합계 (TM) 와 탄소 (C) 의 질량비 (TM/C) 가 상기 범위에서 벗어나는 경우가 있고, 그 결과, 금속 표면과 얻어진 표면 처리 피막 사이의 밀착성이 저하되어 금속 표면에 부식 매체가 침투하여 내식성이 저하되는 경우가 있다. 특히 고습도 환경에서 금속 표면과 얻어진 표면 처리 피막의 밀착성이 저하되기 쉽다.
- [0083] 한편, 금속 표면 처리제에 함유되는 수용성 금속 화합물의 함유량이 금속 환산으로 50 질량% 를 초과하는 경우에도, 형성된 표면 처리 피막에 함유되는 금속 원소의 합계 (TM) 와 탄소 (C) 의 질량비 (TM/C) 가 상기 범위에서 벗어나는 경우가 있고, 그 결과, 피막이 취약해져, 라미네이트 필름의 하지 피막으로서의 기능이 저하되므로 바람직하지 않다.
- [0084] 또한, 본원에 있어서 「전체 고형분」 이란, 금속 표면 처리제를 구성하는 성분 중, 후술하는 용매 등의 휘발 성분 등을 제외한 고형분을 말하며, 구체적으로는, 수계 수지와 수용성 금속 화합물의 합계량을 가리키고 있다. 따라서, 금속 표면 처리제에 함유되는 수용성 금속 화합물은, 금속 표면 처리제를 구성하는 수계 수지와 수용성 금속 화합물의 합계량 (전체 고형분) 에 대해, 금속 환산으로 1 ~ 50 질량% 함유되어 있다. 보다 바람직하게는 금속 환산으로 1 ~ 20 질량% 이다.
- [0085] (용매)
- [0086] 금속 표면 처리제를 구성하는 용매는 물을 주체로 하지만, 피막의 건조성 개선 등, 필요에 따라 알코올계, 케톤계, 또는 셀로솔브계의 수용성 유기 용제의 병용을 저해하는 것은 아니다.
- [0087] (그 밖의 성분)
- [0088] 이 밖에, 계면활성제, 소포제, 레벨링제, 방균 방미제, 착색제, 및 경화제 등, 본 발명의 취지 및 피막 성능을 저해하지 않는 범위에서 첨가할 수 있다. 또, 피막의 내식성을 향상시키기 위해, 메틸올화멜라민, 카르보디이미드, 및 이소시아네이트 등의 유기 가교제, 및, 밀착성 향상을 위해, γ -글리시독시프로필트리에톡시실란, γ -글리시독시프로필트리에톡시실란, γ -아미노프로필트리에톡시실란, 및 N- β -아미노에틸- γ -아미노프로필트리에톡시실란 등의 실란 커플링제를, 본 발명의 취지 및 피막 성능을 저해하지 않는 범위에서 첨가할 수 있다.

[0089] (금속 재료)

[0090] 본 발명에 관련된 금속 표면 처리제는, 도 1 에 나타내는 바와 같이, 피처리물인 금속 재료 (1) 의 표면에 도포되어, 본 발명에 관련된 표면 처리 피막 (2) 을 형성한다. 여기서, 피처리물인 금속 재료 (1) 는 특별히 한정되지 않고, 각종의 것을 적용할 수 있다. 특히 본 발명에서는, 금속 재료 (1) 의 표면에 표면 처리 피막 (2) 을 형성한 후에 수지 필름 (3) 을 라미네이트하거나 또는 수지 도막 (3) 을 형성하고, 그 후에 딥 드로잉 가공, 아이어닝 가공 또는 스트레치 드로 가공 등의 가혹한 성형 가공을 실시할 수 있는 금속 재료가 바람직하게 사용된다. 또한, 도 1 에서는, 금속 재료 (1) 의 일방의 표면에 표면 처리 피막 (2) 과 수지 필름 또는 수지 도막 (3) 을 형성한 예를 나타내고 있는데, 금속 재료 (1) 의 양면에, 즉 타방의 표면에 도 표면 처리 피막을 형성하고, 추가로 수지 필름 또는 수지 도막을 형성해도 된다.

