

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3547054号
(P3547054)

(45) 発行日 平成16年7月28日(2004.7.28)

(24) 登録日 平成16年4月23日(2004.4.23)

(51) Int.Cl.⁷

C 2 3 C 22/34

C 2 3 C 22/73

F 2 8 F 13/18

F I

C 2 3 C 22/34

C 2 3 C 22/73

F 2 8 F 13/18

Z

B

請求項の数 28 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-512080
 (86) (22) 出願日 平成6年10月14日(1994.10.14)
 (65) 公表番号 特表平9-503824
 (43) 公表日 平成9年4月15日(1997.4.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1994/011686
 (87) 国際公開番号 W01995/010642
 (87) 国際公開日 平成7年4月20日(1995.4.20)
 審査請求日 平成13年8月3日(2001.8.3)
 (31) 優先権主張番号 08/138,136
 (32) 優先日 平成5年10月15日(1993.10.15)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 397053649
 サークルプロスコ・インコーポレーテッド
 CIRCLE-PROSCO, INC.
 アメリカ合衆国インディアナ州47403
 , ブルーミントン, ヨスト・アベニュー
 2017
 2017 Yost Avenue, Bloomington, Indiana 47403, United States of America
 (74) 代理人 100089705
 弁理士 社本 一夫
 (74) 代理人 100071124
 弁理士 今井 庄亮

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウムのための親水性被覆剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミニウム製フィン材を被覆するための水性組成物であって：

- (a) その水性組成物に基き1,000ppmないし15,000ppmの溶解された第IV族イオン；
- (b) その水性組成物に基き1,000ppmないし10,000ppmの溶解された第I族イオン；
- (c) その水性組成物に基き5,000ppmないし20,000ppmの溶解されたフッ化物イオン；
- (d) 溶液のpHを0.1ないし1.0に調節するのに足りる鉱酸；及び
- (e) 水；を含み、クロムを含まない上記水性組成物。

