(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4439909号
(P4439909)
(45)発行日　平成22年3月24日(2010.3.24)　(24)登録日　平成22年1月15日(2010.1.15)

(51)Int.Cl.			F I		
C23C	22/60	(2006.01)	C２３C	22/60	
C23C	22/57	(2006.01)	C２３C	22/57	
C23C	22/68	(2006.01)	C２３C	22/68	
B05D	7/14	(2006.01)	B０５D	7/14	Z
B05D	7/24	(2006.01)	B０５D	7/24	３０２Y

請求項の数 33　(全 21 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2003-508737(P2003-508737)
(86)(22)出願日　平成14年6月25日(2002.6.25)
(65)公表番号　特表2004-538364(P2004-538364A)
(43)公表日　平成16年12月24日(2004.12.24)
(86)国際出願番号　PCT/IL2002/000512
(87)国際公開番号　WO2003/002773
(87)国際公開日　平成15年1月9日(2003.1.9)
審査請求日　平成17年3月31日(2005.3.31)
(31)優先権主張番号　60/301,147
(32)優先日　平成13年6月28日(2001.6.28)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　504314166
アロニム　ホールディング　アグリカルチュラル　コーポレイティヴ　ソサエティー　リミティッド
イスラエル国　キブツ　アロニム　(番地なし)
(74)代理人　100061815
弁理士　矢野　敏雄
(74)代理人　100094798
弁理士　山崎　利臣
(74)代理人　100099483
弁理士　久野　琢也
(74)代理人　100114890
弁理士　アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

最終頁に続く

(54)【発明の名称】マグネシウム表面の耐腐食性を改善するための処理

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
　加工物の処理法であって、前記処理法が以下の工程：
ａ．加工物表面を準備する、前記表面は、マグネシウム表面およびマグネシウム合金表面から成る群より選択される；
ｂ．前記表面と、強アルカリ洗浄液と接触させ、その後に洗浄された加工物表面を水ですすぎ；
ｃ．８を上回るｐＨを有し、かつ水ではない水混和性溶剤および溶剤中で少なくとも部分的に加水分解される少なくとも１種の加水分解性シランを含む、水性処理溶液を製造し；
ｄ．前記表面を、工程ｂに引き続いて、前記処理溶液と接触させる；
を含むことを特徴とする、加工物の処理法。
【請求項２】
　加工物の処理法であって、前記処理法が以下の工程：
ａ．加工物表面を準備する、前記表面は、マグネシウム表面およびマグネシウム合金表面から成る群より選択される；
ｂ．前記表面と、強アルカリ洗浄液と接触させ、その後に洗浄された加工物表面を水ですすぎ；
ｃ．フッ化水素（ＨＦ）、非イオン性界面活性剤、水を含むＨＦ処理溶液を製造し；
ｄ．前記表面を、前記ＨＦ処理溶液と接触させ；
ｅ．８を上回るｐＨを有し、かつ水ではない水混和性溶剤および溶剤中で少なくとも部分

