



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0126658  
(43) 공개일자 2013년11월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C23C 22/78 (2006.01) C23C 22/80 (2006.01)  
C23C 22/06 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2013-7017605  
(22) 출원일자(국제) 2011년12월07일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2013년07월05일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2011/063789  
(87) 국제공개번호 WO 2012/078788  
국제공개일자 2012년06월14일  
(30) 우선권주장  
61/420,509 2010년12월07일 미국(US)

(71) 출원인  
니혼 파커라이징 가부시키가이샤  
일본 도쿄도 주오구 니혼마시 1초메 15방 1고  
(72) 발명자  
본크 도널드 알  
미국 48036 미시간주 클린턴 타운쉽 노스 누넬리  
21331  
카픽 에디스  
미국 48312 미시간주 스틸링 하이츠 헤이우드 서  
클 8490  
시엔코우스키 마이클 엘  
미국 48093 미시간주 워렌 글로리아 코트 31745  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

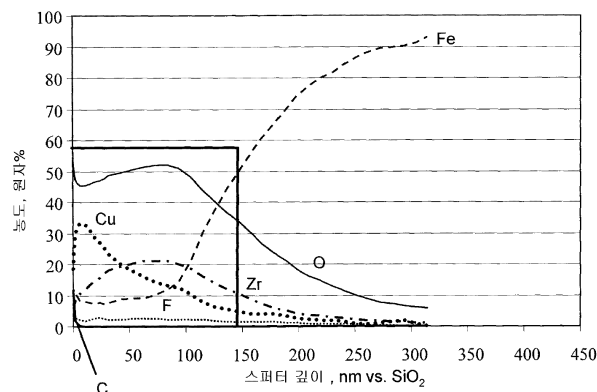
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 지르코늄, 구리 및 금속 킬레이트화제를 함유하는 금속 전처리 조성물 및 금속 기판 상의 관련 코팅

(57) 요약

금속 전처리 코팅 조성물 중의 구리를 킬레이트화하는 금속 킬레이트 화합물을 포함함으로써 전처리 코팅 조성물로 코팅된 금속 기판에 대한 도료의 접착을 개선시키는 지르코늄계 금속 전처리 코팅 조성물이 개시된다. 상기 전처리 코팅 조성물은 금속 킬레이트 화합물이 없는 것보다 장시간의 가사 수명을 갖고 따라서 광범위한 도포시간을 제공할 수 있다. 킬레이트화제는 금속 기판 상의 퇴적된 전처리 코팅 중에서 평균 전체 지르코늄의 원자%에 대한 구리의 원자%가 1.1 이하인 것을 보장하기에 충분한 양으로 존재한다. 전처리 코팅 조성물은 다양한 금속 기판을 처리하는데 유용하다.

대표도



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

물 및 용해된 Zr, 불화물의 공급원, 구리 킬레이트화제, 임의적으로는 규소, 붕소 및 이트륨 중 하나 이상을 포함하는 물질들 및 임의적인 첨가된 용해된 Cu 를 포함하는 지르코늄계 금속 전처리 코팅 조성물.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 구리 킬레이트화제가 지르코늄계 금속 전처리 코팅 조성물과의 접촉에 의해 금속 기판 상의 지르코늄계 코팅 중의 퇴적된 구리의 양을 감소시킬 수 있으며, 상기 구리 킬레이트화제가 금속 기판 상에 퇴적된 상기 코팅 중의 Zr 의 원자% 에 대한 Cu 의 원자% 의 평균 전체 비가 1.1 이하임을 제공하기에 충분한 양으로 존재하는 지르코늄계 금속 전처리 코팅 조성물.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 하기를 포함하는 지르코늄계 금속 전처리 코팅 조성물:

- A.) 50 내지 300 ppm 의 상기 용해된 Zr,
- B.) 0 내지 50 ppm 의 상기 첨가된 용해된 Cu,
- C.) 0 내지 100 ppm 의  $\text{SiO}_2$ ,
- D.) 150 내지 2000 ppm 의 총 불화물,
- E.) 10 내지 100 ppm 의 자유 불화물 및
- F.) 10 ppm 이상의 상기 구리 킬레이트화제.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 첨가된 용해된 Cu 가 코팅 조성물 중에 존재하고, 구리 킬레이트화제가 25 내지 1500 ppm 의 양으로 존재하는 지르코늄계 금속 전처리 코팅 조성물.

### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구리 킬레이트화제가 다수의 카르복실산 및/또는 포스포산 관능기를 갖는 분자들로부터 선택되는 지르코늄계 금속 전처리 코팅 조성물.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 구리 킬레이트화제가 아미노살리실산, 아스코르브산, 아스파르트산, 벤조산, 시트르산, 시아누르산, 디에틸렌트리아민-펜타메틸렌 포스포산, 디히드록시벤조산, 디메틸렌트리아민펜타아세트산, 에틸렌디아민테트라아세트산, 글루콘산, 글루탐산, 히드록시아세트산, 히드록시에틸리덴 디포스포산, 히드록시글루탐산, 이미노디숙신산, 코지산, 락트산, 말론산, 니트릴로트리아세트산, 니트로벤젠술폰산, 니트로살리실산, 옥살산, 폴리아크릴산, 폴리아스파르트산, 살리실산, 타르타르산, 및 상기 산들의 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 지르코늄계 금속 전처리 코팅 조성물.

### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 구리 킬레이트화제가 타르타르산 및/또는 그 염을 포함하는 지르코늄계 금속 전처리 코팅 조성물.

### 청구항 8

- a) 임의적으로는 금속 기판을 세척하는 단계;
- b) 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 지르코늄계 금속 전처리 코팅 조성물을 금속 기판에 도포함으로써, 금속 기판 상에 전처리 코팅을 형성하는 단계로서;

여기서 구리 킬레이트화제가 금속 기관 상에 퇴적된 전처리 코팅 중의 Zr 의 원자% 에 대한 Cu 의 원자% 의 평균 전체 비가 1.1 이하가 되도록 하기에 충분한 양으로 상기 지르코늄계 금속 전처리 코팅 조성물에 존재하는 것; 및

c) 금속 전처리 코팅된 금속 기관에 도료를 도포하는 단계

를 포함하는 금속 기관에 대한 도료 접착 개선 방법.

#### 청구항 9

a) 지르코늄계 전처리 코팅 조성물을 금속 기관에 도포하기 전에, 구리 킬레이트화제, 및 임의적으로는 구리를 포함하는 예비-린스와 금속 기관을 접촉시키는 단계;

b) 상기 금속 기관에, 용해된 Zr, 불화물의 공급원, 임의적으로는 규소, 붕소 및 이트륨 중 하나 이상을 포함하는 물질들, 및 임의적인 첨가된 용해된 Cu 를 포함하는 지르코늄계 금속 전처리 코팅 조성물을 도포함으로써 금속 기관 상에 전처리 코팅을 형성하는 단계

를 포함하는 지르코늄계 전처리 코팅 조성물에 의해 전처리가 실시된 금속 기관에 대한 도료 접착 개선 방법으로서,

여기서 구리 킬레이트화제가, 지르코늄계 전처리 코팅 조성물에 의해 금속 기관 상에 퇴적된 구리의 양을 금속 기관 상에 퇴적된 전처리 코팅 중의 Zr 의 원자% 에 대한 Cu 의 원자% 의 평균 전체 비가 1.1 이하가 되도록 조절하기에 충분한 양으로 예비-린스 중에 존재하는, 금속 기관에 대한 도료 접착 개선 방법.

#### 청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 구리 킬레이트화제가 10 ppm 이상 2000 ppm 이하의 양으로 존재하는 금속 기관에 대한 도료 접착 개선 방법.

#### 청구항 11

금속 기관; 및 상기 금속 기관 상에 퇴적된, 상기 기관으로부터의 금속, 지르코늄, 산소, 구리, 및 임의적인 원소인 불소 및 탄소를 포함하는 전처리 코팅을 포함하는 코팅된 금속 기관을 포함하는 제조 물품으로서, 여기서 금속 기관 상의 전처리 코팅은 Zr 의 원자% 에 대한 Cu 의 원자% 의 평균 전체 비가 1.1 이하인 제조 물품.

#### 청구항 12

제 11 항에 있어서, 금속 기관 상의 전처리 코팅 중의 Zr 의 원자% 에 대한 Cu 의 원자% 의 평균 전체 비가 약 0.9 내지 0.02 인 제조 물품.

#### 청구항 13

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서, 금속 기관에 대한 전처리 코팅의 외부 표면으로부터의 일련의 깊이에서 측정 시 상기 전처리 코팅 중의 Cu 의 원자% 가 상기 깊이 중 어떠한 곳에서도 33 원자% Cu 를 초과하지 않는 제조 물품.

#### 청구항 14

제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, ASTM 3330M (2004 년 10 월 1 일 개정) 에 따라 시험했을 때 95% 이상의 도료 잔존을 달성하는 페인팅된 코팅 기관을 생성하는 전처리 코팅에 도포된 하나 이상의 도료를 추가로 포함하는 제조 물품.

#### 청구항 15

제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, ASTM B117 (2007 년 12 월 15 일 개정) 에 따라 500 시간 동안 시험했을 때 1.9 mm 이하의 평균 부식 크립 (creep) 을 달성하는 페인팅된 코팅 기관을 생성하는 전처리 코팅에 도포된 하나 이상의 도료를 추가로 포함하는 제조 물품.

명세서

## 기술 분야

- [0001] 관련 출원
- [0002] 본 출원은 2010 년 12 월 7 일자로 출원된 미국 특허 가출원 번호 제 61/420,509 호에 대하여 우선권을 주장하며, 상기 출원은 전체 내용이 본원에 참조로서 인용된다.
- [0003] 기술 분야
- [0004] 본 발명은 일반적으로 코팅 조성물, 특히 금속 기판에 도포되어 여러 번 코팅된 후에도 도료 접착을 증대시킬 수 있는 코팅 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 코팅 조성물로부터 수득된 코팅, 이들 코팅의 도포 방법 및 코팅 기판에 관한 것이다.

