

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6275975号
(P6275975)

(45) 発行日 平成30年2月7日(2018.2.7)

(24) 登録日 平成30年1月19日(2018.1.19)

(51) Int.Cl.	F 1
C09D 201/00	(2006.01) C09D 201/00
C09D 7/40	(2018.01) C09D 7/12
C09D 5/00	(2006.01) C09D 5/00 Z
C09D 183/00	(2006.01) C09D 183/00
C09D 165/00	(2006.01) C09D 165/00

請求項の数 9 外国語出願 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-178052 (P2013-178052)
(22) 出願日	平成25年8月29日 (2013.8.29)
(65) 公開番号	特開2014-47353 (P2014-47353A)
(43) 公開日	平成26年3月17日 (2014.3.17)
審査請求日	平成28年8月26日 (2016.8.26)
(31) 優先権主張番号	12382337.9
(32) 優先日	平成24年8月31日 (2012.8.31)
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)
(31) 優先権主張番号	13/662,412
(32) 優先日	平成24年10月26日 (2012.10.26)
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(73) 特許権者	500520743 ザ・ボーイング・カンパニー The Boeing Company アメリカ合衆国、60606-2016 イリノイ州、シカゴ、ノース・リバーサイド・プラザ、100
(74) 代理人	100109726 弁理士 園田 吉隆
(74) 代理人	100101199 弁理士 小林 義教
(72) 発明者	カノーランズ、フランシスコ ヘスス スペイン国 ギブスコア、20012 ドノスティアーサン セバстиアン, エヒア 1-7 ゼー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】クロムフリー化成被覆

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属表面の処理のためのプロセスであって、
前記表面を前処理するステップと、

前記表面を、

(3 - グリシドオキシプロピル)トリメトキシシラン (GPMs)、1,2-ビス(トリメトキシリル)エタン (TMSE)、1,2-ビス(トリエトキシリル)エタン (BTSE)、ビス[3-(トリメトキシリル)プロピル]アミン (BAS) およびビニルトリニアセトキシシラン (VTA5)、またはそれらの2つ以上の組み合わせから選択される1つまたは複数のシラン、ならびに

モリブデンの塩、マグネシウムの塩、ジルコニウムの塩、チタンの塩、バナジウムの塩、セリウムの塩、ハフニウムの塩、ケイ素の塩、アルミニウムの塩、ホウ素の塩、コバルトの塩および亜鉛の塩の少なくとも1つから選択される、無機金属塩

を含有する伝導性ポリマー分散液を含む組成物と接触させることにより、化成被覆で被覆するステップであって、組成物中の金属塩の濃度が2.0 g/L以上20 g/L以下であり、組成物のpH値が1以上6.0以下であり、前記無機金属塩が、K₂ZrF₆であるかまたはK₂ZrF₆を含むステップと、

前記表面を乾燥させるステップと

を含み、前記伝導性ポリマーが、ポリアニリン (PANI)、ポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) およびポリピロール (PPY) からなる群から選択されるものであ

10

20

る、プロセス。

【請求項 2】

前記 1 つまたは複数のシランが水溶性である、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記 1 つまたは複数のシランが、前記ポリマー分散液の 0 . 0 1 v % ~ 1 . 0 v % (v / v) の量で存在する、請求項 1 または請求項 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記前処理ステップが、

前記表面を脱脂するステップと、

前記表面を清浄化するステップと、

前記表面を脱酸素するステップとをさらに含む、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 5】

p H が H₂ZrF₆ および / または NH₄OH で調整される、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記金属シートが、アルミニウム、銅、鉄、またはそれらの合金からなる群から選択される、好ましくは、2024-T3 および 7075-T6 からなる群から選択されるものである、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記無機塩が 2 . 0 g / L 以上 8 . 0 g / L 以下の濃度で存在し、かつ / または前記接触させるステップが 2 以上 5 以下の p H で行われる、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 8】

金属表面の処理のための化成被覆のための組成物であって、1 つまたは複数のシラン、ならびにモリブデンの塩、マグネシウムの塩、ジルコニウムの塩、チタンの塩、バナジウムの塩、セリウムの塩、ハフニウムの塩、ケイ素の塩、アルミニウムの塩、ホウ素の塩、コバルトの塩および亜鉛の塩の少なくとも 1 つから選択される、無機金属塩を含有する伝導性ポリマー分散液を含み、ここで、組成物中の前記無機金属塩の濃度は 2 . 0 g / L 以上 20 g / L 以下であり、かつ組成物の p H は 1 以上 6 . 0 以下であり、前記無機金属塩が、K₂ZrF₆ であるかまたは K₂ZrF₆ を含み、

前記伝導性ポリマーが、ポリアニリン (PANI)、ポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) およびポリピロール (PPY) からなる群から選択されるものであり、かつ

前記 1 つまたは複数のシランが、(3 - グリシドオキシプロピル) トリメトキシシラン (GPMS)、1 , 2 - ビス (トリメトキシシリル) エタン (TMSE)、1 , 2 - ビス (トリエトキシシリル) エタン (BTSE)、ビス [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] アミン (BAS) およびビニルトリアセトキシシラン (VTAS)、またはそれらの 2 つ以上の組み合わせから選択される、組成物。

【請求項 9】

前記 1 つまたは複数のシランが水溶性であり、かつ / あるいは前記 1 つまたは複数のシランが、前記ポリマー分散液の 0 . 0 1 v % ~ 1 . 0 v % (v / v) の量で存在する、請求項 8 に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、概して、金属への被覆および腐食制御の分野、特に航空機用途のためのクロムフリー化成被覆に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

腐食は、材料、通常は金属間の化学または電気化学反応、ならびに材料およびその特性の劣化を生じさせるその環境として定義される。

【0003】

腐食攻撃は、金属の表面で始まる。腐食プロセスは、2つの化学変化を伴う。攻撃されるまたは酸化される金属は陽極変化を受け、腐食剤は還元され、陰極変化を受ける。ほとんどの金属の腐食する傾向は、航空機の保守において、特に、不利な環境または気象条件が存在する領域において、主要な問題のうちの1つを引き起こす。

【0004】

六価クロム化合物を含有するクロムベースの抗腐食系は、極めて有用であり、航空機金属処理プロセスにおいて広く使用される汎用的な化学の群であることが証明されている。
六価クロム化合物は、それらが塗布される金属性基板に多くの有益かつ必須の抗腐食特徴を付与し、被覆、接着および表面仕上げの前の金属の前処理に広く使用されている。

10

【0005】

化学的には、クロムベースの抗腐食系は、アルミニウムおよびその合金の場合、六価クロム（すなわち、 CrO_3 、 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ）およびフッ化水素酸（HF）の組み合わせ（複数可）を伴うものである。フッ化水素酸は、金属性基板（すなわちアルミニウム）の表面から酸化フィルムを除去し、六価クロムは露出した金属と反応し、三価クロム酸化物が沈殿する。例としてアルミニウムを使用して：



20

上記の反応に従って生成される酸化クロム等は、抗腐食用途において非常に有用である。該酸化クロムはアルカリ性環境において非常に安定であり、撥水（疎水性）であり、水に対する障壁被覆として作用することができる。最後に、酸化クロムは「自己治癒効果」を呈する、すなわち、被覆中に存在する残留六価クロムが被覆の損傷領域と反応し、それにより、損傷部位においてさらなる三価クロム酸化物を生成し、したがってそれ自体を「治癒する」ことができる。

【0006】

結果として、クロムベース、特に六価クロムベースの系は、腐食を防止する際ならびに有機被覆および接着剤のための接着促進剤として高度に効果的であること；用途／処理プロセスがプロセス条件における変動に対して低感受性を呈する場合に特に弾力性があること；ほとんどの／全てのアルミニウム合金に対して極めて効果的であること；ならびに、熟練工が被覆の単なる（色の）検査によって基板の表面上におけるクロムの量を推し量ることができることから、著しい品質制御特徴を確実にすることが証明されているため、航空機産業において広く使用してきた。

30

【0007】

環境におけるクロム、特に六価クロムに関する懸念は、クロムベースの系を取り換える必要性を生み出した。六価クロム塩は、結果として環境的および毒物学的に望ましくない有害物質（毒性、感作および発がん性）に分類される。歐州議会は、電気および電子機器についての指令 2002/95/EC ならびに自動車部門についての指令 2000/53/EC 等、六価クロムの廃止を要求する指令を発表した。したがって、クロムベースの系の「環境に優しい」市販の代替物が高度に望ましい。

