



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0116251
(43) 공개일자 2013년10월23일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C23C 22/05</i> (2006.01) <i>C23C 22/07</i> (2006.01)
 <i>C23C 22/12</i> (2006.01) <i>C23C 22/17</i> (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-7008782
 (22) 출원일자(국제) 2011년10월04일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2013년04월05일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2011/067284
 (87) 국제공개번호 WO 2012/045725
 국제공개일자 2012년04월12일
 (30) 우선권주장
 10186589.7 2010년10월05일
 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
 바스프 에스이
 독일 데-67056 루트빅샤펜
 (72) 발명자
 페센벡커 아힘
 독일 68753 바게우젤 오베레 바흐슈트라쎄 46
 라우부쉬 베른트
 독일 68642 뷔르슈타트 반호프슈트라쎄 8
 엘리살데 오이아나
 미국 28279 노스 캐롤라이나주 샬럿 에메랄드 포
 인트 드라이브 9817-5
 (74) 대리인
 특허법인코리아나</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **염기성 조성물을 사용한 금속 표면의 부동화 방법**

(57) 요약

본 발명은 산성 기를 포함하는 중합체, 양이온성 가교제 및 휘발성 염기성 화합물을 함유하는 염기성 수성 조성물을 사용하여 표면을 처리하는 것에 의한, 금속 표면의 부동화 방법이 민감한 금속 표면의 영구한 부동화를 가능하게 한다는 것을 밝혀냈다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 성분을 포함하는 수성 조성물과 접촉되는 금속 표면의 부동화 방법:

- a) 중합체 100 g 당 0.6 mol 이상의 산 기를 갖는, 산성 기를 포함하는 하나 이상의 수용성 중합체 (X);
- b) 하나 이상의 휘발성 염기성 화합물 (B);
- c) 다가 금속 이온 (M) 및 양이온성 중합체 (P)로부터 선택되는 하나 이상의 양이온성 가교제;
- d) 80 중량% 이상의 물을 포함하는 하나 이상의 용매 (L);
- e) 임의로 하나 이상의 계면활성제 (T);
- f) 임의로 추가 성분 (K);

상기 수성 조성물의 pH 는 9 내지 12 범위임.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 하기를 포함하는 조성물이 사용되는 방법:

- a) 10 중량% 내지 40 중량% 의, 중합체 100 g 당 0.6 mol 이상의 산 기를 갖는, 산성 기를 포함하는 하나 이상의 수용성 중합체 (X);
- b) 1 중량% 내지 20 중량% 의, 하나 이상의 휘발성 염기성 화합물 (B);
- c) 0.01 중량% 내지 25 중량% 의, 다가 금속 이온 (M) 및 양이온성 중합체 (P)로부터 선택되는 하나 이상의 양이온성 가교제,
- d) 20 중량% 내지 89 중량% 의, 80 중량% 의 물을 포함하는 하나 이상의 용매 (L);
- e) 임의로 0 중량% 내지 3 중량% 의, 하나 이상의 계면활성제 (T),
- f) 임의로 0 중량% 내지 30 중량% 의, 하나 이상의 추가 성분 (K),

상기 수성 조성물의 pH 는 9 내지 12 범위임.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 수성 조성물이 양이온성 가교제로서 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{3+} 및 Ce^{4+} 로부터 선택되는 하나 이상의 다가 금속 이온 (M) 을 포함하는 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 조성물이 폴리에틸렌이민, 폴리에틸렌이민 유도체, 폴리비닐아민 및 폴리비닐이미다졸로부터 선택되는 하나 이상의 양이온성 중합체 (P) 를 양이온성 가교제로서 포함하는 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물이 0.1 중량% 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 0.8 중량% 의 하나 이상의 계면활성제 (T) 를 포함하는 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 수용성 중합체 (X) 가 하기 단량체로부터 합성되는 공중합체 (X1) 인 방법:

M1: 30 중량% 내지 90 중량% 의, 메타크릴 산 및/또는 아크릴 산;

M2: 10 중량% 내지 70 중량% 의, 하나 이상의 산성 기를 갖는, (M1) 과 상이한 하나 이상의

추가 모노에틸렌적으로 불포화된 단량체;

임의로 M3: 0 중량% 내지 40 중량% 의 , 하나 이상의 OH-함유 (메트)아크릴 에스테르 및/또는 아크릴 에스테르;

임의로 M4: 0 중량% 내지 30 중량% 의, (M1), (M2) 또는 (M3) 과 상이한 하나 이상의 추가 에틸렌적으로 불포화된 단량체.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 수용성 중합체 (X) 가 하기 단량체로부터 합성되는 공중합체인 방법:

M1: 20 중량% 내지 60 중량% 의, 아크릴산;

M2: 20 중량% 내지 60 중량% 의, 비닐포스포산;

M3: 1 중량% 내지 40 중량% 의, 히드록시에틸 아크릴레이트.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 수성 조성물이 습식 필름의 형태로 금속 표면에 적용되고, 수성 조성물이 0.3 내지 2 g/m² 범위의 코팅물 중량으로 금속 표면에 적용되는 방법.

청구항 9

하기를 포함하는, 금속 표면의 부동화를 위한 조성물:

a) 10 중량% 내지 40 중량% 의, 중합체 100 g 당 0.6 mol 이상의 산 기를 갖는, 산성 기를 포함하는 하나 이상의 수용성 중합체 (X);

b) 1 중량% 내지 20 중량% 의, 암모니아, C₁₋₄ 알킬아민 및 C₁₋₄ 알칸올아민으로부터 선택되는 하나 이상의 휘발성 염기성 화합물 (B);

c) 0.01 중량% 내지 25 중량% 의, 다가 금속 이온 (M) 및 양이온성 폴리아민 (P) 로부터 선택되는 하나 이상의 양이온성 가교제;

d) 20 중량% 내지 89 중량% 의, 물을 80 중량% 이상 포함하는 하나 이상의 용매 (L);

e) 임의로 0 중량% 내지 3 중량% 의, 하나 이상의 계면활성제 (T);

f) 임의로 0 중량% 내지 30 중량% 의, 하나 이상의 추가 성분 (K);

상기 수성 조성물의 pH 는 9 내지 12 범위임.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 하기를 포함하는 조성물:

a) 10 중량% 내지 40 중량% 의, 중합체 100 g 당 0.6 mol 이상의 산 기를 함유하는, 산성기를 포함하는 하나 이상의 수용성 중합체 (X);

b) 1 중량% 내지 20 중량% 의, 암모니아;

c1) 0.5 중량% 내지 5 중량% 의, 폴리에틸렌이민, 폴리에틸렌이민 유도체, 폴리비닐아민 및 폴리비닐-이미다졸로부터 선택되는 하나 이상의 양이온성 중합체 (P);

c2) 임의로 0.01 중량% 내지 25 중량% 의, Mg²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺ 및 Ce³⁺ 로부터 선택되는 하나 이상의 다가 금속 이온 (M);

d) 20 중량% 내지 89 중량% 의, 80 중량% 이상의 물을 포함하는 하나 이상의 용매 (L);

e) 임의로 0 중량% 내지 3 중량% 의, 하나 이상의 계면활성제 (T);

f) 임의로 0 중량% 내지 30 중량% 의, 하나 이상의 추가 성분 (K);

상기 수성 조성물의 pH 는 9 내지 12 범위임.

청구항 11

금속 표면의 부동화를 위한 제 9 항 또는 제 10 항에 따른 조성물의 용도.

청구항 12

하기 성분을 포함하는 수성 조성물과 금속 표면을 접촉시켜 수득될 수 있는, 금속 표면 상의 코팅물:

a) 중합체 100 g 당 산 기 0.6 mol 이상을 갖는, 산성 기를 포함하는 하나 이상의 수용성 중합체 (X);

b) 하나 이상의 휘발성 염기성 화합물 (B);

c) 다가 금속 이온 (M) 및 양이온성 중합체 (P) 로부터 선택되는 하나 이상의 양이온성 가교제;

d) 물 80 중량% 이상을 포함하는 하나 이상의 용매 (L);

e) 임의로 하나의 계면활성제 (T);

f) 임의로 추가 성분 (K);

수성 조성물의 pH 는 9 내지 12 범위임.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 산성 기를 포함하는 중합체, 양이온성 가교제 및 휘발성 염기성 화합물을 포함하는 수성, 염기성 조성물을 사용하여 금속 표면을 부동화하는 방법에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 또한 산성 기를 포함하는 중합체, 양이온성 작용제 및 휘발성 염기성 화합물을 포함하는, 금속 표면의 부동화를 위한 수성, 염기성 조성물을 제공한다. 본 발명은 또한 금속 표면을 부동화하기 위한 조성물의 용도에 관한 것이다.

[0003] 본 발명은 또한 본 발명에 기재된 방법에 의해 수득될 수 있는 금속 표면 상의 코팅물에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 금속 물질, 더욱 특히 철 및 강철은 전형적으로 아연 도금 (galvanize) 되어, 부식성 환경 영향으로부터 보호된다. 아연에 의해 제공되는 부식 제어는 이것이 금속 물질 자체보다 더 염기성이므로 초기에 자체 부식된다는 사실에 기인한다. 아연 층 자체는 또한 부식 (백색 녹) 되므로, 이러한 유형의 아연 코팅물에 대한 부식성 침범은 흔히 부동화 코팅물로 불리는 것의 적용에 의해 지연된다. 부동화 코팅물은 금속 표면에 대한 부식성 침범을 지연시킬 것이고, 이와 동시에 적용되는 코팅 물질의 임의의 코팅물의 개선된 접착성을 제공하는 역할을 할 수 있다. 용어 "부동화 코팅물" 대신에, 용어 "전환 코팅물" 이 흔히 동의어로 사용된다.

[0005] 부동화 코팅물의 적용은 예를 들어 이후 코팅하고자 하는 아연 도금된 금속 부분 (예를 들어, 전기아연 도금 또는 가열 침지 아연 도금된 지지체) 에 대하여 이루어진다. 적용은 또한 코팅 없이 사용되는 부분에 대해서 이루어진다. 유사하게, 알루미늄 또는 알루미늄 합금의 금속 표면은 흔히, 특히 이들이 이후에 코팅되는 경우에, 부동화 코팅물이 제공된다.

[0006] 시트형 금속 공작물 (workpiece), 예를 들어 자동차 부품, 차체 부품, 장비 라이닝 (equipment lining), 외장 피복, 천장 피복 또는 창틀의 제조에 사용되는 원료 물질은, 현재 전형적으로 적합한 기술에 의해 원하는 부품으로 형상화되고/되거나 결합되는 긴 금속 스트립이다.

