



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년07월30일

(11) 등록번호 10-2689368

(24) 등록일자 2024년07월24일

(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 10-2017-7031821

(22) 출원일자(국제) 2016년04월07일

심사청구일자 2021년04월07일

(85) 번역문제출일자 2017년11월02일

(65) 공개번호 10-2017-0133480

(43) 공개일자 2017년12월05일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/057620

(87) 국제공개번호 WO 2016/162422

국제공개일자 2016년10월13일

(30) 우선권주장

10 2015 206 145.0 2015년04월07일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

JP2010095678 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 6 항

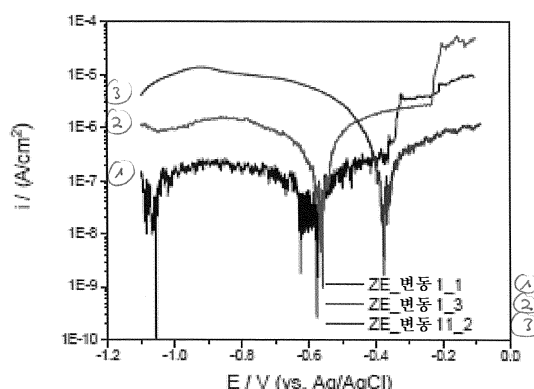
심사관 : 한석환

(54) 발명의 명칭 전환 코팅의 전기 전도도를 특정하게 조정하는 방법

(57) 요약

본 발명은 금속 표면 또는 전환-코팅된 금속 표면을, 몰리브데넘, 구리, 은, 금, 팔라듐, 주석 및 안티모니 이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 이온 중 적어도 1종 및/또는 폴리아민, 폴리아닐린, 폴리이민, 폴리티오펜 및 폴리피롤의 중합체 부류로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 전기 전도성 중합체를 포함하는 수성 조성물로 처리하는, 전환 코팅의 전기 전도도를 특정하게 조정하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 22/34 (2013.01)
C23C 22/364 (2013.01)
C23C 22/365 (2013.01)
C25D 13/12 (2013.01)
C25D 13/20 (2013.01)
C25D 5/48 (2013.01)

(72) 발명자

드뢰게, 미카엘

독일 60488 프랑크푸르트 암 마인 임 보겔스게장 4

콜베르크, 토마스

독일 64646 헤펜하임 바일첸베크 7

슈마이어, 리자

독일 63579 프라이게리히트-베른바흐 라이히스가르
 텐스트라쎄 16

(56) 선행기술조사문헌

JP2007262577 A*
 US20080230395 A1
 JP07278891 A
 KR1020010072179 A*
 JP10501027 A*
 KR1020090101269 A*
 US20070017602 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

금속 표면을 먼저, 착물화된 형태의 Zr을 10 내지 500 mg/l (금속으로서 계산됨) 포함하고, 적어도 1종의 유기 실란 및/또는 그의 적어도 1종의 가수분해 생성물 및/또는 그의 적어도 1종의 축합 생성물을 5 내지 200 mg/l (Si로서 계산됨)의 농도 범위로 포함하는 전환/부동태화 용액으로 처리하여 금속 표면 상에 상응하는 박막 코팅을 형성하고, 이와 같이 코팅된 금속 표면을 20 내지 225 mg/l의 몰리브데넘 이온을 포함하고 지르코늄 이온을 포함하지 않는 애프터-핀스 용액으로서의 수성 조성물로 처리하는, 전환 코팅의 전기 전도도를 특정하게 조정하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 유기실란이 아미노프로필실란을 및/또는 2-아미노에틸-3-아미노프로필실란으로 가수분해될 수 있는 것이고/거나, 비스(트리메톡시실릴프로필)아민인 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 수성 조성물이 폴리아민 및/또는 폴리이민을 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 수성 조성물이 구리 이온을 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 수성 조성물이 구리 이온을 150 내지 225 mg/l 포함하는 것인 방법.

청구항 8

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

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 표면 상의 전환 코팅의 전기 전도도를 수성 조성물에 의해 특정하게 조정하는 방법, 및 또한, 상응하는 수성 조성물 및 상응하는 전환 코팅에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속 표면 상의 전환 코팅은 종래 기술로부터 공지되어 있다. 이러한 코팅은 금속 표면을 부식으로부터 보호하는 기능을 하고, 또한 후속 코팅 필름을 위한 집착 프로모터로서의 기능도 한다.

[0003] 특히, 후속 코팅 필름은 캐소드 침착된 전기코트 재료 (CEC)이다. CEC의 침착은 금속 표면과 처리 베스 간의 전류의 유동을 필요로 하기 때문에, 효율적이고 균일한 침착을 보장하기 위해 전환 코팅을 규정된 전기 전도도로 조정하는 것이 중요하다.

[0004] 이와 같은 이유로, 전환 코팅은 전형적으로 니켈-함유 인산염처리 용액에 의해 적용된다. 이와 같은 방식으로 전환 코팅 내로 혼입된 니켈 이온, 및 원소 형태로 침착된 니켈은 후속 전기코팅에 관련해서 코팅의 일부에 대해 적합한 전도도를 제공한다.

[0005] 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.

[0006] 니켈-무함유 또는 저-니켈 인산염처리 용액을 사용하는 것은 사실상 공지되어 있다. 그러나, 상기와 같은 인산염 코팅의 전기 전도도를 특정하게 조정하는 것은 계속해서 심각한 문제와 관련된다.

[0007] 다른 니켈-무함유 또는 저-니켈 시스템은, 예를 들면 산화지르코늄 및 임의로 적어도 1종의 오르가노실록산 및/또는 적어도 1종의 유기 중합체의 얇은 코팅인 박막 코팅을 나타낸다.

[0008] 그러나, 여기서 또한, 후속 전기코팅을 위해서 전기 전도도를 특정하게 조정하는 것은 여전히 만족스럽지 못하다. 따라서, 많은 경우에, 침착된 CEC에서 다소 고도로 현저한 불균질성을 피할 수 없다 (맵핑으로서 공지됨).

[0009] 게다가, 상기한 저-니켈 또는 니켈-무함유 시스템에 의해, 불리한 CEC 침착 조건은 전환 코팅에서의 전기 전도도의 최적 조정의 부족으로 인해, 불량한 부식 수치 및 코팅 집착 수치를 유발할 수 있다.

발명의 내용

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은, 금속 표면 상의 전환 코팅의 전기 전도도를 특정하게 조정할 수 있고, 특히, 종래 기술로부터 공지된 단점이 없는 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 상기 목적은 청구범위 제1항에 따른 방법, 제13항에 따른 수성 조성물, 및 제15항에 따른 전환 코팅에 의해 달성된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 전환 코팅의 전기 전도도를 특정하게 조정하기 위한 본 발명의 방법에서는, 금속 표면 또는 전환-코팅된 금속 표면을 몰리브데넘, 구리, 은, 금, 팔라듐, 주석 및 안티모니 이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 이온 중 적어도 1종 및/또는 폴리아민, 폴리아닐린, 폴리이민, 폴리티오펜 및 폴리피롤의 중합체 부류로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 전기 전도성 중합체를 포함하는 본 발명의 수성 조성물로 처리한다.

[0013] 여기서 대안적으로 "금속 이온"은 금속 양이온, 착물 금속 양이온, 또는 착물 금속 음이온이다.

- [0014] "수성 조성물"이란 용매로서 물을 주로 - 즉, 50 wt% 초과와 정도의 함유하는 조성물을 의미한다. 용해된 구성성분에 추가로, 그것은 또한, 분산된 - 즉, 유화된 및/또는 현탁된 - 구성성분을 포함할 수 있다.
- [0015] 본 발명의 방법은 비-코팅된 금속 표면, 또는 이미 전환-코팅된 금속 표면을 처리하는데 사용될 수 있다.
- [0016] 또 다른 가능성은, 먼저 본 발명의 방법을 사용하여 비-코팅된 금속 표면에 전환 코팅을 적용한 후, 이와 같이 전환-코팅된 금속 표면을 본 발명의 방법에 의해 추가로 처리하는 것이다.
- [0017] 따라서, 수성 조성물은 한편으로는 자체적으로 전환 코팅을 생성하기 위한 처리 용액일 수 있거나 (원-포트 공정), 또는 이미 생성된 전환 코팅을 처리하기 위한 애프터-린스 용액으로서 사용될 수 있다.
- [0018] 추가로, 먼저 본 발명의 수성 조성물을 전환 코팅을 생성하기 위한 처리 용액으로서 사용한 다음, 이와 같이 생성된 전환 코팅을 처리하기 위한 애프터-린스 용액으로서 본 발명의 제2 조성물 - 그 구성이 동일하거나 상이함 -을 사용하는 것이 가능하다.
- [0019] 금속 표면은 바람직하게는 예를 들어 강철, 용융 아연도금된 표면, 전해 아연도금된 표면, 알루미늄, 또는 그의 합금, 예컨대 Zn/Fe 또는 Zn/Mg를 포함한다.
- [0020] 한 실시양태에 따라, 본 발명의 수성 조성물은 하기 금속의 이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 이온 중 적어도 1종을 하기 바람직한, 보다 바람직한 및 매우 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 | 3 내지 500 mg/l | 5 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 | 5 내지 100 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 |

