



등록특허 10-2702717



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년09월05일
(11) 등록번호 10-2702717
(24) 등록일자 2024년08월30일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23C 22/83 (2006.01) C23C 22/18 (2006.01)
C23C 22/34 (2006.01) C23C 22/36 (2006.01)
C25D 13/12 (2006.01) C25D 13/20 (2006.01)
C25D 5/48 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C23C 22/83 (2013.01)
C23C 22/182 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7031822
- (22) 출원일자(국제) 2016년04월07일
심사청구일자 2021년04월07일
- (85) 번역문제출일자 2017년11월02일
- (65) 공개번호 10-2017-0134613
- (43) 공개일자 2017년12월06일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/057622
- (87) 국제공개번호 WO 2016/162423
국제공개일자 2016년10월13일
- (30) 우선권주장
10 2015 206 145.0 2015년04월07일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

DE19956383 A1*

(뒷면에 계속)

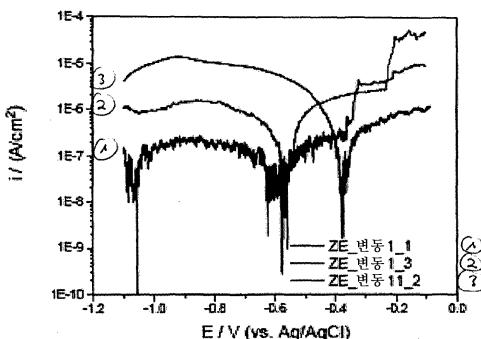
전체 청구항 수 : 총 22 항

심사관 : 한석환

(54) 발명의 명칭 금속 표면을 니켈-무함유 인산염처리하는 방법

(57) 요약

본 발명은, 금속 표면을, 임의로 세정 및/또는 활성화 후, 먼저 아연 이온, 망가니즈 이온 및 인산염 이온을 함유하는 산성 수성 인산염처리 조성물로 처리하고, 임의로 린싱하고/거나 건조시키고, 그 후에 몰리브데넘, 구리, 은, 금, 팔라듐, 주석, 안티모니, 티타늄, 지르코늄 및 하프늄 이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 이온 중 적어도 1종 및/또는 폴리아민, 폴리에틸렌아민, 폴리아닐린, 폴리이민, 폴리에틸렌이민, 폴리티오펜 및 폴리페롤의 중합체 부류, 및 또한 그의 혼합물 및 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 중합체를 포함하는 수성 애프터-린스 조성물로 처리하는, 금속 표면을 본질적으로 니켈-무함유 인산염처리하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한, 실질적으로 니켈-무함유 애프터-린스 조성물 뿐만 아니라 인산염처리 조성물에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1

(52) CPC특허분류

C23C 22/34 (2013.01)
C23C 22/364 (2013.01)
C25D 13/12 (2013.01)
C25D 13/20 (2013.01)
C25D 5/48 (2013.01)

(56) 선행기술조사문현

JP07278891 A*
KR100362549 B1*
KR1020090101269 A*
US20070017602 A1*
JP10501027 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

명세서

청구범위

청구항 1

금속 표면을 먼저 아연 이온, 망가니즈 이온 및 인산염 이온을 포함하는 산성 수성 인산염처리 조성물로 처리하고, 그 후에 몰리브덴산염 형태의 몰리브데넘 이온 및 지르코늄 이온을 포함하고 3 내지 5의 범위의 pH 값을 갖는 수성 애프터-린스 조성물로 처리하며, 여기서 인산염처리 조성물 및 애프터-린스 조성물 둘 다는 니켈 이온을 포함하지 않거나 0.3 g/l 미만 포함하는 것인, 금속 표면을 인산염처리하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 금속 표면이 적어도 일부 아연도금된 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 인산염처리 조성물이 아연 이온을 0.3 내지 3.0 g/l, 망가니즈 이온을 0.3 내지 2.0 g/l, 및 인산염 이온을 8 내지 25 g/l (P_2O_5 로서 계산됨) 포함하는 것인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 인산염처리 조성물이 유리 플루오라이드를 30 내지 250 mg/l 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 인산염처리 조성물이 착물 플루오라이드를 0.5 내지 3 g/l 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 착물 플루오라이드가 테트라플루오로보레이트 (BF_4^-) 및/또는 헥사플루오로실리케이트 (SiF_6^{2-})인 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 인산염처리 조성물이 Fe(III)을 함유하는 것인 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 인산염처리 조성물이 니트로구아닌, H_2O_2 , 아질산염, 및 히드록실아민으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 촉진제를 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 적어도 1종의 촉진제가 H_2O_2 인 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 인산염처리 조성물이 질산염을 1 g/l 미만, 또는 0.5 g/l 미만 함유하는 것인 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 인산염처리 조성물이 0.3 내지 2.0 범위의 유리 산, 0.5 내지 8 범위의 유리 산(희석), 12 내지 28 범위의 총 산, 피셔(Total acid, Fischer), 12 내지 45 범위의 총 산, 및 0.01 내지 0.2 범위의 산가를 갖는 것인 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 인산염처리 조성물이 0.03 내지 0.065 범위의 산가를 갖는 것인 방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 인산염처리 조성물이 30 내지 50°C 범위, 또는 35 내지 45°C 범위의 온도를 갖는 것인 방법.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 애프터-린스 조성물이 몰리브데넘 이온을 10 내지 500 mg/1 (금속으로서 계산됨) 포함하는 것인 방법.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 애프터-린스 조성물이 몰리브데넘 이온을 20 내지 225 mg/1 및 자르코늄 이온을 50 내지 300 mg/1 포함하는 것인 방법.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 애프터-린스 조성물의 pH가 3.5 내지 4.5, 또는 3.5 내지 4.0인 방법.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서, 애프터-린스 조성물이 구리 이온을 포함하는 것인 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 애프터-린스 조성물이 구리 이온을 100 내지 500 mg/1 포함하는 것인 방법.

청구항 19

제1항 또는 제2항에 있어서, 애프터-린스 조성물이 폴리아민 및/또는 폴리이민을 포함하는 것인 방법.

청구항 20

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속 표면을 인산염처리 조성물로 처리하기 전에, 세정 및/또는 활성화하는 것인 방법.

청구항 21

제1항 또는 제2항에 있어서, 금속 표면을 애프터-린스 조성물로 처리하기 전에, 린싱하고/거나 건조시키는 것인 방법.

청구항 22

제1항 또는 제2항에 따른 방법에 의해 수득가능한 인산염-코팅된 금속 표면.

청구항 23

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 표면을 실질적으로 니켈-무함유 인산염처리하는 방법, 상응하는 인산염처리 조성물, 및 또한, 상응하게 인산염-코팅된 금속 표면에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 금속 표면 상의 인산염 코팅은 종래 기술로부터 공지되어 있다. 이러한 코팅은 금속 표면의 부식을 방지하는 기능을 하고, 또한, 추가로, 후속 코팅 필름을 위한 접착 프로모터로서의 기능도 한다.
- [0003] 이러한 인산염 코팅은 특히 자동차 산업 및 또한 일반 산업 영역에서 사용된다.
- [0004] 특히, 후속 코팅 필름 뿐만 아니라 분말 코팅 및 습식 페인트는 캐소드 침착된 전기코트 재료 (CEC)이다. CEC의 침착은 금속 표면과 처리 배스 간의 전류의 유동을 필요로 하기 때문에, 효율적이고 균일한 침착을 보장하기 위해 인산염 코팅에서 규정된 전기 전도도를 설정하는 것이 중요하다.
- [0005] 따라서, 인산염 코팅은 통상적으로 니켈-함유 인산염처리 용액을 사용하여 적용된다. 상기와 같은 공정에서 원소로 또는 합금 구성성분 (예를 들어, Zn/Ni)으로서 침착된 니켈은 후속 전기코팅 중에 코팅의 적절한 전도도를 제공한다.
- [0006] 그러나, 그의 높은 독성 및 환경적 유해성 때문에, 니켈 이온은 더 이상 처리 용액의 바람직한 구성성분이 아니므로, 그 양의 측면에서 가능한 한 없거나 또는 적어도 감소되어야 한다.
- [0007] 니켈-무함유 또는 저-니켈 인산염처리 용액을 사용하는 것은 사실상 원칙적으로 공지되어 있다. 그러나, 그것은 강철과 같은 특정한 기관으로 제한된다.
- [0008] 게다가, 기술된 니켈-무함유 또는 저-니켈 시스템은, 비이상적 기관 표면으로 인해, 주요 CEC 침착 조건 하에서 불량한 부식 값 및 코팅 접착 값을 초래할 수 있다.

