



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년03월04일
(11) 등록번호 10-1237842
(24) 등록일자 2013년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 22/34 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7011728
(22) 출원일자(국제) 2005년11월09일
심사청구일자 2010년08월24일
(85) 번역문제출일자 2007년05월23일
(65) 공개번호 10-2007-0084520
(43) 공개일자 2007년08월24일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/011954
(87) 국제공개번호 WO 2006/050917
국제공개일자 2006년05월18일
(30) 우선권주장
10 2005 015 573.1 2005년04월04일 독일(DE)
(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌
US6623791 B2

전체 청구항 수 : 총 19 항

(73) 특허권자
케메탈 게엠베하
독일 프랑크푸르트 암 마인 트라케너 슈트라세 3
(우:데-60487)
(72) 발명자
콜베르크, 토마스
독일 64645 헤펜하임 바일첸베크 7
발터, 만프레드
독일 63589 린젠게리히트 크롬비이제 15
슈바흐, 페터
독일 61130 니테라우 독토르-칼-헨스-슈트라세 15
(74) 대리인
특허법인 남앤드남

심사관 : 여경숙

(54) 발명의 명칭 수성 조성물 및 그 수성 조성물을 이용하여 금속 표면을코팅하는 방법

(57) 요약

본 발명은 실란/실라놀/실록산/폴리실록산을 포함하는 조성물로 금속 표면을 코팅하기 위한 방법에 관한 것으로서, 상기 조성물은 (a) 실란, 실라놀, 실록산 및 폴리실록산으로부터 선택된 하나 이상의 화합물, (b) 티탄, 하프늄, 지르코늄, 알루미늄 및/또는 보론을 포함하는 하나 이상의 화합물, 및 선택적으로 (c) 원소 주기율표의 주족 2 및, 란타늄족원소를 포함하는 부족 1 내지 3 그리고 5 내지 8의 금속의 양이온으로부터 선택된 하나 이상의 타입의 양이온, 및/또는 하나 이상의 대응 화합물, d) 단량체, 올리고머, 폴리머, 코폴리머, 및 블록 코폴리머로부터 선택된 하나 이상의 유기 화합물, 및/또는 e) pH에 영향을 미치는 하나 이상의 물질, 그리고 f) 물, 및 g) 선택적으로 하나 이상의 유기 용매를 본질적으로 포함한다. 또한, 본 발명은 대응하는 수성 조성물에 관한 것이다.

(30) 우선권주장

10 2005 015 575.8 2005년04월04일 독일(DE)

10 2005 015 576.6 2005년04월04일 독일(DE)

10/985,652 2004년11월10일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

실란, 실라놀, 실록산 또는 폴리실록산으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 수성 조성물로 금속 표면을 코팅하기 위한 방법으로서,

상기 조성물이,

(a) 실란, 실라놀, 실록산 또는 폴리실록산으로부터 선택된 하나 이상의 화합물(a)로서, 실란, 실라놀, 실록산 또는 폴리실록산으로부터 선택된 하나 이상의 조성물 내의 함량이, 대응 실라놀을 기초로 계산할 때, 0.02 내지 1 g/l인, 하나 이상의 화합물 (a); 및

(b) 티탄, 하프늄, 지르코늄, 알루미늄 또는 보론으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 화합물들로부터 선택된 둘 이상의 화합물 (b)로서, 상기 화합물 (b)의 조성물 내의 함량이, 대응 금속의 합으로 계산할 때, 0.1 내지 15 g/l이며, 상기 조성물이 알루미늄, 보론, 티탄, 하프늄 또는 지르코늄의 착물 플루오라이드로부터 선택된 둘 이상의 착물 플루오라이드를 포함하는, 둘 이상의 화합물 (b)를 포함하는 금속 표면 코팅 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 조성물이 하기 (c) 내지 (g)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 추가로 포함하는 금속 표면 코팅 방법:

(c) 주기율표의 주족(main group) 2 및, 란타늄 원소를 포함하는 부족(subgroup) 1 내지 3 및 5 내지 8의 금속의 양이온으로부터 선택된 하나 이상의 타입의 양이온, 또는 하나 이상의 대응 화합물로부터 선택된 하나 이상 (c)으로서, 상기 양이온 또는 대응 화합물로부터 선택된 하나 이상 (c)의 상기 조성물 내에서의 함량이 0.01 내지 6 g/l인, 하나 이상의 타입의 양이온 또는 하나 이상의 대응 화합물로부터 선택된 하나 이상 (c);

(d) 단량체, 올리고머, 폴리머, 코폴리머 또는 블록 코폴리머로부터 선택된 하나 이상의 유기 화합물 (d)로서, 유기 화합물 (d)이 첨가된다면, 대응 실라놀을 기초로 계산할 때의 실란, 실라놀, 실록산 또는 폴리실록산으로부터 선택된 하나 이상을 기초로 하는 화합물 (a) 대 첨가된 고체로 계산할 때의 유기 화합물 (d)의 상기 조성물 내에서의 중량비가 1:0.05 내지 1:12인, 하나 이상의 유기 화합물 (d);

(e) pH에 영향을 미치는 하나 이상의 물질;

(f) 물; 및

(g) 하나 이상의 유기 용매.

청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 조성물의 pH가 1.5를 초과하고 9 미만인 것을 특징으로 하는 금속 표면 코팅 방법.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 화합물 (a)가 아미노기, 요소기, 우레이도기 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 기를 갖는, 실란 또는 대응 실라놀, 실록산 또는 폴리실록산으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 표면 코팅 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서, 화합물 (b)가 티탄 및 지르코늄의 착물 플루오라이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 표면 코팅 방법.

청구항 6

제 2항에 있어서, (c) 성분이 세륨, 크롬, 철, 칼슘, 코발트, 구리, 마그네슘, 망간, 몰리브덴, 니켈, 니오븀, 탄탈륨, 이트륨, 아연, 주석 또는 기타 란타늄족원소의 양이온으로부터 선택된 하나 이상의 타입의 양이온인 것을 특징으로 하는 금속 표면 코팅 방법.

청구항 7

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 조성물이 하나 이상의 인-함유 화합물 및 산소-함유 화합물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 표면 코팅 방법.

청구항 8

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 조성물이 카르복실레이트(carboxylates)로부터 선택된 하나 이상의 타입의 음이온, 또는 하나 이상의 대응하는 용해되지 않거나 부분적으로만 용해된 화합물로부터 선택된 하나 이상을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 표면 코팅 방법.

청구항 9

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 조성물이 질산염 또는 아질산염으로부터 선택된 하나 이상을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 표면 코팅 방법.

청구항 10

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 조성물이 알칼리-금속 이온 및 암모늄 이온으로부터 선택된 하나 이상의 타입의 양이온, 또는 하나 이상의 대응 화합물로부터 선택된 하나 이상을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 표면 코팅 방법.

청구항 11

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 조성물이, F^- 로 계산할 때, 유리 플루오라이드를 0.001 내지 3 g/l의 함량으로 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 표면 코팅 방법.

청구항 12

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 조성물이 플루오라이드-함유 화합물 또는 플루오라이드 음이온으로부터 선택된 하나 이상을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 표면 코팅 방법.

청구항 13

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 여러 금속 재료들의 혼합물이 동일한 욕(bath) 내에서 수성 코팅물로 코팅되는 것을 특징으로 하는 금속 표면 코팅 방법.

청구항 14

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 조성물이, 티탄 함량 또는 지르코늄 함량으로부터 선택된 하나 이상만을 기초로 하여, 티탄으로 계산할 때, 1 내지 200 mg/m^2 의 층 중량(layer weight)을 가지는 코팅을 형성하는 것을 특징으로 하는 금속 표면 코팅 방법.

청구항 15

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 조성물이, 실록산 또는 폴리실록산으로부터 선택된 하나 이상만을 기초로, 대응하는 광범위하게 응축된 폴리실록산으로 계산할 때, 0.2 내지 1000 mg/m^2 의 층 중량을 가지는 코팅을 형성하는 것을 특징으로 하는 금속 표면 코팅 방법.

청구항 16

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 수성 조성물로 생성된 코팅이 이후 프라이머, 래커, 접착제 또는 래커-유사 유기 조성물로부터 선택된 하나 이상으로 코팅되며, 여기서 프라이머, 래커 또는 래커-유사 유기 조성물로부터 선택된 이러한 다른 코팅들 중 하나 이상이 가열 또는 복사로부터 선택된 하나 이상에 의해 경화되는 것을 특징으로 하는 금속 표면 코팅 방법.

청구항 17

금속 표면 코팅을 위한 수성 조성물로서:

(a) 실란, 실라놀, 실록산 또는 폴리실록산으로부터 선택된 하나 이상의 화합물 (a)로서, 실란, 실라놀, 실록산 또는 폴리실록산으로부터 선택된 하나 이상의 조성물 내의 함량이, 대응 실라놀을 기초로 계산할 때, 0.02 내지 1 g/l인, 하나 이상의 화합물 (a)

(b) 티탄, 하프늄, 지르코늄, 알루미늄 또는 보론으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 화합물들로부터 선택된 둘 이상의 화합물 (b)로서, 상기 화합물 (b) 상기 조성물 내에서의 함량이, 대응 금속의 함으로 계산할 때, 0.1 내지 15 g/l이며, 상기 조성물이 알루미늄, 보론, 티탄, 하프늄 또는 지르코늄의 착물 플루오라이드로부터 선택된 둘 이상의 착물 플루오라이드를 포함하는, 둘 이상의 화합물 (b)을 포함하는 것을 특징으로 하는, 금속 표면 코팅을 위한 수성 조성물.

청구항 18

제 17항에 있어서, 상기 조성물이 하기 (c) 내지 (g)로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 추가로 포함하는 수성 조성물:

(c) 주기율표의 주족 2 및, 란탄족 원소를 포함하는 부족 1 내지 3 및 5 내지 8의 금속의 양이온으로부터 선택된 하나 이상의 타입의 양이온, 또는 하나 이상의 대응 화합물로부터 선택되는 하나 이상 (c)으로서, 상기 양이온 또는 대응 화합물로부터 선택되는 하나 이상 (c)의 상기 조성물 내에서의 함량이 0.01 내지 6 g/l인, 하나 이상의 타입의 양이온 또는 하나 이상의 대응 화합물로부터 선택되는 하나 이상 (c);

(d) 단량체, 올리고머, 폴리머, 코폴리머 또는 블록 코폴리머로부터 선택된 하나 이상의 유기 화합물 (d)로서, 유기 화합물 (d)가 첨가된다면, 대응 실라놀을 기초로 계산할 때의 실란, 실라놀, 실록산 또는 폴리실록산으로부터 선택되는 하나 이상을 기초로 하는 화합물 (a) 대 첨가된 고체로 계산할 때의 유기 화합물 (d)의 조성물 내에서의 중량비가 1:0.05 내지 1:12인, 하나 이상의 유기 화합물 (d);

(e) pH에 영향을 미치는 하나 이상의 물질;

(f) 물; 및

(g) 하나 이상의 유기 용매.