- [0021]
- [0022] 수성 조성물 중에 존재하는 금속 이온은 처리하고자 하는 표면 상에, 바람직하게는 적어도 두 산화상태의 해당 금속 양이온 (예를 들어, 몰리브데넘 또는 주석)을 포함하는 염의 형태로 - 보다 특히, 옥시드 히드록시드, 히드록시드, 스피넬 또는 결합 스피넬의 형태로 - 또는 원소 형태로 (예를 들어, 구리, 은, 금 또는 팔라듐) 침착된다.
- [0023] 금속 이온은 바람직하게는 몰리브데넘 이온이다. 그것들은 바람직하게는 몰리브덴산염, 보다 바람직하게는 헵타몰리브덴산암모늄, 매우 바람직하게는 헵타몰리브덴산암모늄 x 7 H₂O의 형태로 수성 조성물에 첨가된다.
- [0024] 그러나, 몰리브데넘 이온은 또한, 예를 들어, 몰리브데넘 양이온을 함유하는 적어도 1종의 염, 예컨대 염화몰리브데넘의 형태로 수성 조성물에 첨가된 후, 적합한 산화제에 의해, 예로서 나중에 하기 기재된 촉진제에 의해 몰리브덴산염으로 산화될 수 있다.
- [0025] 추가로 바람직하게는, 수성 조성물은 몰리브데넘 이온과 함께 구리 이온, 주석 이온 또는 지르코늄 이온을 포함한다.
- [0026] 특히 바람직하게는, 그것은 몰리브데넘 이온과 함께 지르코늄 이온, 및 또한 임의로, 보다 특히 폴리아민, 폴리아닐린, 폴리이민, 폴리티오펜 및 폴리피롤의 중합체 부류, 및 또한 그의 혼합물 및 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 중합체 또는 공중합체, 및 폴리아크릴산을 포함하며, 여기서 몰리브데넘 이온 및 지르코늄 이온의 양은 각 경우에 10 내지 500 mg/l (금속으로서 계산됨)의 범위이다.
- [0027] 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 30 내지 300 mg/l, 보다 바람직하게는 50 내지 200 mg/l의 범위이다.

- [0028] 또 다른 바람직한 실시양태에 따라, 금속 이온은 구리 이온이다. 이어서, 애프터-린스 용액은 바람직하게는 이들 이온을 5 내지 225 mg/l, 보다 바람직하게는 150 내지 225 mg/l의 농도로 함유한다.
- [0029] 추가의 실시양태에 따라, 본 발명의 수성 조성물은 폴리아민, 폴리아닐린, 폴리아민, 폴리티오펜 및 폴리피롤의 중합체 부류로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 전기 전도성 중합체를 포함한다. 폴리아민 및/또는 폴리아민, 보다 바람직하게는 폴리아민을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0030] 폴리아민은 바람직하게는 폴리에틸렌아민이고; 폴리아민은 바람직하게는 폴리에틸렌아민이다.
- [0031] 적어도 1종의 전기 전도성 중합체는 바람직하게는 0.1 내지 5.0 g/l, 보다 바람직하게는 0.2 내지 3.0 g/l의 범위, 매우 바람직하게는 0.5 내지 1.5 g/l (순수한 중합체로서 계산됨)의 범위의 농도로 존재한다.
- [0032] 사용되는 전기 전도성 중합체는 바람직하게는 양이온성 중합체, 예컨대 폴리아민 또는 폴리에틸렌아민이다.
- [0033] 제3 실시양태에 따라, 본 발명의 수성 조성물은 몰리브데넘, 구리, 은, 금, 팔라듐, 주석 및 안티모니 이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 이온 중 적어도 1종 및 폴리아민, 폴리아닐린, 폴리아민, 폴리티오펜 및 폴리피롤의 중합체 부류로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 전기 전도성 중합체를 포함한다.
- [0034] 바람직하게는 본 발명의 방법에서, 1.5 g/l 미만, 보다 바람직하게는 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 니켈 이온을 함유하는 본 발명의 수성 조성물 및 또한 처리 용액만이 사용된다.
- [0035] 본 발명의 수성 조성물 또는 처리 용액이 0.01 g/l 미만의 니켈 이온을 함유하는 경우에, 적어도 실질적으로 니켈-무함유인 것으로 간주될 것이다.
- [0036] 특히, 본 발명의 수성 조성물에 의해 생성될 수 있고/거나 그로 처리될 수 있는 전환 코팅으로서 인산염 코팅 및 또한 박막 코팅이 고려된다. 박막 코팅은, 예를 들면, 산화지르코늄 및 임의로 적어도 1종의 오르가노실록산 및/또는 적어도 1종의 유기 중합체의 얇은 코팅이다. 이러한 종류의 전환 코팅은 상응하는 인산염처리 용액 또는 전환/부동태화 용액에 의해 적용된다.
- [0037] 따라서, 먼저, 본 발명의 수성 조성물을 포함하는 인산염처리 용액 및 또한 전환/부동태화 용액을 하기에 기재한다. 따라서, 이러한 경우에, 본 발명의 수성 조성물은 자체적으로 전환 코팅을 생성하기 위한 처리 용액이며, 후속적으로 기재된 인산염처리 용액 및 또한 전환/부동태화 용액은 항상 또한, 본 발명의 수성 조성물에 대해 상기에서 서두에 기재된 특징을 갖는다.
- [0038] 그러나, 둘째로, 인산염처리 용액 및 또한 전환/부동태화 용액에 대한 하기 기재는 또한, 본 발명의 수성 조성물이 아닌 처리 용액에 대해서도 유효하다. 이러한 경우에, 본 발명의 수성 조성물은 오히려 상기와 같은 인산염처리 용액 또는 전환/부동태화 용액에 의한 처리 다음에 애프터-린스 용액으로서 사용되어, 후속적으로 기재되는 처리 용액은 반드시 본 발명의 수성 조성물에 대해 상기에서 서두에 기재된 특징을 갖는 것은 아니다.
- [0039] i) 인산염처리 용액
- [0040] 인산염처리 용액은 수성 인산아연 용액 또는 수성 알칼리 금속 인산염 용액일 수 있다.
- [0041] 그것이 인산아연 용액인 경우에, 바람직하게는 하기 성분을 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 ₂ O 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) | 최대 5 g/l | 0.5 내지 3 g/l |

- [0042]
- [0043] 그러나, 망가니즈 이온과 관련하여서는, 0.3 내지 2.5 g/l 범위의 농도, 및 유리 플루오라이드의 측면에서 10 내지 250 mg/l 범위의 농도도 유리한 것으로 입증되었다.

[0044] 착물 플루오라이드는 바람직하게는 테트라플루오로보레이트 (BF_4^-) 및/또는 헥사플루오로실리케이트 (SiF_6^{2-})이다.

[0045] 매우 바람직한 한 실시양태에 따라, 착물 플루오라이드는 테트라플루오로보레이트 (BF_4^-) 및 헥사플루오로실리케이트 (SiF_6^{2-})의 조합이며, 여기서 테트라플루오로보레이트 (BF_4^-)의 농도는 최대 3 g/l, 바람직하게는 0.2 내지 2 g/l의 범위이고, 헥사플루오로실리케이트 (SiF_6^{2-})의 농도는 최대 3 g/l, 바람직하게는 0.2 내지 2 g/l의 범위이다.

[0046] 또 다른 보다 바람직한 실시양태에 따라, 착물 플루오라이드는 0.2 내지 3 g/l, 바람직하게는 0.5 내지 2 g/l 범위의 농도를 갖는 헥사플루오로실리케이트 (SiF_6^{2-})이다.

[0047] 또 다른 보다 바람직한 실시양태에 따라, 착물 플루오라이드는 0.2 내지 3 g/l, 바람직하게는 0.5 내지 2 g/l 범위의 농도를 갖는 테트라플루오로보레이트 (BF_4^-)이다.

[0048] 또한, 인산염처리 용액은 바람직하게는 하기 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 촉진제를 하기 바람직한 및 보다 바람직한 농도 범위로 포함한다:

| | | |
|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 니트로구아니딘 | 0.2 내지 3.0 g/l | 0.2 내지 1.55 g/l |
| H_2O_2 | 10 내지 100 mg/l | 15 내지 50 mg/l |
| 니트로구아니딘/ H_2O_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 |

[0049]

[0050] 그러나, 니트로구아니딘과 관련하여서는, 0.1 내지 3.0 g/l 범위의 농도, 및 H_2O_2 의 측면에서 5 내지 200 mg/l 범위의 농도도 유리한 것으로 입증되었다.

