

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5908896号
(P5908896)

(45) 発行日 平成28年4月26日 (2016. 4. 26)

(24) 登録日 平成28年4月1日 (2016. 4. 1)

| | | |
|----------------|---------------|-------------------|
| (51) Int. Cl. | | F I |
| C 2 3 C | 20/08 | (2006. 01) |
| C 0 9 D | 7/12 | (2006. 01) |
| C 0 9 D | 5/08 | (2006. 01) |
| C 0 9 D | 201/10 | (2006. 01) |

| | |
|---------|--------|
| C 2 3 C | 20/08 |
| C 0 9 D | 7/12 |
| C 0 9 D | 5/08 |
| C 0 9 D | 201/10 |

請求項の数 20 (全 21 頁)

| | |
|---------------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2013-514319 (P2013-514319) |
| (86) (22) 出願日 | 平成23年6月8日 (2011. 6. 8) |
| (65) 公表番号 | 特表2013-533923 (P2013-533923A) |
| (43) 公表日 | 平成25年8月29日 (2013. 8. 29) |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US2011/039539 |
| (87) 国際公開番号 | W02011/156438 |
| (87) 国際公開日 | 平成23年12月15日 (2011. 12. 15) |
| 審査請求日 | 平成26年6月6日 (2014. 6. 6) |
| (31) 優先権主張番号 | 61/352, 541 |
| (32) 優先日 | 平成22年6月8日 (2010. 6. 8) |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) |

| | |
|-----------|--|
| (73) 特許権者 | 391008825 |
| | ヘンケル・アクチエンゲゼルシャフト・ウント・コムパニー・コマンディットゲゼルシャフト・アウフ・アクチェン |
| | Henkel AG & Co. KGaA |
| | A |
| | ドイツ連邦共和国 デュッセルドルフ ヘンケルシュトラッセ 67 |
| | Henkelstrasse 67, D-40589 DuesseIdorf, Germany |
| (74) 代理人 | 100100158 |
| | 弁理士 鯨島 睦 |
| (74) 代理人 | 100103115 |
| | 弁理士 北原 康廣 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐食性ゾルーゲル被覆剤および組成物、ならびにその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属成分の被覆用水性有機ゾル - ゲル組成物であって、
 該水性有機ゾル - ゲル組成物の pH が 2 . 5 ~ 5 となるような量での酸、
 酢酸ジルコニウム、酢酸マグネシウムおよびそれらの混合物からなるグループから選択される酢酸金属塩、
 オルガノシラン、および
 水、
 を含む組成物。

【請求項 2】

さらに、所望により界面活性剤を含み、成分は、以下の表 1 に示した重量 % で存在する
 請求項 1 の組成物：

【表 1】

| 成分 | 重量 % |
|---------|----------|
| 酸 | 1.75 - 8 |
| 酢酸金属塩 | 1.5 - 8 |
| オルガノシラン | 10 - 50 |
| 水 | 35 - 85 |
| 界面活性剤 | 0 - 1 |

【請求項 3】

10

成分は、以下の表 2 に示した重量 % で存在する請求項 2 の組成物：

【表 2】

| 成分 | 重量 % |
|---------|----------|
| 酸 | 2 - 4 |
| 酢酸金属塩 | 1.75 - 4 |
| オルガノシラン | 10 - 25 |
| 水 | 55 - 80 |
| 界面活性剤 | 0 - 1 |
| 溶媒 | 6 - 12 |

20

【請求項 4】

被覆組成物が、金属基板に対して噴霧可能で、基板上に 0 . 6 ~ 2 . 5 ミクロン厚の被覆を形成する請求項 1 ~ 3 いずれかに記載の被覆組成物。

【請求項 5】

酸が氷酢酸を含み、オルガノシランがグリシドキシプロピルトリメトキシシランを含み、そして酢酸金属塩が酢酸マグネシウムを含む請求項 1 ~ 4 いずれかに記載の組成物。

【請求項 6】

金属基板の耐食性を改良する方法であって、
請求項 1 ~ 5 いずれかに記載の水性有機ゾル - ゲル組成物を準備すること、
アルミニウム合金基板上に該組成物を配置すること、および
組成物を乾燥し、基板上にゾル - ゲル被覆を形成すること
を含む方法。

30

【請求項 7】

基板は、アルミニウムを含み、該基板上に金属酸化物被覆を有し、ゾル - ゲル被覆は、金属酸化物被覆上に 0 . 6 ~ 2 . 5 ミクロンの厚さで配置され、酸化物被覆のシールを形成し、組成物を配置するステップが、酸化物被覆に組成物を噴霧することを含む請求項 6 の方法。

【請求項 8】

基板が、さらに銅を含有する、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

40

金属酸化物被覆が、酸化ジルコニウム、酸化チタンおよびこれらの混合物からなる群から選択される請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

金属酸化物が、酸化チタンを含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 11】

金属酸化物被覆が、酸化ジルコニウム、酸化チタンおよびこれらの混合物からなる群から選択される請求項 8 の方法。

【請求項 12】

金属酸化物が、酸化チタンを含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 13】

50

請求項 1 ~ 5 いずれかに記載の水性有機ゾル - ゲル組成物を準備すること、アルミニウム合金基板上に該組成物を配置すること、および組成物を乾燥し、基板上にゾル - ゲル被覆を形成することを含む、耐色性を改良する金属基板の製造方法。

【請求項 1 4】

基板は、アルミニウムを含み、該基板上に金属酸化物被覆を有し、ゾル - ゲル被覆は、金属酸化物被覆上に 0 . 6 ~ 2 . 5 ミクロンの厚さで配置され、酸化物被覆のシールを形成し、組成物を配置するステップが、酸化物被覆に組成物を噴霧することを含む請求項 1 3 の製造方法。

