

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4805280号
(P4805280)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月19日(2011.8.19)

(51) Int.Cl. F I
C 2 5 D 11/18 (2006.01) C 2 5 D 11/18 3 0 1 G
C 2 5 D 11/14 (2006.01) C 2 5 D 11/14 B
C 2 5 D 11/18 3 1 2

請求項の数 15 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2007-555079 (P2007-555079)	(73) 特許権者	505277484
(86) (22) 出願日	平成17年11月14日(2005.11.14)		ユナイテッド ステイツ オブ アメリカ
(65) 公表番号	特表2008-530362 (P2008-530362A)		アズ レプレゼンテッド バイ ザ セ
(43) 公表日	平成20年8月7日(2008.8.7)		クレタリー オブ ザ ネイビー エト
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/041425		アル.
(87) 国際公開番号	W02006/088520		THE UNITED STATES O
(87) 国際公開日	平成18年8月24日(2006.8.24)		F AMERICA, as repres
審査請求日	平成20年10月28日(2008.10.28)		ented by THE SECRET
(31) 優先権主張番号	11/058,533		ARY OF THE NAVY, et
(32) 優先日	平成17年2月15日(2005.2.15)		al.
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国 メリーランド州 パツゼ
			ント リバー リルジェンクランツ ロー
			ド 47076 ネイヴァル エア ウォ
			ーフェア センター エアクラフト ディ
			ヴィジョン ビルディング 435 スイ
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リン酸陽極酸化アルミニウムの封孔処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リン酸陽極酸化アルミニウム及びリン酸陽極酸化アルミニウム合金の封孔処理方法であって、

溶液 1 リットルあたり 0 . 0 1 ~ 2 2 グラムの 3 価クロム化合物、

0 . 0 ~ 1 2 グラムの範囲の四フッ化ホウ酸アルカリ金属塩、六フッ化ケイ酸アルカリ金属塩及びこれらの混合物の群から選択される少なくとも 1 のフッ素化合物、

0 . 0 1 ~ 1 2 グラムの範囲の六フッ化ジルコン酸アルカリ金属塩、

0 . 0 0 1 ~ 1 0 グラムの範囲の少なくとも 1 の 2 価亜鉛化合物、

0 . 0 ~ 1 0 グラムの範囲の少なくとも 1 の水溶性濃化剤、並びに

0 . 0 ~ 1 0 グラムの少なくとも 1 の水溶性界面活性剤

を含む 2 . 5 ~ 5 . 5 の pH の範囲の酸性水溶液でリン酸陽極酸化アルミニウム及びリン酸陽極酸化アルミニウム合金を処理し、耐蝕性を向上させ接着結合強度を維持する処理方法。

【請求項 2】

前記 2 価亜鉛化合物が、溶液 1 リットルあたり 0 . 1 ~ 2 . 0 グラムの範囲である、請求項 1 の処理方法。

【請求項 3】

前記酸性水溶液の pH が 3 . 7 ~ 4 . 0 の範囲であり前記酸性水溶液の温度が室温付近から 9 3 . 3 の範囲である、請求項 1 の処理方法。

【請求項 4】

前記 3 価クロム化合物が 4 . 0 ~ 8 . 0 グラムの範囲の水溶性化合物であり、前記六フッ化ジルコン酸アルカリ金属塩が 6 . 0 ~ 1 0 グラムの範囲の水溶性化合物であり、前記フッ素化合物が 0 . 1 2 ~ 1 . 2 グラムの範囲の水溶性化合物である、請求項 1 の処理方法。

【請求項 5】

前記水溶性濃化剤が 0 . 5 ~ 1 . 5 グラムの範囲であり、前記水溶性界面活性剤が 0 . 5 ~ 1 . 5 グラムの範囲である、請求項 1 の処理方法。

【請求項 6】

前記フッ素化合物が前記酸性水溶液中に 0 . 2 4 ~ 0 . 3 6 グラム存在し、前記リン酸陽極酸化アルミニウム又は前記リン酸陽極酸化アルミニウム合金がその後に 9 3 . 3 以下の温度で水洗される、請求項 1 の処理方法。

10

【請求項 7】

前記水溶性濃化剤が前記酸性水溶液 1 リットルあたり 0 . 5 ~ 1 . 5 グラムの範囲の量で存在するセルロース化合物である、請求項 1 の処理方法。

【請求項 8】

前記 3 価クロム塩が硫酸クロムである、請求項 1 の処理方法。

【請求項 9】

前記六フッ化ジルコン酸アルカリ金属塩が六フッ化ジルコン酸カリウム塩である、請求項 1 の処理方法。

20

【請求項 10】

前記 3 価クロム塩が 4 . 0 ~ 8 . 0 グラムの範囲の硫酸クロムであり、前記六フッ化ジルコン酸アルカリ金属塩が 6 . 0 ~ 1 0 グラムの範囲の六フッ化ジルコン酸カリウム塩であり、前記四フッ化ホウ酸アルカリ金属塩が 0 . 2 4 ~ 0 . 3 6 グラムの範囲である、請求項 1 の処理方法。

