

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4122135号
(P4122135)

(45) 発行日 平成20年7月23日 (2008. 7. 23)

(24) 登録日 平成20年5月9日 (2008. 5. 9)

(51) Int. Cl.

F 1

C 2 3 F 11/16 (2006. 01)

C 2 3 F 11/16

C 2 3 C 22/02 (2006. 01)

C 2 3 C 22/02

C 2 3 C 22/52 (2006. 01)

C 2 3 C 22/52

C 2 3 C 22/53 (2006. 01)

C 2 3 C 22/53

C 2 3 C 22/56 (2006. 01)

C 2 3 C 22/56

請求項の数 15 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-556082 (P2000-556082)
 (86) (22) 出願日 平成11年6月24日 (1999. 6. 24)
 (65) 公表番号 特表2002-519505 (P2002-519505A)
 (43) 公表日 平成14年7月2日 (2002. 7. 2)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1999/004371
 (87) 国際公開番号 W01999/067444
 (87) 国際公開日 平成11年12月29日 (1999. 12. 29)
 審査請求日 平成16年7月6日 (2004. 7. 6)
 (31) 優先権主張番号 09/104, 260
 (32) 優先日 平成10年6月24日 (1998. 6. 24)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 500584860
 ユニバーシティ オブ シンシナティ
 アメリカ合衆国 4 5 2 6 7 - 0 8 2 9
 オハイオ州 シンシナティ フェリー ホール ジー - 0 7
 (74) 代理人 100083806
 弁理士 三好 秀和
 (72) 発明者 バン オーイ, ウィム イー.
 アメリカ合衆国, オハイオ 4 5 0 1 4 -
 0 0 1 2, フェアフィールド, アナデール
 ドライブ 1 5 4
 (72) 発明者 スプラマニアン, ビジャイ
 アメリカ合衆国, ミシガン 4 8 1 0 8,
 アン アーバー, パートリッジ パス 3
 6 7 3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2官能性ポリサルファシランを使用する金属の腐食防止

(57) 【特許請求の範囲】

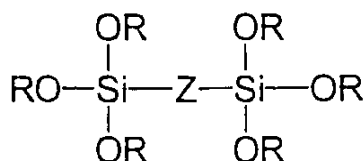
【請求項 1】

(a) 金属表面を提供すること、および

(b) 前記金属表面に処理溶液を適用すること、

を含み、前記処理溶液が、以下の式を有し、少なくとも部分的に加水分解された少なくとも1種の2官能性ポリサルファシラン：

【化 1】



10

(それぞれのRはアルキル又はアセチル基で、Zは - S_x又は - Q - S_x - Q - (それぞれのQは脂肪族基又は芳香族基で、xは2～9の整数))

と、水と、エタノール、メタノール、プロパノール、及びイソプロパノールからなる群より選択される少なくとも1種のアルコールとを含む、金属表面を処理して耐腐食性を改良

20

する方法。

【請求項 2】

それぞれの R を個々に、エチル、メチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s - ブチル、t - ブチル、及びアセチルからなる群より選択する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

それぞれの Q を個々に、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル（直鎖又は枝分かれ）、 $C_1 \sim C_6$ のアルケニル（直鎖又は枝分かれ）、1 又は複数のアミノ基で置換された $C_1 \sim C_6$ のアルキル、1 又は複数のアミノ基で置換された $C_1 \sim C_6$ のアルケニル、ベンジル、及び $C_1 \sim C_6$ のアルキルで置換されたベンジルからなる群より選択する、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

10

【請求項 4】

前記 2 官能性ポリサルファシランが、2 ~ 9 個の硫黄原子を有するビス - （トリエトキシシリルプロピル）スルフィドを含む、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

前記 2 官能性ポリサルファシランが、ビス - （トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィドを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

前記金属を、亜鉛、亜鉛合金、銅、銅合金、アルミニウム、及びアルミニウム合金からなる群より選択する、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

前記金属が黄銅又は青銅を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 8】

前記処理溶液中の前記 2 官能性ポリサルファシランの全濃度が、0.1 体積% ~ 25 体積% である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

前記処理溶液中の前記 2 官能性ポリサルファシランの全濃度が、1 体積% ~ 5 体積% である、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記処理溶液が、1 体積部の水に対して 3 ~ 99 体積部のアルコールを含む、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 11】