40

【0008】

先行技術は、ある程度の成果を収めたクロムフリー被覆を提供することを試みている。例えば、R. J. Racicot および S. C. Yang は、表題「CORROSION PROTECTION COMPARISON OF A CHROMATE CONVERSION COATING TO A NOVEL CONDUCTIVE POLYMER COATING ON ALUMINUM ALLOYS」、CORROSION 1997、論文 531、531/1~531/7 頁、Houston, Tx., 1997において提示された論文において、2つのアルミニウム合金上におけるポリアニリンベースの伝導性ポリマー被覆対クロム酸塩化成被覆の耐腐食能力について記述し比較している。著者が開示している通り、二重鎖ポリアニリンは、塩水噴霧ならびに塩および酸液浸

50

試験において、アルミニウム合金 AA2024-T3 および AA7075-T6 について限られた腐食保護を呈した。

【0009】

用いられた二重鎖ポリアニリンは、2つのポリマー、ポリアニリンおよび第二のポリアニオンの分子複合体である。2つの線状ポリマーは、一列に並ぶ形式で非共有的に結合して、安定な分子複合体を形成している。著者が指摘している通り、そのような二重鎖複合体の利点は、1) ポリマーの伝導性状態が非常に安定であること；2) ポリマー性ドーパントを適正に選択することにより、伝導性ポリマーを溶媒に分散させ、被覆材として使用できること；ならびに、3) ポリマー性ドーパントが、官能化のための部位を提供して、金属表面への良好な接着を達成することである。

10

【0010】

I. Paloumpa、A. Yfantis、P. Hoffmann、Y. Burkov、D. Yfantis および D. Schmeiber は、表題 MECHANISMS TO INHIBIT CORROSION OF AI ALLOYS BY POLYMERIC CONVERSION COATINGS、Surface and Coatings Technology、180～181、308～312 頁、2004において掲載された論文において、酸化チタンおよび酸化亜鉛に化学吸着したポリピロール(PPY)水溶液からアルミニウム表面上に形成され得、高度な耐腐食性を呈するポリピロールベースの被覆について記述している。

【0011】

1994年8月30日のD o a l n による米国特許第5,342,456号明細書は、腐食から保護するために金属表面を被覆するためのプロセスについて記述しており、ここで、クロムフリー化成被覆は、塗布型水性酸性液により、金属、特に亜鉛めっき鋼上に形成され得る。液体は、アニオンの成分、特に少なくとも4つのフッ素原子、ならびにチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素およびホウ素からなる群から選択される少なくとも1つの原子、ならびに場合により、1つまたは複数の酸素原子を含む。コバルト、マグネシウム、マンガン、亜鉛、ニッケル、スズ、ジルコニウム、鉄、アルミニウムおよび銅からなる群からの追加のカチオン、0.5から5.0の範囲内のpHを得るために十分な遊離酸、ならびに場合により、適所で乾燥させると有機樹脂フィルムを形成する化合物。

20

【0012】

エメラルジンベースのポリアニリンで被覆された耐腐食性アルミニウム物品は、1999年7月27日にS p e l l a n e らに発行された米国特許第5,928,795号明細書において記述された。被覆として使用されたポリアニリンは、公知のエメラルジンベース形態であり、過硫酸アンモニウムによる過剰な塩酸中のアニリンの酸化重合、続いて水酸化アンモニウムによる処理によって容易に形成される。

30

【0013】

1999年11月9日にR u n g e - M a r c h e s e らに発行された米国特許第5,980,723号明細書は、ポリマー金属酸化物複合体の電気化学的堆積について記述しており、これは、伝導性ポリマーを含む電解質を利用する電気化学的技術によってポリマーフィルムを形成するためのプロセスである。記述されている得られたポリマーフィルムは、導電性であり、耐腐食性および耐摩耗性である。ポリマーフィルムの例は、ポリアミノベンジン(ポリアニリン)を含んでいた。

40

【0014】

6.5以下のpH値を有し、リン酸イオン、縮合リン酸イオン、酸化剤および水溶性ポリマーを含有する水性液体表面処理組成物は、2000年11月28日にY o sh i d a に発行された米国特許第6,153,022号明細書において記述された。その中で特許権者は、そのような被覆が、良好な耐腐食性および塗料等のその後塗布される有機被覆への接着を有し、かつ先行技術の化成被覆よりも機械的応力によって損傷を受けにくい化成被覆を、金属の表面上に迅速に形成することを報告している。

【0015】

50

腐食制御のための電気活性ポリマー被覆は、2000年11月21日にYan gらに発行された米国特許第6,150,032号明細書において記述された。該特許において、特許権者は、伝導性ポリマーおよびコポリマーの鎖を含む複数の二重鎖分子複合体を含む抗腐食ポリマー性複合体について記述している。ポリマー性複合体の鎖は、鎖の輪郭に沿って互いに非共有的に結合して、一列に並ぶ、ねじれた、二重鎖配置を形成している。

【0016】

アルミニウム上の被覆としての陽極に形成された本質的に伝導性のポリマー・酸化アルミニウム複合体についての、2001年12月11日にKinnlenらに発行された米国特許第6,328,874号明細書は、アルミニウムを、水、少なくとも1つの多官能ポリマー性有機酸、本質的に伝導性のポリマー(ICP)のモノマーと接触させ、ICPモノマーを重合させることによってアルミニウム上の被覆を形成するための、ならびにアルミニウム表面間に陽極および陰極として電位をかけることによって酸化アルミニウムを形成するための方法について記述している。本質的に伝導性のポリマー塩および形成される酸化アルミニウム被覆は、腐食耐性があり、温水中へ浸漬の間の脱ドープに耐性がある。

【0017】

アルミニウムのための非クロム酸塩サビ止め剤、サビ止めの方法およびサビ止めアルミニウム製品は、2002年7月16日にInbeらに発行された米国特許第6,419,731号明細書において記述された。その中で特許権者は、ジルコニウム化合物、フッ化物イオン、水溶性樹脂およびアルミニウム塩を含むアルミニウムのための非クロム酸塩サビ止め剤について記述している。

【0018】

Sakolasは、2004年5月18日に発行された米国特許第6,736,908号明細書、表題「COMPOSITION AND PROCESS FOR TREATING METAL SURFACES AND RESULTING ARTICLE」の中で、少なくともある特定の種類の溶解および/または分散有機樹脂、バナジウムの価数が3から5までである溶解バナジウム化合物、ならびに金属Zr、Ti、Mo、W、MnおよびCeの少なくとも1つを含有する溶解化合物を含む、金属処理組成物について記述している。特許権者によれば、該処理は、金属表面に、優れた耐腐食性、耐アルカリ性および耐指紋性を提供する。有利には、それらの組成物はクロムを含有しない。

【0019】

金属を処理するための組成物およびプロセスについての、2004年7月6日にDavid McCormickに発行された米国特許第6,758,916号明細書は、塗布型水性酸性液により、金属、特に冷延鋼板上に形成され得る、腐食保護品質が従来型クロム酸塩化成と少なくとも同等のクロムフリー化成被覆について記述している。液体は、0.5から5.0の間のpH値を有し、少なくとも4つのフッ素原子からなる「フルオロメタレート」アニオン；チタン、ジルコニウム、ハフニウム、ケイ素、アルミニウムおよびホウ素からなる群から選択される元素の少なくとも1つの原子、ならびに場合により、イオン化水素原子および酸素原子の1つまたは複数；コバルト、マグネシウム、マンガン、亜鉛、ニッケル、スズ、銅、ジルコニウム、鉄およびストロンチウムからなる群から選択される元素の二価または四価カチオンの成分を非常に正確な相対的割合で含む。

【0020】

先行技術の進歩にもかかわらず、非クロム酸塩タイプの処理によって付与される耐腐食性は、クロム酸塩タイプの方法および作用物質によって提供されるものよりも常に低く、特に航空機産業において実際の必要性を満たしてこなかった。したがって、本発明の1つの目的は、クロムフリーであるにもかかわらず、クロムタイプの被覆と同等の、またはそれよりも優れた腐食保護を提供することができるクロムフリー被覆を提供すること、または、商業的に実現可能な公知の被覆の代替物を少なくとも提供することである。

【0021】

Wim J. Van Ooijらは、表題「Modified silane coatings as an alternative to chromates for

10

20

30

40

50

corrosion protection of aluminum alloys」、Silanes and other coupling agents 第3巻、135～159頁、K. L. Mittal編、2004において発表された論文において、硝酸セリウム、トリトリアゾール(tolytriazole)およびベンゾトリアゾール腐食抑制剤およびシリカナノ粒子も組み込んだAA2024-T3合金に塗布されるビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、ビス-(トリメトキシシリルプロピル)アミンおよびビニルトリアセトキシシランベースの処理について記述した。処理のいくつかについて、自己治癒効果および良好な塗料接着能力が報告された。