【請求項 11】

前記 2 価亜鉛化合物が酢酸亜鉛及び硫酸亜鉛の少なくとも 1 である、請求項 1 の処理方法。

【請求項 12】

前記水溶性界面活性剤が水溶性非イオン性、アニオン性、カチオン性からなる群から選択される、請求項 1 の処理方法。

30

【請求項 13】

前記硫酸亜鉛が 0 . 1 ~ 5 . 0 グラムの範囲の量において水溶液中に存在する、請求項 11 の処理方法。

【請求項 14】

前記 3 価クロム化合物が 4 . 0 ~ 8 . 0 グラムの範囲の量において水溶液中に存在し、四フッ化ホウ酸アルカリ金属塩と六フッ化ケイ酸アルカリ金属塩の前記混合物が 0 . 0 0 1 ~ 1 2 グラムの範囲の量において前記水溶液中に存在する、請求項 1 の処理方法。

【請求項 15】

請求項 1 の封孔処理方法により被覆されたリン酸陽極酸化アルミニウム及びリン酸陽極酸化アルミニウム合金。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

(政府関係であることの陳述)

本発明はアメリカ合衆国政府の職員によってなされたものであり、それはアメリカ合衆国政府によって政府目的で製造または使用され、その製品またはその使用のためのいかなるロイヤリティの支払いも発生しない。

【0002】

本発明はリン酸陽極処理されたアルミニウム及びその合金上に薄膜または被膜を形成さ

50

せるための処理方法に関する。前記被膜系にはリン酸陽極酸化アルミニウム、追加の後処理または封孔被膜、好適には粘着結合プライマーまたは他の追加被膜を含む。リン酸陽極酸化アルミニウム被膜は非常に多孔性に富み、そのため耐蝕性が劣る性質がある。しかし、この被膜は優れた接着性を有する。従って、この陽極酸化被膜は、接着性を妨害しないよう耐蝕性を高める後処理または封孔被膜を施すことにより有用になりうる。本発明の性能・特徴により、リン酸陽極酸化被膜を、現在実用化されていない無塗装に対する用途、腐蝕しやすく痛みやすいクロム酸陽極酸化アルミニウム及びF P Lエッチング（いずれもクロム酸を含む）を代替する用途、非クロム酸系の結合プライマーの使用へ置き換えた全ての接着結合への用途、及び他の陽極酸化被膜と比較して被膜の消耗や重量を減少させることができる一般的な用途に使用できる。

10

【0003】

本発明はリン酸陽極酸化アルミニウムの耐蝕性を維持改善する処理方法に関する。特に、本発明は、リン酸陽極酸化アルミニウム及び陽極酸化アルミニウム合金の封孔処理方法に関する。3価クロム後処理（TCP）処理方法には、有効量の少なくとも1の水溶性3価クロム化合物、六フッ化ジルコン酸アルカリ金属塩、少なくとも1の四フッ化ホウ酸アルカリ金属塩及び/または六フッ化ケイ酸塩、少なくとも1の2価亜鉛化合物、及び有効量の水溶性濃化剤及び/または水溶性界面活性剤を含有する酸性水溶液を含む。

【背景技術】

【0004】

陽極酸化アルミニウムは通常、多様な封孔過程及び組成物を用いる処理方法により、陽極酸化後に封孔されるかまたは後処理される。現状の陽極酸化アルミニウムに適用される高性能な後処理方法または封孔剤は、6価クロムを用いた化学処理に基づくものである。6価クロムは猛毒であり発がん性を有することが知られている。そのため、これらの保護膜形成に用いられる溶液及び被膜自体は有毒である。しかし、この薄膜または被膜は接着性がよく、陽極酸化アルミニウムの耐蝕性が向上する。典型的には、封孔被膜は昇温して陽極酸化被膜上に形成するものであり、通常は浸漬または噴霧処理方法により付着させる。軍事目的または商業目的の仕様で後処理が必要となる場合があり、それぞれにおいて施される被膜が異なりうる。すなわち、アルミニウムの化成被膜の場合のように、全ての陽極酸化アルミニウムに対して唯一の「後処理」の仕様しか存在しない訳ではない。

20

【0005】

また、環境法、行政命令及び地方安全衛生（OSH）規制により、軍事的及び商業的利用者は6価クロムを使用しない処理法を探索している。陽極酸化アルミニウムの場合、陽極酸化薄膜及び基板金属は比較的は無害である。但し6価クロム処理がさらに要求される場合には、これらの被膜は有毒になる。陽極酸化アルミニウムの被膜に用いられる他の組成物には6価クロムを含まないものも存在するが、これらの技術的性能は6価クロムを用いた被膜よりも劣っている。さらに、6価クロムの使用は規制が厳しくなるに従い、より高価なものになりつつある。将来、EPA（経済連携協定）により制約が課せられると高コストのため入手不可能になりうる。このように、現存する6価クロム処理は、優れた耐蝕性及び塗料のようなコーティングとの接着結合性を低コストで提供する点で技術的性能がぬきんでている一方、ライフサイクルコスト、環境面及びOSHの観点からは、6価クロム被膜は人間及び環境の両者に有害である。

30

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

接着結合に関しては、リン酸陽極酸化はクロム酸陽極酸化の代替技術として導入された。リン酸陽極酸化被膜は優れた接着結合性能を提供するが、アルミニウム層の腐蝕を十分防ぐことはできない。通常であれば陽極酸化封孔剤を他の種々の陽極酸化被膜に適用して耐蝕性能を向上させるが、リン酸陽極酸化被膜の場合は、接着結合性能が著しく低下するために一般には適用しない。その結果、リン酸陽極酸化被膜の耐蝕処理はクロム酸結合プライマーまたは汎用プライマーによってなされることとなる。リン酸陽極酸化被膜は柱状