[0051] 용액은 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 |

[0052]

[0053] 그러나, FA 파라미터와 관련하여서는, 0.2 내지 2.5 범위의 값, 및 온도의 측면에서 30 내지 55°C 범위의 값도 유리한 것으로 입증되었다.

[0054] 여기서, "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.

[0055] 이들 파라미터는 다음과 같이 결정된다:

[0056] 유리 산 (FA):

[0057] 유리 산의 결정을 위해, 10 ml의 인산염처리 용액을 적합한 용기, 예컨대 300 ml 엘렌마이어(Erlenmeyer) 플라스크 내로 피펫팅한다. 인산염처리 용액이 착물 플루오라이드를 함유하는 경우에, 샘플에 추가의 2 내지 3 g의

염화칼슘을 첨가한다. 후속적으로, pH 미터 및 전극을 사용하여, 0.1 M NaOH에 의해 pH 3.6으로 적정을 실시한다. 적정 시 소비된 0.1 M NaOH의 양 (인산염처리 용액 10 ml 당 ml)은 관련 유리 산 (FA)의 값을 제공한다.

[0058] 유리 산 (회석) (FA (dil.)):

[0059] 유리 산 (회석)의 결정을 위해, 10 ml의 인산염처리 용액을 적합한 용기, 예컨대 300 ml 엘렌마이어 플라스크 내로 피펫팅한다. 이어서, 150 ml의 DI 수를 첨가한다. pH 미터 및 전극을 사용하여, 0.1 M NaOH에 의해 pH 4.7로 적정을 실시한다. 적정 시 소비된 0.1 M NaOH의 양 (인산염처리 용액 10 ml 당 ml)은 관련 유리 산 (회석) (FA (dil.))의 값을 제공한다. 유리 산 (FA)에 대한 차이로부터, 착물 플루오라이드의 양을 알아내는 것이 가능하다. 이 차이에 0.36배를 곱하면, SiF_6^{2-} 로서의 착물 플루오라이드의 양 (g/l)이 수득된다.

[0060] 총 산, 피셔 (TAF):

[0061] 유리 산 (회석)의 결정 후, 묽은 인산염처리 용액을 옥살산칼륨 용액과 부가혼합한 다음, pH 미터 및 전극을 사용하여 0.1 M NaOH에 의해 pH 8.9로 적정하였다. 본 절차에서 0.1 M NaOH의 소비 (묽은 인산염처리 용액 10 ml 당 ml)는 관련된 피셔에 따른 총 산 (TAF)을 제공한다. 본 수치에 0.71을 곱하면, 그 결과는 인산염 이온의 총량 (P_2O_5 로서 간주됨)이다 (문헌 [W. Rausch: "Die Phosphatierung von Metallen". Eugen G. Leuze-Verlag 2005, 3rd edition, pp. 332 ff] 참조).

[0062] 총 산 (TA):

[0063] 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. 결정을 위해, 10 ml의 인산염처리 용액을 적합한 용기, 예컨대 300 ml 엘렌마이어 플라스크 내로 피펫팅하고, 25 ml의 DI 수로 희석한다. 이어서, 0.1 M NaOH에 의해 pH 9로 적정을 실시한다. 여기서, 묽은 인산염처리 용액 10 ml 당 소비 (ml)는 총 산 (TA)의 소수점 수에 상응한다.

[0064] 산가 (A 값):

[0065] 산가 (A 값)는 비 FA:TAF를 나타내고, 유리 산 (FA)에 대한 수치를 총 산, 피셔 (TAF)에 대한 수치로 나눔으로써 수득된다.

[0066] ii) 전환/부동태화 용액

[0067] 전환/부동태화 용액은 수성이고, 항상 착물화된 형태의 Ti, Zr 및/또는 Hf를 10 내지 500 mg/l, 바람직하게는 30 내지 300 mg/l, 보다 바람직하게는 50 내지 200 mg/l (금속으로서 계산됨) 포함한다. 해당 형태는 바람직하게는 플루오로 착물을 포함한다. 또한, 전환/부동태화 용액은 항상 10 내지 500 mg/l, 바람직하게는 15 내지 100 mg/l, 보다 바람직하게는 15 내지 50 mg/l의 유리 플루오라이드를 포함한다.

[0068] 그것은 착물화된 형태의 Zr을 바람직하게는 10 내지 500 mg/l, 보다 바람직하게는 30 내지 300 mg/l, 매우 바람직하게는 50 내지 200 mg/l (금속으로서 계산됨) 함유한다.

[0069] 그것은 바람직하게는 추가로, 적어도 1종의 유기실란 및/또는 그의 적어도 1종의 가수분해 생성물 및/또는 그의 적어도 1종의 축합 생성물을 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.

[0070] 적어도 1종의 유기실란은 바람직하게는 적어도 1개의 아미노 기를 갖는다. 보다 바람직하게는 그것은 아미노프로필실란을 및/또는 2-아미노에틸-3-아미노프로필실란으로 가수분해될 수 있는 유기실란이고/거나, 비스(트리메톡시실틸프로필)아민이다.

[0071] 전환/부동태화 용액은 또한, 하기 성분들을 하기 농도 범위 및 바람직한 농도 범위로 포함할 수 있다:

| | | |
|-----|-------------|---------------|
| Zn | 0 내지 5 g/l | 0.05 내지 2 g/l |
| Mn | 0 내지 1 g/l | 0.05 내지 1 g/l |
| 질산염 | 0 내지 10 g/l | 0.01 내지 5 g/l |

[0072]

[0073] iii) 애프터-린스 용액

[0074] 그러나, 기술된 바와 같이, 본 발명의 수성 조성물은, 전환 코팅을 생성하기 위한 처리 용액일 수 있을 뿐만 아니라, 이미 전환-코팅된 금속 표면을 처리하기 위한 애프터-린스 용액일 수 있다.

[0075] 한 실시양태에 따라, 이와 같은 종류의 애프터-린스 용액은, 물에 추가로, 하기 금속 이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 이온 중 적어도 1종을 하기 바람직한, 보다 바람직한 및 매우 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 | 3 내지 500 mg/l | 5 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 | 5 내지 100 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 |

[0076]

[0077] 금속 이온은 바람직하게는 몰리브데넘 이온이다. 그것들은 바람직하게는 몰리브덴산염, 보다 바람직하게는 헵타몰리브덴산암모늄, 매우 바람직하게는 헵타몰리브덴산암모늄 x 7 H₂O의 형태로 애프터-린스 용액에 첨가된다.

[0078] 그러나, 몰리브데넘 이온은 또한, 예를 들어, 몰리브데넘 양이온 (예컨대 염화몰리브데넘)을 함유하는 적어도 1종의 염의 형태로 애프터-린스 용액에 첨가된 다음, 적합한 산화제, 예로서 하기에서 이후에 기재되는 촉진제에 의해 몰리브덴산염으로 산화될 수 있다.

[0079] 추가로 바람직하게는 애프터-린스 용액은 몰리브데넘 이온과 함께 구리 이온, 주석 이온 또는 지르코늄 이온을 포함한다.

[0080] 특히 바람직하게는, 그것은 몰리브데넘 이온과 함께 지르코늄 이온, 및 또한, 임의로, 보다 특히 폴리아민, 폴리아닐린, 폴리이민, 폴리티오펜 및 폴리피롤의 중합체 부류, 및 또한 그의 혼합물 및 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 중합체 또는 공중합체, 및 폴리아크릴산을 포함하며, 여기서 몰리브데넘 이온 및 지르코늄 이온의 양은 각 경우에 10 내지 500 mg/l (금속으로서 계산됨)의 범위이다.

[0081] 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 30 내지 300 mg/l, 보다 바람직하게는 50 내지 200 mg/l의 범위이다.

[0082] 또 다른 바람직한 실시양태에 따라, 금속 이온은 구리 이온이다. 이어서, 애프터-린스 용액은 바람직하게는 이들 이온을 5 내지 225 mg/l, 보다 바람직하게는 150 내지 225 mg/l의 농도로 함유한다.

[0083] 추가의 실시양태에 따라, 애프터-린스 용액은 폴리아민, 폴리아닐린, 폴리이민, 폴리티오펜 및 폴리피롤의 중합체 부류로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 전기 전도성 중합체를 포함한다. 폴리아민 및/또는 폴리이민, 보다 바람직하게는 폴리아민을 사용하는 것이 바람직하다.

[0084] 폴리아민은 바람직하게는 폴리에틸렌아민이고; 폴리이민은 바람직하게는 폴리에틸렌이민이다.