[0091] 그러한 금속 재료로서는, 예를 들어, 알루미늄 또는 알루미늄 합금으로 이루어지는 박판재, 스틸 박판재, 스테인리스 스틸 박판재, 포장용 알루미늄박 혹은 알루미늄 합금박 또는 스테인리스박 등을 바람직하게 들 수 있다. 또한, 본원에 있어서, 표면 처리 피막 (2) 이 형성되어 있지 않은 금속 재료 (1) 를 「금속 기재 (1)」이라고 하고, 그 금속 기재 (1) 상에 표면 처리 피막 (2) 이 형성된 금속 재료 (10) 를 「금속 재료 (10)」이라고 해도 된다.

[0092] 금속 재료의 용도로서는, 식품용 캔의 보디 혹은 덮개재, 식품용 용기, 건전지 용기, 2 차 전지의 외장재 등에 적용 가능한 금속 재료를 들 수 있는데, 이들에 한정되지 않고, 넓은 용도에 응용 가능한 금속 재료를 들 수 있다. 특히 최근에는, 휴대 전화, 전자 수첩, 노트북 컴퓨터 또는 비디오 카메라 등에 사용되는 모바일용 리튬 이온 2 차 전지의 외장재, 전기 자동차 또는 하이브리드 자동차의 구동 에너지로서 사용하는 리튬 이온 2 차 전지의 외장재로서 이용 가능한 금속 재료를 들 수 있다.

[0093] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 관련된 제 1 및 제 2 금속 표면 처리제에 의하면, 특정 종의 합질소 관능기를 갖는 특정 종의 수계 수지를 함유하고, 또한 특정 종의 수용성 금속 화합물을 함유하므로, 수계 수지를 금속 표면 처리제 중에 안정적으로 존재시킬 수 있음과 함께, 금속 표면에 대해 높은 밀착성을 초래하는 상기 조성 (N/C 비 및 TM/C 비) 의 표면 처리 피막을 형성할 수 있다. 그 결과, 이러한 금속 표면 처리제로 처리하여 이루어지는 표면 처리 피막을 금속 표면에 형성하고, 그 위에 수지 필름을 라미네이트하거나 또는 수지 도막을 형성한 것은, 딥 드로잉 가공, 아이어닝 가공 또는 스트레치 드로 가공 등의 가혹한 성형 가공을 실시한 경우이어도, 그 라미네이트 필름 또는 수지 도막이 박리되기 어렵다는 효과가 있다.

[0094] [금속 표면 처리 방법]

[0095] 본 발명에 관련된 금속 표면 처리 방법은, 상기 서술한 금속 표면 처리제를 금속 표면에 도포한 후, 60 ~ 250 ℃ 의 온도에서 가열 건조시키는 방법이다. 여기서, 「금속 표면」이란, 표면 처리 피막을 형성하는 대상이 되는 금속 재료의 표면을 말한다. 금속 재료의 표면은 필요에 따라 탈지되어 세정된다. 탈지제는 금속 기재에 적합한 각종의 것에서 선택할 수 있다. 또, 세정액은 통상적으로 물이 사용되지만, 수용성 용제 또는 계면 활성제 수용액 등이어도 된다. 또, 탈지 수단이나 세정 수단은 특별히 제한은 없고, 스프레이법, 또는 침지법 등이 바람직하게 사용된다.

[0096] 금속 표면 처리제는, 상기 서술한 본 발명에 관련된 금속 표면 처리제로, 제1 및 제 2 금속 표면 처리제 중 어느 것이어도 된다. 금속 표면 처리제의 액은 통상적으로 10 ~ 50 ℃ 의 범위 내이다. 금속 표면 처리제의 도포 수단은 특별히 제한은 없고, 스프레이법, 침지법 등이 바람직하게 사용된다. 금속 표면에 대한 금속 표면 처리제의 접촉 시간은 통상적으로 0.5 ~ 180 초 정도이다. 본 발명에 관련된 금속 표면 처리제는 도포형의 처리제이며, 그 때문에, 금속 표면 처리제에 접촉시킨 후에는, 세정하지 않고 후술하는 건조를 실시하여 금속 표면 처리 피막을 형성한다.

[0097] 형성된 표면 처리 피막은 60 ~ 250 ℃ 의 온도에서 가열 건조된다. 이 온도 범위는, 그 범위 내에서 수지 성분의 종류에 따라 임의로 변화시킬 수 있지만, 80 ~ 200 ℃ 가 보다 바람직하다.