[0007] 이러한 유형의 금속 물질의 부식 제어 처리는 전형적으로 다단계 작업으로 완수된다. 처리된 금속 표면은 흔히 다수의 상이한 층을 갖는다. 부식 제어 처리는 제조 작업의 다양한 지점에서 수행될 수 있다. 이러한 부식 제어는 일시적 또는 영구적일 수 있다. 예를 들어, 일시적 제어는 금속 공작물, 예컨대 금속 스

트립의 저장 또는 수송 동안에만 적용되고, 최종 가공 이전에 또다시 제거된다.

- [0008] 특히 기술적 및 경제적으로 중요한 것은, 아연 도금된 표면을 갖는 스트립, 더욱 특히 전기아연 도금 또는 가열 침지 아연 도금된 철 또는 철의 합금 예컨대 강철의 스트립이다. 또한 중요한 것은 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 포함하는 금속 스트립이다.
- [0009] 일반적으로 하나 이상의 추가적 코팅-물질 코팅물이 부동화된 표면에 적용된다. 이러한 코팅-물질 코팅물의 목적의 예는, 부식성 기체 및/또는 액체, 및/또는 기계적 손상 (예를 들어, 스톤 치핑 (stone chipping)) 으로부터 부동화 코팅물 및 금속을 보호하는 것이다. 상기 코팅물은 또한 미적 목적을 수행할 수 있다. 코팅 물질 코팅물은 전형적으로 부동화 코팅물보다 더 두껍다. 코팅 물질의 코팅물에 대한 전형적 두께는 4 μm 내지 400 μm 범위이다.
- [0010] 선행 기술에서, 아연 또는 알루미늄의 표면 상의 부동화 코팅물은 전형적으로 크로메이트 (예를 들어 CrO_3) 의 산성 수용액 또는 Cr(III) 염의 산성 수용액으로 보호하고자 하는 공작물을 처리함으로써 획득되었다 (EP-A 0 907 762 참조).
- [0011] 대기 중 산소의 존재 하에, 아연 또는 아연 합금 또는 알루미늄 또는 알루미늄 합금의 표면은 일반적으로 먼저 밑에 있는 금속에 대한 부식성 침범을 지연시키는 얇은 산화물 층을 생성한다. 전형적으로 크롬 화합물을 기반으로 하는 부동화 방법에서, 보호하고자 하는 금속 중 일부와 함께 이러한 존재하는 산화물 필름이 용해되고, 금속 표면 상의 필름에 일부 이상 혼입된다.
- [0012] 이러한 필름은 천연적으로 존재하는 산화물 필름과 유사하고, 일반적으로 특정하게 도입된 포스페이트, 중질 금속 및/또는 불소를 포함한다. 생성된 부동화 또는 전환 코팅물은 부식성 침범으로부터 밑에 있는 금속을 효과적으로 보호할 것이다.
- [0013] 더 최근에는, 유기 필름-형성제로서 중합체를 기반으로 하는, 예를 들어 금속-코팅 강철 패널 및 조각 상품 (piece good) (예를 들어, 가열 침지 아연 도금된 강철) 에 관한 부동화 방법이 또한 개발되었다. 이러한 방법에서, 일반적으로 예를 들어 카르복실, 인산 및/또는 포스포산 기를 함유하는 다양한 필름-형성 중합체의 산성 수용액이 부동화 코팅물을 형성하는데 사용된다. 산성 제형의 적용에 따르면, 전형적으로 금속 표면 (예를 들어, 아연) 이 부분 용해되고, 다가 금속 이온 (예를 들어 Zn^{2+}) 이 방출된다. 전형적으로, 금속 표면 인근의 pH 가 증가된다. 이는 보통 산성 중합체와 다가 금속 이온의 가교 및 필름-형성을 일으킨다.
- [0014] 기재된 부동화 방법에 따르면, 산성 중합체를 사용하여 중금속 예컨대 크롬의 사용이 회피되므로, 이러한 중합체-기재 부동화 방법이 끊임없이 중요해지고 있다. 선행기술에 공지된 것은 일반적으로 산 기를 함유하는 수용성, 필름-형성 중합체를 포함하는, 다양한-거의 산성인-부동화 제제이다. 이러한 제제를 사용한 부동화 방법이 또한 이미 기재되어 있다.
- [0015] DE-A 195 16 765 는 유기 필름-형성제 및 킬레이트-형성 카르복실산 및 인산과 수용성 착물의 형태로 알루미늄 이온을 포함하는 산성 용액을 사용하는 처리에 의해 아연 또는 알루미늄의 표면 상에 전환 코팅물을 생성하는 방법에 관한 것이다. 언급된 유기 필름-형성제는 카르복실-함유 중합체, 더욱 특히 아크릴산 및/또는 메타크릴산의 단독중합체 및/또는 공중합체를 포함한다.
- [0016] WO 2004/074372 는 아크릴산 및 비닐포스포산 및/또는 말레산을 포함하는 공중합체를 사용한 금속 표면의 부동화를 기재하는데, 이 부동화 제형은 가능하게는 추가 성분을 포함한다.
- [0017] WO 2008/012248 은 소수성 기를 갖는 모노메타크릴 에스테르 (예를 들어, 히드록시에틸 아세테이트), 포스포산 기를 갖는 단량체 (예를 들어, 비닐포스포산) 및 카르복실 기를 갖는 단량체 (예를 들어, 아크릴 산) 로부터 합성된 공중합체를 포함하는, 금속 표면의 부동화를 위한 산성 제제를 기재하고 있다.
- [0018] WO 2006/134116 은 산-기-함유 중합체 및 다가 양이온 예컨대 아연, 칼슘, 마그네슘 또는 알루미늄 이온을 포함하는 수성 조성물을 사용한 금속 표면의 처리에 의한 금속 표면의 부동화 방법에 관한 것이다.
- [0019] WO 2006/134117 은 왁스 (예를 들어, 폴리에틸렌 왁스) 를 첨가한, 산성 중합체를 포함하는 수성 조성물을 사용한 금속 표면의 처리에 의한 금속 표면의 부동화 방법을 기재하고 있다.
- [0020] 부식 제어를 개선할 목적을 위한, 이러한 유형의 부동화 수용액은 흔히 아연 도금 라인 이후 (예를 들어, 가열 침지 아연 도금 이후) 바로 아연 도금된 강철 스트립에 적용된다. 적용은 일반적으로 예를 들어 단순한 압

작 물 또는 더 기술적으로 정교한 물 코팅기가 사용되는 물 기술에 의해 달성된다.

[0021] 실현하기가 기술적으로 단순하고 저렴한 압착 물의 경우, 부동화 용액은 (예를 들어 분무에 의해) 아연 도금된 강철 스트립에 적용된 후, 물을 사용하여 압착된다. 압착-물 기술을 사용하여, 흔히 표준 이하의, 즉 덜 균일한 부동화 코팅물만을 수득할 수 있다. 적용된 코팅물이 특정 요건을 조건으로 하는 경우, 더 정교하고 더 고가의 물-코팅기 기술이 사용되는데, 이때 부동화 용액은 먼저 하나 이상의 물에 적용된 후 강철 스트립에 수송된다. 이러한 방법을 사용하여, 일반적으로 비교적 균일한 두께를 갖는 더 균질한 부동화 코팅물을 수득할 수 있다.

[0022] 일반적으로 산성 중합체에 의한 필름-형성, 즉 가교가 가능한 시간은 비교적 짧다. 강철 스트립의 연속적 부동화의 경우, 건조기에서의 코팅 스트립 건조까지 강철 스트립에 대한 제형의 적용으로부터 유지되는 시간은 라인 속도에 따라 일반적으로 단지 수 초, 전형적으로 예를 들어 2 내지 10 초이다.

[0023] WO 2009/047209 는 부동화 조성물이 먼저 코팅 롤러에 적용되고, 닥터 블레이드 (doctor blade) 에 의해 벗겨진 후, 강철 스트립으로 수송되는 강철 스트립의 연속 코팅 방법을 기재한다.

[0024] 아연을 포함한 금속 표면의 경우, 흔히 알루미늄의 특정 분율이 존재한다 (예를 들어, 가열 침지 아연 도금된 코팅물의 경우, 약 0.2 % Al 대 99.8 % 아연). 따라서, 선행 기술에 기재된 부동화 제형의 경우, 불소가 흔히 아주반트로 첨가된다. 산성 매질의 경우, 불소는 표면에 존재하는 산화알루미늄 (Al_2O_3) 을 위한 착물화제로서 작용할 수 있다. 불소는 이의 환경적 특성 (독성) 및 고가 및 야기되는 불편한 폐수 처리와 관련하여 바람직하지 않다.

[0025] 전형적으로, 선행기술에 기재된 부동화 방법 및 산 기를 함유하는 중합체 기반의 산성, 수성 제형의 사용은, (예를 들어, 금속 표면에서 추출된 아연 이온에 의한) 내부로부터 외부로의, 즉 금속 표면으로부터 공기/필름층 계면 쪽으로의 산-기-함유 중합체의 가교를 수반한다. 이의 결과로서, 흔히 불완전 가교 최상 중합체 층이 형성되는데, 이는 이에 따라 수용성을 유지한다. 이는 탈착될 수 있고; 내부식성이 감소하고, 표면이 보기 좋지 않은 외관을 나타낸다. 이러한 불충분한 가교 부동화 층은 예를 들어 스택 시험에서 바람직하지 않은 값을 발생시킨다. 상기 시험에서, 코팅된 금속 표면은 서로 위에 포개진다. 스택은 이후 수 일의 기간에 걸쳐 물에 노출된다.

발명의 내용

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 금속 표면 상의 부동화 코팅물의 형성에 적합한 금속 표면의 처리를 위한 조성물 및 그 방법을 제공하는 것이 본 발명의 목적이고, 그 의도는 가능한 지속적으로 가교되는 안정한 부동화 필름 코팅물을 달성하는 것이다. 부동화 코팅물은 또한 금속 표면에 향상된 부식 제어를 제공해야 한다.

[0027] 본 발명의 또다른 목적은 불소-불함유 부동화 조성물을 제공하는 것이다.

