(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0052772
(43) 공개일자 2024년04월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C23G 1/20 (2006.01) *C23C 2/06* (2006.01)
C23C 2/26 (2006.01) *C23C 2/40* (2006.01)
C23C 22/07 (2006.01) *C23C 22/24* (2006.01)
C23C 22/34 (2006.01) *C23C 22/44* (2006.01)
C23C 22/53 (2006.01) *C23C 22/73* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C23G 1/20 (2013.01)
C23C 2/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7008192
(22) 출원일자(국제) 2022년09월08일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년03월11일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/075028
(87) 국제공개번호 WO 2023/036889
국제공개일자 2023년03월16일
(30) 우선권주장
21196358.2 2021년09월13일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
헨켈 아게 운트 코. 카게아아
독일 40589 뒤셀도르프 헨켈스트라쎄 67
(72) 발명자
포스너 랄프
독일 41540 도르마겐 파울-에를리히-슈트라쎄 19
바프너 크리슈토프
독일 40589 뒤쎌도르프 암 네트헤스펠트 46
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **아연-코팅된 (ZM) 강철을 포함하는 복수의 컴포넌트의 세정 및/또는 부식 방지 전처리를 위한 방법**

(57) 요 약

본 발명은 일련의 복수의 컴포넌트의 세정 및/또는 부식 방지 전처리를 위한 방법에 관한 것이며, 여기서 일련의 컴포넌트는 적어도 부분적으로 아연-코팅된 (ZM) 강철로 구성된다. 세정 단계 후, 및 추가의 세정 및/또는 부식 방지 전처리 전에, 컴포넌트는, 적어도 컴포넌트의 아연-코팅된 (ZM) 강철의 표면이, 루이스 산이 Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} 또는 Al^{3+} 에서 선택되고 루이스 염기가 다양성자성 (polyprotic) 브뢴스테드 산 (Brønsted acid)의 음이온에서 선택되는 루이스 산-염기 쌍의 염인 적어도 하나의 빌더 (builder) 를 함유하는 수성 매질과 접촉되는 아연-코팅된 (ZM) 강철 표면의 습윤성을 개선하기 위한 처리 단계를 거친다. 습윤화를 위한 처리 단계에서의 빌더의 총 농도는 적어도 0.4 mol/kg 이다.

(52) CPC특허분류
C23C 2/26 (2022.08)
C23C 2/40 (2013.01)
C23C 22/07 (2013.01)
C23C 22/24 (2013.01)
C23C 22/34 (2013.01)
C23C 22/44 (2013.01)
C23C 22/53 (2013.01)
C23C 22/73 (2013.01)
(72) 발명자
콜트 크리슈티안
독일 40545 뒤쎌도르프 키프헤우저슈트라쎄 4
슈미트 질피아
독일 40721 힐덴 마리-콜리넷-슈트라쎄 10

명 세 서

청구범위

청구항 1

일련의 복수의 컴포넌트 (component) 의 세정 및/또는 부식 방지 전처리를 위한 방법으로서, 일련의 컴포넌트가 적어도 부분적으로 아연-코팅된 (ZM) 강철로 구성되고, 일련의 컴포넌트 각각은 연속적인 방법 단계 i)-iii) 을 거치는 것인 방법:

i) 컴포넌트를 7.0 초과의 pH 를 갖고 적어도 하나의 계면활성제를 함유하는 세정 수용액과 접촉시키는 단계;

ii) 적어도 컴포넌트의 아연-코팅된 (ZM) 강철의 표면을, 루이스 산이 Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} 또는 Al^{3+} 에서 선택되고 루이스 염기가 다양성자성 브뢴스테드 산의 음이온에서 선택되는 루이스 산-염기 쌍의 염을 나타내는 적어도 하나의 빌더, 및 임의로는 적어도 하나의 계면활성제를 함유하는 수성 작용제와 접촉시키는 단계로서, 빌더의 총 농도가 적어도 0.4 mol/kg 이고, 바람직하게는 적어도 0.5 mol/kg 이고, 특히 바람직하게는 적어도 0.6 mol/kg 이지만, 바람직하게는 2.0 mol/kg 을 초과하지 않는 것인 단계; 및

iii) 추가의 세정 수용액과 접촉시킴으로써 세정하고/하거나 전환 처리의 제 1 단계의 처리 수용액과 접촉시킴으로써 부식 방지 전처리를 수행하는 단계.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 방법 단계 ii) 에서의 컴포넌트의 아연-코팅된 (ZM) 강철 표면의 접촉이, 세정 및/또는 부식으로부터 보호될 일련의 컴포넌트의 제곱 미터 당, 특히 세정 및/또는 부식으로부터 보호될 일련의 컴포넌트의 접촉될 아연-코팅된 (ZM) 강철 표면의 제곱 미터 당, 1.00 리터 이하, 바람직하게는 0.50 리터 이하, 특히 바람직하게는 0.20 리터 이하의 수성 작용제가 분배되는 방식으로 공급원으로부터 수성 작용제를 분배함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 방법 단계 ii) 에서 접촉시키기 위한 수성 작용제가 적어도 아연 코팅된 (ZM) 강철의 표면이 수성 작용제의 액체 필름에 의해 커버되도록 분배되고, 바람직하게는 0.20 리터 이하, 특히 바람직하게는 0.10 리터 이하, 매우 특히 바람직하게는 0.07 리터 이하, 특히 바람직하게는 0.05 리터 이하의 제곱 미터 당 부피-기반 층이 아연 코팅된 (ZM) 강철의 표면에 생성되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서, 수성 작용제가 방법 단계 ii) 에서 분무로서, 분무 미스트로서 또는 액체 필름으로서, 바람직하게는 분무 및/또는 분무 미스트로서, 특히 바람직하게는 분무 미스트로서 분배되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 분무 미스팅 (spray misting) 이 100 μm 미만, 바람직하게는 60 μm 미만, 보다 바람직하게는 40 μm 미만, 그러나 바람직하게는 5 μm 이상, 특히 바람직하게는 10 μm 이상의 분배된 수성 작용제의 평균 액적 크기로 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 분무 미스팅에서 액적의 평균 속도가 5 m/s 미만, 바람직하게는 2 m/s 미만, 특히 바람직하게는 1 m/s 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 2 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 방법 단계 ii) 에서, 접촉시키기 위해 분배되는 수성 작용제의 일부가, 접촉되지 않거나 방법 단계 iii) 에서 수용액과 접촉시킬 때까지 이에 남아 있지 않은 부분이 폐기되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 방법 단계 ii) 의 수성 작용제 중 빌더의 다양성자성 브뢴스테드 산의 음이온이 황산, 인산, 이인산, 폴리인산, 탄산의 음이온에서, 바람직하게는 인산, 이인산, 폴리인산, 탄산의 음이온에서, 특히 바람직하게는 탄산의 음이온에서 선택되거나, 다염기성 카르복실산, 특히 디- 및 트리카르복실산의 음이온 (차례로 바람직하게는 카르복실 기에 대해 α-위치에 히드록실 기를 가짐) 에서 선택되며, 특히 바람직하게는 시트르산 및/또는 타르타르산의 음이온에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 방법 단계 ii) 의 수성 작용제 중 빌더의 루이스 산이 Na^+, K^+ 및/또는 Mg^{2+} 에서 선택되고, 바람직하게는 Na^+ 및/또는 K^+ 에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 방법 단계 ii) 의 수성 작용제 중 H^+ 및 NH_4^+ 를 제외한 다른 루이스 산의 비율이 Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} 또는 Al^{3+} 에서 선택되는 루이스 산의 전체를 기준으로 5.0 중량% 미만, 바람직하게는 2.0 중량% 미만, 특히 바람직하게는 1.0 중량% 미만, 매우 특히 바람직하게는 0.5 중량% 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 방법 단계 ii) 의 수성 작용제 중 원소 Zr, Ti, Hf, Ce, Cr 의 수용성 화합물의 비율이 각각의 경우 각각의 원소를 기준으로 10 mg/kg 미만, 바람직하게는 5 mg/kg 미만, 특히 바람직하게는 1 mg/kg 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서, 방법 단계 ii) 의 수성 작용제 중 철로서, 바람직하게는 아연으로서 양 (positive) 의 표준 환원 전위를 갖는 금속 원소의 수용성 화합물의 비율이 각각의 경우 각각의 원소를 기준으로 10 mg/kg 미만, 바람직하게는 5 mg/kg 미만, 특히 바람직하게는 1 mg/kg 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서, 방법 단계 ii) 의 수성 작용제 중 중합체성 유기 화합물의 비율이 1 중량% 미만, 바람직하게는 0.1 중량% 미만, 특히 바람직하게는 0.05 중량% 미만인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서, 방법 단계 i) 및/또는 방법 단계 ii) 의 수성 작용제가 바람직하게는 HLB 값이 적어도 8, 특히 바람직하게는 적어도 10, 매우 특히 바람직하게는 적어도 12, 그러나 바람직하게는 18 이하, 특히 바람직하게는 16 이하인 비이온성 계면활성제에서 선택되는 적어도 하나의 계면활성제를 함유하고, 방법 단계 i) 및/또는 ii) 의 각각의 수성 작용제 중 계면활성제, 바람직하게는 비이온성 계면활성제의 비율이 0.01 중량% 초과, 바람직하게는 0.10 중량% 초과, 특히 바람직하게는 0.20 중량% 초과, 그러나 바람직하게는 2.00 중량% 이하인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 방법 단계 ii) 에서의 수성 작용제의 pH 가 10.5 이하, 바람직하게는 9.5 이하, 특히 바람직하게는 8.5 이하이지만, 바람직하게는 적어도 6.5, 특히 바람직하게는 적어도 7.5 인 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 일련의 복수의 컴포넌트 (component) 의 세정 및/또는 부식 방지 전처리를 위한 방법에 관한 것이며, 여기서 일련의 컴포넌트는 적어도 부분적으로 아연-코팅된 (ZM) 강철로 구성된다. 이를 위해, 세정 단계 후, 및 추가의 세정 및/또는 부식 방지 전처리 전에, 컴포넌트는, 적어도 컴포넌트의 아연-코팅된 (ZM) 강철의 표면이, 루이스 산이 Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} 또는 Al^{3+} 에서 선택되고 루이스 염기가 다양성자성 (polyprotic) 브뢴스테드 산 (Brønsted acid) 의 음이온에서 선택되는 루이스 산-염기 쌍의 염인 적어도 하나의 빌더 (builder) 를 함유하는 수성 매질과 접촉되는 아연-코팅된 (ZM) 강철 표면의 습윤성을 개선하기 위한 처리 단계를 거친다. 습윤화를 위한 처리 단계에서의 빌더의 총 농도는 적어도 0.4 mol/kg 이다.

