(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년11월30일
(11) 등록번호 10-2472747
(24) 등록일자 2022년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C23C 22/34* (2006.01)
(52) CPC특허분류
*C23C 22/34* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7008095
(22) 출원일자(국제) 2017년08월08일
심사청구일자 2020년08월03일
(85) 번역문제출일자 2019년03월20일
(65) 공개번호 10-2019-0040291
(43) 공개일자 2019년04월17일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2017/070018
(87) 국제공개번호 WO 2018/036806
국제공개일자 2018년03월01일
(30) 우선권주장
62/378,465 2016년08월23일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
CN102127767 A*
US04402748 A
US20040020565 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
**헨켈 아게 운트 코. 카게아아**
독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67
(72) 발명자
**뮐러 토마스**
독일 40593 뒤쎌도르프 괴핑거 슈트라쎄 4
**바프너 크리슈토프**
독일 40589 뒤쎌도르프 암 네트헤스펠트 46
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**특허법인코리아나**

전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 여경숙

(54) 발명의 명칭 **디- 또는 폴리아민과 α,β-불포화 카르복실산 유도체의 반응 생성물로서 수득될 수 있는 접착 촉진제의 금속 표면 처리를 위한 용도**

## (57) 요 약

본 발명은 브릿지 원자로서 2 개의 탄소 원자를 포함하는 브릿지-형성 2가 라디칼을 통해 아미드 기의 카르보닐 탄소 원자에 결합되는 3차 아민 기 적어도 하나를 포함하는 접착 촉진 유기 화합물의, 페인팅 전 금속 재료의 부식 방지 전처리를 위한 용도에 관한 것이다. 원소 Zr, Ti 및/또는 Si 기반 전환 층을 생성하는 수성 조성물은 본 발명에 따른다. 본 발명은 또한 본 발명에 따른 산성 수성 조성물을 사용하는 전처리 및 후속 페인팅을 포함하는 금속 재료로 적어도 부분적으로 제조된 부품의 부식 방지 코팅 방법을 포함한다. 본 발명의 양태 추가 양태는 원소 Zr, Ti 및/또는 Si 의 옥사이드, 하이드록사이드 및/또는 옥시플루오라이드 및 접착 촉진 유기 화합물로 이루어진 혼합 유기/무기 코팅을 갖는 금속 기재에 관한 것이다.

(72) 발명자

**슈토트 위르겐**

독일 41466 노이쓰 이텐바흐슈트라쎄 49

**헨체 나타샤**

독일 51379 레버쿠젠 라이브니츠슈트라쎄 7

**머나한 케빈 디**

독일 40217 뒤쎌도르프 프리드리히슈트라쎄 87

**포스너 랄프**

독일 41540 도르마겐 파울-에를리히-슈트라쎄 19

**브라우버 얀-빌렘**

독일 47877 빌리히 크레펠더 슈트라쎄 221

**스미스 토마스 에스 2세**

미국 48375 미시간주 노비

**본크 도날드 알**

미국 48036 미시간주 클린턴 타운쉽 노스 누넬리 로드 21331

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

하기를 함유하는, 금속 표면의 부식 방지 전처리를 위한 산성 수성 조성물:

(A) 원소 Zr, Ti 및/또는 Si 의 수용성 화합물 적어도 하나;

(B) 플루오라이드 이온의 공급원 적어도 하나; 및

(C) 3차 아민 기 적어도 하나, 2차 아민 기 적어도 하나 및 1차 아민 기 적어도 하나를 갖는 유기 화합물인 접착 촉진제 적어도 하나로서, 3차 및 2차 아민 기가 브릿지 원자로서 2 개의 탄소 원자를 갖는 브릿지-형성 2가 관능기를 통해 아미드 기의 카르보닐 탄소 원자에 연결되고, 성분 (C) 에 따른 접착 촉진제 전체에 대하여 3차 아민 기의 수에 대한 1차 및 2차 아민 기의 총수의 몰비가 5 미만, 그러나 0.75 초과인 접착 촉진제 적어도 하나.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 브릿지-형성 관능기의 탄소 원자가, 서로 독립적으로, 수소, 6 개 이하의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 지방족 화합물, 5 개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬카르복실산으로부터 선택되는 관능기, 또는 2 개의 브릿지 원자를 상호 연결하는 적어도 3 개, 그러나 5 개 이하의 탄소 원자를 갖는 2가 지방족 관능기로 치환되는 것을 특징으로 하는 산성 수성 조성물.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 성분 (C) 에 따른 접착 촉진제의 분자량이 500 g/mol 초과인 것을 특징으로 하는 산성 수성 조성물.

### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 조성물에 함유되어 있는 총량의 모든 성분 (C) 에 따른 접착 촉진제가 500 g/mol 초과의 중량 평균 몰질량을 갖는 것을 특징으로 하는 산성 수성 조성물.

### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 접착 촉진제가 a) 디아민 및 폴리아민으로부터 선택되는 하나 이상과 b) α,β-불포화 카르복실산, 이의 에스테르 및 이의 아미드로부터 선택되는 하나 이상의 원-팟 반응에 의해 수득될 수 있으며, 상기 a) 는 먼저 제공되고, 상기 b) 는 분할하여 첨가되는 것을 특징으로 하는 산성 수성 조성물.

### 청구항 6

제 5 항에 있어서, b) 에 대한 a) 의 몰비가 2 이하, 그러나 0.5 이상인 것을 특징으로 하는 산성 수성 조성물.

### 청구항 7

제 1 항에 있어서, 총 적어도 0.005 g/kg, 그러나 총 1 g/kg 이하의, Zr 로서 계산된 원소 Zr, Ti 및/또는 Si 의 수용성 화합물이 성분 (A) 로서 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 산성 수성 조성물.

### 청구항 8

제 1 항에 있어서, 적어도 0.005 g/kg, 그러나 5 g/kg 이하의, 성분 (C) 에 따른 접착 촉진제인 유기 화합물이 성분 (C) 로서 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 산성 수성 조성물.

### 청구항 9

제 1 항에 있어서, 성분 (C) 에 대한 Zr 로서 계산된 성분 (A) 의 중량비가 0.2 이상, 그러나 10 이하인 것을 특징으로 하는 산성 수성 조성물.

**청구항 10**

하기와 같은, 적어도 일부가 금속 재료로 제조된 부품의 부식 방지 코팅 방법:

i) 금속 재료로 제조된 부품의 표면의 적어도 일부가 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 수성 조성물과 접촉됨; 그리고 이어서

ii) 금속 재료로 제조되고 단계 i) 에서 수성 조성물과 접촉된 부품의 표면의 적어도 일부가 캐소드 일렉트로코팅에 의해 페인팅되며, 일렉트로코팅은 아민-개질된 필름-형성 폴리에폭사이드의 수성 분산액을 기반으로 함.

**청구항 11**

원소 Zr, Ti 및/또는 Si 의 옥사이드, 하이드록사이드 및/또는 옥시플루오라이드; 및 3차 아민 기 적어도 하나, 2차 아민 기 적어도 하나 및 1차 아민 기 적어도 하나를 갖는 유기 화합물로 이루어진 혼합 유기 및 무기 중간층을 포함하는 페인팅된 금속 기재로서, 3차 및 2차 아민 기가 브릿지 원자로서 2 개의 탄소 원자를 갖는 브릿지-형성 2가 관능기를 통해 아미드 기의 카르보닐 탄소 원자에 연결되고, 유기 화합물 전체에 대하여 3차 아민 기의 수에 대한 1차 및 2차 아민 기의 총수의 몰비가 5 미만, 그러나 0.75 초과인 페인팅된 금속 기재.