【請求項 1 5】

基板が、さらに銅を含有する、請求項 1 4 に記載の製造方法。

【請求項 1 6】

金属酸化物被覆が、酸化ジルコニウム、酸化チタンおよびこれらの混合物からなる群から選択される請求項 1 4 に記載の製造方法。

【請求項 1 7】

金属酸化物が、酸化チタンを含む、請求項 1 4 に記載の製造方法。

【請求項 1 8】

金属酸化物被覆が、酸化ジルコニウム、酸化チタンおよびこれらの混合物からなる群から選択される請求項 1 5 の製造方法。

【請求項 1 9】

金属酸化物が、酸化チタンを含む、請求項 1 5 に記載の製造方法。

【請求項 2 0】

水性有機ゾル - ゲル組成物が、

A) 酸および酢酸金属塩を含む第一パート ; および

B) 有機シランおよびシラン加水分解を起こさない任意成分を含む第二パートを含む 2 成分製品として準備される、請求項 6 に記載の方法であって、

配置される前に、該第一のパートおよび第二のパートを混合し、それにより混合物を形成し、該混合物が、有機シランが加水分解を始め、該混合物を再混合する誘導時間をとれるようにする誘導工程をさらに有する、該方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

少なくとも 1 つの実施形態において、本発明は、耐食性を付与するゾル - ゲル表面被覆剤に関する。他の実施形態では、本発明は、ゾル - ゲル被覆組成物、および該ゾル - ゲル被覆組成物を製造し、およびそれを使用する方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

ゾル - ゲル被覆剤は、アルミニウム基板、ならびに他の金属基板、たとえば鉄および亜鉛基板用の加工被覆剤として使用されてきた。ゾル - ゲル被覆剤の 1 つの特別な用途が航空宇宙産業である。たとえば、ゾル - ゲル被覆剤は、下にある基板とエポキシプライマ等の塗料プライマとの間の接着促進剤として、アルミニウムおよびチタン合金等の前記産業に特有な基板に塗布されている。ゾル - ゲル被覆剤は、接着促進剤としての用途の他に、被覆剤を焼成すると、特にアルミニウム基板に、良好な耐食性を付与することができる。

【0 0 0 3】

代表的なゾル - ゲル焼成法は、1 0 0 から 2 5 0 で行われる。しかし、ゾル - ゲル被覆剤を航空機に使用する場合、航空機基板を、焼成を行うために必要な温度に曝すことは有益ではないと考えられるので、代表的なゾル - ゲル被覆剤は、あまり適切なことではない。高温焼成温度で良好な耐食性を有する同じゾル - ゲル被覆剤は、航空機の外面に使用される組成物を硬化するために好ましい温度である室温のような周辺温度で硬化されると、よい結果を出さない傾向がある。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

したがって、100 未満の温度、好ましくはほぼ室温で硬化させた時、良好な耐食性を有するゾル - ゲル被覆剤を提供することは有益なものとなる。さらに、そのような被覆剤が高温の硬化温度で良好な耐食特性を有すれば、それも望ましいものとなる。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

酸と、酢酸金属塩と、オルガノシランとを含むある種の水性ゾル - ゲル組成物は、室温のような100 未満の温度で硬化された場合、良好な耐食性を有するゾル - ゲル被覆剤を提供することが発見されている。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

少なくとも1つの実施形態において、本発明は、酸と、酢酸金属塩と、オルガノシランと、水と、所望により所望により界面活性剤とを含むゾル - ゲル組成物を含む。この実施形態では、ゾル - ゲル組成物は、1.75 ~ 8.0 重量%の酸と、1.5 ~ 8.0 重量%の酢酸金属塩と、10 ~ 50 重量%のオルガノシランと、35 ~ 90 重量%の水と、0 ~ 1 重量%の界面活性剤とを含む。別の実施形態では、ゾル - ゲル組成物は、2 ~ 4.0 重量%の酸と、1.75 ~ 4.0 重量%の酢酸金属塩と、10 ~ 25 重量%のオルガノシランと、65 ~ 88 重量%の水と、0 ~ 0.25 重量%の界面活性剤とを含む。特に言及していなければ、これらおよび他の重量%は、活性成分に基づく。

【 0 0 0 7 】

好ましい実施形態で、本発明は、氷酢酸と、酢酸金属塩と、グリシドキシプロピルトリメトキシシランと、水と、所望により所望により界面活性剤とを含むゾル - ゲル組成物を含む。この実施形態で、酢酸金属塩は、酢酸ジルコニウム、酢酸マグネシウムまたはこれらの混合物のいずれかが可能である。この実施形態で、ゾル - ゲル組成物は、1.75 ~ 8.0 重量%の氷酢酸と、1.5 ~ 8.0 重量%の酢酸金属塩と、10 ~ 50 重量%のエポキシシラン、たとえば、グリシドキシプロピルトリメトキシシランと、35 ~ 90 重量%の水と、0 ~ 1 重量%の界面活性剤とを含む。別の実施形態で、ゾル - ゲル組成物は、2 ~ 4.0 重量%の氷酢酸と、1.75 ~ 4.0 重量%の酢酸金属塩と、10 ~ 25 重量%のエポキシシランと、65 ~ 88 重量%の水と、0 ~ 0.25 重量%の界面活性剤とを含む。

【 0 0 0 8 】

本発明の種々の実施形態によれば、アルミニウムおよびその合金基板等の金属基板の被覆用の水性組成物であって、ここで該水性組成物は、表の成分を含み、好ましくは本質的に該成分からなり、より好ましくは該成分のみからなる。

【 0 0 0 9 】

【 表 1 】

| 成分 | 重量 % |
|-------------|------------|
| 酸 | 1.75 — 8.0 |
| 酢酸金属塩 (固形分) | 1.5 — 8.0 |
| オルガノシラン | 10 — 50.0 |
| 水 | 35 — 90 |
| 界面活性剤 | 0 — 1 |