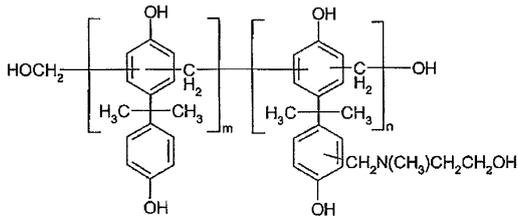
[0098] 가열 건조의 방법에 대해서는 특정하지 않고, 배치식 혹은 연속식 열풍 순환식 건조로, 컨베이어식 열풍 건조로, 또는, IH 히터를 사용한 전자 유도 가열로 등이 적용할 수 있고, 그 풍량과 풍속 등은 임의로 설정된다.

[0099] 실시예

[0100] 이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명은 이하의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 「부」는 「질량부」를 말한다.

- [0101] <수계 수지>
- [0102] (우레탄 수지 : 기호 a)
- [0103] 모노머 조성을, 폴리올 성분 「이소프탈산과 1,6 헥산디올의 폴리에스테르폴리올 (수평균 분자량 : 2000) 200 부, 트리메틸올프로판 (분자량 : 134) 5 부, N-메틸-디에탄올아민 (분자량 : 119) 32 부」, 이소시아네이트 성분 「이소포론다이소시아네이트 (분자량 : 222) 118 부」, 사슬 신장제 「에틸렌디아민 (분자량 : 60) 5 부」로 했다.
- [0104] 우레탄 수지 a 의 합성은, 상기 폴리올 성분과 상기 이소시아네이트 성분을 메틸에틸케톤 용매 중에 80 °C 에서 반응시켜, 우레탄 프리폴리머를 얻었다. 그 우레탄 프리폴리머를 디메틸황산 (30 부) 수용액 중에서 유화한 후, 사슬 신장제의 10 % 수용액 중에서 반응시키고, 그 후, 용매를 제거하여 우레탄 수지 a 를 얻었다.
- [0105] (에폭시 수지 : 기호 b1)
- [0106] 성분 1 「비스페놀 A 계 에폭시 수지 (유화 셀 에폭시 주식회사 제조, 에피코트 828) (에폭시 당량 : 187 g) 235.7 부」, 성분 2 「비스페놀 A 59.4 부」, 성분 3 「반응 촉매 (염화리튬) 0.1 부」, 성분 4 「디에탄올아민 14 부」로 했다.
- [0107] 에폭시 수지 b1 의 합성은, 상기 성분 1 ~ 3 과 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 125 부를 넣은 4 구 플라스크 중에서, 질소 가스를 도입하면서 교반하 140 °C 에서 반응시켜, 반응 생성물 용액을 얻었다. 이어서, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 343.3 부와, 헥사메틸렌다이소시아네이트 8.2 부를 첨가하여, 교반하 65 °C 에서 반응시켜 변성 고분자 에폭시 수지 용액을 얻었다. 이어서, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 92.7 부와, 상기 성분 4 를 첨가하여 교반하 65 °C 에서 반응시키고, 반응 종료 후, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 154.7 부를 첨가하여 아민 변성 에폭시 수지 b1 의 수용액을 얻었다.
- [0108] (에폭시 수지 : 기호 b2)
- [0109] 성분 1 「비스페놀 A-디글리시딜에테르계 에폭시 수지 (미즈이 화학 주식회사 제조, 에포믹 R302) (에폭시 당량 : 475 g) 1000 부」, 성분 2 「3-아미노프로판올 118.4 부」로 했다.
- [0110] 에폭시 수지 b2 의 합성은, 상기 성분 1 과 에틸렌글리콜디메틸에테르 (479.3 g) 를 3 구 플라스크 내에 수용하고, 60 °C 로 승온하여 용해했다. 다음으로, 성분 2 를 첨가하여 85 °C 로 승온하여, 4 시간 후와 5 시간 후에 각각 샘플링하여 점도를 측정했다. 점도가 일정하게 된 것을 확인한 후, 70 °C 로 냉각시키고, 락트산 284.0 부를 첨가하여 30 분 혼합하고, 추가로, 이온 교환수 2591.9 부를 교반하면서 투입하고, 고형분 25 % 및 점도 520 cps 의 아민에폭시 수지 b2 의 콜로이드 디스퍼션 용액을 얻었다.
- [0111] (아크릴 수지 : 기호 c)
- [0112] 모노머 조성으로서 「메타크릴산메틸 (분자량 : 100) 20 부, 부틸아크릴레이트 (분자량 : 128) 40 부, 2-하이드록시프로필메타크릴레이트 (분자량 : 144) 10 부, 스티렌 (분자량 : 104) 10 부, N,N-디메틸아미노프로필메타크릴레이트 (분자량 : 175) 20 부」를 사용했다.
- [0113] 아크릴 수지 c 의 합성은, 반응성 유화제 「아데카리아소브 NE-20」 (주식회사 ADEKA 제조) 과 논이온성 유화제 「에말겐 840 S」 (카오 주식회사 제조) 를 6 : 4 로 혼합한 10 질량% 유화제 수용액 (S-1) 100 부에, 상기의 모노머를 혼합하고, 호모게나이저를 이용하여, 5000 rpm 으로 10 분간 유화시켜 모노머 유화액 (ER) 을 얻었다. 다음으로, 교반기, 환류 냉각기, 온도계 및 모노머 공급 펌프를 구비한 4 구 플라스크에, 상기의 유화제 수용액 (S-1) 을 150 부 첨가하여 40 ~ 50 °C 로 유지하고, 과황산암모늄의 5 질량% 수용액 (50 부), 및 상기 모노머 유화액 (ER) 을 각각 적하 깔때기에 수용하고, 플라스크의 다른 입구에 장착시켜 약 2 시간에 걸쳐 적하하고, 온도를 60 °C 까지 승온하여 약 1 시간 교반했다. 교반하면서 실온까지 냉각시켜, 아크릴 수지 c 의 에멀션 용액을 얻었다.
- [0114] (페놀 수지 : 기호 d)
- [0115] 하기 구조식의 비스페놀형 카티온 변성 페놀 수지를 사용했다. 하기 구조식 중, 중합도 (m + n) 은 10 ~ 15 이고, n/m 은 40/60 이다.