배 경 기 술

[0002] 자동차 제조에서, 경량 구조에서 차체에 대한 수요 증가로 인해 마그네슘과 합금된 강철에 아연 코팅을 사용하는 것이 중요해지고 있다. 아연 및 마그네슘의 코팅은 다른 용융 아연 코팅에 비해 부식 방지 효과가 현저히 증가하였으며, 특히 유기 딥 코팅 재료로 페인팅한 후에도 부식 박리에 대한 저항성이 우수하였다. 이러한 개선된 특성 프로파일로 인해, 더 작은 층 두께의 코팅이 제공될 수 있으며, 이는 그럼에도 불구하고 덧칠도장성 (overpaintability) 및 부식 보호에 대한 높은 요구를 충족시킨다. 더 작은 층 두께와 관련된 중량 절감으로, 용융 아연 코팅 (ZM) 강철은 경량 구조의 차체 제조를 위한 상대적 자원 절감 스트립 재료를 제공할 수 있어, 차체에서 이러한 재료의 표면적 분율은 자동차 제조에서 알루미늄과 같은 다른 경량 금속의 표면적 분율 외에도 더 증가한다.

[0003] 용융 아연 코팅 (ZM) 강철 스트립으로 실현된 금속 코팅은 대략 1.5 내지 8 중량% 의 금속 알루미늄 및 마그네슘을 함유하며, 마그네슘의 비율은 적어도 0.2 중량% 이다. 선행 기술에서 확립된 성형, 전처리 및 코팅을 위한 종래 방법에서의 이들 코팅의 기본적인 적합성이 인정되고 원칙적으로 입증되지만 (Characteristic Properties 095 E, "Continuously Hot-Dip Coated Steel Strip and Sheet", Chapters 8 and 10, 2017 edition, Wirtschaftsvereinigung Stahl), 코팅 및 자연 산화물 층의 특정 조성을 기반으로 하여, 특히 세정 및 전처리의 경우, 가능한 한 균질하고 재현가능한 코팅 결과 및 그에 따른 최적의 부식 방지 특징 또는 원하는 표면 기능성을 위해 고려되어야 하는 특별한 특성들이 존재한다.

[0004] 예를 들어, 세척 과정에서 용융 아연 코팅 (ZM) 스트립 강철의 부식 방지 전처리 전에 합금 컴포넌트 마그네슘의 산화물의 비율을 변화시키는 것이 유리할 수 있다는 것이 선행 기술로부터 알려져 있다. 예를 들어, US 2016/0168683 A1 은 세정 후 산성 수성 조성물을 사용하는 처리 단계가 후속 전환 처리의 결과로서 더 양호한 부식 방지 코팅이 생성되는 방식으로 산화물 층의 성질을 변화시킬 수 있다는 것을 보고하고 있다. 염산, 인산 및 황산의 수용액은 궁극적으로 근접 표면 산화물 층에서 마그네슘의 비율을 감소시키는 적합한 산성 조성물로서 인용된다. US 2016/0010216 A1 은 또한 용융 아연 코팅 (ZM) 스트립 강철의 근접 표면 산화물 층에서 산화마그네슘의 환원이 부식 방지 전처리에 유리하다는 것을 기재하고 이를 위해 스트립 강철을 마그네슘에 대한 착화제를 함유하는 중성 또는 알칼리성 수성 조성물로 처리하는 것을 제안하고 있으며, 처리는 탈지와 관련되거나 이에 따른 것이다. 제안된 착화제는 유기산 또는 이의 염에서 선택되며, 바람직하게는 글리신 및 이인산에서 선택된다. 여기에 인용된 실시예에서, 글리신의 첨가에 의해 탈지용 상업적 세정제를 기반으로 여기에 교시된 바에 따라 표면 근처의 산화마그네슘의 비율을 감소시킬 수 있음이 나타난다.

[0005] 또한, 용융 아연 코팅 (ZM) 강철의 표면을 갖는 컴포넌트의 연속 처리에서, 컴포넌트를 세정 또는 부식 방지 전처리의 습식 화학 처리 단계에 접촉시켰을 때 표면이 더 이상 완전히 젖지 않는 방법 관련 문제가 빈번하게 발생한다. 따라서, (ZM) 의 표면을 포함하는 컴포넌트의 표면 처리를 위한 라인의 정지 작업에서, 일관되고 만족스러운 결과가 종종 보장되지 않을 수 있거나, 복잡한 배쓰 케어 (bath care) 를 필요로 한다.