[0085] 적어도 1종의 전기 전도성 중합체는 바람직하게는 0.1 내지 5.0 g/l, 보다 바람직하게는 0.2 내지 3.0 g/l의 범위, 매우 바람직하게는 0.5 내지 1.5 g/l (순수한 중합체로서 계산됨)의 범위의 농도로 존재한다.

[0086] 사용되는 전기 전도성 중합체는 바람직하게는 양이온성 중합체, 예컨대 폴리아민 또는 폴리에틸렌이민이다.

[0087] 제3 실시양태에 따라, 애프터-린스 용액은 몰리브데넘, 구리, 은, 금, 팔라듐, 주석 및 안티모니 이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 이온 중 적어도 1종 및 폴리아민, 폴리아닐린, 폴리이민, 폴리티오펜 및 폴리피롤의 중합체 부류로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 1종의 전기 전도성 중합체를 포함한다.

[0088] 애프터-린스 용액은 바람직하게는 추가로, 착물화된 형태의 Ti, Zr 및/또는 Hf를 10 내지 500 mg/l, 보다 바람

직하계는 30 내지 300 mg/l, 매우 바람직하계는 50 내지 200 mg/l (금속으로서 계산됨) 포함한다. 해당 형태는 바람직하계는 플루오로 착물을 포함한다. 또한, 애프터-린스 용액은 바람직하계는 10 내지 500 mg/l, 보다 바람직하계는 15 내지 100 mg/l, 매우 바람직하계는 15 내지 50 mg/l의 유리 플루오라이드를 포함한다.

- [0089] 애프터-린스 용액은 보다 바람직하계는, 착물화된 형태의 Zr (금속으로서 계산됨), 및 몰리브데넘, 구리, 은, 금, 팔라듐, 주석 및 안티모니 이온으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 이온 중 적어도 1종, 바람직하계는 몰리브데넘 이온을 포함한다.
- [0090] 착물화된 형태의 Ti, Zr 및/또는 Hf를 포함하는 애프터-린스 용액은 바람직하계는 추가로, 적어도 1종의 유기실란 및/또는 그의 적어도 1종의 가수분해 생성물 및/또는 그의 적어도 1종의 축합 생성물을 5 내지 200 mg/l, 보다 바람직하계는 10 내지 100 mg/l, 매우 바람직하계는 20 내지 80 mg/l (Si로서 계산됨)의 농도 범위로 포함한다.
- [0091] 적어도 1종의 유기실란은 바람직하계는 적어도 1개의 아미노 기를 갖는다. 보다 바람직하계는 그것은 아미노프로필실란을 및/또는 2-아미노에틸-3-아미노프로필실란으로 가수분해될 수 있는 유기실란이고/거나, 비스(트리메톡시실릴프로필)아민이다.
- [0092] 애프터-린스 용액의 pH는 바람직하계는 산성 범위, 보다 바람직하계는 3 내지 5의 범위, 매우 바람직하계는 3.5 내지 5의 범위이다.
- [0093] 본 발명의 방법의 한 바람직한 실시양태에 따라, 금속 표면을 먼저 적어도 거의 니켈-무함유 인산아연 용액으로 처리하여 금속 표면 상에 적어도 거의 니켈-무함유 인산염 코팅을 형성한다.
- [0094] 임의적 건조 후, 이와 같이 코팅된 금속 표면을 본 발명의 애프터-린스 용액으로 처리하여, 규정된 전기 전도도를 갖는 니켈-무함유 인산염 코팅을 적어도 거의 제공한다.
- [0095] 후속적으로 - 또 다시 임의적 건조 후 - 전기코트 재료는, 이와 같이 코팅된 금속 표면 상에 캐소드 침착된다.
- [0096] 본 발명의 방법의 추가의 바람직한 실시양태에 따라, 금속 표면 상에 상응하는 박막 코팅을 형성하기 위해, 금속 표면을 먼저, 착물화된 형태의 Zr을 10 내지 500 mg/l (금속으로서 계산됨) 포함하고 임의로 또한 적어도 1종의 유기실란 및/또는 그의 적어도 1종의 가수분해 생성물 및/또는 그의 적어도 1종의 축합 생성물을 5 내지 200 mg/l (Si로서 계산됨)의 농도 범위로 포함하는 전환/부동태화 용액으로 처리한다.
- [0097] 임의적 건조 후, 이와 같이 코팅된 금속 표면을, 본 발명의 애프터-린스 용액으로 처리하고, 본 방식으로 규정된 전기 전도도를 갖는 박막 코팅을 수득한다.
- [0098] 후속적으로 - 또 다시 임의적 건조 후 - 전기코트 재료는, 이와 같이 코팅된 금속 표면 상에 캐소드 침착된다.
- [0099] 본 발명의 방법의 바람직한 제3 실시양태에 따라, 금속 표면 상에 규정된 전기 전도도를 갖는 상응하는 박막 코팅을 형성하기 위해, 금속 표면을 먼저, 착물화된 형태의 Zr을 10 내지 500 mg/l (금속으로서 계산됨) 포함하고 임의로 또한 적어도 1종의 유기실란 및/또는 그의 적어도 1종의 가수분해 생성물 및/또는 그의 적어도 1종의 축합 생성물을 5 내지 200 mg/l (Si로서 계산됨)의 농도 범위로 포함하는 전환/부동태화 용액으로 처리한다.
- [0100] 임의적 건조 후, 전기코트 재료는, 이와 같이 코팅된 금속 표면 상에 캐소드 침착된다.
- [0101] 본 발명의 방법은 전환 코팅의 전기 전도도가 특정 방식으로 조정될 수 있게 한다. 여기서 대안적으로 전도도는 상응하는 니켈-함유 전환 코팅의 전도도보다 더 크거나, 그와 동일하거나 또는 그보다 더 작을 수 있다.
- [0102] 본 발명의 방법에 의해 조정되는 전환 코팅의 전기 전도도는 임의의 소정 금속 이온 및/또는 전기 전도성 중합체의 농도의 변화에 의해 영향을 받을 수 있다.
- [0103] 본 발명은 추가로, 본 발명의 수성 조성물이 농축물로부터 물로의 1 내지 100배, 바람직하계는 5 내지 50배 희석, 및 필요한 경우에, pH-변경 물질의 첨가에 의해 수득되는 것인 농축물에 관한 것이다.
- [0104] 마지막으로, 본 발명은 추가로, 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 전환-코팅된 금속 표면에 관한 것이다.
- [0105] 하기 본 명세서의 목적은, 본 발명을 어떠한 제한을 부과하는 것으로 간주되어서는 안되는 작업 실시예, 및 비교 실시예에 의해 예시하는 것이다.
- [0106] **비교 실시예 1**
- [0107] 전해 아연도금된 강철 (ZE)로 제조된 시험 플레이트를 1 g/l의 니켈을 함유하는 인산염처리 용액을 사용하여 코

팅하였다. 애프터-링싱은 수행하지 않았다. 이어서, 전류 밀도 i 를, 은/염화은 (Ag/AgCl) 전극에 대해 인가된 전압 E (V)에 걸쳐 A/cm^2 단위로 측정하였다 (도 1 참조: ZE_변동11_2: 곡선 3). 측정은 선형 스윕 볼타메트리 에 의해 실시하였다 (전위 범위: -1.1 내지 -0.2 V_{ref} ; 스캔 속도: 1 mV/s).

[0108] 모든 실시예 및 비교 실시예에서, 측정된 전류 밀도 i 는 전환 코팅의 전기 전도도에 의존적이다. 관계는 다음과 같다: 측정된 전류 밀도 i 가 높을수록, 전환 코팅의 전기 전도도 또한 높다. 전환 코팅에 의해, 액체 매질에서 가능한 종류의 전기 전도도 ($\mu S/cm$)의 직접 측정을 수행하는 것이 불가능하다.

[0109] 따라서, 본 경우에, 니켈-함유 전환 코팅에 대해 측정된 전류 밀도 i 는 항상, 소정 전환 코팅의 전기 전도도에 대해 이루어진 서술에 대한 기준점으로서의 기능을 한다.

[0110] 도면 1 내지 4에서 표시 "1E"는 항상 "10"을 나타낸다. 따라서, 예를 들어, "1E-4"는 " 10^{-4} "를 의미한다.

[0111] 비교 실시예 2

[0112] 비교 실시예 1에 따른 시험 플레이트를 애프터-링싱 없이 니켈-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅한 후, 전류 밀도 i 를 비교 실시예 1에 따라 전압 E 에 걸쳐 측정하였다 (도 1 참조. ZE_변동1_1: 곡선 1; ZE_변동1_3: 곡선 2).

[0113] 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.

[0114] 비교 실시예 3

[0115] 비교 실시예 1에 따른 시험 플레이트를 니켈-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF_6^{2-} 약 120 mg/l (Zr로서 계산됨)를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-링스 용액으로 처리하였다. 전압 E 에 걸쳐 전류 밀도 i 를 비교 실시예 1에 따라 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).