【0022】

Wim J. Van Ooijらは、表題「Overview: The Potential 10 of silanes for chromate replacement in metal finishing industries」、Silicon Chemistry 第3巻、1-2号(2006)において発表された論文において、ビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドで処理した7075-T6パネルは、塩水噴霧曝露の336時間後、腐食のいかなる兆候も呈さなかつたことを記述した。

【0023】

アルコールベースのシランは、より高いアルコール含有量が乾燥時にフィルムからより多くの水を除去し、シラノール基がより容易に反応して架橋した高密度のフィルムを形成することができるため、水ベースのシラン系に、より高い耐腐食性を与えることが公知である。また、水溶性シランは、乾燥後であってもさらに親水性のままであるため、溶媒ベースのシランよりも高い水の浸入を可能にする。したがって、これらの低VOC水ベースのシラン系を、その腐食抑制効率を増大させるためにさらに修正することが重要である。

Wim J. Van Ooijら著、Progress in Organic Coatings 53(2005) 153～168において発表された刊行物「Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5M NaCl solution」において、腐食抑制剤(トリトリアゾール、ベンゾトリアゾールおよび無機セリウム塩)をシランフィルムに添加し、それらの腐食特性を0.5M NaCl溶液中で研究した。水ベースのシラン溶液は、ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アミンおよびビニルトリアセトキシシランを2:1および4:1容量部で混合し、この混合物の約5%を95%のDI水で加水分解することによって調製した。シランフィルムは、有機または無機抑制剤を充填すると、耐腐食性の向上を提供した。スクラッチセル試験(scratch cell test)により、セリウム塩もシランフィルムに自己治癒能力を付加するための潜在的な抑制剤であることが確認された。

【0024】

Progress in organic coatings 54(2005) 322～331において発表された刊行物「A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions」、A. M. Cabralら著は、3つの異なるシラン溶液(1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン、ビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドおよび-メルカブトプロピルトリメトキシシラン)で前処理したAA-2024-T3の比較研究を報告した。シラン処理した試料を-アミノプロピルトリメトキシシランでさらに処理した後、それらにポリウレタンエナメルを塗った。ACインピーダンス結果は、シランフィルムが基板に保護を提供したことを示した。短時間、能力はクロム酸塩基準処理によってもたらされたものよりもはるかに良好であった。

【0025】

J. B. Bajatらは、表題「Corrosion stability of e 50

poxy coatings on aluminum pretreated by vinyltriethoxysilane」、Corrosion Science 50(2008)2078~2084において発表された論文において、ビニルトリエトキシシラン(VTES)によって前処理したアルミニウム99.7%上に電着されたエポキシ被覆の電気化学的および輸送特性ならびに接着について記述した。10分間で5%溶液が接着の強化を提供し、保護系VTES/エポキシ被覆の腐食安定性も向上させたことが結論付けられた。同じ著者らは、表題「Corrosion protection of aluminium pretreated by vinyltriethoxysilane in sodium chloride solution」、Corrosion Science 52(2010)1060~1069において発表された刊行物において、3%NaCl媒体曝露中にAl99.5%基板に堆積したVTESフィルムのEISおよび電位-時間測定を報告した。VTESの濃度がVTESフィルムの腐食挙動および形態学に対して大きな影響を有する一方で、硬化時間はより小さいVTESフィルム特性の影響を呈したことが示された。
10

【0026】

B.Naderi Zandらは、表題「Corrosion and adhesion study of polyurethane coating on silane pretreated aluminium」、Surface & Coatings Technology 203(2009)1677~1681において発表された論文中で、接着強度に対する、およびアルミニウム合金基板上のその後のポリウレタン(PU)被覆の腐食保護に対するシラン前処理のpHの効果について記述した。基板上の被覆の実際の接着を、スマット除去、クロム化およびビニルトリメトキシシラン(VTMS)前処理したAA1050アルミニウム合金のためのプルオフ法により、乾式、湿式および回収状態で測定した。VTMSは、等電点(IEP)未満のpHにおいて、乾式、湿式および回収状態で良好な接着能力をもたらした。PU被覆の腐食保護を、シラン層の存在下、EISおよび塩水噴霧を用いて研究した。IEP保護能力未満のpHは著しく高く、クロム化した検体のpHに匹敵するものであった。
20

【0027】

F.Brusciottiらは、表題「Characterization of thin waterbased silane pre-treatments on aluminium with the incorporation of nano-dispersed CeO₂ particles」、Surface and Coatings Technology 205(2010)603~613において発表された論文中で、障壁特性向上のためにナノ分散されたCeO₂粒子を組み込んだ水ベースの1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン(BTSE)の新規薄膜について記述した。EIS調査により、CeO₂粒子がナノ分散されて層中に均一に分布した場合の被覆に、より良好な能力が指摘された。
30

【0028】

Kevon Brownらに発行された米国特許第6,071,566号明細書は、金属基板を処理して耐腐食性を提供するために、1つまたは複数のビニルシランを1つまたは複数の多シリル官能シランとともに含有する溶液を塗布するステップを含む方法に関する。該方法は、亜鉛被覆表面における使用に特に適している。特に好ましいビニルシランはビニルトリエトキシシラン(VS)であり、好ましい多官能シランは1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン(BTSE)である。
40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0029】

【特許文献1】米国特許第5,342,456号明細書

【特許文献2】米国特許第5,928,795号明細書

【特許文献3】米国特許第5,980,723号明細書
50

【特許文献4】米国特許第6,153,022号明細書
 【特許文献5】米国特許第6,150,032号明細書
 【特許文献6】米国特許第6,328,874号明細書
 【特許文献7】米国特許第6,419,731号明細書
 【特許文献8】米国特許第6,736,908号明細書
 【特許文献9】米国特許第6,758,916号明細書
 【特許文献10】米国特許第6,071,566号明細書

【非特許文献】

【0030】

【非特許文献1】R. J. RacicotおよびS. C. Yang「CORROSION PROTECTION COMPARISON OF A CHROMATE CONVERSION COATING TO A NOVEL CONDUCTIVE POLYMER COATING ON ALUMINUM ALLOYS」、CORROSION 97、論文531、531/1~531/7頁、Houston、Tx.、1997

【非特許文献2】I. Paloumpa、A. Yfantis、P. Hoffmann、Y. Burkov、D. YfantisおよびD. Schmeiber、MECHANISMS TO INHIBIT CORROSION OF AI ALLOYS BY POLYMERIC CONVERSION COATINGS、Surface and Coatings Technology、180~181、308~312頁、2004

【非特許文献3】Wim J. Van Ooijら「Modified silane coatings as an alternative to chromates for corrosion protection of aluminum alloys」、Silanes and other coupling agents 第3巻、135~159頁、K. L. Mittal編、2004

【非特許文献4】Wim J. Van Ooijら「Overview: The Potential of silanes for chromate replacement in metal finishing industries」、Silicon Chemistry 第3巻、1-2号(2006) 30

【非特許文献5】Wim J. Van Ooijら、「Effects of addition of corrosion inhibitors to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0.5M NaCl solution」、Progress in Organic Coatings 53(2005) 153~168

【非特許文献6】A. M. Cabralら、「A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions」、Progress in organic coatings 54(2005) 322~331 40

【非特許文献7】J. B. Bajatら、「Corrosion stability of epoxy coatings on aluminum pretreated by vinyltriethoxysilane」、Corrosion Science 50(2008) 2078~2084

【非特許文献8】J. B. Bajatら、「Corrosion protection of aluminium pretreated by vinyltriethoxysilane in sodium chloride solution」、Corrosion Science 52(2010) 1060~1069

【非特許文献9】B. Naderi Zandら「Corrosion and adhesion study of polyurethane coating on s 50

ilane pretreated aluminium」、Surface & Coatings Technology 203 (2009) 1677~1681

【非特許文献10】F. Brusciottiら「Characterization of thin waterbased silane pre-treatments on aluminium with the incorporation of nano-dispersed CeO₂ particles」、Surface and Coatings Technology 205 (2010) 603~613

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0031】

したがって、本発明の1つの目的は、先行技術に関連する不利点に対処すること、接着特性が向上したクロムフリー被覆を提供すること、または商業的に実現可能な公知の被覆の代替物を少なくとも提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0032】