的に加水分解される少なくとも１種の加水分解性シランを含む、水性処理溶液を製造し；
ｆ．前記表面を、工程ｄに引き続いて、前記処理溶液と接触させる；
を含むことを特徴とする、加工物の処理法。
【請求項３】
前記非イオン性界面活性剤が、ポリオキシアルキレンエーテルであることを特徴とする、請求項２に記載の方法。
【請求項４】
前記非イオン性界面活性剤が、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルエーテルから成る群より選択されることを特徴とする、請求項２または３に記載の方法。
【請求項５】
前記溶剤が、アルコール、アセトン、エーテルおよび酢酸エチルから成る群より選択される物質を少なくとも１つ含有することを特徴とする、請求項１から４までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項６】
前記加水分解性シランの少なくとも１つが、アミノ、ビニル、ウレイド、エポキシ、メルカプト、イソシアナト、メタクリラト、ビニルベンゼンおよびスルファンから成る群より選択される少なくとも１つの官能基を有することを特徴とする、請求項１から５までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項７】
前記加水分解性シランの少なくとも１つが、ビス－トリエトキシシリルプロピルテトラスルファン、ビニルトリメトキシシラン、アミノトリメトキシシランおよびウレイドプロピルトリメトキシシランから成る群より選択されることを特徴とする、請求項１から６までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項８】
前記加水分解性シランが、非官能性ビシリルとビニルシランとの混合物であることを特徴とする、請求項１または２に記載の方法。
【請求項９】
前記非官能性ビシリルが、１,２－ビス－（トリエトキシシリル）エタン、１,２－ビス－（トリメトキシシリル）エタン、１,６－ビス－（トリアルコキシシリル）ヘキサンおよび１,２－ビス－（トリエトキシシリル）エチレンから成る群より選択されることを特徴とする、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
更に次の工程：
前記表面を前記処理溶液へ接触させた後、前記表面へポリマーを塗布する、
を含むことを特徴とする、請求項１から９までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項１１】
加工物の処理法であって、前記処理法が以下の工程：
ａ．加工物表面を準備する、前記表面は、マグネシウム表面およびマグネシウム合金表面から成る群より選択される；
ｂ．前記表面を、塩基性陽極酸化溶液へ浸漬させて陽極酸化し；
ｃ．４を上回るｐＨを有し、かつ水ではない水混和性溶剤および溶剤中で少なくとも部分的に加水分解される少なくとも１種の加水分解性シランを含む、水性処理溶液を製造し；かつ、
ｄ．前記表面を、工程ｂに引き続いて、前記処理溶液と接触させる、
ことを含むことを特徴とする、加工物の処理法。
【請求項１２】
加工物の処理法であって、前記処理法が以下の工程：
ａ．加工物表面を準備する、前記表面は、マグネシウム表面およびマグネシウム合金表面

から成る群より選択される；
ｂ．前記表面を、塩基性陽極酸化溶液へ浸漬させて陽極酸化し；
ｃ．フッ化水素（ＨＦ）、非イオン性界面活性剤、水を含むＨＦ処理溶液を製造し；
ｄ．前記表面を、前記ＨＦ処理溶液と接触させ；
ｅ．４を上回るｐＨを有し、かつ水ではない水混和性溶剤および溶剤中で少なくとも部分的に加水分解される少なくとも１種の加水分解性シランを含む、水性処理溶液を製造し；かつ、
ｆ．前記表面を、工程ｂに引き続いて、前記処理溶液と接触させる、
ことを含むことを特徴とする、加工物の処理法。
【請求項１３】
　前記非イオン性界面活性剤が、ポリオキシアルキレンエーテルであることを特徴とする、請求項１２に記載の組成物。
【請求項１４】
　前記非イオン性界面活性剤が、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルエーテルから成る群より選択されることを特徴とする、請求項１２または１３に記載の組成物。
【請求項１５】
　前記溶剤が、アルコール、アセトン、エーテルおよび酢酸エチルから成る群より選択される物質を少なくとも１つ含有することを特徴とする、請求項１１から１４までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項１６】
　前記加水分解性シランの少なくとも１つが、アミノ、ビニル、ウレイド、エポキシ、メルカプト、イソシアナト、メタクリラト、ビニルベンゼンおよびスルファンから成る群より選択される少なくとも１つの官能基を有することを特徴とする、請求項１１から１５までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項１７】
　前記加水分解性シランの少なくとも１つが、ビス－トリエトキシシリルプロピルテトラスルファン、ビニルトリメトキシシラン、アミノトリメトキシシランおよびウレイドプロピルトリメトキシシランから成る群より選択されることを特徴とする、請求項１１から１６までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項１８】
　前記加水分解性シランが、非官能性ビシリルとビニルシランとの混合物であることを特徴とする、請求項１１または１２に記載の方法。
【請求項１９】
　前記非官能性ビシリルが、１,２－ビス－（トリエトキシシリル）エタン、１,２－ビス－（トリメトキシシリル）エタン、１,６－ビス－（トリアルコキシシリル）ヘキサンおよび１,２－ビス－（トリエトキシシリル）エチレンから成る群より選択されることを特徴とする、請求項１８に記載の方法。
【請求項２０】
　更に次の工程：
　前記表面を前記処理溶液へ接触させた後、前記表面へポリマーを塗布する、
を含むことを特徴とする、請求項１１から１９までのいずれか１項に記載の方法。
【請求項２１】
　以下のもの：
ａ．水ではない、水混和性溶剤；
ｂ．少なくとも１種の加水分解性シラン；
ｃ．水
を含有する組成物であって、前記組成物が８を上回るｐＨを有し、かつ前記加水分解性シランが溶剤中で少なくとも部分的に加水分解されることを特徴とする、マグネシウムまた