前記アルコールがメタノールであり、前記処理溶液が、水 1 体積部に対して 3 ~ 20 体積部のメタノールを含む、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

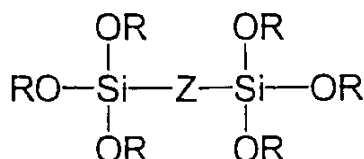
さらに、前記処理溶液により処理された金属を室温で乾燥させることを含む、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の方法。

【請求項 13】

以下の式を有し、少なくとも部分的に加水分解された少なくとも 1 種の 2 官能性ポリサルファシラン：

【化 2】

40



（それぞれの R はアルキル又はアセチル基で、Z は - S_x 又は - Q - S_x - Q - （それぞれ

50

のQは脂肪族基又は芳香族基で、xは2～9の整数))

と、水と、エタノール、メタノール、プロパノール、及びイソプロパノールからなる群より選択される少なくとも1種のアルコールとを含む、金属基材の腐食防止用処理溶液。

【請求項14】

前記処理溶液中の前記2官能性ポリサルファシランの全濃度が、0.1体積%～25体積%である、請求項13に記載の処理溶液。

【請求項15】

1体積部の水に対して3～99体積部のアルコールを含む、請求項13または14に記載の処理溶液。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

[発明の背景]

発明の分野

本発明は、金属表面の腐食を防止する方法に関する。より特に本発明は、金属表面の腐食を防止する方法を提供する。この方法は、1又は複数の2官能性ポリサルファシランを含有する溶液を金属表面に適用することを含む。この方法は、亜鉛、銅、アルミニウム、及びこれらの金属の合金（例えば黄銅及び青銅）の表面を処理するのに特に有益である。

【0002】

関連する技術の説明

ほとんどの金属は、様々な程度及びタイプの腐食を受ける。これはそのような金属及びそのような金属から作った製品の品質に有意に影響を与える。多くの形の腐食は場合によっては防止することができるが、そのような工程は費用がかかり、また最終的な製品の有用性を制限する。更に、ペイント、接着剤、又はゴムのようなポリマーコーティングを金属に適用する場合、ベース金属材料の腐食が、ポリマーコーティングとベース金属との間の付着を失わせることがある。

20

【0003】

金属、特に金属シートの耐腐食性を改良するための従来技術は、重クロマト処理（heavy chromate treatment）によって表面を不動態化することを含む。しかしながら、そのような処理方法は望ましくない。これは、クロメートイオンがかなり毒性、発ガン性であり、環境的に望ましくないためである。ペイントの接着性を改良し且つ腐食保護性を提供するために、クロマトリンスに関連してホスフェート化成コーティングを使用することも知られている。クロマトリンスはホスフェートコーティングの気孔を覆い、それによって耐腐食性及び接着性能が改良されると考えられる。しかしながらまた、クロマトの使用をなくすことはかなり望ましい。残念ながら、ホスフェート化成コーティングは、クロマトリンスがないと一般的に有効ではない。

30

【0004】

最近では、クロマトの使用をなくすための様々な技術が提案されている。これらは、無機シリケートで金属をコーティングし、その後でこのシリケートコーティングを有機官能性シランで処理することを含む（米国特許第5,108,793号明細書）。米国特許第5,292,549号明細書は、一時的な腐食防止を行うために、有機官能性シランと架橋剤を含有する溶液で、金属シートをすすぐことを教示している。この架橋剤は、有機官能性シランを架橋させて、比較的密なシロキサンフィルムを作る。しかしながら、この特許明細書で示されている方法の1つの有意の欠点は、有機官能性シランが金属表面にあまり良好に結合しないことであり、従って米国特許第5,292,549号明細書のコーティングはすすぎによって容易に除去される。金属シートの腐食を防止する様々な他の技術も提案されている。しかしながら、提案されたこれらの技術の多くは効果的ではなく、又は時間がかかる（エネルギー的に非効率的な）複数の工程の方法を必要とする。

40

【0005】

金属の腐食防止を更に困難にするのは、対象となる特定の金属にかなり依存して、多くの異なる機構によって腐食が起こるという事実である。例えば黄銅は、水性環境での腐食（

50

特に均一腐食の形で)、脱亜鉛化(特に酸性の塩素含有溶液において)、及び応力腐食割れ(特にアンモニア及びアミンの存在下において)に対して非常に感受性である。銅及び銅合金(黄銅を含む)は、空气中及び硫黄含有環境において容易に変色する。他方で、亜鉛及び亜鉛合金は特に、湿った環境において「白さび」を形成しやすい。残念ながら、腐食を防止するための多くの従来技術の処理方法は、亜鉛、亜鉛合金、銅、銅合金、特に黄銅及び青銅に対してあまり効果的ではなく、又はある種タイプの腐食に対してのみ効果的である。