청구항 19

자동차 산업, 철도 차량, 우주 산업, 장치 엔지니어링, 기계 엔지니어링, 건축물 산업, 가구 산업, 방호벽, 램프, 프로파일, 외장 또는 하드웨어 제조, 차량 본체 또는 본체 부품의 제조, 개별적 부품 또는 미리 조립되거나 연결된 요소의 제조, 자동차 또는 항공 산업, 또는 전자제품 또는 설비의 제조, 가전제품, 제어 장치, 테스트 장치 또는 구조 요소의 제조를 포함하는, 제 2항에 따른 금속 표면 코팅 방법에 의해 코팅된 금속 기판.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

명세서

기술분야

본 발명은 하나 이상의 실란 및/또는 관련 화합물 그리고 둘 이상의 다른 성분을 포함하는 수성 조성물을 이용

[0001]

하여 금속 표면을 코팅하는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 대응하는 수성 조성물 및 본 발명에 따른 방법에 의해 코팅된 기관의 이용에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 금속 표면, 특히 하나 이상의 금속 재료로 제조된 부품, 코일 또는 코일 부분을 처리하기 위해서, 또는 래커작업(lacquering) 이전에 금속 표면을 예비처리하기 위해서 현재 가장 일반적으로 이용되는 방법은, 한편으로는 선택적으로 다른 첨가제와 함께 크롬(VI) 화합물을 이용하는 것을 기본으로 하거나, 또는 다른 한편으로는 선택적으로 다른 첨가제와 함께 인산염(phosphate), 예를 들어 아연/망간/니켈 인산염을 이용하는 것을 기본으로 하고 있다.
- [0003] 특히 크롬산염 또는 니켈을 이용하는 프로세스와 관련된 유독성(toxicological) 및 생태학적 위험으로 인해, 금속 표면에 대한 모든 표면 기술 분야에서 이러한 프로세스에 대한 대안에 대해 수년간 연구하였으나, 많은 분야에서, 완전히 크롬산염이 없거나 니켈이 없는 프로세스는 성능을 100% 만족시키지 못하거나 원하는 안정성을 제공하지 못한다는 것을 수차례 확인하였다. 따라서, 크롬산염 함량 또는 니켈 함량을 최소화하기 위한 그리고 Cr^{6+} 를 Cr^{3+} 로 가능한 한 대체하기 위한 노력이 있어 왔다. 고품질의 인산염처리(phosphatizing) 프로세스가 특히 자동차 산업에서, 예를 들어 래커작업 이전에 차량의 본체를 예비처리하는데 이용되고 있으며, 그러한 프로세스는 차량의 부식 방지 품질을 높은 수준으로 유지할 수 있게 한다. 아연/망간/니켈 인산염처리 프로세스가 이러한 목적을 위해 일반적으로 이용된다. 수년간의 연구 및 개발에도 불구하고, 니켈이 없이 그리고 큰 품질 저하 없이 인산염처리하기 위한 노력이 주로 차량 본체에 포함되는 다금속(multimetal) 분야에서는 유용하지 않다는 것이 입증되었으며, 그러한 다금속 분야에서는, 유럽의 경우에, 스틸의 금속 표면, 아연도금된 스틸 및 알루미늄이나 알루미늄 합금이 통상적으로 동일한 욕(bath)내에서 예비처리된다. 그러나, 니켈 함량이 비교적 적다고 하더라도 그 니켈이 가까운 미래에 보다 더 유해한 것으로 분류되기 때문에, 다른 화학적 프로세스를 이용하여 균등한 부식 보호를 달성할 수 있는지가 과제로 떠오르고 있다.
- [0004] 실록산/폴리실록산-부화(rich) 부식방지 코팅의 제조를 위해 예를 들어 수성 조성물내의 실란/실라놀을 이용하는 것이 원칙적으로 공지되어 있다. 명료함을 위해, 이하에서는 실란/실라놀/실록산/폴리실록산을 단순히 실란으로만 지칭하기도 한다. 이러한 코팅은 신뢰할만한 것으로 입증되었으나, 솔벤트외에 주로 실란을 포함하는 수성 조성물로 코팅하는 몇몇 프로세스는 적용하기가 곤란하였다. 이러한 코팅들이 항상 우수한 특성들을 가지도록 형성되지는 않는다. 또한, 육안 또는 광학적 보조기구를 이용하여 볼 때, 금속 표면상의 매우 얇은 투명한 실란 코팅 및 그 결함의 적절한 특성화(characterization)가 문제가 될 수 있다. 형성된 실록산- 및/또는 폴리실록산-부화 코팅의 부식 보호성 및 래커 부착성은 주로 우수하나, 항상 그러한 것은 아니며; 몇몇 경우에, 심지어는 적절한 도포상태에서도, 특별한 용도에 대해서는 충분하지 못하다. 하나 이상의 실란을 이용하며, 특히 내식성 및 래커 부착성의 측면에서 생성 코팅의 높은 품질 및 높은 프로세스 안전성을 제공할 수 있는 다른 프로세스가 요구되고 있다.
- [0005] 실란-함유 수성 조성물에서, 유기 단량체, 올리고머 및 폴리머를 포함하는 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 성분을 소량 또는 다량 첨가하는 것이 유리한 것으로 확인되었다. 그러한 조성물에 첨가되는 실란의 양이나 타입은 몇몇 경우에 결과에 대해 매우 중대한 영향을 미친다. 그러나, 통상적으로, 첨가되는 실란의 양은 비교적 적으며(일반적으로, 총 고체 함량의 5 중량% 이하이다), 커플링제(coupling agent)로서 기능하며, 이때 부착-촉진 작용이 특히 금속 기관과 래커 사이에서 그리고 선택적으로 안료(pigment)와 유기 래커 성분 사이에서 존재하여야 하나, 몇몇 경우에는 2차 효과로서 약간의 교차결합(crosslinking) 작용이 발생할 수도 있을 것이다. 주로, 매우 적은 양의 실란이 열경화성 수지 시스템에 첨가된다.
- [0006] 동일한 날짜에 동일한 특허청에 제출된 유사한 청구대상을 가지는 다른 두 개의 특허 출원이 본 명세서에 포함되며, 특히 수성 조성물, 수성 조성물에 대한 첨가물, 코팅 전, 코팅 중 그리고 코팅 후의 단계들, 욕 거동(bath behaviour), 층 형성, 층의 특성 및 특히 예 및 비교예에서 측정된 효과와 관련하여 본 명세서에 포함된다. 유사하게, 우선권을 부여하는 특허 출원들도 후속 특허 출원에 포함될 것이다.
- [0007] EP 1 017 880 B1으로부터, 부분적으로 가수분해된(hydrolysed) 아미노실란 및 불소-함유 산을 1:2 내지 2:1의 혼합비로 포함하는 수성 조성물을 이용하는 것이 공지되어 있다. 바람직하게, 이러한 산은 플루오로티탄산(fluorotitanic acid)이다. 생성되는 코팅은 양호하나, 자동차 제조, 특히 다금속 용도에서 이용되는 아연/망간/니켈 인산염을 기초로 하는 초고품질 인산염 코팅과 동일한 방식으로 높은 품질의 내식성 코팅에 대한 필수 조건을 만족시키지 못한다. 상기 특허 공보는 몇 가지 산들의 조합이 이로울 수 있다는 것에 대해서는 어떠한

제시도 하고 있지 않다.

[0008] 따라서, 친환경적인 화학 조성물을 기초로 하며 높은 내식성을 보장할 수 있으며, 예를 들어 스틸 및 아연-부화 금속 표면, 그리고 선택적으로 알루미늄-부화 금속 표면이 동일한 욕내에서 처리되거나 예비처리되는 다금속 용도에도 적합한 수성 조성물을 제공하는 것이 목적이다. 또한, 차량 구성에서 차량 본체 코팅에 적합한 수성 조성물을 제공하는 것이 목적이다.

[0009] 둘 이상의 착물 플루오라이드, 특히 플루오로 티탄산 (fluorotitanic acid) 및 플루오로지르코닉산 (fluorozirconic acid)의 조합에 의해 코팅 품질을 현저하게 높일 수 있다는 것을 발견하였다.

[0010] 아직 완전히 건조되지 않고 그에 따라 아직 실질적으로 응축되지 않은 금방 도포된(freshly applied) 실란계 코팅을 린스할 수 있다는 것을 발견하였고, 또한 어느 정도까지는 수성 욕의 화학 조성과 무관하게, 이러한 방식으로 코팅되고 린스된 코팅이 보다 양호한 내식성 및 보다 양호한 래커 부착성을 가지기 때문에 이러한 프로세스 시퀀스도 바람직하다는 것을 발견하였다. 이는 종래의 경험과 상반되는데, 종래에는 금방 도포되어 아직 건조되지 않은 실란계 코팅을 린스하면 실질적으로 용이하게 그리고 잦은 빈도로 층의 품질 손상을 초래하였고, 또는 코팅의 일부 또는 때때로는 전부가 손실되기도 하였다.

[0011] 또한, 바람직하게도, 금방 도포되어 아직 완전히 건조되지 않았고 그에 따라 아직 실질적으로 응축되지 않은 실란계 코팅에 래커, 래커-유사 코팅, 프라이머(primer) 또는 접착제를 도포할 수도 있다는 것을 발견하였으며, 또한 이 상태에서 린스작업을 할 수도 있다는 것을 발견하였다. 그러한 조성물을 실란계 습식(wet) 필름에 적용하는 것이 유리한데, 이는 이러한 방식으로 생성되고 린스된 코팅이, 어느 정도까지는 수성 욕의 화학 조성 무관하게, 보다 양호한 내식성 및 보다 양호한 래커 부착성을 가지기 때문이다.

발명의 상세한 설명

[0012] 이러한 목적은 실란/실라놀/실록산/폴리실록산을 포함하는 조성물로 금속 표면을 코팅하기 위한 방법에 의해 달성되며,

[0013] 그 조성물은:

[0014] a) 실란, 실라놀, 실록산 및 폴리실록산으로부터 선택된 하나 이상의 화합물,

[0015] b) 티탄, 하프늄, 지르코늄, 알루미늄 및/또는 보론을 포함하는 화합물에서 선택된 둘 이상의 화합물, 및 선택적으로,

[0016] c) 주기율표의 주족(main group) 2 및, 란타늄족원소(lanthanide)를 포함하는 부족(subgroup) 1 내지 3 그리고 5 내지 8의 금속의 양이온으로부터 선택된 타입의 하나 이상의 양이온, 및/또는 하나 이상의 대응 화합물,

[0017] d) 단량체, 올리고머, 폴리머, 코폴리머, 및 블록(block) 코폴리머로부터 선택된 하나 이상의 유기 화합물, 및/또는

[0018] e) pH에 영향을 미치는 하나 이상의 물질, 그리고

[0019] f) 물, 및

[0020] g) 선택적으로 하나 이상의 유기 용매를 본질적으로 포함한다.

[0021] 목적은 또한 이하를 본질적으로 포함하는 금속 표면 코팅을 위한 수성 조성물에 의해서도 달성되며, 그 수성 조성물은:

[0022] a) 실란, 실라놀, 실록산 및 폴리실록산으로부터 선택된 하나 이상의 화합물,

[0023] b) 티탄, 하프늄, 지르코늄, 알루미늄 및/또는 보론을 포함하는 둘 이상의 화합물, 및 선택적으로,

[0024] c) 주기율표의 주족(main group) 2 및, 란타늄족원소(lanthanide)를 포함하는 부족(subgroup) 1 내지 3 그리고 5 내지 8의 금속의 양이온으로부터 선택된 타입의 하나 이상의 양이온, 및/또는 하나 이상의 대응 화합물,

[0025] d) 단량체, 올리고머, 폴리머, 코폴리머, 및 블록(block) 코폴리머로부터 선택된 하나 이상의 유기 화합물, 및/또는

[0026] e) pH에 영향을 미치는 하나 이상의 물질, 그리고

- [0027] f) 물, 및
- [0028] g) 선택적으로 하나 이상의 유기 용매를 본질적으로 포함한다.

