(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
C08F 10/10

(11) 공개번호 10-2004-0039426
(43) 공개일자 2004년05월10일

(21) 출원번호 10-2004-7004450
(22) 출원일자 2004년03월26일
번역문 제출일자 2004년03월26일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2002/010769
(87) 국제공개번호 WO 2003/029309
(86) 국제출원출원일자 2002년09월25일
(87) 국제공개일자 2003년04월10일

(30) 우선권주장 10147650.7 2001년09월27일 독일(DE)

(71) 출원인 바스프 악티엔게젤샤프트
독일 데-67056 루드빅샤펜

(72) 발명자 휘퍼슈테판
독일루드빅스하펜67063바우엔비젠슈트라쎄21

쉬어만그레고르
독일슈베찡엔68723케플러슈트라세17

뇌렌베르크랄프
독일뷔텔본64572마인쩌슈트라쎄28

(74) 대리인 김두규

심사청구 : 없음

(54) 폴리이소부틸렌을 주성분으로 하는 친수성 유화제

요약

본 발명은 양쪽친화성 화합물 및 이들의 혼합물, 이들의 제조 방법 및 수중유 에멀션에서의 이들의 용도에 관한 것이다. 본 화합물은 친지질 부분 및 친수성 부분으로 구성된다. 양 부분은 숙신산에서 유도된 링커로 함께 연결된다. 친수성 부분은 수 평균 분자량 M_n이 300 10000인 폴리이소부틸렌기에 의하여 형성된다. 친수성 부분은 -OH, -N(H)- 및/또는 $-NH_2$를 에틸렌 산화물과 반응시켜 제조할 수 있는 2 이상의 폴리에틸렌 글리콜 쇄를 포함하는 것이 바람직하다. 따라서, 구형 비선형 구조의 친수성 부분이 얻어져 신규한 화합물의 친수 특성이 우세한데, 이 화합물은 특히 수중유 에멀션에 적당하다.

본 발명은 또 1 이상의 본 발명 화합물, 본 발명의 화합물(들)을 용해, 분산, 현탁 또는 유화시킬 수 있는 1 이상의 용매 및 필요할 경우 추가 성분을 포함하는, 금속 표면 처리용 특히 부식 방지용 조제물에 관한 것이다. 본 발명은 금속 표면을 본 발명 조성물과 접촉시켜 이를 처리하는 방법이고, 피복된 금속 표면 자체도 역시 본 발명에 의해 제공된다.

명세서

기술분야

본 발명은 수중유 에멀션을 위한 유화제로서 적당한, 폴리이소부틸렌을 주성분으로 하는 화합물 및 이의 혼합물, 이

러한 화합물의 제조 방법 및 에멀션 자체에 관한 것이다. 본 발명은 더 나아가 본 발명 화합물을 포함하는 조제물 및 부식 방지에서의 이의 용도 및 본 발명 화합물 및/또는 조제물로 금속 표면을 처리하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

선행 기술은 유화제 특성을 갖는 여러가지 유형의 화합물에 대하여 기술하고있다. 특히, 폴리이소부틸레닐기로 치환된 숙신산 무수물의 유도체가 여러 용도에 사용된다. 그러나, 이들은 친지질 특성이 일반적으로 우세하므로, 이들은 유중수 에멀션, 특히 연료-중-수 에멀션용 유화제로 사용되고 수중유 에멀션용 유화제로서는 거의 사용되지 않는다.

우선일이 먼저인 선행의 미공개 제DE-A 100 03 105호에는 연료-중-수 에멀션내 유화제로서 알콜실화된 폴리이소부틸렌을 사용하는 것이 기술되어 있다. 이들 알콕시화된 폴리이소부틸렌은 화학식 R-(-CH_2)$_n$(-O-A)$_m$-OH로 기술될 수 있다. 여기서, R은 중량 평균 몰질량이 300 2,300, 바람직하게는 500 2,000인 폴리이소부틸 렌이다. A는 C_2 C_8의 알킬렌 라디칼이다. 숫자 m은 1 200이고 알킬화된 폴리이소부틸렌이 C_4 단위당 0.2 1.5, 바람직하게는 0.5의 알킬렌 산화물 단위를 포함하도록 선택되며, n은 0 또는 1이다.

제GB-A 2,157,744호는 폴리카르복실산 및 폴리에틸렌 글리콜의 그래프트 공중합체 또는 블록 공중합체를 포함하는 드릴링 유체 및 바람직하게는 수 평균 분자량 M_n이 400 5,000인 폴리이소부틸레닐기로 치환된 숙신산, 폴리올, 폴리아민, 히드록시카르복실산 또는 아미노 알콜로부터 제조된 화합물에 대하여 기술하고 있다.

미국 제4,708,753호는 유화제로서 특히 숙신산의 모노- 또는 디아민염 또는 숙신산 모노에스테르의 모노아민염 또는 숙신산 모노아미드를 함유하는 연료-중-수 에멀션에 대하여 기술하고 있다. 이들 모노에스테르 또는 모노아미드는 폴리이소부틸렌기와 같은 C_{20}-C_{500} 탄화수소 라디칼에 의하여 치환된 숙신산 무수물과 알칸올아민, 폴리아민, 올리고알콜 또는 폴리올의 반응 결과로 형성된다. 실시예에는, 수 평균 분자량이 950 또는 1700인 폴리이소부틸렌기를 포함하는 숙신산의 염, 모노에스테르 및 모노아미드만이 기술되어 있다.

제WO 00/15740호는 유화제로서 알칸올아민, 폴리아민 또는 폴리올과 같은 링커를 통하여 연결되고 폴리이소부틸렌기와 같은 탄화수소 라디칼에 의하여 치환된 2개의 숙신산 유도체를 함유하는 연료-중-수 에멀션에 대하여 기술하고 있는데, 한 실시예에서는 하나의 숙신산 유도체는 C_8-C_{25}의 폴리이소부틸렌기를 함유하고 다른 숙신산 유도체는 C_{50}-C_{400}의 폴리이소부틸렌기를 함유한다.

제EP-A 0 156 572호는 폴리이소부틸렌기에 의하여 치환되고 수 평균 분자량 M_n이 400 5000인 숙신산 유도체를 주성분으로 하는 (유중수 또는 수중유 에멀션의 제조를 위한) 표면-활성 물질의 용도에 대하여 기술하고 있다. 이들 숙신산 유도체는 예를 들어 아미노산, 히드록시산, 폴리올, 폴리아민 및 알칸올아민과 반응된 다음 인산, 황산 또는 클로로설폰산과 반응되어 음이온기를 유도한다. 포스페이트기, 설페이트기 및 설포네이트기 외에, 포스포네이트 및 카르복시메틸기도 또한 음이온기로서 언급된다. 산성 음이온기는 NH_3, 아민 또는 알칸올아민과의 반응으로 중화시킬 수 있다.

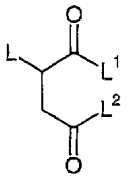
선행 기술로부터 공지된 상기한 화합물은 일반적으로 수중유 에멀션용 유화제로서 부적당하거나 적당하더라도 불충분하다. 이들은 또 제조 및/또는 생성물 특성 면에서 여러가지 단점을 가진다. 일부 화합물의 경우, 합성시 상이한 수율의 부산물이 얻어지고 이들을 제거하지 않을 경우 유화제의 일정한 점도를 확보하기가 더 어려워질 수 있다. 단점은 또 에멀션의 제조시 발생할 수 있는데, 종종 에멀션의 안정성이 불충분하여 저장시 상 분리가 일어난다. 따라서, 사용되는 유화제는 안정한 에멀션의 조제가 가능하도록 고농도로 사용되어야 한다.

따라서, 유중수 에멀션에서 유화제로서 사용할 수 있으며 상기 단점을 가지지 않는 화합물이 필요하다.

본 발명의 목적은 유중수 에멀션에서 유화제로서 사용할 수 있는 추가의 화 합물을 제공하는 것이다.

우리는 하기 화학식 I의 화합물에 의하여 이 목적이 달성됨을 발견하였다:

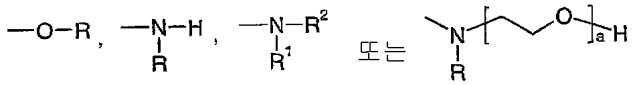
화학식 I

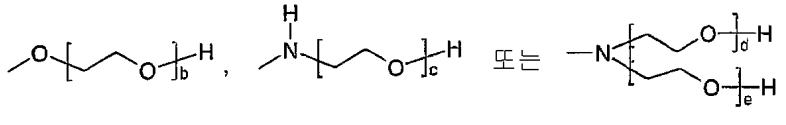


[상기 화학식에서,

-L은 수 평균 분자량 M_n이 300 10,000인 폴리이소부틸레닐기이고,

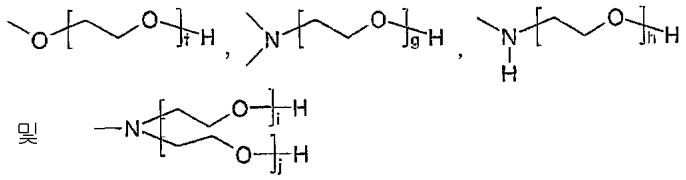
-L^1 및 L^2는 서로 독립적으로 $-A^1$, $-A^2$, $-NH_2$ 또는 $-O^- M^+$ (둘 중 하나는 $-A^1$임)이거나 또는 $-L^1$ 및 $-L^2$는 함께 $\geq N-R$ 이며,

-A^1은  이고,

-A^2는  이며,

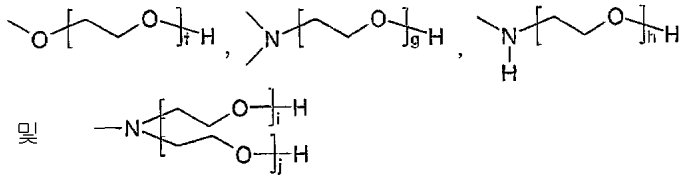
M^+는 H^+, 알카리 금속 양이온, 0.5 알카리 토금속 양이온, 다른 금속 양이온 또는 NH_4^+ (상기 NH_4^+ 내 1 이상의 H는 C_1-C_4-알킬 라디칼에 의하여 치환될 수 있음)이고,

R은 C_3-C_{12} 탄화수소 쇄내에



기로부터 선택되는 2 이상의 빌딩 블록을 포함하고, 필요할 경우 C_3-C_{12} 탄화수소 쇄내에 1 이상의 -OH, $-NH_2$, $-NH_3^+$ 및/또는 -C(H)O를 포함하며 및/또는 1 이상의 이웃하지 않는 -O- 및/또는 -N(H)-를 포함하는 직쇄형 또는 분지쇄형 포화 C_3-C_{12}-탄화수소 라디칼 또는 환식 또는 복소환식 포화 C_4-C_{12}-탄화수소 라디칼이며(상기에서, -N(H)-, $-NH_2$ 또는 $-NH_3^+$에서 1 이상의 수소는 C_1-C_4-알킬 라디칼로 치환될 수 있음),

R^1 및 R^2는 서로 독립적으로 직쇄형 포화 C_2-C_{12}-탄화수소 라디칼 또는 분지쇄형 포화 C_3-C_{12}-탄화수소 라디칼인데, 여기서, 두 탄화수소 라디칼은 함께 C_2-C_{12} 탄화수소 쇄내에



기로부터 선택되는 2 이상의 빌딩 블록을 포함하고, 필요할 경우 C_2-C_{12} 탄화수소쇄내에 1 이상의 -OH, $-NH_2$, $-NH_3^+$ 및/또는 -C(H)O를 포함하며 및/또는 1 이상의 이웃하지 않는 -O- 및/또는 -N(H)-를 포함하고(상기에서, -N(H), $-NH_2$ 또는 $-NH_3^+$에서 1 이상의 수소는 C_1-C_4-알킬 라디칼로 치환될 수 있음),

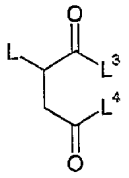
개개의 빌딩 블록내 a, b, c, d, e, f, g, h, i 및 j는 동일하거나 상이하고 1 50의 정수이다.]

추가의 금속 양이온은 예를 들어 적당한 형태의 금속 아연, 지르코늄, 티타늄, 텅스텐 및 바나듐의 양이온일 수 있다. 한정의 의도는 아니나 적당한 예는 Zn^{2+} 및 ZrO^{2+} 이다.

-L ^{1} 및 -L ^{2} 가 함께  인 화학식 I의 화합물은 일반적으로 해당 개방쇄 모노아미드, 즉 두 치환기 -L ^{1} 및 -L ^{2} 중 하나가 -OH 이고 다른 하나가 -N(H)R 인 화학식 I의 화합물과의 혼합물로서 존재한다.

본 발명은 마찬가지로 하기 화학식 II의 화합물에 관한다:

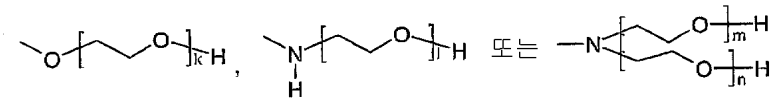
화학식 II



[상기 화학식에서,

-L은 수 평균 분자량 M $_{n}$ 이 300 10,000인 폴리이소부틸레닐기이고,

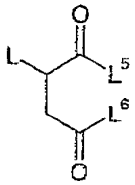
-L ^{3} 및 L ^{4} 는 서로 독립적으로

 이며,

개별 단위에서 k, l 및 m+n은 동일하거나 상이하고 4 50의 정수이다.]