第一の態様において、本発明は、金属性表面の処理のためのプロセスであって、表面を前処理するステップと、

表面を、

1つまたは複数のシラン、ならびに

モリブデン、マグネシウム、ジルコニウム、チタン、バナジウム、セリウム、ハフニウム、ケイ素、アルミニウム、ホウ素、コバルトおよび亜鉛の少なくとも1つから選択される、2.0から20g/Lの間の金属塩の濃度および1から6.0の間のpH値の無機金属性塩

を含有する伝導性ポリマー分散液と接触させることにより、化成被覆で被覆するステップと、

表面を乾燥させるステップと、

を含むプロセスに関する。

【0033】

下記の節において、様々な態様／実施形態をさらに詳細に定義する。そのように定義された各態様／実施形態を、明らかにそれに反する指示がない限り、任意の他の態様／実施形態（1つまたは複数）と組み合わせてよい。特に、好ましいまたは有利であると指示されている任意の特色を、好ましいまたは有利であると指示されている任意の他の特色（1つまたは複数）と組み合わせてよい。

【0034】

化学的化成被覆は、2つの機能：基板合金の耐腐食性を向上させること、および後続の有機被覆の良好な接着を促進することを実施しなくてはならない。加えて、これらの被覆は、表面接触電気抵抗も要件である場合に部分的に使用され得る（MIL-DTL-81706-B規格によって許可される最大電気抵抗値は、塩水噴霧曝露試験前には5000μ/平方インチであり、200ポンド/平方インチ（psi）の電極圧力印加下における塩水噴霧曝露試験の168時間後には10000μ/平方インチである。指定最大値の超過が20%以下である個々の測定値が許容されるものとし、但し、全ての測定値の平均は、指定最大抵抗を超えない）。良好な耐腐食性を持つCrフリー化成被覆のための新たなプロセスおよび組成物が著者らによって発明され、米国特許出願第2010/0009083号明細書が提出された。上述の特許出願において記述されている化成被覆は、非常に良好な腐食能力を示した。しかしながら、本発明人らは今や、腐食保護を危うくすることなく、後続の有機被覆に対するこれらの被覆の接着を向上させることができることを見出している。

【0035】

実際に、米国特許出願第2010/0009083号明細書の被覆中におけるシランの包含は、有意な向上を提供することが分かっている。該特許において記述されている伝導

10

20

30

40

50

性ポリマー分散液は、他の浴成分（伝導性ポリマーおよび無機塩）は別として、少なくとも1つのシラン化合物を含む。シラン化合物は接着能力を強化するため、被覆が航空用途の要件に準拠する一方で、実施例において記述されている通りの腐食保護が維持される。

【0036】

その上、少なくとも1つのシラン化合物を含む伝導性ポリマー分散液を用いて得られた新たな化成被覆は、航空用途の要件に準拠した低い表面接触電気抵抗を与える。

【0037】

今や、プロセスおよび組成物は、基板の腐食保護を維持しながら、後続の有機被覆の接着を強化するために最適化されている。加えて、少なくとも1つのシラン化合物を含む組成物をベースとしたこれらのプロセスによって得られた被覆は、航空用途のための要件に準拠した、低い表面接触電気抵抗を有することが証明されている。10

【0038】

課題は、化学的化成プロセスおよび被覆組成物を最適化して、腐食保護を危うくすることなく、接着を強化し、電気抵抗を低減させることであった。

【0039】

金属のシラン処理のプロセスにおいて、シラン分子が金属表面に吸着した後、シラノール（SiOH）の数に基づいて、2つの主反応が起こる。一方では、シラン溶液からのシラノール（SiOH）と金属表面の水酸化物からの金属ヒドロキシリル（MeOH）との間の縮合が、メタロ・シロキサン結合（MeOSi）を形成する。他方では、金属に吸着された過剰なSiOH基の中での縮合が、被覆の最上部にシロキサン（SiOSi）フィルムを形成する。好ましくは、シラン溶液調製のために媒体を使用し、シランは水ベースまたは溶媒ベースのシランに分類され得る。VOC制限により、アルコール含有量を全くまたはほとんど持たない水ベースのシラン系を使用することが望ましい。好ましくは、1つまたは複数のシランは水溶性である。20

【0040】

好ましくは、1つまたは複数のシランは、ポリマー分散液の0.01v%～1.0v%（v/v）、より好ましくは0.1v%から0.5v%の量で存在する。この範囲のシラン含有量であれば、耐腐食性を損なうことなくシランの有益な効果が観察される。

【0041】

好ましくは、1つまたは複数のシランは、式30

$$YSiX_{(3-a)}Z_a$$

式中、

Xは、加水分解性基から独立に選択され、

Yは非加水分解性であり、官能基を含み、

Zは、Hまたはアルキルから独立に選択され、かつ

aは、0、1または2である、

のものである。

【0042】

加水分解性基が意味するのは、基が、ケイ素原子から基を開裂する求核攻撃を受けやすいことである。Xは、加水分解性基から独立に選択される。加水分解性基は、メトキシ（OCH₃）またはエトキシ（OC₂H₅）から選択されるのが好ましい。これらの基は、金属および/またはさらなる被覆上の求核部位への、化合物の良好な接着を可能にする。40

【0043】

非加水分解性が意味するのは、基が、ケイ素原子から基を開裂する求核攻撃を受けにくいことである。好ましくは、Y部分は、ケイ素-炭素結合によってケイ素原子と接合している。

【0044】

Yは、官能基を含む。すなわち、Yは、ケイ素原子を、さらなる被覆、さらなるシランまたは金属基板と結合するために反応することができる基を含む。官能基は、好ましくは、ビニル（-CH=CH₂）、アミノ（-NH₂）、エポキシまたはメルカプト（-SH50

) から選択される。官能基は、この官能基からなつていてよいが、好ましくは、官能基は、アルキル鎖、好ましくは低級アルキル(C 1 ~ C 6)鎖、アルキルエーテルまたはアルキルアミンによってケイ素原子と結合している。故に、例えば、Yは、好ましくは、-(CH₂)_n-NH₂、-(CH₂)_n-SHまたは-(CH₂)_n-HC=CH₂であつてよく、かつ、nは、好ましくは0~6、好ましくは1~6、より好ましくは0~3である。

【0045】

一実施形態において、官能基は、さらなるケイ素含有部分であつてよい。故に、Yは、-RSiX_{3-a}Z_a、式中、X、Zおよびaは上記で定義された通りである、であつてよい。Rは、アルキル、エーテルまたはアルキルアミンであつてよい。例えば、RはCH₂OCH₂等のエーテルであるか、Rは(CH₂)₃NH(CH₂)₃等のアミンである。これらの化学構造によつて、シラン分子は2つの主要なカテゴリー、モノ-シランおよびビス-シランに分けられる。ビスタイプのシランはそれらの分子中に2つのケイ素原子を有するのに対し、モノ-シランは1つのみであり、一般式はX₃Si-R-SiX₃である。好ましくは、シランは、合成を容易にするためおよび生産コストを最小化するために、このように対称である。モノおよびビス-シランの間の主な違いは、加水分解性X基の数がビス-シラン分子ではモノ-シラン分子の2倍であることである。故に、ビス-シランは、(基板との)より強力な界面接着および高密度のフィルムを与え、とりわけ未塗装の状態において、モノシランと比較してより良好な腐食能力につながることが報告される。

10

20

【0046】

「アルキル」が意味するのは、別段の指定がない限り、1から12個までの炭素の直鎖または分枝鎖の飽和環式(すなわちシクロアルキル)または非環式炭化水素基である。例示的なアルキル基は、C 1 ~ C 8、C 1 ~ C 6、C 1 ~ C 4、C 2 ~ C 7、C 3 ~ C 12およびC 3 ~ C 6アルキルを含む。具体例は、メチル、エチル、1-プロピル、2-プロピル、2-メチル-1-プロピル、1-ブチル、2-ブチル等を含む。別段の注記がない限り、本明細書において任意の文脈で使用されるアルキル基は、ハロゲン、アミノまたはスルフィル基で場合により置換されていてよく、あるいはアルキル鎖中に、酸素(エーテル)または窒素(アミン)等の1つまたは複数のヘテロ原子を含んでいてよい。

【0047】

30

Zは、Hまたはアルキルから独立に選択される。すなわち、Zは、シランを、さらなる被覆、さらなるシランまたは金属基板と結合するための官能基を含まない非加水分解性基である。特に、aが0であることが好ましい。

