

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0054039 (43) 공개일자 2014년05월08일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C23C 22/53 (2006.01) C23C 22/56 (2006.01) C23C 22/78 (2006.01)		(71) 출원인 바스프 에스이 독일 데-67056 루트빅샤펜
(21) 출원번호 10-2014-7003405		(72) 발명자 플라이쉬하커 프리데리케 독일 67056 루트비히샤펜 임 랑겐 빈켈 35
(22) 출원일자(국제) 2012년08월07일 심사청구일자 없음		샤데 크리스티안 독일 67063 루트비히샤펜 코페르니쿠스슈트라쎄 107
(85) 번역문제출일자 2014년02월10일		(74) 대리인 특허법인코리아나
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/065452		
(87) 국제공개번호 WO 2013/020980 국제공개일자 2013년02월14일		
(30) 우선권주장 11177092.1 2011년08월10일 유럽특허청(EPO)(EP)		

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **카르복실레이트-함유 공중합체를 사용하는 금속 표면의 부동화 방법**

(57) 요약

본 발명은 하기로 이루어진 교대층에서의 표면 처리를 포함하는, 금속 표면, 특히 금속 스트립의 부동화 방법에 관한 것이다:

- a) 하나 이상의 수용성 산기 함유 공중합체 (A) 를 함유하는 하는 산성, 수성 제제 및
 - b) 수용성 및/또는 수분산성이고 양이온성 및/또는 친양이온성 기를 갖는 하나 이상의 중 (B), 바람직하게는 양이온성 및/또는 친양이온성 중합체 (B1) 을 함유하는 수성 제제,
- 상기 제제 a) 는 항상 첫 번째 및 마지막 층임.

특허청구의 범위

청구항 1

금속 표면을 하기로 이루어진 교대층에서 처리하는 것을 포함하는, 금속 표면의 부동화 방법:

a) 하기로부터 합성된 하나 이상의 수용성 공중합체 (A) 를 포함하는 산성, 수성 제제

(a1) 15 중량% 내지 99.9 중량% 의 (메트)아크릴산 또는 이의 염 및

(a2) 0.1 중량% 내지 85 중량% 의, (a1) 과 상이하고 산성기를 함유하는 하나 이상의 추가 모노에틸렌계 불포화 단량체, 및 또한, 임의로

(a3) 0 중량% 내지 55 중량% 의, (a1) 및 (a2) 와 상이한 하나 이상의 추가 에틸렌계 불포화 단량체, 및

b) 양이온성 및/또는 친양이온성 기를 함유하는 하나 이상의 수용성 및/또는 수분산성 중 (B) 를 포함하는 수성 제제,

상기 제제 a) 는 항상 첫 번째 및 마지막 층임.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 금속 표면이 금속 스트립의 표면인 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 금속 스트립이 전기 아연 도금된 또는 용융 아연 도금된 강철을 포함하는 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체 (A) 내 단량체 (a2) 가 탄소수 4 내지 7 의 하나 이상의 모노에틸렌계 불포화 디카르복실산 (a21) 및/또는 하나 이상의 모노에틸렌계 불포화 인산 및/또는 포스포산 (a22) 로부터 합성되는 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 단량체 (a21) 이 말레산, 푸마르산, 메틸푸마르산, 메틸말레산, 디메틸말레산, 메틸렌말론산 및 이타콘산을 포함하는 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합체 (A) 가 아크릴산 (a1) 및 이타콘산 (a21) 의 단량체 단위로부터 합성된 공중합체, 또는 아크릴산 (a1), 이타콘산 (a21) 및 비닐포스포산 (a22) 의 단량체 단위로부터 합성된 삼원공중합체인 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 중 (B) 가 양이온성 및/또는 친양이온성 중합체 (B1) 인 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 양이온성 및/또는 친양이온성 중합체 (B1) 이 하나 이상의 양이온성 또는 친양이온성 질소-함유기를 갖는 구조 단위를 포함하는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 중합체 (B1) 의 양이온성 질소-함유기가 4차 암모늄염인 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 무크롬 (chromium-free) 방법인 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 처리가 연속 공정에 의해 수행되는 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득가능한, 금속 표면 상의 부동화층.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 카르복실레이트-함유 공중합체의 산성, 수성 제제로의 표면 처리에 의한 금속 표면의 부동화 방법에 관한 것이다. 본 발명은 추가로 상기 방법에 의해 수득가능한 부동화층 및 금속 표면에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 현재 시트형 금속 제품의 제조에 사용되는 원자재, 예를 들어 가전 제품 (백색 가전제품) 의 케이싱 (casing), 기기 케이싱, 파사드 클래딩 (facade cladding), 천정 클래딩 (ceiling cladding) 또는 창틀, 자동차 부품, 차체 부품은, 통상적으로 금속 블록의 열간 압연 (hot rolling) 및/또는 냉간 압연 (cold rolling) 에 의해 제조되고 (슬래브 (slab) 로서 공지됨), 보관 및 수송을 위해 코일로 와인딩된 긴 금속 스트립 (metal strip) 을 포함한다.

[0003] 상기 금속 스트립은 목적하는 부품을 형성하기 위해, 분배되고, 펀칭 (punching), 드릴링 (drilling), 폴딩 (folding), 프로파일 (profile) 로의 전환 및/또는 딥 드로잉 (deep drawing) 과 같은 적합한 기술에 의해 성형된다. 자동차 차체와 같은 보다 큰 성분은, 예를 들어 임의로 복수의 개별 부품을 용접함으로써 조립된다.

[0004] 이러한 유형의 금속 물질의 부식 방지 처리는 통상적으로 다단계 작업으로 수행되고, 처리된 금속의 표면은 복수의 상이한 층을 갖는다. 부식 방지 처리는 상기 제조 작업의 각종 지점에서 수행될 수 있다. 상기에 관련된 부식 방지는 일시적 또는 영구적일 수 있다. 일시적 방지는, 예를 들어 단지 금속 스트립 또는 기타 금속 제품의 보관 또는 수송을 위해서만 적용되고, 최종 처리 전 다시 제거된다.

[0005] 금속 성분을 부식에 대하여 방지하는 것은 경제적인 측면에서 중요하다. 특히 알루미늄 표면, 및 또한 아연 코팅된 금속의 표면, 더욱 특히 전기 아연 도금된 (electrogalvanized) 또는 용융 아연 도금된 (hot-dip-galvanized) 철 및 강철의 부식 방지 처리는 기술적으로 및 경제적으로 특히 중요하다. 아연에 의해 제공되는 부식 방지는, 이것이 금속 물질 그 자체보다 더 불안정하기 때문에, 그 자체의 부식이 먼저 시작된다는 사실에서 유래된다. 상기 금속 물질 그 자체는 아연으로 지속적으로 커버되는 한 온전하게 유지된다.

[0006] 대기 산소의 존재 하에서, 얇은 산화층이 Zn 또는 Zn 합금, Al 또는 Al 합금의 표면 상에 먼저 형성되고, 상기 층은 외부 조건에 따라 다소의 차이는 있으나, 기저 금속 상에서의 부식 작용을 지연시킨다.

[0007] 상기와 같은 산화층의 보호 효과를 증진시키기 위하여, Al 및 Zn 표면은 일반적으로 부가적인 부동화 처리에 적용된다. 상기와 같은 처리 중, 보호되어야 할 금속/금속 산화물의 일부는 통상적으로 금속 이온의 형태로 용해되고, 이는 적용된 부동화층 내에 혼입된다. 이러한 막은 존재하는 산화물 막과 유사하지만, 보다 강력한 보호를 제공한다. 이는 통상적으로 부동화층으로서 언급된다. 다수의 경우, 이는 또한 금속에 적용된 코팅층의 접착력을 증진시킨다. 따라서, 용어 "부동화층" 대신, 종종 용어 "전환 코팅", 때때로 용어 "전처리층" 이 동의어로 사용된다. 부동화층은 비교적 얇고, 3 μm 이하의 통상적인 두께를 갖는다.

[0008] 부식 방지를 강화하기 위하여, 부가적인 (코팅)층이 부동화층에 적용되는 것이 통상적이다. 상기와 같은 적용은 통상적으로 각각 상이한 목적을 제공하는 둘 이상의 코팅층의 조합을 포함한다. 이는 부식성 기체 및/또는 액체, 또한 기계적인 손상, 예컨대 석조 치핑 (stone chipping) 으로부터 부동화층 및 금속을 보호하기 위해 제공되고, 이는 또한 물론 심미적 목적으로 제공된다. 코팅층은 통상적으로 부동화층 보다 훨씬 더 두껍다. 통상적인 두께는 2 μm 내지 400 μm 의 범위이다.

[0009] 부동화는 영구적 부식 방지 또는 단지 일시적 부식 방지를 위해 사용될 수 있다. 일시적 방지는 단지 금속 패널 또는 기타 금속 제품의 보관 또는 수송을 위해만 사용되고, 이는 최종 처리 전에 다시 제거된다.

