



(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0053792  
 (43) 공개일자 2009년05월27일

(51) Int. Cl.

C23C 22/34 (2006.01) C23C 22/36 (2006.01)  
 C23C 22/40 (2006.01) C23C 22/44 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7003632

(22) 출원일자 2009년02월23일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2009년02월23일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/055214

국제출원일자 2007년05월30일

(87) 국제공개번호 WO 2008/022819

국제공개일자 2008년02월28일

(30) 우선권주장

102006039633.2 2006년08월24일 독일(DE)

(71) 출원인

헨켈 아게 운트 코. 카게아아

독일 데-40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67

(72) 발명자

데 제우브 아르트

독일 40627 뒤셀도르프 캄퍼 백 313

로쓰 마르켈

독일 40589 뒤셀도르프 암 네트헤스펠트 21

잔더 외르크

독일 42549 벨버트 비르테르 슈트라쎄 141 에이

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 21 항

#### (54) 무크롬 열경화성 방식 조성물

#### (57) 요 약

금속 기판의 주 코팅을 위한 무크롬 경화성 방식 (corrosion protection) 조성물로서, 1 ~ 3 의 pH 를 갖고, 물 및 a) 티타늄 및/또는 지르코늄의 플루오로 치아온, b) 적어도 1종의 방식 안료, c) 상기 pH 범위에서 수용성 또는 수분산성이고 50 wt% 농도의 수용액에서 1 ~ 3 의 pH 를 나타내는 적어도 1종의 유기 폴리머를 포함하는 방식 조성물; 이 조성물로 금속 스트립을 처리하는 방법; 및 이런 식으로 얻을 수 있는 처리된 금속 스트립. 상기 유기 폴리머 c) 는, 라디칼 중합성 에틸렌계 불포화 모노머로서 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴 에스테르 및 메타크릴 에스테르에서 선택되는 적어도 1종의 모노머를 포함하고 또한 에폭시, 실란, 히드록실, 카르복실, 인산 및 인산 에스테르 기에서 선택되는 적어도 한 종류의 기능기를 갖도록 선택되는 것이 바람직하다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

금속 기판의 초기 코팅을 위한 무크롬 경화성 방식 (corrosion protection) 조성물로서,

1 ~ 3 의 pH 를 갖고, 물 및

- a) 티타늄 및/또는 지르코늄의 플루오로 착물,
- b) 적어도 1종의 방식 안료,

c) 상기 pH 범위에서 수용성 또는 수분산성이고 50 wt% 농도의 수용액에서 1 ~ 3 의 pH 를 나타내는 적어도 1 종의 유기 폴리머를 포함하는, 방식 조성물.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

- d) 인산염 이온을 더 포함하는, 방식 조성물.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

- e) 망간 이온 및/또는 마그네슘 이온을 더 포함하는, 방식 조성물.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

- f) 킬레이트 착물을 형성할 수 있는 적어도 1종의 유기 화합물을 더 포함하는, 방식 조성물.

### 청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

- g) 폴리브텐산염 이온 및/또는 텅스텐산염 이온을 더 포함하는, 방식 조성물.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

- h) 아연 이온, 코발트 이온, 니켈 이온, 바나듐 이온 및 철 이온에서 선택되는 적어도 1종의 양이온을 더 포함하는, 방식 조성물.

### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

- i) 철 (II) 이온 및 히드록실아민, 히드록실 암모늄 염, 또는 히드록실아민을 분리시킬 수 있는 화합물에서 선택되는 적어도 1종의 환원제를 더 포함하는, 방식 조성물.

### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방식 안료 b) 는 양이온-교환 특성을 갖는, 방식 조성물.

### 청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기 폴리머 c) 는 라디칼 중합성 에틸렌계 불포화 모노머를 포함하는, 방식 조성물.

### 청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 유기 폴리머 c) 는, 라디칼 중합성 에틸렌계 불포화 모노머로서, 아크릴산,

메타크릴산, 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르에서 선택되는 적어도 1종의 모노머를 포함하고, 또한 에폭시, 실란, 히드록실, 카르복실, 인산 및 인산 에스테르 기에서 선택되는 적어도 한 종류의 기능기를 갖는, 방식 조성물.

### 청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 유기 폴리머 c) 는, 라디칼 중합성 에틸렌계 불포화 모노머로서, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르에서 선택되는 적어도 2종의 다른 모노머를 포함하고, 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르에서 선택되는 적어도 1종의 모노머가 혼입되는, 방식 조성물.

### 청구항 12

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서, 폴리머에서 인산 기 또는 인산 에스테르 기를 운반하는 모노머의 분율 (fraction) 이 0.5 ~ 4, 바람직하게는 1 ~ 2 몰% 인, 방식 조성물.

### 청구항 13

제 10 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 유기 폴리머 c) 는, 인산 기 또는 인산 에스테르 기와 더불어, 에폭시 기, 실란 기, 카르복실 기 및 수산기에서 선택되는 적어도 1종의 추가 기를 나타내는, 방식 조성물.

### 청구항 14

제 10 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리머는 카르복실산 아미드 기를 또한 나타내고, 상기 카르복실산 아미드 기의 질소 원자에 적어도 1종의 히드록시알킬 기, 바람직하게는 적어도 1종의 히드록시메틸 기가 결합되는, 방식 조성물.

### 청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

사용 준비된 상태에서, 방식 조성물 전체에 기초한 다음의 비율 (wt%) 로,

물: 25 ~ 69.7 wt%,

a) 헥사플루오로 티탄산 또는 헥사플루오로 지르콘산으로서 산출된 티타늄 및/또는 지르코늄의 플루오로 쳐이온: 총 0.3 ~ 3 wt%, 바람직하게는 총 0.5 ~ 2 wt%,

b) 방식 안료(들): 총 5 ~ 25 wt%, 바람직하게는 10 ~ 20 wt%,

c) 상기 pH 범위에서 수용성 또는 수분산성이고 농도 50 wt% 의 수용액에서 1 ~ 3 의 pH 를 나타내는 유기 폴리머: 25 ~ 50 wt%, 바람직하게는 30 ~ 40 wt%,

d) 인산으로서 산출된 인산염 이온 : 0 ~ 5 wt%, 바람직하게는 0.5 ~ 4 wt%,

e) 망간 이온 및/또는 마그네슘 이온: 총 0 ~ 2 wt%, 바람직하게는 0.1 ~ 1 wt%,

f) 퀼레이트 쳐물을 형성할 수 있는 유기 화합물(들): 총 0 ~ 5 wt%, 바람직하게는 0.5 ~ 3 wt%,

g) 암모늄 염으로서 산출된 몰리브덴산염 이온 및/또는 텉스텐산염 이온: 총 0 ~ 1 wt%, 바람직하게는 0.05 ~ 0.5 wt%,

h) 아연, 코발트, 니켈, 바나듐 및 철에서 선택된 양이온: 총 0 ~ 1 wt%, 바람직하게는 0.1 ~ 0.5 wt%,

i) 철 (II) 이온 및 히드록실아민, 히드록실 암모늄염, 또는 히드록실아민을 분리시킬 수 있는 화합물로부터 선택된 환원체: 총 0 ~ 0.1 wt%, 바람직하게는 0.005 ~ 0.05 wt% 을 포함하는, 방식 조성물.

