



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년02월25일

(11) 등록번호 10-1597300

(24) 등록일자 2016년02월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B05D 7/16 (2006.01) C08G 18/44 (2006.01)

C08K 5/5435 (2006.01) C09D 169/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7021196

(22) 출원일자(국제) 2008년03월04일

심사청구일자 2013년03월04일

(85) 번역문제출일자 2009년10월09일

(65) 공개번호 10-2009-0125175

(43) 공개일자 2009년12월03일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/052603

(87) 국제공개번호 WO 2008/110480

국제공개일자 2008년09월18일

(30) 우선권주장

102007011553.0 2007년03월09일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020040057919 A\*

US20030203991 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

케메탈 게엠베하

독일 프랑크푸르트 암 마인 트라케너 슈트라체 3  
(우:데-60487)

(72) 발명자

도메스, 헤리베르트

독일 35789 바일핀스터 주테텐슈트라체 27

그리블링, 토마스

독일 61231 바드 나우하임 마르가레텐슈트라체 36

(74) 대리인

특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 45 항

심사관 : 이정진

(54) 발명의 명칭 폴리머 함유 수성 조성물을 이용하여 금속 표면을 코팅하는 방법, 수성 조성물, 및 코팅된 기재의 용도

## (57) 요약

본 발명은 금속 표면을 수성 조성물로 코팅하는 방법에 관한 것으로서, 상기 조성물은 물 이외에도 a) 내지 f)를 포함하는 것을 특징으로 하고, 금속 표면은 수성 조성물과 접촉되며, 폴리머막은 금속 표면 위에 0.01 내지 10  $\mu\text{m}$  범위의 막 두께로 형성된다:

a) 주요 성분으로서, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 이오노머, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리에테르 및/또는 폴리스티렌으로 구성된 군으로부터 선택된 합성 수지를 기반으로 한 폴리머, 코폴리머, 블록 코폴리머 및/또는 그라프트(graft) 코폴리머 형태의 하나 이상의 수용성 및/또는 수분산성 합성 수지를 유기막 형성제에서의 합성 수지(들)의 70 내지 100 중량% 함량으로 포함하는, 하나 이상의 합성 수지로 구성된 유기막 형성제로서, 폴리카르보네이트 및 폴리우레탄 각각의 함량이 10 중량% 이상인 유기막 형성제,

b) 유기막 형성제용 막-형성 보조제로서의 하나 이상의 장쇄 알코올,

c) 하나 이상의 가교제,

d) 하나 이상의 윤활제, 및

e) A) 실란, 실란올 및/또는 실록산을 기반으로 한 하나 이상의 물질, 및/또는 B) 주사전자현미경으로 측정하는 경우 평균입자직경이 0.005 내지 0.3  $\mu\text{m}$ 의 범위인 입자 형태의 하나 이상의 무기 화합물, 및

f) 임의적으로 하나 이상의 유기 부식 억제제, 하나 이상의 유기 용매 및/또는 하나 이상의 첨가제.

본 발명은 또한 상응하는 수성 조성물에 관한 것이다.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

추가 코팅 전에 금속 표면을 사전처리하거나 금속 표면을 처리하기 위해 금속 표면을 수성 조성물로 코팅하는 방법으로서,

코팅될 바디(body)가 코팅 후에 성형되거나 성형되지 않으며,

상기 조성물은 물 이외에도

a) 주요 성분으로서, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 이오노머, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리에테르 및 폴리스티렌으로 구성된 군으로부터 선택된 합성 수지를 기반으로 한 폴리머, 코폴리머, 블록 코폴리머 및/또는 그라프트(graft) 코폴리머 형태의 하나 이상의 수용성 및/또는 수분산성 합성 수지를 유기막 형성제 중의 합성 수지(들) 70 내지 100 중량%의 함량으로 30 내지 375 g/l 포함하는, 하나 이상의 합성 수지로 구성된 유기 막 형성제로서, 단, 성분 중에 상기 폴리카르보네이트 및 폴리우레탄은 필수적으로 포함되며, 폴리카르보네이트 및 폴리우레탄 각각의 함량은 10 중량% 이상이고 유기 막 형성제 중의 폴리카르보네이트 및 폴리우레탄의 합쳐진 함량은 50 중량% 이상인 유기 막 형성제,

b) 유기막 형성제용 막-형성 보조제로서 4개 내지 16개의 C 원자를 갖는 하나 이상의 장쇄 알코올,

c) 티타늄, 하프늄 및/또는 지르코늄을 기반으로 한 하나 이상의 무기 가교제,

d) 2 내지 30 g/l의 왁스로서, 융점이 120 내지 150℃인 하나 이상의 폴리에틸렌 왁스, 및 하나 이상의 파라핀을 포함하는 왁스, 및

e) A) 실란, 실란을 및/또는 실록산을 기반으로 한 하나 이상의 물질, 및/또는 B) 주사전자현미경으로 측정하는 경우 평균입자직경이 0.005 내지 0.3  $\mu\text{m}$ 의 범위인 입자 형태의 하나 이상의 무기 화합물, 및

f) 임의적으로 하나 이상의 유기 부식 억제제, 하나 이상의 유기 용매 및/또는 하나 이상의 첨가제를 포함하며, 금속 표면은 상기 수성 조성물과 접촉되며, 막이 금속 표면 위에 형성되고, 이후 건조되고 또한 경화되거나 경화되지 않으며,

건조되고 또한 경화되거나 경화되지 않은 막이 경화된 막의 지정된 영역(defined area)을 분리시키고 이를 계량함으로써 측정하여 0.01 내지 10  $\mu\text{m}$ 의 범위의 막 두께를 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 2

제 1항에 있어서, 유기막 형성제가 합성 수지 블랜드이고/거나, 에폭사이드, 우레아-포름알데히드, 멜라민-포름알데히드, (메트)아크릴레이트, 페놀, 폴리아크릴산, 폴리에테르, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌이민, 폴리스티렌, 폴리비닐 및/또는 폴리비닐 페놀을 기반으로 한 합성 수지를 함유하는 하나 이상의 혼합된 폴리머를 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 유기막 형성제가 (메트)아크릴레이트, 에틸렌 (메트)아크릴레이트 및/또는 스티렌 (메트)아크릴레이트를 기반으로 한 하나 이상의 폴리머, 코폴리머, 블록 코폴리머 및/또는 그라프트 코폴리머 형태의 합성 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 4

제 1항에 있어서, 유기막 형성제가 폴리카르보네이트를 기반으로 한 하나 이상의 폴리머, 코폴리머, 블록 코폴리머 및/또는 그라프트 코폴리머 형태의 합성 수지를 유기막 형성제 전체 함량의 10 내지 70 중량%의 범위로 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 5

제 1항에 있어서, 유기막 형성제가 폴리우레탄을 기반으로 한 하나 이상의 폴리머, 코폴리머, 블록 코폴리머 및

/또는 그래프트 코폴리머 형태의 합성 수지를 유기막 형성제 전체 함량의 10 내지 70 중량%의 범위로 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 6

제 1항에 있어서, 유기막 형성제가 폴리에스테르를 기반으로 한 하나 이상의 폴리머, 코폴리머, 블록 코폴리머 및/또는 그래프트 코폴리머 형태의 합성 수지를 유기막 형성제 전체 함량의 1 내지 40 중량%의 범위로 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

제 1항에 있어서, 추가 화합물이 첨가되지 않은 수성 조성물에서의 유기막 형성제의 pH가 6.5 내지 11인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8

제 1항에 있어서, 수성 조성물이 활성 성분을 포함한 고형물을 기준으로 2 내지 600 g/ℓ 함량의 유기막 형성제를 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 9

제 1항에 있어서, 수성 조성물이 유기막 형성제용 막-형성 보조제로서의 하나 이상의 장쇄 알코올을 활성 성분을 포함한 고형물을 기준으로 0.01 내지 50 g/ℓ 함량으로 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 10

제 9항에 있어서, 하나 이상의 장쇄 알코올이 6개 내지 16개의 C 원자를 가지는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 11

제 1항에 있어서, 대부분 또는 완전히 균일한 유기막이, 물 및 다른 휘발성 성분들을 제거하는 동안 및/또는 이후에, 하나 이상의 막-형성 보조제와 함께 유기막 형성제로부터 막 형성에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 12

제 1항에 있어서, 하나 이상의 비-가수분해되거나 일부 가수분해되거나 완전히 가수분해된, 실란, 실란올 또는 실록산이 수성 조성물에 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 13

제 1항에 있어서, 수성 조성물이 하나 이상의 비-가수분해되거나 일부 가수분해되거나 완전히 가수분해된, 실란, 실란올 또는 실록산을 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 14

제 1항에 있어서, 하나 이상의 아실옥시실란, 알킬실란, 아미노실란, 비스-실릴 실란, 에폭시실란, 플루오로알킬 실란, 이소시아네이트 실란, 메르캅토 실란, (메트)아크릴레이토실란, 모노실릴 실란, 폴리실릴 실란, 우레이도실란, 비닐 실란, 아실옥시실란올, 알킬실란올, 아미노실란올, 비스-실릴 실란올, 에폭시실란올, 플루오로알킬 실란올, 이소시아네이트 실란올, 메르캅토 실란올, (메트)아크릴레이토실란올, 모노실릴 실란올, 폴리실릴 실란올, 우레이도실란올, 비닐 실란올, 아실옥시실록산, 알킬실록산, 아미노실록산, 비스-실릴 실록산, 에폭시실록산, 플루오로알킬 실록산, 이소시아네이트 실록산, 메르캅토 실록산, (메트)아크릴레이토실록산, 모노실릴 실록산, 폴리실릴 실록산, 우레이도실록산, 또는 비닐 실록산이 포함되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 15

제 1항에 있어서, 하나 이상의 실란, 실란올 및/또는 실록산이 실란으로서 계산하여 활성 성분을 포함한 고형물을 기준으로 0.1 내지 50 g/ℓ 범위로 수성 조성물에 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 16

제 1항에 있어서, 수성 조성물이 각 경우에 아지리딘, 아조 화합물, 디아민, 디이미드, 포름알데히드, 이미다졸, 이소시아네이트, 이소시아누레이트, 멜라민, 퍼옥사이드, 트리아진 및/또는 트리아졸을 기반으로 한 하나 이상의 가교제를 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 17

삭제

#### 청구항 18

제 1항에 있어서, 하나 이상의 가교제가 활성 성분을 포함한 고형물을 기준으로 0.01 내지 50 g/ℓ 범위로 수성 조성물에 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 19

제 1항에 있어서, 폴리에틸렌 왁스가 용점이 130℃인 양이온적으로 안정화된 산화된 폴리에틸렌 왁스이고, 파라핀 왁스가 용점이 56 내지 80℃인 음이온적으로 안정화된 파라핀 왁스인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 20

제 1항에 있어서, 4개 내지 16개의 C 원자를 갖는 장쇄 알코올이 하나 이상의 부탄디올, 부틸 글리콜, 부틸 디글리콜, 에틸렌 글리콜 에테르 또는 하나 이상의 폴리프로필렌 글리콜 에테르로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 21

제 1항에 있어서, 왁스 대 유기막 형성제의 중량비가 0.02:1 내지 2:1인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 22

제 1항에 있어서, 미세 분말, 분산제 또는 현탁제가 콜로이드성 또는 무정형 입자를 갖는 입자 형태의 무기 화합물로서 수성 조성물에 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 23

제 22항에 있어서, 무색, 백색 및/또는 거의 채색되지 않은 입자가 입자 형태의 무기 화합물로서 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 24

제 1항에 있어서, 수성 조성물이 활성 성분을 포함한 고형물을 기준으로 0.1 내지 500 g/ℓ의 입자 형태의 하나 이상의 무기 화합물을 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 25

제 1항에 있어서, 수성 조성물이 아민, 알칸올아민, 알킬 아미노에탄올, 숙신산 유도체, 전도성 폴리머 및/또는 티올을 기반으로 한 하나 이상의 유기 부식 억제제를 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 26

제 1항에 있어서, 사용된 합성 수지 중 하나 이상이 방사선 경화가능하며, 또한 화학 방사선으로의 조사에 의해 가교시키기 위해 하나 이상의 광개시제가 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 27

제 26항에 있어서, 코팅이 1) 건조 및 막형성에 의해 일부 경화되고, 2) 화학 방사선에 의해 일부 경화되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 28

제 1항에 있어서, 수성 조성물이 살생물제(biocide), 소포제, 습윤제 및/또는 페인트 첨가제 중 각각 하나 이상

씩 함유하거나 함유하지 않는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 29

제 1항에 있어서, 수성 조성물이  $\text{Cr}^{3+}$ 을 기반으로 한 하나 이상의 크로메이트를  $\text{Cr}^{3+}$ 로서 계산하여, 1 내지 30 g/ℓ 함량 범위로 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 30

제 1항에 있어서, pH가 6.5 내지 11인 수성 조성물이 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 31

제 1항에 있어서, 수성 조성물이 5 내지 50℃의 온도에서 금속 표면에 도포되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 32

제 1항에 있어서, 코팅을 도포하는 동안 금속 표면이 5 내지 120℃의 온도로 유지되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 33

제 1항에 있어서, 코팅된 금속 표면이 20 내지 400℃ PMT (최대 금속 온도)의 온도에서 건조되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 34

제 1항에 있어서, 수성 조성물이 롤러 코팅, 유동 코팅(flow coating), 블레이드 코팅(blade coating), 스퍼터링(sputtering), 스프레이(spraying), 브러싱(brushing) 또는 딥핑(dipping)에 의해 도포되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 35

제 1항에 있어서, 금속 표면이 알루미늄, 철, 구리, 마그네슘, 니켈, 티타늄, 주석, 아연, 또는 이들의 합금으로 구성되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 36

제 1항에 있어서, 유기 폴리머를 기반으로 한 라커, 페인트, 접착제 및/또는 접착제 지지체로 구성된 하나 이상의 코팅이 건조되고 또한 경화되거나 경화되지 않은 막에 도포되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 37

제 1항에 있어서, 코팅된 금속 부분, 스트립 또는 스트립 섹션이 성형되고/거나, 페인팅되고/거나, 폴리머로 코팅되고/거나, 프린팅되고/거나, 접착되고/거나, 핫-납땜(hot-solder)되고/거나, 용접되고/거나, 클린칭(clinching) 또는 다른 접합 방법에 의해 서로 또는 다른 성분들에 연결되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 38

제 1항의 방법에 의해 제조된 코팅이 알루미늄, 철, 구리, 마그네슘, 니켈, 티타늄, 주석, 아연, 또는 이들의 합금으로 구성된 금속 표면상에 형성된 것을 특징으로 하는, 코팅된 기재.

#### 청구항 39

추가 코팅 전에 금속 표면을 사전처리하거나 금속 표면을 처리하기 위한 수성 조성물로서,

상기 조성물이 물 이외에도

a) 주요 성분으로서, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 이오노머, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리에테르 및 폴리스티렌으로 구성된 군으로부터 선택된 합성 수지를 기반으로 한 폴리머, 코폴리머, 블록 코폴리머 및/또는 그라프트(graft) 코폴리머 형태의 하나 이상의 수용성 및/또는 수분산성 합성 수지를 유기막 형성제 중

의 합성 수지(들) 70 내지 100 중량%의 함량으로 30 내지 375 g/l포함하는, 하나 이상의 합성 수지로 구성된 유기 막 형성제로서, 단, 성분 중에 상기 폴리카르보네이트 및 폴리우레탄은 필수적으로 포함되며, 폴리카르보네이트 및 폴리우레탄 각각의 함량이 10 중량% 이상이며 유기 막 형성제 중의 폴리카르보네이트 및 폴리우레탄의 합쳐진 함량이 50 중량% 이상인 유기 막 형성제,

b) 유기막 형성제용 막-형성 보조제로서 4개 내지 16개의 C 원자를 갖는 하나 이상의 장쇄 알코올,

c) 티타늄, 하프늄 및/또는 지르코늄을 기반으로 한 하나 이상의 무기 가교제,

d) 2 내지 30 g/l의 왁스로서, 용점이 120 내지 150℃인 하나 이상의 폴리에틸렌 왁스, 및 하나 이상의 파라핀을 포함하는 왁스, 및

e) A) 실란, 실란올 및/또는 실록산을 기반으로 한 하나 이상의 물질, 및/또는 B) 주사전자현미경으로 측정하는 경우 평균입자직경이 0.005 내지 0.3  $\mu\text{m}$ 의 범위인 입자 형태의 하나 이상의 무기 화합물, 및

f) 임의적으로 하나 이상의 유기 부식 억제제, 하나 이상의 유기 용매 및/또는 하나 이상의 첨가제를 포함하는 것을 특징으로 하는 수성 조성물.

#### 청구항 40

제 1항에 있어서, 상기 코팅될 바디(body)가 스틸 스트립, 금속 시트, 클래딩(cladding), 스크리닝(screening), 자동차 차체 또는 자동차 차체 부품, 운송수단, 트레일러, 캐러밴 또는 비행체의 부품, 덮개, 하우징, 램프, 라이트, 신호등 구성요소, 가구 또는 가구 구성요소의 품목(item), 가정용 기기의 구성요소, 프레임, 프로파일(profile), 복잡한 형상을 갖는 성형된 부품, 방호 울타리(crash barrier) 구성요소, 라디에이터 구성요소 또는 펜싱 구성요소, 범퍼, 하나 이상의 파이프 및/또는 프로파일로 구성되거나 이를 갖는 부품, 윈도우, 문 또는 자전거 프레임, 와이어 와인딩(wire winding), 와이어 메시(wire mesh) 또는 작은 부품인 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 41

제 27항에 있어서, 코팅이 추가로 3) 열가교에 의해 일부 경화되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 42

제 34항에 있어서, 수성 조성물이 추가로 롤러로의 후속 스queegeeing)에 의해 도포되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 43

제 39항에 있어서, 폴리에틸렌 왁스가 용점이 130℃인 양이온적으로 안정화된 산화된 폴리에틸렌 왁스이고, 파라핀 왁스가 용점이 56 내지 80℃인 음이온적으로 안정화된 파라핀 왁스인 것을 특징으로 하는 수성 조성물.

#### 청구항 44

제 39항에 있어서, 4개 내지 16개의 C 원자를 갖는 장쇄 알코올이 하나 이상의 부탄디올, 부틸 글리콜, 부틸 디글리콜, 에틸렌 글리콜 에테르 또는 하나 이상의 폴리프로필렌 글리콜 에테르로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 수성 조성물.

#### 청구항 45

제 39항에 있어서, 왁스 대 유기막 형성제의 중량비가 0.02:1 내지 2:1인 것을 특징으로 하는 수성 조성물.

#### 청구항 46

제 40항에 있어서, 바디가 와이어, 스트립 또는 부품(part)인 방법.

### 발명의 설명

### 발명의 상세한 설명

[0001]

본 발명은 폴리머/코폴리머 및 가교제 및 미세 무기 입자를 함유한 수성 조성물로 금속 표면을 코팅하는 방법에

관한 것이다. 본 발명은 또한 상응하는 수성 조성물, 및 본 발명에 따른 방법에 의해 코팅된 기재의 용도에 관한 것이다.

- [0002] 금속, 특히 금속 스트립의 표면 처리 또는 페인팅전 사전처리를 위해서 지금까지 가장 통상적으로 사용된 방법은 다양한 첨가제와 함께 크롬(III) 및/또는 크롬(VI) 화합물을 사용하는 것을 기반으로 한 것이다. 이러한 방법에 수반되는 독성학적 및 생태학적 위험과, 크로메이트-함유 공정의 이용과 관련된 예견되는 법적 규제 때문에, 상기 방법에 대한 대안적인 방법이 금속 표면 처리의 모든 분야에서 오랜 동안 탐구되고 있다.
- [0003] 피클링 어택(pickling attack)을 달성하고 그 결과 직접적으로 수지층과 금속 표면의 양호한 접촉을 달성하기 위한, 수지에 무기산을 혼합한 수지 블렌드가 알려져 있다. 피클링 어택은 처리될 기재의 금속 표면으로부터 금속 및/또는 이들의 이온이 용해되게 한다. 이러한 조성물들은 피클링 어택으로 인하여, 처리액(분산액)이 기재에 접촉하는 동안 오염이 발생한다는 단점을 갖는다. 이는 처리액 중에서 금속의 농축을 초래하여 처리액의 화학적 조성의 영구적 변화를 초래하며, 그 결과로서 내부식성을 크게 손상시킨다.
- [0004] 다른 단점으로 주로 알루미늄 및/또는 알루미늄을 함유한 합금의 경우에, 실제로 표면이 진하게 변색되고, 일부 상황에서 진한 회색 내지 무연탄색(anthracite colour)이 된다는 것이다. 진하게 변색된 금속 표면은 장식용으로 이용될 수 없는데, 그 이유는 변색 자체가 심미적 이유로 바람직하지 못하기 때문이다. 이러한 암색화 현상(darkening)은 코팅의 두께에 따라, 다양한 세기로 시각적으로 나타난다.
- [0005] 이로부터 형성된 코팅과 관련하여, 후속 페인팅전 사전처리로서/사전처리를 위해, 선행된 처리/사전처리 없이 금속 스트립을 코팅하기 위해, 또는 예를 들어 알칼리 포스페이팅 처리, 아연-함유 또는 다른 포스페이팅 처리, 패시베이션(passivation), 불소 착물(complex fluoride), 포스포네이트 및/또는 실란을 기초로 한 처리 또는 사전처리 후에 사용되는, 폴리아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리스티렌 및/또는 폴리우레탄을 기초로 한 상업적 수성 조성물은 하기 단점들 중 적어도 하나를 나타낸다:
- [0006] 1. 폴리머 표면과, 예를 들어 분말 코팅, 용매계 페인트 또는 수계 페인트와의 불충분한 페인팅능력(paintability); 이는 특히 습도가 높은 기후에서 접착력 문제를 일으킬 수 있다 (크로스-해치(cross-hatch) 접착력 시험으로 시험하고 DIN EN ISO 6270-2CH에 따라 교번(alternating) 수분 및 공기 온도를 갖는 응결 시험 기후(condensation test climate)에서 저장한 후 원뿔 맨드렐(conical mendrel) 상에서 굽힘).
- [0007] 2. 외부 풍화에 대한 불충분한 장기 내후성; 외부 풍화에서 0.5 내지 1.5 년 후에, 폴리머 표면의 광택의 현저한 감소, 황색, 갈색 및/또는 무연탄색 변색현상 및/또는 초킹 효과(chalking effect) (= UV광 노출시에 폴리머 코팅의 파괴, 여기서 막으로 형성되고/거나 화학적으로 가교된 폴리머/코폴리머는 파괴되고 코팅은 입자로서 세척되고 분말로서 제거될 수 있음)가 발생한다 (프랑크푸르트 암 마인(Frankfurt am Main)의 야외에서 태양광에 직접 노출시키면서 0.5 내지 2 년 동안의 내구성 시험(endurance testing)).
- [0008] 3. 특히 0.5 내지 2  $\mu\text{m}$ 의 코팅 두께에서의 불충분한 내부식성 (예를 들어, DIN EN ISO 7253에 따라 염수 분무 시험(salt spray test)에 의해 시험함).
- [0009] 4. 특히 코팅된 스틸 스트립의 경우에서, 코일에 감겨진 금속 스트립의 불충분한 블로킹 저항(blocking resistance); 그 결과로서 코일 코팅 라인에 따라 대개 50 내지 150°C인 코팅된 스트립의 온도로 인하여, 폴리머 코팅은 접촉된 채로 스트립의 다음 층에 접착할 수 있지만, 이는 풀리는 동안 폴리머 코팅을 쉽게 파괴시키고, 이에 따라 코팅된 스트립의 내부식성을 악화시킨다 (케메탈(Chemetal) 내부 가이드라인에 따른 블로킹 저항 시험; 이러한 시험에서 시판되는 가정용 알루미늄 호일을 수성 조성물로 처리하고, 도포된 습윤 막(wet film)을 특정된 방식으로 건조시키고, 정상 조건하에서 머무름 시간(rest time) 후에 호일을 약 10개의 층으로 적층시키고, 2 kg/cm<sup>2</sup>을 넘는 중량하에서 가압시키며; 이러한 적층물을 예를 들어 60°C에서 2 시간 동안 상기 중량하에서 저장하고; 적층물을 개개의 층으로 분리시키고, 코팅된 호일 표면을 평가한다; 호일층은 허용가능한 최소한의 자국(marking)만을 가지면서 어려움없이 분리될 수 있어야 한다).
- [0010] 5. 특히 코일 코팅 라인에서 금속 스트립에 유기 코팅의 도포 직후에, 스트립을 길이방향으로 분리하는 동안 폴리머 코팅의 불충분한 내마모성; 여기서 예를 들어 단일 롤링된 시트를 제조하는 동안, 구체적으로 시트를 절단하고 적층시키는 동안, 및/또는 롤 형성, 딥 드로잉(deep drawing) 및/또는 트리밍(trimming)에서와 같이 특별히 형성된 기계가공된 부분을 형성시키기 위한 성형에 의한 추가 가공 동안에 고속으로 스트립을 기계가공하고 제어하기 위해, 스트립은 통상적으로 매우 고온 하에서 대략 400 m/분의 라인 속도로 가압됨 (케메탈 내부 가이드라인에 따른 내마모성 시험, 이에 따라 시판 시트를 수성 조성물로 코팅하고, 건조하고, 200 g/cm<sup>2</sup> 평량의 도포하에서 함께 가압하고, 50회 앞뒤로 굽혀짐; 기계적으로 하중을 받은 코팅에 의한 먼지 형성을 평가함).