【 0 0 1 0 】

本発明の種々の他の実施形態によれば、金属基板の被覆用水性組成物であって、ここで該水性組成物は、表の成分を含み、好ましくは本質的に該成分からなり、より好ましくは該成分のみからなる。

【 0 0 1 1 】

【表 2】

| 成分 | 重量 % |
|-------------|------------|
| 酸 | 2.0 – 4.0 |
| 酢酸金属塩 (固形分) | 1.75 – 4.0 |
| オルガノシラン | 10 – 25.0 |
| 水 | 65 – 88 |
| 界面活性剤 | 0 – 0.25 |

10

【 0 0 1 2 】

本発明の種々の実施形態によれば、アルミニウムおよびその合金基板等の金属基板の被覆用水性組成物であって、ここで該水性組成物は、表の成分を含み、好ましくは本質的に該成分からなり、より好ましくは該成分のみからなる。

20

【 0 0 1 3 】

【表 3】

| 成分 | 重量 % |
|----------------------|------------|
| 氷酢酸 | 1.75 – 8.0 |
| 酢酸ジルコニウム (固形分) | 1.5 – 8.0 |
| グリシドキシプロピルトリメトキシ シラン | 10 – 50.0 |
| 水 | 35 – 90 |
| 界面活性剤 | 0 – 1 |

30

【 0 0 1 4 】

本発明の種々の他の実施形態によれば、金属基板の被覆用水性組成物であって、ここで該水性組成物は、表の成分を含み、好ましくは本質的に該成分からなり、より好ましくは該成分のみからなる。

【 0 0 1 5 】

40

【表 4】

| 成分 | 重量 % |
|----------------------|------------|
| 氷酢酸 | 2.0 — 4.0 |
| 酢酸ジルコニウム (固形分) | 1.75 — 4.0 |
| グリシドキシプロピルトリメトキシ シラン | 10 — 25.0 |
| 水 | 65 — 88 |
| 界面活性剤 | 0 — 0.25 |

10

【 0 0 1 6 】

本発明の種々の実施形態によれば、アルミニウムおよびその合金基板等の金属基板の被覆用水性組成物であって、ここで該水性組成物は、表の成分を含み、好ましくは本質的に該成分からなり、より好ましくは該成分のみからなる。

【 0 0 1 7 】

【表 5】

| 成分 | 重量 % |
|----------------------|------------|
| 氷酢酸 | 1.75 — 8.0 |
| 酢酸マグネシウム (固形分) | 1.5 — 8.0 |
| グリシドキシプロピルトリメトキシ シラン | 10 — 50.0 |
| 水 | 35 — 90 |
| 界面活性剤 | 0 — 1 |

20

30

【 0 0 1 8 】

本発明の種々の他の実施形態によれば、金属基板の被覆用水性組成物であって、ここで該水性組成物は、表の成分を含み、好ましくは本質的に該成分からなり、より好ましくは該成分のみからなる。

【 0 0 1 9 】

【表 6】

| 成分 | 重量 % |
|----------------------|------------|
| 氷酢酸 | 2.0 — 4.0 |
| 酢酸マグネシウム (固形分) | 1.75 — 4.0 |
| グリシドキシプロピルトリメトキシ シラン | 10 — 25.0 |
| 水 | 65 — 88 |
| 界面活性剤 | 0 — 0.25 |

40

【 0 0 2 0 】

別の実施形態によれば、被覆組成物は、所望により所望により、特に組成物の流動性および湿潤性を補助するために、溶剤を含んでもよい。この実施形態で、水性組成物は、表

50

の成分を含み、好ましくは本質的に該成分からなり、より好ましくは該成分のみからなる。

【 0 0 2 1 】

【表 7】

| 成分 | 重量 % |
|-------------|-----------|
| 酸 | 1.5 — 8.0 |
| 酢酸金属塩 (固形分) | 1.5 — 8.0 |
| オルガノシラン | 10 — 50.0 |
| 水 | 35 — 88 |
| 界面活性剤 | 0 — 0.25 |
| 溶媒 | 3 — 25.0 |

10

【 0 0 2 2 】

本発明の種々の実施形態によれば、アルミニウムおよびその合金基板等の金属基板の被覆用水性組成物であって、ここで該水性組成物は、表の成分を含み、好ましくは本質的に該成分からなり、より好ましくは該成分のみからなる。

20

【 0 0 2 3 】

【表 8】

| 成分 | 重量 % |
|-------------|------------|
| 酸 | 2.0 — 4.0 |
| 酢酸金属塩 (固形分) | 1.75 — 4.0 |
| オルガノシラン | 10 — 25.0 |
| 水 | 55 — 88 |
| 界面活性剤 | 0 — 1 |
| 溶媒 | 6.0 — 12.0 |

30

【 0 0 2 4 】

被覆組成物は、金属および複合材料等、任意の適切な表面に、任意の適切な方法で塗布することができる。少なくとも1つの実施形態で、被覆組成物は、アルミニウム基板に噴霧塗布される。一般的に、被覆組成物は、水と、酸、酢酸金属塩および溶剤とを、および所望により界面活性剤とを混合することにより調製し、次いで使用の15～60分以内に、シランの加水分解が開始するように、シランを加える。被覆組成物は、室温で風乾しても差し支えない。任意の適切な被覆厚を使用することができるが、0.6～2.5ミクロンの被覆厚が特に大きな効果があることが見出されている。

40

【 0 0 2 5 】

本発明の種々の実施形態として、金属の被覆に直接使用するための作業組成物、および水による希釈および/または他の化学的に異なる濃縮物と混合することにより作業組成物を調整できる濃縮物が挙げられる。また、本発明の種々の実施形態として、本発明による

50

組成物で金属を処理する方法も挙げられ、自体既知の追加のステップ、たとえば、濯ぎ、加工コーティング(conversion coating)および/または本発明のより狭い実施形態に従って処理される金属表面上に、保護被覆剤を含む有機バインダを配置する塗装プロセスまたはいくらかそれに類似する上塗りプロセスを含んでもよい。また、本発明の方法に従って処理された表面を含む製造品も本発明の範囲内である。