## 배경 기술

- [0005] 종종 보호용 또는 장식용 코팅의 도포 전에 금속 기판, 특히 스틸 등의 철을 함유하는 금속 기판에 전처리 코팅이 도포되곤 한다. 전처리 코팅은 금속 기판에의 부식 양을 최소화시킨다. 또한, 전처리 코팅은 후속하여 도포되는 도료 및 투명 코트 등의 장식용 코팅의 접착에 영향을 줄 수 있다. 현존하는 전처리 코팅 조성물 중 다수는 금속 인산염에 기초하고/하거나 크롬-함유 린스 (rinse) 에 의존하고 있다. 금속 인산염 및 크롬 린스 용액은 환경에 유해한 폐기물 스트림을 생성한다. 그 결과, 그 처리와 연관된 비용이 계속 증가한다. 금속 인산염 및 크롬 폐기물 용액을 생성하지 않는 전처리 코팅 조성물 및 이러한 조성물의 도포 방법을 개발하려는 데 관심이 있다. 또한, 수많은 상업적인 관심 대상은 하나 초과 유형의 금속 기판을 포함하고 있기 때문에, 이들 전처리 코팅 조성물은 다양한 금속 기판 상의 부식을 최소화하고 장식용 코팅 접착을 증대시키는데 효과적인 것이 바람직하다. 예를 들어, 자동차 산업은 종종 하나 초과 유형의 금속 기판을 포함하는 금속 부품들에 의존하곤 한다. 하나 초과 유형의 금속 기판에 효과적인 코팅 조성물을 사용하는 것은 보다 간소화된 제조 공정을 제공하게 될 것이다.
- [0006] 본 발명의 코팅 조성물은, 기판이 세척된 후 각종 프라이머 및 장식용 코팅이 도포되기 전에 도포되는 것이 전형적이기 때문에 전처리 코팅이라고 부른다. 자동차 산업에서, 코팅은 종종 기판에서부터 순서대로 이하의 층을 포함하곤 한다: 부식 방지용의 전처리 코팅, 전착 전기피복, 그 다음 프라이머 층, 베이스 코트 도료, 및 그 다음 탑 클리어 코트. 본 출원에서, 전처리 코팅 후의 모든 코팅은 달리 지시하지 않는 한 도료로서 간주된다. 하나의 공지된 전처리 코팅으로서 Henkel Adhesive Technologies로부터 입수가 가능한 Bonderite<sup>®</sup> 958 이 있다. Bonderite<sup>®</sup> 958 은 아연, 니켈, 망간 및 인산염을 포함하는 아연-인산염계 화성 피막 조성물을 제공한다. 현재, Bonderite<sup>®</sup> 958 은 자동차 산업에서 널리 사용되는 표준 화성 피막이다.
- [0007] 본원에서 사용되는 바와 같이 화성 피막 분야의 당업자에게 있어서 아연, 니켈, 코발트, 망간, 및 크롬을 의미하는 것으로 이해되는 중금속을 포함하거나, 또는 인산염 폐기물 스트림을 생성하는 화성 피막을 바꾸려는 시도로, 새로운 부류의 환경 친화적 화성 피막 조성물이 창안된 바 있다. 새로운 부류의 코팅은 일반적으로 코팅 조성물에 용해된 지르코늄을 함유하는 작업조와 접촉시킴으로써 금속 기판 상에 퇴적된 지르코늄계 화성 피막을 포함한다. 이들 화성 피막 조성물은, 지르코늄 코팅 기술에 기초하는 것으로서, 전형적으로 인산염 및 니켈 또는 망간을 갖지 않는다. 지르코늄계 코팅은 전처리 코팅으로서 자동차 산업에서 사용이 증가하고 있다.
- [0008] 제조 플랜트의 금속 코팅 조립 라인은 전체 공정 중 매우 조직화되어 있고 섬세한 타이밍이 요구되는 파트이다. 금속 워크피스는 크기에 맞게 절단되고, 형성되고, 세척되고, 전처리 코팅으로 코팅된 후, 수개의 오버 층들로 코팅된다. 수개의 상이한 유형의 금속이 공정의 파트들을 개별적으로 통과하여 한 단계에서 서로 연결된 후 상이한 금속들의 조립물로서 남은 공정 단계를 계속 통과해 간다. 이들 공정은 시간 당 수백개의 피스들에 대하여 실시되고, 시스템은 공정을 통과하는 금속 워크피스의 정확한 움직임을 요구한다. 가끔씩, 가공 라인은 조립 라인에서의 공정들 중 하나에서의 문제로 인해 때때로 예상치 못하게 중단될 수 있다. 라인 중단이 발생하면, 워크피스들은 바람직한 시간보다 훨씬 장시간 동안 각종 단계에서 유지되게 된다. 워크피스가 전처리조에서 너무 오랫동안 유지되는 경우, 코팅된 워크피스들이 요구되는 기준까지 완수하지 않는 것이 종종 발견된다. 예를 들어, 코팅된 워크피스는 원하는 내식성 또는 도료 접착 특성을 발휘하지 않을 수 있다. 이는 스크랩 (scrap) 비율을 높이고 리콜 가능성을 유발할 수 있어, 제조 원가를 끌어올릴 수 있다. 따라서, 내식성 또는 도료 접착 측면에서 코팅된 금속 워크피스의 성능을 감소시키지 않으면서 보다 장시간 동안

금속 워크피스가 조 (bath) 내에 침지될 수 있는 것을 의미하는, 보다 긴 가사 수명 (pot life) 을 갖는 전처리 코팅 조성물을 제공하는 것이 요망된다.

[0009] 또한, 광범위한 금속 기관에 대하여 전처리 코팅에 있어서 증대된 부식 방지 및 개선된 도료 접착 측면에서 기능성의 증대를 제공하는 것이 요망된다. 동시에, 이러한 개선들은 기존의 산업 공정들 또는 이들 가공 라인 상에 사용되는 장비의 변경을 필요로 하지 않는 것이 바람직하다.

[0010] 수많은 지르코늄계 화성 피막조들은, 전처리 코팅 및/또는 공정의 특징을 개선시키기 위한 첨가제로서 또는 코팅되는 금속 워크피스 또는 물로부터의 미량의 원소로서 구리를 함유한다. 그 공급원에 상관없이, 본 발명자들은 다른 코팅 성분들에 비하여 너무 많은 양으로 전처리 코팅에서 퇴적된 지르코늄계 코팅조로부터의 구리가 코팅된 금속 기관의 성능에 부정적인 영향을 미칠 수 있다는 것을 발견하였다. 따라서, 이러한 결함을 극복하는 지르코늄계 코팅조를 개발하는 것이 요망된다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0011] 일반적으로, 본 발명은 내식성을 감소시키지 않으면서 길어진 가사 수명 및 증대된 도료 접착을 제공하는 지르코늄계인 금속 전처리 코팅을 제공한다. 본 발명은 또한 그 코팅 및 코팅 조성물로부터 수득된 코팅 기관에 관한 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0012] 한 구현예에서, 물 및 용해된 Zr, 불화물의 공급원, 구리 킬레이트화제, 임의적으로는 규소, 붕소 및 이트륨 중 하나 이상을 포함하는 물질들 및 임의적인 첨가된 용해된 Cu 를 포함하는 지르코늄계 금속 전처리 코팅 조성물이 제공된다. 바람직하게는, 지르코늄계 금속 전처리 코팅 조성물에서 상기 구리 킬레이트화제는 지르코늄계 금속 전처리 코팅 조성물과의 접촉에 의해 금속 기관 상의 지르코늄계 코팅 중에 퇴적된 구리의 양을 감소시킬 수 있으며, 상기 구리 킬레이트화제는 금속 기관 상에 퇴적된 상기 코팅 중의 Zr 의 원자% 에 대한 Cu 의 원자% 의 평균 전체 비가 1.1 이하임을 제공하기에 충분한 양으로 존재한다.

[0013] 한 구현예에서, 하기를 포함하는 지르코늄계 금속 전처리 코팅 조성물이 제공된다:

[0014] A.) 50 내지 300 ppm 의 상기 용해된 Zr,

[0015] B.) 0 내지 50 ppm 의 상기 첨가된 용해된 Cu,

[0016] C.) 0 내지 100 ppm 의  $\text{SiO}_2$ ,

[0017] D.) 150 내지 2000 ppm 의 총 불화물,

[0018] E.) 10 내지 100 ppm 의 자유 불화물 및

[0019] F.) 10 ppm 이상의 상기 구리 킬레이트화제.

[0020] 한 구현예에서, 첨가된 용해된 Cu 가 코팅 조성물 중에 존재하고, 구리 킬레이트화제는 25 내지 1500 ppm 의 양으로 존재한다.

[0021] 한 구현예에서, 구리 킬레이트화제는 다수의 카르복실산 및/또는 포스포산 관능기를 갖는 분자들로부터 선택된다. 바람직하게는 구리 킬레이트화제는 아미노살리실산, 아스코르브산, 아스파르트산, 벤조산, 시트르산, 시아누르산, 디에틸렌트리아민-펜타메틸렌 포스포산, 디히드록시벤조산, 디메틸렌트리아민펜타아세트산, 에틸렌디아민테트라아세트산, 글루콘산, 글루탐산, 히드록시아세트산, 히드록시에틸리덴 디포스포산, 히드록시글루탐산, 이미노디숙신산, 코지산, 락트산, 말론산, 니트릴로트리아세트산, 니트로벤젠술폰산, 니트로살리실산, 옥살산, 폴리아크릴산, 폴리아스파르트산, 살리실산, 타르타르산, 및 상기 산들의 염으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0022] 한 구현예에서, 상기 기재한 지르코늄계 금속 전처리 코팅 조성물은 타르타르산 및/또는 그 염을 포함하는 구리 킬레이트화제를 가진다.