- [0011] DE-A1-101 49 148호에는 유기막 형성제, 미세 무기 입자 및 윤활제 및/또는 유기 부식 억제제를 기초로 한 수성 코팅 조성물이 기재되어 있으며, 이는 크롬 화합물의 부재에도 불구하고 특히 갈발륨(Galvalume®) 스틸 시트 상에서 우수한 내부식성, 접착 강도 및 성형성 결과를 초래하지만, 또한 종종 적어도 하나의 단점을 나타낸다. 상기 문헌에서의 코팅 및 원료 물질의 조성, 이들의 구성 성분 및 성질들은 본 출원에 명확히 포함된다.
- [0012] JP-A-05-255587호는 폴리우레탄 수지, 미세하고/거나 보다 굵은 SiO<sub>2</sub> 입자 및 적어도 90℃의 용점을 갖는 폴리올레핀 왁스 및/또는 PTFE로 구성된 분산액으로 금속판을 코팅하는 방법에 관한 것이다. 폴리우레탄 수지는 특정한 탄성을 가지고 코팅에 양호한 딥-드로잉(deep-drawing) 성질을 제공하는 것으로 여겨진다.
- [0013] 그러므로, 본 발명의 하나의 목적은 상기 기술된 종래 기술의 단점 중 적어도 하나를 극복하기 위한 것이다. 다른 목적은 흔히 스트립에 대해 사용되는 예를 들어 60 내지 160 m/분의 높은 코팅 속도에 대해 적합한 금속 표면을 코팅하는 방법을 제안하기 위한 것이다. 또다른 목적은 크롬(VI) 화합물이 거의 또는 전혀 사용되지 않을 수 있고, 또한 가능한한 무기산 및 유기산이 존재하지 않고, 산업적 규모로 사용될 수 있는 코팅 방법을 제안하기 위한 것으로서, 여기서 크롬(VI) 화합물이 거의 또는 전혀 존재하지 않는, 본 발명에 따라 제조된 폴리머 코팅은 매우 다목적으로 쓰인다.
- [0014] 폴리카르보네이트-함유 유기막 형성제 및 무기 가교제를 첨가함으로써 형성된 0.3 내지 5  $\mu\text{m}$ 의 건조 막 두께를 갖는 유기 폴리머 막이 매우 높은 가요성(flexibility), 예를 들어 매우 높은 최대 신장율, 매우 높은 경도, 예를 들어 DIN EN ISO 1522에 따라 결정된 매우 높은 쾨니그 진자 경도(Koenig pendulum hardness), 양호하거나 매우 양호한 페인팅능력(paintability), 외부 풍화에 대한 양호한 장기 내후성, 우수한 부식 방지, 높거나 매우 높은 블로킹 저항, 높거나 매우 높은 내약품성 및/또는 높거나 매우 높은 내마모성을 나타낼 수 있다는 것을 발견하였다.
- [0015] 상기 목적은 추가 코팅 이전에 금속 표면을 사전처리하거나 금속 표면을 처리하기 위해 금속 표면을 수성 조성물로 코팅하는 방법에 의해 달성되며, 여기에서 코팅될 바디(body), 예를 들어, 스트립 또는 시트는 코팅 후에 임의적으로 성형되며, 상기 조성물은 물 이외에도 a) 내지 f)를 포함하는 것을 특징으로 하고,
- [0016] 금속 표면은 상기 수성 조성물과 접촉되며, 실질적인 유기막은 금속 표면 위에 형성되고, 이후 건조되고 또한 경화되거나 경화되지 않으며,
- [0017] 건조되고 또한 경화되거나 경화되지 않은 막은 경화된 막의 지정된 영역(defined area)을 분리시키고 이를 계량함으로써 측정하여 0.01 내지 10  $\mu\text{m}$ 의 범위의 막 두께를 갖는다:
- [0018] a) 주요 성분으로서, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 이오노머(ionomer), 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리에테르 및/또는 폴리스티렌으로 구성된 군으로부터 선택된 합성 수지를 기반으로 한 폴리머, 코폴리머, 블록 코폴리머 및/또는 그라프트(graft) 코폴리머 형태의 하나 이상의 수용성 및/또는 수분산성 합성 수지를 유기막 형성제에서의 합성 수지(들)의 70 내지 100 중량% 함량으로 포함하는, 하나 이상의 합성 수지로 구성된 유기막 형성제로서, 폴리카르보네이트 및 폴리우레탄 각각의 함량이 10 중량% 이상인 유기막 형성제,
- [0019] b) 유기막 형성제용 막-형성 보조제로서의 적어도 하나의 장쇄 알코올,
- [0020] c) 적어도 하나의 가교제,
- [0021] d) 적어도 하나의 윤활제, 및
- [0022] e) A) 실란, 실란올 및/또는 실록산을 기반으로 한 적어도 하나의 물질, 및/또는 B) 주사전자현미경으로 측정하는 경우 평균입자직경이 0.005 내지 0.3  $\mu\text{m}$ 의 범위인 입자 형태의 적어도 하나의 무기 화합물, 및
- [0023] f) 임의적으로 적어도 하나의 유기 부식 억제제, 적어도 하나의 유기 용매 및/또는 적어도 하나의 첨가제.
- [0024] 본 특허 출원의 의미 내에서, 유기막 형성제(organic film former)는 임의적으로, 특히 적어도 하나의 상업적으로 입수가능한 페인트 수지가 첨가될 때, 적어도 하나의 페인트 첨가제를 함유할 수 있는 전체 양의 합성 수지를 의미하며, 이러한 페인트 첨가제는 특히 소량으로 포함될 때 대개 검출되지 않거나 거의 검출되지 않을 수 있다. 기재되는 함량은 통상적으로 활성 성분으로 포함한 고형물을 기준으로 한 것이다.
- [0025] 유기막 형성제, 즉 유기막 형성제로서 적어도 하나의 수용성 및/또는 수분산성 합성수지는 바람직하게는 수성 조성물에, 특히 배스(bath) 중에 및 배스(= 배스 조성물)로서, 뿐만 아니라 배스 조성물을 제조하거나 이를 충전하기 위한 농축물 및/또는 구성 조성물(make-up composition)로서, 2 내지 600 g/l의 범위, 더욱 바람직하게



는 10 내지 575 g/l, 30 내지 550 g/l, 50 내지 525 g/l, 70 내지 500 g/l, 90 내지 475 g/l, 110 내지 450 g/l, 130 내지 425 g/l, 150 내지 400 g/l, 170 내지 375 g/l 또는 190 내지 350 g/l의 함량으로 포함된다. 그러나, 유기막 형성제의 함량은 다른 구성 성분의 함량과 같이, 특히 코팅 라인의 유형, 이의 도포 및/또는 라인 속도, 및 특히 형성되는 코팅의 요망되는 건조 막 두께에 실질적으로 의존적이다. 유기막 형성제의 가장 높은 함량은 유기 용매와 같은 휘발성 구성 성분 및/또는 잔류 모노머를 약간 함유하거나 전혀 함유하지 않는 라디칼 경화 시스템(radically curing system)에서 나타난다. 본 발명에 따른 방법에 대해 a) 막을 형성하고 주로 또는 건조 및/또는 단지 가열 과정 동안에만 물리적 수단에 의해 적어도 약간 가교되거나, b) 막을 형성하고, 또한 화학적 수단에 의해, 및/또는 화학적/열적 수단에 의해 가교되는 코팅이 더욱 바람직하다. 이러한 측면에서, 본 발명에 따른 코팅이 주로 또는 건조 및/또는 단지 가열 과정 동안에만 물리적 수단에 의해 막을 형성하는 경우가 더욱 유리하다.

[0026]

유기막 형성제로서 적어도 하나의 수용성 및/또는 수분산성 합성 수지는 수성 조성물 중에 고형물 및 활성 성분 중의 주요 성분을 구성하며, 즉 본 발명에 따른 조성물 중에서 활성 성분을 포함한 고형물의 적어도 40 중량%, 또는 적어도 50 중량%를 구성한다. 수성 조성물 중의 각각의 폴리머 첨가제는 바람직하게는 실질적으로 적어도 하나의 유기 폴리머, 유기 코폴리머, 유기 블록 코폴리머 및/또는 유기 그래프트 코폴리머 (= 폴리머/코폴리머/블록 코폴리머/그래프트 코폴리머)이다. 유기막 형성제로서 수용성 및/또는 수분산성 합성 수지의 함량은 바람직하게는 본 발명에 따른 수성 조성물 중에서 활성 성분을 포함한 고형물 중의 40 내지 99.5 중량% 또는 50 내지 99 중량%, 더욱 바람직하게는 60 내지 98 중량%, 또는 70 내지 96 중량%, 일부 구체예에서, 75 내지 92 중량%, 또는 80 내지 86 중량%이다.

[0027]

일정한 비율의 지방족 폴리우레탄이 사용되는 경우, 실질적 함량의, 폴리카르보네이트 및 폴리우레탄을 기반으로 한 적어도 하나의 합성 수지가 본 발명에 따른 코팅의 고품질 성질을 달성하는데 특히 적합하다는 것이 발견되었다. 요건들이 보다 덜 엄격한 경우에, 방향족 폴리우레탄의 사용이 적당하며, 보다 큰 비율의 다른 폴리머 구성 성분이 허용될 수 있다. 요망되는 범위의 성질 및 상응하는 경제적 실행 가능성(economic viability)에 따라, 건조막의 가요성 및 다른 성질들의 상응하는 조절과 함께, 합성 수지 및/또는 합성 수지 구성 성분과 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트 등의 조합이 가능하다. 유기막 형성제의 폴리카르보네이트 구성 성분은 특히 내약품성 및 경도를 향상시키는 반면, 폴리우레탄 구성 성분은 특히 가요성, 접착력 및 성형성을 향상시킨다. 유기막 형성제에서 폴리카르보네이트 대 폴리우레탄의 중량비는 바람직하게는 2:1 내지 1:2, 더욱 바람직하게는 3:2 내지 2:3, 4:3 내지 3:4이거나, 1:1에 가깝거나 정확하게 1:1이다.

[0028]

수성 조성물 중의 유기막 형성제는 바람직하게는 폴리카르보네이트 및/또는 폴리우레탄을 기반으로 한 적어도 하나의 수용성 및/또는 적어도 하나의 수분산성 합성 수지를 함유하며, 여기서 합성 수지의 적어도 50 중량%는 폴리카르보네이트 및/또는 폴리우레탄을 기초로 한 합성 수지로, 폴리카르보네이트 및 폴리우레탄의 비율은 유기막 형성제의 적어도 50%를 구성한다. 이러한 두개의 비율은 더욱 바람직하게는 적어도 60 중량% 또는 적어도 70 중량%, 적어도 75 중량% 또는 적어도 80 중량%, 적어도 85 중량% 또는 적어도 90 중량%, 적어도 95 중량%, 적어도 98 중량%, 또는 적어도 99 중량%이거나, 거의 100 중량%에 가깝거나 정확하게 100 중량%이다. 이러한 구성 성분들은 적어도 하나의 추가 구성 성분, 예를 들어 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 폴리카르보네이트-폴리우레탄 및/또는 이오노머, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리에테르 및/또는 폴리스티렌을 지닌 폴리우레탄-폴리카르보네이트-...로서 존재할 수 있다. 유사하게는, 이로부터 형성된 건조막은 본 문단에서 특정된 바와 같이 이러한 실질적 함량 및/또는 이러한 최소 함량의 합성 수지로 구성될 것이며, 이는 임의적으로 추가로 공중합되고/거나 가교된다. 많은 경우에서, 이러한 것들은 폴리카르보네이트-폴리우레탄 및/또는 적어도 하나의 추가 구성 성분을 지닌 폴리우레탄-폴리카르보네이트-...로서 존재할 것이다.

[0029]

매우 많은 가능한 구체예들 중 일부에서, 본 발명에 따른 조성물은 단지 또는 실질적으로 단지 폴리우레탄-폴리카르보네이트 및/또는 예를 들어 이오노머, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리에테르 및/또는 폴리스티렌을 지닌 폴리우레탄-폴리카르보네이트-...를 기초로 한 폴리머/코폴리머/블록 코폴리머/그래프트 코폴리머를 함유한다. 유사하게는, 이로부터 형성된 건조막은 실질적으로, 폴리우레탄-폴리카르보네이트 및/또는 예를 들어 이오노머, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리에테르 및/또는 폴리스티렌을 지닌 폴리우레탄-폴리카르보네이트-...를 기초로 한 폴리머/코폴리머/블록 코폴리머/그래프트 코폴리머를 구성될 것이다. 그러나, 대부분의 구체예에서, 폴리우레탄 및 폴리카르보네이트를 제외한 적어도 하나의 상이한 추가 합성 수지가 수성 조성물에 첨가되고/거나 이에 포함된다. 적어도 하나의 추가 구성 성분, 예를 들어 폴리우레탄-폴리카르보네이트 및/또는 이오노머, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리에테르 및/또는 폴리스티렌을 지닌 폴리우레탄-폴리카르보네이트-...를 기초로 한 합성 수지(들)의 함량은 바람직하게는 본 발명에 따른 조성물 중에서 활

성 성분을 포함함 고형물 중의 40 내지 99.5 중량% 또는 50 내지 99 중량%, 더욱 바람직하게는 60 내지 98 중량% 또는 70 내지 96 중량%, 일부 구체예에서 75 내지 92 중량% 또는 80 내지 86 중량%이다.

[0030]

매우 많은 가능한 구체예 중 일부에서, 본 발명에 따른 조성물은 단지 또는 실질적으로 단지 예를 들어 폴리우레탄-폴리카르보네이트 및/또는 이오노머, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리에테르 및/또는 폴리스티렌을 지닌 폴리우레탄-폴리카르보네이트-...를 기초로 한 폴리머/코폴리머/블록 코폴리머/그래프트 코폴리머를 함유한다. 유사하게는, 이로부터 형성된 건조막은 실질적으로, 예를 들어 폴리우레탄-폴리카르보네이트 및/또는 이오노머, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리에테르 및/또는 폴리스티렌을 지닌 폴리우레탄-폴리카르보네이트-...를 기초로 한 폴리머/코폴리머/블록 코폴리머/그래프트 코폴리머로 구성될 것이다. 그러나, 대부분의 구체예에서, 적어도 하나의 상이한 추가 합성 수지가 수성 조성물에 첨가되고/거나 이에 포함된다. 적어도 하나의 추가 구성 성분, 예를 들어 폴리우레탄-폴리카르보네이트 및/또는 이오노머, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리에테르 및/또는 폴리스티렌을 지닌 폴리우레탄-폴리카르보네이트-...를 기초로 한 합성 수지(들)의 함량은 바람직하게는 본 발명에 따른 조성물에서의 활성 성분을 포함한 고형물 중의 40 내지 99.5 중량% 또는 50 내지 99 중량%, 더욱 바람직하게는 60 내지 98 중량% 또는 70 내지 96 중량%, 일부 구체예에서 75 내지 92 중량% 또는 80 내지 86 중량%이다.

[0031]

일부 구체예에서, 적어도 하나의 합성 수지는 3, 4, 5개 또는 그 이상의 유기 구성 성분을 갖는 코폴리머/블록 코폴리머/그래프트 코폴리머, 예를 들어, 폴리우레탄-폴리카르보네이트-폴리에스테르, 폴리우레탄-폴리카르보네이트-폴리(메트)아크릴레이트, 폴리우레탄-폴리카르보네이트-폴리(메트)아크릴레이트, 폴리우레탄-폴리카르보네이트-폴리에스테르-폴리(메트)아크릴레이트 및/또는 폴리우레탄-폴리카르보네이트-폴리에스테르-폴리에테르를 기초로 한 합성 수지이며, 이는 또한 임의적으로 이오노머, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리에테르 및/또는 폴리스티렌을 지닌 적어도 하나의 추가 구성 성분을 함유하며, 여기에 기술된 구성 성분의 순서는 이들의 상대적 함량에 대하여 어떠한 의미도 전달하도록 의도되지 않는다.

[0032]

유기막 형성제는 바람직하게는 폴리카르보네이트를 기초로 한 적어도 하나의 폴리머, 코폴리머, 블록 코폴리머 및/또는 그래프트 코폴리머 형태의 합성 수지를 유기막 형성제 전체 함량의 10 내지 70 중량%, 더욱 바람직하게는 18 내지 62 중량%, 26 내지 54 중량%, 또는 34 내지 46 중량% 함량으로 함유한다.

[0033]

유기막 형성제는 바람직하게는 폴리우레탄을 기반으로 한 적어도 하나의 폴리머, 코폴리머, 블록 코폴리머 및/또는 그래프트 코폴리머 형태의 합성 수지를 유기막 형성제 전체 함량의 10 내지 70 중량%, 더욱 바람직하게는 18 내지 62 중량%, 26 내지 54 중량%, 또는 34 내지 46 중량% 함량으로 함유한다.

[0034]

유기막 형성제는 바람직하게는 적어도 하나의 지방족 폴리우레탄을 기반으로 한 적어도 하나의 폴리머, 코폴리머, 블록 코폴리머 및/또는 그래프트 코폴리머 형태의 합성 수지를 유기막 형성제 전체 함량의 5 내지 70 중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 66 중량%, 18 내지 62 중량%, 26 내지 54 중량%, 30 내지 50 중량%, 또는 34 내지 46 중량% 함량으로 함유한다. 첨가된 비율의 폴리우레탄 중 지배적 비율 또는 적어도 70 중량% 또는 적어도 85 중량%는 바람직하게는 적어도 하나의 지방족 폴리우레탄이다.

[0035]

일부 구체예에서, 유기막 형성제는 바람직하게는 폴리에스테르를 기초로 한 적어도 하나의 폴리머, 코폴리머, 블록 코폴리머 및/또는 그래프트 코폴리머 형태의 합성 수지를 유기막 형성제 전체 함량의 1 내지 40 중량%, 더욱 바람직하게는 8 내지 34 중량%, 12 내지 28 중량%, 또는 16 내지 22 중량% 함량으로 함유한다.

[0036]

일부 구체예에서, 유기막 형성제는 바람직하게는 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리스티렌 및/또는 폴리비닐을 기반으로 한 적어도 하나의 폴리머, 코폴리머, 블록 코폴리머 및/또는 그래프트 코폴리머 형태의 합성 수지를 각 경우에 유기막 형성제 전체 함량의 1 내지 40 중량%, 더욱 바람직하게는 8 내지 34 중량%, 12 내지 28 중량%, 또는 16 내지 22 중량% 함량으로 함유한다. 수많은 구체예에서, 이러한 합성 수지의 함량은 활성 성분을 포함한 고형물을 기준으로, 유기막 형성제의 0 내지 40 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%, 3 내지 25 중량%, 5 내지 20 중량%, 또는 8 내지 15 중량%이다. 폴리(메트)아크릴레이트와 관련하여, 폴리머 형태의 폴리(아크릴산 및/또는 폴리메타크릴산)이 수성 조성물에 첨가되는 것이 더욱 바람직하다. 또한 스티렌 아크릴레이트 및/또는 스티렌 아크릴레이트-...를 기초로 한 코폴리머가 또한 더욱 바람직하다. 유기막 형성제는 실질적으로 또는 완전히, 바람직하게는 폴리우레탄-폴리카르보네이트, 및/또는 이오노머, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리페놀, 폴리스티렌 및/또는 폴리비닐, 특히, 유기막 형성제 중의 각각 적어도 10 중량% 함량의 폴리카르보네이트 및 폴리우레탄, 및 각 경우에 활성 성분을 포함한 고형물을 기준으로 유기막 형성제 중의 0 내지 40 중량%, 바람직하게는 1 내지 30 중량%, 3 내지 25 중량%, 5 내지 20 중량%, 또는 8 내지 15 중량% 함량으로 이오노머, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리페놀, 폴리스티렌 및/또

는 폴리비닐을 지닌 폴리우레탄-폴리카르보네이트-...을 기초로 한 합성 수지로 구성되며, 여기서, 바람직하게는 유기막 형성제의 60 내지 100 중량%, 특히 70 내지 98 중량%, 또는 80 내지 95 중량%는 2, 3, 4 및/또는 5개의 상이한 구성 성분을 갖는 코폴리머를 기초로 한 합성 수지이다 (본 출원의 의미내에서 각 구성 성분은 유기막 형성제의 적어도 1 중량%의 비율을 나타내며, 개개의 구성 성분으로는 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 폴리에스테르, 스티렌 등이 있다).

[0037]

활성 성분을 포함한 고형물을 기준으로 적어도 90 중량%의 합성 수지는 바람직하게는 폴리머/코폴리머/블록 코폴리머/그래프트 코폴리머를 기초로 한 것이다. 이는 일부 경우에서 임의적으로 합성 수지의 0.01 내지 10 중량%, 0.05 내지 5 중량%, 또는 0.1 내지 2 중량%가 유기 모노머 및/또는 유기 올리고머 형태일 수 있으며, 특히 지배적으로 또는 단지 유기 올리고머 형태일 수 있음을 의미하며, 이는 가교 개시시에 수성 조성물의 구성 성분이다. 유기 모노머 및/또는 올리고머는 바람직하게는 고의로 첨가되지는 않지만, 불완전한 화학적 반응의 결과로서, 적어도 하나의 합성 수지에, 임의적으로 상업적 합성 수지 제품에 포함된다.

[0038]

활성 성분을 포함한 고형물을 기준으로, 유기막 형성제 또는 수성 조성물에 첨가되는 합성 수지 중의 적어도 60 중량%, 적어도 75 중량%, 적어도 90 중량%, 또는 95 내지 99.5 중량%는 바람직하게는 코폴리머 형태이다.

[0039]

활성 성분을 포함한 고형물을 기준으로 합성 수지의 적어도 20 중량%는 바람직하게는 폴리카르보네이트-폴리우레탄을 기초로 한 폴리머/코폴리머/블록 코폴리머/그래프트 코폴리머 및/또는 상응하는 폴리머/코폴리머/블록 코폴리머/그래프트 코폴리머 형태이며, 이로부터 임의적으로 폴리카르보네이트-폴리우레탄, 및/또는 적어도 하나의 추가 구성 성분, 예를 들어 이오노머, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리에테르 및/또는 폴리스티렌을 지닌 폴리카르보네이트-폴리우레탄-...을 기반으로 한 적어도 하나의 코폴리머/블록 코폴리머/그래프트 코폴리머는 코팅, 가열 및/또는 건조 동안에 형성될 수 있거나 형성되었으며; 이러한 것들은 더욱 바람직하게는 합성 수지의 20 내지 100 중량%, 30 내지 95 중량%, 40 내지 90 중량%, 50 내지 85 중량%, 60 내지 80 중량%, 또는 65 내지 75 중량% 범위이다. 이러한 구체에 및 또다른 구체에서, 폴리우레탄-폴리카르보네이트, 및/또는 적어도 하나의 추가 구성 성분, 예를 들어 이오노머, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리에테르 및/또는 폴리스티렌을 지닌 폴리우레탄-폴리카르보네이트-...를 기초로 한 합성 수지의 함량은 바람직하게는 본 발명에 따른 수성 조성물에서 활성 성분을 포함한 고형물 중의 20 내지 99 중량%, 더욱 바람직하게는 30 내지 98 중량%, 40 내지 96 중량%, 50 내지 92 중량%, 60 내지 88 중량%, 또는 70 내지 84 중량%이다. 카르보네이트, 에스테르 또는 우레탄과 같은 구성 성분이 여기에서 지배적인 것과는 무관하게 폴리카르보네이트-폴리우레탄-폴리에스테르 및/또는 폴리카르보네이트-폴리우레탄-폴리에스테르-...가 더욱 바람직하다.