【0026】

本発明の現時点で好ましい組成物、実施形態および方法を以下に詳細に記載し、これらは、本発明者らが現在知っている発明を実施する最良のモードを構成する。しかし、開示される実施形態は、種々のおよび代わりの形態において具現化され得る発明の単なる例示であることは理解されるべきである。したがって、本明細書で開示される具体的な詳細は、限定としてではなく、後述の請求項の代表的な基本および/または当業者が本発明を様々に実施するための教示の代表的な基本としてのみ解釈すべきである。

【0027】

実施例、または明示的に他のことを示している場合を除いて、材料の量、または反応および/または使用の条件を示すここでの記載における数量は、本発明の最も広い範囲を記述し、用語「約」によって修飾されていると理解すべきである。明示的に他のことを示している場合を除いて、本発明での全ての重量%は、固体の%に基づくとは理解すべきである。数字限定内での実施は、一般的に好ましい。また、明示的に記載がない限り、%、「部」および比の値は、重量基準であり；本発明に関連するある目的のために適切なまたは好ましい材料のグループまたはクラスの記載は、該グループまたはクラスの任意の2種以上の成分の混合物が、等しく適切または好ましいことを暗示し；化学用語における構成成分の記載は、明細書中に具体化された任意の組合せに添加した時の成分を言い、必ずしも一度混合した混合物の構成成分中の化学的な相互作用を除くものではなく；イオン形体における材料の明細は、組成物全体として電気的中性であるために十分な対イオンの存在を暗示し、このように暗示的に特定された任意の対イオンは、可能な限り、イオン形体で明白に特定された他の構成成分の中から選択すべきことが好ましく；他のそのような対イオンは、本発明の目的に有害に作用する対イオンを回避することを除けば、自由に選択されてもよく；用語「モル」は、「グラムモル」を意味し、「モル」およびその変形は、本明細書では、イオン性種または明確な原子の数および種類を有する他の任意の化学種、および明確に定義された従来の分子を持つ化学物質に適用され；頭文字または他の略語の最初の定義は、本明細書において後で使用される同じ略語の全てに適用され、および必要な変更を加えて、初めに定義した略語の通常の文法的な変形にも適用され；および、明示的に記載がない限り、特性の測定は、同じ特性に関して先に記載したまたは後に記載する方法と同じ方法で測定される。

【0028】

少なくとも1つの実施形態で、本発明は、酸と、酢酸金属塩と、オルガノシランと、水と、所望により界面活性剤とを含むゾル-ゲル組成物を含む。この実施形態では、ゾル-ゲル組成物は、少なくとも1.75、1.8、1.9、2.0、2.1、2.25、2.5、2.75、3.0または3.5重量%（順番により好ましくなる）の酸および約8.0、7.5、7.0、6.5、6.0、5.5、5.0、4.5または4.0重量%以下（順番により好ましくなる）の酸と；少なくとも1.5、1.6、1.7、1.75、1.8、1.9、2.0、2.1、2.25、2.5、2.75、3.0または3.5重量%（順番により好ましくなる）の酢酸金属塩および約8.0、7.5、7.0、6.5、6.0、5.5、5.0、4.5または4.0重量%以下（順番により好ましくなる）の酢酸金属塩と；少なくとも10、12、14、16、18、20、22、23、24または25重量%（順番により好ましくなる）のオルガノシランおよび50、45、40、35、30、29、28、27または26重量%以下（順番により好ましくなる）のオルガノシランと；少なくとも35、40、45、50、55、60または65重量%（順番により好ましくなる）の水および90、85、80、75、70、68または66重量%以下（順番により好ましくなる）の水と；0~1重量%の界面活性剤とを含む。一般的に、

所望により界面活性剤を使用する場合、これは、少なくとも0.001、0.01、0.1、0.2または0.25重量%（順番により好ましくなる）および1、0.75、0.50または0.30重量%以下（順番により好ましくなる）の量で存在する。一実施形態では、ゾル-ゲル組成物は、2~4.0重量%の酸と、1.75~4.0重量%の酢酸金属塩と、10~25重量%のオルガノシランと、65~88重量%の水と、0~0.25重量%の界面活性剤とを含む。

【0029】

少なくとも1つの実施形態で、組成物のpHは2.5~5であり、他の実施形態では3~4であり、さらに他の実施形態では、3.2~3.5である。

【0030】

任意の適切な酸を使用することができる。少なくとも1つの実施形態では、氷酢酸が好ましい。他の実施形態では、氷酢酸に加えてあるいは代わりに、フルオロジルコニウム酸、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、およびこれらの混合物を使用することができる。

【0031】

任意の適切な酢酸金属塩を使用することができる。少なくとも1つの実施形態では、酸化数が2以上の酢酸金属塩が、特に適切であることが見出されている。特に好ましい実施形態では、酢酸金属塩は酢酸ジルコニウムまたは酢酸マグネシウムであるが、コバルト、クロム、マグネシウムおよびリチウム等の他の金属の酢酸塩も使用することができることを理解すべきである。

【0032】

任意の適切なオルガノシランを使用することができる。少なくともある実施形態では、室温で加水分解可能なオルガノシラン類が、特に適切であることが見出されている。少なくとも1つの実施形態では、オルガノシランは、エポキシシランまたはアミンシランである。

【0033】

任意の適切なエポキシシランを使用することができるが、ある適切なものの例として、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリヒドロキシシラン、3-グリシドキシプロピルジメチルヒドロキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルジメトキシメチルシラン、3-グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、1,3-ビス(グリシドキシプロピル)テトラメチルジシロキサン、1,3-ビス(グリシドキシプロピル)テトラメトキシジシロキサン、1,3-ビス(グリシドキシプロピル)-1,3-ジメチル-1,3-ジメトキシジシロキサン、2,3-エポキシプロピルトリメトキシシラン、3,4-エポキシブチルトリメトキシシラン、6,7-エポキシヘプチルトリメトキシシラン、9,10-エポキシデシルトリメトキシシラン、1,3-ビス(2,3-エポキシプロピル)テトラメトキシジシロキサン、1,3-ビス(6,7-エポキシヘプチル)テトラメトキシジシロキサン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【0034】