**청구항 12**

페인팅 전 금속 표면의 전처리를 위해 사용하기 위한, 3차 아민 기 적어도 하나, 2차 아민 기 적어도 하나 및 1차 아민 기 적어도 하나를 갖는 유기 화합물로부터 선택되는 접착 촉진제로서, 3차 및 2차 아민 기가 브릿지 원자로서 2 개의 탄소 원자를 갖는 브릿지-형성 2가 관능기를 통해 아미드 기의 카르보닐 탄소 원자에 연결되고, 유기 화합물 전체에 대하여 3차 아민 기의 수에 대한 1차 및 2차 아민 기의 총수의 몰비가 5 미만, 그러나 0.75 초과이고, 유기 화합물이 500 g/mol 초과의 중량 평균 몰질량을 갖는 접착 촉진제.

**청구항 13**

삭제

**청구항 14**

삭제

**청구항 15**

삭제

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 브릿지 원자로서 2 개의 탄소 원자를 갖는 브릿지-형성 2가 관능기를 통해 아미드 기의 카르보닐 탄소 원자에 연결되는 3차 아민 기 적어도 하나를 갖는 접착-촉진 유기 화합물의, 페인팅 전 금속 재료의 부식 방지 전처리를 위한 용도에 관한 것이다. 본 발명은 원소 Zr, Ti 및/또는 Si 기반 전환 코팅(conversion coating)을 생성하는 수성 조성물을 포함한다. 뿐만 아니라, 본 발명은 본 발명에 따른 산성 수성 조성물을 사용하는 전처리 및 후속 페인팅을 포함하는 적어도 일부가 금속 재료로 제조된 부품의 부식 방지 코팅 방법을 포함한다. 또 다른 양태에서, 본 발명은 원소 Zr, Ti 및/또는 Si 의 옥사이드, 하이드록사이드 및/또는 옥시플루오라이드, 및 접착-촉진 유기 화합물로 이루어진 혼합 유기/무기 코팅을 포함하는 금속 기재(substrate)에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 원소 Zr, Ti 및/또는 Si 의 수용성 화합물을 함유하는 수성 조성물을 기반으로 하는 부식 방지 코팅을 제공하기 위한 금속 표면의 전환 처리는 특허 문헌에 광범위하게 기재되어 있는 기술 분야이다. 부식으로부터의 보호 및 적합한 페인트 접착성의 향상과 관련하여 이러한 종류의 전환 처리 특성의 프로파일을 개선하기 위해, 피클링제(pickling agent)를 첨가함으로써 금속 표면을 전환시키거나 금속 표면을 일련의 단계에서 컨디셔닝하는 것

을 목적으로 하는 이러한 종류의 금속 전처리의 광범위한 변형이 공지되어 있다. 특히, 유기 화합물은 종종 접착 촉진제의 기능을 갖고 페인트 코팅의 유기 성분과의 화학적 상호 작용을 약속하는 이러한 목적을 위한 특정 화학 관능기를 갖도록 의도되는 전환 처리 후의 방법 단계에 첨가되거나 적용된다.

[0003] 이와 관련하여, EP 1 433 877 A1 은 아미노실란으로 전환 코팅을 형성하기 위한 목적으로 원소 Zr, Ti 및/또는 Hf 기반 무(無)크롬, 산성, 수성 조성물에 첨가제를 첨가하는 것을 교시하고 있고, EP 1 433 878 B1 은 이소시아네이트-개질된 에폭사이드 화합물의 첨가를 제안하고 있고, EP 1 455 002 A1 은 한 양태에서 부식 방지 효과에 대한 비닐 아민 및 알릴 아민 기반 중합체의 긍정적인 효과를 역설하고 있다.

[0004] DE 100 05 113 A1 은 후속 페인팅을 위한 코팅되지 않은 금속 표면의 처리에서의 비닐피롤리돈의 단독중합체 및/또는 공중합체, 특히 비닐 피롤리돈과 추가적인 카프로락탐 기의 공중합체의 긍정적인 효과에 대한 매우 일반적인 설명을 제공하고 있다.

[0005] 이러한 선행 기술을 고려하면, 다루어지는 문제는 원소 Zr, Ti 및/또는 Si 의 수용성 화합물의 조성물에 의한 전처리에 의해 수득될 수 있는 각종 금속 기재상의 전환 코팅의 부식 방지 특성을 추가로 균질화하고, 특히 강철 표면 상의 부식 방지 특성을 개선하기 위한 것이었다. 특히, 페인트 코트 형성 후 부식성 박리의 평균 박리 값은 개선되도록 의도된다. 또한, 동일한 공정 조건 하에서 전환 코팅의 약간의 편차가 달성되도록 의도되며, 즉 금속 표면의 재현성 있는 전환이 기술적으로 달성될 수 있도록 의도된다. 뿐만 아니라, 예를 들어, 유지 보수 또는 생산 관련 목적을 위한 전처리 라인의 때때로의 시스템 다운타임으로 인해, 자동화에도 불구하고 정기적으로 발생하는 것과 같은 증가된 처리 시간에 대한 보다 큰 내성이 바람직하다. 원소 Zr, Ti 및/또는 Si 기반 금속 표면의 전환을 가져오는 통상의 전처리 배쓰에서, 증가된 코팅 두께에도 불구하고 전처리 배쓰에 장시간 노출시 부식 방지 특성이 감소한다. 상이한 금속 기재에 대한 사용과 관련하여, 특히 요구되는 것은 상응하는 습식 화학 전처리에 의한, 철 및/또는 강철의 표면 이외에, 재료 아연, 아연 도금 강철 및/또는 알루미늄 중 적어도 하나의 표면을 갖는 복합 구조의 최적의 부식 방지 효과이다.

## *발명의 내용*

[0006] 이러한 문제는 하기를 함유하는 금속 표면의 부식 방지 전처리를 위한 산성 수성 조성물에 의해 본 발명의 제 1 양태에서 해결된다:

[0007] (A) 원소 Zr, Ti 및/또는 Si 의 수용성 화합물 적어도 하나;

[0008] (B) 플루오라이드 이온의 공급원 적어도 하나; 및

[0009] (C) 브릿지 원자로서 2 개의 탄소 원자를 갖는 브릿지-형성 2가 관능기를 통해 아미드 기의 카르보닐 탄소 원자에 연결된 3차 아민 기 적어도 하나를 갖는 유기 화합물인 접착 촉진제 적어도 하나.

[0010] 성분 (A) 에 따른 원소 Zr, Ti 및/또는 Si 의 화합물은 20 ℃ 에서 탈이온수 ( $\kappa < 1\,\mu Scm^{-1}$ ) 중 용해도가 적어도 0.001 wt.% 인 경우 수용성이다.

[0011] 다른 참조 단위가 명시적으로 표시되지 않는 한, 하기에서 "g/kg" 으로 언급된 모든 상대 중량 비율은 본 발명에 따른 산성 수성 조성물에 대한 것이다.

[0012] 본 발명의 제 1 양태에서, 원소 Zr, Ti 또는 Si 중 적어도 하나가 Zr 로서 계산된 적어도 0.005 g/kg 를 갖는 성분 (A) 에 따른 화합물의 형태로 함유되는 경우, 전환 코팅을 형성하기에 충분한 소정량의 활성 성분이 산성 수성 조성물에 분명히 함유되므로, 이 최소 비율이 바람직하다. 이와 관련하여, Zr 로서 계산된 적어도 0.01 g/kg, 바람직하게는 적어도 0.03 g/kg, 특히 바람직하게는 적어도 0.05 g/kg 의 성분 (A) 에 따른 화합물의 총 비율이 또한 바람직하다.

[0013] 경제적 고려 사항으로 인해, 원소 Zr, Ti 및 Si 에 관한 성분 (A) 에 따른 화합물의 총 비율이 바람직하게는 1 g/kg 이하, 특히 바람직하게는 0.5 g/kg 이하, 더 특히 바람직하게는 0.3 g/kg 이하인 경우가 또한 유리한데, 보다 큰 함량은 일반적으로 전환 코팅의 부식 방지 특성을 추가로 향상시키지 않고, 오히려 더 큰 침착 속도로 인해 이들 원소에 대하여 코팅 두께를 제어하는 것을 더 어렵게 만들기 때문이다.