실시예

- [0029] 본 특허 출원의 우선권 주장의 기초가 되는 독일 특허출원 DE 102005015573.1의 내용, 우선권 주장의 기초가 되는 다른 관련 특허출원 DE 102005015575.8, DE 102005015576.6 및 US SN 10/985,652의 내용, 그리고 후자의 3개를 우선권 주장의 기초로 하는 PCT 출원의 내용이 본 출원에 포함되며, 특히 상이한 조성물, 상이한 첨가 화합물, 상이한 프로세스 단계, 상이한 생성 코팅, 예, 비교예 및 효과, 특성 및 실험 결과와 관련하여 본 명세서에 포함된다.
- [0030] 본 명세서에서, "실란"이라는 용어는 실란, 실라놀, 실록산, 폴리실록산 및 그들의 반응 생성물 또는 유도체에 대해 사용된 것이며, 또는 "실란" 혼합물에 대해서도 사용되기도 한다. 본 특허 출원의 용어에서, "응축(condensation)"이라는 용어는 모든 형태의 교차결합, 실란/실라놀/실록산/폴리실록산의 추가적인 교차결합 및 추가적인 화학반응을 나타낸다. 본 특허 출원의 용어에서, "코팅"이라는 용어는 수성 조성물을 이용하여 형성된 코팅을 의미하는 것으로서, 습식 필름, 건조된(dried-on) 필름, 완전 건조된 필름, 고온에서 건조된 필름, 및 가열 및/또는 복사(irradiation)에 의해 선택적으로 더욱 교차결합된 필름을 포함한다.
- [0031] 본 명세서에서 "본질적으로 포함한다"는 표현은 본 발명에 따른 수성 조성물이, 선택적으로, 물질 a) 내지 d) 그리고 f)의 활성 성분(active ingredient) 및 고체의 함량을 기초로, 수성 조성물 및/또는 코팅의 매우 다양한 특성을 개선하는데 있어서, 및/또는 요건에 맞출 수 있게 하는데 있어서 도움을 줄 수 있는 기타 성분들의 15 중량% 이하를 선택적으로 포함할 수 있다는 것을 의미하는 것으로 이해될 수 있을 것이다. 이러한 물질들은 특히 바이오사이드(biocide)(들) 및 디포머(defoamer) 및/또는 하나 이상의 아미노기, 요소기 및/또는 우레이도기(ureido group), 수산화물(들), 카르복실레이트(들), 질산염(들) 및 인-함유 및 산소-함유 화합물, 예를 들어, 인산염(들) 중 하나 이상을 가지는 무-실리콘(silicon-free) 화합물로부터 선택된 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다. 바람직하게, 이러한 표현은, 물질 a) 내지 d) 그리고 f)의 활성 성분 및 고체의 함량의 15 중량% 이하의, 본질적으로 단지 수산화물(들), 아세테이트(들) 및 질산염(들)인 기타 물질을 포함한다. 특히 바람직하게, 기타 물질의 함량은 물질 a) 내지 d) 그리고 f)의 활성 성분의 12 중량% 이하, 10 중량% 이하, 8 중량% 이하, 6 중량% 이하, 4 중량% 이하, 또는 2 중량% 이하이다.
- [0032] 수성 조성물은 수성 용액, 수성 분산액(dispersion), 및/또는 에멀전(emulsion)이다. 수성 조성물의 pH는 바람직하게 1.5 보다 크고 9 보다 작으며, 보다 바람직하게는 2 내지 7, 특히 바람직하게는 2.5 내지 6.5, 보다 더 특히 바람직하게는 3 내지 6이다.
- [0033] 특히 바람직하게, 하나 이상의 실란 및/또는 하나 이상의 아미노기, 요소기 및/또는 우레이도기(ureido group)(이미노기; imino group)를 가지는 하나 이상의 대응 화합물이 수성 조성물에 첨가되는데, 이는 그 경우에 형성되는 코팅이 보다 큰 래커 부착성 및/또는 후속 래커 층에 대한 보다 높은 친화력을 나타내기 때문이다. 특히, 하나 이상의 실란 및/또는 하나 이상의 상기 기(group)를 가지는 하나 이상의 대응 화합물을 이용할 때, 2 이하의 pH에서 응축이 매우 신속하게 진행된다는 점을 주지하여야 한다. 실란, 실라놀, 실록산 및 폴리실록산으로부터 선택된 모든 타입의 화합물의 합에 대한, 아미노실란, 우레이도실란 및/또는 하나 이상의 요소기를 가지는 실란의 비율, 및/또는 대응하는 실라놀, 실록산 및 폴리실록산의 비율은 바람직하게 높을 수 있으며, 특히 바람직하게는 20 중량% 초과, 30 중량% 초과, 또는 40 중량%를 초과할 수 있으며, 대응 실라놀로 계산하였을 때, 매우 특히 바람직하게는 50 중량% 초과, 60 중량% 초과, 70 중량% 초과 또는 80 중량% 초과, 그리고 심지어는 90 중량%까지, 95 중량%까지 또는 100 중량%까지 될 수 있다.
- [0034] 바람직하게, 수성 조성물은, 대응 실라놀을 기초로 계산하였을 때, 실란/실라놀/실록산/폴리실록산을 0.005 내지 80 g/l로 포함한다. 그러한 함량은 특히 바람직하게, 0.1 내지 30 g/l, 매우 특히 바람직하게 0.02 내지 12 g/l, 0.02 내지 8 g/l, 또는 0.02 내지 5 g/l, 특별하게는 0.05 내지 3 g/l 또는 0.08 내지 2 g/l 또는 0.08 내지 1 g/l이다. 이러한 함량 범위는 특히 욕 조성물에 관한 것이다.
- [0035] 그러나, 특허 물로 희석함으로써 그리고 선택적으로 하나 이상의 물질을 첨가함으로써 응축물(concentrate)을 이용하여 대응 욕 조성물을 준비한다면, 예를 들어 실란/실라놀/실록산/폴리실록산(A)을 포함하는 응축물(A)을 나머지 모든 성분 또는 거의 모든 성분을 포함하는 응축물(B)과 분리하여 유지하고, 욕내에서만 그 성분들이 혼합되게 하는 것이 바람직하다. 그에 따라, 선택적으로, 하나 이상의 실란, 실라놀, 실록산 및/또는 폴리실록산이 부분적으로 또는 전체적으로 고체 상태로 존재하게 할 수 있고, 고체 상태로 첨가되게 할 수 있으며 및/또는

분산액 또는 용액으로 첨가되게 할 수 있다. 응축물(A)내의 실란/실라놀/실록산/폴리실록산(a)의 함량은 대응 실라놀을 기초로 계산되었을 때 바람직하게 0.01 내지 1000 g/l이다. 그러한 함량은 특히 바람직하게 0.02 내지 200 g/l, 매우 특히 바람직하게 0.05 내지 120 g/l 그리고 특별하게 0.1 내지 60 g/l가 될 수 있다. 그러나, 욕 또는 응축물(A)의 농도 범위내의 주요 함량은 용도에 따라 달라질 수 있을 것이다.

[0036] 특히 바람직하게, 조성물은 각 경우에 아크릴레이트기, 아크릴아미노알킬기, 알킬아미노기, 아미노기, 아미노알킬기, 서시닉(succinic) 무수물(anhydride)기, 카르복실기, 에폭시기, 글리시독시기, 히드록실기, 우레이도기, 이소시아나도기, 메타크릴레이트기, 및/또는 우레이도기(이미노기)에서 선택된 하나 이상의 기(group)를 가지는 하나 이상의 실란, 실라놀, 실록산, 및/또는 폴리실록산(a)을 포함한다.

[0037] 수성 조성물내의 실란, 실라놀, 실록산, 및/또는 폴리실록산, 또는 수성 조성물에 첨가된 적어도 그들의 화합물, 또는 그들 중 적어도 일부는 바람직하게 수용성이다. 본원 특허출원의 용어에서, 실란이 실란/실라놀/실록산/폴리실록산을 포함하는 조성물에서 그리고 상온에서 물에서 0.05 g/l 이상, 바람직하게는 0.1 g/l 이상, 그리고 특히 바람직하게는 0.2 g/l 이상 또는 0.3 g/l 이상의 용해도를 함께 갖는다면, 그 실란은 수용성으로 간주한다. 이는, 각 실란이 상기 최저 용해도를 반드시 가져야 한다는 것을 의미하는 것이 아니라, 이러한 최소 값이 평균적으로 달성된다는 것을 의미한다.

[0038] 바람직하게, 수성 조성물은, 하나 이상의 아실록시실란, 알콕시실란, 아미노알킬실란과 같은 하나 이상의 아미노기를 가지는 실란, 하나 이상의 서시닉산기 및/또는 서시닉무수물기를 가지는 실란, 비스(시릴)실란, 글리시독시실란과 같은 하나 이상의 에폭시기를 가지는 실란, (메트;meth)아크릴아토실란, 폴리(시릴)실란, 우레이도실란 또는 비닐실란, 및/또는 상기 실란들의 화학 조성에 대응하는 화학 조성을 가지는 하나 이상의 실라놀 및/또는 하나 이상의 실록산 또는 폴리실록산으로 각각 이루어진, 무-불소(fluorine-free) 실란 및 대응하는 실라놀/실록산/폴리실록산으로부터 선택된 하나 이상의 실란/실라놀/실록산/폴리실록산을 포함한다. 하나 이상의 실란 및/또는 (각 경우에) 하나 이상의 단량체, 2량체, 올리고머릭 및/또는 폴리머릭 실라놀 및/또는 (각 경우에) 하나 이상의 단량체, 2량체, 올리고머릭 및/또는 폴리머릭 실록산을 포함하며, 여기서 올리고머는 2량체 및 3량체를 포함하는 것으로 이해하여야 한다. 특히 바람직하게, 하나 이상의 실란 또는 대응하는 실라놀/실록산/폴리실록산이 각 경우에 하나 이상의 아미노기, 요소기 및/또는 우레이도기를 가진다.

[0039] 특히, 상기 조성물이 이하의 그룹으로부터 선택된 또는 이하의 그룹을 기초로 하는 하나 이상의 실란 및/또는 하나 이상의 대응 실라놀/실록산/폴리실록산을 포함한다:

[0040] (3,4-에폭시알킬)트리알콕시실란,

[0041] (3,4-에폭시시클로알킬)알킬트리알콕시실란,

[0042] 3-아크릴옥시알킬트리알콕시실란,

[0043] 3-글리시독시알킬트리알콕시실란,

[0044] 3-메타크릴옥시알킬트리알콕시실란,

[0045] 3-(트리알콕시시릴)알킬서시노실란,

[0046] 4-아미노디알킬알킬트리알콕시실란,

[0047] 4-아미노디알킬알킬알킬디리알콕시실란,

[0048] 아미노알킬아미노알킬트리알콕시실란,

[0049] 아미노알킬아미노알킬알킬디알콕시실란,

[0050] 아미노알킬트리알콕시실란,

[0051] 비스(트리알콕시시릴알킬)아민,

[0052] 비스(트리알콕시시릴)에탄,

[0053] 감마-아크릴옥시알킬트리알콕시실란,

[0054] 감마-아미노알킬트리알콕시실란,

[0055] 감마-메타크릴옥시알킬트리알콕시실란,

- [0056] (감마-트리알콕시시릴알킬)디알킬렌트리아민,
- [0057] 감마-우레이도알킬트리알콕시실란,
- [0058] N-2-아미노알킬-3-아미노프로필트리알콕시실란,
- [0059] N-(3-트리알콕시시릴알킬)알킬렌디아민,
- [0060] N-알킬아미노이소알킬트리알콕시실란,
- [0061] N-(아미노알킬)아미노알킬알킬디알콕시실란,
- [0062] N-베타-(아미노알킬)-감마-아미노알킬트리알콕시실란,
- [0063] N-(감마-트리알콕시시릴알킬)디알킬렌트리아민,
- [0064] N-페닐아미노알킬트리알콕시실란,
- [0065] 폴리(아미노알킬)알킬디알콕시실란,
- [0066] 트리스(3-트리알콕시시릴)알킬이소시아누레이트,
- [0067] 우레이도알킬트리알콕시실란, 및
- [0068] 비닐아세톡시실란.
- [0069] 특히, 상기 조성물이 이하의 그룹으로부터 선택된 또는 이하의 그룹을 기초로 하는 하나 이상의 실란 및/또는 하나 이상의 대응 실라놀/실록산/폴리실록산을 포함한다:
- [0070] (3,4-에폭시부틸)트리에톡시실란,
- [0071] (3,4-에폭시부틸)트리메톡시실란,
- [0072] (3,4-에폭시시클로헥실)프로필트리에톡시실란,
- [0073] (3,4-에폭시시클로헥실)프로필트리메톡시실란,
- [0074] 3-아크릴옥시프로필트리에톡시실란,
- [0075] 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란,
- [0076] 3-아미노프로필실란트리올,
- [0077] 3-글리시독시프로필트리에톡시실란,
- [0078] 3-글리시독시프로필트리메톡시실란,
- [0079] 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란,
- [0080] 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란,
- [0081] 3-(트리에톡시시릴)프로필서시노실란,
- [0082] 아미노에틸아미노프로필메틸디에톡시실란,
- [0083] 아미노에틸아미노프로필메틸디메톡시실란,
- [0084] 아미노프로필트리알콕시실란,
- [0085] 베타-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리에톡시실란,
- [0086] 베타-(3,4-에폭시시클로헥실)에틸트리메톡시실란,
- [0087] 베타-(3,4-에폭시시클로헥실)메틸트리에톡시실란,
- [0088] 베타-(3,4-에폭시시클로헥실)메틸트리메톡시실란,
- [0089] 비스-1,2-(트리에톡시시릴)에탄,
- [0090] 비스-1,2-(트리메톡시시릴)에탄,