- [0010] 아연 또는 알루미늄 표면 상의 부동화층은, 지금까지 통상적으로 보호가 요구되는 제품을 CrO_3 의 산성 수용액으로 처리함으로써 획득되었다. 상기와 같은 부동화의 메커니즘은 복잡하다. 이에 는 표면으로부터 금속 Zn 또는 Al의 용해, 및 각각 비정질 아연-크롬 산화물 및 알루미늄 크롬 산화물의 형태로의 이의 재침전이 포함된다. 하지만, 상기 층은 또한 상기 처리 용액으로부터의 외부 이온 및/또는 추가 성분을 포함한다. 특히, 크롬산으로의 처리의 경우, 특정한 비율의 Cr(VI)가 부동화층으로 혼입되는 것을 배제하는 것이 불가능하다.
- [0011] 발암성 Cr(VI) 용액으로의 처리를 피하기 위하여, 산성 Cr(III) 수용액으로 금속 표면을 처리하는 것이 제안되었다. 일례로서, US 4,384,902를 참조할 수 있다. 하지만, 완전한 무(無)크롬 부동화 공정을 요구하는 시장 내 소비자 들이 점점 증가하고 있다. 따라서, Cr(VI) 및 Cr(III)의 사용을 피하기 위하여, 중합체의 사용이 점점 중요해지고 있다.
- [0012] DE-A 195 16 765에는 Zn 또는 Al의 금속 표면 상에 전환 코팅을 제조하는 무크롬 및 무플루오라이드 공정이 개시되어 있다. 부동화를 위해 사용되는 산성 용액은 수용성 중합체, 인산 및 Al 킬레이트 착물을 포함한다. 임의로, 또한 (메트)아크릴산의 중합체 및 공중합체가 사용될 수 있다.
- [0013] DE-A 197 54 108에는 Ti(IV) 및/또는 Zr(IV)의 독성 헥사플루오로 음이온, 바나듐 이온, 코발트 이온 및 인산을 포함하는, 무크롬 수성 부식 방지 조성물이 개시되어 있다. 임의로, 카르복실-함유 공중합체, 예컨대 아크릴산/말레산 공중합체를 포함하는, 각종 필름-형성 중합체가 또한 첨가될 수 있다.
- [0014] WO 2004/074372 A1은 50 중량% 내지 99.9 중량%의 (메트)아크릴산, 0.1 중량% 내지 50 중량%의 산성 공단량체, 예컨대 에틸렌계 불포화 디카르복실산, 및/또는 중합가능한 인산 및/또는 포스폰산의 공중합체를 포함하는 산성 수성 제제, 및 금속 표면의 부동화 방법에서의 이의 용도에 관한 것이다. 상기 금속 표면은 분무, 롤링 또는 디핑(dipping) 방법에 의해 처리된다. 수득가능한 부동화층은 하나 이상의 코팅층으로 재코팅될 수 있다.
- [0015] WO 2006/021 309 A1에는 이타콘산 단일중합체 또는 공중합체를 포함하는 산성 수성 제제를 사용하는 금속 표면의 부동화 방법이 개시되어 있다. 상기 이타콘산 중합체는 120℃ 미만의 중합 온도에서 제조되고, 아크릴산-말레산 공중합체와 비교하여 보다 우수한 부식 방지를 제공한다. 상기 방법은 또한 금속 스트립의 연속 처리 방법을 포함할 수 있다. 수득가능한 부동화층은 일시적 또는 영구적 부식 방지로 이루어질 수 있고, 하나 이상의 코팅층으로 재코팅될 수 있다.
- [0016] 상기 언급된 무크롬 방법은 부식 방지의 측면 뿐 아니라, 또한 특히 금속 스트립의 코일-코팅의 경우 공정 공학의 관점에서 여전히 개선이 요구되고 있다.
- [0017] 상기 유형의 금속 스트립("코일")의 아연-코팅 및 부동화는 연속 라인 상에서 산업적으로 수행된다. 상기 금속 스트립은 먼저 이를 아연 도금 장치, 예컨대 용융 아연을 함유한 트로프에 통과시키고, 이어서 예를 들어 부동화를 위한 추가의 장치 - 예를 들어 트로프와 같은, 행금 장치 또는 코팅기에 통과시킴으로써 도금된다. 일반적으로, 상기 방법에서 추가의 단계는 또한 연속적으로 수행되고, 예로는 세척 또는 행금 단계 또는 부동화층에의 제 1 코팅층의 적용이 있다. 금속 스트립이 연속 라인을 통해 이동하는 통상적인 속도는 50 내지 150 m/분이다. 이는 금속 표면과 부동화를 위해 사용되는 제제 사이의 접촉 시간이 짧다는 것을 의미한다. 상기 처리를 위하여, 통상적으로는 단지 몇 초이면 가능하다. 따라서, 산업적으로 적합한 방법은 짧은 접촉 시간만으로도 충분한 결과를 가져올 수 있는 특징을 나타내야 한다.

발명의 내용

- [0018] 따라서, 본 발명의 목적은 Zn, Zn 합금, Al 또는 Al 합금의 금속 표면의 부동화를 위한, 유기 용매 및/또는 독성 성분을 사용하지 않는, 바람직하게는 무(無)중금속, 더욱 특히 무크롬 및 바람직하게는 무불소인 개선된 방법을 제공하는 것으로, 상기 방법은 금속 표면과 부동화를 위해 사용된 제형 사이의 짧은 접촉 시간으로 만족스러운 결과가 요구되는 것을 포함하며, 선행 기술에 비해 개선된 부식 방지를 제공한다. 상기 방법은, 특히 금속 스트립의 부동화 및/또는 전처리를 위해, 특히 연속적으로 수행될 수 있어야 한다.
- [0019] 따라서, 금속 표면을 하기로 이루어진 교대층에서 처리하는, 금속 표면의 부동화 방법을 발견하였다:
- [0020] a) (a1) (메트)아크릴산 또는 이의 염 및 (a2) (a1)과 상이하고 산성기를 함유하는 하나 이상의 추가 모노에틸렌계 불포화 단량체로부터 합성된 하나 이상의 공중합체(A)를 포함하는 산성, 수성 제제, 및

- [0021] b) 양이온성 및/또는 친양이온성 (procationic) 기를 함유하는 하나 이상의 수용성 및/또는 수분산성 중 (B) 를 포함하는 수성 제제,
- [0022] 여기서, a) 는 항상 첫 번째 및 마지막 층에 적용됨.
- [0023] 본 발명은 금속 표면을 하기로 이루어진 교대층에서 처리하는 것을 포함하는, 금속 표면의 부동화 방법을 제공한다:
- [0024] a) 하기로부터 합성된 하나 이상의 수용성 공중합체 (A) 를 포함하는 산성, 수성 제제
- [0025] (a1) 15 중량% 내지 99.9 중량% 의 (메트)아크릴산 또는 이의 염 및
- [0026] (a2) 0.1 중량% 내지 85 중량% 의, (a1) 과 상이하고 산성기를 함유하는 하나 이상의 추가 모노에틸렌 계 불포화 단량체, 및 또한 임의로
- [0027] (a3) 0 중량% 내지 55 중량% 의, (a1) 및 (a2) 와 상이한 하나 이상의 추가 에틸렌계 불포화 단량체; 및
- [0028] b) 양이온성 및/또는 친양이온성 기를 함유하는 하나 이상의 수용성 및/또는 수분산성 중 (B), 바람직하게는 하나 이상의 수용성 양이온성 및/또는 친양이온성 중합체 (B1) 를 포함하는 수성 제제;
- [0029] 여기서, a) 는 항상 첫 번째 및 마지막 층임.
- [0030] 놀랍게도, 상기 기재된 방법은, 특히 금속 스트립에 있어서 유의하게 개선된 부식 방지를 나타내는 것으로 확인되었다.
- [0031] 본 발명을 하기에 상세하게 설명한다:
- [0032] 본 발명의 의미에서, 용어 "수용성" 은 사용되는 공중합체 (A) 및 양이온성 및/또는 친양이온성 중 (B) 가 바람직하게는 균일하게 수용성인 것을 나타내는 것으로 의도된다.
- [0033] 모든 경우에 절대적으로 요구되는 것은 아니지만, 사용되는 공중합체 (A) 및 양이온성 및/또는 친양이온성 중 (B) 는 바람직하게는 물과 완전히 혼화되어야 한다. 하지만, 이는 적어도 본 발명의 방법에 의한 부동화가 가능한 정도로 수용성이어야 한다. 일반적으로, 사용되는 공중합체 (A) 및 양이온성 및/또는 친양이온성 중 (B) 는 50 g/l 이상, 바람직하게는 100 g/l 의 용해도를 가져야 한다.
- [0034] 나아가, 본 발명의 방법은 또한 중 (B) 의 수성 분산액의 용도를 포함한다.
- [0035] 중합체 분야의 당업자는 산성기 함유 (음이온성) 중합체 뿐 아니라, 양이온성 및/또는 친양이온성 중의 물 중에서의 용해도가 pH 에 따라 달라질 수 있다는 것은 인지하고 있다. 따라서, 참고로서, 선택된 pH 값은 각각의 경우 특정한 최종 용도를 위하여 바람직한 것이다. 특정한 pH 에서 의도된 최종 용도를 위하여 충분한 용해도를 갖지 않는 중합체는 상이한 pH 에서 충분한 용해도를 가질 수 있다.
- [0036] 본 발명에 따라 사용되는 공중합체 (A) 를 위하여, 단량체 (a1) 로서 아크릴산 및/또는 메트아크릴산 또는 이의 혼합물이 사용될 수 있고, 아크릴산이 바람직하다.
- [0037] 공중합체 (A) 내 (메트)아크릴산 (a1) 의 양은 바람직하게는 20 중량% 내지 90 중량%, 더욱 바람직하게는 30 중량% 내지 70 중량%, 및 매우 바람직하게는 35 중량% 내지 65 중량% 이고, 상기 값은 중합체 내 모든 단량체의 총합을 기준으로 한다.
- [0038] 하나 이상의 모노에틸렌계 불포화 단량체 (a2) 의 산성 기는 바람직하게는 카르복실기, 술폰산기, 인산 및/또는 포스폰산기로 이루어진 군으로부터 선택된다. 카르복실기, 인산 및/또는 포스폰산기가 특히 바람직하다. 물론, 또한 둘 이상의 상이한 단량체 (a2) 가 사용될 수 있다.
- [0039] 상기 유형의 단량체의 예로는 크로톤산, 비닐 아세트산, 모노에틸렌계 불포화 디카르복실산의 C₁-C₄ 모노에스테르, 스티렌술폰산, 비닐술폰산, 아크릴아미도프로판술폰산, 비닐포스폰산, 모노비닐 포스페이트, 말레산, 푸마르산 또는 이타콘산이 포함된다.
- [0040] 공중합체 (A) 내 단량체 (a2) 의 양은 각각의 경우 중합체 내 모든 단량체의 총합을 기준으로, 바람직하게는 10 중량% 내지 70 중량%, 더욱 바람직하게는 20 중량% 내지 65 중량%, 및 매우 바람직하게는 30 중량% 내지 60 중량% 이다.