任意の適切なアミンシランを使用することができる。適切なアミンシラン類の例として、3-アミノプロピルトリメトキシシランおよび3-アミノプロピルトリエトキシシランが挙げられるが、これらに限定されない。

【0035】

他の従来のゾル-ゲル成分、たとえば、業界において公知の溶剤、防錆剤、消泡剤、UV-安定剤、増量剤、可塑剤および顔料を、組成物に含ませてもよいことは理解すべきである。

【0036】

任意の適切な溶剤を使用することができるが、少なくともある実施形態では、エチレングリコールモノブチルエーテルが特に適切な溶剤であることが見出されている。他の適切

10

20

30

40

50

な溶剤として、水性被覆技術において特別な有用性を発見された溶剤が挙げられる。他の適切な溶剤の例として、メタノールおよびエタノール等のアルコール類、ジプロピレングリコール等のグリコール類、およびプロピレングリコールモノブチルエーテルおよびジプロピレングリコールモノブチルエーテル等の他のグリコールエーテル類が挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 3 7 】

好ましい一実施形態では、本発明は、氷酢酸と、酢酸金属塩と、グリシドキシプロピルトリメトキシシランと、水と、所望により界面活性剤とを含むゾル-ゲル組成物を含む。この実施形態では、酢酸金属塩は、酢酸ジルコニウム、酢酸マグネシウム、またはこれらの混合物のいずれかである。この実施形態では、ゾル-ゲル組成物は、1.75～8.0重量%の氷酢酸と、1.5～8.0重量%の酢酸金属塩と、10～50重量%のエポキシシラン、たとえば、グリシドキシプロピルトリメトキシシランと、35～90重量%の水と、0～1重量%の界面活性剤とを含む。別の実施形態では、ゾル-ゲル組成物は、2～4.0重量%の氷酢酸と、1.75～4.0重量%の酢酸金属塩と、10～25重量%のエポキシシランと、65～88重量%の水と、0～0.25重量%の界面活性剤とを含む。

10

【 0 0 3 8 】

本発明の種々の実施形態によれば、アルミニウムおよびその合金基板等の金属基板の被覆用水性組成物であって、ここで該水性組成物は、表の成分を含み、好ましくは本質的に該成分からなり、より好ましくは該成分のみからなる。

20

【 0 0 3 9 】

【表 9】

| 成分 | 重量 % |
|-------------|------------|
| 酸 | 1.75 — 8.0 |
| 酢酸金属塩 (固形分) | 1.5 — 8.0 |
| オルガノシラン | 10 — 50.0 |
| 水 | 35 — 90 |
| 界面活性剤 | 0 — 1 |

30

【 0 0 4 0 】

本発明の種々の他の実施形態によれば、金属基板の被覆用水性組成物であって、ここで該水性組成物は、表の成分を含み、好ましくは本質的に該成分からなり、より好ましくは該成分のみからなる。

【 0 0 4 1 】

【表 1 0】

| 成分 | 重量 % |
|-------------|------------|
| 酸 | 2.0 — 4.0 |
| 酢酸金属塩 (固形分) | 1.75 — 4.0 |
| オルガノシラン | 10 — 25.0 |
| 水 | 65 — 88 |
| 界面活性剤 | 0 — 0.25 |

10

【 0 0 4 2】

本発明の種々の実施形態によれば、アルミニウムおよびその合金基板等の金属基板の被覆用水性組成物であって、ここで該水性組成物は、表の成分を含み、好ましくは本質的に該成分からなり、より好ましくは該成分のみからなる。

【 0 0 4 3】

【表 1 1】

| 成分 | 重量 % |
|----------------------|------------|
| 氷酢酸 | 1.75 — 8.0 |
| 酢酸ジルコニウム (固形分) | 1.5 — 8.0 |
| グリシドキシプロピルトリメトキシ シラン | 10 — 50.0 |
| 水 | 35 — 90 |
| 界面活性剤 | 0 — 1 |

20

30

【 0 0 4 4】

本発明の種々の他の実施形態によれば、金属基板の被覆用水性組成物であって、ここで該水性組成物は、表の成分を含み、好ましくは本質的に該成分からなり、より好ましくは該成分のみからなる。

【 0 0 4 5】

【表 1 2】

| 成分 | 重量 % |
|----------------------|------------|
| 氷酢酸 | 2.0 — 4.0 |
| 酢酸ジルコニウム (固形分) | 1.75 — 4.0 |
| グリシドキシプロピルトリメトキシ シラン | 10 — 25.0 |
| 水 | 65 — 88 |
| 界面活性剤 | 0 — 0.25 |

40

【 0 0 4 6】

本発明の種々の実施形態によれば、アルミニウムおよびその合金基板等の金属基板の被

50

覆用水性組成物であって、ここで該水性組成物は、表の成分を含み、好ましくは本質的に該成分からなり、より好ましくは該成分のみからなる。

【 0 0 4 7 】

【 表 1 3 】

| 成分 | 重量 % |
|----------------------|------------|
| 氷酢酸 | 1.75 — 8.0 |
| 酢酸マグネシウム (固形分) | 1.5 — 8.0 |
| グリンドキシプロピルトリメトキシ シラン | 10 — 50.0 |
| 水 | 35 — 90 |
| 界面活性剤 | 0 — 1 |

10

【 0 0 4 8 】

本発明の種々の他の実施形態によれば、金属基板の被覆用水性組成物であって、ここで該水性組成物は、表の成分を含み、好ましくは本質的に該成分からなり、より好ましくは該成分からなる。