본 발명은 마찬가지로 하기 화학식 V의 화합물에 관한다:

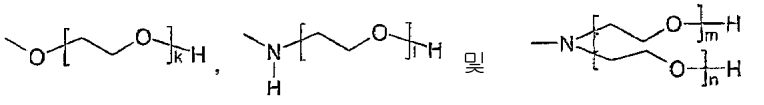
화학식 V



[상기 화학식에서,

-L은 수 평균 분자량 M $_{n}$ 이 300 10,000인 폴리이소부틸레닐기이고,

-L ^{5} 및 L ^{6} 는 서로 독립적으로 -O $^{-}$ M $^{+}$,

 로 이루어지는 군으로부터 선택되는데, 두 라디칼 -L ^{5} 및 L ^{6} 중 하나는 -O $^{-}$ M $^{+}$ 이며,

M $^{+}$ 는 H $^{+}$, 알카리 금속 양이온, 0.5 알카리 토금속 양이온, 추가의 금속 양이온 또는 NH $_{4}$ $^{+}$ (상기 NH $_{4}$ $^{+}$ 내 1 이상의 H는 C $_{1}$ -C $_{4}$ -알킬 라디칼에 의하여 치환될 수 있음) 이고,

개별 단위에서 k, l 및 m+n은 동일하거나 상이하고 4 50의 정수이다.]

추가의 금속 양이온은 예를 들어 적당한 형태의 금속 아연, 지르코늄, 티타늄, 텅스텐 및 바나듐의 양이온일 수 있다. 한정의 의도는 아니나 적당한 예는 Zn^{2+} 및 ZrO^{2+} 이다.

화학식 I, II 및 V의 화합물은 개별적으로 및 화학식 I의 화합물과 화학식 II의 화합물의 혼합물로서, 화학식 I의 화합물의 혼합물로서, 화학식 II의 화합물로서 사용될 수 있고 충분한 화학적 안성성 및 표면 장력의 충분한 저하가 요구되는 경우 사용할 수 있다. 따라서, 본 발명은 이들의 금속 가공(컷팅 오일의 성분으로서) 및 유화 중합을 위한 에멀션의 제조를 위한 용도, 전기도금에서 불소 계면활성제를 대신하는 표면활성제로서의 용도, 금속 표면을 발수 처리하는 용도, 소포제 및 세제 및 세정 조제물내 오일 또는 화장품(헤어 케어 조성물, 예를 들어 샴푸)용 케어 오일 및 향료(향수)를 용해시키기 위한 가용화제 등으로서의 용도에 관한 것이다. 신규한 화학식 I, II 및 V의 화합물은 또한 가죽의 무두질 또는 세척 및 탈지에서 알킬페놀 에톡실레이트, 특히 노닐페놀 에톡실레이트 대신 사용할 수 있고, 수계 표면 피막, 마감 처리 및 접착제용 습윤제로서 사용할 수 있다.

본 발명 화합물의 또다른 용도 분야는 금속 표면 처리, 특히 부식 방지용으로서이다(하기 참조).

신규한 화합물은 양쪽친화성인데, 친수 특성이 우세하다. 친지질 부분은 폴 리이소부틸렌기에 의하여 형성되며, 이것은 숙신산 링커를 통하여 친수성 부분에 연결된다. 이 친수성 부분은 직쇄형 폴리에틸렌 글리콜 대신 복수개(2 이상)의 폴리에틸렌 글리콜쇄가 존재하는 것으로 구별된다. 이 결과 구형 비선형 구조의 친수성 부분이 얻어진다.

화학식 I의 신규한 화합물 중에서, 바람직한 화합물은 하기 조건에 부합하는 화합물이다:

i) 화학식 I의 화합물에서 $A^1 + A^2$ 비율은 15 중량% 이상, 바람직하게는 30 중량%, 특히 바람직하게는 40 60 중량%이고 및/또는

ii) L은 수 평균 분자량 M_n 이 300 1,200(저분자량 화합물), 특히 300 1,000, 특히 바람직하게는 350 950, 매우 특히 바람직하게는 350 750인 폴리이소부틸레닐기 또는 수 평균 분자량 M_n 이 2,000 10,000(고분자량 화합물), 특히 2,000 5,500, 특히 바람직하게는 2,200 4,500인 폴리이소부틸레닐기이며 및/또는

iii 1) 두 치환기 $-L^1$ 및 $-L^2$ 중 하나는 -OH 이고 다른 하나는 -O-R-, -N(H)R 또는 $-NR^1R^2$ 이고,

R은 $-O[CH_2-CH_2-O-]_fH$ 및 $-N(H)[CH_2-CH_2-O-]_hH$(여기서, f 및 h는 동일하거나 상이하며 1 10의 정수임)로 이루어지는 군으로부터 선택된 3 10의 치환기 및 필요할 경우 1 이상의 -OH, $-NH_2$ 및/또는 -C(H)O를 포함하고 및/또는 1 이상의 -O- 및/또는 -N(H)-를 포함하는 직쇄형 또는 분지쇄형 포화 C_4-C_{12} -탄화수소 라디칼이고,

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 2 개의 직쇄형 또는 분지쇄형 포화 C_4-C_{12} -탄화수소 라디칼이거나 또는 R^1 및 R^2 는 함께 $-O[CH_2-CH_2-O-]_fH$ 및 $-N(H)[CH_2-CH_2-O-]_hH$(여기서, f 및 h는 동일하거나 상이하며 1 10 의 정수임)로 이루어지는 군으로부터 선택된 총 3 10의 치환기 및 필요할 경우 1 이상의 -OH, $-NH_2$ 및/또는 -C(H)O를 포함하고 및/또는 1 이상의 -O- 및/또는 -N(H)-를 포함하며,

iii 2) $-L^1$ 및 $-L^2$ 는 함께 $>N-R$ 인데, 여기서, R은 $-O[CH_2-CH_2-O-]_fH$ 및 $-N(H)[CH_2-CH_2-O-]_hH$(여기서, f 및 h는 개별 치환기로서 동일하거나 상이하며 1 10 의 정수임)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 3 10의 치환기 및 필요할 경우 1 이상의 -OH, $-NH_2$ 및/또는 -C(H)O를 포함하고 및/또는 1 이상의 -O- 및/또는 -N(H)-를 포함하는 직쇄형 또는 분지쇄형 포화 C_4-C_{12} -탄화수소 라디칼이다.

j) 두 치환기 $-L^1$ 및 $-L^2$ 중 하나는 $-O^-M^+$ 이고 다른 하나는 -O-R 또는 -N(H)R 이고, R은 3 10, 특히 3 6의 $-O[CH_2-CH_2-O-]_fH$ 치환기들(여기서, 개개의 $-O[CH_2-CH_2-O-]_fH$ 치환기들에서 f는 동일하거나 상이하며 1 10 의 정수임)과 필요할 경우 1 이상의 -OH 및/또는 -C(H)O를 포함하는 직쇄형 또는 분지쇄형 포화 C_4-C_{12} -탄화수소 라디칼이거나, 또는

jj) $-L^1$ 및 $-L^2$ 는 함께 $>N-R$ 이고, R은 3 10, 특히 3 6의 $-O[CH_2-CH_2-O-]_fH$ 치환기들(여기서, 개개의 $-O[CH_2-CH_2-O-]_fH$ 치환기들에서 f는 동일하거나 상이하며 1 10 의 정수임)과 필요할 경우 1 이상의 -OH 및/또는 -C(H)O를 포함하는 직쇄형 또는 분지쇄형 포화 C_4-C_{12} -탄화수소 라디칼

인 화학식 I의 화합물이 특히 바람직하다.

화학식 II 및 V의 화합물 중에서, 특히 부식 방지에 사용되는 화합물이 선호되는데, 이때

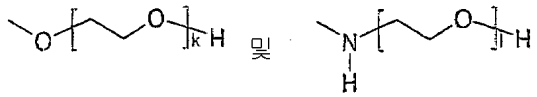
- 두 라디칼 -L ^{3} 및 -L ^{4} 또는 -L ^{5} 및 -L ^{6} 중 1 이상은 O $^{-}$ M $^{+}$, 즉 모노에스테르 및 모노아미드 및/또는 디에스테르 및 디아미드가 아니고, 및/또는

- 화학식 II의 화합물내 L ^{3} + L ^{4} 의 분율 또는 화학식 V의 화합물내 L ^{5} + L ^{6} 의 분율은 15 중량% 이상, 바람직하게는 30 중량%, 특히 바람직하게는 40 60 중량%이며, 및/또는

- L은 수 평균 분자량 M $_{n}$ 이 300 1,200(저분자량 화합물), 특히 300 1,000, 특히 바람직하게는 350 950, 매우 특히 바람직하게는 350 750인 폴리이소부틸레닐기 또는 수 평균 분자량 M $_{n}$ 이 2,000 10,000(고분자량 화합물), 특히 2,000 5,500, 특히 바람직하게는 2,200 4,500인 폴리이소부틸레닐기이다.

모노에스테르 및 모노아미드, 즉 화학식 V의 화합물(화학식 중, M $^{+}$ 는 특히 H $^{+}$ 또는 NH $_{4}$ $^{+}$ 인데, NH $_{4}$ $^{+}$ 에서 1 이상의 H는 C $_{1}$ -C $_{4}$ -알킬 라디칼에 의하여 치환될 수 있음)이 특히 선호된다.

바로 앞에서 언급한 모노에스테르 및 모노아미드 중에서, 두 라디칼 -L ^{5} 및 -L ^{6} 중 하나는



로 이루어지는 군으로부터 선택되고 및/또는 M $^{+}$ H $^{+}$ 또는 NH $_{4}$ $^{+}$ (NH $_{4}$ $^{+}$ 에서 1 이상의 H는 C $_{1}$ -C $_{4}$ -알킬 라디칼에 의하여 치환될 수 있음)인 것들이 선호된다. 바로 앞에서 언급한 화합물 중에서, -L ^{5} 는 -O $^{-}$ M $^{+}$ [특히, M $^{+}$ 는 H $^{+}$ 또는 NH $_{4}$ $^{+}$ (NH $_{4}$ $^{+}$ 에서 1 이상의 H는 C $_{1}$ -C $_{4}$ -알킬 라디칼에 의하여 치환될 수 있음)임]인 것들이 특히 선호된다.

본 발명은 또한,

a) 폴리이소부틸렌을 푸마릴 디클로라이드, 푸마르산, 말레일 디클로라이드, 말레산 또는 말레산 무수물과 반응시켜 하기 화학식 IIIa, IIIb 또는 IIIc의 화합물을 얻는 단계:

b) 단계 a)에서 얻은 화합물 IIIa, IIIb 및 IIIc를 R*OH, R*NH $_{2}$ 및 R ^{1} *R ^{2} *NH 로 이루어지는 군으로부터 선택된 극성 반응물과 반응시키는 단계

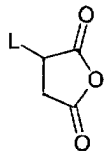
c) 단계 b)에서 얻은 반응 생성물을 에틸렌 산화물과 반응시키는 단계,

d) 필요할 경우, 존재하는 -COCl을 -CO $_{2}$ H로 가수분해시키는 단계, 및

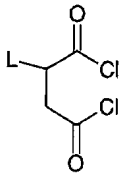
e) 필요할 경우, NH $_{3}$, 아민 또는 금속, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염을 사용하여 존재하는 -COCl 및/또는 -CO $_{2}$ H를 해당 염으로 전환시키는 단계

를 포함하는 화학식 I의 화합물의 제조 방법에 관한 것이다:

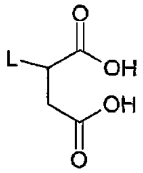
화학식 IIIa



화학식 IIIb



화학식 IIIc



[상기 화학식들에서, R*은 -OH, -N(H) 및 $-NH_2$로 이루어진 군으로부터 선택 되는 2 이상의 빌딩 블록을 포함하고, 필요할 경우 1 이상의 $-NH_3^+$ 및/또는 -C(H)O를 포함하며 및/또는 1 이상의 이웃하지 않는 -O-를 포함하는 직쇄형 또는 분지쇄형 포화 C_3-C_{12}-탄화수소 라디칼 또는 환식 또는 복소환식 포화 C_4-C_{12}-탄화수소 라디칼이고,

R^1* 및 R^2*는 서로 독립적으로 직쇄형 포화 C_2-C_{12}-탄화수소 라디칼 또는 분지쇄형 포화 C_3-C_{12}-탄화수소 라디칼인데, 여기서, 두 탄화수소 라디칼은 -OH, -N(H)- 및 $-NH_2$로 이루어진 군으로부터 선택되는 2 이상의 빌딩 블록을 포함하고, 필요할 경우 1 이상의 $-NH_3^+$ 및/또는 -C(H)O를 포함하며 및/또는 1 이상의 이웃하지 않는 -O-를 포함하고,

-N(H)-, $-NH_2$ 및/또는 $-NH_3^+$ 내 1 이상의 H는 C_1-C_4 알킬 라디칼로 치환시킬 수 있으나, 여전히 -OH, -N(H)- 및 $-NH_2$로 이루어진 군으로부터 선택되는 2 이상의 빌딩 블록이 그 자체로 존재할 필요가 있다.]

폴리이소부틸렌과 푸마르산, 말레산 또는 상기한 이의 유도체의 반응은 당업계 숙련자에 공지된 방법으로 수행된다. 예를 들어, 이 반응은 제DE-A 195 19 042호, 제DE-A 43 19 671호 및 제DE-A 43 19 672호에 기재된 폴리이소부틸렌과 말레산 무수물의 반응 방법과 유사하게 수행한다. 말레산 무수물과의 반응이 바람직하다.