50

構造でかつ多孔性であるという特徴を有し、このために接着結合性能が向上する。しかし、柱状、多孔質の構造は同時に腐蝕性も向上させるため、特にリン酸陽極酸化被膜では防蝕が困難となる。例えば、軍用機に広く用いられるリン酸陽極酸化した「ハニカム」構造のコア材料は、保護被膜に傷がつくと使用中にすぐ腐蝕するため、陽極酸化被膜の接着結合性能に悪影響を与えないような耐蝕封孔剤が有用となりうる。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は室温またはそれ以上の温度、すなわち約93（華氏200度）以下の温度におけるリン酸陽極酸化アルミニウム及びその合金の後処理または封孔処理方法に関する。より具体的には、本発明は耐蝕性を向上させ、塗装接着等の接着結合性を維持するための、リン酸陽極酸化アルミニウム及びその合金の後処理方法に関する。本発明の3価クロム後処理（TCP）組成物は、約pH2.5～5.5、好ましくは2.5～4.5、3.4～4.0の酸性水溶液を含み、前記酸性水溶液1リットルあたりに約0.01～22グラムの水溶性3価クロム組成物、約0.01～12グラムの六フッ化ジルコン酸アルカリ金属塩、約0.0～12または0.001～12グラムの四フッ化ホウ酸アルカリ金属塩、六フッ化ケイ酸アルカリ金属塩、種々の組合せまたは任意の割合の混合物から選択される少なくとも1のフッ素化合物、0.001～10グラムの水溶性2価亜鉛化合物、0～10グラム、好適には0～2グラムの少なくとも1の水溶性濃化剤、0～10グラム、好適には0～2.0グラムの少なくとも1の水溶性の非イオン性、カチオン性、アニオン性界面活性剤または保湿剤を含む。

【0008】

このように本発明は、リン酸陽極酸化アルミニウム及びその合金の接着性を維持し耐蝕性を向上させるための処理に用いる、3価クロム化合物、六フッ化ジルコン酸アルカリ金属塩、四フッ化ホウ酸塩及び/または六フッ化ケイ酸塩を含む酸性水溶液を提供する。

【0009】

本発明の別の目的は、リン酸陽極酸化アルミニウム及びその合金を封孔するための、有効量の3価クロム塩及び六フッ化ジルコン酸塩を含む約2.5～5.5の範囲のpHを有する安定な酸性水溶液を提供することである。

【0010】

さらに本発明は、室温以上の温度において、リン酸陽極酸化アルミニウム及びその合金を封孔処理するための約3.7～4.0の範囲のpHを有する安定な酸性水溶液であって、3価クロム塩及び六フッ化ジルコン酸塩を含み、実質的に6価クロムを含まない酸性水溶液を提供する。

【0011】

本発明のこれら及び他の目的物は、添付の図1～9（写真）と共に詳細な説明を参照することによって明確になるであろう。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

より具体的には、本発明は、約2.5～5.5の範囲のpH、好適には約2.5～4.5または3.7～4.0の範囲のpHを有する酸性水溶液を用いてリン酸陽極酸化アルミニウム及びその合金を封孔し、陽極酸化アルミニウムの接着結合性を維持し、耐蝕性を向上させるための処理方法に関する。前記処理方法は、約0.01～22グラム、好適には約4.0～8.0グラム、例えば6グラムの少なくとも1の水溶性3価クロム組成物、約0.01～12グラム、好適には6.0～12グラム、例えば8.0グラムの少なくとも1の六フッ化ジルコン酸アルカリ金属塩、約0.0～12または約0.001～12グラムの、好適には約0.12～1.2グラム、例えば0.24～0.36グラムの少なくとも1の四フッ化ホウ酸アルカリ金属塩、六フッ化ケイ酸アルカリ金属塩及び種々の組合せまたは任意の割合の混合物から選択される少なくとも1のフッ素化合物、及び0.001～10グラム、好適には0.1～5.0グラムまたは1.0～2.0グラムの硫酸亜鉛等の少なくとも1の水溶性2価亜鉛化合物を含む酸性水溶液を用いることを含む。

【0013】

ある特定の処理において、リン酸陽極酸化されるアルミニウムの物理的特性（例えば陽極酸化層の物理的サイズ等）によっては、溶液に濃化剤を添加して溶液の蒸発を低下させ、噴霧及び塗布工程中における至適な薄膜の形成を補助する場合もある。これはまた塗装の接着性を低下させる粉末を形成しにくくする。さらに、濃化剤の添加は、大面積への適用において適切な薄膜形成を補助し、前段階からの処理方法中に基板上に残存する洗浄水の希釈効果を和らげる働きがある。この添加物により、すじの無い、色見のよい耐蝕性の薄膜が得られる。水溶性濃化剤としてはセルロース化合物等が知られ、1リットルの水溶液あたり約0.0から10グラム、好適には0.0～2.0グラム、より好適には0.5～1.5グラムの範囲、例えば1.0グラムの量を酸性水溶液中に存在させてもよい。陽極酸化アルミニウムの特徴によっては、有効量の少なくとも1の水溶性界面活性剤または保湿剤を、酸性水溶液1リットルあたり約0.0～10グラム、好適には0.0～2.0グラム、より好適には0.5～1.5グラムの範囲、例えば1.0グラムの量を酸性水溶液に添加してもよい。これらの水溶性界面活性剤または保湿剤は公知であり、非イオン性、カチオン性、アニオン性界面活性剤からなる群から選択される。

