(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7035021号
(P7035021)

(45)発行日　令和4年3月14日(2022.3.14)

(24)登録日　令和4年3月4日(2022.3.4)

(51)国際特許分類		FI		
C09D 7/63 (2018.01)		C09D	7/63	
C09D 7/61 (2018.01)		C09D	7/61	
C09D 133/04 (2006.01)		C09D	133/04	
C09D 5/00 (2006.01)		C09D	5/00	D
C23C 22/34 (2006.01)		C23C	22/34	

請求項の数　19　（全18頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2019-510892(P2019-510892)
(86)(22)出願日　平成29年8月8日(2017.8.8)
(65)公表番号　特表2019-532130(P2019-532130A)
(43)公表日　令和1年11月7日(2019.11.7)
(86)国際出願番号　PCT/EP2017/070018
(87)国際公開番号　WO2018/036806
(87)国際公開日　平成30年3月1日(2018.3.1)
審査請求日　令和2年8月7日(2020.8.7)
(31)優先権主張番号　62/378,465
(32)優先日　平成28年8月23日(2016.8.23)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者　391008825
ヘンケル・アクチェンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン
Ｈｅｎｋｅｌ ＡＧ ＆ Ｃｏ． ＫＧａＡ
ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘンケルシュトラーセ ６７
Ｈｅｎｋｅｌｓｔｒａｓｓｅ ６７，Ｄ－４０５８９ Ｄｕｅｓｓｅｌｄｏｒｆ，Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100106518
弁理士　松谷 道子
(74)代理人　100104592
弁理士　森住 憲一
(74)代理人　100172605

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ジ－又はポリアミンとα，β－不飽和カルボン酸誘導体との反応生成物として得られる接着促進剤の金属表面処理のための使用

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）元素Ｚｒ、Ｔｉ及び／又はＳｉの少なくとも１種の水溶性化合物；
（Ｂ）少なくとも１種のフッ化物イオン源；及び
（Ｃ）少なくとも１種の接着促進剤、該接着促進剤は、架橋形成型の２価の官能基を介して、アミド基のカルボニル炭素原子に結合された少なくとも１個の第三級アミン基を有する有機化合物であり、ここで、該架橋形成型の２価の官能基は、架橋原子として２個の炭素原子を有する
を含有する、金属表面の耐蝕前処理用の酸性水性組成物。
【請求項２】
成分（Ｃ）の接着促進剤は、少なくとも１個の架橋形成型の２価の官能基を介してアミド基のカルボニル炭素原子に連結された、少なくとも１個の第二級アミン基を追加的に含み、該架橋形成型の２価の官能基は、架橋原子として２個の炭素原子を有することを特徴とする、請求項１に記載の組成物。
【請求項３】
成分（Ｃ）の接着促進剤は、少なくとも１個の第一級アミン基を追加的に含む、請求項１又は２に記載の組成物。
【請求項４】
成分（Ｃ）の接着促進剤の全体に関し、第三級アミン基の数に対する第一級及び第二級アミン基の総数のモル比は、５未満である、請求項２又は３に記載の組成物。

【請求項５】
該架橋形成型の官能基の炭素原子は、順に、互いに独立して、水素、６個以下の炭素原子を有する分枝状又は非分枝状の脂肪族化合物、５個以下の炭素原子を有するアルキルカルボン酸から選択される官能基で置換されているか、又は、該２個の架橋原子を内部連結する少なくとも３個であるが５個以下の炭素原子を有する２価の脂肪族官能基で置換されていることを特徴とする、請求項１～４のいずれかに記載の組成物。
【請求項６】
成分（Ｃ）の接着促進剤の分子量は、２００ｇ／ｍｏｌを超えることを特徴とする、請求項１～５のいずれかに記載の組成物。
【請求項７】
前記組成物中に含有される全ての総量の成分（Ｃ）の接着促進剤は、５００ｇ／ｍｏｌを超える重量平均分子量を有することを特徴とする、請求項１～６のいずれかに記載の組成物。
【請求項８】
接着促進剤は、ある量の１種以上のジ－及び／又はポリアミンと、ある量の１種以上のα，β－不飽和カルボン酸並びにそのエステル及びアミドとのワンポット反応を用いて得ることができることを特徴とし、該量のジ－及び／又はポリアミンは最初に供され、該量のα，β－不飽和カルボン酸エステルは徐々に添加される、請求項１～７のいずれかに記載の組成物。
【請求項９】
前記１種以上のジ－及び／又はポリアミンは、１２個以下の炭素原子を有する１種以上のアルキレンジアミン及び／又は隣接するアミン基間に１２個以下の炭素原子を有する１種以上のポリアルキレンアミンであり、前記１種以上のα，β－不飽和カルボン酸並びにそのエステル及びアミドは、１種以上の（メタ）アクリル酸アルキルエステルであることを特徴とする、請求項８に記載の組成物。
【請求項１０】
α，β－不飽和カルボン酸並びにそのエステル及びアミドに対する、ジ－及び／又はポリアミンのモル比は、２以下であるが、０．５以上であることを特徴とする、請求項８又は９に記載の組成物。
【請求項１１】
α，β－不飽和カルボン酸並びにそのエステル及びアミドに対する、ジ－及び／又はポリアミンのモル比は、１.５以下であるが、０．６以上であることを特徴とする、請求項８又は９に記載の組成物。
【請求項１２】
Ｚｒとして計算して、合計して少なくとも0.００５ｇ／ｋｇの、元素Ｚｒ、Ｔｉ及び／又はＳｉの水溶性化合物が、成分（Ａ）として含有されることを特徴とする、請求項１～１１のいずれかに記載の組成物。
【請求項１３】
少なくとも0.００５ｇ／ｋｇの、成分（Ｃ）の接着促進剤である有機化合物が、成分（Ｃ）として含有されることを特徴とする、請求項１～１２のいずれかに記載の組成物。
【請求項１４】
少なくとも0.０１ｇ／ｋｇであるが、５ｇ／ｋｇ以下の、成分（Ｃ）の接着促進剤である有機化合物が、成分（Ｃ）として含有されることを特徴とする、請求項１～１２のいずれかに記載の組成物。
【請求項１５】
成分（Ｃ）に対する、Ｚｒとして算出した成分（Ａ）の質量比が、０．２以上であることを特徴とする、請求項１～１４のいずれかに記載の組成物。
【請求項１６】
成分（Ｃ）に対する、Ｚｒとして算出した成分（Ａ）の質量比が、０．５以上であるが、１０以下であることを特徴とする、請求項１～１４のいずれかに記載の組成物。