발명의 내용

[0006] 이러한 맥락에서, 본 발명은 한편으로는 후속 세정 및 부식 방지 전처리를 위해 용융 아연 코팅 (ZM) 강철에 의해 형성된 표면을 최적으로 컨디셔닝하고, 다른 한편으로는 균일한 품질로 복수 컴포넌트의 연속 처리에서 이들 표면의 습윤성을 보장하여, 세정 단계 및/또는 부식 방지 전처리일 수 있는 후속 습식 화학 처리 단계가 동일하게 성공적으로 실행될 수 있게 하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 이러한 목적은 일련의 복수의 컴포넌트의 세정 및/또는 부식 방지 전처리를 위한 방법에 의해 달성되며, 여기서 일련의 컴포넌트는 적어도 부분적으로 아연-코팅된 (ZM) 강철로 구성되고, 일련의 컴포넌트 각각은 연속적인 방법 단계 i)-iii) 을 거친다:

[0008] i) 컴포넌트를 7.0 초과의 pH 를 갖고 적어도 하나의 계면활성제를 함유하는 세정 수용액과 접촉시키는 단계;

[0009] ii) 적어도 컴포넌트의 아연-코팅된 (ZM) 강철의 표면을, 루이스 산이 Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} 또는 Al^{3+} 에서 선택되고 루이스 염기가 다양성자성 브뢴스테드 산의 음이온에서 선택되는 루이스 산-염기 쌍의 염을 나타내는 적어도 하나의 빌더, 및 임의로는 적어도 하나의 계면활성제를 함유하는 수성 작용제와 접촉시키는 단계로서, 빌더의 총 농도가 적어도 0.4 mol/kg 인 단계; 및

[0010] iii) 이를 추가의 세정 수용액과 접촉시킴으로써 세정하고/하거나 전환 처리의 제 1 단계의 처리 수용액과 접촉시킴으로써 부식 방지 전처리를 수행하는 단계.

[0011] 처리 단계 i)-iii) 의 순서는 본 발명에 따른 성공에 결정적이며, 초기에 일련의 컴포넌트로부터 거친 오염물 (coarse soiling) 을 제거하고 용이하게 습윤가능한 표면을 제공하는 역할을 하여, 따라서 이하에서 예비세정으로도 지칭되는 세정 단계를 포함한다.

[0012] 이러한 예비세정은, 중간 헹굼 및/또는 건조 단계가 존재하거나 부재하고, 바람직하게는 중간 헹굼 단계가 존재하지만 건조 단계가 부재하고, 아연-코팅된 (ZM) 강철 표면인 컴포넌트의 적어도 이들 표면이 적어도 하나의 빌더를 함유하는 수성 작용제와 접촉되는 처리 단계를 따른다. 방법 단계 ii) 는 (ZM) 표면의 영구적 습윤성을 초래하여, 표면이 후속 세정 및/또는 부식 방지 표면 처리를 위해 최적으로 컨디셔닝되도록 제공된다. 따라서 방법 단계 ii) 는 또한 이하에서 컨디셔닝 (conditioning) 으로 지칭된다.

[0013] 본 발명에 따른 방법에서, 이미 언급된 바와 같이, 컨디셔닝에는 부식 방지 코팅의 적용을 위해 필요한 방법 단계가 이어지고, 코팅 적용을 위해서는 다시 먼저 세정 단계가 수행되거나 이미 즉시 부식 방지 전처리가 수행되며, 이는 궁극적으로 방법 경제성을 고려하기 위한 바람직한 변형이다. 그러나 일반적으로, 특정 부식 방지 전처리는 또한 이에 매치되는 특정한 사전 세척을 필요로 하여, 이러한 경우 컨디셔닝을 먼저 수행한 후 세정, 이어서 다운스트림 부식 방지 전처리를 수행한다.

[0014] 원칙적으로, 컨디셔닝에서 야기되는 (ZM) 표면의 습윤성은 놀랍게도 영구적이고, 예를 들어 수돗물을 사용하는 헹굼 단계에 의해 후속 부식 방지 코팅의 성능과 관련된 어떠한 방식으로도 손상되지 않는다. 그럼에도 불구하고, 본 발명에 따른 방법에서 방법 단계 iii) 이 방법 단계 ii) 에 바로, 즉 중간 건조 단계가 없이, 특히 중간 건조 단계 또는 헹굼 단계가 없이 뒤이어지는 경우, 이는 경제적 관점에서 다시 바람직하다.

[0015] 본 발명의 의미 내에서 "헹굼 단계" 는 기타 활성 컴포넌트와 제거될 활성 컴포넌트를 대체하지 않으면서, 헹굼 용액을 이용하여, 컴포넌트의 표면으로부터, 컴포넌트에 부착되는 습식 필름에 용해되는 직전의 습식-화학적 처리 단계로부터의 활성 컴포넌트를 가능한 한 단독으로 제거하기 위한 방법을 의미한다. 이러한 맥락에서 활성 컴포넌트는 수성상에 용해되거나 분산된 컴포넌트이며, 이는 컴포넌트와의 접촉에 의해 소모되고, 따라서 각각의 수용액에서의 비율 및 농도는 능동적으로, 즉 이러한 목적을 위해 제공된 장치에 의한 미터링 인 (metering in) 에 의해, 일련의 처리 과정에서 방법 기술의 관점에서 확립되는 값 이상으로 유지되어야 한다.

[0016] 본 발명의 의미 내에서 "건조 단계" 는 기술적 조치를 통해 습윤 필름을 갖는 컴포넌트의 표면을 건조시키고자 하는 과정을 나타낸다.

[0017] 일련의 컴포넌트의 처리는 복수의 컴포넌트가 본 발명에 따른 방법의 각각의 처리 단계 i)-iii) 에서 제공되고 통상적으로 시스템 탱크에 저장되는 처리 용액과 접촉될 때이며, 개별 컴포넌트는 연속적으로 그리고 이에 따라 서로 상이한 시간에서 접촉된다. 이 경우, 시스템 탱크는 각각의 처리 용액이 일련의 세정 및/또는 부식 방지 전처리를 위해 위치하는 용기이지만, 반드시 접촉 위치가 아닐 수도 있다. 따라서, 컴포넌트의 (ZM) 표면을 접촉시키기에 충분한 시스템 탱크에 저장된 처리 용액의 일부가 또한 이로부터 공급되어, 예를 들어 스프레이 또는 미스트 챔버 내에서 시스템 탱크로부터 공간적으로 분리된 컴포넌트에 적용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 처리 단계 i) - 예비세정:

[0019] 처리 단계 i) 은 컴포넌트 표면으로부터 오염, 특히 인발, 성형, 롤링 및 부식 방지 오일을 제거하는 역할을 한

다. 일반적으로, 따라서 바람직하게는, 방법 단계 i) 을 거친 후, 일련의 컴포넌트의 (ZM) 표면은 컴포넌트의 (ZM) 표면의 제곱 미터당 0.50 g 미만, 특히 바람직하게는 0.10 g 미만의 탄소 층을 갖는다. 컴포넌트의 (ZM) 표면 상에 남아 있는 탄소 층은 열분해에 의해 결정될 수 있다. 이를 위해, 규정된 표면적의 대표적인 컴포넌트 부분을 산소 분위기 하에 550℃ 기판 온도 (PMT) 가 되게 하고, 방출된 이산화탄소의 양을 탄소량으로서 적외선 센서에 의해, 예를 들어 분석 장치 LECO® RC-412 Multiphase Carbon Determinator (Leco Corp.) 에 의해 정량적으로 결정한다.