【請求項2】

第I族イオンがカリウムイオンである請求項1の被覆剤組成物。

10

【請求項3】

鉱酸がフッ化水素酸である請求項1の被覆剤組成物。

【請求項4】

カリウムイオンが水性組成物の4,000ppmないし8,000ppmの量で存在する請求項3の被覆剤組成物。

【請求項5】

カリウムイオンが水性組成物の5,000ppmないし6,000ppmの量で存在する請求項2の被覆剤組成物。

【請求項6】

第IV族イオンがジルコニウムイオンである請求項1の被覆剤組成物。

20

【請求項 7】

ジルコニウムイオンが水性組成物の2,000ppmないし10,000ppmの量で存在する請求項7の被覆剤組成物。

【請求項 8】

ジルコニウムイオンが水性組成物の4,000ppmないし6,000ppmの量で存在する請求項7の被覆剤組成物。

【請求項 9】

トリポリリン酸基イオンの源をさらに含む請求項1の被覆剤組成物。

【請求項 10】

トリポリリン酸基イオン源がトリポリリン酸ナトリウムである請求項9の被覆剤組成物。 10

【請求項 11】

トリポリリン酸基イオンが10ppmないし1,000ppmの量で存在する請求項10の被覆剤組成物。

【請求項 12】

トリポリリン酸基イオンが40ppmないし400ppmの量で存在する請求項11の被覆剤組成物。

【請求項 13】

少なくとも5ppmのタンニン酸または植物タンニンをさらに含む請求項1の被覆剤組成物。

【請求項 14】

タンニン酸または植物タンニンが10ppmないし50ppmの量で存在する請求項13の被覆剤組成物。 20

【請求項 15】

組成物中に存在する実質的にすべての溶存鉄を錯化するのに有効な量で金属イオン封鎖剤をさらに含む請求項1の被覆剤組成物。

【請求項 16】

ホウ素源をさらに含む請求項1の被覆剤組成物。

【請求項 17】

ホウ素が5ppmないし50ppmの量で存在する請求項16の被覆剤組成物。

【請求項 18】

ホウ素が10ppmないし20ppmの量で存在する請求項17の被覆剤組成物。

【請求項 19】

5ppmないし300ppmのリン酸基濃度を与えるのに有効な量のリン酸又はリン酸塩をさらに含む請求項1の被覆剤組成物。 30

【請求項 20】

50ppmないし300ppmのリン酸基濃度を与えるのに有効な量で上記酸又はリン酸塩が存在する請求項19の被覆剤組成物。

【請求項 21】

5ppmないし100ppmの濃度で亜鉛イオンをさらに含む請求項1の被覆剤組成物。

【請求項 22】

亜鉛イオンが10ppmないし30ppmの濃度で存在する請求項21の被覆剤組成物。

【請求項 23】

組成物が0.5以下のpHを有する請求項1の被覆剤組成物。 40

【請求項 24】

結晶変形剤をさらに含む請求項1の被覆剤組成物。

【請求項 25】

結晶変形剤がニトリロトリス（メチレン）三リン酸（ATMP）である請求項24の被覆剤組成物。

【請求項 26】

クロムを含まない水性被覆剤組成物を金属に塗布することを含む金属処理方法であって：その水性被覆剤組成物が、

（a） その水性組成物に基いて1,000ppmないし15,000ppmの溶解された第IV族金属イオン 50

ン；

(b) その水性組成物に基いて1,000ppmないし10,000ppmの溶解された第I族金属イオン；

(c) その水性組成物に基いて5,000ppmないし20,000ppmの溶解されたフッ化物イオン；

(d) 溶液のpHを0.1ないし1.0に調節するのに足りる鉱酸；及び

(e) 水；を含む、上記金属処理方法。

【請求項27】

第IV族金属イオンがジルコニウムイオンである請求項26の方法。

【請求項28】

第I族金属イオンがカリウムイオンである請求項26の方法。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明は、概して金属表面のためのクロム不含有被覆剤に関し、さらに特定的にはアルミニウム製フィン材のための親水性被覆剤に関する。

発明の背景

アルミニウムのための多様な化学的化成被覆剤が当業において公知である。これらの化成被覆剤は金属に耐腐食性外表面を与える。共にしばしば改善された塗料またはその他有機被覆接着性を同時に与えると。化成被覆剤は、被覆されるべき金属表面が清浄化され、そして化成被覆剤が浸漬、噴霧、またはロール塗工される「無リンス（無すすぎ）」法によって塗布され、あるいは引き続き後で金属表面からすすぎ取られる1またはそれ以上の被覆の形で塗布されうる。

多くの化成被覆剤は、クロム酸塩をベースとする組成物である。最近、クロム酸塩不含有の化成被覆剤も開発されてきている。これらの被覆剤は潜在的に有毒なクロム酸塩を回避するのが殊に望ましい、アルミニウム食品または飲料缶の被覆のような応用のために特に有用である。クロム酸塩不含有の化成被覆剤は、典型的には、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムのような第IV A族金属、フッ素イオン源及びpH調節用硝酸を用いる。これらのクロム酸塩不含有化成被覆剤は実質的に透明であり、そしてアルミニウムが殺菌中に水の中で沸騰されるときに通常生じる黒色化を防ぐ。

例えば、ダス（Das）の米国特許第3,964,936号は、アルミニウム用の化成被覆剤を作るために、ジルコニウム、フッ化物、硝酸及びホウ素を使用することを開示している。ケリー（Kelly）の米国特許第4,148,670号は、ジルコニウム、フッ化物及びリン酸塩を含む化成被覆剤を開示している。ケリー（Kelly）の米国特許第4,273,592号は、ジルコニウム、フッ化物及びC₁₋₇ポリヒドロキシ化合物を含む被覆剤であって、その組成がリン酸塩及びホウ素を実質的に含まないものを開示している。タッパー（Tupper）の米国特許第4,277,292号は、ジルコニウム、フッ化物及び可溶性植物タンニンを含む被覆剤を開示している。レーイ（Reghi）の米国特許第4,338,140号は、ジルコニウム、フッ化物、植物タンニン及びリン酸塩、そして随意に、カルシウム、マグネシウム及び鉄のような硬水塩類を錯化するための金属イオン封鎖剤を含む化成被覆剤を開示している。ダス（Das）等の米国特許第4,470,853号は、ジルコニウム、フッ化物、植物タンニン、リン酸塩及び亜鉛を含む被覆剤を開示している。シェナー（Schoener）等の米国特許第4,786,336号は、ジルコニウム、フッ化物及び溶解されたケイ酸塩を含む被覆剤を開示しており、一方ホールマン（Hallman）の米国特許第4,992,116号は、ジルコニウムのフルオル（弗素）酸及びポリアルケニルフェノールを含む化成被覆剤を開示している。