발명의 내용

- [0009] 따라서, 본 발명의 목적은, 금속 표면을 실질적으로 니켈-무함유 인산염처리할 수 있고, 여기서 이들 표면은 그의 전기화학적 특성의 측면에서 니켈-함유 인산염처리 용액으로 처리된 금속 표면에 필적하거나 또는 실제로 필적하며, 보다 특히 종래 기술의 상기한 단점이 없는 방법을 제공하는 것이었다.
- [0010] 상기 목적은 청구범위 제1항에 따른 방법, 제21항에 따른 인산염처리 조성물, 및 제23항에 따른 인산염-코팅된 금속 표면에 의해 달성된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 금속 표면을 실질적으로 니켈-무함유 인산염처리하기 위한 본 발명의 방법에서는, 금속 표면을, 임의로 세정 및 /또는 활성화 후, 먼저 아연 이온, 망가니즈 이온 및 인산염 이온을 포함하는 산성 수성 인산염처리 조성물로 처리하고, 임의로 린싱하고/거나 건조시키고, 그 후에 몰리브데넘, 구리, 은, 금, 팔라듐, 주석, 안티모니, 티타늄, 지르코늄 및 하프늄 이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 이온 중 적어도 1종 및/또는 폴리아민, 폴리에틸렌아민, 폴리아닐린, 폴리이민, 폴리에틸렌이민, 폴리티오펜 및 폴리페롤의 중합체 부류, 및 또한 그의 혼합물 및 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 중합체를 포함하는 수성 애프터-린스 조성물로 처리하며, 여기서 염산염처리 조성물 및 애프터-린스 조성물 둘 다는 실질적으로 니켈-무함유이다.

정의:

- [0013] 본 발명의 방법은 비-코팅된 금속 표면, 또는 이미 전환 코팅된 금속 표면을 처리하는데 사용될 수 있다. 따라서, "금속 표면"에 대한 하기 기재는 항상, 이미 전환-코팅된 금속 표면도 포함하는 것으로 간주되어야 한다.
- [0014] 본 발명의 목적상 "수성 조성물"은 그의 용매로서 물을 적어도 일부, 바람직하게는 주로 포함하는 조성물이다. 용해된 구성성분에 추가로, 그것은 또한, 분산된 - 즉, 유화된 및/또는 혼탁된 - 구성성분을 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 목적상, "인산염 이온"은 또한 인산수소염, 인산이수소염 및 인산이라고도 지칭된다. 또한, 피로인산 및 폴리인산 및 그의 모든 부분 및 완전 탈양성자화된 형태를 포함하도록 의도된다.
- [0016] 대안적으로, 본 발명의 목적상 "금속 이온"은 금속 양이온, 쥐물 금속 양이온, 또는 쥐물 금속 음이온이다.
- [0017] 조성물이 니켈 이온을 0.3 g/l 미만 함유하는 경우에, 본 발명의 목적상 "실질적으로 니켈-무함유"인 것으로 간주된다.
- [0018] 금속 표면은 바람직하게는 예를 들어 강철, 용융 아연도금된 시스템, 전해 아연도금된 시스템, 알루미늄, 또는 그의 합금, 예컨대 Zn/Fe 또는 Zn/Mg를 포함한다. 용융 아연도금된 시스템 및 전해 아연도금된 시스템의 경우에, 그것들은 각 경우에 보다 특히 강철 상의 상기와 같은 종류의 시스템이다. 보다 특히 금속 표면은 적어도

부분적으로 아연도금된다.

[0019] 본 발명의 방법은 특히 다음과적용에 적합하다.

[0020] 금속 표면을 코팅하고자 하고 새로운 용융 아연도금된 시스템을 나타내지 않는 경우에는, 인산염처리 조성물로 처리 전, 금속 표면을 먼저 수성 세정 조성물 중에서 세정하고, 보다 특히 탈지시키는 것이 유리하다. 이 목적을 위해서, 특히, 산성, 중성, 알칼리성 또는 강알칼리성 세정 조성물을 사용할 수 있으나, 임의로 또한 추가로, 산성 또는 중성 산세 조성물을 사용할 수 있다.

[0021] 여기서, 알칼리성 또는 강알칼리성 세정 조성물이 특히 유리한 것으로 입증되었다.

[0022] 적어도 1종의 계면활성제 외에도, 수성 세정 조성물은 임의로 또한 세정제 빌더 및/또는 다른 첨가물, 예컨대 착물화제를 포함할 수 있다. 활성화 세정액을 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0023] 세정/산세 후, 유리하게는 금속 표면을 물로 적어도 1회 런칭하며, 이러한 경우에 예를 들어 물 중의 용액 상태의 첨가제, 예컨대 아질산염 또는 계면활성제를 물에 임의로 또한 첨가할 수도 있다.

[0024] 금속 표면을 인산염처리 조성물로 처리하기 전, 금속 표면을 활성화 조성물로 처리하는 것이 유리하다. 활성화 조성물의 목적은 금속 표면 상에 시드(seed) 결정으로서 수많은 인산염 초미립자를 침착시키는 것이다. 이들 결정은, 후속 방법 단계에서 인산염처리 조성물과 접촉하는 - 바람직하게는 중간에 런칭 없이 - 인산염 층, 보다 특히, 극히 많은 수의 치밀하게 배치된 미세 인산염 결정을 갖는 결정질 인산염 층, 또는 거의 불투과성 인산염 층을 형성하도록 돋는다.

[0025] 고려되는 활성화 조성물은, 특히, 인산티타늄 또는 인산아연에 기반한 산성 또는 알칼리성 조성물을 포함한다.

[0026] 그러나, 세정 조성물에 활성화제, 특히 인산티타늄 또는 인산아연을 첨가하는 것 - 즉, 세정 및 활성화를 한 단계로 수행하는 것 -이 또한 유리할 수도 있다.

[0027] 산성 수성 인산염처리 조성물은 아연 이온, 망가니즈 이온 및 인산염 이온을 포함한다.

[0028] 여기서, 인산염처리 조성물은 농축물로부터 적합한 용매로, 바람직하게는 물로의 1 내지 100배, 바람직하게는 5 내지 50배 희석, 및 필요한 경우에, pH-변경 물질의 첨가에 의해 수득될 수 있다.

[0029] 인산염처리 조성물은 바람직하게는 하기 성분들을 하기 바람직한 및 보다 바람직한 농도 범위로 포함한다:

Zn	0.3 내지 3.0 g/l	0.5 내지 2.0 g/l
Mn	0.3 내지 2.0 g/l	0.5 내지 1.5 g/l
인산염 (P_2O_5 로서 계산됨)	8 내지 25 g/l	10 내지 18 g/l
유리 플루오라이드	30 내지 250 mg/l	50 내지 180 mg/l
착물 플루오라이드 (예를 들어, SiF_6^{2-} 및/또는 BF_4^- 로서 계산됨)	0 내지 5 g/l	0.5 내지 3 g/l

[0030]

[0031] 그러나, 망가니즈 이온과 관련하여서는, 0.3 내지 2.5 g/l 범위의 농도, 및 유리 플루오라이드의 측면에서 10 내지 250 mg/l 범위의 농도가 이미 유리한 것으로 입증되었다.

[0032] 착물 플루오라이드는 바람직하게는 테트라플루오로보레이트 (BF_4^-) 및/또는 헥사플루오로실리케이트 (SiF_6^{2-})를 포함한다.

[0033] 특히, 알루미늄 및/또는 아연도금된 재료의 처리 시, 인산염처리 조성물 중에 예를 들어 착물 플루오라이드 및 또한 단순 플루오라이드, 플루오린화나트륨이 존재하는 것이 유리하다.

[0034] 인산염처리 시스템 중의 Al^{3+} 는 배스 독이고, 예를 들어 빙정석의 형태로, 플루오라이드와의 착물화에 의해 시스템으로부터 제거될 수 있다. 착물 플루오라이드는 "플루오라이드 완충제"로서 배스에 첨가되는데, 이는 그러하지 않을 경우에 플루오라이드 함량이 빠르게 강하되고 코팅이 더 이상 발생하지 않을 것이기 때문이다. 이어서, 플루오라이드는 인산염 층의 형성을 보조하여, 간접적으로 코팅 접착 및 또한 부식 제어의 개선도 유발

한다. 추가로, 아연도금된 재료 상에서, 착물 플루오라이드는 반점과 같은 결함을 방지하도록 돋는다.

[0035] 특히, 알루미늄의 처리 시, 인산염처리 조성물이 Fe(III)을 함유하는 것이 또한 유리하다. 이러한 경우에 0.001 내지 0.2 g/l, 보다 바람직하게는 0.005 내지 0.1 g/l, 매우 바람직하게는 0.01 내지 0.05 g/l 범위의 Fe(III) 함량이 바람직하다.

[0036] 인산염처리 조성물은 추가로 바람직하게는, 하기 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 촉진제를 하기 바람직한 및 보다 바람직한 농도 범위로 포함한다:

나트로구아니딘	0.2 내지 3.0 g/l	0.2 내지 1.55 g/l
H ₂ O ₂	10 내지 100 mg/l	15 내지 50 mg/l
나트로구아니딘/H ₂ O ₂	0.2 내지 2.0 g/l / 10 내지 50 mg/l	0.2 내지 1.5 g/l / 15 내지 30 mg/l
아질산염	30 내지 300 mg/l	90 내지 150 mg/l
히드록실아민	0.1 내지 5 g/l	0.4 내지 3 g/l

[0037] 그러나, 나트로구아니딘과 관련하여서는, 0.1 내지 3.0 g/l 범위의 농도, 및 H₂O₂와 관련하여서는 5 내지 200 mg/l 범위의 농도가 이미 유리한 것으로 입증되었다.

