



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월28일

(11) 등록번호 10-1606844

(24) 등록일자 2016년03월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C23C 22/34 (2006.01) C09D 5/08 (2006.01)
C09D 5/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7031566

(22) 출원일자(국제) 2010년05월27일

심사청구일자 2015년05월26일

(85) 번역문제출일자 2011년12월29일

(65) 공개번호 10-2012-0044944

(43) 공개일자 2012년05월08일

(86) 국제출원번호 PCT/US2010/036392

(87) 국제공개번호 WO 2010/138708

국제공개일자 2010년12월02일

(30) 우선권주장

12/474,960 2009년05월29일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP11343450 A

EP02014793 A2

(73) 특허권자

벌크 케미컬스, 인코포레이티드

미국 펜실베이니아 리딩 스티븐 드라이브 1074 (우: 19805)

(72) 발명자

리베라, 조세, 비.

미국 17922 펜실베이니아 어번 샤이엔 드라이브 736

처치, 리차드, 제이.

미국 17067 펜실베이니아 마이어스타운 드래곤플레이 코트 9

(74) 대리인

특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 여경숙

(54) 발명의 명칭 금속 표면 처리 방법 및 조성물

(57) 요약

본 발명에 따른, 금속 표면 상에 보호 코팅을 형성시키는 조성물은, 물; $\text{Cr}_2(\text{GF}_6)_3$ (상기 식에서, G는 IV-B족 원소 이다); 및 임의적으로 복수개의 카르복실산 기를 갖는 하나 이상의 폴리머 및 복수개의 히드록실기를 갖는 하나 이상의 폴리머, 및/또는 카르복실산기 및 히드록실기 둘 모두를 복수개로 갖는 하나 이상의 폴리머를 포함하고, 상기 조성물은 크롬에 대해 500 ppm 미만의 알칼리 금속 이온 및 200 ppm 미만의 할라이드 이온을 함유한다. 본 발명에 따른, 금속 표면 상에 보호 코팅을 형성시키는 방법은, 상기 금속 표면을 상기 조성물과 접촉시키는 것을 포함한다.

명세서

청구범위

청구항 1

용해된 $\text{Cr}_2(\text{GF}_6)_3$ (상기 식에서, G는 IV-B족 원소이다)를 포함하고,

크롬에 대해 500 ppm 미만의 알칼리 금속 이온 및 200 ppm 미만의 할라이드 이온을 함유하고, s-디페닐카르바지드를 사용한 크롬(VI)에 대한 시험에서 음성인 수성 조성물로서,

조성물이 하나 이상의 오염성 이온을 함유하고, 상기 하나 이상의 오염성 이온의 각각은 크롬에 대해 1000 ppm 미만으로 존재하고, 상기 하나 이상의 오염성 이온이 한계 구조식(canonical formula) $\text{Cr}_2(\text{GF}_6)_3$ 의 부분이 아닌 이온인, 수성 조성물.

청구항 2

제 1항에 있어서, G가 지르코늄인, 수성 조성물.

청구항 3

제 2항에 있어서, 수성 조성물이 2.4:1 내지 3.0:1의 범위 내 Zr:Cr의 중량 비를 갖는, 수성 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서, G가 티타늄인, 수성 조성물.

청구항 5

용해된 $\text{Cr}_2(\text{GF}_6)_3$ (상기 식에서, G는 IV-B족 원소이다)를 포함하는 수성 조성물을 제조하는 방법으로서,

식 H_2GF_6 (상기 식에서, G는 IV-B족 원소이다)으로 표시되는 하나 이상의 산의 존재 하에 물과 크롬(VI) 화합물을 포함하는 혼합물에 과산화수소를 첨가하는 것을 포함하고,

수성 조성물이 하나 이상의 오염성 이온을 함유하고, 상기 하나 이상의 오염성 이온의 각각은 크롬에 대해 1000 ppm 미만으로 존재하고, 상기 하나 이상의 오염성 이온이 한계 구조식(canonical formula) $\text{Cr}_2(\text{GF}_6)_3$ 의 부분이 아닌 이온인, 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서, 수성 조성물이 크롬에 대해 500 ppm 미만의 알칼리 금속 이온 및 200 ppm 미만의 할라이드 이온을 함유하는 방법.

청구항 7

제 5항에 있어서, 크롬(VI) 화합물이 크롬산을 포함하는 방법.

청구항 8

제 5항에 있어서, G가 지르코늄인 방법.

청구항 9

제 5항에 있어서, 수성 조성물이 2.4:1 내지 3.0:1의 범위 내 Zr:Cr의 중량 비를 갖는 방법.

청구항 10

제 5항에 있어서, 혼합물이 부분적으로 환원된 크롬산을 포함하는 방법.

청구항 11

제 8항에 있어서, 수성 조성물이 2.4:1 내지 3.0:1의 범위 내 Zr:Cr의 중량 비를 갖는 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제 11항에 있어서, 혼합물이 부분적으로 환원된 크롬산을 포함하는 방법.

청구항 14

제 5항에 있어서, 수성 조성물이 s-디페닐카르바이드를 사용한 크롬(VI)에 대한 시험에서 음성인 방법.

청구항 15

제 5항에 있어서, 수성 조성물이 현탁되거나 침전된 고형물을 함유하지 않는 방법.

청구항 16

금속 표면을 처리하는 방법으로서,

용해된 $\text{Cr}_2(\text{GF}_6)_3$ (상기 식에서, G는 IV-B족 원소이다)를 포함하며, 크롬에 대해 500 ppm 미만의 알칼리 금속 이온 및 200 ppm 미만의 할라이드 이온을 함유하는 수성 조성물과 금속 표면을 접촉시키는 것을 포함하고,

수성 조성물이 하나 이상의 오염성 이온을 함유하고, 상기 하나 이상의 오염성 이온의 각각은 크롬에 대해 1000 ppm 미만으로 존재하고, 상기 하나 이상의 오염성 이온이 한계 구조식(canonical formula) $\text{Cr}_2(\text{GF}_6)_3$ 의 부분이 아닌 이온인, 방법.

청구항 17

제 16항 있어서, G가 지르코늄인 방법.

청구항 18

제 17항에 있어서, 수성 조성물이 2.4:1 내지 3.0:1의 범위 내 Zr:Cr의 중량 비를 갖는 방법.

청구항 19

제 16항에 있어서, G가 티타늄인 방법.

청구항 20

제 16항에 있어서, 금속 표면이 Al, Zn, 또는 이들 중 어느 하나의 합금인 방법.

청구항 21

제 16항에 있어서, 행금 단계의 개입 없이 금속 표면 상의 적소에서 조성물을 건조시키는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2009년 5월 29일자 출원된 미국 특허 출원 12/474,960의 일부 계속 출원(continuation-in-part application)이다.

배경 기술

- [0002] 6가 크롬 화합물은, 금속 표면의 내부식성 및 페인트 접합력을 개선시키도록 이 금속 표면을 처리하기 위한 전통적인 전환 코팅(conversion coatings)으로 사용되어 왔다. 불행하게도, 6가 크롬은 독성 효과를 나타내며 이는 미 환경 보호국에 의해서는 환경 위험 물질로서 그리고 미 산업 안전청에 의해서는 건강 위험 물질로서 결정되었다. 또한, 6가 크롬 기재의 화학물질들은 상기 기관들에 의해 발암물질로서 분류된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0003] 따라서, 6가 크롬을 함유하지 않지만 여전히 금속 표면의 내부식성 및 페인트 접합력을 개선시킬 수 있는 코팅 및 공정을 제공하는 것이 매우 중요할 것이다.