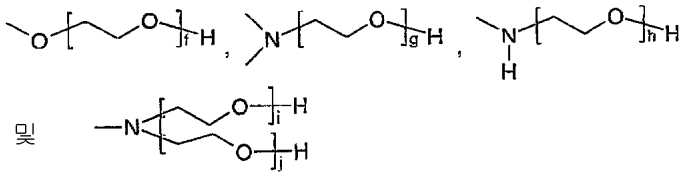
말레산 무수물과의 반응에서, 역시 말레산 무수물과 반응할 수 있는 새로운 이중 결합이 형성되므로, 생성되어 폴리이소부틸렌기로 치환되는 숙신산 무수물은 일반적으로 폴리이소부틸렌 쇄당 0.9 1.5, 바람직하게는 0.9 1.1의 비율로 숙신산 무수물을 가진다. 각 폴리이소부틸렌기 쇄가 오직 하나의 무수물 기를 포함하는 것이 특히 바람직하다.

화학식 IIIa, IIIb 및 IIIc의 치환된 숙신산 유도체와 극성 반응물의 반응[신규한 방법의 단계 b)]에 의하여, 필요할 경우 락톤 고리(화합물 IIIa)의 고리 열림 반응으로 숙신산 모노에스테르 또는 숙신산 모노아미드가 얻어진다.

적당한 극성 반응물 R*OH, R*NH_2 및 R^1*R^2*NH는 -OH, -N(H)- 및 $-NH_2$로 이루어진 군으로부터 선택되는 3 이상, 바람직하게는 4 11의 빌딩 블록 및 필요할 경우 1 이상의 $-NH_3^+$ 및/또는 -C(H)O를 포함하며 및/또는 1 이상의 이웃하지 않는 -O-를 포함하는 알칸올아민, 올리고아민, 폴리아민, 올리고알콜, 폴리올 및 단당류, 이당류 및 히드록시카르복실산이다. 여기에서, -N(H)-, $-NH_2$ 및/또는 $-NH_3^+$ 내 1 이상의 H는 C_1-C_4 알킬 라디칼로 치환될 수 있다. 그러나, 에틸렌 산화물 또는 숙신산 무수물과 반응할 수 있는,-OH, -N(H)- 및 $-NH_2$로 이루어진 군으로부터 선택되는 3 이상의 빌딩 블록의 존재는 여전히 확보되어야 한다.

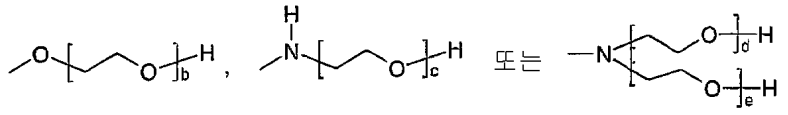
알칸올아민을 사용할 경우, 히드록시 및/또는 아미노기가 반응하여 일반적으 로 숙신산 모노에스테르 및 숙신산 모노아미드의 혼합물이 얻어진다. 극성 반응물 R*OH, R*NH_2 및 R^1*R^2*NH에 대한 치환된 숙신산 유도체 IIIa, IIIb 및 IIIc의 반응비는 일반적으로 1:(0.75 2), 바람직하게는 1:(0.8 1.2), 특히 바람직하게는 1:1이다.

이후, 반응 생성물과 에틸렌 산화물의 반응(단계 c))을 수행하면, 폴리에틸렌 글리콜 쇄가 합성된다. 여기서, (연결된 극성 반응물 내에) 존재하는 -OH, -N(H)- 및/또는 $-NH_2$는 하기 기로 전환된다:



및

상기 화학식들에서, 개개의 구성 블록 내 f, g, h 및 j는 동일하거나 상이하고, 1 내지 50, 바람직하게는 1 내지 10의 정수이다. 특정 환경 하에서, 치환된 숙신산 유도체에 존재하는 CO_2H 기 및/또는 임의의 존재하는 아미드 질소도 에틸렌 산화물과 반응하여 $-A^2$가 하기와 같은 화학식 I의 화합물을 제공할 수 있다:



상기 화학식들에서, b, c, d 및 e는 동일하거나 상이하고, 1 내지 50, 바람직하게는 1 내지 10의 정수이다.

에틸렌 산화물의 양은 폴리에틸렌 글리콜 쇄의 소정 길이에 따라 선택되고, 일반적으로 숙산산 유도체 kg 당 에틸렌 산화물 5 내지 50 mol이다. 일반적으로, 상이한 길이의 폴리에틸렌 글리콜 쇄를 가진 화학식 I의 화합물의 혼합물이 얻어진다. 에틸렌 산화물의 양은 화학식 I의 화합물 내 친수성 라디칼 $A^1 + A^2$의 비율이 15 이상, 바람직하게는 30, 특히 바람직하게는 40 내지 60 중량%가 되도록 선택되는 것이 바람직하다.

말레일 또는 푸마릴 디클로라이드가 출발 물질로서 사용되는 경우, 상기 반응 단계 a) 내지 c) 후에도 여전히 존재하는 -COCl은 $-CO_2H$로 가수분해될 수 있다(단계 d)).

그러나, 존재하는 -COCl, 뿐만 아니라 존재하는 $-CO_2H$도 NH_3, 아민, 알칼리 금속 염, 알칼리 토금속 염 또는 다른 금속 염과 직접 반응하여 해당 염을 제공할 수 있다(단계 e)).

일반적으로, 수 평균 분자량 M_n이 300 내지 10,000, 바람직하게는 300 내지 1,200 또는 2,000 내지 10,000, 특히 바람직하게는 300 내지 1,000 또는 2,000 내지 5,500, 특히 매우 바람직하게는 350 내지 950 또는 2,200 내지 4,500인 폴리이소부틸렌은 화학식 I의 화합물의 제조 방법의 단계 a)에서 사용된다.

수 평균 분자량 M_n이 상기 범위 내에 있는 바람직하게 사용되는 폴리이소부틸렌은 고 함량의 비닐리덴 기를 가진 것들이다. 본 발명에 관하여, 이는 비닐리덴 기의 비율이 70 몰% 이상, 바람직하게는 80 몰% 이상, 특히 바람직하게는 85 몰% 이상인 것을 의미하는 것으로 이해할 수 있다.

수 평균 분자량 M_n이 상기 범위 내에 있는 특히 바람직하게 사용되는 폴리이소부틸렌은 고 함량의 비닐리덴 기를 가진 것들이다. 본 발명에 관하여, 이는 비닐리덴 기의 비율이 80 이상, 바람직하게는 90 이상, 특히 바람직하게는 95 중량%의 이소부틸렌 단위로 구성된 것을 의미하는 것으로 이해할 수 있다.

특히 매우 바람직한 폴리이소부틸렌은 수 평균 분자량 M_n이 상기 범위 내에 있고, 고 함량의 비닐리덴 기 및 균일한 골격 구조를 가지며, 다분산도가 3.0 이하, 바람직하게는 1.1 내지 2.5, 특히 바람직하게는 1.1 내지 2.0인 것들이다. 다분산도는 중량 평균 분자량 M_w 및 수 평균 분자량 M_n의 지수 M_w/M_n을 의미하는 것으로 이해할 수 있다.

실질적으로 이소부틸렌 단위로 구성되고, 고 함량의 비닐리덴 기를 가진, 수 평균 분자량 M_n이 상기 범위 내에 있는 폴리이소부텐은, 예를 들면 독일 루드빅스하펜에 소재하는 바스프 AG에서 상표명 Glissopal(등록상표), 예컨대 M_n이 2,300인 Glissopal 2300(등록상표), M_n이 1,000인 Glissopal 1000(등록상표) 및 M_n이 550인 Glissopal(등록상표) V33으로 구입할 수 있다.

화학식 I의 신규 화합물의 제조에 사용될 수 있는 적당한 알칸올아민, 올리고아민, 폴리아민, 올리고알콜 및 폴리올은, 예컨대 WO 00/15740호에 기재되어 있 다.

알칸올아민의 예는 디에탄올아민, 2-아미노-2-메틸-1,3-프로판디올, 2-아미노-2-에틸-1,3-프로판디올, N-(2-히드록시프로필)-N'-(2-아미노에틸)피페라진, 트리스-(히드록시메틸)아미노메탄, 글루카민, 글루코사민, N-(3-아미노프로필)-4-(2-히드록시에틸)-1,3-디아미노프로판, 1,3-디아미노-2-히드록시프로판, N-(2-히드록시에틸)에틸렌디아민, N,N-비스(2-히드록시에틸)에틸렌디아민, N-(2-히드록시에톡시에틸)에틸렌디아민, 1-(2-히드록시에틸)피페라진, 모노히드록시프로필 치환 디에틸렌트리아민, 디히드록시프로필 치환 테트라에틸렌펜타아민 및 N-(3-히드록시부틸)테트라메틸렌디아민이다.

상기 알칸올아민의 염도 사용할 수 있다. 이러한 염에서, N 원자에 결합된 1 이상의 H 원자는 필요에 따라 C_1-C_4-알킬기로 치환될 수 있다. 그러나, 화학식 IIIa, IIIb 또는 IIIc의 화합물과의 반응 후에 에틸렌 산화물과 반응할 수 있는 2 이상의 구성 블록(-OH, -N(H)- 또는 $-NH_2$)은 분자 내에 여전히 존재하도록 해야 한다.

적당한 올리고아민은 -N(H)- 및 $-NH_2$로 이루어진 군 중에서 선택되는 3 개 이상의 구성 블록을 보유하는 직쇄 또

는 분지쇄 C_3-C_{12}-알칸이다. 그 예로는 트리에틸렌테트라아민, 트리프로필렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타아민, 펜타에틸렌헥사아민 및 헥사에틸렌헵타아민이 있다.

적당한 폴리아민의 예는 -N(H)- 및 $-NH_2$로 이루어진 군 중에서 선택되는 3 개 이상의 구성 블록을 가진 폴리아릴렌폴리아민, 예컨대 폴리메틸렌폴리아민, 폴리에틸렌폴리아민, 폴리프로필렌폴리아민, 폴리부틸렌폴리아민 및 폴리펜틸렌폴리아민이다(또한, Ethylene Amines in Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Edition, Volume 7, pages 22-37, Interscience Publishers, New York 1965 참조).

적당한 올리고알콜 및 폴리올의 예는 (모노-, 디-)펜타에리트리톨, 1,2,3-, 1,2,4-, 1,2,5- 및 2,3,4-헥산트리올, 1,2,3- 및 1,2,4-부탄트리올, 2,2,6,6-테트라키스(히드록시메틸)시클로헥산올, 2-히드록시메틸-2-메틸-1,3-프로판디올, 2-히드록시메틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 소르비톨, 만니톨 및 이노시톨이다.

본래, 모든 단당류가 적당하다. C_5- 및 C_6-알도스 및 케토스, 예컨대 글루코스 및 프럭토스를 예로 들 수 있다.

알칸올아민, 예컨대 디에탄올아민, 트리에탄올아민 및 트리스(히드록시메틸)아미노메탄, 올리고알콜, 예컨대 소르비톨 및 펜타에리트리톨 및 단당류, 예컨대 펜토스 및 헥소스와의 반응이 바람직하다.

신규 방법의 단계 e)에서의 염 형성에 적당한 아민은 직쇄 C_1-C_4-알킬 또는 분지쇄 C_3-C_6-알킬기를 보유하는 1차, 2차 및 3차 아민이다. 이러한 알킬기는 1 이상의 -OH로 치환될 수도 있다. 그 예로는 디에틸아민, 디이소프로필아민, 트리메틸아민, 모노-, 디- 및 트리에탄올아민 및 트리스(히드록시메틸)아미노메탄이 있다.

적당한 알칼리 금속 및 알칼리토 금속 염은 Li, Na, K, Mg 및 Ca의 수산화물 및 산화물, 그리고 또한 Zn, Zr, Ti, W 및 V의 (착)염이다. 수산화물을 사용하는 경우, 화학량론적 양을 사용하는데, 그 이유는 그렇지 않으면 숙시네이트의 가수분해가 일어나기 때문이다.

또한, 본 발명은 하기 공정 단계를 포함하는 하기 화학식 II 및 V의 화합물의 제조 방법에 관한 것이다:

α) 폴리이소부틸렌과 푸마릴 디클로라이드, 푸마르산, 말레일 디클로라이드, 말레산 또는 말레산 무수물을 반응시켜 하기 화학식 IIIa, IIIb 또는 IIIc의 화합물을 얻는 단계:

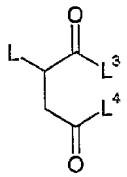
β) 필요에 따라, 화합물 IIIa 및 IIIc를 암모니아, 에탄올아민 또는 디에탄올아민과 반응시키는 단계, 및

γ) 단계 α) 및 β)에서 얻어진 화합물을 에틸렌 산화물 또는 올리고- 또는 폴리에틸렌 글리콜과 반응시키는 단계,

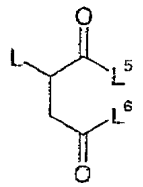
δ) 필요에 따라, 존재하는 -COCl을 $-CO_2H$로 가수분해시키는 단계,

ε) 필요에 따라, $-CO_2H$ 및/또는 존재하는 -COCl을 NH_3, 아민 또는 금속, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염을 사용하여 해당 염으로 전환시키는 단계.

