

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6441089号  
(P6441089)

(45) 発行日 平成30年12月19日 (2018.12.19)

(24) 登録日 平成30年11月30日 (2018.11.30)

(51) Int.Cl.	F I
<b>C 2 5 D</b> 9/02 (2006.01)	C 2 5 D 9/02
<b>C 2 5 D</b> 11/18 (2006.01)	C 2 5 D 11/18 3 O 1 F
<b>C O 8 G</b> 73/00 (2006.01)	C O 8 G 73/00
<b>C 2 5 D</b> 11/06 (2006.01)	C 2 5 D 11/06 Z
<b>C 2 5 D</b> 11/04 (2006.01)	C 2 5 D 11/04 3 O 5

請求項の数 6 外国語出願 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-7555 (P2015-7555)	(73) 特許権者	500520743
(22) 出願日	平成27年1月19日 (2015.1.19)		ザ・ボーイング・カンパニー
(65) 公開番号	特開2015-158008 (P2015-158008A)		The Boeing Company
(43) 公開日	平成27年9月3日 (2015.9.3)		アメリカ合衆国、60606-2016
審査請求日	平成30年1月19日 (2018.1.19)		イリノイ州、シカゴ、ノース・リバーサイド・プラザ、100
(31) 優先権主張番号	14/188,259	(74) 代理人	100108453
(32) 優先日	平成26年2月24日 (2014.2.24)		弁理士 村山 靖彦
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100133400
早期審査対象出願			弁理士 阿部 達彦
		(74) 代理人	100163522
			弁理士 黒田 晋平
		(74) 代理人	100154922
			弁理士 崔 允辰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属アロイ上でのドーブ導電性ポリマーの直接的な電気化学的合成

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

耐食性陽極酸化金属表面を調製するための方法であって、  
 アニリンモノマーを含む溶液で金属表面を陽極酸化するステップ、および  
 前記耐食性陽極酸化金属表面を形成するためにチオールインヒビターを含む封孔溶液で  
 前記金属表面を封孔処理するステップ、  
 を含み、  
 前記金属表面がチタンまたはチタンアロイを含む、方法。

【請求項 2】

前記アニリンモノマーがアニリンである、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

前記チオールインヒビターが 2, 5 -メルカプト - 1, 3, 4 -チアジアゾール (DMcT) である、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記チオールインヒビターが、0.01M ~ 0.1M の濃度の前記封孔溶液中の DMcT である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記封孔溶液が前記封孔処理するステップでは 20 ~ 100 の温度を有する、請求項 1 から 4 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 6】

20

前記耐食性陽極酸化金属表面を検証するために試験するステップをさらに含む、請求項1から5の何れか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、概して、六価クロム試薬を使用せずに金属および金属アロイの腐食を低減する改良された方法の発見に関する。より詳細には、本開示は、アルミニウムアロイなどの金属アロイ上でポリアニリン(PANI)などのドーブ導電ポリマーを使用して耐食性金属を調製することに関する。

【背景技術】

10

【0002】

[序論]

航空宇宙産業は、90年以上にわたって、アルミニウムおよびアルミニウムアロイ用の最も効果的な腐食防止剤として、六価クロム(Cr(VI))を含有するプライマーおよび前処理に頼ってきた。残念なことに、Cr(VI)は公知の発癌物質であり、暴露は肺がんを含む深刻な健康被害をもたらす。米国労働安全衛生管理局(OSHA)は、可能であれば、Cr(VI)を含有しない塗料およびコーティングによる代替を勧告している(非特許文献1)。したがって、Cr(VI)を含有しない耐食性の塗料およびコーティングについて、塗装においても保守においても、長年にわたって必要とされている。腐食防止用のCr(VI)に代わる有効な選択肢があれば、初回製造プロセスから保守サイクルを経て最終処分プロセスに至るまでのクロム使用が低減されるであろう。

20

【0003】

[電解重合導電ポリマーコーティング]

アニリンの電解重合によるPANIの生産は周知のプロセスである。Pournaghi-AzarとHabibiは、硫酸溶液からのアルミニウム表面およびアルミニウム-白金表面上のPANIコーティングを開示している(非特許文献2)。PANIは、不動態化機構による活性金属表面のための腐食保護システムとして発表されている。例えばBiallozorとKupniewskaは、腐食保護のためのアルミニウム上でのPANIの使用を含めて、活性金属への導電ポリマーの電着を概説している(非特許文献3)。

30

【0004】

アルミニウムアロイ上で、PANIは、その塩基型または脱ドーブ型で、腐食に対する障壁として機能することが示されている。従来のスルホン酸ドーパントを利用したドーブ型では、膜による金属の絶え間ない酸化が剥離をもたらすため、腐食保護は観察されていない。具体的には、ConroyとBreslinが、トシル酸(p-トルエンスルホン酸、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ )溶液から純アルミニウム上に調製されたPANIコーティングを開示している(非特許文献4)。彼らは酸化アルミニウムの形成を観察しているが、「ポリアニリンコーティングによる腐食保護を多少なりとも示す証拠はほとんどなかった(there was little evidence of any corrosion protection by the polyaniline coatings)」と述べている。

40

【0005】

特許文献1(Kinlenら)には、ポリスチレンスルホン酸(PSSA)および硫酸PSSA混合物を使ったアルミニウムおよびアルミニウムアロイへのPANIの電着と、そのプロセスによって形成された酸化アルミニウムコーティングの特性評価が開示されている。