- [0041] 단량체 (a2) 는 바람직하게는 탄소수 4 내지 7 의 모노에틸렌계 불포화 디카르복실산 (a21) 및/또는 모노에틸렌계 불포화 인산 및/또는 포스포산 (a22) 이다.
- [0042] 단량체 (a21) 의 예로는 말레산, 푸마르산, 메틸푸마르산, 메틸말레산, 디메틸말레산, 메틸렌말론산 또는 이타콘산이 포함된다. 상기 단량체는 임의로 해당 고리 산무수물의 형태로 사용될 수 있다. 말레산 또는 말레산 무수물, 푸마르산 및 이타콘산이 바람직하고, 이타콘산이 특히 바람직하다.
- [0043] 공중합체 (A) 는 바람직하게는 아크릴산 (a1) 및 이타콘산 (a21) 의 단량체 단위로부터 합성된다.
- [0044] 단량체 (a22) 의 예로는 비닐포스포산, 모노비닐 포스페이트, 알릴포스포산, 모노알릴 포스페이트, 3-부테닐포스포산, 모노-3-부테닐 포스페이트, 모노(4-비닐옥시부틸) 포스페이트, 포스포노옥시에틸 아크릴레이트, 포스포노옥시에틸 메타크릴레이트, 모노(2-히드록시-3-비닐옥시프로필) 포스페이트, 모노(1-포스포노옥시메틸-2-비닐옥시에틸) 포스페이트, 모노-(3-알릴옥시-2-히드록시프로필) 포스페이트, 모노-2-(1-알릴옥시-1-포스포노옥시메틸에틸) 포스페이트, 2-히드록시-4-비닐옥시메틸-1,3,2-디옥사포스포, 2-히드록시-4-알릴옥시메틸-1,3,2-디옥사포스포, 2-메트아크릴아미도에틸인산이 포함된다. 관심있는 단량체는 바람직하게는 비닐포스포산, 모노비닐 포스페이트 또는 알릴포스포산이고, 더욱 바람직하게는 비닐포스포산이다.
- [0045] 단량체 (a1) 및 (a2) 이외에, 임의로 0 중량% 내지 55 중량% 의, (a1) 및 (a2) 와 상이한 하나 이상의 추가 에틸렌계 불포화 단량체 (a3) 이 사용될 수 있다. 상기 이외에는, 다른 단량체가 이용되지 않는다.
- [0046] 단량체 (a3) 은 공중합체 (A) 의 특성을 미세조정하기 위해 제공된다. 물론, 또한 둘 이상의 상이한 단량체 (a3) 이 사용될 수 있다. 이는 공중합체의 목적하는 특성에 따라 당업자에 의해 선택되고, 단, 추가로 이는 단량체 (a1) 및 (a2) 와 공중합가능해야 한다.
- [0047] 바람직하게는, (a1) 및 (a2) 에 대하여, 이들은 모노에틸렌계 불포화 단량체이다. 하지만, 특별한 경우, 둘 이상의 중합가능한 기를 갖는 소량의 단량체가 사용될 수 있다. 이러한 결과, 공중합체가 조금 가교될 수 있다.
- [0048] 적합한 단량체 (a3) 의 예로는, 특히 (메트)아크릴산의 알킬 에스테르 또는 히드록시알킬에스테르, 예컨대 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트 또는 부탄-1,4-디올 모노아크릴레이트가 포함된다. 비닐 또는 알릴 에테르, 예컨대 메틸 비닐 에테르, 에틸 비닐 에테르, 프로필 비닐 에테르, 2-에틸헥실 비닐 에테르, 비닐 시클로헥실 에테르, 비닐-4-히드록시부틸 에테르, 데실 비닐 에테르, 2-(디에틸아미노)에틸 비닐 에테르, 2-(디-n-부틸아미노)에틸 비닐 에테르 또는 메틸디글리콜 비닐 에테르, 및 해당 알릴 화합물이 추가로 적합하다. 또한, 비닐 에스테르, 예컨대 비닐 아세테이트 또는 비닐 프로피오네이트가 사용될 수 있다. 또한, 아크릴아미드 및 예를 들어 알킬-치환 또는 히드록시알킬-치환 아크릴아미드와 같은 기본 공단량체가 사용될 수 있다. 또한, 알콕실화 단량체, 더욱 특히 에톡실화 단량체가 사용될 수 있다. 아크릴산 또는 메트아크릴산으로부터 유래된 알콕실화 단량체가 특히 적합하다.
- [0049] 가교 단량체의 예로는 둘 이상의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 분자가 포함되고, 예로는 디(메트)아크릴레이트, 예컨대 에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트 또는 부탄-1,4-디올 디(메트)아크릴레이트 또는 폴리(메트)아크릴레이트, 예컨대 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트 또는 올리고알킬렌 또는 폴리알킬렌글리콜의 디(메트)아크릴레이트, 예컨대 디-, 트리- 또는 테트라에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트가 있다. 다른 예로는 비닐 (메트)아크릴레이트, 알릴 (메트)아크릴레이트, 디비닐에틸렌우레아 또는 부탄디올 디비닐 에테르가 포함된다. 또한, 예를 들어, 폴리히드록시 화합물의 디알릴 및 올리고알릴 에테르, 예컨대 펜타에리트리톨 트리알릴 또는 테트라알릴 에테르가 적합하다.
- [0050] 함께 사용되는 모든 단량체 (a3) 의 양은 사용되는 단량체의 총량을 기준으로, 0 중량% 내지 55 중량% 이다. 상기 양은, 바람직하게는 0 중량% 내지 30 중량%, 더욱 바람직하게는 0 중량% 내지 20% 이다. 가교 단량체 (a3) 이 존재하는 경우, 이의 양은 상기 방법에 사용되는 모든 단량체의 총량을 기준으로, 일반적으로 5 중량%, 바람직하게는 2 중량% 를 초과하지 않아야 한다. 예를 들어, 상기 양은 10 ppm 내지 1 중량% 일 수 있다.
- [0051] 특히 바람직하게는, 상기 공중합체 (A) 는 (a1) 이외에, 하나 이상의 단량체 (a21) 및 하나 이상의 단량체 (a22) 를 포함한다. 또한, 단량체 (a1), (a21) 및 (a22) 이외에, 추가 단량체 (a3) 이 존재하지 않는 것이 특히 바람직하다.