[0116] [화학식 2]



[0117]

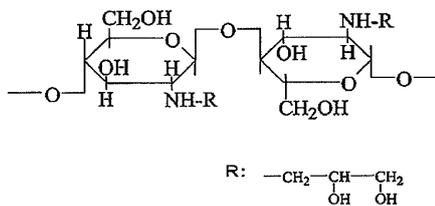
[0118] (폴리아크릴아미드 : 기호 e)

[0119] 아크릴아미드 (80 질량%) 와 메타크릴산 (20 질량%) 의 공중합체 (평균 분자량 : 20000) 를 사용했다.

[0120] (천연 다당류 : 기호 f)

[0121] 하기 구조식의 글리세틸화키토산 (수평균 분자량 : 1 ~ 10 만, 글리세틸화 1.1) 을 사용했다.

[0122] [화학식 3]



[0123]

[0124] (폴리아크릴산 : 기호 g)

[0125] 폴리아크릴산 (수평균 분자량 : 30000) 을 사용했다.

[0126] (폴리에틸렌이민 : 기호 h)

[0127] 폴리에틸렌이민 (수평균 분자량 : 1600) 을 사용했다.

[0128] (아크릴 수지 : 기호 i)

[0129] 모노머 조성으로서 「메타크릴산메틸 (분자량 : 100) 20 부, 부틸아크릴레이트 (분자량 : 128) 55 부, 2-하이드록시프로필메타크릴레이트 (분자량 : 144) 10 부, 스티렌 (분자량 : 104) 10 부, N,N-디메틸아미노프로필메타크릴레이트 (분자량 : 175) 5 부」 를 사용했다. 아크릴 수지 i 의 합성은, 아크릴 수지 c 와 동일하게 실시했다.

[0130] (폴리에틸렌이민 : 기호 j)

[0131] 폴리에틸렌이민 (수평균 분자량 : 10000) 을 사용했다.

[0132] (에폭시 수지 : 기호 k)

[0133] 성분 1 「비스페놀 A 계 에폭시 수지 (유화 셀 에폭시 주식회사 제조, 에피코트 828) (에폭시 당량 : 187 g) 235.7 부」, 성분 2 「비스페놀 A 59.4 부」, 성분 3 「반응 촉매 (염화리튬) 0.1 부」, 성분 4 「디에탄올아민 7 부」 로 했다. 에폭시 수지 k 의 합성은 에폭시 수지 b 와 동일하게 실시했다.