【0006】

[溶液系導電ポリマーコーティング]

溶液堆積PANI膜、ポリ(エチレンオキシド)(PEO)を持つPANIグラフトポリマー、ならびにキャパシタおよび固体充電池を調製するために2,5-メルカプト-1

50

、3、5-チアジアゾール(DMcT)がドーブされた、PEOを持つPANIポリ(エチレンオキシ)-3-アミノベンゾエート(PEAB)コポリマーグラフト、およびPANIも報告されている(非特許文献5)。

【0007】

特許文献2(Kendigら)には、DMcTや2-メルカプトチアゾリンなどの有機酸がドーブされたアルミニウムまたはアルミニウムアロイ上の溶液堆積PANI膜が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

10

【特許文献1】米国特許第6,328,874号明細書

【特許文献2】米国特許第6,942,899号明細書

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】「Controlling Exposure to Hexavalent Chromium in Aerospace and Air Transport Painting」OSHAファクトシートFS-3650、2013年3月

【非特許文献2】Pournaghi-Azar、Habibi著、Electrochimica Acta、52、2007年、4222-4230

【非特許文献3】Biallozor、Kupniewska著、Synthetic Metals、155、2005年、443-449

20

【非特許文献4】Conroy、Breslin著、Electrochimica Acta、48、2003年、721-732

【非特許文献5】Moon、Park著、Solid State Ionics、120、1999年、1-12

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

非限定的な特定例において、本開示は、耐食性陽極酸化金属表面を調製するための方法であって、アニリンモノマーを含む溶液で金属表面を陽極酸化するステップ、および耐食性陽極酸化金属表面を形成するためにチオールインヒビターを含む封孔溶液で金属表面を封孔処理するステップを含む方法を提供する。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

本開示の一態様によれば、金属表面上にドーブポリアニリンを作製するための方法であって、金属表面上にアニリンモノマーを電気化学的に堆積させて塩基性ポリアニリンを形成し、金属表面上にドーブポリアニリンを形成するために金属表面上の塩基性ポリアニリンをチオールインヒビターに暴露するステップを含む方法が提供される。

【0012】

本開示のもう一つの態様によれば、耐食性陽極酸化金属表面を調製するための方法であって、アニリンモノマーを含む溶液で金属表面を陽極酸化するステップ、および耐食性陽極酸化金属表面を形成するためにチオールインヒビターを含む封孔溶液で金属表面を封孔処理するステップを含む方法が提供される。

40

【0013】

有利には、金属表面がアルミニウムまたはアルミニウムアロイを含む。

【0014】

好ましくは、アルミニウム金属またはアルミニウムアロイ金属がアルミニウム被覆アルミニウムアロイである。

【0015】

場合によっては、金属表面がチタンまたはチタンアロイを含む。

50

【 0 0 1 6 】

有利には、アニリンモノマーがアニリンである。

【 0 0 1 7 】

有利には、チオールインヒビターが 2 , 5 - メルカプト - 1 , 3 , 5 - チアジアゾール ( D M c T ) である。

【 0 0 1 8 】

好ましくは、チオールインヒビターが、約 0 . 0 1 M ~ 約 0 . 1 M の濃度の封孔溶液中の D M c T である。

【 0 0 1 9 】

有利には、封孔溶液が封孔処理ステップでは約 2 0 ~ 約 1 0 0 の温度を有する。

10

【 0 0 2 0 】

有利には、本方法が、場合によっては、耐食性陽極酸化金属表面を検証するために試験するステップをさらに含む。

【 0 0 2 1 】

本開示のもう一つの態様によれば、金属表面上にドーブポリアニリンを作製するための方法であって、金属表面上にアニリンモノマーを電気化学的に堆積させて塩基性ポリアニリンを形成し、金属表面上にドーブポリアニリンを形成するために金属表面上の塩基性ポリアニリンをチオールインヒビターに暴露するステップを含む方法が提供される。

【 0 0 2 2 】

有利には、金属表面がアルミニウムまたはアルミニウムアロイを含む。

20

【 0 0 2 3 】

好ましくは、アルミニウム金属またはアルミニウムアロイ金属がアルミニウム被覆アルミニウムアロイである。

【 0 0 2 4 】

有利には、金属表面がチタンまたはチタンアロイを含む。

【 0 0 2 5 】

有利には、アニリンモノマーがアニリンである。

【 0 0 2 6 】

有利には、チオールインヒビターが D M c T である。

【 0 0 2 7 】

本開示のもう一つの態様によれば、金属表面上にアニリンモノマーを電気化学的に堆積させて塩基性ポリアニリンを形成し、金属表面上にドーブポリアニリンを形成するために金属表面上の塩基性ポリアニリンをチオールインヒビターに暴露することによって調製された、少なくとも 1 つの陽極酸化金属表面を含む、陽極酸化金属構成要素が提供される。

30

【 0 0 2 8 】

有利には、金属表面がアルミニウムまたはアルミニウムアロイを含む。

【 0 0 2 9 】

好ましくは、アルミニウム金属またはアルミニウムアロイ金属がアルミニウム被覆アルミニウムアロイである。

【 0 0 3 0 】

場合によっては、金属表面がチタンまたはチタンアロイを含む。

40

【 0 0 3 1 】

有利には、アニリンモノマーがアニリンである。

【 0 0 3 2 】

有利には、チオールインヒビターが D M c T である。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 3 】