10

【0014】

3価クロムは水溶性の3価クロム化合物として、好適には3価クロム塩として添加される。具体的には、本発明の酸性水溶液を調製する際に、クロム塩を溶液に添加して、原子価がプラス3価である水溶状態のクロムとなるようにすることが好都合である。例えば、好適なクロム化合物としては、 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{KCr}_2(\text{SO}_4)_2$ 及びこれらの化合物の任意の混合物または組合せの形で溶液中に調製することができる。アルミニウム基材は、リン酸陽極酸化アルミニウムまたは重量比60%以上のアルミニウムを含む陽極酸化アルミニウム合金のいずれかである。好適な3価クロムの濃度は、1リットルの水溶液あたり約4.0～8.0グラムの範囲または6.0グラムである。3価クロム化合物がこれらの好適な範囲で存在すると特に良好な結果が得られることが分かっている。金属フッ化ジルコン酸塩の酸性溶液への好適な添加量は、溶液1リットルあたり約6.0～10グラムの範囲または8.0グラムである。

20

【0015】

リン酸陽極酸化アルミニウムの処理または封孔は、室温付近の低温または約93.3以下の温度で実施することができる。加熱器具が不要になる点で、室温での処理が望ましい。封孔被膜は当業者に公知の風乾、例えばオープン乾燥、強制風乾、赤外線ランプへの露出等で行ってもよい。本発明の趣旨において、リン酸陽極酸化アルミニウム及び陽極酸化アルミニウム合金という用語には、当業者に公知の方法によりリン酸陽極酸化されたアルミニウム及びその合金が含まれる。

30

【0016】

いくつかの処理では、四フッ化ホウ酸アルカリ金属塩及び/または六フッ化ケイ酸塩が、当該化合物の溶解度の上限以内で1リットルあたり0.001グラムの低濃度の量において酸性溶液に添加される。例えば、フッ化ジルコン酸塩の重量を基準として、約50重量%のフッ化ケイ酸塩が添加される。換言すれば、1リットルあたり8.0グラムのフッ化ジルコン酸塩、1リットルあたり約4.0グラムのフッ化ケイ酸塩が当該溶液に添加される。例えば、変法としては、フッ化ジルコン酸塩の重量を基準として約0.01～100重量%のフッ化ホウ酸塩を添加する。好適には、フッ化ジルコン酸塩の重量を基準として約1～10重量%、例えば約3重量%のフッ化ホウ酸塩を添加する。具体例としては、1リットルあたり約8.0グラムのフッ化ホウ酸カリウム塩、1リットルあたり約6.0グラムの塩基性硫酸クロム(III)、1リットルあたり約0.1～5.0グラムの2価硫酸亜鉛、及び1リットル中約0.12～1.2グラムの四フッ化ホウ酸カリウム塩及び/または六フッ化ケイ酸塩を含む。フッ化ホウ酸塩及び/または六フッ化ケイ酸塩のような安定剤添加により、pHが約2.5～5.5の間に維持され溶液が安定化するという重要な結果が得られる。しかし、pHを約2.5～5.5以下の範囲、例えば約3.25～3.5に維持するために、前処理液に有効量の希釈酸または塩基を添加してpHを微調

40

50

節する必要が生じる場合もありうる。

【 0 0 1 7 】

前記組成物または酸性溶液には、2価亜鉛化合物を含まない組成物と比較しリン酸陽極酸化被膜の耐蝕性をさらに向上させるために、亜鉛化合物を含めてもよい。当該溶液中の成分は水中で混合され、それ以上の化学的操作をせずに使用できる。0.001～10グラムの範囲内の必要な濃度において水中に溶解させ、溶液中で他の化合物と共存できる化合物であればいかなる2価亜鉛でも供給できる。特に好適な成分としては、例えば、酢酸亜鉛、テルル化亜鉛、テトラフルオロホウ酸亜鉛、モリブデン酸亜鉛、六フッ化ケイ酸亜鉛、硫酸亜鉛等、及びそれらの任意の割合での組合せが挙げられる。

【 0 0 1 8 】

10

以下の実施例は、本発明の安定な封孔被膜溶液、並びにリン酸陽極酸化アルミニウム及びその合金の耐蝕性を向上させつつ接着特性を維持するための、当該溶液の使用を示すものである。

【 0 0 1 9 】

< 実施例 1 > T C P 5 P Z 2

溶液1リットルあたり約3.0グラムの塩基性硫酸クロム(III)、約4.0グラムの六フッ化ジルコン酸カリウム塩及び約1.0グラムの硫酸亜鉛を含む、リン酸陽極酸化アルミニウム及びアルミニウム合金の後処理に用い、耐蝕有色被膜を形成させる約3.45～4.0の範囲のpHを有する安定酸性水溶液。

【 0 0 2 0 】

20

< 実施例 2 > T C P 5 B 3

溶液1リットルあたり約3.0グラムの塩基性硫酸クロム(III)、約4.0グラムの六フッ化ジルコン酸カリウム塩及び約0.12グラムの四フッ化ホウ酸亜鉛塩を含む、リン酸陽極酸化アルミニウム及びアルミニウム合金の後処理に用い、耐蝕被膜を形成させる安定酸性水溶液。