[0023] 본 발명의 또다른 양태는

- [0024] a) 임의적으로는 금속 기판을 세척하는 단계;
- [0025] b) 상기한 바에 따른 지르코늄계 금속 전처리 코팅 조성물을 금속 기판에 도포함으로써, 금속 기판 상에 전처리 코팅을 형성하는 단계로서,
- [0026] 여기서 구리 킬레이트화제가 금속 기판 상에 퇴적된 전처리 코팅 중의 Zr 의 원자% 에 대한 Cu 의 원자% 의 평균 전체 비가 1.1 이하가 되도록 하기에 충분한 양으로 상기 지르코늄계 금속 전처리 코팅 조성물에 존재하는 것; 및
- [0027] c) 금속 전처리 코팅된 금속 기판에 도료를 도포하는 단계
- [0028] 를 포함하는 금속 기판에 대한 도료 접착 개선 방법이다.
- [0029] 본 발명의 또다른 양태는
- [0030] a) 지르코늄계 전처리 코팅 조성물을 금속 기판에 도포하기 전에, 구리 킬레이트화제, 및 임의적으로는 구리를 포함하는 예비-윈스와 금속 기판을 접촉시키는 단계;
- [0031] b) 상기 금속 기판에, 용해된 Zr, 불화물의 공급원, 임의적으로는 규소, 붕소 및 이트륨 중 하나 이상을 포함하는 물질들, 및 임의적인 첨가된 용해된 Cu 를 포함하는 지르코늄계 금속 전처리 코팅 조성물을 도포함으로써 금속 기판 상에 전처리 코팅을 형성하는 단계
- [0032] 를 포함하는 지르코늄계 전처리 코팅 조성물에 의해 전처리가 실시된 금속 기판에 대한 도료 접착 개선 방법으로서,
- [0033] 여기서 구리 킬레이트화제가, 지르코늄계 전처리 코팅 조성물에 의해 금속 기판 상에 퇴적된 구리의 양을 금속 기판 상에 퇴적된 전처리 코팅 중의 Zr 의 원자% 에 대한 Cu 의 원자% 의 평균 전체 비가 1.1 이하가 되도록 조절하기에 충분한 양으로 예비-윈스 중에 존재하는, 금속 기판에 대한 도료 접착 개선 방법이다.
- [0034] 한 구현예에서, 구리 킬레이트화제는 10 ppm 이상 2000 ppm 이하의 양으로 존재한다.
- [0035] 본 발명의 또다른 양태는 금속 기판; 및 상기 금속 기판 상에 퇴적된, 상기 기판으로부터의 금속, 지르코늄, 산소, 구리, 및 임의적인 원소인 불소 및 탄소를 포함하는 전처리 코팅을 포함하는 코팅된 금속 기판을 포함하는 제조 물품으로서, 여기서 금속 기판 상의 전처리 코팅은 Zr 의 원자% 에 대한 Cu 의 원자% 의 평균 전체 비가 1.1 이하인 제조 물품이다.
- [0036] 한 구현예에서, 금속 기판 상의 전처리 코팅 중의 Zr 의 원자% 에 대한 Cu 의 원자% 의 평균 전체 비가 약 0.9 내지 0.02 인 제조 물품이 제공된다.
- [0037] 한 구현예에서, 금속 기판에 대한 전처리 코팅의 외부 표면으로부터의 일련의 깊이에서 측정시 상기 전처리 코팅 중의 Cu 의 원자% 가 상기 깊이 중 어떠한 곳에서도 33 원자% Cu 를 초과하지 않는 제조 물품이 제공된다.
- [0038] 한 구현예에서, ASTM 3330M (2004 년 10 월 1 일 개정) 에 따라 시험했을 때 95% 이상의 도료 잔존을 달성하는 페인팅된 코팅 기판을 생성하는, 전처리 코팅에 도포된 하나 이상의 도료를 추가로 포함하는 제조 물품이 제공된다.
- [0039] 한 구현예에서, ASTM B117 (2007 년 12 월 15 일 개정) 에 따라 500 시간 동안 시험했을 때 1.9 mm 이하의 평균 부식 크립을 달성하는 페인팅된 코팅 기판을 생성하는, 전처리 코팅에 도포된 하나 이상의 도료를 추가로 포함하는 제조 물품이 제공된다.
- [0040] 한 구현예에서, 본 발명은 50 내지 300 ppm 의 용해된 Zr, 0 내지 50 ppm 의 용해된 Cu, 0 내지 100 ppm 의 SiO<sub>2</sub>, 150 내지 2000 ppm 의 총 불화물, 10 내지 100 ppm 의 자유 불화물 및 킬레이트화제를 포함하는 수성 금속 전처리 코팅 조성물에 관한 것이다.
- [0041] 한 구현예에서, 본 발명의 지르코늄계 전처리 코팅 조성물은 금속 기판 상의 전처리 코팅 중의 Zr 의 원자% 에 대한 Cu 의 원자% 의 평균 전체 비가 1.1 미만인 전처리 코팅을 제공한다. 추가의 구현예에서, 이러한 비는 점차 순서대로 바람직하게 1.10, 1.05, 1.0, 0.95, 0.90, 0.85, 0.80, 0.75, 0.70, 0.65, 0.60, 0.55, 0.50 에서부터 아래쪽의 범위이고, 점차 순서대로 바람직하게 0.0001, 0.0005, 0.0010, 0.0050, 0.010, 0.050 보다는 낮지 않은 범위이다. 특정 구현예에서, 예를 들어, 첨가된 Cu 가 코팅 조성물 중에 존재하지 않을 경우 퇴적된 코팅 중의 Zr 에 대한 Cu 의 비는 0 일 수 있다.



[0042] 또다른 구현예에서, 본 발명은 금속 기판을 제공하는 단계; 금속 기판에 50 내지 300 ppm 의 용해된 Zr, 0 내지 50 ppm 의 용해된 Cu, 0 내지 100 ppm 의 SiO<sub>2</sub>, 150 내지 2000 ppm 의 총 불화물, 10 내지 100 ppm 의 자유 불화물 및 킬레이트화제를 포함하는 수성, 지르코늄계 금속 전처리 코팅 조성물을 도포함으로써 금속 기판 상에 전처리 코팅을 형성하는 단계로서, 여기서 킬레이트화제가 금속 기판 상의 전처리 코팅 중의 Zr 의 원자% 에 대한 Cu 의 원자% 의 평균 전체 비가 1.1 이하가 되도록 하는 양으로 존재하는 단계; 및 금속 전처리 코팅된 금속 기판에 도료를 도포하는 단계를 포함하는 금속 기판에 대한 도료 접착 개선 방법에 관한 것이다.

[0043] 전처리 코팅은 냉간 압연 강 (CRS), 열간 압연 강, 스테인레스 강, 아연 금속이 코팅되어 있는 강, 아연 합금, 예컨대 전기아연도금 강 (EG), 55% 알루미늄-아연 합금 코팅 강판, 예컨대 Galvalume®, 갈바닐 (galvanneal) (완전 합금 (fully alloyed) 철-아연 코팅을 갖는 강판) (HIA), 및 용융 도금된 (hot-dipped) 아연도금 강 (HDG), 알루미늄 합금, 예컨대 AL6111 및 알루미늄 도금 강 기판들을 비롯한 각종 금속 기판들 상에 사용될 수 있다. 본 발명이 제공하는 한가지 이점은 광범위한 금속 기판이 본 발명의 전처리 코팅 조성물에 의해 부동태화될 수 있기 때문에 하나 초과의 유형의 금속 기판을 포함하는 부품들이 단일 공정으로 부동태화될 수 있다는 점이다.

[0044] 또다른 구현예에서, 본 발명은 금속 기판 상에 퇴적된, 기판으로부터의 금속, 지르코늄, 산소, 구리 및 임의적인 원소인 불소 및 탄소를 포함하는 전처리 코팅을 갖는 금속 기판을 포함하는 코팅 기판으로서; 여기서 금속 기판 상의 전처리 코팅 중의 Zr 의 원자% 에 대한 Cu 의 원자% 의 평균 전체 비는 1.1 이하인 코팅 기판에 관한 것이다. 한 구현예에서, 코팅 기판은 전처리 코팅에 도포된 하나 이상의 도료를 추가로 포함하며, 여기서 페인팅된 코팅 기판은 ASTM 3330M (2004 년 10 월 1 일 개정) 에 따라 시험했을 때 95% 이상의 도료 잔존을 달성한다.

[0045] 본 발명의 상기 및 그 밖의 특징들 및 이점들은 바람직한 구현예의 상세한 설명으로부터 당업자에게 보다 명백해질 것이다. 청구범위 및 작업 실시예에서 또는 다른 표현으로 지시되는 경우를 제외하고는, 물질의 양 또는 반응 및/또는 사용 조건을 나타내는 이와 같은 기재에서의 모든 수치량은 본 발명의 가장 넓은 범위를 기재하는 용어 "약" 에 의해 수정되는 것으로서 이해되어야 한다. 수치 상하한내의 실시가 일반적으로 바람직하다. 또한, 이러한 기재 전반에 걸쳐, 별다른 언급이 없는 한, "중량" 부 및 비율의 값은 중량을 기준으로 하는 것이며; 본 발명과 관련하여 제공된 목적에 적합하거나 바람직한 것으로서 물질의 군 또는 부류를 기재한 것은 상기 군 또는 부류의 구성원 중 임의의 2 개 이상의 혼합물이 동등하게 적합하거나 바람직하다는 것을 내포하고; 화학 용어의 구성성분의 기재는 그 기재에 명시된 임의의 조합에 첨가될 때의 구성성분 또는 그 기재에 명시된 화학 반응에 의해 제자리에서 생성될 때의 구성성분을 지칭하며, 일단 혼합된 혼합물의 구성성분들 간의 다른 화학적 상호작용을 제외할 필요는 없고; 이온 형태의 물질의 상세한 설명은 전체적으로 조성물에 대한 전기적 중성을 생성하기에 충분한 카운터 이온의 존재를 추가로 내포하고 (이와 같이 함축적으로 명시된 임의의 카운터 이온은 바람직하게는 가능한 한 이온 형태로 명확히 명시된 다른 구성성분들 중에서 선택되어야 하며; 다르게는, 이러한 카운터 이온은 본 발명의 목적에 악영향을 주는 카운터 이온을 회피하는 것 외에는 자유롭게 선택될 수 있음); 용어 "도료" 는 프라이머, 래커, 에나멜, 바니쉬, 셀락, 탑코트 등과 같은 보다 전문화된 용어에 의해 지정될 수 있는 모든 유사 물질들을 포함하며; 용어 "물" 및 그의 변형 형태는 존재하는 원자의 유형 및 수에 의해 한정된 원소, 이온, 및 임의의 다른 화학 종들, 뿐만 아니라 명확히 한정된 분자들을 갖는 화합물에 적용될 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0046] 이하 상세한 설명과 함께 도면을 설명한다.