[0038] 매우 바람직하게는, 적어도 1종의 촉진제는 H₂O₂이다.

[0039] 그러나, 바람직하게는, 인산염처리 조성물은 1 g/l 미만, 보다 바람직하게는 0.5 g/l 미만, 매우 바람직하게는 0.1 g/l 미만, 특히 바람직하게는 0.01 g/l 미만의 질산염을 함유한다.

[0040] 그 이유는, 아연도금된 표면의 경우에, 특히, 인산염처리 조성물 중의 질산염은 층-형성 반응의 추가의 가속을 야기하여 더 작은 코트 중량을 초래하지만, 특히 결정 내로의 망가니즈의 혼입을 감소시키기 때문이다. 그러나, 인산염 코팅의 망가니즈 함량이 지나치게 낮은 경우에, 그의 내알칼리성은 악화된다.

[0041] 내알칼리성은 또한, 후속 캐소드 전기코트 침착의 경우에 중요한 역할을 한다. 이와 같은 공정에서, 기판 표면에서 물의 전해 해리가 발생한다: 히드록시드 이온이 형성됨. 그 결과, 기판 계면에서의 pH가 상승한다. 이는 사실상 단지 전기코트 재료가 응집 및 침착될 수 있음을 의미한다. 그러나, 상승된 pH는 또한 결정질 인산염 층을 손상시킬 수도 있다.

[0042] 인산염처리 조성물은 바람직하게는 30 내지 55°C 범위의 온도를 갖는다.

[0043] 인산염처리 조성물은 추가로 하기 바람직한 및 보다 바람직한 파라미터 범위를 특징으로 할 수 있다:

FA	0.3 내지 2.0	0.7 내지 1.6
FA (dil.)	0.5 내지 8	1 내지 6
TAF	12 내지 28	22 내지 26
TA	12 내지 45	18 내지 35
A 값	0.01 내지 0.2	0.03 내지 0.15
온도 °C	30 내지 50°C	35 내지 45°C

[0044] 그러나, FA 파라미터와 관련하여서는, 0.2 내지 2.5 범위의 값, 및 온도와 관련하여서는 30 내지 55°C 범위의 값이 이미 유리한 것으로 입증되었다.

[0045] [0046] 상기 열거에서, "FA"는 유리 산을 나타내고, "FA (dil.)"는 유리 산 (희석)을 나타내고, "TAF"는 총 산, 피셔 (Total acid, Fischer)를 나타내고 "TA"는 총 산을 나타내며, "A 값"은 산가를 나타낸다.

[0047] 여기서, 이를 파라미터는 다음과 같이 결정된다:

[0049] 유리 산 (FA):

유리 산의 결정을 위해, 10 ml의 인산염처리 조성물을 적합한 용기, 예컨대 300 ml 엘렌마이어(Erlenmeyer) 플라스크 내로 피펫팅한다. 인산염처리 조성물이 착물 플루오라이드를 함유하는 경우에, 샘플에 추가의 2 내지 3 g의 염화칼슘을 첨가한다. 이어서, pH 미터 및 전극을 사용하여, 0.1 M NaOH에 의해 pH 3.6으로 적정을 실시한다. 상기 적정 시 소비된 0.1 M NaOH의 양 (인산염처리 조성물 10 ml 당 ml)은 관련 유리 산 (FA)의 값을 제공한다.

[0051] 유리 산 (희석) (FA (dil.)):

유리 산 (희석)의 결정을 위해, 10 ml의 인산염처리 조성물을 적합한 용기, 예컨대 300 ml 엘렌마이어 플라스크 내로 피펫팅한다. 후속적으로, 150 ml의 DI 수를 첨가한다. pH 미터 및 전극을 사용하여, 0.1 M NaOH에 의해 pH 4.7로 적정을 실시한다. 상기 적정 시 소비된 0.1 M NaOH의 양 (인산염처리 조성물 10 ml 당 ml)은 관련 유리 산 (희석) (FA (dil.))의 값을 제공한다. 유리 산 (FA)에 대한 차이로부터, 착물 플루오라이드의 양을 결정하는 것이 가능하다. 이 차이에 0.36배를 곱하면, 그 결과는 SiF_6^{2-} 로서의 착물 플루오라이드의 양 (g/l)이다.

[0053] 총 산, 피셔 (TAF):

유리 산 (희석)의 결정 후, 묽은 인산염처리 조성물을 옥살산칼륨 용액의 첨가 후, pH 미터 및 전극을 사용하여 0.1 M NaOH에 의해 pH 8.9로 적정하였다. 본 절차에서 0.1 M NaOH의 소비 (묽은 인산염처리 조성물 10 ml 당 ml)는 관련 총 산, 피셔 (TAF)를 제공한다. 이 수치에 0.71을 곱하면, 그 결과는 인산염 이온의 총량 (P_2O_5 로서 계산됨)이다 (문헌 [W. Rausch: "Die Phosphatierung von Metallen". Eugen G. Leuze-Verlag 2005, 3rd edition, pp. 332 ff] 참조).

[0055] 총 산 (TA):

총 산 (TA)은 존재하는 2가 양이온 및 또한 유리 및 결합 인산 (후자는 인산염임)의 총합이다. 이는 pH 미터 및 전극을 사용하여 0.1 M NaOH의 소비에 의해 결정된다. 이 목적을 위해서, 10 ml의 인산염처리 조성물을 적합한 용기, 예컨대 300 ml 엘렌마이어 플라스크 내로 피펫팅하고, 25 ml의 DI 수로 희석한다. 이에 이어, 0.1 M NaOH에 의해 pH 9로 적정한다. 본 절차 동안 소비 (묽은 인산염처리 조성물 10 ml 당 ml)는 총 산 (TA)의 소수점 수에 상응한다.

[0057] 산가 (A 값):

산가 (A 값)는 비 FA:TAF를 나타내고, 유리 산 (FA)에 대한 값을 총 산, 피셔 (TAF)에 대한 값으로 나눔으로써 수득된다.

[0059] 0.03 내지 0.065 범위, 보다 특히 0.04 내지 0.06 범위의 산가를 설정한 결과로서, 특히 용융 아연도금된 표면상의 코팅 접착이 추가로 개선됨은 놀라웠다.

[0060] 놀랍게도, 특히 금속 표면으로서 강철 또는 용융 아연도금된 시스템의 경우에, 45°C 미만, 바람직하게는 35 내지 45°C 범위의 인산염처리 조성물 온도는 추가로 개선된 부식 및 코팅 접착 값을 초래하는 것으로 드러났다.

[0061] 인산염처리 조성물은 실질적으로 니켈-무함유이다. 그것은 니켈 이온을 바람직하게는 0.1 g/l 미만, 보다 바람직하게는 0.01 g/l 미만 함유한다.

[0062] 금속 표면은 인산염처리 조성물로 바람직하게는 30 내지 480초 동안, 보다 바람직하게는 60 내지 300초 동안, 매우 바람직하게는 90 내지 240초 동안, 바람직하게는 침지 또는 분무에 의해 처리된다.

[0063] 금속 표면을 인산염처리 조성물로 처리하면, 처리된 표면에 따라, 금속 표면 상에 하기 바람직한 및 특히 바람직한 인산아연 코트 중량이 생성된다 (x-선 형광 분석 (XRF)에 의해 결정됨):

처리된 표면	인산아연 코트 중량 (g/m^2)	
강철	0.5 내지 6	1 내지 5
용융 아연도금된 시스템	1.0 내지 6	1.5 내지 5
전해 아연도금된 시스템	1.0 내지 6	1.5 내지 5
알루미늄	0.5 내지 6	1 내지 5

[0064]

[0065] 인산염처리 조성물로 처리 후, 금속 표면 바람직하게는 린싱되며, 보다 바람직하게는 완전 탈이온수 또는 메인 급수로 린싱된다. 금속 표면은 임의로, 애프터-린스 조성물로 처리 전 건조된다.

[0066]

본 발명의 방법에 따라, 인산염처리 조성물로 이미 처리된 (즉, 이미 인산염-코팅된) 금속 표면은 추가로 수성 애프터-린스 조성물로 처리된다.

[0067]

상기 애프터-린스 조성물은 농축물로부터 적합한 용매로, 바람직하게는 물로의 1 내지 1000배, 바람직하게는 5 내지 500배 희석, 및 필요한 경우에, pH-변경 물질의 첨가에 의해 수득될 수 있다.