【 0 0 2 1 】

< 実施例 3 > T C P 5 B 3 Z 4

溶液1リットルあたり約3.0グラムの塩基性硫酸クロム(III)、約4.0グラムの六フッ化ジルコン酸カリウム塩、約0.12グラムの四フッ化ホウ酸亜鉛塩及び約2.0グラムの硫酸亜鉛を含む、リン酸陽極酸化アルミニウム及びアルミニウム合金の後処理に用い、耐蝕有色被膜を形成させる安定酸性水溶液。

30

【 0 0 2 2 】

表1に、リン酸陽極酸化アルミニウム合金の後処理に用いる本発明の3実施例の腐蝕性評価を、実施例2の被膜組成物と比較して示す。実施例3(T C P 5 B 3 Z 4)及び実施例1(T C P 5 P Z 2)は平均してより高い評価を示した。

【 0 0 2 3 】

表1 A S T M B 1 1 7 塩水噴霧による1000時間暴露後の、封孔剤処理済2024-T3アルミニウム合金リン酸陽極酸化物の耐蝕性

【表 1】

ASTM B 117 塩水噴霧法 1000 時間暴露後の
封入材付 き 2024-T3 アルミニウム 合金 リン 酸陽極酸化物 の耐蝕性

適用特許	TCP 被膜 組成物	常温 10 分間	常温 40 分間	37.8° 10 分間	65.6° 5 分間
米国特許第 6500532 号	実施例 2 5B3	0	6.7	5.7	3
本発明 米国特許第 6663700 号 米国特許第 6669764 号	実施例 3 5B3Z4	0	1	0	8
本発明 米国特許第 6663700 号 米国特許第 6669764 号	実施例 1 5PZ2	0	7.7	7.7	6
注： 各評価値 とも 同一の被膜及び暴露によるパネル 3 枚の平均値 ASTM D 1654 に基づく腐食評価					

10

【0024】

< 実施例 4 >

1 リットルあたり 3.0 グラムの塩基性硫酸クロム (III)、1 リットルあたり 4.0 グラムの六フッ化ジルコン酸カリウム塩を脱イオン水に添加した。希釈水酸化カリウムまたは希硫酸を用い、pH 3.25 ~ 3.60 の状態で 14 日間維持した。14 日後、pH 3.90 ± 0.05 に調製し一晩静置した。溶液を使用に供した。

20

【0025】

< 実施例 5 >

1 リットル中 3.0 グラムの塩基性硫酸クロム (III)、同 4.0 グラムの六フッ化ジルコン酸カリウム塩、同 0.12 グラムの四フッ化ホウ酸カリウム塩を脱イオン水に添加した。溶液を 10 日程度または pH が 3.75 ~ 4.00 の間に上昇するまで保持した。溶液を使用に供した。

【0026】

< 実施例 6 >

実施例 4 において、最初の混合中に 1 リットルあたり 1.0 グラムの硫酸亜鉛を添加した。溶液を使用に供した。

30

【0027】

< 実施例 7 >

実施例 4 において、最初の混合中に 1 リットルあたり 2.0 グラムの硫酸亜鉛を添加した。溶液を使用に供した。

【0028】

< 実施例 8 >

以下のように、リン酸陽極酸化アルミニウムの後処理を行い、被膜を形成させた。全体を通じ、ASTM D 3933「構造接着結合 (リン酸陽極酸化) のためのアルミニウム表面処理標準手順」によるリン酸陽極酸化処理方法に従った。7.6 cm × 25.4 cm × 0.8 cm (3 インチ × 10 インチ × 0.32 インチ) のアルミニウム合金パネルをリン酸陽極酸化処理方法にて陽極酸化した直後に、脱イオン水で 2 回パネルを洗浄した。水洗直後、実施例 6 または実施例 7 のいずれかの溶液に常温で 10 分間、パネルを浸漬した。浸漬の直後、脱イオン水で 2 回洗浄した。パネルを常温で風乾した後、ASTM B 117 に従い中性塩水噴霧法に供した。被検パネルは試験負荷中 15 の棚に保持した。無封孔リン酸陽極酸化 (PAA) パネルを参照として、被検被覆物に併置し試験した。

40

【0029】

図 2 及び図 3 (写真) に、実施例 5 及び実施例 6 の組成物による特性を示す。図 1 (写真) に、ASTM B 117 中性塩水噴霧法による暴露後の無封孔 PAA パネルを示す

50

。図 2 及び図 3 の後処理により、図 1 の後処理を行わないものと比較して耐蝕性が向上した。

【 0 0 3 0 】

< 実施例 9 >

被検物を実施例 8 と同様に陽極酸化させた。本実施例においては、実施例 5 及び実施例 7 の組成物（溶液）を 37 . 8 （華氏 100 °）に加熱し、パネルを合計 10 分間浸漬した。図 4 及び図 5（写真）に、ASTM B 117 中性塩水噴霧法に 1000 時間暴露後の腐蝕特性を示す。実施例 7 の組成物では、実施例 5 の組成物と比較して耐蝕性が明らかに向上していた。

【 0 0 3 1 】

< 実施例 10 >

被検物を実施例 8 と同様に陽極酸化させた。本実施例においては、実施例 5 及び実施例 7 の組成物（溶液）を 23 . 8 （華氏 75 °）の室温条件に維持し、パネルを合計 40 分間浸漬した。図 6 及び図 7（写真）に、ASTM B 117 中性塩水噴霧法による 1000 時間暴露後の耐蝕特性を示す。