[0116] 도 2로부터 볼 수 있는 바와 같이, ZrF_6^{2-} -함유 애프터-링스 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 전도도는 또한 상술된 니켈-무함유 시스템에 비해 더 낮다 (비교 실시예 2에 대해 이루어진 관찰 참조).

[0117] 실시예 1

[0118] 비교 실시예 1에 따른 시험 플레이트를 니켈-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, 구리 이온 약 220 mg/l를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-링스 용액으로 처리하였다. 전압 E 에 걸쳐 전류 밀도 i 를 비교 실시예 1에 따라 측정하였다 (도 3 참조. ZE_변동2_1: 곡선 1; ZE_변동2_2: 곡선 2). 비교 실시예 1과 비교하였다 (도 3: ZE_변동11_2: 곡선 3).

[0119] 도 3으로부터 볼 수 있는 바와 같이, 구리-이온-함유 애프터-링스 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.

[0120] 실시예 2

[0121] 비교 실시예 1에 따른 시험 플레이트를 니켈-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, 전기 전도성 폴리아민 (루파민(Lupamin)® 9030, 제조원 바스프(BASF)) 약 1 g/l (순수한 중합체를 기초로 계산됨)를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-링스 용액으로 처리하였다. 전압 E 에 걸쳐 전류 밀도 i 를 비교 실시예 1에 따라 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).

[0122] 도 4로부터 볼 수 있는 바와 같이, 전기 전도성 중합체를 함유하는 애프터-링스 용액을 사용할 때의 니켈-무함유 시스템 (실시예 2)의 휴지 전위는 니켈-함유 시스템 (비교 실시예 1)의 휴지 전위에 상응하였다. 여기서, 니켈-무함유 시스템의 전기 전도도는 그의 니켈-함유 대응물의 전기 전도도에 비해 다소 감소하였다.

[0123] 비교 실시예 3

- [0124] 용융-아연도금된 강철 (EA)로 제조된 시험 플레이트를 1 g/l의 니켈을 함유하는 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF_6^{2-} 약 120 mg/l (Zr로서 계산됨)를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하고, 이후에 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 스윙 볼타메트리를 사용하여 이루어졌다.
- [0125] **비교 실시예 4**
- [0126] 비교 실시예 3에 따른 시험 플레이트를 애프터-린싱 없이 니켈-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅한 후, 전압 E 에 걸쳐 전류 밀도 i 를 비교 실시예 3에 따라 측정하였다 (도 5 참조: EA 167: 곡선 3; EA 167 2: 곡선 2).
- [0127] 도 5로부터 볼 수 있는 바와 같이, 니켈-무함유 시스템 (비교 실시예 4)의 휴지 전위는 니켈-함유 시스템 (비교 실시예 3)의 휴지 전위에 비해 우측으로 이동하였다. 니켈-함유 시스템에 대한 전기 전도도는 ZrF_6^{2-} -함유 애프터-린스 용액에 의한 부동태화로 인해 훨씬 더 낮다.
- [0128] **실시예 3**
- [0129] 비교 실시예 3에 따른 시험 플레이트를 니켈-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF_6^{2-} 약 120 mg/l (Zr로서 계산됨) 및 폴리브테넴 이온 220 mg/l를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다. 전압 E 에 걸쳐 전류 밀도 i 를 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).
- [0130] 도 6으로부터 볼 수 있는 바와 같이, ZrF_6^{2-} 및 폴리브테넴 이온을 함유하는 애프터-린스 용액을 사용할 때의 니켈-무함유 시스템 (실시예 3)의 휴지 전위는 니켈-함유 시스템 (비교 실시예 3)의 휴지 전위에 상응하였다. ZrF_6^{2-} -함유 애프터-린스 용액 (비교 실시예 3)에 폴리브테넴 이온 (실시예 3)을 첨가함으로써, 기관 표면 상의 전도도를 유의하게 증가시키는 것이 가능하였다.
- [0131] **비교 실시예 5**
- [0132] 용융-아연도금된 (HDG) 또는 전해 아연도금된 (EG) 강철 시험 플레이트에, 계면활성제를 함유하고 10.8의 pH를 갖는 수성 세정 용액을 60℃에서 180초 동안 분무하였다. 후속적으로, 시험 플레이트에 먼저 30초 동안 메인 급수에 이어 20초 동안 탈이온수를 분무함으로써 시험 플레이트로부터 세정 용액을 린싱해 냈다. 그 후에, 세정된 시험 플레이트를, 40 mg/l의 Si, 140 mg/l의 Zr, 2 mg/l의 Cu 및 30 mg/l의 유리 플루오라이드를 함유하고 4.8의 pH 및 30℃의 온도를 갖는 전환/부동태화 용액 내로 175초 동안 담겼다. 후속적으로, 시험 플레이트를 50초 동안 탈이온수 중에 담근 후 시험 플레이트에 30초 동안 탈이온수를 분무함으로써 시험 플레이트로부터 수성 전환/부동태화 용액을 린싱해 냈다. 이어서, 이와 같이 전처리된 시험 플레이트를 제1 특정 CEC 재료 (CEC 1) 또는 제2 특정 CEC 재료 (CEC 2)로 캐소드 침지-코팅하였다.
- [0133] **실시예 4**
- [0134] 용융-아연도금된 (HDG) 또는 전해 아연도금된 (EG) 강철 시험 플레이트를 비교 실시예 5에 따라 처리하였으며, 여기서 차이점은, 후속적으로 시험 플레이트를, 헵타몰리브덴산암모늄의 형태로 첨가된 Mo 100 mg/l (금속으로서 계산됨)를 함유하는 수용액 (애프터-린스 용액) 내로 50초 동안 담근 후 시험 플레이트에 30초 동안 탈이온수를 분무함으로써 시험 플레이트로부터 수성 전환/부동태화 용액을 린싱해 냈다는 것이다.
- [0135] **실시예 5**
- [0136] 용융-아연도금된 (HDG) 또는 전해 아연도금된 (EG) 강철 시험 플레이트를 비교 실시예 5에 따라 처리하였으며, 여기서 차이점은, 후속적으로 시험 플레이트를, 헵타몰리브덴산암모늄의 형태로 첨가된 Mo 200 mg/l (금속으로서 계산됨)를 함유하는 수용액 (애프터-린스 용액) 내로 50초 동안 담근 후 시험 플레이트에 30초 동안 탈이온수를 분무함으로써 시험 플레이트로부터 수성 전환/부동태화 용액을 린싱해 냈다는 것이다.