과제의 해결 수단

- [0004] 일 양태에서, 본 발명은, 금속 표면 상에 보호 코팅을 형성시키는 조성물을 제공한다. 상기 조성물은, 물;
- [0005] $\text{Cr}_2(\text{GF}_6)_3$ (상기 식에서, G는 IV-B족 원소이다); 및
- [0006] 복수개의 카르복실산 기를 갖는 하나 이상의 폴리머 및 복수개의 히드록실기를 갖는 하나 이상의 폴리머, 및/또는 카르복실산기 및 히드록실기 둘 모두를 복수개로 갖는 하나 이상의 폴리머를 포함한다. 상기 조성물은 크롬에 대해 500 ppm 미만의 알칼리 금속 이온, 및 200 ppm 미만의 할라이드 이온을 함유한다.
- [0007] 다른 양태에서, 본 발명은, 금속 표면 상에 보호 코팅을 형성시키는 방법을 제공한다. 상기 방법은 금속 표면 상에 상기 조성물을 도포하고, 후속하여 접촉된 금속 표면을 건조시키는 것을 포함한다.
- [0008] 더욱 다른 양태에서, 본 발명은, 크롬(III)화합물의 수성 조성물의 제조 방법을 제공한다. 상기 방법은, 식 H_2GF_6 (상기 식에서, G는 IV-B족 원소이다)으로 표시되는 하나 이상의 산의 존재 하에 물과 크롬(VI) 화합물을 포함하는 혼합물에 과산화수소를 첨가하는 것을 포함한다.
- [0009] 추가 양태에서, 본 발명은, 용해된 $\text{Cr}_2(\text{GF}_6)_3$ (상기 식에서, G는 IV-B족 원소이다)를 포함하고 크롬에 대해 500 ppm 미만의 알칼리 금속 이온 및 200 ppm 미만의 할라이드 이온을 함유하며 s-디페닐카르바지드를 사용한 크롬(VI)에 대한 시험에서 음성(negative)인, 수성 조성물을 제공한다.
- [0010] 더욱 다른 양태에서, 본 발명은, 금속 표면 처리 방법을 제공한다. 상기 방법은 용해된 $\text{Cr}_2(\text{GF}_6)_3$ (상기 식에서, G는 IV-B족 원소이다)를 포함하며 크롬에 대해 총 500 ppm 미만의 알칼리 금속 이온 및 200 ppm 미만의 할라이드 이온을 함유하는 수성 조성물과 금속 표면을 접촉시키는 것을 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 2009년 5월 29일자로 출원된 미국 특허 출원 번호 제 12/474,960호의 전문이 명백히 본원에 참고로 포함된다.
- [0012] 하나 이상의 특정 크롬(III)염을 포함하는 수성 코팅 조성물이, 단독으로, 또는 복수개의 카르복실산기를 갖는 하나 이상의 폴리머 및 복수개의 히드록실기를 갖는 하나 이상의 폴리머와 함께 사용되는 경우에, 금속 표면 상에서 우수한 내부식성 및 페인트 접합력이 제공됨이 새롭게 발견되었다. 다르게는, 카르복실산기 및 히드록실기를 복수개로 함유하는 폴리머가 크롬(III)염과 함께 사용될 수 있다. 상기 조성물은 매우 낮은 수준의 오염성 이온(contaminating ions)을 제공하는 방식으로 제조될 수 있어서, 상기 이온의 축적 없이 그리고 이로부터 얻어지는 내부식성의 감소 없이 이들 조성물을 사용하기가 더욱 용이해짐이 추가로 확인되었다.

- [0013] 크롬(III)염

- [0014] 본 발명의 조성물에 사용된 크롬(III)염은 신규한 반응 공정에 의해 생성되며, 이는 일반식 $\text{Cr}_2(\text{GF}_6)_3$ [상기 식에서, G는 IV-B족 금속(Zr, Ti 또는 Hf)이다]으로 표시되는 IV-B족의 플루오산(fluoacid)의 염인 것으로 생각된다. 이러한 염들은 본질적으로 오염성 이온을 함유하지 않고, 다시 말해 본질적으로 상기 염의 한계 구조식(canonical formula) 부분이 아닌 이온을 함유하지 않고, 상기 염은 본원에서 "고-순도" 크롬 염으로서 칭해질 것인데, 이는 전형적으로 성분들 중의 불순물 때문에 미량의 오염성 이온이 존재할 수 있음을 의미한다.

- [0015] 본원에 개시된 방법을 사용하여, 상기 IV-B족 플루오산의 염을 포함하나 이로 제한되지 않는 다양한 고순도 크롬(III)염을 제조할 수 있다. 간단히 말해, 본 발명자들은 본 발명을 크롬(III)플루오지르코네이트 및 이것을 포함하는 조성물에 대해 설명할 것이지만, 유사한 과정들이 또한 다른 고-순도 크롬(III)염을 제조하는데 사용될 수 있음이 이해될 것이다.
- [0016] 본 발명에 따른 고-순도 크롬 플루오지르코네이트는 수성 크롬산 및/또는 부분적으로 환원된 수성 크롬산을, 자체적으로 공정 내에서 산화되어 O₂ 기체를 형성하는 과산화수소로 환원시키는 것을 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다. 크롬산이 사용되는 경우, 반응은 하기 반응식에 따라 진행되는 것으로 생각되지만, 본 발명자들은 이러한 제안된 설명에만 제한시키기를 의도하지 않는다. 당업자들은 CrO₃가 크롬산의 수성 형태이며 간단히 하기 반응식에서 사용되는 것을 인식하고 있을 것이다:
- [0017]
$$2\text{CrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{ZrF}_6 \rightarrow \text{Cr}_2(\text{ZrF}_6)_3 + 6\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \uparrow$$
- [0018] 상기 반응 동안 및 그 후에도, 혼합물은 본질적으로 완전히 액체로 남아있고, 본질적으로 침전물 또는 현탁된 미용해 고형물을 함유하지 않는다(즉, 존재한다면 단지 미량만). 플루오지르콘산은 과산화수소와 동시에 첨가될 수 있거나, 과산화수소를 첨가하기 전에 크롬산과 혼합될 수 있거나, 이들 두개의 첨가 방식이 조합될 수 있다.
- [0019] 부분적으로 환원된 크롬산이 출발 물질로 사용되면, 몇몇의 구체예에서 이는 크롬산과, 이 크롬산에 의해 산화되어 크롬의 부분적인 환원을 일으키는 유기 화합물(예를 들어, 포름알데히드 또는 메탄올)의 반응에 의해 제조된다.
- [0020] 실제로, 몇몇의 경우에 크롬산 내 크롬(VI)를 크롬(III)으로 완전히 환원시키는데 화학양론적 양을 초과하는 양의 과산화수소가 필요할 수 있다. 이는 상기 반응 동안 약간의 과산화수소가 분해 및/또는 휘발된 결과일 수 있다. 크롬(VI)의 존재 하에 적-자색을 나타내는 s-디페닐카르바지드 방법(ASTM D 1687-02, 수중 크롬, 시험 방법 A)을 사용한 음성 시험으로 나타난 바와 같이, 과산화수소 반응이 종료된 후에는 본질적으로 어떠한 크롬(IV)도 남아 있지 않다.
- [0021] 고-순도 크롬(III)염의 혼합물은 또한 플루오지르콘산과 같은 단일 산(single acid) 대신 혼합된 산을 사용하여 상기 과정에 의해 제조될 수 있다. 본 발명의 방법에 의해 크롬(III)염을 형성시키는 것은, 음이온의 임의의 특정한 유해 상호작용을 제외하고는, 다수의 염에 대해 보편적인 것으로 생각된다.
- [0022] 본원에 기재된 제조 방법을 사용하여, 크롬(III)플루오지르코네이트를 형성시키기 위해서는 별도의 3가 크롬 화합물(예를 들어, CrF₃)을 플루오지르콘산과 혼합시킬 필요가 없으므로, 어떠한 외래(extraneous) 음이온 또는 양이온도 미량을 초과하는 양으로 존재하지 않는다. 결과적으로, 크롬(III)염의 순도는 주로 이것을 제조하는데 사용된 원료 물질의 순도에 의해 결정된다. 상기 염, 아마도 Cr₂(ZrF₆)₃은, 기판(substrate)의 내부식성을 개선시키기 위한 금속 전처리 조성물에서 잘 작용한다.
- [0023] 본 발명의 방법은 크롬(III)염을 매우 적은 수준의 오염성 양이온 및 음이온으로 제조할 수 있다. 몇몇의 구체예에서, 임의의 존재하는 오염성 양이온(전형적으로는 금속, 특히 알칼리 금속)은 크롬에 대해 1000 ppm 미만, 또는 500 ppm 미만, 또는 300 ppm 미만, 또는 200 ppm 미만이다. 이러한 제한은 특히 모든 알칼리 금속 이온 전체, 또는 심지어는 모든 금속 이온 전체에 대해서도 적용될 수 있다.
- [0024] 유사하게, 오염성 이온의 함량은 매우 낮을 수 있고, 몇몇의 구체예에서 임의의 존재하는 오염성 이온의 양은 크롬에 대해 1000 ppm 미만, 또는 500 ppm 미만, 또는 300 ppm 미만, 또는 200 ppm 미만이다. 특히, 이러한 제한은 개별적으로 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 니트레이트 및 설페이트의 각각에 대해서 적용될 수 있다. 상기 제한은 또한 이러한 모든 음이온 전체, 또는 심지어는 모든 음이온 전체(본원에서 열거되지 않은 다른 음이온도 포함함)에 대해서도 적용될 수 있다.
- [0025] 본 발명에 따른 크롬(III)플루오지르코네이트의 대안적인 제조 방법은 먼저, 때때로 수화된 크롬(chrome or chromium) 옥사이드로 지칭되는 수성 크롬 옥사이드를 생성시키는 것이다. 대략 화학식 Cr₂O₃·nH₂O 또는 아마도 Cr(OH)₃로 표시되는 이 물질은 Cr₂(SO₄)₃(크롬 명반)과 NaOH와 같은 염기의 반응에 의해 제조될 수 있다. 이 방법에서는, 본질적으로 오염성 양이온 및 음이온을 함유하지 않는 생성물이 얻어지도록, 생성되는 수성 크롬 옥사이드로부터 부산물인 Na₂SO₄를 세척해내거나 다르게는 제거해야 한다. 일단 이러한 세척이 완료되면, 수성