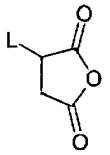
화학식 II



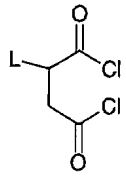
화학식 V



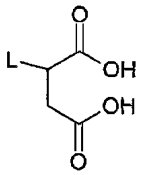
화학식 IIIa



화학식 IIIb



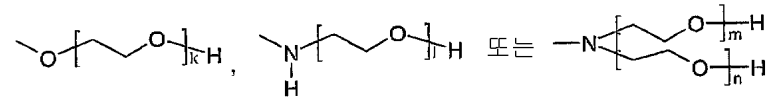
화학식 IIIc



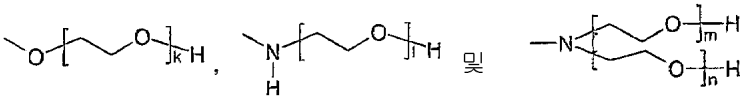
[상기 화학식들에서,

-L은 수 평균 분자량 Mn이 300 내지 10,000인 폴리이소부틸레닐기이고,

-L ^{3} 및 -L ^{4} 는 서로 독립적으로


이며,

-L ^{5} 및 -L ^{6} 은 서로 독립적으로 -O $^{-}$ M $^{+}$,



으로 이루어진 군 중에서 선택되고,

두 개의 라디칼 -L ^{5} 및 -L ^{6} 중 하나는 -O $^{-}$ M $^{+}$ 이며, M $^{+}$ 는 H $^{+}$, 알칼리 금속 양이온, 0.5 알칼리 토금속 양이온, 또한 금속 양이온 또는 NH $_{4}$ $^{+}$ 이고, NH $_{4}$ $^{+}$ 에서 1 이상의 H는 C $_{1}$ -C $_{4}$ -알킬 라디칼로 치환될 수 있으며 ,

개별 단위 내 k, l 및 m+n은 동일하거나 상이하고, 4 내지 50의 정수이다.]

단계 α) 및 γ)는 화학식 I의 화합물의 제조에 대하여 기재된 방법의 단계 a) 및 c)와 유사하게 수행하였다. 폴리에틸렌 글리콜과의 반응은 당업자에게 공지된 방법에 의해 수행된다. 폴리에틸렌 글리콜의 사용량에 따라서, 화학식 II 또는 V의 화합물이 얻어진다. 올리고- 또는 폴리에틸렌 글리콜은 4 내지 50 에틸렌 글리콜 단위를 가진다.

신규 화합물 및 이들의 혼합물은 여러 가지 방식으로, 예를 들면 오일용 가용화제, 소포제, 발수제(금속)로서, 그리고 일반적으로 수중유 에멀션의 제조에 사용된다. 신규 화합물 및 이들의 혼합믈은 전기 도금에서 화학 불활성 계면활성제 로서도 사용할 수 있다.

신규 화합물 및 이들의 혼합물은 유상이 파라핀, 광유, 식물유, 동물유 및 지방 및/또는 실리콘 오일에 의해 형성된 수중유 에멀션에 대한 유화제로서 적당하다.

신규 화합물 및 이들의 혼합물은 유상이 파라핀, 광유 및 식물유에 의해 형성된 수중유 에멀션에 대한 유화제로서 사용하는 것이 특히 유리하다.

일반적으로, 신규 화합물 및 이들의 중간체의 정제는 반드시 필요한 것은 아니며, 정제는 예를 들면 이러한 화합물이 화장품 또는 약학 분야에서 수중유 에멀션에 대한 유화제로서 사용되는 경우에만 필요할 수 있다.

본 발명은 수중유 에멀션의 제조에서 유화제로서의 신규 화합물 및 이들의 혼합물의 용도, 뿐만 아니라 수중유 에멀션 자체에 관한 것이다. 일반적으로, 신규한 수중유 에멀션은 물 60 내지 95 중량%, 오일 3 내지 35 중량% 및 1 이상의 신규 화합물 0.2 내지 10 중량%를 함유한다.

전술한 구성 성분 이외에, 본 발명에 따른 수중유 에멀션은 추가 성분을 함유할 수 있다. 이들의 예로는 추가 유화제, 예컨대 라우릴황산나트륨, (4차) 암모늄 염, 예컨대 질산암모늄, 알킬글리코시드, 레시틴, 폴리에틸렌 글리콜 에테르 및 폴리에틸렌 글리콜 에스테르, 소르비탄 올레에이트, 소르비탄 스테아레이트 및 소르비탄 리시놀레이트, C_{13} 옥소 알콜 에톡실레이트 및 알킬페놀 에톡실레이트, 및 에틸렌 산화물과 프로필렌 산화물의 블록 공중합체, 예컨대 독일 루드빅스하펜에 소재하는 바스프 AG의 Pluronic(등록상표) 등급이 있다. 소르비탄 모노올레에이트, C_{13}-옥소 알콜 에톡실레이트 및 알킬페놀 에톡실레이트, 예컨대 옥틸 및 노닐페놀 에톡실레이트를 추가 유화제로 사용하는 것이 바람직하다.

1 이상의 전술한 추가 유화제와 신규 화합물의 조합을 신규 수중유 에멀션에 사용하는 것이 바람직하다.

이러한 추가 유화제를 사용하는 경우, 이들은 총 조성물을 기준으로 0.5 내지 5, 바람직하게는 1 내지 2.5 중량%의 양으로 사용한다. 이 추가 유화제의 양은 유화제의 총량이 신규 화합물 단독에 대해 정해진 0.2 내지 10 중량%의 양을 초과하지 않도록 선택한다.

수중유 에멀션의 제조의 경우, 신규 화합물은 물, 오일 및 추가의 임의로 사용 가능한 성분과 혼합하고, 자체 공지된 방식으로 유화시킨다. 예를 들면, 유화는 회전식 혼합기 내에서, 혼합 노즐에 의해서, 또는 초음파 탐침에 의해서 수행할 수 있다. 특히 양호한 결과는 DE-A 198 56 604호에 기재되어 있는 바와 같은 유형의 혼합 노즐을 사용할 때 얻어졌다. 에멀션 중합을 위한 수중유 에멀션과는 별도로, 화장품용의 수중유 에멀션을 제조하는 것도 가능한데, 그 이유는 방향유 및 케어 오일이 가용화될 수 있기 때문이다.

그 표면 활성, 계면 활성 및 유화 특성 이외에, 신규 화합물은 부식 방지 및 마모 감소 특성도 가진다.

수중유 에멀션에 함유된 추가의 통상의 성분의 예로는 산화방지제, 안정화제, 마모방지 첨가제, 염료 및 살생물제, 예컨대 글루타르알데히드 또는 글리옥살이 있다.

안정화제의 예로는 아민, 예컨대 p-페닐렌디아민, 디시클로헥실아민 또는 이들의 유도체를 주성분으로 하는 것, 또는 페놀, 예컨대 2,4-디-tert-부틸페놀 또는 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐프로피온산을 주성분으로 하는 것이 있다.

전술한 부식 방지 특성을 토대로, 화학식 I, II 및 V의 화합물은 부식방지제로서도 사용할 수 있다.

금속의 부식은 제조, 공정 및 금속을 함유하는 물품의 사용에서 문제가 된다. 그러므로, 부식을 늦추거나 방지하기 위하여, 보호 필름 및/또는 부식 방지제를 사용한다. 보호 필름은 주로 금속에 도포되는 반면에, 부식 방지제는 예컨대 금소과 접촉하는 경우 부식을 유발 또는 촉진할 수 있는 액체 혼합물과 같은 물질에 통상 첨가된다.

기술적 적합성을 보유하기 위하여, 시스템은 부식 방지 효과 이외에 일련의 추가 요건을 충족시킬 것이 요구된다. 예를 들면, 이러한 것은 금속 표면에 균일하게 적용할 수 있어야 하고, 이에 대해, 그리고 후속 증강 피막에 대해 효과적인 부착을 나타내어야 한다; 특히, 이들은 피복될 수 있어야 한다. 또한, 이들은 부식 자극 기체 및 액체에 대하여 양호한 차단 효과를 가져야 하고, 기계 응력 및 수분 효과, 특히 전해질 함유 액체에 대한 충분한 내성을 나타내어야 하며, 기후에 안정해야 한다. 또한, 보호 필름 및/또는 부식 방지제의 성분은 충분량으로 즉시 얻을 수 있어야 하고, 또한 가능하다면 저렴해야 한다.

이러한 요건은 화학식 I, II 및 V의 신규 화합물에 의해 충족된다.

따라서, 또한 본 발명은

A) 화학식 I, II 및/또는 V 중 1 이상의 화합물,

B) 성분(들) A를 용해, 분산, 현탁 또는 유화시킬 수 있는 1 이상의 용매, 및

C) 필요에 따라, 추가 성분

을 포함하는, 금속 표면 처리를 위한, 특히 부식 방지를 위한 조제물에 관한 것이다.

일반적으로, 본 발명의 제조 용도에 적당한 금속 표면은 공업 분야에 통상적이고, 알루미늄의 합금, 마그네슘, 철, 강, 구리, 아연, 주석, 니켈, 크롬의 합금 및 이들 금속의 표준 공업용 합금으로 이루어진 군 중에서 선택되는 재료를 포함한다. 더욱 더 적당한 금속 표면은 귀금속, 특히 금 및 은, 그리고 이들 합금이다. 적합성은 공업적으로 대체로 통상적이고, 화학적 및 전기화학적으로 생성될 수 있으며, 아연 및 그 합금, 바람직하게는 금속 아연, 아연/철, 아연/니켈, 아연/망간 또는 아연/코발트 합금, 주석 및 그 합금, 바람직하게는 금속 주석, Cu, Sb, Pb, Ag, Bi 및 Zn을 함유하는 주석 합금, 특히 바람직하게는 회로판의 제조 및 가공에서 땜납으로서 사용되는 것들, 예컨대 바람직하게는 회로판 및 금속화 플라스틱 부품에 사용되는 형태의 구리로 이루어진 군 중에서 선택되는 금속 코팅으로 연장된다.

본 발명의 조제물의 개별 성분은 이하에 더 자세하게 설명하기로 한다.

성분 A

성분 A는 화학식 II 및 V의 화합물을 포함하는 것이 바람직하다. 화학식 II 및 V의 화합물 중에서,

두 개의 라디칼 L^3 및 L^4 또는 L^5 및 L^6 중 1 이상은 O^-M^+, 즉, 모노에스테르 및 모노아미드 및/또는 디에스테르 및 또는 디아미드가 아니고, 및/또는

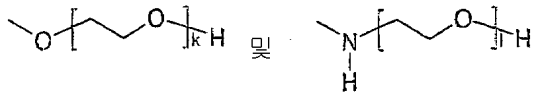
화학식 II의 화합물에서 $L^3 + L^4$ 의 분율 또는 화학식 V의 화합물에서 $L^5 + L^6$ 의 분율은 15 중량% 이상, 바람직하게는 30 중량% 이상, 특히 바람직하게는 40 내지 60 중량% 이상이며, 및/또는

L은 수 평균 분자량 M_n 이 300 내지 1,200(저분자량 화합물), 특히 300 내지 1,000, 특히 바람직하게는 350 내지 950, 특히 매우 바람직하게는 350 내지 750인 폴리이소부틸렌일기이거나, 또는 수 평균 분자량 M_n 이 2,000 내지 10,000(고분자량 화합물), 특히 2,000 내지 5,500, 특히 바람직하게는 2,200 내지 4,500인 폴리이소부틸렌일기인

화합물이 바람직하다.

모노에스테르 및 모노아미드, 즉 M^+ 가 특히 H^+ 또는 NH_4^+ 이고, NH_4^+ 내 1 이상의 H가 C_1-C_4-알킬 라디칼로 치환될 수 있는, 화학식 V의 화합물이 특히 바람직하다.

바로 전에 언급한 모노에스테르 및 모노아미드 중에서, 두 개의 라디칼 L^5 및 L^6 중 하나가



로 이루어진 군 중에서 선택되고, 및/또는 M^+ H^+ 또는 NH_4^+ 이고, NH_4^+ 내 1 이상의 H가 C_1-C_4-알킬로 치환될 수 있는 것이 바람직하다. 바로 전에 언급한 화합물 중에서, $-L^5$ 가 $-O^-M^+$ (특히, $M^+ = H^+$) 또는 NH_4^+ 이고, NH_4^+ 내 1 이상의 H가 C_1-C_4-알킬 라디칼로 치환될 수 있는 것이 특히 바람직하다.

성분 B

용매 B)로서, 개별 용매뿐만 아니라, 2 이상의 용매의 혼합물을 사용할 수 있다. 적당한 용매/혼합물은 화학식 I, II 및/또는 V의 선택된 화합물(성분(들) A)를 용해, 분산, 현탁 또는 유화시킬 수 있는 것이다.

해당 용매 및 혼합물은 유기 용매 또는 이의 혼합물 또는 물이 될 수 있다. 이러한 유기 용매의 예로는 원유의 정유 및 통상적으로 입수 가능한 예를 들면 원유 스피릿, 등유, Solvesso ? (미국 텍사스주 휴스턴에 본사가 소재하는 엑손모빌 케미칼에서 입수) 또는 Risella ? (독일 함부르크에 소재하는 셸에서 입수) 등에서 얻을 수 있는 바와 같은 톨루엔, 크실렌 또는 혼합물 등의 탄화수소 등이 있다. 에테르, 예컨대 테트라히드로푸란 (THF) 또는 폴리에테르, 예컨대 폴리에틸렌 글리 콜, 에테르 알콜, 예컨대 부틸 글리콜, 에테르 글리콜 아세테이트, 예컨대 부틸 글리콜 아세테이트, 케톤, 예컨대 아세톤 및 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올 또는 프로판올 등이 있다.