【 図 1 】チオールインヒビター D M c T がドーブされたポリアニリンの概略図である。アルミニウムの酸化に起因するポリアニリンの還元時にインヒビターが放出される様子を示している。

50

【図2】2週間暴露後の塩水噴霧結果を示す図である。図2～図4では2024-T3ベアアルミニウムの試験板を使用した。左側の3枚の試験板は陽極酸化を35分間行ったのに対し、右側の1枚は陽極酸化を20分間行ってから、封孔処理した。

【図3】図2に示す試験板の裏側を示す図である。

【図4】PANI-DMcT試験板の光反射率を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0034】

本開示は、耐食性金属を調製するためのCr(VI)溶液系処理に代わる選択肢を提供する。より具体的には、本開示は、金属表面上でのポリアニリンの調製およびドーピングに関する。非限定的な一例では、アルミニウムアロイの陽極酸化中に、PANIがうまく電解重合されて、金属表面または金属酸化物表面上の厚いPANIコーティングをもたらした。次に、脱ドーピングと、チオールインヒビターであるジメルカプトチアジアゾールを使った再ドーピングのプロセスにより、ドーブPANIコーティングが得られた。ドーブPANIコーティングは、アルミニウムアロイを環境腐食から保護した。

【0035】

本発明者らはいかなる特定作用機構にも拘泥するつもりはないが、環境暴露がドーブポリアニリンを電気化学的に還元して遊離チオールを放出し、それがアルミニウムの酸化を防止するように作用すると考えられる。図1の例示的概略図を参照されたい。他の金属について提唱されている機構と同様に、負に帯電したチオールインヒビターは、酸性条件下では陽極酸化アルミニウム上で優勢であると考えられる正に帯電した金属酸化物表面と静電的に相互作用しうる。第15回世界非破壊試験会議（於：ローマ（イタリア）、2000年10月15～21日）におけるBolancaおよびHladnik「Some Properties of the Anodized Aluminum Surface」を参照されたい。あるいは、遊離チオール基が活性金属部位に共有結合することで、それらを腐食プロセスに関与することができないようにするのかもしれない。

【0036】

非限定的な特定例において、本開示は、耐食性陽極酸化金属表面を調製するための方法であって、アニリンモノマーを含む溶液で金属表面を陽極酸化するステップ、および耐食性陽極酸化金属表面を形成するためにチオールインヒビターを含む封孔溶液で金属表面を封孔処理するステップを含む方法を提供する。

【0037】

本開示は、金属表面上にドーブポリアニリンを作製するための方法であって、金属表面上にアニリンモノマーを電気化学的に堆積させて塩基性ポリアニリンを形成し、金属表面上にドーブポリアニリンを形成するために金属表面上の塩基性ポリアニリンをチオールインヒビターに暴露するステップを含む方法も提供する。

【0038】

本開示は、金属表面上にアニリンモノマーを電気化学的に堆積させて塩基性ポリアニリンを形成し、金属表面上にドーブポリアニリンを形成するために金属表面上の塩基性ポリアニリンをチオールインヒビターに暴露することによって調製された、少なくとも1つの陽極酸化金属表面を含む陽極酸化金属構成要素も提供する。

【0039】

上記の方法または陽極酸化金属構成要素において、金属表面はアルミニウムであるか、またはアルミニウム被覆アルミニウムアロイを含むアルミニウムアロイであることができる。アルミニウムアロイの非限定的な例には、2014、2024、2195、2219、2519、6013、7075、または7150などがある。これは2024-T3などのアロイであってもよい。あるいは、金属表面はチタンであるか、または6-4若しくは6-6-2などのチタンアロイであることができる。

【0040】

一態様において、アニリンモノマーはアニリンであることができる。あるいは、アニリンモノマーは、メチルアニリン、エチルアニリン、ブチルアニリンなどのアルキルアニリ

10

20

30

40

50

ンであることができる。

#### 【 0 0 4 1 】

好ましい一態様では、チオールインヒビターがジチオールである。ジチオールは 2 , 5 -メルカプト - 1 , 3 , 5 -チアジアゾール (DMcT) であることができる。陽極酸化アルミニウムアロイ金属構成要素の例には、2 0 1 4 : (PANI) : (DMcT)、2 0 1 4 : (ポリブチルアニリン) : (DMcT)、2 0 1 4 : (ポリエチルアニリン) : (DMcT)、2 0 1 4 : (ポリメチルアニリン) : (DMcT)、2 0 2 4 : (PANI) : (DMcT)、2 0 2 4 : (ポリブチルアニリン) : (DMcT)、2 0 2 4 : (ポリエチルアニリン) : (DMcT)、2 0 2 4 : (ポリメチルアニリン) : (DMcT)、2 1 9 5 : (PANI) : (DMcT)、2 1 9 5 : (ポリブチルアニリン) : (DMcT)、2 1 9 5 : (ポリエチルアニリン) : (DMcT)、2 1 9 5 : (ポリメチルアニリン) : (DMcT)、2 2 1 9 : (PANI) : (DMcT)、2 2 1 9 : (ポリブチルアニリン) : (DMcT)、2 2 1 9 : (ポリエチルアニリン) : (DMcT)、2 2 1 9 : (ポリメチルアニリン) : (DMcT)、2 5 1 9 : (PANI) : (DMcT)、2 5 1 9 : (ポリブチルアニリン) : (DMcT)、2 5 1 9 : (ポリエチルアニリン) : (DMcT)、2 5 1 9 : (ポリメチルアニリン) : (DMcT)、6 0 1 3 : (PANI) : (DMcT)、6 0 1 3 : (ポリブチルアニリン) : (DMcT)、6 0 1 3 : (ポリエチルアニリン) : (DMcT)、6 0 1 3 : (ポリメチルアニリン) : (DMcT)、7 0 7 5 : (PANI) : (DMcT)、7 0 7 5 : (ポリブチルアニリン) : (DMcT)、7 0 7 5 : (ポリエチルアニリン) : (DMcT)、7 0 7 5 : (ポリメチルアニリン) : (DMcT)、7 1 5 0 : (PANI) : (DMcT)、7 1 5 0 : (ポリブチルアニリン) : (DMcT)、7 1 5 0 : (ポリエチルアニリン) : (DMcT)、7 1 5 0 : (ポリメチルアニリン) : (DMcT) などがある。