크롬 옥사이드를 플루오지르콘산과 접촉시켜 수성의 고-순도 크롬(III)플루오지르코네이트를 형성시킨다.

- [0026] 상기 방법 모두에서, 최종 생성물 내 크롬에 대한 지르코늄의 몰비는 식 $\text{Cr}_2(\text{ZrF}_6)_3$ 에 내재된 화학양론에 의해 나타난 바와 같이 전형적으로 약 1.5:1일 것이다. 이는 2.63:1의 중량비로 계산된다. 그러나 조성물은 단지 $\text{Cr}_2(\text{ZrF}_6)_3$ 만을 함유할 필요는 없다. 따라서, 중량 비는 화학양론 값으로부터 약간 달라질 수 있다. 상기 비는 전형적으로는 적어도 2.4:1, 더욱 전형적으로는 적어도 2.5:1, 및 가장 전형적으로는 적어도 2.6:1일 것이다. 중량 비는 전형적으로 3.0:1 이하, 더욱 전형적으로는 2.9:1 이하, 및 가장 전형적으로는 2.8:1 이하일 것이다. 이러한 비들은 이들의 당량 몰 비로 전환될 수 있으며, 상응하는 중량 비는 이후 $\text{Cr}_2(\text{TiF}_6)_3$ 및 $\text{Cr}_2(\text{HfF}_6)_3$ 에 대해서도 계산될 수 있다.
- [0027] 본 발명에 의해 제공된 크롬(III)플루오지르코네이트의 순도는 매우 높을 수, 심지어는 시약 등급일 수 있다. 고-순도 크롬(III)플루오지르코네이트는, 크롬(III)플루오지르코네이트의 용도가 공지되어 있는 임의의 응용에, 예를 들어 전기도금조(electroplating bath)에서 사용하기에 적합하다.
- [0028] 본원에 기재된 바와 같이 제조된 크롬 플루오지르코네이트는 적어도 Al, Zn 및 이들 금속의 합금을 포함하는 금속 표면 상에서 우수한 부식 보호성을 제공하며, 이는 또한 전기도금용 패시베이션(passivation) 층을 제공하는 데 유용할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 몇몇의 구체예에서, 크롬 플루오지르코네이트는 복수개의 카르복실산기를 갖는 폴리머 및 복수개의 히드록실기를 갖는 폴리머와 함께 사용된다. 또는, 상기 둘 모두의 기를 함유하는 하나의 폴리머가 상기 2개의 개별 폴리머 대신 또는 이에 추가하여 크롬 플루오지르코네이트와 함께 사용될 수 있다.
- [0030] 복수개의 카르복실산 기를 갖는 폴리머에는 비제한적인 예로 폴리아크릴산, 및 메틸 비닐 에테르와 말레산의 코폴리머가 포함된다. 복수개의 히드록실기를 갖는 폴리머에는 비제한적인 예로 폴리비닐 알콜 및 히드록시에틸 메타크릴레이트의 호모폴리머 또는 코폴리머가 포함된다. 동일한 분자 내에서 카르복실산기 및 히드록실기 둘 모두를 갖는 폴리머의 예에는 히드록시에틸 메타크릴레이트 및 메타크릴산의 자유 라디칼 코폴리머가 포함된다.
- [0031] 고-순도 크롬(III)플루오지르코네이트를 포함하는 금속 처리용 제형
- [0032] 고-순도 크롬(III)플루오지르코네이트가, 내부식성을 개선시키도록 금속 표면을 처리하는데 사용될 수 있다. 실제적인 용도에서, 외래 양이온 및 음이온이 존재하지 않으면 상당한 이점이 제공된다. 이는 예를 들어 CrF_3 과 플루오지르콘산을 혼합시키는 것과 같은 대안적인 공정에 의해 제조된 크롬(III)플루오지르코네이트 용액이 외래 플루오라이드 이온을 함유하기 때문인데, 상기 외래 플루오라이드 이온은 크롬(III)플루오지르코네이트가 처리되는 금속에 의해 소비되기 때문에 금속 처리조에 추가의 크롬(III)플루오지르코네이트 용액이 보충됨에 따라 그 농도가 지속적으로 증가한다. 상기 증가는 처리 코팅을 약화시킬 수 있고 슬러지가 금속 처리조 내에서 형성될 수 있게도 한다. 상기 문제들은 본 발명의 고-순도 크롬(III)플루오지르코네이트 용액을 사용함으로써 실제로 제거될 수 있다. 또한, 고순도는 필요에 따라 행금 없이도 처리된 금속 표면 상의 적절한 위치에서 상기 용액을 단지 건조시킬 수 있게 하므로, 한 단계를 절감하고 폐기물 처리를 감소시킨다.
- [0033] 임의의 금속이 처리될 수 있지만, 아연, 아연 합금, 알루미늄 및 알루미늄 합금 표면에 대해 특히 양호한 결과가 얻어진다. 본원에 사용된 용어 "아연 합금"은, 아연이 합금 내 다른 모든 금속보다도 높은 중량%로 존재하는 합금을 의미한다. 상기 용어 "합금"은, 이 용어가 적용되는 다른 모든 금속에 대해서와 유사하게 정의된다. 금속 합금은 전형적으로 명명된 금속의 적어도 50중량%를 함유한다.
- [0034] 고-순도 크롬(III)플루오지르코네이트는 수용액으로부터 단독으로 금속 표면에 도포되고 후속하여 물이 제거되도록 건조되어, 표면을 효과적으로 패시베이션시킬 수 있다. 대안적으로, 이것은 아미노프로필 트리에톡시실란과 같은 유기 작용성 실란과 혼합되어 금속 처리용 제형을 생성시킬 수 있다. 유기 작용성 실란의 첨가는, 처리된 표면으로 후속적으로 도포된 코팅(페인트와 같은)의 접합력을 개선시킬 수 있는 동시에, 중성 염 분무 시험(Neutral Salt Spray test)에서 양호한 내부식성을 유지한다.
- [0035] 본원에 사용된 용어 "유기 작용성 실란"은, (1) 실란 라디칼(예를 들어, 실릴($-\text{SiH}_3$), 디실라닐($-\text{Si}_2\text{H}_5$), 등); (2) 유기 기(예컨대, 알킬, 아릴 또는 알콕시 기); 및 (3) 작용기를 갖는 화합물을 의미한다. 전형적인 유기 작용성 실란은 실리콘 원자 상에 2개의 상이한 반응 기를 가지며, 이는 예를 들어 식 $\text{X-RSi}(\text{OR}')_{3-n}\text{R}_n$ (상기 식에서, $n = 0, 1, 2$ 이다)으로 표시될 수 있다. 상기 R' 및 R" 기는 전형적으로 알킬, 예를 들어 메틸, 에틸 또는 C3-C4 알킬이며, 몇몇의 경우에 R'는 아세틸이다. R은 전형적으로 알칸디일 기, 예를 들어 CH_2 또는 선형