- [0091] 비스(트리에톡시시릴프로필)아민,
- [0092] 비스(트리메톡시시릴프로필)아민,
- [0093] 감마-(3,4-에폭시시클로헥실)프로필트리에톡시실란,
- [0094] 감마-(3,4-에폭시시클로헥실)프로필트리메톡시실란,
- [0095] 감마-아크릴옥시프로필트리에톡시실란,
- [0096] 감마-아크릴옥시프로필트리메톡시실란,
- [0097] 감마-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란,
- [0098] 감마-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란,
- [0099] 감마-우레이도프로필트리알콕시실란,
- [0100] N-2-아미노에틸-3-아미노프로필트리에톡시실란,
- [0101] N-2-아미노에틸-3-아미노프로필트리메톡시실란,
- [0102] N-2-아미노메틸-3-아미노프로필트리에톡시실란,
- [0103] N-2-아미노메틸-3-아미노프로필트리메톡시실란,
- [0104] N-(3-(트리메톡시시릴)프로필)에틸렌디아민,
- [0105] N-베타-(아미노에틸)-감마-아미노프로필트리에톡시실란,
- [0106] N-베타-(아미노에틸)-감마-아미노프로필트리메톡시실란,
- [0107] N-(감마-트리에톡시시릴프로필)디에틸렌트리아민,
- [0108] N-(감마-트리메톡시시릴프로필)디에틸렌트리아민,
- [0109] N-(감마-트리에톡시시릴프로필)디메틸렌트리아민,
- [0110] N-(감마-트리메톡시시릴프로필)디메틸렌트리아민,
- [0111] 폴리(아미노알킬)에틸디알콕시실란,
- [0112] 폴리(아미노알킬)메틸디알콕시실란,
- [0113] 트리스(3-(트리에톡시시릴)프로필)이소차아누레이트,
- [0114] 트리스(3-(트리메톡시시릴)프로필)이소차아누레이트,
- [0115] 우레이도프로필트리알콕시실란, 및
- [0116] 비닐트리아세톡시실란.
- [0117] 선택적으로, 특정 실시예에서, 수성 조성물이 불소-함유기(fluorine-containing group)를 가지는 하나 이상의 실란/실라놀/실록산/폴리실록산을 포함한다. 실란 화합물(들)을 선택함으로써, 원하는 바에 따라 친수성/소수성을 조절할 수 있을 것이다.
- [0118] 바람직하게, 수성 조성물의 몇몇 실시예에서, 하나 이상의 적어도 부분적으로 가수분해된 및/또는 적어도 부분적으로 응축된 실란/실라놀/실록산/폴리실록산이 첨가된다. 특히, 수성 조성물을 혼합할 때, 하나 이상의 미리 가수분해된, 미리 응축된 실란/실라놀/실록산/폴리실록산을 선택적으로 첨가할 수도 있다. 그러한 첨가는 특히 바람직하다.
- [0119] 몇몇 실시예에서, 하나 이상의 적어도 광범위하게(extensively) 및/또는 완전히 응축된 실란/실라놀/실록산/폴리실록산을 수성 조성물에 첨가할 수 있다. 많은 실시예에서, 비-가수분해(non-hydrolysed) 실란은 적어도 부분적으로 가수분해된 실란/실라놀 보다 금속 표면에 덜 양호하게 결합된다. 많은 실시예에서, 광범위하게 가수분해된 그리고 응축되지 않은 또는 약간만 응축된 실란/실라놀/실록산은 부분적으로 가수분해된 그리고 광범위하게 응축된 실란/실라놀/실록산/폴리실록산 보다 금속 표면에 상당히 양호하게 결합된다. 많은 실시예에서, 완전히 가수분해된 그리고 광범위하게 응축된 실라놀/실록산/폴리실록산은 금속 표면에 화학적으로 결합되는 경

향이 약하게 나타난다.

- [0120] 몇몇 실시예에서, 실란/실라놀을 포함하지 않거나 약간(예를 들어, 실란/실라놀/실록산/폴리실록산의 합이 20 중량% 미만 또는 40 중량% 미만)을 포함하는 하나 이상의 실록산 및/또는 폴리실록산이 실란(들)/실라놀(들)에 부가적으로 및/또는 대신하여 수성 조성물에 첨가될 수 있다. 실록산 또는 폴리실록산은 바람직하게 단쇄(short-chain)형이고 바람직하게 롤코터(rollcoater) 처리에 의해 도포된다. 이는, 소수성을 강화시키고 블랭크(blank) 부식 보호를 증대시킴으로써, 코팅에 선택적으로 영향을 미친다.
- [0121] 바람직하게, 수성 조성물은 둘 이상의 또는 셋 이상의 티탄, 하프늄, 지르코늄, 알루미늄 및 보론 화합물을 포함하며, 이러한 화합물들은 양이온 및/또는 음이온이 서로 상이할 수 있다. 바람직하게, 수성 조성물, 특히 욕 조성물은 티탄, 하프늄, 지르코늄, 알루미늄 및 보론의 착물 플루오라이드로부터 선택된 하나 이상의 착물 플루오라이드(b) 및 특히 바람직하게 둘 이상의 착물 플루오라이드를 포함한다. 바람직하게, 그들의 차이점은 착물의 타입에만 있지 않다. 바람직하게, 수성 조성물, 특히 욕 조성물은 티탄, 하프늄, 지르코늄, 알루미늄 및 보론 화합물로부터 선택된 화합물(b)을 대응 금속의 합으로서 계산하였을 때 0.01 내지 50 g/l의 양으로 포함한다. 그러한 함량은 특히 바람직하게 0.1 내지 30 g/l, 매우 특히 바람직하게 0.3 내지 15 g/l, 그리고 특별하게는 0.5 내지 5 g/l가 된다. 한편, 응축물, 예를 들어 실란/실라놀/실록산/폴리실록산이 없는 응축물(B)내의 티탄, 하프늄, 지르코늄, 알루미늄 및 보론 화합물의 함량은 대응 금속의 합으로서 계산하였을 때 바람직하게 1 내지 300 g/l가 될 수 있다. 그러한 함량은 특히 바람직하게 2 내지 250 g/l, 매우 특히 바람직하게 3 내지 200 g/l, 그리고 특별하게는 5 내지 150 g/l이 된다. 바람직하게, 조성물은 알루미늄 인산염, 티탄 황산염, 지르코늄 질산염, 및/또는 지르코늄 염화물을 포함하지 않는다.
- [0122] 바람직하게, 조성물이 하나 이상의 착물 플루오라이드를 포함하며, 그러한 착물 플루오라이드(들)의 함량은, MeF_6 로서의 대응 금속 착물 플루오라이드의 합으로 계산할 때, 특히 0.01 내지 100 g/l가 된다. 바람직하게, 그러한 함량은 0.03 내지 70 g/l, 특히 바람직하게 0.06 내지 40 g/l 그리고 매우 특히 바람직하게 1 내지 10 g/l가 된다. 착물 플루오라이드는 MeF_4 및/또는 MeF_6 로서 특히 존재할 수 있으나, 다른 상태(state) 또는 중간 상태에 있을 수도 있다. 바람직하게, 많은 실시예에서, 하나 이상의 티탄 착물 플루오라이드 및 하나 이상의 지르코늄 착물 플루오라이드가 동시에 존재한다. 하나 이상의 MeF_4 착물 및 하나 이상의 MeF_6 착물이 조성물에 특히 TiF_6 착물 및 ZrF_4 착물에 동시에 존재하게 하는 것이 많은 경우에 바람직할 수 있다. 응축물내의 이러한 착물 플루오라이드들의 비율을 조정하고 이러한 방식으로 욕으로 그 착물 플루오라이드들을 전달하는 것이 유리할 수 있다. 한편, 응축물, 예를 들어 실란/실라놀/실록산/폴리실록산이 없는 응축물(B)내의 이러한 화합물들의 함량이 MeF_6 의 합으로 계산하였을 때 0.05 내지 500 g/l인 것이 바람직할 수 있다. 그러한 함량은 특히 바람직하게 0.05 내지 300 g/l, 매우 특히 바람직하게 0.05 내지 150 g/l, 그리고 특별하게 0.05 내지 50 g/l가 된다.
- [0123] 놀랍게도, 각 착물 플루오라이드는 조합되었을 때 서로 부정적인 영향을 미치지 않으며, 오히려 예상치 못한 긍정적인 보강(reinforcing) 효과를 나타낸다. 착물 플루오라이드를 기초로 하는 이러한 첨가는 유사한 방식 또는 동일한 방식으로 분명한 작용을 한다. 놀랍게도, 티탄만을 또는 지르코늄만을 기초로 하는 하나의 착물 플루오라이드 대신에 티탄 및 지르코늄을 기초로 하는 착물 플루오라이드의 조합을 이용하는 경우에, 이러한 첨가물들 중 하나만을 이용하는 경우보다 항상 상당히 양호한 결과가 얻어졌다. 티탄 또는 지르코늄을 기초로 하는 착물 플루오라이드가 산화물 및/또는 수산화물로서 표면에 부착될 것이다.
- [0124] 놀랍게도, 하나의 수성 조성물을 이용하는 양호한 다금속 처리는 착물 플루오라이드를 이용한 경우에만 가능하며, 하나의 수성 조성물을 이용하는 매우 양호한 다금속 처리는 둘 이상의 서로 상이한 착물 플루오라이드들, 예를 들어 티탄 및 지르코늄을 기초로 하는 착물 플루오라이드들을 이용하는 경우에만 가능하다는 것을 확인하였다. 수많은 실험에서, 다른 기타 첨가물과 관계없이, 개별적으로 사용된 착물 플루오라이드들은 이러한 둘 이상의 착물 플루오라이드의 조합으로부터 얻어진 결과와 균등한 정도의 결과를 결코 제공하지 못하였다.
- [0125] 하나 이상의 착물 플루오라이드에 부가하여 또는 그 대신에, 티탄, 하프늄, 지르코늄, 알루미늄 및/또는 보론 화합물의 다른 타입, 예를 들어 하나 이상의 히드록시카보네이트 및/또는 하나 이상의 기타 수용성 또는 난용성(sparingly water-soluble) 화합물, 예를 들어 하나 이상의 아질산염 및/또는 하나 이상의 카르복실레이트를 첨가할 수도 있을 것이다.
- [0126] 그러나, 수성 조성물에 첨가되는 하나의 착물 플루오라이드로서 실리콘 헥사플루오라이드를 첨가하는 것은 다른 착물 플루오라이드를 첨가하는 것과 상이한 효과를 나타내고 그리고 가끔 상당히 나쁜 효과를 나타낸다.