- [0052] 본 발명을 실행을 위하여, (a1)의 양이 30 중량% 내지 50 중량% 이고, (a21)의 양이 20 중량% 내지 50 중량% 이고, (a22)의 양이 1 중량% 내지 30 중량% 이고, (a3)의 양이 0 중량% 내지 20 중량% 인, 단량체 (a1), (a21) 및 (a22)로부터 형성된 공중합체 A가 바람직하다. (a21) 및 (a22)의 경우, 관심있는 단량체는 각각의 경우 단지 하나의 단량체 (a21) 및 하나의 단량체 (a22)일 수 있거나, 또는 둘 이상이 상이한 단량체 (a21) 및 (a22)가 존재할 수 있다.
- [0053] 특히 바람직하게는, (a1)의 양은 40 중량% 내지 50 중량% 이고, (21)의 양은 35 중량% 내지 45 중량%이고, (a22)의 양은 5 중량% 내지 25 중량% 이고, (a3)의 양은 0 중량% 내지 10 중량% 이다.
- [0054] 매우 특히 바람직하게는, 공중합체 (A)는 상기 언급된 양으로의 아크릴산 (a1), 이타콘산 (a21) 및 비닐 포스폰산 (a22)의 단량체 단위로 이루어진다.
- [0055] 상기 성분 (a1), (a2) 및 임의로 (a3)은 이론적으로 공지된 방식으로 서로 중합될 수 있다. 해당 중합 기술은 당업자에게 공지되어 있다. 공중합체 (A)는 바람직하게는 수용액 중에서 상기 언급된 성분의 라디칼 중합에 의해 제조된다. 또한, 소량의 수산화성 유기 용매, 및 또한 임의로 소량의 유화제가 존재할 수 있다. 상기 라디칼 중합의 수행의 상세한 설명은 당업자에게 공지되어 있고, WO 2004/074372 A1 및 WO 2006/021309 A1에 기재되어 있고, 이는 본원에 참조로서 인용된다.
- [0056] 상기 합성된 공중합체 (A)는 당업자에게 공지된 통상의 방법, 예를 들어 용액의 증발, 분무 건조, 동결 건조 또는 침전에 의해 수용액으로부터 분리될 수 있다. 하지만, 중합 후, 공중합체 (A)는 바람직하게는 수용액으로부터 전혀 분리되지 않고; 대신, 수득된 중합체 용액이 그 자체로 사용된다.
- [0057] 본 발명의 방법에 사용되는 공중합체 (A)의 분자량 M_w (중량 평균)은 목적하는 적용에 따라 당업자에 의해 결정된다. 예를 들어, 3000 내지 2,000,000 g/mol의 분자량 M_w 를 갖는 공중합체 (A)가 사용될 수 있다. 적합한 것으로 확인된 공중합체는, 특히 5000 g/mol 내지 500,000 g/mol, 바람직하게는 10,000 g/mol 내지 250,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 15,000 내지 100,000 g/mol 및 매우 바람직하게는 20,000 내지 75,000 g/mol의 분자량을 갖는 것들이다.
- [0058] 본 발명의 방법은 공중합체 (A)의 산성, 수성 제제 (a)를 사용하여 수행된다.
- [0059] 용매로서, 제제 (a)는 바람직하게는 오직 물만을 포함한다. 물 이외에, 또한 수산화성 유기 용매를 포함할 수 있다. 예로는 모노알코올, 에컨대 메탄올, 에탄올 또는 프로판올, 고급 알코올, 에컨대 에틸렌 글리콜 또는 폴리에테르 폴리올, 및 에테르 알코올, 에컨대 부틸글리콜 또는 메톡시프로판올이 포함된다. 하지만, 일반적으로, 물의 양은 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상 및 매우 바람직하게는 95 중량% 이상이다. 상기 값들은 각각의 경우, 모든 용매의 총량을 기준으로 한다.
- [0060] 유리하게는, 중합으로부터 수득되고, 임의로 추가로 희석되는 중합체-함유 용액이 직접 사용될 수 있다. 상기기와 같은 직접적인 추가 사용을 용이하게 하기 위하여, 중합에 사용되는 수성 용매의 양은 처음부터 용매 중의 공중합체 (A)의 농도가 적용에 적합한 정도가 되어야 한다.
- [0061] 제제 (a)내 공중합체 (A)의 농도는 목적하는 최종 적용에 따라 당업자에 의해 결정된다. 부동화층의 두께는, 예를 들어 선택된 가공 기술에 따라 달라지지만, 이는 또한 부동화에 사용되는 조성물의 점도에 따라 달라질 수도 있다. 일반적으로, 적합한 것으로 확인된 농도는 0.01 g/l 내지 500 g/l, 바람직하게는 0.1 g/l 내지 200 g/l, 및 더욱 바람직하게는 1 g/l 내지 100 g/l이다. 상기 언급된 농도는 즉시 사용가능한 형태의 제제를 기준으로 한다. 일반적으로, 먼저 농축물이 제조되고, 이는 그 자리에서 오직 물만을 이용하여, 또는 임의로 기타 용매 혼합물을 이용하여 목적하는 농도로 희석된다.
- [0062] 본 발명에 따라 사용되는 제제 (a)는 산성이다. 일반적으로 pH는 0.5 내지 6이고, 더 좁은 pH 범위의 선택은 기관 및 적용 방식 및 또한 표면이 제제에 노출되는 시간에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, pH는 바람직하게는 알루미늄 표면 처리의 경우 2 내지 4의 범위로, 및 아연 또는 아연 도금 강철 처리의 경우 0.5 내지 5의 범위로 조정된다.
- [0063] 한편, 제제 (a)의 pH는 중합체 또는 공중합체 내 산기의 유형 및 농도에 따라 조절될 수 있기 때문에, 자동적으로 수득된다. 상기 맥락에서, 제제의 결과로서, 중합체 내 산기는 특정한 조건 하에서 완전히 또는 부분적으로 중화될 수 있다는 것을 염두해야 한다.
- [0064] 대안적으로, 제제 (a)는 추가로 하나 이상의 무기 또는 유기산 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 적합

한 산의 예로는 인-, 황- 또는 질소-함유 산, 예컨대 인산, 포스폰산, 황산, 술폰산, 예컨대 메탄술폰산, 아미도술폰산, p-톨루엔술폰산, m-니트로벤젠술폰산, 질산, 염산, 포름산, 옥살산, 락트산 또는 아세트산, 및 또한 이의 유도체 및/또는 해당 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이 금속 (특히, Zn, Zr, Ti) 또는 암모늄염이 포함된다. 상기 산은 바람직하게는 HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , 포름산, 아세트산, 옥살산 또는 락트산으로 이루어진 군으로부터 선택된다. H_3PO_4 및/또는 HNO_3 가 특히 바람직하다. H_3PO_4 및 이의 염이 특히 바람직하다. 물론, 또한 상이한 산의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0065] 포스폰산의 예로는 1-히드록시에탄-1,1-디포스폰산 (HEDP), 2-포스포노부탄-1,2,4-트리카르복실산 (PBTC), (2,4,4-트리메틸펜틸)포스폰산, 비스(2,4,4-트리메틸펜틸) 포스핀산, 아미노트리(메틸렌포스폰산) (ATMP), 에틸렌디아민테트라(메틸렌포스폰산) (EDTMP) 또는 디에틸렌트리아민펜타(메틸렌포스폰산) (DTPMP) 이 포함된다.

[0066] 제제 (a) 내 산의 유형 및 농도는 목적하는 적용 및 pH 에 따라 당업자에 의해 결정된다. 일반적으로, 적합한 것으로 확인된 농도는 0.01 g/l 내지 30 g/l, 바람직하게는 0.05 g/l 내지 20 g/l, 및 더욱 바람직하게는 0.1 g/l 내지 10 g/l 이다.

[0067] 상기 언급된 성분 이외에, 제제 (a) 는 임의로 추가 성분을 포함할 수 있다.

[0068] 임의로 존재하는 성분은, 예를 들어, 전이 금속 이온 및 이의 화합물일 수 있 수 있고, 예로는 Ce, Ni, Co, V, Fe, Zn, Zr, Mn, Mo, W, Ti, Zr, Hf, Bi 및/또는 란타나이드이다. 이는 또한 주족 원소, 예컨대 Si 및/또는 Al, Ca, Mg 의 화합물일 수 있다. 상기 화합물은, 예를 들어 염 또는 각각의 아쿠아 착물의 형태로 사용될 수 있다. 대안적으로, 이는 기타 리간드, 예컨대 옥소메탈레이트, 예를 들어 MoO_4^{2-} 또는 WO_4^{2-} , 락테이트 또는 옥살레이트와의 착물일 수 있다. 추가로, 통상의 킬레이트-형성 리간드, 예컨대 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA), 디에틸렌트리아민펜타아세트산 (DTPA), 히드록시에틸에틸렌트리아민트리아세트산 (HEDTA), 니트릴로트리아세트산 (NTA) 또는 메틸글리신디아세트산 (MGDA) 과의 착물이 사용될 수 있다.