【0006】

従って、金属表面、特に亜鉛、亜鉛合金、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、銅合金(特に黄銅及び青銅)の腐食を防止するための、単純で費用が安い技術が必要とされている。

10

【0007】

[発明の概略]

本発明の目的は、金属表面の腐食を防止する改良された方法を提供することである。

【0008】

本発明のもう1つの目的は、金属表面の腐食を防止する処理溶液を提供することである。

【0009】

本発明の更にもう1つの目的は、金属表面、特に亜鉛、銅、アルミニウム、及びこれらの金属の合金の腐食を防止する方法を提供することである。

20

【0010】

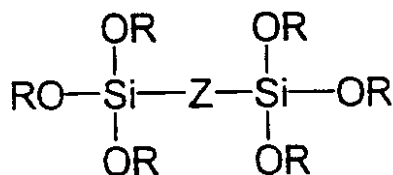
上述の目的は、金属表面の処理をして、耐腐食性を改良する方法を提供することによって、本発明の1つの態様で解決することができる。この方法は、

(a) 金属表面を提供し、そして

(b) 前記金属表面に処理溶液を適用する、ここでこの処理溶液は、少なくとも部分的に加水分解された少なくとも1種の2官能性ポリサルファシラン(bis-functional polysulfasilane)を含み、このシランは以下の式を有する:

【化2】

30



(それぞれのR(加水分解前)はアルキル又はアセチル基で、Zは $-\text{S}_x-$ 又は $-\text{Q}-\text{S}_x$ 、 $-\text{Q}-$ (それぞれのQは脂肪族基又は芳香族基で、 x は2~9の整数(好ましくは4))

【0011】

40

それぞれのRは個々に、エチル、メチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、 s -ブチル(s ec-ブチル)、 t -ブチル(t er-ブチル)、及びアセチルからなる群より選択することができる。しかしながら、シランの加水分解によって、R基(少なくともそれらの一部、好ましくはそれらの実質的に全て)が、水素原子によって置換されることが理解される。それぞれのQは個々に、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル(直鎖又は枝分かれ)、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルケニル(直鎖又は枝分かれ)、1又は複数のアミノ基で置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル、1又は複数のアミノ基で置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルケニル、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキルで置換されたベンジルからなる群より選択することができる。シランの1つの好ましい基は、2~9の硫黄原子を有するビス-(トリエトキシシリルプロピル)スルフィド(複数)、特にビス-(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドを含む。

50

【 0 0 1 2 】

本発明の方法の処理は、亜鉛、亜鉛合金、銅、銅合金、アルミニウム、及びアルミニウム合金からなる群より選択される金属に対して特に有益である。そのような金属表面の例としては、黄銅、青銅、及び高温ドープ亜鉛メッキ鋼を挙げることができる。

【 0 0 1 3 】

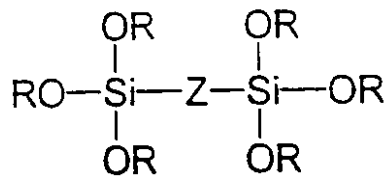
また処理溶液は好ましくは、水、及び溶媒、例えば 1 又は複数種のアルコール（例えば、エタノール、メタノール、プロパノール、及びイソプロパノール）を含む。処理溶液中の 2 官能性ポリサルファシランの全濃度は、約 0 . 1 体積 % ~ 約 2 5 体積 %、より好ましくは約 1 体積 % ~ 約 5 体積 % である。好ましい態様は、水 1 部に対して約 3 ~ 約 2 0 部のメタノール（溶媒として）を含む。

10

【 0 0 1 4 】

本発明はまた、以下の式の、少なくとも部分的に加水分解された少なくとも 1 種の 2 官能性ポリサルファシランを含む、金属基材の腐食を防ぐ処理溶液を提供する：

【 化 3 】



20

（それぞれの R（加水分解前）はアルキル又はアセチル基で、Z は - S_x 又は - Q - S_x - Q - （それぞれの Q は脂肪族基又は芳香族基で、x は 2 ~ 9 の整数））