はマグネシウム合金表面を処理するのに有用な組成物。
【請求項２２】
前記加水分解性シランの少なくとも１つが、アミノ、ビニル、ウレイド、エポキシ、メルカプト、イソシアナト、メタクリラト、ビニルベンゼンおよびスルファンから成る群より選択される少なくとも１つの官能基を有することを特徴とする、請求項２１に記載の組成物。
【請求項２３】
前記加水分解性シランの少なくとも１つが、ビニルトリメトキシシラン、ビスートリエトキシシリルプロピルテトラスルファン、アミノトリメトキシシランおよびウレイドプロピルトリメトキシシランから成る群より選択されることを特徴とする、請求項２１に記載の組成物。
【請求項２４】
前記加水分解性シランが、非官能性ビシリルとビニルシランとの混合物であることを特徴とする、請求項２１に記載の組成物。
【請求項２５】
以下のもの：
ａ．マグネシウム原子を含む層：
ｂ．前記層中の前記マグネシウム原子の少なくとも幾つかと、Ｓｉ－Ｏ－Ｍｇ結合により結合しているシラン成分：
を有することを特徴とする、請求項１から２０までのいずれか１項に記載の方法により製造される耐腐食性コーティング。
【請求項２６】
更に前記層中の前記マグネシウム原子の少なくとも幾つかと結合しているフッ素原子を有することを特徴とする、請求項２５に記載の耐腐食性コーティング。
【請求項２７】
以下の工程：
ａ．複数個のマグネシウム原子を有する表面を準備する；
ｂ．前記表面に、８を上回るｐＨを有し、かつ水ではない水混和性溶剤および溶剤中で少なくとも部分的に加水分解される少なくとも１種の加水分解性シランを含む水性処理溶液を塗布する；
を含むことを特徴とする、マグネシウムまたはマグネシウム合金表面へのシラン成分の結合法。
【請求項２８】
前記加水分解性シランの少なくとも１つが、アミノ、ビニル、ウレイド、エポキシ、メルカプト、イソシアナト、メタクリラト、ビニルベンゼンおよびスルファンから成る群より選択される少なくとも１つの官能基を有することを特徴とする、請求項２７に記載の方法。
【請求項２９】
前記加水分解性シランの少なくとも１つが、ビスートリエトキシシリルプロピルテトラスルファン、ビニルトリメトキシシラン、アミノトリメトキシシランおよびウレイドプロピルトリメトキシシランから成る群より選択されることを特徴とする、請求項２７に記載の方法。
【請求項３０】
以下の工程：
ａ．複数個のマグネシウム原子を有する表面を準備する；
ｂ．前記表面を塩基性陽極酸化溶液へ浸漬させて、前記表面を陽極酸化する；
ｃ．陽極酸化後、前記表面に、４を上回るｐＨを有し、かつ水ではない水混和性溶剤および溶剤中で少なくとも部分的に加水分解される少なくとも１種の加水分解性シランを含む、水性処理溶液を塗布する；
を含むことを特徴とする、陽極酸化マグネシウムまたはマグネシウム合金表面へのシラン