### 청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 대기압에서 최대 150 °C 의 비등점을 갖는 유기 화합물을 5 wt% 이하, 바람직하게는 2 wt% 이하, 특히 0.5 wt% 이하로 포함하는, 방식 조성물.

### 청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 물이 증발된 후, 상기 유기 폴리머 c) 는 150 °C 이하, 바람직하게는 100 °C 이하의 온도에서, 60 초 이하, 바람직하게는 30 초 이하의 시간 내에 경화될 수 있는, 방식 조성물.

### 청구항 18

금속 스트립의 피복 방법으로서, 경화 후에 0.5 ~ 10  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 1 ~ 5  $\mu\text{m}$  의 두께를 갖는 층이 얻어지도록, 그러한 두께로 제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 방식 조성물을 이동 금속 스트립에 도포하고, 최대 60 초, 바람직하게는 최대 30 초의 시간 동안 최대 150 °C, 바람직하게는 최대 100 °C 의 온도 까지 가열하여 경화시키는, 금속 스트립의 피복 방법.

### 청구항 19

제 18 항에 있어서, 상기 금속 스트립의 표면에 대해서는, 제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 따른 방식 조성물을 도포하기 전에는, 임의의 다른 방식 처리를 행하지 않는, 금속 스트립의 피복 방법.

### 청구항 20

제 18 항 또는 제 19 항에 있어서, 상기 금속 스트립은 아연 또는 아연 합금, 알루미늄 또는 알루미늄 합금의 스트립, 및 아연 또는 아연 합금, 또는 알루미늄 또는 알루미늄 합금으로 피복된 강 스트립에서 선택되는, 금속 스트립의 피복 방법.

### 청구항 21

선택적으로 성형될 수 있는 피복 금속 스트립 또는 이 피복 금속 스트립으로부터 얻은 금속 시트로서, 상기 스트립 또는 시트는 제 18 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 따라 얻어진 코팅을 갖는, 피복 금속 스트립 또는 금속 시트.

## 명세서

### 기술 분야

&lt;1&gt;

본 발명은, 무크롬 유기/무기 방식 (corrosion protection) 조성물, 그리고 아연 또는 아연 합금이나 알루미늄 또는 알루미늄 합금으로 피복된 강 표면, 아연 또는 아연 합금이나 알루미늄 또는 알루미늄 합금의 표면을 처리하기 위한 방식 방법에 관한 것이다. 본 발명은 자동차 산업뿐만 아니라 가정용 및 건축용 세그먼트 (segment) 에서의 이러한 기판의 적용을 위한 코일 코팅의 표면 처리에 특히 적합하다.

### 배경 기술

&lt;2&gt;

알루미늄 표면뿐만 아니라 도금된 또는 합금 도금된 강 표면의 처리를 위한 수성의 무크롬 방식 조성물이 WO 99/29927에 기재되어 있다. 이 조성물은, 바람직하게는 특히 폴리아크릴레이트에 기초한 유기 막형성제 뿐만 아니라, 필수 성분으로서 티타늄 및/또는 지르코늄의 헥사플루오로 음이온, 바나듐 이온, 코발트 이온, 인산을 포함한다. 이 방식 조성물은 금속 스트립의 내식 처리에 특히 적합하다.

&lt;3&gt;

DE 199 23 048 (WO 00/71629)에는, 무크롬 내식 조성물이 개시되어 있는데, 이 조성물은, 물 및

&lt;4&gt;

a) 티타늄 (IV), 규소 (IV) 및/또는 지르코늄 (IV)의 헥사플루오로 음이온 0.5 ~ 100 g/ℓ,

&lt;5&gt;

b) 인산 0 ~ 100 g/ℓ,

&lt;6&gt;

c) 코발트, 니켈, 바나듐, 철, 망간, 몰리브덴 또는 텉스텐의 1종 또는 복수 종의 화합물 0 ~ 100 g/ℓ,

&lt;7&gt;

d) (활성물질에 기초한) 적어도 1종의 수용성 또는 수분산성 (water-dispersible) 막형성 유기 폴리머 또는 코폴리머 0.5 ~ 30 wt%,

&lt;8&gt;

e) 유기 포스폰산 0.1 ~ 10 wt%,

&lt;9&gt;

f) 선택적으로 부가적인 보조제 및 첨가제를 포함한다.

- <10> 인용 문헌의 다른 주제는, 선택적으로 아연, 알루미늄, 구리, 니켈 또는 유사한 금속, 또는 알루미늄 또는 그 합금의 금속 코팅을 갖는 강의 방식 처리 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은 이하의 본질적인 단계, 즉
- <11> a) 10 ~ 50 °C, 바람직하게는 15 ~ 35 °C 의 처리 온도 (처리 온도는 작업물 또는 처리 용액을 통한 열전달에 의해 조절가능함) 에서 0.5 ~ 60 초의 시간 동안, 기판의 표면을 종래 기술의 방식 조성물과 접촉시키는 단계,
- <12> b) 상기 표면으로부터 과잉 방식 조성물을 선택적으로 제거하는 단계, 및
- <13> c) 적절한 열전달에 의해 1 ~ 120 초의 시간 동안 가열하는 단계를 포함하며, 50 °C ~ 150 °C 의 피크 금속 온도가 달성되고, 폴리머 막의 동시 가교와 금속 표면에의 그의 부착이 발생한다.