#### 【 0 0 4 2 】

封孔溶液中のDMcTは、約 0 . 0 1 M ~ 約 0 . 1 M の濃度で存在しうる。封孔溶液は封孔処理ステップでは約 2 0 ~ 約 1 0 0 の温度を有する。

#### 【 0 0 4 3 】

本明細書に開示する方法は、耐食性陽極酸化金属表面を検証するために試験するステップをさらに含む。

#### 【 0 0 4 4 】

#### [ 定義 ]

本明細書において使用する用語「アニリンモノマー」には、置換アニリンと無置換アニリンが包含される。アニリンモノマーの非限定的な例は、2 - (メチルアミノ) アニリン、2 , 3 -ジメチルアニリン、2 , 4 -ジメトキシアニリン、2 , 5 -ジブチルアニリン、2 , 5 -ジメトキシアニリン、2 , 5 -ジメチルアニリン、2 , 5 -ジクロロアニリン、2 -アセチルアニリン、2 -プロモアニリン、2 -シクロヘキシルアニリン、2 -ジメチルアミノアニリン、2 -エチルチオアニリン、2 -メチル - 4 -メトキシカルボニルアニリン、2 -メチルチオメチルアニリン、2 -チオメチルアニリン、3 - (n - ブタンシルホン酸) アニリン、3 - アセトアミドアニリン、3 - アミノ - 9 - メチルカルバゾール、3 - アミノカルバゾール、3 - プロモアニリン、3 - フェノキシアニリン、3 - プロボキシメチルアニリン、4 - (2 , 4 -ジメチルフェニル) アニリン、4 - アセトアミドアニリン、4 - アミノカルバゾール、4 - アミノアニリン、4 - ベンジルアニリン、4 - プロモアニリン、4 - カルボキシアニリン、4 - エチルチオアニリン、4 - メルカプトアニリン、4 - フェノキシアニリン、4 - フェニルチオアニリン、4 - プロパノアニリン、4 - トリメチルシリルアニリン、5 - クロロ - 2 - エトキシ - アニリン、5 - クロロ - 2 - メトキシ - アニリン、アルキルアニリン、アニリン、エチルアニリン、m - ブチルアニリン、m - ヘキシルアニリン、m - オクチルアニリン、m - トルイジン、メチルアニリン、N - ヘキシル - m - トルイジン、N - (パラアミノフェニル) アニリン、N , N - ジメチルアニリン、N - ヘキシルアニリン、N - メチルアニリン、N - メチル - o - シアノアニリン、N - メチル - 2 , 4 - ジメチルアニリン、N - オクチル - m - トルイジン、N - プ

ロピルアニリン、N - プロピル - m - トルイジン、o - シアノアニリン、o - エトキシアニリン、o - エチルアニリン、o - トルイジン、またはテトラヒドロナフチルアニリンである。