【0048】

好ましくは、1つまたは複数のシランは、(3-グリシドオキシプロピル)トリメトキシシラン(GPMS)、1,2-ビス(トリメトキシシリル)エタン(TMSE)、1,2-ビス(トリエトキシシリル)エタン(BTSE)、ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アミン(BAS)およびビニルトリアセトキシシラン(VTAS)、またはそれらの2つ以上の組み合わせから選択される。

【0049】

40

好ましくは、前記伝導性ポリマーは、ポリアニリン(Polyaniline)(PA NI)、ポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)およびポリピロール(PPY)からなる群から選択されるものである。

【0050】

好ましくは、被覆するステップは、噴霧または浸漬によって表面に適用される。被覆するステップが浸漬であれば、好ましくは、該ステップは処理浴中、実質的に2分間に亘るものである。好ましくは、前記乾燥させるステップは、実質的に室温で実施される。

【0051】

前処理ステップは、金属の表面に被覆の準備をさせる働きをする。したがつて、前処理ステップは、表面の清浄化を少なくとも伴う。好ましくは、前記前処理ステップは、

50

表面を脱脂するステップと、
表面を清浄化するステップと、
表面を脱酸素するステップと
をさらに含む。

【0052】

好ましくは、該方法は、清浄化後に表面をすすぐステップと、脱酸素後に表面をすすぐステップと、被覆後に表面をすすぐないステップとをさらに含む。

【0053】

好ましくは、無機金属塩は、ジルコニウムの塩であるかまたはジルコニウムの塩を含み、ジルコニウムの無機金属性塩の濃縮物が生成され / K₂ZrF₆ で調整され、かつ pH が H₂ZrF₆ および / または NH₄OH で調整される。
10

【0054】

好ましくは、前記金属性シートは、アルミニウム、銅、鉄、またはそれらの合金からなる群から選択される、好ましくは、2024-T3 および 7075-T6 からなる群から選択されるものである。

【0055】

好ましくは、無機塩は 2.0 から 8.0 g / L の濃度で存在し、かつ / または接触させるステップは 2 から 5 の pH で行われる。

【0056】

第二の態様によれば、金属性表面の処理のための化成被覆であって、1つまたは複数のシラン、ならびにモリブデン、マグネシウム、ジルコニウム、チタン、バナジウム、セリウム、ハフニウム、ケイ素、アルミニウム、ホウ素、コバルトおよび亜鉛の少なくとも 1 つの無機金属性塩を含有する伝導性ポリマー分散液を含み、ここで、無機金属性塩の濃度は 2.0 から 20 g / L の間であり、かつ該被覆の pH は 1 から 6.0 の間である、前記被覆が提供される。
20

【0057】

好ましくは、1つまたは複数のシランは、上述した通りであり、本明細書において考察されている通りである。

【0058】

好ましくは、伝導性ポリマーは、ポリアニリン (PANI)、ポリエチレンジオキシチオフェン (PEDOT) およびポリピロール (PPY) からなる群から選択されるものであり、かつ / あるいは 1 つまたは複数のシランは、(3-グリシドオキシプロピル) トリメトキシシラン (GPMS)、1,2-ビス (トリメトキシシリル) エタン (TMSE)、1,2-ビス (トリエトキシシリル) エタン (BTSE)、ビス [3-(トリメトキシシリル) プロピル] アミン (BAS) およびビニルトリアセトキシシラン (VTAS)、またはそれらの 2 つ以上の組み合わせから選択される。
30

【0059】

本発明のこれらおよび他の特色および利点は、添付の図面および詳細な説明を参照して明らかとなるであろう。

【0060】

本発明のより完全な理解は、付随する図面および表を参照することによって実現され得る。

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図1】本発明のクロムフリー化成被覆に関するステップを描写するプロセス流れ図である。表1は、ポリマーの供給業者によって提供されたデータに従って、本発明において使用される数種の伝導性ポリマーの特性を示す。表2は、本発明による両方の被験合金についての PEDOT/Zr の実験条件を示す。表3は、本発明による両方の被験合金についての PPY/Zr の実験条件を示す。表4は、本発明による PEDOT/Zr で処理した合金の測定された腐食を示す。表5は、本発明による PPY/Zr で処理し
50

た選択された合金の測定された腐食を示す。表6は、本開示において使用されている数種のシランの分子および構造式を示す表である。表7は、本開示による両方の被験合金についてのP E D O T / Z r / シランの実験条件を示す表である。表8は、本開示による両方の被験合金についてのP P Y / Z r / シランの実験条件を示す表である。表9は、本開示によるP E D O T / Z r で処理した合金の、測定された腐食、接着および表面接觸電気抵抗を示す表である。表10は、本開示によるP P Y / Z r で処理した合金の、測定された腐食、接着および表面接觸電気抵抗を示す表である。

【発明を実施するための形態】

【0062】

当業者には分かるように、化学的化成表面処理 / 被覆は、概して、処理浴中での物理化学的变化による金属表面における酸化還元反応または金属表面における化学的堆積によって表面に接着した保護被覆を形成する活性浴または噴霧を用いる、金属（すなわち、アルミニウムおよび / またはアルミニウムの合金）の浸漬または他の接触のプロセスを伴う。そのような化成被覆は、典型的には、かなり低い溶解度、およびアルミニウムの場合、プロセスパラメータおよび処理される合金に応じておよそ20nmから1mmの厚さを呈し、一方で、基板の厚さ損失はかなり小さいまたは最小限である。得られる化成被覆の色は、基材および浴 / 噴霧パラメータによって決まる。

10

【0063】

有利には、本発明の化成被覆は、単一ステップ浸漬プロセスにおいて調製され得る。したがって、被覆される部分、すなわちパネルは、様々な無機塩およびシランが、浴および / または得られる被覆に作用する他の添加剤、すなわち、浴分散剤（b a t h d i s p e r s i o n a g e n t s）、潤滑剤またはポリマー性フィルム形成剤とともに、伝導性ポリマー分散液中に浸される。

20

【0064】

図1は、本発明のプロセスに関するステップの概略を描写するものである。より詳細には、本発明のプロセスは、3つの一般的段階、すなわち、前処理、化成および乾燥を含む。本明細書における本発明人らの考察は、アルミニウムおよびアルミニウムのある特定の合金と主に関係しているが、本発明はそのように限定されるものではない。特に、様々な金属組成物および合金ならびに追加の用途、すなわち自動車、工業等が、本発明の方法および得られる被覆から同様に利益を得るであろう。

30

【0065】

ここで図1に戻ると、前処理は、被覆されるパネルを脱脂することによって始まることが観察できる（ブロック110）。脱脂は、多様な公知の洗浄溶液および / または有機溶媒のいずれかを使用して実施され得る。加えて、そのような脱脂は、全てのプロセスステップと同様に、噴霧用途もしくは浴 / 浸漬または2つの技術の混合によって実施され得る。

【0066】

被覆されるパネル（複数可）を脱脂したら、次いでそれをアルカリ溶液で清浄化 / 洗浄する（ブロック120）。そのような溶液は、種々の商標、すなわちT U R C O (4 2 1 5 N C L T) で市販されており、このアルカリ清浄化 / 洗浄は、有利には、適度な昇温、すなわち50 °C でおよそ10分間実施される。清浄化 / 洗浄後、パネルを水ですすぎ、次いで、例えばT U R C O S m u t G o N C でおよそ5分間、周囲温度（複数可）で脱酸素（ブロック130）し、その後すすぐ。有利には、処理された基板材料および表面材料または除去される厚さに応じて、他の酸洗またはスマット除去ステップが使用され得る。

40

【0067】

ここで分かるように、本発明のプロセスは、公知であり理解されている市販の前処理ステップを用いる。有利には、そのような前処理は多様な合金に適合し、それらの用途は広範にわたって理解されている。

【0068】

50

例示的な実施形態において、化成処理（ブロック140）は、浴中の一定期間に亘るアルミニウム合金パネルの浸漬、続いて処理したパネルの直接的（すすぎなし）乾燥（ブロック150）を含む。概して、化成処理浴は、伝導性、ポリマー性分散液の初期搅拌によって調製される。有利には、使用されるポリマー分散液（複数可）は、市販の水ベースのものであってよく、固体含有量、pHおよび分散性添加剤を含む満足な配合物（複数可）を呈し得る。結果として、これらの商用分散液には最小量の搅拌のみが必要とされる。さらに有利なことに、浴中の化成処理は、わずか2分間のプロセスである。