### 발명의 상세한 설명

- <14> 본 발명은 종래 기술을 발전시킨다. 제 1 태양에서, 본 발명은 금속 기판의 주 코팅을 위한 무크롬 경화성 방식 조성물에 관한 것으로서, 이 조성물은 1 ~ 3 의 pH 를 가지며, 물 및
- <15> a) 티타늄 및/또는 지르코늄의 플루오로 치아온,
- <16> b) 적어도 1종의 방식 안료,
- <17> c) 상기 pH 범위에서 수용성 또는 수분산성이고 50 wt% 농도의 수용액에서 1 ~ 3 의 pH 를 나타내는 적어도 1 종의 유기 폴리머를 포함한다.
- <18> "주 코팅"은, 본 발명에 따른 방식 조성물과 접촉시키기 전에 금속 기판에 임의의 다른 방식 처리를 하지 않았음을 의미한다. 실제로, 본 발명에 따른 방식 조성물은 새로이 생성된 또는 깨끗하게 세척된 금속 표면에 도포되어야 한다. 이 처리는 금속 기판을 위한 주된 또는 단독의 방식 조치가 된다. 본 발명에 따른 방식 조성물의 도포 후, 예컨대 딥 (dip) 페인트, 스프레이 페인트 또는 파우더 페인트와 같은 부가적인 장식 및/ 또는 방식 코팅을 포개 놓는 것도 물론 가능하다.
- <19> 티타늄 및/또는 지르코늄의 플루오로 치아온은 헥사플루오로 치아온인 것이 바람직하다. 이는 방식 조성물에 용해될 수 있는 유리산의 형태 또는 염의 형태로 도입될 수 있다. 산성 pH 를 조정하기 위해, 플루오로 치아온은 헥사플루오로 산으로서 도입되는 것이 유리하다. 또한, 조성물 내 플루오로 치아온은 복합 분자당 6 개 미만의 불소 원자를 가질 수 있다. 이는, 예컨대, 헥사플루오로 치아온 외에, 플루오로 치물 (complex) 을 형성할 수 있는 티타늄 및/또는 지르코늄 이온을 갖는 다른 화합물 또는 염을 도입함으로써 달성될 수 있다. 옥시카보네이트 또는 하이드록시카보네이트를 예로 언급할 수 있다. 상기한 것을 갖는다면, 방식 조성물은 헥사플루오로 치아온의 존재와 더불어 과잉의 불화물 이온을 가질 수 있으며, 이 불화물 이온은 예컨대 플루오르화수소산의 형태로 도입될 수 있다.
- <20> 방식 안료 b) 는, 코팅을 통한 물 및/또는 다른 부식제의 확산을 방해하거나 또는 내식작용 분자 또는 이온을 방출할 수 있는 특정 유기 또는 무기 화합물 (차단 안료) 이 바람직하다. 방식 안료로서, 양이온 교환 특성을 갖는 화합물이 사용되는 것이 바람직하다. 알칼리 금속 이온의 교환을 통해 2가 이상의 금속의 양이온을 포함하는 화합물이 특히 바람직하다. 바람직한 교환가능한 양이온은 Ca, Ce, Zn, Sr, La, Y, Al 및 Mg 의 양이온이다. 그러한 종류의 교환가능한 양이온을 포함하며 층 구조 또는 공간 세포 구조를 갖는 규산염에 기초하는 방식 안료가 특히 바람직하다. 예컨대, 방식 안료는, 교환가능한 칼슘 이온을 갖는 염의 형태로 적어도 부분적으로 존재하는 합성 비정질 실리카일 수 있다. 경화된 방식 조성물의 목표 층 두께 (이하 내용 참조) 에 상응하기 위해, 방식 안료의 평균 입자 크기 ( $D_{50}$ , 예컨대 광산란법에 의해 결정됨) 는 0.5 ~ 10  $\mu\text{m}$ , 특히 1 ~ 4  $\mu\text{m}$  이다.
- <21> 성분 c) 로서 선택되는 유기 폴리머는 약 50 wt% 농도의 수용액에서 1.5 ~ 2.5, 특히 1.8 ~ 2.2 의 pH 라는 본래 특성을 갖는다. 이 경우, 폴리머가, 부가적인 산의 첨가에 의해 pH 를 조정할 필요없이 수용액 내 산과 반응하여 폴리머 용액에 상기한 범위의 pH 를 부여하는 기 (group) 를 운반할 것이 요구된다. 이에 대해 이하에서 더 상세히 설명한다.
- <22> 성분 c) 의 존재는 방식 조성물을 "경화성"으로 만들고, 즉 방식 조성물이 금속 표면에 부착되는 것을 보장한다. 이러한 부착은 물 및/또는 용매를 증발시킴으로써 순전히 물리적으로 일어날 수 있다 (이를 "막 주조 (film casting)"라 부를 수 있다). 그러나, 경화는 적어도 부분적으로 화학 반응 ("가교") 을 포함하며, 이 경우 성분 c) 의 분자량이 증가한다. 그러한 반응의 예로는, 예컨대 C = C 이중 결합을 통한 중합 반응 또는 응축 반응이 있다. 이를 반응은 열에 의해 또는 고에너지 방사선 (energy-rich radiation) (예컨

대, 전자 빔 방사선, 감마선, UV 또는 가시광선)에 의해 개시될 수 있다. 본 발명의 내용에 있어서, 물 및 /또는 용매를 증발시킴으로써 경화될 수 있는 열경화성 폴리머 및/또는 폴리머가 성분 c)로서 채용되는 것이 바람직하다. 열 입력은 열 전달 매체 (예컨대 예열된 기판 또는 고온 공기 등) 또는 적외선에 의해 이루어 질 수 있다.

<23> 방식 조성물은 부가적인 성분 d)로서 인산염 이온을 포함하는 것이 바람직하다. 이는 인산의 형태 및/또는 그 염의 형태로 첨가될 수 있다. 인산을 첨가하는 경우, 염기성 물질을 첨가함으로써 방식 조성물의 pH 를 요구되는 범위로 조정하는 것이 필요할 수 있다. 이하에서 언급되는 금속의 산화물 또는 탄산염이 대응하는 금속 이온의 존재를 원하는 경우 염기성 물질로서 사용될 수 있다. 도입되는 인산염 이온의 형태와 무관하게, 상이하게 양자가 가해진 (protonated) 인산염 이온 종들 (species) 사이의 대응 평형은 처리 조성물의 pH 에 따라 처리 조성물에서 조정된다. 단순화를 위해, 방식 조성물의 바람직한 조성물에 대해 이하에서 나타낸 하기 정량적 데이터에 있어서, 인산염 이온이 인산의 형태로 존재하는 것으로 가정한다.

<24> 또한, 본 발명에 따른 방식 조성물은 부가적인 성분 e)로서 망간 이온 및/또는 마그네슘 이온을 포함할 수 있다. 망간 이온의 존재가 바람직하다. 이 경우, 마그네슘 이온은 망간 이온과 더불어 존재할 수 있으며, 마그네슘 이온이 바람직하다. 이들 금속 이온은, 인산을 갖는 이들 금속의 산화물, 수산화물 또는 탄산염을 처리함으로써 얻어지는 인산염으로서 방식 조성물에 도입되는 것이 바람직하다. 또한, 이들 산화물, 수산화물 또는 탄산염은 인산의 존재 하에서 pH 를 원하는 범위로 조정하기 위해 염기성 성분으로서 기여할 수 있다.