# 【 0 0 4 5 】

本明細書において使用する用語「チオールインヒビター」には、モノチオール、ジチオール、トリチオール、ポリチオール、チオールダイマー、チオールトリマー、チオールポリマー、およびそれらの塩が包含される。これには、一般式  $RS^-H^+$  (式中、R は有機基である) のモノチオールが包含され、これは  $RS^-H^+$  に解離しうる。モノチオールの非限定的な例は 2 - メルカプトチアゾリンである。ジチオールは一般式  $HSRSH$  (式中、R は任意の有機基である) を有する。ジチオールは  $HSRSH$  に解離しうる。チオールの非限定的な例は、1 - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 1 H - テトラゾール - 5 - チオール、1, 3, 4 - チアジアゾール、11 - パーフオロブチルウンデカンチオール、1 - ドデカンチオール、1 - フェニル - 2, 5 - ジチオヒドラゾジカルボンアミド、1 - ピロリジニカルボジチオン酸、2 - メルカプト - 5 - ニトロベンゾイミダゾール、2 - ( { 6 - メチル - 7 - [ ( E ) - フェニルジアゼニル ] - 5 H - [ 1, 2, 4 ] トリアゾロ [ 3, 4 - b ] [ 1, 3, 4 ] チアジン - 3 - イル } メチル ) フタラジン - 1 ( 2 H ) - オン、2, 1, 3 - ベンゾチアゾール、2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾール ( DMcT ) ( ビスチオール )、2 - [ ( 5 - メルカプト - 4 H - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - イル ) メチル ] フタラジン - 1 ( 2 H ) - オン、2 - [ ( 6 - フェニル - 5 H - [ 1, 2, 4 ] トリアゾロ [ 3, 4 - b ] [ 1, 3, 4 ] チアジン - 3 - イル ) メチル ] フタラジン - 1 ( 2 H ) - オン、2 - [ ( 7 - アニノ - 5 H - [ 1, 2, 4 ] トリアゾロ [ 3, 4 - b ] [ 1, 3, 4 ] チアジン - 3 - イル ) メチル ] フタラジン - 1 ( 2 H ) - オン、2 - アミノ - 5 - エチル - 1, 3, 4 - チアジアゾール ( AETDA )、2 - アミノ - 5 - エチルチオ - 1, 3, 4 - チアジアゾール ( AETD )、2 - メルカプト - 5 - メチルベンゾイミダゾール、2 - メルカプトベンゾチアゾール ( MBT )、2 - メルカプトベンゾイミダゾール ( MBI )、2 - メルカプトベンゾチアゾール ( MBT )、2 - メルカプトベンゾオキサゾール、2 - メルカプトエタンスルホン酸、2 - チオウラシル ( TUR )、3 - アミノ - 5 - メチルチオ - 1, 2, 4 - トリアゾール ( AMTT )、3 - アミノ - メルカプト - 1, 2, 4 - トリアゾール ( AMT )、3 - アミノベンゼンチオール ( 3 - A - BT )、5 - ( 3' , 4' - ジメトキシベンジリデン ) - 2, 4 - ジオキソテトラヒドロ - 1, 3 - チアゾール ( MBDT )、( 3 - メルカプトプロピル ) トリメトキシシラン ( MPTS )、5 - ( 3' - テニリデン ) - 2, 4 - ジオキソテトラヒドロ - 1, 3 - チアゾール ( TDT )、5 - ( 4' - イソプロピルベンジリデン ) - 2, 4 - ジオキソテトラヒドロ - 1, 3 - チアゾール ( IPBDT )、5 - ( フェニル ) - 4 H - 1, 2, 4 - トリアゾール - 3 - チオール ( PTAT )、5 - アミノ - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - チオール、5 - ベンジリデン - 2, 4 - ジオキソテトラヒドロ - 1, 3 - チアゾール ( BDT )、5 - メルカプト - 1 - メチル - テトラゾール ( 5Mc - 1Me - T )、5 - メルカプト - 1 - フェニル - テトラゾール ( 5Mc - 1Ph - T )、5 - メチル - チオウラシル ( MTUR )、6 - エトキシ - 2 - メルカプトベンゾチアゾール、ベンゼンチオール ( BT )、ベンゾチアゾール、ビス - ( 1 - ベンゾトリアゾリルメチレン ) - ( 2, 5 - チアジアゾリル ) - ジスルフィド ( BBTD )、システイン ( Cys )、ジエチルジチオカルバミン酸、ジメチルジチオカルバミン酸、ジチオウラシル ( DTUR )、ドデカンチオール、n - ドデカンチオール ( DT )、オクタデカンチオール ( ODT )、o - エチルキサントゲン酸、[ オルト -  $NH_2$  ] 2 - アミノベンゼンチオール ( 2 - A - BT )、[ パラ -  $CH(CH_3)_2$  ] 4 - イソプロピルベンゼンチオール ( 4 - IP - BT )、[ パラ -  $CH_3$  ] 4 - メチルベンゼンチオール ( 4 - M - BT )、[ パラ - F ] 4 - フルオロベンゼンチオール ( 4 - F - BT )、[ パラ -  $NH_2$  ] 4 - アミノベンゼンチオール ( 4 - A - BT )、[ パラ -  $NHCOCH_3$  ] 4 - アセトアミドベンゼンチオール ( 4 - AA - BT )、フェニルイソチオシアネート、プロパン - 1, 3 - ジチオール ( PDT )、プロパンチオール、チオセミカルバジド、および Vanlube ( 登録商標 ) 82

10

20

30

40

50

9 ( 5 - [ ( 2 - チオキソ - 3 H - 1 , 3 , 4 - チアジアゾール - 5 - イル ) ジスルファニル ] - 3 H - 1 , 3 , 4 - チアジアゾール - 2 - チオン ) である。Antonijevic、Petrovic 著、Int J Electrochem Soc、3、2008 年、1 - 28 も参照されたい。

#### 【0046】

##### [ 金属および金属アロイ ]

本開示のアルミニウムアロイは、銅、鉄、リチウム、マグネシウム、マンガン、ニッケル、ケイ素、銀、バナジウム、亜鉛、またはジルコニウムなどの元素との二元アロイ、三元アロイ、四元アロイ、または他のアロイであることができる。アルミニウムアロイの例は、1100、1350、2014\*、2024\*、2195\*、2219\*、2519\*、3003、3104、3105、5052、5083、5182、5657、6022、6111、6013\*、6061、6063、6201、7005、7075\*、7150\*、8079、8011 (\* は航空宇宙産業における使用を示す。「Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology」(ニューヨーク、John Wiley) の 1 ~ 64 頁にある Sanders 著「Aluminum and Aluminum Alloys」(2012) を参照されたい) などがあるが、これらに限定されるわけではない。好ましいアルミニウムアロイは、銅 ( 0 . 8 ~ 6 . 5 % ) 、マンガン ( 0 . 0 ~ 0 . 8 % ) 、およびマグネシウム ( 0 . 2 ~ 2 . 5 % ) とのアロイである。好ましいチタンアロイには 6 - 4 および 6 - 6 - 3 がある。本開示において有用な他の金属または金属アロイとして、ハフニウム、ニオブ、タンタル、またはジルコニウムが挙げられる。