[0134] 준비한 수계 수지를 표 1 에 정리했다. 표 1 에 나타내는 바와 같이, 수계 수지 a, b1, b2, c 는 수계 수지 (P1) 로 분류되고, 수계 수지 d, e, f 는 수계 수지 (P2) 로 분류된다. 또, 수계 수지 g, i, k 는 수계 수지 (P1) 로 분류되고, 수계 수지 h, j 는 수계 수지 (P2) 로 분류된다.

표 1

분류	기호	수계 수지	합질소 관능기		
			종류	1 개당 분자량	
P	P1	a	우레탄 수지	(3), (5)	240
		b1	에폭시 수지	(1)	2318
		b2	에폭시 수지	(1)	708
	P2	c	아크릴 수지	(1)	875
		d	페놀 수지	(1)	484
		e	폴리아크릴아미드	(7)	89
		f	글리세릴화 키토산	(1)	278
	P1	g	폴리아크릴산	—	—
	P2	h	폴리에틸렌이민	(1),(3),(5)	44
	P1	i	아크릴 수지	(1)	3496
P2	j	폴리에틸렌이민	(1),(3),(5)	44	
P1	k	에폭시 수지	(1)	4538	

[0135]

[0136] [수용성 금속 화합물]

[0137] 사용한 수용성 금속 화합물 (M) 을 이하에 나타낸다.

[0138] M1 : 중인산크롬 $Cr(H_2PO_4)_3$

[0139] M2 : 불화크롬 $CrF_3 \cdot 3H_2O$

[0140] M3 : 지르코늄불화수소산 H_2ZrF_6

[0141] M4 : 티탄불화수소산 H_2TiF_6

[0142] M5 : 바나듐아세틸아세토네이트 $VO(C_5H_7O_2)_2$

[0143] [금속 표면 처리제]

[0144] 상기한 수계 수지와 수용성 금속 화합물을 조합하여, 표 2 ~ 표 4 에 나타낸 실시예 1 ~ 39 의 금속 표면 처리제와 비교예 1 ~ 11 의 금속 표면 처리제를 준비했다.

표 2

	P				P1/ P2	M				기타			
	P1		P2			기호		부		화합물		부	
	기호	부	기호	부		기호	부	기호	부	화합물	부	화합물	부
실시예 1	a	78	-	-	-	M1	15	-	-	불산	7	-	-
실시예 2	a	85	-	-	-	M2	10	M3	5	-	-	-	-
실시예 3	a	45	d	50	0.90	M1	20	-	-	-	-	-	-
실시예 4	a	85	d	28	2.3	M2	5	-	-	인산	5	-	-
실시예 5	a	34	d	33	1.6	M2	10	M3	3	-	-	-	-
	b2	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예 6	a	10	e	80	0.13	M2	10	-	-	-	-	-	-
실시예 7	a	60	f	20	3.0	M4	15	M5	5	-	-	-	-
실시예 8	a	30	f	40	0.75	M2	10	-	-	IPA	10	-	-
실시예 9	b1	60	-	-	-	M2	20	-	-	아세트산	10	IPA	10
실시예 10	b1	20	d	60	0.33	M1	10	M4	10	-	-	-	-
실시예 11	b1	40	d	40	1.0	M3	5	M5	15	-	-	-	-
실시예 12	b1	15	e	70	0.21	M2	10	M4	5	-	-	-	-
실시예 13	b1	45	f	15	4.3	M5	20	-	-	아세트산	10	인산	5
	b2	20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
실시예 14	b1	45	f	25	1.8	M3	10	M5	5	IPA	15	-	-
실시예 15	b2	75	-	-	-	M1	20	M4	5	포름산	10	IPA	5
실시예 16	b2	85	f	5	17	M2	10	-	-	-	-	-	-
실시예 17	b2	40	d	40	1.0	M2	20	-	-	-	-	-	-

[0145]

주) 표 중의 「부」 는 모두 「질량부」 이다.