<25> 또한, 본 발명에 따른 방식 조성물은 퀼레이트 착물을 형성할 수 있는 성분 f)로서 적어도 1종의 유기 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 퀼레이트 착물을 형성할 수 있는 예시적인 유기 화합물 (분자 또는 이온)에는, 아미노 알킬렌 포스폰산, 특히 아미노 메틸렌 포스포노 카르복실산, 포스포노 카르복실산, 제미닐 디포스폰산 및 인산의 에스테르, 그리고 각각의 염이 있다. 선택된 예로는, 포스포노 부탄 트리카르복실산, 아미노 트리스-(메틸렌 포스폰산), 디에틸렌트리아민펜타(메틸렌 포스폰산), (2-히드록시에틸)아미노 비스(메틸렌 포스폰산), 에틸렌디아민테트라카스(메틸렌 포스폰산), 헥사메틸렌디아민테트라카스(메틸렌 포스폰산), (2-에틸헥실)-아미노 비스(메틸렌 포스폰산), n-옥틸아미노 비스(메틸렌 포스폰산), 시클로헥산-1,2-디아민 테트라카스(메틸렌 포스폰산), 펜타에틸렌헥사민 옥타카스(메틸렌 포스폰산), N,N-비스(3-아미노프로필)아미노 헥사카스(메틸렌 포스폰산) 이 있다.

<26> 다른 실질적인 예로는;

1-히드록시-1-페닐메탄-1,1-디포스폰산

p-히드록시페닐-1-아미노 메탄-1,1-디포스폰산

1-히드록시-1-페닐메탄-1,1-디포스폰산

1-아미노-1-페닐메탄-1,1-디포스폰산

4-아미노페닐-1-히드록시메탄-1,1-디포스폰산

p-아미노페닐-1-아미노 메탄-1,1-디포스폰산

p-클로로페닐메탄-1,1-디포스폰산

1-클로로-1-페닐메탄-1,1-디포스폰산

p-클로로페닐-1-히드록시메탄-1,1-디포스폰산

1-클로로페닐메탄-1,1-디포스폰산

p-클로로페닐-1-클로로메탄-1,1-디포스폰산

4-클로로페닐-1-클로로메탄 디포스폰산

p-히드록시페닐아미노 메틸렌 디포스폰산

3,4-디메틸페닐-1-클로로메탄 디포스폰산

3,4-디메틸페닐-1-히드록시메탄 디포스폰산

3,4-디메틸페닐아미노 메탄 디포스폰산

- <43> 3,4-디메틸페닐-1-클로로메탄-1,1-디포스폰산
- <44> 4-디메틸아미노페닐-1-히드록시메탄 디포스폰산
- <45> 4-(N-벤질-N,N-디메틸아미노)-페닐-1-히드록시메탄 디포스폰산
- <46> 4-트리메틸아미노페닐-1-히드록시메탄 디포스폰산
- <47> 3,4,5-트리메톡시페닐-1-아미노 메탄-1,1-디포스폰산
- <48> 1-비스-(N-히드록시메틸)-아미노-1-페닐메탄-1,1-디포스폰산
- <49> 3,5-디클로로-4-히드록시페닐-히드록시메탄 디포스폰산
- <50> 3,5-디브로로-4-히드록시페닐-아미노 메탄 디포스폰산
- <51> 1-아미노-1-시클로헥실메탄-1,1-디포스폰산
- <52> 1-히드록시-1-시클로헥실메탄-1,1-디포스폰산
- <53> [4-(아미노메틸)-시클로헥실]-1-히드록시메탄-1,1-디포스폰산
- <54> N-(히드록시메틸)-1-아미노 에탄-1,1-디포스폰산
- <55> 1,3-디아미노 프로판-1,1-디포스폰산
- <56> 3-디메틸아미노-1-아미노 프로판-1,1-디포스폰산
- <57> 3-모노메틸아미노-1-아미노 프로판-1,1-디포스폰산
- <58> 3-(N-도데실아미노)-1-아미노 프로판-1,1-디포스폰산
- <59> 3-(N,N-도데실메틸아미노)-1-아미노 프로판-1,1-디포스폰산
- <60> 3-(N-디메틸도데실아미노)-1-아미노 프로판-1,1-디포스폰산
- <61> 2-아미노-2-메틸-1-히드록시프로판-1,1-디포스폰산
- <62> 3-아미노-1-히드록시-3-페닐프로판-1,1-디포스폰산
- <63> 3-아미노-3-페닐-1-히드록시프로판-1,1-디포스폰산
- <64> 3-디에틸아미노-1-히드록시프로판-1,1-디포스폰산
- <65> 3-N,N-디메틸아미노-1-히드록시프로판-1,1-디포스폰산
- <66> 3-N-비스-(히드록시에틸)-아미노-1-히드록시프로판-1,1-디포스폰산
- <67> 3-(N-도데실아미노)-1-히드록시프로판-1,1-디포스폰산
- <68> 1,3-디히드록시-3-페닐프로판-1,1-디포스폰산
- <69> 3-디메틸아미노-1-히드록시프로판-1,1-디포스폰산
- <70> 1,3-디히드록시프로판-1,1-디포스폰산
- <71> 1-히드록시-3-디에틸아미노 프로판-1,1-디포스폰산
- <72> 1,3-디히드록시-3-페닐프로판-1,1-디포스폰산
- <73> 1,3-디아미노 부탄-1,1-디포스폰산
- <74> 1-히드록시-3-아미노 부탄-1,1-디포스폰산
- <75> 3-모노에틸아미노-1-아미노 부탄-1,1-디포스폰산
- <76> 4-아미노-1-히드록시부탄-1,1-디포스폰산
- <77> 4-N,N-디메틸아미노-1-히드록시부탄-1,1-디포스폰산
- <78> 6-아미노-1-히드록시헥산-1,1-디포스폰산

- <79> 1,6-디히드록시헥산-1,1-디포스폰산
- <80> 1,11-디히드록시운데칸-1,1-디포스폰산
- <81> 11-아미노-1-히드록시운데칸-1,1-디포스폰산
- <82> 1,2-디아미노시클로헥산테트라카이스(메틸렌 포스폰산)
- <83> 글루카민-비스(메틸렌 포스폰산)
- <84> 1-우레이도 에탄-1,1-디포스폰산
- <85> 피리미딜-2-아미노 메탄 디포스폰산
- <86> 피리미딜-2-아미노 메틸렌 디포스폰산
- <87> N,N'-디메틸우레이도 메탄 디포스폰산
- <88> N-(2-히드록시에틸)에틸렌디아민-N,N',N'-트리스메틸렌 포스폰산
- <89> 아미노 아세트산-N,N-디메틸렌 포스폰산
- <90> 1,2-디아미노 프로판테트라카이스(메틸렌 포스폰산)
- <91> 2-히드록시프로판-1,3-디아민테트라카이스(메틸렌 포스폰산)
- <92> 5-히드록시-3-옥사-1-아미노 펜坦-비스(메틸렌 포스폰산)
- <93> 이미노 비스(메틸렌 포스폰산)
- <94> y,y-디포스포노-N-메틸 뷰티로락탐
- <95> 아미디노 메틸렌 디포스폰산
- <96> 포르밀아미노 메탄 디포스폰산
- <97> 2-이미노 피페리돈-6,6-디포스폰산
- <98> 2-이미노 피롤리돈-5,5-디포스폰산
- <99> N,N'-디메틸이미노 피롤리돈-5,5-디포스폰산
- <100> 1-메틸-2-피롤리돈-5,5-디포스폰산
- <101> 아미노 디아세트산-N-메틸포스폰산
- <102> 1,3-디히드록시-2-메틸프로판-N,N-디메틸렌 포스폰산
- <103> 1,2-디히드록시프로판-3-아미노-비스(메틸렌 포스폰산)
- <104> 2-히드록시프로판-1,3-디아민테트라카이스(메틸렌 포스폰산)
- <105> 3,6-디옥사-1,8-디아미노 옥탄-테트라카이스(메틸렌 포스폰산)
- <106> 1,5-디아미노 펜坦테트라카이스(메틸렌 포스폰산)
- <107> 메틸아미노 디메틸렌 포스폰산
- <108> N-헥실아미노 디메틸렌 포스폰산
- <109> 헤실아미노 디메틸렌 포스폰산
- <110> 3-피코릴아미노 디메틸렌 포스폰산
- <111> 메탄 디포스폰산
- <112> 디클로로메탄 디포스폰산
- <113> 디클로로메탄 디포스폰산의 테트라이소프로필 에스테르
- <114> 1,1-디포스포노에탄-2-카르복실산