[0069] 추가적인 임의 성분에는 계면활성제, 부식 억제제 또는 통상의 전기도금 보조제가 포함된다. 당업자는 이론적으로 가능한 임의의 성분 중에서 적합한 것을 선택하고, 또한 이의 양은 목적하는 적용에 따라 선택된다. 공중합체 (A) 와 조합으로 사용될 수 있는 특히 바람직한 부식 억제제의 예로는 벤조트리아졸 및/또는 톨릴트리아졸이 포함된다.

[0070] 관심있는 부동화는 바람직하게는 실질적으로 무크롬인 부동화이다. 이는 기껏해야 소량의 크롬 화합물이 부동화층의 특성을 미세조정하기 위해 첨가될 수 있다는 것을 의미하는 것으로 의도된다. 크롬의 양은 조성물의 모든 구성성분에 대하여, 2 중량%, 바람직하게는 1 중량% 및 더욱 바람직하게는 0.5 중량% 를 초과하지 않아야 한다. 크롬 화합물이 사용되는 경우, 바람직하게는 Cr(III) 화합물이 사용된다. 하지만, Cr(VI) 함량은 각각의 경우, 부동화된 금속 상의 Cr(VI) 함량이 1 mg/m^2 를 초과하지 않는 낮은 수준으로 유지되어야 한다.

[0071] 특히 바람직하게는, 상기 부동화는 무크롬 부동화이고; 즉, 이용되는 제제 (a) 는 Cr 화합물을 전혀 함유하지 않는다. 하지만, 상기 표현 "무크롬 (chromium-free)" 은 소량의 크롬이 상기 방법에 간접적으로 및 의도하지 않게 혼입되는 것을 배제하지는 않는다. 사실상, 본 발명의 방법이, 예를 들어 합금 구성성분으로서 크롬을 포함하는 합금, 예컨대 Cr-함유 강철을 부동화시키는데 사용되는 경우, 처리될 금속 내 소량의 크롬이 상기 방법에 사용되는 제제에 의해 용해될 수 있고, 따라서 의도하지 않게 상기 제제 내로 통과할 수 있다. 상기 와 같은 금속이 사용되는 경우에도, 그 결과로서, 상기 방법은 여전히 "무크롬" 으로서 간주될 수 있다. 특히 바람직하게는, 상기 부동화는 또한 무불소이다.

[0072] 본 발명에 따라 사용되고, 양이온성 및/또는 친양이온성 기를 함유하는 수용성 및/또는 수분산성 중 (B) 는, 예를 들어 양이온성 및/또는 친양이온성 중합체 또는 거대분자 (예컨대, 선형 및/또는 분지형 단일중합체 및/또는 공중합체, 생체거대분자 등), 양이온성 및/또는 친양이온성 중합체성 콜로이드, 임의로 오직 양이온성 및/또는 친양이온성 리간드를 갖는 양이온성 및/또는 친양이온성 금속 콜로이드 및 금속 나노입자, 임의로 오직 양이온성 및/또는 친양이온성 리간드를 갖는 양이온성 및/또는 친양이온성 금속 및/또는 반금속 산화물 콜로이드 및 나노입자, 및 또한 양이온성 및/또는 친양이온성 소분자, 예컨대 테트라아미노시클로헥산 유도체 및 이의 양성자화된 형태, 포르피린 및 이의 양성자화된 형태이다.

[0073] 상기 양이온성 및/또는 친양이온성 중 (B) 는 바람직하게는 독성이 아니어야 한다.

- [0074] 상기 중 (B) 는 바람직하게는 수용성 양이온성 및/또는 친양이온성 중합체 (B1) 이다.
- [0075] 양이온성 및/또는 친양이온성 중합체 (B1) 은 주 중합체 사슬의 필수적인 부분일 수 있거나 또는 상기 사슬로부터 측면으로 매달릴 수 있는, 하나 이상의 양이온성 또는 친양이온성 기를 갖는 구조 단위를 포함하는 중합체이다. 하지만, 이는 중합체 내 모든 반복 단위에 반드시 존재할 필요는 없다.
- [0076] 친양이온성 기는, 예를 들어 염을 형성하기 위한 산과의 반응에 의해 양성자를 제공할 수 있는 것이다. 상기 중 (B) 의 양이온성 및 친양이온성 기는 바람직하게는 질소 또는 황, 더욱 바람직하게는 질소 함유기이다. 통상의 양이온성, 질소-함유기는 4차 암모늄염, 디아조늄염, 및 3차, 2차 및/또는 1차 아민의 염이다. 통상의 친양이온성 기는, 예를 들어 3차, 2차 및/또는 1차 아민이다.
- [0077] 본 발명에 따라 적합하고, 4차 암모늄염 기를 갖는 구조 단위를 포함하는 다수의 양이온성 및/또는 친양이온성 중합체 (B1) 중에서, 바람직한 화합물에는 폴리알릴알킬암모늄염, 예컨대 폴리(디알릴디메틸암모늄 클로라이드), Lugalvan[®] P, 비닐 구조 단위 및 측쇄에 4차화 헤테로방향족, 예컨대 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 피리딘 등을 갖는 중합체, 예컨대 폴리(2-비닐-1-메틸피리디늄 브로마이드), 및 또한 측쇄에 트리알킬암모늄염 구조를 갖는 중합체, 예컨대 폴리(2-메트아크릴로일옥시에틸트리메틸암모늄 브로마이드)가 포함된다.
- [0078] 본 발명에 따라 적합하고, 3차 아민 및 이의 염을 갖는 구조 단위를 포함하는 다수의 양이온성 및/또는 친양이온성 중합체 (B1) 중에서, 바람직한 화합물에는 폴리(디알릴메틸아민히드로클로라이드) 및 비닐 구조 단위 및 측쇄에 질소-함유 헤테로방향족, 예컨대 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 피리딘 등을 갖는 중합체, 예컨대 폴리(4-비닐피리딘), 및 또한 이의 양성자화 형태가 포함된다.
- [0079] 2차 아민 및 이의 염을 갖는 구조 단위를 포함하는 다수의 적합한 양이온성 및/또는 친양이온성 중합체 (B1) 중에서, 바람직한 화합물은 선형 및/또는 분지형 폴리에틸렌이민 및 이의 양성자화 형태이다.
- [0080] 1차 아민 및 이의 염을 갖는 구조 단위를 포함하는 다수의 적합한 양이온성 및/또는 친양이온성 중합체 (B1) 중에서, 바람직한 화합물은 폴리비닐아민, 폴리알릴아민 히드로클로라이드, 폴리리신 및 폴리리신 히드로클로라이드이다.
- [0081] 상기 예시된 염은 상기 인용된 반대이온에 한정되지 않고 - 즉, 클로라이드 및 브로마이드가 교환가능하고 (또한 서로), 예를 들어 포스페이트, 히드로젠포스페이트, 아세테이트, 히드로젠술페이트 등과 같은 기타 통상의 산 음이온으로 대체될 수 있다.
- [0082] 4차 암모늄염 기를 갖는 구조 단위를 포함하는 양이온성 및/또는 친양이온성 중합체 (B1) 가 바람직하다. BASF 사의 시판용 Lugalvan[®] P 가 특히 바람직하다.
- [0083] 양이온성 및/또는 친양이온성 중합체 (B1) 로서 또한 적합한 것은, 예를 들어 황-함유 헤테로방향족 기재의, 양으로 하전된 황 기를 갖는 구조 단위를 포함하는 중합체로, 예컨대 PEDOT 로서 공지된, 산화된 폴리(3,4-에틸렌 디옥시티오펜) 이다. 상기 양이온성 및/또는 친양이온성 중합체 (B1) 은 또한 상기 언급된 각종 반복 단위를 포함하는 공중합체일 수 있다. 양이온성 및/또는 친양이온성 중합체 (B1) 로서 또한 적합한 것은 상기 언급된 양이온성 및/또는 친양이온성 단량체의 구조 단위 뿐 아니라, 이와 상이한 구조 단위, 기타 단량체 (c) 를 포함하는 공중합체이다. 하지만, 상기 단량체 (c) 는 양이온성 및/또는 친양이온성 중합체 (B1) 의 상기 정의된 특징을 변경시키지 않아야 한다. 다수의 적합한 공단량체 (c) 중에서, 예를 들어 스티렌 및/또는 비닐 알코올이 언급될 수 있다. 양이온성 및/또는 친양이온성 중합체 (B1) 의 해당 공중합체의 예는 알릴아민 히드로클로라이드 및 스티렌 및/또는 비닐 알코올 기반의 공중합체, 및 디알릴디메틸암모늄 클로라이드 및 스티렌 및/또는 비닐 알코올 기반의 공중합체이지만, 이러한 공중합체에 한정되는 것은 아니다.
- [0084] 양이온성 및/또는 친양이온성 중합체 (B1) 내 공단량체 (c) 의 비율은 0 중량% 내지 50 중량% 일 수 있다.
- [0085] 본 발명에 따라 사용되는 양이온성 및/또는 친양이온성 중합체 (B1) 는 당업자에게 공지된 통상의 방법, 예컨대 라디칼 중합 또는 증축합에 의해 수득될 수 있다. 당업자는 단량체의 화학 구조식의 함수로서 적합한 방법을 선택한다.
- [0086] 본 발명에 사용되는 양이온성 및/또는 친양이온성 중합체 (B1) 의 분자량 M_w (중량 평균) 은 목적하는 적용에 따라 당업자에 의해 결정된다. 일반적으로, M_w 는 5000 내지 2,000,000 g/mol 이다.
- [0087] 용매로서, 양이온성 및/또는 친양이온성 중 (B) 를 갖는 제제 (b) 는 바람직하게는 오직 물 만을 포함한다.