[0028] 수득된 부동화 코팅물은 이후 코팅되는 공작물에 대해서 뿐만 아니라, 코팅 없이 사용되는 것에 대해서도 적합하다. 이러한 맥락에서, 공작물의 후속 코팅의 실행시에, 부동화 코팅물에 대한 후속 코팅-물질 코팅물의 충분한 접착이 보장되는 것을 염두에 두어야 한다. 이는 부동화 코팅물에 대한 코팅 물질의 접착력이 개선 (또는 적어도 악화되지 않음) 되어야 한다는 것을 의미한다. 코팅-물질 접착의 품질은 평면 금속 표면 및/또는 정의된 함몰을 갖는 금속 표면에서 교차-컷 시험 (또한 DIN ISO 표준 2409 참조) 을 사용하여 측정될 수 있다. 이러한 목적을 위해, 정의된 교차-컷 패턴이 코팅된 기판에 코팅물로 규격화된다. 정의된 접착체 테이프가 이후 교차-컷에 위에 위치되고, 박리된다. 코팅된 교차-컷 요소의 증박리를 이후 시각적으로 평가하고, 전형적으로 0 내지 5 의 척도로 특징적 교차-컷 값을 사용해 보고하였다.

[0029] 또한 중요한 것은 원하는 깨끗하고 투명한 코팅물을 갖는 중합체-함유 부동화 코팅물의 광학적 품질이다. 광학적 품질은 "백악화 (chalking)" 로 공지된 현상에 의해 악영향을 받을 수 있다. 이러한 현상에 영향을 받는 경우, 코팅물은 더이상 완전히 깨끗하고 투명하지 않고, 대신에 다소 불투명하고, 백색 점이 있다. "백악화" 는 쉽게 백색 녹의 형성과 혼동될 수 있고, 품질 제어를 더 어렵게 만들 수 있다. 따라서, 본 발명의 방법 또는 본 발명의 조성물에 의해 제조된 부동화 코팅물은 깨끗하고, 투명한 광학적 특성 및 낮은 백악화 경향을 가져야 한다.

[0030] 놀랍게도, 금속 표면, 더욱 특히 아연 및/또는 알루미늄을 포함하는 금속 표면 상에서, 부동화, 부식-저해 중합

체 층은, 산성 기를 포함하는 중합체가 이의 수성 (맑음), 알칼리성 용액 (더욱 특히 9.5 내지 11 의 pH), 하나 이상의 휘발성 염기, 더욱 특히 암모니아, 및 하나 이상의 양이온성 가교제 (예를 들어, 다가 금속 이온, 더욱 특히 Zn^{2+} 및/또는 폴리아민) 를 추가로 포함하는 용액의 형태로 금속 표면에 적용되는 경우에, 형성된다는 것이 밝혀졌다.

[0031] 본 발명의 방법을 사용하여, 특히 스택 시험에서 양호한 내부식성을 나타내는 매우 안정한, 완전 가교 부동화 코팅물을 수득할 수 있다.

[0032] 또한, 본 발명의 부동화 조성물은 바람직하게는 중금속 화합물, 더욱 특히 크롬 화합물, 및 불소를 포함하지 않는다. 알칼리성 조건 하에서, 알루미늄 산화물 (Al_2O_3) 층을 용해시키기 위한 추가적 착물화제는 필요하지 않다.

[0033] 추가 이점은 본 발명의 방법을 사용하여 코팅된 금속 표면 상의 페인트 접착력이며, 상기 접착력은 비부동화 금속 표면 및/또는 선행 기술의 부동화 코팅물에 비해 개선된다.

[0034] 본 발명의 방법에서 코팅물 형성은 pH 저하의 결과로서 양이온성 가교제와 산성 중합체의 가교, 이후 예를 들어 휘발성 염기의 휘발과 함께 이루어질 수 있다. 강알칼리성 매질에서, 양이온성 가교제는 탈양성자화 형태 또는 옥소 산 및/또는 히드록소 산의 염 (예를 들어, 징케이트) 으로서 존재한다.

[0035] pH 감소는 양이온 전하 (예를 들어 Zn^{2+} 또는 폴리암모늄 이온) 의 방출 및 필름-형성 중합체의 탈양성자화 형태로 존재하는 산성 기와의 가교를 산출할 수 있다. 따라서, 가교는 외부로부터 내부로 (즉, 공기/물 필름 상 경계로부터 출발함), 및 내부로부터 외부로 (즉, 금속 표면/물 필름 상 경계로부터 출발함) 모두에서 일어날 수 있다. 후자는 수소의 발생 및 pH 의 저하와 함께, 금속 표면에서 금속, 예를 들어 Al 및 Zn 의 알칼리성 용해의 결과로서 이루어질 수 있다.

[0036] 다가 양이온 예컨대 아연 이온을 갖는 소수성, 아크릴레이트-함유 중합체 분산액의 가교 및 암모니아의 첨가는 그 중에서도 바닥 처리/바닥 밀봉에서 공지되어 있다. US 3,308,078 은 유기 필름 형성제, 암모니아 및 금속-방출 착물을 갖는 중합체 에멀전을 포함하는, 다양한 표면의 코팅을 위한 조성물을 기재하고 있다.

[0037] 본 발명은 금속 표면, 특히 본질적으로 아연 (Zn), 알루미늄 (Al) 및 마그네슘 (Mg) 으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 하나 이상의 금속으로 이루어지는 금속 표면의 부동화 방법에 관한 것으로서, 여기서 금속 표면은 하기 성분을 포함하는 (또는 이로 이루어지는) 수성 조성물과 접촉된다:

[0038] a) 중합체 100 g 당 0.6 mol 이상의 산 기를 갖는, 산성 기를 포함하는 하나 이상의 수용성 중합체 (X); 더욱 특히 산성 기는 카르복실 기, 술폰산 기, 인산 기 및/또는 포스포산 기로부터 선택됨;

[0039] b) 바람직하게는 암모니아, C_{1-6} 알킬 아민 및 C_{1-6} 알칸올아민으로부터 선택되는 하나 이상의 휘발성 염기성 화합물 (B);

[0040] c) 다가 금속 이온 (M) 및 양이온성 중합체 (P), 더욱 특히 양이온성 폴리아민으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온성 가교제;

[0041] d) 80 중량% 이상의 물을 포함하는 하나 이상의 용매 (L);

[0042] e) 임의로 하나 이상의 계면활성제 (T);

[0043] f) 임의로 추가 성분 (K);

[0044] 상기 수성 조성물의 pH 는 9 내지 12 범위, 바람직하게는 9.5 내지 11 범위임.

[0045] 본 발명은 더욱 특히 하기를 포함하는 (또는 이로 이루어지는) 조성물이 사용되는, 상기 기재된 바와 같은 금속 표면의 부동화 방법에 관한 것이다:

[0046] a) 10 중량% 내지 40 중량% 의, 중합체 100 g 당 0.6 mol 이상의 산 기를 갖는, 산성 기를 포함하는 하나 이상의 수용성 중합체 (X);

[0047] b) 1 중량% 내지 20 중량% 의, 바람직하게는 암모니아, C_{1-6} 알킬아민 및 C_{1-6} 알칸올아민으로부터 선택되는 하나 이상의 휘발성 염기성 화합물 (B);

- [0048] c) 0.01 중량% 내지 25 중량% 의, 다가 금속 이온 (M) (바람직하게는 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , 더 바람직하게는 Zn^{2+}) 및 양이온성 중합체 (P), 더욱 특히 양이온성 폴리아민 (더욱 특히 테트라에틸렌펜타민, 폴리에틸렌-이민, 폴리에틸렌이민 유도체, 폴리비닐아민 및 폴리이미다졸로부터 선택됨) 으로부터 선택되는 하나 이상의 양이온성 가교제,
- [0049] d) 20 중량% 내지 89 중량% 의, 80 중량% 의 물을 포함하는 하나 이상의 용매 (L);
- [0050] e) 임의로 0 중량% 내지 3 중량% 의, 하나 이상의 계면활성제 (T),
- [0051] f) 임의로 0 중량% 내지 30 중량% 의, 하나 이상의 추가 성분 (K),
- [0052] 상기 수성 조성물의 pH 는 9 내지 12 범위, 바람직하게는 9.5 내지 11 범위임.
- [0053] 본 발명은 또한 제형 및 조성물 자체 및 이의 제조에 관한 것이다.
- [0054] 중합체 (X)
- [0055] 본 발명의 방법에 의한 부동화의 경우, 산성 기를 포함하는 하나 이상의 수용성 중합체 (X) 를 포함하는 수성 조성물이 사용된다. 사용되는 중합체 (X) 는 단독중합체 또는 공중합체일 수 있다. 둘 이상의 상이한 중합체의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.
- [0056] 본 발명에 따라 사용된 제형은, 제형 중 모든 성분 (용매 포함) 의 양을 기준으로, 바람직하게는 10 중량% 내지 40 중량%, 더 바람직하게는 15 중량% 내지 35 중량%, 매우 바람직하게는 15 중량% 내지 30 중량%, 흔히 18 중량% 내지 25 중량% 의 중합체(들) (X) 를 포함한다.
- [0057] 본 발명의 의미에서 용어 "수용성" 은 사용된 중합체(들) (X) 가 조성물에 대해 나타낸 양에서 균질하게 수용성인 것을 의미한다. 사용된 중합체 (X) 는 바람직하게는 물과 무한하게 (비제한) 혼화성이어야 한다. 더욱 특히, 사용된 중합체는 실온 및 7 의 pH 에서 물에 50 g/l 이상, 바람직하게는 100 g/l 이상, 더 바람직하게는 200 g/l 이상의 용해도를 가져야 한다. 그러나, 수중의 산성 기를 포함하는 기재된 중합체 (X) 의 용해도가 또한 pH 에 의존적이라는 것에 유념해야 한다. 한 특정 pH 에서 의도된 목적에 불충분한 용해도를 갖는 중합체는, 또다른 pH 에서 보다 충분한 용해도를 가질 수 있다.
- [0058] 특히, 사용된 중합체 (X) 는 중합체 100 g 당 산 기 0.6 mol 이상을 함유한다. 중합체는 바람직하게는 100 g 당 0.9 mol 이상의 산 기, 더 바람직하게는 100 g 당 1 mol 이상의 산기, 흔히 실제로 100 g 당 1.2 mol 이상의 산 기를 함유한다.
- [0059] 중합체 (X) 의 산성 기는 일반적으로 카르복실기, 술폰산 기, 인산 기 및/또는 포스폰산 기로부터 선택된다. 산성 기는 바람직하게는 카르복실 기, 인산 기 및 포스폰산 기로부터 선택된다. 특히 바람직하게 사용된 중합체 (X) 는 산 기를 함유하는 둘 이상의 상이한 단량체, 더욱 특히 카르복실 기를 포함하는 단량체 및 포스폰산 기를 포함하는 단량체로부터 합성된다.
- [0060] 본 발명을 수행하기 위해, 아크릴산 단위 및/또는 메타크릴산 단위를 포함하는 단독중합체 또는 공중합체를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0061] 더욱 특히 중합체 (X) 는 아크릴 및/또는 메타크릴 산 단량체 단위 (M1) 및 (M1) 과 상이한 산성 기를 갖는 모노에틸렌적으로 불포화된 단량체 (M2) 로부터 합성된 하나 이상의 수용성 공중합체 (X1) 를 포함한다. 임의로, 또한 OH-함유 아크릴계 에스테르 또는 메타크릴계 에스테르 (M3) 이 존재할 수 있다. 임의로 또한 구조 단위로써 추가 단량체 (M4) 가 존재할 수 있다.
- [0062] 본 발명의 한 바람직한 구현예에서, 수용성 중합체 (X) 는 하기 단량체로부터 합성된 (또는 이를 포함하는) 공중합체 (X1) 이다:
- [0063] M1: 30 중량% 내지 90 중량% 의, 메타크릴 산 및/또는 아크릴 산;
- [0064] M2: 10 중량% 내지 70 중량% 의, (M1) 과 상이한 하나 이상의 추가 모노에틸렌적으로 불포화된 단량체, 이는 하나 이상의 산성기 (더욱 특히 모노에틸렌적으로 불포화된 탄소수 4 내지 7 의 디카르복실산, 모노에틸렌적으로 불포화된 인산, 모노에틸렌적으로 불포화된 포스폰산, 바람직하게는 모노에틸렌적으로 불포화된 포스폰산) 를 가짐;