- <115> 에탄-1,1-디포스폰산
- <116> 에탄-1,1,2-트리포스폰산
- <117> 1,2-디포스포노에탄-1,2-디카르복실산
- <118> 에탄-1,1,2,2-테트라포스폰산
- <119> 1-포스포노에탄-1,2,2-트리카르복실산
- <120> 포스포노아세트산
- <121> α-클로로-α-포스포노아세트산
- <122> 1-포스포노프로판-2,3-디카르복실산
- <123> 1-포스포노프로판-1,2,3-트리카르복실산
- <124> 프로판-1,1,3,3-테트라포스폰산
- <125> 아미노 메탄 디포스폰산
- <126> 디메틸아미노 메탄 디포스폰산
- <127> N-데실아미노 메탄-1,1-디포스폰산;
- <128> N-데실아미노 메탄 디포스폰산
- <129> N,N-디메틸아미노 메탄 디포스폰산
- <130> 디메틸아미노 메탄 디포스폰산
- <131> 1-아미노 에탄-1,1-디포스폰산
- <132> 1-아미노-2-클로로에탄-1,1-디포스폰산
- <133> 1-아미노-2-페닐에탄-1,1-디포스폰산
- <134> 1-모노메틸아미노에탄-1,1-디포스폰산
- <135> N-모노히드록시메틸아미노 에탄-1,1-디포스폰산
- <136> 1-아미노 프로판-1,1-디포스폰산
- <137> 1-아미노 프로판-1,1,3-트리포스폰산
- <138> 1-아미노 부탄-1,1-디포스폰산
- <139> 1-아미노 헥산-1,1-디포스폰산
- <140> 1-아미노 데칸-1,1-디포스폰산
- <141> 1-아미노 헥사데칸-1,1-디포스폰산
- <142> 1-히드록시-3,6,9-트리옥사데칸-1,1-디포스폰산
- <143> 코코 알킬아미노 비스(메틸렌 포스폰산)
- <144> 4-에틸-4-메틸-3-옥소-1-아미노헥산-1,1-디포스폰산
- <145> 1-히드록시-3-옥소-4-에틸-4-메틸헥산-1,1-디포스폰산
- <146> 1-아미노-4-에틸-4-메틸-3-옥소헥산-1,1-디포스폰산
- <147> 1-히드록시-3-옥소-4-에틸-4-메틸헥산-1,1-디포스폰산
- <148> 4-에틸-4-메틸-3-옥소헥스-1-엔-1,1-디포스폰산
- <149> 4-메틸-4-에틸-3-옥소헥스-1-엔-1,1-디포스폰산
- <150> 1-아미노-3-옥소-4,4-디메틸헵탄-1,1-디포스폰산

- <151> 1-히드록시-3-옥소-4,4-디메틸헵탄-1,1-디포스폰산
- <152> 4,4-디메틸-3-옥소-헵트-1-엔-1,1-디포스폰산
- <153> 4,4-디메틸-3-옥소-헵트-1-엔-1,1-디포스폰산
- <154> 1-아미노-3-옥소-4,4-디메틸데칸-1,1-디포스폰산
- <155> N-에틸아미노 (페닐메탄 디포스폰산)
- <156> 1-히드록시에탄-1,1-디포스폰산
- <157> 2-[벤즈이미다졸일-(2,2)-]-에탄 디포스폰산;
- <158> 2-[벤즈이미다졸일-(2,2)-]-에탄 디포스폰산
- <159> N-카르복시메탄-1-아미노 에탄-1,1-디포스폰산
- <160> 1,5-디아미노 펜탄-1,1,5,5-테트라포스폰산
- <161> α-옥타데실-포스포노숙신산
- <162> α-N-도데실아미노 벤질포스폰산
- <163> β-트리플루오로메틸-β-포스포노부티르산
- <164> 1-데실피롤리돈-2,2-디포스폰산 피롤리돈-5,5-디포스폰산
- <165> 2,2-디포스포노-N-데실피롤리돈
- <166> y,y-디포스포노-N-메틸 뷰티로락탐
- <167> 벤젠 아인산
- <168> 1,4-티아진 디옥사이드-N-메탄 디포스폰산
- <169> p-(1,4-티아진 디옥사이드)-N-페닐렌-히드록시메탄 디포스폰산
- <170> α-(1,4-티아진 디옥사이드)-N-에탄-α, α-디포스폰산
- <171> 3-(1,4-티아진 디옥사이드)-N-1-히드록시프로판-1,1-디포스폰산
- <172> 6-(1,4-티아진 디옥사이드)-N-1-히드록시헥산-1,1-디포스폰산
- <173> 11-(1,4-티아진 디옥사이드)-N-1-히드록시운데칸-1,1-디포스폰산
- <174> 아자시클로펜탄-2,2-디포스폰산
- <175> N-메틸아자시클로펜탄-2,2-디포스폰산
- <176> N-데실아자시클로펜탄-2,2-디포스폰산
- <177> N-테트라데실아자시클로펜탄-2,2-디포스폰산
- <178> 아자시클로헥산-2,2-디포스폰산
- <179> 1-(4,5-디히드로-3H-피롤-2-일)-피롤이디닐이텐-2,2-디포스폰산
- <180> 히드록시메탄 디포스폰산
- <181> 1-옥사에탄-1,2-디포스폰산
- <182> 1-히드록시프로판-1,1-디포스폰산
- <183> 1-히드록시부탄-1,1-디포스폰산
- <184> 1-히드록시펜탄-1,1-디포스폰산
- <185> 1-히드록시옥탄-1,1-디포스폰산이 있다.
- <186> 방식 조성물이 성분 g)로서 몰리브덴산염 이온 및/또는 텉스텐산염 이온을 추가로 포함하는 것이 또한 바람직

하다. 이들은 암모늄 염 또는 알칼리 금속 염으로서 도입되는 것이 바람직하다.