【0069】

そのような伝導性ポリマー性分散液は、数ある中でも、ポリアニリン（PANI）、ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）およびポリピロール（PPY）を含む。本発明人らの例において使用される特定の伝導性ポリマー性分散液およびそれらの物理的特性を、表1に示す。本発明人らは、本明細書における考察を、本発明の実験において優れた能力を呈する伝導性ポリマー性分散液に限定してきたが、特定の用途要件に応じて多数の分散液が好適となり得ることに留意すべきである。より具体的には、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリエチレンスルフィドおよび言及した伝導性ポリマー全ての誘導体の分散液が、満足な結果を生じさせるはずである。

【0070】

加えて、被覆の特定の特徴を強化するために、アクリル、ポリウレタン、エポキシ、アミノ樹脂、フェノール、ビニル、ポリエステル等の他のポリマー性成分を添加してよい。

【0071】

ここで本発明の方法の説明に戻ると、伝導性ポリマー性分散液（および任意のポリマー性成分）を搅拌した後、ある分量の無機塩（複数可）またはそれらの混合物を伝導性ポリマー性分散液に添加し、その後、添加した塩が好適に溶解されるまで混合する。塩の例は、モリブデン、マンガン、ジルコニウムおよびチタンの無機塩を含む。より詳細には、モリブデン酸ナトリウム、過マンガン酸カリウム、六フッ化ジルコン酸カリウムおよびフッ化チタン（Hexafluorotitanate）カリウムが使用されて成功してきた。浴溶液（複数可）中に添加される塩の最終濃度は、広範囲、すなわち2～20g/Lにわたって変動し得る。

【0072】

無機塩（複数可）またはそれらの混合物を伝導性ポリマー性分散液に添加し、その後、添加した塩が好適に溶解されるまで混合した後、ある分量のシラン（複数可）またはそれらの混合物を伝導性ポリマー性／塩（複数可）分散液に添加し、その後、添加したシランが好適に溶解されるまで混合する。例において使用される特定のシランならびにそれらの分子および構造式を、表6に示す。（3-グリシドオキシプロピル）トリメトキシシラン（GPMs）、1,2-ビス（トリメトキシシリル）エタン（TMSE）、1,2-ビス（トリエトキシシリル）エタン（BTSE）、ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アミン（BAS）およびビニルトリアセトキシシラン（VTAS）が使用されて成功してきた。浴溶液（複数可）中に添加される塩の最終濃度は、ある範囲、例えば0.01体積（%v/v）～1.0体積（%v/v）にわたって変動し得る。

【0073】

最後に、ポリマー性分散液／無機塩／シラン溶液を、その後、アンモニアもしくはリン酸塩、またはヘキサフルロジルコニウム(hexafluorozirconic)酸およびフッ化水素酸を含む酸性化合物等のアルカリ性化合物を使用して、pH調整する。

【0074】

実験 / 結果

2つの特定のアルミニウム合金、すなわち2024T3および7075T6合金のいくつかの試料を、本発明のクロムフリー化成プロセスに供し、評価した。PPYおよびPEDOTをヘキサフルロジルコン酸塩(Hexafluorozirconate)と組み合わせて使用して、塩水噴霧腐食試験(SSFC)において優れた特徴を示すものを得た。PEDOT/Zr、PPY/Zr、ベース組成物について特定の実験条件を表2、表3

10

20

30

40

50

に示し、表4および表5はそれぞれ得られた結果を示す。これらの表に示されている試料の全てについて、乾燥条件は、実質的に室温および圧力、少なくとも24時間の期間に亘るものであった。

【0075】

より具体的には、表2は、PEDOT/Zrの実験条件を示す。このセットにおいて、 K_2ZrF_6 の量を変動させることによって[Zr]濃度に影響を与え、pHを H_2ZrF_6 および/または NH_4OH で調整した。

【0076】

表3は、試料のPPY/Zrセットに使用される実験条件を示す。この特定のセットにおいて、 K_2ZrF_6 の量を変動させることによって[Zr]濃度に影響を与え、pHを H_2ZrF_6 および/または NH_4OH で調整した。
10

【0077】

ここで表4に進むと、2024-T3および7075-T6アルミニウム合金の両方に対する本発明のPEDOT/Zr化成被覆についての耐腐食性が示されている。塩水噴霧腐食試験(SSFC)および六価クロムベースの商用アロジン(ALODINE)1200Sの168時間後に得られた結果は、腐食点数10.0の最良腐食能力を呈している。腐食点数の値は、最低腐食能力を表す0から最良腐食能力を表す10までである。

【0078】

同様に、表5は、2024-T3および7075-T6合金ならびにアロジン1200Sで処理した合金上における本発明のPPY/Zr被覆についての耐腐食性を示す。
20

【0079】

2つの特定のアルミニウム合金、すなわち2024T3および7075T6合金のいくつかの試料を、ポリマー性分散液/無機塩/シランクロムフリー化成プロセスに供し、評価した。塩水噴霧腐食試験(SSFC)において優れた特徴を示すものは、PPYおよびPEDOTを、単独でまたは組み合わせてのいずれかで添加したヘキサフルロジルコン酸塩ならびにGPMs、TMSEおよびBTSEシランと組み合わせて使用して得られた。その後塗布された有機被覆の墨書き湿式テープ塗料(scribed wet tape paint)接着試験において優れた特徴を示すものは、PPYおよびPEDOTを、単独でまたは組み合わせてのいずれかで添加したヘキサフルロジルコン酸塩ならびにGPMs、TMSE、BTSE、BASおよびVTASシランと組み合わせて使用して得られた。提案されている処理のいくつかは、塩水噴霧腐食試験およびその後塗布された有機被覆の墨書き湿式テープ塗料接着試験において優れた特徴の組み合わせを提供した。加えて、塩水噴霧腐食試験およびその後塗布された有機被覆の湿式テープ塗料接着試験において優れた特徴の組み合わせを提供した処理のいくつかは、表面接触電気抵抗測定においても優れた特徴を提供した。特定の実験条件は、PEDOT/Zr/シラン、PPY/Zr/シラン、ベース組成物については表8および9の表に示されており、表10および11の表は、それぞれ得られた結果を示す。表8~11のこれらの表に示されている試料の全てについて、乾燥条件は、実質的に室温および圧力、少なくとも24時間の期間に亘るものであった。
30

【0080】

より具体的には、表8の表は、PEDOT/Zr/シランの実験条件を示す。このセットにおいて、 K_2ZrF_6 (六フッ化ジルコン酸(hexafluorozirconate)カリウム)の量を変動させることによって[Zr](ジルコニウム)濃度に変動を与え、pHを H_2ZrF_6 (フッ化ジルコン酸)および/または NH_4OH (水酸化アンモニウム)で調整した。

【0081】

表9の表は、試料のPPY/Zr/シランセットの実験条件を示す。この特定のセットにおいて、 K_2ZrF_6 (六フッ化ジルコン酸カリウム)の量を変動させることによって[Zr](ジルコニウム)濃度に影響を与え、pHを H_2ZrF_6 (フッ化ジルコン酸)および/または NH_4OH (水酸化アンモニウム)で調整した。
50

【0082】

ここで表10の表に進むと、2024-T3および7075-T6アルミニウム合金の両方に対するPEDOT/Zr/シラン化成被覆についての耐腐食性が示されている。塩水噴霧腐食試験(SSFT)および六価クロムベースの商用アロジン1200Sの168時間後に得られた結果は、腐食点数10.0の最良腐食能力を呈していた。腐食点数の値は、最低腐食能力を表す0(ゼロ)から最良腐食能力を表す10までである。表8における表は、2024-T3および7075-T6アルミニウム合金の両方に対するその後塗布された有機被覆の接着能力も示す。塗料接着能力は、湿式テープ塗料接着試験によって測定した。乾燥したら(14日間の空中養生後)、対応する化成被覆パネルに、MIL-PRF-85582規格に従ってエポキシプライマーを塗った。使用したエポキシプライマーは、Akzo Nobel Aerospace Coatings、BVによって提供された、MIL-PRF-85582タイプ1クラス2による10PW20-4ベースおよびECW-104硬化剤で作られている水希釈性エポキシプライマー系であった。2つの平行な長さ2インチのスクラッチを、3/4から1インチ離して被覆から基板へ通してパネル上に作製した。平行なスクラッチを、2つの交差する線、または「X」パターンと接合させた。整えられ書きされたパネルを、24時間の間、脱イオン水に浸漬させた後、湿式塗料接着試験を行った。水粘着テープから試験パネルを除去して2分以内に、しっかりと手で押さえて試験表面に対して塗布および押圧し、次いで除去した。六価クロムベースの商用アロジン1200Sは、接着点数10.0の最良塗料(paint)接着食能力を呈した。接触試験点数の値は、最低接着能力(プライマーの全剥離)を表す0(ゼロ)から最良接着能力(プライマーの剥離なし)を表す10までである。表8における表は、2024-T3、7075-T6および6061-T6アルミニウム合金に対するPEDOT/Zr/シラン化成被覆についての表面接触電気抵抗も示す。被覆の表面接触電気抵抗は、MIL-DTL-81706-B規格において記述されている通りに測定した。印加負荷は、算出された200psiの印加圧力の1%以内であるものとする。接触電極は、000金属組織学的研磨紙の使用によって得られるものよりも荒くない仕上げをした銅または銀めっき銅であった。電極は、間に検体なしに負荷を印加する際、接触面を通して光が不可視であるように十分平らなものであった。上部電極の面積は1平方インチ(25平方mm)であり、下部電極の面積はそれよりも大きかった。6061-T6合金について航空規格によって許可されている最大電気抵抗値は、塩水噴霧曝露試験前には $5000\mu\Omega/\text{平方インチ}$ ($5\text{m}\Omega/\text{平方インチ}$)である。六価クロムベースの商用アロジン1200Sは、2024-T3および7075-T6合金について最低表面接触電気抵抗を呈した。PEDOT/Zr/シラン処理についての値も $5\text{m}\Omega/\text{平方インチ}$ をはるかに下回っていた。