도 1A, 1B, 1C 및 1D 는 냉간 압연 강에 대한 전처리 코팅의 주사 전자 현미경 (SEM) 사진이고;

도 2A 는 도 1A 에 제시된 시료의 SEM 이미지에 관심있는 부분을 여러 동그라미로 나타낸 것이고, 도 2B 는 도 2A 의 동그라미 친 부분의 화학 조성의 그래프이고;

도 3A 는 도 1B 에 제시된 시료의 SEM 이미지에 관심있는 부분을 여러 동그라미로 나타낸 것이고, 도 3B 는 도 3A 의 동그라미 친 부분의 화학 조성의 그래프이고;

도 4 는 본 발명에 따른 도 1A 의 전처리 코팅 조성물의 X 선 광전자 분광 분석의 그래프이고;

도 5 는 도 1B 의 전처리 코팅 조성물의 X 선 광전자 분광 분석의 그래프이다.

# 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0047] 본 발명은 금속 전처리 코팅 조성물, 및 그의 도포 방법, 그리고 본 발명에 따른 코팅을 포함하는 제조 물품에 관한 것이다. 본 발명은, 비제한적인 예시로서, 코팅 조성물 중에 용해된 지르코늄을 함유하는 작업조와의 접촉에 의해 금속 기판 상에 퇴적된 지르코늄계 화성 피막과 같은 지르코늄계 화성 피막 전처리에서의 성능 면에서 놀라운 개선을 제공한다. 이들 화성 피막 조성물의 예로는 지르코늄 및 산소를 포함하는 코팅을 형성하는 자유 불화물 및 용해된 지르코늄을 포함하는 수성 코팅조를 들 수 있다. 상기 조는 전형적으로 수성, 중성 내지 산성이며, 용해된 지르코늄, 첨가제로서 또는 물 또는 금속 기판으로부터의 미량 원소로서의 용해된 구리, 및 불화물의 공급원을 포함한다. 하나 이상의 규소 (예, 실리카, 실리케이트, 실란), 붕소, 이트륨을 포함하는 물질을 비롯해 임의적인 성분들이 존재할 수 있으며, 그의 특정 구현에는 인산염 및 아연, 니켈, 코발트, 망간, 및 크롬을 갖지 않는다.
- [0048] 수 많은 지르코늄계 코팅조는 첨가제로서 또는 도포되는 금속 워크피스로부터 또는 물로부터의 미량의 원소로서 구리를 함유한다. 그의 공급원에 상관없이, 본 발명자들은 코팅에 퇴적되어 있는 지르코늄계 코팅조로부터의 구리가, 코팅에 있어 원치않는 형태를 발생시키는 양으로 및/또는 상기 바람직한 수준을 초과하는 양으로 존재할 경우, 코팅된 금속 기판의 성능에 부정적인 영향을 미칠 수 있다는 것을 발견하였다.
- [0049] 수 많은 지르코늄계 전처리 코팅 조성물은 본 발명으로부터 유익함을 가질 수 있다. 코팅조는 전형적으로 수성, 중성 내지 산성이며, 용해된 지르코늄, 용해된 구리, 불화물의 공급원 및 용해된 금속을 위한 카운터 이온, 예컨대 술페이트 및/또는 니트레이트를 포함한다. 하나 이상의 규소 (예, 실리카, 실리케이트, 실란), 붕소, 이트륨을 포함하는 물질을 비롯해 임의적인 성분들이 존재할 수 있다. 지르코늄계 전처리 코팅 조성물은 산, 일반적으로는 광산, 그러나 임의적으로는 유기 산; 및/또는 알칼리 공급원을 함유할 수 있다. 상기 산 및/또는 알칼리는 조성물 중의 다른 성분의 공급원일 수 있거나, pH 를 조절하는데 사용될 수 있거나, 둘 모두일 수 있다. 본 발명에 따른 지르코늄계 전처리 코팅 조성물은 마찬가지로 본원에 기재된 물질로 본질적으로 이루어지거나 또는 그 물질로 이루어질 수 있다.
- [0050] 본 발명에 따른 코팅 조성물은 개선된 도료 접착을 갖고 내식성이 유지된 지르코늄계 코팅을 제공한다. 상기 및 다른 이점들은 지르코늄계 전처리 코팅 조성물에 의해 금속 기판 상에 퇴적된 구리의 양을 조절하기 위해 킬레이트화제, 바람직하게는 구리 금속 킬레이트화제를 조 또는 농축물 중 하나인 지르코늄계 코팅 조성물에 첨가함으로써 달성된다. 이 킬레이트화제는, 조가 노화되고 예컨대 세척 또는 행금 단계 이전의 물로부터 및/또는 코팅되는 금속 워크피스로부터 미량의 원소로서 구리가 조 내에 도입됨에 따라, 이후의 구리 퇴적을 방지하는 방지제로서, 미사용된 지르코늄계 전처리 코팅 조성물에 구리가 존재하지 않는 경우라도, 지르코늄계 전처리 코팅 조성물에 첨가될 수 있다. 킬레이트화제의 도입은 또한 도료 접착 또는 부식 방지에 대한 부정적인 영향 없이 더 넓은 범위의 침지 회수를 허용하기 때문에 전처리 코팅조의 가사 수명을 연장시킨다.
- [0051] 본 발명의 한 구현예에서, 50 내지 300 ppm 의 용해된 Zr, 0 내지 50 ppm 의 용해된 Cu, 0 내지 100 ppm 의 SiO<sub>2</sub>, 150 내지 2000 ppm 의 총 불화물, 10 내지 100 ppm 의 자유 불화물 및 킬레이트화제를 포함하는 지르코늄계 전처리 코팅 조성물이 제공된다. 즉, 상기 조성물은 개시된 범위 내의 양, 예컨대 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 130, 140 또는 150 ppm 내지 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240, 250, 260, 270, 280, 290 또는 300 ppm 의 용해된 Zr; 0, 5, 10, 15, 또는 20 ppm 내지 25, 30, 35, 40, 45, 또는 50 ppm 의 용해된 Cu; 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 또는 50 ppm 내지 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 또는 100 ppm 의 SiO<sub>2</sub>; 150, 170, 190, 200, 225, 250, 275, 300, 325, 350, 375, 400, 425, 450, 475, 500, 525, 550, 575, 600, 700, 800, 900, 또는 1000 ppm 내지 1150, 1170, 1190, 1200, 1225, 1250, 1275, 1300, 1325, 1350, 1375, 1400, 1425, 1450, 1475, 1500, 1525, 1550, 1575, 1600, 1700, 1800, 1900, 또는 2000 ppm 의 총 불화물; 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 또는 50 ppm 내지 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 또는 100 ppm 의 자유 불화물 및 킬레이트화제를 포함할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 또다른 구현예에서, 100 내지 300 ppm 의 용해된 Zr, 0 내지 50 ppm 의 용해된 Cu, 0, 25, 50, 75, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000 또는 2000 ppm 내지 2500, 3000, 4000, 4500 또는 5000 ppm 의 SO<sub>4</sub>, 100 내지 1600 ppm 의 총 불화물, 10 내지 200 ppm 의 자유 불화물 및 킬레이트화제를 포함하는 지르코늄계 전처리 코팅 조성물이 제공된다.
- [0053] 킬레이트화제는 지르코늄계 코팅 중의 퇴적된 구리의 양을 저감시킬 수 있는 임의의 킬레이트화제일 수 있다. 킬레이트화제는 구리 금속 킬레이트 화합물일 수 있다. 본 발명에 사용될 수 있는 예시적인 킬레이트화



제 중 일부 목록 (이 중 대부분은 다수의 카르복실산 및/또는 포스포산 관능기를 갖는 분자임) 은 이하를 포함한다: 아데닌, 아데노신, 알라닌, 아미노살리실산, 아스코르베이트/아스코르브산, 아스파르테이트/아스파르트산, 벤조산, 시트레이트/시트르산, 시아누르산, 시스테인, 쿠프리존, 디에탄올아민, 디에틸렌트리아민, 디에틸렌트리아민-펜타메틸렌 포스포산, 디히드록시벤조산, 디메틸렌디아민, 디메틸렌트리아민, 디메틸렌트리아민펜타아세테이트 (DTPA), 디메틸글리신, 디메틸글리옥심, 에틸렌디아민테트라아세테이트 (EDTA), 에틸렌글리콜, 글루코네이트/글루콘산, 글루타메이트/글루탐산, 글리세롤, 글리신, 구아닌, 구아노신, 히스타딘, 히스타민, 히드록시아세트산, 히드록시에틸리덴 디포스포산 (HEDP), 히드록시글루탐산, 히드록실아민, 이미노디숙시네이트, 코지산, 락테이트/락트산, 류신, 말론산, 만니톨, 메틸글리신, 폴리브테이트, 니트릴로트리아세테이트, 니트로살리실산, 오르니틴, 옥살산, 폴리아크릴레이트, 폴리아스파르테이트, 페닐알라닌, 살리실산, 살리실알독심, 나트륨 니트라이트, 나트륨 니트로벤젠술포네이트, 타르트레이트/타르타르산, 트리에탄올아민 (TEA), 트리에틸렌트리아민 (TETA), 트리스(2-아미노에틸)아민(디에틸렌트리아민), 또는 티오아세테이트.