[0014] 성분 (A) 에 따른 원소 Zr, Ti 또는 Si 의 수용성 화합물의 적합한 대표는 수용액에서 플루오로 착물의 음이온으로 해리되는 화합물이다. 이러한 종류의 바람직한 화합물은, 예를 들어, $H_2ZrF_6$, $K_2ZrF_6$, $Na_2ZrF_6$ 및 $(NH_4)_2ZrF_6$ 및 유사한 티타늄 및 규소 화합물이다. 원소 Zr, Ti 또는 Si, 특히 원소 Zr 또는 Ti 의 무(無)플

루오린 화합물, 예를 들어 $(NH_4)_2Zr(OH)_2(CO_3)_2$ 또는 $TiO(SO_4)$ 또는 적어도 하나의 공유 Si-O 결합을 갖는 실란이 본 발명에 따라 수용성 화합물로 사용될 수도 있다.

[0015] 또한, 본 발명에 따른 산성 조성물은 금속 표면을 부식 방지 코팅으로 균질하고 재현성 있게 전환시키는데 필요한 플루오라이드 이온의 공급원을 함유한다. 물에 용해되거나 분산될 때 플루오라이드 이온을 방출할 수 있는 임의의 무기 화합물이 플루오라이드 이온의 공급원으로서 적합하다. 착물 또는 단순 플루오라이드는 하나의 바람직한 플루오라이드 이온의 공급원을 구성한다. 당업자는 단순 플루오라이드를 플루오르화 수소산 및 이들의 염, 예컨대 알칼리 플루오라이드, 암모늄 플루오라이드 또는 암모늄 바이플루오라이드로 이해하는 반면, 본 발명에 있어서, 착물 플루오라이드는 플루오라이드가 하나 이상의 중심 원자의 리간드로서 배위된 방식으로 존재하는 배위 화합물이다. 따라서, 착물 플루오라이드의 바람직한 대표는 앞서 언급한 원소 Zr, Ti 또는 Si 의 플루오린-함유 착물 화합물이다.

[0016] 산성 수성 조성물에서, 플루오라이드 이온의 공급원인 성분 (B) 의 비율은 바람직하게는 산성 수성 조성물이 적어도 0.005 g/kg, 바람직하게는 적어도 0.01 g/kg, 그러나 바람직하게는 0.4 g/kg 이하, 특히 바람직하게는 0.1 g/kg 이하의 양의 유리 플루오라이드를 함유하도록 적어도 크다. 유리 플루오라이드 함량은 20 ℃ 에서 캘리브레이션된 플루오라이드-민감성 전극을 사용하여 산성 수성 조성물에서 바로 결정된다.

[0017] 또한, 본 발명에 따른 산성 수성 조성물과의 접촉에 의한, 금속 표면, 특히 철로 제조된 금속 표면의 최적의 전환을 위해, 원소 Zr, Ti 및 Si 에 관한 성분 (A) 의 총량에 대한 총 플루오라이드 함량의 몰비가 4.5 초과, 바람직하게는 5.0 초과, 특히 바람직하게는 5.5 초과가 되게 하는 양으로 성분 (B) 가 함유되는 것이 바람직하다.

총 플루오라이드 비율은 20 ℃ 에서 완충액 대 산성 수성 조성물의 부분 표본 분량의 혼합 부피비가 1:1 인 산성 수성 조성물의 TISAB-완충된 부분 표본 분량 (TISAB: "전체 이온 강도 조절 완충액(Total Ionic Strength Adjustment Buffer)") 에서 플루오라이드-민감성 전극을 사용하여 결정된다. 500 ml 탈이온수 ( $\kappa < 1 \mu Scm^{-1}$ ) 에 58 g NaCl, 1 g 소듐 시트레이트 및 50 ml 빙초산을 용해시키고, 5 N NaOH 를 사용하여 5.3 의 pH 를 설정하고, 다시 탈이온수 ( $\kappa < 1 \mu Scm^{-1}$ ) 로 1000 ml 의 총 부피까지 채워서 TISAB 완충액을 제조한다.

[0018] 바람직한 구현예에서, 조성물과 접촉되는 금속 표면의 전환을 촉진하기 위해, 산성 수성 조성물은 바람직하게는 수용성 염 형태의 구리 이온의 공급원, 예를 들어 구리 설페이트, 구리 니트레이트 및 구리 아세테이트인 적어도 하나의 수용성 화합물 (D) 를 추가적으로 함유한다. 구리 이온의 존재는 또한 전환 동안 금속 재료의 표면 상에 형성된 전환 코팅의 부식 방지 특성에 유리하다. 산성 수성 조성물 중 수용성 화합물 (D) 로부터의 구리 이온의 함량은 이 목적을 위해 바람직하게는 적어도 0.001 g/kg, 특히 바람직하게는 적어도 0.005 g/kg 이다. 그러나, 구리 이온의 함량은 바람직하게는 0.1 g/kg 이하, 특히 바람직하게는 0.05 g/kg 이하인데, 그렇지 않으면 원소 구리의 침착이 전환 코팅의 형성에 대하여 지배적으로 되기 때문이다.

[0019] 또한, 금속 표면의 신속하고 재현성 있는 전환을 위해서는, 본 발명에 있어서, 산성 수성 조성물이, pH 0 에서 +0.6 V 초과의 표준 환원 전위 (SHE) 를 갖고 바람직하게는 무기 질소 화합물, 특히 바람직하게는 질산 및/또는 아질산 및 이들의 염으로부터 선택되는 적어도 하나의 수용성 화합물 (E) 를 추가적으로 함유하는 것이 바람직하다. 전환 코팅의 형성을 촉진하기 위해, 수용성 화합물 (E) 의 비율은 바람직하게는 적어도 0.001 mol/L, 더 바람직하게는 적어도 0.01 mol/L 이지만, 경제적인 이유로, 바람직하게는 0.2 mol/L 미만이다.

[0020] 뿐만 아니라, 방법은 아연 도금 강철의 처리 동안 전처리 배쓰에 필연적으로 축적되는 아연 이온에 대한 높은 수준의 내성을 특징으로 한다. 또한, 아연 이온의 존재는 전환 코팅의 형성에 유리한 효과를 갖는 것으로 밝혀졌으며, 따라서 본 발명에 따른 조성물은 바람직하게는 성분 (F) 로서, 아연 이온, 바람직하게는 적어도 0.1 g/kg 의 아연 이온, 특히 바람직하게는 적어도 0.3 g/kg 의 아연 이온, 그러나 바람직하게는 3 g/kg 이하의 아연 이온을 추가적으로 함유한다.

[0021] 본 발명에 따른 산성 수성 조성물의 pH 는 바람직하게는 3.0 초과, 특히 바람직하게는 3.5 초과, 더 특히 바람직하게는 4.0 초과, 그러나 바람직하게는 5.5 미만, 특히 바람직하게는 5.0 미만이다.

[0022] 본 발명에 따른 조성물에 함유되어 있는 성분 (C) 에 따른 접착 촉진제 적어도 하나에 대하여, 브릿지 원자로서 작용하는 2 개의 탄소 원자로 형성된 브릿지-형성 2가 관능기는 3차 아민 기를 아미드 기의 카르보닐 탄소 원자에 공유 연결한다. 성분 (C) 에 따른 화합물과 관련하여, 브릿지 원자는 항상 3차 아민 기를 아미드 기의 카르보닐 탄소 원자에 연결하는 공유 결합된 원자의 가장 짧은 사슬의 성분인 원자이다. 브릿지 원자의 치환은 특정 관능기로 한정되지 않는다; 그러나, 브릿지 원자는 바람직하게는, 서로 독립적으로, 수소, 6 개 이하

의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 지방족 화합물, 5 개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬카르복실산으로부터 선택되는 관능기, 또는 2 개의 브릿지 원자를 상호 연결하는 적어도 3 개, 그러나 5 개 이하의 탄소 원자를 갖는 2가 지방족 관능기로 치환된다.