【 0 0 3 2 】

< 実施例 11 >

被検物を実施例 8 と同様に陽極酸化させた。本実施例においては、実施例 5 及び実施例 6 の組成物（溶液）を 65 . 6 （華氏 150 °）に加熱し、パネルを合計 5 分間浸漬した。図 6 及び図 7（写真）に、ASTM B 117 中性塩水噴霧法による 1000 時間暴露後の耐蝕特性を示す。表 2 に、ASTM D 1654 による数値評価に基づく、各実施例の耐蝕性能の結果を比較して示す。ASTM 評価法上の最良スコアは 10 であり、これは被検パネルに腐蝕がほとんど存在しないことを意味する。評価が 1 まで下がる時は、パネル表面のほぼ 100 % が腐蝕したことを表す。表 2 のデータから、リン酸陽極酸化アルミニウム及びその合金の後処理または封孔において、本発明の処理方法は従来法に比べて明らかに向上している。

【 0 0 3 3 】

表 2 前記組成物（溶液）及び本発明の処理方法により処理されたパネルの腐蝕数値評価は ASTM D 1654 に基づき、最高 10（無腐蝕）から後処理のない最低 1（完全腐蝕）の評価値に渡る。評価値は、各条件における評価パネル 3 枚の平均値を掲載してある。

【 表 2 】

水溶性酸性溶液 の組成	処理 条件			
	常温 (23.9°) 10 分浸漬 (実施例 8)	常温 (23.9°) 40 分浸漬 (実施例 10)	37 . 8° 10 分浸漬 (実施例 9)	65 . 6° 10 分浸漬 (実施例 11)
参照 (後処理 なし)	0 24 時間後	NA	NA	NA
実施例 5	NA	6 . 7 1000 時間 塩水噴霧後	5 . 7 1000 時間 塩水噴霧後	3 1000 時間 塩水噴霧後
実施例 6	0 96 時間 塩水噴霧後	7 . 7 1000 時間 塩水噴霧後	7 . 7 1000 時間 塩水噴霧後	6 1000 時間 塩水噴霧後
実施例 7	0 96 時間 塩水噴霧後	1 1000 時間 塩水噴霧後	0 1000 時間 塩水噴霧後	8 1000 時間 塩水噴霧後

【 0 0 3 4 】

本発明の目的においては、水溶性界面活性剤または保湿剤を、1 リットル中約 0 ~ 10

グラム、好適には約 0.5 ~ 1.5 グラムの範囲で 3 価クロム溶液に添加することができる。前記界面活性剤を水溶液に添加すると、処理組成物の広がり防止する表面張力が低下してぬれ性が向上し、被覆表面の被膜が均一になる。界面活性剤としては非イオン性、アニオン性及びカチオン性界面活性剤からなる群から選択される少なくとも 1 の水溶性組成物が挙げられる。必要な濃度において溶解しうる公知の水溶性界面活性剤としては、モノカルボキシイミドアゾリン、アルキル硫酸ナトリウム塩（DUPONOL（登録商標））、トリデシロキシポリ（アルキルエノキシエタノール）エトキシ化またはプロポキシ化アルキルフェノール（IGEPAI（登録商標））、アルキルスルホンアミド、硫酸アルカリール、パルミチックアルカノールアミド（CENTROL（登録商標））、オクチルフェニルポリエトキシエタノール（TRITON（登録商標））、ソルビタンモノパルミテート（SPAN（登録商標））、ドデシルフェニルポリエチレングリコールエーテル（例えば TERGITROL（登録商標））、アルキルピロリドン、ポリアルコキシ化脂肪酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸及びこれらの混合物が挙げられる。他の公知の水溶性界面活性剤としては、アルキルフェノールアルキルオキシレート、好適にはノニルフェノールエフィルオキシレートであって、フェニル環に少なくとも 1 のスルホン酸置換基及び脂肪族アミンを伴うエチレンオキシド付加物を有する種々のアニオン性界面活性剤が挙げられる。他の公知の水溶性界面活性剤は、「界面活性剤及び界面活性作用系」（第 3 版カーク・オスマー化学大事典、ジョン・ワイリー & サンズ社出版）に示されている。

【0035】

表面積が広いために浸漬できない場合や、垂直面に噴霧する場合には、表面における水溶液との接触条件を維持するために濃化剤を添加する。使用する濃化剤としては水溶性無機及び有機濃化剤が公知であり、例えば 3 価クロム溶液に対して有効量（酸性溶液 1 リットルあたり 0 ~ 10 グラム、好適には 0.5 ~ 1.5 グラムの範囲）を添加できる。好適な濃化剤の具体例としては、セルロース化合物、例えばヒドロキシプロピルセルロース（クルセル等）、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロース及びこれらの混合物が挙げられる。次いで好適な濃化剤としては、コロイド状シリカ、ペントナイト等の粘土、でんぷん、アラビアガム、トラガカントガム、寒天及び種々の組合せ等の水溶性無機濃化剤が挙げられる。