[0040]

일부 구체에서, 본 발명에 따른 조성물이 폴리에스테르-폴리우레탄, 및/또는 적어도 하나의 추가 구성 성분, 예를 들어 이오노머, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리카르보네이트, 폴리에테르 및/또는 폴리스티렌 및/또는 상응하는 폴리머를 지닌 폴리에스테르-폴리우레탄-...을 기초로 한 폴리머/코폴리머/블록 코폴리머/그래프트 코폴리머 형태의 적어도 하나의 합성 수지를 함유하는 것이 바람직하며, 이로부터 폴리에스테르-폴리우레탄, 및/또는 적어도 하나의 추가 구성 성분, 예를 들어 이오노머, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리카르보네이트, 폴리에테르 및/또는 폴리스티렌을 지닌 폴리에스테르-폴리우레탄-...을 기초로 한 코폴리머는 코팅, 가열 및/또는 건조 동안에 형성될 수 있으며; 이러한 함량은 더욱 바람직하게는 활성 성분을 함유한 고형물을 기준으로 10 내지 100 중량%, 20 내지 95 중량%, 30 내지 90 중량%, 40 내지 85 중량%, 50 내지 80 중량%, 또는 60 내지 70 중량%의 범위이다. 이러한 합성 수지의 함량은 바람직하게는 본 발명에 따른 조성물에서 활성 성분을 포함한 고형물의 5 내지 99 중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 96 중량%, 20 내지 92 중량%, 30 내지 88 중량%, 40 내지 84 중량%, 50 내지 80 중량%, 또는 60 내지 76 중량%이다.

[0041]

일부 구체에서, 본 발명에 따른 조성물이 폴리카르보네이트-폴리우레탄-폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르-폴리우레탄-폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르-폴리우레탄-폴리카르보네이트, 폴리에스테르-폴리카르보네이트-폴리우레탄-폴리(메트)아크릴레이트 및/또는 상응하는 폴리머를 기초로 한 폴리머/코폴리머/블록 코폴리머/그래프트 코폴리머 형태의 적어도 하나의 합성 수지를 함유하는 것이 바람직하며, 이로부터 상응하는 코폴리머/블록 코폴리머/그래프트 코폴리머 중 적어도 하나가 코팅, 가열 및/또는 건조 동안에 형성될 수 있으며; 이의 함량은 더욱 바람직하게는 활성 성분을 포함한 고형물을 기준으로 합성 수지의 10 내지 100 중량%, 20 내지 95 중량%, 30 내지 90 중량%, 40 내지 85 중량%, 50 내지 80 중량%, 또는 60 내지 70 중량%의 범위이다. 이러한 합성 수지의 함량은 바람직하게는 본 발명에 따른 조성물에서 활성 성분을 포함한 고형물의 5 내지 99 중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 94 중량%, 20 내지 88 중량%, 30 내지 82 중량%, 40 내지 76 중량%, 또는 50 내지 70 중량%의 범위이다.

- [0042] 일부 구체예에서, 본 발명에 따른 조성물이 일정한 비율의 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 및/또는 지방족 폴리우레탄을 함유한 폴리머/코폴리머/블록 코폴리머/그래프트 코폴리머 형태의 적어도 하나의 합성 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 비율은 더욱 바람직하게는 활성 성분을 포함한 고형물을 기준으로 합성 수지의 10 내지 100 중량%, 20 내지 95 중량%, 30 내지 90 중량%, 40 내지 85 중량%, 50 내지 80 중량%, 또는 60 내지 70 중량%이다. 이러한 합성 수지의 함량은 바람직하게는 본 발명에 따른 조성물에서 활성 성분을 포함한 고형물의 10 내지 99 중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 98 중량%, 30 내지 96 중량%, 40 내지 92 중량%, 50 내지 88 중량%, 60 내지 84 중량%, 또는 70 내지 80 중량%이다.
- [0043] 일부 구체예에서, 본 발명에 따른 조성물이 이온적으로 및/또는 비이온적으로 안정화된 폴리머/코폴리머/블록 코폴리머/그래프트 코폴리머 형태의 적어도 하나의 합성 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 이의 비율은 더욱 바람직하게는 활성 성분을 포함한 고형물을 기준으로 합성 수지의 10 내지 100 중량%, 20 내지 95 중량%, 30 내지 90 중량%, 40 내지 85 중량%, 50 내지 80 중량%, 또는 60 내지 70 중량%이다. 이러한 합성 수지의 함량은 바람직하게는 본 발명에 따른 조성물에서 활성 성분을 포함한 고형물의 10 내지 99 중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 98 중량%, 30 내지 96 중량%, 40 내지 92 중량%, 50 내지 88 중량%, 60 내지 84 중량%, 또는 70 내지 80 중량%이다.
- [0044] 또한, 일부 구체예에서, 본 발명에 따른 조성물이 여기에서 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 및/또는 폴리우레탄과 폴리(메트)아크릴레이트의 임의적 함유물을 고려하지 않으면서 이오노머, 폴리(메트)아크릴레이트 및/또는 폴리스티렌, 예를 들어 폴리에틸렌 아크릴레이트를 기초로 한 폴리머/코폴리머/블록 코폴리머/그래프트 코폴리머 형태의 적어도 하나의 합성 수지를 함유하는 것이 바람직하다. 이러한 합성 수지의 함량은 더욱 바람직하게는 활성 성분을 포함한 고형물을 기준으로 합성 수지의 3 내지 30 중량%, 5 내지 25 중량%, 8 내지 22 중량%, 10 내지 20 중량%, 또는 12 내지 18 중량%이다. 이러한 합성 수지의 함량은 본 발명에 따른 조성물에서 활성 성분을 포함한 고형물의 1 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 2 내지 25 중량%, 3 내지 20 중량%, 4 내지 20 중량%, 5 내지 18 중량%, 8 내지 16 중량%, 또는 10 내지 14 중량%이다.
- [0045] 또한, 일부 구체예에서, 상기에서 열거하지 않은 상이한 폴리머/코폴리머/블록 코폴리머/그래프트 코폴리머가 바람직하게는 활성 성분을 포함한 고형물을 기준으로, 합성 수지의 0.1 내지 20 중량%, 1 내지 16 중량%, 3 내지 12 중량% 또는 5 내지 9 중량% 범위의 함량으로 포함될 수 있다. 이러한 합성 수지의 함량은 바람직하게는 본 발명에 따른 조성물에서 활성 성분을 포함한 고형물의 0.5 내지 20 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 2 내지 13 중량%, 3 내지 11 중량%, 4 내지 9 중량%, 또는 5 내지 8 중량%이다.
- [0046] 또한, 일부 구체예에서, 본 발명에 따른 조성물은 적어도 하나의 폴리(메트)아크릴레이트, 및/또는 폴리(메트)아크릴레이트를 함유한 적어도 하나의 코폴리머/블록 코폴리머/그래프트 코폴리머를, 더욱 바람직하게는 활성 성분을 포함한 고형물을 기준으로 합성 수지의 10 내지 100 중량%, 20 내지 95 중량%, 30 내지 90 중량%, 40 내지 85 중량%, 50 내지 80 중량% 또는 60 내지 70 중량%의 함량으로 함유할 수 있다. 이러한 합성 수지의 함량은 바람직하게는 본 발명에 따른 조성물에서 활성 성분을 포함한 고형물의 5 내지 99 중량%, 더욱 바람직하게는 10 내지 95 중량%, 20 내지 90 중량%, 30 내지 80 중량%, 40 내지 70 중량% 또는 50 내지 60 중량%이다.
- [0047] 용점이 60 내지 95℃인 폴리(메트)아크릴레이트 및/또는 에틸렌 아크릴산 (이오노머)을 기반으로 한 적어도 하나의 합성 수지, 및/또는 용점이 20 내지 160℃, 특히 60 내지 120℃인 적어도 하나의 합성 수지가 가장 바람직하다.
- [0048] 이오노머는 반대 이온과 적어도 부분적으로 반응되고/거나 예를 들어 건조막에서 및 임의적으로 가능하다면 그 이후에 건조막에서 가교 동안에 부분적으로 반응되는 이온 사이트를 갖는 통상적인 유기 폴리머 물질 또는 이들의 혼합물이다. 적합한 이온은 특히 암모늄, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 알루미늄, 철, 망간, 티타늄, 아연 및/또는 지르코늄의 이온을 포함한다. 원료 물질로서, 이오노머는 가교된 유기 비이온성 단위를 나타낼 수 있고, 수많은 경우에서 또한 대부분 소량의, 단위가 반복하는 이온-함유 단위를 나타낼 수 있다. 이러한 이온기는 대개 이오노머의 30 중량% 미만, 또는 15 중량% 미만을 구성한다. 이오노머 폴리머 물질은 왁스와는 상당히 다르다.
- [0049] 이오노머는 특히 폴리머 물질 및 이들의 혼합물로부터 선택될 수 있으며, 이는 주로 에틸렌 및/또는 프로필렌을 기초로 하는 성분을 지닌 (메트)아크릴산 코폴리머, 말레산 무수물 코폴리머 및/또는 나프탈렌산 코폴리머 및/또는 상응하는 폴리머, 블록 코폴리머 및/또는 그래프트 코폴리머를 함유한다. 이러한 것들은 또한 스티렌, 부타디엔, 우레탄, 푸마르산 및/또는 설폰산을 기초로 한 폴리머 물질을 함유할 수 있다. 일부 경우에, 이러한 것들은 또한 작은 비율의 아크릴레이트, 부틸, 이소부틸, 에틸, 메틸, 프로필, 및/또는 비닐의 기, 소량의 모노



머 및/또는 올리고머, 소량의 아민을 기반으로 한 적어도 하나의 화합물, 및/또는 소량의 코폴리머 유기 화합물 중 적어도 하나의 에스테르(들) 및/또는 염(들)을 함유할 수 있다. 이러한 것들은 바람직하게는 6.5 내지 10.5의 pH 값을 가지면서 수중에 존재할 수 있다.

[0050] 유기막 형성제는 바람직하게는 폴리(메트)아크릴레이트, 예를 들어, 부틸 아크릴레이트, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리에틸렌 및/또는 폴리스티렌을 기반으로 한 적어도 하나의 합성 수지를 함유한 폴리머/코폴리머/블록 코폴리머/그래프트 코폴리머이며, 이로부터 물 및 임의적으로 다른 휘발성 성분을 제거하는 동안 및/또는 제거한 후에, 유기막이 형성될 수 있다. 이러한 방식으로 형성된 유기막은 또한 폴리카르보네이트를 기초로 한 적어도 하나의 합성 수지 이외에, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리스티렌 및/또는 폴리우레탄을 기반으로 한 적어도 하나의 합성 수지를 함유할 수 있다. 유기막 형성제는 바람직하게는 (메트)아크릴레이트, 에틸렌 (메트)아크릴레이트 및/또는 스티렌 (메트)아크릴레이트를 기초로 한 적어도 하나의 폴리머, 코폴리머, 블록 코폴리머 및/또는 그래프트 코폴리머 형태의 합성 수지를 함유한다.

[0051] 유기막 형성제에 포함된 대부분의 합성 수지, 또는 모든 합성 수지는 바람직하게는 카르복실기를 나타낸다. 카르복실기는 임의적으로 암모니아, 아민, 특히 알칸올아민, 및/또는 알칼리 금속 화합물로 중화되고 반응되어 이러한 반응 전에 임의적으로 정상 조건하에서 수용성이지만 용이하게 물-회석가능한 합성 수지를 갖는 수용액을 형성할 수 있다. COOH 기의 중화는 음이온성 안정화(anionic stabilisation)이다. 또한 합성 수지, 유기막 형성제 및/또는 수성 조성물의 분산액을 안정화시키기 위해 적어도 하나의 에멀전제 및/또는 적어도 하나의 보호 콜로이드 (본 출원의 의미내에서 첨가제임)가 첨가되는 것이 필요할 수 있다.

[0052] 합성 수지의 산기는 암모니아, 아민, 특히 알칸올 아민, 예를 들어, 모르폴린, 디메틸에탄올아민, 디에틸에탄올아민, 또는 트리에탄올아민, 및/또는 알칼리 금속 화합물, 예를 들어 소듐 히드록사이드로 중화될 수 있고/거나 중화되어 있을 수 있다.

[0053] 본 발명에 따른 코팅의 요망되는 막 성질에 따라, 예를 들어 폴리카르보네이트, 폴리에스테르, 폴리에테르, 폴리(메트)아크릴레이트 및/또는 폴리우레탄의 조합은 유기막 형성제에서 선택될 수 있으며, 상기 조합은 건조막이 적절한 기계 접착력, 가요성 및 성형성을 나타내게 하는 것을 가능하게 한다.

[0054] 본 발명에 따른 방법에서, 유기막 형성제는 용액, 분산액, 에멀전, 마이크로에멀전 및/또는 현탁액 형태일 수 있다. 본원에서 용어 분산액은 또한 보완적 용어 에멀전, 마이크로에멀전 및 현탁액을 포함한다. 유기막 형성제는 바람직하게는 합성 수지 블랜드이고/거나 바람직하게는 (메트)아크릴레이트, 에폭사이드, 우레아-포름알데히드, 멜라민-포름알데히드, (메트)아크릴레이트, 페놀, 폴리아크릴산, 폴리에테르, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌이민, 폴리스티렌, 폴리비닐 및/또는 폴리비닐 페놀을 기반으로 한 합성 수지를 함유한 적어도 하나의 혼합된 폴리머 (= 코폴리머/블록 코폴리머/그래프트 코폴리머)를 함유한다. 이는 양이온적으로, 음이온적으로 및/또는 입체적으로 안정화된 합성 수지 및/또는 이의 용액/분산액일 수 있다.

[0055] 유기막 형성제는 바람직하게는 아크릴레이트, 에폭사이드, 에틸렌, 우레아-포름알데히드, 페놀, 폴리에스테르, 폴리우레탄 및/또는 스티렌을 기초로 한 합성 수지를 함유한, 합성 수지 블랜드 및/또는 혼합된 폴리머 (= 지배적으로, 대부분 또는 완전히 코폴리머, 블록 코폴리머 및/또는 그래프트 코폴리머를 기초로 한 폴리머)이며, 이로부터 물 및 다른 휘발성 성분의 방출 동안 및/또는 이후에 유기막이 형성된다. 유기막 형성제는 에폭사이드, 페놀, 폴리아크릴산, 폴리에틸렌이민, 폴리우레탄, 폴리비닐 페놀 및/또는 이들의 유도체를 기초로 한 합성 수지를 특히 적어도 부분적으로 코폴리머 형태로 함유할 수 있다.

[0056] 유기막 형성제는 가장 바람직하게 용점이 60 내지 95℃인 에틸렌 아크릴산을 기초로 하고/거나 아크릴레이트를 기초로 하는 적어도 하나의 합성 수지, 및/또는 용점이 20 내지 160℃, 특히 60 내지 120℃인 적어도 하나의 합성 수지를 함유한다.

[0057] 합성 수지/합성 수지 블랜드의 산가(acid value)는 바람직하게는 8 내지 140, 더욱 바람직하게는 10 내지 100, 가장 바람직하게는 12 내지 80일 수 있다. 높은 산가 범위에서는, 일반적으로 막형성제를 양이온적으로, 음이온적으로 및/또는 입체적으로 안정화시킬 필요가 없다. 그러나, 낮은 산가에서는, 일반적으로 이러한 안정화가 필요하다. 이러한 경우에, 사전-안정화된 합성 수지 및/또는 블랜드를 사용하는 것이 바람직하다.

[0058] 합성 수지의 분자량은 적어도 1000 u의 범위, 바람직하게는 5000 내지 250,000 u, 더욱 바람직하게는 20,000 내지 200,000 u의 범위일 수 있다.

[0059] 본 발명에 따른 방법에서, 추가 화합물을 첨가하지 않은 유기막 형성제의 수성 조성물의 pH는 바람직하게는 6.5 내지 11, 더욱 바람직하게는 7 내지 10.5, 7.5 내지 10, 또는 8 내지 9.5일 수 있다. 이와 관련하여 많은 경우

에 합성 수지는 예를 들어 중합 동안에 합성 수지 제조자에 의해 이미 중화된 것으로 인식될 것이다. 추가 화합물이 첨가되지 않은 수성 제조물에서의 유기막 형성제의 pH는 바람직하게는 1 내지 12이다. 수성 조성물을 제조하는 동안에 유기막 형성제 및/또는 수성 조성물의 pH가 6.5 내지 11의 범위를 벗어나는 경우에, 적합한 첨가에 의해, 바람직하게는 단지 적어도 하나의 염기성 물질의 첨가에 의해 pH 범위를 6.5 내지 11, 또는 이러한 범위내에서 더욱 좁은 작업 범위가 되게 하는 것이 제안되는데, 그 이유는 산 및/또는 산성 물질의 첨가와 함께 요망되지 않는 염의 형성이 일어날 수 있기 때문이다. pH가 합성 수지 및/또는 블랜드의 저장의 결과로 떨어지는 경우에, 예를 들어 소듐 히드록사이드 용액을 첨가함으로써 특히 다른 즉시 사용가능한(ready-to-use) 수성 조성물의 pH를 보다 알칼리성의 범위로 되게 하는데 도움이 될 수 있다.

[0060]

유기막 형성제는 바람직하게는 카르복실기를 갖는 합성 수지(들)만을 함유한다. 카르복실기는 특히 암모니아, 아민, 특히 알칸올아민, 및/또는 알칼리 금속 화합물에 의해 중화되고 반응되어 이전에 일반적인 조건하에서 수용성이 아닌 용이하게 물-회석가능한 합성 수지를 지닌 수용액을 형성시킬 수 있다. 카르복실기-함유 합성 수지를 가교시키기 위하여, 바람직하게는 화학적 가교를 위한 적어도 하나의 가교제가 첨가된다.

[0061]

유기막 형성제는 바람직하게는 할로겐, 예를 들어 염소 및/또는 불소가 존재하지 않거나 실질적으로 존재하지 않는 합성 수지(들)만을 함유한다. 유기막 형성제는 PTFE를 함유하지 않는다. 이는 이러한 목적이 불충분한 페인팅능력(오버코트능력(overcoatability))을 피하기 위한 것이기 때문이다. 염소 및/또는 불소의 함유물이 수성 조성물에 도입되는 경우에, 이는 바람직하게는 비교적 작은 함량으로 도입되고/거나 바람직하게는 적어도 하나의 상응하는 실란 및/또는 적어도 하나의 상응하는 실란올/실록산/폴리실록산의 첨가에 의해서만 또는 실질적으로 이에 의해서만 달성된다.

[0062]

이들의 물리적 성질로 인하여, 많은 합성 수지는 엘라스토머(elastomer) 및/또는 열가소성 물질로서 분류될 수 있다. 도포된 습윤 막이 기술적 이유로 종종 최소 건조 단계 동안에, 즉 40 내지 120℃ PMT의 범위 및 1 내지 10초 범위의 시간 동안에 구조적 변화에 의해 실질적으로 열경화성 물질로 전환되지 않는 경우 및 그러한 이유로 건조된 보호막이 실질적으로 엘라스토머 및/또는 열가소성 물질의 성질을 지니고 있는 경우에, 이러한 보호막은 일부 상황에서 의도된 적용을 위해 적합하지 않을 수 있다. 건조된 코팅의 특히 높은-품질 성질은 폴리머 코팅으로 달성될 가능성이 더욱 큰 것으로 입증되었으며, 여기서 건조 동안 및 건조 후에, 가교제로 공정 가교가 일어나는 동안에, 및 임의적으로 경화 후에, 합성 수지는 지배적으로 또는 실질적으로 열경화성 물질로서 거동한다.

[0063]

수성 조성물에서, 이들의 도포 전에, 및 열적 및/또는 화학적/열적 건조 전에, 많은 합성 수지 시스템은 대개 엘라스토머 및/또는 열가소성 물질의 형태를 갖는다. 대개 100℃ PMT의 최소 온도 및 비교적 긴 잔류 시간을 요구하는 열적 건조 동안에, 적합한 가교제로의 가교는 분자의 구조적 변화로 인하여, 가교의 완료시에 엘라스토머 또는 열가소성 물질을 열경화성 물질로 전환되게 한다. 완전한 가교를 위한 잔류 시간이 길수록, 온도는 보다 낮게 할 수 있다.

[0064]

열가소성 및/또는 엘라스토머 성질을 갖는 포물레이션 성분을 열경화성 성질을 갖는 보호막으로 전환시키기 위해 상응하는 가교제와의 구조-변경 화학 반응에 유리하거나 이를 위해 필수적인 적당한 건조 온도 및/또는 건조기 잔류 시간이 종종 이용될 수 없다는 사실로 인하여, 도포 및 건조 이전의 액체 형태에서 이미 열경화성 또는 지배적으로 열경화성 성질을 갖는 성분을 함유하는 제조물을 사용하는 것이 더욱 바람직한 것으로 증명되었다. 이러한 방식으로, 달성될 수 있는 건조 조건에 대해 비교적 독립적인, 비교적 낮은 건조 온도에서도, 일반적으로 우수한 내부식성(다양한 기후에서 시험됨) 이외에, 다수의 다양한 페인트 시스템과의 양호한 오버코트능력, 50℃ 이상의, 코일에서와 같이, 코팅되고 결합된 기재 표면의 온도에서 우수한 블로킹 저항, 산 및 알칼리액에 대한 양호한 저항, 상승된 온도에서 양호한 황변성 저항(yellowing resistance), 예를 들어 성형, 롤 성형, 딥드로잉(deep drawing) 및 트리밍(trimming)과 같은 코팅된 기재 표면의 추가 가공 동안에 기계적 하중에 대한 우수한 저항, 및 다양한 기후에서 외부 풍화에 대한 우수한 저항을 나타내는 폴리머 코팅이 생산된다.

[0065]

유기막 형성제는 바람직하게는 적어도 하나의 이온적으로 안정화되고/거나 비이온적으로 안정화된 열경화성 물질을 함유하며, 이는 특히 폴리머 및/또는 코폴리머, 예를 들어 순수한 폴리우레탄, 폴리에스테르-폴리우레탄, 폴리카르보네이트-폴리우레탄 및/또는 폴리카르보네이트-폴리우레탄-...으로서 존재할 수 있다. 이러한 열경화성 물질은 특히 유기막 형성제의 10 내지 100 중량%, 바람직하게는 50 내지 98 중량% 또는 70 내지 90 중량%를 구성할 수 있다. 유기막 형성제는 또한 하나 이상의 이온적으로 및/또는 비-이온적으로 안정화된 열가소성 물질을, 특히 유기막 형성제의 1 내지 50 중량%의 열가소성 물질의 비율로, 바람직하게는 유기막 형성제의 5 내지 35 중량%의 열가소성 물질의 비율로 함유할 수 있다. 유기막 형성제는 또한 적어도 하나의 열가소성 물질 및

적어도 하나의 열경화성 물질을 포함한 하나 이상의 혼합된 폴리머, 특히 코폴리머를 특히 1 내지 50 중량%의 비율, 바람직하게는 5 내지 35 중량%의 비율로 함유할 수 있다.