또한, 수산화성 유기 용매를 포함할 수 있다. 예로는 모노알코올, 에컨대 메탄올, 에탄올 또는 프로판올, 고급 알코올, 에컨대 에틸렌 글리콜 또는 폴리에테르 폴리올, 및 에테르 알코올, 에컨대 부틸글리콜 또는 메톡시프로판올이 포함된다. 하지만, 일반적으로, 물의 양은 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상 및 매우 바람직하게는 95 중량% 이상이다. 상기 값들은 각각의 경우, 모든 용매의 총량을 기준으로 한다.

[0088] 예를 들어 상기 언급된 용매 중의, 콜로이드 형태의 양이온성 및/또는 친양이온성 중 (B) 의 분산액은 또한 용액 "용액" 에 포함된다.

[0089] 유리하게는, 합성 (에컨대 중합) 으로부터 수득되고, 임의로 추가로 희석되는 양이온성 및/또는 친양이온성 중 (B), 바람직하게는 양이온성 및/또는 친양이온성 중합체 (B1) 를 갖는 용액이 직접적으로 사용될 수 있다. 상기와 같은 직접적인 추가 사용을 용이하게 하기 위하여, 합성에 사용되는 수성 용매의 양은 처음부터 용매 중의 양이온성 및/또는 친양이온성 중 (B) 의 농도가 적용에 적합한 정도가 되어야 한다.

[0090] 제제 (b) 내 양이온성 및/또는 친양이온성 중 (B) 의 농도는 목적하는 적용에 따라 당업자에 의해 결정된다. 예를 들어, 부동화층의 두께는 선택된 가공 기술에 따라 달라지지만, 이는 또한 부동화에 사용되는 조성물의 점도에 따라 달라질 수도 있다. 일반적으로, 적합한 것으로 확인된 농도는 0.01 g/l 내지 500 g/l, 바람직하게는 0.1 g/l 내지 200 g/l, 및 더욱 바람직하게는 1 g/l 내지 100 g/l 이다. 상기 언급된 농도는 즉시 사용가능한 형태의 제제를 기준으로 한다. 일반적으로, 먼저 농축물이 제조되고, 이는 그 자리에서 오직 물만을 이용하여, 또는 임의로 기타 용매 혼합물을 이용하여 목적하는 농도로 희석된다.

[0091] 본 발명에 따라 사용되는 제제 (b) 는 일반적으로 pH 1 내지 12 이고, 더 좁은 pH 범위의 선택은 기관 및 적용 방식 및 또한 표면이 제제에 노출되는 시간에 따라 달라질 수 있다. 한편, 제제 (b) 의 pH 는 중 (B) 내 (친)양이온성 기의 유형 및 농도에 따라 조절될 수 있기 때문에, 자동적으로 수득된다.

[0092] 또한, 수성 제제 (b) 의 pH 는 산 또는 염기의 첨가에 의해 조정될 수 있다. 산의 첨가는 약 (weak) 다중염기의 경우, 에컨대 폴리에틸렌아민인 경우에 특히 유리하다.

[0093] 따라서, 제제 (b) 는 임의로 추가로 하나 이상의 무기 또는 유기산 또는 이의 혼합물, 및 또한 이의 유도체 또는 염, 또는 하나 이상의 염기 또는 이의 혼합물 및 또한 이의 유도체 또는 염을 포함할 수 있다. 적합하고 바람직한 산은, 또한 이러한 측면에서 제제 (a) 에 대하여 언급된 것들이다.

[0094] 적합한 염기의 예는 일반적으로 알칼리 금속 수산화물 또는 알칼리 토금속 수산화물, 아민 또는 암모니아이다.

[0095] 제제 (b) 내 산 또는 염기의 유형 및 농도는 목적하는 적용 및 pH 에 따라 당업자에 의해 결정된다.

[0096] 상기 언급된 성분 이외에, 제제 (b) 는 또한, 임의로 추가 성분을 포함할 수 있다. 이에는 표면-활성 화합물, 부식 억제제 또는 통상의 전기도금 보조제가 포함된다. 당업자는 이론적으로 가능한 임의의 성분 중에서 적합한 것을 선택하고, 또한 이의 양은 목적하는 적용에 따라 선택된다.

[0097] 본 발명의 방법에 의해 부동화될 수 있는 금속 표면은 더욱 특히 비금속 (base metal) 의 표면이다. 관심있는 표면은, 예를 들어 철, 강철, Zn, Zn 합금, Al 또는 Al 합금, Mg 또는 Mg 합금일 수 있다. 상기 강철은 저-합금 및 고-합금 강철일 수 있다.

[0098] 본 발명의 방법은 Zn, Zn 합금, Al 또는 Al 합금의 금속 표면의 부동화에 특히 적합하다. 관심있는 표면은 상기 금속 및/또는 합금 전부로 이루어진 구조 또는 제품의 표면일 수 있다. 대안적으로, 이는 Zn, Zn 합금, Al 또는 Al 합금으로 코팅된 구조의 표면일 수 있고, 이는 기타 물질, 에컨대 기타 금속, 합금, 중합체 또는 복합체로 이루어진 구조일 수 있다. 관심있는 표면은 더욱 특히 아연 코팅된 철 또는 강철일 수 있다. 상기 용어 "아연 코팅된" 은 물론 또한 아연 합금으로의 코팅을 포함한다.

[0099] Zn 합금 또는 Al 합금은 당업자에게 공지되어 있다. 당업자는 목적하는 적용에 따라 합금 구성성분의 유형 및 양을 선택한다. 아연 합금의 통상의 구성성분에는, 특히 Al, Mg, Pb, Si, Mg, Sn, Cu 또는 Cd 가 포함된다. 관심있는 물질은 또한 Zn/Mg 합금 또는 Al/Zn 합금일 수 있고, 여기서 Zn 및 Mg, 또는 Al 및 Zn 은, 각각 대략 동일한 양으로 존재한다. 상기 코팅은 대체로 균일한 코팅이거나 또는 농도 구배를 나타내는 코팅일 수 있다. 예를 들어, 상기 물질은 Mg 와의 증기 증착에 의해 추가로 처리된 아연 도금 강철일 수 있다. 표면 상에서, 이는 Zn/Mg 합금을 생성할 수 있다. 알루미늄 합금의 통상의 구성성분에는, 특히 Mg, Mn, Si, Zn, Cr, Zr, Cu 또는 Ti 가 포함된다. 처리된 금속 표면은 물론 또한 얇은 산화성/수산화성 및/또는 양이온성 표면층 또는 유사한 구성의 층을 가질 수 있다. 상기와 같은 층은 대기와의 접촉 시 금속 표면 상에 자동적으로 형성되고, 이는 용어 "금속 표면" 에 포함한다. 상기 "금속 표면" 은 피륙 (piece

goods) (드럼 제품, 랙 (rack) 제품 등) 의 표면 또는 금속 스트립의 표면일 수 있다.