<187> 그리고, 방식 조성물이 성분 h)로서 아연, 코발트, 니켈, 바나듐 및 철 이온에서 선택되는 적어도 1종의 양이온을 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 이는 방식 조성물 내 용해된 이온으로서, 교환가능한 양이온으로서 방식 안료 b)에 결합되는 이온을 의미한다. 이들 양이온은, 위에서 언급한 망간 이온 및/또는 마그네슘 이온과 같이, 인산염으로서 도입되는 것이 바람직하다. 다시 한번, 이는 이들 이온의 산화물, 수산화물 또는 탄산염을 인산으로 처리함으로써 이루어질 수 있다. 특히 방식 조성물은 아연 이온을 포함하는 것이 바람직하다.

<188> 그리고, 방식 조성물이 성분 i)로서 철 (II) 이온 및 히드록실아민, 히드록실암모늄 염 또는 히드록실아민-방출 화합물에서 선택되는 적어도 1종의 환원제를 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 이는 방식 조성물이 망간 (II) 이온을 포함하는 경우에 특히 그러하다.

<189> 정의에 의해, 방식 조성물은 적어도 성분 a), b) 및 c)를 포함한다. 단일 추가적인 기능성 성분 d) ~ i) 각각은 본 발명에 따른 방식 조성물의 특성 프로파일에서 특정 성질을 향상시킨다. 따라서, 방식 조성물이 기능성 성분 d) ~ i) 중 적어도 1종, 바람직하게는 적어도 2종, 그리고 특히 적어도 3종을 포함하는 것이 특히 바람직하다. 예컨대, 방식 조성물이 망간 이온 및/또는 마그네슘 이온뿐만 아니라 인산염 이온을 포함하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 방식 조성물이 인산염 이온, 및 퀄레이트 치물을 형성할 수 있는 적어도 1종의 유기 화합물을 동시에 포함하는 것이 바람직하다. 다른 바람직한 실시형태에서, 방식 조성물은 망간 이온 및/또는 마그네슘 이온과, 부가적으로는 아연, 코발트, 니켈, 바나듐 및 철 이온에서 선택되는 적어도 1종의 양이온을 포함한다. 망간 (II) 이온이 존재하는 경우, 방식 조성물은 환원제 i)를 더 포함하는 것이 바람직하다.

<190> 다른 바람직한 실시형태에서, 방식 조성물은 몰리브덴산염 이온 및/또는 텉스텐산염 이온과 함께 성분 d), e), f) 및 h) 중 적어도 1종을 포함한다.

<191> 특히 바람직한 방식 조성물은 각각의 성분 d), e), f), g) 및 h) 중 적어도 1종의 대표물을 포함한다.

<192> 유기 폴리머 c)는 단지 라디칼 중합성 에틸렌계 불포화 모노머를 포함한다.

<193> 예컨대, 다음의 에틸렌계 불포화 모노머, 즉 스티렌과 α-메틸스티렌과 같은 비닐 방향족 모노머, 특히 아크릴과 메타크릴 산의 메틸-, 에틸-, n-부틸-, 이소부틸-, 펜틸-, 헥실-, 헵틸-, 옥틸-, 노닐-, 디실- 및 2-에틸헥실 에스테르, 푸마르산과 말레산의 디메틸- 또는 디-n-부틸 에스테르과 같이, 일반적으로 1 ~ 12, 바람직하게는 1 ~ 8 개의 탄소 원자를 갖는 알카놀을 갖는 특히 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 푸마르산과 이타콘산과 같은, 바람직하게는 3 ~ 6 개의 탄소 원자를 포함하는 α, β-모노에틸렌계 불포화 모노카르복실산과 디카르복실산의 에스테르가 사용될 수 있다.

<194> 게다가, 복수의 에틸렌계 불포화 이중 결합을 갖는 모노머가 사용될 수 있다. 예로는, 디비닐벤젠, 비닐 메타크릴레이트, 비닐 아크릴레이트, 아릴 메타크릴레이트, 아릴 아크릴레이트, 디아릴 말레이트, 디아릴 푸마레이트, 메틸렌 비스아크릴아미드, 시클로펜타디에닐 아크릴레이트, 트리아릴시아누레이트 또는 트리아릴이소시아누레이트뿐만 아니라, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,2-프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 1,4-부틸렌 글리콜 디아크릴레이트 및 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,2-프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,4-부틸렌 글리콜 디메타크릴레이트와 같은 알킬렌 글리콜 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트가 있다.

<195> 유기 폴리머 c)는 바람직하게는 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르로부터 선택되는 적어도 1종의 모노머를 포함하고, 에폭시, 실란, 히드록시, 카르복실, 인산 및 인산 에스테르 기로부터 선택되는 적어도 한 종류의 기능기를 갖는다.

<196> 유기 폴리머가 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르에서 선택되는 적어도 2종의 모노머를 포함하고, 아크릴산 에스테르와 메타크릴산 에스테르에서 선택되는 적어도 1종의 모노머가 포함되고, 상기 폴리머가 에폭시, 실란, 히드록시, 카르복실, 인산 및 인산 에스테르 기에서 선택되는 적어도 한 종류의 기능기를 갖도록 구성되는 것이 특히 바람직하다.

<197> 이와 관련하여, 인산 기 또는 인산 에스테르 기를 운반하는 폴리머가 바람직하다. 여기서, 인산 기 또는 인산 에스테르 기를 운반하는 모노머의 분율 (fraction) 이 0.5 ~ 4, 바람직하게는 1 ~ 2 몰% 인 것이 바람직하

다. 바람직하게는, 인산 기 또는 인산 에스테르 기와 더불어, 에폭시 기, 실란 기, 카르복실 기 및 수산기에서 선택되는 적어도 1종의 다른 기가 폴리머에 존재한다. 여기서, 폴리머 내 수산기 함량은 0.5 ~ 3.5 g/kg 폴리머 일 수 있다. 특히 바람직한 폴리머는 인산 기 또는 인산 에스테르 기, 카르복실 기 및 수산기를 포함한다.

<198> 또한, 수산기, 카르복실 기, 인산 기 또는 인산 에스테르 기 외에, 폴리머가 카르복실산 아미드 기를 추가로 갖고, 적어도 1종의 히드록시알킬 기, 바람직하게는 적어도 1종의 히드록시메틸 기가 카르복실산 아미드 기의 질소 원자에 결합되는 것이 바람직하다. 특히, 인산 기 또는 인산 에스테르 기, 및 상기한 카르복실산 아미드 기뿐만 아니라 수산기와 카르복실 기도 갖는 폴리머가 바람직하다.