[0020] 방법 단계 ii) 에서 표면 컨디셔닝 이전의 세정은 알칼리성 수성 및 계면활성제-함유 용액에 의해 본 발명에 따라 수행된다. 본 발명의 의미 내의 계면활성제는, 그의 표면 활성에 대해, 친수성 및 적어도 하나의 친유성 분자 컴포넌트 또는 친유성 및 적어도 하나의 친수성 분자 컴포넌트로 구성되고, 표면 활성 유기 화합물의 분자량이 2000 g/mol 을 초과하지 않는 표면 활성 유기 화합물로 간주된다.

[0021] 본 발명에 따른 방법의 방법 단계 i) 에서의 계면활성제는 음이온성 계면활성제, 양이온성 계면활성제, 쯔비터이온성 계면활성제 및 비이온성 계면활성제에서 선택될 수 있으며, 비이온성 계면활성제의 사용이 일반적으로 바람직하다. (ZM) 의 금속 표면을 포함하는 컴포넌트를 예비세정하기 위한 수성 작용제의 구성성분으로서 특히 적합한 비이온성 계면활성제는 HLB 값 (친수성-친유성-균형) 이 적어도 8, 특히 바람직하게는 적어도 10, 매우 특히 바람직하게는 적어도 12, 특히 바람직하게는 18 이하, 매우 특히 바람직하게는 16 이하인 것들이다.
HLB 값은 이들의 물과의 혼화성 또는 O/W 에멀젼을 형성하는 이들의 특성과 관련하여 비이온성 계면활성제의 분류를 위한 정량적 기준 변수로서 작용한다. 정량을 위해, 비이온성 계면활성제의 친유성 및 친수성 기로의 분해를 수행한다. 그런 다음, HLB 값은 하기와 같이 계산되며 임의의 규모 상에서 0 내지 20 의 값을 가정할 수 있다:

[0022] $HLB = 20\ (1-M_I/M)$

[0023] 식 중에서,

[0024] M_I: 비이온성 계면활성제의 친유성 기의 몰 질량

[0025] M: 비이온성 계면활성제의 몰 질량

[0026] 물질 측면에서, 이러한 비이온성 계면활성제는 알콕실화 알킬 알코올, 알콕실화 지방 아민 및/또는 알킬 폴리글리코시드에서, 특히 바람직하게는 알콕실화 알킬 알코올 및/또는 알콕실화 지방 아민에서, 매우 특히 바람직하게는 알콕실화 알킬 알코올에서 선택되는 본 발명에 따른 방법의 예비세정에서 바람직하다. 이러한 경우, 알콕실화 알킬 알코올 및/또는 알콕실화 지방 아민은 바람직하게는 말단 캡핑되고, 바람직하게는 8 개 이하의 탄소 원자, 특히 바람직하게는 4 개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 특히 바람직하게 갖는다. 특히 바람직하게는, 이러한 알콕실화 알킬 알코올 및/또는 알콕실화 지방 아민은 에톡실화 및/또는 프로폭실화되어 존재하는 본 발명에 따른 방법에서 예비세정용 비이온성 계면활성제로서 사용되며, 알킬렌 옥시드 단위의 수는 바람직하게는 16 이하, 특히 바람직하게는 12 이하, 매우 특히 바람직하게는 10 이하, 특히 바람직하게는 4 초과, 매우 특히 바람직하게는 6 초과이다.

[0027] 상기 언급된 비이온성 계면활성제의 친유성 컴포넌트에 관하여, 이러한 알콕실화 알킬 알코올 및/또는 알콕실화 지방 아민은 알킬 기가 포화되고 바람직하게는 미분지화된 본 발명에 따른 방법의 예비세정에서 비이온성 계면활성제로서 바람직한 것이며, 알킬 기의 탄소 원자 수는 바람직하게는 6 초과, 특히 바람직하게는 적어도 10, 매우 특히 바람직하게는 적어도 12, 그러나 바람직하게는 20 이하, 특히 바람직하게는 18 이하, 매우 특히 바람직하게는 16 이하이다.

[0028] 전반적으로, 장쇄 비이온성 계면활성제가 종래의 인발, 성형, 롤링 및 부식 방지 오일의 효과적인 예비세정에 매우 적합하고 바람직하여, 본 발명에 따른 방법의 추가의 바람직한 구현예에서, 이러한 알콕실화 알킬 알코올 및/또는 알콕실화 지방 아민, 특히 알콕실화 알킬 알코올이 바람직하고 여기서 친유성 알킬 기는 적어도 10 개의 탄소 원자, 특히 바람직하게는 적어도 12 개의 탄소 원자를 포함하고, 알킬 기 중 가장 긴 탄소 사슬은 적어도 8 개의 탄소 원자로 이루어지며, HLB 값이 12 내지 16 의 범의로 존재한다.

[0029] 알콕실화 알킬 알코올의 바람직한 대표예는 예를 들어 하기에서 선택된다:

[0030] - 4 내지 8 배 에톡실화 또는 프로폭실화 C6-C12 지방 알코올,

[0031] - 8 내지 12 배 에톡실화 C12-C18 지방 알코올,

[0032] - 6 내지 14 배 프로폭실화 C12-C18 지방 알코올,

[0033] - 6 내지 10 배 에톡실화 및 프로폭실화 C12-C14 지방 알코올,

[0034] 이는 차례로 메틸, 부틸- 또는 벤질-말단 기-폐쇄된 형태로 존재할 수 있다.

[0035] DIN 53 917 (1981) 에 따라 결정된 운점은 예비세정에서 사용될 비이온성 계면활성제에 대한 추가의 적합한 선택 기준이며, 이는 알콕실화 알킬 알코올, 알콕실화 지방 아민 및/또는 알킬 폴리글리코시드에서 선택되고, 바람직하게는 20℃ 초과, 특히 바람직하게는 예비세정의 적용 온도 미만, 매우 특히 바람직하게는 예비세정용 수성 작용제의 각각 선택된 적용 온도의 5℃ 초과, 10℃ 이하이다.

[0036] 방법 단계 i) 의 세정 수용액 중 계면활성제, 특히 비이온성 계면활성제의 비율은 각각의 경우 세정 용액을 기준으로 하여 바람직하게는 0.01 중량% 초과, 특히 바람직하게는 0.10 중량% 초과, 매우 특히 바람직하게는 0.20 중량% 초과, 그러나 바람직하게는 2.00 중량% 이하이다. 화합물 또는 물질의 비율을 하기에서 질량-기반 백분율로 나타낸다면, 각각의 용액 또는 각각의 작용제는 다른 보다 구체적인 정보가 없는 경우 항상 참조 변수이다.

[0037] 세정 수용액의 적용 및 이에 따른 접촉은 바람직하게는 적어도 30℃, 특히 바람직하게는 적어도 40℃, 그러나 바람직하게는 60℃ 미만에서 일어난다. 예비세정의 세척 용액은 선행 기술에서 확립된 적용 유형에 의해 일련의 컴포넌트와 접촉될 수 있다. 이들은 특히 침지 (dipping), 헹굼, 스플래싱(splashing) 및/또는 분무를 포함하며, 침지 및/또는 분무 방법으로의 적용이 바람직하다.