【請求項１７】
少なくとも一部において金属材料製の構成部材を耐蝕性コーティングするための方法であって、
ｉ）構成部材の金属材料製の表面の少なくともいくつかを、請求項１～１６のいずれかに記載の水性組成物と接触させ；次いで、
ｉｉ）金属材料製であり、ステップｉ）において該水性組成物と接触させた、構成部材の表面の少なくともいくつかを塗装する、
方法。
【請求項１８】
元素Ｚｒ、Ｔｉ及び／又はＳｉの酸化物、水酸化物及び／又はオキシフッ化物と、架橋形成型の２価の官能基を介してアミド基のカルボニル炭素原子に連結された少なくとも１個の第三級アミン基を有する有機化合物とからなる混合型有機／無機中間層を含む、ここで該架橋形成型の２価の官能基は架橋原子として２個の炭素原子を有する、塗装金属基材。
【請求項１９】
架橋形成型の２価の官能基を介してアミド基のカルボニル炭素原子に連結された少なくとも１個の第三級アミン基を有する有機化合物から選択される接着促進剤の、塗装前の金属表面の前処理のための使用であって、該架橋形成型の２価の官能基は架橋原子として２個の炭素原子を有し、ここで、該有機化合物は５００ｇ／ｍｏｌを越える重量平均分子量を有する、使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、少なくとも１個の第三級アミン基を有する接着促進性有機化合物の、塗装前の金属材料の耐蝕前処理のための使用に関し、ここで、該第三級アミン基は、順に、架橋形成型の２価の官能基を介してアミド基のカルボニル炭素原子に連結され、該架橋形成型の２価の官能基は架橋原子として２個の炭素原子を有する。本発明は、元素Ｚｒ、Ｔｉ及び／又はＳｉに基づく化成被膜（conversion coating）を生じる水性組成物も包含する。本発明はさらに、本発明の酸性水性組成物を用いる前処理及び続く塗装を含む、少なくとも一部が金属材料製の部品を耐蝕性コーティングするための方法を含む。別の態様において、本発明は、元素Ｚｒ、Ｔｉ及び／又はＳｉの酸化物、水酸化物及び／又はオキシフッ化物、並びに、該接着促進性有機化合物からなる混合型有機／無機コーティングを含む金属基材に関する。
【背景技術】
【０００２】
元素Ｚｒ、Ｔｉ及び／又はＳｉの水溶性化合物を含有する水性組成物に基づく耐蝕性コーティングを与えるための金属表面の化成処理は、特許文献に広く記載されてきた技術分野である。腐食からの保護及び十分な塗料接着の促進に関して、この種の化成処理の特性のプロファイルを改良するために、この種の金属前処理の幅広い変形が知られており、これらは、酸洗い剤を添加することにより金属表面を加工すること、又は、一連のステップにおいて金属表面を調整することのいずれかに向けられている。特に、接着促進剤の機能を有することが意図され、塗料コーティング中の有機成分との化学的相互作用が保証される、この目的のための特定の化学官能性を有する有機化合物が、化成処理に続く方法ステップにおいてしばしば添加又は適用される。
【０００３】
これに関し、欧州特許出願公開第１　４３３　８７７号明細書（ＥＰ　１　４３３　８７７　Ａ１）は、アミノシランを有する化成被膜の形成を目的とする、元素Ｚｒ、Ｔｉ及び／又はＨｆに基づくクロム不含、酸性、水性組成物への添加剤の添加を教示するが、欧州特許第１　４３３　８７８号明細書（ＥＰ　１　４３３　８７８　Ｂ１）は、イソシアネート変性エポキシド化合物の添加を提案し、欧州特許出願公開第１　４５５　００２号明細書（ＥＰ　１　４５５　００２　Ａ１）は、今度は、一形態において、ビニルアミン及びアリルアミンに基づくポリ

マーの耐蝕性効果のための好ましい効果を強調する。
【０００４】
独国特許出願公開第１００ ０５ １１３号明細書（ＤＥ １００ ０５ １１３ Ａ１）は、未被覆金属表面の続く塗装のための処理におけるビニルピロリドンのホモポリマー及び／又はコポリマー、特にビニルピロリドンと追加のカプロラクタム基のコポリマーの好ましい効果の非常に一般的な記載を与える。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００５】
【文献】欧州特許出願公開第１ ４３３ ８７７号明細書
欧州特許第１ ４３３ ８７８号明細書
欧州特許出願公開第１ ４５５ ００２号明細書
独国特許出願公開第１００ ０５ １１３号明細書
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
この先行技術を考慮して取り組まれる課題は、元素Ｚｒ、Ｔｉ及び／又はＳｉの水溶性化合物の組成物を用いる前処理により得られる種々の金属基材において、防食性をさらに均質化すること、特に鋼鉄表面における防食性を改善することであった。特に、塗料コート構築後の腐食性剥離における平均剥離値（disbonding value）の改善が意図される。さらに、化成被膜におけるわずかな変動が、同一のプロセス条件下で達成されることが意図され、すなわち、再現可能な金属表面の加工が技術的に達成され得ることが意図される。さらに、例えば前処理ラインのメンテナンス又は生産関連目的のための不定期のシステム休止時間のために自動化にも関わらず定期的に生じるような、処理回数の増大に対する許容範囲がより大きいことが望ましい。元素Ｚｒ、Ｔｉ及び／又はＳｉに基づく金属表面の加工をもたらす従来の前処理浴において、前処理浴中での暴露が長い場合、コーティング厚は増加するにもかかわらず、防食性は低下する。異なる金属基材における使用に関し、特に望まれることは、鉄及び／又は鋼鉄の表面に加えて、少なくとも１種の材料　亜鉛、亜鉛メッキ鋼及び／又はアルミニウムの表面を有する複合構造の、対応する湿式化学前処理を用いる、最適化された耐蝕効果である。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
この課題は、本発明の第一の態様において、以下を含有する金属表面の耐蝕前処理用の、酸性水性組成物により解決される：
（Ａ）少なくとも１種の、元素Ｚｒ、Ｔｉ及び／又はＳｉの水溶性化合物；
（Ｂ）少なくとも１種のフッ化物イオン源；及び
（Ｃ）少なくとも１種の接着促進剤、該接着促進剤は、架橋形成型の２価の官能基を介してアミド基のカルボニル炭素原子に結合する少なくとも１個の第三級アミン基を有する有機化合物であり、該架橋形成型の２価の官能基は架橋原子として２個の炭素原子を有する。
【発明を実施するための形態】
【０００８】
成分（Ａ）による元素Ｚｒ、Ｔｉ及び／又はＳｉの化合物は、脱イオン水（ｋ＜１μＳｃｍ－１）中での溶解度が２０℃で少なくとも０.００１質量％である場合、水溶性である。
【０００９】
別の参照単位を明示的に示さない限り、以下に「ｇ／ｋｇ」で述べる相対的な質量割合は全て、本発明の酸性水性組成物を参照する。
【００１０】
本発明の第一態様において、元素Ｚｒ、Ｔｉ又はＳｉの少なくとも１つが、Ｚｒとして計算して少なくとも０.００５ｇ／ｋｇを有する成分（Ａ）の化合物の形態で含有されている場合、化成被膜の形成に十分な活性成分の量は、酸性水性組成物中に確実に含有されてい

る。そのため、この最小割合が好ましい。これに関して、Ｚｒとして計算して少なくとも０.０１ｇ／ｋｇ、好ましくは少なくとも０.０３ｇ／ｋｇ、特に好ましくは少なくとも０.０５ｇ／ｋｇの成分（Ａ）の化合物の合計割合も好ましい。

【００１１】

経済的な観点のために、元素Ｚｒ、Ｔｉ及びＳｉに対する成分（Ａ）の化合物の合計割合は、より多い含量は通常、化成被膜の耐蝕性をさらに改善せず、むしろ、より大きい堆積速度論のために、これらの元素に関するコーティング厚の制御がより困難になるため、好ましくは１ｇ／ｋｇ以下、特に好ましくは０.５ｇ／ｋｇ以下、より特に好ましくは０.３ｇ／ｋｇ以下である場合も有利である。

【００１２】

成分（Ａ）の元素Ｚｒ、Ｔｉ又はＳｉの水溶性化合物の適当な例は、水性溶液中で、フルオロ錯体のアニオンへと分離する化合物である。この種の好ましい化合物は、例えばH_2ZrF_6、K_2ZrF_6、Na_2ZrF_6及び$(NH_4)_2ZrF_6$及び類似のチタン化合物及びケイ素化合物である。元素Ｚｒ、Ｔｉ又はＳｉのフッ素不含化合物、特に元素Ｚｒ又はＴｉのフッ素不含化合物は、本発明により、水溶性化合物として、例えば$(NH_4)_2Zr(OH)_2(CO_3)_2$又はＴｉＯ（SO_4）又は少なくとも１個の共結合性Ｓｉ－Ｏ結合を有するシランとして使用することもできる。

【００１３】

さらに、本発明の酸性組成物は、金属表面の均質で再現可能な耐蝕性コーティングへの加工に必須のフッ化物イオン源を含有する。フッ化物イオン源として、水中に溶解又は分散させる際に、フッ化物イオンを放出することができるあらゆる無機化合物が適当である。複合物又は単純なフッ化物は、１種の好ましいフッ化物イオン源を構成する。当業者は、単純なフッ化物は、フッ化水素酸及びその塩、例えばアルカリフッ化物、フッ化アンモニウム又はフッ化水素アンモニウムであることを理解する一方、本発明によれば、複合フッ化物は、フッ化物が１つ以上の中心原子の配位子として配位的に存在する配位化合物である。したがって、複合フッ化物の好ましい例は、上記に述べた元素Ｚｒ、Ｔｉ又はＳｉのフッ素含有錯化合物である。