표 3

	P				P1/ P2	M				기타			
	P1		P2			기호	부	기호	부	화합물	부	화합물	부
	기호	부	기호	부									
실시예 18	b2	70	d	10	7.0	M1	20	-	-	불산	7	-	-
실시예 19	b2	30	e	40	0.75	M2	30	-	-	-	-	-	-
실시예 20	b2	10	f	70	0.14	M2	20	-	-	인산	5	-	-
실시예 21	c	80	-	-	-	M3	20	-	-	-	-	-	-
실시예 22	c	70	-	-	-	M3	10	M5	10	-	-	-	-
실시예 23	c	50	d	30	1.7	M2	10	M4	10	-	-	-	-
실시예 24	c	30	e	50	0.60	M3	10	M4	10	-	-	-	-
실시예 25	c	10	f	70	0.14	M4	20	-	-	-	-	-	-
실시예 26	-	-	d	90	-	M1	10	-	-	-	-	-	-
실시예 27	-	-	d	70	-	M2	30	-	-	-	-	-	-
실시예 28	-	-	d	75	-	M2	10	M5	15	-	-	-	-
실시예 29	-	-	d	45	-	M3	10	M5	10	인산	10	-	-
			e	25									
실시예 30	-	-	e	60	-	M1	30	M3	10	-	-	-	-
실시예 31	-	-	e	30	-	M2	30	M4	2	-	-	-	-
			f	28									
실시예 32	-	-	e	55	-	M3	20	M5	15	-	-	-	-
실시예 33	-	-	f	90	-	M2	10	-	-	-	-	-	-
실시예 34	-	-	f	80	-	M3	10	M3	10	-	-	-	-
실시예 35	-	-	f	50	-	M4	30	M5	20	-	-	-	-
실시예 36	g	60	d	20	3.0	M1	10	M5	10	불산	3	-	-
실시예 37	i	10	f	50	0.20	M3	10	M4	30	-	-	IPA	10
실시예 38	b1	85	h	5	17	M2	10	-	-	불산	3	-	-
실시예 39	k	85	e	10	8.5	M3	5	-	-	-	-	-	-

주) 표 중의 「부」는 모두 「질량부」이다.

[0146]

표 4

	P				M				기타	
	P1		P2		기호	부	기호	부	화합물	부
	기호	부	기호	부						
비교예 1	a	93	-	-	-	-	-	-	불산	7
비교예 2	d	100	-	-	-	-	-	-	-	-
비교예 3	g	80	-	-	M3	20	-	-	-	-
비교예 4	-	-	h	98	M2	2	-	-	-	-
비교예 5	-	-	h	50	M2	50	-	-	-	-
비교예 6	i	90	-	-	M1	10	-	-	-	-
비교예 7	i	30	-	-	M1	70	-	-	-	-
비교예 8	-	-	j	90	M2	10	-	-	-	-
비교예 9	-	-	j	17	M2	83	-	-	-	-
비교예 10	k	99	-	-	M4	1	-	-	-	-
비교예 11	k	17	-	-	M4	83	-	-	-	-

주) 표 중의 「부」는 모두 「질량부」이다.

[0147]

[0148] [공시재의 제조]

[0149] 알루미늄 합금판 (JIS A3004, 판두께 0.26 mm) 을 파인 클리너 4377K (닛폰 파커 라이징 주식회사 제조의 알칼리 탈지제) 의 2 % 수용액으로 50 ℃ · 10 초간 스프레이 탈지한 후, 수세하여 표면을 청정했다. 계속해서, 알루미늄 합금판의 표면의 수분을 증발시키기 위해서, 80 ℃ 에서 1 분간, 가열 건조시켰다. 탈지 세정한 알루미늄 합금판의 표면에, 표 2 에 나타낸 실시예 1 ~ 39 및 비교예 1 ~ 11 의 금속 표면 처리제의 5 질량% 수용액을 바 코트 (# 3 바) 에 의해 도포하고, 열풍 순환식 건조로 내에서 200 ℃, 1 분간 건조시켜, 알루미늄 합금판의 표면에 표면 처리 피막을 형성했다. 표면 처리 피막을 형성한 알루미늄 합금판에, 폴리에스테르계 필름 (막두께 16 μm) 을 250 ℃ 에서 5 초간 (도달판 온도로 180 ℃), 면압이 50 kg/cm² 가 되도록 히트 라미네이트하여 「피복 금속판」을 제조했다.