[0038] 본 발명에 따른 방법에서, 세정 수용액의 pH 는 컴포넌트가 오일-기반 오염으로부터 효과적으로 제거되는 충분한 예비세정을 위해 알칼리성으로 설정되지만, 컴포넌트의 금속 기판의 스트리핑을 완화시키기 위해서, pH 는 바람직하게는 12.0 를 초과하지 않는다. 본 발명에 따른 방법은 특히 자동차 제조에 사용하고자 하는 것이며, 이는 용융 아연 코팅 (ZM) 스트립 강철을 제조 원료로서, 그리고 강철, 알루미늄과 같은 다른 재료를 사용하여, 차체가 연속적으로 제조되며 상이한 금속 재료의 믹스로 규칙적으로 구성된다. 방법 단계 i) 에서의 예비세정은 보통 표면의 컴포넌트에서 탈지로 공지되는 유기 오염물 제거에 사실상 전적으로 역할하므로, 세정 용액의 pH 는 가능한 가장 낮은 산세척 (pickling) 효과가 달성되도록 선택될 수 있다. 이러한 점에서, 세정 수용액의 경우, 그의 pH 가 11.5 이하, 특히 바람직하게는 10.5 이하인 것이 바람직할 수 있으나, 적어도 8.0 의 pH 가 탈지 효과를 위해 설정된다.

[0039] 처리 단계 ii) - 컨디셔닝

[0040] 처리 단계 ii) 는 일련의 컴포넌트 처리의 경우에 재현가능한 본 발명에 따라 처리된 컴포넌트에 대한 균일한 표면 특성 및 부식 보호를 보장하기 위하여, 후속 세정 및/또는 전처리 단계를 위해 용융 아연 코팅 (ZM) 강철에 의해 형성된 컴포넌트의 표면을 신뢰성 있고 영구적으로 습윤가능하게 만드는 역할을 한다.

[0041] 처리 단계 ii) 에서 수행될 (ZM) 의 표면의 컨디셔닝은 상기 표면을 하나 이상의 빌더를 함유하는 수성 작용제와 접촉시킬 것을 필요로 하며, 여기서 빌더는 루이스 산이 Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} 또는 Al^{3+} 에서 선택되고 루이스 염기가 다양성자성 브뢴스테드 산의 음이온에서 선택되는 루이스 산-염기 쌍의 염을 나타낸다.

[0042] (ZM) 표면의 충분한 습윤성을 달성하기 위해, 이들 빌더의 총 농도는 적어도 0.4 mol/kg, 바람직하게는 적어도 0.5 mol/kg, 특히 바람직하게는 적어도 0.6 mol/kg 인 것이 필요하다. 전형적으로, 세정 및/또는 부식 방지 전처리의 후속 방법 단계에 대해 더 높은 농도가 요구되지 않거나, 습윤성에서 임의의 추가 개선을 제공하지 않는다. 따라서, 상당히 더 높은 농도는 비경제적이며 항상 어느 정도 발생하는 빌더 컴포넌트의 캐리오버로 인해 습윤 필름을 컴포넌트에 부착시키거나 컴포넌트를 침지함으로써 후속 처리 단계에서 배쓰 케어 동안 방법의 복잡성을 증가시켜, 루이스 산이 Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} 또는 Al^{3+} 에서 선택되고 루이스 염기가 다양성자성 브뢴스테드 산의 음이온에서 선택되는 것인 이러한 루이스 산-염기 쌍의 염에서 선택되는 빌더의 총 농도는 수성 작용제 중에서 바람직하게는 2.0 mol/kg 를 초과하지 않고, 특히 바람직하게는 1.2 mol/kg 을 초과하지 않는다.

[0043] 컨디셔닝에 적합한 빌더는 루이스 산-염기 쌍의 다양성자성 브뢴스테드 산의 음이온이 황산, 인산, 이인산, 폴리인산, 탄산의 음이온에서, 특히 바람직하게는 인산, 이인산, 폴리인산, 탄산의 음이온에서, 매우 특히 바람직하게는 탄산의 음이온에서 선택되는 것들이다. 적합한 빌더는 또한 다염기성 유기산을 기준으로 하여 제공될 수 있고, 그런 다음 바람직하게는 루이스 염기가 다염기성 카르복실산, 특히 바람직하게는 디- 및 트리카르

복실산 음이온에 의해 (차례로 바람직하게는 카르복실기에 대해 a-위치에 히드록실 기를 가짐), 매우 특히 바람직하게는 시트르산 및/또는 타르타르산의 음이온에 의해 형성되는 루이스 산-염기 쌍에서 선택된다. 컨디셔닝제에 착화 효과를 추가로 부여하기 위해서, 루이스 염기가 유기산의 음이온에 의해 형성되는 이러한 빌더의 비율은 빌더의 총 비율을 기준으로 하여 바람직하게는 50 중량% 미만, 특히 바람직하게는 30 중량% 미만, 그러나 바람직하게는 적어도 0.05 mol/kg 이며, 이는 컴포넌트의 (ZM) 표면의 산화물 커버리지의 추가 균질화에 유리하다.

[0044] 방법 단계 ii) 에 의해 잔류물 없이 제거될 수 있는, 컨디셔닝을 위한 수성 작용제에 함유된 빌더에 특히 적합한 루이스 산은 따라서 바람직하게는 양이온 Na^+, K^+ 및/또는 Mg^{2+} 인 것으로 발견되었으며, 빌더의 루이스 산은 특히 바람직하게는 Na^+ 및/또는 K^+ 에서 선택된다.

[0045] 컴포넌트의 (ZM) 의 표면은 상기 기재된 바와 같이 적어도 하나의 빌더의 존재 하에 후속 세정 및/또는 부식 방지 전처리를 위해 충분히 컨디셔닝된다. 기재된 빌더는 금속 표면 및 이들의 산화물과 관련하여 가능한 한 무심하게 거동하며, 화학흡착 (chemisorption), 금속화에 의해, 또는 커플링된 산세척 및 침전 메커니즘으로 인한 전환에 의해 컴팩트한 얇은 층을 형성하지 않는다. 이러한 점에서, 컨디셔닝이 성공하기 위해서는, 수성 작용제의 추가 구성성분의 비율이 가능한 한 감소되면 유리하고, 경제적인 이유로도 바람직하다.

[0046] 따라서, 수성 컨디셔닝제 중의 H^+ 및 NH_4^+ 를 제외한 다른 루이스 산의 비율은 Li^+, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} 또는 Al^{3+} 에서 선택되는 루이스 산 전체를 기준으로, 바람직하게는 5.0 중량% 미만, 특히 바람직하게는 2.0 중량% 미만, 매우 특히 바람직하게는 1.0 중량% 미만, 가장 특히 바람직하게는 0.5 중량% 미만이다.

[0047] 특히 바람직하게는, 전환 코팅의 형성을 방지하기 위해서, 수성 컨디셔닝제 중의 원소 Zr, Ti, Hf, Ce, Cr 의 수용성 화합물의 비율은 각각의 원소를 기준으로 10 mg/kg 미만, 특히 바람직하게는 5 mg/kg 미만, 매우 특히 바람직하게는 1 mg/kg 미만이다.