[0068]

한 실시양태에 따라, 애프터-린스 조성물은 하기 금속의 이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 이온 중 적어도 1종을 하기 바람직한, 보다 바람직한 및 특히 바람직한 농도 범위로 포함한다 (모두 해당 금속으로서 계산됨):

Mo	1 내지 1000 mg/l	10 내지 500 mg/l	20 내지 225 mg/l
Cu	1 내지 1000 mg/l	100 내지 500 mg/l	150 내지 225 mg/l
Ag	1 내지 500 mg/l	5 내지 300 mg/l	20 내지 150 mg/l
Au	1 내지 500 mg/l	10 내지 300 mg/l	20 내지 200 mg/l
Pd	1 내지 200 mg/l	5 내지 100 mg/l	15 내지 60 mg/l
Sn	1 내지 500 mg/l	2 내지 200 mg/l	3 내지 100 mg/l
Sb	1 내지 500 mg/l	2 내지 200 mg/l	3 내지 100 mg/l
Ti	20 내지 500 mg/l	50 내지 300 mg/l	50 내지 150 mg/l
Zr	20 내지 500 mg/l	50 내지 300 mg/l	50 내지 150 mg/l
Hf	20 내지 500 mg/l	50 내지 300 mg/l	50 내지 150 mg/l

[0069]

[0070] 애프터-린스 용액 중에 존재하는 금속 이온은 처리하고자 하는 표면 상에, 바람직하게는 적어도 두 산화상태의 해당 금속 양이온 (예를 들어, 몰리브데넘 또는 주석)을 함유하는 염의 형태로 - 보다 특히, 옥시드 히드록시드, 히드록시드, 스페넬 또는 결합 스페넬의 형태로 - 또는 원소 형태로 (예를 들어, 구리, 은, 금 또는 팔라듐) 침착된다.

[0071]

바람직한 한 실시양태에 따라, 금속 이온은 몰리브데넘 이온이다. 그것들은 바람직하게는 몰리브덴산염으로서, 보다 바람직하게는 헵타몰리브덴산암모늄으로서, 매우 바람직하게는 헵타몰리브덴산암모늄 \times 7 H_2O 로서 애프터-린스 조성물에 첨가된다. 몰리브데넘 이온은 또한 몰리브덴산나트륨으로서 첨가될 수도 있다.

[0072]

대안적으로, 몰리브데넘 이온은 예를 들어, 몰리브데넘 양이온을 함유하는 적어도 1종의 염, 예컨대 염화몰리브데넘의 형태로 애프터-린스 조성물에 첨가된 후, 적합한 산화제에 의해, 예를 들어 상기에서 서두에 기재된 촉진제에 의해 몰리브덴산염으로 산화될 수 있다. 이러한 경우에, 애프터-린스 조성물은 자체적으로 상응하는 산화제를 포함한다.

[0073]

추가로 바람직하게는, 애프터-린스 조성물은 몰리브데넘 이온과 함께 구리 이온, 주석 이온 또는 지르코늄 이온을 포함한다.

[0074]

특히 바람직하게는, 그것은 몰리브데넘 이온과 함께 지르코늄 이온, 및 또한, 임의로, 보다 특히 폴리아민, 폴

리에틸렌아민, 폴리아닐린, 폴리이민, 폴리에틸렌이민, 폴리티오펜 및 폴리피롤의 중합체 부류, 및 또한 그의 혼합물 및 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 중합체 또는 공중합체, 및 폴리아크릴산을 포함하며, 몰리브데넘 이온 및 지르코늄 이온의 양은 각 경우에 10 내지 500 mg/l (금속으로서 계산됨)의 범위이다.

[0075] 여기서, 몰리브데넘 이온의 양은 바람직하게는 20 내지 225 mg/l, 보다 바람직하게는 50 내지 225 mg/l, 매우 바람직하게는 100 내지 225 mg/l의 범위이고, 지르코늄 이온의 양은 바람직하게는 50 내지 300 mg/l, 보다 바람직하게는 50 내지 150 mg/l의 범위이다.

[0076] 추가의 바람직한 실시양태에 따라, 금속 이온은 구리 이온이다. 그와 같은 경우에 애프터-린스 용액은 바람직하게는 이들 이온을 100 내지 500 mg/l, 보다 바람직하게는 150 내지 225 mg/l의 농도로 포함한다.

[0077] 추가의 실시양태에 따라, 본 발명의 애프터-린스 조성물은 폴리아민, 폴리에틸렌아민, 폴리아닐린, 폴리이민, 폴리에틸렌이민, 폴리티오펜 및 폴리피롤의 중합체 부류, 및 또한 그의 혼합물 및 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 중합체를 포함한다.

[0078] 적어도 1종의 중합체는 바람직하게는 0.1 내지 5 g/l, 보다 바람직하게는 0.1 내지 3 g/l, 보다 바람직하게는 0.3 내지 2 g/l의 범위, 매우 바람직하게는 0.5 내지 1.5 g/l (순수한 중합체로서 계산됨)의 범위의 농도로 존재한다.

[0079] 사용되는 중합체는 바람직하게는 양이온성 중합체, 특히 폴리아민, 폴리에틸렌아민, 폴리이민 및/또는 폴리에틸렌이민이다. 폴리아민 및/또는 폴리이민, 매우 바람직하게는 폴리아민이 사용하기에 특히 바람직하다.

[0080] 제3 실시양태에 따라, 본 발명의 애프터-린스 조성물은 몰리브데넘, 구리, 은, 금, 팔라듐, 주석, 안티모니, 티타늄, 지르코늄 및 하프늄 이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 이온 중 적어도 1종 및 폴리아민, 폴리에틸렌아민, 폴리아닐린, 폴리이민, 폴리에틸렌이민, 폴리티오펜 및 폴리피롤의 중합체 부류, 및 또한 그의 혼합물 및 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 중합체를 각 경우에 하기 바람직한, 보다 바람직한 및 특히 바람직한 농도 범위 (중합체는 순수한 중합체로서 계산되고, 금속 이온은 해당 금속으로서 계산됨)로 포함한다.

Mo	1 내지 1000 mg/l	10 내지 500 mg/l	20 내지 225 mg/l
Cu	1 내지 1000 mg/l	100 내지 500 mg/l	150 내지 225 mg/l
Ag	1 내지 500 mg/l	5 내지 300 mg/l	20 내지 150 mg/l
Au	1 내지 500 mg/l	10 내지 300 mg/l	20 내지 200 mg/l
Pd	1 내지 200 mg/l	5 내지 100 mg/l	15 내지 60 mg/l
Sn	1 내지 500 mg/l	2 내지 200 mg/l	3 내지 100 mg/l
Sb	1 내지 500 mg/l	2 내지 200 mg/l	3 내지 100 mg/l
Ti	20 내지 500 mg/l	50 내지 300 mg/l	50 내지 150 mg/l
Zr	20 내지 500 mg/l	50 내지 300 mg/l	50 내지 150 mg/l
Hf	20 내지 500 mg/l	50 내지 300 mg/l	50 내지 150 mg/l
중합체	0.1 g/l 내지 3 g/l	0.3 g/l 내지 2 g/l	0.5 내지 1.5 g/l

[0081]

[0082] 바람직한 한 실시양태에 따라, 적어도 1종의 중합체는, 각 경우에 하기 바람직한, 보다 바람직한 및 특히 바람직한 농도 범위 (중합체는 순수한 중합체로서 계산되고, 금속 이온은 해당 금속으로서 계산됨)의, 양이온성 중합체, 보다 특히 폴리아민 및/또는 폴리이민이고, 금속 이온은 구리 이온, 몰리브데넘 이온 및/또는 지르코늄 이온이다.

Mo	1 내지 1000 mg/l	10 내지 500 mg/l	20 내지 225 mg/l
Cu	1 내지 1000 mg/l	100 내지 500 mg/l	150 내지 225 mg/l
Zr	20 내지 500 mg/l	50 내지 300 mg/l	50 내지 150 mg/l
양이온성 중합체	0.1 g/l 내지 3 g/l	0.3 g/l 내지 2 g/l	0.5 g/l 내지 1.5 g/l

[0083]

애프터-린스 조성물 - 특히, 금속 표면이 알루미늄 또는 알루미늄 합금인 경우 -은 바람직하게는 추가로, 착물화된 형태의 Ti, Zr 및/또는 Hf를 20 내지 500 mg/l, 보다 바람직하게는 50 내지 300 mg/l, 매우 바람직하게는 50 내지 150 mg/l (금속으로서 계산됨) 포함한다. 해당 착물은 바람직하게는 플루오로 착물이다. 또한, 애프터-린스 조성물은 바람직하게는 10 내지 500 mg/l, 보다 바람직하게는 15 내지 100 mg/l, 매우 바람직하게는 15 내지 50 mg/l의 유리 플루오라이드를 포함한다.

[0085]

특히 바람직하게는 애프터-린스 조성물은 착물화된 형태의 Zr (금속으로서 계산됨), 및 몰리브데넘, 구리, 은, 금, 팔라듐, 주석 및 안티모니 이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 이온 중 적어도 1종, 바람직하게는 몰리브데넘 이온을 포함한다.

[0086]

착물화된 형태의 Ti, Zr 및/또는 Hf를 포함하는 애프터-린스 조성물은 바람직하게는 추가로, 적어도 1종의 유기 실란 및/또는 그의 적어도 1종의 가수분해 생성물 (즉, 유기실란올) 및/또는 그의 적어도 1종의 축합 생성물 (즉, 유기실록산/폴리유기실록산)을 5 내지 200 mg/l, 보다 바람직하게는 10 내지 100 mg/l, 매우 바람직하게는 20 내지 80 mg/l (Si로서 계산됨)의 농도 범위로 포함한다.