【００１４】

フッ化物イオン源である成分（Ｂ）の酸性水性組成物中での割合は、酸性水性組成物が、少なくとも０.００５ｇ／ｋｇ、好ましくは少なくとも０.０１ｇ／ｋｇであるが、好ましくは０.４ｇ／ｋｇ以下、特に好ましくは０.１ｇ／ｋｇ以下の遊離フッ化物を含有するに、少なくとも十分大きいことが好ましい。遊離フッ化物含量は、２０℃で、検量化されたフッ化物感受性電極を用いて、酸性水性組成物中で直接に測定される。

【００１５】

さらに、本発明の酸性水性組成物と接触させることによる金属表面（特に鉄製のもの）の最適な加工のために、成分（Ｂ）が、元素Ｚｒ、Ｔｉ及びＳｉに関する成分（Ａ）の総量に対する、総フッ化物含量のモル比が、４.５を超える、好ましくは５.０を超える、特に好ましくは５.５を超えるような量で含有されることが好ましい。全フッ化物の割合は、２０℃で、フッ化物感受性電極を用いて、緩衝液：酸性水性組成物のアリコート分の体積混合比が１:１で、酸性水性組成物のＴＩＳＡＢ－緩衝化されたアリコート分（aliquot portion）（ＴＩＳＡＢ：「全イオン強度調整緩衝溶液」）から決定される。ＴＩＳＡＢ緩衝液は、５８ｇＮａＣｌ、１ｇクエン酸ナトリウム及び５０ｍｌ氷酢酸を、５００ｍｌの脱イオン水（ｋ＜１μＳｃｍ$^{-1}$）に溶解させ、５Ｎ ＮａＯＨを用いてｐＨを５．３に固定し、脱イオン水（ｋ＜１μＳｃｍ$^{-1}$）を再び用いて１０００ｍｌの総体積まで満たすことにより調製される。

【００１６】

好ましい態様において、該組成物と接触させる金属表面の加工を促進するために、該酸性水性組成物は、銅イオン源である、好ましくは水溶性塩の形態である少なくとも１種の水溶性化合物（Ｄ）、例えば硫酸銅、硝酸銅及び酢酸銅を追加的に含有する。銅イオンの存在も、加工の間に金属材料の表面に形成される化成被膜の耐蝕性に有利である。酸性水性

組成物中の水溶性化合物（Ｄ）に由来する銅イオンの含量は、この目的のために好ましくは少なくとも０.００１ｇ／ｋｇ、特に好ましくは少なくとも０.００５ｇ／ｋｇである。しかし、銅イオンの含量は、さもなければ元素銅の析出が化成被膜の形成に対して優位に開始されるため、好ましくは０.１ｇ／ｋｇ未満、特に好ましくは０.０５ｇ／ｋｇ未満である。

【００１７】

さらに、金属表面の迅速かつ再現可能な加工のために、本発明によれば、酸性水性組成物が、ｐＨ０で＋０.６Ｖ（ＳＨＥ）を超える標準還元電位を有し、好ましくは無機窒素化合物から、特に好ましくは硝酸及び／又は亜硝酸並びにその塩から選択される、少なくとも１種の水溶性化合物（Ｅ）を追加的に含有することが好ましい。化成被膜の形成を促進するために、水溶性化合物（Ｅ）の割合は、好ましくは少なくとも０.００１ｍｏｌ／Ｌ、より好ましくは少なくとも０.０１ｍｏｌ／Ｌであるが、経済的理由からは、好ましくは０.２ｍｏｌ／Ｌ未満である。

【００１８】

さらに、本発明の方法は、亜鉛メッキ鋼の処理中において前処理浴中に必然的に蓄積する亜鉛イオンに対する許容性が高レベルであるという特徴を有する。亜鉛イオンの存在が化成被膜の構築に有利な作用を有することもわかり、そのため、本発明の組成物は、好ましくは、成分（Ｆ）として、好ましくは少なくとも０.１ｇ／ｋｇの亜鉛イオン、特に好ましくは少なくとも０.３ｇ／ｋｇの亜鉛イオンであるが、好ましくは３ｇ／ｋｇ以下の亜鉛イオンを追加的に含有する。

【００１９】

本発明の酸性水性組成物のｐＨは、好ましくは３.０を超え、特に好ましくは３.５を超え、より特に好ましくは４.０を超えるが、好ましくは５.５未満、特に好ましくは５.０未満である。

【００２０】

本発明の組成物に含有される成分（Ｃ）の少なくとも１種の接着促進剤について、架橋形成型の２価の官能基は、第三級アミン基をアミド基のカルボニル炭素原子に共有結合的に連結し、該架橋形成型の２価の官能基は架橋原子として作用する２個の炭素原子から形成される。成分（Ｃ）の化合物に関し、架橋原子は常に、第三級アミン基をアミド基のカルボニル炭素原子に連結する共有結合的に結合された原子の最も短い鎖の成分である原子である。架橋源詞の置換は特定の官能基に限定されないが、架橋原子は、好ましくは、互いに独立して、水素、６個以下の炭素原子を有する分枝状又は非分枝状の脂肪族化合物、５個以下の炭素原子を有するアルキルカルボン酸から選択される官能基で置換されているか、又は、該２個の架橋原子を内部連結する、少なくとも３個であるが５個以下の炭素原子を有する２価の脂肪族官能基で置換されている。

【００２１】

剥離値の改善の他に、本発明の組成物の成分（Ｃ）の接着促進剤の存在は、特に、異なる金属材料における化成被膜の形成のさらなる均質化をもたらし、適用の長期間にわたり耐蝕性が安定なままであるという効果を有し、酸洗い液中での、その局所的な腐食性の崩壊の結果として生じる、成長する化成被膜中の欠陥を大幅に制御することができる。「過剰な酸洗い（over-pickling）」が生じにくく、そのため、適用期間に関して、より大きな許容性を有するという当該特徴は、前処理ラインにおけるシステムのダウンタイムは、実質的により長い処理時間にさらされる車体の移動の必要性がないため、プロセスに関し魅力的である。さらに、過剰に酸洗いされないという本発明の組成物の上記に述べた特徴は、また、異なる材料は通常、最適なコーティング重量を達成するために、異なる最小処理時間を有するため、複合材料構造における異なる材料でできた部品の前処理において、適当な時間窓の開放に対し重要性を有する。本発明の組成物を用いて、現行の各金属材料の最小処理時間が、今や、他の金属材料を「過剰な酸洗い」することなく、その化成被膜を損傷することなく、達成され得る。

【００２２】

本発明の組成物の好ましい態様において、成分（Ｃ）の接着促進剤は、少なくとも１個の架橋形成型の２価の官能基を介してアミド基のカルボニル炭素原子に連結された、少なくとも１個の第二級アミン基を追加的に含有し、該架橋形成型の２価の官能基は、架橋原子として、順に、任意の方法で置換され得る２個の炭素原子を有するが、該架橋原子は、好ましくは互いに独立に、水素、６個以下の炭素原子を有する分枝状又は非分枝状の脂肪族化合物、５個以下の炭素原子を有するアルキルカルボン酸から選択される官能基で置換されているか、又は、該２個の架橋原子を内部結合する少なくとも３個であるが５個以下の炭素原子を有する２価の脂肪族官能基を有する。

【００２３】

最後に、本発明の組成物における成分（Ｃ）の接着促進剤が少なくとも１個の第一級アミン基を追加的に含む場合、続いて適用される塗料に対する接着性の促進に有利である。

【００２４】

総体的に、第三級アミン基の数に対する、第一級及び第二級アミン基の総数のモル比が、成分（Ｃ）の接着促進剤全体に関して、５未満、好ましくは４未満であるが、好ましくは０.７５を超え、特に好ましくは１を超える場合、特に、鋼鉄のような鉄鋼材料において塗料コート構築後に腐食性の剥離を防止するに、とりわけ有利であることがわかった。対応する組成物は本発明によれば好ましく、上記の条件は本発明の該組成物にも好ましくはあてはまり、これについて、成分（Ｃ）の少なくとも１種の接着促進剤が含有され、該成分（Ｃ）は、少なくとも１個の第一級アミン基及び少なくとも１個の第二級アミン基を含有し、該第二級アミン基は、少なくとも１個の架橋形成型の２価の官能基を介してアミド基のカルボニル炭素原子に連結され、該架橋形成型の２価の官能基は架橋原子として２個の炭素原子を有し、特に、成分（Ｃ）に関して上記に述べた接着促進剤の割合が少なくとも２０質量％、好ましくは少なくとも５０質量％である本発明の組成物にも好ましくは当てはまる。