[0066]

적어도 하나의 장쇄 알코올 형태로 첨가되고/거나 첨가된 적어도 하나의 막-형성 보조제(film-forming aid)는 특히 건조 동안에 막 형성을 개선시키기 위해 제공된다. 대부분 또는 완전히 균일한 유기막은 특히 물 및 다른 휘발성 성분을 제거하는 동안 및/또는 이 후에 유기막 형성제 및 적어도 하나의 장쇄 알코올로부터의 막 형성에 의해 형성된다. 건조 동안에 수성 조성물의 폴리머 입자에 의한 막 형성을 개선시킬 목적으로, 적어도 하나의 장쇄 알코올, 바람직하게는 부탄디올, 특히 트리에틸렌 글리콜 또는 트리프로필렌 글리콜을 기초로 한 것이 폴리머 입자의 임시 가소제로서 첨가될 수 있다.

[0067]

수성 조성물, 특히 배스(bath) 중에서의 적어도 하나의 막-형성 보조제의 함량은 바람직하게는 활성 성분을 포함한 고형물을 기준으로 0.01 내지 50 g/l, 더욱 바람직하게는 0.08 내지 35 g/l, 가장 바람직하게는 0.2 내지 25 g/l, 0.3 내지 20 g/l, 또는 0.5 내지 16 g/l, 특히 1 내지 12 g/l, 2 내지 10 g/l, 3 내지 8 g/l, 또는 4 내지 6 g/l일 수 있다. 수성 조성물 중에서 유기막 형성제의 함량 대 막-형성 보조제의 함량의 중량비는 매우 다양할 수 있으며, 특히  $\leq (100 : 0.1)$ 일 수 있다. 이러한 비는 바람직하게는 100 : 10 내지 100 : 0.2, 100 : 5 내지 100 : 0.4, 또는 100 : 2.5 내지 100 : 0.6의 범위, 더욱 바람직하게는 100 : 2 내지 100 : 0.75, 100 : 1.6 내지 100 : 0.9, 또는 100 : 1.4 내지 100 : 1의 범위이다.

[0068]

막 형성(film formation)이라는 용어는 폴리머 분산액과 같은 높은 유기 함유물을 갖는 물질로부터 막을 형성하는 것으로 이해되며, 이러한 공정에서 주로 폴리머 입자는 바람직하게는 실온 또는 약간 상승된 온도에서 균일 막으로 변한다. 비교적 큰 폴리머 입자의 용융은 흔히 이와 관련하여 언급된다. 이러한 경우에, 막 형성은 건조 동안에, 및 임의적으로 잔류하는 막-형성 보조제에 의한 폴리머 입자의 가소화(plasticisation)와 함께 수성 매질로부터 일어난다. 막 형성은 연질 합성 수지 (DIN EN ISO 1522에 따라 실온에서 췌니그 진자 경도가 30 s 미만으로 측정됨)의 사용에 의해 및/또는 임시 가소제 (= 막-형성 보조제)로서 작용하는 물질의 첨가에 의해 이루어지고/거나 이에 의해 개선될 수 있다. 막-형성 보조제는 폴리머 입자의 표면을 연화시키고, 이에 따라 유기 입자들의 용융을 통해 서로 이들의 기하학적 변형을 가능하게 하는 특정 용매로서 작용하지만, 소멸되지 않고 물의 증발 후에 대부분 증발되고, 바람직하게는 막에 영구적으로 잔류하지 않는다. 형성된 막은 흔히 공극이 존재하지 않거나 실질적으로 존재하지 않고, 용해되지 않고/거나 용해될 수 없는 입자, 예를 들어 무기 입자를 포함할 수 있다. 이와 관련하여, 이러한 가소제가 수성 조성물에서 오랜 시간 동안 폴리머 입자 상에서 작용하기에 충분히 길게 잔류하고, 이후 증발되고, 막으로부터 제거되는 경우가 바람직하다. 적합한 막-형성 방법은 유백색 또는 분말형태의 막이 아닌 투명한 막을 형성하며, 여기서 유백색 또는 분말형태의 막은 불안정한 막-형성 공정임을 나타내는 것이다. 가능한한 완벽한 막 형성을 위하여, 표면에 도포된 습윤 막의 온도는 최소 막-형성 온도(MFFT)보다 높아야 한다. 이러한 온도는 폴리머 입자를 유착시키기 위해 충분히 연화시킨다. 이와 관련하여, 임시 가소제로서의 막-형성 보조제가 수성 조성물의 pH를 변경시키지 않거나 거의 변경시키지 않는 것이 더욱 바람직하다.

[0069]

적합한 막-형성 보조제를 선택하는 것은 용이하지 않은데, 흔히 적어도 두개의 막-형성 보조제의 혼합물이 요구된다. 막-형성 보조제는 바람직하게는 760 mm Hg에서 140 내지 400°C, 특히 150 내지 340°C, 160 내지 310°C, 또는 170 내지 280°C 범위의 비등점, 및/또는 100 내지 5000, 특히 120 내지 4000, 135 내지 2800, 또는 150 내지 1600 범위의 상대적 증발속도 (에테르=1)를 갖는다. 소위 장쇄 알코올, 바람직하게는 4개 내지 16개의 C 원자, 더욱 바람직하게는 6개 내지 12개의 C 원자를 갖는 장쇄 알코올이 막-형성 보조제로서 더욱 바람직하다. 이러한 것들의 바람직한 예로는 적어도 하나의 부탄디올, 부틸 글리콜, 부틸 디글리콜, 에틸렌 글리콜 에테르, 예를 들어 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸 글리콜 프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 헥실 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 헥실 에테르 및/또는 적어도 하나의 폴리프로필렌 글리콜 에테르, 예를 들어 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노부틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르, 트리프로필렌 글리콜 모노프로필 에테르 및/또는 프로필렌 글리콜 페닐 에테르가 있다.

[0070]

열적 또는 화학적/열적 가교를 위해, 약 5°C 범위의 비교적 낮은 온도에서 일어날 수 있는 막 형성과는 대조적으로, 가교를 위해 적어도 50°C의 유기 코팅 온도가 필수적이다. 막-형성 보조제는 바람직하게는, 조성물이 바람직하게는 120°C 초과, 더욱 바람직하게는 100°C 초과, 80°C 초과, 또는 60°C 초과, 특히 40°C 초과, 20°C 초과, 10°C 초과, 또는 5°C 초과하는 온도에서 막을 형성하는 양으로 선택되고 첨가된다. 이에 따라, 막-형성 보



조제를 포함한 합성 수지의 최소 막-형성 온도는 120℃ 초과, 더욱 바람직하게는 100℃ 초과, 80℃ 초과, 또는 60℃ 초과, 특히 40℃ 초과, 20℃ 초과, 10℃ 초과, 또는 5℃ 초과하는 온도인 것이 바람직하다. 후속 건조는 바람직하게는 막-형성 보조제를 포함한 합성 수지의 최소 막-형성 온도 보다 약간 높은 (적어도 10, 15 또는 20℃) 또는 현저하게 높은 (적어도 30, 50, 70, 90 또는 110℃) 온도에서 일어난다. 물 및 임의적으로 포함된 유기 용매는 건조 동안에 배출된다. 막 형성은 이후에 개시되며, 이러한 공정 동안에 임의적으로 입자 형태로 유기 물질은 함께 더욱 밀접하게 이동할 수 있고, 보다 높은 온도로 인하여 연화되고, 닫혀진 막(closed film)을 형성시킬 수 있다. 막 형성이 단지 실온에서 실질적인 크기로 일어나는 것이 더욱 바람직하다.

[0071]

하기 물질은 바람직하게는 적어도 하나의 가교제(crosslinker)로서 사용될 수 있다: 무기 가교제, 예를 들어 암모늄-지르코늄 카르보네이트, 유기금속 가교제, 예를 들어, 유기티타네이트(organotitanate)를 기초로 한 것, 유기지르코네이트를 기초로 한 것, 유기 가교제, 예를 들어, 아디프산 디히드라이드, 아지리딘, 예를 들어 다작용성 폴리아지리딘을 기초로 한 것, 아조화합물을 기초로 한 것, 디아민을 기초로 한 것, 디이미드, 예를 들어, 다작용성 폴리카르보디이미드를 기초로 한 것, 포름알데히드를 기초로 한 것, 예를 들어, 우레아-포름알데히드 및/또는 멜라민-포름알데히드를 기초로 한 것, 이미다졸, 예를 들어 2-에틸-4-메틸 이미다졸을 기초로 한 것, 이소시아네이트를 기초로 한 것, 이소시아누레이드를 기초로 한 것, 멜라민, 예를 들어 메톡시메틸 메틸을 멜라민 및/또는 헥사메톡시메틸 멜라민을 기초로 한 것, 피옥사이드를 기초로 한 것, 트리아진, 예를 들어, 트리스(알킬카르보닐아미노)트리아진을 기초로 한 것 및/또는 트리아졸을 기초로 한 것.

[0072]

멜라민-포름알데히드를 기초로 한 유기 가교제는 일반적으로 대략 130 내지 대략 210℃, 바람직하게는 대략 140 내지 대략 200℃의 온도 범위에서 사용되며, 다른 유기 가교제는 대개 또는 일반적으로 대략 50 내지 대략 120℃, 바람직하게는 대략 60 내지 대략 110℃ 또는 대략 100℃의 온도 범위에서 사용된다. 이러한 마지막 가교제는 본원에서 유기 저온 가교제로서 칭한다.

[0073]

코팅 목적을 위한 본 발명에 따른 수성 조성물은 높은 대기 습도 및/또는 습한 지역의 조건에서 특히 알루미늄 및 알루미늄-함유 표면의 경우에, 화학물질 및 풍화 영향과 같은 공격적 매체(aggressive media)에 대한 저항 및 기계적 하중에 대한 저항을 초래하고 칼라 안정성을 확보하고, 암색화 현상을 방지하기 위해 특히 염기성 화합물을 기반으로 한 적어도 하나의 가교제를 함유할 수 있다. 특히, 이러한 것들은 염기성 매질 중에 사용될 수 있는 무기 가교제, 특히 티타늄, 하프늄 및/또는 지르코늄을 기초로 한 것, 및/또는 카르보네이트 또는 암모늄 카르보네이트를 기초로 한 것이다. 티타늄, 하프늄 및/또는 지르코늄을 기초로 한 가교제, 및/또는 카르보네이트 또는 암모늄 카르보네이트를 기초로 한 가교제, 특히 티타늄 및/또는 지르코늄을 기초로 한 것이 특히 바람직하다; 이러한 것들은 바람직하게는 수성 조성물에 활성 성분을 포함한 고형물을 기준으로 0.1 내지 30 g/l 범위, 및 더욱 바람직하게는 1 내지 10 g/l 범위의 함량으로, 또는 바람직하게는 물 100 중량부를 기준으로 0.01 내지 3 중량부 범위, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1 중량부 범위, 가장 바람직하게는 0.2 내지 0.6 중량부 범위의 함량으로 포함된다. 수성 조성물은 바람직하게는 붕소-함유 화합물 또는 염기성 화합물을 기반으로 한 적어도 하나의 무기 가교제, 바람직하게는 티타늄, 하프늄 및/또는 지르코늄을 기초로 하고/거나 카르보네이트 또는 암모늄 카르보네이트를 기초로 한 적어도 하나의 무기 가교제를 함유한다.

[0074]

수성 조성물에서의 적어도 하나의 무기 가교제는 바람직하게는 알루미늄, 하프늄, 티타늄, 바나듐, 아연 및/또는 지르코늄을 기반으로 한 적어도 하나의 화합물로부터 선택될 수 있다. 이는 코팅 조성물에 함유된 합성 수지 중 하나를 적어도 부분적으로 가교시키고/거나 이에 함유된 합성 수지 중 적어도 하나와 화학적으로 반응시키는데 더욱 적합할 수 있다. 화학 반응을 포함한, 가교 공정은 특히 화학수단에 의해 및/또는 화학적/열적 수단에 의해 일어날 수 있다. 그러나, 킬레이트는 본 출원의 의미내에서 가교제가 아니다. 본 발명에 따른 조성물은 바람직하게는 킬레이트가 존재하지 않는다. 무기 가교제는 특히 무기 가교제의 OH기와 같은 기와 합성 수지의 COOH기와 같은 기 사이에 가교 효과를 갖는다. 적어도 하나의 무기 가교제는 또한 반응 촉매로서, 및/또는 부분적으로 부식 억제제로서 작용할 수 있다. 이는 특히 높은 대기 습도 및/또는 습한 지역의 조건에서 알루미늄 및 알루미늄-함유 표면의 경우에서 화학물질 및 풍화 영향과 같은 공격적 매체 및 기계적 하중에 대한 저항을 개선시키고 칼라 안정성을 개선시키거나 확보하고, 투명한 코팅의 암색화 현상을 방지하거나 현저하게 감소시키는데 도움을 줄 수 있다. 일부 구체예에서, 이는 실질적으로 중성 및/또는 알칼리 수성 조성물에서 긴 저장 기간 동안 안정한 형태로 존재하고/거나 이에 영구적으로 균일하게 분포되고 분산되게 존재하고/거나 합성수지와 의 요망되는 반응을 가능하게 하기 위해 약 40 또는 45℃ 미만 온도, 또한 약 45 또는 50℃ 초과 온도에서 거의 반응적이지 않거나 비반응적이고 이에 따라 저장시에 안정하게 유지시키는데 적합할 수 있다.

[0075]

무기-유기 가교제를 포함한 이러한 무기 가교제는 예를 들어, 아세테이트, 암모늄 히드록사이드, 암모늄 카르보네이트, 암모늄 카르복실레이트, 카르복실산, 카르복실산 유도체, 할라이드, 히드록시할라이드,

오르토셀페이트, 옥시할라이드 및/또는 프로피오네이트, 특히 이의 암모늄, 칼륨 및 나트륨 염을 기초로 한 것, 더욱 바람직하게는 암모늄 지르코늄 카르보네이트, 암모늄 지르코늄 카르보네이트, 암모늄 지르코늄 락테이트, 암모늄 지르코늄 아세테이트, 지르코늄 아세테이트, 지르코늄 프로피오네이트, 지르코늄 셀페이트, 지르코늄 니트레이트, 지르코늄 히드록시클로라이드, 지르코늄 옥시클로라이드, 지르코늄 포스페이트, 지르코늄 알칼리 카르보네이트, 예를 들어, 지르코늄 칼륨 카르보네이트, 지르코늄 암모늄 플루오라이드, 지르코늄 글루코네이트, 지르코늄 옥사이드, 지르코늄 타르트레이트, 및/또는 알루미늄, 하프늄, 티타늄, 바나듐, 아연 또는 여기에 나열된 다수의 것들의 상응하는 화합물 및/또는 여기에 나열되지 않은 추가 양이온을 지닌 것, 예를 들어 암모늄 아연 카르보네이트, 티타늄 암모늄 옥살레이트 및/또는 티타늄 암모늄 카르보네이트일 수 있다. 그러나, 킬레이트는 무기 가교제에 포함되지 않는다. 적어도 하나의 무기 가교제는 상응하는 농도에서 수중에서 pH가 5 내지 10 범위이다. 임의적으로 무기-유기 가교제를 포함한 적어도 하나의 무기 가교제는 수성 조성물에, 특히 베스에, 바람직하게는 0.01 내지 100 g/l 범위로, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 80 g/l, 0.15 내지 60 g/l, 0.2 내지 45 g/l, 0.25 내지 35 g/l, 0.3 내지 30 g/l, 0.35 내지 25 g/l, 또는 0.4 내지 20 g/l 범위로, 가장 바람직하게는 0.5 내지 18 g/l, 0.6 내지 16 g/l, 0.7 내지 14 g/l, 0.8 내지 12 g/l, 0.9 내지 10 g/l, 1 내지 8 g/l, 1.5 내지 6 g/l, 또는 2 내지 4 g/l 범위로 포함된다. 임의적으로 무기-유기 가교제를 포함한 무기 가교제의 함량은 바람직하게는 본 발명에 따른 조성물 중에 활성 성분을 포함한 고형물의 0.01 내지 20 중량% 범위, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 18, 0.5 내지 16, 1 내지 14, 1.5 내지 12, 2 내지 10, 3 내지 8, 또는 4 내지 6 중량% 범위이다. 그러나, 수성 조성물 중의 적어도 하나의 무기 가교제의 함량은 그 중에서도 코팅 라인의 유형, 이의 속도 및 특히 형성된 코팅의 요망되는 건조 막 두께에 실질적으로 따른다. 본 구체예에서, 특히 코팅 성질이 선택적으로 조절되는 경우에, 또는 이의 함량이 용이하게 분석될 수 있는 보다 무겁고 용이하게 분석될 수 있고 이에 의해 막두께를 측정할 수 있는 제 2 양이온을 도입하기 위해 적어도 두개의 무기 가교제의 조합이 고려될 수 있다.

[0076] 수성 조성물 중에서, 특히 베스에서 유기막 형성제의 함량 대 임의적으로 무기-유기 가교제를 포함한 무기 가교제의 함량의 중량비는 매우 다양할 수 있으며; 특히  $\leq (100 : 0.3)$ 일 수 있다. 이러한 비는 바람직하게는 100 : 10 내지 100 : 0.4, 100 : 5 내지 100 : 0.5, 또는 100 : 2.5 내지 100 : 0.6의 범위, 더욱 바람직하게는 100 : 2 내지 100 : 0.75, 100 : 1.6 내지 100 : 0.9, 또는 100 : 1.4 내지 100 : 1의 범위이다.

[0077] 건조 및/또는 가교 온도에 따라 특정한 무기 및/또는 유기 가교제는 선택될 수 있다. 사용되는 건조 및/또는 가교 온도에 따라, 예를 들어 적어도 하나의 다작용성 아지리딘 (예를 들어 40 내지 250°C 범위에서 활성), 적어도 하나의 카르보디이미드, 예를 들어 적어도 하나의 폴리카르보디이미드 (예를 들어, 80 내지 250°C 범위), 적어도 하나의 바람직하게는 블로킹된 이소시아네이트 (예를 들어, 80 내지 250°C 범위), 적어도 하나의 멜라민 포름알데히드 (예를 들어, 120 내지 250°C 범위), 적어도 하나의 트리아진 (예를 들어, 100 내지 250°C 범위) 및/또는 적어도 하나의 디아민 (예를 들어, 60 내지 250°C 범위)이 사용될 수 있다. 그러나, 반응을 매우 느리게 진행시키는 경우에 블로킹된 이소시아네이트가 바람직하지 않을 수 있으며, 이러한 이유로, 이는 스트립 처리의 저온 건조에 대해 적절하지 않다. 멜라민-계열 가교제와 비교하여, 트리아진-계열 가교제는 열적 반응 (건조, 가교) 동안에 포름알데히드가 방출되지 않는다는 장점을 갖는다.

[0078] 무기 가교제의 첨가는 특히 EZ (전기아연도금된(electrogalvanised)) 및 HDG (용융아연도금된(hot-dip galvanised)) 표면이 부식에 대한 양호한 보호를 필요로 하는 경우, 아연-함유 금속 표면에 대해 제한된다. 다른 한편으로, 특히 철 및 스틸 표면, 예를 들어 냉연 스틸 (CRS) 표면을 보호하기 위하여, 적어도 하나의 붕소-함유 무기 화합물, 예를 들어 적어도 하나의 테트라보레이트 및/또는 보락스(borax)를 기초로 한 무기 화합물을 첨가하는 것이 바람직할 수 있다. 두가지 모두의 경우에서, 이는 적어도 하나의 이러한 무기 화합물을 첨가함으로써 달성될 수 있다.

[0079] 수성 조성물, 특히 베스 중에서의 적어도 하나의 무기 화합물의 함량은 바람직하게는 활성 성분을 포함하는 고형물을 기준으로 0.01 내지 50 g/l, 더욱 바람직하게는 0.08 내지 35 g/l, 가장 바람직하게는 0.2 내지 25 g/l, 0.3 내지 20 g/l, 또는 0.5 내지 16 g/l, 특히 1 내지 12 g/l, 2 내지 10 g/l, 3 내지 8 g/l, 또는 4 내지 6 g/l일 수 있다. 수성 조성물, 특히 베스 중에서의 유기막 형성제의 함량 대 이러한 무기 화합물의 함량의 중량비는 매우 다양할 수 있으며; 특히  $\leq 1200 : 1$ 일 수 있다. 이러한 비는 바람직하게는 20 : 1 내지 800 : 1, 30 : 1 내지 600 : 1, 또는 40 : 1 내지 400 : 1의 범위, 더욱 바람직하게는 50 : 1 내지 200 : 1, 60 : 1 내지 160 : 1, 또는 70 : 1 내지 120 : 1이다.

[0080] 가교제는 가교제에 따라 특정 온도 범위에서 본 발명에 따른 코팅에서의 화학 반응 및/또는 가교 반응을 초래하

기 위해 사용될 수 있다.