【0036】

通常のリン酸陽極酸化法により表面処理した後、前記溶液を浸漬、噴霧または塗布により適用できる。前記溶液は 65℃ まで加温可能であり、浸漬によりリン酸陽極酸化非膜の耐蝕性をさらに向上させるのが最適である。液温及び溶液濃度により、溶液滞留時間を約 1 ~ 60 分で調整できる。滞留後、残存溶液を基板から叩き落とすか、または脱イオン水で十分に洗い流す。良好な性能を発揮させるための、積層した薄膜への追加的な化学的操作は必要ない。しかし、強力な酸化溶液を用いると薄膜の耐蝕性が向上しうる。さらに耐蝕性が向上するのは、薄膜中において 3 価クロムから 6 価クロムが生じるためであると推定される。水溶性封孔組成物は、浸漬タンクの代替として設計された噴霧タンクから噴霧してもよい。そうすれば実際の化合物量は約 3780 リットル（1000 ガロン）から約 114 ~ 189 リットル（30 ~ 50 ガロン）に減少する。

【0037】

本発明の他の特徴は、この保護封孔被膜により、リン酸陽極酸化アルミニウムの耐蝕性が、硫酸、クロム酸、ホウ酸 - 硫酸または他の公知の組成物による陽極酸化物の封孔と同等またはそれ以上となることである。この可能性はこれまで存在せず、従来リン酸陽極酸化を使用できなかった腐食性の環境においても、それが応用できるという新たな潜在的用途を提供するものである。リン酸陽極酸化アルミニウムは、被覆重量が典型的には他の被覆の 10 分の 1 ~ 50 分の 1 である点で非常に有利である。これは顕著な構造成用アルミニウム合金の軽量化及び金属疲労の低減をもたらす。さらに、本発明により、クロム酸陽極酸化に代替する接着結合品として現在導入されているリン酸陽極酸化被覆の特性を向上させることができる可能性が生じる。従来、後処理されないままのリン酸陽極酸化被覆は、耐蝕性は劣るが接着特性は優れていると言われていた。しかしながら本発明は、陽極酸化

アルミニウムの耐蝕性を向上させる一方で、当該被覆の接着結合強度を維持するものである。本発明における用語「溶解性」及び「水溶性」とは、少なくとも本明細書記載の濃度で、本発明の溶液に使用された化合物を含有できるだけの水溶性を意味する。

【 0 0 3 8 】

本発明は多くの具体的な実施例により記載されているが、下記請求項において特定される本発明の範囲を逸脱することなく、他の変形や修正なすことができることは明らかである。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 9 】

【図 1】ASTM - B 1 1 7 塩水噴霧試験により 2 4 時間（ 1 日）暴露させた、後処理なしのリン酸陽極酸化アルミニウム 2 0 2 4 - T 3 の写真である。

10

【図 2】ASTM - B 1 1 7 塩水噴霧試験により 9 6 時間（ 4 日）暴露させた後の、実施例 5 の組成物で後処理（約 2 3 . 9 、 1 0 分浸漬）したリン酸陽極酸化アルミニウム 2 0 2 4 - T 3 の写真である。

【図 3】ASTM - B 1 1 7 塩水噴霧試験により 9 6 時間（ 4 日）暴露させた後の、実施例 6 の組成物で後処理（約 2 3 . 9 、 1 0 分浸漬）したリン酸陽極酸化アルミニウム 2 0 2 4 - T 3 の写真である。

【図 4】ASTM - B 1 1 7 塩水噴霧試験により 1 0 0 0 時間（ 4 2 日）暴露させた後の、実施例 5 の組成物で後処理（約 3 7 . 8 、 1 0 分浸漬）したリン酸陽極酸化アルミニウム 2 0 2 4 - T 3 の写真である。

20

【図 5】ASTM - B 1 1 7 塩水噴霧試験により 1 0 0 0 時間（ 4 2 日）暴露させた後の、実施例 7 の組成物で後処理（約 3 7 . 8 、 1 0 分浸漬）したリン酸陽極酸化アルミニウム 2 0 2 4 - T 3 の写真である。

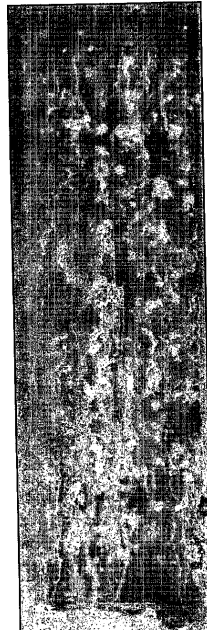
【図 6】ASTM - B 1 1 7 塩水噴霧試験により 1 0 0 0 時間（ 4 2 日）暴露させた後の、実施例 5 の組成物で後処理（約 2 3 . 9 、 4 0 分浸漬）したリン酸陽極酸化アルミニウム 2 0 2 4 - T 3 の写真である。

【図 7】ASTM - B 1 1 7 塩水噴霧試験により 1 0 0 0 時間（ 4 2 日）暴露させた後の、実施例 7 の組成物で後処理（約 2 3 . 9 、 4 0 分浸漬）したリン酸陽極酸化アルミニウム 2 0 2 4 - T 3 の写真である。

【図 8】ASTM - B 1 1 7 塩水噴霧試験により 1 0 0 0 時間（ 4 2 日）暴露させた後の、実施例 5 の組成物で後処理（約 6 5 . 6 、 5 分浸漬）したリン酸陽極酸化アルミニウム 2 0 2 4 - T 3 の写真である。