<199> 그러한 모노머의 예로는, 히드록시아크릴레이트 및 히드록시메타크릴레이트의 n-메틸올아크릴아미드, 글리시딜 메타크릴레이트 및 인산 에스테르와 같은 화합물뿐만 아니라, n-히드록시에틸, n-히드록시프로필 또는 n-히드록시부틸 아크릴레이트 및 메타크릴레이트와 같은 메타크릴산 및 아크릴산의 C1-C8 히드록시알킬 에스테르가 있다.

<200> 폴리머 c) 가 어떠한 실란 기를 갖지 않는 경우, 퀼레이트 착물을 형성할 수 있는 유기 화합물 f) 의 첨가가 원리적으로 바람직하다.

<201> 그리고, 이 본질적인 폴리머 c) 외에, 특정 톱코트 (top coat) 와의 양립성을 개선하는 특정 역할을 하는 다른 폴리머가 존재할 수 있다. 예로는, 폴리우레탄, 폴리에스테르 및 에폭시 종류의 폴리머뿐만 아니라, OH 기를 포함하는 다른 폴리머가 있다. 방식 조성물의 총 폴리머 함량에 대한 이들 부가적인 폴리머의 비는 1 ~ 20 wt% 일 수 있다.

<202> 그리고, 방식 조성물은 예컨대 페인트 제조용 안료 페이스트의 연삭을 위해 공지된 것 등의 분산 첨가제를 포함할 수 있다.

<203> 방식 조성물은, 사용 준비된 상태에서, 방식 조성물 전체에 기초하여 다음의 비율로 성분을 포함한다: 물: 25 ~ 69.7 wt%,

<204> a) 헤사플루오로 티탄산 또는 헤사플루오로 지르콘산으로서 산출된 티타늄 및/또는 지르코늄의 플루오로 착이온: 0.3 ~ 3 wt%, 바람직하게는 0.5 ~ 2 wt%,

<205> b) 방식 안료(들): 총 5 ~ 25 wt%, 바람직하게는 10 ~ 20 wt%,

<206> c) 상기 pH 범위에서 수용성 또는 수분산성이고 농도 50 wt% 의 수용액에서 1 ~ 3 의 pH 를 나타내는 유기 폴리머: 25 ~ 50 wt%, 바람직하게는 30 ~ 40 wt%,

<207> d) 인산으로서 산출된 인산염 이온 : 0 ~ 5 wt%, 바람직하게는 0.5 ~ 4 wt%,

<208> e) 망간 이온 및/또는 마그네슘 이온: 총 0 ~ 2 wt%, 바람직하게는 0.1 ~ 1 wt%,

<209> f) 퀼레이트 착물을 형성할 수 있는 유기 화합물(들): 총 0 ~ 5 wt%, 바람직하게는 0.5 ~ 3 wt%,

<210> g) 암모늄 염으로서 산출된 몰리브덴산염 이온 및/또는 텉스텐산염 이온: 총 0 ~ 1 wt%, 바람직하게는 0.05 ~ 0.5 wt%,

<211> h) 아연, 코발트, 니켈, 바나듐 및 철에서 선택된 양이온: 총 0 ~ 1 wt%, 바람직하게는 0.1 ~ 0.5 wt%,

<212> i) 철 (II) 이온 및 히드록실아민, 히드록실 암모늄염, 또는 히드록실아민을 분리시킬 수 있는 화합물로부터 선택된 환원제: 총 0 ~ 0.1 wt%, 바람직하게는 0.005 ~ 0.05 wt%.

<213> 이들 성분 외에, 예컨대 상기한 부가적인 폴리머 및/또는 분산 첨가제와 같은 다른 보조제 또는 첨가제가 존재할 수 있다. 자연적으로, 개별 성분의 분율은 합계 100 % 가 되도록 선택된다. 언급된 성분 a) ~ i) 에 더불어 다른 성분이 존재하는 경우에도 또한 그러하다. 바람직한 실시형태에서, 방식 조성물은, 위에서 언급된 부가적인 폴리머와 첨가제의 보충이 필요하다면, 물과 성분 a) ~ c), 그리고 성분 d) ~ i) 중 1종 이상만을 포함한다. 언급한 이온 성분에 대응하는 반대 이온이 존재해야 한다는 것을 고려해야 한다. 예컨대, 몰리브덴산염 이온 및/또는 텉스텐산염 이온이 암모늄 또는 알칼리 금속 염으로서 사용되는 것이 바람직하다. 그러나, 대체로 방식 조성물이 음이온으로서 존재하는 플루오로 착물 a) 의 음이온, 방식 안료 b) 및 폴리머 c) 의 음이온 기, 인산염 이온 d), 및 퀼레이트 착물을 형성할 수 있는 선택적인 유기 화합물 f) 의 음이온 외에, 다른 음이온을 포함하지 않는 것이 바람직하다. 이 조건은, 방식 조성물의 침전 및 경화 후에,

물에 잘 용해되고 방식 효과를 약화시키는 염이 코팅에 잔류하지 않는 것을 보장한다.

<214> 특히, 본 발명에 따른 방식 조성물은 예컨대 베이킹 (baking)의 조건 하에서 휘발성이며 "휘발성 유기 탄소 (VOC)"로서 주변 공기에 도달하는 유기 용매와 같은 가능한 유기 화합물을 가장 적게 포함해야 한다. 따라서, 방식 조성물이 대기압에서 150 °C 미만 내지 최대 150 °C의 비등점을 갖는 유기 화합물을 5 wt% 이하, 바람직하게는 2 wt% 이하, 특히 0.5 wt% 이하로 포함하는 것이 바람직하다.

<215> 넓은 도포가능성, 생산 속도 및 에너지 소비의 측면에서, 방식 조성물이 가해진 금속 기판이 150 °C를 초과하지 않는 온도에서 경화되는 것이 바람직하다. 그러므로, 유기 폴리머 c)는 150 °C 이하, 바람직하게는 100 °C 이하의 온도에서, 60 초 이하, 바람직하게는 30 초 이하의 시간 내에 경화될 수 있는 특성을 갖는 것이 바람직하다. 언급된 온도는 방식 조성물이 침전된 금속 기판의 기판 온도이다.

<216> 상기한 조성물은 사용 준비된 형태의 방식 조성물을 보여주며, 이는 금속 기판과 접촉될 수 있다. 이 형태에서는, 실제 조성에 따라, 제한된 저장 능력을 나타낼 수 있으며, 즉 시간 경과에 따라 석출물 또는 젤이 형성될 수 있다. 그러나, 일반적으로 사용 준비된 방식 조성물은 제조 공정에 사용되기에 충분할 정도로 오랫동안 충분히 안정적이다. "포트 수명 (pot life)", 즉 사용 준비된 방식 조성물이 처리되어야 하는, 다시 말해 금속 기판에 침전되어야 하는 시간은, 일반적으로 적어도 12 시간, 바람직하게는 적어도 24 시간, 특히 적어도 7 일이다. 이러한 안정성에의 충분한 기여는 이미 설명한 폴리머 c)의 특정 선택에 기인한다. 분산 첨가제도 또한 긍정적인 효과를 미칠 수 있다.