- [0081] 적어도 하나의 가교제의 함량은 가교제의 유형, 포함된 합성 수치 및/또는 요망되는 코팅 성질 및/또는 수성 조성물 중에서 상이한 가교제의 조합에 따라, 매우 다양할 수 있다. 적어도 하나의 가교제는 바람직하게는 코팅이 도포되기 전에 가교 반응이 수성 조성물 중에서 개시되지 않거나 실질적으로 개시되지 않는 것으로 선택된다. 임의적으로 코팅이 도포되기 전에 수성 조성물에서 가교 반응을 억제하는데 도움이 되는 적어도 하나의 반응 차단제(blocker) 및/또는 적어도 하나는 안정화제의 첨가가 바람직하다.
- [0082] 수성 조성물 중의 적어도 하나의 가교제의 함량은 바람직하게는 활성 성분을 포함한 고형물을 기준으로 0.2 내지 80 g/l의 범위, 또는 0.5 내지 50 g/l, 더욱 바람직하게는, 1.5 내지 35 g/l, 3 내지 20 g/l, 또는 6 내지 10 g/l의 범위이다.
- [0083] 수성 조성물 중에서의 유기막 형성제의 함량 대 가교제(들)의 함량의 비는 매우 다양할 수 있으며; 특히  $\leq (100 : 0.1)$ 일 수 있다. 이러한 비는 바람직하게는 100 : 0.2 내지 100 : 20, 100 : 0.5 내지 100 : 16, 또는 100 : 1 내지 100 : 14의 범위, 더욱 바람직하게는 100 : 1.5 내지 100 : 12, 100 : 2 내지 100 : 10, 또는 100 : 3 내지 100 : 8의 범위이다.
- [0084] 수성 조성물은 바람직하게는 적어도 하나의 가교제를 함유하며, 이들 각각은 실제로 무기물 및/또는 유기물일 수 있다. 이와 관련하여, 일부 경우에서 어느 정도의 가교 효과를 가질 수 있게 하는, 수성 조성물에 및/또는 이러한 조성물 중에 적어도 하나의 실란, 실란올 및/또는 실록산의 첨가물 및/또는 함유물은 본 특허출원의 의미내에서 "가교제"로 간주되지 않는다.
- [0085] 본 발명에 따른 방법에서, 적어도 하나의 왁스는 파라핀, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌으로 구성된 군으로부터 선택될 수 있고 수성 조성물에 윤활제로서 첨가될 수 있으며, 이는 일부 경우에서 또한 형성제(forming agent)로서 특히 적어도 하나의 산화된 왁스 및/또는 적어도 하나의 미정질 왁스를 제공할 수 있다. 윤활제는 바람직하게는 할로젠, 예를 들어 불소가 전혀 또는 실질적으로 존재하지 않는다. 수성 및/또는 양이온적으로, 음이온적으로 및/또는 입체적으로 안정화된 분산액으로서 왁스를 사용하는 것이 특히 바람직한데, 그 이유는 이는 수성 조성물 중에 균일한 분포로 용이하게 수용될 수 있기 때문이다. 윤활제로서 사용되는 왁스의 용점은 바람직하게는 40 내지 165°C, 더욱 바람직하게는 50 내지 160°C, 특히 100 내지 165°C 또는 120 내지 150°C의 범위이다.
- [0086] 100 내지 165°C 범위의 용점을 갖는 윤활제 이외에, 45 내지 95°C 범위의 용점을 갖는 윤활제, 예를 들어 적어도 하나의 폴리에틸렌 왁스 및 적어도 하나의 파라핀을 전체 고형물 함량의, 즉 활성 성분을 포함하는 고형물을 기준으로 2 내지 30 중량%, 바람직하게는 5 내지 20 중량%의 양으로 첨가하는 것이 더욱 바람직하다. 후자는 또한 유리하게는 단독 윤활제로서 사용될 수 있다. 고융점을 갖는 윤활제 대 저융점을 갖는 윤활제의 중량비는 바람직하게는 2 : 1 내지 1 : 2, 더욱 바람직하게는 3 : 2 내지 2 : 3, 4 : 3 내지 3 : 4이며, 1 : 1에 가깝거나 정확하게 1 : 1이다.
- [0087] 일부 경우에서 형성제일 수 있는 적어도 하나의 윤활제는 바람직하게는 수성 조성물에 활성 성분을 포함한 고형물을 기준으로 0.1 내지 35 g/l 범위로, 및 더욱 바람직하게는 2 내지 30 g/l, 또는 10 내지 25 g/l 범위로 함유된다. 그러나, 일부 구체예에서, 왁스 함유물은 본 발명에 따른 코팅이 오버코트되게 의도되지 않는 처리 코트(treatment coat)인 경우에만 바람직한데, 그 이유는 사전처리 코트에서의 왁스 함유물은 페인팅될 때 바람직하지 않을 수 있기 때문이다. 윤활제 및/또는 형성제는 특히 성형(forming) 동안에 코팅의 마찰 계수를 감소시키기 위해 첨가될 수 있다. 본 목적을 위해 특히 파라핀, 폴리에틸렌 및/또는 산화된 폴리에틸렌이 제안된다.
- [0088] 수성 조성물, 특히 베스 중에서의 적어도 하나의 윤활제의 함량은 바람직하게는 0.01 내지 50 g/l, 더욱 바람직하게는 0.08 내지 35 g/l, 가장 바람직하게는 0.2 내지 25 g/l, 0.3 내지 20 g/l, 또는 0.5 내지 16 g/l, 특히 1 내지 12 g/l, 2 내지 10 g/l, 3 내지 8 g/l, 또는 4 내지 6 g/l일 수 있다. 수성 조성물, 특히 베스 중에서의 유기막 형성제의 함량 대 윤활제의 함량의 중량비는 매우 다양할 수 있으며; 특히  $\leq (100 : 0.1)$ 일 수 있다. 이러한 비는 바람직하게는 100 : 5 내지 100 : 0.12, 100 : 3.5 내지 100 : 0.16, 또는 100 : 2.5 내지 100 : 0.25의 범위, 더욱 바람직하게는 100 : 2 내지 100 : 0.4, 100 : 1.6 내지 100 : 0.6, 또는 100 : 1.3 내지 100 : 0.8의 범위이다.
- [0089] 적어도 하나의 윤활제는 바람직하게는 수성 조성물 중에 0.1 내지 25 g/l 범위로, 및 더욱 바람직하게는 1 내지 15 g/l 범위로 함유된다. 왁스 함유물은 본 발명에 따른 코팅이 오버코트되게 의도되지 않는 처리 코트인 경우 더욱 바람직한데, 그 이유는 일부 구체예에서 사전처리 코트에서의 왁스 함유물은 페인팅될 때 바람직하지 않을

수 있기 때문이다. 윤활제는 또한 성형 동안 코팅의 마찰 계수를 감소시키기 위해 첨가될 수 있다. 본 목적을 위하여 그 중에서도 파라핀, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 산화된 폴리에틸렌 및/또는 산화된 폴리프로필렌이 제안된다. 놀랍게도, 본 발명에 따른 조성물로 형성된 코팅이 페인팅되기 전의 사전 처리와 다른 유형의 코팅 둘 모두에 대해 매우 적합한 것임을 발견하였는데, 그 이유는 예상치 못하게 다수의 구체예에서, 이러한 것들이 용이하게 페인팅될 수 있기 때문이다.

[0090] 에틸렌 및/또는 프로필렌 및 (메트)아크릴산을 함유한 폴리머 혼합물 및/또는 코폴리머, 예를 들어, 에틸렌-(메트)아크릴산 코폴리머와 함께 적어도 하나의 왁스가 바람직하게는 윤활제로서 0.02 : 1 내지 2 : 1, 더욱 바람직하게는 0.05 : 1 내지 1 : 1, 가장 바람직하게는 0.1 : 1 내지 0.5 : 1의 왁스 대 에틸렌 및/또는 프로필렌 및 아크릴산의 폴리머 혼합물 및/또는 코폴리머의 비로 사용되며, 적어도 하나의 추가 합성 수지가 임의적으로 첨가된다.

[0091] 수성 조성물은 바람직하게는 여러 개의 윤활제, 특히 두개 또는 세개의 윤활제를 함유하며, 적어도 두개의 윤활제는 서로 현저하게 상이한 성질들을 갖는다. 적어도 하나의 윤활제, 특히 적어도 하나의 왁스, 또는 적어도 두개의 윤활제, 특히 적어도 하나가 현저하게 상이한 용점 또는 용융 범위를 갖는 왁스인 적어도 두개의 윤활제의 조합은 제조물로 코팅된 기재를 성형하는데 유리하다. 두개 이상의 윤활제의 용점 또는 용융 범위는 적어도 15℃ 차이가 날 수 있다. 간단하게 하기 위하여, 하기에서는 용점이라 칭한다. 코팅의 마찰 계수는 이러한 방식으로 성형 도구에서 코팅된 기재의 최적의 슬라이딩(sliding)이 확보될 수 있도록 조절될 수 있다. 이는 처리된 기재 표면이, 형성되는 성형부(formed part)의 최적의 적합성이 도구의 최적의 홀드-다운 압력(hold-down pressure)으로 인해 달성될 수 있는 이러한 양호한 표면 슬립(slip)을 갖는다는 것을 의미한다. 코팅된 기재의 표면이 적절한 표면 슬립을 갖지 않는 경우, 대개 벽 두께를 실질적으로 감소시키지 않으면서, 성형 동안에 성형 영역(form area)에서 기재의 원치않는 테이퍼링(tapering)의 위험이 생기며, 그 결과로서, 기재 치수는 이러한 형태에서 의도되지 않게 감소되고, 이러한 감소는 최악의 시나리오에서 기재를 파괴시킬 수 있다. 코팅된 기재 표면의 표면 슬립이 너무 높은 경우, 본 발명에 따라 코팅된 스트립이 충분히 안정한 코일로 감겨지지 않을 수 있는 위험일 존재할 수 있다. 또한, 단일-시트 생산에서, 특히 작은 부품의 펀칭(punching) 동안 및/또는 롤 성형 동안 및/또는 성형된 부품의 트리밍 동안에 스트립이 정확하게 공급되지 않을 수 있으며, 형성되는 성형된 부품의 불충분한 치수 안정성을 초래할 수 있다. 적어도 두개의 상이한 왁스의 조합은 바람직하게는 이와 관련하여 후에 도포되는 분말 코팅 또는 습윤 유기 용매-계열 및/또는 수-계열 페인트의 층에 대한 본 발명에 따른 코팅의 만족스러운 페인트 접착력이 확보될 수 있도록 선택될 수 있다.

[0092] 적어도 하나의 실란, 실란올 및/또는 실록산의 첨가가 부식 방지, 후속 코팅에 대한 페인트 접착력 및/또는 내약품성을 현저하게 개선시키는 것이 발견되었다. 코팅, 가열, 건조 및/또는 가교 동안에 실란, 실란올 및/또는 실록산의 함유물은 실란올/실록산/폴리실록산으로, 및/또는 실릴화된 유기 폴리머/코폴리머/블록 코폴리머/그라프트 코폴리머로 변할 수 있다. 실란, 실란올 및/또는 실록산을 기반으로 한 적어도 두개 또는 적어도 세개의 화합물의 조합은 특히 특정 성질들의 조합이 확립되고/거나 상응하는 용액/분산액의 가수분해 및/또는 안정성 조건이 최적화되는 구체예에서 고려될 수 있다. 특히, 적어도 하나의 유기작용성 실란, 실란올 및/또는 실록산과 적어도 하나의 이작용성 및/또는 다작용성 실란, 실란올 및/또는 실록산의 조합은 이와 관련하여 특별히 고려될 수 있다. 적어도 하나의 실란, 실란올 및/또는 실록산은 바람직하게는 이전에 가수분해되지 않은, 부분적으로 가수분해된, 대부분 및/또는 완전히 가수분해된 상태로 첨가된다. 적어도 하나의 실란, 실란올 및/또는 실록산은 바람직하게는 이미 합성 수지(들) 및 대부분 또는 모든 다른 성분들을 함유한 수성 조성물의 마지막 구성 성분들 중 하나 또는 마지막 구성 성분으로서 첨가되며, 그 결과, 합성 수지와, 실란, 실란올 및/또는 실록산 간의 반응은 보다 덜 강력하고/거나 단지 느리게 진행된다.

[0093] 수성 조성물은 바람직하게는 실란, 실란올 및/또는 실록산을 기반으로 한 적어도 하나의 물질을 함유한다. 일부 금속 표면, 예를 들어 갈발륨(Galvalume®)에 대해, 적어도 하나의 실란, 실란올 및/또는 실록산을 수성 조성물에 첨가하는 것이 바람직한 것으로 입증되었다.

[0094] 적어도 하나의 비-가수분해된, 부분적으로 가수분해된 및/또는 완전히 가수분해된 실란 및/또는 적어도 하나의 상응하는 실란올 및/또는 실록산은 바람직하게는 수성 조성물에 첨가된다. 수성 조성물은 바람직하게 적어도 하나의 부분적으로 가수분해된 및/또는 완전히 가수분해된 실란 및/또는 적어도 하나의 상응하는 실란올 및/또는 실록산을 함유한다. 많은 구체예에서, 실란-계열 화합물이 첨가되는 경우, 이를 첨가하기 전에 실란올 적어도 부분적으로 가수분해하고 이러한 사전-가수분해물을 수성 조성물에 첨가하는 것이 유리한 것으로 입증되었다. 실란으로서 계산하여 활성 성분을 포함한 고형물을 기준으로 바람직하게는 0.03 내지 50 g/l 범위, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 30 g/l, 0.4 내지 15 g/l, 0.5 내지 8 g/l, 0.6 내지 4 g/l, 또는 0.7 내지



2 g/l 범위의 적어도 하나의 실란, 실란을 및/또는 실록산이 수성 조성물에 첨가된다. 실란으로 계산하여 수성 조성물 중에서의 적어도 하나의 실란, 실란을 및/또는 실록산의 함량은 바람직하게는 0.1 내지 50 g/l, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 35 g/l, 가장 바람직하게는 0.3 내지 20 g/l, 특히, 0.5 내지 10 g/l, 또는 0.7 내지 2 g/l이다.

[0095] 수성 조성물 중에서의 유기막 형성제의 함량 대 실란으로서 계산하여 적어도 하나의 실란, 실란을 및/또는 실록산의 함량의 비는 매우 다양할 수 있으며; 특히  $\leq (100 : 0.05)$ 일 수 있다. 이러한 비는 바람직하게는 100 : 10 내지 100 : 0.1, 100 : 8 내지 100 : 0.15, 또는 100 : 6 내지 100 : 0.25의 범위, 더욱 바람직하게는 100 : 4 내지 100 : 0.35, 100 : 2.5 내지 100 : 0.45, 또는 100 : 1.2 내지 100 : 0.55의 범위이다.

[0096] 본 발명에 따른 방법에서, 수성 조성물이 적어도 부분적으로 가수분해되거나 완전히 가수분해된 실란 및/또는 적어도 하나의 실록산을 함유하는 것이 바람직할 수 있다. 이는 접착 브릿지(adhesive bridge)가 기재와 건조된 보호막 및 임의의 후속하여 도포된 페인트 층 및/또는 플라스틱 코팅 사이에 형성된다는 장점을 제공하며, 이러한 결과로서, 개선된 페인트 접착력이 또한 달성된다. 또다른 장점은 적합한 실란/실란올/실록산이 건조된 보호막내에서 코팅 복합체의 강도 및 가요성, 및 기재에 대한 접착력을 실질적으로 개선시키는 접착 브릿지형 가교를 형성한다는 것이며, 그 결과로서, 이는 수많은 페인트 시스템에서 개선된 접착력을 달성시킨다. 첨가된 실란의 가수분해가 적을수록, 반응성이 더욱 커질 수 있다. 이에 따라, 일부 구체예에서, 용매가 존재하지 않거나 무수 유기 용매 중에 함유된 비-가수분해되거나 실질적으로 비-가수분해된 실란을 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

[0097] 실란은 아실옥시실란, 알킬 실란, 알킬 트리알콕시실란, 아미노실란, 아미노알킬 실란, 아미노프로필 트리알콕시실란, 비스-실릴 실란, 에폭시실란, 플루오로알킬 실란, 글리시드옥시실란, 예를 들어 글리시드옥시알킬 트리알콕시실란, 이소시아네이트 실란, 메르캅토 실란, (메트)아크릴레이토 실란, 모노실릴 실란, 폴리실릴 실란, 비스-(트리알콕시실릴프로필)아민, 비스-(트리알콕시실릴)에탄, 황-함유 실란, 비스-(트리알콕시실릴)프로필테트라실판, 우레이도실란, 예를 들어 (우레이도프로필트리알콕시)실란, 비닐 실란, 특히 비닐트리알콕시실란 및/또는 비닐트리아세톡시실란, 및/또는 적어도 하나의 상응하는 실란올 및/또는 실록산일 수 있다. 이는 예를 들어, 실란 함유물을 기준으로 8 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 1 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.5 중량% 이하의 함량의 적어도 하나의 알코올, 예를 들어 에탄올, 메탄올 및/또는 프로판올, 및 임의적으로 무기 입자와 혼합된 적어도 하나의 실란, 특히 적어도 하나의 아미노 실란, 예를 들어 비스-아미노 실란과 적어도 하나의 알콕시 실란의 혼합물, 예를 들어 트리알콕시실릴프로필 테트라실판 또는 비닐 실란과 비스-실릴 아미노실란 또는 비스-실릴 폴리실판 실란 및/또는 비스-실릴 아미노실란 또는 아미노실란과 폴리실릴-작용성 실란의 혼합물일 수 있다. 수성 조성물은 대안적으로 또는 추가적으로 상기 실란에 상응하는 적어도 하나의 실란올 및/또는 실록산을 함유할 수 있다. 2개 내지 5개의 C 원자의 사슬 길이 및 폴리머와 반응하기 위해 적합한 작용기를 갖는 이러한 실란/실란올/실록산이 바람직하다. 적어도 하나의 실란, 실란올 및/또는 실록산의 첨가는 접착 브릿지를 형성하고/거나 개개 합성 수지 및/또는 합성 수지들의 혼합물의 가교를 촉진시키기 위해 바람직할 수 있다.

[0098] 일부 구체예에서, 적어도 하나의 적어도 대부분 및/또는 완전히 가수분해되고/거나 적어도 대부분 및/또는 완전히 축합된 실란/실란올/실록산이 수성 조성물에 첨가될 수 있다. 많은 구체예에서, 비-가수분해된 실란은 금속 표면에 대해 적어도 부분적으로 가수분해된 실란/실란올 보다 약하게 결합한다. 많은 구체예에서, 대부분 가수분해되고 비-축합되거나 약간 축합된 실란/실란올/실록산은 금속 표면에 대해 적어도 부분적으로 가수분해되고 대부분 축합된 실란/실란올/실록산 보다 매우 양호하게 결합한다. 많은 구체예에서, 완전히 가수분해되고 대부분 축합된 실란올/실록산은 금속 표면에 대해 화학적으로 결합하려는 경향을 약간 나타낸다.

[0099] 입자 형태의 적어도 하나의 무기 화합물은 수성 조성물에 바람직하게는 0.1 내지 400 g/l, 더욱 바람직하게는 3 내지 200 g/l, 가장 바람직하게는 10 내지 100 g/l, 또는 20 내지 60 g/l 범위로 함유된다.

[0100] 수성 조성물 중에서의 유기막 형성제의 함량 대 입자 형태의 적어도 하나의 무기 화합물의 함량의 비는 매우 다양할 수 있으며; 특히  $\leq (100 : 0.1)$ 일 수 있다. 이러한 비는 바람직하게는 100 : 25 내지 100 : 0.5, 100 : 20 내지 100 : 1, 또는 100 : 15 내지 100 : 2의 범위, 더욱 바람직하게는 100 : 12 내지 100 : 3, 100 : 10 내지 100 : 4, 또는 100 : 8 내지 100 : 5의 범위이다.

[0101] 입자 형태의 무기 화합물 중에서, 본 발명에 따라 코팅의 투명성을 제공하고, 다시 말해서 무색, 백색 및/또는 단지 매우 희미하게 착색된 무기 화합물, 예를 들어 알루미늄 옥사이드, 바륨 설페이트, 실리카이트, 실리콘 디옥사이드, 콜로이드 실리콘 디옥사이드, 아연 옥사이드 및/또는 지르코늄 옥사이드는 가능한 한 거의 변질되지

않게 시각화할 수 있는 금속 표면의 시각적 특징을 유지시키기 위해 특히 바람직하다. 그러한 이유로, 대부분의 경우에서 무색, 백색 및/또는 매우 희미하게 착색된 이러한 입자 만이 수성 조성물에 첨가된다. 이러한 입자들은 특히 입자 제조자에 의해 사전코팅될 수 있다.

[0102]

본 발명에 따른 방법에서, 입자 형태의 무기 화합물로서, 미세 분말 또는 분산액, 예를 들어 카르보네이트, 옥사이드, 실리케이트, 또는 셀레이트, 특히 콜로이드 및/또는 무정형 입자가 첨가된다. 입자 형태의 무기 화합물로서, 알루미늄, 바륨, 세륨, 칼슘, 란탄, 실리콘, 티타늄, 이트륨, 아연 및/또는 지르코늄 중 적어도 하나의 화합물을 기초로 한 입자, 특히 알루미늄 옥사이드, 바륨 셀레이트, 세륨 디옥사이드, 실리콘 디옥사이드, 실리케이트, 티타늄 옥사이드, 이트륨 옥사이드, 아연 옥사이드 및/또는 지르코늄 옥사이드를 기초로 한 입자가 더욱 바람직하다. 평균입자크기가 6 nm 내지 200 nm, 더욱 바람직하게는 7 nm 내지 150 nm, 더욱 바람직하게는 8 nm 내지 90 nm, 더욱 바람직하게는 8 nm 내지 60 nm, 가장 바람직하게는 10 nm 내지 25 nm 범위의 입자가 입자 형태의 무기 화합물로서 바람직하게 사용된다. 이러한 입자들은 또한 겔 또는 졸의 형태를 가질 수 있다. 입자는 보다 양호한 분산을 달성시키기 위하여 예를 들어 알칼리-안정화될 수 있다. 입자 형태의 무기 화합물의 분산액에 봉소의 첨가는 필수적인 것이 아니며, 본 예에서 사용되지 않았다. 보다 큰 입자는 판상형 또는 타원형(oblong) 입자 형태를 갖는 것이 바람직하다. 부식 방지를 위하여, 나노입자 크기의 콜로이드  $\text{SiO}_2$ 의 첨가는 특히 적합하며, 여기서 입자는 표면 코팅되고/거나 개질될 수 있다. 의도된 적용에 따라, 친수성 및/또는 소수성 특징을 갖는 입자 형태의 적어도 하나의 무기 화합물은 바람직하게는 수성 조성물에 첨가된다.

[0103]

본 발명에 따른 수성 조성물은 적어도 하나의 유기 부식 억제제, 특히 적어도 하나의 아민(들)을 기초로 한 유기 부식 억제제, 바람직하게는 적어도 하나의 알칸올아민, 더욱 바람직하게는 적어도 하나의 장쇄 알칸올아민, 적어도 하나의 TPA-아민 착물, 예를 들어 산부가물-4-옥소-4-p-톨릴부티레이트-4-에틸모르폴린, 지방산을 지닌 적어도 하나의 폴리머 암모늄 염, 톨루엔 프로피온산의 적어도 하나의 아미노 착물, 적어도 하나의 숙신산 유도체, 예를 들어 2-메르캅토-벤조티아졸릴 숙신산 및/또는 이러한 아미노 염들 중 적어도 하나, 적어도 하나의 티타늄- 또는 지르코늄-함유 무기 화합물, 적어도 하나의 전도성 폴리머 및/또는 적어도 하나의 티올을 함유할 수 있다. 적어도 하나의 유기 부식 억제제는 바람직하게는 실온에서 아주 휘발성이지 않다. 이는 또한 수중에 20 g/l 초과 내지 1.5 중량% 미만으로 가용성이고/거나 수중에 용이하게 분산될 수 있는 경우가 바람직할 수 있다. 또한 그 중에서도 알킬 아미노에탄올, 예를 들어 디메틸 아미노에탄올 및/또는 TPA 아민을 기초로 한 착물이 더욱 바람직하다. 마지막으로 언급된 부식 억제제는 특히 보다 큰 부식 방지를 야기시키거나 이를 추가로 강화시키기 위해 첨가될 수 있다. 적어도 하나의 유기 부식 억제제는 더욱 바람직하게는 알칼리성, 특히 pH가 7 내지 11, 또는 8 내지 10인 알칼리성이다. 암모늄을 기초로 한 알칼리성 첨가제 또는 암모니아가 또한 임의적으로 첨가될 수 있다. 적어도 하나의 유기 부식 억제제의 첨가는 부식에 대해 보호하기 어려운 금속 표면의 경우에, 예를 들어 페인팅되지 않은 철 및 스틸 표면의 경우에, 특히 냉연 스틸 (CRS)의 표면의 경우에 더욱 바람직하다. 이는 플래시 녹형성(flash rusting) (건조 동안 빠른 녹형성)을 억제하는데 도움이 될 수 있다.

[0104]

수성 조성물에서, 특히 배스 중에서의 적어도 하나의 유기 부식 억제제의 함량은 바람직하게는 0.01 내지 50 g/l, 더욱 바람직하게는 0.08 내지 35 g/l, 가장 바람직하게는 0.2 내지 25 g/l, 0.3 내지 20 g/l, 또는 0.5 내지 16 g/l, 특히 1 내지 12 g/l, 2 내지 10 g/l, 3 내지 8 g/l, 또는 4 내지 6 g/l일 수 있다. 수성 조성물 중에서, 특히 배스 중에서의 유기막 형성제의 함량 대 유기 부식 억제제의 함량의 중량비는 매우 다양할 수 있으며, 특히  $\leq (100 : 0.08)$ 일 수 있다. 이러한 비는 바람직하게는 100 : 10 내지 100 : 0.1, 100 : 5 내지 100 : 0.2, 또는 100 : 2.5 내지 100 : 0.3의 범위, 더욱 바람직하게는 100 : 2 내지 100 : 0.4, 100 : 1.6 내지 100 : 0.6, 또는 100 : 1.2 내지 100 : 0.8의 범위일 수 있다.

[0105]

수성 조성물 중에서의 유기막 형성제의 함량 대 적어도 하나의 부식 억제제의 함량의 비는 매우 다양할 수 있으며, 특히  $\leq (100 : 0.05)$ 일 수 있다. 이러한 비는 바람직하게는 100 : 20 내지 100 : 0.1, 100 : 15 내지 100 : 0.3, 또는 100 : 10 내지 100 : 0.5의 범위, 더욱 바람직하게는 100 : 8 내지 100 : 0.6, 100 : 6 내지 100 : 0.8, 또는 100 : 4 내지 100 : 1의 범위일 수 있다.