- [0100] 본 방법의 일 바람직한 구현예에서, 관심있는 표면은 바람직하게는 알루미늄 또는 알루미늄 합금, 또는 철 및/또는 강철로 이루어진 금속 스트립의 표면이고; 더욱 특히 전기 아연 도금되거나 또는 용융 아연 도금된 강철의 스트립의 표면이다.
- [0101] 금속 표면의 부동화를 위한 본 발명의 방법에서, 금속의 표면은 산성 수성 제제 (a) 및 수성 제제 (b) 로 교대로 처리되고, 상기 제제 (a) 는 항상 첫 번째 및 마지막 층으로 적용된다. 상기 절차는 목적하는 두께를 갖는 부동화층이 금속 표면 상에 형성될 때까지 반복될 수 있다.
- [0102] 본 발명에 사용되는 제제 (a) 및 (b) 는, 예를 들어 분무, 디핑 또는 롤링에 의해 적용될 수 있다. 디핑 작업 후, 이를 드립 건조 (drip dry) 에 적용시켜 제품으로부터 과량의 처리 용액이 제거될 수 있고; 금속 패널, 금속 포일 등의 경우, 과량의 처리 용액은 대안적으로 압착탈수 또는 고무롤러의 사용 (squeegeeing) 에 의해 제거될 수 있다.
- [0103] 제제 (a) 로의 처리 중에, 사용된 공중합체 (A) 의 적어도 일부가 금속의 표면에 의해 화학흡착되어, 표면과 상기 성분 사이에 단단한 결합을 생성한다.
- [0104] 제제 (a) 또는 (b) 로의 처리는 통상적으로 실온 또는 실온 초과의 온도에서 수행되지만, 이는 이론적으로 더 낮은 온도의 가능성을 배제하는 것으로 의도되지 않는다. 일반적으로, 상기 처리는 20 내지 90℃, 바람직하게는 20 내지 60℃ 에서 수행된다. 상기 목적을 위하여, 제제 (a) 또는 (b) 를 포함하는 배스를 가열할 수 있지만, 상승된 온도는 또한 고온 금속을 배스 내에 침지시킴으로써 자동적으로 이루어질 수 있다. 실온에서의 제제 (a) 또는 (b) 로의 처리가 특히 바람직하다.
- [0105] 처리 후, 본 발명에 따라 사용되는 제제 (a) 또는 (b) 의 잔류물을 상기 표면으로부터 제거하기 위하여, 세척액, 특히 물로 상기 표면을 행굴 수 있다.
- [0106] 상기 처리는 대안적으로, 소위 "무헹굼 (no-rinse)" 작업으로 불리는 것일 수 있는데, 이는 헹굼 없이, 이의 적용 후 즉시 건조 오븐에서 직접 건조시키는 것이다.
- [0107] 제제 (a) 또는 (b) 로의 금속 표면의 처리는 불연속적으로 또는, 바람직하게는 연속적으로 수행될 수 있다. 연속 공정은 금속 스트립의 처리에 특히 적합하다. 이러한 경우, 상기 금속 스트립을 제제 (a) 와 함께 트로프 또는 분무 장치에 통과시키고, 또한 제제 (b) 와 함께 트로프 또는 분무 장치에 통과시키고, 및 또한, 임의로, 추가의 전처리 또는 후처리 스테이션에 통과시키거나, 또는 제제 (a) 및/또는 (b) 를 코팅기를 사용하여 롤링에 의해 금속 스트립에 적용시킨다.
- [0108] 상기 처리 시간은 층의 목적하는 특성, 처리에 사용되는 조성물 및 기술적인 제한 조건에 따라 당업자에 의해 결정된다. 상기 시간은 상당히 1 초 미만일 수 있거나 또는 몇 분 일수 있다. 연속 공정의 경우, 상기 표면을 상기 제제로 1 내지 60 초의 시간 동안 접촉시키는 것이 특히 적합한 것으로 입증되었다.
- [0109] 상기 처리 후, 사용된 용매는 제거된다, 이는 공기 중 실온에서, 단순 증발에 의해 실온에서 제거될 수 있다.
- [0110] 대안적으로, 상기 용매의 제거는 적합한 보조 수단, 예를 들어 가열 및/또는 기체 스트림, 특히 공기 스트림을 처리된 표면 위로 통과시킴으로써 촉진될 수 있다. 용액의 증발은, 예를 들어 복사 IR 가열기, 또는 예를 들어, 건조 터널에서의 건조에 의해 촉진될 수 있다. 건조의 목적을 위하여, 적합한 것으로 확인된 온도는 30℃ 내지 180℃, 바람직하게는 40℃ 내지 100℃ 및 더욱 바람직하게는 40℃ 내지 80℃ 이다. 본원에 언급된 온도는 금속 표면 상의 온도 (피크 금속 온도 (PMT)) 이고; 건조기 온도를 보다 높은 수준으로 설정할 필요가 있고, 이는 당업자에 의해 적합하게 선택된다. 상기 언급된 승온에서의 건조는 바람직하게는 각각의 층의 적용 후 수행되지만, 대안적으로는 완전한 다중코팅의 적용 후 수행될 수 있다.
- [0111] 상기 언급된 방법 단계는 우선 제제 (a) 를 이용하여 수행되고, 임의로 제제 (b) 를 이용하여 교대로 수차례 반복된 후, 제제 (a) 를 이용하여 마무리된다.
- [0112] 본 발명의 방법은 임의로 하나 이상의 전처리 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 부동화 전, 상기 금속 표면은, 예를 들어 그리스 또는 오일을 제거하기 위하여 세척될 수 있다. 나아가, 상기 표면은 또한 부동화 전, 산화물 증착물, 스케일 (scale), 일시적 부식 방지 등을 제거하기 위하여 피클링될 수 있다. 추가로, 상기 표면은 또한 전처리 단계 후 및 중에, 헹굼 용액 또는 피클링 용액의 잔류물을 제거하기 위하여, 물로 행

구는 것이 필요할 수 있다.

- [0113] 상기 부동화층은 또한 가교될 수 있다. 상기 목적을 위하여, 예를 들어 가교제와 사용되는 제제 (a) 및/또는 (b) 를 혼합할 수 있고, 단, 상기 가교제는 각각의 제제 내에 존재하는 한 반응하지 않아야 한다. 대안적으로는, 우선 금속을 제제 (a) 및/또는 (b) 로 처리한 후, 적합한 가교제로 각각의 층을 처리 - 예를 들어 가교제 용액을 분무한다.
- [0114] 적합한 가교제는 수용성 또는 상기 언급된 수성 용매 혼합물 중에서 적어도 수용성이어야 한다. 적합한 가교제의 예로는, 특히 아지란, 옥시란 및 티이란 (thiirane) 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 둘 이상의 가교기를 갖는 것이 포함된다. 적합한 가교제에 대한 추가적인 상세한 설명은 W02005/042801 A1 에 개시되어 있고, 이는 본원에 참조로서 인용된다.
- [0115] 본 발명에 따른 방법에 의해, 금속 표면 상에 부동화층을 수득할 수 있고, 이는 또한 본 발명에 의해 제공된다. 상기 부동화층의 정확한 구조 및 조성은 공지되어 있지 않다. 하지만, 이는 알루미늄 또는 아연 및 또한 임의로 추가 금속의 통상의 비정질 산화물 이외에, 부가적으로 공중합체 (A) 의 반응 생성물, 및 또한, 임의로 가교제 및/또는 제제 (a) 의 추가 성분, 및 양이온성 및/또는 친양이온성 중 (B) 의 반응 생성물 및 또한, 임의로 제제 (b) 의 추가 성분을 포함한다.
- [0116] 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 부동화층은 다중코팅이고, 금속 표면 상에 $3 + 2n$ ($n = 0, 1, 2, 3$ 등) 개의 코팅층을 갖는다. 상기 층 순서는 (a), (b), n 번의 ((a), (b)) 및 마지막으로 (a) 이다.
- [0117] 본 발명에 따라 바람직한 것은 상기 기재된 순서에 따른 3 내지 7 개의 층으로 이루어진 부동화층을 갖는 금속 표면이고; 특히 바람직한 금속 표면은 (a), (b), (a) 의 순서로 3 개의 층으로 이루어진 부동화층이다.
- [0118] 상기 부동화층의 두께는 상기 층의 목적하는 특성에 따라 당업자에 의해 설정된다. 일반적으로, 상기 두께는 0.01 내지 3 μm , 바람직하게는 0.02 내지 1 μm , 및 더욱 바람직하게는 0.03 내지 0.2 μm 이다. 상기 두께는, 예를 들어 적용된 성분의 성질 및 양, 적용 절차의 반복 수 및 노출 시간에 의해 영향을 받을 수 있다. 추가로, 두께에 영향을 주는 상기 방법의 기술적인 변수 - 예를 들어 과량의 적용된 처리 용액을 제거하기 위하여 롤러 또는 고무롤러가 사용될 수 있다.
- [0119] 상기 층의 두께는 상기 층이 1 kg/l 의 비밀도 (specific density) 를 갖는 것으로 가정하여, 금속 표면을 본 발명에 따라 사용된 조성물에 노출시키기 전 및 후의 중량 차이에 의해 결정된다. 하기 본문에서 "층 두께" 는 상기 층의 실질적인 비밀도에 관계없이, 항상 이러한 방식으로 결정된 변수를 의미한다.
- [0120] 본 발명은 부가적으로 본 발명의 부동화층을 포함하는 금속 표면을 제공한다. 상기 부동화층은 실질적인 금속 표면 상에 직접적으로 적용된다. 일 바람직한 구현예에서, 관심있는 표면은 그 위에 본 발명의 부동화층이 적용되는, Zn 또는 Zn 합금의 코팅을 포함하는 강철로 이루어진 금속 스트립의 표면이다.
- [0121] 본 발명의 부동화층을 갖는 금속 표면은 하나 이상의 코팅층 (프라이머 (primer), 탑코트 (topcoat)) 으로 이론적으로 공지된 방식으로 재코팅될 수 있다. 통상의 코팅 물질, 이의 조성물, 및 둘 이상의 코팅층의 경우 통상의 층 순서는 당업자에게 공지되어 있다.
- [0122] 본 발명의 부동화층은 또한 일시적 부동화를 위해 이용될 수 있고, 이는 이후에 기타 방법에 의해 추가로 부동화되거나 인산화된다.
- [0123] 본 발명의 방법은 전처리/코일-코팅의 분야에서의 금속 스트립의 전처리에 특히 적합하다. 따라서, 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 부동화층은 금속 스트립 상에 전처리층으로서 이용되는 것이 바람직하다.
- [0124] **실시예:**
- [0125] **본 발명에 이용되는 공중합체 (A) 의 제조 방법**
- [0126] 앵커 (anchor) 교반기, 온도 조절기, 질소 유입구 및 2 개의 공급 포트 (feed port) 가 장착된 6 l 의 반응 용기에 먼저 85.3 g 의 비닐포스폰산 (95% 형태), 292.7 g 의 이타콘산 및 531.3 g 의 탈염수를 충전하였다. 상기 초기 충전물을 질소로 15 분 동안 충전하고, 질소 분위기 하에서 98°C 까지 가열하였다. 그 후, 324.3 g 의 탈이온수 중의 324.3 g 의 아크릴산을 5 시간에 걸쳐 첨가하고, 250 g 의 탈염수 중의 41.9 g 의 나트륨 퍼옥소디술포이트를 6 시간에 걸쳐 첨가하였다. 이어서, 98°C 에서 2 시간 동안 더 교반하였다. 상기 생성물은 40.2% 의 고체 함량 및 23.2 의 K 값 (탈염수 중의 1%) 을 갖는 담황색의 투명한 중합체 용액이었다.