조제물은 주로 수성 용매 혼합물을 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 혼합물은 50 중량% 이상, 바람직하게는 65 중량% 이상, 특히 바람직하게는 80 중량% 이상의 물을 포함하는 것으로 이해한다. 이러한 혼합물중의 추가의 성분은 수혼화성을 갖는 용매가 있다. 이의 예로는 1가 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올 또는 프로판올, 고급 알콜, 예컨대 에틸렌 글리콜 또는 폴리에테르폴리올 및, 에테르 알콜, 예컨대 부틸 글리콜 또는 메톡시프로판올 등이 있다. 특히 용매로서 물을 포함하는 조제물이 바람직하다.

수용액의 pH는 목적하는 적용예의 성질에 따라서 당업자에 의하여 조절된다. pH는 바람직하게는 7 이상, 특히 바람직하게는 8.5 이상이며, 암모니아 또는 3차 아민, 예컨대 AMP 또는 디메틸에틸아민 (DMEA)을 사용하여 조절된다.

용매중에 용해, 현탁, 분산 또는 유화되는 성분(들) A)의 함량은 성분(들) A)의 성질 및 목적하는 적용예에 따라서 당업자에 의하여 결정된다. 일반적으로, 함량은 0.1 500 g/ℓ, 바람직하게는 0.5 100 g/ℓ, 더욱 바람직하게는 1 50 g/ℓ이지만, 이는 본 발명을 이러한 함량으로 한정하고자 하는 의도가 아니다. 이러한 수치는 간편형 조제물에 관한 것이다. 또한, 실제의 사용전에 현장에서 목적하는 농도로 희석할 수 있는 농축물을 생성할 수 있다.

성분 C

본 발명의 조제물은 추가의 성분을 더 포함할 수 있다. 이의 예로는 분산 보조제, 유화제 또는 계면활성 화합물이 될 수 있다. 이의 예로는 양이온계, 음이온계, 쯔비터이온계 또는 비이온계 계면활성제, 예컨대 알킬 알콕실레이트 함유 에틸렌 산화물 및/또는 프로필렌 산화물 단위 등이 있다.

또한, 조제물은 방청제, 예컨대 부틴디올, 벤조트리아졸, 알데히드, 아민 카르복실레이트 또는 적절한 인산 에스테르 등을 포함할 수 있다.

예를 들면 안료, 예컨대 전도성 안료, 예로서 카본 블랙, 그라파이트 또는 인화철 또는 부식 방지 안료, 예컨대 인산아연 또는 인산칼슘 등을 사용할 수 있다. 이러한 보조제 및 첨가제는 일반적으로 미분 형태이며, 즉 이의 평균 입경은 일반적으로 0.005 5 ㎛이다.

또한, 원치않는 성질이 나타나지 않는 한, 추가의 중합체를 사용할 수 있다. 이의 예로는 (메트)아크릴레이트, 스티렌-(메트)아크릴레이트 공중합체 또는 에폭시드 등이 있다.

또한, 본 발명은 금속면을 본 발명의 조제물과 접촉시키는 것을 포함하는 금속면의 처리 방법을 제공한다. 전처리하지 않은 금속면을 사용할 수 있다. 그러나, 금속면을 처리전에 세정하는 것이 바람직하다. 이러한 경우에서의 세정은 무엇보다도 금속면의 탈지 처리를 포함하는 것이 바람직하다. 적절한 세정 및 탈지 기법은 당업자에게 공지되어 있다. 또한, 본 발명의 조제물은 금속면의 침지 또는 부동화 처리후의 공정 단계에서, 예를 들면 피복 단계에서 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 조제물은 세정, 침지 및 연마 조제물로서 사용할 수 있으며, 이는 당업자에게 공지된 첨가제를 포함할 수 있으며, 해당 공정에서 사용할 수 있다.

본 발명의 방법은 예를 들면 하기의 단계를 포함할 수 있다.

V1) 필요할 경우, 분진, 지방 또는 오일을 제거하기 위한 금속면의 세정 단계,

V2) 필요할 경우, 물을 사용한 세정 단계,

V3) 필요할 경우, 적절히 본 발명의 조제물의 존재하에서의 침지 단계,

V4) 필요할 경우, 물을 사용한 세정 단계,

V5) 본 발명의 조제물을 사용한 금속면의 처리 단계,

V6) 필요할 경우, 물을 사용한 세정 단계, 및

V7) 필요할 경우, 적절히 본 발명의 조제물의 존재하에서의 후처리 단계.

각각의 단계는 이하에서 상세히 설명한다.

<u>단계 V2), V4) 및 V6)</u>

물을 사용한 세정 단계는 전 단계의 용액을 사용한 각각의 경우에서 그 다음 단계에서 사용되는 용액의 오염을 방지하기 위한 공정의 단계 사이에 수행한다. 그러나, 세정 단계 V2), V4) 및 V6) 중 하나 또는 2개 또는 전부를 생략할 수도 있다.

단계 V5)

본 발명의 조제물을 사용한 금속면의 처리에서, 금속면은 이러한 조제물로 예를 들면 분무, 침지 또는 피복에 의하여 접촉된다. 해당 작업은 예를 들면 녹 제거, 도료 스트리핑, 금속 침지, 전기적 연마 또는 부식 방지를 포함할 수 있다. 본 발명의 조제물은 부식 방지를 위한 방법에 사용하는 것이 바람직하다.

부식 방지를 위한 공정은 특히 금속면이 본 발명의 조제물로 코팅된 것일 수 있다. 본 발명의 조제물중에 존재하는 용매는 대개 예를 들면 건조 단계에 의하여, 그리고 성분(들) A) (중합체 필름) 및 존재하는 임의의 추가의 성분의 불침투성 필름을 유지하는 금속면상에서 단순 증발에 의하여 제거되며, 상기 필름은 금속면을 보호한다. 중합체 필름은 물론 용매의 잔류물을 포함할 수 있다.

금속면상에서의 이러한 금속 필름의 두께는 소정의 성질에 따라서 당업자에 의하여 선택된다. 그러나, 일반적으로, 소정의 부식 방지 효과를 얻기 위하여서는 박층이면 충분하다.

또한, 단계 V5)는 당업자에게 공지된 방법에 의하여 부동화, 특히 인산화가 될 수 있다.

한 바람직한 구체예에서는 본 발명의 조제물이 Ce, Ti, Zr, Hf, V, Fe, Co, Ni, Zn, Zr, Ca, Mn, Cr, Mo, W, Si 및 B로 이루어진 군에서 선택된 1 이상의 원소를 포함한다. Cr (III)염, 크롬산염, 몰리브덴산염 및 텅스텐산염이 바람직하며, 산성 조제물 중에서의 Ti (IV), Zr (IV), Hf (IV) 및 Si (IV)의 플루오로금속산염이 바람직하다.

제1의 보호막의 적용후 [(단계 V1) 내지 V7)], 금속면에 추가의 피복, 예를 들면 도료 시스템 또는 기타의 피복 시스템을 제공할 수 있다. 피복은 당업자에게 공지된 기법에 의하여 적용한다.

본 발명의 조제물을 적용한 부식 방지 피막은 금속면에 대한 그리고 그 다음 의 피막과의 개선된 우수한 접착력을 나타내며, 내구성이 있는 부식 방지성을 부여하게 된다. 또한, 풍화 및 침출에 대하여 안정하다. 그리하여 피복된 금속면은 본 발명에 의하여 마찬가지로 제공된다.

본 발명의 추가의 구체예는 금속을 처리하기 위한 화학식 I, 화학식 II 및 화학식 V의 신규한 화합물의 용도에 관한 것이다. 이러한 경우, 화학식 I, 화학식 II 및 화학식 V의 신규한 화합물은 용매를 사용하지 않은 상태로 사용할 수 있다. 예를 들면, 필요할 경우 약하게 가열한 후, 이를 금속면상에 분무 또는 부을 수 있다.

하기의 실시예는 본 발명을 예시한다.

실시예

실시예 1

화학식 I의 화합물의 제조

생성된 화합물의 조성은 하기 표 1에 기재되어 있다.

사용한 폴리이소부틸렌은 수평균 분자량 M_n 이 550 1,000이고, 비닐리덴기의 비율이 >70 몰%이고, 다분산도 M_w/M_n 이 1.1 1.4이며, 이소부틸렌 단위 85 중량% 이상을 갖는 중합체 골격 구조를 갖고, 독일 루드빅스하펜에 소재하는 바스프 아게에서 시판하는 Glissopal ? 이다. 이러한 폴리이소부틸렌은 폴리이소부틸레닐기가 치환된 숙신산 (PIBSA; 폴리이소부틸렌 숙신산 무수물)의 합성을 위한 출발 물질로서 작용한다.

사용한 용매는 카셀에 본사가 있는 윈터샬 아게에서 입수한 C_{10}-C_{12} 파라핀의 혼합물인 Mihagol 또는, 미국 텍사스주 휴스턴에 본사가 있는 엑손모빌 케미칼에서 입수한 방향족 탄화수소의 혼합물인 Solvesso ? 150이다.

사용한 이온교환제는 슐츠바흐에 소재하는 클라리언트 게엠베하에서 입수한 Ambossol ? 로 통상적으로 입수되는 것이다.

해당 숙신산 무수물을 산출하기 위한 폴리이소부틸렌의 말레이트화 반응은 그 자체로서 공지되고 그리고 DE-A-195 19 042, DE-A-43 19 671 및 DE-A-43 19 672에 기재된 방법에 의하여 수행된다.

얻은 화합물은 산가, OH값, 겔 투과 크로마토그래피에 의하여 측정한 수평균 분자량 M_n 및 다분산도 M_w/M_n를 특징으로 한다. 마찬가지로 M_w는 겔 투과 크로마토그래피에 의하여 측정한다. OH값은 용매 보정, 즉 각각의 용매 중에서의 화합물의 OH값을 측정한 후, 이를 순수한 물질에 대하여 외삽하여 얻는다.

[표 1]

화학식 I의 화합물의 제조 변수

화합물	Glissopal® M_n	Glissopal® M_w/M_n	PIBSA의 가수분해값	극성 반응물	에틸렌 옥시드 함량 [몰/kg]
A	550	1.23	148	$(HO\text{-}CH_2)_3\text{-}CNH_2$	7(화합물 A1) 또는 11 (화합물 A2)
B	1 000	1.31	97	$(HO\text{-}CH_2)_3\text{-}CNH_2$	6 (화합물 B1) 또는 10 (화합물 B2)
C	550	1.23	148	$(HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-})_2NH$	8
D	750	1.34	120	D-소르비톨	8 (화합물 D1) 또는 12 (화합물 D2)
E	1 000	1.31	97	펜타에리트리톨	10

[표 2]

화학식 I의 화합물의 물성

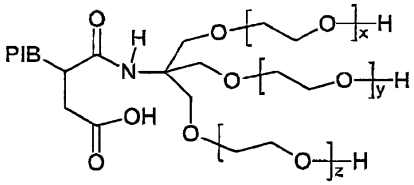
화합물	M_n	M_w/M_n	OH 값	Acid 산가
A1	970	1.31	195	0.7
A2	1 120	1.34	173	0.9
B1	1 500	1.45	131	1.0
B2	1 730	1.47	110	0.7
C	1 010	1.43	149	측정하지 않음
D1	1 400	1.56	204	32.0
D2	1 580	1.60	175	28.0
E	2 050	1.63	106	19.4

화합물 A의 제조

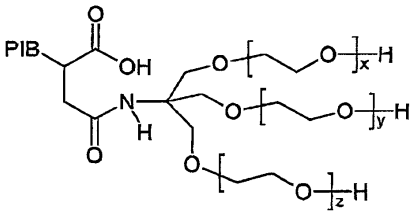
교반기, 증류 브릿지, 열전대가 장착된 2 ℓ 4목 플라스크에 PIBSA 550 525 g, Mihagol 650 g 및 트리히드록시메틸아미노메탄 (TRIS) 175 g을 넣었다. 혼합물을 130°C 또는 170°C로 단계적으로 가열하였다. 방출된 물은 질소류에 의하여 제거하고, 반응 시간은 3 시간이었다. (OH값은 용매의 보정후 250으로 측정되었다). Mihagol중의 50 중량% 강도의 용액을 생성하였다. 촉매로서 칼륨 t-부틸레이트 및 에틸렌 산화물과의 반응은 표준의 방법에 의하여 수행하였다. 용액 1 kg당 에틸렌 산화물 7 몰 및 11 몰을 사용한 2 도의 에톡실화 반응을 설정하였다 (생성물 A1 및 A2). 오렌지-갈색 생성물을 60 분간 60°C에서 생성물 용액 100 g당 물 5 g 및 이온 교환제 Ambossol ? 10 g을 첨가하면서 교반하고, 이를 여과하였다.

각각의 경우에서, 하기 화학식 IVa 및 화학식 IVb의 모노아미드 및 화학식 IVc의 이미드의 평형 혼합물을 얻었다. PIB는 폴리이소부틸렌기이다. x, y 및 z는 합이 7 또는 11인 정수이다.

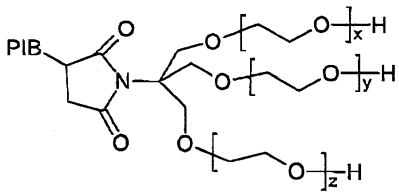
화학식 IVa



화학식 IVb



화학식 IVc



화합물 B의 제조

교반기, 증류 브릿지, 열전대가 장착된 2 ℓ 4목 플라스크에 PIBSA 1000 690 g, Solvesso ? 150 650 g 및 트리히드록시메틸아미노메탄 (TRIS) 150 g을 넣었다. 혼합물을 130℃ 또는 170℃로 단계적으로 가열하였다. 방출된 물은 질소류에 의하여 제거하고, 반응 시간은 3 시간이었다. (OH값은 용매의 보정후 158로 측정되었다).