C2-C3 기이다. 상기 X 기에는 이들로 제한되는 것은 아니지만 아미노, 에폭시, 비닐, 메르캅토, 메타크릴옥시 및 글리시독시 기가 포함될 수 있다. 임의의 이론으로 구축하길 원치 않지만, 유기 작용성 실란이 전처리용 조성물 내 다른 성분들 또는 다른 조성물의 성분들 또는 이의 금속 표면 또는 이들의 몇몇의 조합체와 결합하는 작용을 하거나 그 결합을 보조하는 것으로 생각된다. 적합한 유기 작용성 실란의 예에는 아미노프로필트리에톡시 실란, 메르캅토 실란, 및 에폭시 실란이 포함된다. 아미노프로필트리에톡시실란은 AMEO 및 SILWET® A-1100 을 포함하는 다양한 상표명으로 판매되며, 적합한 에폭시 작용성 실란은 상표명 HYDROSIL™ 2759로 판매된다.

[0036] 당업계에 널리 공지된 추가 성분들이 또한 본 발명의 조성물 중에 포함될 수 있다. 예를 들어, 형광계면활성제 (fluorosurfactant)와 같은 습윤제가 포함될 수 있다. 주어진 용도에 더욱 큰 점도가 필요하다면 증점제가 또한 포함될 수 있다. 증점제의 예에는 루브리졸(Lubrizol)로부터 입수가 가능한 CARBOPOL® EZ-2, 및 다우(Dow)로부터 입수가 가능한 METHOCCEL® F4M이 포함된다. 최종적으로, 필요한 경우, 노쓰 캐롤라이나 샬럿에 소재한 클라리온(Claron)에 의해 상표명 NIPACIDS BIT 20으로 판매되는 1,2-벤즈이소티아졸린-3-온 살생물제, 또는 켄터키 칼버트 시티에 소재한 ISP 케미컬스로부터 상표명 NUOSEPT 495로 판매되는 제품과 같은 상용성 살생물제가 작업조(working bath) 내에서 생물 성장을 억제시키기 위해 포함될 수 있다. 이러한 성분들 중 임의의 것 및 유기 작용성 실란이 또한 하기 폴리머를 함유하는 조성물 중에 포함될 수도 있다.

[0037] 상술된 폴리머를 포함하지 않는 금속 처리용 제형의 pH는 전형적으로 2.5 이상, 더욱 전형적으로는 3.0 이상, 및 가장 전형적으로는 3.5 이상일 것이다. pH는 전형적으로 5.5 이하, 더욱 전형적으로는 5.0 이하, 및 가장 전형적으로는 4.5 이하일 것이다. 크롬의 농도(금속으로 측정됨)는 전형적으로 0.0029 내지 0.029중량%, 더욱 전형적으로는 0.007 내지 0.010중량%의 범위 내일 것이다.

[0038] 상기 주지된 바와 같이, 고-순도 크롬(III)플루오지르코네이트는 또한 복수개의 카르복실산기를 갖는 폴리머 및 복수개의 히드록실기를 갖는 폴리머를 추가로 포함하는 조성물 중에 포함될 수 있다. 전형적으로 상기 조성물은 수성일 것이고, 임의의 상당한 양의 다른 용매를 함유하지 않을 것이다. 작업조에 대해서는 하기 특징들이 일반적이다. pH는 전형적으로 2.5 내지 4.0의 범위 내, 더욱 전형적으로는 2.8 내지 3.2의 범위 내일 것이다. 크롬(III)플루오지르코네이트(및/또는 다른 크롬(III)플루오산 염 전체)의 수준은 전형적으로 0.02 내지 0.20%의 범위 내, 더욱 전형적으로는 0.05 내지 0.07%의 범위 내일 것이다. 복수개의 카르복실산기를 갖는 하나 이상의 폴리머 전체는 전형적으로 0.00375 내지 0.0375%의 범위 내, 더욱 전형적으로는 0.010 내지 0.020%의 범위 내일 것이다. 복수개의 히드록실기를 갖는 하나 이상의 폴리머 전체는 전형적으로 0.0016 내지 0.020%의 범위 내, 더욱 전형적으로는 0.0064 내지 0.008%의 범위 내일 것이다. 존재하는 경우 유기 작용성 실란 전체는 전형적으로 0.04 내지 0.40%의 범위 내, 더욱 전형적으로는 0.18 내지 0.22%의 범위 내로 존재할 것이다.

[0039] 본 발명에 따른 조성물은 또한 적절한 희석시에 바로 앞에서 기술한 제형이 얻어지는 농축물을 포함한다. 농도 수준은 전형적으로, 작업조 농도에 도달하도록 조성물이 부피를 기준으로 50:1 내지 100:1의 범위 내에서 희석되게 하는 수준일 것이다.

[0040] 몇몇의 구체예에서, 본 발명의 조성물은 본질적으로 침전물 또는 현탁된 미용해 고형물을 함유하지 않는다(즉 존재한다면 단지 소량만). 본 발명의 몇몇의 구체예에서, 조성물은 복수개의 카르복실산기 및/또는 히드록실기를 갖는 상기 정의된 것들 이외의 폴리머를 함유하지 않는다. 몇몇의 구체예에서, 조성물은 포스폰산기를 갖는 폴리머, 및/또는 설폰산기를 갖는 폴리머를 함유하지 않는다. 몇몇의 구체예에서, 상기 특정된 것 이외에 어떠한 금속 화합물도 본 발명의 조성물에 포함되지 않는다.

[0041] **실시예**

[0042] **용어설명**

[0043] 8X202Q: 아크조 노벨(Akzo Novel) 제품인 분말 페인트 시스템

[0044] AAMA 2603: 미국 건축업자 협회(American Architectural manufactureres Association) 구역

[0045] AAMA 2605: 미국 건축업자 협회 구역

[0046] BULK KLEEN® 737G: 펜실베이니아 리딩에 소재한 벌크 케미컬스 인코포레이티드(Bulk Chemicals Incorporated) 제품인, 비부식성의 실리케이트화된 알칼리성 클렌저