[0023] 박리 값을 개선하는 것 외에도, 본 발명에 따른 조성물의 성분 (C) 에 따른 접착 촉진제의 존재는, 부식 방지 성능이 긴 적용 기간에 걸쳐 안정적으로 유지되고, 피클링 매질에서 국부적인 부식성 붕괴의 결과로서 성장하는 전환 코팅의 결함이 크게 제어될 수 있는 효과와 함께, 특히 상이한 금속 재료 상의 전환 코팅의 형성의 추가 균질화를 가져온다. 전처리 라인의 시스템 다운타임으로 인해 실질적으로 더 긴 처리 시간에 노출되었던 차체를 제거할 필요가 없기 때문에, "오버-피클링" 경향이 적으므로 적용 기간에 관하여 보다 큰 내성을 갖는 이러한 특징은 공정에 관하여 매력적이다. 또한, 오버-피클링이 아닌 본 발명에 따른 조성물의 상기 기재한 특징은 복합 구조에서 상이한 재료로 제조된 부품의 전처리에서 적합한 시간 윈도우의 개방에 대하여 중요성을 갖는데, 상이한 재료는 일반적으로 최적 코팅 중량을 설정하는데 상이한 최소 처리 시간을 갖기 때문이다. 본 조성물의 도움으로, 각각의 현재 금속 재료의 최소 처리 시간은 이제 다른 금속 재료를 "오버-피클링" 하지 않으면서 금속 재료 상의 전환 코팅을 손상시키지 않고 달성될 수 있다.

[0024] 본 발명에 따른 조성물의 바람직한 구현예에서, 성분 (C) 에 따른 접착 촉진제는 적어도 하나의 브릿지-형성 2가 관능기를 통해 아미드 기의 카르보닐 탄소 원자에 연결된 적어도 하나의 2차 아민 기를 추가적으로 함유하며, 브릿지 원자로서 2 개의 탄소 원자를 갖는 브릿지-형성 2가 관능기는 임의의 방식으로 치환될 수 있지만; 브릿지 원자는 바람직하게는 서로 독립적으로 수소, 6 개 이하의 탄소 원자를 갖는 분지형 또는 비분지형 지방족 화합물, 5 개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬카르복실산으로부터 선택되는 관능기 또는 2 개의 브릿지 원자를 상호 연결하는 적어도 3 개, 그러나 5 개 이하의 탄소 원자를 갖는 2가 지방족 관능기로 치환된다.

[0025] 마지막으로, 본 발명에 따른 조성물에서 성분 (C) 에 따른 접착 촉진제가 적어도 하나의 1차 아민 기를 추가로 포함하는 경우, 후속적으로 적용되는 페인트에 대한 접착의 촉진이 유리하다.

[0026] 전체적으로, 성분 (C) 에 따른 접착 촉진제 전체에 대하여 3차 아민 기의 수에 대한 1차 및 2차 아민 기의 총수의 몰비가 5 미만, 바람직하게는 4 미만, 그러나 바람직하게는 0.75 초과, 특히 바람직하게는 1 초과인 경우, 철 함유(ferrous) 재료, 예컨대 강철 상의 페인트 코트 형성 후에, 특히 부식성 박리를 방지하는데, 특히 유리한 것으로 밝혀졌다. 상응하는 조성물은 본 발명에 따라서 바람직하며, 앞서 언급한 조건은 바람직하게는 적어도 하나의 1차 아민 기 및 적어도 하나의 2차 아민 기를 함유하는 (이때, 2차 아민 기는 브릿지 원자로서 2 개의 탄소 원자를 갖는 브릿지-형성 2가 관능기 적어도 하나를 통해 아미드 기의 카르보닐 탄소 원자에 연결됨) 성분 (C) 에 따른 접착 촉진제 적어도 하나가 함유되어 있는 본 발명에 따른 조성물, 및 특히 성분 (C) 에 대하여 앞서 기재된 접착 촉진제의 비율이 적어도 20 wt.%, 바람직하게는 적어도 50 wt.% 인 본 발명에 따른 조성물에 대하여 충족된다.

[0027] 본 발명에 있어서, 3차 아민 기의 총수에 대한 1차 및 2차 아민 기의 총수의 몰비는 German Society for Fat Science (Deutsche Gesellschaft fur Fettwissenschaft e.V. (DGF)) 의 표준 방법 H-III 20a (98) 에 따라 빙초산 중 트리플루오로메탄설폰산에 의해 전위차 적정에서 결정된 전체 염기 수와, DGF 표준 방법 H-III 20b (98) 에 따른 아세트산 무수물 방법을 사용하여 측정된 3차 아민 수 사이의 차이를 앞서 언급한 3차 아민 수로 나누어 실험적으로 수득될 수 있으며, 이때 모든 수치 값은 동일한 샘플 100 g 당 g 단위의 질소를 나타낸다.
본 발명에 따른 접착 촉진제 (C) 의 샘플은 이상적으로 접착 촉진제의 물질 또는 농축된 투여물이지만, 수계 투여물 형태가 아니어야 하거나, 그 제조를 위한 반응 혼합물로부터 바로 취해질 수 있다.

[0028] 뿐만 아니라, 본 발명에 있어서, 성분 (C) 에 따른 접착 촉진제의 분자량이 200 g/mol 초과, 바람직하게는 400 g/mol 초과, 특히 바람직하게는 500 g/mol 초과인 조성물이 바람직하다는 것이 명백하다. 전환-처리된 금속 표면에 충분한 양으로 고정화되는 방식으로 부여된 접착 촉진제의 특징은 또한 산성 수성 조성물에 함유되어 있는 전체 모든 성분 (C) 에 따른 접착 촉진제가 500 g/mol 초과, 바람직하게는 1,000 g/mol 초과의 중량 평균 몰질량을 갖는 경우 향상될 수 있다. 따라서, 이 전체는 본 발명에 따라서 바람직하다.

[0029] 중량 평균 몰질량은 30 ℃ 에서 농도-의존적 굴절률 검출기를 사용하여 크기-배제 크로마토그래피에 의해 실험적으로 확립되고 폴리에틸렌 글리콜 표준에 대하여 캘리브레이션된 본 발명에 따른 접착 촉진제 (C) 의 샘플의 몰질량 분포 곡선을 사용하여 결정되었다. 샘플은 이상적으로 접착 촉진제의 물질 또는 농축된 투여물, 예를 들어 이들의 수성 농축물이거나, 접착 촉진제 (C) 를 제조하기 위한 반응 혼합물로부터 바로 제거될 수 있다. 평균 몰질량은 3차 캘리브레이션 곡선에 의한 스트립 방법을 사용하여 분석된다. 하이드록실화 폴리메타크릴레이트는 칼럼 재료로서 적합하고, 0.2 mol/L 소듐 클로라이드, 0.02 mol/L 소듐 하이드록사이드,

6.5 mmol/L 암모늄 하이드록사이드의 수용액이 용리액으로서 적합하다.

[0030] 산성 수성 조성물에 사용될 수 있는 성분 (C) 에 따른 접착 촉진제는 디- 또는 폴리아민과 α,β-불포화 카르복실산 및 이들의 에스테르 및 아미드의 반응으로부터 유래될 수 있다. 자발적이고 발열인 반응은 디- 또는 폴리아민의 α,β-불포화 카르복실산 또는 α,β-불포화 카르복실산 에스테르 또는 α,β-불포화 카르복실산 아미드에 대한 적어도 하나의 아자-마이클 첨가를 통해 진행된다. 성분 (C) 에 따른 고분자량 접착 촉진제는 카르복실산, 에스테르 또는 아미드의 아미드화 후에 후속 아자-마이클 첨가를 통해 다른 디- 또는 폴리아민에 의해 형성된다.