- [0065] 임의로 M3: 0 중량% 내지 40 중량% 의, 하나 이상의 OH-함유 메타크릴 에스테르 및/또는 아크릴 에스테르;
- [0066] 임의로 M4: 0 중량% 내지 30 중량% 의, (M1), (M2) 및 (M3) 과 상이한 하나 이상의 추가 에틸렌적으로 불포화된 단량체.
- [0067] 이러한 중량% 수치는 공중합체 (X1) 내 모든 단량체의 총 합 (100 중량%) 을 기준으로 한다.
- [0068] 또한, 산성 기를 포함하는 WO 2009/047209 에 기재된 바람직한 중합체 (X) 가 본 발명의 목적을 위해 사용될 수 있다. 본 발명의 방법에 사용된 중합체 (X) 의 경우, 단량체 (M1), (M2), (M3) 및 (M4) 와 관련하여 WO 2009/047209 에 기재된 구현예를 사용할 수 있다.
- [0069] 공중합체 (X1) 에서 아크릴산 및/또는 메타크릴산 (M1) 의 양은 30 중량% 내지 90 중량%, 바람직하게는 40 중량% 내지 80 중량%, 더 바람직하게는 50 중량% 내지 70 중량% 이고, 이러한 수치는 중합체 내 모든 단량체의 총 합을 기준으로 한다.
- [0070] 공중합체 (X1) 에서 단량체 (M2) 의 양은, 중합체 내 모든 단량체의 총합을 기준으로 각 경우에서, 10 중량% 내지 70 중량%, 바람직하게는 20 중량% 내지 60 중량%, 더 바람직하게는 30 중량% 내지 50 중량% 이다.
- [0071] 단량체 (M2) 는, (M1) 과 상이하지만 (M1) 과 공중합될 수 있고 하나 이상의 산성 기를 함유하는 하나 이상의 모노에틸렌적으로 불포화된 단량체를 포함하며, 상기 산성 기는 카르복실기, 인산기, 포스포산 기 또는 술폰산 기로부터 선택된다. 둘 이상의 상이한 단량체 (M2) 를 사용할 수 있다.
- [0072] 단량체 (M2) 의 바람직한 구현예와 관련하여, 문헌 WO 2009/047209 를 참조한다.
- [0073] 상기 단량체 (M2) 의 예는 크로톤산, 비닐아세트산, 모노에틸렌적으로 불포화된 디카르복실산의 C₁-C₄ 모노에스테르, 스티렌술폰산, 비닐술폰산, 알릴술폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술폰산 (AMPS), 비닐포스포산, 모노비닐 포스페이트, 말레산, 푸마르산 또는 이타콘산을 포함한다. 비닐포스포산을 단량체 (M2) 로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0074] 공중합체 (X1) 은 또한 임의로 하나 이상의 OH-함유 아크릴 에스테르 및/또는 메타크릴 에스테르를 단량체 단위 (M3) 으로서 포함할 수 있다. 논의되는 단량체는 바람직하게는 모노히드록시 아크릴 에스테르 및/또는 모노히드록시 메타크릴 에스테르이다. 히드록시에틸 아크릴레이트를 단량체 (M3) 로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0075] 공중합체 (X1) 에서 단량체 (M3) 의 양은 0 중량% 내지 40 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 30 중량% 이다.
- [0076] 중합체 (M3) 의 추가로 바람직한 구현예와 관련하여, 문헌 WO 2009/047209 를 참조한다.
- [0077] 단량체 (M1), (M2) 및 임의로 (M3) 이외에, 임의로 (M1), (M2) 및 (M3) 과 상이한 하나 이상의 추가 에틸렌적으로 불포화된 단량체 (M4) 를 0 중량% 내지 30 중량% 사용할 수 있다. 또한 바람직하게는 기타 단량체는 사용되지 않는다.
- [0078] 단량체 (M4) 는 공중합체 (X1) 의 특성을 미세 조정하는 역할을 할 수 있다. 둘 이상의 상이한 단량체 (M4) 가 또한 사용될 수 있다. 이는 공중합체의 원하는 특성에 따라 당업자에 의해 선택되고, 단 이는 단량체 (M1), (M2) 및 (M3) 과 공중합될 수 있어야 한다. 이는 바람직하게는 모노에틸렌적으로 불포화된 단량체이다. 그러나 특수한 경우에, 둘 이상의 중합가능 기를 갖는 소량의 단량체가 또한 사용될 수 있다. 이러한 방법에 의해, 공중합체는 작은 규모로 가교될 수 있다. 적합한 단량체 (M4) 의 예는 특히 (메트)아크릴산의 지방족 알킬 에스테르, 예컨대 메틸 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트, 부틸 (메트)아크릴레이트 또는 2-에틸헥실 (메트)아크릴레이트를 포함한다. 추가로 적합한 것은 비닐 에테르 또는 알릴 에테르 예를 들어 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 메틸디클리콜 비닐 에테르 및 상응하는 알릴 화합물을 포함한다. 또한 사용할 수 있는 것은 비닐 에스테르 예를 들어 비닐 아세테이트 또는 비닐 프로피오네이트이다. 염기성 공단량체 예를 들어 아크릴아미드 및 알킬-치환 아크릴아미드를 사용할 수 있다.
- [0079] 가교 단량체의 예는 둘 이상의 에틸렌적으로 불포화된 기를 갖는 분자를 포함하고, 예는 디(메트)아크릴레이트 예컨대 에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트 또는 부탄-1,4-디올 디(메트)아크릴레이트 또는 폴리(메트)아크릴레이트 예컨대 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트 또는 그밖에 올리고알킬렌 또는 폴리알킬렌 글리콜의

디(메트)아크릴레이트, 예컨대 디-, 트리- 또는 테트라에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트이다. 추가 예는 비닐(메트)아크릴레이트 또는 부탄 디올 디비닐 에테르를 포함한다.

[0080] 본원에서 사용된 용어 "(메트)아크릴" 은 아크릴 기 또는 메타크릴 기를 나타낸다.

[0081] 함께 사용된 단량체 (M4) 모두의 양은, 사용된 단량체의 총량을 기준으로 0 중량% 내지 30 중량% 이다. 양은 바람직하게는 0 중량% 내지 20 중량%, 더 바람직하게는 0 중량% 내지 10 중량% 이다. 가교 활성을 갖는 단량체 (M4) 가 존재하는 경우, 이의 양은 일반적으로 (방법에 사용된 단량체 모두의 총량을 기준으로) 5 중량%, 바람직하게는 2 중량% 를 초과하지 않아야 한다. 이 양은 예를 들어 10 중량ppm 내지 1 중량% 일 수 있다.

[0082] 단량체 (M4) 의 바람직한 구현예에 관하여, 문헌 WO 2009/047209 를 참조한다.

[0083] 한 바람직한 구현예는 수용성 중합체 (X) 가 하기 단량체를 합성한 (또는 이를 포함하는) 공중합체 (X1) 인 상기 기재된 방법에 관한 것이다:

[0084] M1: 20 중량% 내지 60 중량% 의, 아크릴산;

[0085] M2: 20 중량% 내지 60 중량% 의, 비닐포스폰산;

[0086] M3: 1 중량% 내지 40 중량% 의, 히드록시에틸 아크릴레이트.

[0087] 중합체 (X) 및 공중합체 (X1) 은 당업자에게 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 공중합체는 바람직하게는 수용액에서 명시된 성분 (M1), (M2) 및 임의로 (M3) 및/또는 (M4) 의 라디칼 중합에 의해 제조된다. 라디칼 중합의 수행에 관하여 자세한 사항은 당업자에게 공지되어 있다. 공중합체 (X1) 의 제조 방법은 예를 들어 WO 2006/021308 또는 WO 2006/134116 에 기재되어 있다.

[0088] 합성된 공중합체 (X1) 은 예를 들어 용액 증발, 분무 건조, 동결 건조 또는 침전에 의해서와 같이 당업자에 공지된 전형적 방법에 의해 수용액으로부터 분리될 수 있다. 바람직하게는, 중합 이후 공중합체 (X1) 은 수용액으로부터 분리되지 않고; 대신 생성된 공중합체의 용액은 본 발명의 방법에 그 자체로 (임의로 추가 아조반트의 첨가 이후) 사용된다. 상기 직접 추가 사용을 용이하게 하기 위해, 중합에 사용된 수성 용매의 양은 시작부터 용매 중 중합체 농도가 적용에 적합하도록 이루어져야 한다. 또한 먼저 농축물이 제조될 수 있는데, 이는 오직 사용할 곳에서 물 또는 임의로 기타 용매를 사용하여 원하는 농도로 희석된다.