上記から、先行技術の組成物では、カリウムのような第I A族金属とジルコニウムのような第IV A族金属とを高濃度で（それぞれの溶解度の限度まで）組合せて親水性被覆与えることはなかったことが判る。

さらに、先行技術の化成被覆剤はある種の応用のために殊に有効であることが証明されていないことも銘記されるべきである。例えば、熱交換装置のために用いられる蒸発器のようなアルミニウム製フィン材料は、公知のクロム酸塩不含有被覆剤を用いて有効に処理さ

10

20

30

40

50

れたことがない。

従って、アルミニウムのフィン材料に親水性表面を与えるための改善された化成被覆剤が必要とされている。

発明の概要

本発明は、第IV A族金属と1種またはそれ以上の第I A族金属とを組合せることによって第IV A族金属に基く改善された化成被覆剤を提供する。本発明の一態様において、高酸性媒体中に約1,000ppmないし約15,000ppmのジルコニウム、約1,000ppmないし約10,000ppmのカリウム及び約5,000ppmないし約20,000ppmのフッ化物を含む水性化成被覆剤が提供される。この被覆剤は、随意にポリリン酸塩、タンニン、ホウ素及び亜鉛を含んでよく；溶存鉄を錯化するため金属イオン封鎖剤及びATMPのような結晶変形剤が含まれてよい。

本発明の一目的は、アルミニウムのフィン材料のための非常に親水性の化成被覆剤を提供することである。

本発明のさらなる目的及び利点は下記の説明から明らかになろう。

好ましい具体例の説明

本発明の原理の理解を促進する目的で、ここでは好ましい具体例を参照し、それらを説明するために特定の字句を使用することとする。しかしながら本発明の範囲の制限はそれによって意図されておらず、また発明が属する分野の当業者が通常思い付くような例示具体例の変更及びさらなる改変、及び例示された本発明の原理のさらなる応用が意図されていると理解されるべきである。

上記のように、本発明は概して金属基体の表面上に高度に親水性の被覆を与えるクロム酸塩不含有組成物に関する。殊に、ジルコニウムのような第IV A族金属に基く被覆剤が開示される。本発明組成物はアルミニウム上に親水性被覆を与えると共に、塗料及びその他の有機被覆の向上した接着を付与する表面を与える。

本発明の一態様において、チタン、ジルコニウム、またはハフニウムのような第IV A族金属、カリウムのような第I A族金属、及びフッ素イオン源を含む親水性化成被覆剤が提供される。好ましくは、この組成物は、2.0以下、好ましくは0.1ないし1.0のpHで提供される。

前記のように、第IV A族金属は、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムであってよい。

(第IV A族はIUPAC命名法による；これらの金属についての対応するCAS表示は第IV B族である。あるいは、これらの金属は単に第4族と指示されることもある)。ほとんどの応用において、主として商業的入手性及びより低いコストの故に、ジルコニウムが使用される。その他の端IV A族金属は、特定の商業的応用のために所望により使用されうる。

ジルコニウムまたはその他の第IV A族は、水性被覆剤組成物中に容易に溶解されるイオンの形で与えられる。例えば、 K_2ZrF_6 、 H_2ZrF_6 または $Zr(O)(NO_3)_2$ は有効に使用される。第IV A族金属イオン源がフッ素イオン源でもあってよいことは明記されるべきであり、普通はアルカリ金属フルオロジルコン酸塩である。六フッ化ジルコン酸カリウムが最も好ましい。