[0087]

적어도 1종의 유기실란은 바람직하게는 적어도 1개의 아미노 기를 함유한다. 보다 바람직하게는 유기실란은, 아미노프로필실란을 및/또는 2-아미노에틸-3-아미노프로필실란을로 가수분해될 수 있는 것이고/거나, 비스(트리메톡시실릴프로필)아민이다.

[0088]

애프터-린스 조성물의 pH는 바람직하게는 산성 범위, 보다 바람직하게는 3 내지 5의 범위, 매우 바람직하게는 3.5 내지 5의 범위이다.

[0089]

놀랍게도, pH를 낮추면 인산염-코팅된 금속 표면 상의 몰리브데넘 이온의 침착이 촉진되는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 몰리브데넘 이온을 포함하는 애프터-린스 용액의 경우에, pH는 바람직하게는 3.5 내지 4.5, 보다 바람직하게는 3.5 내지 4.0이다.

[0090]

애프터-린스 조성물은 실질적으로 니켈-무함유이다. 그것은 니켈 이온을 바람직하게는 0.1 g/l 미만, 보다 바람직하게는 0.01 g/l 미만 함유한다.

[0091]

애프터-린스 조성물은 바람직하게는 15 내지 40°C 범위의 온도를 갖는다. 금속 표면은 애프터-린스 조성물로 바람직하게는 10 내지 180초 동안, 보다 바람직하게는 20 내지 150초 동안, 특히 바람직하게는 30 내지 120초 동안, 바람직하게는 침지 또는 분무에 의해 처리된다.

[0092]

본 발명은 추가로, 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 인산염-코팅된 금속 표면에 관한 것이다.

[0093]

본 발명의 방법은 인산염 층에 규정된 기공을 생성함으로써, 인산염-코팅된 금속 표면의 전기 전도도가 특정 방식으로 조정될 수 있게 한다. 이러한 경우에 대안적으로 전도도는 니켈-함유 인산염 코팅에 의해 제공된 상응하는 금속 표면의 전도도보다 더 크거나, 그와 동일하거나 또는 그보다 더 작을 수 있다.

[0094]

본 발명의 방법에 의해 조정되는 인산염-코팅된 금속 표면의 전기 전도도는 애프터-린스 용액 중의 소정의 금속 이온 및/또는 중합체의 농도의 변화에 의해 영향을 받을 수 있다.

[0095]

이어서, 전기코트 재료는 인산염-코팅된 금속 표면 - 또한 애프터-린스 조성물로 처리된 것 -, 및 적용된 코팅 시스템 상에 캐소드 침착될 수 있다.

[0096]

이러한 경우에 금속 표면은 애프터-린스 조성물로 처리 후, 임의로 먼저 바람직하게는 탈이온수로 린싱되고, 임의로 건조된다.

[0097]

하기 본 명세서에서는, 본 발명을 어떠한 제한을 부과하는 것으로 이해되어서는 안되는 작업 실시예, 및 비교 실시예에 의해 예시하도록 의도된다.

[0098] 비교 실시예 1

[0099] 전해 아연도금된 강철 (ZE)로 제조된 시험 플레이트를 Zn 1.3 g/1, Mn 1 g/1, PO_4^{3-} 13 g/1 (P_2O_5 로서 계산됨), NO_3^- 3 g/1 및 또한 니켈 1 g/1를 함유하는 53°C의 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 애프터-렌스는 수행하지 않았다. 이어서, 전류 밀도 i (A/cm^2)를, 은/염화은 (Ag/AgCl) 전극에 대해 인가된 전압 E (V)에 걸쳐 측정하였다 (도 1 참조: ZE_변동11_2: 곡선 3). 측정은 선형 스윕 볼타메트리에 의해 실시하였다 (전위 범위: -1.1 내지 -0.2 V_{ref} ; 스캔 속도: 1 mV/s).

[0100] 모든 본 발명에 따른 실시예 및 비교 실시예에서, 측정된 전류 밀도 i 는 전환 코팅의 전기 전도도에 의존적이다. 규칙은 다음과 같다: 측정된 전류 밀도 i 가 높을수록, 전환 코팅의 전기 전도도 또한 높다. 액체 매질에서 가능한 종류의 전기 전도도 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)의 직접 측정은 전환 코팅의 경우에 수행될 수 없다.

[0101] 따라서, 여기서, 니켈-함유 전환 코팅에 대해 측정된 전류 밀도 i 는 항상, 소정 전환 코팅의 전기 전도도에 대해 이루어진 서술에 대한 기준점으로서의 기능을 한다.

[0102] 도면 1 내지 4에서 표시 "1E"는 항상 "10"을 나타낸다. 따라서, 예를 들어, "1E-4"는 " 10^{-4} "를 의미한다.

[0103] 비교 실시예 2

[0104] 비교 실시예 1에 따른 시험 플레이트를, 애프터-렌스 없이, Zn 1.3 g/1, Mn 1 g/1, PO_4^{3-} 16 g/1 (P_2O_5 로서 계산됨) 및 NO_3^- 2 g/1를 함유하는 53°C의 니켈-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅한 후, 전류 밀도 i 를 비교 실시예 1에서와 같이 전압 E 에 걸쳐 측정하였다 (도 1 참조. ZE_변동1_1: 곡선 1; ZE_변동1_3: 곡선 2).

[0105] 도 1로부터 볼 수 있는 바와 같이, 니켈-무함유 시스템 (비교 실시예 2)의 휴지 전위는 니켈-함유 시스템 (비교 실시예 1)의 휴지 전위에 비해 좌측으로 이동하였다. 전기 전도도는 또한 더 낮다: 곡선 1 및 또한 곡선 2의 "아암(arm)"이 각 경우에 곡선 3 아래에 (즉, 더 낮은 전류 밀도쪽으로) 위치함.

[0106] 비교 실시예 3

[0107] 비교 실시예 1에 따른 시험 플레이트를 비교 실시예 2에 따른 니켈-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF_6^{2-} 약 120 mg/1 (Zr 로서 계산됨)를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-렌스 용액으로 처리하였다. 전압 E 에 걸쳐 전류 밀도 i 를 비교 실시예 1에서와 같이 측정하였다 (도 2 참조. ZE_변동6_1: 곡선 1; ZE_변동6_2: 곡선 2). 비교 실시예 1과 비교하였다 (도 2: ZE_변동11_2: 곡선 3).

[0108] 도 2로부터 볼 수 있는 바와 같이, ZrF_6^{2-} -함유 애프터-렌스 용액을 사용할 때의 니켈-무함유 시스템 (비교 실시예 3)의 휴지 전위는 니켈-함유 시스템 (비교 실시예 1)의 휴지 전위에 비해 좌측으로 이동하였다. 전기 전도도 또한 상술된 니켈-무함유 시스템에 비해 더 낮다 (비교 실시예 2에 대한 관찰 참조).

[0109] 실시예 1

[0110] 비교 실시예 1에 따른 시험 플레이트를 비교 실시예 2에 따른 니켈-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, 구리 이온 약 220 mg/1를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-렌스 용액으로 처리하였다. 전압 E 에 걸쳐 전류 밀도 i 를 비교 실시예 1에서와 같이 측정하였다 (도 3 참조. ZE_변동2_1: 곡선 1; ZE_변동2_2: 곡선 2). 비교 실시예 1과 또 다시 비교하였다 (도 3: ZE_변동11_2: 곡선 3).

[0111] 도 3으로부터 볼 수 있는 바와 같이, 구리 이온을 함유하는 애프터-렌스 용액을 사용할 때의 니켈-무함유 시스템 (실시예 1)의 휴지 전위는 니켈-함유 시스템 (비교 실시예 1)의 휴지 전위에 상응하였다. 본 니켈-무함유 시스템의 전도도는 니켈-함유 시스템의 전도도에 비해 약간 증가하였다.

[0112] 실시예 2

[0113] 비교 실시예 1에 따른 시험 플레이트를 비교 실시예 2에 따른 니켈-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, 전기 전도성 폴리아민 (루파민(Lupamin)® 9030, 제조

원 바스프(BASF)) 약 1 g/1 (순수한 중합체를 기초로 계산됨)를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다. 전압 E에 걸쳐 전류 밀도 i를 비교 실시예 1에서와 같이 측정하였다 (도 4 참조. ZE_변동3_1: 곡선 1; ZE_변동3_2: 곡선 2). 비교 실시예 1과 비교하였다 (도 4: ZE_변동11_2: 곡선 3).

[0114] 도 4로부터 볼 수 있는 바와 같이, 전기 전도성 중합체를 함유하는 애프터-린스 용액을 사용할 때의 니켈-무함유 시스템 (실시예 2)의 휴지 전위는 니켈-함유 시스템 (비교 실시예 1)의 휴지 전위에 상응하였다. 니켈-무함유 시스템의 전기 전도도는 그의 니켈-함유 대응물에 비해 약간 감소하였다.