成分の結合法。
【請求項３１】
前記加水分解性シランが、非官能性ビシリルとビニルシランとの混合物であることを特徴とする、請求項３０に記載の方法。
【請求項３２】
以下のもの：
ａ．少なくとも１つのマグネシウムー含有表面；
ｂ．コーティング、前記コーティングは複数のシラン成分を有し、前記シラン成分は前記マグネシウム含有表面とＳｉ－Ｏ－Ｍｇ結合により結合している；
を含むことを特徴とする、請求項２７から３１のいずれか１項に記載の方法により製造された製品。
【請求項３３】
前記した複数のシラン成分の少なくとも１％が、アミノ、ビニル、ウレイド、エポキシ、メルカプト、イソシアナト、メタクリラト、ビニルベンゼンおよびスルファンから成る群より選択される少なくとも１つの官能基を有することを特徴とする、請求項３２に記載の製品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、金属表面保護の分野に関し、特に、マグネシウムおよびマグネシウム合金表面の彩色適正および耐腐食性を改善する表面処理に関する。
【０００２】
本発明の背景
軽量で強固なマグネシウムおよびマグネシウム合金は、例えば、高性能航空機、車両および電子装置等の重要部品を製造する際に使用するのが非常に好ましい、マグネシウムおよびマグネシウム合金製品を作り出す。
【０００３】
マグネシウムおよびマグネシウム合金の最も重大な欠点の１つが、腐食である。厳しい天候に曝されると、マグネシウムおよびマグネシウム合金表面はすぐに腐食し、腐食により、審美性の喪失と強度の低下の両方が起こる。
【０００４】
金属表面の耐腐食性を改善するために利用される１つの手段は、塗装である。表面が腐食性物質との接触から保護されるので、腐食が回避される。しかし、多くの塗装はマグネシウムおよびマグネシウム合金表面とうまく結合しない。
【０００５】
塗装の接着性を向上させる際にマグネシウムおよびマグネシウム合金表面の処理に有用であることから、クロム酸塩－溶液を使用して金属外層を化学的に酸化する方法は公知である、ＵＳ２０３５３８０またはＵＳ３４５７１２４参照。しかし、処理表面は低い耐腐食性しか示さず、クロム酸塩溶液が環境に悪影響を及ぼすのが、この方法の決定的な欠点である。
【０００６】
ＷＯ９９／０２７５９には、様々な官能基を有する静電塗装用樹脂を重合させることにより、マグネシウム表面へ保護膜を施す方法が記載されている。
【０００７】
シラン溶液を使用して金属表面を処理する幾つかの方法が記載されている、ＵＳ５２９２５４９、ＵＳ５７５０１９７、ＵＳ５７５９６２９およびＵＳ６１０６９０１を参照。シラン溶液は環境に優しく、処理金属表面に優れた耐腐食性をもたらす。溶液のシラン残留物は処理金属表面と結合して酸化を防止するとともに層を形成し、その層へ、一般的なポリマー、例えば塗料が接着する、ＵＳ５７５０１９７参照。鋼、アルミニウム、亜鉛および各々の合金へは首尾よく塗装されるが、マグネシウムおよびマグネシウム合金はシラ

ン溶液でうまく処理されない。
【０００８】
　ＵＳ５４３３９７６は、金属表面処理用のアルカリ溶液を記載しており、この溶液は無機ケイ酸塩、無機アルミン酸塩、架橋剤、およびシランを含有する。しかし、ＵＳ５４３３９７６は、この溶液をマグネシウムの処理に使用することについて示唆していない。
【０００９】
　金属表面の耐腐食性を改善するために利用される別の手段は、陽極酸化である、例えばＵＳ４９７８４３２、ＵＳ４９７８４３２およびＵＳ５２６４１１３参照。陽極酸化では、金属表面を電気化学的に酸化して、保護層を形成する。マグネシウムおよびマグネシウム合金は陽極酸化により腐食からの保護を可能にするが、陽極酸化されたマグネシウム表面への塗装の接着性は十分でない。さらに、ＵＳ５６８３５２２に記載されるように、陽極酸化では、複雑な加工物の表面全体に保護層を形成できないことが多い。
【００１０】
　従来技術よりも耐腐食性が向上している、マグネシウムまたはマグネシウム合金表面の処理法があれば、非常に有利である。
【００１１】
　本発明の要約
　本発明は、マグネシウムまたはマグネシウム合金表面の耐腐食性を向上させる方法、組成物および、組成物の製法に関する。組成物は、１種以上の加水分解シランの水／有機溶液である。マグネシウム表面へシラン成分が結合することにより、マグネシウム加工物上に耐腐食性のコーティングが形成される。
【００１２】
　本発明では、ポリマーの接着性と表面の耐腐食性を向上させるための、マグネシウムまたはマグネシウム合金表面処理に有用な組成物が提供され、この組成物は約４を上回るｐＨを有するシラン溶液であり、水混和性溶剤中に少なくとも１種以上の加水分解性シランを含有する。
【００１３】
　溶剤は、水、アルコール、アセトン、エーテルおよび酢酸エチルから選択される１種以上の物質である。
【００１４】
　シランは、アミノ、ビニル、ウレイド、エポキシ、メルカプト、イソシアナト、メタクリラト、ビニルベンゼンおよびスルファン官能基から選択される少なくとも１つの非加水分解性官能基を有する、１種以上のシランである。好適なシランには、例えば、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テトラスルファン、アミノトリメトキシシラン、およびウレイドプロピルトリメトキシシランが含まれる。
【００１５】
　本発明の特徴として、シラン溶液中の加水分解性シランの総濃度は、約０．１～約３０％であるのが好ましく、約０．５～約２０％であるのがより好ましく、約１％～約５％であるのが最も好ましい。
【００１６】
　また本発明では、前記のシラン処理溶液を準備し、その溶液を表面と接触させて、マグネシウムまたはマグネシウム合金表面を処理する方法を提供する。
【００１７】
　本発明の特徴として、シラン溶液の製造過程には、ｐＨが約６を下回る水溶液中でシランを加水分解することが含まれ、このｐＨは、酸、好ましくは酢酸を加水分解溶液へ添加することにより達成される。
【００１８】
　本発明の特徴として、シラン溶液の製造過程には、塩基、好ましくはＫＯＨ、ＮａＯＨおよびＮａ$_4$ＯＨを溶液へ添加し、溶剤添加後のｐＨを所望の値にすることが含まれる。
【００１９】