30

【図 9】ASTM - B 1 1 7 塩水噴霧試験により 1 0 0 0 時間（ 4 2 日）暴露させた後の、実施例 6 の組成物で後処理（約 6 5 . 6 、 5 分浸漬）したリン酸陽極酸化アルミニウム 2 0 2 4 - T 3 の写真である。



【図 3】

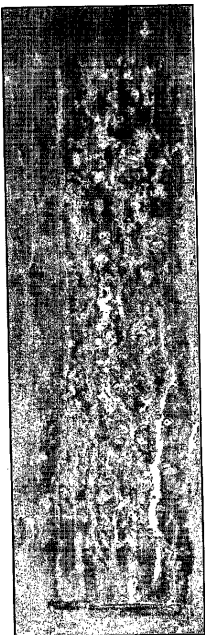


FIG-3

【図 4】

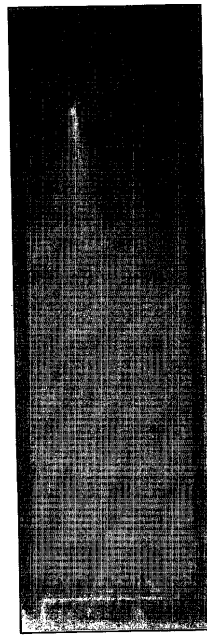


FIG-4

【図 5】

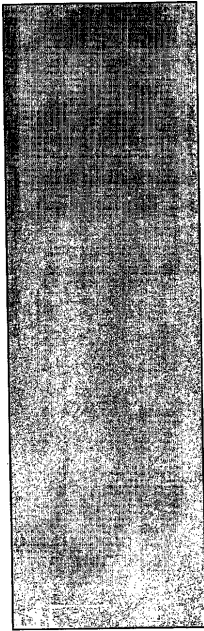


FIG-5

【図 6】

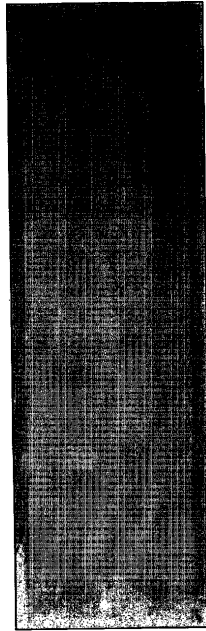


FIG-6

【図 7】

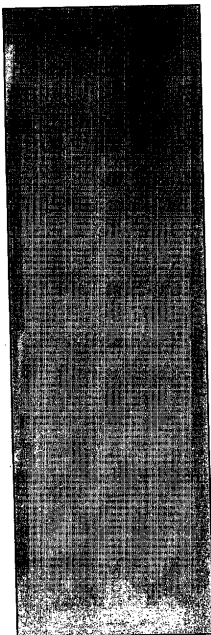


FIG-7

【図 8】

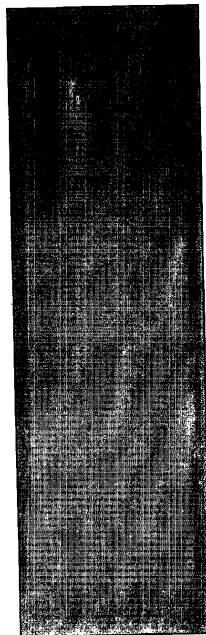


FIG-8

【図 9】

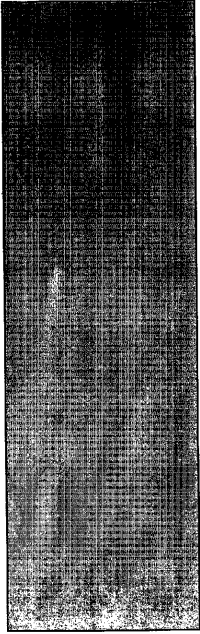


FIG-9

フロントページの続き

(73)特許権者 505277484

ユナイテッド ステイツ オブ アメリカ アズ レプレゼンテッド バイ ザ セクレタリー
オブ ザ ネイビー エト アル.

THE UNITED STATES OF AMERICA, as represented
by THE SECRETARY OF THE NAVY, et al.

アメリカ合衆国 メリーランド州 パツゼント リバー リルジエン克蘭ツ ロード 4707
6 ネイヴァル エア ウォーフェア センター エアクラフト ディヴィジョン ビルディング
435 スイート エイ

Building 435, Suite A, Naval Air Warfare Center Aircraft Division, 47076 Liljencrantz Road,
Patuxent River, MD, U.S.A.

(74)代理人 100106002

弁理士 正林 真之

(74)代理人 100114775

弁理士 高岡 亮一

(74)代理人 100120891

弁理士 林 一好

(74)代理人 100122426

弁理士 加藤 清志

(72)発明者 マツドルフ クレイグ エイ.

アメリカ合衆国 メリーランド州 カリフォルニア スピンネーカー ウェイ 44576

(72)発明者 ニッカーソン ウィリアム シー. ジュニア

アメリカ合衆国 メリーランド州 パタクセント リバー ピーオーボックス 2129

(72)発明者 ベック エリン エヌ.

アメリカ合衆国 メリーランド州 パタクセント リバー ピーオーボックス 43

審査官 國方 康伸

(56)参考文献 特開2001-152392(JP, A)

特表平10-508903(JP, A)

米国特許第06669764(US, B1)

米国特許第06663700(US, B1)

米国特許第06511532(US, B1)

特開平03-122300(JP, A)

特開平04-009597(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C25D 11/18

C25D 11/14