비교 실시예 4

[0116] 용융 아연도금된 강철 (EA)로 제조된 시험 플레이트를 비교 실시예 1에 따른 1 g/1의 니켈을 함유하는 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF_6^{2-} 약 120 mg/1 (Zr 로서 계산됨)를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리한 후, 전류 밀도 i (A/cm^2)를 은/염화은 ($Ag/AgCl$) 전극에 대해 인가된 전압 E (V)에 걸쳐 측정하였다 (도 5 참조: EA 173: 곡선 1). 측정은 선형 스윕 볼타메트리에 의해 이루어졌다.

비교 실시예 5

[0118] 비교 실시예 4에 따른 시험 플레이트를, 애프터-린스 없이, Zn 1.2 g/1, Mn 1 g/1 및 PO_4^{3-} 16 g/1 (P_2O_5 로서 계산됨)를 함유하는 35°C의 니켈-무함유 및 질산염-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅한 후, 전압 E에 걸쳐 전류 밀도 i를 비교 실시예 3에 따라 측정하였다 (도 5 참조. EA 167: 곡선 3; EA 167 2: 곡선 2).

[0119] 도 5로부터 볼 수 있는 바와 같이, 니켈-무함유 시스템 (비교 실시예 5)의 휴지 전위는 니켈-함유 시스템 (비교 실시예 4)의 휴지 전위에 비해 우측으로 이동하였다. 니켈-함유 시스템에 대한 전기 전도도는 훨씬 더 낮은데, 이는 ZrF_6^{2-} -함유 애프터-린스 용액에 의한 부동태화에 기인한다.

실시예 3

[0121] 비교 실시예 4에 따른 시험 플레이트를 비교 실시예 2에 따른 니켈-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF_6^{2-} 약 120 mg/1 (Zr 로서 계산됨) 및 몰리브데넘 이온 220 mg/1를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다. 전압 E에 걸쳐 전류 밀도 i를 비교 실시예 1에 따라 측정하였다 (도 6 참조. EA 178: 곡선 3; EA 178 2: 곡선 2). 비교 실시예 3과 비교하였다 (도 6: EA 173: 곡선 1).

[0122] 도 6으로부터 볼 수 있는 바와 같이, ZrF_6^{2-} 및 몰리브데넘 이온을 함유하는 애프터-린스 용액을 사용할 때의 니켈-무함유 시스템 (실시예 3)의 휴지 전위는 니켈-함유 시스템 (비교 실시예 4)의 휴지 전위에 상응하였다. ZrF_6^{2-} -함유 애프터-린스 용액 (비교 실시예 4)에 몰리브데넘 이온 (실시예 3)을 첨가함으로써, 기판 표면 상의 전도도를 유의하게 증가시키는 것이 가능하였다.

[0123] 인산염처리를 실시한 후, 비교 실시예 1 내지 3 (CE1 내지 CE3) 및 또한 실시예 1 및 2 (E1 및 E2)에 따른 시험 플레이트를 캐소드 전기코트 재료 및 또한 표준 자동차 코팅 시스템 (충전제, 베이스코트, 클리어코트)으로 코팅한 다음, DIN EN ISO 2409 크로스-컷 시험을 적용하였다. 각 경우에 3개의 금속 패널에 대해 응축수에 240시간 동안 노출 전후에 시험하였다 (DIN EN ISO 6270-2 CH). 상응하는 결과는 표 1에서 찾아볼 수 있다. 이들 결과에서, 크로스-컷 결과 0은 최상 및 결과 5는 최악의 결과이다. 여기서 결과 0 및 1은 필적하는 품질이다.

[0124]

표 1

(비)교 실시예	크로스-컷	
	노출 전 (0-5)	노출 후 (0-5)
CE1	0/0/0	1/1/0
CE2	1/0/0	3/1/0
CE3	0/0/1	1/5/4
E1	1/0/0	0/0/1
E2	1/1/1	1/1/1

[0125]

[0126] 표 1은 노출 후 각 경우에 CE2 및 특히 CE3의 불량한 결과를 보여주는 반면, E1 (구리 이온) 및 E2 (전기 전도성 폴리아민)는 CE1 (니켈-함유 인산염처리)에 적어도 필적하고 우수한 결과를 제공하였다.

[0127]

비교 실시예 6

[0128]

용융 아연도금된 강철 (EA)로 제조된 시험 플레이트를 아질산염 가속 (약 90 mg/1의 아질산염)과 함께 Zn 1.1 g/1, Mn 1 g/1, PO₄³⁻ 13.5 g/1 (P₂O₅로서 계산됨), NO₃⁻ 3 g/1 및 또한 니켈 1 g/1를 함유하는 53°C의 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF₆²⁻ 약 120 mg/1 (Zr로서 계산됨)를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

[0129]

비교 실시예 7

[0130]

비교 실시예 6에 따른 시험 플레이트를 아질산염 가속 (약 90 mg/1의 아질산염)과 함께 Zn 1.1 g/1, Mn 1 g/1, PO₄³⁻ 17 g/1 (P₂O₅로서 계산됨) 및 NO₃⁻ 0.5 g/1를 함유하는 35°C의 니켈-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF₆²⁻ 약 120 mg/1 (Zr로서 계산됨) 및 몰리브데넘 이온 220 mg/1를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

[0131]

실시예 4

[0132]

비교 실시예 6에 따른 시험 플레이트를 아질산염 가속 (약 90 mg/1의 아질산염)과 함께 Zn 1.1 g/1, Mn 1 g/1 및 PO₄³⁻ 17 g/1 (P₂O₅로서 계산됨)를 함유하는 35°C의 니켈-무함유 및 질산염-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF₆²⁻ 약 120 mg/1 (Zr로서 계산됨) 및 몰리브데넘 이온 220 mg/1를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

[0133]

비교 실시예 8

[0134]

비교 실시예 6에 따른 시험 플레이트를 과산화물 가속 (약 80 mg/1의 H₂O₂)과 함께 Zn 1.1 g/1, Mn 1 g/1, PO₄³⁻ 17 g/1 (P₂O₅로서 계산됨) 및 NO₃⁻ 0.5 g/1를 함유하는 35°C의 니켈-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF₆²⁻ 약 120 mg/1 (Zr로서 계산됨) 및 몰리브데넘 이온 220 mg/1를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

[0135]

실시예 5

[0136]

비교 실시예 6에 따른 시험 플레이트를 과산화물 가속 (약 80 mg/1의 H₂O₂)과 함께 Zn 1.1 g/1, Mn 1 g/1 및 PO₄³⁻ 17 g/1 (P₂O₅로서 계산됨)를 함유하는 35°C의 니켈-무함유 및 질산염-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF₆²⁻ 약 120 mg/1 (Zr로서 계산됨) 및 몰리브데

넘 이온 220 mg/l를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

[0137] 인산염처리를 실시한 후, 비교 실시예 6 내지 8 (CE6 내지 CE8) 및 또한 실시예 4 및 5 (E4 및 E5)에 따른 시험 플레이트를 캐소드 전기코트 재료 및 또한 표준 자동차 코팅 시스템 (충전제, 베이스코트, 클리어코트)으로 코팅한 후, DIN EN ISO 2409 크로스-컷 시험을 적용하였다. 각 경우에 3개의 금속 패널에 대해 응축수에 240시간 동안 노출 전후에 시험하였다 (DIN EN ISO 6270-2 CH). 상응하는 결과는 표 2에서 찾아볼 수 있다.

표 2

(비교) 실시예	크로스-컷	
	노출 전 (0-5)	노출 후 (0-5)
CE6	0/0/0	0/0/0
CE7	5/5/5	5/5/5
E4	1/0/0	1/0/1
CE8	5/4/5	5/5/5
E5	0/1/0	1/1/1

[0139]

표 2는 CE6에 비해 CE7 (아질산염-가속) 및 또한 CE8 (과산화물-가속)의 불량한 결과를 보여주는 반면, E4 (아질산염-가속) 및 E5 (과산화물-가속)는 우수한 결과 - CE6 (니켈-함유 인산염처리)에 대한 것에 필적함 -를 초래하였다.