[0150] 수지 필름을 라미네이트하여 이루어지는 피복 금속판을, 드로잉 아이어닝 가공 시험에서 딥 드로잉 가공했다. 직경 160 mm 로 타발 (打拔) 한 피복 금속판을 드로잉 가공 (1 회째) 하여, 직경 100 mm 인 컵을 제조했다. 계속해서, 그 컵을 직경 75 mm 로 재차 드로잉 가공 (2 회째) 하고, 다시 직경 65 mm 로 드로잉 가공 (3 회째) 하여 공시재인 캔을 제조했다. 또한, 1 회째의 드로잉 가공, 2 회째의 드로잉 가공, 3 회째의 드로잉 가공에 있어서의 아이어닝 (박육화분) 율은 각각 5 %, 15 %, 15 % 였다.

[0151] [성능 평가]

[0152] 피복 금속판을 딥 드로잉 가공한 후의 초기 밀착성, 내구 밀착성 및 내산 밀착성을 이하와 같이 하여 평가했

다. 또한, 약제 안정성에 대해서도 이하와 같이 하여 평가했다. 그 결과를 표 5 에 나타냈다.

[0153] (초기 밀착성)

[0154] 딥 드로잉 가공한 후의 공시재에 대해 초기 밀착성을 평가했다. 캔을 제조할 수 있고, 필름의 박리가 없는 것을 「○」으로 하고, 캔은 제조할 수 있지만 필름이 일부 박리된 것을 「△」로 하고, 파단되어 캔을 제조할 수 없는 것을 「×」로 했다. 또, 「○」 중에서, 전혀 박리가 보이지 않고 특히 외관이 우수한 것을 「◎」로 했다.

[0155] (내구 밀착성)

[0156] 딥 드로잉 가공한 후의 공시재에 대해, 가열 가압 증기의 분위기하에서 레토르트 시험을 실시했다. 레토르트 시험은, 시판되는 멸균 장치 (오토클레이브) 를 이용하여 125 ℃ · 1 시간 동안 실시했다. 시험 후의 공시재에 대해, 필름의 박리가 없는 것을 「○」로 하고, 필름의 일부가 박리된 것을 「△」로 하고, 필름이 전체면 박리된 것을 「×」로 했다. 또, 「○」 중에서, 전혀 박리가 보이지 않고 특히 외관이 우수한 것을 「◎」으로 했다.

[0157] (내산 밀착성)

[0158] 딥 드로잉 가공한 후의 공시재에 대해, 50 ℃ 의 0.5 % HF 수용액 중에 16 시간 침지한 후의 밀착성을 평가했다. 필름의 박리가 없는 것을 「○」로 하고, 필름의 일부가 박리된 것을 「△」로 하고, 필름이 전체면 박리된 것을 「×」로 했다. 또, 「○」 중에서, 전혀 박리가 보이지 않고 특히 외관이 우수한 것을 「◎」으로 했다.

[0159] (약제 안정성)

[0160] 표 2 ~ 표 4 에 나타낸 실시예 1 ~ 39 및 비교예 1 ~ 11 의 금속 표면 처리제 (약제) 각각 200 cc 를 300 cc 의 폴리 용기에 각각 봉입하고, 20 ℃ 의 분위기 중에서 2 주간 정치 (靜置) 한 후의 약제 상태를 평가했다. 고화, 분리 및 침전이 없는 것을 「○」로 하고, 고화와 분리는 없지만 침전이 있는 것을 「△」로 하고, 고화와 분리가 있는 것을 「×」로 했다. 또, 「○」 중에서 전혀 고화, 분리 및 침전이 보이지 않고 특히 안정성이 우수한 것을 「◎」로 했다.