#### 【0047】

##### [ 陽極酸化および封孔処理の方法 ]

陽極酸化浴液は、水とアニリンモノマーとの混合物を含む。浴液用の組成物は水とアニリンモノマー ( 例えばアニリン ) を含み、アニリンモノマーの濃度は約 0 . 1 M から飽和濃度まで、好ましくは約 0 . 2 M ~ 約 0 . 8 M 、より好ましくは約 0 . 4 M ~ 約 0 . 6 M である。

#### 【0048】

作業中は、電極に定電圧源から直流が供給される。陽極酸化は、電圧が一定に保たれ、金属表面でのコーティングの形成によってセル抵抗が増加するにつれてセル電流が絶えず低下していく、定電位条件下で行われる。好ましくは、陽極酸化の開始時に、セル電圧をまず 0 V 近くから作業電圧までランプアップさせる。そのようなランピングは、作業の最初の数分以内に行うことができる。いくつかの例では、電圧を約 1 分 ~ 約 2 分間ランピングすることができる。混合物の定電位電解は、一般的には、アノードとカソードの間の電位を、約 5 ボルト ~ 約 60 ボルト、好ましくは約 10 ボルト ~ 約 40 ボルト、より好ましくは約 15 ボルト ~ 約 25 ボルトにして行われる。陽極酸化中の電流密度は約 10 ~ 約 25 ミリアンペア /  $\text{cm}^2$  またはそれ以上であることが好ましい。本開示の一例は定電位で行われるが、本方法を定電流または可変電流もしくは可変電位でも行いうることは、当業者にはすぐにわかるであろう。

#### 【0049】

本開示の陽極酸化は、約 5 ~ 約 40 、好ましくは約 10 ~ 約 30 、最も好ましくは約 18 ~ 約 26 の温度で行われる。浴液は通常、所望の温度を維持するために冷却される。冷却は、任意の通常の冷却方法、例えば浴内の冷却コイルによって、または浴液を外部冷却浴経路で循環させることによって行うことができる。好ましい一実施形態において、浴液は陽極酸化中に攪拌してもよい。ただし本開示は攪拌を要求するわけではない。いくつかの例では、温度制御のために攪拌が用いられる。カソードにおける水素の発生が陽極酸化の成功には十分な攪拌と混合をもたらすことも多い。

#### 【0050】

少なくとも、腐食保護を与えるのに十分な厚さのコーティングが金属表面上に形成されるまでは、陽極酸化を進行させる。これには普通、約 5 分から約 60 分かかり、効果的な



コーティングの形成に要する通常の時間は約 15 分～約 40 分である。全厚は、好ましくは約 0.01 ミル～約 1.0 ミル、より好ましくは約 0.1 ミル～約 0.8 ミル、さらに好ましくは約 0.3 ミル～約 0.5 ミルである。

【0051】

耐食性コーティングの形成が完了したら、セル電圧を切り、コーティングされた金属を陽極酸化浴から取り出す。コーティングが形成された後は、「封孔処理」を行う前にそれを乾燥させないことが好ましい。封孔処理は、金属部材のための通常の陽極酸化プロセスを完了させるためによく行われる周知のプロセスである。

【0052】

チオールインヒビター封孔剤溶液は、約  $5 \times 10^{-6}$  M～約 0.1 M、好ましくは約  $1 \times 10^{-5}$  M～約  $1 \times 10^{-2}$  M、より好ましくは約  $1 \times 10^{-4}$  M～約  $1 \times 10^{-3}$  M の濃度でチオールインヒビターに存在するチオールを有しうる。いくつかの例では、この溶液がチオールインヒビターで飽和しているだろう。

【0053】

いくつかの例では、封孔処理が、約 20 ～約 100 、好ましくは約 80 ～約 100 、最も好ましくは約 90 ～約 100 で行われる。

【0054】

いくつかの例では、封孔処理溶液が約 5.0 ～約 7.5 の pH を有しうる。

【0055】

別段の定義がある場合を除き、本明細書で使用する技術用語および科学用語は全て、本開示が属する技術分野の通常の知識を有する者が一般に理解しているものと同じ意味を有する。冠詞「a」および「an」は、本明細書では、1つのまたは1つより多くの（すなわち少なくとも1つの）、その冠詞の文法上の目的物を指すために使用される。例えば「要素」(an element) は、1つまたはそれ以上の要素を意味する。

【0056】

本明細書の全体を通して、「を含む」(「comprising」またはその異形、例えば「comprises」および「comprising」) という単語は、明記した要素、整数もしくはステップ、または要素、整数もしくはステップの群の包含を含意するが、他の任意の要素、整数もしくはステップ、または要素、整数もしくはステップの群の排除を含意するわけではないと理解されるであろう。本開示は、適宜、特許請求の範囲に記載のステップ、要素、および/または試薬「を含む」(comprise) か、「からなる」(consist of) か、または「から本質的になる」(consist essentially of) ことができる。

【0057】

さらに、特許請求の範囲は随意的要素がいずれも排除されるように起草されている場合があることに注意されたい。したがって、この陳述は、特許請求の範囲の要素の記述に関連する「もっぱら」(solely)、「のみ」(only) など排他的用語の使用、または「消極的」限定の使用についての先行基礎として役立つことを意図している。