[0054] 이들 킬레이트화제는 이하의 방법에 따라 이용될 수 있다: 이들은 지르코늄계 전처리 코팅 조성물과 금속 기판을 접촉시키기 전에 예비-린스에 도입될 수 있고; 킬레이트화제는 상기 논의된 바와 같은 지르코늄계 전처리 코팅 조성물에 도입될 수 있고; 킬레이트화제는 또한 지르코늄계 전처리 코팅 조성물과 금속 기판을 접촉시킨 후에 적용되는 후-린스로서 적용될 수 있다.

[0055] 킬레이트화제는 퇴적된 전처리 코팅 중에서 금속 기판 상의 전처리 코팅 중의 Zr 의 원자% 에 대한 Cu 의 원자% 의 평균 전체 비가 1.1 이하, 바람직하게는 0.9 내지 0.02, 가장 바람직하게는 0.30 내지 0.10 인 것을 보장하기에 충분한 수준이 사용된다.

[0056] 코팅 조성물 중의 킬레이트화제의 양은 10 ppm 내지 2000 ppm 의 범위일 수 있다. 요구되는 양은 예를 들어 코팅 조성물 중에 존재하는 구리의 양, 코팅조의 온도, 코팅되는 기판, 조성물이 농축물 또는 작업조인지 여부 및 사용되는 특정 킬레이트화제에 의해 영향을 받을 수 있다. 복수의 배위 부위를 갖는 킬레이트화제는 보다 낮은 수준으로 사용될 수 있다. 한 구현예에서, 킬레이트화제는 코팅조 내에 25 내지 100 ppm 의 범위의 양으로 존재한다. 그 농도가 조 성능에 악영향을 미치지 않는 한 더 많은 킬레이트화제가 첨가될 수 있다. 바람직하게는, 전처리 코팅 조성물 중의 킬레이트화제의 양은 퇴적된 코팅 중의 원하는 Cu:Zr 비를 달성하기에 충분한 양이며, 바람직하게는, 킬레이트화제 양은 점차 순서대로 바람직하게 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70 또는 75 ppm 이상이고, 점차 순서대로 바람직하게 2000, 1500, 1000, 900, 800, 700, 600, 500, 400, 300, 200, 100 ppm 이하이다.

[0057] Zr 의 원자% 에 대한 Cu 의 원자% 의 평균 전체 비는 점차 순서대로 바람직하게 1.10, 1.05, 1.0, 0.95, 0.90, 0.85, 0.80, 0.75, 0.70, 0.65, 0.60, 0.55, 0.50 에서부터 아래쪽의 범위일 수 있다. 일부 지르코늄계 전처리 코팅 조성물의 경우, 구리는 조성물 및 코팅의 요망되는 부분이다. 일부 이와 같은 코팅 조성물의 경우, 지르코늄에 대한 구리의 비는 점차 순서대로 바람직하게 0.0001, 0.0005, 0.0010, 0.0050, 0.010, 0.050 보다 낮지 않는 것이 바람직하다.

[0058] 본 발명의 지르코늄계 전처리 코팅은 코팅 중의 구리의 양이 원치않는 코팅 형태 및 성능 불량이 생기지 않도록 하는 한 코팅 중에 여러 가지 성분을 가질 수 있다.

[0059] 실시예

[0060] 표준 산업 코팅 공정에서, 전처리 코팅 단계를 위한 침지조 시간은 약 120 초이지만, 조립 라인 중단시 이 시간은 10 분 이상이 될 수 있다. 라인 중단을 시뮬레이션하고 각종 파라미터들을 시험하기 위하여, 대안적인 프로토콜이 본 발명자들에 의해 개발되었다. 본 명세서에 기재된 실험에서 사용된 공정은 이하의 표 1 에 제시한 바와 같다.

[0061] 모든 데이터에 대한 표준 전처리 공정은, 달리 지시하지 않는 한, 이하의 표 1 에 기재된 바와 같다. Parco<sup>®</sup> Cleaner 1533R 은 Henkel Adhesive Technologies 로부터 입수가능한 알칼리 세정제이다. Ridosol 1270 은 염기성 비이온성 계면활성제이고 Henkel Adhesive Technologies 로부터 입수가능하다. 사용된 Parco 대 Ridosol 의 중량비는 8.33 대 1 이었다. 세정제의 에이징 (aging) 은, 세정제를 4 그램/리터로 에이징시키도록 Tirreno Industries 로부터 입수가능한 오일 Tirroil 906 을 첨가함으로써 시뮬레이션하였다. 베이스 전처리 조성물은 지르코늄계 전처리제였다. 모든 도료 접착 시험에 사용된 전착 도료 코팅은 BASF 로부터 입수가능한 BASF Cathoguard 310X 이었다. 이는 자동차 산업에 사용되는 표준 코팅이다.

표 1

단계	처리	제품	적용	시간, 초	온도 °C
1	세척	Parco® Cleaner 1533R/Ridosol 1270 프레쉬 또는 에이징시킨 것	분무	70	60
2	세척	Parco® Cleaner 1533R/Ridosol 1270 프레쉬 또는 에이징시킨 것	침지	150	60
3	헹굼	수돗물	분무	60	28
4	헹굼	탈이온수	분무	60	25
5	전처리	지르코늄계 전처리조	침지	600	25
6	전처리	지르코늄계 전처리조	분무	30	25
7	헹굼	탈이온수	분무	60	25
8	전착 코팅	BASF Cathoguard 310 X	침지	120	32 (230V)
9	헹굼	탈이온수	분무	30	25
10	전착 도료 베이킹			1200	350° F 또는 375° F

[0062]

[0063] 실시예 1

[0064] 실시예 1 에 사용된 지르코늄계 전처리조는 180 백만분율 (ppm) 의 지르코늄, 30 ppm 의 구리, 35 ppm 의 자유 불화물 및 400 ppm 의 총 불화물, 42 ppm 의 SiO<sub>2</sub> 를 포함하였고; 지르코늄계 전처리조 pH 는 4.2 로 설정하였다. 자동차 제조에 전형적으로 사용되는 바와 같은, 시판 냉간 압연 강 (CRS 1 및 CRS 2) 의 2 개의 상이한 배치 (batch) 를 표 1 에 따라 처리하였다. 1 제곱미터 당 밀리그램 Zr 로 나타낸 지르코늄 코팅 중량을 각 시료에 대하여 측정하였다.

[0065] 또한 각 시료에 대하여, BASF Cathoguard 310 X 의 도료 접착을 이하의 프로토콜을 이용해 측정하였다. 시료 부위를 1 밀리미터의 줄 간격 및 각 방향에 대하여 6 개의 선을 이용하여 먼도칼로 기관의 수준까지 아래로 크로스 해치 (cross hatch) 시켰다. 그 후, 20 밀리미터 너비 75 밀리미터 길이 스트립의 접착 테이프를 크로스 해치시킨 부위에 적용하였다. ASTM 3330M (2004 년 10 월 1 일 개정) 에 따라 430 N/m 의 180 도 박리 강도 값으로 스틸에 테이프를 잘 접착되도록 결합시킨다. 접착 5 내지 10 초 후, 테이프의 끝 부분을 잡아 도료에 수직으로 하여 빠르게 위쪽으로 끌어당겼다. (도료 접착을 나타내는) 기관에 부착된 도료 잔존의 백분율을 테이프가 덮고 있는 부위의 백분율로서 측정하였다. 실시예 1 의 결과를 이하의 표 1 에 보고한다.

표 2

시료 번호	CRS 시료	세정제	Zr 코팅 중량 mg/m <sup>2</sup>	베이킹 온도 °F	도료 잔존 %
1	CRS 1	1533/1270 프레쉬	143	350	100
2	CRS 1	1533/1270 에이징	203	350	100
3	CRS 1	1533/1270 프레쉬	143	375	99-100
4	CRS 1	1533/1270 에이징	203	375	100
5	CRS 2	1533/1270 프레쉬	165	350	95-98
6	CRS 2	1533/1270 에이징	182	350	99-100
7	CRS 2	1533/1270 프레쉬	165	375	60-70
8	CRS 2	1533/1270 에이징	182	375	80

[0066]

[0067] 상기 결과는 전착 코팅 접착에 대한 베이킹 온도 (bake temperature) 영향을 보여주었다. 전착 도료의 베이킹 온도가 350 °F 에서 375 °F 로 상승한 경우, 특히 CRS 2 기관 상에서 도료 접착이 감소가 있었다. CRS 2 에 대한 결과는 또한 CRS 1 에 대한 것과 꽤 상이하다. 각각의 CRS 로부터의 시료의 추가 시험으로부터 퇴

적된 전처리 코팅 조성물에서 두드러진 차이가 드러났다.

[0068] 도 1A 및 1C 는 상기 기재한 바와 같이 (시료 3), 프레쉬 (fresh) 한  $1533/1270$ ,  $143 \text{ mg/m}^2$  의 Zr 코팅 중량 및  $375^\circ\text{F}$  의 베이크 온도를 이용하여 실시예 1 에 따른 전처리 코팅 조성물로 코팅된 CRS 1 의 주사 전자 현미경 (SEM) 사진이다. 도 1A 및 1B 는  $10,000\times$  의 배율이고, 1C 및 1D 는  $30,000\times$  의 배율이다.