20

【 0 0 4 9 】

【 表 1 4 】

| 成分 | 重量 % |
|----------------------|------------|
| 氷酢酸 | 2.0 — 4.0 |
| 酢酸マグネシウム (固形分) | 1.75 — 4.0 |
| グリンドキシプロピルトリメトキシ シラン | 10 — 25.0 |
| 水 | 65 — 88 |
| 界面活性剤 | 0 — 0.25 |

30

【 0 0 5 0 】

別の実施形態によれば、被覆組成物は、所望により、特に組成物の流動性および湿潤性を補助するために、溶剤を含んでもよい。この実施形態で、水性組成物は、表の成分を含み、好ましくは本質的に該成分からなり、より好ましくは該成分からなる。

【 0 0 5 1 】

【表 15】

| 成分 | 重量 % |
|-------------|-----------|
| 酸 | 1.5 — 8.0 |
| 酢酸金属塩 (固形分) | 1.5 — 8.0 |
| オルガノシラン | 10 — 50.0 |
| 水 | 35 — 88 |
| 界面活性剤 | 0 — 0.25 |
| 溶媒 | 0 — 40 |

10

【0052】

さらに別の実施形態によれば、被覆組成物は、所望により、特に組成物の流動性および湿潤性を補助するために、溶剤を含んでもよい。この実施形態で、水性組成物は、表の成分を含み、好ましくは本質的に該成分からなり、より好ましくは該成分からなる。

【0053】

20

【表 16】

| 成分 | 重量 % |
|-------------|------------|
| 酸 | 2.0 — 4.0 |
| 酢酸金属塩 (固形分) | 1.75 — 4.0 |
| オルガノシラン | 10 — 25.0 |
| 水 | 55 — 88 |
| 界面活性剤 | 0 — 0.25 |
| 溶媒 | 5 — 15 |

30

【0054】

本発明の種々の実施形態によれば、アルミニウムおよびその合金基板等の金属基板の被覆水性組成物であって、ここで該水性組成物は、表の成分を含み、好ましくは本質的に該成分からなり、より好ましくは該成分からなる。

【0055】

40

【表 17】

| 成分 | 重量 % |
|----------------------|------------|
| 氷酢酸 | 2.0 - 4.0 |
| 酢酸マグネシウム (固形分) | 1.75 - 4.0 |
| グリンドキシプロピルトリメトキシ シラン | 10 - 25.0 |
| 水 | 55 - 88 |
| 界面活性剤 | 0 - 1 |
| 溶媒 | 6.0 - 12.0 |

10

【0056】

被覆組成物は、金属および複合物等の適切な表面のいかなるものにも、任意の適切な方法で塗布することができる。少なくとも1つの実施形態で、被覆組成物は、アルミニウム基板に噴霧塗布される。別の実施形態では、被覆組成物は、金属基板上の耐食被覆膜に噴霧塗布される。この実施形態では、被覆組成物は、アルミニウム合金基板上の金属酸化物耐食被覆膜のシールとして特に効果的であることが見出されている。この実施形態では、任意の適切な金属酸化物を使用することができるが、Ti、Zr、Si、Al、GeおよびBの金属酸化物が好ましく、Ti、Zr、AlおよびSiが幾分より好ましく、TiおよびZrが最も好ましい。酸化物（耐食性）が被覆された合金のシールとしての被覆組成物の使用は、下にある基板、特にAA2024-T3等のアルミニウム合金を含有する銅の基板の耐食性の向上に特に効果的であることが見出されている。

20

【0057】

被覆組成物は、任意の適切な方法で調製することができる。一実施形態では、被覆組成物は、一般的に、酸の入った水を、酢酸金属塩および所望により界面活性剤と混合することによって調製することができ、次いで使用の15～60分以内に、シランを加え、シランの加水分解を開始させる。被覆組成物は、室温で風乾しても差し支えない。任意の適切な被覆厚を使用することができるが、0.6～2.5ミクロンの被覆厚が特に大きな効果があることが見出されている。

30

【0058】

特定の一実施形態では、ゾル-ゲル組成物は、2成分（2K）生成物として提供される。第一パート（パートA）が処方のおほとんどを構成し、酸と酢酸金属塩とを含む。第二パート（パートB）は、シランおよび、所望により、パートBの安定性に悪影響のない任意の成分、たとえば、シラン加水分解を起こさない成分を含む。これらの2パートは、使用の直前まで別々に保たれる。混合すればシランは加水分解を開始し、該混合物を基板に塗布する。

40

【0059】

一実施形態では、グラム重量による一般的な処方は、

【0060】

【表 18】

| | | |
|-------|--|------|
| パート A | 脱イオン水 | 84.2 |
| | 氷酢酸 | 3.25 |
| | 界面活性剤 | 0.05 |
| | 酢酸ジルコニウム (ここでは Zr や Mg 等種々酢酸金属塩を使用できる) | 12.5 |

10

| | | |
|-------|----------------------|----|
| パート B | グリシドキシプロピルトリメトキシ シラン | 20 |
|-------|----------------------|----|

である。

【0061】

以下は、パート A を作る例示的な方法である。

1. 水を清潔な容器に加え、攪拌器をスタートさせる。
2. 氷酢酸を加え、5 分間混合する。
3. 界面活性剤を加え、5 分間混合する。
4. 酢酸ジルコニウムを加え、15 分間混合する。