- [0127] 바람직하게, 유일한 양이온 타입들 또는 대응 화합물들이 마그네슘, 칼슘, 이트륨, 란탄, 세륨, 바나듐, 니오븀, 탄탈륨, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 은 및 아연으로부터, 그리고 특히 바람직하게 마그네슘, 칼슘, 이트륨, 란탄, 세륨, 바나듐, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 철, 코발트, 구리 및 아연으로부터 양이온으로서 및/또는 대응 화합물(c)로서 선택되었으며, 여기서 트레이스(trace) 함량이 제외되었다.
- [0128] 한편, 놀랍게도, 특히 산성 조성물의 경우에, 금속 표면으로부터 이온들을 용해시키는데 보다 많은 기여를 할 수 있는 대응 조성물의 욕내에 존재하는, 철 및 아연 양이온이, 넓은 함량 범위에 걸쳐, 욕 거동(bath behavior) 즉, 층 형성 또는 층의 특성에 부정적인 영향을 미치지 않는다는 것을 확인하였다.
- [0129] 바람직하게, 수성 조성물, 특히 욕 조성물은 금속의 함으로 계산하였을 때 0.01 내지 20 g/l의 양이온 및/또는 대응 화합물 함량을 가진다. 그러한 함량은 특히 바람직하게 0.03 내지 15 g/l, 매우 특히 바람직하게 0.06 내지 10 g/l 그리고 특별하게 0.1 내지 6 g/l이다. 한편, 바람직하게, 응축물, 예를 들어 실란/실라놀/실록산/폴리실록산이 없는 응축물(B)내의 이러한 화합물의 함량은 금속의 함으로 계산하였을 때 1 내지 240 g/l이 될 수 있다. 그러한 함량은 특히 바람직하게 2 내지 180 g/l, 매우 특히 바람직하게 3 내지 140 g/l 그리고 특별하게 5 내지 100 g/l이다.
- [0130] 바람직하게, 조성물은 세륨, 크롬, 철, 칼슘, 코발트, 구리, 마그네슘, 망간, 몰리브덴, 니켈, 니오븀, 탄탈륨, 이트륨, 아연, 주석 및 기타 란탄족원소, 및/또는 하나 이상의 대응 화합물의 양이온으로부터 선택된 하나 이상의 타입의 양이온을 포함한다. 바람직하게, 수성 조성물내에 존재하는 모든 양이온이 수성 조성물에 의해 금속 표면으로부터 모두 용해되지 않을 뿐만 아니라 적어도 부분적으로 또는 집중적으로 수성 조성물에 첨가될 수도 있다. 따라서, 새롭게 준비된 욕에는 욕내의 반응으로부터 또는 금속 물질과의 반응으로부터 형성되거나 단지 유리된(freed) 특정 양이온 또는 화합물이 없을 수 있다.
- [0131] 놀랍게도, 망간 이온 또는 하나 이상의 망간 화합물의 첨가가 특히 유리한 것으로 확인되었다. 비록, 망간 화합물이 금속 표면에 전혀 또는 거의 부착되지 않는다는 것이 분명하나, 이러한 첨가는 실란/실라놀/실록산/폴리실록산의 부착을 명백하게 촉진시키며, 그에 따라 코팅의 특성을 상당히 개선한다. 예상치 못하게, 마그네슘 이온 또는 하나 이상의 마그네슘 화합물을 첨가하는 것도 유리한 것으로 확인되었는데, 이는 이러한 첨가가 티탄 및/또는 지르코늄 화합물이 예를 들어 산화물 및/또는 수산화물로서 금속 표면에 부착되는 것을 촉진하고 그에 따라 코팅의 특성을 크게 개선하기 때문이다. 마그네슘과 망간을 조합하여 첨가하는 것은 몇몇 경우에 코팅을 더욱 개선한다. 대조적으로, 0.02 g/l의 구리 이온만을 첨가하는 것은 상당한 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다. 칼슘 이온 함량이 높아진다면, 칼슘 플루오라이드의 형성에 의해 착물 플루오라이드가 불안정화되지 않도록 주의할 것을 기울여야 할 것이다.
- [0132] 바람직하게, 조성물은 알칼라인 회토류 금속 이온으로부터 선택된 하나 이상의 타입의 양이온 및/또는 대응 화합물을, 대응 화합물로 계산하였을 때, 0.01 내지 50 g/l의 함량으로 포함하며, 상기 함량은 특히 바람직하게 0.03 내지 35 g/l, 매우 특히 바람직하게 0.06 내지 20 g/l 그리고 특별하게 0.1 내지 8 g/l이다. 알칼라인 회토류 금속 이온 또는 대응 화합물은 티탄 및/또는 지르코늄을 기초로 하는 화합물의 부착을 보장하는 것을 도울 수 있으며, 그러한 화합물의 부착은 종종 내식성 증가에 특히 유리하다. 한편, 이러한 응축물, 예를 들어 실란/실라놀/실록산/폴리실록산이 없는 응축물(B)내의 화합물의 함량은, 대응 화합물의 함으로 계산할 때, 0.1 내지 100 g/l인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게 0.3 내지 80 g/l, 매우 특히 바람직하게 0.6 내지 60 g/l 그리고 특별하게 0.5 내지 30 g/l이다.
- [0133] 바람직하게, 조합물은 철, 코발트, 마그네슘, 망간, 니켈, 이트륨, 아연 및 란탄족원소, 및/또는 하나 이상의 대응 화합물(c)로부터 선택된 하나 이상의 타입의 양이온을 금속의 함으로 계산하였을 때 특히 0.01 내지 20 g/l의 함량으로 포함한다. 상기 함량은 특히 바람직하게 0.03 내지 15 g/l, 매우 특히 바람직하게 0.06 내지 10 g/l 그리고 특별하게 0.1 내지 6 g/l이다. 한편, 이러한 응축물, 예를 들어 실란/실라놀/실록산/폴리실록산이 없는 응축물(B)내의 화합물의 함량은, 금속의 함으로 계산할 때, 1 내지 240 g/l인 것이 바람직하다. 상기 함량은 특히 바람직하게 2 내지 180 g/l, 매우 특히 바람직하게 3 내지 140 g/l 그리고 특별하게 5 내지 100 g/l이다.
- [0134] 바람직하게, 조성물은 단량체, 올리고머, 폴리머, 코폴리머 및 블록 코폴리머로부터 선택된 하나 이상의 유기 화합물(d), 특히 아크릴릭, 에폭사이드 및/또는 우레탄을 기초로 하는 하나 이상의 화합물을 조성물이 포함한다. 추가적으로 또는 대안적으로, 하나 이상의 시릴기를 가지는 하나 이상의 유기 화합물을 여기에서 이용할 수 있다. 몇몇 실시예에서, OH기, 아민기, 카르복실레이트기, 이소시아네이트기, 및/또는 이소시아나우레이

트기의 함량 또는 보다 높은 함량을 가지는 유기 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.

[0135] 바람직하게, 조성물은, 단량체, 올리고머, 폴리머, 코폴리머 및 블록 코폴리머로부터 선택된 하나 이상의 유기 화합물(d)을, 첨가된 고체로 계산된, 0.01 내지 200 g/l의 함량으로 포함한다. 이러한 함량은 특히 바람직하게 0.03 내지 120 g/l, 매우 특히 바람직하게 0.06 내지 60 g/l 그리고 특별하게 0.1 내지 20 g/l이다. 일부 실시예에서, 그러한 유기 화합물은 코팅 형성의 균질화를 도울 수 있을 것이다. 이러한 화합물은, 실란/실라놀/실록산/폴리실록산 등을 기초로 하고 상기 화합물이 없는 코팅에 비해, 보다 콤팩트(compact)하고, 조밀하며, 보다 화학적으로 내성을 가지며 및/또는 보다 내수성(water-resistant)을 가지는 코팅을 형성하는데 기여할 수 있다. 친수성/소수성은 또한 유기 화합물(들)의 선택에 의해 원하는 목적에 따라 조절될 수 있을 것이다. 그러나, 비록 특히 분말 코팅의 경우에 보다 강한 소수성이 얻어질 수 있으나, 강한 소수성 코팅은 몇몇 용도에서 문제가 되기도 하는데, 이는 특히 수성 래커의 요구되는 결합성때문이다. 하나 이상의 유기 화합물을 이용할 때, 특정의 기능성을 가지는 화합물과 조합하는 것이 특히 바람직한 것으로 입증될 수 있는데, 그 예를 들면, 아민/디아민/폴리아민/요소/이민/다이민/폴리이민 화합물 및 그 유도체, 특히 캡핑된(capped) 이소시아네이트/이소시아누레이드/멜라민 화합물, 및 카르복실기 및/또는 히드록실기, 예를 들어 카르복실레이트, 장쇄(long-chain)형 당(sugar)-유사 화합물, 예를 들어 (합성) 전분, 셀룰로즈, 당류(saccharide), 장쇄형 알콜 및/또는 그 유도체가 있다. 첨가된 장쇄형 알콜은 특히 4 내지 20 C 원자를 가지는 것들인데, 그 예를 들면, 부타네디올, 부틸 클리콜, 부틸 디글리콜, 에틸렌 글리콜 에테르, 예를 들어 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 프로필 에테르, 에틸렌 글리콜 헥실 에테르, 디에틸렌 글리콜 메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 부틸 에테르 또는 디에틸렌 글리콜 헥실 에테르, 또는 프로필렌 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 또는 프로필렌 글리콜 페닐 에테르, 트리메틸펜타네디올 디이소부틸레이트, 폴리테트라히드로푸란, 폴리에테르폴리올 및/또는 폴리에스테르폴리올이 있다.

[0136] 대응 실라놀을 기초로 계산된 실란/실라놀/실록산/폴리실록산을 기초로 하는 화합물 대 첨가된 고체를 기초로 하여 계산된 유기 폴리머를 기초로 하는 화합물의 중량비는 바람직하게 1:0.05 내지 1:3, 특히 바람직하게 1:0.1 내지 1:2, 매우 특히 바람직하게 1:0.2 내지 1:1 이다. 몇몇 실시예에서, 상기 중량비는 바람직하게 1:0.05 내지 1:30, 특히 바람직하게 1:0.1 내지 1:2, 매우 특히 바람직하게 1:0.2 내지 1:20 그리고 특별하게 1:0.25 내지 1:12, 1:0.3 내지 1:8 또는 1:0.35 내지 1:5 이다.

[0137] 놀랍게도, 유기 폴리머 및/또는 코폴리머를 첨가하면, 특히 철 및 스틸상에서의 내식성이 특히 놀랍게 개선되고, 높은 프로세스 안전성 및 항상 양호한 코팅 특성에 있어서 특히 유리하다는 것을 발견하였다.

[0138] 아세트산은, 예를 들어, 실란의 가수분해를 위한 촉매로서 첨가될 수 있다. 욕의 pH는 예를 들어 암모니아/암모늄 수산화물, 알칼리-금속 수산화물 및/또는 모노에탄올아민과 같이 아민을 기초로 하는 화합물을 이용하여 높아질 수 있으며, 바람직하게 욕의 pH는 아세트산, 히드록시아세트산 및/또는 질산을 이용하여 낮아질 수 있다. 그러한 첨가물은 pH에 영향을 미치는 물질에 속한다.

[0139] 상기 조성물은 하나 이상의 아미노기, 요소기 및/또는 우레이도기, 특히 아민/디아민/폴리아민/요소/이민/다이민/폴리이민 화합물 및 그 유도체를 가지는 무-실리콘 화합물을, 대응 화합물의 합으로 계산할 때, 0.01 내지 10 g/l의 함량으로 포함한다. 그러한 함량은 특히 바람직하게 0.03 내지 7 g/l, 매우 특히 바람직하게 0.06 내지 4 g/l 그리고 특별하게 0.1 내지 1 g/l이다. 아미노구아니딘, 모노에탄올아민, 트리에탄올아민, 및/또는 알킬 라디칼을 가지는 분지형(branched) 요소 유도체와 같은 하나 이상의 화합물을 첨가하는 것이 바람직하다. 아미노구아니딘의 첨가는, 예를 들어, 본 발명에 따른 코팅의 특성을 크게 개선한다.

[0140] 한편, 조성물은 니트로구아니딘을 포함할 수 있다. 놀랍게도, 니트로구아니딘을 특히 수성 조성물에 첨가하면 본 발명에 따른 코팅의 외관이 매우 균질해지고 또 코팅 품질이 상당히 개선된다는 것을 발견하였다. 이는 특히 샌드-블래스팅 처리된(sand-blasted) 철 또는 스틸 표면과 같이 "민감한" 금속 표면에 특히 매우 바람직한 영향을 미친다. 니트로구아니딘의 첨가에 의해 본 발명에 따른 코팅의 특성이 크게 개선된다.

[0141] 놀랍게도, 아질산염의 첨가가 특히 스틸 표면의 부식(rusting) 경향을 크게 감소시킨다는 것을 발견하였다. 예상치 못하게, 본 발명에 따라 수성 조성물에 과산화수소를 첨가하면 코팅된 기판의 광학적 품질이 개선된다는 것을 발견하였다.