[0069] 도 1B 및 1D 는 상기 기재한 바와 같이 (시료 7), 프레쉬한  $1533/1270$ ,  $165 \text{ mg/m}^2$  의 Zr 코팅 중량 및  $375^\circ\text{F}$  의 베이크 온도를 이용하여 실시예 1 에 따른 전처리 코팅으로 코팅된 CRS 2 의 SEM 사진이다. 시료 7, CRS 2 시료는 불량한 도료 접착을 나타내었다. 상기 사진들은 도 1A 및 1C 에서의 시료 3 의 퇴적된 전처리 코팅이 도 1B 및 1D 에서의 시료 7 의 전처리 코팅 표면에서 발견된 것보다 훨씬 작은 구조로 이루어졌음을 보여준다. 도 1B 및 1D 에서의 표면은 보다 크고 보다 덩어리져 보이는 하부구조를 가졌다.

[0070] 도 2A 및 2B 는 도 1A 및 1C 에 제시된 시료 3 표면의 추가적인 분석이다. 도 2A 는  $15,000\times$  의 배율의 전처리 코팅의 SEM 사진을 나타내고, 또한 1, 2 및 3 으로 표지한 3 개의 원을 나타낸다. 각각의 이들 부위에 대하여 오거 방사 분광법 (Auger Emission Spectroscopy; AES) 을 실시하여 각 분석 부위에서 발견된 원소들 및 그 수준을 확인하였다. 결과는 각 부위에 대하여 기준선에서 벗어난 정도를 관찰함으로써 평가되었으며, 비교를 가능케 하기 위하여, 기준선을 보여지는 바와 같은 오프셋시켰다. 도 2B 에서의 y 축 상의 단위는 (카운트/초)  $\times 10^5$  이고, 즉 y 축 양을  $100,000$  배로 늘렸다. 결과들은 세 부위 간의 구리 수준에 있어 차이를 나타낸다. 철, 지르코늄 및 탄소 수준은 세 부위에서 모두 매우 유사하였다. 가장 큰 구조인 부위 1 은 구리의 수준이 가장 높았다. 반면 부위 2 는 매우 작은 구조로서 그 안의 구리가 가장 적었다. 마지막으로, 부위 3 은 2 개의 큰 구조들 사이를 취한 것으로, 부위 1 과 부위 2 사이의 구리 수준을 나타내었다. 구리의 실제 수준은 다음과 같았다: 부위 1 은 27 원자% 의 구리 수준을 가졌고; 부위 2 는 5 원자% 의 구리 수준을 가졌고; 부위 3 은 6 원자% 의 구리 수준을 가졌다. 이것은 표 2 에 제시된 바와 같이 양호한 도료 접착을 유도했던 전처리 코팅 (시료 3) 을 나타낸다.

[0071] 도 3A 및 3B 는 도 1B 및 1D (시료 7) 에 제시된 표면의 추가적인 분석을 보여준다. 도 3A 는  $15,000\times$  의 배율의 전처리 코팅의 SEM 사진을 나타내고, 또한 4 및 5 로 표지한 2 개의 원을 나타낸다. 각각의 이들 부위에 대하여 AES 를 실시하여 각 분석 스팟에서 발견된 원소들 및 그 수준을 확인하였다. 결과는 각 부위에 대하여 기준선에서 벗어난 정도를 관찰함으로써 평가되었으며, 비교를 가능케 하기 위하여, 기준선을 보여지는 바와 같은 오프셋시켰다. 도 3B 에서의 y 축 상의 단위는 (카운트/초)  $\times 10^4$  이고, 즉 y 축 양을  $10,000$  배로 늘렸으며, 따라서 도 3B 에서의 1 단위는 도 2B 에서의 10 단위와 동일하다. 부위 4 는 큰 구조로 된 것으로서, AES 분석은 이것이 도 2A 및 2B 에 제시된 큰 구조에서 발견된 것보다 훨씬 높은 매우 높은 수준의 구리를 가졌음을 보여준다. 또한, 부위 5 는 작은 구조로서 부위 4 보다 낮은 구리 수준을 보였지만, 단위의 차이를 고려할 때 도 2A 및 2B 의 부위 1 보다는 훨씬 높은 것이었다. 시료 7, 도 3 B 에 대한 실제 값은 다음과 같았다: 부위 4 는 31 원자% 의 구리 수준을 가졌고, 부위 5 는 25 원자% 의 구리 수준을 가진 것으로, 양호한 도료 접착을 가졌던 시료 3 의 것보다 평균적으로 훨씬 높은 것이었다. 이들 결과는 퇴적된 전처리 코팅 중의 과잉의 구리가 불량한 도료 접착을 야기하였으며 또한 도료 접착에도 유익하지 않은 큰 구조를 형성시켰음을 보여준다. 양호한 도료 접착을 갖는 전처리 코팅은 보다 작고 보다 소수의 구조 및 보다 적은 퇴적된 구리를 갖는 경향이 있었다.

[0072] 도 4 및 5 는 각각 도 2 및 3 에서 기재된 2 개의 시료 전처리 코팅의 X 선 광전자 분광 분석 (XPS) 깊이 분석의 결과를 그래프로 나타낸 것이다. 이 분석에서, 아르곤 빔을 사용하여 코팅을 관통시켰고, 코팅을 통과함에 따라 코팅의 외부 표면으로부터의 일련의 깊이에서 코팅 성분들의 원자% 를 측정하였다. 분석용 스팟 사이즈는 대략  $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  이었다. 철 (Fe) 의 원자% 가 50% 를 초과하게 되면, 빔이 아래 있는 CRS 기판에 도달된 것이다. 도 4 로 돌아가서, 상자 외곽선은 전처리 코팅을 나타내며, 그 코팅은 대략 145 나노미터 두께인 반면, 도 5 의 코팅은 대략 220 나노미터 두께였음을 알 수 있다. 상기 도면들은 코팅 내 높은 구리 수준이 불량한 도료 접착과 상관 관계가 있음을 추가로 확인시켜준다: 도 5 는 불량한 도료 접착을 나타내는 시료인 시료 7 의 그래프를 나타내는 것으로, 퇴적된 전처리 코팅 중의 구리 수준이, 양호한 도료 접착을 나타내는 전처리 코팅인 시료 3 (그 그래프는 도 4 에 제시되어 있음) 에서보다 훨씬 높았음을 보여준다. 구리의 원자% 및 곡선 아래 면적 모두 도 4 (시료 3) 와 비교하여 도 5 (시료 7) 에서 훨씬 높았다. 도 4 에서의 Cu 의 원자% 의 정점은 33 원자% 이었다. 도 5 에서 모든 깊이에서의 Cu 의 원자% 의 정점은 42.73 원자% 이었다.

[0073] 추가 시험에 있어서, 전처리 코팅 조성물이 금속 기관 상의 퇴적된 전처리 코팅의 지르코늄의 원자%에 대한 구리의 원자%의 평균 전체 비가 1.1 이하임을 보장하기에 충분한 킬레이트화제를 갖는 경우, 증대된 도료 접착이 보여지는 것으로 밝혀졌으며, 여기서 상기 비는 보다 바람직하게는 0.9 내지 0.02, 가장 바람직하게는 0.3 내지 0.1이다. 이 비는 하나의 깊이에서의 비로부터가 아닌 코팅 중의 Zr 및 Cu의 평균의 전체적인 원자%로부터 구해진다. 도 4 및 5로부터의 데이터에서 알 수 있는 바와 같이, 코팅 조성물을 통과하여 금속 기관으로 내려감에 따라 코팅 성분의 원자%는 금속 기관에 도달될 때까지 깊이에 따라 달라졌으므로, 총 전체적인 평균 원자% 비가 측정되어야만 한다. 반면, 도 1B, 1D, 3 및 5에 제시된 퇴적된 전처리 코팅 조성물 중에서 보여진 Zr의 원자%에 대한 Cu의 원자%의 전체적인 평균 총 비는 2.73이었다. 상기 결과로부터 본 발명자들은, 전처리조 내의 구리의 존재 하에서, 전처리 코팅 중의 퇴적된 구리의 양을 조절함으로써 도료 접착을 개선시킬 수 있고, 지르코늄계 전처리 코팅조의 가사 수명도 또한 연장시킬 수 있다 (이는 이하의 실시예 2에서 시험하였음)는 가설을 전개시킬 수 있었다.

[0074] 실시예 2

[0075] 실시예 2에서, 대조 전처리 코팅 조성물은 지르코늄계 코팅조이었고, Zr 수준은 180 ppm, Cu는 30 ppm, 총 불화물은 400 ppm 및 자유 불화물은 35 ppm, SiO<sub>2</sub>의 수준은 42 ppm이었다. 시험 전처리 코팅 조성물은 대조군과 동일하였고 추가로 타르타르산으로서 50 ppm으로 도입된 타르트레이트인 킬레이트화제를 포함하였다. 전처리 코팅 조성물의 pH는 4.0으로 조절하였다. 기관은 프레쉬한 Parco<sup>®</sup> 1533으로 예비-세척하고 상기 표 1에 기재된 바와 같이 행군 CRS이었다. 대조 및 시험 지르코늄계 코팅조 내 침지 시간은 4분 또는 10분으로서 보다 짧고 보다 긴 라인 중단을 시뮬레이션하였다. 이후, 각 시료 세트의 일부를 상기 기재한 바와 같이 BASF Cathoguard 310X로 추가 코팅하고, 375 °F에서 베이킹하였다. 이후, 베이킹한 시료를 상기 기재한 바와 같이 도료 접착에 대하여 시험하였다. 또한, Zr의 코팅 중량 (mg/m<sup>2</sup>)을 상기 시료에 대하여 측정하였다. 마지막으로 전처리 코팅 중의 Zr 및 Cu의 평균 원자%를 각 시료에 대하여 측정하였다. 결과를 이하에서 표 3에 제시한다.