[0089] 더욱 특히 중량 평균 분자량 M_w 를 기준으로 하는, 본 발명의 방법에 사용된 중합체 (X) 및 공중합체 (X1) 의 분자량은 원하는 용도에 따라 당업자에 의해 특정된다. 예를 들어 3000 내지 1 000 000 g/mol 의 분자량 M_w 을 갖는 중합체의 사용이 이루어질 수 있다. 특히 확립된 것은 5000 g/mol 내지 500 000 g/mol, 바람직하게는 10 000 g/mol 내지 250 000 g/mol, 더 바람직하게는 15 000 내지 100 000 g/mol, 매우 바람직하게는 20 000 내지 75 000 g/mol 을 갖는 중합체이다.

[0090] 휘발성 염기성 화합물 (B)

[0091] 본 발명의 목적을 위한 휘발성 염기성 화합물은 수용액에서 염기성 반응을 일으키는 휘발성 유기 또는 무기 화합물이다. 증기압은 휘발성의 측정값으로서 사용될 수 있다.

[0092] 본 발명의 목적의 경우, 휘발성 염기성 화합물 (예를 들어 수용액 중) 은 0.01 kPa 초과 (20 °C) 의 증기압을 갖는다. 더 바람직하게는, 본 발명의 목적을 위한 휘발성 염기성 화합물은 0.05 kPa 초과 (20 °C), 바람직하게는 0.1 kPa 초과 (20 °C), 바람직하게는 0.5 kPa 초과 (20 °C) 의 증기압을 갖는다.

[0093] 본 발명에서, 하기 휘발성 염기성 화합물을 사용할 수 있다: 100 °C 이하의 비점을 갖는 1차, 2차 및 3차 아민, 예컨대 암모니아 (수성 암모니아 형태), 모노메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 모노프로필아민, 디프로필아민, 트리프로필아민 및 모노-펜틸아민 등.

[0094] 더욱 특히, 휘발성 염기성 화합물 (B) 는 암모니아, C₁₋₄ 알킬아민 (예를 들어, 모노메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 에틸아민) 및 C₁₋₄ 알칸올아민 (예를 들어, 모노-, 디- 및 트리에탄올아민, 1-아미노프로판-2-올) 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물일 수 있다. 휘발성 염기성 화합물 (B) 로서 암모니아를 사용하는 것이 바람직하다.

[0095] 본 발명에 따라 사용된 수성 조성물은 수성 조성물의 모든 성분 (용매 포함) 의 양을 기준으로, 1 중량% 내지

20 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 15 중량%, 더 바람직하게는 1 중량% 내지 10 중량%, 매우 바람직하게는 2 중량% 내지 5 중량% 의 휘발성 염기성 화합물 (B) 를 포함한다.

[0096] 본 발명의 방법에서 사용된 수성 조성물은 9 내지 12, 바람직하게는 9.5 내지 11 범위의 pH 를 갖는다. 수성 조성물의 pH 는 사용된 중합체 (X) 의 성질 및 농도 및 또한 휘발성 염기성 화합물 (B) 에 가변적이다. pH 는 또한 조성물 중 추가 염기성 또는 산성 성분에 의해 조절되거나 영향을 받을 수 있다.

[0097] 양이온성 가교제

[0098] 본 발명의 방법에서 사용된 수성 조성물은 산성 기를 포함하는 중합체 (X) 를 위한 가교제로서 기능할 수 있는 하나 이상의 양이온성 화합물을 포함한다. 양이온성 가교제로서, 더욱 특히 하나 이상의 다가 양이온 및/또는 하나 이상의 양이온성 중합체 (P), 더욱 특히 하나 이상의 양이온성 폴리아민을 사용할 수 있다.

[0099] 한 바람직한 구현예에서, 본 발명은 수성 조성물이 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{3+} 및 Ce^{4+} , 바람직하게는 Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} 및 Al^{3+} 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 다가 금속 이온 (M) 을 양이온성 가교제로서 포함하는 상기 기재된 방법에 관한 것이다. 바람직하게는 이러한 이온은 Zn^{2+} 및/또는 Mg^{2+} , 매우 바람직하게는 Zn^{2+} 이다.

[0100] 이들 이외에, 제제는 바람직하게는 추가 금속 이온을 포함하지 않는다. 이온은 수화 금속 이온의 형태로 존재할 수 있지만, 또한 용해된 화합물, 예를 들어 착물 화합물의 형태로 존재할 수 있다. 이온은 특히 중합체의 산성 기에 대한 착물 결합을 가질 수 있다. 존재하는 경우, Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} 및 Al^{3+} 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 다가 금속 이온의 양은, 각 경우에서 전체 조성물을 기준으로, 0.01 중량% 내지 25 중량%, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 10 중량%, 더 바람직하게는 1 중량% 내지 5 중량% 이다.

[0101] 양이온성 중합체 (P) 로서 특히 폴리아민의 사용이 이루어진다. 본 발명의 목적을 위한 폴리아민 또는 폴리아민 화합물은 둘 이상 (바람직하게는 5 개 이상) 의 아미노 기를 포함하는 포화된, 개방-사슬 또는 시클릭 유기 화합물이고, 상기 아미노 기는 1차, 2차 및 3차 아미노 기로부터 선택될 수 있다. 우세한 조건 (pH) 에 따라, 아미노 기는 양성자화 형태일 수 있고 양이온성 전하를 가질 수 있다.

[0102] 본 발명의 방법에서, 하나 이상의 폴리아민은 폴리아민 (폴리이미노알킬렌, 예를 들어 폴리에틸렌이민 PEI), 알콕시화 폴리에틸렌이민, 폴리비닐이미다졸 (폴리비닐이미다졸), 폴리비닐아민 및 상기 언급된 폴리아민의 4차화 및/또는 알콕시화 유도체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

[0103] 또한 바람직한 구현예에서, 본 발명은 수성 조성물이 폴리에틸렌이민, 폴리에틸렌이민 유도체, 폴리비닐아민 및 폴리비닐이미다졸로부터 선택되는 하나 이상의 양이온성 중합체 (P) 를 양이온성 가교제로서 포함하는 상기 기재된 방법에 관한 것이다.

[0104] 특히, 또한 알콕시화, 바람직하게는 에톡시화 및/또는 프로폭시화, 폴리아민 화합물이 본 발명의 맥락에서 사용될 수 있다. 더욱 특히 본 발명의 목적을 위해 1 내지 1000, 바람직하게는 1 내지 100, 바람직하게는 1 내지 50, 바람직하게는 1 내지 10 개의 알콕시 단위를 포함하는 알콕시화 폴리아민 화합물의 사용이 이루어질 수 있다.

[0105] 특히, 또한 본 발명의 목적을 위한 4차화 폴리아민 화합물을 사용할 수 있는데, 상기 화합물은 특히 비4차화 폴리아민 화합물로부터 출발하여, C_1-C_6 알킬 및 벤질로부터 선택되는 하나 이상의 라디칼에 의한 아미노 기 상에서의 치환에 의해 획득될 수 있는 하나 이상의 4차 암모늄 기를 갖는다.

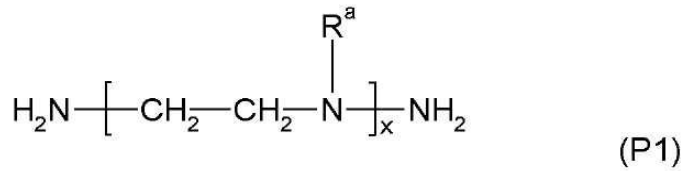
[0106] 본 발명의 방법에서 양이온성 가교제로서, 폴리아민 (폴리이미노알킬렌, 예를 들어 폴리에틸렌이민 PEI), 알콕시화 폴리아민 (예를 들어, 알콕시화 폴리에틸렌이민), 4차화 폴리아민 (예를 들어 4차화 폴리에틸렌이민), 폴리비닐이미다졸 (폴리이미다졸), 4차화 폴리비닐이미다졸, 알콕시화 폴리비닐이미다졸, 폴리비닐아민, 4차화 폴리비닐아민 및 알콕시화 폴리비닐아민으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 폴리아민 (P) 를 사용하는 것이 바람직하다.

[0107] 본 발명의 방법에서 사용되는 수성 조성물에서, 양이온성 중합체 (P) 는 0.01 중량% 내지 25 중량%, 더욱 특히 0.5 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 2 중량% 내지 10 중량%, 더 바람직하게는 2 중량% 내지 6 중량% 의 양으로 존재할 수 있다.

[0108] 양이온성 중합체 (P) 로서, 특히 폴리아민 예컨대 폴리에틸렌이민 (PEI) 또는 폴리프로필렌이민을 사용할

수 있다. 한 바람직한 구현예에서 수성 조성물은 하나 이상의 폴리에틸렌이민을 포함한다.

[0109] 폴리에틸렌이민은 특히 하기 화학식 (P1) 에 따른 구조 단위에 의해 기재될 수 있다:



[0110]

[식 중,

[0112] R^a 는 수소, C_{1-6} 알킬, 벤질 또는 에틸렌이민 기재의 라디칼 예컨대 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\text{H}$ (식 중, n' 은 1 내지 200 임) 로부터 선택되고,

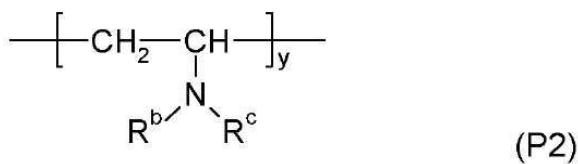
[0113] x 는 4 내지 20 000, 바람직하게는 4 내지 1000, 바람직하게는 4 내지 300, 바람직하게는 4 내지 100, 더 바람직하게는 10 내지 100, 바람직하게는 10 내지 30 임].

[0114] 사용된 폴리에틸렌이민의 분자량은 예를 들어 100 내지 800 000 g/mol 범위, 바람직하게는 100 내지 50 000 g/mol 범위, 바람직하게는 500 내지 10 000 g/mol 범위, 바람직하게는 500 내지 5000 g/mol 범위에 위치될 수 있다.

[0115] 수치는 각 경우에서 수 평균 분자량, 중량 평균 분자량 또는 점도-평균 분자량을 기준으로 할 수 있고; 특히 수치는 수 평균 분자량을 기준으로 한다.

[0116] 논의되고 있는 폴리에틸렌이민은 특히 분지형 폴리에틸렌 이민일 수 있다. 또한 바람직하게는 2 내지 20 개의 알콕시 단위를 갖는 알콕시화 폴리에틸렌이민 (예를 들어, 에톡시화 또는 프로폭시화 폴리에틸렌이민) 을 사용할 수 있다.