비교 실시예 9

[0142] 용융 아연도금된 강철 (EA)로 제조된 시험 플레이트를 아질산염 가속 (약 90 mg/l의 아질산염)과 함께 Zn 1.1 g/l, Mn 1 g/l, PO₄³⁻ 13.5 g/l (P₂O₅로서 계산됨), NO₃⁻ 3 g/l 및 또한 니켈 1 g/l를 함유하는 53°C의 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF₆²⁻ 약 120 mg/l (Zr로서 계산됨)를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

실시예 6

[0144] 비교 실시예 9에 따른 시험 플레이트를 과산화물 가속 (약 80 mg/l의 H₂O₂)과 함께 Zn 1.1 g/l, Mn 1 g/l 및 PO₄³⁻ 17 g/l (P₂O₅로서 계산됨)를 함유하는 35°C의 니켈-무함유 및 질산염-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF₆²⁻ 약 120 mg/l (Zr로서 계산됨) 및 몰리브데 넘 이온 220 mg/l를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

비교 실시예 10

[0146] 깨끗한 강철로 제조된 시험 플레이트를 아질산염 가속 (약 90 mg/l의 아질산염)과 함께 Zn 1.1 g/l, Mn 1 g/l, PO₄³⁻ 13.5 g/l (P₂O₅로서 계산됨), NO₃⁻ 3 g/l 및 또한 니켈 1 g/l를 함유하는 53°C의 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF₆²⁻ 약 120 mg/l (Zr로서 계산됨)를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

실시예 7

[0148] 비교 실시예 10에 따른 시험 플레이트를 과산화물 가속 (약 80 mg/l의 H₂O₂)과 함께 Zn 1.1 g/l, Mn 1 g/l 및 PO₄³⁻ 17 g/l (P₂O₅로서 계산됨)를 함유하는 35°C의 니켈-무함유 및 질산염-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF₆²⁻ 약 120 mg/l (Zr로서 계산됨) 및 몰리브데

넘 이온 220 mg/1를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

[0149] 비교 실시예 11

[0150] 전해 아연도금된 강철 (ZE)로 제조된 시험 플레이트를 아질산염 가속 (약 90 mg/1의 아질산염)과 함께 Zn 1.1 g/1, Mn 1 g/1, PO₄³⁻ 13.5 g/1 (P₂O₅로서 계산됨), NO₃⁻ 3 g/1 및 또한 니켈 1 g/1를 함유하는 53°C의 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF₆²⁻ 약 120 mg/1 (Zr로서 계산됨)를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

[0151] 실시예 8

[0152] 비교 실시예 11에 따른 시험 플레이트를 과산화물 가속 (약 80 mg/1의 H₂O₂)과 함께 Zn 1.1 g/1, Mn 1 g/1 및 PO₄³⁻ 17 g/1 (P₂O₅로서 계산됨)를 함유하는 35°C의 니켈-무함유 및 질산염-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF₆²⁻ 약 120 mg/1 (Zr로서 계산됨) 및 몰리브데넘 이온 220 mg/1를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

[0153] 인산염처리를 실시한 후, 비교 실시예 9 내지 11 (CE9 내지 CE11) 및 또한 실시예 6 내지 8 (E6 내지 E8)에 따른 시험 플레이트를 캐소드 전기코트 재료 및 또한 표준 자동차 페인트 시스템 (충전제, 베이스코트, 클리어코트)으로 코팅하고, CE6 내지 CE8, E4 및 E5에 대해 상기에서 서두에 기재된 크로스-컷 시험을 적용하였다. 그 결과는 표 3에 요약되어 있다.

[0154] 추가로, 상기 시험 플레이트에 대해 VDA 시험 (VDA 621-415)을 적용하였으며, 이로써 스톤 칩핑 후의 코팅 파괴 (U) (mm) 및 또한 코팅 탈착이 결정되었다 (DIN EN ISO 20567-1, 방법 C). 여기서, 스톤 칩핑이 실시된 후 결과 0은 최상 및 결과 5는 최악이다. 1.5까지의 수치는 우수한 것으로 간주된다. 그 결과는 마찬가지로 표 3에 요약되어 있다.

[0155] 표 3

(비교) 실시예	크로스-컷		VDA	
	노출 전 (0-5)	노출 후 (0-5)	U (mm)	스톤 칩핑
CE9	0/0/0	0/0/0	0.3 / 0.3 / 0.5	0.5 / 0.5 / 0.5
E6	0/0/1	1/1/1	0.8 / 1 / 1.3	1 / 1 / 0.5
CE10	0/0/0	0/0/0	0.5 / 0.5 / 0.3	1 / 1 / 1
E7	0/0/0	0/0/0	0.8 / 0.8 / 0.8	1 / 0.5 / 1
CE11	0/0/0	0/0/0	0.8 / 0.8 / 0.5	0.5 / 0.5 / 0.5
E8	0/0/0	1/0/1	1.5 / 1.8 / 1.3	1 / 1 / 1

[0156] [0157] 표 3은, 용융 아연도금된 강철 (E6) 및 깨끗한 강철 (E7) 및 또한 전해 아연도금된 강철 (E8) 둘 다 상에서 본 발명의 니켈-무함유 공정으로 달성될 수 있는 우수한 결과를 보여준다. 이들 결과는 각 경우에 니켈-함유 공정에 필적한다 (E6과 CE9, E7과 CE10, 및 E8과 CE11 참조).

[0158] 비교 실시예 12

[0159] 용융 아연도금된 강철 (EA)로 제조된 시험 플레이트를 아질산염 가속 (약 90 mg/1의 아질산염)과 함께 Zn 1.1 g/1, Mn 1 g/1, PO₄³⁻ 13.5 g/1 (P₂O₅로서 계산됨), NO₃⁻ 3 g/1 및 또한 니켈 1 g/1를 함유하는 53°C의 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF₆²⁻ 약 120 mg/1 (Zr로서 계산됨)를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

[0160] 실시예 9

[0161] 비교 실시예 12에 따른 시험 플레이트를 과산화물 가속 (약 80 mg/1의 H₂O₂)과 함께 Zn 1.1 g/1, Mn 1 g/1 및 PO₄³⁻ 17 g/1 (P₂O₅로서 계산됨)를 함유하는 35°C의 니켈-무함유 및 질산염-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF₆²⁻ 약 120 mg/1 (Zr로서 계산됨) 및 몰리브데넘 이온 220 mg/1를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

실시예 10

[0163] 비교 실시예 12에 따른 시험 플레이트를 과산화물 가속 (약 50 mg/1의 H₂O₂)과 함께 Zn 1.2 g/1, Mn 1 g/1 및 PO₄³⁻ 13 g/1 (P₂O₅로서 계산됨)를 함유하는 45°C의 니켈-무함유 및 질산염-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF₆²⁻ 약 120 mg/1 (Zr로서 계산됨) 및 몰리브데넘 이온 220 mg/1를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

비교 실시예 13

[0165] 깨끗한 강철로 제조된 시험 플레이트를 아질산염 가속 (약 90 mg/1의 아질산염)과 함께 비교 실시예 12에 따른 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF₆²⁻ 약 120 mg/1 (Zr로서 계산됨)를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

실시예 11

[0167] 비교 실시예 13에 따른 시험 플레이트를 과산화물 가속 (약 80 mg/1의 H₂O₂)과 함께 실시예 9에 따른 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF₆²⁻ 약 120 mg/1 (Zr로서 계산됨) 및 몰리브데넘 이온 220 mg/1를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

실시예 12

[0169] 비교 실시예 13에 따른 시험 플레이트를 과산화물 가속 (약 50 mg/1의 H₂O₂)과 함께 실시예 10에 따른 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF₆²⁻ 약 120 mg/1 (Zr로서 계산됨) 및 몰리브데넘 이온 220 mg/1를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

비교 실시예 14

[0171] AA6014 S로 제조된 시험 플레이트를 아질산염 가속 (약 90 mg/1의 아질산염)과 함께 비교 실시예 12에 따른 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF₆²⁻ 약 120 mg/1 (Zr로서 계산됨)를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

실시예 13

[0173] 비교 실시예 14에 따른 시험 플레이트를 과산화물 가속 (약 80 mg/1의 H₂O₂)과 함께 실시예 9에 따른 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF₆²⁻ 약 120 mg/1 (Zr로서 계산됨) 및 몰리브데넘 이온 220 mg/1를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

실시예 14

[0175] 비교 실시예 14에 따른 시험 플레이트를 과산화물 가속 (약 50 mg/1의 H₂O₂)과 함께 실시예 10에 따른 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF₆²⁻ 약 120 mg/1 (Zr로서 계산됨) 및 몰리브데넘 이온 220 mg/1를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

[0176] 인산염처리를 실시한 후, 비교 실시예 12 내지 14 (CE12 내지 CE14) 및 또한 실시예 9 내지 14 (E9 내지 E14)에 따른 시험 플레이트를 캐소드 전기코트 재료 및 또한 표준 자동차 코팅 시스템 (충전제, 베이스코트, 클리어코트)으로 코팅하였다.

[0177] 비교 실시예 12 및 13 (CE12 및 CE13) 및 또한 실시예 9 내지 12 (E9 내지 E12)의 시험 플레이트에 대해 상기에 서 서두에 기재된 VDA 시험을 적용하였다. 그 결과는 표 4에 요약되어 있다.

[0178] 반면, 비교 실시예 14 (CE14) 및 또한 실시예 13 및 14 (E13 및 E14)의 시험 플레이트에 대해 DIN EN ISO 9227에 따른 240시간 CASS 시험을 적용하였다. 그 결과는 표 5에 요약되어 있다.