Solvesso ? 150중의 50 중량% 강도의 용액을 생성하였다. 촉매로서 칼륨 t-부틸레이트 및 에틸렌 산화물과의 반응은 표준의 방법에 의하여 수행하였다. 용액 1 kg당 에틸렌 산화물 6 몰 및 10 몰을 사용한 2 도의 에톡실화 반응을 설정하였다 (생성물 B1 및 B2). 화합물 A를 산출하기 위한 워킹-업 처리를 유사하게 수행하였다.

화합물 C의 제조

교반기, 적하 깔때기 및 열전대가 장착된 1 ℓ 4목 플라스크에 PIBSA 550 250 g을 넣고, 이를 90℃로 가열하였다. 적하 깔때기를 통하여 5 분간 디에탄올아민 67 g을 계량하였다. 혼합물을 130℃ 또는 170℃로 단계적으로 가열하였다. 170℃에서 2 시간후, 갈색 반응 생성물을 Solvesso ? 150을 사용하여 50 중량% 강도의 용액으로 희석하고, 이를 100℃에서 여과하였다. 그후, 촉매로서 칼륨 t-부틸레이트 및 용액 1 kg당 에틸렌 산화물 8 몰을 사용하여 표준 방법에 의해 반응을 수행하였다. 화합물 A를 산출하기 위한 워킹-업 처리를 유사하게 수행하였다.

화합물 D의 제조

교반기, 증류 브릿지 및 열전대가 장착된 1 ℓ 4목 플라스크에 PIBSA 750 310 g 및 D-소르비톨 60 g을 넣었다. 혼합물을 160℃ 또는 220℃로 단계적으로 가열하였다. 방출된 물은 질소류에 의하여 제거하고, 220℃에서 3 시간후, Solvesso ? 150 200 g을 사용하여 50 중량% 강도의 용액으로 희석하고, 이를 고온에서 여과하였다. 그후, 촉매로서 칼륨 t-부틸레이트 및 용액 1 kg당 에틸렌 산화물 8 몰 및 12 몰을 황색 생성물 용액과 반응시켜 화합물 D1 및 D2를 산출하였다. 화합물 A를 산출하기 위한 워킹-업 처리를 유사하게 수행하였다.

화합물 E의 제조

교반기, 증류 브릿지 및 열전대가 장착된 1 ℓ 4목 플라스크에 PIBSA 1000 550 g 및 펜타에리트리톨 65 g을 넣었다. 혼합물을 180℃ 또는 245℃로 단계적으로 가열하였다. 방출된 물은 질소류에 의하여 제거하고, 245℃에서 3 시간 후, Solvesso ? 150을 사용하여 50 중량% 강도의 용액으로 희석하고, 이를 고온에서 여과하였다. 그후, 촉매로서 칼륨 t-부틸레이트 및 용액 1 kg당 에틸렌 산화물 10 몰을 사용하여 표준의 방법에 의하여 반응을 수행하였다. 화합물 A를 산출하기 위한 워킹-업 처리를 유사하게 수행하였다.

실시예 2

화학식 I의 화합물의 용도 실시예

발포 억제 (맥주-접착제 테스트):

병의 세척 과정에서 발생하는 오염물과 관련하여, 맥주, 라벨 접착제 및 종이 페이스트의 알칼리성 혼합물을 준비하였다. 이러한 테스트 용액 750 ㎖를 1 ℓ 당 화학식 I의 화합물 0.2 g과 혼합하고, 분당 900 ㎖로 펌프 처리하여 연속 순환시켰다. 발포물의 높이는 7℃ 80℃ 범위의 온도에서 기록하였다. 계면활성제를 첨가하지 않은 경우, 발포물의 높이는 20℃에서 2.5, 40℃에서 5.0 그리고 60℃에서 8.0이다. 비교예에서, 독일 루드빅스하펜에 소재하는 바스프 아게에서 입수한 알콜 에톡실레이트인 Emulan HE 50을 사용하였다.

화합물 A2를 사용한 경우 50℃까지의 온도 범위에서 우수한 발포 억제가 달성되었으며, 화합물 D 및 E를 사용한 경우 전체 온도 범위에서는 우수 내지 매우 우수한 발포 억제를 달성하였다.

[표 3]

여러가지 온도에서 계면활성제 용액을 사용한 발포물 높이

온도	발포물 높이 화합물 A2	발포물의 높이 화합물 D	발포물의 높이 화합물 E	발포물의 높이 Emulan HE 50
7°C	0	2.5	3.5	5.5
10°C	0.3	3.0	3.5	5.3
15°C	0.3	2.5	3.5	5.0
20°C	1.2	2.4	3.5	4.0
25°C	1.6	2.7	3.5	3.0
30°C	1.9	2.5	3.5	3.5
35°C	2.6	2.4	2.5	3.0
40°C	3.0	2.3	2.5	3.0
45°C	3.9	2.7	2.5	3.0
50°C	4.4	2.9	2.3	3.5
55°C	5.0	3.2	2.3	4.0
60°C	4.8	3.2	2.5	4.0
70°C	5.1	2.9	2.6	3.0
80°C	5.0	3.8	3.0	2.5

금속면에 대한 발수성 부여능:

우선, VA 스테인레스 스틸 테스트 시이트를 디클로로메탄중에서 세정하였다. 필요할 경우, 중성 가용화제, 예컨대 Lutensol FA 10K, 독일 루드빅스하펜에 소재하는 바스프 아게에서 입수한 지방 아민 에톡실레이트를 첨가하여 화학식 I의 화합물의 0.01 중량% 강도의 수용액을 생성하고, 1 2 일간 이 용액에 금속 시이트를 보관하였다. 금속 시이트를 꺼내고, 탈이온수를 사용한 세정후, 금속 시이트를 건조시켰다. 주사기를 사용하여 상면에 물 1 방울을 조심스럽게 떨어뜨렸다. 독일 함부르크에 본사가 소재하는 크루스에서 입수한 측각기 (G2 타입)를 사용하여 접촉각을 측정하고, 이를 미처리 시료와 비교하였다. 접촉각이 클수록, 물 액적과 금속면의 접촉면에 작았다.

화합물 D를 사용한 시료는 접촉각이 90 ° 이며, 화합물 A1을 사용한 시료는 접촉각이 97 ° 이었다. 반대로, 미처리된, 세정 금속 시이트의 경우에는 접촉각이 약 70 ° 이었다. 따라서, 금속면은 화학식 I의 화합물을 포함하는 용액을 사용한 처리에 의하여 발수성을 띠게 되었다.

오일의 가용화:

화학식 I의 화합물을 1:1 w/w (중량%)의 광유 (예, Mihagol)와 혼합하였다. 이러한 혼합물을 교반하면서 물에 적가할 경우, 투명 내지는 불투명한 용액을 얻었다. 화합물 A1, A2 및 B2를 사용한 경우, 본 테스트에서 맑은 용액을 얻었다. 화학식 I의 화합물을 첨가하지 않고 광유를 사용하여 본 테스트를 수행한 경우, 오일 액적은 액체면상에 부유하였다. 이는 수 중에서의 오일의 가용화가 단지 화학식(I) 의 화합물의 첨가 결과로서만 발생한다는 것을 의미한다.

윤활성(lubricity)-개선 특성:

윤활제의 냉각시 윤활 효과를 시험하기 위해서, 마찰 마멸 시험(frictional wear test)은 라이체트(Reichert) 마찰 마멸 밸런스에 의해 수행하였다. (전체 하중 30 kg에 상응하는) 도포된 중량이 1.5 kg인 경우, 운전 거리 110 m가 덮여졌다. 속도는 111 m/분이었다. 루텐솔(Lutensol) FA 10K, 지방 아민 에톡실레이트(독일 루드빅스하펜 소재, BASF AG 제품) 3 중량%를 함유하는 화합물 E의 1 중량% 세기 수용액은 운전 거리 22 mm 후에 윤활 효과를 유발하고, 재료의 추가 마모를 방지하였다. 온도차는 11.5 켈빈이었다. 화합물 C를 사용하면, 상기 언급한 효과가 단지 18 m 이후에만 관찰되었다.

비교시, 윤활제의 냉각시 표준물로서 사용된 제품, 플루로닉(Pluronic)(등록상표) PE 6100, 폴리에틸렌 글리콜/폴리프로필렌 글리콜 공중합체(독일 루드빅스하펀 소재, BASF AG 제품)은 동등한 농도에서 보다 큰 마모를 유발하였다. 따라서, 윤활 효과는 오직 29 m로부터 발생하였으며, 온도차는 20.3 켈빈이었다.

임계 미셀 형성 농도(CMC 값) 및 표면 장력의 결정

CMC는 DIN 53914에 따라 결정하였다. 이 CMC는 미셀 형성이 시작하거나, 또는 표면 장력의 감소가 농도를 증가시키는 결과로서 더 이상 발생하지 않은 수용액 중의 계면 활성제 농도를 제공한다.

연구하고자 하는 화학식(I)의 화합물의 수용액을 제조한 후, 에탄올로 미리 조심스럽게 세척하고 연소 처리해 놓은 결정화 접시 내로 도입하였다. 측정하기 전 에, 백금/이리듐 링을 증류수 및 에탄올로 세척하고, 완전히 소성하며, 점도계의 장치 내에 매달았다. 이어서, 측정을 개시하였다. 측정의 종료 후, 얻은 다음 화킨스-조단(Harkins-Jordan)에 따라 보정한 값은 연구하고자 하는 제품의 표면 장력(mN/m)으로서 판독하였다. 적어도 5회 이상의 측정이 필요하였으며, 표준 편차는 0.3 mN/m인 것으로 규정하였다.

다양한 농도 수준에서 측정된 표면 장력 값은 농도 값에 대하여 플롯 도시한다. 임계 미셀 농도는 외삽법에 의한 표면 장력-농도 곡선의 변곡점으로부터 얻어진다.

[표 4]

화합물	CMC[g/l]	표면 장력[mN/m]
A1	0.47	39.1
A2	0.39	28.9
B2	0.55	41.0
C	0.58	43.9
D	0.67	41.8
E	0.82	-

실시예 3: 화학식(II)/(V)의 화합물 제조

화합물 F의 제조

교반기, 적하 깔대기 및 열전대를 구비하고 있는 2 L 들이 4목 플라스크에 폴리에틸렌 글리콜(Mn = 300; 플루리올(Pluriol) E(등록상표), 독일 루드빅스하펀 소재 BASF AG 제품) 300 g을 채워 넣고, 감압 하에 30 분 동안 90℃에서 탈기하였다. 이것을 80℃로 냉각하고, PIBSA 550(가수분해가 = 147; Mw/Mn = 1.23)을 N_2 대 기 하에 계량하여 첨

가하였다. 이 혼합물을 단계별로 140℃ 또는 250℃로 가열하였다. 250℃에서 5 시간 후, 오렌지-브라운 색상의 생성물을 80℃ 내지 110℃에서 여과하였다. 생성물이 OH 가는 115인 것으로 결정되었고, 1736 cm^{-1} 에서의 강한 띠(에스테르)가 IR에서 관찰 가능하였다.

플루리올 E(등록상표) 600(독일 루드빅스하펀 소재, BASF AG 제품) 및 PIBSA 550로부터 얻어지는 화합물 G의 제조 및 플루리올 E(등록상표) 600(독일 루드빅스하펀 소재, BASF AG 제품) 및 PIBSA 1000으로부터 얻어지는 화합물 H의 제조는 화합물 F의 제조와 유사한 절차를 이용하여 달성하였다.

실시예 4: 화학식 (II)/(V)의 화합물의 용도

부식 방지 특성:

화학식(II)/(V)의 신규한 화합물을 포함하는 수성 분산액의 부식 방지 특성을 연구하였다.

이러한 경우에는 각각의 화합물 G 및 H를 각각 부틸 글리콜, 솔벤논(Solvenon)(등록상표) PP와 백유(white spirit)의 동일 부피량 분율로 이루어지어진 용매 혼합물 중에 용해하여 20 중량% 세기의 수용액을 얻었다. 솔베논(등록상표) PP는 독일 루브빅스하펀 소재의 BSAF AG로부터 구입한 프로폭시프로판올이다. 휴스톤에 본사를 둔 ExxonMobil으로부터 구입한 백유는 방향족 탄화수소 혼합물로서 180℃ 내지 210℃ 범위의 비등점을 갖는다.

언급된 용매는, 분산액으로부터의 필름 형성을 보장하기 위해서 동시에 필름 형성 보조제로서 작용하였다. 화합물 G 및 H의 사용된 농도는 각각 0.1 중량%와 0.5 중량%이었고, 각각 분산액의 총 중량을 기준으로 하였다. 분산액 1은 아크로날(Acronal)(등록상표) S 760를 주성분으로 하고, 분산액 2는 아크로날(등록상표) LR 8977를 주성분으로 하였다. 시험을 가속하기 위해서는 필름 형성 보조제를 현탁액에 첨가하지 않았다. 분산액의 조성을 하기 표 5에 기재하였다. 표 5에 나타낸 분산액 1 및 2는 종래 기술에 따라 심한 부식 방지에서 사용되는 (본 발명의 화합물이 사용되지 않은) 분산액이었다.