【 0 0 1 5 】

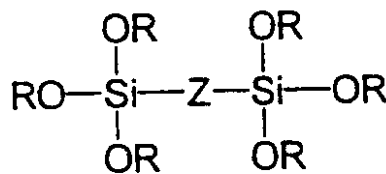
以下の（a）及び（b）を有する耐腐食性が改良された金属表面も提供する：

（a）金属表面、

（b）前記金属表面に結合したシランコーティング、ここでこのシランは、以下の式の、少なくとも部分的に加水分解された少なくとも 1 種の 2 官能性ポリサルファシランを含む：

30

【 化 4 】



（それぞれの R はアルキル又はアセチル基で、Z は - S_x 又は - Q - S_x - Q - （それぞれの Q は脂肪族基又は芳香族基で、x は 2 ~ 9 の整数））

40

【 0 0 1 6 】

米国特許第 3 , 8 4 2 , 1 1 1 号、同第 3 , 8 7 3 , 4 8 9 号、同第 3 , 9 7 8 , 1 0 3 号、及び同第 5 , 4 0 5 , 9 8 5 号の全てが、硫黄含有有機ケイ素化合物は、特にゴム及び金属のための反応性カップリング剤及び付着促進剤として有益であることを示している。従って、本発明の方法及び処理溶液を使用して、ゴム又は他のポリマーコーティング、例えばペイント又は接着剤の金属基材への付着を促進できるのは明らかである。従ってコーティングされた表面は、改良された耐腐食性を示すと共に、サルファシランコーティングをされた金属基材上に提供される更なるコーティングの付着性を促進する。

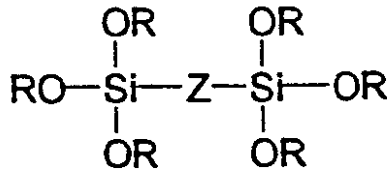
【 0 0 1 7 】

50

〔好ましい態様の詳細な説明〕

本発明の出願人は、少なくとも部分的に加水分解された 1 又は複数の 2 官能性ポリサルファシランを含む処理溶液を適用することによって、金属表面、特に亜鉛、亜鉛合金、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、銅合金の表面の腐食を防止できることを見出した。この処理溶液を調製するのに使用することができる 2 官能性ポリサルファシランは以下の式を含む：

【化 5】



10

ここで、それぞれの R はアルキル又はアセチル基で、Z は $-\text{S}_x$ 又は $-\text{Q}-\text{S}_x-\text{Q}-$ である。また、それぞれの Q は脂肪族基（飽和又は不飽和）又は芳香族基で、x は 2 ~ 9 の整数（好ましくは 4）である。

【0018】

硫黄含有シラン中のそれぞれの R は同じであっても異なってもよく、従ってシランはアルコキシ部分及びアセトキシ部分の両方を含むことができる。しかしながら以下に更に詳細に示すように、シランは処理溶液中において加水分解されており、それによって R 基の実質的に全て（又は少なくとも一部）は水素原子で置換されている。好ましい態様においては、それぞれの R を個々に、エチル、メチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、及びアセチルからなる群より選択することができる。同様に、2 官能性ポリサルファシランの Q は同じであっても異なってもよい。好ましい態様では、それぞれの Q は個々に、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル（直鎖又は枝分かれ）、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルケニル（直鎖又は枝分かれ）、1 又は複数のアミノ基で置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル、1 又は複数のアミノ基で置換された $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルケニル、ベンジル、及び $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキルで置換されたベンジルからなる群より選択することができる。

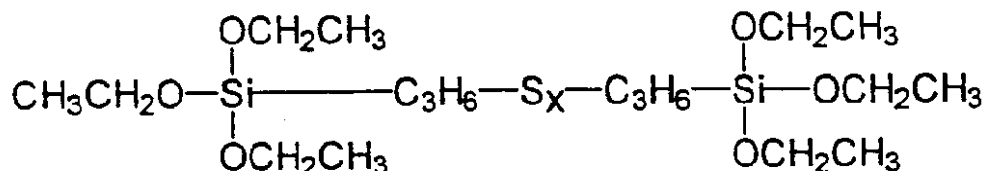
20

30

【0019】

特に好ましい 2 官能性ポリサルファシランとしては、2 ~ 9 の硫黄原子を有するビス-（トリエトキシシリルプロピル）スルフィドを挙げることができる。そのような化合物は以下のような式を有する：