- [0127] **본 발명의 제품의 분석:**
- [0128] K 값은 [H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, vol.13, pp.58-64, 71-74 (1932)] 의 방법에 의해, 1 중량% 수용액 중에서, 25℃ 에서 측정하였다.
- [0129] **실시예 1:** 본 발명의 방법을 위한 제제
- [0130] 제제 (a): 1 중량% (고체 기준) 의 실시예 1 의 공중합체 (A)
- [0131] 제제 (b): 물 중의 1 중량% Lugalvan P (BASF 사의 시판 제품)
- [0132] **비교예 1:**
- [0133] 제제 (c): 물 중의 10 중량% (고체 기준) 의 공중합체 (A)
- [0134] **금속-패널 코팅:**
- [0135] 사용된 강철 패널:
- [0136] 용융 아연 도금 강철로 이루어진 시험 패널을 사용하였다 (Chemetall 사의 Gardobond OE HDG 3).
- [0137] **세척 (단계 1):**
- [0138] 상기 패널을 먼저 에탄올 및 에틸 아세테이트를 이용하여 그리스를 제거한 후, 알칼리성 세척 용액 (예를 들어, Ridoline C72, Henkel 사, 60℃ 에서 1 분 동안 4.3 g/l) 중에 침지시키고, 바로 탈염수로 행군 후, 질소를 사용하여 건조시켰다.
- [0139] **전처리층의 적용 (단계 2):**
- [0140] 실시예 1:
- [0141] 상기 세척된 패널을 제제 (a) 중에 실온에서 2-3 초 동안 침지시키고, 롤러 시스템을 사용하여 압착탈수하였다. 이러한 작업을 제제 (b) 를 이용하여 반복한 후, 제제 (a) 를 이용하여 다시 반복하였다.
- [0142] 비교예 1:
- [0143] 상기 세척된 패널을 제제 (c) 중에 실온에서 2-3 초 동안 침지시키고, 롤러 시스템을 사용하여 압착탈수하였다.
- [0144] 그 후, 상기 패널을 건조 오븐 내에서, 160℃ 에서 15-20 초 동안 건조시켰다. 상기 건조의 중, 피크 금속 온도는 50℃ 를 초과하지 않았다. 각각의 경우, 2 개의 패널을 코팅하였다.
- [0145] **프라이머 및 탑코트의 적용 (단계 3):**
- [0146] 전처리층을 갖는 패널, 및 또한 Gardo TP10475 (Chemetall 사, Cr-없음, F-함유) 으로 전처리된 시판용 패널 (기준 패널로서 사용됨) 을 각각의 프라이머 (표 1 참조) 로 와이어 닥터 (wire doctor) 를 사용하여 코팅하고, 제조업자의 지시에 따라 오븐에서 베이킹한 후, 잠시 탈이온수 중에 침지시키고, 압축 공기를 사용하여 건조시켰다. 그 후, 각각의 탑코트 (표 1 참조) 를 마찬가지로 와이어 닥터를 사용하여 제조업자의 지시에 따라 적용하고, 상기 패널을 오븐에서 베이킹한 후, 탈염수 중에 잠시 침지시키고, 수직으로 건조시켰다.
- [0147] 시험:
- [0148] **염수 분무 (salt spray) 시험**
- [0149] DIN 50021 에 따른 염수 분무 시험의 결과를 부식 방지 효과의 측정치로서 사용하였다. 상기 염수 분무 시험을 완전히 코팅된 패널 (단계 1-3) 을 이용하여, 0.3 mm 너비 및 11 cm 길이의 선명한, 수직, 중심 스크라이브 (scribe) 마크 (코팅층 및 Zn 코팅을 관통하여) 를 사용하여 수행하였고; 상기 보관 시간은 6 주 였다. 상기 시험 결과를 표 1 에 요약하였다.
- [0150] 하위-필름 부식 이동은 본래의 스크라이브 마크의 평균 반쪽 확산이었다. 상기 조사된 패널에 대하여 평균 값을 획득하였다.
- [0151] T-벤드 (T-bend) 시험:
- [0152] T-벤드 시험을 완전히 코팅된 패널 (단계 1-3) 을 이용하여 DIN EN ISO 1519:2003 에 따라 수행하였다. 상기 시험 결과를 표 1 에 요약하였고, 이는 박리 현상의 발생 없이 구부러진 패널의 2 개의 면 사이의 가능한 최

소의 거리를 나타낸다. 상기 값을 Chemetall사에서 전처리된 시판용 Gardo TP10475를 갖는 패널에 대하여 표준화한, 상대 단위로 기록하였다. 상기 조사된 패널에 대하여 평균 값을 획득하였다.

[0153] 테이프 박리 시험:

[0154] 테이프 시험을 완전히 코팅된 패널 (단계 1-3)을 이용하여 DIN EN ISO 1519:2003에 따라 수행하였다. 상기 시험 결과를 표 1에 요약하였고, 이는 구부러진 모서리에서의 테이프 박리 현상의 발생 없이 구부러진 패널의 2개의 면 사이의 가능한 최소의 거리를 나타낸다. 상기 값을 Chemetall사에서 전처리된 시판용 Gardo TP10475를 갖는 패널에 대하여 표준화한, 상대 단위로 기록하였다. 상기 조사된 패널에 대하여 평균 값을 획득하였다.

[0155] 요약: 상기 결과 (표 1)는 선행 기술과 비교하여, 금속 표면 상에서의 본 발명의 방법으로 개선된 또는 필적하는 기계적인 박리 거동 (T-벤드 시험, 테이프 시험)과 함께, 개선된 부식 방지가 달성될 수 있다는 것을 나타낸다.

표 1

코팅된 패널 상에서의 시험 결과

전처리	프라이머	탑코트	하위-필름 부식 이동 [mm]	T-벤드 시험 [상대 단위]	테이프 시험 [상대 단위]
실시에 1	Coiltec [®] Universal P CF (BASF)	Polyceram [®] Plus P, white (BASF)	0.2	95	40
비교예 1	Coiltec [®] Universal P CF (BASF)	Polyceram [®] Plus P, white (BASF)	4.3	95	60
Gardo TP 10475 (Chemetall), 불소-함유	Coiltec [®] Universal P CF (BASF)	Polyceram [®] Plus P, white (BASF)	0.8	100	100
실시에 1	Coiltec [®] Top P CF Universal (BASF)	Polyceram [®] Plus P, white (BASF)	0.05	100	80
비교예 1	Coiltec [®] Top P CF Universal (BASF)	Polyceram [®] Plus P, white (BASF)	0.1	100	80
Gardo TP 10475 (Chemetall), 불소-함유	Coiltec [®] Top P CF Universal (BASF)	Polyceram [®] Plus P, white (BASF)	0.3	100	100

[0156]