- [0142] 선택적으로, 조성물은, 특히 산화음이온(oxyanion) 및 대응 화합물로서, 인 함유 화합물을 포함하나, 바람직하게 알루미늄 인산염은 포함하지 않는다. 이러한 함량은 특히 바람직하게 0.05 내지 8 g/l, 매우 특히 바람직하게 0.1 내지 5 g/l 그리고 특별하게 0.2 내지 2 g/l이다. 이러한 화합물은 하나 이상의 오르토포스페이트, 하나 이상의 올리고머릭 포스페이트 및/또는 폴리머릭 포스페이트 및/또는 하나 이상의 포스포네이트가 될 수 있다. 하나 이상의 오르토포스페이트 및/또는 그 염 및/또는 그 에스테르가 예를 들어 하나 이상의 알칼리-금속 포스페이트, 하나 이상의 오르토포스페이트 함유 철, 망간 및/또는 아연, 및/또는 하나 이상의 하나 이상의 그들의 염 및/또는 에스테르일 수 있다. 추가적으로 또는 그 대신에, 각 경우에 하나 이상의 메타포스페이트, 폴리포스테이트, 파이로포스페이트, 트리포스페이트 및/또는 그 염 및/또는 그 에스테르를 첨가할 수도 있다. 포스페이트로서, 예를 들어 하나 이상의 알킬디포스포닉산과 같은 하나 이상의 포스포닉산, 및/또는 그 염 및/또는 그 에스테르를 첨가할 수 있다. 놀랍게도, 오르토포스페이트를 본 발명에 따른 수성 조성물에 첨가하면, 특히 전해-도금된(electrogalvanized) 기관상의 코팅의 품질이 크게 개선된다는 것을 발견하였다. 이러한 물질 그룹의 인-함유 화합물은 계면활성제가 아니다.
- [0143] 선택적으로, 수성 조성물은 카르복실레이트, 예를 들어, 아세테이트, 부틸레이트, 시트레이트, 포메이트, 펄마레이트, 클리코레이트, 히드록시아세테이트, 락테이트, 라우레이트, 말리에이트, 말로네이트, 옥살레이트, 프로피오네이트, 스테아레이트 및 타르트레이트에서 선택된 하나 이상의 타입의 음이온, 및/또는 하나 이상의 대응하는 미분해 및/또는 단지 부분적으로 분해된 화합물을 포함한다.
- [0144] 바람직하게, 조성물은 대응 화합물의 합으로 계산할 때 0.01 내지 3 g/l 함량의 카르복실레이트 음이온 및/또는 카르복실레이트 화합물을 가진다. 상기 함량은 특히 바람직하게 0.05 내지 1.5 g/l, 매우 특히 바람직하게 0.1 내지 0.8 g/l 그리고 특별하게 0.15 내지 0.6 g/l이다. 특히 바람직하게, 각 경우에, 하나 이상의 시트레이트, 락테이트, 옥살레이트 및/또는 타르트레이트가 카르복실레이트로 첨가될 수 있다. 하나 이상의 카르복실레이트를 첨가하는 것은 양이온의 착물화 및 그 양이온의 용액내의 보다 용이한 유지를 돕고, 그에 따라 욕의 안정성 및 제어가능성을 개선할 수 있다. 놀랍게도, 금속 표면에 실란을 결합시키는 것이, 몇몇 경우에, 카르복실레이트 함량에 의해 촉진되고 개선될 수 있다는 것을 발견하였다.
- [0145] 선택적으로, 조성물은 또한 질산염을 포함한다. 바람직한 질산염 함량은 대응 화합물의 합으로 계산할 때 0.01 내지 2 g/l 이다. 그러한 함량은 특히 바람직하게 0.03 내지 1.2 g/l, 매우 특히 바람직하게 0.06 내지 0.8 g/l 그리고 특별하게 0.1 내지 0.5 g/l이다. 질산염은 특히 스틸상에서의 코팅 형성의 균질화를 돕는다. 아질산염이, 일반적으로 부분적으로, 질산염으로 변환될 수 있다. 질산염이 특히 알칼리-금속 질산염, 암모늄 질산염, 중금속 질산염, 질산, 및/또는 대응 유기 화합물로서 첨가될 수 있다. 질산염은 특히 스틸 및 철 표면의 부식 경향을 크게 감소시킨다. 질산염은 결합이 없는 코팅의 형성 및/또는 광학적으로 인식할 수 있는 정도의 마크(mark)가 없는 특히 편평한(even) 코팅의 형성에 선택적으로 기여할 수 있다.
- [0146] 선택적으로, 조성물은 알칼리-금속 이온, 암모늄 이온 및 대응 화합물, 특히 포타슘 및/또는 소듐 이온, 또는 하나 이상의 대응 화합물로부터 선택된 하나 이상의 타입의 양이온을 포함한다.
- [0147] 선택적으로, 조성물은 F^- 로 계산된 0.001 내지 3 g/l의 유리(free) 플루오라이드 함량을 갖는다. 상기 함량은 바람직하게 0.01 내지 1 g/l, 특히 바람직하게 0.02 내지 0.5 g/l 그리고 매우 특히 바람직하게 0.1 g/l 까지 이다. 많은 실시예에서 욕내의 낮은 유리 플루오라이드 함량이 바람직한데, 이는 그러한 경우에 그 욕이 많은 실시예에서 안정화될 수 있기 때문이다. 극히 높은 유리 플루오라이드 함량을 종종 양이온의 부착물에 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 또한, 용해되지 않은 및/또는 착화되지 않은 플루오라이드가 많은 경우에 특히, 0.001 내지 0.3 g/l에서 발생될 수 있다. 한편, 응축물, 예를 들어 실란/실라놀/실록산/폴리실록산이 없는 응축물(B)내의 이러한 화합물의 함량은, MeF_6 의 합으로 계산할 때, 0.05 내지 5 g/l인 것이 바람직하다. 상기 함량은 특히 바람직하게 0.02 내지 3 g/l, 매우 특히 바람직하게 0.01 내지 2 g/l 그리고 특별하게 0.005 내지 1 g/l이다. 바람직하게, 그러한 첨가는 히드로플루오릭산 및/또는 그 염의 형태로 이루어진다.
- [0148] 선택적으로, 상기 조성물은, F^- 로 계산되었을 때 그리고 착물 플루오라이드, 특히 알칼리-금속 플루오라이드(들), 암모늄 플루오라이드 및/또는 히드로플루오릭산으로부터의 하나 이상의 플루오라이드를 포함하지 않고, 하나 이상의 플루오라이드-함유 화합물 및/또는 플루오라이드 음이온을 특히 바람직하게 0.001 내지 12 g/l, 매우 특히 바람직하게 0.005 내지 8 g/l 그리고 특히 0.01 내지 3 g/l의 함량으로 포함한다. 플루오라이드 이온 또는 대응 화합물은 금속 표면에 금속 이온이 부착되는 것을 제어하는 것을 도울 수 있으며, 그에 따라, 예를 들어, 하나 이상의 지르코늄 화합물의 부착을 필요에 따라 증대 또는 감소시킬 수 있다. 한편, 응축물, 예를

들어 실란/실라놀/실록산/폴리실록산이 없는 응축물(B)내의 이러한 화합물의 함량은, 대응 화합물의 함으로 계산할 때, 0.1 내지 100 g/l인 것이 바람직하다. 상기 함량은 특히 바람직하게 0.3 내지 80 g/l, 매우 특히 바람직하게 0.6 내지 60 g/l 그리고 특별하게 1 내지 30 g/l이다. 관련 금속의 함으로 계산된 착물 플루오라이드의 함 대 F⁻로 계산된 유리 플루오라이드의 함의 중량비는 바람직하게 1:1 보다 크고, 특히 바람직하게 3:1 보다 크며, 매우 특히 바람직하게 5:1 보다 크며, 특별하게는 10:1 보다 크다.

- [0149] 본 발명에 따른 프로세스에서, 수성 조성물은 알콕사이드, 카보네이트, 칠레이트, 계면활성제 및 첨가제, 예를 들어 바이오사이드(biocide) 및/또는 디포머(defoamer)로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0150] 일반적으로, 진술한 첨가는 본 발명에 따른 수성 조성물에 있어서 유리한 영향을 미치는데, 그러한 첨가가 성분 a), b) 및 솔벤트(들)로 이루어진 본 발명에 따른 수성 베이스 조성물의 양호한 특성을 더욱 개선한다. 단 하나의 티탄 화합물 또는 단 하나의 지르코늄 화합물이 이용된다면, 통상적으로, 이러한 첨가는 동일한 방식으로 작용한다. 그러나, 놀랍게도, 특히 착물 플루오라이드와 같은 하나 이상의 지르코늄 화합물 및 하나 이상의 티탄 화합물의 조합은 생성되는 코팅의 특성을 상당히 개선한다는 것을 발견하였다. 놀랍게도, 여러 첨가제들이 모듈형(modular) 시스템에서와 같이 기능하고 특정 코팅의 최적화에 상당한 기여를 한다. 차량 본체의 예비처리 및 여러 하드웨어나 조립체 부품의 처리나 예비처리에서와 같이 소위 다금속 혼합물이 이용되는 특정 경우에, 본 발명에 따른 수성 조성물이 매우 적합한 것으로 확인되었는데, 이는 여러 첨가제를 포함하는 조성물이 특정 다금속 혼합물 및 그 특성 그리고 요건에 대해 최적화될 수 있기 때문이다.
- [0151] 본 발명에 따른 프로세스에서, 예를 들어 차량 본체 또는 여러 하드웨어의 경우에서와 같은 여러 금속 물질의 혼합물이 동일한 욕내의 수성 조성물로 코팅될 수 있다. 여기서, 예를 들어, 주조된 철, 스틸, 알루미늄, 알루미늄 합금, 마그네슘 합금, 아연, 및 아연 합금 중에서 선택된 금속 표면과 기관의 임의의 원하는 혼합물이 본 발명에 따라 동시에 및/또는 연속적으로 코팅될 수 있으며, 기관이 금속으로 적어도 부분적으로 코팅될 수 있고 및/또는 하나 이상의 금속 물질로 적어도 부분적으로 구성될 수 있다.
- [0152] 하나 이상의 다른 성분 및/또는 다른 물질의 트레이스가 존재하지 않는다면, 1000 g/l 까지의 잔류물은 물로 구성되거나 또는 에탄올, 메탄올, 이소프로판올 또는 디메틸폼아민(DMF)과 같은 하나 이상의 유기 용매와 물로 구성될 수 있다. 바람직하게, 대부분의 실시예에서, 유기 용매 함량은 특히 낮거나 영(zero)이다. 하나 이상의 실란의 가수분해가 존재하기 때문에, 특히 에탄올 및/또는 메탄올의 함량이 나타날 수 있다. 어떠한 유기 용매도 첨가하지 않는 것이 특히 바람직하다.
- [0153] 바람직하게, 조성물은 모든 타입의 입자 또는 예를 들어 SiO₂와 같은 산화물 형태로 첨가될 수도 있는 평균 직경이 0.02 μm 보다 큰 입자를 포함하지 않거나 또는 실질적으로 포함하지 않는다.
- [0154] 칼슘과 같은 수경화제(water hardener)의 함량이 적거나(poor), 실질적으로 없거나 또는 1 g/l 를 초과하거나 또는 그 보다 많은 경우가 없는 것이 바람직하다. 바람직하게, 수성 조성물은 납, 카드뮴, 크롬산염, 코발트, 니켈 및/또는 기타 독성 중금속을 포함하지 않거나 적게 포함한다. 바람직하게, 그러한 물질은 의도적으로 첨가되지 않으나, 금속 표면으로부터 용해되어 배출된 하나 이상의 중금속이 예를 들어 다른 욕으로부터 혼입될 수 있고 및/또는 불순물로서 발생될 수도 있을 것이다. 조성물은 브롬화물, 염화물, 요오드화물이 적거나, 실질적으로 포함하지 않거나 또는 전혀 포함하지 않는 것이 바람직하는데, 이는 그 물질들이 특정 상황에서 부식에 기여할 수 있기 때문이다.
- [0155] 본 발명에 따라 생성되는 코팅의 층 두께는 바람직하게 0.005 내지 0.3 μm , 특히 바람직하게 0.01 내지 0.25 μm 그리고 매우 특히 바람직하게 0.02 내지 0.2 μm 이고, 그리고 종종 약 0.04 μm , 약 0.06 μm , 약 0.08 μm , 약 0.1 μm , 약 0.12 μm , 약 0.14 μm , 약 0.16 μm 또는 약 0.18 μm 이다. 유기 단량체, 올리고머, 폴리머, 코폴리머, 및/또는 블록 코폴리머를 포함하는 코팅은 그 것들을 포함하지 않거나 거의 포함하지 않는 경우 보다 종종 다소 두껍다.
- [0156] 바람직하게, 조성물은, 티탄 및/또는 지르코늄 함량만으로 기초로 할 때, 원소 티탄으로 계산된, 1 내지 200 mg/m²의 층 중량을 가지는 코팅을 형성한다. 상기 층 중량은 특히 바람직하게 5 내지 150 mg/m², 매우 특히 바람직하게 8 내지 120 mg/m², 그리고 특히 약 10, 약 20, 약 30, 약 40, 약 50, 약 60, 약 70, 약 80, 약 90, 약 100 또는 약 110 mg/m²이다.
- [0157] 바람직하게, 조성물은, 실록산/폴리실록산만을 기초로 할 때, 대응하는 광범위하게 응축된 폴리실록산으로 계산

된, 0.2 내지 1000 mg/m²의 층 중량을 가지는 코팅을 형성한다. 상기 층 중량은 특히 바람직하게 2 내지 200 mg/m², 매우 특히 바람직하게 5 내지 150 mg/m², 그리고 특히 약 10, 약 20, 약 30, 약 40, 약 50, 약 60, 약 70, 약 80, 약 90, 약 100, 약 110, 약 120, 약 130 또는 약 140 mg/m²이다.

[0158] 필요한 경우에, 본 발명에 따른 수성 조성물로 제조된 코팅이 하나 이상의 프라이머, 래커 또는 접착제로 및/또는 래커-유사 유기 조성물로 코팅될 수 있으며, 선택적으로 이러한 하나 이상의 다른 코팅은 가열 및/또는 복사에 의해 경화된다.