- [0137] **실시예 6**
- [0138] 용융-아연도금된 (HDG) 또는 전해 아연도금된 (EG) 강철 시험 플레이트를 비교 실시예 5에 따라 처리하였으며, 여기서 차이점은 수성 전환/부동태화 용액이 추가로, 헵타몰리브덴산암모늄의 형태로 첨가된 Mo 100 mg/l (금속으로서 계산됨)를 함유하였다는 것이다.
- [0139] 후속적으로, 비교 실시예 5 (CE5) 및 실시예 4 내지 6 (E4 내지 E6)에 따른 시험 플레이트에 대해 자동차 제조원 PSA로부터의 페인트 접착 시험 (열-습기 시험)을 적용하였다.
- [0140] 수득된 크로스-컷 및 코팅 손실 결과는 표 1에서 볼 수 있다. 크로스-컷 결과의 경우에, 1은 최상 및 6은 최악의 스코어를 나타낸다. 코팅 손실 결과에 있어서, 100%는 코팅의 완전한 손실을 가리킨다.
- [0141] 비교 실시예 5 (CE5) 및 실시예 4 내지 6 (E4 내지 E6)에 따른 시험 플레이트를 또한 캐소드 분극 방법으로서 공지된 방법에 의해 조사하였다.
- [0142] 이 방법에는 규정된 손상이 적용되는 코팅된 강철 패널 상에서 수행되는 가속 전기화학 시험이 기재되어 있다. 정전 유지 시험 원리에 따라, 시험은 얼마나 효과적으로 금속 시험 플레이트 상의 코팅이 부식성 파괴 공정을 견디는지를 결정하기 위해 실시한다.
- [0143] 스크래치된 시험 플레이트 (0.5 mm 스크래치 폭에 대한 스크래칭 도구, 예를 들어 클레멘 시험 팁 ($R = 1 \text{ mm}$); 스크래칭을 위한 스텐실)를 측정 셀 (전류 공급원으로서의 정전류기 (조절 범위에서 20 mA); 온도 조절 $40^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ 을 위한 연결부를 갖는 온도조절기; 기준 전극이 완비된, 가열 재킷을 갖는 유리 전기분해 셀; 상대 전극, 가스켓 및 오발)에 설치한다. 여기서, 두 전극 막대는 스크래치에 대해 평행하도록 보장되어야 한다.
- [0144] 뚜껑이 로킹된 후, 셀에 0.1 M 황산나트륨 용액 (약 400 mL)을 충전시킨다. 이어서, 클립들을 다음과 같이 연결시킨다: 작업 전극 (금속 플레이트)에 그린-블루 클립, 상대 전극 (평행 막대를 갖는 전극)에 오렌지-레드 클립, 기준 전극 (하버-루긴(Haber-Luggin) 모세관)에 화이트 클립.
- [0145] 이어서, 캐소드 분극은 제어 소프트웨어 (소프트웨어를 갖는 제어 기구)를 통해 시작하고, 24시간의 기간에 걸쳐 시험 플레이트에 대해 20 mA의 전류를 설정한다. 이 시간 동안, 측정 셀은 온도조절기를 사용하여 $40^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ 에서 컨디셔닝한다. 24-시간 노출 시간 중, 캐소드 (시험 플레이트)에서 수소 및 상대 전극에서 산소가 발생한다.
- [0146] 측정 직후, 금속 플레이트는 2차 부식을 피하기 위해 제거하고, DI 수로 린싱하고 공기 중에서 건조시킨다. 무딘 나이프를 사용하여, 탈착된 코팅 필름을 제거한다. 코팅의 다른 탈착된 영역은 강한 텍스타일 접착제 테이프 (예를 들어, 테사밴드(Tesaband) 4657 그레이)를 사용하여 제거할 수 있다. 그 후에, 노출된 영역을 평가한다 (자, 확대경 (필요한 경우)).
- [0147] 상기 목적을 위해서, 탈착된 영역의 폭은 각 경우에 5 mm의 간격과 함께 0.5 mm의 정확도로 결정한다. 평균화된 층간박리 폭은 하기 방정식에 따라 계산한다:
- [0148] 방정식 1:
- [0149]
$$d_1 = (a_1 + a_2 + a_3 + \dots) / n$$
- [0150] 방정식 2:
- [0151]
$$d = (d_1 - w) / 2$$
- [0152] d_1 : 평균 층간박리 폭 (mm)
- [0153] a_1, a_2, a_3 : 개별 층간박리 폭 (mm)
- [0154] n : 개별 폭의 수
- [0155] w : 스크래치 마크의 폭 (mm)
- [0156] d : 층간박리의 평균 폭, 파괴 폭 (mm)
- [0157] 결과는 mm 단위로 기록하고, 소수점 첫째자리로 반올림한다. 측정치의 표준 편차는 20% 미만이다. 이와 같은 방식으로 수득된 층간박리 값들은 마찬가지로 표 1에 나타나 있다.

[0158] 비교 실시예 1 내지 3 (CE1 내지 CE3) 및 또한 실시예 1 및 2 (E1 및 E2)에 따른 시험 플레이트를 CEC-코팅한 후, DIN EN ISO 2409 크로스-컷 시험을 적용하였다. 시험은 각 경우에 3개의 플레이트에 대해 응축수에 240시간 동안 노출 전후에 실시하였다 (DIN EN ISO 6270-2 CH). 상응하는 결과는 표 2에서 찾아볼 수 있다. 여기서, 크로스-컷 결과 0은 최상 및 결과 5는 최악의 스코어이다.

[0159] 표 1:

| (비교) 실시예 | 시험 플레이트 | CEC 코팅 | 크로스-컷 (1-6) | 코팅 손실 (%) | 충간박리 (mm) |
|-------------|------------|-----------|----------------|--------------|--------------|
| CE5 | HDG | CEC 1 | 6 | 50 | 11.9 |
| | | | 6 | 50 | |
| | | CEC 2 | 2 | 0 | 8.9 |
| | | | 2 | 0 | |
| | EG | CEC 1 | 6 | 50 | 8.5 |
| | | | 6 | 50 | |
| | | CEC 2 | 2 | 0 | 6.3 |
| | | | 2 | 0 | |
| E4 | HDG | CEC 1 | 3 | 1 | 2.9 |
| | | | 2 | 1 | |
| | | CEC 2 | 2 | 0 | 2.8 |
| | | | 2 | 0 | |
| | EG | CEC 1 | 2 | 1 | 1.9 |
| | | | 4 | 1 | |
| | | CEC 2 | 2 | 0 | 2.4 |
| | | | 1 | 0 | |
| E5 | HDG | CEC 1 | 5 | 1 | 3.3 |
| | | | 5 | 1 | |
| | | CEC 2 | 3 | 0 | 2.6 |
| | | | 2 | 0 | |
| | EG | CEC 1 | 2 | 1 | 2.1 |
| | | | 2 | 1 | |
| | | CEC 2 | 2 | 0 | 1.7 |
| | | | 2 | 0 | |
| E6 | HDG | CEC 1 | 2 | 1 | 2.8 |
| | | | 2 | 0 | |
| | | CEC 2 | 2 | 0 | 2.2 |
| | | | 2 | 0 | |
| | EG | CEC 1 | 1 | 1 | 1.4 |
| | | | 2 | 0 | |
| | | CEC 2 | 2 | 0 | 1.6 |
| | | | 1 | 0 | |

[0160]

표 2:

| (비교) 실시예 | 크로스-컷 (0-5) | |
|-------------|-------------|-----------|
| | 노출 전 | 노출 후 |
| 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 |

표 1로부터 볼 수 있는 바와 같이, 특히 CEC 1 코팅과 함께, 전환/부동태화 용액 및 애프터-린스 용액 둘 다에서 Mo를 사용하면, 개선된 코팅 접착의 이점이 유발된다 (CE5와 비교할 때 E4 내지 E6의 경우에 더 낮은 크로스-컷 및 코팅 손실 스코어). 표 1로부터 추가로, 전환/부동태화 용액 및 애프터-린스 용액 둘 다에서 Mo는 유의하게 감소된 층간박리를 유발하는 것으로 밝혀졌다 (E4 내지 E6, CE5와 비교할 때).

이와 같은 긍정적 영향은, Mo의 사용은 표면 전도도의 증가를 유발하여 전류-유동-의존적 캐소드 전기코팅 동안 전환 코트에 대한 공격을 거의 방지한다는 사실에 기인한다.

표 2는 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 필적하고 우수한 결과를 초래하였다.

실시예 7

비교 실시예 1에 따른 시험 플레이트를 니켈-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, 5000 g/mol의 수-평균 분자량을 갖는 전기 전도성 폴리이민 (루파솔(Lupasol)® G 100, 제조원 바스프) 약 1 g/l (순수한 중합체를 기초로 계산됨)를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

실시예 8

비교 실시예 1에 따른 시험 플레이트를 니켈-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF_6^{2-} 130 mg/l (Zr로서 계산됨) 및 몰리브데넘 이온 20 mg/l, 및 추가적으로, 60,000 g/mol의 수-평균 분자량을 갖는 폴리아크릴산 1.2 g/l (순수한 중합체를 기초로 계산됨)를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

비교 실시예 6

비교 실시예 1에 상응하며, 여기서 차이점은 용융-아연도금된 강철 (EA)로 제조된 시험 플레이트를 사용한다는 것이다.

비교 실시예 7

비교 실시예 2에 상응하며, 여기서 차이점은 용융-아연도금된 강철 (EA)로 제조된 시험 플레이트를 사용한다는 것이다.

실시예 9

용융-아연도금된 강철 (EA)로 제조된 시험 플레이트를 니켈-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, 5000 g/mol의 수-평균 분자량을 갖는 전기 전도성 폴리이민 (루파솔® G 100, 제조원 바스프) 약 1 g/l (순수한 중합체를 기초로 계산됨)를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

실시예 10

용융-아연도금된 강철 (EA)로 제조된 시험 플레이트를 니켈-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다.

후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF_6^{2-} 130 mg/l (Zr로서 계산됨) 및 폴리브테넴 이온 20 mg/l, 및 추가적으로, 60,000 g/mol의 수-평균 분자량을 갖는 폴리아크릴산 1.2 g/l (순수한 중합체를 기초로 계산됨)를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

[0178] 비교 실시예 8

비교 실시예 1에 상응하며, 여기서 차이점은 강철로 제조된 시험 플레이트를 사용한다는 것이다.

[0180] 비교 실시예 9

비교 실시예 2에 상응하며, 여기서 차이점은 강철로 제조된 시험 플레이트를 사용한다는 것이다.

[0182] 실시예 11

강철로 제조된 시험 플레이트를 니켈-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, 구리 이온 230 mg/l를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

[0184] 비교 실시예 10

비교 실시예 1에 상응하며, 여기서 차이점은 인산염처리 용액이 BF_4^- 1 g/l 및 SiF_6^{2-} 0.2 g/l를 함유하고, 인산염처리 후, ZrF_6^{2-} 약 120 mg/l (Zr로서 계산됨)를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리를 실시한다는 것이다.