【化 6】



40

ここで、x は 2 ~ 9 の整数である。1 つの特に好ましい化合物は、ビス-（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド（またビス-（トリエトキシシリルプロピル）スルファンとも呼ばれる）であり、ここでは x は 4 である。

【0020】

本発明の出願人は、上述の 2 官能性ポリサルファシランが、亜鉛、亜鉛合金、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、銅合金（特に黄銅及び青銅）の表面において、予想外に優れた腐食保護性能を提供することを見出した。更に、これらの硫黄含有シランは複数のタイ

50

ブの腐食に対する保護を提供し、この腐食としては均一腐食、脱亜鉛、及び応力腐食割れを挙げることができる。本発明の方法によって提供される腐食に対する保護は、従来のクロマトに基づく処理よりも優れており、且つクロムの廃棄に関する問題も避ける。

【0021】

本発明で使用する2官能性ポリサルファシランは加水分解されて、シランが金属表面に結合しなければならない。加水分解の間に、アルキル基又はアセチル基（すなわち「R」部分）は水素原子によって置換される。シランは少なくとも部分的に加水分解されなければならないが、本発明の処理溶液を調製する方法は一般に、実質的に完全なシランの加水分解をもたらす。本明細書の記載において使用する場合、「部分的な加水分解」という用語は単に、シランのR基の一部が水素原子によって置換されていることを意味する。好ましくは、2官能性ポリサルファシランは、それぞれの分子のアルキル基又はアセチル基の少なくとも2つ（より好ましくは実質的に全て）が、水素原子によって置換される程度まで加水分解されるべきである。

10

【0022】

2官能性ポリサルファシランの加水分解は、単にこのシランをアルコール/水混合物に加え、それによって本発明の処理溶液を作ることによって達成することができる。一般に、このシランをアルコール/水混合物と混合することは、シランの加水分解をもたらす（実質的に全てのR基が水素原子によって置換される）。水は実際にシランを加水分解するが、アルコールは適当なシランの溶解性及び溶液の安定性を確実にするために必要である。またアルコールは、処理溶液を金属表面に適用するときの濡れを改良し、乾燥のために必要な時間を減少させる。当然に、アルコールの代わりに他の適当な溶媒を使用することができる。現在好ましいアルコールは、メタノール及びエタノールであるが、他のアルコール（例えばプロパノール又はイソプロパノール）も同様に使用することができる。複数種のアルコールを使用することも理解される。

20

【0023】

本発明の処理溶液を調製するために、アルコールと水を初めに互いに混合すべきである。ここで、好ましくは1体積部の水に対して約3～約99体積部のアルコール、より好ましくは1体積部の水に対して約3～約20体積部のアルコールを使用する。よく混合した後で、シランをアルコール/水混合物に加え、よく混合して適当な加水分解を確実にする。処理溶液は少なくとも30分間にわたって、24時間まで混合して、完全な加水分解を確実にし（実質的に全てのR基を水素原子によって置換する）、それによって本発明の処理溶液を作るべきである。

30

【0024】

本発明の処理溶液の安定性は、室温（25℃）未満の温度、より好ましくは約0～約20℃の温度で処理溶液を調製及び貯蔵することによって促進できる（例えば硫黄の沈殿を抑制することができる）。しかしながら、室温において処理溶液を混合及び貯蔵した場合でさえも、良好な耐腐食性が得られることが、本発明の出願人によって示されたことは注目すべきである。更に、処理溶液の光への露出は可能な限り避けるべきである。これは、光が溶液の安定性を低下させると考えられることによる。本発明の処理溶液の通常のpH（ビス-（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィドの場合には約4～約4.5）が完全な加水分解を可能にするならば、本発明の処理溶液のpHは一般に変更する必要がない。当然に、必要に応じてpHを調節して、完全な加水分解を確実にするようにすることができる。これは例えば、酢酸又はギ酸を加えることによって行う。

40

【0025】

ここまでの記載によれば、本発明の処理溶液が単に、好ましくはアルコール/水溶液中に、1又は複数種の加水分解された（少なくとも部分的に）2官能性ポリサルファシラン（上述のようなもの）の溶液を含有することが理解される。実際に、本発明の処理溶液の好ましい態様は、加水分解された2官能性ポリサルファシランの溶液から本質的になる。