20

【0062】

この生成物で、添加の順番は重要でない。しかし、一実施形態では、酸を水に加えるほうが、逆の場合より好ましい。

【0063】

酢酸マグネシウムの場合は、溶解するように、酢酸マグネシウムを水に加えるべきである (酢酸マグネシウムは固体の原料である)。

【0064】

パート B をパート A に加え、混合することができる。生成物を混合すれば、30 分の誘導時間を取り、再混合し、その後使用すべきである。

【0065】

30

以下は、総処方重量または金属部分が 100 グラムに統一されたゾル - ゲル処方の特に好ましい実施形態である。

【0066】

【表 19】

| | | |
|------------------------------|--------|-------|
| ジルコニウムベース | | |
| パート A | 重量 (g) | 重量 % |
| 脱イオン水 | 84.2 | 70.17 |
| 氷酢酸 | 3.25 | 2.71 |
| 界面活性剤 | 0.05 | 0.04 |
| 酢酸ジルコニウム (約 25% 固形分の水条溶液) | 12.5 | 10.42 |
| パート B | | |
| グリシドキシプロピルトリメトキシ シラン | 20 | 16.67 |
| 合計 | 120 | 100 |

10

【 0 0 6 7 】

20

【表 20】

| | | |
|----------------------|-------|-------|
| マグネシウムベース | | |
| パート A | | |
| 脱イオン水 | 94.47 | 78.73 |
| 氷酢酸 | 3.25 | 2.71 |
| 界面活性剤 | 0.05 | 0.04 |
| 酢酸マグネシウム | 2.23 | 1.86 |
| パート B | | |
| グリシドキシプロピルトリメトキシ シラン | 20 | 16.67 |
| 合計 | 120 | 100 |

30

【 0 0 6 8 】

少なくとも別の実施形態では、適切な組成物は、

40

【 0 0 6 9 】

【表 2 1】

| 成分 | 重量 % |
|----------------------|---------------|
| 脱イオン水 | 37.26 — 84.91 |
| 氷酢酸 | 1.91 — 7.98 |
| 界面活性剤 | 0.00 — 0.04 |
| 酢酸金属塩 (固形分) | 1.84 — 7.68 |
| グリシドキシプロピルトリメトキシ シラン | 11.29 — 47.05 |

10

を含む。

【 0 0 7 0 】

本発明の実施は、以下の限定ではない実施例を考慮することにより、さらに理解できるだろう。

【実施例】

【 0 0 7 1 】

実施例 1

【 0 0 7 2 】

20

ゾル - ゲルの 1 サンプルを、以下の成分および量で構成した。

【 0 0 7 3 】

【表 2 2】

| 成分 | 重量 (グラム) |
|------------------------------|----------|
| 脱イオン水 | 152.564 |
| 酢酸ジルコニウム 水酸化物 溶液 (25%溶液) | 37.59 |
| 氷酢酸 | 9.75 |
| 界面活性剤 | 0.096 |
| 総量 - パート 1 | 200.000 |
| グリシドキシプロピルトリメトキシ シラン - パート 2 | 57.54 |
| 総量 | 257.54 |

30

【 0 0 7 4 】

パネルは、AA2024 - T3 パネルをツルコ (Turco) 6849 (濃度: 20 %、130 °F、10 分) で洗浄し、デオキサリューム (Deoxalume) 2310 (濃度 15 %、室温、5 分) で脱酸する (deoxidizing) ことにより準備した。サンプルは、「誘導時間」を等しく保つために使用する約 30 分前に作り、シランの加水分解を開始させた。30 分後、被覆剤をパネルにスプレーボトルを使用して塗布し、周辺条件 (約 73 °F) で 7 日間風乾した。

40

【 0 0 7 5 】

7 日後、サンプルを 168 時間の ASTM B117 塩水噴霧に供し、腐食の総比率を評価した。サンプルは良好な腐食防止性を有していた。

実施例 2

【 0 0 7 6 】

50

約 220 グラムの総ゾル - ゲル当たり、2.5 と 10 グラムとの間の種々の酢酸マグネシウム量を以下に示すとおりに試験した。

【 0 0 7 7 】

【表 2 3】

| 成分 | (重量(グラム)) | | | |
|--------------------------|-----------|-------|-------|-------|
| | A | B | C | D |
| 脱イオン水 | 168.4 | 168.4 | 168.4 | 168.4 |
| 酢酸マグネシウム (固形分) | 2.5 | 4 | 5 | 6 |
| 氷酢酸 | 6.5 | 6.5 | 6.5 | 6.5 |
| 10% 界面活性剤 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| グリシドキシプロピル トリメトキシ シラン | 38.36 | 38.36 | 38.36 | 38.36 |

10

【 0 0 7 8 】

以下の表に、直前の表の成分の重量 % を列挙する。

20

【 0 0 7 9 】

【表 2 4】

| 成分 | 重量 % | | | |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | A | B | C | D |
| 脱イオン水 | 77.69 | 77.16 | 76.80 | 76.46 |
| 酢酸マグネシウム (固形分) | 1.15 | 1.83 | 2.28 | 2.72 |
| 氷酢酸 | 3.00 | 2.98 | 2.96 | 2.95 |
| 10% 界面活性剤 | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.45 |
| グリシドキシプロピル トリメトキシ シラン | 17.70 | 17.58 | 17.49 | 17.42 |
| 合計 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

30

【 0 0 8 0 】

以下の結果は、サンプルは、風乾特性も焼成耐腐食特性も良好のようであることを示している。

40

【 0 0 8 1 】

【表 2 5】

| サンプル | 風乾 72 時間 | | 230F 30 分, 168 時間 | |
|------|----------|---------|-------------------|---------|
| | SS 結果 | | SS 結果 | |
| | パネル 1 | パネル 2 | パネル 1 | パネル 2 |
| A | 75 ピット | 75 ピット | 10 ピット | 10 ピット |
| B | 75 ピット | 75 ピット | 25 ピット | 15 ピット |
| C | 100 ピット | 100 ピット | 25 ピット | 25 ピット |
| D | 200 ピット | 200 ピット | 100 ピット | 100 ピット |