[0117] 폴리아민 성분 (P) 으로서, 특히 폴리비닐아민을 사용할 수 있다. 폴리비닐아민은 특히 하기 화학식 (P2) 의 구조 단위에 의해 기재될 수 있다:



[0118]

[식 중,

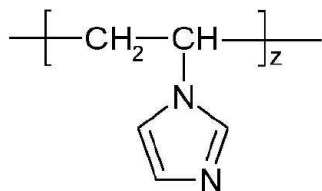
[0120] y 는 특히 4 내지 10 000, 바람직하게는 10 내지 5000, 더 바람직하게는 10 내지 1000 의 정수이고;

[0121] R^b 및 R^c 는 서로 독립적으로 수소, C_{1-6} 알킬 및 벤질로부터 선택됨].

[0122] 본 발명의 목적을 위해서, 이는 특히 사용되는 분지형 폴리비닐아민이다.

[0123] 사용된 폴리비닐아민의 분자량은 특히 100 내지 500 000 g/mol, 바람직하게는 500 내지 250 000 g/mol 범위, 바람직하게는 1000 내지 250 000 g/mol 범위에 위치된다. 수치는 수 평균 분자량, 중량 평균 분자량 또는 점도-평균 분자량을 기준으로 하고; 특히 수치는 수 평균 분자량을 기준으로 한다.

[0124] 본 발명의 추가 구현예의 경우, 폴리비닐이미다졸을 폴리아민 성분 (P) 로서 사용할 수 있다. 폴리비닐이미다졸은 특히 하기 화학식 (P3) 의 구조 단위에 의해 기재될 수 있다:



(P3)

[0125]

[0126] [식 중, z 는 특히 4 내지 10 000, 바람직하게는 10 내지 5000, 더 바람직하게는 10 내지 1000 의 정수임].

[0127] 사용된 폴리비닐이미다졸의 분자량은 특히 200 내지 1 000 000 g/mol 범위, 바람직하게는 1000 내지 500 000 g/mol 범위, 바람직하게는 1000 내지 200 000 g/mol 의 범위이다. 수치는 각 경우에서 수 평균 분자량, 중량 평균 분자량 또는 점도-평균 분자량을 기준으로 하고; 특히 수치는 수 평균 분자량을 기준으로 한다.

[0128] 한 바람직한 구현예에서, 상기 기재된 수성 조성물은 4차화 폴리비닐이미다졸을 포함한다. 4차화는 특히 C₁-₆ 알킬 라디칼 및/또는 벤질 라디칼을 폴리비닐이미다졸의 질소 원자 중 하나 이상에 첨가함으로써 달성될 수 있고; 특히 4차화는 통상적 메틸화제 (예를 들어, 메틸 할라이드) 를 사용하여 이루어질 수 있다.

[0129] 또한 폴리아민 (P) 및 다가 금속 이온 (M) 의 조합물을 상기 기재된 방법에서 양이온성 가교제로서 사용하는 것이 유리하다.

[0130] 또한 바람직한 구현예에서, 상기 기재된 방법에서 사용된 수성 조성물은 양이온성 가교제로서 상기 기재된 바와 같은 하나 이상의 폴리아민 (P) 를 0.01 중량% 내지 25 중량% (더욱 특히 0.5 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 2 중량% 내지 10 중량%, 더 바람직하게는 2 중량% 내지 6 중량%) 의 양으로, 및 Mg²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Ce³⁺ 및 Ce⁴⁺ (바람직하게는 Zn²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Mn²⁺ 및 Al³⁺) 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 다가 금속 이온을 0.01 중량% 내지 25 중량% (바람직하게는 0.5 중량% 내지 10 중량%, 더 바람직하게는 1 중량% 내지 5 중량%) 의 양으로 포함한다.

[0131] 용매 (L)

[0132] 물은 바람직하게는 조성물에서 용매 (L) 로서 배타적으로 사용된다. 물 이외에, 용매는 소량의 수혼화성 유기 용매를 포함할 수 있다. 특히 모노알코올 에컨대 메탄올, 에탄올 또는 프로판올, 고급 알코올 에컨대 에틸렌 글리콜 또는 폴리에테르 폴리올, 에테르 알코올 에컨대 부틸 글리콜 또는 메톡시프로판올 및 N-메틸피롤리돈으로부터 선택되는 소량의 유기 용매가 사용될 수 있다. 일반적 규칙으로서, 물의 양은 80 중량% 이상 (용매의 총량 기준), 바람직하게는 90 중량% 이상 (용매의 총량 기준) 및 흔히 95 중량% 이상 (용매의 총량 기준) 이다.

[0133] 용매는 바람직하게는 20 중량% 내지 89 중량%, 바람직하게는 20 중량% 내지 80 중량%, 바람직하게는 20 중량% 내지 70 중량%, 바람직하게는 20 중량% 내지 60 중량%, 바람직하게는 20 중량% 내지 50 중량% 의 양으로 상기 기재된 수성 조성물에 존재한다.

[0134] 계면활성제 (T)

[0135] 계면활성제 (T) 는 임의로 0 중량% 내지 1 중량%, 바람직하게는 0 중량% 내지 0.5 중량% 의 양으로 본 발명의 방법에 사용된 수성 조성물에 존재할 수 있다. 또한 특히 음이온성, 비이온성 및/또는 양이온성 계면활성제를 사용할 수 있다.

[0136] 본 발명의 한 구현예에서, 상기 기재된 수성 조성물은 당업자에게 공지된 음이온성, 양이온성 및 비이온성 계면활성제로부터 선택되는 하나 이상의 계면활성제를 0.1 중량% 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 0.8 중량% 포함한다.

[0137] 상기 기재된 방법에서 사용된 수성 조성물은 임의로 바람직하게는 하기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 계면활성제 (T) 를 포함할 수 있다:

[0138] i) 알콕시화 알코올, 더욱 특히 2 내지 14 개의 알킬렌 산화물 단위 (더욱 특히 에톡시 및/또는 프로폭시 단위) 를 포함하는 알콕시화 (바람직하게는 에톡시화) C₆₋₂₀ 알코올, 예를 들어 헥산올 에톡실레이트

- [0139] ii) 알킬 술페이트, 더욱 특히 C_{8-20} 알킬 술페이트 (예를 들어 2-에틸헥실 술페이트, 도데실 술페이트)
- [0140] iii) 알킬 술포네이트, 더욱 특히 C_{8-20} 알킬술포네이트 (예를 들어, 도데실 술포네이트)
- [0141] iv) 알킬아릴 술페이트, 더욱 특히 C_{8-20} 알킬아릴 술페이트 (예를 들어, 큐멘 술페이트)
- [0142] v) 알킬아릴술포네이트, 더욱 특히 C_{8-20} 알킬아릴술포네이트, 예를 들어 알킬벤젠-술포네이트 (예를 들어, 도데실벤젠술포네이트)
- [0143] vi) 양이온성 계면활성제, 더욱 특히 C_{10-16} 알킬-트리메틸암모늄 염.
- [0144] 추가 성분 (K)
- [0145] 추가 성분으로서, 상기 기재된 수성 조성물은 하기 성분 중 하나 이상을 포함할 수 있다:
- [0146] a. 더욱 특히 0 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 5 중량% 의 양의 포스페이트 이온;
- [0147] b. 더욱 특히 0 중량% 내지 1 중량% 의 양의 용해제 (음이온성, 비이온성, 양이온성);
- [0148] c. 더욱 특히 0 중량% 내지 10 중량% 의 양의 유기 가교제; 예를 들어 폴리아민 (이의 양성자화 형태의 것 포함);
- [0149] d. 더욱 특히 0.001 중량% 내지 0.1 중량% 의 양의 소포제 (예를 들어 실란, 개질된 실란);
- [0150] e. 더욱 특히 0.001 중량% 내지 0.1 중량% 의 양의 탈기제 (예를 들어 장쇄 알코올);
- [0151] f. 더욱 특히 0 중량% 내지 2 중량%, 바람직하게는 0 중량% 내지 0.5 중량% 양의 활성화제 (예를 들어, 니트레이트, 니트로벤젠술포네이트);
- [0152] g. 더욱 특히 0 중량% 내지 2 중량%, 바람직하게는 0 중량% 내지 0.5 중량% 의 양의 수소 스캐빈저 (예를 들어, 히드록실암모늄 염, 과산화수소 (H_2O_2), 니트레이트);
- [0153] h. 더욱 특히 0 중량% 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 2 중량% 의 양의 조용매 (예를 들어, 2-에틸헥실 에톡실레이트, 부틸디글리콜, 프로필디글리콜);
- [0154] i. 더욱 특히 0.01 중량% 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 2 중량% 양의 부식 제어 첨가제 (예를 들어, 질소-함유 헤테로사이틀, 인산 에스테르, 유기 모노-, 디- 및 트리카르복실산);
- [0155] j. 더욱 특히 0.01 중량% 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 1 중량% 양의 착물화제 (예를 들어, 아미노아세트산 유도체, 인산 유도체).
- [0156] 추가 성분 (K) 의 양은 전체적으로 (각 경우에 전체 조성물을 기준으로) 30 중량% 이하, 더욱 특히 20 중량% 이하, 바람직하게는 10 중량% 이하, 특히 바람직하게는 5 중량% 이하여야 한다.
- [0157] 금속 이온 또는 금속 화합물이 존재하는 경우, 논의되는 조성물은 바람직하게는 크롬 화합물을 포함하지 않는 조성물이다. 또한, 바람직하게는 금속 불소 또는 착물 금속 불소가 존재하지 않아야 한다. 따라서, 본 발명의 부동화는 바람직하게는 크롬-불포함 부동화, 더 바람직하게는 크롬- 및 불소-불포화 부동화이다.
- [0158] 본 발명에 따라 사용된 수성 조성물은 성분들을 혼합함으로써 수득될 수 있다.
- [0159] 처리에 사용될 수 있는 금속 표면은 일반적으로 임의의 원하는 금속 표면이고, 논의가 되는 표면은 더욱 특히 비금속 (base metal) 의 표면이다. 이러한 표면은 예를 들어 실질적으로 철, 철의 합금, 강철, 아연 (Zn), Zn 합금, 알루미늄 (Al) 또는 Al 합금, 주석 (Sn) 및 Sn 합금, 마그네슘 (Mg) 또는 Mg 합금을 포함하거나 이로 이루어지는 표면일 수 있다. 강철은 저합금 또는 고합금 강철일 수 있다. 흔히 금속 표면은 알루미늄 또는 알루미늄 합금, 또는 아연 또는 아연 합금을 포함하고, 아연 또는 아연 합금의 표면은 일반적으로 철 또는 강철과 같은 금속 물질에 대한 아연 도금 작업에 의해 수득된다.
- [0160] 본 발명의 방법은 더욱 특히 Zn, Zn 합금, Al 또는 Al 합금의 금속 표면 부동화에 적합하다. 이러한 표면은 완전히 상기 금속 및/또는 합금으로 구성된 차체 또는 공작물의 표면일 수 있다. 대안적으로 이는 Zn, Zn 합금, Al 또는 Al 합금으로 코팅된 차체의 표면일 수 있고, 차체는 기타 물질, 예를 들어 기타 금속, 합금, 중합체 또는 복합 물질로 구성될 수 있다. 논의되는 표면은 더욱 특히 아연 도금된 철 또는 강철의 표면일 수

있다. 용어 "아연 도금" 은 또한 아연 합금, 더욱 특히 Zn-Al 합금을 사용한 가열 침지 아연 도금, 및 Zn-Ni, Zn-Fe, Zn/Mn 및 Zn/Co 합금을 사용한 전기아연 도금을 포함한다.