【0026】

本発明の処理溶液の2官能性ポリサルファシランの濃度は、約0.1体積%～約25体積

50

%、より好ましくは約1体積%～約5体積%であるべきである。これらの好ましい範囲よりも高い濃度は、耐腐食性を有意に改良しないので費用に関して効果的ではなく、また溶液を不安定にすることがある。本明細書において説明され特許請求されるシランの濃度は全て、処理溶液の調製に使用される加水分解されていない2官能性ポリサルファシラン(すなわち加水分解前)の体積と、処理用液成分(すなわちシラン、水、及びアルコール)の全体積との比に関して説明されていることに注意すべきである。更に、複数のシランをこの処理溶液中で随意に使用することができるので、これらの濃度は、この処理溶液を調製するのに使用された加水分解されていない2官能性ポリサルファシランの合計量に言及している。

【0027】

上述の様式で処理溶液を調製し、処理する金属基材を溶媒及び/又はアルカリ清浄化して(従来技術で既知の技術による)、その後で上述の処理溶液を適用し、脱イオン水ですすぎ、そして乾燥させる。金属を溶液に浸漬させること(「すすぎ(rinsing)とも呼ばれる」、金属の表面に溶液を噴霧すること、又は金属基材を処理溶液でぬぐうこと(wiping)若しくははけ塗りすることによって、清浄化された金属に処理溶液を直接に適用することもできる(すなわち、金属と本発明の処理組成物との間に他の層が存在しない)。浸漬の好ましい適用方法を使用する場合、浸漬の期間は重要ではなく、これは得られるフィルムの厚さ又は性能に一般に影響を与えない。しかしながら、浸漬時間は約1秒～約30分、より好ましくは約5秒～約2分間であって、金属の完全なコーティングを確実にすることが好ましい。他のシラン処理方法と違って、このようにコーティングした金属は室温で乾燥させることができる。これは、シランコーティングの加熱又は硬化が必要ではないことによる。典型的に、処理溶液に提供された水の量に一部依存して、乾燥は室温において数分間で行われる(水に対するアルコールの比率が減少すると、乾燥時間は長くなる)。複数のコーティングを適用することが可能であるが、通常は単一のコーティングで十分である。

【0028】

上述の処理方法は、特に亜鉛、銅、アルミニウム、及びこれらの金属の合金に対して、予想外に良好な耐腐食性を提供することが示された。本明細書の記載において使用する場合、「銅合金」という用語は、銅が主要な金属である(すなわち、銅が最も多量に存在する)任意の合金に言及している。亜鉛合金及びアルミニウム合金は同様に定義される。本発明の処理方法は、黄銅(亜鉛含有銅合金)及び青銅(典型的にスズを含有する銅合金)の腐食を防止するのに特に効果的である。例えば黄銅は、腐食、特に水性環境における均一腐食、脱亜鉛(特に酸性の塩素含有溶液において)、及び応力腐食割れ(特にアンモニア及びアミンの存在下において)に対して非常に感受性である。現在までに本発明の出願人が認識している黄銅のための効果的な腐食防止技術は、ペイント、及び合金化の間の黄銅への更なる金属の添加(例えば、アドミラルチ黄銅)のみである。しかしながら、芸術的な造形において黄銅を使用する場合のように、ペイントが望ましくない又は不可能であることがあり、他の合金元素の添加は費用がかかる。しかしながら本発明の出願人は、本発明の処理方法が、黄銅(及び青銅)の腐食を防ぐのに非常に効果的であり、ペイントの外側層を必要としないことを見出した。従って、本発明の方法は、黄銅及び青銅の造形物の腐食を防ぐのに特に有益で効果的である。

【0029】

以下の例は、本発明の方法及び処理溶液を使用することによって得られる予想外で優れたいくつかの結果を示している。全ての場合において、金属基材試料は、標準の非エッチング性アルカリ清浄化剤(AC1055、Brent America, Inc. から入手可能)を使用して、初めにアルカリ清浄化した。8%の水性清浄化溶液を70～80に加熱し、そして金属基材を2～3分間にわたって高温溶液に浸した。基材は、ウォーターブレイクがない表面が達成されるまで、脱イオン水中ですすいだ。すすぎを行った試料は、圧縮空気で乾燥させた。