【００２５】

本発明によれば、第三級アミン基の総数に対する第一級及び第二級アミン基の総数のモル比は、German Society for Fat Science (Deutsche Gesellschaft fuer Fettwissenschaft e.V. (DGF))の標準法Ｈ-ＩＩＩ ２０ａ（９８）に従い、氷酢酸中でトリフルオロメタンスルホン酸を用いることによる電位差滴定法により測定した全塩基価と、ＤＧＦ標準法Ｈ-ＩＩＩ ２０ｂ（９８）に従う無水酢酸法を用いて測定された第三級アミン価との差から、次いで、上記の第三級アミン価で除することにより、実験的に得ることができ、全ての数値範囲値は、同サンプル１００ｇあたりの窒素のｇを参照する。本発明による接着促進剤（Ｃ）のサンプルは、観念的には、接着促進剤の物質又は濃縮投与形態であるが、水系投与形態であってはならない、又は、それらを調製するための反応混合物から直接に取得され得る。

【００２６】

さらに、本発明によれば、成分（Ｃ）の接着促進剤の分子量が、２００ｇ／ｍｏｌを超える、好ましくは４００ｇ／ｍｏｌを超える、特に好ましくは５００ｇ／ｍｏｌを超えるような組成物が好ましいことが明らかである。このようにして付与される化成処理された金属表面上に十分な量で固定されている接着促進剤の特徴は、酸性水性組成物中に含有される成分（Ｃ）の接着促進剤の全てが、５００ｇ／ｍｏｌを超える、好ましくは１,０００ｇ／ｍｏｌを超える重量平均分子量を有する場合も促進され得る。したがって本発明によれば該全体が好ましい。

【００２７】

重量平均分子量は、濃度依存示差屈折率検出器を用い、ポリエチレングリコール標準に対して検量化された、分子ふるいクロマトグラフィーを用いる、３０℃で実験的に確立された、接着促進剤（Ｃ）のサンプルの分子量分布曲線を用いて決定される。該サンプルは、理想的には、接着促進剤の物質又は濃縮投与形態（例えばその水性濃縮物）であり、接着促進剤（Ｃ）を調製するための反応混合物から直接的に取り出すことができる。平均分子量は、三次の検量線を用いるストリップ法を用いて解析される。ヒドロキシル化ポリメタ

クリレートは、カラム材料として適当であり、０.２ｍｏｌ／Ｌの塩化ナトリウム、０.０２ｍｏｌ／Ｌの水酸化ナトリウム、６.５ｍｍｏｌ／Ｌの水酸化アンモニウムの水溶液が、溶離液として適当である。

【００２８】

本発明の酸性水性組成物において使用することができる成分（Ｃ）の接着促進剤は、ジ－又はポリアミンと、α，β－不飽和カルボン酸及びそのエステル及びアミドとの反応から誘導することができる。自発的かつ発熱性の反応は、α，β－不飽和カルボン酸、又は、α，β－不飽和カルボン酸エステル、又は、α，β－不飽和カルボン酸アミドへの、ジ－又はポリアミンの少なくとも１つのアザ－マイケル付加により進行する。成分（Ｃ）の高分子量接着促進剤は、該カルボン酸の、該エステルの、又は、該アミドの、他のジ-又はポリアミンとのアミド化後、続くアザ－マイケル付加を介して形成される。

【００２９】

したがって、本発明の組成物の成分（Ｃ）による接着促進剤は、ある量の１種以上のジ－及び／又はポリアミン、好ましくは１２個以下の炭素原子、特に好ましくは６個以下の炭素原子を有する１種以上のアルキレンジアミン、及び／又は、隣接するアミン基間に、１２個以下の炭素原子、特に好ましくは６個以下の炭素原子を有する１種以上のポリアルキレンアミンと、ある量の１種以上のα，β－不飽和カルボン酸並びにそのエステル及びアミド、好ましくは（メタ）アクリル酸アルキルエステル、特に好ましくは（メタ）アクリル酸メチルエステル及び／又は（メタ）アクリル酸エチルエステル、より特に好ましくはそれぞれのアクリル酸アルキルエステルとのワンポット反応により好ましくは得ることができる。

【００３０】

上記に述べたワンポット反応のための好ましいジアミンは、１,２-キシリレンジアミン、１,３-キシリレンジアミン、１,４-キシリレンジアミン、１,２-ジアミノシクロヘキサン、１,３-ジアミノシクロヘキサン、１,４-ジアミノシクロヘキサン、エチレンジアミン、１,３-ジアミノプロパン、１,２-ジアミノプロパン、１,４-ジアミノブタン、１,３-ジアミノブタン、１,２-ジアミノブタン、１,５-ジアミノペンタン、１,４-ジアミノペンタン、１,３-ジアミノペンタン、１,２-ジアミノペンタン、１,６-ジアミノヘキサン、１,５-ジアミノヘキサン、１,４-ジアミノヘキサン、１,３-ジアミノヘキサン、１,２-ジアミノヘキサン、イソホロンジアミン、テトラシクロデカンジアミンであり、これらの第２級アミンを包含し、これは、それぞれ互いに独立に、６個以下の炭素原子でアルキル置換されている、及び、ピペラジンである。

【００３１】

本発明による他のジアミンは、アミン末端化ポリエチレン及びポリプロピレンオキシド、並びに、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのアミン末端化コポリマーであり、これらはそれぞれ、製品種Jeffamine（登録商標）D、Jeffamine（登録商標）ED、Jeffamine（登録商標）DER及びJeffamine（登録商標）THFにおいて、Huntsmenから市販され入手可能である。

【００３２】

上記に述べたワンポット反応について好ましいポリアミンは、スペルミジン、スペルミン、ジプロピレントリアミン、ジエチレントリアミン、トリプロピレンテトラミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ヘキサエチレンヘプタミン、１-（２-アミノエチル）ピペラジン、１-アミノエチルピペラジルジエチレントリアミン、１-アミノエチルピペラジルトリエチレンテトラミン、アミノエチルプロピレンジアミン、１,４-ビス（２-アミノエチル）ピペラジン、１,４-ビス（３-アミノプロピル）ピペラジン及びポリエチレン及びポリプロピレンイミンであり、少なくとも１個の末端アミノ基が６個以下の炭素原子でアルキル-モノ置換されている上記に述べたポリアミンを包含する。

【００３３】

本発明による他のポリアミンは、アミン末端化ポリエチレン及びポリプロピレンオキシド、並びに、エチレンオキシド及びプロピレンオキシドのアミン末端化コポリマーであり、

このそれぞれは、Huntsmenから製品種Jeffamine（登録商標）T及びJeffamine（登録商標）THFにおいて市販され入手可能である。

【００３４】

この種のワンポット反応から得られる反応混合物は、本発明の組成物を調製するための、成分（Ａ）及び（Ｂ）を含有する酸性水性組成物に、直接添加することができる。ワンポット反応は、「実質的には」、ジ－及びポリアミン、α，β－不飽和カルボン酸、並びにそのエステル及びアミド以外の成分の割合が、好ましくは１０質量％未満、特に好ましくは１質量％未満であるように行われることが好ましい。さらに、本発明の組成物の成分（Ｃ）による特に効果的な接着促進剤を提供するために、反応温度が、好ましくは１２０℃、特に好ましくは１００℃、より特に好ましくは８０℃を越えず、該量のジ－及び／又はポリアミンが初めに供され、及び、該量のα，β－不飽和カルボン酸、α，β－不飽和カルボン酸エステル及び／又はα，β－不飽和カルボン酸アミドが徐々に添加されることが好ましい。