[0159] 본 발명에 따른 프로세스에 의해 코팅된 금속 기판은 자동차 산업, 철도 차량, 우주 산업, 장치 엔지니어링, 기계 엔지니어링, 건축물 산업, 가구 산업, 방호벽(crash barrier), 램프, 프로파일(profile), 외장 또는 하드웨어 제조, 차량 본체 또는 본체 부품의 제조, 개별적 부품 또는 미리 조립된/연결된 요소, 바람직하게 자동차 또는 항공 산업, 또는 전자제품 또는 설비의 제조, 특히 가전제품, 제어 장치, 테스트 장치 또는 구조 요소의 제조에 이용될 수 있을 것이다.

[0160] 놀랍게도, 망간을 첨가하면 특히 다음과 같은 이점을 가지는 것으로 확인되었다: 비록 명백하게 망간이 없는 또는 망간이 거의 없는 화합물이 금속 표면에 부착되지만, 그러한 첨가는 실란/실라놀/실록산/폴리실록산을 금속 표면에 부착시키는 것을 상당히 촉진한다. 니트로구아니딘을 첨가하였을 때, 놀랍게도, 코팅된 금속 시트, 특히 샌드-블래스팅된 철 또는 스틸 표면과 같은 민감한 표면에서의 광학적 특성이 매우 균일하였다. 뜻밖에도, 아질산염을 첨가하면 스틸 기판의 부식 경향이 현저히 감소되었다. 놀랍게도, 본 특허 출원에서 상당히 긍정적인 효과를 가지는 것으로 언급하는 모든 첨가는 본 발명에 따른 코팅의 개선에 있어서 부가적인 효과를 가지며: 모듈형 시스템에서와 유사한 방식으로 몇 가지 첨가물을 선택함으로써 특히, 다금속 시스템의 여러 특징들을 더욱 최적화시킬 수 있게 된다.

[0161] 놀랍게도, 착물 플루오라이드가 사용된 경우에만 단일 수성 조성물을 이용한 다금속의 양호한 처리가 가능하다는 것, 그리고 예를 들어 티탄 및 지르코늄과 같이 둘 이상의 서로 다른 착물 플루오라이드가 이용되는 경우에만 단일 수성 조성물을 이용한 매우 양호한 다금속 처리가 가능하다는 것을 발견하였다. 매우 광범위한 실험을 통해, 다른 첨가와 무관하게, 개별적으로 이용된 착물 플루오라이드는 이러한 두 착물 플루오라이드의 조합 만큼 양호한 결과를 얻지 못한다는 것을 확인하였다.

[0162] 실란/실라놀/실록산/폴리실록산을 포함하는 수성 조성물의 큰 품질 증가 가능성은 예상될 수 없었다. 그러나, 놀랍게도, 실란을 기초로 하는 수성 조성물 및 단 하나의 티탄-베이스(based) 또는 지르코늄-베이스 착물 플루오라이드를 이용할 때, 모든 테스트에서 품질 레벨의 상당한 증가가 발견되었다(비교예 CE 3 내지 CE 4와 비교).

[0163] 또한, 놀랍게도, 래커 부착을 테스트할 때, 1 또는 2의 스톤 칩 저항 스코어(stone chip resistance score)가 얻어졌으며, 이는 스틸에서도 마찬가지였다: 스틸은, 특히 내식성과 관련하여, 실란을 기초로 하는 수성 조성물 및 단 하나의 티탄-베이스 또는 지르코늄-베이스 착물 플루오라이드에서 가장 문제가 될 수 있는 물질임이 입증되었다(예를 들어, E 2와 비교)

[0164] 예 및 비교예:

[0165] 이하에 설명된 본 발명에 따른 예(E) 및 비교예(CE)는 본 발명의 청구 대상을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이다.

[0166] 수성 욕 조성물은 이미 예비가수분해된 실란을 이용하여 표 1에 따라 혼합물로서 준비되었다. 그 조성물들은 주로 하나의 실란을 포함하고, 선택적으로 하나 이상의 다른 유사 실란을 소량 포함하며, 이때 실란은 간략함을 위해 실란/실라놀/실록산/폴리실록산 대신에 사용된 단어이며, 일반적으로 이러한 여러 화합물들, 때때로 많은 수의 유사한 화합물들이 코팅 형성에 관여하며, 그에 따라 코팅내에 몇몇 유사 화합물이 코팅에 존재하는 경우가 종종 있다. 사용될 실란이 미리 가수분해된 형태로 존재하지 않는 경우에, 실란에 따라, 격렬한 교반과 함께, 가수분해가 상온에서 몇일에 걸쳐 이루어질 수도 있다. 실란의 예비가수분해는 실란을 과다한 물내에 위치시키고 선택적으로 아세트산으로 촉매작용을 함으로써 이루어질 수 있다. 아세트산은 단지 pH만을 조정하기 위해 몇몇 실시예에서만 첨가되었다. 몇몇 실시예에서, 아세트산이 이미 가수분해 효소로서 존재한다. 에탄올이 가수분해중에 형성되고, 첨가되지는 않는다. 최종 혼합물이 즉시 사용되었다.

- [0167] 이어서, 각 테스트에서, 수성 알칼라인 세정제로 미리 세정되고 산업용수 및 탈염수로 린스된, 3 이상의 냉간 압연 스틸(CRS), 알루미늄 합금 Al 6016, 양 측면이 고온-침지 도금(galvanized) 또는 전해도금된 스틸, 또는 Galvaneal®(스틸상의 ZnFe 층)의 양 측면을 스프레이(spraying), 침지(dipping) 또는 롤코터 처리에 의해 25℃의 표 1의 적절한 예비처리 액체에 접촉시켰다. 이어서, 이러한 방식으로 처리된 시트를 90℃ PMT에서 건조시키고 이어서 음극 자동차 딥 래커(cathodic automobile dip lacquer; CDL)로 래커작업하였다. 이어서, 이러한 시트를 상용 자동차 래커 시스템(필러(filler), 커버링 래커, 투명 래커; CDL을 포함하는 전체 적층 두께가 약 105 μ m이다)에 제공하였고, 내식성 및 래커 부착에 대해 테스트하였다. 처리 욕의 조성 및 특성 그리고 코팅의 특성이 표 1에 기재되어 있다.
- [0168] 유기작용성(organofunctional) 실란(A)은 아미노-작용성 트리알콕시실란이며 분자당 하나의 아미노기를 가진다. 여기서 이용된 모든 실란과 마찬가지로, 상기 실란은 수성 용액내에서 광범위하게 또는 거의 완전하게 가수분해된 형태이다. 유기작용성 실란(B)는 분자당 하나의 우레이도기 및 하나의 말단(terminal) 아미노기를 가진다. 비-작용성 실란(C)은 비스-트리알콕시실란이며; 대응하는 가수분해된 분자는 두 실리콘 원자에서 6까지의 OH기를 가진다. 폴리실록산(D)은 말단 OH기를 가지는 비교적 단쇄 분자를 가진다. 이는 코팅이 소수성이 되게 한다.
- [0169] 알루미늄, 실리콘, 티탄 또는 지르코늄의 착물 플루오라이드가 MeF₆ 착물 형태로 광범위하게 이용되나, 보론의 착물 플루오라이드가 MeF₄ 착물의 형태로 광범위하게 이용된다. 망간은 금속 망간으로서 특정 착물 플루오라이드 용액에 첨가되고 용해된다. 이러한 용액은 수성 조성물과 혼합된다. 만약, 착물 플루오라이드가 이용되지 않는다면, 망간 질산염이 첨가된다. 구리가 구리(II) 질산염으로서 첨가되고 마그네슘이 마그네슘 질산염으로서 첨가된다. 철 및 망간이 질산염에 혼합된다. 바람직하게, 자체 질산염이 질산나트륨 또는 질산으로서 첨가된다. 에폭시 폴리머(A)는 OH⁻ 및 이소시아네이트기를 포함하고, 그에 따라 100℃ 보다 높은 온도에서 화학적으로 교차결합될 수 있다. 또한, 에폭시 폴리머(B)는 OH⁻ 및 이소시아네이트기를 포함하고, 유사하게 100℃ 보다 높은 온도에서 화학적으로 교차결합될 수 있다. 폴리머(B)는 본 발명에 따라 선택된 조성물을 이용할 때 욕(bath)내에서 폴리머(A) 보다 더 안정하다. 실리레이티드(silylated) 에폭시 폴리머(C)는 적은 함량의 OH⁻ 및 이소시아네이트기를 포함하고, 그에 따라 100℃ 보다 높은 온도에서 화학적으로 교차결합될 수 있다.
- [0170] 수성 조성물(응축물 및/또는 욕)에 존재하는 실란은 가수분해 반응, 응축 반응 및/또는 기타 반응에 기인한 기타 성분을 가지는 단량체, 올리고머, 폴리머, 코폴리머, 및/또는 반응 생성물이다. 건조중에 또는 선택적으로 특히 70℃ 이상의 코팅 경화 중에, 반응이 특히 용액내에서 일어난다. 모든 응축물 및 욕이 어떠한 변화나 석출도 없이 일주일 동안 안정한 것으로 확인되었다. 에탄올이 첨가되지 않았다. 조성물내의 에탄올 함량은 단지 화학 반응으로부터 기원된 것이다.
- [0171] 예 및 비교예의 대부분에서, 하나 이상의 착물 플루오라이드가 존재하는 경우에는 암모니아를 이용하여 그리고 기타의 경우에는 산을 이용하여 pH를 조절하였다. 모든 욕이 양호한 용액 품질을 가지며, 거의 항상 양호한 안정성을 나타냈다. 욕내에서는 석출이 일어나지 않았다. 실란-함유 용액을 이용한 코팅 단계 후에, 코팅을 먼저 탈염수로 간단하게 린스처리 한다. 이어서, 코팅된 시트를 오븐내에서 5분간 120℃의 온도로 건조시켰다. 간섭(interference) 색채로 인해, 스틸상의 코팅만이 가시적으로 검사될 수 있으며, 그에 따라 코팅의 균질성이 평가될 수 있다. 착물 플루오라이드 함량이 없는 코팅은 매우 불균질하였다. 놀랍게도, 티탄 착물 플루오라이드 및 지르코늄 착물 플루오라이드를 이용한 코팅이 이러한 착물 플루오라이드들 중 하나 만이 적용된 경우 보다 상당히 균질한 것으로 확인되었다. 유사하게, 니트로구아니딘, 질산염 또는 아질산염의 첨가도 코팅의 균질성을 개선하였다. 몇몇 경우에, 이러한 물질의 응축과 함께 층 두께가 증대된다.
- [0172] 표 1: 실란의 경우에, 가수분해된 실란의 중량을 기초로, 또는 고체 함량을 기초로, g/l 단위의 욕 조성; 잔류 함량: 물 및 일반적으로 매우 적은 양의 에탄올; 프로세스 데이터 및 코팅의 특성.

예 / 비 교 예	CE 1	CE 2	CE 3	CE 4	E 1	E 2	E 3	E 4	E 5	E 6	E 7	E 8	E 9	E 10	E 11	E 12	E 13	E 14	E 15	CE 5
유기작용실란 A	0.2	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.3	0.2	0.1	-	0.2
유기작용실란 B	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-
비-작용실란 C	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	0.2	-
Ti로서의 H ₂ TiF ₆	-	-	0.2	-	0.1	0.1	0.5	0.5	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-
Zr로서의 H ₂ ZrF ₆	-	-	-	0.2	0.1	0.5	0.1	0.5	0.3	0.2	0.2	0.4	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3
아세트산	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.01	-	-	0.35
pH	10.5	5	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4.5
BMW 황단 절개 테스트: 스코어																				
스틸	4	3	5	3	2	0	1-2	1	1-2	2	2	1	1	1	2	1	1	1	2	2-3
스틸상의 [아연]	3	4	4	4	2	2	0	0	1	1-2	1	0	1-2	0	2	1	2	0	2	3
스틸상의 고온-침격 아연	2	5	4	4	1-2	1	0	0	0	1	0	0	1	0	1	0	1	0	3	2
Al 6016	2	3	2	2	1-2	0	1	0	1	1	1	0-1	1	0	1	1	1	0	2	3
Galvaneal®	1	2	1	2	1	0	0	0	0	1	0	0	1	0	1	0	0-1	0	1	2

[0173]