아크로날(등록상표) S 760 및 아크로날(등록상표) LR 8977은 스티렌-아크릴레이트 분산액(독일 루드빅스하펀 소재, BASF AG 제품)이다. 바이크(Byk)(등록상표) 022는 실리콘 소포제(독일 베젤 소재, Byk-Chemie 제품)이다. 설피놀(Surfynol)(등록상표) 104는 부티렌디올 유도체(영국 맨체스터 소재, Air Products 제품)이며, 습윤제로서 작용한다. 루텐시트(Lutensit)(등록상표) A-EP는 포스페이트 에스테르(독일 루드빅스하펀 소재, BASF AG 제품)이며, 습윤제로서 작용한다. 베이페록스(Bayferrox)(등록상표) 130M은 적색 산화철 안료(독일 레베르쿠젠 소재, Bayer AG 제품)이다. 탈쿰(Talcum) 20 M 2는 마그네슘 실리케이트 수화물(프랑스 루제낙-쉬르-아리게 소재, Talc de Luzenac 제품)이다. 휴코포스(Heucophos)(등록상표) ZPZ는 아연 포스페이트(독일 랑겔스하임 소재, Heubach GmbH 제품)이다. 리토폰(Lithophone)(등록상표) L은 중량 분율이 ZnS 30 중량%인 ZnS 및 황산바륨을 포함하는 충전제(독일 듀스부르그 소재, Sachtleben 제품)이다. 콜락랄(Collacral)(등록상표) PU 85는 우레탄 회합성 점증제(독일 루브빅스하펀 소재, BASF AG 제품)이다. 사용된 경유(mineral spirit)는 180℃ 내지 210 ℃의 비등점을 갖고 있으며, 사용된 물은 충분히 탈염 처리된 것이다.

부식 방지제 L(독일 크레펠트 소재, Erbsloh 제품)은 니트레이트를 함유한 것으로 부피비 1:1로 물을 사용하여 희석하였다. 이 부식 방지제는 부식성 매체에 대한 장기간 활성에 어떠한 영향도 미치지 못하지만, 단지 분산액 도포한 직후 습윤 상태에서 피막의 부식발생(rusting)을 방지하는 작용을 하였다.

[표 5]

개별 성분	분산액 1의 조성(양, g)	분산액 2의 조성(양, g)
아로날(등록상표) S 760	559.8	-
아로날(등록상표) LR 8977	-	416.6
바이크(등록상표) 022	4.1	3.8
설피놀(등록상표) 104	-	3.7
경유	7.2	7.5
솔베논(등록상표) PP	7.2	7.5
부틸 글리콜	1.32	11.0
탈염수	58.6	69.3

루텐시트(등록상표) A-EP	0.6	1.0
암모니아	11.0	29.8
베이페록스(등록상표) 130 M	85.0	113.3
탈쿰(등록상표) 20 M 2	36.0	47.1
휴코포스(등록상표) ZPZ	82.1	109.8
리토폰(등록상표) L	127.8	170.4
부식 방지제 L1	3.7	5.4
콜락랄(등록상표) PU-85	3.7	3.7

화학식(II)/(V)의 신규한 화합물의 첨가에 의한 금속 표면 상에 생성된 코팅의 접착성

분산액 1 및 2은 각각 분산액의 총 중량을 기준으로 하여 화합물 G 또는 H 0.1 중량% 또는 0.5 중량%와 혼합하였다. 이렇게 얻어진 페인트는 300 ㎛ 슬롯 처리된 닥터 블레이드를 사용하여 1405 강(steel)에 도포하고, 실온에서 건조시켰다. 이로써, 두께가 80 ㎛ 내지 90 ㎛인 필름을 얻었다. 접착성을 EN ISO 2409에 따라 시험하였다.

강에 대한 페인트의 접착성에서의 변화가 시간 의존성인지의 여부에 관한 연구를 수행하였다. 따라서, 접착성은 장시간에 걸쳐 상이한 부위에서 결정하였다. 물이 코팅에 더 이상 존재하지 않는다는 것을 보장하기 위해서, 제1 시험은 4일 후가 될때까지 수행하지 않았다. 후속 시험들은 1 주일 간격으로 실시하였다.

그 결과를 하기 표 6에 기재하였다. Gt는 크로스-컷(cross-cut) 또는 측정을 의미한다. Gt에 대한 낮은 값은 효과적인 접착성을 의미하고, 높은 값은 불량한 접착성을 의미한다.

[표 6]

분산액 1	4일 후 Gt	1 주 후 Gt	2 주 후 Gt	3 주 후 Gt
-	1-2	0-1	0-1	0-2
화합물 G의 + 0.1 중량%	0	0	0	0-1
화합물 G의 + 0.5 중량%	0-1	0-1	0-1	0-1
화합물 H의 + 0.1 중량%	1-2	0-1	0	0-1
화합물 H의 + 0.5 중량%	1-2	0-1	0-1	0-1

[표 7]

분산액 2	4일 후 Gt	1 주 후 Gt	2 주 후 Gt	3 주 후 Gt
-	1-2	1-2	1-2	1-2
화합물 G의 + 0.1 중량%	1	1-2	0-1	0-1
화합물 G의 + 0.5 중량%	0-2	1-2	0-1	1-2
화합물 H의 + 0.1 중량%	1	1-2	0-1	0-1
화합물 H의 + 0.5 중량%	1-2	1	0-1	1-2

시간의 함수로서 Gt에 대한 값의 변동은 필름 외부 및 내부로의 물 확산의 결과이다. 본 발명의 화합물을 사용하여 생성된 필름은 종래의 페인트를 사용하여 생성한 필름과 동등하거나 더 우수한 접착성을 장시간 작용으로 나타내었다.

초기 내수성에 미치는 화학식(II)의 화합물의 효과

화학식(II)/(V)의 화합물을 사용하거나 사용한 분산액 2는 분사 처리된(snadblasted) 금속 패널에 도포하였다. 두께가 100~125 ㎛인 필름이 얻어졌다. 실온에서 2 시간 건조시킨 후, 패널을 수 중에 3/4 정도로 24 시간 동안 배치하였다. 이어서, 수포발생(blistering) 정도를 DIN ISO 4628-2에 따라 평가하였다. 높은 수포(blister) 계수 또는 수포 크기는 다량의 물이 피막에 침투되었고, 그 결과로 페인트의 손상 및/또는 부식이 초래되었다는 것을 의미한다.

[표 8]

분산액 2	수포 계수(m)	수포 크기(g)
-	3-4	2-4
화합물 G의 + 0.1 중량%	0	0
화합물 G의 + 0.5 중량%	3	2-3
화합물 H의 + 0.1 중량%	2-3	2-3
화합물 H의 + 0.5 중량%	3	2-3

여기서도 역시 마찬가지로, 초기 내수성은 본 발명의 화합물을 사용함으로써 개선될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

부식 방지 특성에 미치는 화학식(II)/(V)의 화합물의 효과 - DIN 50 021에 따른 염 스프레이 시험

분산액 1을 1405 강에 도포하고, 실온에서 1 주 동안 건조시키고, 50℃에서 1일 동안 건조시켰다. 건조 조작 후, 금속 패널을 ISO 7253에 따라 시험하기에 적합한 시험 장치에서 배치한 후, 부식 과정을 관찰하고 시험의 종료에 대한 정확한 순간을 알기 위해서 상이한 시간에서 잠정적으로 평가하였다. 최종 평가는 240 시간 후에 이루어졌다.

그 결과를 하기 표 9에 기재하였다.

[표 9]

분산액 1	컷				
	서브-필름 이동의 정도[mm]	수포(DIN ISO 4628-2)		탈층화[mm]	서브-필름 부식 발생[mm]
		mm	m/g		
-	8	2-8	m5/g2-4	1-6	1-6
화합물 G의 + 0.1 중량%	6	2-5	m3/g2	2-4	2-4
화합물 G의 + 0.5 중량%	8	1-7	m3/g2-4	2-4	2-4
화합물 H의 + 0.1 중량%	6	1-7	m3/g2-4	1-4	1-4
화합물 H의 + 0.5 중량%	5-8	1-3	m3/g2	1-4	1-4

분산액 1	표면		
	수포(m/g)	크로스-컷 ISO 2409 (1h/24h 이후)	필름 두께 [㎛]
-	3%, m5/g3	1/0-2	60-80
화합물 G의 + 0.1 중량%	2%, m3/g2-3	1/0	60-80
화합물 G의 + 0.5 중량%	2%, m3/g2	1/1	60-80
화합물 H의 + 0.1 중량%	1 소공	1/0	60-80
화합물 H의 + 0.5 중량%	5%, m5/g2-3	1/1	60-80

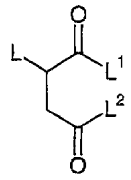
여기서도 역시 마찬가지로, 종래의 분산액을 사용하여 생성된 필름에 대한 데이터와 본 발명의 화합물을 포함하는 분산액을 사용하여 생성된 필름의 데이터를 비교하면, 본 발명의 화합물은 부식 방지를 특히 장시간 작용으로 개선시킬 수 있는 것으로 밝혀졌다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 I의 화합물:

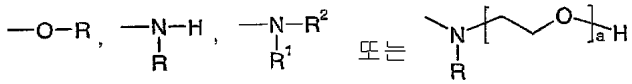
화학식 I

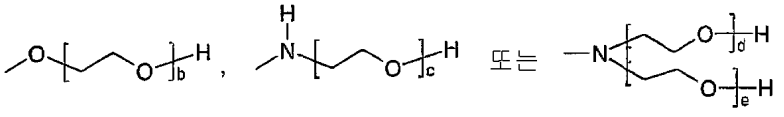


[상기 화학식에서,

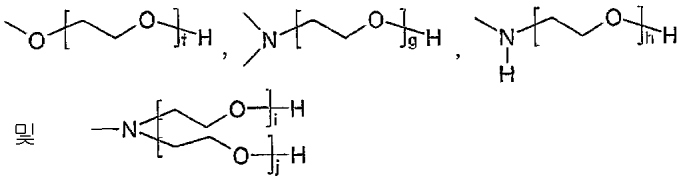
-L은 수 평균 분자량 M_n이 300 10,000인 폴리이소부틸레닐기이고,

-L^1 및 L^2는 서로에 대하여 독립적으로 $-A^1$, $-A^2$ 또는 $-O^- M^+$ (둘 중 하나는 $-A^1$ 임)이거나 또는 $-L^1$ 및 $-L^2$는 함께 이며,

$-A^1$은  이고,

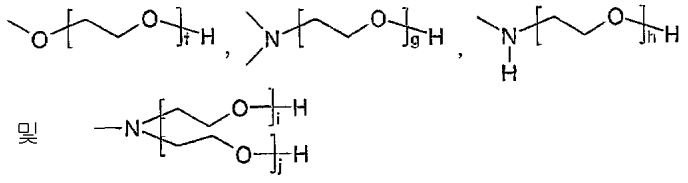
$-A^2$는  이며,

M^+는 H^+, 알카리 금속 양이온, 0.5 알카리 토금속 양이온, 다른 금속 양이온 또는 NH_4^+ (상기 NH_4^+ 내 1 이상의 H는 C_1-C_4-알킬 라디칼에 의하여 치환될 수 있음)이 고,



R은 기로부터 선택되는 2 이상의 빌딩 블록 및 필요할 경우 1 이상의 -OH, -NH_2, -NH_3^+ 및/또는 -C(H)O를 포함하고 및/또는 1 이상의 이웃하지 않는 -O- 및/또는 -N(H)-를 포함하는 직쇄형 또는 분지쇄형 포화 C_3-C_{12}-탄화수소 라디칼 또는 환식 또는 복소환식 포화 C_4-C_{12}-탄화수소 라디칼이며(상기에서, -N(H), -NH_2 또는 -NH_3^+ 에서 1 이상의 수소는 C_1-C_4-알킬 라디칼로 치환될 수 있음),

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 직쇄형 포화 C_2-C_{12}-탄화수소 라디칼 또는 분지쇄형 포화 C_3-C_{12}-탄화수



소 라디칼인데, 여기서, 두 탄화수소 라디칼은 함께 기로부터 선택되는 2 이상의 빌딩 블록 및 필요할 경우 1 이상의 -OH, -NH_2, -NH_3^+ 및/또는 -C(H)O를 포함하고 및/또는 1 이상의 이웃하지 않는 -O- 및/또는 -N(H)-를 포함하며(상기에서, -N(H), -NH_2 또는 -NH_3^+ 에서 1 이상의 수소는 C_1-C_4-알킬 라디칼로 치환될 수 있음),

개개의 빌딩 블록내 a, b, c, d, e, f, g, h, i 및 j는 동일하거나 상이하고 1 50의 정수이다.]

청구항 2.
제1항에 있어서, 화학식 I의 화합물내 $A^1 + A^2$ 의 비율은 15 중량% 이상, 바람직하게는 30 중량% 이상, 특히 바람직하게는 40 60 중량%인 것인 화합물.

청구항 3.
제1항 또는 제2항에 있어서, -L은 수 평균 분자량 M_n 이 300 1,200, 특히 300 1,000인 폴리이소부틸레닐기 또는 수 평균 분자량 M_n 이 2,000 10,000, 특히 2,000 5,500인 폴리이소부틸레닐기인 것인 화합물.

청구항 4.
제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, -L은 다분산도가 3.0 이하, 바람직하게는 1.1 2.5, 특히 바람직하게는 1.1 2.0인 폴리이소부틸레닐기인 것인 화합물.

청구항 5.
제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, -L은 80 중량% 이상의 이소부틸렌 단위를 포함하는 폴리이소부틸레닐기인 것인 화합물.