10

実施例 3

【0082】

酸化チタンおよび酸化ジルコニウム等の金属酸化物被覆は、ほとんどのアルミニウム合金で、良好な耐食性被覆である。しかし、AA2024-T3は、銅含量が高いため、より難易度が高い。以下の実施例で示すように、金属酸化物が被覆されたAA2024-T3基板をゾル-ゲル生成物でシールすると、全工程で、AA2024-T3の適用に必要な腐食要求を上回ることが見出されている。この技術に基づくゾル-ゲルによるシールは、他の種類のシール技術を超える大きな改良をもたらすことができる。

20

【0083】

AA2024-T3パネル(8インチ×3インチ)上に金属酸化物が被覆されたパネルを準備した。該パネルを、主に濃度を変えた4種類の異なるゾル-ゲル処方で被覆した。

【0084】

異なる処方は、以下の表でわかる。

【0085】

【表 2 6】

| 成分 | 重量 (g) | | | |
|--------------------|------------|---------|---------|---------|
| | A - コントロール | B - 2X | C - 5X | D - 15X |
| 氷酢酸 | 0.65 | 1.3 | 3.25 | 9.75 |
| 脱イオン水 | 196.748 | 193.592 | 184.124 | 152.564 |
| 界面活性剤 | 0.096 | 0.096 | 0.096 | 0.096 |
| 酢酸ジルコニウム 水酸化物溶液 | 2.506 | 5.012 | 12.53 | 37.59 |
| 合計-パート1 | 200 | 200 | 200 | 200 |
| 合計-パート2 | 3.836 | 7.672 | 19.18 | 57.54 |

30

40

【0086】

これらの被覆剤のそれぞれを、AA2024-T3上の金属酸化物に塗布した。次いで、いくつかのサンプルは、風乾し、その後オープン中、100 で30分硬化し(焼成)、いくつかは、ゾル-ゲルを塗布した後、直接オープンに置いた(焼成)。パネルを以下に示す。

50

- A - 組成物 A を金属酸化物に塗布し、焼成前に垂直に風乾；
- B - 組成物 B を金属酸化物に塗布し、焼成前に垂直に風乾；
- C - 組成物 C を金属酸化物に塗布し、焼成前に垂直に風乾；
- D - 組成物 D を金属酸化物に塗布し、焼成前に垂直に風乾；
- E - ゾル - ゲル被覆剤は塗布せず。これは、A A 2 0 2 4 - T 3 上の金属酸化物コントロールである。
- F - 組成物 D を金属酸化物に塗布し、焼成前に水平に風乾；
- G - 組成物 A を金属酸化物に塗布し、直接オープンに垂直に置き、焼成；
- H - 組成物 B を金属酸化物に塗布し、直接オープンに垂直に置き、焼成；
- I - 組成物 C を金属酸化物に塗布し、直接オープンに垂直に置き、焼成；
- J - 組成物 D を金属酸化物に塗布し、直接オープンに垂直に置き、焼成。

10

【 0 0 8 7 】

ゾル - ゲルを塗布した後、A S T M B 1 1 7 に従って、パネルを塩水噴霧室で 5 0 0 時間処理した。アルミニウムの場合、ピットは、普通、金属酸化物被覆の表面での証拠にはならないので、パネルを腐食ピットで評価しなかった。腐食（または退色）の結果を記録し、腐食の程度の定性的評価を行った。結果は以下のように観察された。

- A - パネル全体にわたる全般的な腐食、1 つの範囲に局在せず；
- B - 垂直に吊り下げられている間、被覆剤が流れたため、主にパネルの底部、またはパネルの僅かにゾル - ゲル被覆が薄い範囲が腐食；
- C - パネル上に腐食は全く存在しない；
- D - パネル上に腐食は全く存在しない；
- E - パネル全体にわたり腐食；
- F - パネル上に腐食は全く存在しない；
- G - パネル全体にわたる全般的な腐食、1 つの範囲に局在せず；
- H - 垂直に吊り下げられている間、被覆剤が流れたため、主にパネルの底部、またはパネルの僅かにゾル - ゲル被覆が薄い範囲が腐食；
- I - パネル上に腐食は全く存在しない；および
- J - パネル上に腐食は全く存在しない。

20

【 0 0 8 8 】

ゾル - ゲルサンプル C および D は、パネルを垂直に風乾しようが水平に風乾しようが関係なく、およびゾル - ゲルを塗布した後、パネルを風乾しようが直接焼成しようが関係なく、金属酸化物が被覆された A A 2 0 2 4 - T 3 パネルに良好なシールを提供したようだった。

30

【 0 0 8 9 】

ゾル - ゲル被覆パネルは、少なくとも 5 0 0 時間の塩水噴霧時間に対し、腐食防止性を提供した。これは、そのような基板上にゾル - ゲルシールのない金属酸化物のみの塩水噴霧特性を超えるものである。

【 0 0 9 0 】

本発明の実施形態を図示し、記載してきたが、これらの実施形態は、本発明の全ての可能性のある形態を図示し、記載するものではない。むしろ、本明細書で使用した言葉は、限定というより説明の言葉であり、本発明の精神および範囲から逸脱しない限り、種々の変更を行ってよいと理解される。

40

フロントページの続き

- (72)発明者 カーク・クレイマー
アメリカ合衆国 4 8 3 2 2 ミシガン州ウエスト・ブルームフィールド、フォックス・ハント・レーン 5 6 6 3 番
- (72)発明者 リサ・ケイ・サレット
アメリカ合衆国 4 8 3 1 0 ミシガン州スターリング・ハイツ、アルゴンキン・ドライブ 4 7 6 3 番
- (72)発明者 ショーン・イー・ドラン
アメリカ合衆国 4 8 3 1 2 ミシガン州スターリング・ハイツ、ユティカ・ロード 3 7 9 3 4 番
- (72)発明者 パトリック・エイ・スカレラ
アメリカ合衆国 4 8 1 8 8 ミシガン州カントン、フェアフィールド・コート 4 3 5 番

審査官 國方 康伸

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 2 3 C 1 8 / 0 0 - 2 0 / 0 8
C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0
C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0