[0031] 따라서, 본 발명에 따른 조성물의 성분 (C) 에 따른 접착 촉진제는 바람직하게는 소정량의 하나 이상의 디- 및/또는 폴리아민, 바람직하게는 12 개 이하의 탄소 원자, 특히 바람직하게는 6 개 이하의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알킬렌 디아민, 및/또는 이웃하는 아민 기 사이에 12 개 이하의 탄소 원자, 특히 바람직하게는 6 개 이하의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 폴리알킬렌아민과 소정량의 하나 이상의 α,β-불포화 카르복실산 및 이들의 에스테르 및 아미드, 바람직하게는 (메트)아크릴산 알킬 에스테르, 특히 바람직하게는 (메트)아크릴산 메틸 에스테르 및/또는 (메트)아크릴산 에틸 에스테르, 더 특히 바람직하게는 각각의 아크릴산 알킬 에스테르의 원-팟 반응에 의해 수득될 수 있다.

[0032] 상기 기재된 원-팟 반응에 바람직한 디아민은 1,2-자일릴렌디아민, 1,3-자일릴렌디아민, 1,4-자일릴렌디아민, 1,2-디아미노시클로헥산, 1,3-디아미노시클로헥산, 1,4-디아미노시클로헥산, 에틸렌디아민, 1,3-디아미노프로판, 1,2-디아미노프로판, 1,4-디아미노부탄, 1,3-디아미노부탄, 1,2-디아미노부탄, 1,5-디아미노펜탄, 1,4-디아미노펜탄, 1,3-디아미노펜탄, 1,2-디아미노펜탄, 1,6-디아미노헥산, 1,5-디아미노헥산, 1,4-디아미노헥산, 1,3-디아미노헥산, 1,2-디아미노헥산, 이소포론 디아민, 테트라시클로데칸 디아민 (각각 서로 독립적으로, 6 개 이하의 탄소 원자로 알킬-치환된 이들의 2차 아민 포함) 및 피페라진이다.

[0033] 본 발명에 따른 다른 디아민은 아민-말단 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 옥사이드, 및 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 아민-말단 공중합체 (이들 각각은 Huntsmen 에서 제품 시리즈 Jeffamine® D, Jeffamine® ED, Jeffamine® DER 및 Jeffamine® THF 로 시판됨) 이다.

[0034] 상기 기재된 원-팟 반응에 바람직한 바람직한 폴리아민은, 적어도 1 개의 말단 아미노 기가 6 개 이하의 탄소 원자로 알킬-단일치환된 앞서 언급한 폴리아민을 비롯하여, 스페르미딘, 스페르민, 디프로필렌 트리아민, 디에틸렌 트리아민, 트리프로필렌 테트라민, 트리에틸렌 테트라민, 테트라에틸렌 펜타민, 헥사에틸렌 헵타민, 1-(2-아미노에틸)피페라진, 1-아미노에틸피페라질 디에틸렌 트리아민, 1-아미노에틸피페라질 트리에틸렌 테트라민, 아미노에틸 프로필렌 디아민, 1,4-비스(2-아미노에틸)피페라진, 1,4-비스(3-아미노프로필)피페라진 및 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 이민이다.

[0035] 본 발명에 따른 다른 폴리아민은 아민-말단 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 옥사이드, 뿐만 아니라 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 아민-말단 공중합체 (이들 각각은 Huntsmen 에서 제품 시리즈 Jeffamine® T 및 Jeffamine® THF 로 시판됨) 이다.

[0036] 이러한 종류의 원-팟 반응으로부터 생성된 반응 혼합물은 본 발명에 따른 조성물을 제조하기 위해 성분 (A) 및 (B) 를 함유하는 산성 수성 조성물에 바로 첨가될 수 있다. 원-팟 반응은 바람직하게는 "실질적으로" 수행되어, 디- 및 폴리아민, α,β-불포화 카르복실산, 및 이들의 에스테르 및 아미드 이외의 성분의 비율이 바람직하게는 10 wt.% 미만, 특히 바람직하게는 1 wt.% 미만이 되게 한다. 또한, 특히 효과적인 본 발명에 따른 조성물의 성분 (C) 에 따른 접착 촉진제를 제공하기 위해, 소정량의 디- 및/또는 폴리아민이 먼저 제공되고, 소정량의 α,β-불포화 카르복실산, α,β-불포화 카르복실산 에스테르 및/또는 α,β-불포화 카르복실산 아미드는 분할하여 첨가되는 것이 바람직하며, 이때 반응 온도는 바람직하게는 120 ℃, 특히 바람직하게는 100 ℃, 더 특히 바람직하게는 80 ℃ 를 초과하지 않는다.

[0037] 반응물의 점진적인 첨가 후에, 후속 응축 단계는 반응 생성물의 추가의 중합체 형성에 유리하며, 반응 혼합물은 밀집한 시스템에서, 예를 들어 환류 하에, 초기 상승된 온도로 소정의 기간 동안 적용되고, 그 후 즉시, α,β 불포화 카르복실산 에스테르가 바람직하게는 반응 혼합물에서 이용 가능한 에스테르 알콜의 적어도 80% 에 상응하는 양으로, 반응물로서 분할하여 첨가되는 한, 휘발성 응축 생성물이 증류에 의해 반응 혼합물로부터 적어도 부분적으로 제거된다. 증류는 밀집한 시스템에서 고온 단계에 의해 차례로 이어질 수 있으며, 그 결과 응축 단계가 완료된다.

[0038] 따라서, 접착 촉진제 (C) 를 제조하기 위해 소정량의 이미 제공된 디- 및/또는 폴리아민에 반응물을 점진적으로

첨가하는 것이 바람직하며, 이전에 우세한 반응 온도 초과의 온도이지만 200 ℃ 이하, 특히 바람직하게는 180 ℃ 이하인 온도가 설정되는 응축 단계가 이어진다. 증류는 바람직하게는 또한 감압 하에 수행될 수 있다.

[0039] 소정량의 α,β-불포화 카르복실산, α,β-불포화 카르복실산 에스테르 및/또는 α,β-불포화 카르복실산 아미드가 먼저 제공되고 소정량의 디- 및/또는 폴리아민이 분할하여 첨가되는 성분 (C) 에 따른 접착 촉진제를 제조하기 위한 반대 방법이 가능하다. 그러나, 본 발명에 따른 조성물의 제형에 소정량의 디- 및/또는 폴리아민이 먼저 제공되는 것이 바람직하다.

[0040] 앞서 지적한 바와 같이, 본 발명에 따른 조성물의 성분 (C) 에 따른 접착 촉진제에 3차 아민에 대한 1차 및 2차 아민의 특정 비가 설정되는 경우, 철 함유 재료, 예컨대 강철 상의 페인트의 코트의 부식성 박리를 방지하는데 유리하다. 이러한 비는 또한 원-팟 반응의 반응물의 몰비를 통해 설정될 수 있다.

[0041] 이와 관련하여, 본 발명에 따른 조성물에 소정량의 디- 및/또는 폴리아민을 먼저 제공하기 위해 성분 (C) 에 따른 접착 촉진제는 바람직하게는 원-팟 반응에서 함께 접촉되는 반응물의 양에 대하여, α,β-불포화 카르복실산 및 이들의 에스테르 및 아미드에 대한 디- 및/또는 폴리아민의 몰비가, 2 이하, 바람직하게는 1.5 이하, 특히 바람직하게는 1.2 이하, 더 특히 바람직하게는 1.0 이하, 그러나 바람직하게는 0.5 이상, 특히 바람직하게는 0.6 이상, 더 특히 바람직하게는 0.7 이상이 되게 수득될 수 있다.