【0083】

同様に、表11の表は、2024-T3、7075-T6および6061-T6合金ならびにアロジン1200Sで処理した合金上におけるPPY/Zr/シラン被覆についての、耐腐食性、塗料接着能力および表面接触電気抵抗測定を示す。

【0084】

この時点で、これらの例示的な試験において使用したZr塩に加えて、他の塩も、単独でまたは組み合わせてのいずれかで、満足な結果を生じさせ得ることに留意すべきである。特に、バナジウム、セリウム、ハフニウム、ケイ素、アルミニウム、ホウ素、コバルト、マグネシウムおよび亜鉛の塩が用いられ得る。加えて、pH調整化合物、溶媒、非水性分散媒、他のシラン、分散剤、界面活性剤および合体溶媒等の他の浴成分も、種々の程度の被覆有効性を提供するために使用され得る。さらに、本発明の方法および得られる被覆(複数可)を浸漬浴(複数可)の文脈において記述してきたが、代替的な被覆、すなわち噴霧被覆を使用してもよいことを理解されたい。最後に、銅、アルミニウム、銅および/もしくは鉄ならびに/またはそれらの合金等の他の金属性基板は、本発明の方法および被覆(複数可)から利益を得るであろう。

【0085】

10

20

30

40

50

【表1】

材料特性	PANI	PEDOT	PPY
ポリマー	ポリアニン	ポリエチレンジオキシチオフェン	ポリピロール
固体含有量	6.0%	1.2 - 1.4%	6.0%
希釈に用いたもの	水	水	水
pH	2 - 3	1.5 - 2.5	3以下
伝導率 (S/cm)	1-2の 押圧された ペレット	最大10の キャストフィルム	0.01 - 0.001の キャストフィルム
表面抵抗率 (Ohm)	10E4	10E6	10E4 - 10E6
粘度	18 Pas	60 - 100 mPas	N.A.
供給業者	Panipol	Bayer	Eeonyx
商標	Panipol W	Baytron P	Eeonomer 7000

【0086】

10

20

30

【表2】

PEDOT / Zr			
実験	[PEDOT] (%)	[Zr] (g/L) *	pH **
PEDOT 1	0.43	8	2
PEDOT 2	0.86	5	3.5
PEDOT 3	0.43	2	2
PEDOT 4	1.30	2	2
PEDOT 5	0.43	8	5
PEDOT 6	1.30	2	5
PEDOT 7	1.30	8	2
PEDOT 8	0.86	5	3.5
PEDOT 9	0.43	2	5
PEDOT 10	0.86	5	3.5
PEDOT 11	1.30	8	5
PEDOT 12	0.43	5	3.5
PEDOT 13	0.86	2	3.5
PEDOT 14	0.86	5	2

PEDOT / Zrの実験条件

* [Zr] g/L = [K₂ZrF₆] g/L;** H₂ZrF₆ および/または NH₄OH で調整された pH

10

20

30

【0087】

【表3】

PPY / Zr			
実験	[PEDOT] (%)	[Zr] (g/L) *	pH **
PPY 1	6	2	2
PPY 2	2	8	2
PPY 3	6	8	5
PPY 4	2	2	2
PPY 5	4	5	3.5
PPY 6	4	5	3.5
PPY 7	2	2	5
PPY 8	4	5	3.5
PPY 9	6	8	2
PPY 10	2	8	5
PPY 11	6	2	5
PPY 12	2	5	3.5
PPY 13	4	2	3.5
PPY 14	4	5	2

PPY / Zrの実験条件

* [Zr] g/L = [K₂ZrF₆] g/L;** H₂ZrF₆ および/または NH₄OH で調整された pH

【0088】

10

20

30

【表4】

実験	腐食点数	
	2024 T3	7075 T6
PEDOT 1	3.0	3.0
PEDOT 2	3.5	8.5
PEDOT 3	1.0	3.5
PEDOT 4	1.5	3.7
PEDOT 5	4.0	9.0
PEDOT 6	2.0	8.5
PEDOT 7	2.0	3.5
PEDOT 8	3.5	8.2
PEDOT 9	3.5	9.0
PEDOT 10	4.0	4.5
PEDOT 11	8.0	2.7
PEDOT 12	9.5	9.5
PEDOT 13	2.5	5.5
PEDOT 14	2.5	2.0
アロジン 1200S	10	10

10

20

PEDOT / Zr の実験結果

30

【0089】

【表5】

実験	腐食点数	
	2024 T3	7075 T6
PPY 1	1.0	1.50
PPY 2	1.0	1.75
PPY 3	4.0	5.0
PPY 4	1.0	1.75
PPY 5	5.0	5.5
PPY 6	4.0	5.5
PPY 7	4.0	4.5
PPY 8	4.0	5.25
PPY 9	0.75	1.75
PPY 10	4.75	8.0
PPY 11	2.5	6.0
PPY 12	4.0	5.0
PPY 13	3.0	4.0
PPY 14	0.5	1.5
アロジン1200s	10	10

10

20

PPY / Zrの実験結果

30

【0090】

【表6】

化合物	省略名	分子式	構造式
(3-グリシドオキシプロピル)トリメトキシシラン	GPMS	C ₉ H ₂₀ O ₅ Si	
1, 2-ビス(トリメトキシシリル)エタン	TMSE	C ₈ H ₂₂ O ₆ Si ₂	
1, 2-ビス(トリエトキシシリル)エタン	BTSE	[-CH ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₃] ₂	
ビス[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アミン	BAS	[(CH ₃ O) ₃ Si(CH ₂) ₃] ₂ NH	
ビニルトリアセトキシシラン	VTAS	(CH ₃ CO ₂) ₃ SiCH=CH ₂	

10

20

【0091】

【表7】

30

PEDOT / Zr / シラン				
実験	[PEDOT] (%)	[Zr] (g/L)*	[Silane] (% vol.)	pH**
PEDOT 15	0.43	5	0.10 GPMS	3.5
PEDOT 16	0.43	5	0.25 GPMS	3.5
PEDOT 17	0.15	5	0.10 GPMS	3.5
PEDOT 18	0.15	5	0.06 TMSE	3.5

PEDOT/Zr/Silaneの実験条件

* [Zr] g/L = [K₂ZrF₆] g/L;