【0030】

【例 1】

本発明の方法によって提供される耐腐食性と他の従来技術によって提供される耐腐食性とを比較するために、同一の黄銅試料（アルカリ清浄化した冷間圧延 70 / 30 黄銅シート）を、1, 2 - ビス - （トリエトキシシリル）エタン（「BTSE」）、ビニルトリメトキシシラン、及びビス - （トリエトキシシリルプロピル）アミン、並びに本発明の処理溶液でコーティングした。

【0031】

本発明の処理溶液は以下の様に調製した。25 ml の水を 450 ml のメタノール（水 1 体積部に対してメタノール 18 体積部）と良く混合した。次に、25 ml のビス - （トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィドを、メタノール / 水混合物に攪拌しながらゆ 10
っくりと加え、それによってシラン濃度を約 5 体積％にした。処理溶液は少なくとも 1 時間にわたって混合し、それによってシランの十分な加水分解を確実にした。硫黄の沈殿を防ぐために、溶液を冷却して、温度を約 5℃未満に低下させた。この冷却では、処理溶液に光が当たらないようにした。この処理溶液は浸漬によって、冷間圧延 70 / 30 黄銅シート試料に適用した。溶液温度は約 5 ~ 10℃であり、試料は約 100 秒間にわたって浸漬した。コーティングの後で、空気中において室温で試料を乾燥した。

【0032】

比較用の処理溶液である 1, 2 - ビス - （トリエトキシシリル）エタン（「BTSE」）、ビニルトリメトキシシラン、ビス - （トリエトキシシリルプロピル）アミンを同様な様 20
式で調製した。全ての場合において、シラン濃度は約 5％であり、アルコール / 水溶媒混合物を使用した。更に、必要に応じてそれぞれの溶液の pH を調製して、最大の加水分解を確実にするようにした。BTSE 及びビニルトリメトキシシラン溶液の pH は約 4 ~ 約 6 であり、ビス - （トリエトキシシリルプロピル）アミン溶液の pH は約 10 ~ 約 11 であった。必要とされる全ての pH の調整は、酢酸及び水酸化ナトリウムを使用して行った。アルカリ清浄化した冷間圧延 70 / 30 黄銅シートの試料に、上述の様式でこれらの溶液をコーティングした。

【0033】

海水の腐食環境を模擬実験するために、コーティングされた試料及びコーティングされていない標準対照試料を、1,000 時間にわたって 3% NaCl 溶液に部分的に浸した。その後で、試料を取り出して、水線（water line）での攻撃及び全ての変色を含む腐食の可視的な徴候を視覚的に調べた。結果は以下の表に提供する。 30

【表 1】

試料	3 %NaCl 溶液中において 1,000時間経過後
コーティングされていない試料 (アルカリ清浄化のみ)	重度の変色 銅の堆積を伴う水線での攻撃
BTSE	重度の変色 多くの銅の堆積を伴う水線での攻撃
ビニルシラン	わずかな変色 水線でのわずかな銅の堆積
ビスー (トリエトキシシリルプロピル) アミン	浸漬領域全体での青色の銅の堆積 水線での重度の攻撃
ビスー (トリエトキシシリルプロピル) テトラスルフィド	元々の外観からの変化がない

10

20

【 0 0 3 4 】

[例 2]

上述の例 1 で説明した方法で黄銅試料を調製した。コーティングした試料及びコーティングしていない標準対照試料を 0 . 2 N の H C l 溶液に 5 日間にわたって浸漬し、本発明の処理溶液が脱亜鉛を防ぐ能力を試験した。以下の結果が観察された。

【表 2】

試料	0.2NのHCl溶液中で 5日経過後
コーティングされていない試料 (アルカリ清浄化のみ)	浸漬していた領域全体での脱亜鉛化
BTSE	浸漬していた領域全体での重度の脱 亜鉛化
ビニルシラン	浸漬していた領域全体での脱亜鉛化
ビスー（トリエトキシシリルプ ロピル）テトラスルフィド	元々の外観からの変化がない (すなわち、脱亜鉛化が起こってい ない)

10

20

【0035】

[例3]