[0048] 마찬가지로, 특정 금속 상의 침착을 방지하기 위해서, 수성 컨디셔닝제 중 철로서, 바람직하게는 아연으로서 양의 표준 환원 전위를 갖는 금속 원소 (Me) 의 수용성 화합물의 비율이 각각의 경우에 각각의 원소를 기준으로 10 mg/kg 미만, 특히 바람직하게는 5 mg/kg 미만, 매우 특히 바람직하게는 1 mg/kg 미만인 것이 바람직하다. 표준 환원 전위는 금속 이온 활성도 1 및 20℃ 에서 정상 수소 전극 $H_2/H+$ (pH=0) 에 대해 결정된 전기화학적 하프 셀 (half-cell) Me/Me^{n+} 의 환원 전위이다.

[0049] 또한, 화학흡착된 박층을 방지하기 위해, 수성 컨디셔닝제 중의 중합체성 유기 화합물의 비율이 1 중량% 미만, 특히 바람직하게는 0.1 중량% 미만, 매우 특히 바람직하게는 0.05 중량% 미만인 것이 바람직하다. 본 발명의 맥락에서, 유기 화합물은 1000 u 를 초과하는 분자량을 가질 때 중합체성이다.

[0050] 수성 컨디셔닝제 중의 분산된 미립자 구성성분의 비율이 1 중량% 미만, 특히 바람직하게는 0.1 중량% 미만, 매우 특히 바람직하게는 0.05 중량% 미만인 경우, 후속 부식 방지 전처리 과정에서 발생하는 층 축적의 경우에 (ZM) 의 표면 상에 흡착된 입자로 인한 점 결함을 방지하기 위해 특히 바람직하다. 수성 작용제의 분산된 미립자 구성성분은, 여과액 중 10 μScm^{-1} 미만의 전도도가 측정될 때까지 탈이온수 (κ < 1 μScm-1) 를 첨가하여 한외여과를 수행하는 한, 10 kD 의 공칭 배제 한계 (NMWC, 공칭 분자량 컷오프) 를 갖는, 수성 분산액의 규정된 부분 부피의 한외여과 잔류물의 건조 후 남아있는 고체 내용물이다.

[0051] 빌더와 관련하여, 수성 작용제로의 컴포넌트 습윤을 위한 계면활성제의 추가 존재가 특히 유리하고, 빌더와 상호 작용하여, 후속 세정 및/또는 부식 방지 전처리를 위해 균질하게 컨디셔닝되는 (ZM) 표면이 제공되는 것으로 발견되었다. 이러한 맥락에서, 방법 단계 i) 에서의 예비세정에서 사용되는 계면활성제가 일반적으로 바람직하다. 이는 비이온성 계면활성제의 품질 및 양에 관하여 모두 적용된다.

[0052] 특히 루이스 산-염기 쌍의 염의 루이스 염기로서 기능하는 다양성자성 브뢴스테드 산의 음이온이 탄산의 음이온에서 선택되는 빌더를 함유하는 수성 작용제의 경우, 수성 작용제와 계면활성제, 특히 비이온성 계면활성제의 첨가가 유리한 것으로 입증되었다.

[0053] 탄산의 음이온 기반의 빌더와 함께, 하기에서 선택되는 비이온성 계면활성제가 특히 바람직한 것으로 발견되었다:

[0054] - 4 내지 8 배 에톡실화 또는 프로폭실화 C6-C12 지방 알코올,

[0055] - 8 내지 12 배 에톡실화 C12-C18 지방 알코올,

[0056] - 6 내지 14 배 프로폭실화 C12-C18 지방 알코올, 및/또는

[0057] - 6 내지 10 배 에톡실화 및 프로폭실화 C12-C14 지방 알코올,

[0058] 이는 바람직하게는 메틸, 부틸- 또는 벤질-말단 기-폐쇄된 형태로 존재한다.

[0059] 본 발명에 따른 방법의 특정 구현예에서, 계면활성제가 방법 단계 i) 및 ii) 둘 모두에서 동일하게 선택되는 것이 바람직한데, 이것은 이러한 방식으로 컴포넌트가 헹굼 단계 없이 예비세정으로부터 컨디셔닝으로, 이를테면 웨트-인-웨트 (wet-in-wet) 로 직접 전달될 수 있기 때문이다.

[0060] 수성 컨디셔닝제의 pH 는 바람직하게는 6.5 초과이고, 특히 바람직하게는 작용제는 알칼리성으로 설정되지만, 단 컴포넌트의 금속 재료, 특히 (ZM) 의 표면의 강한 산세척은 이상적으로 방지된다. 동시에, 방법은 상이한 금속 제조 재료로 구성되는 컴포넌트, 특히 용융 아연 코팅 (ZM) 강철 이외에 강철 및/또는 알루미늄으로 구성되는 컴포넌트, 예를 들어 자동차 차체의 처리에 적합한 것으로 의도된다. 따라서, 본 발명에 따르면, 수성 컨디셔닝제의 pH 가 10.5 이하, 특히 바람직하게는 9.5 이하, 매우 특히 바람직하게는 8.5 이하이지만, 바람직하게는 적어도 7.5 인 것이 바람직하다.

[0061] 수성 컨디셔닝제의 총 알칼리도 (포인트) 는 바람직하게는 30 포인트 미만, 특히 바람직하게는 25 포인트 미만, 바람직하게는 적어도 10 포인트, 특히 바람직하게는 적어도 15 포인트이다. 또한, 수성 작용제에 함유된 빌더 또는 빌더들을 통해 충분히 큰 완충 효과가 생성되며, 이는 용융 아연 코팅 (ZM) 표면의 컨디셔닝에 유리한 것으로 발견되었다. 동시에, 유리 알칼리도는 산세척에 의해 너무 큰 공격을 초래하는 이러한 값을 초과해서는 안되며, 이는 특히 얇은 액체 필름으로서 적용되는 경우에 불리하다는 것을 입증하고, 예를 들어 추가의 헹굼 단계를 필요로 할 수 있다. 이러한 점에서, 10.0 미만, 특히 바람직하게는 8.0 미만, 매우 특히 바람직하게는 7.0 미만의 유리 알칼리도를 갖는 수성 컨디셔닝제가 바람직하다. 총 알칼리도 또는 유리 알칼리도는 0.1 n 염산을 사용하여 pH 3.6 까지 50 ml 로 희석한 2 g 의 수용액을 적정하여 측정한다. ml 로의 산 용액의 소비는 총 알칼리도의 포인트 수를 나타낸다.

[0062] 놀랍게도, 수성 작용제가 적용되는 방식은, 일련의 컴포넌트 처리에서 성공적인 컨디셔닝을 위해 추가적으로 선택적인 것으로 입증될 수 있는데, 이것은 방법 단계 ii) 를 거친 후 (ZM) 의 표면의 습윤성이, 일련의 컴포넌트가 컨디셔닝제의 동일한 액체 부피로 처리되는 한, 즉 일반적으로 예를 들어 딥 적용 또는 또한 컴포넌트로부터 유출되는 작용제의 폐쇄된 순환을 갖는 분무 적용에서의 경우와 같이, 처리된 컴포넌트의 수에 따라 작용제의 부피 당 처리된 표면이 연속적으로 증가할 때 규칙적으로, 처리된 전체 표면에 따라 점점 더 감소되는 것이 관찰되기 때문이다. 감소의 원인은 지금까지 완전히 밝혀지지 않았지만, 수용액에 의해 흡수된 불순물, 특히 산세척에 의해 금속 기판에 의해 흡수된 염 부하는 (ZM) 의 표면의 달성된 습윤성의 상실과 인과 관계에 있다고 추정된다.