【００３５】

反応物を徐々に添加後、反応生成物のさらなるポリマー構築のために、続く濃縮段階が有利であり、これにおいて、該反応混合物に、所定の持続時間、例えば環流下で、濃縮系において初期の高温を施し、その直後に、α，β－不飽和カルボン酸エステルが反応剤として徐々に添加される限りにおいて、好ましくは反応混合物中に得られるエステルアルコールの少なくとも８０％に相当する量で、反応混合物から揮発性の濃縮生成物を少なくとも一部において蒸留により除去する。蒸留に続いて、次は、濃縮系における高温段階を行ってよく、その終結の際に、濃縮段階が完了する。

【００３６】

したがって、接着促進剤（Ｃ）の調製のために既に供された該量のジ－及び／又はポリアミンに対する、反応剤の段階的な添加に、濃縮段階が続くことが好ましく、該濃縮段階において、事前に行われる反応温度を超える温度が設定されるが、これは２００℃を超えず、特に好ましくは１８０℃を超えない。蒸留は、好ましくは減圧下で行うこともできる。

【００３７】

成分（Ｃ）の接着促進剤を与えるための逆の方法において、該量のα，β－不飽和カルボン酸、α，β－不飽和カルボン酸エステル及び／又はα，β－不飽和カルボン酸アミドを初めに供し、該量のジ－及び／又はポリアミンを徐々に添加することも可能である。しかし、本発明の組成物の製剤化のためには、該量のジ－及び／又はポリアミンを初めに供することが好ましい。

【００３８】

既に指摘したように、本発明の組成物の成分（Ｃ）による接着促進剤において、第三級アミンに対する第一級及び第二級アミンが所定の割合に設定される場合、鋼鉄のような鉄系材料における塗料の塗装の腐食性剥離を防止するに有利である。このような割合は、ワンポット反応の反応剤のモル比により設定することもできる。

【００３９】

この観点において、該量のジ－及び／又はポリアミンが初めに供される、本発明の組成物を与えるための成分（Ｃ）の接着促進剤は、ワンポット反応において合わせられる反応剤の量が、α，β－不飽和カルボン酸並びにそのエステル及びアミドに対するジ－及び／又はポリアミンのモル比が、２以下、好ましくは１.５以下、特に好ましくは１.２以下、より特に好ましくは１.０以下であるが、好ましくは０．５以上、特に好ましくは０．６以上、より特に好ましくは０．７以上であるようにして、好ましくは得ることができる。

【００４０】

本発明の組成物は、少なくとも０.００５ｇ／ｋｇ、特に好ましくは少なくとも０.０１ｇ／ｋｇ、より特に好ましくは少なくとも０.０５ｇ／ｋｇであるが、好ましくは５ｇ／ｋｇ未満、特に好ましくは１ｇ／ｋｇ未満、より特に好ましくは０.５ｇ／ｋｇ未満の、成分（Ｃ）の接着促進剤である有機化合物を好ましくは含有する。

【００４１】

成分（Ｃ）の０.００５ｇ／ｋｇの好ましい最小量は下限を表し、該下限未満では、続いて適用される塗料の塗装の腐食性剥離の防止に対する有利な効果の再現性が著しく低下し、上限は、かかる値を超えても特性が改善されず、酸性水性組成物の適用がせいぜい下塗りの形成をもたらすにすぎないため、経済的理由から実質的に定められ、したがって、金属表面の加工は小さいコーティング厚（＜１μｍ）でのみ達成される。

【００４２】

成分（Ｃ）の絶対量よりも重要なことは、成分（Ａ）の含有量に対する、その相対的な割合であり、これは、化成被膜の有機及び無機部分間のバランスを決定づけることにも役立つためである。続いて適用される塗料の塗装の腐食性剥離の抑制、及び、均質な化成被膜の形成に関し、成分（Ｃ）に対する、Ｚｒとして計算した成分（Ａ）の質量割合が、０．２以上、好ましくは０．５以上であるが、好ましくは１０以下、特に好ましくは５以下である場合、有利であることがわかった。したがって、対応する酸性水性組成物が本発明によれば好ましい。

【００４３】

本発明の酸性水性組成物は、化成被膜の特性を改善するために、表面処理の分野において当業者に既知の他の有機化合物、特にポリマー及びコポリマーを含有することができる。この種の化合物は、例えば水溶性又は水分散性のアクリレート、エポキシド、ウレタン、又は、オレフィンとα，β－不飽和カルボン酸もしくはそのエステルとのコポリマー、及び、ビニルホスホン酸と不飽和モノマーとのコポリマー、ポリビニルアルコール又はポリアルキレンイミンであり得る。

【００４４】

好ましい態様において、成分（Ｃ）の接着促進剤でないが５００ｇ／ｍｏｌを超える重量平均分子量を有する有機化合物の割合は、１ｇ／ｋｇ未満、好ましくは０.２ｇ／ｋｇ未満、特に好ましくは０.１ｇ／ｋｇ未満、より特に好ましくは０.０１ｇ／ｋｇ未満である。これにより、化成被膜の形成に対する有機化合物（Ｃ）の有利な影響が高く維持され、他の有機化合物との相互作用により打ち消されない。

【００４５】

異なる相互接続された金属材料における、不動態化する化成被膜の態様において、これは特に適当であるため好ましく、本発明の組成物は以下を含有する：

（Ａ）Ｚｒとして計算して少なくとも０.００５ｇ／ｋｇの、元素Ｚｒ、Ｔｉ及び／又はＳｉの水溶性化合物；

（Ｂ）少なくとも１種のフッ化物イオン源;

（Ｃ）少なくとも０.００５ｇ／ｋｇ、好ましくは少なくとも０.０１ｇ／ｋｇ、特に好ましくは少なくとも０.０５ｇ／ｋｇであるが、好ましくは５ｇ／ｋｇ未満、特に好ましくは１ｇ／ｋｇ未満の接着促進剤、これはそれぞれ、架橋形成型の２価の官能基を介してアミド基のカルボニル炭素原子に連結された少なくとも１個の第三級アミン基を有する有機化合物であり、該架橋形成型の２価の官能基は架橋原子として２個の炭素原子を有し、好ましくは、ある量の１種以上のジ－及び／又はポリアミン、好ましくは１種以上の１２個以下の炭素原子を有するアルキレンジアミン及び／又は隣接するアミン基間に１２個以下の炭素原子を有する１種以上のポリアルキレンアミンと、ある量の１種以上の（メタ）アクリル酸アルキルエステル、好ましくは１種以上の（メタ）アクリル酸メチルエステル及び／又は（メタ）アクリル酸エチルエステルとのワンポット反応を用いて得ることができる；及び

（Ｄ）追加的に、好ましくは水溶性塩の形態での、銅イオン源である少なくとも１種の水溶性化合物；

（Ｅ）ｐＨ０で、＋０.６Ｖ（ＳＨＥ）を超える標準還元電位を有し、無機窒素化合物、特に好ましくは硝酸及び／又は亜硝酸並びにこれらの塩から好ましくは選択される、少なくとも１種の水溶性化合物；及び

（Ｆ）追加的に、ある量の亜鉛イオン、好ましくは少なくとも０.１ｇ／ｋｇの亜鉛イオン；

成分（Ｃ）に対する、Ｚｒとして計算される成分（Ａ）の質量割合は、０．２以上、好ましくは０．５以上であるが、好ましくは１０以下、特に好ましくは５以下であり、５００ｇ／ｍｏｌを超える重量平均分子量を有し、成分（Ｃ）による接着促進剤ではない有機化合物は、１ｇ／ｋｇ未満、特に好ましくは０.１ｇ／ｋｇ未満、より特に好ましくは０.０１ｇ／ｋｇ未満で含有される。