[0106]

본 발명에 따른 방법에서, 적어도 하나의 유기 용매가 또한 첨가될 수 있다. 적어도 하나의 수-혼화성 및/또는 수용성 알코올, 에스테르 알코올, 글리콜 에테르 및/또는 N-메틸 피롤리돈은 예를 들어 유기 폴리머에 대한 유기 용매로서 사용될 수 있다. 그러나, 많은 경우에서 바람직하게는 유기 용매를 지니지 않고 단지 물 만이 첨가된다. 유기 용매의 함량은 바람직하게는 0.01 내지 100 g/l, 특히 0.1 내지 20 g/l, 또는 0.2 내지 5 g/l이다. 스트립 생산을 위하여, 단지 물만을 사용하고 가능한 소량의 알코올을 제외하고 유기 용매를 사용하지 않는 것이 바람직하다. 수성 조성물 중에서, 특히 배스 중에서의 유기막 형성제의 함량 대 유기 용매의 함량의

중량비는 매우 다양할 수 있으며, 특히  $\leq (100 : 0.001)$ 일 수 있다. 이러한 비는 바람직하게는 100 : 125 내지 100 : 0.05, 100 : 80 내지 100 : 0.2, 또는 100 : 60 내지 100 : 0.5의 범위, 더욱 바람직하게는 100 : 40 내지 100 : 1, 100 : 20 내지 100 : 1.5, 또는 100 : 10 내지 100 : 2의 범위이다.

[0107] 수성 조성물은 바람직하게는 무기산 및/또는 유기산이 존재하지 않는다. 본 발명에 따른 수성 조성물은 바람직하게는 자유 플루오라이드, 플루오라이드 착물, 예를 들어 헥사플루오로티탄산 또는 헥사플루오로지르콘산 및/또는 임의의 다른 방식으로 결합된 플루오라이드가 첨가되지 않는다.

[0108] 수성 조성물에는 바람직하게는 크롬(VI) 화합물이 거의 또는 전혀 존재하지 않고, 더욱 바람직하게는 크롬(III) 및 크롬(VI) 화합물이 거의 또는 전혀 존재하지 않는다. 개개의 구체예에서, 바람직하게는 크롬(VI) 화합물이 거의 존재하지 않는 수성 조성물은 크롬-부재 금속 표면 상에 단지 0.5 g/l 이하의 크롬 함량을 나타내고, 크롬-함유 금속 표면 상에 2 g/l 이하의 크롬 함량을 나타낸다. 다른 한편으로, 특히 드문 구체예에서, 본 발명에 따른 폴리머 코팅 하에서 크로메이트-함유 막의 형성이 요망될 수 있다. 크롬(III) 화합물의 함유물이 요망되는 경우, 수성 조성물 중에서의 크롬(III) 화합물의 함량은  $\text{Cr}^{3+}$ 로 계산하여 바람직하게는 0.01 내지 100 g/l, 더욱 바람직하게는 1 내지 60 g/l, 또는 5 내지 30 g/l이다. 수성 조성물 중에서, 특히 베스 중에서의 유기막 형성제의 함량 대  $\text{Cr}^{3+}$ 로 계산한 크롬(III) 화합물의 함량의 중량비는 매우 다양할 수 있으며, 특히  $\leq (100 : 0.005)$ 일 수 있다. 이러한 비는 바람직하게는 100 : 120 내지 100 : 0.1, 100 : 100 내지 100 : 0.5, 또는 100 : 80 내지 100 : 1의 범위, 더욱 바람직하게는 100 : 60 내지 100 : 4, 100 : 40 내지 100 : 8, 또는 100 : 25 내지 100 : 12의 범위이다.

[0109] 대부분의 구체예에서, 수성 조성물에 크롬이 의도적으로 첨가되지 않는 것이 바람직하다. 베스 중에 발생하는 크롬 함유물은 피클링 어택에 의해 금속 표면으로부터 용해될 수 있고/거나 소량의 불순물의 함유물로부터 유래되고/거나 베스의 업스트림으로부터 및/또는 용기 및 파이프로부터 유입될 수 있다. 카드뮴, 니켈, 코발트 및/또는 구리의 함유물 역시 바람직하게는 매우 적게 유지되고 첨가되지 않는다. 그러나, 일반적으로 본 발명에 따른 조성물에 대한 화학적 공격은 너무 약하여 스틸-강화 원소, 예를 들어 크롬 또는 니켈이 스틸 표면으로부터 용해되지 않을 수 있다. 본 발명에 따른 수성 조성물에는 바람직하게는 임의적으로 크로메이트(들), 특히  $\text{Cr}^{3+}$ 를 기초로 한 Cr을 제외하고 주기율표의 제 1, 제 2 및 제 5 내지 제 8 아족으로부터의 금속이 첨가되지 않는다.

[0110] 본 발명에 따른 특히 바람직한 수성 조성물은 그 중에서도 1) 막 형성제로서 폴리카보네이트-폴리우레탄을 기반으로 한 적어도 하나의 합성 수지 및 임의적으로 적어도 하나의 추가 합성 수지 및/또는 적어도 하나의 추가 합성 수지 구성 성분, 예를 들어 폴리에스테르, 2) 적어도 하나의 막-형성 보조제, 3) 적어도 하나의 가교제, 4) 적어도 하나의 윤활제, 및 5) a) 적어도 하나의 실란/실란올/실록산 및/또는 b) 입자 형태의 적어도 하나의 무기 화합물, 특히 알루미늄 옥사이드, 실리케이트, 실리콘 디옥사이드, 콜로이드 실리콘 디옥사이드, 티타늄 옥사이드, 아연 옥사이드 및/또는 지르코늄 옥사이드를 기초로 한 무기 화합물, 및 임의적으로 6) 적어도 하나의 유기 부식 억제제, 및 임의적으로 7) 적어도 하나의 추가 첨가제를 함유한다. 수성 조성물은 바람직하게는 실질적으로 구성 성분 1) 내지 7)로 구성된다.

[0111] 또한 균일한 표면 커버리지(surface coverage) 및 막 두께의, 불침투성이고 결합이 없는 습윤 막을 도포하기 위해 적어도 하나의 습윤제를 첨가하는 것이 바람직하다. 대체로 이러한 목적을 위하여 많은 습윤제, 바람직하게는 아크릴레이트, 실란, 폴리실록산 및/또는 알코올이 적합하며, 이는 수성 조성물의 표면 장력을 낮춘다. 많은 경우에서, 소포제의 첨가가 필요할 것이다. 페인트를 위해 흔히 사용될 수 있는 페인트 첨가제를 포함한, 이와 관련하여 첨가될 수 있는 유용한 첨가제가 대체로 당업자에게 알려져 있다.

[0112] 수성 조성물은 임의적으로 살생물제(biocide), 소포제, 습윤제, pH 조절제 및/또는 적어도 하나의 첨가제, 통상적으로 페인트 또는 페인트-형 조성물 중 각각 적어도 하나를 함유할 수 있다. 적어도 하나의 첨가제 유형, 예를 들어 양호한 습윤화 및 도포된 처리 막의 흐름에 기여하는 적어도 하나의 폴리실록산, 및/또는 적어도 하나의 소포제, 예를 들어 도포 동안에 수성 조성물의 기계적 하중하에서 폼형성(foaming)을 감소시키기 위한 적어도 하나의 미네랄 오일 소포제의 첨가가 더욱 바람직하다. 또한, 적어도 하나의 페인트 첨가제, 예를 들어 흔히 페인트 또는 프라이머에 첨가되는 페인트 첨가제가 또한 첨가될 수 있다. 수성 조성물 중에서의 이러한 첨가제의 함량은 바람직하게는 0.05 내지 50 g/l의 범위, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 40 g/l, 0.5 내지 30 g/l, 1 내지 20 g/l, 또는 2 내지 10 g/l의 범위이다. 수성 조성물 중에서, 특히 베스 주에서의 유기막 형성제의 함량 대 첨가제의 함량의 중량비는 매우 다양할 수 있으며, 특히  $\leq (100 : 0.001)$ 일 수 있다. 이러한 비는 바람



직하계는 100 : 25 내지 100 : 0.05, 100 : 20 내지 100 : 0.2, 또는 100 : 15 내지 100 : 0.4의 범위, 더욱 바람직하계는 100 : 10 내지 100 : 0.6, 100 : 8 내지 100 : 0.8, 또는 100 : 5 내지 100 : 1이다.

[0113] 주로 물로 희석시킴으로써 배스 조성물을 제조하기 위한 농축물에 대하여, 및/또는 배스에서의 비교적 장시간 작업의 과정에서 배스 조성물을 조절하기 위한 구성(make-up) 용액에 대하여, 바람직하계는 배스 조성물의 거의, 거의 모든 또는 모든 구성 성분을 함유하는 수성 조성물이 사용된다. 반응 촉진제 및 건조 촉진제, 예를 들어 파라-톨루엔 설펡산의 모르폴린 염의 별도의 첨가가 특히 멜라민 수지 가교제를 함유한 수성 조성물의 경우에 경화의 목적을 위하여 바람직할 수 있다. 농축물 및/또는 구성 용액은 바람직하계는 배스 용액 보다 개개의 구성 성분의 대해서 3배 내지 10배 더 농축된 농도를 갖는다. 그러나, 일부 경우에서 배스 조성물로서 "농축물"을 직접, 임의적으로 특히 물로 5 내지 30%로 희석시킨 후에, 또는 특히 물로 30 내지 1000%로 희석시킨 후에 사용하는 것이 가능하다.

[0114] 배스에서 배스 농도로 희석시키기 위한 농축물의 경우에서, 하기에 나열된 구성 성분/화합물의 함량은 바람직하계는 기술된 범위이다:

[0115] 유기막 형성제: 100 - 700 g/l, 150 - 600 g/l, 200 - 500 g/l.

[0116] 막-형성 보조제: 0.5 - 100 g/l, 1 - 80 g/l, 1.5 - 60 g/l.

[0117] 무기 가교제, 유기 가교제 및/또는 광개시제:

[0118] 각각 0.5 - 100 g/l, 1 - 80 g/l, 1.5 - 60 g/l.

[0119] 윤활제: 0.5 - 100 g/l, 1 - 80 g/l, 1.5 - 60 g/l.

[0120] 실란으로 계산하여 실란/실란올/실록산:

[0121] 0.5 - 100 g/l, 1 - 80 g/l, 1.5 - 60 g/l.

[0122] 상응하는 분말도의 입자 형태의 무기 화합물:

[0123] 0.5 - 100 g/l, 1 - 80 g/l, 1.5 - 60 g/l.

[0124] 유기 부식 억제제: 0.1 - 100 g/l, 1 - 80 g/l, 1.5 - 60 g/l.

[0125] 크롬(III) 화합물: 0, 0.5 - 100 g/l, 1 - 80 g/l, 1.5 - 60 g/l.

[0126] 유기 용매: 0.1 - 100 g/l, 1 - 80 g/l, 1.5 - 60 g/l.

[0127] 첨가제: 0.1 - 100 g/l, 0.5 - 80 g/l, 1 - 60 g/l.

[0128] 수성 조성물을 위해 상기에서 제공된 농도 및 상대적 중량 함량은 또한 본 발명에 따른 농축물 및 본 발명에 따른 구성 조성물에 적용된다.

[0129] 그러나, 특히 물로 희석시키고 임의적으로 적어도 하나의 추가 물질을 첨가함으로써 상응하는 배스 조성물을 형성시키기 위해 농축물이 사용되는 경우에, 모든 또는 거의 모든 다른 구성 성분의 함유물을 지닌 농축물 B와 별도로 실란/실란올/실록산의 함유물을 지닌 농축물 A를 유지시키고 배스에서만 이러한 구성 성분들을 합치는 것이 제안된다. 이러한 측면에서, 적어도 하나의 실란, 실란올 및/또는 실록산은 또한 임의적으로 일부 또는 전부가 고체 상태로 존재할 수 있고/거나 고체 상태로 첨가될 수 있고/거나 분산액 또는 용액으로서 첨가될 수 있다. 농축물 A 중에서의 실란/실란올/실록산의 함량은 바람직하계는 상응하는 실란올을 기준으로 계산하여 0.01 내지 1000 g/l의 범위이다. 이는 더욱 바람직하계는 0.02 내지 200 g/l의 범위, 가장 바람직하계는 0.05 내지 120 g/l의 범위, 특히 0.1 내지 60 g/l의 범위이다. 그러나, 농축물 A 및/또는 배스의 농도 범위는 또한 적용에 따라 상이한 함량을 가늠케 한다.

[0130] 본 발명에 따른 방법과 관련하여, 수성 조성물은 풀러 코팅, 유동 코팅, 블레이트 코팅, 스퍼터링, 스프레이, 브러싱 또는 딥핑, 또한 수성 조성물의 상승된 온도에서의 딥핑에 의해, 및 임의적으로 후속 스쿼징, 예를 들어 롤러로의 스쿼징에 의해 도포될 수 있다.

[0131] 수성 조성물은 6.5 내지 11, 바람직하계는 7 내지 10.5, 7.5 내지 10, 또는 8 내지 9.5의 pH를 가질 수 있다. 수성 조성물의 제조 동안에 pH가 6.5 내지 11의 수치를 벗어나는 경우에, 적합한 첨가물로 pH를 6.5 내지 11로, 또는 이러한 범위내에서 보다 좁은 작업 범위가 되게 하는 것이 제안된다.

- [0132] 수성 조성물은 5 내지 50℃의 범위, 바람직하게는 10 내지 40℃, 더욱 바람직하게는 18 내지 25℃, 및/또는 드물게 50 내지 95℃의 온도에서 금속 표면에 도포될 수 있다.
- [0133] 일부 구체예에서, 이러한 막의 경우에서의 최종 건조는 여러날 동안 계속될 수 있는 반면, 실질적인 건조는 단 몇초만에 완료될 수 있다. 일부 상황하에서, 경화는 최종 건조 및 경화 상태가 달성될 때까지 수주 동안 지속될 수 있으며, 여기서 막 형성 및/또는 가교가 일어날 수 있다. 요구되는 경우, 경화 상태는 추가적으로 예를 들어 UV선으로의 조사에 의해, 및/또는 열에 의해, 및/또는 예를 들어 자유 NCO기를 함유한 화합물의 첨가 및 카르복실기를 함유한 폴리머의 히드록실기와 이의 반응에 의해 가교를 촉진시키므로써 촉진되고/거나 증대될 수 있다.
- [0134] 금속 표면 상에서 수성 조성물의 액체막을 건조시키기 위한 건조 온도는 바람직하게는 10 내지 400℃ PMT (최대 금속 온도 (peak metal temperature)), 더욱 바람직하게는 20 내지 200℃, 60 내지 150℃, 또는 70 내지 120℃의 범위이다. 건조 시간은 바람직하게는 0.5초 내지 120분, 더욱 바람직하게는 0.1초 내지 30분, 0.3초 내지 60초, 또는 0.5초 내지 20초이다.
- [0135] 코팅된 금속 표면은 또한 유기막 형성제의 화학적 조성에 따라 20 내지 400℃, 바람직하게는 40 내지 120℃, 또는 140 내지 350℃, 가장 바람직하게는 60 내지 100℃, 또는 160 내지 300℃ PMT (최대 금속 온도)의 범위의 온도에서 건조될 수 있다. 건조를 위한 필요한 체류 시간은 건조 온도에 대해 실질적으로 반비례한다: 예를 들어, 스트립 형태의 물질에 대해 합성 수지의 화학적 조성에 따라 100℃에서 1 내지 20초이거나, 250℃에서 1 내지 3초, 또는 20℃에서 30분이지만, 멜라민-포름알데히드 수지와 조합한 자유 카르복실기를 갖는 폴리에스테르 수지는 일반적으로 120℃ 미만의 온도에서 건조시킬 수 없다. 다른 한편으로, 코팅된 성형부는 특히 벽두께에 따라 상당히 오랜 동안 건조되어야 한다. 건조를 위한 적합한 건조 디바이스로는 특히 공기 순환, 유도, 적외선, 근적외선 및/또는 마이크로파를 기초로 한 건조 디바이스가 있다.
- [0136] 본 발명에 따른 조성물, 및/또는 건조막 두께가 0.01 내지 10  $\mu\text{m}$ 이고 특히 착색되지 않고 투명한 코팅을 제조하기 위한 본 발명에 따른 방법을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 대체로, 코팅을, 예를 들어 염료, 착색 및/또는 광-흡수 안료, 및/또는 착색 및/또는 광흡수 입자로 착색시키는 것이 가능하다. 본 발명에 따른 코팅의 막 두께는 바람직하게는 0.1 내지 6  $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 0.2 내지 5  $\mu\text{m}$ , 가장 바람직하게는 0.4 내지 4  $\mu\text{m}$ , 특히 0.7 내지 2  $\mu\text{m}$ 의 범위이다.
- [0137] 건조되고 또한 임의적으로 경화된 막은 바람직하게는 DIN EN ISO 1522에 따른 코니그 진자 경도 시험기로 측정하여 30 내지 220 s, 바람직하게는 60 내지 210 s, 90 내지 200 s, 또는 120 내지 190 s의 코니그 진자 경도를 갖는다. 본 발명에 따라 형성된 코팅은 두께가 10  $\mu\text{m}$  이하의 얇은 코팅 위에서도 아닌 화학적으로 동일하고 충분히 두꺼운 코팅을 갖는 시편에서만 시험되어야 한다.
- [0138] 건조되고 또한 임의적으로 경화된 막은, 직경이 3.2 mm 내지 38 mm의 맨드릴에 대해 DIN ISO 6860에 따라 굴곡성 시험(mandrel bend test) (시험 표면에서 표면 크래킹을 야기시키지 않음)에서 원뿔 맨드릴(conical mandrel) 위로 매우 크게 굽혀질 때, 구리 설페이트와의 후속 습윤화 과정 동안에 크래킹된 금속 표면 상에 구리의 침전으로 인해 칼라의 변화를 통해 가시화될 수 있는 2 mm 보다 긴 어떠한 크랙도 형성되지 않도록 가요성을 갖는다. 굴곡성 시험 및 결함(flaw)을 검색하기 위해 구리 설페이트 용액 중에 이러한 방식으로 형성된 영역의 후속 딥핑을 이용한 가요성의 증명은 재현가능한 시험 결과를 확보하고, 예를 들어 240 시간 동안 지속하는 시간-소비적 부식 시험을 필요로 하지 않는다는 장점을 가지며, 이는 일부 경우에서 금속 표면의 화학적 조성과 거칠기에 따라 제한된 범위로만 서로 비교될 수 있는 가변적 결과를 이끌어 낼 수 있다. 이러한 시험을 위해, 알루미늄 합금과 같은 더욱 기본적인 금속 표면의 경우에, 옥사이드 층을 가능한한 많이 제거하기 위해, 코팅 이전에 먼저 피클링(pickling)에 의해 금속 표면을 세척하는 것이 필수적이다.
- [0139] 성형부, 예를 들어 코일-코팅 페인트로 코팅된 시트 상에서의 T-밴드 시험에서 탈착된 표면의 영역의 백분율은 바람직하게는 8% 이하, 더욱 바람직하게는 5% 이하, 가장 바람직하게는 2% 이하이며, 최고의 수치는 0%에 가까우며, 이는 대개 단지 미세한 크랙만이 발생한 것이다. 이러한 목적을 위하여, 특히 코팅된 코일에 대해 통상적인 분석에서 비교 시험을 위해, 실리콘 폴리에스테르를 기초로 한 코일-코팅 페인트가 바람직하게는 사용될 수 있다. 그러나, 크래킹의 부재(freedom from cracking) 및/또는 크랙의 크기는 또한 실질적으로 사용되는 페인트의 특성에 의존적이다.
- [0140] 스트립의 코팅에서, 코팅된 스트립은 임의적으로 40 내지 70℃ 범위의 온도로 냉각시킨 후에, 코일에 감겨질 수 있다.

- [0141] 페인트, 폴리머, 라커(lacquer), 기능성 플라스틱 코팅, 접착제 및/또는 접착제 지지체, 예를 들어, 자체-접착제 필름으로 구성된 적어도 하나의 (추가) 코팅은 일부 또는 전부 건조되거나 건조되고 경화된 막, 특히 습윤 페인트, 분말 코팅, 플라스틱 코팅, 특히 막 코팅을 목적으로 하는 접착제에 도포될 수 있다.
- [0142] 또한, 본 발명에 따른 방법은 물, 및/또는 수성 세정 용액, 예를 들어 알칼리성 세정 용액으로서의 세정과 같은 후속 후-처리없이 통상적인 방식으로 세척된 금속 표면 처리를 위해 사용되는 것이 가능하다.
- [0143] 수성 조성물로 본 발명에 따라 코팅된 금속 부품, 특히 스트립 또는 스트립 섹션은 성형되거나, 페인팅되거나, PVC와 같은 폴리머로 코팅되거나, 페인팅되거나, 접착되거나, 핫-납땜(hot-solder)되거나, 용접되거나/되고 클린칭(clinching) 또는 다른 접합 방법에 의해 서로 또는 다른 구성 요소들에 연결될 수 있다. 건축 적용을 위한 금속 스트립의 코팅을 위한 이러한 공정들은 대체로 알려져 있다. 금속은 일반적으로 먼저 페인팅되거나 코팅되고, 이후 성형된다. 본 발명에 따른 코팅이 플라스틱으로 코팅되거나 페인팅되는 경우, 납땜되고/거나 용접된 조인트(joint)는 코팅을 적어도 부분적으로 제거하지 않으면서 생산되지 않을 수 있다.
- [0144] 수성 조성물로 본 발명에 따라 코팅된 금속 표면을 갖는 부품은 와이어, 스틸 스트립, 금속 시트, 클래딩(cladding), 스크리닝(screening), 자동차 차체 또는 자동차 차체 부품, 운송수단, 트레일러, 캐리밴(caravan) 또는 비행체(flying body)의 부품, 덮개(covering), 하우징(housing), 램프, 라이트(light), 신호등 구성요소(traffic light element), 가구의 품목(item) 또는 가구 구성요소, 가전 용품의 품목, 프레임, 프로파일(profile), 복잡한 형상을 갖는 성형된 부품, 방호 울타리(crash barrier) 구성요소, 라디에이터 구성요소 또는 펜싱 구성요소, 범퍼, 하나 이상의 파이프 및/또는 프로파일로 구성되거나 이를 갖는 부품, 윈도우, 문 또는 자전거 프레임, 와이어 와인딩(wire winding), 와이어 메시(wire mesh) 또는 작은 부품일 수 있다.
- [0145] 본 목적은 또한 적어도 하나의 금속 표면을 갖는 코팅된 기재에 의해 달성되며, 여기서 기재는 그 위에 본 발명에 따른 코팅이 본 발명에 따른 방법에 따라 제조된 적어도 하나의 금속 표면을 갖는다.
- [0146] 본 목적은 최종적으로 추가 코팅 이전에 금속 표면을 사전처리하거나 금속 표면을 처리하기 위한 수성 조성물로 달성되며, 상기 조성물은 물 이외에도 a) 내지 f)를 포함하는 것을 특징으로 한다:
- [0147] a) 주요 성분으로서, 폴리카르보네이트, 폴리우레탄, 이오노머, 폴리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르, 폴리에테르 및/또는 폴리스티렌으로 구성된 군으로부터 선택된 합성 수지를 기반으로 한 폴리머, 코폴리머, 블록 코폴리머 및/또는 그래프트(graft) 코폴리머 형태의 하나 이상의 수용성 및/또는 수분산성 합성 수지를 유기막 형성제에서의 합성 수지(들)의 70 내지 100 중량% 함량으로 포함하는, 하나 이상의 합성 수지로 구성된 유기막 형성제로서, 폴리카르보네이트 및 폴리우레탄 각각의 함량이 10 중량% 이상인 유기막 형성제,
- [0148] b) 유기막 형성제용 막-형성 보조제로서의 하나 이상의 장쇄 알코올,
- [0149] c) 하나 이상의 가교제,
- [0150] d) 하나 이상의 윤활제, 및
- [0151] e) A) 실란, 실란올 및/또는 실록산을 기반으로 한 하나 이상의 물질, 및/또는 B) 주사전자현미경으로 측정하는 경우 평균입자직경이 0.005 내지 0.3  $\mu\text{m}$ 의 범위인 입자 형태의 하나 이상의 무기 화합물, 및
- [0152] f) 임의적으로 하나 이상의 유기 부식 억제제, 하나 이상의 유기 용매 및/또는 하나 이상의 첨가제.
- [0153] 본 발명에 따른 방법은 특히 페인팅 이전의 금속 스트립의 표면 사전처리의 영역에서, 언급된 크로메이트-풍부 및/또는 산-함유 공정에 대한 대안적인 방법이다. 이와 비교하여, 본 방법은 부식 방지 및 페인트 접착 측면에서 유사하게 양호한 결과를 제공한다. 본 발명에 따른 코팅은 크롬(VI) 화합물이 거의 또는 전혀 존재하지 않는다. 그러나, 많은 구체예에서, 이러한 것들은 또한 크롬(III) 화합물이 거의 또는 전혀 존재하지 않을 수 있으며, 이에 의해 품질의 임의의 실질적 손실 또는 모든 면에서 품질의 임의의 손실을 허용하지 않는다.
- [0154] 그러나, 드문 구체예에서, 본 발명에 따른 방법은 또한 유리하게는, 보호 코팅에 대한 손상의 경우에 부식 방지가 넓은 범위에서 및 높은 수준의 신뢰성으로 유지되어야 하는 경우,  $\text{Cr}^{3+}$ 를 기초로 한, 적어도 하나의 크로메이트-함유 화합물의 함유물과 함께 사용될 수 있으며, 여기서 이러한 손상은 기재 표면이 본 발명에 따른 코팅 액체로 처리된 기재의 이동, 저장 및 어셈블리 동안 기계적 하중에 의해 야기될 수 있는 것이다.
- [0155] 또한, 본 발명에 따른 방법은 물 또는 세정 수용액으로서의 세정과 같은 후속 후-처리없이 통상적인 방식으로 세척된 금속 표면의 처리를 위해 사용되는 것이 가능하다.