【0058】

値の範囲が与えられている場合、その範囲の上限と下限の間にある各中間値も、文脈上そうでないことが明白である場合を除き、下限の単位の10分の1までは、具体的に開示されていると理解される。明記された範囲内にある任意の明記された値または中間値と、その明記された範囲内にある他の任意の明記された値または中間値との間にある各小範囲は、本開示に包含される。これらの小範囲の上限および下限は、独立して、その範囲に含まれる場合も、除外される場合もあり、一方または両方の限度を小範囲に含む、またはどちらの限度も小範囲には含まない、各範囲も、本開示に包含される（ただし、明記された範囲内で、具体的に除外された限度を除く）。明記された範囲が一方または両方の限度を含む場合は、それら含まれる限度の一方または両方を除外した範囲も、本開示に包含される。

【0059】

10

20

30

40

50

下記の実施例は本開示をさらに例示するものであり、本開示の範囲を限定しようとするものではない。特に本開示はここに記載する特定実施例に限定されないことを理解すべきである。それらは当然、さまざまな形をとりうるからである。また、本発明の範囲は添付の特許請求の範囲のみによって限定されるので、本明細書において使用する用語は、単に特定実施例の説明を目的とするものであって、限定を意図していないことも理解すべきである。

【 0 0 6 0 】

[ 実施例 ]

< 実験 >

3 " × 6 " × 0 . 0 3 2 " の 2 0 2 4 - T 3 ペアアルミニウム試験板をメチル n - プロピルケトン ( M P K ) で布ぶきし、アルカリ洗浄し、脱酸素し、28 . 6 グラム / リットル ( 0 . 3 1 M ) の濃度のアニリンを含有する 1 0 % 硫酸溶液中、19 ボルトで、さまざまな時間、陽極酸化した。陽極酸化プロセス後に、試験板を脱イオン水中ですすぎ、p H 6 に調節した D M c T の飽和溶液 ( 1 2 . 5 グラム / リットル ) ( 0 . 0 0 8 M ) 中、約 1 0 0 の温度で、さまざまな時間、封孔処理した。対照試験板はアニリンなしで陽極酸化し、高温の D I 水または 5 % ニクロム酸カリウム中で封孔処理した。

【 0 0 6 1 】

抵抗は K e i t h l e y 製の高抵抗メータで測定し、電気化学的測定は標準的方法を使って行った。対照との比較で耐腐食性を検証するために規格 A S T M B 1 1 7 塩水噴霧を使用した。

【 0 0 6 2 】

< 結果 >

【 0 0 6 3 】

【 表 1 】

表 1. 陽極酸化／封孔パラメータおよび結果

試験板 番号	陽極酸化 時間 (分)	陽極酸化 温度 (°F)	陽極酸化 電圧	封孔時間 (分)	封孔 温度 (°F)	色	初期抵抗、 Ohms
1	30	82	19	30	212	ティールグリーン	未測定
2	30	94	19	30	200	ティールグリーン	30~40 メガオーム
3	20	84~104	19	5	212	ティールグリーン	40 メガ超
4	20	84~104	19	5	212	ティールグリーン	40 メガ超
5	28 (アニリンなし)	80~98	19	28	212	淡黄色	未測定
6	28 (アニリンなし)	80~98	19	28 (水のみ)	212	着色なし	未測定
7	30	76~84	19	20	212	黄緑色	12 メガオーム

【 0 0 6 4 】

表 1 に陽極酸化および封孔処理ステップのプロセスパラメータを要約する。アニリン / 硫酸バッチを利用する各例では、グリーン - ブルー・ティール ( g r e e n - b l u e t e a l ) 色のコーティングが得られた。D I 水ですすぐとコーティングは青色に変色 ( 脱ドーブ ) し、D M c T 下で封孔すると、再び緑色に変色した ( ドーブされた ) 。

【 0 0 6 5 】

[ 塩水噴霧結果 ]

図 2 に、塩水噴霧 ( A S T M B 1 1 7 に規定されている条件 ) の 2 週間暴露後の結果を示す。左側の 3 枚の試験板は陽極酸化を 3 5 分間行ったのに対し、右側の 1 枚は陽極酸化を 2 0 分間行ってから、封孔処理した。図 2 に示す試験板の裏側を、図 3 に示す。

【 0 0 6 6 】

図 2 および図 3 に示すように、35 分間陽極酸化した試験板が、塩水噴霧暴露後にそのドーピング ( 緑色によって示される ) を維持しており、一方、20 分間陽極酸化した試験板がドーピングを維持しない ( 青色によって示される ) ことは明らかである。図 2 の最初

の試験板の下部にある暗褐色の材料は不明である。

【 0 0 6 7 】

[ 光反射率 ]

標準的方法を使って光反射率を解析した。図 4 に、PANI - DMcT 試験板に関する光反射率の解析を示す。光反射率は、約 0.5 ミクロンのピークを除けば、陽極酸化アルミニウムに関する文献と類似しており、光反射率の大きさは PANI - DMcT 試験板の方が低い。反射率解析は、Nicolet 6700 FTIR (Thermo Fisher Scientific, Inc) に接続した Labsphere 製の積分球 (ニューハンプシャー州ノースサトン) アタッチメントで行った。

【 0 0 6 8 】

[ 結論 ]