【００４６】

第２の態様において、本発明は、少なくとも一部において金属材料製の構成部材を、耐蝕性コーティングするための方法に関し、該方法において、

ｉ）該構成部材の、金属材料製の少なくともいくつかの表面を、本発明の第１の態様の酸性水性組成物と接触させ；

続いて、

ｉｉ）該構成部材の、金属材料製であり、ステップｉ）において酸性水性組成物と接触させた、少なくともいくつかの表面を塗装する。

【００４７】

本発明の方法を用いて処理される構成部材は、少なくとも一部において金属材料製である。本発明の第２の態様の意味する範囲において、金属材料の５０at.%より多くが、＋０.２Ｖ（ＳＨＥ）以下、－２.４Ｖ（ＳＨＥ）以上である、$Me^0 \rightarrow Me^{n+} + ne^-$の標準還元電位を有する１種以上の金属元素からなる。この種の金属元素は、該材料の構成元素であり、好ましくはＦｅ、Ｚｎ、Ａｌ、Ｍｇ、Ｓｎ又はＮｉから選択される。該金属材料は、任意の他の金属又は非金属元素を含有することができる。

【００４８】

該金属材料は、金属被覆基材であってもよく、但し、該金属コーティングは少なくとも１μｍの層厚を有し、該コーティングの少なくとも５０at.%は、前記に定義した構成元素からなる。この種の材料は、電解質又は熱浸漬-亜鉛メッキ鋼などのあらゆるメッキされた鉄系材料であり、好ましくは亜鉛（Ｚ）、アルミニウムケイ素（ＡＳ）、亜鉛マグネシウム（ＺＭ）、亜鉛アルミニウム（ＺＡ）、アルミニウム亜鉛（ＡＺ）又は亜鉛鉄（ＺＦ）の形態のメッキである。

【００４９】

本発明により処理された構成部材は、作製プロセスに由来する任意の形状及びデザインの空間構造であってよく、特にベルト、シート、ロッド、パイプ等のような半製品、及び、該半製品から組み立てられた複合構造も包含し、該半製品は、好ましくは接着、溶接及び／又はクリンピングにより相互接続され、複合構造を形成している。

【００５０】

塗装ベースとしての化成被膜の特性の改善が明確に明らかとなる好ましい金属材料は、鉄系材料、特に鋼鉄である。鉄系材料表面において、塗装欠陥での腐食性剥離における耐蝕効果の顕著な改善が生じる。

【００５１】

鉄系材料は、その鉄含量が５０at.%を超えることを特徴とする。好ましい鉄系材料は鋼鉄であり、鋼鉄について、鉄の質量分率が他の各元素の質量分率よりも大きく、その炭素含量が、カーバイドを考慮することなく、２.０６質量%未満である金属材料を包含する。

【００５２】

したがって、構成部材が鉄系材料でできているか、又は、他の金属材料との複合構造において、少なくともいくつかの鉄の表面を有する、複合的に構造化された構成部材の好ましくは少なくとも５%、特に好ましくは少なくとも１０%、特に好ましくは少なくとも２０%の金属表面が鉄（好ましくは鋼鉄）であるのいずれかである、第２の態様による方法は、本発明によれば好ましい。

【００５３】

さらに、本発明の第２の態様による方法は、少なくとも２つの異なる金属材料が電気的に相互接続されるような複合構造に組み立てられ、電気的に相互接続された金属材料の少なくとも１つが鉄系材料である、異なる金属材料でできた半製品の表面を前処理するに特に

適当である。

【００５４】

本発明の方法において、ステップｉｉ）は、塗料としての（特に粉体コーティング又は浸漬塗装としての、言い換えると、これは好ましくは電着塗装、特に好ましくは陰極電着塗装である）有機コーティングの塗布を好ましくは含む。特に好ましい態様において、陰極電着塗装は、アミン変性されたフィルム形成型ポリエポキシドの水性分散体に基づき、これは、ブロック化及び／又は非ブロック化イソシアネート基を含有する有機化合物を、促進剤として、好ましくは追加的に含む。

【００５５】

電着塗装は、好ましくはすすぎ工程に続くが、特に好ましくは乾燥工程に続かない。

【００５６】

本発明によれば、構成部材に付着する湿潤フィルムと共に、先行する湿式化学処理工程から持ち越された、水溶性残留分、しっかりと付着していない化学物質及び遊離している固形粒子を、水系液状媒体を用いることにより、処理される構成部材から除去するために、すすぎ工程は常に用いられる。この場合において、該水系液状媒体は、金属材料製の構成部材のサブグループ元素、半金属元素又は高分子有機化合物での顕著な表面被覆をもたらす、いかなる化学成分も含有しない。特定の元素又は特定の高分子有機化合物に関して、持ち越しにより得られるもの及び構成部材に付着する湿潤フィルムによって除去される損失を考慮することなく、液状すすぎ媒体がすすぎ面１平方メートルあたり少なくとも１０ミリグラム、好ましくはすすぎ面１平方メートルあたり少なくとも１ミリグラムで、これらの構成部材を枯渇させる場合、いずれにしても、このような顕著な表面被覆がもたらされる。

【００５７】

本発明の文脈において、乾燥工程は、技術的手法を供する及び用いることにより、特に熱源を供給するか又は気流を適用することにより、構成部材の表面に付着する水性液状フィルムの乾燥が単に偶然にではなく、意図的に行われる、任意の方法ステップである。

【００５８】

さらに、構成部材が、構成元素が亜鉛である金属材料（例えば亜鉛メッキ鋼）の表面を有する場合には、これらの表面に鉄を含有する薄い非晶質層を適用することが概して好ましく、それによって、鉄及び／又は鋼鉄の表面に通常観察されるのと全く同様に有効に、本発明の方法のステップｉ）において化成被膜の形成がこれらの表面に与えられる。これに関し特に効果的な亜鉛及び／又は亜鉛メッキ鋼表面の鉄化は、公開された特許出願　国際公開第２０１１０９８３２２号及び国際公開第２００８１３５４７８号に、本発明による方法ステップｉ）を行う直前に同等の方法で適用することができる湿式化学法として記載されている。従って、これに関して、本発明の方法において、構成成分が少なくとも一部において亜鉛でできている場合、かかる材料でできた該構成成分の表面について、少なくとも２０ｍｇ／ｍ^{2}であるが、好ましくは１５０ｍｇ／ｍ^{2}以下の鉄コーティングを含有することが好ましい。

【００５９】

第３の態様において、本発明は、元素Ｚｒ、Ｔｉ及び／又はＳｉの酸化物、水酸化物及び／又はオキシフッ化物と、架橋形成型の２価の官能基を介してアミド基のカルボニル炭素原子に連結する少なくとも１個の第三級アミン基を有する有機化合物とからなる混合型有機／無機中間層を有する、塗装された金属基材に関し、該架橋形成型の２価の官能基は、架橋原子として２個の炭素原子を有する。本発明の第３の態様に関し、中間層が金属基材から出発して実現される場合、中間コーティングが存在し、塗装はそこに直接に適用される。

【００６０】

本発明の第３の態様に関し、架橋形成型の２価の官能基を介してアミド基のカルボニル炭素原子に連結される少なくとも１個の第三級アミン基を有する（該架橋形成型の２価の官能基は架橋原子として２個の炭素原子を有する）有機化合物の好ましい態様は、本発明の