<217> 그러나, 방식 조성물은 일반적으로 수주일 또는 수개월 동안 저장될 수 없다. 그 결과, 적어도 2 개의 분리된 용액 또는 분산물의 형태로 바람직하게 공급 및 저장되고, 이는 위에서 언급된 포트 수명 내에서 사용하려고 하는 때에 먼저 함께 혼합된다. 제 1 용액 또는 분산물은, 바람직하게는 예컨대 페인트 제조용 안료 페이스트의 연삭을 위해 공지된 것 등의 적어도 1종의 분산 첨가제와 함께 물에 분산된 방식 안료 b)를 포함하는 것이 특히 바람직하다. 이 용액 또는 분산물은 바람직하게는 폴리머 c)를 포함하지 않는다. 제 2 용액 또는 분산물은 폴리머 c)를 포함한다. 성분 a) 및 선택적으로는 성분 d) ~ i) 중 1종 이상이 제 1 또는 제 2 용액 또는 분산물에 존재할 수 있다. 이 경우 제 2 폴리머-함유 용액 또는 분산물에서 이들 성분이 발견되는 것이 바람직하다.

<218> 본 기술분야의 당업자는 위에서 언급된 성분, 특히 무기 화합물이 서로 반응할 수 있고, 따라서 언급된 pH 조건 하에서 안정적인 형태로 처리 용액에 존재할 수 있다는 것을 인지할 것이다. 예컨대, 플루오로 착물은 유리산 (free acid) 형태로 부분적으로 존재한다.

<219> 다른 태양에서, 본 발명은, 금속 스트립의 피복 방법으로서, 경화 후에 0.5 ~ 10 µm, 바람직하게는 1 ~ 5 µm의 두께를 갖는 층이 얻어지도록, 그러한 두께로 위에서 설명한 방식 조성물을 이동 금속 스트립에 가하고, 최대 60 초, 바람직하게는 최대 30 초의 시간 동안 최대 150 °C, 바람직하게는 최대 100 °C의 온도까지 가열하여 경화시키는 금속 스트립의 피복 방법에 관한 것이다.

<220> 특히 금속 스트립 표면에서의 사용을 위해, 금속 스트립에의 롤 코팅 (화학코팅), 스트립핑, 딥핑/스퀴징 아웃 또는 분무/스퀴징 아웃에 의해 공지된 방식으로 도포 용액이 가해진다. 도포는 10 ~ 50 °C, 특히 15 ~ 35 °C의 온도에서 이루어지는 것이 바람직하다. 온도는 작업물 또는 처리 용액을 통한 열 전달에 의해 조정될 수 있다. 마지막으로, 적절한 열 전달은 막의 형성, 막의 가교 및 금속 표면에의 고정 (anchorage)을 동시에 야기한다. 이를 위해, 1 ~ 60 초, 바람직하게는 1 ~ 30 초의 시간 동안 50 ~ 150 °C, 바람직하게는 60 ~ 100 °C의 피크 금속 온도 (PMT)에 도달되어야 한다.

<221> 본 발명에 따른 방식 조성물을 이용한 코팅은 제 1 방식 조치가 된다. 이는 어떠한 방식 조치도 거치지 않은 새로이 생성된 또는 깨끗하게 세척된 금속 표면이 본 발명에 따른 방식 조성물과 접촉되고 그 방식 조성물이 경화되는 것을 의미한다. 이런 식으로, 방식 기본 코팅을 갖는 금속 표면이 얻어진다. 금속 스트립은 이 형태에서 저장 및/또는 선적될 수 있다. 그리고, 조각들로 절단되어 선택적으로 선적될 수 있으며, 구조적 유닛으로 다른 조각과 함께 결합될 수 있다. 본 발명에 따른 방식 조성물로 피복된 금속 표면은 방식 조성물에의 부가적인 코팅 침전 없이 상품화 및 후처리될 수 있다. 최종 목적 용도에 따라, 일단 최종 금속 대상물이 제조되고 나서 부가적인 장식 코팅 또는 방식 코팅이 도포될 수 있다.

<222> 또는, 본 발명에 따른 방식 조성물과 접촉된 금속 스트립 또는 그로부터 절단해 낸 금속 시트는, 이 금속 스트립 또는 금속 시트가 서브어셈블리로 상품화 및/또는 후처리되기 전에, 예컨대 페인트와 같은 적어도 1종의 부가적인 장식 코팅 또는 방식 코팅으로 오버코팅될 수 있다. 이 경우, 본 발명에 따른 방식 조성물은 "프라

이미 (primer)"로서 기능한다.

&lt;223&gt;

본 발명에 따른 방법은, 아연 또는 아연 합금, 알루미늄 또는 알루미늄 합금의 스트립과, 아연 또는 아연 합금 또는 알루미늄 또는 알루미늄 합금과 접촉되는 강 스트립에서 선택되는 금속 스트립을 피복하기에 특히 적합하다. 여기서, "아연 합금" 또는 "알루미늄 합금"은 50 원자% 초과의 아연 또는 알루미늄으로 이루어진 합금을 의미하는 것이다. 아연 또는 아연 합금으로 피복된 강 스트립은 아연 또는 아연 합금을 이용하여 전해적으로 또는 멜트 침지 코팅에 의해 피복될 수 있다. 여기서, 강 스트립에 침전된 아연 합금은 알루미늄이 풍부할 수 있고, 또는 침전된 알루미늄 합금은 아연이 풍부할 수 있다. 그러한 피복된 강 스트립은 Galfan<sup>R</sup> 또는 Galvalume<sup>R</sup>이라는 상표명으로 알려져 있다.

&lt;224&gt;

마지막으로, 제 3 태양에서, 본 발명은 피복 금속 스트립 또는 이 스트립에서 절단해 낸 금속 시트에 관한 것으로서, 이는 선택적으로 성형될 수 있고, 본 발명의 방법에 따라 얻어지는 코팅을 갖는다. 이 경우에도, 위에서 열거한 재료로 이루어진 금속 스트립 또는 이 스트립에서 절단해 낸 금속 시트가 바람직하다. 본 발명의 방법의 실시형태에 따르면, 피복 금속 스트립 또는 그 스트립에서 절단해 낸 금속 시트는 구조물로 선택적으로 성형될 수 있고, 단독 방식 코팅으로서 본 발명의 방법에 따라 얻어지는 코팅을 가질 수 있다. 이 경우, 본 발명의 코팅은 부가적인 장식 또는 부가적인 방식 층으로 오버코팅되지 않는다. 그러나, 본 발명은 피복 금속 스트립 또는 이 금속 스트립에서 절단해 낸 금속 시트에도 또한 관련되며, 이는 선택적으로 서브 어셈블리로 성형될 수 있고, 본 발명의 방법에 따라 얻어지는 코팅 위에 적어도 1종의 부가적인 장식 또는 방식 코팅을 갖는다.