ポリアニリンは、2024 アルミニウムアロイの陽極酸化中にうまく電解重合された。その結果生じるコーティングは、硫酸 / アニリン陽極酸化浴中でドーブされ、水ですぐことにより、容易に脱ドーブされた。PANI コーティングされた酸化物を DMcT 下で封孔処理すると、青色から黄緑色への変色によって示されるとおり、PANI は再ドーブされた。コーティングは最初は導電性であったが、時間の経過と共にその導電性を失った。塩水噴霧の結果は、酸化物が厚いほど、より薄い酸化物との対比で、より長期間にわたってドーブされた状態が保たれることを示している。

【 0 0 6 9 】

本発明を、その詳細な説明と併せて説明したが、上記の説明は本発明の範囲を例示しようとするものであって、限定しようとするものではないと理解すべきである。本発明の他の態様、利点、および変形も、以下の特許請求の範囲の範囲内にある。本明細書において言及する刊行物、特許および特許出願は全て、あたかも個々の刊行物または特許出願について参照により本明細書に組み込まれることを個別に明示したかのように、参照により本明細書に組み込まれる。

【 図 1 】

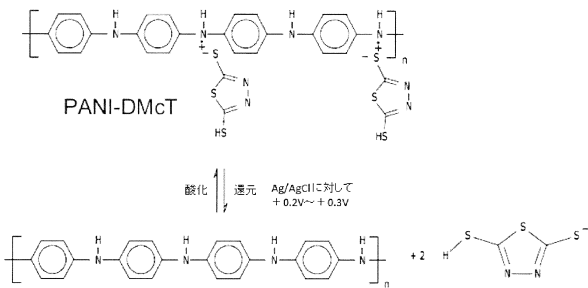


FIG. 1

【 図 3 】

2週間後の塩水噴霧結果(裏側)

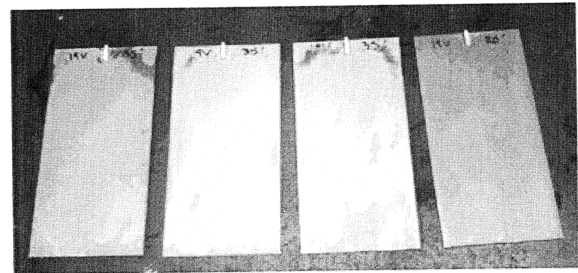


FIG. 3

【 図 2 】

2週間後の塩水噴霧結果

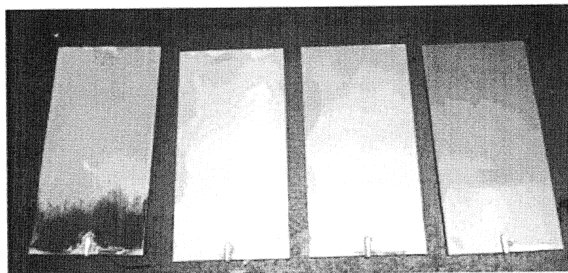


FIG. 2

【 図 4 】

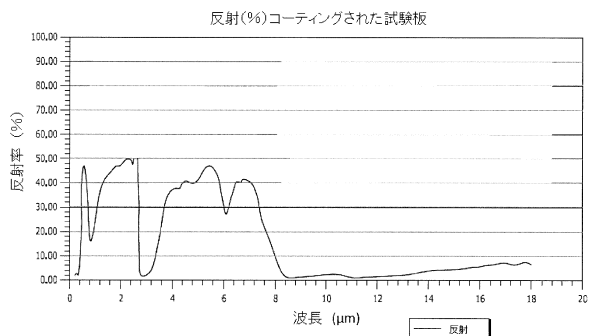


Fig. 4

10

20

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 2 5 D 11/26 (2006.01) C 2 5 D 11/26 3 0 2

(72)発明者 パトリック・ジョン・キンレン  
アメリカ合衆国・9 8 0 5 6・ワシントン・レントン・ノース・トゥエンティース・ストリート・  
1 3 0 0・アパートメント・エム 3 0 4 6

(72)発明者 ローレンス・マイケル・ローレス  
アメリカ合衆国・6 3 0 1 7・ミズーリ・チェスターフィールド・フォレストヴェイル・ドライブ  
・1 4 0 1 4

審査官 祢屋 健太郎

(56)参考文献 特表 2 0 0 8 - 5 1 8 0 9 8 ( J P , A )  
特開 2 0 0 6 - 3 3 6 0 2 7 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 0 / 0 7 3 9 1 6 ( W O , A 1 )  
特表 2 0 1 0 - 5 2 0 0 9 6 ( J P , A )  
特表 2 0 0 5 - 5 2 8 4 8 5 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 1 4 / 1 7 2 0 0 4 ( W O , A 1 )  
米国特許第 6 3 2 8 8 7 4 ( U S , B 1 )  
米国特許第 5 9 8 0 7 2 3 ( U S , A )  
米国特許第 6 9 4 2 8 9 9 ( U S , B 2 )  
米国特許出願公開第 2 0 0 8 / 2 7 2 3 4 1 ( U S , A 1 )  
特表 2 0 0 1 - 5 1 4 3 3 1 ( J P , A )  
米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 0 2 0 7 8 4 ( U S , A 1 )  
米国特許出願公開第 2 0 0 4 / 0 0 0 5 4 7 8 ( U S , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 2 5 D 1 1 / 0 0 - 1 1 / 3 8