[0042] 본 발명에 따른 조성물은 바람직하게는 적어도 0.005 g/kg, 특히 바람직하게는 적어도 0.01 g/kg, 더 특히 바람직하게는 적어도 0.05 g/kg, 그러나 바람직하게는 5 g/kg 미만, 특히 바람직하게는 1 g/kg 미만, 더 특히 바람직하게는 0.5 g/kg 미만의, 성분 (C) 에 따른 접착 촉진제인 유기 화합물을 함유한다.

[0043] 성분 (C) 의 바람직한 최소량 0.005 g/kg 는 후속적으로 적용된 페인트의 코트의 부식성 박리 방지에 대한 긍정적인 효과의 재현성이 현저히 감소되는 하한을 나타내고, 상한은 실질적으로 경제적인 이유로 설정되는데, 특성이 이러한 값 초과에서 개선되지 않고 산성 수성 조성물의 적용은 기껏해야 프라이머 코팅을 형성하기 때문이며, 따라서 금속 표면의 전환은 오직 작은 코팅 두께 (< 1 ㎛) 로만 달성된다.

[0044] 성분 (C) 의 절대량보다 중요한 것은 성분 (A) 의 함유량에 대한 상대적인 비율인데, 이것이 또한 전환 코팅의 유기 및 무기 부분 사이의 균형을 결정하는 것을 돕기 때문이다. 이와 관련하여, Zr 로서 계산된 성분 (A) 의 성분 (C) 에 대한 중량비가 0.2 이상, 바람직하게는 0.5 이상, 그러나 바람직하게는 10 이하, 특히 바람직하게는 5 이하일 때, 후속적으로 적용된 페인트의 코트의 부식성 박리를 방지하고 균질한 전환 코팅을 형성하는데 유리한 것으로 밝혀졌다. 따라서, 상응하는 산성 수성 조성물은 본 발명에 따라서 바람직하다.

[0045] 본 발명에 따른 산성 수성 조성물은 전환 코팅의 특성을 개선하기 위한 표면 처리 분야의 당업자에게 공지된 다른 유기 화합물, 특히 중합체 및 공중합체를 함유할 수 있다. 이러한 종류의 화합물은, 예를 들어, 수용성 또는 수분산성 아크릴레이트, 에폭사이드, 우레탄 또는 올레핀 및 α,β-불포화 카르복실산 또는 이들의 에스테르의 공중합체, 및 비닐포스폰산과 불포화 단량체의 공중합체, 폴리비닐 알콜 또는 폴리알킬렌 이민일 수 있다.

[0046] 바람직한 구현예에서, 성분 (C) 에 따른 접착 촉진제가 아니지만 500 g/mol 초과의 중량 평균 몰질량을 갖는 유기 화합물의 비율은 1 g/kg 미만, 바람직하게는 0.2 g/kg 미만, 특히 바람직하게는 0.1 g/kg 미만, 더 특히 바람직하게는 0.01 g/kg 미만이다. 이는 전환 코팅의 형성에 대한 유기 화합물 (C) 의 긍정적인 영향이 지배적이게 되고 다른 유기 화합물과의 상호 작용에 의해 무효화되지 않는 것을 보장한다.

[0047] 특히 적합하므로 바람직한 상이한 상호 연결된 금속 재료 상의 부동화 전환 코팅의 구현예에서, 본 발명에 따른 조성물은 하기를 함유한다:

[0048] (A) Zr 로서 계산된, 적어도 0.005 g/kg 의, 원소 Zr, Ti 및/또는 Si 의 수용성 화합물;

[0049] (B) 플루오라이드 이온의 공급원 적어도 하나;

[0050] (C) 적어도 0.005 g/kg, 바람직하게는 적어도 0.01 g/kg, 특히 바람직하게는 적어도 0.05 g/kg, 그러나 바람직하게는 5 g/kg 미만, 특히 바람직하게는 1 g/kg 미만의 접착 촉진제로서, 각각은 브릿지 원자로서 2 개의 탄소 원자를 갖는 브릿지-형성 2가 관능기를 통해 아미드 기의 카르보닐 탄소 원자에 연결된 3차 아민 기 적어도 하나를 갖는 유기 화합물이며, 바람직하게는 소정량의 하나 이상의 디- 및/또는 폴리아민, 바람직하게는 12 개 이하의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 알킬렌 디아민 및/또는 이웃하는 아민 기 사이에 12 개 이하의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 폴리알킬렌 아민과 소정량의 하나 이상의 (메트)아크릴산 알킬 에스테르, 바람직하게는 하나 이상의 (메트)아크릴산 메틸 에스테르 및/또는 (메트)아크릴산 에틸 에스테르의 원-팟 반응에 의해 수

득될 수 있는 접착 촉진제; 및

[0051] (D) 추가적으로, 구리 이온의 공급원인 수용성 화합물 적어도 하나, 바람직하게는 수용성 염의 형태;

[0052] (E) pH 0 에서 +0.6 V 초과의 표준 환원 전위 (SHE) 를 갖고 바람직하게는 무기 질소 화합물, 특히 바람직하게는 질산 및/또는 아질산 및 이들의 염으로부터 선택되는 수용성 화합물 적어도 하나; 및

[0053] (F) 추가적으로, 소정량의 아연 이온, 바람직하게는 적어도 0.1 g/kg 의 아연 이온;

[0054] 이때, Zr 로서 계산된 성분 (A) 의 성분 (C) 에 대한 중량비는 0.2 이상, 바람직하게는 0.5 이상, 그러나 바람직하게는 10 이하, 특히 바람직하게는 5 이하이고, 1 g/kg 미만, 특히 바람직하게는 0.1 g/kg 미만, 더 특히 바람직하게는 0.01 g/kg 미만의, 500 g/mol 초과의 중량 평균 몰질량을 갖고 성분 (C) 에 따른 접착 촉진제가 아닌 유기 화합물이 함유된다.

[0055] 제 2 양태에서, 본 발명은 하기와 같은 적어도 일부가 금속 재료로 제조된 부품의 부식 방지 코팅 방법에 관한 것이다:

[0056] i) 금속 재료로 제조된 부품의 표면의 적어도 일부가 본 발명의 제 1 양태에 따른 산성 수성 조성물과 접촉됨;

[0057] 그리고 이어서

[0058] ii) 금속 재료로 제조되고 단계 i) 에서 산성 수성 조성물과 접촉된 부품의 표면의 적어도 일부가 페인팅됨.

[0059] 본 발명에 따른 방법을 사용하여 처리되는 부품은 적어도 일부가 금속 재료로 제조된다. 본 발명의 제 2 양태의 의미 내에서, 금속 재료의 50 at.% 초과는 +0.2 V 이하 (SHE) 이고 2.4 V 이상 (SHE) 인 $Me^{0} \rightarrow Me^{n+} + ne^{-}$ 의 표준 환원 전위를 갖는 하나 이상의 금속 원소로 이루어진다. 이러한 종류의 금속 원소는 재료의 구성 원소이고, 바람직하게는 Fe, Zn, Al, Mg, Sn 또는 Ni 로부터 선택된다. 금속 재료는 임의의 다른 금속 또는 비-금속 원소를 함유할 수 있다.

[0060] 금속 재료는 또한 금속-코팅된 기재일 수 있으며, 단, 금속 코팅은 적어도 1 ㎛ 의 층 두께를 갖고, 상기 코팅의 적어도 50 at.% 는 앞서 정의된 구성 원소로 이루어진다. 이러한 종류의 재료는 모두 전해 또는 용융 아연 도금 강철과 같은 도금된 철 함유 재료, 바람직하게는 아연 (Z), 알루미늄 규소 (AS), 아연 마그네슘 (ZM), 아연 알루미늄 (ZA), 알루미늄 아연 (AZ) 또는 아연 철 (ZF) 형태의 도금 재료이다.

[0061] 본 발명에 따라 처리된 부품은 제조 공정으로부터 유래하는 임의의 형상 및 디자인을 갖는 공간 구조일 수 있으며, 특히 또한 반제품, 예컨대 벨트, 시트, 로드, 파이프, 등, 및 상기 반제품으로부터 조립된 복합 구조를 포함하며, 반제품은 바람직하게는 접착, 용접 및/또는 크림핑(crimping)에 의해 상호 연결되어 복합 구조를 형성한다.