[0179]

표 4

(비교) 실시예	VDA	
	U (mm)	스톤 칩핑
CE12	0.1 / 0.1 / 0.3	0.5 / 0.5 / 0.5
E9	0.8 / 0.8 / 0.3	1.5 / 1.5 / 1.5
E10	0.3 / 0.3 / 0.3	1 / 1 / 1
CE13	0.3 / 0.5 / 0.5	0.5 / 0.5 / 0.5
E11	1 / 0.5 / 1.3	1 / 1.5 / 1.5
E12	1.3 / 1.3 / 1	1 / 1 / 1

[0180]

표 5

(비교) 실시예	CASS
CE14	0.8 / 0.8 / 0.8
E13	1.5 / 1.5 / 1.5
E14	1.5 / 1.5 / 1.3

[0182]

실시예 15

[0183] 용융 아연도금된 강철 (EA)로 제조된 시험 플레이트를 과산화물 가속 (약 80 mg/1의 H₂O₂)과 함께 Zn 1.1 g/1, Mn 1 g/1 및 P₀₄³⁻ 17 g/1 (P₂O₅로서 계산됨)를 함유하는 35°C의 니켈-무함유 및 또한 질산염-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 인산염처리 용액의 산가를 0.07로 조정하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF₆²⁻ 약 120 mg/1 (Zr로서 계산됨) 및 몰리브데넘 이온 220 mg/1를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

[0184]

실시예 16

[0185] 용융 아연도금된 강철 (EA)로 제조된 시험 플레이트를 과산화물 가속 (약 80 mg/1의 H₂O₂)과 함께 Zn 1.1 g/1, Mn 1 g/1 및 P₀₄³⁻ 17 g/1 (P₂O₅로서 계산됨)를 함유하는 35°C의 니켈-무함유 및 또한 질산염-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 인산염처리 용액의 산가를 0.05로 조정하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF₆²⁻ 약 120 mg/1 (Zr로서 계산됨) 및 몰리브데넘 이온 220 mg/1를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

[0186]

[0187] 인산염처리를 실시한 후, 실시예 15 및 16 (E15 및 E16)에 따른 시험 플레이트를 캐소드 전기코트 재료 및 또한 표준 자동차 코팅 시스템 (충전제, 베이스코트, 클리어코트)으로 코팅한 후, - 상기에서 서두에 기재된 바와 같이 - 응축수에 240시간 동안 노출 전후에 크로스-컷 시험을 적용하였다. 그 결과는 표 6에 요약되어 있다.

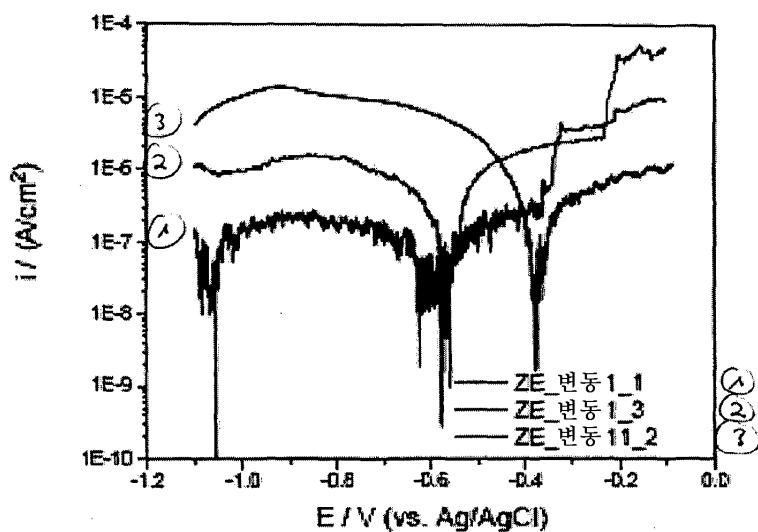
실시예	크로스-컷	
	노출 전 (0-5)	노출 후 (0-5)
E15	0 / 0 / 1	3 / 2 / 1
E16	0 / 1 / 0	1 / 1 / 1

[0188]

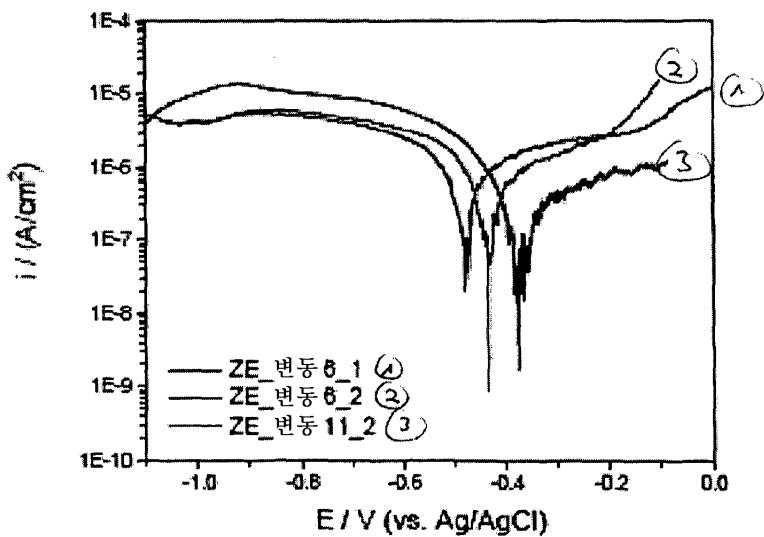
[0189] 표 6으로부터, 응축수에의 노출 후 크로스-컷 결과는 산가를 낮춤으로써 유의하게 개선될 수 있음을 볼 수 있다 (E16).

도면

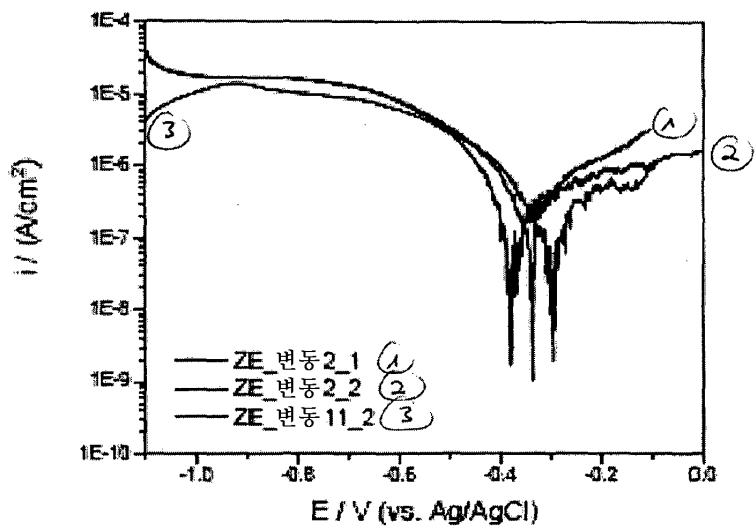
도면1



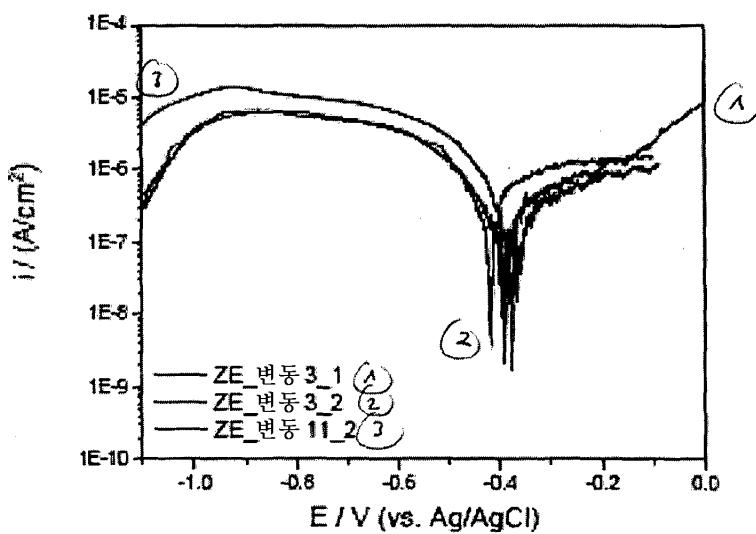
도면2



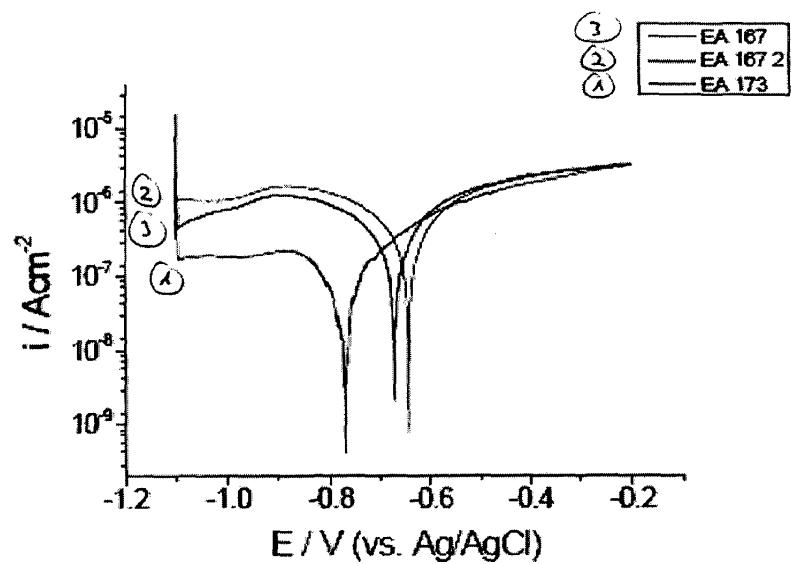
도면3



도면4



도면5



도면6