第I A族金属は、リチウム、ナトリウム、カリウム等であってよく、一具体例ではカリウムが最も好ましい。第I A族金属は硝酸塩、硫酸塩、フッ化物等を含む入手可能な多くの無機水酸化物または塩のいずれかの形で与えられてよい。例えば、KF、 KNO_3 等を使用でき、一具体例においては硝酸カリウムが最も好ましい。

フッ素イオン源も、金属を溶液中に維持し、基体と反応するために含まれる。フッ化物は、酸(例:HF)の形で、多くのフッ化物塩(例:KF、NaF等)の形で、第IV A族金属の錯化金属フッ化物の形で、あるいは作用液中にフッ化物を供与する何らかの別の形で添加される。最も好ましくは、フッ化物は K_2ZrF_6 及びKFの形で添加される。

フッ化物は、金属の1モルに対して少なくとも6モルのフッ化物となるモル比で存在するのが好ましい。作用溶液中のフッ化物の濃度は、金属が可溶性のままであるように選択される。個々のフッ化物濃度は、フッ化物が高次の金属フッ化物から低次のそして選択的に金属性(酸化物)表面へ移動することが知られているので、被覆剤溶液のpH及び金属濃度によっても選択される。酸化物表面の少量のエッチングは許容しうるが、被覆以前に表面

10

20

30

40

50

上に存在する金属酸化物の多くは処理溶液中への基体金属の蓄積を防止するために保持されるべきである。

被覆剤のpHは、通常約0ないし2.0、好ましくは約0.1ないし1.0、最も好ましくは HNO_3 が使用される。一般的には、金属濃度が高いほど、低いpH水準が必要とされ、金属及び酸の濃度を増加させることにより、これらの条件下でより重質の被覆が得られる。

作用溶液の濃度は、好ましくは約21.1°C (70° F) ないし約71.1°C (160° F) の範囲である。個々の応用のための適切な作用溶液温度は、過度の実験を行うことなく当業者によって選択されうる。

作用溶液は、許容しうる被覆剤を与えるために組合せの各成分の溶解度限界まで及ぶように調製できる。許容しうる被覆剤は0.01Mないし0.25Mの第IV A族金属を0.05Mないし0.30の第I A族金属と共に含む溶液から形成されうる。第IV A族：第I A族金属の最良の比は、被覆剤溶液接触方法（噴霧、浸漬、流液、他）、作用浴温度、pH及びフッ化物濃度に依存する。例えば21.1°C (70° F) ないし32.2°C (90° F) での5分間浸漬については、3,000~7,000ppmのZr、3,000ないし8,000ppmのK及び8,000ないし12,000ppmの F^- がアルミニウムにすぐれた親水性を与える。

本発明の第2の態様において、被覆剤の品質は、例えばリン酸塩、ポリリン酸塩、タンニン、アルミニウム、ホウ素、亜鉛、溶存鉄錯化のための金属イオン封鎖剤、及びATMPの如き結晶変形剤の添加により改善される。

作用浴温へのリン酸塩の添加は、腐食防護を増大させると共に得られる被覆への塗料接着性を増大させる。ある種の化成被覆剤へのリン酸塩の配合は、腐食性環境中で点食が開始されるときには存在するリン酸塩がその点食領域中へまづ溶け込み、そこでベース（基体）金属イオンまたはその他の被覆剤成分と共に不溶性塩を形成してその点食を効果的に封鎖するので、「点食」腐食からの防護を強化すると一般に信じられている。

メッキ及び化学的化成被覆剤システムにおけるタンニン酸または植物タンニンのような有機添加剤は、被覆の均等性、有機被覆接着性、及び耐腐食性の促進において有利である。タンニン酸及び植物タンニンはここに開示されている処理に導入されることができ、上に列挙の利点を与える。タンニン酸は、5ppmからその溶解度限界までの非常に広い範囲で有利な効果を示す。その高い方の濃度において、そのタンニン酸塩の多くが被覆中へ導入されるので、被覆は非常に金色を帯びた褐色になる。タンニン酸及び植物タンニンの最適濃度は10ないし50ppmである。

作用溶液へのホウ酸またはホウ酸塩の形でのホウ素の添加は、耐腐食性のような、被覆のある種の性質を改善する。ホウ素についての好ましい範囲は、5ないし50ppmであり、典型的には10ないし20ppmのホウ素が存在する。