[0161] 본 발명은 바람직하게는 아연 (Zn), 알루미늄 (Al) 및 마그네슘 (Mg) 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 실질적으로 하나 이상의 금속으로 이루어지는 표면인 금속 표면의 부동화 방법에 관한 것이다.

[0162] Zn 합금 또는 Al 합금은 당업자에게 공지되어 있다. 원하는 최종 용도는 당업자의 합금 성분의 유형 및 양 선택에 영향을 준다. 아연 합금의 전형적인 추가 성분은 더욱 특히 Al, Mg, Pb, Si, Mg, Sn, Cu 및 Cd 이다. 또한 가능한 것은 Al 및 Zn 이 거의 동량으로 존재하는 Al/Zn 합금이다. 코팅물은 매우 균질한 코팅물일 수 있거나 그밖에 농축 성분을 갖는 코팅물일 수 있다. 한 가능한 예는 Mg 를 사용하여 추가적으로 증기 코팅되는 아연 도금 강철이다. 이의 결과로서, Zn/Mg 합금이 표면적으로 제조될 수 있다. 알루미늄 합금의 전형적 추가 성분은 더욱 특히 Mg, Mn, Si, Zn, Cr, Zr, Cu 및 Ti 이다.

[0163] 본 발명의 방법의 한 바람직한 구현예에서, 논의되는 표면은 바람직하게는 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 포함하거나 철 또는 강철을 포함하는 스트립 금속, 특히 전기아연 도금 또는 가열 침지 아연 도금된 강철의 표면이다.

[0164] 논의되는 표면은 흔히 절단, 공작 및/또는 결합과 같은 공정 과정에 의해 상기 스트립 금속으로부터 수득될 수 있는 형상화된 차체의 표면이다. 예는 자동차 차체 또는 이의 부품, 트럭 차체, 가전 제품용 (예컨대 세탁기, 식기 세척기, 세척 건조기, 가스 및 전기 조리기, 전자레인지, 상자형 냉동고 또는 냉장고) 패널, 기술적 기기 또는 장치용 (예컨대 기계, 스위치 캐비닛, 컴퓨터 하우징 등) 피복, 건축 분야의 부품 (예컨대 벽 부품, 외관 요소, 천장 요소, 창문틀 또는 문틀 또는 칸막이) 및 금속 물질로 만들어진 가구 (예컨대 금속 캐비닛 또는 금속 선반) 이다.

[0165] 처리를 위한 금속 표면은 또한 얇은 산화, 수산화 및/또는 탄화 표면 층 또는 유사한 구성의 층을 가질 수 있다. 이러한 유형의 층은 일반적으로 대기와 접촉되는 금속 표면에서 자발적으로 형성되고, 용어 "금속 표면" 에 포함된다.

[0166] 한 바람직한 구현예에서, 방법은 아연 도금 (예를 들어, 전기아연 도금 또는 가열 침지 아연 도금) 이후 코일-코팅 라인에서 아연 도금 강철 스트립의 부동화의 연속적 방법에 관한 것이다.

[0167] 본 발명의 방법은 한 면 또는 양쪽 면에 아연 도금된 강철 스트립을 부동화하는데 사용될 수 있다. 아연 도금된 강철 스트립은 0.2 내지 0.3 mm 의 두께 및 0.5 내지 2.5 m 의 너비를 갖는다. 아연 도금된 강철 스트립은 다양한 용도로 시판된다. 당업자는 원하는 최종 용도에 따라 적합한 강철 스트립을 선택한다.

[0168] 일반적으로 말하면, 본 발명의 방법은 예를 들어 압착-롤 기술 또는 롤-코팅 기술 기계를 기초로 공지된 코일-코팅 라인을 사용하여 수행될 수 있다. 적합한 라인은 예를 들어 WO 2009/047209 에 기재된다.

[0169] 아연 도금된 강철 스트립의 부동화를 위한 본 발명의 방법은 바람직하게는 압착 물을 사용한 연속 공정에 의해 수행된다. 이러한 목적으로, 아연 도금된 강철 스트립은 드라이브 롤러에 의해 이동된다. 부동화 조성물은 예를 들어 분무 스테이션을 사용한 분무에 의해 강철 스트립에 적용되고, 습식 필름을 형성한다. 하나 이상의 압착 물은 과다 부동화 조성물을 압착 제거한다. 그 결과는 건조기에서 이후 건조될 수 있는 얇은 습식 필름이다.

[0170] 강철 스트립은 전형적으로 80 내지 200 m/min, 바람직하게는 50 내지 150 m/min 의 속도로 라인을 통해 지나갈 수 있다. 처리 시간은 부동화 코팅물의 원하는 특성 및 기타 요인에 따라 당업자에 의해 특정화될 수 있다. 연속 공정의 경우, 강철 스트립의 금속 표면에 대한 수성 조성물의 적용과 필름 건조 사이의 최대 시간은 1 내지 60 초인 것이 유리하다.

[0171] 상기 기재된 본 발명의 방법에서, 금속 표면은 더욱 특히 분무, 침지 또는 롤 적용에 의해 수성 조성물과 접촉될 수 있다.

[0172] 한 바람직한 구현예에서, 금속 표면의 부동화에 관하여 상기 기재된 방법은 하기 단계를 포함한다:

[0173] i) 임의로 금속 표면을 세척하여 오일, 그리스, 먼지 및/또는 산화물 필름을 제거하는 단계;

[0174] ii) 임의로 물을 사용하여 금속 표면을 세척하는 단계;

[0175] iii) 상기 기재된 수성 조성물과 금속 표면을 접촉시키는 단계로서, 수성 조성물이 표면에 습식 필름의 형태로

적용되는 단계;

[0176] iv) 단계 (iii) 에서 수득된 습식 필름을 바람직하게는 20 내지 250 °C 범위의 온도에서 건조시키는 단계;

[0177] v) 임의로 부동화 표면을 후속 처리하는 단계.

[0178] 한 바람직한 구현예에서, 본 발명은 수성 조성물이 습식 필름의 형태로 금속 표면에 적용되고, 수성 조성물이 0.3 내지 2 g/m², 바람직하게는 0.3 내지 1 g/m², 더욱 특히 0.4 내지 0.8 g/m² (수성 조성물의 고체의 함계를 기준으로 함) 범위의 코팅물 중량으로 금속 표면에 적용되는 상기 기재된 바와 같은 방법에 관한 것이다.

[0179] 기재된 본 발명의 방법을 사용하여 수득될 수 있는 부동화 코팅물은 바람직하게는 1 내지 3 μm, 바람직하게는 1 내지 2 μm 범위의 코팅물 두께, 0.3 내지 2 g/m², 바람직하게는 0.3 내지 1 g/m², 특히 바람직하게는 0.4 내지 0.8 g/m² (수성 조성물 중 고체의 함계를 기준으로 함) 범위의 코팅물 중량을 갖는다.

[0180] 추가 양상에서, 본 발명은 하기를 포함하는 금속 표면의 부동화를 위한 조성물에 관한 것이다:

[0181] a) 10 중량% 내지 40 중량% 의, 산성 기를 포함하는 하나 이상의 수용성 중합체 (X), 중합체 (X) 는 중합체 100 g 당 0.6 mol 이상의 산 기를 갖고, 이때 카르복실기 및 포스폰산 기가 바람직하게는 산성 기로서 존재함;

[0182] b) 1 중량% 내지 20 중량% 의, 암모니아, C1-4 알킬아민 및 C1-4 알칸올아민으로부터 선택되는 하나 이상의 휘발성 염기성 화합물 (B);

[0183] c) 0.01 중량% 내지 25 중량% 의, 다가 금속 이온 (M) 및 양이온성 폴리아민 (P) 로부터 선택되는 하나 이상의 양이온성 가교제;

[0184] d) 20 중량% 내지 89 중량% 의, 물을 80 중량% 이상 포함하는 하나 이상의 용매 (L);

[0185] e) 임의로 0 중량% 내지 3 중량% 의, 하나 이상의 계면활성제 (T);

[0186] f) 임의로 0 중량% 내지 30 중량% 의, 하나 이상의 추가 성분 (K);

[0187] 상기 조성물의 pH 는 9 내지 12 범위, 바람직하게는 9.5 내지 11 의 범위임.

[0188] 한 바람직한 구현예에서, 본 발명은 하기를 포함하는 금속 표면의 부동화를 위한 조성물 (더욱 특히 수성 조성물) 에 관한 것이다:

[0189] a) 10 중량% 내지 40 중량% 의, 산성기를 포함하는 하나 이상의 수용성 중합체 (X), 중합체 (X) 는 중합체 100 g 당 0.6 mol 이상의 산 기를 함유하고, 중합체 (X) 는 더욱 특히 카르복실 기 및 포스폰산 기를 포함함;

[0190] b) 1 중량% 내지 20 중량% 의, 암모니아;

[0191] c) 0.5 중량% 내지 5 중량% 의, 폴리에틸렌이민, 폴리에틸렌이민 유도체, 폴리비닐아민 및 폴리비닐 이미다졸로부터 선택되는 하나 이상의 폴리아민 (P);

[0192] d) 20 중량% 내지 89 중량% 의, 80 중량% 이상의 물을 포함하는 하나 이상의 용매 (L);

[0193] e) 임의로 0.01 중량% 내지 25 중량% 의, Mg²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺ 및 Ce³⁺ 로부터 선택되는 하나 이상의 다가 금속 이온 (M);

[0194] f) 임의로 0 중량% 내지 3 중량% 의, 하나 이상의 계면활성제 (T);

[0195] 상기 조성물은 9 내지 12 범위, 바람직하게는 9.5 내지 11 범위의 pH 를 가짐.