표 5

	초기 밀착성	내구 밀착성	내산 밀착성	약제 안정성	N/C	TM/C
실시에 1	◎	◎	◎	◎	0.090	0.05
실시에 2	◎	◎	◎	◎	0.091	0.10
실시에 3	◎	◎	◎	◎	0.057	0.05
실시에 4	○	○	◎	◎	0.071	0.03
실시에 5	◎	◎	◎	◎	0.052	0.07
실시에 6	◎	◎	◎	◎	0.286	0.07
실시에 7	◎	○	○	◎	0.093	0.11
실시에 8	◎	◎	◎	◎	0.096	0.08
실시에 9	○	◎	○	◎	0.008	0.14
실시에 10	○	◎	○	◎	0.022	0.07
실시에 11	○	◎	○	◎	0.018	0.08
실시에 12	◎	◎	◎	◎	0.257	0.10
실시에 13	○	◎	○	◎	0.030	0.07
실시에 14	○	◎	○	◎	0.041	0.11
실시에 15	○	◎	○	◎	0.027	0.09
실시에 16	○	◎	○	◎	0.032	0.05
실시에 17	○	◎	○	◎	0.028	0.11
실시에 18	○	◎	○	◎	0.025	0.05
실시에 19	◎	○	◎	◎	0.189	0.23
실시에 20	◎	◎	◎	◎	0.091	0.15
실시에 21	○	○	○	◎	0.025	0.17
실시에 22	○	○	○	◎	0.023	0.14
실시에 23	○	◎	○	◎	0.026	0.11
실시에 24	○	◎	○	◎	0.203	0.16
실시에 25	◎	◎	○	◎	0.091	0.13
실시에 26	○	○	○	◎	0.027	0.02
실시에 27	○	○	○	◎	0.027	0.18
실시에 28	○	○	○	◎	0.026	0.11
실시에 29	○	○	○	◎	0.102	0.39
실시에 30	○	○	○	◎	0.310	0.30
실시에 31	○	○	○	◎	0.100	0.34
실시에 32	○	○	○	◎	0.310	0.39
실시에 33	◎	◎	◎	◎	0.098	0.07
실시에 34	◎	○	○	◎	0.101	0.21
실시에 35	○	○	○	○	0.099	0.40
실시에 36	○	○	○	◎	0.027	0.03
실시에 37	○	○	○	◎	0.120	0.20
실시에 38	○	○	○	◎	0.320	0.03
실시에 39	○	○	○	○	0.343	0.02
비교예 1	△	x	x	◎	0.092	0
비교예 2	△	x	x	◎	0.027	0
비교예 3	x	x	x	○	0	0.076
비교예 4	x	△	△	△	0.009	0.016
비교예 5	x	x	x	△	0.009	0.313
비교예 6	△	x	x	△	0.03	0.0008
비교예 7	x	x	x	x	0.03	0.17
비교예 8	△	x	x	△	0.0014	0.034
비교예 9	x	x	x	x	0.0014	1.52
비교예 10	x	x	x	△	0.012	0.003
비교예 11	x	x	x	x	0.012	1.42

[0161]

[0162] 표 5에 나타내는 바와 같이, 실시에 1 ~ 39의 금속 표면 처리제는, 금속 재료의 표면에 라미네이트 필름과의 밀착성이 우수한 표면 처리 피막을 형성할 수 있다.

[0163] 한편, 수용성 금속 화합물을 함유하지 않는 비교예 1과 비교예 2의 금속 표면 처리제, 및 함질소 관능기를 함유하지 않는 수계 수지를 갖는 비교예 3의 금속 표면 처리제는, 모두 밀착성이 열등한 표면 처리 피막이 형성되었다. 특히 내구 밀착성과 내산 밀착성은 현저하게 열등하였다. 이 원인은, 내식성이 불충분한 것에 따른 것으로 생각된다.

[0164] 또, N/C가 0.005 ~ 0.5의 범위를 벗어난 비교예 3, 8, 9, 및, TM/C가 0.01 ~ 1.3을 벗어난 비교예 1, 2, 6, 9 ~ 11은 초기 밀착성, 내구 밀착성, 내산 밀착성이 열등하였다. 또, 함질소 관능기 1개당 수평균 분자량이 50 ~ 3000을 벗어난 수계 수지 h, i, j, k만을 사용한 비교예 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11은 초기 밀착성, 내구 밀착성, 내산 밀착성에 추가하여 약제 안정성이 현저하게 열등하였다.

부호의 설명

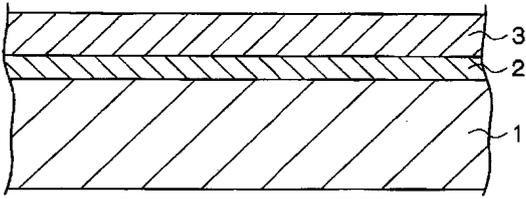
[0165]

- 1 : 금속 재료
- 2 : 표면 처리 피막
- 3 : 라미네이트 필름 또는 수지 도막

10 : 표면 처리 피막을 갖는 금속 재료

도면

도면1



10