[0062] 페인트 베이스로서 전환 코팅 특성의 개선이 명백하게 되는 바람직한 금속 재료는 철 함유 재료, 특히 강철이다. 철 함유 재료의 표면 상에, 부식 방지 효과의 현저한 개선이 페인트 결함에서의 부식성 박리에서 일어난다.

[0063] 철 함유 재료는 철 함량이 50 at.% 초과인 것을 특징으로 한다. 바람직한 철 함유 재료는 강철이며, 강철은 철의 질량 분율이 모든 다른 원소의 질량 분율보다 크고, 카바이드를 고려하지 않은 탄소 함량은 2.06 wt.% 미만인 금속 재료를 포함한다.

[0064] 따라서, 제 2 양태에 따른 방법은 부품이 철 함유 재료로 제조되거나, 다른 금속 재료와의 복합 구조에서, 철의 표면의 적어도 일부, 바람직하게는 복합 구조화 부품의 금속 표면의 적어도 5%, 특히 바람직하게는 적어도 10%, 특히 바람직하게는 적어도 20% 가 철, 바람직하게는 강철인 본 발명에 따라서 바람직하다.

[0065] 또한, 본 발명의 제 2 양태에 따른 방법은 적어도 둘의 상이한 금속 재료가 전기적으로 상호 연결되게 복합 구조로 조립된 상이한 금속 재료로 제조된 반제품으로서, 전기적으로 상호 연결된 금속 재료의 적어도 하나는 철 함유 재료인 반제품의 표면을 전처리하는데 특히 적합하다.

[0066] 본 발명에 따른 방법에서, 단계 ii) 는 바람직하게는 페인트로서, 구체적으로는 분말 코팅 또는 딥 페인트로서, 결과적으로, 바람직하게는 일렉트로코팅, 특히 바람직하게는 캐소드 일렉트로코팅인 유기 코팅의 적용을 포함한다. 특히 바람직한 구현예에서, 캐소드 일렉트로코팅은 바람직하게는 촉진제로서 차단된 및/또는 차단되지

않은 이소시아네이트 기를 함유하는 유기 화합물을 추가적으로 포함하는 아민-개질된 필름-형성 폴리에폭사이드의 수성 분산액을 기반으로 한다.

[0067] 일렉트로코팅은 바람직하게는 헹굼 단계를 따르지만, 특히 바람직하게는 건조 단계를 따르지 않는다.

[0068] 본 발명에 있어서, 헹굼 단계는 항상 수계 액체 매질을 사용하여, 부품에 부착된 습윤 필름과 함께, 이전의 습식 화학 처리 단계로부터 운반된 처리될 부품으로부터, 수용성 잔류물, 단단하게 부착되지 않은 화학 화합물 및 느슨한 고체 입자를 제거하는데 사용된다. 이 경우, 수계 액체 매질은 분족 원소, 메탈로이드 원소를 갖는 금속 재료 또는 중합체성 유기 화합물로 제조된 부품의 유의한 표면 피복을 가져오는 임의의 화학 성분을 함유하지 않는다. 이러한 유의한 표면 피복은, 액체 헹굼 매질이, 운반을 통한 증가 및 부품에 부착되는 습윤 필름의 제거를 통한 손실을 고려하지 않고, 특정 원소 또는 특정 중합체성 유기 화합물에 대하여, 이들 성분을 헹구어진 표면의 제곱 미터 당 적어도 10 밀리그램, 바람직하게는 헹구어진 표면의 제곱 미터 당 적어도 1 밀리그램으로 고갈시키는 임의의 경우에 발생한다.

[0069] 본 발명의 맥락에서, 건조 단계는 기술적 수단을 제공하고 사용함으로써, 특히 열 에너지를 공급함으로써 또는 공기 흐름을 적용함으로써 부품의 표면에 부착된 수성 액체 필름의 건조가 의도적으로 그리고 단순히 동시에 일어나는 것이 아닌 임의의 방법 단계이다.

[0070] 또한, 부품이 구성 원소가 아연인 금속 재료, 예를 들어 아연 도금 강철의 표면을 갖는 경우, 일반적으로 철을 함유하는 얇은 비결정성 층을 이들 표면에 적용하여, 철 및/또는 강철의 표면에서 일반적으로 관찰되는 바와 같은 본 발명에 따른 방법의 단계 i) 에서의 전환 코팅의 효과적인 형성을 이들 재료의 표면에 부여하는 것이 바람직하다. 이와 관련하여 특히 효과적인 아연 및/또는 아연 도금 강철 표면의 철함유화(ironizing)는 공개 특허 출원 WO 2011098322 A1 및 WO 2008135478 A1 에 습식 화학 방법으로 기재되어 있으며, 이는 본 발명에 따른 방법 단계 i) 를 수행하기 직전에 동일한 방식으로 적용될 수 있다. 따라서, 이와 관련하여, 적어도 일부가 아연으로 제조된 부품으로, 부품의 표면이 적어도 20 mg/㎡, 그러나 바람직하게는 150 mg/㎡ 이하의 철 코팅을 함유하도록 이들 재료로 제조된 부품인 본 발명에 따른 방법에서 바람직하다.

[0071] 제 3 양태에서, 본 발명은 원소 Zr, Ti 및/또는 Si 의 옥사이드, 하이드록사이드 및/또는 옥시플루오라이드 및 브릿지 원자로서 2 개의 탄소 원자를 갖는 브릿지-형성 2가 관능기를 통해 아미드 기의 카르보닐 탄소 원자에 연결된 3차 아민 기 적어도 하나를 갖는 유기 화합물로 이루어진 혼합 유기/무기 중간층을 갖는 페인팅된 금속 기재에 관한 것이다. 본 발명의 제 3 양태와 관련하여, 중간층이 금속 기재로부터 시작하여 구현되고 여기에 페인트가 바로 적용되는 경우 중간 코팅이 존재한다.

[0072] 본 발명의 제 3 양태와 관련하여, 브릿지 원자로서 2 개의 탄소 원자를 갖는 브릿지-형성 2가 관능기를 통해 아미드 기의 카르보닐 탄소 원자에 연결된 3차 아민 기 적어도 하나를 갖는 유기 화합물의 바람직한 구현예는 본 발명의 제 1 양태와 관련하여 바람직한 접착 촉진제로서 역설되는 유기 화합물과 동일하다.

[0073] 제 4 양태에서, 본 발명은 브릿지 원자로서 2 개의 탄소 원자를 갖는 브릿지-형성 2가 관능기를 통해 아미드 기의 카르보닐 탄소 원자에 연결된 3차 아민 기 적어도 하나를 갖고, 500 g/mol 초과의 중량 평균 몰질량을 갖는 유기 화합물로부터 선택되는 접착 촉진제의, 페인팅 전 금속 표면의 전처리를 위한 용도에 관한 것이다.

[0074] 본 발명의 제 4 양태와 관련하여 접착 촉진제인 유기 화합물의 바람직한 구조적 구현예는 본 발명의 제 1 양태에서 접착 촉진제와 관련하여 바람직한 것으로 역설되는 것들과 동일하다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0075] 실제 예:

[0076] 상이한 금속 재료의 시트를 다음 순서에 따라 세정하고, 전처리하고, 일렉트로코팅하였다.