[0047] BULK KLEEN® 749: 벌크 케미컬스 인코포레이티드 제품인, KOH 기재의 비-스뮷팅(non-smutting) 클렌저

[0048] BULK KLEEN® 678: 벌크 케미컬스 인코포레이티드 제품인, 히드로플루오로산 기재의 옥사이드 제거제

- [0049] BULK BOND® 1047: 벌크 케미컬스 인코포레이티드 제품인, 19% 히드로플루오로산
- [0050] BULK BOND® 1407: 벌크 케미컬스 인코포레이티드 제품인, 6가 크롬 포스페이트 전환 코팅 조성물
- [0051] BULK RINSE® 6A: 벌크 케미컬스 인코포레이티드 제품인, 부분적으로 환원된 크롬산
- [0052] CELVOL® 08-125: 셀라니즈 코포레이션(Celanese Corporation) 제품인, 폴리비닐 알콜(8중량% 용액)
- [0053] DIW: 탈이온수
- [0054] E-CLPS® 1900: 벌크 케미컬스 인코포레이티드 제품인, 크롬 비함유 전처리제
- [0055] E-CLPS® 2101: 벌크 케미컬스 인코포레이티드 제품인, 크롬 비함유 전처리제
- [0056] GANTREZ® S97-BF: 뉴저지 웨인에 소재한 인터내셔널 스페셜티 프로덕츠(International Specialty Products) 제품인, 메틸 비닐 에테르/말레산 코폴리머, 12-13% 수용액
- [0057] 켈리코트(Qualicoat) 구격: 건축 용도에 대해 알루미늄 상에서 페인트, 라커 및 분말 코팅에 대한 품질 수준 구격, 제 9판, 2000년 1월, 켈리코트, 취리히, 스위스
- [0058] SILWET® A1100: 코네티컷 그리니치에 소재한 크롬프톤 코포레이션(Crompton Corporation) 제품인, 아미노프로필 트리에톡시실란
- [0059] TRINAR®: 아크조 노벨 제품인 플루오로폴리머 코팅
- [0060] 발스파(Valspar) A201 알렌코 폴리 3500: 미네소타 미네아폴리스에 소재한 발스파 코포레이션(Valspar Corporation) 제품인 액상 페인트
- [0061] 고-순도 크롬(III)플루오지르코네이트의 제조
- [0062] 실시예 1
- [0063] 수성 크롬산을 비커에 넣고 플루오지르콘산을 첨가하였다. 이후, 크롬의 완전한 환원이 황녹색에서 청녹색으로의 매우 신속한 색 변화에 의해 확인될 때까지 교반하면서 과산화수소를 첨가하였다. s-디페닐카르바지드(리터당 마이크로그램 이하의 수준에서 6가 크롬을 검출할 수 있는, 6가 크롬에 대해 특이적인 시약)를 사용한 6가 크롬에 대한 시험은 음성이었으며, 이는 3가 크롬으로 완전히 전환되었음을 나타내는 것이다.
- [0064] 구체적 양은 하기와 같다:
- [0065] 크롬산(공칭(nominal) 40%, 수성) - 36.2g
- [0066] 플루오지르콘산(공칭 45%, 수성) - 100.0g
- [0067] 과산화수소(공칭 35%, 수성)- 24.6g + 5.0g 여분
- [0068] 실시예 2
- [0069] 수성 플루오지르콘산에 크롬 트리옥사이드(시약 등급)를 용해시켜 크롬산과 플루오지르콘산의 혼합물을 제조하고, 6가 크롬을 크롬(III)으로 환원시키도록 고속에서 혼합시키면서 과산화수소를 첨가하였다. 황녹색에서 청녹색으로의 색 변화에 의해 환원이 종료되었음을 확인하였고, 전환은 s-디페닐카르바지드에 의해 확인하였다.
- [0070] 구체적 양:
- [0071] 크롬 트리옥사이드(CrO_3) - 93.8g
- [0072] 플루오지르콘산(45%, 수성) - 648.1g
- [0073] 과산화수소(35%, 수성) - 258.1g + 23.5g 여분
- [0074] 실시예 3
- [0075] 부분적으로 환원된 크롬산인 BULK RINSE® 6A를 플루오지르콘산에 첨가한 후, 충분량의 과산화수소를 첨가하여 크롬(VI)에서 크롬(III)으로의 환원을 종결시켰다. 색 변화에 의해 환원이 종료되었음을 확인하였는데, 이는 s-디페닐카르바지드 첨가에 의해서도 확인되었다.
- [0076] 실시예 4

- [0077] 하기 양의 성분을 사용하여 $\text{Cr}_2(\text{ZrF}_6)_3$ 의 대규모 제조를 상기 실시예 2에서와 유사한 방식으로 제조하였다:
- [0078] 액체 크롬산(40%) - 56.7 lbs
- [0079] 플루오지르콘산 156.3 lbs
- [0080] 과산화수소 - 62.2 lbs
- [0081] 크롬(VI)에서 크롬(III)으로의 환원은 과산화수소 전부를 첨가하기 전에 잘 종결되었지만, 잔여량의 과산화수소를 계속 첨가하였다. 명백하게, 이러한 실시는 더욱 소규모 제조에 대해서만큼 많은 과량의 과산화수소를 필요로 하지 않았는데, 그 이유는 명확히 밝혀지지 않았다.
- [0082] 고-순도 크롬(III)플루오지르코네이트를 사용한 금속 처리
- [0083] 알루미늄 2024 및 6061 패넬을 패시베이션시키는데 대한 고-순도 크롬(III)플루오지르코네이트의 유효성을, 2004년 10월 25일 자 미군 규격 MIL-DTL81706B에 따라서 조사하였다. 특히, 타입 2 비-크로메이트 제품을 참고하기 바란다. 처리 과정은 하기되어 있는데, 이는 2008년 5월 7일 자 출원된 미국 특허 출원 번호 12/116,513호에 개시된 것과 유사하며, 상기 출원서의 내용은 본원에 참고로 포함된다.
- [0084] 1) 세척 - BULK KLEEN® 737G, 15 g/L, 140°F, 5분
- [0085] 2) 행굼 - 수돗물, 주위 온도, 30초
- [0086] 3) 탈이온수 행굼, 주위 온도
- [0087] 4) 크롬(III)처리: 100°F에서 침지시킨 패넬, 5분(처리에 대한 상세 사항은 하기 내용을 참조)
- [0088] 5) 탈이온수로 행굼: 주위 온도, 30초(시일(seal) 용도에 대해서는 하기 2 단계가 포함된다)
- [0089] 6) 시일: E-CLPS® 1900 크롬 비함유 전처리, 2% v/v 희석, 주위 온도, 30초
- [0090] 7) 건조: 130°F 오븐, 5분
- [0091] 하기 성분을 포함하는 크롬(III)조성물을 제조하였다.

표 1

| 성분 | 중량% |
|---------------------|--------|
| 45% 플루오지르콘산 | 4.27 |
| 크롬(III) 플루오라이드 사수화물 | 1.05 |
| 암모늄 비플루오라이드 | 0.0125 |
| 아미노프로필 트리에톡시실란 | 4.78 |
| 물 | 잔여량 |

- [0092]
- [0093] 2.80:1의 Zr:Cr 중량비를 갖는 이 조성물을, 대조군으로서 알루미늄 패넬을 처리하는데 사용하기 전에 물을 사용하여 이의 원래 강도의 4%로 희석시켰다.
- [0094] 고-순도 크롬(III)플루오지르코네이트를 실시예 2의 방법에 따라서 제조하였고, 37.9%의 저장 용액으로 공급하였다. 이 용액은, 화합물 식으로 $\text{Cr}_2(\text{ZrF}_6)_3$ 을 사용하는 화학양론적 계산을 기초로 하기 중량 조성을 갖는 것으로 측정되었다: 5.47% Cr, 14.42% Zr, 8.0% F 및 Zr:Cr = 2.6:1 (중량 기준). 이 저장 용액을 기재된 바대로 희석하여 후속 실시예에서 사용하였다. 각각의 경우에 처리된 패넬을 ASTM B117에 따라 336시간 동안 중성 염분무(NSS) 시험에 노출시킨 다음, 행구고 핏팅(pitting)에 대해 평가하였다.
- [0095] 실시예 5
- [0096] 탈이온수 중의, 고-순도 크롬(III)플루오지르코네이트 저장 용액의 0.121% 희석물을 제조하였는데, 이는 대조군에서와 동일한 수준의 Cr을 나타냈다. 이 용액을 암모늄 카보네이트를 사용하여 pH = 4로 조정하였다. E-CLPS® 1900 크롬 비함유 전처리 시일 단계를 사용하거나 사용하지 않고, 알루미늄 6061 및 2024 패넬을 상기 처리 과정을 사용하여 제조하였다. NSS를 실시한 후에, 고-순도 크롬 플루오지르코네이트로 처리한 패넬 또는 대조군 패넬에 대해서는 어떠한 핏팅도 확인되지 않았다. 따라서, 고순도 크롬(III)플루오지르코네이트 용액은 대조군의 제형 중에 존재하는 것과 같은 외래 플루오라이드 이온을 나타내지 않으면서 양호한 결과를 보여주었

다.