청구항 6.
제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

두 치환기 -L^1 및 -L^2 중 하나는 -O^-M^+ 이고 다른 하나는 -O-R, -N(H)R 또는 -NR^1R^2 이며,

R은 -O[CH_2-CH_2-O-]$_f$H 및 -N(H)[CH_2-CH_2-O-]$_h$H(여기서, f 및 h는 동일하거나 상이하며 1 10의 정수임)로 이루어지는 군으로부터 선택된 3 10의 치환기 및 필요할 경우 1 이상의 -OH, -NH_2 및/또는 -C(H)O를 포함하고 및/또는 1 이상의 -O- 및/또는 -N(H)-를 포함하는 직쇄형 또는 분지쇄형 포화 C_4-C_{12}-탄화수소 라디칼이고,

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 2 개의 직쇄형 또는 분지쇄형 포화 C_4-C_{12}-탄화수소 라디칼로서, R^1 및 R^2 는 함께 -O[CH_2-CH_2-O-]$_f$H 및 -N(H)[CH_2-CH_2-O-]$_h$H(여기서, f 및 h는 동일하거나 상이하며 1 10의 정수임)로 이루어지는 군으로부터 선택된 총 3 10의 치환기 및 필요할 경우 1 이상의 -OH, -NH_2 및/또는 -C(H)O를 포함하고 및/또는 1 이상의 -O- 및/또는 -N(H)-를 포함하는 것인 화합물.

청구항 7.
제6항에 있어서,

두 치환기 -L ^{1} 및 -L ^{2} 중 하나는 -O $^{-}$ M $^{+}$ 이고 다른 하나는 -O-R 또는 -N(H)R 이 며,

R은 3 10, 특히 3 6의 -O[CH $_{2}$ -CH $_{2}$ -O-] $_{f}$ H 치환기(여기서, f는 동일하거나 상이하며 1 10 의 정수임) 및 필요할 경우 1 이상의 -OH 및/또는 -C(H)O를 포함하는 직쇄형 또는 분지쇄형 포화 C $_{4}$ -C $_{12}$ -탄화수소 라디칼인 것인 화합물.

청구항 8.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

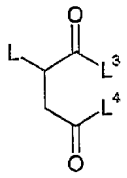
-L ^{1} 및 -L ^{2} 는 함께  이고,

R은 3 10, 특히 3 6의 -O[CH $_{2}$ -CH $_{2}$ -O-] $_{f}$ H 치환기(여기서, f는 동일하거나 상이하며 1 10 의 정수임) 및 필요할 경우 1 이상의 -OH 및/또는 -C(H)O를 포함하는 직쇄형 또는 분지쇄형 포화 C $_{4}$ -C $_{12}$ -탄화수소 라디칼인 것인 화합물.

청구항 9.

하기 화학식 II의 화합물:

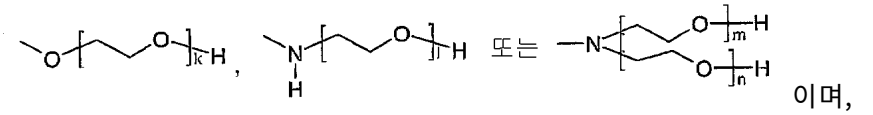
화학식 II



[상기 화학식에서,

-L은 수 평균 분자량 M $_{n}$ 이 300 10,000인 폴리이소부틸레닐기이고,

-L ^{3} 및 L ^{4} 는 서로 독립적으로

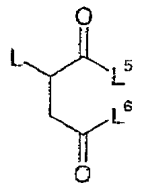
 이며,

개별 단위에서 k, l 및 m+n은 동일하거나 상이하고 4 50의 정수이다.]

청구항 10.

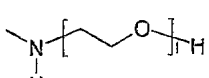
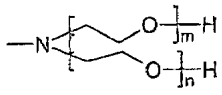
하기 화학식 V의 화합물:

화학식 V



[상기 화학식에서,

-L은 수 평균 분자량 M $_{n}$ 이 300 10,000인 폴리이소부틸레닐기이고,

 ,  및  로 이

-L ^{5} 및 L ^{6} 는 서로 독립적으로 -O $^-$ M $^+$, 루어지는 군으로부터 선택되고, 두 라디칼 -L ^{5} 및 L ^{6} 중 하나는 -O $^-$ M $^+$ 이며,

M $^+$ 는 H $^+$, 알카리 금속 양이온, 0.5 알카리 토금속 양이온, 추가 금속 양이온 또는 NH $_4$ $^+$ (NH $_4$ $^+$ 에서 1 이상의 H는 C $_1$ -C $_4$ -알킬 라디칼에 의하여 치환될 수 있음)이고,

개별 단위에서 k, l 및 m+n은 동일하거나 상이하고 4 50의 정수이다.]

청구항 11.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 화학식 I의 화합물의 제조 방법으로서,

a) 폴리이소부틸렌을 푸마릴 디클로라이드, 푸마르산, 말레일 디클로라이드, 말레산 또는 말레산 무수물과 반응시켜 하기 화학식 IIIa, IIIb 또는 IIIc의 화합물을 얻는 단계:

b) 단계 a)에서 얻은 화합물 IIIa, IIIb 및 IIIc를 R*OH, R*NH $_2$ 및 R ^{1}*R ^{2}*NH 로 이루어지는 군으로부터 선택된 극성 반응물과 반응시키는 단계

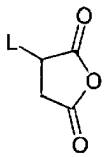
c) 단계 b)에서 얻은 반응 생성물을 에틸렌 산화물과 반응시키는 단계,

d) 필요할 경우, 존재하는 -COCl을 -CO $_2$ H로 가수분해시키는 단계, 및

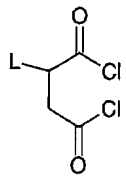
e) 필요할 경우, NH $_3$, 아민 또는 금속, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염을 사용하여 존재하는 -COCl 및/또는 -CO $_2$ H를 해당 염으로 전환시키는 단계

를 포함하는 방법:

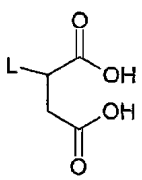
화학식 IIIa



화학식 IIIb



화학식 IIIc



[상기 화학식들에서, R*은 -OH, -N(H) 및 -NH $_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 2 이상의 빌딩 블록을 포함하고, 필요할 경우 1 이상의 -NH $_3$ $^+$ 및/또는 -C(H)O를 포함하며 및/또는 1 이상의 -O-를 포함하는 직쇄형 또는 분지쇄형 포화 C $_3$ -C $_{12}$ -탄화수소 라디칼 또는 환식 또는 복소환식 포화 C $_4$ -C $_{12}$ -탄화수소 라디칼이고,

R^{1}* 및 R^{2}*는 서로 독립적으로 직쇄형 포화 C_{2}-C_{12}-탄화수소 라디칼 또는 분지쇄형 포화 C_{3}-C_{12}-탄화수소 라디칼인데, 여기서, 두 탄화수소 라디칼은 함께 -OH, -N(H) 및 $-NH_{2}$로 이루어진 군으로부터 선택되는 2 이상의 빌딩 블록을 포함하고, 필요할 경우 1 이상의 $-NH_{3}^{+}$ 및/또는 -C(H)O를 포함하며 및/또는 1 이상의 -O-를 포함하고,

-N(H)-, $-NH_{2}$ 및/또는 $-NH_{3}^{+}$ 내 1 이상의 H는 C_{1}-C_{4} 알킬 라디칼로 치환시킬 수 있으나, -OH, -N(H) 및 $-NH_{2}$로 이루어진 군으로부터 선택되는 2 이상의 빌딩 블록은 여전히 그 자체로 존재하여야 한다.]

청구항 12.

제9항의 화학식 II의 화합물 또는 제10항의 화학식 V의 화합물의 제조 방법으로서,

α) 폴리이소부틸렌을 푸마릴 디클로라이드, 푸마르산, 말레일 디클로라이드, 말레산 또는 말레산 무수물과 반응시켜 하기 화학식 IIIa, IIIb 또는 IIIc의 화합물을 얻는 단계,

β) 필요할 경우, 화합물 IIIa 및 IIIc를 암모니아, 에탄올아민 또는 디에탄올아민과 반응시키는 단계,

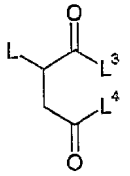
γ) 단계 α) 및 β)에 의하여 얻어진 화합물을 에틸렌 산화물 또는 올리고- 또는 폴리에틸렌 글리콜과 반응시키는 단계,

δ) 필요할 경우, 존재하는 -COCl을 $-CO_{2}H$로 가수분해시키는 단계,

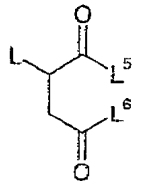
ε) 필요할 경우, NH_{3}, 아민 또는 금속, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 염을 사용하여 존재하는 -COCl 및/또는 $-CO_{2}H$를 해당 염으로 전환시키는 단계

를 포함하는 방법:

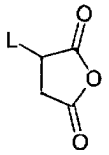
화학식 II



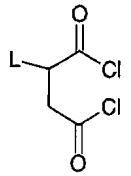
화학식 V



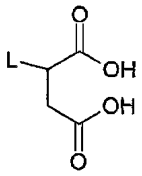
화학식 IIIa



화학식 IIIb



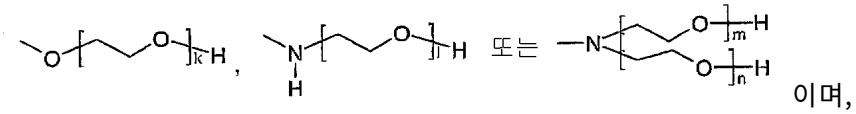
화학식 IIIc



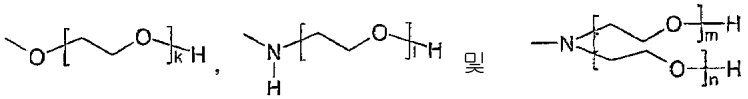
[상기 화학식들에서,

-L은 수 평균 분자량 Mn이 300 10,000인 폴리이소부틸레닐기이고,

-L ^{3} 및 -L ^{4} 는 서로 독립적으로

 이며,

-L ^{5} 및 -L ^{6} 은 서로 독립적으로 -O $^{-}$ M $^{+}$,



로 이루어진 군으로부터 선택되고,

두 라디칼 -L ^{5} 및 -L ^{6} 중 하나는 -O $^{-}$ M $^{+}$ 이며, M $^{+}$ 는 H $^{+}$, 알칼리 금속 양이온, 0.5 알칼리 토금속 양이온, 추가 금속 양이온 또는 NH $_{4}$ $^{+}$ (NH $_{4}$ $^{+}$ 에서 1 이상의 H는 C $_{1}$ -C $_{4}$ -알킬 라디칼로 치환될 수 있음)이며,

개별 단위 내 k, l 및 m+n은 동일하거나 상이하고, 4 내지 50의 정수이다.]

청구항 13.

60 95 중량%의 물, 3 35 중량%의 오일 및 유화제로서 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 화학식 I, II 및/또는 V의 화합물 중 1 이상의 화합물 0.2 10 중량%, 바람직하게는 0.5 5 중량%를 함유하는 수중유 에멀션.

청구항 14.

제13항에 있어서, 1 이상의 화학식 I, II 및/또는 V의 화합물 외에, 1 이상의 추가의 유화제, 바람직하게는 소르비탄 모노올레이트, C $_{13}$ -옥소 알콜 에톡실레이트 또는 알킬페놀 에톡실레이트 및/또는 1 이상의 살생물제가 존재하는 것인 에멀션.

청구항 15.

각각의 성분을 서로 혼합하고, 자체 공지된 방식으로 바람직하게는 혼합 노즐에서 유화시키는 제13항 또는 제14항의 에멀션을 제조하는 방법.

청구항 16.

특히 전기도금에서의 계면활성제로서, 소포제로서 및 세제 및 세정 조제물에서의 오일용 가용화제 및 화장품용 케어 오일 및 향료를 용해시키기 위한 가용화제로서, 금속 표면에 발수성을 부여하기 위해, 가죽의 무두질 또는 세척 및 탈지에서 및 수계 표면 피막, 마감 처리 및 접착제용 습윤제로서의, 화학식 I, II 및/또는 V의 화합물의 용도.

청구항 17.

A) 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 화학식 I, II 및/또는 V의 화합물 1 이상,

B) 성분(들) A를 용해, 분산, 현탁 또는 유화시킬 수 있는 1 이상의 용매, 및

C) 필요할 경우, 추가 성분

을 포함하는, 금속 표면 처리용 조제물.

청구항 18.
제17항에 있어서, 용매 B)는 물인 것인 조제물.

청구항 19.
금속 표면과 제17항 또는 제18항의 조제물을 접촉시키는 것을 포함하는 금속 표면 처리 방법.

청구항 20.
제19항에 있어서,

V1) 필요할 경우, 금속 표면을 세정하여 분진, 지방 또는 오일을 제거하는 단계,

V2) 필요할 경우, 물을 사용하여 세척하는 단계,

V3) 필요할 경우, 적절히 본 발명 조제물의 존재하에 침지시키는 단계,

V4) 필요할 경우, 물을 사용하여 세척하는 단계,

V5) 본 발명의 조제물로 금속 표면을 처리하는 단계,

V6) 필요할 경우, 물을 사용하여 세척하는 단계, 및

V7) 필요할 경우, 적절히 본 발명 조제물의 존재하에 후처리하는 단계.

를 포함하는 방법.

청구항 21.
제17항 또는 제18항의 조제물로 금속 표면을 피복시키는 것을 포함하는 부식 방지 방법.

청구항 22.
제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 1 이상의 화합물 및 필요할 경우 추가 성분을 포함하는 1 이상의 피막을 포함하고, 제17항 또는 제18항의 조제물로 피복시킨 다음 용매를 제거하여 얻을 수 있는 금속 표면.

청구항 23.
금속 처리를 위한 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 화합물의 용도.