- [0156] 본 발명에 따른 방법은 특히 스queegee 롤러(squeegee roller) 및/또는 롤 코팅기에 의해 수성 조성물을 도포하는데 적합하며, 여기서 수성 조성물은 추가 중간 공정 단계 (드라이-인-플레이스(dry-in-place) 기술) 없이 도포 직후에 건조될 수 있다. 이는 통상적인 스프레이 및/또는 딥 공정, 예를 들어 특히 후속 세정 단계, 예를 들어, 크로메이트화(chromating) 또는 아연 포스페이트화(zinc phosphating)를 갖는 공정과 비교하여 본 방법을 상당히 단순화시키며, 도포 이후에 세정 공정이 필수적이지 않기 때문에, 플랜트 세척 목적을 위한 매우 적은 양의 세정수만이 작업들의 종결시에 축적되며; 이는 역시 세정 용액으로의 스프레이 방법을 이용하여 확립된 크롬-부재 공정에 비해 장점을 나타낸다. 이러한 세정수는 베스 조성물의 새로운 베스로 재순환될 수 있다.
- [0157] 본 발명에 따라 코팅된 금속 표면은 바람직하게는 깨끗한 금속 표면이다. 이러한 관계에 있어서, 용어 "깨끗한 금속 표면(clean metallic surface)"은 세척이 요구되지 않는 비-세척된 금속 표면, 예를 들어 새로이 아연도금된 표면, 또는 새로이 세척된 표면을 의미한다.
- [0158] 금속 표면(들)으로서, 알루미늄, 철, 구리, 마그네슘, 니켈, 티타늄, 주석, 아연, 및/또는 알루미늄 및/또는 철, 구리, 마그네슘, 니켈, 티타늄, 주석 및/또는 아연을 함유한 합금으로 구성된 금속 표면은 바람직하게는 본 발명에 따른 수성 조성물로 코팅된다. 전기아연도금된, 합금 전기아연도금된, 용융아연도금된(hot-dip galvanised) 및/또는 합금 용융아연도금된 표면의 본 발명에 따른 코팅이 특히 바람직하다. 금속 코팅 또는 Al- 및 Zn-함유 코팅으로서 AlSi 합금, ZnAl 합금, 예를 들어 Galfan<sup>®</sup>, AlZn 합금, 예를 들어 Galvalume<sup>®</sup>, ZnFe 합금, ZnNi 합금, 예를 들어 Galvanneal<sup>®</sup>, ZnTi 합금 및 다른 Zn 합금의 본 발명에 따른 코팅이 특히 바람직하다.
- [0159] 이와 관련하여 금속 표면의 우수한 내구성을 지닌 보호가 특히 금속 코팅 또는 Al- 및 Zn-함유 코팅으로서 AlSi 합금, ZnAl 합금, 예를 들어 Galfan<sup>®</sup>, AlZn 합금, 예를 들어 Galvalume<sup>®</sup>, ZnFe 합금, ZnNi 합금, 예를 들어 Galvanneal<sup>®</sup>, ZnTi 합금 및 다른 Zn 합금 상에서 가능하도록, 추가 사전처리 코트의 앞선 도포 없이 본 발명에 따른 폴리머의 임의적으로 크로메이트-부재 코팅을 사용하는 것이 충분히 가능하며, 여기서 상기 보호는 폴리머 코팅의 도포에 의해 달성될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 코팅은 더 심각하게 부식이 발생하기 쉬운 금속 표면, 예를 들어 철 및 스틸 합금으로 구성된 금속 표면의 경우에, 특히 냉연 스틸의 경우에 입증되며, 또한 수성 조성물에 적어도 하나의 부식 억제제를 첨가하는 것이 유리하다. 냉연 스틸 (CRS) 상에서 처리 액체를 건조시키는 동안 플래시 녹형성(Flash rusting)은 이러한 방식으로 억제될 수 있다.
- [0160] 이에 따라 더 비용 효율적이고 환경친화적인 부식 방지가 달성될 수 있으며, 이는 또한 고가의 라디칼 가교를 필요로 하지 않는 대신에 간단하게 건조 및 막형성에 의해 및/또는 "통상적인 화학적" 경화에 의해 적절하게 경화될 수 있으며, 통상적인 화학적 경화는 흔히 "열적 가교"로서 알려져 있다.
- [0161] 그러나, 일부 경우에, 특정 공정 단계에서 알맞은 하드 코팅(hard coating)을 빠르게 수득하는데 도움이 될 수 있다. 이러한 경우에, 적어도 하나의 광개시제를 첨가하고 화학 방사선, 특히 UV선을 기초로 부분 가교를 달성하기 위한 적어도 하나의 라디칼 가교, 특히 UV 가교하는 폴리머 구성 성분을 선택하는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 경우에, 합성 수지 중 적어도 하나가 막형성에 의해 및/또는 화학적 및/또는 화학적/열적 가교에 의해 및 라디칼 가교 모두에 의해 가교될 수 있는 경우 적어도 하나의 특별한 라디칼적으로 가교하는 합성 수지를 첨가하는 것이 절대적으로 필요한 것은 아니다. 본 발명에 따른 코팅은 이후 화학 방사선, 예를 들어, 전자빔 및/또는 UV선에 의해 부분적으로, 및 건조 및 막형성에 의해 및/또는 열가교에 의해 부분적으로 경화될 수 있다. 가교제 및 광개시제는 일반적으로 알려진 것이다. 이러한 경우에, a) 화학적 가교 이후에 화학적/열적 가교가 뒤따를 수 있으며, b) 화학적 가교 이후에 라디칼 가교가 뒤따를 수 있으며, c) 화학적/열적 가교 후에 라디칼 가교가 뒤따를 수 있으며, d) 화학적 가교 이후에 화학적/열적 가교가 뒤따르고, 마지막으로 라디칼 가교가 뒤따를 수 있다. 반대로, 건조 후 또는 비교적 낮은 온도에서도 가능한 거의 완전한 건조 후에, e) 예를 들어 적어도 전자빔 및/또는 UV선에 의해 개시된 라디칼 가교 이후에 화학적 및/또는 열적/화학적 가교가 뒤따르는 것이 가능할 수 있다. 후자는 또한 예를 들어 라인에서 가열에 기인하여 조사 공정의 과정 동안에 및/또는 추가적으로 가열에 의해 개시될 수 있다. 특히 높은 가교도는 적어도 이중 가교로 인하여 가능할 수 있다. 다른 한편으로, 이에 따라 예를 들어 성형 이전에 제 1 가교를, 및 이러한 성형 후에 제 2 가교를 수행하는 것이 가능하다. 이러한 방식으로, 폴리머 코팅의 탄성, 성형성, 연성 및 경도는 요구되는 경우 및 임의적으로 특정 가공 단계에 따라 조정될 수 있다. 그러나, 건조 및 막형성은 바람직하게는 라디칼 경화 이전에 일어난다. 이는 고속 벨트 라인 상에서의 도포의 경우에 및/또는 제 1 가교 (=경화)를 위해 특히 중요할 수 있다. 라디칼 가교 비율은 전체 가능한 경화의 0 내지 50%, 바람직하게는 5 내지 35%를 구성할 수 있다.



- [0162] 수성 조성물, 특히 베스에서의 적어도 하나의 가교제 및/또는 적어도 하나의 광개시제의 함량은 바람직하게는 0.01 내지 50 g/l, 더욱 바람직하게는 0.08 내지 35 g/l, 가장 바람직하게는 0.2 내지 25 g/l, 0.3 내지 20 g/l, 또는 0.5 내지 16 g/l, 특히 1 내지 12 g/l, 2 내지 10 g/l, 3 내지 8 g/l, 또는 4 내지 6 g/l일 수 있다. 수성 조성물, 특히 베스에서의 유기막 형성제의 함량 대 가교제 및/또는 광개시제의 함량의 중량비는 매우 다양할 수 있으며; 특히  $\leq 300 : 1$ 일 수 있다. 이러한 비는 바람직하게는 10 : 1 내지 250 : 1, 20 : 1 내지 200 : 1, 또는 40 : 1 내지 160 : 1의 범위, 더욱 바람직하게는 50 : 1 내지 130 : 1, 60 : 1 내지 110 : 1, 또는 70 : 1 내지 100 : 1의 범위이다.
- [0163] 폴리머 및 거의 또는 완전히 크로메이트-부재인 코팅은 특히 막 두께가 0.1 내지 5  $\mu\text{m}$ , 0.3 내지 3  $\mu\text{m}$ , 또는 0.8 내지 2.2  $\mu\text{m}$ 인 경우에, 투명하고 얇게 착색된다는 추가 장점을 가지며, 이는 예를 들어 아연도금된 표면 또는 Galvalume<sup>®</sup> 표면의 금속 특성 및 통상적인 구조가 또한 코팅을 통해 정확하고 변경되지 않거나 실제로 변경되지 않게 인식될 수 있게 한다. 이러한 얇은 코팅은 또한 어렵지 않게 용접될 수 있다.
- [0164] 또한, 본 발명에 따른 폴리머 코팅은 매우 연성인데, 그 이유는 코팅, 건조 및 임의적으로 경화 후에도 및 임의적으로 장기간 동안 단단하고 부서지기 쉬운 것에 비해 비교적 덜 소성 상태(plastic state)로 존재하는 방식으로 조정될 수 있기 때문이다.
- [0165] 대부분의 구체예에서, 본 발명에 따른 폴리머 코팅은 프라이머, 페인트 또는 유사한 유기 조성물로 용이하게 오버코팅될 수 있다 (페인팅능력). 본 발명에 따른 폴리머 코팅은 플라스틱, 예를 들어 PVC로 다시 페인팅되거나 코팅될 수 있다. 본 발명에 따른 폴리머 코팅의 이러한 코팅은 도포 공정, 예를 들어, 분말 코팅, 습식 페인팅, 유동 코팅, 롤러 코팅, 브러싱 또는 딥핑에 의해 수행될 수 있다. 경화된 코팅은 본 발명에 따른 폴리머 코팅에 도포되는 방식으로 형성되며, 여기서 2개, 3개 또는 4개의 페인트 또는 플라스틱 코트가 또한 흔히 도포될 수 있고, 이는 대개 5 내지 1500  $\mu\text{m}$  범위의 전체 코팅 두께를 나타낸다.
- [0166] 본 발명에 따른 폴리머 코팅은 또한 특히 트윈-벽(twin wall) 샌드위치 구성요소의 생산을 위해 폴리우레탄 절연 폼으로 어려움없이 폼-배킹(foam-backed)될 수 있거나, 특히 운송수단 구조물에서 사용되는 통상적인 엔지니어링 접착제에 의해 용이하게 결합될 수 있다.
- [0167] 본 발명에 따른 코팅은 특히 프라이머 코트로서 사용될 수 있다. 적어도 하나의 앞서 도포된 사전처리 코트를 가지지 않거나 또한 이를 갖는 상기 코팅은 본 목적을 위하여 매우 적합하다. 이러한 사전처리 코트는 이후 특히 포스페이트, 특히 ZnMnNi 포스페이트를 기초로 하거나, 포스포네이트를 기초로 한 코팅, 실란, 및/또는 플루오라이드 착물, 부식 억제제, 포스페이트 폴리머 및/또는 미세 입자를 기초로 한 혼합물일 수 있다. 그러나, 이러한 것들은 또한 후속 코팅 이전에 사전처리 코트로서, 또는 후속 코팅 없이 패시베이션 코트로서 매우 효과적으로 사용될 수 있다.
- [0168] 사전처리 코트 또는 프라이머 코트는, 이후에 도포된 페인트와 함께, 매우 양호한 크롬-함유 코팅 시스템과 비교가능한 코팅 시스템을 형성하는 본 발명에 따른 코팅으로 얻어진다.
- [0169] 본 발명에 따른 코팅은 산업 규모에서 값싸고, 환경친화적이고, 용이하게 생산할 수 있고, 산업에서 용이하게 이용가능하다.
- [0170] 놀랍게도, 폴리카르보네이트 및 폴리우레탄의 실질적 함유물, 및 임의적으로 적어도 하나의 다른 합성 수지 및/또는 합성 수지 성분의 함유물을, 임의적으로 예를 들어 지방족 폴리카르보네이트-폴리우레탄을 기초로 실질적으로 폴리머, 코폴리머, 블록 코폴리머 및/또는 그라프트 코폴리머를 기초로 한 코폴리머 형태로 갖는 유기막 형성제가 매우 적합하다는 것을 발견하였다.
- [0171] 막 두께가 단지 대략 0.5 내지 2.5  $\mu\text{m}$ 임에도 불구하고, 본 발명에 따른 합성 수지 코팅으로, 특별히 고품질의 크로메이트-부재 막을 형성시킬 수 있으며, 이러한 막은 기재 표면을 탈색시키지 않고, 특별히 양호한 부식 방지를 제공하는 것은 놀라운 일이다. 또한, 적어도 하나의 실란/실란올/실록산의 첨가와 함께 적어도 하나의 가교제의 첨가가 내부식성을 현저하게 개선시킨다는 것은 놀라운 일이다. 또한, 놀랍게도, 적어도 하나의 유기 부식 억제제의 첨가는 부식 방지를 크게 개선시켰다. 마지막으로, 100 내지 160°C 범위의 용점  $T_m$ 을 갖는 적어도 하나의 고용용 윤활제와 함께 40 내지 90°C 범위의 용점  $T_m$ 을 갖는 적어도 하나의 저용용 윤활제의 첨가에 의해 본 발명에 따라 제조된 코팅의 내약품성(chemical resistance)이 상당히 개선되었다는 것은 놀라운 일이며, 아마도 이는 코팅에서의 나머지 공극 공간이 상승된 온도에서 건조의 결과로 닫혀졌기 때문이다. 코팅 공정 동안에 코팅의 온도 진행은 바람직하게는 저용용 윤활제가 용융되지만 고용용 윤활제가 용융되지 않도록

선택된다. 이러한 방식으로, 공극 및 다른 공동은 저용융 윤활제에 의해 채워질 수 있다.

- [0172] 많은 구체예에서, 약 1 내지 1.5  $\mu\text{m}$  범위의 건조 막 두께에서 실질적으로 폴리카르보네이트 및 폴리우레탄을 함유한 유기막 형성제를 지닌 크롬-부재 수성 조성물이 크롬-함유 조성물과 비교하여 우수한 부식 방지를 제공하는 것은 놀라운 일이다. 150°C 미만에서 본 발명에 따른 폴리머 코팅을 연화시키지 않으며, 다시 말해서 약 150°C 이하에서 특히 낮은 열가소성을 가지며, 약 180°C 이하의 온도에서 장시간 노출시에 높은 황변 저항(yellowing resistance)을 갖는다.
- [0173] 많은 구체예에서, 실란/실란올/실록산 및 특히 무기 가교제의 함유물과 함께 폴리카르보네이트 및 폴리우레탄을 함유한 유기 막 형성제를 갖는 수성 조성물은 염수 분무 시험에서 시험된 Galvalume<sup>®</sup>과 같은 Al-함유 코팅에서 암색화 현상(darkening)에 대한 예상치 못하는 특히 높은 저항을 나타낸다는 것은 놀라운 일이다.
- [0174] 막 두께가 단지 대략 0.8 내지 1.6  $\mu\text{m}$ 임에도 불구하고, 본 발명에 따른 폴리머 코팅으로 특히 고품질의 크로메이트-부재 막이 제조될 수 있으며, 이러한 막이 기재 표면을 변색시키지 않고 특히 양호한 부식 방지를 제공한다. 또한, 미세-입자 무기 입자의 첨가는 또한 내부식성의 추가로 현저히 개선시킨다는 것은 놀라운 일이다.
- [0175] 일부 크로메이트-부재 조성물에서, 본 발명에 따른 수성 조성물은 Galvalume<sup>®</sup> 표면에 약 1 내지 1.5  $\mu\text{m}$ 의 건조 막 두께로 직접 도포될 때, 검정색 염료의 이른 표시(early sign)가 발생하지 않는 높은 부식 방지를 나타낸다는 것은 놀라운 일이며, 그렇지 않은 경우 Galvalume<sup>®</sup>은 수성 조성물에 영향받기 매우 쉽다.
- [0176] 본 발명에 따른 방법은 추가적으로 종래 기술되고/거나 실행된 공정들에 비해, 알루미늄-풍부 표면 또는 알루미늄-함유 합금으로 코팅된 표면, 즉 스틸 기재 상에서 기재 표면의 암색화 현상을 초래하지 않고 기재 표면 상에 임의의 유백색 블룸(milky-white bloom)을 초래하지 않으며, 이에 따라 추가 칼라-부여 페인팅 없이 빌딩 및/또는 빌딩 구성요소의 데코레이션 디자인을 위해 사용될 수 있다는 장점을 제공한다. 금속 표면의 심미적 특징은 실제적인 변화없이 가시적으로 유지된다.
- [0177] 실시에 및 비교 실시예:
- [0178] 하기 기술된 실시예 및 비교 실시예는 본 발명의 대상을 더욱 상세히 예시하기 위해 의도된 것이다. 기술된 농도 및 조성은 실험실에서 사용되는 배스 조성물에 관한 것으로서 임의적으로 사용되는 더욱 농축된 배스 용액에 관한 것은 아니다. 상업적 스트립 공정 라인 상에서, 상응하는 수성 조성물의 농도는 통상적으로 도포 및 라인에 따라, 실험실에서 보다 거의 2배 내지 4배 클 것이다. 모든 기술된 농도는 활성 성분을 포함한 고형물 함량인 것으로 이해될 것이며, 다시 말해서 농도는, 사용된 원료 물질이 예를 들어 수용액 및/또는 분산액과 같은 희석된 형태인지의 여부에 무관하게, 활성 성분의 비율에 관한 것이다. 하기에 기술되는 조성물 이외에, 또한 상업적 실행에 있어서 다른 첨가제를 첨가하고/거나 이에 따라 첨가제의 총량을 증가시키거나 소포제 및/또는 흐름 조절제, 예를 들어 폴리실록산의 양을 증가시키기 위해 양을 조절하는 것이 필요하거나 요망될 수 있다.
- [0179] 합성 수지 A는 DIN EN IO 1522에 따른 페니그 진자 경도가 약 100 s인, 폴리아크릴레이트 및 폴리스티렌을 기초로 한 열가소성의 음이온적으로 안정한 코폴리머이다. 합성 수지 B는 DIN EN IO 1522에 따른 페니그 진자 경도가 약 140 s인, 폴리아크릴레이트 및 폴리스티렌을 기초로 한 열가소성의 음이온적으로 안정한 코폴리머이다. 합성 수지 C는 DIN EN IO 1522에 따른 페니그 진자 경도가 약 120 s인, 폴리아크릴레이트 및 폴리스티렌을 기초로 한 열가소성의 음이온적으로 안정한 코폴리머이다. 합성 수지 D는 DIN EN IO 1522에 따른 페니그 진자 경도가 약 30 s인, n-부틸 아크릴레이트 및 폴리스티렌을 기초로 한 열가소성의 음이온적으로 안정한 코폴리머이다. 합성 수지 E는 DIN EN IO 1522에 따른 페니그 진자 경도가 약 200 s인, 지방족 폴리우레탄 및 폴리카르보네이트를 기초로 한 열경화성의 음이온적으로 안정한 코폴리머이다. 합성 수지 F는 DIN EN IO 1522에 따른 페니그 진자 경도가 약 175 s인, 지방족 폴리우레탄 및 폴리카르보네이트를 기초로 한 열경화성의 음이온적으로 안정한 코폴리머이다. 합성 수지 G는 DIN EN IO 1522에 따른 페니그 진자 경도가 약 100 s인, 지방족 폴리에스테르-폴리우레탄 및 폴리아크릴레이트를 기초로 한 열경화성/열가소성의 음이온적으로 안정한 코폴리머이다. 합성 수지 H는 DIN EN IO 1522에 따른 페니그 진자 경도가 약 105 s인, 지방족 폴리카르보네이트-폴리우레탄 및 폴리아크릴레이트를 기초로 한 열경화성/열가소성의 음이온적으로 안정한 코폴리머이다. 합성 수지 K는 DIN EN IO 1522에 따른 페니그 진자 경도가 약 40 s인, 폴리에틸렌 및 폴리아크릴레이트를 기초로 한 열가소성의 음이온적으로 안정한 코폴리머이다. 합성 수지 L은 DIN EN IO 1522에 따른 페니그 진자 경도가 약 80 s인, 폴리에테르를 기초로 한 열경화성의 음이온적으로 안정한 코폴리머이다. 합성 수지 M은 DIN EN IO 1522에 따른 페니그 진

자 경도가 약 70 s인, 메타크릴산을 기초로 한 열가소성의 음이온적으로 안정한 코폴리머이다.