실시예 6

a) 2.21 g/L 조(bath)의 고-순도 크롬(III)플루오지르코네이트 저장 용액을 제조하고, 대조군 제형에서와 유사한 양의 실란을 생성시키기 위해 1.90 g/L의 SILWET® A1100 아미노프로필 트리에톡시실란을 첨가하였다. 100°F로 가열하였더니, 이 용액이 흐려졌다. 플루오지르콘산(1.5 g/L)을 이 조에 첨가하여 pH가 4.0이 되게 하였다. 흐려지진 않았지만 약간의 엉김(floc)이 확인되었다. 이 용액에 대한 Zr:Cr 비는 3.86:1이었다. E-CLPS® 1900 크롬 비함유 전처리 시일 단계를 사용하거나 사용하지 않고, 알루미늄 6061 및 2024 패넌을 상기 처리 과정을 사용하여 제조하였다. NSS를 실시한 후에, 고-순도 크롬 플루오지르코네이트로 처리한 패넌 또는 대조군 패넌에 대해서는 어떠한 핏팅도 확인되지 않았다.

b) 다른 조는 2.21 g/L의 고순도 크롬(III)플루오지르코네이트 저장 용액 및 100°F로 가열된 0.22 g/L H₂ZrF₆을 사용하여 제조하고, 암모늄 카르보네이트로 pH를 4.0으로 조정하였다. 상기 조는 흐려지는 것으로 확인되었다. 이 조에 대한 Zr:Cr 비는 3.0:1이었다. E-CLPS® 1900 크롬 비함유 전처리 시일 단계를 사용하거나 사용하지 않고, 알루미늄 6061 및 2024 패넌을 상기 처리 과정을 사용하여 제조하였다. NSS를 실시한 후에, 고-순도 크롬 플루오지르코네이트로 처리한 패넌 또는 대조군 패넌에 대해서는 어떠한 핏팅도 확인되지 않았다.

c) 또 다른 조를 2.21 g/L의 고-순도 크롬(III)플루오지르코네이트 저장 용액을 사용하여 제조하고, SILWET® A1100 1.0 g/L을 첨가하여, 100°F에서 4.0의 pH를 생성시켰다. E-CLPS® 1900 크롬 비함유 전처리 시일 단계를 사용하거나 사용하지 않고, 알루미늄 6061 및 2024 패넌을 상기 처리 과정을 사용하여 제조하였다. NSS를 실시한 후에, 고-순도 크롬 플루오지르코네이트로 처리한 패넌 또는 대조군 패넌에 대해서는 어떠한 핏팅도 확인되지 않았다.

실시예 7

수 중의 0.22 g/L의 고-순도 크롬(III)플루오지르코네이트 저장 용액으로 구성된 조를 SILWET® A-1100(1.0 g/L)을 사용하여 pH가 4.0 이하가 되도록 조정하였다. 얻어지는 Zr:Cr 비는 중량을 기준으로 2.6:1이었다. E-CLPS® 1900 크롬 비함유 전처리 시일 단계를 사용하거나 사용하지 않고, 알루미늄 6061 및 2024 패넌을 상기 처리 과정을 사용하여 제조하였다. NSS를 실시한 후에, 고-순도 크롬 플루오지르코네이트로 처리한 패넌 또는 대조군 패넌에 대해서는 어떠한 핏팅도 확인되지 않았다.

3.0:1의 Zr:Cr 비가 얻어지도록 상기 조에 0.22 g/L의 H₂ZrF₆을 첨가하여 최종적인 변형을 실시하였다. 조의 pH가 4.0이 되도록 SILWET® A-1100(0.7 g/L)을 더 첨가하였다. E-CLPS® 1900 크롬 비함유 전처리 시일 단계를 사용하거나 사용하지 않고, 알루미늄 6061 및 2024 패넌을 상기 처리 과정을 사용하여 제조하였다. NSS를 실시한 후에, 고-순도 크롬 플루오지르코네이트로 처리한 패넌 또는 대조군 패넌에 대해서는 어떠한 핏팅도 확인되지 않았다.

상기 실시예로부터 보여지듯이, 고-순도 크롬(III)플루오지르코네이트는 E-CLPS® 1900 크롬 비함유 전처리제를 사용하여 후속적으로 시일링시키거나 시일링시키지 않고 4.0의 pH 및 시험된 농도에서 알루미늄에 대한 독립형 패시번트(standalone passivant)로 효과적이었다. 당업자들은, 처리되는 금속의 타입에 따라 달라지지만, pH, 온도, 노출 시간, Zr:Cr 비, 및/또는 크롬(III)농도의 최적화가 최선의 성능을 제공하도록 조정될 수 있음을 이해할 것이다.

전처리용 조성물의 제조 및 용도

실시예 8

본 발명에 따른 조성물을, 하기 표 2에 표시된 2개의 농도 수준에서 제조하였다:

전처리용 조성물

표 2

| | 농축물 | 작업조 (조성물 1) |
|--|------|----------------|
| Cr ₂ (ZrF ₆) ₃ | 6.0% | 0.063% |
| CELVOL®08-125 | 9.0% | 0.093% |

| | | |
|----------------|-------|-----------|
| GANTREZ®S97-BF | 11.3% | 0.117% |
| 탈이온수 | 잔여량 | 잔여량 |
| pH | 1.5 | 2.8 - 3.0 |

[0110] 작업조 농도의 조성물을 크롬 포스페이트(BULK BOND® 1407/1047) 및 비-크롬 제형(E-CLPS® 2101)에 대해 비교하였다. 모든 조성물을 하기 표 3에 기재된 단계의 순서를 사용하여 분무에 의해 3" × 12" × 0.090" 6063 알루미늄 합금 패널(이는 "압출 패널"로 지칭됨)에 도포하였다.

[0111] 다양한 전처리에 대한 분무 도포 공정

표 3

| 공정 | 단계 1 | 단계 2 | 단계 3 | 단계 4 | 단계 5 |
|----|-----------------|------|-----------------|------|--------------|
| 1 | BULK KLEEN® 749 | 행굼 | BULK KLEEN® 678 | 행굼 | E-CLPS® 2101 |
| 2 | BULK KLEEN® 749 | 행굼 | BULK KLEEN® 678 | 행굼 | 조성물 1 |
| 3 | BULK KLEEN® 749 | 행굼 | 크롬 포스페이트 | 행굼 | 행굼 |

[0113] 공정 세부 사항:

- [0114] • 단계 1 BULK KLEEN® 749: 1% v/v, 135°F, 1분
- [0115] • 단계 2 행굼: 수돗물, 주위 온도, 30초
- [0116] • 단계 3 BULK KLEEN® 678: 0.25% v/v, 주위 온도, 30초
- [0117] • 단계 3 크롬 포스페이트: 0.75% v/v BULK BOND® 1047 + 4.40% BULK BOND® 1407, 100-120°F, 30초
- [0118] • 단계 4 행굼: 탈이온수, 주위 온도, 30초
- [0119] • 단계 5 E-CLPS® 2101: 1% v/v, 주위 온도, 60초에 이어 3 내지 4분 동안 300°F 오븐 중에서 건조.
- [0120] • 단계 5 조성물 1: 주위 온도, 60초에 이어 3 내지 4분 동안 300°F 오븐 중에서 건조.
- [0121] • 단계 5 행굼(공정 3): 탈이온수, 주위 온도, 30초에 이어 3 내지 4분 동안 300°F 오븐 중에서 건조.

[0122] 상기 처리에 의해 전처리된 패널 상에 하기 코팅 중량이 생성되었다:

- [0123] • E-CLPS® 2101: 5.4 mg/ft²
- [0124] • 조성물 1: Cr = 0.28 mg/ft², Zr = 0.1 mg/ft², 전체 = 5.5 mg/ft² (웨이-스트립-웨이(weigh-strip-weigh))
- [0125] • 크롬 포스페이트: 75.8 mg/ft²

[0126] 이후 전처리한 패널을 2개의 AAMA 2605 적합 페인트(TRINAR® 액체 프라이머/탑코트 시스템, 아크조 노벨 제품, 막 두께 = 1.00 - 1.50 mil, 펜슬 경도 = H; 및 8X202Q 분말 시스템, 아크조 노벨 제품, 막 두께 = 2.00 - 3.960 mil, 펜슬 경도 = H)로 도색하였다. 패널을, 표시된 경우를 제외하고는 모두 AAMA 2605에 따라 하기 표 4 및 5에 표시된 성능 특성에 대해 평가하였다.