第１の態様に関する接着促進剤に関して好ましいとして強調した有機化合物に等しい。
【００６１】
第４の態様において、本発明は、架橋形成型の２価の官能基を介してアミド基のカルボニル炭素原子に連結される少なくとも１個の第三級アミン基を有する（該架橋形成型の２価の官能基は架橋原子として２個の炭素原子を有する）有機化合物から選択される接着促進剤の、塗装前の金属表面を前処理するための使用に関し、該有機化合物は５００ｇ／ｍｏｌを超える重量平均分子量を有する。
【００６２】
本発明の第４の態様に関して接着促進剤である有機化合物の好ましい構造的態様は、本発明の第１の態様に関する接着促進剤に関して好ましいとして強調したものに等しい。
本明細書の当初の開示は、少なくとも下記の態様を包含する。
〔１〕（Ａ）元素Ｚｒ、Ｔｉ及び／又はＳｉの少なくとも１種の水溶性化合物；
（Ｂ）少なくとも１種のフッ化物イオン源；及び
（Ｃ）少なくとも１種の接着促進剤、該接着促進剤は、架橋形成型の２価の官能基を介して、アミド基のカルボニル炭素原子に結合された少なくとも１個の第三級アミン基を有する有機化合物であり、ここで、該架橋形成型の２価の官能基は、架橋原子として２個の炭素原子を有する
を含有する、金属表面の耐蝕前処理用の酸性水性組成物。
〔２〕成分（Ｃ）の接着促進剤は、少なくとも１個の架橋形成型の２価の官能基を介してアミド基のカルボニル炭素原子に連結された、少なくとも１個の第二級アミン基を追加的に含み、該架橋形成型の２価の官能基は、架橋原子として２個の炭素原子を有することを特徴とする、〔１〕に記載の組成物。
〔３〕成分（Ｃ）の接着促進剤は、少なくとも１個の第一級アミン基を追加的に含む、〔１〕又は〔２〕に記載の組成物。
〔４〕成分（Ｃ）の接着促進剤の全体に関し、第三級アミン基の数に対する第一級及び第二級アミン基の総数のモル比は、５未満であるが、好ましくは０.７５より大きい、〔２〕又は〔３〕に記載の組成物。
〔５〕該架橋形成型の官能基の炭素原子は、順に、互いに独立して、水素、６個以下の炭素原子を有する分枝状又は非分枝状の脂肪族化合物、５個以下の炭素原子を有するアルキルカルボン酸から選択される官能基で置換されているか、又は、該２個の架橋原子を内部連結する少なくとも３個であるが５個以下の炭素原子を有する２価の脂肪族官能基で置換されていることを特徴とする、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の組成物。
〔６〕成分（Ｃ）の接着促進剤の分子量は、２００ｇ／ｍｏｌを超える、好ましくは４００ｇ／ｍｏｌを超える、特に好ましくは５００ｇ／ｍｏｌを超えることを特徴とする、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の組成物。
〔７〕前記組成物中に含有される全ての総量の成分（Ｃ）接着促進剤は、５００ｇ／ｍｏｌを超える、特に好ましくは１,０００ｇ／ｍｏｌを超える重量平均分子量を有することを特徴とする、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の組成物。
〔８〕接着促進剤は、ある量の１種以上のジ－及び／又はポリアミン、好ましくは１２個以下の炭素原子を有する１種以上のアルキレンジアミン及び／又は隣接するアミン基間に１２個以下の炭素原子を有する１種以上のポリアルキレンアミンと、ある量の１種以上のα，β－不飽和カルボン酸並びにそのエステル及びアミド、好ましくは（メタ）アクリル酸アルキルエステル、特に好ましくは（メタ）アクリル酸メチルエステル及び／又は（メタ）アクリル酸エチルエステルとのワンポット反応を用いて得ることができることを特徴とし、該量のジ－及び／又はポリアミンは好ましくは最初に供され、該量のα，β－不飽和カルボン酸エステルは徐々に添加される、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の組成物。
〔９〕α，β－不飽和カルボン酸並びにそのエステル及びアミドに対する、ジ－及び／又はポリアミンのモル比は、２以下、好ましくは１.５以下、特に好ましくは１.２以下、より特に好ましくは１以下であるが、０．５以上、特に好ましくは０．６以上、より特に好ましくは０．７以上であることを特徴とする、〔８〕に記載の組成物。

〔１０〕Ｚｒとして計算して、合計して少なくとも０.００５ｇ／ｋｇ、好ましくは合計して少なくとも０.０１ｇ／ｋｇ、特に好ましくは合計して少なくとも０.０３ｇ／ｋｇ、より特に好ましくは合計して少なくとも０.０５ｇ／ｋｇであるが、好ましくは合計して１ｇ／ｋｇ以下、特に好ましくは合計して０.５ｇ／ｋｇ以下の、元素Ｚｒ、Ｔｉ及び／又はＳｉの水溶性化合物が、成分（Ａ）として含有されることを特徴とする、〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の組成物。
〔１１〕少なくとも０.００５ｇ／ｋｇ、好ましくは少なくとも０.０１ｇ／ｋｇ、特に好ましくは少なくとも０.０５ｇ／ｋｇであるが、好ましくは５ｇ／ｋｇ以下、特に好ましくは１ｇ／ｋｇ以下、より特に好ましくは０.５ｇ／ｋｇ以下の、成分（Ｃ）の接着促進剤である有機化合物が、成分（Ｃ）として含有されることを特徴とする、〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の組成物。
〔１２〕成分（Ｃ）に対する、Ｚｒとして算出した成分（Ａ）の質量比が、０．２以上、好ましくは０．５以上であるが、好ましくは１０以下、特に好ましくは５以下であることを特徴とする、〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の組成物。
〔１３〕少なくとも一部において金属材料製の構成部材を耐蝕性コーティングするための方法であって、
ｉ）構成部材の金属材料製の表面の少なくともいくつかを、〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載の水性組成物と接触させ；次いで、
ｉｉ）金属材料製であり、ステップｉ）において該水性組成物と接触させた、構成部材の表面の少なくともいくつかを、好ましくは陰極電着塗装を用いて、塗装する、該電着は好ましくはアミン変性されたフィルム形成型ポリエポキシドの水性分散体に基づく、
方法。
〔１４〕元素Ｚｒ、Ｔｉ及び／又はＳｉの酸化物、水酸化物及び／又はオキシフッ化物と、架橋形成型の２価の官能基を介してアミド基のカルボニル炭素原子に連結された少なくとも１個の第三級アミン基を有する有機化合物とからなる混合型有機／無機中間層を含む、ここで該架橋形成型の２価の官能基は架橋原子として２個の炭素原子を有する、塗装金属基材。
〔１５〕架橋形成型の２価の官能基を介してアミド基のカルボニル炭素原子に連結された少なくとも１個の第三級アミン基を有する有機化合物から選択される接着促進剤の、塗装前の金属表面の前処理のための使用であって、該架橋形成型の２価の官能基は架橋原子として２個の炭素原子を有し、ここで、該有機化合物は５００ｇ／ｍｏｌを越える重量平均分子量を有する、使用。
【実施例】
【００６３】
実施例：
次の順にしたがい、異なる金属材料のシートを洗浄し、前処理し、電着塗装した。
Ａ．ｐＨ１０.５でのアルカリ脱脂:
１質量％のBONDERITE（登録商標）C-AK 1561（Henkel）
脱イオン水中（ｋ＜１μＳｃｍ$^{-1}$）;
６０℃、１８０秒間、1.5-2.0ｂａｒでのスプレー塗布
Ｂ．２０℃での脱イオン水（ｋ＜１μＳｃｍ$^{-1}$）でのすすぎ工程
Ｃ．ｐＨ１１.５-１１.７でのアルカリ浸漬洗浄：
４質量％のBONDERITE（登録商標）C-AK 2011（Henkel）
０.４質量％のBONDERITE（登録商標）C-AD 1580（Henkel）
脱イオン水中（ｋ＜１μＳｃｍ$^{-1}$）；
５６℃で１８０秒間の浸漬により塗布
Ｄ．２０℃での脱イオン水（ｋ＜１μＳｃｍ$^{-1}$）でのすすぎ工程
Ｅ．表２中の例示調製物Ｅ１-Ｅ７の酸性水性組成物を用いる化成処理：
３５℃で浸漬により塗布
Ｆ．２０℃での脱イオン水（ｋ＜１μＳｃｍ$^{-1}$）でのすすぎ工程