[0063] 연속 처리 동안 (ZM) 의 표면의 컨디셔닝에 의해 달성되는 습윤성의 감소를 상쇄시키기 위해, 컨디셔닝제가 과량 없이 가능한 효과적으로 처리될 표면에 적용되는 것이 먼저 유리하다. 따라서, 본 발명에 따른 방법의 바람직한 구현예에서, 방법 단계 ii) 에서의 컴포넌트의 아연-코팅된 (ZM) 강철 표면의 접촉은, 세정 및/또는 부식으로부터 보호될 일련의 컴포넌트의 제곱 미터 당, 특히 세정 및/또는 부식으로부터 보호될 일련의 컴포넌트의 접촉될 아연-코팅된 (ZM) 강철 표면의 제곱 미터 당, 1.00 리터 이하, 바람직하게는 0.50 리터 이하, 특히 바람직하게는 0.20 리터 이하의 수성 작용제가 분배되도록 공급원으로부터 수성 작용제를 분배함으로써 수행된다.

[0064] 이러한 바람직한 구현예 및 수성 작용제의 표면적-관련 분배량과 관련하여, 세정 및/또는 부식으로부터 보호될 일련의 컴포넌트의 표면적은 12 개의 표면, 바람직하게는 6 개의 표면을 갖는 다면체의 표면을 나타내고, 특히 바람직하게는 입방체이며, 이는 각각의 경우에 컴포넌트를 완전히 둘러싸고, 그렇게 하여 가장 작은 표면적을 가져, 다면체의 각각의 표면은 적어도 하나의 지점에서 컴포넌트와 접촉한다. 컴포넌트가 자동차 차체인 경우, 수성 컨디셔닝제의 표면적-관련 분배와 관련된 그의 표면적은 바람직하게는 자동차 차체를 완전히 둘러싸는 가장 작은 표면적을 갖는 입방체의 표면적이며, 입방체의 각각의 표면은 적어도 하나의 지점에서 자동차 차체와 접촉한다.

[0065] 이러한 경우, 수성 작용제의 분배된 양은 경제적인 고려사항으로부터, 습윤화에 기여하지 않고, 가능한 효과적으로 (ZM) 의 표면 상에 분포되어야 하고, 예를 들어, 액체 부피가 적용 직후에 컴포넌트의 표면으로부터 이미

흘러나오지 않도록 보장된다. 따라서, 방법 단계 ii) 에서 접촉시키기 위한 수성 작용제의 분배가 적어도 아연 코팅된 (ZM) 강철의 표면이 수성 작용제의 액체 필름에 의해 커버되는 방식으로 수행되는 경우, 바람직하게는 0.20 리터 이하, 특히 바람직하게는 0.10 리터 이하, 매우 특히 바람직하게는 0.07 리터 이하, 특히 바람직하게는 0.05 리터 이하의 표면적-기반 부피 코팅이 아연 코팅된 (ZM) 강철의 표면에 생성되는 것이 바람직하다. 여기서 부피 코팅은, 분배된 부피의 경우에서와 같이, 다면체에 의해 근사화되는 컴포넌트의 표면적을 지칭하지 않고, 실제 기하학적 표면적을 지칭하며, 이때 액체 필름이 방출된 후에 부피 침착이 차등 칭량에 의해 결정되는 것이 가능하다.

[0066] 아연-코팅된 (ZM) 강철의 표면 상의 수성 컨디셔닝제의 상응하게 바람직한 제어된 분배 또는 수성 작용제의 상응하게 바람직한 제한된 적용량에 대해, 방법 단계 ii) 에서, 수성 작용제의 분배가 분무로서, 분무 미스트로서 또는 액체 필름으로서, 특히 바람직하게는 분무 및/또는 분무 미스트로서, 특히 바람직하게는 분무 미스트로서 수행되는 것이 유리하고, 따라서 추가로 바람직하다. 분무 및/또는 분무 미스트로서 컴포넌트의 표면과 작용제의 접촉은 종래 기술에서 확립된 분무 및 미스팅 (misting) 을 위한 방법을 사용하여 발생하고, 분무관 (spraying lance) 에 의해 국소적으로 제한된 방식으로, 및/또는 복수의 분무기 노즐이 설치될 수 있는 분무 링 (spraying ring) 에 의해 부분적으로 컴포넌트를 둘러싸는 방식으로 수행될 수 있다. 분무 및/또는 분무 미스트의 분배에 사용되는 분무 장치는 예를 들어 압력 분무기, 회전 분무기 또는 2-물질 분무기이다. 액체 필름은 일련의 컴포넌트의 복잡성 및 기하학적 구조에 따라, 롤러, 직물, 브러시, 페인트브러시 또는 액체 적용을 위한 유사한 도구에 의해 직접 적용 방법으로 일련의 컴포넌트에 적용될 수 있다.

[0067] 본 발명에 따라 바람직한 수성 컨디셔닝제의 제어된 적용은, 습윤될 표면 상에 표적화된 방식으로 지향되는 분무를 설정함으로써, 및/또는 이송 프레임과 함께 컴포넌트가 운송되고 주어진 부피 유동에서 습윤될 컴포넌트의 표면이 폐쇄된 액체 필름에 정확하게 노출되는 이러한 운송 경로를 통해 실현되는 분무 미스트를 제공함으로써 특히 효율적으로 달성된다. 이러한 방식으로, 본 발명에 따른 방법의 이전에 기재된 바람직한 구현예에 따른 극히 효율적인 절차가 접근가능하며, 여기서 방법 단계 ii) 의 목표는 가능한 한 적은 재료를 사용하면서 전체 처리 과정에 걸쳐 (ZM) 표면의 양호한 습윤성을 보장하는 것이 신뢰할만하게 달성되도록 하는 것이다.

[0068] 예를 들어, 액체 필름의 완전한 형성에 필요한 만큼 많은 수성 컨디셔닝제를 분배하기 위해서, 방법 단계 ii) 에서 분무 및/또는 분무 미스트로서 분배되는 작용제가 100 μm 미만, 특히 바람직하게는 60 μm 미만, 매우 특히 바람직하게는 40 μm 미만의 평균 액적 크기를 갖는 것이 본 발명에 따라 바람직하다. 40 μm 미만의 평균 액적 크기의 경우, 작용제는 매우 강하게 원자화되어 에어로졸에 대한 경계 영역이 초과되고 분무 미스트가 존재한다. 작용제가 더 원자화되고 평균 액적 크기가 감소되는 경우, 액적은 점점 현탁되고 중력을 따르지 않는다. 이어서, 현탁액으로 유지된 분무 미스트는 분무 챔버를 통한 컴포넌트의 수송에 의해 이동되고, 컴포넌트에 의해 부분적으로 변위되어, 유도된 침전이 습윤될 표면을 차단하고, 컴포넌트 표면이 액체 필름에 의해 덜 균일하게 습윤화된다. 따라서, 방법 단계 ii) 서 분배된 컨디셔닝제가 5 μm 이상, 특히 바람직하게는 10 μm 이상의 평균 액적 크기를 갖는 것이 바람직하다.

[0069] 또한, 평균 액적 크기를 갖는 액체 액적의 평균 속도가 5 m/s 미만, 바람직하게는 2 m/s 미만, 특히 바람직하게는 1 m/s 미만인 방식으로 컨디셔닝제의 분무 및/또는 분무 미스트가 분배된다면, 접촉하게 될 컴포넌트의 표면 상의 폐쇄된 액체 필름의 형성에 유리하다. 이는 특히 평균 액적 크기가 100 μm 미만, 특히 바람직하게는 60 μm 미만, 특히 바람직하게는 40 μm 미만인 분무 및/또는 분무 미스트에 적용된다.