[0127] AAMA 2605 분말 페인트를 사용한 전처리 성능

표 4

| 시험 | E-CLPS®2101 | 조성물 1 | 크롬 포스페이트 |
|--------|-------------|-------|----------|
| 건조 접합력 | 통과 | 통과 | 통과 |
| 습윤 접합력 | 통과 | 통과 | 통과 |

| | | | |
|--|--|-----------------------------|-----------------------------|
| 비등수 접합력 | 통과 | 통과 | 통과 |
| 세제 내성 | 통과 | 통과 | 통과 |
| 무리아틱산(muriatic acid) 내성 | 통과 | 통과 | 통과 |
| 윈도우 클렌저 내성 | 통과 | 통과 | 통과 |
| 충격 내성 | 통과 | 통과 | 통과 |
| ¹ 아세트산 염 분무 1000시간 | 통과 | 통과 | 실패 |
| ² 중성 염 분무 4000시간 습도, 4000시간 | 스크라이브(scribe) = 10 필드(field) = 10 10 | 스크라이브 = 10 필드 = 10 10 | 스크라이브 = 10 필드 = 10 10 |

[0129]

¹: 켈리코트 규격(제 9판, 2001년 1월)에 따라

[0130]

²: ASTM B117에 따른 염 분무 조건, ASTM-D1654에 따른 패널 평가

[0131]

1000시간 동안의 아세트산 염 분무에 대한 켈리코트 규격은 스크라이브로부터의 침투가 10cm의 스크라이브 길이에 걸쳐 16 mm²이 넘지 않아야 하며, 임의의 단일 침투 길이는 4 mm를 넘지 않아야 한다. 10의 스크라이브는, 스크라이브로부터 0 mm의 연면거리(creepage)를 의미한다. "필드"(스크라이브되지 않은 영역)에서의 10의 값은, 필드 내 수포발생(blistering) 또는 페인트 손실의 0 면적%를 의미한다. 습한 패널은 스크라이브되지 않으며, 전체 패널이 필드인 것으로 생각된다.

[0132]

AAMA 2605 액체 페인트를 사용한 전처리 성능

표 5

[0133]

| 시험 | E-CLPS®2101 | 조성물 1 | 크롬 포스페이트 |
|----------------------------------|-------------|-------|----------|
| 건조 접합력 | 통과 | 통과 | 통과 |
| 습윤 접합력 | 통과 | 통과 | 통과 |
| 비등수 접합력 | 통과 | 통과 | 통과 |
| 세제 내성 | 통과 | 통과 | 통과 |
| 무리아틱산 내성 | 통과 | 통과 | 통과 |
| 윈도우 클렌저 내성 | 통과 | 통과 | 통과 |
| 충격 내성 | 통과 | 통과 | 통과 |
| ¹ 아세트산 염 분무 1000시간 | 통과 | 통과 | 통과 |

| | | | |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| ² 중성 염 분무 4000시간 | 스크라이브 = 10 필드 = 10 | 스크라이브 = 10 필드 = 10 | 스크라이브 = 10 필드 = 10 |
| 습도, 4000시간 | 10 | 10 | 10 |

[0134] ¹: 켈리코트 규격(제 9판, 2001년 1월)에 따라

[0135] ²: ASTM B117에 따른 염 분무 조건, ASTM-D1654에 따른 패넬 평가

[0136] 패넬을 검사한 결과, 분말 페인트를 함유하는 크롬 포스페이트는 전체 침투 영역이 16 mm²를 초과하여 명확히 실패하였다. 분말 페인트를 함유하는 E-CLPS® 2101로 처리한 패넬은 약간의 침투를 나타냈으나, 이는 여전히 켈리코트 규격을 통과하였다. 분말 페인트를 함유하는 조성물 1은 실질적으로 어떠한 침투도 나타내지 않았다. 액체 페인트를 함유하는 3개의 모든 전처리 조성물은 실제로 어떠한 침투를 나타내지 않아서 켈리코트 규격을 통과하였다.

[0137] 페인트되지 않은 패넬을 ASTM B117에 따른 336시간의 중성 염 분무 처리 후에 대조군으로 미처리 패넬을 사용하여 또한 평가하였다. 이들 패넬을 외관의 불균일성 및 부식 양을 기초로 한 시각적 검사에 의해 정량적으로 평가하였고, 하기와 같이 순위 매겼다: 조성물 1 = 크롬 포스페이트 > E-CLPS® 2101 > 전처리하지 않음(부식이 존재함).

[0138] 실시예 9

[0139] 새로운 작업조 샘플을 실시예 8에 기재된 농축물로부터 제조하였는데 이의 pH는 2.8이었다. 상기 새로운 작업조의 일부를 오래된 작업조, 즉 패넬을 코팅하기 위해 일정 기간 동안 사용된 작업조를 모의하도록(simulate) 처리하였다. 모의된 오래된 작업조를, 충분량의 알루미늄 플레이크를 상기 새로운 작업조 중에 용해시켜 40 ppm의 용해된 알루미늄을 생성시킴으로써 제조한 다음, 도포 전에 농축물을 첨가하여 pH를 2.8로 회복시켰다. 조 내의 금속 농도가 하기 표 6에 표시되어 있다.

[0140] 작업조 조성물

표 6

[0141]

| 구성성분 | 새로운 조 | 오래된 조 |
|---------|-------|-------|
| Cr(ppm) | 90 | 166 |
| Zr(ppm) | 240 | 481 |
| F(ppm) | 300 | 591 |
| Al(ppm) | 0 | 40 |

[0142] 새로운 조 및 모의된 오래된 조의 조성물을 하기 단계들의 순서를 사용하여 침지 공정에 의해 압출 패넬에 도포하였다: BULK KLEEN® 749(1% v/v, 135°F, 2분); 행굼(주위 온도, 1분); BULK KLEEN® 678(0.05% v/v, 주위 온도, 1분); 행굼(탈이온수, 주위 온도, 1분); 조 조성물을 사용한 전처리(주위 온도, pH = 2.8 - 3.0, 2분); 건조(150°F 오븐, 5분). 생성되는 전처리된 패넬의 금속 코팅 중량이 하기 표 7에 표시되어 있다.

[0143] 전처리 코팅 중량

표 7

[0144]

| | Cr (mg/ft ²) | Zr (mg/ft ²) | 전체 (mg/ft ²) 칭량 - 제거 -칭량 |
|-------|--------------------------|--------------------------|---|
| 새로운 조 | 0.44 | 0.3 | 8.7 |
| 오래된 조 | 0.78 | 0.5 | 15.7 |

[0145] 이후 전처리된 패넬을 하기 2개 페인트 중 하나로 도색하였다: TRINAR® 액체 프라이머/탑코트 시스템(AAMA

2605-적합), 아크조 노벨 제품; 및 Valspar A201 Alenco Poly 3500 액체 페인트(AAMA 2603 - 적합). 이들 패널을, 표시된 경우를 제외하고는, 모두 각각 AAMA 2603 및 2605에 따라서 하기 표 8 및 9에 표시된 성능 특성에 대해 평가하였다.