[0186] 비교 실시예 11

비교 실시예 2에 상응하며, 여기서 차이점은 인산염처리 용액이 BF_4^- 1 g/l 및 SiF_6^{2-} 0.2 g/l를 함유한다는 것이다.

[0188] 실시예 12

전해 아연도금된 강철 (ZE)로 제조된 시험 플레이트를 BF_4^- 1 g/l 및 SiF_6^{2-} 0.2 g/l를 함유하는 니켈-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF_6^{2-} 160 mg/l (Zr로서 계산됨) 및 폴리브테넴 이온 240 mg/l를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

[0190] 비교 실시예 12

비교 실시예 1에 상응하며, 여기서 차이점은, 용융-아연도금된 강철 (EA)로 제조된 시험 플레이트를 사용하고, 인산염처리 용액이 BF_4^- 1 g/l 및 SiF_6^{2-} 0.2 g/l를 함유하고, 인산염처리 후, ZrF_6^{2-} 약 120 mg/l (Zr로서 계산됨)를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리를 실시한다는 것이다.

[0192] 비교 실시예 13

비교 실시예 2에 상응하며, 여기서 차이점은, 용융-아연도금된 강철 (EA)로 제조된 시험 플레이트를 사용하고, 인산염처리 용액이 BF_4^- 1 g/l 및 SiF_6^{2-} 0.2 g/l를 함유한다는 것이다.

[0194] 실시예 13

시험 플레이트 용융-아연도금된 강철 (EA)을 BF_4^- 1 g/l 및 SiF_6^{2-} 0.2 g/l를 함유하는 니켈-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF_6^{2-} 160 mg/l (Zr로서 계산됨) 및 폴리브테넴 이온 240 mg/l를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

[0196] 비교 실시예 14

비교 실시예 1에 상응하며, 여기서 차이점은, 인산염처리 용액이 SiF_6^{2-} 1 g/l를 함유하고, 인산염처리 후, ZrF_6^{2-} 약 120 mg/l (Zr로서 계산됨)를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리를 실시한다는 것

이다.

[0198] **비교 실시예 15**

[0199] 비교 실시예 2에 상응하며, 여기서 차이점은 인산염처리 용액이 SiF_6^{2-} 1 g/l를 함유한다는 것이다.

[0200] **실시예 14**

[0201] 전해 아연도금된 강철 (ZE)로 제조된 시험 플레이트를 SiF_6^{2-} 1 g/l를 함유하는 니켈-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF_6^{2-} 160 mg/l (Zr로서 계산됨) 및 물 리브테늄 이온 240 mg/l를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

[0202] **비교 실시예 16**

[0203] 비교 실시예 1에 상응하며, 여기서 차이점은, 용융-아연도금된 강철 (EA)로 제조된 시험 플레이트를 사용하고, 인산염처리 용액이 SiF_6^{2-} 1 g/l를 함유하고, 인산염처리 후, ZrF_6^{2-} 약 120 mg/l (Zr로서 계산됨)를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리를 실시한다는 것이다.

[0204] **비교 실시예 17**

[0205] 비교 실시예 2에 상응하며, 여기서 차이점은, 용융-아연도금된 강철 (EA)로 제조된 시험 플레이트를 사용하고, 인산염처리 용액이 SiF_6^{2-} 1 g/l를 함유한다는 것이다.

[0206] **실시예 15**

[0207] 용융-아연도금된 강철 (EA)로 제조된 시험 플레이트를 SiF_6^{2-} 1 g/l를 함유하는 니켈-무함유 인산염처리 용액을 사용하여 코팅하였다. 후속적으로, 이와 같이 코팅된 시험 플레이트를, ZrF_6^{2-} 160 mg/l (Zr로서 계산됨) 및 물 리브테늄 이온 240 mg/l를 함유하고 약 4의 pH를 갖는 애프터-린스 용액으로 처리하였다.

[0208] 비교 실시예 1, 2, 6 및 7 (CE1, CE2, CE6 및 CE7) 및 또한 실시예 7 내지 10 (E7 내지 E10)에 따른 시험 플레이트를 CEC-코팅하였다. 이는 (a) 램프(ramp) 시간, 즉, 최대 전압의 달성 시간, (b) 최대 전압 및/또는 (c) 최대 전압에의 노출 시간의 측면에서 상이한 4가지 프로그램을 사용하여 수행하였다:

[0209] 프로그램 1: (a) 30초 (b) 240 V (c) 150초

[0210] 프로그램 2: (a) 30초 (b) 220 V (c) 150초

[0211] 프로그램 3: (a) 3초 (b) 240 V (c) 150초

[0212] 프로그램 4: (a) 3초 (b) 220 V (c) 150초

[0213] 각 경우에 피셔 듀얼스코프(DUALSCOPE)®에 의해 측정된, 침착된 CEC 코팅의 필름 두께는 표 3에서 볼 수 있다.

[0214] 비교 실시예 8 내지 17 (CE8 내지 CE17) 및 또한 실시예 11 내지 15 (E11 내지 E15)에 따른 시험 플레이트에 대해 X-선 형광 (XFA)에 의한 분석을 적용하였다. 표 4는 각 경우에 표면에서 결정된 구리 및 지르코늄 및 몰리브데넘 각각의 양 (각 경우에 금속으로서 계산됨)을 나타낸다. 후속적으로, 언급된 시험 플레이트를 CEC-코팅하였다. 이는 (a) 램프 시간, 즉, 최대 전압의 달성 시간, (b) 최대 전압 및/또는 (c) 최대 전압에의 노출 시간의 측면에서 상이한 (비교) 실시예에 따라 하기 프로그램을 사용하여 수행하였다:

[0215] CE8, CE9, E11: (a) 30초 (b) 250 V (c) 240초

[0216] CE10, CE11, CE14, CE15, E12, E14: (a) 30초 (b) 260 V (c) 300초

[0217] CE12; CE13, CE16; CE17, E13, E15: (a) 30초 (b) 260 V (c) 280초

[0218] 각 경우에 피셔 듀얼스코프®에 의해 측정된, 침착된 CEC 코팅의 필름 두께는 표 4에서 볼 수 있다.

[0219] 표 3:

| (비교) 실시예 | 프로그램 1: 필름 두께 (μm) | 프로그램 2: 필름 두께 (μm) | 프로그램 3: 필름 두께 (μm) | 프로그램 4: 필름 두께 (μm) |
|-------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| CE1 | 19.4 | 17.7 | 21.4 | 18.4 |
| CE2 | 16 | 15 | 17.4 | 15.9 |
| E7 | 20.4 | 17.8 | 22.6 | 19.1 |
| E8 | 19 | 17.4 | 19.8 | 18 |
| CE6 | 21.5 | 19.5 | 21.2 | 19.2 |
| CE7 | 19.1 | 17 | 18.6 | 17.1 |
| E9 | 22.8 | 20 | 23.5 | 20.5 |
| E10 | 20.3 | 18.7 | 21.6 | 18.8 |

[0220]

[0221] 표 4:

| (비교) 실시예 | Cu 함량 (mg/m^2) | Mo 함량 (mg/m^2) | Zr 함량 (mg/m^2) | CEC 두께 (μm) |
|-------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------|
| CE8 | 0 | --- | --- | 19.5 |
| CE9 | 0 | --- | --- | 19.9 |
| E11 | 20 | --- | --- | 22.9 |
| CE10 | --- | 0 | 5 | 19.7 |
| CE11 | --- | 0 | 0 | 18 |
| E12 | --- | 8 | 6 | 19.6 |
| CE12 | --- | 0 | 7 | 21.6 |
| CE13 | --- | 0 | 0 | 20 |
| E13 | --- | 5 | 6 | 21.7 |
| CE14 | --- | 0 | 5 | 19.7 |
| CE15 | --- | 0 | 0 | 18 |
| E14 | --- | 9 | 8 | 19.1 |
| CE16 | --- | 0 | 6 | 22.1 |
| CE17 | --- | 0 | 0 | 20 |
| E15 | --- | 10 | 10 | 21.7 |

[0222]

[0223] 표 3은 니켈-함유 인산염처리와 비교해서 니켈-무함유의 경우에 CEC 코팅의 필름 두께에 있어서 각 경우에 유의한 감소를 나타낸다 (CE2 대 CE1; CE7 대 CE6). 그러나, 본 발명의 애프터-린스 용액을 사용함으로써, 니켈-무함유 인산염처리의 경우에 수득된 필름 두께는 또 다시 증가할 수 있다 (E7 및 E8 대 CE2; E9 및 E10 대 CE6) - E7 및 E9의 경우에, 사실상 니켈-함유 인산염처리 수준을 초과하여 증가할 수 있다.