3つの黄銅試料をアルカリ清浄化して、本発明の処理溶液を例1の方法で調製した。黄銅試料のうちの1つはコーティングせず、従って標準対照として使用した。このコーティングされていない試料を折り重ねるようにして曲げ（180°曲げ）、それによって試料に高応力領域を提供し、応力腐食割れを模擬実験するようにした。第2の試料には、例1で説明される様式で本発明の処理溶液をコーティングし、折り重ねるようにして曲げた。第3の試料は初めに折り曲げ、その後で例1で説明される様式で本発明の処理溶液をコーティングした。これら全ての試料を、18時間にわたって、強力なアンモニア蒸気に露出させた。この露出の後で、試料の腐食を視覚的に調べて、その後で開いた（すなわち「曲げを戻した」）。再び、以下の表に示す結果は本発明の処理方法が腐食を防止する能力を示しており、このように提供したコーティングの変形も可能であることを示している。

30

【表3】

試料	アンモニア蒸気に18時間 にわたって露出させた後	曲げを開いた効果
コーティングされて いない標準対照試料	表面全体での重度の黒ず み	曲げの箇所で試料が 破損
コーティング後の曲 げ	縁でのわずかな黒ずみ	曲げの1つの端部で の割れの開始
曲げの後のコーティ ング	縁でのわずかな黒ずみ	割れの開始がない

10

【0036】

[例4]

A12024の3つの試料を、先に説明した様式でアルカリ清浄化した。1つの試料は標準対照として使用して、アルカリ清浄化の後で全くコーティングしなかった。第2のパネルには、当業者に既知の様式で標準のクロマト処理をした。第3のパネルには、上述の様式で、例1において説明されるビス-(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド溶液をコーティングした。

20

【0037】

コーティングの形成能力及び形成による腐食性能への好ましくない影響を調べるために、カップ絞り装置において、3つ全ての試料を約8mmの深さまで絞り、それによってオルゼン試験で使用する標準のカップを作った。この絞りプロセスでは、カップの内側表面に滑剤を適用することが必要なので、絞りの後でいくらかの溶媒除去を行って(メタノール及びヘキサンを使用)、全てのオイル汚染物質を除去した。絞った試料をその後、1週間にわたって3%NaCl溶液に完全に浸し、そして試料を視覚的に観察して、腐食の徴候を調べた(内側表面及び外側表面の両方に関して)：

30

【表4】

試料	3 %NaCl 溶液中で 1 週間経過後
標準対照試料 (アルカリ清浄化のみ)	表面全体での変色、絞り領域において比較 的重度 試料の多くの箇所での白色堆積物を伴うピ ッチング 縁の腐食
クロマト処理	試料のわずかな変色、絞り領域において比 較的重度 試料全体での白色堆積物を伴う重度のピッ チング
ビスー（トリエトキシシ リルプロピル）テトラス ルフイド	絞り領域を含む試料全体で外観の変化なし ピッチングなし 縁の腐食なし

10

20

【 0 0 3 8 】

上述の結果は、本発明の方法及び処理溶液で使用される硫黄含有シランが、アルミニウム及びアルミニウム合金でも効果的であることを示している。

【 0 0 3 9 】

30

[例 5]

亜鉛及び亜鉛合金（例えば、高温ドープ亜鉛メッキ鋼）の表面を耐腐食性にする本発明の方法の効果を試験するために、標準チタン亜鉛パネル（主に亜鉛で 1 % 未満のチタンを伴う、Ned zinc から入手可能）を、上述の様式でアルカリ清浄化した。1 つのパネルはコーティングされておらず、他方のパネルは例 1 の処理溶液によって、上述の様式でコーティングした。これらのパネルに、バトラー水平水浸漬試験（Butler Horizontal Water Immersion Test）を行った（Butler Manufacturing Company of Grandview、ミズーリ州が開発）。コーティングされていないパネルはたった 1 日後に、その表面の 80 % に白さびをもたらし、本発明に従って処理したパネルは、6 週間にわたって露出させた後でさえもたった 5 % の白さびを示した。

40

【 0 0 4 0 】

上述の好ましい態様の説明は、本発明の全ての範囲を示すものではなく、単に説明及び解説のためだけのものである。明らかな変更及び変形が、上述の説明による教示から、本発明の範囲内で可能である。従って、本発明の範囲は特許請求の範囲で示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 2 3 C 22/68 (2006.01) C 2 3 C 22/68

審査官 鈴木 正紀

(56)参考文献 特開昭48-029726(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C23F 11/16

C23C 22/02

C23C 22/52

C23C 22/53

C23C 22/56

C23C 22/68