[0077] A. pH 10.5 에서 알칼리성 탈지:

[0078] 1 wt.% BONDERITE ® C-AK 1561 (Henkel)

[0079] 탈이온수 ( $\kappa < 1\,\mu Scm^{-1}$ ) 에서;

[0080] 1.5-2.0 bar 에서 180 초 동안 60 ℃ 에서 분무하여 적용

[0081] B. 20 ℃ 에서 탈이온수 ( $\kappa < 1\,\mu Scm^{-1}$ ) 로 헹구는 단계

[0082] C. pH 11.5-11.7 에서 알칼리성 침지 세정:

[0083] 4 wt.% BONDERITE ® C-AK 2011 (Henkel)

[0084] 0.4 wt.% BONDERITE ® C-AD 1580 (Henkel)

[0085] 탈이온수 ( $\kappa < 1 \mu Scm^{-1}$ ) 에서;

[0086] 180 초 동안 56 ℃ 에서 침지하여 적용

[0087] D. 20 ℃ 에서 탈이온수 ( $\kappa < 1 \mu Scm^{-1}$ ) 로 헹구는 단계

[0088] E. 표 2 의 예시적인 제형 E1-E7 에 따른 산성 수성 조성물에 의한 전환 처리:

[0089] 35 ℃ 에서 침지하여 적용

[0090] F. 20 ℃ 에서 탈이온수 ( $\kappa < 1 \mu Scm^{-1}$ ) 로 헹구는 단계

[0091] G. 캐소드 일렉트로코팅 (CathoGuard 800, BASF Coatings):

[0092] 180 ℃ 에서 35 분 동안 가열 오븐에서 건조한 후 20-22 ㎛ 의 층 두께

[0093] 접착 촉진제 C1 의 수성 농축물의 제조:

[0094] 210.34 중량부의 1,2-디아미노에탄을 우선 교반 시스템을 갖는 유리 플라스크에 제공하였다. 이어서, 301.44 중량부의 메틸 아크릴레이트를 반응물 사이의 1:1 의 의도된 몰비에 따라 교반하면서 적하 방식으로 첨가하였다. 내부 온도는 상승하였고, 외부 냉각을 가하고 적하 속도를 조정하여 적하 첨가 동안 반응 혼합물의 내부 온도를 65 내지 70 ℃ 로 유지하였다.

[0095] 소정량의 메틸 아크릴레이트를 첨가한 후, 반응 혼합물을 일정한 가열 속도로 30 분 이내에 120 ℃ 초과이지만 우세한 환류 조건 하에 응축물의 형성이 뚜렷하게 가시적이게 되는 재킷 온도 (초기 응축 온도) 까지 가열하여 응축 단계를 개시하였다. 초기 온도에 도달한 후, 재킷 온도를 환류 조건 하에 또 다른 90 분 동안 유지시켰다. 이 시간 동안, 반응 혼합물의 온도는 약 90 ℃ 로 떨어졌다. 그 다음, 환류 조건을 제거하고, 스위치를 증류 모드로 하였다. 재킷 온도는 메탄올이 제거되는 동안 이러한 목적을 위해 165 ℃ 로 점진적으로 증가시켰고, 이 최대 온도에서 30 분 동안 유지시켰다. 전체 응축 단계는 285 분 동안 지속되었다.

[0096] 이어서, 반응 혼합물을 100 ℃ 로 냉각시키고, 관련 접착 촉진제의 10 wt.% 수성 농축물이 수득되게 하는 소정량의 물 ( $\kappa < 1 \mu Scm^{-1}$ ) 을 격렬하게 교반하면서 첨가하였다.

[0097] 표 1 은 다른 접착 촉진제 C2-C5 의 제조 조건을 나타내며, 이를 기반으로 언급된 농축물 C2-C5 를 수득하였고, 적용 용액을 실시예 E1-E7 에 따라 제형화하였고 (표 2 참조), 냉간 압연 강 (CRS), 용융 아연 도금 (HDG) 강 및 알루미늄의 시트를 상기 정의된 방법 순서에 따라 전처리하고 일렉트로코팅하였다. 부식 방지 효과에 대한 결과는 표 3 에 나타냈다.

*표 1*

표 1 접착 촉진제 C1-C5 를 함유하는 수성 농축물의 제조

| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 |
|---|---|---|---|---|---|
| 아크릴레이트 [1] | MA | EA | EA | EA | EA |
| 몰비 [2] | 1 | 1 | 0.5 | 0.75 | 1.5 |
| 기간 [3] / 분 | 285 | 325 | 325 | 335 | 290 |

[1] 메틸 아크릴레이트 (MA); 에틸 아크릴레이트 (EA): 초기 온도 140 °C

[2] 에틸렌 디아민 : 아크릴레이트

[3] 응축 단계의 기간

[0098]

표 2

표 2 방법 단계 E 에 따른 전처리를 위한 적용 용액

| | E1 | E2 | E3 | E4 | E5 | E6 | E7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Zr^{1}$ / $mgkg^{-1}$ | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 |
| 접착 촉진제 [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 |
| 플루오라이드 [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 |
| 기간 / 초 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 180 | 600 |
| Zr 두께 [6] / $mgm^{-2}$ | 119 | 70 | 88 | 100 | 86 | 72 | 178 |
| Cu 두께 [7] / $mgm^{-2}$ | 48 | 16 | 20 | 36 | 20 | 8 | 57 |

1 공급원: $H_2ZrF_6$

2 각 경우 100 $mgkg^{-1}$

3 공급원: $Cu(NO_3)_2$

4 공급원: $Zn(NO_3)_2$

5 이온 선택 전극과 캘리브레이션된 전위차 적정 조합 전극 (WTW, inoLab®, pH / IonLevel 3) 을 사용하여 적용 용액에서 직접 결정된 유리 플루오라이드

6,7 X-선 형광 분석기 (Thermo Fisher Scientific, Niton® XL3t 900) 를 사용하여 결정

[0099]

[0100] 부식 방지 결과:

[0101] 우선, 적어도 동등한 부식 결과가 기본 제형 E1 과 비교하여 모든 기재 상에서 항상 달성될 수 있었다. 부식 값의 개선은 특히 아민에 대한 아크릴레이트의 몰비가 0.5 초과이고 1.5 미만인 접착 촉진제에 대해 기재 CRS 상의 접착 촉진제 C1-C5 의 존재 하에서 명백하게 나타난다 (E2, E3 및 E5). 본 발명에 따른 이들 실시예에 있어서, 강철 상의 부식성 박리의 현저한 개선이 관찰되었다. 또 다른 중요한 측면은 강철 상의 비교적 긴 10 분 전처리 후에도 양호한 접착 값을 보장한다는 것이다 (E3 vs. E7).

표 3

표 3 페인트 코트 형성 후 부식 방지 결과

부식성 박리*

PV1210 에 따른 교대 기후 시험 VW 에서 저장 후 교차점에서:

| | E1 | E2 | E3 | E4 | E5 | E6 | E7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CRS 상에서 | | | | | | | |
| 부식 / mm | 1.2 | 0.9 | 0.8 | 1.6 | 0.7 | 1.4 | 1.1 |
| 박리 / mm | 3.5 | 0.9 | 0.8 | 2.6 | 0.7 | 1.4 | 1.3 |
| 스톤 충격 | 5.0 | 2.5 | 2.5 | 5.0 | 2.5 | 5.0 | 3.7 |
| HDG 상에서 | | | | | | | |
| 부식 / mm | 2.8 | 3.0 | 2.8 | 2.6 | 3.3 | 3.1 | 5.4 |
| 박리 / mm | 2.8 | 3.0 | 2.8 | 2.6 | 3.3 | 3.1 | 5.4 |
| 스톤 충격 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 4.8 | 5.0 | 5.0 | 4.5 |
| DIN EN 3665 에 따른 저장 후 필름 형성 시험#: | | | | | | | |
| 최대 스레드 길이 | 1.0 | 1.5 | 0.6 | 1.0 | 0.9 | 0.9 | 1.2 |
| 평균 스레드 길이 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |

* DIN EN ISO 4628-8 에 따른 부식 및 박리;
DIN EN ISO 20567-1 에 따른 스톤 충격 시험

\# Daimler PAPP PWT 3002 에 따른 스레드 길이 (mm)

[0102]