예 / 비 교 예	OE1	OE2	OE3	OE4	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13	E14	E15	OE5
10 VDA사이클, mm 비결함																				
스틸	8	7	7	4	2	1.5	2.5	1.5	1.5	3	3	1.5	2	1.5	2.5	2	2.5	1.8	3	7
스틸상의 E-아연	5	5	3	4	1.5	2	1	1	1	2	1.5	1.5	2	1.5	2.5	1.5	2	1	2.5	5
스틸상의 고온-침지 아연	4	5	2.5	3.5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	<1	2	4
Galvaneal®	2	3	2	1.5	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	0	0	3
VDA 스프레이 테스트 스코어																				
스틸	5	5	4	4	2-3	1	3	1	1	2-3	2-3	2	1-2	1-2	2	1	2	1-2	3	5
스틸상의 E-아연	5	5	3	4	2	2-3	1	1	1-2	2	1	1	1-2	1	1-2	1	2	1	2	4
스틸상의 고온-침지 아연	5	5	3	4	2	2	1	1	1	1	1	1	1	0-1	1	0	1	1	1	4
Galvaneal®	4	4	2	3	2	1	1	0	0	1-2	1	0	0	0	1	0	1	1	1	4
업 스프레이 테스트, 1008h																				
스틸	7	8	4	3.5	3	2	2.5	2	1.8	2	2.5	2	2	2.5	3	2	2	1.5	2.5	7

[0174]

[0175]

예 / 비교예	CE1	CE2	CE3	CE4	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	E11	E12	E13	E14	E15	CE5
CASS 테스트, mm 비결합																				
AI6016	6	5	3.5	3.5	3	3	2.5	2.5	2	2.5	3	2.5	2	2	2.5	3	2	2.5	2	6

예 / 비 교 예	E 16	E 17	E 18	E 19	E 20	E 21	CE 6	E 22	E 23	CE 7	E 24	E 25	E 26	E 27	E 28
유기작용 실란 A	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
비-작용 실란 C	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti로서 H ₂ TiF ₆	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	0.2	0.2	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Zr로서 H ₂ ZrF ₆	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	0.2	0.2	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Mn	0.1	0.3	0.5	0.5	-	0.3	-	-	0.3	-	-	0.3	-	0.3	0.2
Cu	-	-	-	-	0.02	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mg	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3	-	-	0.3	0.3	-
에폭시 폴리머 A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1	1	1	1	-
실리레이티드 에폭시 폴리머 C	-	-	-	-	-	-	1	1	1	-	-	-	-	-	1
아세트산	-	-	-	0.02	-	-	-	-	-	0.3	-	-	-	-	-
pH	4	4	4	4	4	4	9	4	4	5	4	4	4	4	4
BMW 횡단 절개 테스트: 스포어															
스틸	2	1	1	3	1	1	3	1	0	3	1	0	2	1	0
스틸상의 E-아연	2	1	1	2	1	1	3	0	0	3	0	0	2	1	0
스틸상의 고온-침지 아연	1	0	0	0	0	0	4	0	0	3	0	0	1	0	0
Al 6016	1	1	1	0	1	1	2	1	1	3	1	1	1	0	0
Galvaneal®	1	1	0	0	1	1	2	0	0	2	0	0	1	0	0

[0176]

예 / 비 교 예	E 16	E 17	E 18	E 19	E 20	E 21	OE 6	E 22	CE 7	E 24	E 25	E 26	E 27	E 28
10 VDA사이클, mm 비결합														
스틸	2	2	1.5	1.5	2	2	4	2.5	5	2	2	2.5	1.5	1.5
스틸상의 E-아연	1	1	1	1.5	1.5	1	4	1	4	1	<1	2	1	<1
스틸상의 고온-침지 아연	1	<1	<1	<1	<1	<1	4	<1	4	<1	<1	1.5	<1	<1
Galvaneal®	<1	<1	<1	<1	0	<1	3	<1	4	<1	<1	1	<1	<1
VDA스트레스후의 스톤 칩 시험: 스프레이														
스틸	2	1	1	1	1	1	4	1	4	1-2	1-2	2-3	2	1
스틸상의 E-아연	1-2	1	1	2	1	1	4	1	4	1-2	1	2	1-2	1
스틸상의 고온-침지 아연	1	1	0-1	1	0	1	4	0	5	1	1	1	1	1
Galvaneal®	1	1	1	2	0	1	3	0	3	1	1	1	1	1
염 스프레이 테스트, 1008h														
스틸	2	1.5	1	2.5	2.5	1.5	3.5	1	5	1.5	1.5	2.5	2	1.5
CASS 테스트, mm 비결합														
AI 6016	2	1.5	1.5	1	2.8	2	5	1.5	6	1.5	1.5	2.5	2	1

예 / 비교예	E 29	E 30	E 31	E 32	E 33	E 34	E 35	E 36	E 37	E 38	E 39	E 40	E 41	CE 8	E 42	E 43
유기작용 실란 A	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	-	0.2	0.1	0.1	0.6	0.6	0.1	-	-	0.1	-
유기작용 실란 B	-	-	-	-	0.2	0.2	-	-	-	-	-	0.2	0.2	-	-	-
비-작용 실란 C	-	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
폴리실록산 D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	0.2
Ti로서 H ₂ TiF ₆	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Zr로서 H ₂ ZrF ₆	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	0.3	0.3	0.1	0.1	0.2	0.2	-	0.2	0.2
Zr	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-	0.2	-	0.2	0.3	0.3	-	0.3	0.3
폴리머 B	0.1	0.5	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
아세트산	-	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
pH	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
BMW 황단 절개 테스트: 스코어																
스틸	-	-	-	-	1	1	-	2	-	-	-	0-1	0-1	-	-	-
스틸상의 다이얼	-	-	-	-	1	1	-	1	-	-	-	1	1	-	-	-
스틸상의 교온-침지 이면	-	-	-	-	0-1	0-1	-	1	-	-	-	0	0	-	-	-
Al 6016	-	-	-	-	1-2	1-2	-	1	-	-	-	1	1	-	-	-
Galvaneal®	-	-	-	-	1	1	-	0	-	-	-	1	1	-	-	-

[0178]

예 / 비교예	E 29	E 30	E 31	E 32	E 33	E 34	E 35	E 36	E 37	E 38	E 39	E 40	E 41	CE 8	E 42	E 43
10 VDA사이클, mm 비결합																
스틸	-	-	-	-	2	2	-	1.5	-	-	-	1.5	1.5	-	-	-
스틸상의 E-아연	-	-	-	-	1.5	1.5	-	1	-	-	-	1	1	-	-	-
스틸상의 고온-침지 아연	-	-	-	-	1	1	-	<1	-	-	-	1	1	-	-	-
Galvaneal®	-	-	-	-	1	1	-	<1	-	-	-	<1	<1	-	-	-
VDA(스트레스후의 스톤 침지량: 스코어																
스틸	-	-	-	-	1	1	-	1-2	-	-	-	0-1	0-1	-	-	-
스틸상의 E-아연	-	-	-	-	1-2	1-2	-	1-2	-	-	-	1	1	-	-	-
스틸상의 고온-침지 아연	-	-	-	-	1-2	1-2	-	1	-	-	-	1	1	-	-	-
Galvaneal®	-	-	-	-	1-2	1-2	-	0-1	-	-	-	1	1	-	-	-
염 스프레이 테스트, 1008h																
스틸	-	-	-	-	1.5	1.5	-	2	-	-	-	1	1	-	-	-
CASS 테스트, mm 비결합																
AI 6016	-	-	-	-	2	2	-	2	-	-	-	1.5	1.5	-	-	-

[0179]

예 / 비교예	E 44	E 45	CE 9	CE 10	E 46	E 47	E 48	E 49	E 50	E 51	E 52	E 53	E 54	E 55	E 56
유기적용 실란 A	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Ti 로서의 H_2TiF_6	-	-	-	-	-	-	0.2	-	0.2	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Zr 로서의 H_2ZrF_6	-	-	-	-	-	0.2	-	0.2	-	-	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Al 로서의 H_3AlF_6	0.2	-	-	0.2	0.2	0.2	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-
B 로서의 H_2BF_4	-	0.2	-	0.2	0.2	-	-	0.2	0.2	-	-	-	-	-	-
Si 로서의 H_2SiF_6	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti 질산염	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-
Zr 질산염	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-
Mn	0.3	0.3	0.3	-	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	-	-	-	1
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	1	-	2	2
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1	1
pH	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4

[0180]

[0181]

짧은 사용 시간에 걸쳐, 모든 욕 조성물이 적용에 있어서 안정적이고 만족스럽다는 것을 발견하였다. 과산화물 및 티탄 착물 플루오라이드를 포함하는 조성물의 경우를 제외하고, 석출 및 색채 변화가 없었다. 여러 예 및 비교예 사이에서, 스프레이, 침지 또는 롤코터 처리와 같은 처리 조건에 기인하는 거동, 육안 관찰 결과 또는 테스트 결과의 차이는 발견할 수 없었다. 형성된 필름들은 투명하고 거의 모두가 광범위하게 균일하였다. 코팅을 채색하지 않았다. 금속 표면의 조직, 광택 및 색채는 코팅에 의해 약간만 변화된 것으로 보였다. 티탄 및/또는 지르코늄 착물 플루오라이드가 존재한다면, 특히 스틸 표면에서, 무지개빛 층들이 형성된다. 몇개의 실란을 조합하는 것이 아직까지는 내식성의 상당한 개선을 가져오지는 못하지만, 이는 완전히 배제할 수 없다. 또한, 수성 조성물내의 대응 반응으로 인해, H_3AlF_6 의 함량이 알루미늄-부화 금속 표면상에서 발견되었다. 그러나, 놀랍게도, 수성 조성물에서 둘 또는 셋의 착물 플루오라이드를 조합하는 것이 매우 이롭다는 것이 확인되었다.

[0182]

이러한 방식으로 생성된 코팅의 층 두께(이는 도포 타입에 따라 달라지며, 특정 실험에서 초기에 변화되었다)는

0.01 내지 0.16 μm 이며, 일반적으로는 0.02 내지 0.12 μm 그리고 종종 0.008 μm 까지의 값을 가지며, 유기 폴리머가 첨가되는 경우에는 상당히 큰 값을 가질 것이다.

[0183] DIN EN ISO 2409에 따른 횡단 절개 테스트(cross-cut test)에서의 부식 방지 스코어(score)는, BMW 스펙(specification) GS 90011에 따른 5% NaCl 용액에서 40시간 동안 저장한 후에, 0 내지 5를 나타냈으며, 여기서 0은 최고의 값을 나타낸다. 염 스프레이 테스트, 발한(perspiration) 물(water) 테스트 및 건조 간격 사이마다 부식 응력이 인가되는 VDA 테스트 시트 621-415에 따른 10 사이클에 걸친 염 스프레이/응축수 교대 테스트에서, 스크래치로부터 일 측면으로의 비결합(disbonding)이 mm 단위로 관찰되고 보고되었으며, 이상적으로는 비결합이 가능한 한 작다. DIN 55996-1에 따른 스톤 칩 저항 테스트에서, 전술한 10 사이클의 VDA 교대 테스트 후에 코팅된 금속 시트에 스크랩 스틸로 충격(bombarded)을 가하였으며: 그 외견상의 손상을 0 내지 5로 나타냈고, 여기서 0이 최적의 결과를 나타낸다. DIN 50021 SS에 따른 염 스프레이 테스트에서, 코팅된 시트들이 1008 시간까지 원자화된(atomized) 부식성 소듐 클로라이드 용액에 노출되며; 이어서 스크래치로부터의 비결합을 mm 단위로 측정하며, 그 스크래치는 금속 표면 아래쪽으로 표준 게이지를 이용하여 만들어진 것이며, 이상적으로는 비결합이 가능한 한 작아야 한다. DIN 50021 CASS에 따른 CASS 테스트에서, 알루미늄 합금으로 제조된 코팅된 시트가 원자화된 특별한 부식 환경에 504 시간 동안 노출되며; 이어서 스크래치로부터의 비결합을 mm 단위로 측정하며, 이상적으로는 비결합이 가능한 한 작아야 한다.

[0184] 차량 본체의 아연/망간/니켈 포스페이트화(phosphatizing)의 개발이 수십년간 걸쳐 이루어졌기 때문에, 오늘날 이러한 타입의 인산염 층은 극히 높은 품질을 가진다. 그럼에도 불구하고, 예상과 달리, 비록 많은 노력이 필요하였지만, 단지 최근 몇년 동안 이용되었던 수성 실란-함유 조성물에 의해, 실란-함유 코팅으로 동일한 높은 품질 특성을 달성할 수 있었다.

[0185] 차량 본체 요소에 대한 다른 실험들을 통해, CDL 욕의 전기화학적 조건이 여러 종류의 코팅에 극히 약간만 적용될 수 있다는 것을 알 수 있었으나, 그렇지 않은 경우, 실험실에서의 실험에서 얻어지는 두드러진 특징들이 차량 본체 요소에서 재생될 수 있다는 것을 알 수 있었다.