本発明によれば、処理表面が陽極酸化されていない場合、シラン溶液のｐＨは約６を上回るか、有利には約８を上回る。

【００２０】

本発明の特徴として、表面を処理し陽極酸化するために使用されるのが１種類の溶液である場合、シラン溶液中の少なくとも１種の加水分解性シランは、ビス－トリエトキシシリルプロピルテトラスルファンであり、溶液は約５～約８のｐＨを有するのが好ましく、約６～約７のｐＨを有するのがより好ましい。本発明の特徴として、陽極酸化表面をビス－トリエトキシシリルプロピルテトラスルファン溶液で処理する場合、シラン溶液中の加水分解性シランの総濃度は、約０．１～約５％であるのが好ましく、約０．８～約２％であるのがより好ましく、約１％～約２％であるのが特に好ましい。

【００２１】

また、本発明の特徴として、処理表面が陽極酸化されている場合、シラン溶液は少なくとも２種類の加水分解性シランを含有してよく、第１のシランは非官能性ビシリル（例えば、１,２－ビス－（トリエトキシシリル）エタン、１,２－ビス（トリメトキシシリル）エタン、１,６－ビス－（トリアルコキシシリル）ヘキサンおよび１,２－ビス－（トリエトキシシリル）エチレン）であり、第２のシランはビニルシラン（例えば、ビニルトリメトキシシラン）である。“非官能性ビシリル”とは、２つのシラン原子をつなぐ官能基を除き、シランの官能基が全て加水分解性であることを意味する。

【００２２】

本発明の特徴として、陽極酸化された表面を２種類の加水分解性シランを含むシラン溶液で処理する場合、溶液のｐＨは約４～約７であるのが好ましく、約４～約５であるのがより好ましい。

【００２３】

本発明の特徴として、陽極酸化された表面を２種類の加水分解性シランを含むシラン溶液で処理する場合、シラン溶液中の加水分解性シランの総濃度は、約０．１～約３０％であるのが好ましく、約０．５％～約２０％であるのがより好ましく、約１％～約５％であるのが最も好ましい。

【００２４】

本発明の特徴として、陽極酸化された表面を２種類の加水分解性シランを含むシラン溶液で処理する場合、加水分解性非官能性ビシリル対加水分解性ビニルシランのモル比は、有利に約５０：５０～１０：９０であり、より有利に約２０：８０～約１０：９０である。

【００２５】

本発明の別の特徴として、シラン溶液を表面と接触させる前に、表面を例えばフッ化水素溶液で前処理する。

【００２６】

本発明のさらに別の特徴として、シラン溶液を表面と接触させた後に、ポリマー、例えば塗料、接着剤またはゴムを表面へ施工する。

【００２７】

本発明では層を有する耐腐食性コーティングを提供し、層には、マグネシウム原子と、前記層中で前記マグネシウム分子の少なくとも幾つかとＳｉ－Ｏ－Ｍｇ結合により結合しているシラン成分とが存在する。本発明の特徴から、耐腐食性コーティングには、層中で前記マグネシウム分子の少なくとも幾つかと結合しているフッ素原子も存在する。

【００２８】

従って本発明はまた、前記シラン溶液を表面へ塗布することにより、シラン成分をマグネシウムまたはマグネシウム合金表面へ結合させる方法を提供する。また本発明は、塩基性の陽極酸化溶液中で表面を最初に陽極酸化してから前記シラン溶液を表面へ処理することにより、シラン成分を陽極酸化されたマグネシウムまたはマグネシウム合金表面へ結合させる方法を提供する。