표 3

실시예	전처리 코팅조	침지 시간 분	Zr 코팅 중량 mg/m <sup>2</sup>	평균 원자 % Cu	평균 원자 % Zr	Cu/Zr 비	도료 접착 잔존 %
비교 실시예 2-1	지르코늄계 코팅조	4	166	3.8	3.3	1.15	90
비교 실시예 2-2	지르코늄계 코팅조	10	340	9.1	7.6	1.20	50
실시예 2-3	지르코늄계 코팅조 + 50ppm 타르트레이트	4	115	2.5	2.6	0.96	100
실시예 2-4	지르코늄계 코팅조 + 50ppm 타르트레이트	10	182	4.0	5.2	0.77	100

[0076]

[0077] 표 3의 결과로부터 침지 시간의 증가는 Zr 코팅 중량, 퇴적된 Zr의 양, 및 퇴적된 Cu의 양의 증가를 유도하는 것을 알 수 있었다. 50 ppm의 타르트레이트를 포함시킨 것은 전처리 코팅 중의 Zr 코팅 중량, 퇴적된 Zr의 양 및 퇴적된 구리의 양을 감소시켰다. 보다 중요하게는, 타르트레이트의 존재는 지르코늄계 코팅조의 가사 수명을 증대시켰다. 이것은, 타르트레이트가 코팅조에 존재할 경우에는, 도료 접착이 10분 침지 후에도 100%로 유지되는 반면, 타르트레이트가 없는 경우는 도료 접착이 도포된 도료 코팅의 90% 또는 50%로 상당히 감소된 사실에 의해 입증된다. 이것은 지르코늄계 전처리 코팅조 도중 퇴적된, 지르코늄에 비하여, 지나치게 많은 구리는 도료 접착을 저감시키고 코팅조의 가사 수명을 단축시킬 수 있으며, 킬레이트화제, 특히 구리 금속 킬레이트 화합물이 도료 접착 및 가사 수명을 향상시킬 수 있다는 것을 나타내는 경향이 있다.

[0078] 실시예 3

[0079] 다음 일련의 실험에서는, 금속 킬레이트 화합물 타르트레이트를 포함시키는 것의 부식 성능에 대한 영향을 시험하였다. 또, 기관은 CRS 이었다. 상기 CRS 를 이하의 표 4 에 기재된 바와 같이 시험하였다. 지르코늄계 코팅 침지조 내 2 분 처리는 산업에서 사용되는 표준 시간이다.

[0080] 별개의 대조군으로서, CRS 의 시료들을 또한 제조업자의 지시에 따라 전처리 코팅 Bonderite<sup>®</sup> 958 및 밀봉제 Parcolene<sup>®</sup> 91 (상기 둘 모두는 Henkel Adhesive Technologies 로부터 입수가능함) 로 처리하였다. 마지막 대조군으로서, CRS 시료를 전처리 코팅 없이 Parco<sup>®</sup> Cleaner 1533R/Ridosol 1270 프레쉬한 것으로 간단히 세척하고 행구었다. 그 후, 모든 시료들을 BASF Cathoguard 310X 로 코팅하고, 행구고, 베이킹하였다.

표 4

단계	처리	제품	적용	시간, 초	온도 °C
1	세척	Parco <sup>®</sup> Cleaner 1533R/Ridosol 1270 프레쉬한 것	분무	70	60
2	세척	Parco <sup>®</sup> Cleaner 1533R/Ridosol 1270 프레쉬한 것	침지	150	60
3	행균	수돗물	분무	60	28
4	행균	탈이온수	분무	60	25
5	전처리	지르코늄계 코팅조 50ppm 타르트레이트 있음 또는 없음	침지	120 또는 600	25
6	전처리	지르코늄계 코팅조 50ppm 타르트레이트 있음 또는 없음	분무	30	25
7	행균	탈이온수	분무	60	25
8	전착 코팅	BASF Cathoguard 310 X	침지	120	32 (230V)
9	행균	탈이온수	분무	30	25
10	베이킹 전착			1200	375° F

[0081]

[0082] 그 후, 시료를 CRS 기관에 스크라이빙 (scribing) 하고, 2 개의 부식 성능 시험 중 하나를 실시하였다. 1 차 시험은 500 시간 동안 ASTM B117 (2007 년 12 월 15 일 개정) 에 따라 실시하였다. 2 차 시험은 31 사이클 시험으로서, 여기서는 시험 패널을 염수 미스팅 스프레이를 이용하는 24 시간 시험 프로토콜의 31 회 사이클로 시료를 처리하였다. 염수 미스팅 스프레이는 pH 6 내지 9 로 0.9 중량% 염화나트륨, 0.1 중량% 염화칼슘, 및 0.075 중량% 중탄산나트륨을 포함하였다. 첫번째 8 시간은 패널을 25 °C 및 45% 상대 습도 (RH) 에서 유지시키고, 8 시간 동안 0, 1.5 시간, 3 시간 및 4.5 시간 시점에서 4 회 분무하였다. 그 후, 패널을 1 시간에 걸친 100% RH 및 25 °C 에서 49 °C 로의 램프 (ramp) 를 이용하여 49 °C 및 100% RH 에서 다음번 8 시간 동안 유지시켰다. 마지막 8 시간은 3 시간의 새로운 조건으로의 램프를 이용한 60 °C 및 30% 미만의 RH 에서였다. 사이클은 총 31 회 실시하였다. 그 후, 패널을 스크라이빙한 선으로부터 밀리미터로 나타내어 평균 크립 및 최대 크립에 대하여 평가하였다. ASTM B117 시험의 결과를 표 5 에 제시한다. 31 사이클 부식 시험의 결과를 표 6 에 제시한다.



표 5

ASTM B117

전처리	최대 부식 크립, 밀리미터	평균 부식 크립, 밀리미터
지르코늄계 코팅조 2 분	9	3.9
지르코늄계 코팅조 10 분	3.5	2.5
지르코늄계 코팅조 2 분, 50 ppm 타르트레이트	6	3
지르코늄계 코팅조 10 분, 50 ppm 타르트레이트	3	1.9
Bonderite® 958/ Parcolene® 91	2	1.3

[0083]

표 6

31 사이클 부식 시험

전처리 코팅	최대 부식 크립, 밀리미터	평균 부식 크립, 밀리미터
세척만	11	10.4
지르코늄계 코팅조, 2 분	3.8	3.1
지르코늄계 코팅조, 10 분	5.3	4.3
지르코늄계 코팅조, 2 분, 50 ppm 타르트레이트	4.2	3.6
지르코늄계 코팅조, 10 분, 50 ppm 타르트레이트	4.5	3.8
Bonderite® 958/ Parcolene® 91	2.2	2.2

[0084]

[0085]

상기 결과는 타르트레이트를 포함한 것이 CRS 에 대한 내식성을 제공하는 지르코늄계 전처리 코팅의 능력에 대하여 부정적인 영향을 갖지 않았음을 시사한다. ASTM B117 500 시간 시험 하에서, 타르트레이트 이용의 결과는 적어도 표준 지르코늄계 코팅조 만큼 양호하였으며 CRS 의 조 내의 연장된 체류 시간에 대하여는 약간 더 양호하였는데, 이는 킬레이트 화합물로부터의 개선된 가사 수명을 입증하는 것이다. 더 오랜 침지 시간은 부식 방지를 저하시키지 않았으며 오히려 증가시킬 수 있다. 31 사이클 시험에서 전처리 코팅 사용의 유익함이 확인되었으며, 세척만 한 시료에서는 전처리 코팅 실시예 중 어느 것에서보다도 부식이 훨씬 더 많았다. 타르트레이트의 존재 또는 부재는 전처리 코팅의 부식 방지 능력에 영향을 미치는 것으로 보여지지 않았다. 이러한 결과는 중요한데, 그 이유는 킬레이트화제, 예컨대 타르트레이트의 존재는 부식 방지에 해로워서 그 부정적인 영향을 도료 접착에 대한 이로인 영향과 견주어 보아야만 하기 때문이다.

[0086]

실시예 4

[0087]

다음의 일련의 실험에서는 또다른 킬레이트화제인 트리에탄올아민 (TEA) 의 영향을 시험하였다. 기관은 CRS 이었고, 전처리 코팅 및 BASF Cathoguard 를 이하 표 7 에 기재한 바와 같이 도포하였다. 또 지르코늄계 코팅조는 180 ppm 의 Zr, 30 ppm 의 Cu, 35 ppm 의 자유 불화물 및 400 ppm 의 총 불화물 및 42 ppm 의 SiO<sub>2</sub> 를 포함하였다. 그 후, 시료를 mg/m<sup>2</sup> 로 나타내는 Zr 코팅 중량, 도료 접착 및 ASTM B117 하 500 시간 동안의 부식 방지에 대해 시험하였다. 대조군으로서, 또한 실시예 3 에 기재된 바와 같이 Bonderite® 958 및 Parcolene® 91 의 전처리 코팅을 갖는 시료를 제조하였다. 결과를 이하의 표 8 에 제시한다. 단일 농도의 TEA 만 시험하였고, 이는 타르트레이트에 사용된 바와 동일한 수준인 50 ppm 이었다.