[0070] 본 발명에 따르면, 분무 또는 분무 미스트의 액적의 평균 액적 크기 및 평균 속도는 컴포넌트를 둘러싸는 다면체의 기하학적 무게 중심 (geometric center of gravity) 의 위치에서 결정되며, 이는 또한 상기 기재된 바와 같이 컴포넌트의 표면적 당 분배되는 작용제의 양을 결정하는데 사용된다. 결정은 광 산란 및 위상 도플러 유속계 (phase Doppler anemometry) 에 의해 수행될 수 있다.

[0071] 이미 기재된 바와 같이, 방법 단계 ii) 에서 달성된 컴포넌트의 (ZM) 표면의 습윤성은 수성 컨디셔닝제의 동일한 부분 부피가 컴포넌트의 표면과 반복적으로 접촉하게 되고 규칙적으로 재생되지 않을 때, 연속 처리에서 상당히 감소된다. 본 발명에 따른 방법의 바람직한 구현예에서, 방법 단계 ii) 는 접촉시키기 위해 분배되는 수성 작용제의 일부가 컴포넌트와 접촉되지 않고, 예를 들어 과다 분무로서 하부로 가라앉고 거기에서 수집되거나, 방법 단계 iii) 에서 수용액과 접촉시킬 때까지 이에 남아 있지 않고, 예를 들어 컴포넌트에서 흘러넘쳐 분무 챔버 내에 남아 있는 부분이 폐기되는 방식으로 수행된다. 컨디셔닝제의 일부는, 더 이상 접촉을 위해 제공되지 않고 예를 들어 분무 챔버로부터 제거된다면 "폐기되는" 것으로 간주된다.

[0072] 처리 단계 iii) - 세정 및/또는 부식 방지 전처리:

[0073] 방법 단계 iii) 은 컨디셔닝을 위한 처리 단계에 이어서, 세정 및/또는 부식 방지 전처리가 완료된다는 점에서 방법을 완성한다. 이러한 방법 단계의 의미에서 세정은 세정 용액을 사용하는 습식 화학 처리를 의미하는 것으로 이해되며, 그 과정에서 컴포넌트의 금속 표면, 그러나 적어도 용융 아연 코팅 (ZM) 강철 기판의 표면은 접착된 유기 불순물이 없어, 컴포넌트의 (ZM) 표면의 제곱 미터 당, 바람직하게는 컴포넌트의 모든 금속 표면의 제곱 미터 당 0.10 g 미만, 바람직하게는 0.05 g 미만 탄소의 탄소 코팅이 발생한다. 적합한 세정 용액이 방법 단계 i) 의 세정 용액과 관련하여 기재되어, 바람직하게는 동일한 계면활성제, 특히 비이온성 계면활성제가 또한 사용될 수 있다. 그러나, 방법 단계 iii) 의 의미에서 세정은 또한, 이들의 산세척 반응으로 인해 금속 표면의 산화물 층의 전환을 야기하는 세정 용액을 사용하는 처리를 포함한다. 그러나, 그 결과가 각각의 원소를 기반으로 한 금속 또는 반금속 이물질을 갖는 1 mg/m^2 초과의 층 코팅인 경우, 방법 단계 iii) 의 의미에서 세정은 존재하지 않는다. 이러한 경우, 당업자는 본 발명의 의미 내에서 부식 방지 전처리에 기인할 전환 층 형성을 언급할 것이며, 이는 컨디셔닝 직후에 또는 임의로는 앞서 언급된 세정 후에 수행될 수 있다.

[0074] 본 발명의 맥락에서, 특히 결정질 (포스페이팅 (phosphating)) 또는 비정질 (크로메이팅 (chromating), Zr/Ti 을 기반으로 하는 전환 처리) 일 수 있는 무기 배리어 층에 의한 패시베이션이 부식 방지 전처리로서 고려될 수 있다. 무기 패시베이션은 또한 예를 들어 공개된 특허 출원 DE 및 DE 에 기재된 바와 같이 철 이온 및 임의로는 원소 코발트, 니켈, 망간 및 몰리브덴의 추가로 용해된 금속 이온의 존재 하 알칼리성 패시베이션을 포함한다.

[0075] 컴포넌트의 (ZM) 표면의 완전하고 영구적인 습윤성을 보장하는 본 발명은 특히 박막 패시베이션으로 알려져 있는 것에 유리한데, 이는 (ZM) 표면의 잔류 또는 불완전한 습윤성이 종종 이러한 패시베이션 유형에서 부식 보호를 더 불량하게 하기 때문이다. 이 점에서, 이러한 부식 방지 전처리는 각각의 원소를 기준으로 금속 또는 반금속 이물질로 200 mg/m^2 미만의 층 코팅을 초래하는 방법 단계 iii) 에 바람직하다.

[0076] 방법 단계 iii) 에서 부식 방지 전처리를 위한 처리 수용액으로서 크롬-함유 또는 바람직하게는 크롬 불포함 전환 용액이 이러한 박막 패시베이션으로서 사용될 수 있다. 일련의 컴포넌트의 표면이 본 발명에 따라 세정되고 컨디셔닝될 수 있는 바람직한 전환 용액은, 원소 Zr, Ti, Hf 및/또는 Si 의 헥사플루오로 음이온을 기반으로 한다.

[0077] 전환 용액은 바람직하게는 금속 몰리브덴, 구리, 비스무트 및/또는 망간의 용해된 이온을 추가로 함유한다.

[0078] 일련의 컴포넌트:

[0079] 본 발명에 따르면, 컴포넌트는 용융 아연 코팅 (ZM) 강철 재료를 포함한다. 이러한 경우, 용융 아연 코팅 (ZM) 은 금속 알루미늄 및 마그네슘을 1.5 내지 8 중량% 함유하는 금속 코팅이며, 금속 코팅 중 마그네슘의 비율은 바람직하게는 적어도 0.2 중량% 이다.

[0080] 그러나, 본 발명에 따른 방법은 용융 아연 코팅 (ZM) 강철로의 적용에 제한되지 않아, 강철, 특히 냉간압연 강철 (CRS) 및 전해 아연 코팅 (ZE) 또는 용융 아연 코팅 (Z), 합금 아연 코팅, 특히 (ZF), (ZA), 또는 알루미늄 코팅 (AZ), (AS) 강철과 같은 강철 산업에 의해 제공되는 일반적인 기판이 또한 컴포넌트의 추가 구성성분으로서 적합하다. 본 발명에 따른 방법에서, 알루미늄 및 마그네슘과 같은 경금속 및 이들의 합금은 또한 컴포넌트의 용융 아연 코팅 (ZM) 강철과 함께 처리될 수 있고, 공정에서 세정 및/또는 부식 방지 전처리를 거칠 수 있다.

[0081] 상이한 재료는 일반적으로 크기로 절단되고, 성형되고, 용접, 접착 결합 및 크림핑 (crimping) 에 의해 연결되는 평평한 제품 형태로 컴포넌트에 존재한다. 본 발명에 따라 연속적으로 전처리될 컴포넌트는 바람직하게는 자동차 차체 또는 그의 부품, 열 교환기, 프로파일 (profile), 파이프, 탱크 또는 홈통 (trough) 에서 선택된다.

[0082] 본 발명에 따라 처리된 컴포넌트는 유기 탑코트 시스템, 특히 딥 코팅, 특히 바람직하게는 캐소드 전착 코팅 (cathodic electrodeposition coating) 을 사용하여 방법 단계 iii) 이후 공정 단계에 공급될 수 있다.