- [0180] 콜로이드 실리콘 디옥사이드의 입자 크기는 실질적으로 5 내지 50 nm의 범위이며, 이의 평균 입자 크기는 실질적으로 10 내지 20 nm의 범위이다.
- [0181] 왁스 1은 용점이 약 130℃인 양이온적으로 안정화된 산화된 폴리에틸렌 왁스 (HDPE)이다. 왁스 2는 용점이 56 내지 80℃인 음이온적으로 안정화된 파라핀 왁스이다. 왁스 3은 용점이 약 95℃인 음이온적으로 안정화된 파라핀 왁스이다. 이러한 것들은 윤활제 및 발포제로서 사용되었다.
- [0182] 소포제는 탄화수소, 소수성 실리카, 옥살레이트된 화합물 및 비-무기 에멀전제의 혼합물이다. 폴리실록산은 폴리에테르-개질된 디메틸 폴리실록산이고, 도포 동안에 습윤 막을 위한 습윤제 및 흐름 조절제로서 사용되었다.
- [0183] 막-형성 보조제는 트리프로필렌 글리콜 모노-*n*-부틸 에테르이며, 이는 막 형성을 위해 장쇄 알코올로서 사용되었다.
- [0184] 실란 1은 비-안정화된 에폭시-작용성 알콕시실란이며, 이는 비-가수분해된 상태로 첨가되었다. 실란 2는 안정화된 에폭시-작용성 알콕시실란이고, 비-가수분해된 상태로 첨가되었다. 실란 3은 비-안정화된 에폭시-작용성 알콕시실란이고, 이는 비-가수분해된 상태로 첨가되었다. 이러한 가교는 약 45℃에서 개시되고, 바람직하게는 60 내지 150℃의 범위에서 진행된다. 실란은 부식-억제 가교에 기여한다.
- [0185] 유기 가교제 1은 폴리카르보다이민을 기초로 한 가교제이다. 이의 가교는 약 80℃에서 개시되고, 바람직하게는 100 내지 130℃의 범위에서 진행된다. 유기 가교제 2는 삼작용성 폴리아리지리딘을 기초로 한 가교제이다. 이의 가교는 약 50℃에서 개시되고, 바람직하게는 60 내지 120℃의 범위에서 진행된다. 유기 가교제 3은 트리아진을 기초로 한 가교제이다. 이의 가교는 약 100℃에서 개시되고, 바람직하게는 120 내지 200℃의 범위에서 진행된다. 유기 가교제 4는 알콕시알킬 펄라민을 기초로 한 가교제이다. 이의 가교는 약 130℃에서 개시되고, 바람직하게는 150 내지 200℃의 범위에서 진행된다. 무기 가교제 5는 지르코늄 카르보네이트를 기초로 한 가교제이다. 이의 가교는 약 40℃에서 개시되고, 바람직하게는 60 내지 150℃의 범위에서 진행된다. 무기 가교제 6은 마찬가지로 지르코늄 카르보네이트를 기초로 한 가교제이다. 이의 가교는 약 40℃에서 개시되고, 바람직하게는 60 내지 150℃의 범위에서 진행된다.
- [0186] 유기 부식 억제제는 티타늄-함유 화합물이다.
- [0187] A) Galvalume® 스틸 시트의 코팅:
- [0188] 본 발명에 따른 실시예 E1 내지 E31, 및 비교 실시예 CE1 내지 CE12:
- [0189] 상업적 냉연되고 후속하여 합금 아연도금된 스틸 스트립(steel strip)으로부터 얻어진, 예를 들어 55% AlZn (Galvalume®)를 가지고, 보호를 목적으로 저장 동안에 기름을 바른 스틸 시트를 먼저 알칼리 스프레이 세척제로 그리스를 제거하고, 물로 세정하고, 상승된 온도에서 건조시켰다. 구성 성분들을 함께 혼합하고, 수성 분산액의 pH를 암모니아 용액을 이용하여 8.2로 조절하였다. 베스 조성물은 표 1에 따른 수성 조성물로 구성되었다. 규정된 양의 수성 조성물을, 약 10 ml/m<sup>2</sup>의 습윤 막 두께를 달성시키는 방식으로 롤 코팅기를 이용하여 도포하였다. 습윤 막을 약 70℃, 약 100℃, 또는 약 150℃ PMT의 온도에서 건조시켜 막으로 형성시키고, 약간 경화시켰다. 건조 동안에만 열을 가하였다. 이에 따라, 건조 동안에만 가교가 실질적으로 일어났으며 후속하여 후-가교로서 일어났다. 이러한 방식으로 처리된 강판을 이들의 부식 방지, 이들의 기계적 성질 및 다른 성질들에 대해 시험하였다. 모든 시험을 24 시간의 저장 시간 후에 수행하였다.
- [0190] 폴리머 코팅에서 결정된 성질을 하기 표에서 1 내지 5의 숫자를 갖는 시험 결과로 등급을 나누었으며, 여기서 1은 매우 양호한 것이며, 5는 적절하지 않은 것이다. Galvalume®의 경우에, 부식 방지에 대한 기호는 일정한 습도 및 공기 온도에서의 응축 기후 시험(condensation climate test), 대안적인 습도 및 공기 온도에서의 응축 기후 시험, 염수 분무 시험 및 습윤 팩 시험 (다양한 기후 구역을 통과시에 물방울 형성)으로부터의 결과에 대한 평균값이다.



표 1: Galvalume®에 도포된 수성 조성물의 조성, 및 이와 함께 형성된 코팅의 성질

합량 (g/l) / 실시예	CE1	CE2	CE3	CE4	E1	E2	CE5	E3	CE6	E4	E5
물	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0
합성 수지 A	81.1										
합성 수지 B		81.1									
합성 수지 C			81.1								
합성 수지 D				81.1							
합성 수지 E					81.1						
합성 수지 F						81.1				41.0	41.0
합성 수지 G							81.1			40.1	
합성 수지 H								81.1			40.1
합성 수지 K									81.1		
폴로이드 SiO <sub>2</sub>	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1
왁스 1	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9
왁스 2											
소포제	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
폴리실록산	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
막-형성 보조제	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
실란 1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

함량 (g/l) / 실시예	CE1	CE2	CE3	CE4	E1	E2	CE5	E3	CE6	E4	E5
무기 가교제 5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
무기 가교제 6											
암모늄 비크로메이트											
전체	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0
건조, °C PMT	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
시험 결과											
건조 막 두께, g/m²	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
내부작성	3	4	4	3	2	2	4	4	1	3	3
기계적 영향에 대한 저항	3	4	2	4	1	1	3	3	2	3	1
내블로킹성	4	3	4	5	1	1	3	3	5	3	2
내후성	4	3	4	5	1	1	3	3	5	3	3
성형성	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
내산성 및 내알칼리성	4	4	4	4	2	2	4	4	5	4	4
상승된 온도에서의 황변 저항(200°C에서 60 분)	2	2	3	3	2	2	3	2	5	3	2
폐인팅능력	4	4	4	4	1	1	3	3	2	3	3

합량 (g/l) / 실시예	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13	E14	E15	E16
물	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	844.0	844.0	844.0	896.0	896.0	896.0
합성 수지 A	20.0						30.0	55.0			
합성 수지 B											
합성 수지 C											
합성 수지 D											
합성 수지 E									81.1	77.1	66.7
합성 수지 F	40.0	41.0	81.1	79.1	77.1	118.7	88.7	63.7			
합성 수지 G											
합성 수지 H	21.1										
합성 수지 K		40.1									
플로이드 SiO <sub>2</sub>	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	9.2	9.2	9.2	6.1	6.1	9.2
왁스 1	5.9	5.9	5.9	2.0	2.0	3.0	3.0	3.0	5.9	2.0	3.0
왁스 2				5.9	7.9	8.9	8.9	8.9		7.9	8.9
소포제	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	1.2	1.2	1.2	0.8	0.8	1.2
폴리실록산	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.9	0.9	0.9	0.6	0.6	0.9
마-형성 보조제	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	11.3	11.3	11.3	7.6	7.6	11.3
실란 1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.6	0.6	0.6	0.4	0.4	0.6

함량 (g/l) / 실시예	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13	E14	E15	E16
무기 가교제 5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2.2	2.2	2.2	1.5	1.5	2.2
무기 가교제 6											
암모늄 비크로메이트											
전체	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0
건조, °C PMT	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
시험결과											
건조 막 두께, g/m²	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.7	1.7	1.7	1.2	1.2	1.2
내부식성	2	1	1	1	1	1	2	2	1	1	1
기계적 영향에 대한 저항	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1
내블로킹성	2	5	1	1	1	1	2	3	1	1	1
내후성	3	4	1	1	1	1	2	3	1	1	1
성형성	2	2	2	1	1	1	1	1	2	1	1
내산성 및 내알칼리성	4	3	3	1	1	1	1	1	2	1	1
상승된 온도에서의 황변 저항(200°C 에서 60 분)	2	5	2	2	2	2	2	2	2	2	2
페인팅능력	2	2	1	1	1	1	2	3	1	1	1

합량 (g/l) / 실시예	E17	E18	E19	E20	E21	E22	E23	E24	E25	E26	E27
물	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0
합성 수치 A	20.0	40.0		20.0	40.0						
합성 수치 B											
합성 수치 C											
합성 수치 D											
합성 수치 E							79.1	79.1	77.6	79.2	85.2
합성 수치 F	59.1	39.1	79.1	59.1	39.1	79.1					
합성 수치 G											
합성 수치 H											
합성 수치 K											
클로이드 SiO <sub>2</sub>	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	
왁스 1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
왁스 2	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9
스포제	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
폴리실록산	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
막-형성 보조제	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
실란 1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4

함량 (g/l) / 실시예	E17	E18	E19	E20	E21	E22	E23	E24	E25	E26	E27
무기 가교제 5	1.5	1.5				1.5	1.5		1.5	0.7	1.5
무기 가교제 6			1.5	1.5	1.5			1.5	1.5	0.7	
압모뎀 비크로메이트											
전체	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0
건조, °C PMT	100	100	100	100	100	70	130	70	100	100	100
시험 결과											
건조막 두께, g/m²	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
내부식성	2	3	1	2	3	1	1	1	1	1	1
기계적 영향에 대한 저항	2	3	1	2	3	1	1	1	1	1	1
내블로킹성	2	3	1	2	3	1	1	1	1	1	1
내후성	2	3	1	2	3	1	1	1	1	1	1
성형성	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
내산성 및 내알칼리성	2	3	1	2	3	2	1	1	1	1	1
상승된 온도에서의 황변 저항(200°C에서 60 분)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
폐인팅능력	3	4	1	3	4	1	1	1	1	1	1

합량 (g/l) / 원시예	E28	E29	E30	E31	E32	CE7	CE8	CE9	CE10	CE11	CE12
물	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0
합성 수지 A											
합성 수지 B											
합성 수지 C						29.2	32.0				
합성 수지 D						26.4	29.0				
합성 수지 E	85.2	84.4	85.2	84.8							
합성 수지 F					32.0			81.0	85.6	87.4	87.1
합성 수지 G						20.0	22.7				
합성 수지 L					24.5						
합성 수지 M					24.6						
폴로이드 SiO <sub>2</sub>					6.1	16.5		6.1		6.1	6.1
왁스 1	2.0	2.0	2.0	2.0	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9		5.9
왁스 2	5.9	5.9	5.9	5.9				2.0	2.0		2.0
소포제	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
폴리실록산	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
막-형성 보조제	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	2.7	2.7	7.6	7.6	7.6	
실란 1				0.4	0.4	0.4					



합량 (g/l) / 실시예	E28	E29	E30	E31	E32	CE7	CE8	CE9	CE10	CE11	CE12
실란 2	0.4	1.2									
실란 3			0.4	0.4							
무기 가교제 5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5			1.5	1.5	1.5
암모늄 퍼크로메이트							10.3				
전체	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0
건조, °C PMT	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
시험 결과											
건조 막 두께, g/m <sup>2</sup>	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
내부식성	2	1	2	2	3	5	1	5	3	4	3
기계적 영향에 대한 저항	1	1	1	1	4	5	1	2	1	3	1
내블록킹성	1	1	1	1	4	4	3	1	1	1	1
내후성	1	1	1	1	4	4	2	3	2	2	2
성형성	1	1	1	1	2	3	3	2	1	5	1
내산성 및 내알칼리성	1	1	1	1	5	5	1	3	2	4	3
상승된 온도에서의 황변 저항(200°C에서 60 분)	2	2	2	2	3	2	2	2	2	2	2
폐인팅능력	1	1	1	1	4	3	2	2	2	2	2

## Galvalume® 사이트에서의 시험 결과:

표 1로부터의 수성 조성물은 폴리머 코팅으로 용이하게 처리될 수 있었다. 건조된 각 폴리머 코팅의 막 두께는 약 1.2  $\mu\text{m}$  또는 약 1.7  $\mu\text{m}$ 였다. 모든 코팅은 무색 투명하였으며, 밝은 실크 광택을 가져 금속 표면의 광학적 특성이 실제적인 변화 없이 구별될 수 있었다.

실시예 E1 내지 E3, 및 비교 실시예 CE1 내지 CE6에서, 사용된 합성 수지는 다양하였지만, 다른 첨가제, 건조 온도 및 건조 막 두께는 변함없었다. 합성 수지 E 및 F는 단연코 가장 적합한 것으로 증명되었다. 실시예 E4 내지 E7에서, 합성 수지 혼합물은 그밖에 동일한 조건하에서 첨가되었다. 그러나, 이러한 실시예들은 실시예 E1 및 E2의 양호한 코팅 결과를 나타내지 못하였다. 각 경우에 추가적인 일련의 시험에서 실시예 E8은 E2의 반복 시험이며, E14는 E1의 반복 시험이었다.

실시예 E9 내지 E13 및 E15 및 E16에서, 제 2 저융점 윤활제가 추가적으로 첨가되었으며, 여기서 수성 조성물의 고형물 함량 및 가교제의 함량이 일부 경우에서 증가되었으며, 그 결과 건조 막 두께 또한 증가되었다. 이러한 윤활제의 첨가는 폴리머 코팅을 놀랍고도 현저하게 개선시켰다. 그러나, 아크릴레이트-함유 합성 수지의 배치형 첨가는 약간 낮은 양호한 결과를 나타내었다. 실시예 E17 내지 E22에서, 합성 수지 중의 아크릴레이트의 비

을 및 가교제의 유형은 다양하게 하였다. 실시예 E23 내지 E31에서, 합성 수지 E가 첨가되었다; 무기 입자 및/또는 실란의 함량 및 실란의 유형을 다양하게 하였다. 200℃에서 60분에 걸친 황변 저항에 대한 결과는 비록 매우 얇은 황변 (마크 2)이 식별가능하다 할지라도 시장 요구사항에 대해 전체적으로 충분하다. 실시예 32에서, 상당히 상이한 조성을 갖는 합성 수지들의 혼합물이 사용되었다.

[0204] 비교 실시예 CE7에서, 상이한 구성 성분 및 유기막 형성제의 혼합물이 사용되었다. 비교 실시예 CE8에서, 크롬(VI) 화합물이 첨가되었다. 비교 실시예 CE12 내지 CE16에서, 본 발명에 따른 요구되는 물질 중 하나가 생략되었으며, 실시예 E14의 수성 조성물은 출발점으로서 사용되었다.

[0205] Galvalume® 표면에 대해, 지르코늄-함유 가교제의 첨가는 또한 부식 방지에 대한 유리한 것으로 증명되었다.

[0206] 표 1에 기술된 수성 조성물, 및 이와 함께 제조된 폴리머 코팅의 성질은 용융아연도금된 표면에 대해, 및 낮은 알루미늄 함량을 갖는 합금 용융아연도금된 표면에 대해 이상적으로 적합하다. 이러한 것들은 추가 가공을 위해, 특히 예를 들어 백색 가전 산업에서, 임의적으로 후속 데코레이션 페인팅을 갖는 냉장고에 대해 매우 성공적으로 사용될 수 있다.

[0207] B) HDG 강판의 코팅:

[0208] 본 발명에 따른 실시예 E41 내지 E60, 및 비교 실시예 CE21 내지 CE32:

[0209] 상업적으로 내연되고 후속하여 용융아연도금된 스틸 스트립으로부터 얻어지고 보호 목적으로 저장 동안 오일이 발라진 스틸 시트를 먼저 알칼리 스프레이 세척제로 그리스를 제거하고, 물로 세정하고, 상승된 온도에서 건조시켰다. 수성 조성물의 구성 성분을 함께 혼합하고, 수성 분산액의 pH를 암모니아 용액을 이용하여 8.2로 조절하였다. 베스 조성물은 표 2에 따른 수성 조성물로 구성되었다. 규정된 양의 수성 조성물을, 약 10 ml/m<sup>2</sup>의 습윤 막 두께를 달성하는 방식으로 롤 코팅기를 이용하여 도포하였다. 습윤 막을 약 100℃ 또는 약 150℃ PMT의 온도에서 건조시키고, 막으로 형성시키고, 약간 경화시켰다. 건조 동안에만 열을 가하였다. 이에 따라 실질적으로 건조 동안에만, 및 후속적으로 후-가교로서 가교가 일어났다. 이러한 방식으로 처리된 강판을 이들의 부식 방지, 이들의 기계적 성질 및 다른 성질들에 대해 시험하였다. 모든 시험을 24 시간의 저장 시간 후에 수행하였다.

[0210] 폴리머 코팅에서 결정된 성질을 하기 표에서 1 내지 5의 숫자를 갖는 시험 결과로 등급을 나누었으며, 여기서 1은 매우 양호한 것이며, 5는 적절하지 않은 것이다. 용융아연도금된 시트의 경우에, 부식 방지에 대한 기호는 일정한 습도 및 공기 온도에서의 응축 기후 시험(condensation climate test), 대안적인 습도 및 공기 온도에서의 응축 기후 시험, 염수 분무 시험 및 습윤 팩 시험 (다양한 기후 구역을 통과시에 물방울 형성)으로부터의 결과에 대한 평균값이다.

표 2: HDG 시트에 도포된 수성 조성물의 조성, 및 이와 함께 형성된 코팅의 성질

합량 (g/l) / 실시예	CE21	CE22	CE23	CE24	CE25	CE26	CE27	E41	E42	E43	E44
물	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0
합성 수지 A		89.1					35.0				
합성 수지 B											
합성 수지 C											
합성 수지 D											
합성 수지 E											
합성 수지 F			89.1	83.0	76.9	70.8	41.9	68.7	68.7	68.7	68.7
합성 수지 G											
합성 수지 H											
합성 수지 K	96.7										
콜로이드 SiO2				6.1	12.2	18.3	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2
왁스 1	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9
왁스 2											
소포제	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
폴리실록산	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
막-형성 보조제		7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
실란 1											

함량 (g/l) / 실시예	CE21	CE22	CE23	CE24	CE25	CE26	CE27	E41	E42	E43	E44
유기 가교제 1								8.2			
유기 가교제 2									8.2		
유기 가교제 3										8.2	
유기 가교제 4											8.2
암모늄 비크로메이트											
전체	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0
건조, °C PMT	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
시험 결과											
건조 막 두께, g/m²	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
내부식성	2	5	3	3	2	2	3	3	3	3	3
기계적 영향에 대한 저항	2	5	2	2	2	2	2	2	2	2	2
내블로킹성	5	4	1	1	1	1	1	1	1	1	1
성형성	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
내산성 및 내알칼리성	5	5	5	5	5	5	5	3	1	5	5
상승된 온도에서의 황변 저항(200°C에서 60 분)	5	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
페인팅능력	2	4	1	1	1	1	3	1	1	1	1

합량 (g/l) / 실시예	CE28	CE29	CE30	CE31	CE32	E45	E46	E47	E48	E49	E50
물	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	844.0	844.0
합성 수지 A											
합성 수지 B	24.0		26.9								
합성 수지 C	28.0		30.9								
합성 수지 D	26.8		31.0								
합성 수지 E											
합성 수지 F		78.8		88.8	82.3	74.1	74.1	74.1	74.1	126.1	126.1
합성 수지 G											
합성 수지 H											
합성 수지 K											
폴로이드 SiO2											
왁스 1	5.9	5.9	5.9	5.9	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1
왁스 2											
소포제	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
폴리실록산	0.6	0.6	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
막-형성 보조제	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6
실란 1					0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4



합량 (g/l) / 실시 예	CE28	CE29	CE30	CE31	CE32	E45	E46	E47	E48	E49	E50
유기 가교제 1						8.2				8.2	
유기 가교제 2							8.2				8.2
유기 가교제 3								8.2			
유기 가교제 4									8.2		
암모늄 비크로메이트	10.3	10.3									
전체	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0
건조, °C PMT	100	100	100	100	100	100	100	100	100	150	150
시험 결과											
건조 막 두께, g/m²	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
내부식성	1	1	5	5	4	3	3	3	3	3	3
기계적 영향에 대한 저항	3	1	1	1	2	1	1	3	3	1	1
내블로킹성	3	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1
성형성	2	2	2	2	2	2	2	3	3	2	2
내산성 및 내알칼리성	2	2	2	2	5	1	1	4	4	1	1
상승된 온도에서의 저항(200°C에서 60 분)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
페인팅능력	1	1	5	1	2	1	1	3	3	1	1

함량 (g/l) / 실시예	E51	E52	E53	E54	E55	E56	E57	E58	E59	E60	
물	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	896.0	
합성 수지 A											
합성 수지 B											
합성 수지 C											
합성 수지 D											
합성 수지 E											
합성 수지 F	74.1	74.1	74.1	74.1	74.1	74.1	70.0	70.0	70.0	70.0	
합성 수지 G											
합성 수지 H											
합성 수지 K											
폴로이드 SiO <sub>2</sub>	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	6.1	
왁스 1	5.9	5.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	
왁스 2			4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
소포제	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
폴리실록산	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	
막-형성 보조제	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	7.6	
실란 1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	

합량 (g/l) / 실시예	E51	E52	E53	E54	E55	E56	E57	E58	E59	E60
유기 가교제 1			8.2				4.1			
유기 가교제 2				8.2				4.1		
유기 가교제 3	8.2				8.2				4.1	
유기 가교제 4		8.2				8.2				4.1
유기 부식 억제제							8.2	8.2	8.2	8.2
전체	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0
건조, °C PMT	150	150	100	100	150	150	100	100	150	150
시험 결과										
건조 막 두께, g/m <sup>2</sup>	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
내부식성	2	2	2	2	2	2	1	1	1	1
기계적 영향에 대한 저항	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
내블록킹성	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
성형성	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
내산성 및 내알칼리성	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
상승된 온도에서의 저항(200°C에서 60 분)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
황변										
폐인장능력	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

#### HDG 시트에서의 시험 결과:

표 2로부터의 수성 조성물은 폴리머 코팅으로 용이하게 가공될 수 있었다. 건조된 폴리머 코팅의 막 두께는 약 1.2  $\mu\text{m}$ 였다. 모든 코팅은 무색의 투명하였고, 밝은 실크 광택을 가져 금속 표면의 광학적 특징이 실질적인 변화없이 구별될 수 있었다.

비교 실시예 CE21 내지 CE27에서, 가교제, 실란, 및 일부 경우에서 무기 입자가 수성 조성물에 첨가되지 않았다. 유기막 형성제의 합성 수지는 일부 경우에서 다양하게 하였다. 비교 실시예 CE21에서 막-형성 보조제가 또한 생략되었으며, 이는 심지어 보다 불량한 블로킹 저항, 내약품성 및 황변 저항을 초래하였다. 이오노머의 첨가로 인하여, 유기막 형성제는 기술된 유기막 형성제 중 단 하나이었고/거나 막-형성 보조제 없이 막을 형성시킬 수 있음을 시험하였다. 바람직한 합성 수치 F를 갖는 비교 실시예 CE23 내지 CE26에서, 무기 입자의 첨가는 부식 방지에 있어 추가의 명확한 개선을 나타내었다.

비교 실시예 CE28 내지 CE31은 가교제-부재 수성 조성물의 부식 방지에 있어 크롬(VI) 첨가의 효과를 예신한 것이며, 크롬(VI) 첨가는 또한 합성 수치 상에서 가교 효과를 갖는다. 비교 실시예 CE32에서, 못 미치는 가교제의 영향은 무엇보다도 내부식성 및 내약품성에서 식별될 수 있다.

[0222]

본 발명에 따른 실시예 E45 내지 E61은 4개의 상이한 가교제를 이용하여 4개의 시리즈로 수행되었으며, 여기서 E45 내지 E48의 제 1 시리즈에서, 건조 온도는 100℃에서 일정하게 유지되었으며, E49 내지 E52의 제 2 시리즈에서, 건조 온도는 150℃에서 일정하게 유지되었으며, E53 내지 E56의 제 3 시리즈에서, 건조 온도는 개개의 가교제로 조절되고, 제 2의 저융점 윤활제가 추가적으로 첨가되었으며, 제 3 시리즈로부터 개시하는 E57 내지 E60의 제 4 시리즈에서, 티타늄-함유 부식 억제제가 추가적으로 첨가되었으며, 이는 내부식성에 있어서 추가적인 현저한 개선을 나타내었다. 실시예 E45 및 E46과는 대조적으로, 실시예 E47 및 E48에서, 코팅된 시트는 건조되지 않았고 유기 가교제 3 및 4에 대해 각각 필수적인 고온을 달성하기 위해 첨가된 유기 가교제에 대해 충분히 높은 온도에서 가열되었다. 폴리머 코팅의 불충분한 가교로 인하여, 내산성 및 내알칼리성이 불충분하다. 실시예 E45 및 E46에서의 코팅된 시트가 보다 높은 온도에서 건조되고/거나 가열된 경우, 이러한 결함은 방지될 것이다. 반대로, 실시예 49 내지 E52는, 일부 경우에서 최적의 가교 온도를 초과하는 상승된 건조 온도가 해가 되지 않는 것으로 나타났다. 전체적으로, 제 1 시리즈에서 제 4 시리즈까지 황변 저항을 제외한 코팅의 모든 성질에 있어서의 성공적인 개선은 명확하였다. 그러나, 200℃에서 60분에 걸쳐 황변 저항에 대한 결과는 비록 매우 얇은 황변 (기호 2)이 인식될 수 있을 지라도 시장 요건에 대해 전체적으로 충분하다.