[0196] 나타낸 성분 (중합체 (X), 휘발성 염기 (B), 폴리아민 (P), 금속 이온 (M), 계면활성제 (T), 용매 (L) 및 추가 성분 (K)) 에 관하여, 본 발명의 방법과 관련하여 상기에 더 먼저 나타낸 바람직한 구현예가 적용될 수 있다.

[0197] 본 발명은 또한 금속 표면, 더욱 특히 실질적으로 아연 (Zn), 알루미늄 (Al) 및 마그네슘 (Mg) 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속으로 이루어지는 금속 표면 (더욱 특히 아연 도금된 강철) 의 부동화를 위한 상기 기재된 조성물의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 더욱 특히 연속 공정에서 아연 도금된 강철 스트립의 부동화를 위한 상기 기재된 조성물의 용도에 관한 것이다.

[0198] 본 발명은 또한 하기 성분을 포함하는 수성 조성물과 금속 표면을 접촉시켜 수득될 수 있는, 금속 표면 상의 코

팅물을 제공한다:

[0199] a) 산성 기를 포함하는 하나 이상의 수용성 중합체 (X), 중합체 (X) 는 중합체 100 g 당 산 기 0.6 mol 이상을 가짐;

[0200] b) 하나 이상의 휘발성 염기성 화합물 (B);

[0201] c) 다가 금속 이온 (M) 및 양이온성 중합체 (P) 로부터 선택되는 하나 이상의 양이온성 가교제;

[0202] d) 물 80 중량% 이상을 포함하는 하나 이상의 용매 (L);

[0203] e) 임의로 하나의 계면활성제 (T);

[0204] f) 임의로 추가 성분 (K);

[0205] 수성 조성물의 pH 는 9 내지 12 범위, 바람직하게는 9.5 내지 11 범위임.

[0206] 나타낸 성분 (중합체 (X), 휘발성 염기 (B), 양이온성 중합체 (P), 금속 이온 (M), 계면활성제 (T), 용매 (L) 및 추가 성분 (K)) 에 관하여, 본 발명의 방법과 관련하여 상기에 더 먼저 나타낸 바람직한 구현예가 적용될 수 있다.

[0207] 본 발명은 더욱 특히 코팅물이 추가로 하나 이상의 코팅-물질 코팅물을 갖는 상기 기재된 코팅물에 관한 것이다.

[0208] 본 발명은 아래 실험 실시예를 참조하여 더 자세하게 설명된다.

[0209] 실시예 1:

[0210] WO 2008/612248 에 기재된 바와 같이 제조된, 약 50 중량% 의 아크릴 산 (단량체 M1), 약 30 중량% 의 비닐포스폰산 (단량체 M2), 및 약 20 중량% 의 히드록시에틸 아크릴레이트 (단량체 M3) 의 산-기-함유 중합체 (중합체 X) 의 수용액을 각 경우에 사용하였다.

[0211] 약 20 중량% 의 산-기-함유 중합체 (중합체 (X)), 임의로 85 % 인산 (H_3PO_4) 및 아연 산화물 (ZnO) 로부터, 필요한 곳에서 물에 상기 성분을 용해 또는 분산시키고, 성분을 혼합하여, 초기 제형을 제조하였다. 초기 제형에서 성분의 정확한 양 (중량%) 을 아래 표 1 에 요약하였다.

[0212] 암모니아 (휘발성 염기성 화합물 B) 를 첨가하여 다양한 초기 제형을 약 10.5 의 pH 로 조절하였다. 또한, 특정 제형의 경우, 추가적으로, 2000 g/mol 의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌이민을 양이온성 가교제로서 첨가하였다. 제형 V4 의 경우, 추가적으로 계면활성제 및 소포제 (개질된 실란) 를 사용하였다. 참조 C1 로서, 부동화가 없이 가열 침지 아연 도금된 금속 시트를 사용하였다. 아래 제형 V1 내지 V4 를 표 1 의 상세한 사항에 따라 제조하였다.

표 1

[0213]

코팅 제형	C1	V1	V2	V3	V4
중합체 (X)	-	15	15	15	15
폴리에틸렌이민 (성분 (P))	-	-	-	5	5
NH_3 (25 % 강도) (성분 (B))	-	10	15	15	15
H_3PO_4	-	-	6	6	6
ZnO (성분 (M))	-	2	2	2	2
계면활성제 (T)	-	-	-	-	0.5
소포제	-	-	-	-	0.05

[0214] 실시예 2:

[0215] 실시예 1 에 기재된 조성물을 사용하여, 가열 침지 아연 도금된 강철 (Gardobond OE HDG 3, 105 x 190 mm) 의 코팅 시험 패넌을 제조하였다.

[0216] 전처리로서, 시험 패넌을 밀크 알칼리성 세정제 용액 (Surtech 133, Surtech 사제) 에 약 30 초 동안 함침시키고, 즉시 완전한 탈염수로 행군 이후, 질소를 사용하여 건조하였다. 세정된 패넌을 표 1 에 열거된 제형에

서 각각 1 초 (s) 동안 실온에서 함침시키고, 롤러 시스템으로 압착하고, 12 초 동안 160 ℃ 에서 건조 캐비닛 중에 건조하였다.

[0217] 여기서 건조 과정 동안 피크 금속 온도 (PMT) 는 50 ℃ 를 초과하지 않았다.

[0218] 이에 따라 수득된 코팅 시험 패널을 이의 내부식성에 관하여 시험하였다. 수행된 시험은 실시예 3 에 기재된 바와 같은, 염 분무 시험, 응축 사이클 시험 (CCT: condensation cycling test) 및 스택 시험이었다.

[0219] 시험 결과를 표 2 에 요약하였다.

표 2

[0220]

내부식성 시험 결과						
		X1 참조	V1	V2	V3	V4
용액의 pH	-	-	10.5	10.4	10.5	10
코팅물 중량	[g/m ²]	0	0.8	0.8	0.8	0.8
염 분무 시험 DIN ISO 9227	24 h	0	6	9	10	10
	48 h	-	3	7	8	9
	72 h	-	0	3	5	6
	96 h	-	-	0	0	3
CCT DIN ISO 6270-2	21 사이클	4	4	2	1	1
스택 시험	1 일	4	0	0	0	0
	7 일	-	3	2	1	1
	14 일	-	4	4	4	3
용액 외관		맑음	맑음	맑음	맑음	맑음

[0221] 본 발명의 조성물을 사용한 코팅물은 비교예 용액을 사용하여 코팅된 시험 패널에 비해 모든 시험 방법에서 유의하게 더 양호한 내부식성을 나타냈음이 명백하다.

[0222] 실시예 3

[0223] 아래 기재된 시험 과정의 수행에 의해 부동화 코팅물을 평가하고, 표 2 에 요약하였다.

[0224] a) 염 분무 시험 (DIN EN ISO 9227)

[0225] 실시예 2 에 따라 코팅된 시험 패널에서 부식 제어 품질을, 정의된 표준에 따라 0 내지 10 의 평가 점수를 매겨, DIN EN ISO 9227 에 따라 중성 염 분무 시험에서 평가하였다.

[0226] 평가 점수 또는 평가도는 패널 상의 백색 녹의 형성의 측정값이다. 평가 점수가 더 높으면, 부식된 표면적의 비율 [%] 이 더 낮고, 부식 제어가 더 양호하다. 평가 점수를 표 3 에 따라 매겼다. 평균값을 5 개의 패널로부터 형성하였다.

표 3

[0227]

염 분무 시험 평가 도식	
부식 면적 [%]	평가 점수
결함 없음	10
0<A<0.1	9
0.1<A<0.25	8
0.25<A<0.5	7
0.5<A<1.0	6
1.0<A<2.5	5
2.5<A<5.0	4
5.0<A<10	3
10<A<25	2
25<A<50	1
50<A	0

- [0228] b) 응축 사이클 시험 CCT (DIN EN ISO 6270-2)
- [0229] 추가적으로, DIN EN ISO 6270-2 에 따라 응축 사이클 시험 "CCT" 에서 패넌을 시험하였다. 이러한 시험은 각각 2 개의 시험 부분을 갖는 하나 이상의 사이클로 이루어진다.
- [0230] 제 1 부분에서, 시편을 40 °C 의 온도 및 100 % 의 상대 습도에 8 시간 동안 노출시켰고; 제 2 부분에서, 이를 18-28 °C 의 온도 및 100 % 미만의 습도 (주변 조건) 에 노출시켰다. 사이클의 기간은 24 시간이다. 샘플을 하기 기준에 따라 시각적으로 3 개 패넌의 평균으로서 평가하였다.
- [0231] 0 백악화 없음
- [0232] 1 약간 백악화
- [0233] 2 중간 백악화
- [0234] 3 심각한 백악화
- [0235] 4 매우 심각한 백악화
- [0236] 상기 기재된 바와 같이 코팅된 시험 패넌의 저항성을 스택 시험에서 서로에 대해 비교하였다.
- [0237] 이러한 목적을 위해, 3 개의 코팅된 패넌을 중앙에서 나누고, 각각 증류수 5 ml 로 적시고, 서로에 대해 시험면으로 위치시켰다. 시험은 기후 순환 챔버에서 이루어졌는데, 여기서 스택은 5 kg 중량으로 칭량되고 정의된 수의 사이클에 노출된다 (DIN EN ISO 6270-2, AHT).
- [0238] 하기 평가 도식에 따라, 3 개의 패넌에 걸친 평균으로서 부식을 평가하였다:
- [0239] 0 = 새로운 패넌에 비해 변화 없음, 시각적으로 만족스러움
- [0240] 1 = 초기 백화/백악화 (0-20 % 의 백색 면적)
- [0241] 2 = 유의한 백화/백악화 및 초기 백색 녹 (20 내지 50 % 의 백색 면적)
- [0242] 3 = 심각한 백화/백악화 (50-80 % 의 백색 면적)
- [0243] 4 = 완전히 부식됨 (80 내지 100 % 백색 면적)
- [0244] d) 코팅물 중량의 결정
- [0245] 코팅물 중량을 코팅 이전과 이후 중량 사이의 차이를 측정함으로써 중량 측정적으로 측정하였는데, 각 경우에서 시험 패넌은 이의 소자화 (demagnetize) 및 건조 조건 하에 있다. 중량을 이후 각각의 패넌의 면적에 대한 비율로 전환하고, [g/m²] 로 보고하였다.