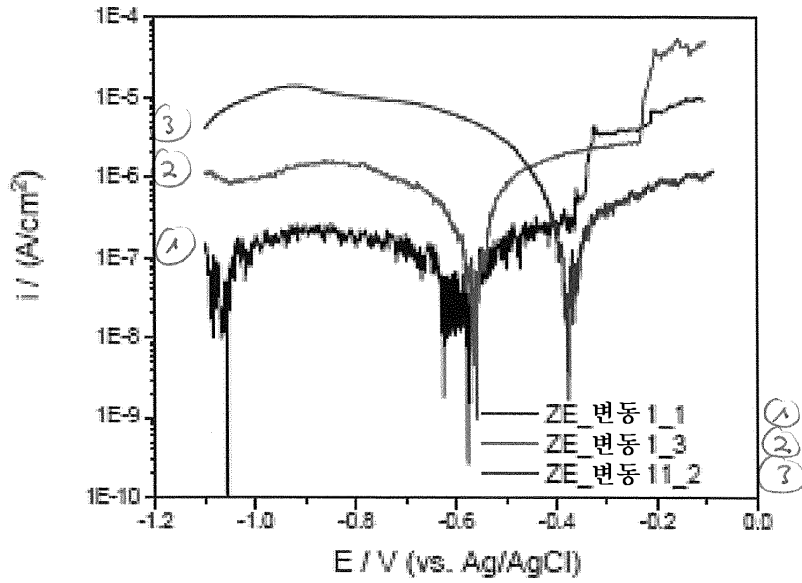
[0224]

표 4로부터, 본 발명의 구리-함유 애프터-린스 용액을 사용하면 (전술한 니켈-무함유 인산염처리의 경우) 시험 플레이트 표면 내로의 구리의 혼입이 유발됨이 명백하다. 결과적으로, 니켈-함유 시스템에 대해서도 CEC 침착이 개선된다 (E11 대 CE8). 표면의 구리 함량은 그의 전도도를 증가시킨다. 이는, 다른 면에서 동일한 조건 하에, 명백한 현상인 보다 효과적인 CEC 침착, CEC 코팅의 더 두꺼운 필름 두께를 초래한다. 따라서, 본 발명

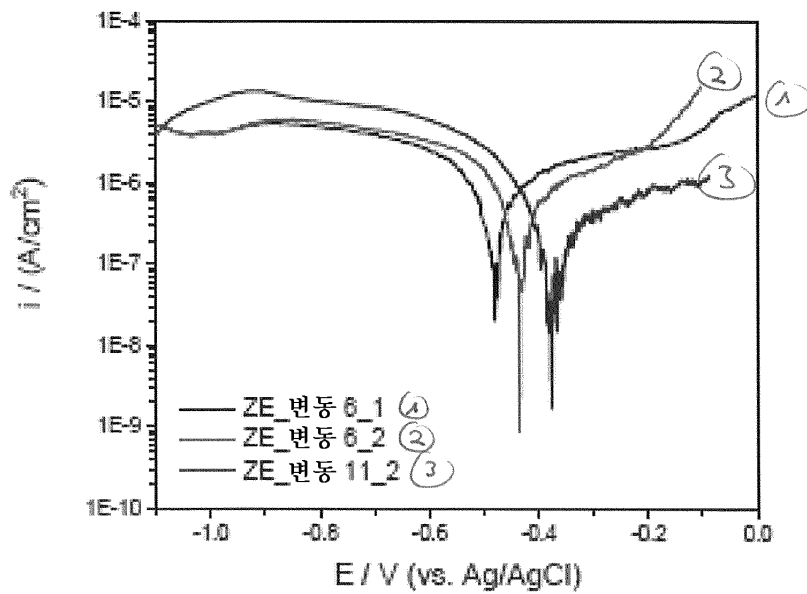
의 지르코늄-함유 및 몰리브데넘-함유 애프터-린스 용액의 사용을 통해 (니켈-무함유 인산염처리 후), 몰리브데넘은 시험 플레이트의 표면 내로 혼입되고, 이러한 특징은 CEC 침착이 또 다시 (거의) 니켈-함유 인산염처리 수준으로 되게 한다 (E12 대 CE10; E13 대 CE12; E14 대 CE14; E15 대 CE16).

도면

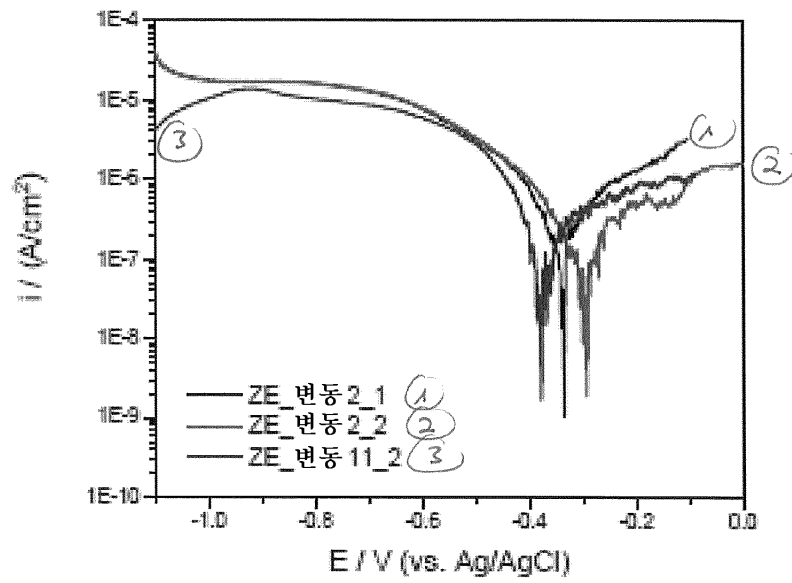
도면1



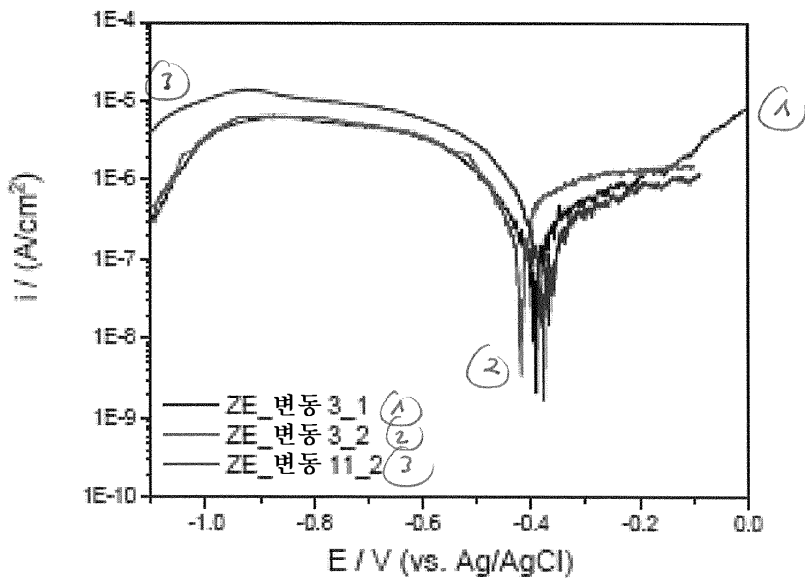
도면2



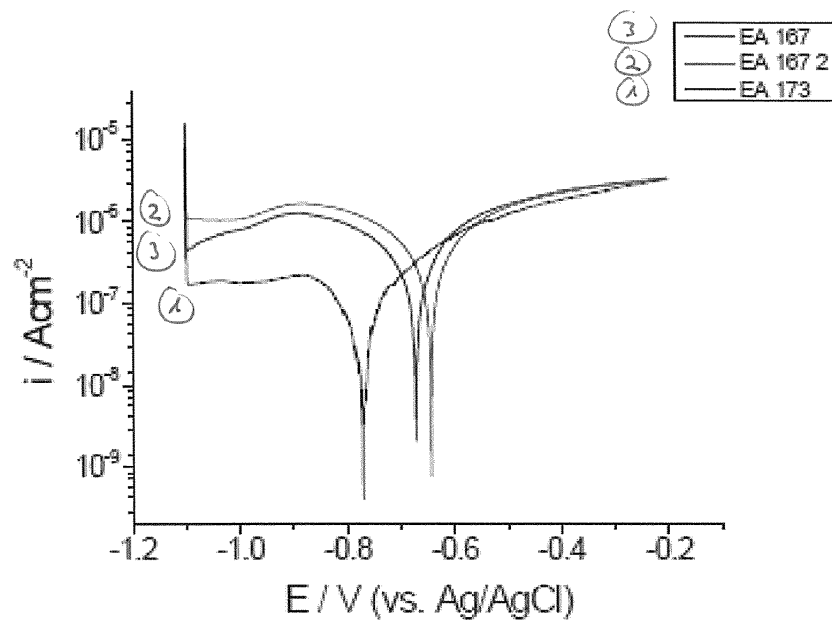
도면3



도면4



도면5



도면6