Ｇ．陰極電着塗装（CathoGuard 800、BASF Coatings）：
１８０℃の乾燥オーブン中、３５分間の乾燥後、２０-２２μｍの層厚
【００６４】
＜接着促進剤Ｃ１の水性濃縮物の調製：＞
まず、２１０.３４質量部の１,２-ジアミノエタンを、撹拌系を有するガラスフラスコ中に供した。次いで、３０１.４４質量部のメチルアクリレートを、反応物間で１:１の意図されたモル比により、撹拌しながら、滴下により添加した。内部温度は上昇し、外部冷却を適用し、滴下速度を調整することにより、滴下中の反応混合物を６５～７０℃に維持した。
【００６５】
該量のメチルアクリレートを添加後、１２０℃を超えるまで、３０分間で、一定の加熱速度で反応混合物を加熱することにより、濃縮段階を開始したが、一般的な環流条件下で、濃縮物の形成が明確に視認されるジャケット温度までのみであった（濃縮の初期温度）。初期温度に到達後、環流条件下で、ジャケット温度をさらに９０分間、維持した。この時間の間、反応混合物の温度は約９０℃まで低下した。次いで、環流条件を取り除き、蒸留モードに切り替えた。ジャケット温度を、この目的のために１６５℃まで次第に高め、メタノールを除去しながら、該最高温度を３０分間維持した。濃縮段階全体は、２８５分間続いた。
【００６６】
次いで、反応混合物を１００℃まで冷却し、関連する接着促進剤の１０質量％の水濃縮物が得られるように、ある量の水（ｋ＜１μＳｃｍ$^{-1}$）を激しく撹拌しながら添加した。
【００６７】
他の接着促進剤Ｃ２-Ｃ５の調製条件を表１に示す、これに基づいて該濃縮物Ｃ２-Ｃ５を得、塗布溶液は、実験例Ｅ１-Ｅ７に従い製剤化し（表２参照）、冷間圧延板（ＣＲＳ）、溶融亜鉛めっき（ＨＤＧ）鋼及びアルミニウムのシートを、上記に定義した工程順序に従い前処理及び電着塗装した。耐蝕性に関する結果を表３に示す。
【００６８】
【表１】

表１　接着促進剤Ｃ１−Ｃ５を含有する水性濃縮物の調製

	Ｃ１	Ｃ２	Ｃ３	Ｃ４	Ｃ５
アクリレート[1]	ＭＡ	ＥＡ	ＥＡ	ＥＡ	ＥＡ
モル比[2]	１	１	０.５	０.７５	１.５
持続時間[3]／分	２８５	３２５	３２５	３３５	２９０

[1] メチルアクリレート（ＭＡ）；エチルアクリレート（ＥＡ）：初期温度　１４０℃
[2] エチレンジアミン：アクリレート
[3] 濃縮段階の持続時間

【００６９】

【表２】

表２　プロセスステップＥによる前処理のための塗布溶液

	Ｅ１	Ｅ２	Ｅ３	Ｅ４	Ｅ５	Ｅ６	Ｅ７
Ｚｒ[1]／$mgkg^{-1}$	１５０	１５０	１５０	１５０	１５０	１５０	１５０
接着促進剤[2]	－	Ｃ１	Ｃ２	Ｃ３	Ｃ４	Ｃ５	Ｃ１
Ｃｕ[3]／$mgkg^{-1}$	２０	２０	２０	２０	２０	２０	２５
Ｚｎ[4]／$mgkg^{-1}$	６００	６００	６００	６００	６００	６００	６００
NO_3／$mgkg^{-1}$	６０００	６０００	６０００	６０００	６０００	６０００	６０００
フッ化物[5]／$mgkg^{-1}$	２５	２５	２５	２５	２５	２５	２５
ｐＨ	４.２	４.２	４.２	４.２	４.２	４.２	４.５
持続時間／秒	１８０	１８０	１８０	１８０	１８０	１８０	６００
Ｚｒ厚[6]／mgm^{-2}	１１９	７０	８８	１００	８６	７２	１７８
Ｃｕ厚[7]／mgm^{-2}	４８	１６	２０	３６	２０	８	５７

１　源：H_2ZrF_6
２　それぞれの場合において１００ｍｇｋｇ$^{-1}$
３　源：Ｃｕ（NO_3）$_2$
４　源：Ｚｎ（NO_3）$_2$
５　較正された電位差測定複合電極（WTW、inoLab（登録商標）、ｐＨ／イオンレベル３）を備えたイオン選択電極を用いて、塗布溶液中で、直接に、遊離フッ化物として測定
６、７　Ｘ線蛍光分析装置（Thermo Fisher Scientific、Niton（登録商標）XL3t 900）を用いて測定

【００７０】
＜耐蝕結果：＞
まず初めに、ベース製剤Ｅ１との比較において、全ての物質において、少なくとも同等の腐食性結果が常に達成可能であった。腐食値の改善は、接着促進剤Ｃ１-Ｃ５が基材ＣＲＳ上に存在する場合、特にアミンに対するアクリレートのモル比が０.５を超え、１.５未満である接着促進剤（Ｅ２、Ｅ３及びＥ５）について、明らかに現れる。本発明のこれらの実施例について、鋼鉄上での腐食性剥離における顕著な改善が見られた。他の重要な側面は、鋼鉄上で比較的長い１０分の前処理後でさえ、良好な接着値が確保されることである（Ｅ３対Ｅ７）。
【００７１】

【表３】

表３　塗料塗膜構築後の耐蝕結果

腐食性剥離*

PV1210に従う交互気候試験における貯蔵後のインターセクションにて：

	Ｅ１	Ｅ２	Ｅ３	Ｅ４	Ｅ５	Ｅ６	Ｅ７
ＣＲＳ上							
腐食／mm	１.２	０.９	０.８	１.６	０.７	１.４	１.１
剥離／mm	３.５	０.９	０.８	２.６	０.７	１.４	１.３
ストーンインパクト	５.０	２.５	２.５	５.０	２.５	５.０	３.７
ＨＤＧ上							
腐食／mm	２.８	３.０	２.８	２.６	３.３	３.１	５.４
剥離／mm	２.８	３.０	２.８	２.６	３.３	３.１	５.４
ストーンインパクト	５.０	５.０	５.０	４.８	５.０	５.０	４.５

DIN EN 3665に従い貯蔵後のフィリフォーム試験#：

最大スレッド長	１.０	１.５	０.６	１.０	０.９	０.９	１.２
平均スレッド長	０.１	０.１	０.１	０.１	０.１	０.１	０.１

* DIN EN ISO 4628-8による腐食及び剥離；
DIN EN ISO 20567-1によるストーンインパクト試験

\# Daimler PAPP PWT 3002によるスレッド長（ｍｍ）

フロントページの続き

(51)国際特許分類			FI		
C23C	*22/83*	*(2006.01)*	C23C	22/83	
C23C	*26/00*	*(2006.01)*	C23C	26/00	A
C23C	*28/00*	*(2006.01)*	C23C	28/00	C
B32B	*15/08*	*(2006.01)*	B32B	15/08	D
C09D	*5/08*	*(2006.01)*	C09D	5/08	

弁理士　岩木 郁子
(72)発明者　トーマス・メーラー
ドイツ４０５９３デュッセルドルフ、ゲッピンガー・シュトラーセ４番
(72)発明者　クリストフ・ワプナー
ドイツ４０５８９デュッセルドルフ、アム・ネットヒェスフェルト４６番
(72)発明者　ユルゲン・シュトット
ドイツ４１４６６ノイス、イッテンバッハシュトラーセ４９番
(72)発明者　ナターシャ・ヘンツェ
ドイツ５１３７９レヴァークーゼン、ライプニツシュトラーセ７番
(72)発明者　ケビン・ディ・マーナハン
ドイツ４０２１７デュッセルドルフ、フリードリッヒシュトラーセ８７番
(72)発明者　ラルフ・ポスナー
ドイツ４１５４０ドルマーゲン、パウル－エーアリヒ－シュトラーセ１９番
(72)発明者　ヤン－ウィレム・ブラウウェル
ドイツ４７８７７ヴィリヒ、クレーフェルダー・シュトラーセ２２１番
(72)発明者　トーマス・エス・スミス・ザ・セカンド
アメリカ合衆国４８３７５ミシガン州ノバイ、アーバー・レイン２１８５４番
(72)発明者　ドナルド・アール・フォンク
アメリカ合衆国４８０３６ミシガン州クリントン・タウンシップ、ノース・ナンネリー・ロード２１３３１番
審査官　小久保 敦規

(56)参考文献
中国特許出願公開第１０２１２７７６７（ＣＮ，Ａ）
特表２０１２－５０６９５３（ＪＰ，Ａ）
特表２００３－５２６０１３（ＪＰ，Ａ）
特表２００５－５１３２７５（ＪＰ，Ａ）
特表２０１５－５０６２７４（ＪＰ，Ａ）
米国特許第０４３１５０８７（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０９Ｄ　１／００－２０１／１０
Ｂ３２Ｂ　１／００－ ４３／００
Ｃ２３Ｃ　２２／００－ ３０／００
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）