40

** H₂ZrF₆および/またはNH₄OHで調整されたpH

【0092】

【表8】

PPY / Zr / シラン				
実験	[PPY] (%)	[Zr] (g/L)*	[Silane] (% vol.)	pH**
PPY 15	0.25	5	0.10 GPMS	3.5
PPY 16	0.25	5	0.10 GPMS	3.0
PPY 17	0.25	5	0.05 GPMS	3.0
PPY 18	0.10	5	0.10 GPMS	3.5
PPY 19	0.50	5	0.10 GPMS	3.5
PPY 20	0.15	5	0.10 GPMS	3.5
PPY 21	0.25	5	0.25 GPMS	3.5
PPY 22	0.50	5	0.25 GPMS	3.5
PPY 23	0.25	5	0.06 TMSE	3.5
PPY 24	0.25	5	0.06 TMSE	5.0
PPY 25	0.25	5	0.15 TMSE	3.5
PPY 26	0.25	5	0.15 TMSE	5.0
PPY 27	2.0	8	0.06 TMSE	5.0
PPY 28	0.25	5	0.10 GPMS + 0.09 TMSE	3.5
PPY 29	0.25	8	0.06 TMSE	3.5
PPY 30	0.25	8	0.15 TMSE	3.5
PPY 31	0.25	8	0.10 GPMS + 0.09 TMSE	3.5
PPY 32	0.25	5	0.08 BTSE	3.5
PPY 33	0.25	5	0.08 BTSE	5.0
PPY 34	0.25	5	0.21 BTSE	3.5
PPY 35	0.25	5	0.21 BTSE	5.0
PPY 36	0.25	5	0.10 GPMS + 0.13 BTSE	3.5
PPY 37	0.25	8	0.08 BTSE	3.5
PPY 38	0.25	5	0.10 GPMS + 0.25 (BAS:VTAS 4:1 vol.)	3.0
PPY 39	0.25	5	0.25 BAS:VTAS 4:1 vol.	3.0
PPY 40	0.25	5	0.10 GPMS + 0.05 TMSE	3.0
PPY 41	0.25	5	0.10 GPMS + 0.10 TMSE	3.0
PPY 42	0.25	5	0.10 GPMS + 0.15 TMSE	3.0
PPY 43	0.25	5	0.10 BTSE	3.0
PPY 44	0.25	5	0.25 BTSE	3.0
PPY 45	0.25	5	0.25 BTSE	2.5
PPY 46	0.25	5	0.05 GPMS + 0.15 TMSE	3.0
PPY 47	0.25	5	0.10 GPMS + 0.20 TMSE	3.0

PPY/Zr/Silaneの実験条件

* [Zr] g/L = $[K_2ZrF_6]$ g/L;** H_2ZrF_6 および/または NH_4OH で調整された pH

【表9】

実験	腐食点数		接着点数		表面接触電気抵抗 (mオーム/平方インチ)		
	2024 T3	7075 T6	2024 T3	7075 T6	2024 T3	7075 T6	6061 T6
PEDOT 12	9.5	9.5	0	0	2.21	1.29	0.23
PEDOT 15	4.0	7.8	1.60	2.15	-	-	-
PEDOT 16	4.0	7.5	8.65	7.80	-	-	-
PEDOT 17	6.4	9.4	9.70	9.70	-	-	-
PEDOT 18	-	8.0	-	9.65	-	-	-
アロジン1200S	10.0	10.0	10.0	10.0	0,71	0,86	X

PEDOT/Zr/Silane の実験条件

【0094】

【表10】

実験	腐食		接着点数		表面接触電気抵抗 (mオーム/平方インチ)		
	2024 T3	7075 T6	2024 T3	7075 T6	2024 T3	7075 T6	6061 T6
PPY 10	4.75	8.0	0	0	1.21	2.06	0.42
PPY 15	-	9.0	-	9.8	-	-	0.69
PPY 16	7.2	8.7	9.75	9.8	-	-	-
PPY 17	-	9.3	-	9.8	-	-	-
PPY 18	5.0	8.2	9.8	9.8	-	-	-
PPY 19	6.2	8.5	4.05	8.05	-	-	-
PPY 20	7.0	8.0	9.8	9.8	-	-	-
PPY 21	4.6	7.6	9.75	9.8	-	-	-
PPY 22	5.3	7.3	5.1	8.5	-	-	-
PPY 23	-	9.0	-	9.7	-	-	-
PPY 24	-	9.5	-	9.45	-	-	-
PPY 25	-	9.3	-	9.6	-	-	-
PPY 26	-	8.5	-	9.5	-	-	-
PPY 27	-	8.5	-	7.05	-	-	-
PPY 28	-	9.2	-	9.8	-	-	-
PPY 29	-	8.8	-	9.75	-	-	-
PPY 30	-	8.5	-	9.75	-	-	-
PPY 31	-	8.7	-	9.75	-	-	-
PPY 32	-	8.4	-	9.75	-	-	-
PPY 33	-	9.0	-	9.7	-	-	-
PPY 34	-	8.5	-	9.7	-	-	-
PPY 35	-	8.6	-	9.55	-	-	-
PPY 36	-	8.0	-	9.7	-	-	-
PPY 37	-	9.0	-	9.75	-	-	-
PPY 38	-	< 9.3	-	9.8	-	-	-
PPY 39	-	< 9.3	-	9.8	-	-	-
PPY 40	-	< 9.3	-	9.8	-	-	-
PPY 41	-	< 9.3	-	9.8	-	-	-
PPY 42	-	9.3	-	9.75	-	-	-
PPY 43	-	< 9.3	-	9.8	-	-	-
PPY 44	-	< 9.3	-	9.8	-	-	-
PPY 45	-	< 9.3	-	8.65	-	-	-
PPY 46	-	< 9.3	-	9.8	-	-	-
PPY 47	-	< 9.3	-	9.8	-	-	-
アロジン1200S	10.0	10.0	10.0	10.0	0,71	0,86	X

PPY/Zr/Silaneの実験条件

10

20

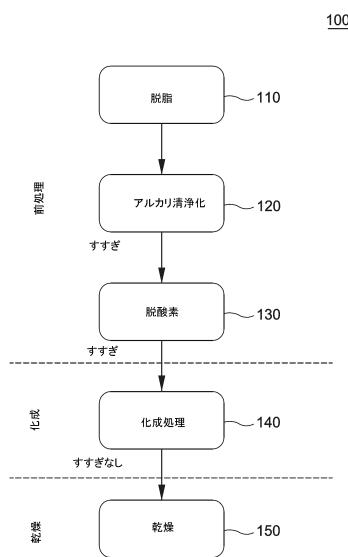
30

40

【0095】

本発明人らは、いくつかの具体例を使用して本発明を考察し記述してきたが、当業者であれば、本発明人らの教示がそのように限定されないことを認識するであろう。より具体的には、本発明の方法および被覆は、その後塗布される有機被覆（複数可）の腐食保護および／もしくは接着、ならびに／または低い表面接触電気抵抗を必要とする事実上任意の用途において、特に、六価クロムに関連する問題に關係する用途において使用され得ることを理解されたい。したがって、本発明の方法および被覆は、航空用途に加え、任意の自動車、海洋、建築、工業または家庭内使用に適用可能となり得、したがって、本明細書に添付の特許請求の範囲によってのみ限定されるべきであることを理解されたい。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.CI. F I
C 0 9 D 179/02 (2006.01) C 0 9 D 179/02
C 2 3 C 22/34 (2006.01) C 2 3 C 22/34

(72)発明者 イサヒレ - エチエベリア , ウソア
スペイン国 ギプスコア , 2 0 7 5 0 スマイア , ハラテギ カレア 3 - 2 - ベー
(72)発明者 スピジヤガ - アルコルタ , オイヤナ
スペイン国 ギプスコア , 2 0 1 2 0 エルナニ , サンタ バーバラ 9 0
(72)発明者 コロマ - モゾ , パトリシア サンタ
スペイン国 アラバ , 0 1 0 1 2 ビトリア - ガステイツ , クッチャ 4 - 4 アー
(72)発明者 ラペーナ - レイ , ニエベス
スペイン国 2 8 0 1 5 マドリード , 1 アー , カジェ ブラスコ デ ガライ 5 5

審査官 仁科 努

(56)参考文献 欧州特許出願公開第0 1 8 8 7 1 0 5 (EP, A 1)
特開2 0 0 2 - 0 3 5 6 8 5 (JP, A)
特開2 0 0 7 - 0 2 1 7 6 4 (JP, A)
国際公開第2 0 0 9 / 0 1 9 8 5 5 (WO, A 1)
米国特許第0 6 7 3 6 9 0 8 (US, B 1)
特開2 0 0 2 - 3 4 8 4 8 8 (JP, A)
国際公開第2 0 0 3 / 0 2 7 2 0 3 (WO, A 1)
特開平1 1 - 0 6 1 4 2 9 (JP, A)
欧洲特許出願公開第0 0 6 2 3 1 5 9 (EP, A 1)
米国特許出願公開第2 0 0 4 / 0 0 0 9 3 0 0 (US, A 1)
米国特許出願公開第2 0 0 6 / 0 1 3 4 3 3 9 (US, A 1)
特許第5 2 4 9 9 2 5 (JP, B 2)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

C 0 9 D 2 0 1 / 0 0
C 0 9 D 7 / 1 2
C 0 9 D 1 6 5 / 0 0
C 0 9 D 1 7 9 / 0 2
C 0 9 D 1 8 3 / 0 0
C 2 3 C 2 2 / 3 4