표 7

단계	처리	제품	적용	시간, 초	온도 °C
1	세척	Parco® Cleaner 1533R/Ridosol 1270 프레쉬한 것	분무	70	60
2	세척	Parco® Cleaner 1533R/Ridosol 1270 프레쉬한 것	침지	150	60
3	행굵	수돗물	분무	60	28
4	행굵	탈이온수	분무	60	25
5	전처리	지르코늄계 코팅조 50 ppm TEA 있음 또는 없음	침지	240 또는 600	25
6	전처리	지르코늄계 코팅조 50 ppm TEA 있음 또는 없음	분무	30	25
7	행굵	탈이온수	분무	60	25
8	전착 코팅	BASF Cathoguard 310 X	침지	120	32 (230V)
9	행굵	탈이온수	분무	30	25
10	전착 도료 베이크			1200	375° F

[0088]

표 8

전처리	Zr 코팅 중량 mg/m <sup>2</sup>	도료 접착 % 잔존	최대 크립 밀리미터	평균 크립 밀리미터
지르코늄계 코팅조, 4 분 침지	122	60	9	3.9
지르코늄계 코팅조, 10 분 침지	202	50	3.5	2.5
지르코늄계 코팅조 + 50 ppm TEA 4 분 침지	115	98	11.8	8.8
지르코늄계 코팅조 + 50 ppm TEA 10 분 침지	231	90	4.8	3.3
Bonderite® 958/ Parcolene® 91	0	ND	2.0	1.3

ND=미측정

[0089]

상기 결과는 도료 접착에 대한 전처리 코팅 중 킬레이트화제, 특히 구리 금속 킬레이트 화합물을 포함하는 것의 이점을 다시금 보여준다. 50 ppm 의 TEA 의 존재 하에서, 10 분의 긴 침지에 있어서도 도료 접착은 상당히 증대되었다. 상기 결과는 이러한 TEA 의 수준에서 부식 방지에 대한 부정적인 영향이 있었음을 보여준다.

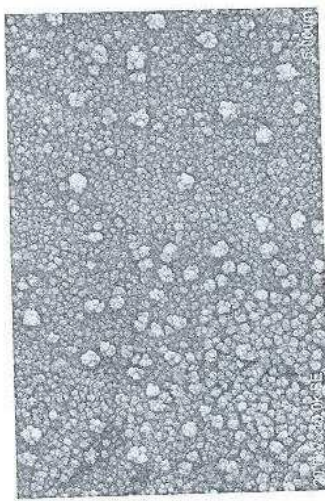
명백히, 구리 금속 킬레이트 화합물의 최적의 수준은 킬레이트 화합물의 정체에 따라 달라진다. 50 ppm 의 TEA 에서는 Zr 코팅 중량의 감소도 또한 없었다.

[0091]

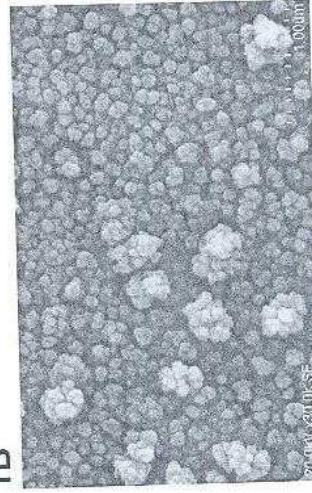
상기 발명은 관련 법적 기준에 따라 기재되었으며, 따라서 기재 내용은 성질상 제한적인 것이라기 보다는 예시적인 것이다. 개시된 구현예에 대한 변형 및 수정은 당업자에게 명백해질 수 있으며 본 발명의 범위 안에 있는 것이다. 법적 보호 범위에 의해 본 발명이 단지 이하의 청구범위를 고려하는 것에 의해 결정될 수 있음이 제공된다.

도면

도면1



1B



1D



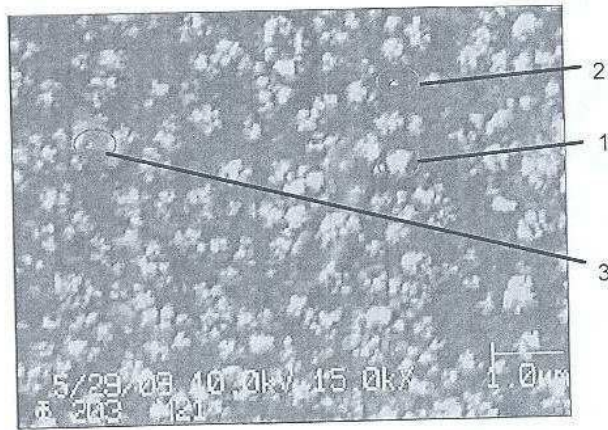
1A



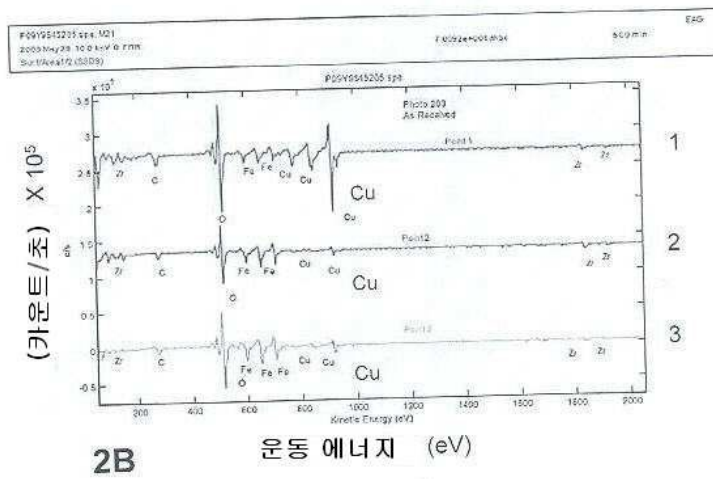
1C

도면2

2A



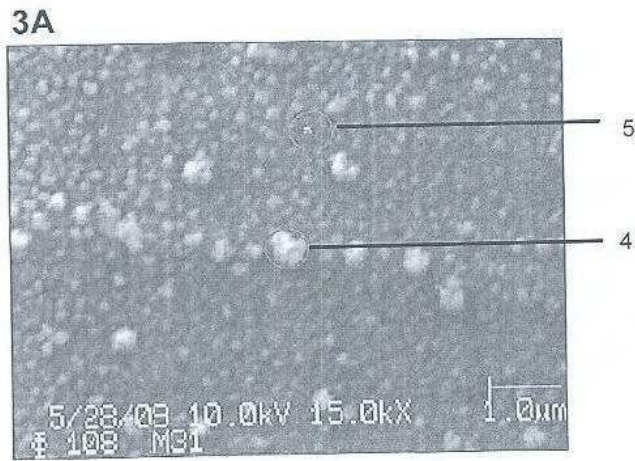
SEM 분석 지점들



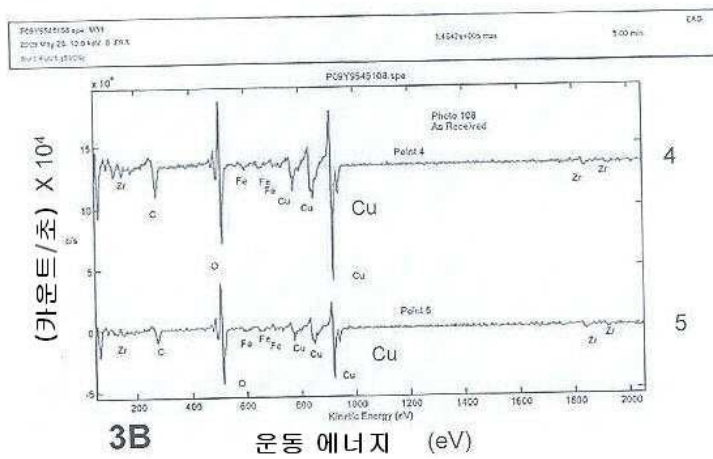
2B

운동 에너지 (eV)

도면3

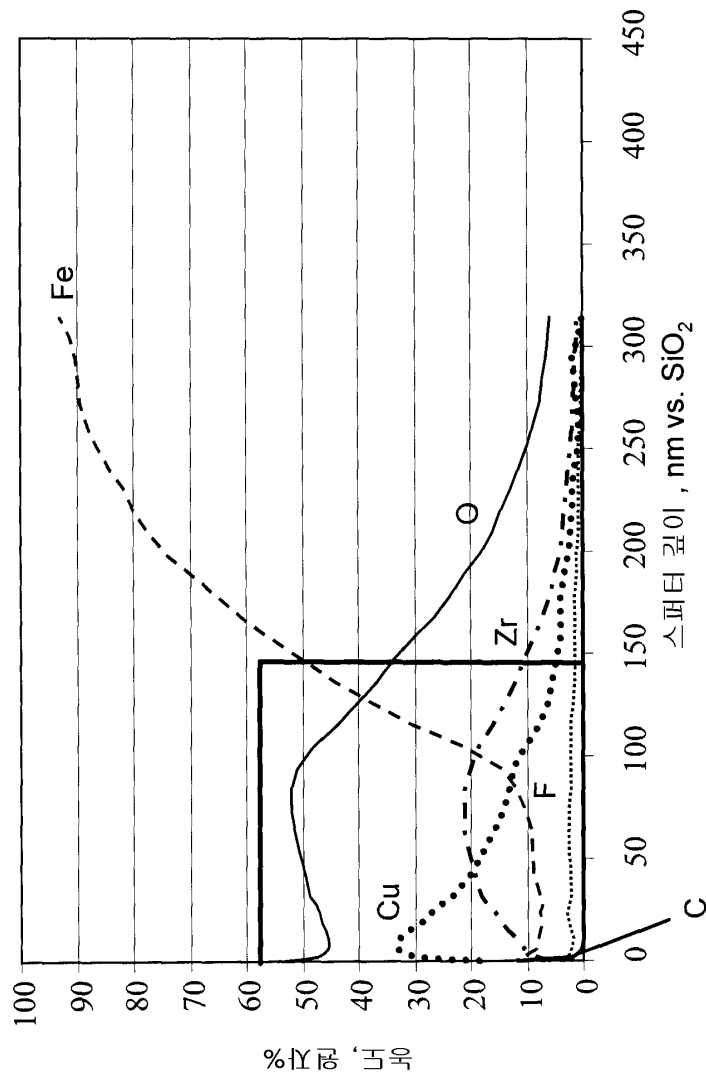


SEM 분석 지점들





도면4



도면5