作用溶液に対しての亜鉛の添加は、改善された耐腐食性をもつ被覆を生じさせる。亜鉛についての典型的範囲は5ないし100ppm好ましくは10ないし30ppmである。

作用溶液に加えられたアルミニウムは、被覆での不溶性塩類の析出速度を増大させる。アルミニウムは、可溶性アルミニウム塩のいずれかの形、好ましくは水和硝酸アルミニウムの形で添加されうる。典型的には、アルミニウム10ないし1000ppmで、好ましくは20ないし40ppmで存在してよい。

上記の成分の混合物から構成された作用溶液は、噴霧、浸漬、またはロール塗布法により塗布されうる。被覆が形成された後に、その表面は浄水でリンスされるべきである。リンスは脱イオン水または水道水であってよく、表面に存在することがある不溶性塩を除去すべきである。

得られる表面は、親水性であり、そして有機またはケイ酸塩被覆剤で被覆されうる。接着は、有機被覆剤で改善される。ケイ酸塩、好ましくは1ないし15重量%ケイ酸塩ナトリウム溶液、での処理は、腐食性環境中での金属基体の寿命を可成り延長する。

有機バリアーを形成する乾燥剤被覆も最終製品の装飾目的のために必要であることが了解されるべきである。ケイ酸塩（例えば水中の0.5%ないし20%のソジウム・シリケート・グレード#40）は析出し、そして形成された被覆と反応して追加の腐食防護を与えながら、親水性表面を維持する。ケイ酸塩は乾燥し、シロキシル結合の網状構造を作る。腐食

10

20

30

40

50

防護は、乾燥剤タイプ被覆を用いる場合と同様に、ケイ酸塩によって増強される。乾燥剤タイプ被覆剤は普通は疎水性の表面を残す。

ここに前記の方法を用いる特定の実施例を参照することにする。これらの実施例が好ましい具体例をさらに完全に説明するために与えられていること、及びこれにより本発明の範囲を限定することが意図されていないことは了解されるべきである。

実施例 1

化成被覆剤を下記のように蒸留水で 1 リットルの総体積となるように製造した。六フッ化ジルコン酸カリウム（リットル当り 15.0 グラムの K_2ZrF_6 ; 4876ppm の Zr を与える。）を 0.10 グラムの H_3BO_3 、5 グラムの $KF \cdot 2H_2O$ 、水溶液中 70% HF の 60ml に対して添加した。

実施例 2

アルミニウムパネルを実施例 1 の溶液で浸漬によって室温で 10 秒間処理した。基体上のガス発生はこの時間中に停止した。これは酸化物層との反応が終了しそしてバリアー被覆が析出されたことを示している。パネルを水道水でリンスし、148.9°C (300° F) で 1 分間乾燥した。その表面は親水性であることが証明され、強固に結合した被覆が生成された。

実施例 3

実施例 1 の溶液を用いて、300Q 及び 220QCH グラビアロール付き 35.6cm (14 インチ) 塗工／積層機で 0.114mm (0.0045 インチ) 厚の 1100-O アルミニウムに被覆を付けた。被覆は毎分 45.72m (150 フィート) までの速度で塗布され、基体と 5 秒間反応させた後、135°C (275° F) で乾燥させた。このように処理された金属は親水性、耐腐食性及び 30 時間流水試験についての要件に合格した。

10

20

フロントページの続き

(74)代理人 100076691

弁理士 増井 忠式

(74)代理人 100075236

弁理士 栗田 忠彦

(74)代理人 100075270

弁理士 小林 泰

(74)代理人 100094008

弁理士 沖本 一暁

(72)発明者 トムリンソン, チャールズ・イー

アメリカ合衆国インディアナ州46151, マーティンスヴィル, コンサベーション・クラブ・ロード 970

審査官 廣野 知子

(56)参考文献 特開昭56-044775 (JP, A)

特開昭52-131937 (JP, A)

特開昭56-103259 (JP, A)

特開昭52-107245 (JP, A)

特開昭57-041377 (JP, A)

特開昭55-006483 (JP, A)

特開昭50-157426 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C23C 22/00-22/86