새로운 조 및 오래된 조의 전처리, AAMA 2603 액체 페인트

표 8

| 시험 | ² 새로운 조의 전처리 | ³ 오래된 조의 전처리 |
|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 건조 접합력 | 통과 | 통과 |
| 습윤 접합력 | 통과 | 통과 |
| 비등수 접합력 | 통과 | 통과 |
| 세제 내성 | 통과 | 통과 |
| 충격 내성 | 통과 | 통과 |
| ² 중성 염 분무 1500시간 | 스크라이브 = 10 필드 = 10 | 스크라이브 = 10 필드 = 10 |
| 습도, 1500시간 | 10 | 10 |

¹ASTM B117에 따른 염 분무 조건, ASTM-D1654에 따른 패널 평가

²막 두께 = 0.85 - 2.10 mil, 펜슬 경도 = 2H

³막 두께 = 1.00 - 1.75 mil, 펜슬 경도 = 2H

상기 1500시간의 중성 염 분무 및 습도 패널은 상술된 ASTM D-1654에 따라 10으로 매겨졌는데, 즉 이는 스크라이브로부터 연면거리가 0이고 필드 내 수포발생 또는 페인트 손실이 없었음을 나타내는 것이다.

새로운 조 및 오래된 조의 전처리, AAMA 2605 액체 페인트

표 9

| 시험 | ³ 새로운 조의 전처리 | ⁴ 오래된 조의 전처리 |
|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 건조 접합력 | 통과 | 통과 |
| 습윤 접합력 | 통과 | 통과 |
| 비등수 접합력 | 통과 | 통과 |
| 세제 내성 | 통과 | 통과 |
| 충격 내성 | 통과 | 통과 |
| ¹ 아세트산 염 분무 1000시간 | 통과 | 통과 |
| ² 중성 염 분무 4000시간 | 스크라이브 = 10 필드 = 10 | 스크라이브 = 10 필드 = 10 |

| | | |
|------------|----|----|
| 습도, 4000시간 | 10 | 10 |
|------------|----|----|

[0154] ¹켈리코트 규격, 2000년 1월, 제 9판

[0155] ²ASTM B117에 따른 염 분무 조건, ASTM-D1654에 따른 패넬 평가

[0156] ³막 두께 = 1.00 - 1.45 mil, 펜슬 경도 = 2H

[0157] ⁴막 두께 = 1.00 - 1.45 mil, 펜슬 경도 = 2H

[0158] 상기 1000시간의 아세트산 염 분무 패넬은 어떠한 침투도 나타내지 않아 켈리코트 규격을 통과하였다.

[0159] 실시예 10

[0160] 본 발명에 따른 제 2 조성물을, 하기 표 10에 표시된 바와 같은 농축물 및 작업조 농도에서 제조하였다:

[0161] 전처리 조성물

표 10

| | 농축물 | 작업조 (조성물 2) |
|--|-------|----------------|
| Cr ₂ (ZrF ₆) ₃ | 4.3% | 0.045% |
| CELVOL®08-125 | 9.0% | 0.093% |
| GANTREZ®S97-BF | 11.3% | 0.117% |
| 탈이온수 | 잔여량 | 잔여량 |
| pH | 1.6 | 2.8 - 3.2 |

[0163] 하기한 바와 같이 제조된 새로운 조의 조성물 2를 오래된 조의 조성물과 함께 평가하였다. 충분한 수의 압출 패넬을 조성물 2를 통해 처리하여, 조 부피 갤론 당 100 ft²의 패넬 표면적의 전체 처리량을 얻었다. 에이징 공정(aging process) 동안에, 조의 pH를 모니터링하고 규칙적인 간격에서 농축물로 보충하였다. 100 ft²/갤론의 처리량에 도달하면, 일련의 압출 패넬을 후속적인 페인팅 및 시험을 위해 전처리하였다. 새로운 조성물 및 오래된 조성물의 금속 함량이 하기 표 11에 표시되어 있다.

[0164] 조 조성물

표 11

| 구성성분 | 새로운 조 | 에이징 후 |
|---------|-------|-------|
| Cr(ppm) | 65 | 247 |
| Zr(ppm) | 173 | 512 |
| F(ppm) | 216 | 1186 |
| Al(ppm) | 0 | 92 |

[0166] 새로운 조 및 오래된 조의 조성물을 하기와 같이 침지 공정에 의해 3" × 12" × 0.090"의 압출 패넬에 도포하였다: BULK KLEEN® 749(1% v/v, 135°F, 2분); 행굼(주위 온도, 1분); BULK KLEEN® 678(0.05% v/v, 주위 온도, 1분); 행굼(탈이온수, 주위 온도, 1분); 전처리(pH = 2.8 - 3.2, 주위 온도, 2분); 건조(150°F 오븐, 5 분). 생성되는 전처리된 패넬의 금속 코팅 중량이 하기 표 12에 표시되어 있다.

[0167] 전처리 코팅 중량

표 12

| | Cr (mg/ft ²) | Zr (mg/ft ²) | 전체 (mg/ft ²) (칭량-제거-칭량에 기초함) |
|-------|--------------------------|--------------------------|---|
| 새로운 조 | 0.84 | 0.6 | 16.8 |
| 오래된 조 | 1.72 | 1.1 | 34.5 |

이후 전처리된 패널을 하기 2개 페인트 중 하나로 도색하였다: TRINAR® 액체 프라이머/탑코트 시스템(AAMA 2605-적합), 아크조 노벨 제품; 및 Valspar A201 Alenco Poly 3500 액체 페인트(AAMA 2603 - 적합). 패널을, 표시된 경우를 제외하고는, 모두 각각 AAMA 2603 및 2605에 따라서 하기 표 13 및 14에 표시된 성능 특성에 대해 평가하였다.

새로운 조 및 오래된 조의 전처리, AAMA 2603 액체 페인트

표 13

| 시험 | ² 새로운 조의 전처리 | ³ 오래된 조의 전처리 |
|--------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 건조 접합력 | 통과 | 통과 |
| 습윤 접합력 | 통과 | 통과 |
| 비등수 접합력 | 통과 | 통과 |
| 세제 내성 | 통과 | 통과 |
| 충격 내성 | 통과 | 통과 |
| ² 중성 염 분무 1500시간 | 스크라이브 = 10 필드 = 10 | 스크라이브 = 10 필드 = 10 |
| 습도, 1500시간 | 10 | 10 |

¹ ASTM B117에 따른 염 분무 조건, ASTM-D1654에 따른 패널 평가

² 막 두께 = 1.00 - 1.50 mil, 펜슬 정도 = 2H

³ 막 두께 = 1.40 mil, 펜슬 정도 = 2H

상기 1500시간의 중성 염 분무 및 습도 패널은 상술된 ASTM D-1654에 따라 10으로 매겨졌는데, 즉 이는 스크라이브로부터 연면거리가 0이고, 필드 내 수포발생 또는 페인트 손실이 없었음을 나타내는 것이다.

새로운 조 및 오래된 조의 전처리, AAMA 2605 액체 페인트

표 14

| 시험 | ³ 새로운 조의 전처리 | ⁴ 오래된 조의 전처리 |
|---------|-------------------------|-------------------------|
| 건조 접합력 | 통과 | 통과 |
| 습윤 접합력 | 통과 | 통과 |
| 비등수 접합력 | 통과 | 통과 |

| | | |
|----------------------------------|-------------|----|
| 세제 내성 | 통과 | 통과 |
| 충격 내성 | 통과 | 통과 |
| ¹ 아세트산 염 분무 1000시간 | 통과 | 통과 |
| ² 중성 염 분무 4000시간 | 유보(pending) | 유보 |
| 습도, 4000시간 | 유보 | 유보 |

[0178] ¹켈리코트 규격(제 9판, 2001년 1월)에 따라

[0179] ²ASTM B117에 따른 염 분무 조건, ASTM-D1654에 따른 패넬 평가

[0180] ³막 두께 = 1.00 - 2.40 mil, 펜슬 경도 = 2H

[0181] ⁴막 두께 = 1.55 mil, 펜슬 경도 = 2H

[0182] 상기 1000시간의 아세트산 염 분무 패넬은 어떠한 침투도 나타내지 않아 켈리코트 규격을 통과하였다.

[0183] 본 발명을 특정 구체예를 참고로 본원에서 설명하고 예시하였지만, 본 발명은 설명된 상세사항들로 제한되는 것으로 의도되지 않는다. 오히려, 청구범위의 등가물의 범주 및 범위 내에서 그리고 본 발명을 벗어나지 않으면서 상기 상세사항들에 다양한 변경들이 이루어질 수 있다.