【００２９】

従って本発明は、少なくとも１つのマグネシウム含有表面と耐腐食性コーティングを有する製品を提供し、コーティングは複数のシラン成分を含み、該シラン成分は、Ｓｉ－Ｏ－Ｍｇ結合によりマグネシウム含有表面へ結合している。本発明の特徴として、複数のシラン成分の少なくとも約１％は、アミノ、ビニル、ウレイド、エポキシ、メルカプト、イソシアナト、メタクリラトおよびスルファンから成る群より選択される少なくとも１つの官能基を有する。

【００３０】

本発明はまた、前記シランを使用する方法、耐腐食性を改善する際の金属表面処理用の組成物および前記組成物の製法の補足的手段に関する。組成物は非イオン性界面活性剤を含むフッ化水素水溶液である。

【００３１】

本発明では、水中のフッ化水素（ＨＦ）と非イオン性界面活性剤とから成る、金属または金属合金表面の処理に有用な組成物（処理溶液）を提供する。本発明の特徴として、組成物は約５質量％～約４０質量％のＨＦ含量を示し、約２０ｐｐｍ～約１０００ｐｐｍの非イオン性界面活性剤含量を示す。本発明の特徴として、非イオン性界面活性剤はポリオキシアルキレンエーテルであり、有利にポリオキシエチレンエーテル、有利に、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、例えばポリオキシエチレン（１０）オレイルエーテルから成る群より選択される。

【００３２】

本発明では、構成成分を合わせて処理溶液を製造する方法も提供する。

【００３３】

本発明ではまた、表面を処理溶液と接触させることによる、加工物金属表面（腐食したもの、またはしていないもの）の処理溶液による処理を提供する。

【００３４】

ここで、“マグネシウム表面”とは、マグネシウム金属またはマグネシウム－含有合金の表面を意味すると理解される。マグネシウム合金には、ＡＭ－５０Ａ、ＡＭ－６０、ＡＳ－４１、ＡＺ－３１、ＡＺ－３１Ｂ、ＡＺ－６１、ＡＺ－６３、ＡＺ－８０、ＡＺ－８１、ＡＺ－９１、ＡＺ－９１Ｄ、ＡＺ－９２、ＨＫ－３１、ＨＺ－３２、ＥＺ－３３、Ｍ－１、ＱＥ－２２、ＺＥ－４１、ＺＨ－６２、ＺＫ－４０、ＺＫ－５１、ＺＫ－６０およびＺＫ－６１等の合金が含まれるが、これに限定しない。

【００３５】

本発明の詳細な説明

本発明は、陽極酸化されたまたはされていないマグネシウム表面を処理して耐腐食性層を製造するのに有用な方法および溶液に関のアルコキシまたはアシルオキシ置換基を有するシラン）の効力は、当業者に公知である。シランの金属表面への結合は、通常、３－工程で記載できる。

【００３６】

第１工程で加水分解性成分を加水分解する。第２工程で加水分解されたシランを金属表面へ移動させて、そこで加水分解シランは金属表面上のヒドロキシル基と結合する。最後の第３工程で水を遊離させ、共有Ｓｉ－Ｏ－Ｘｘ結合を形成する（この際、Ｘｘは金属原子である）。

【００３７】

シラン層が単層であるかそうでないかという議論が存在するとはいえ、シラン層はそれが結合している金属表面の耐腐食性を向上させることは良く知られている。金属表面がシラン層で被覆されていると、結合シラン成分が非加水分解性有機官能基を有するので、層に対する塗料、接着剤および他のポリマー等のポリマーの接着性が向上することが知られている。明らかに、シランの有機官能基は種々のポリマー分子と効果的に相互作用する。

【００３８】

シラン層は、アルミニウムまたは亜鉛等の金属表面に保護コーティングを製造する際、

よく利用される。残念なことに、マグネシウム表面はシラン溶液で上手く処理されない。その理由は、一方でマグネシウム表面の、および他方でシランの要求条件が実質的に互いに一致しないからである。

【００３９】

マグネシウムは、酸でも僅かな塩基性環境であってさえも容易に腐食される：マグネシウム表面はｐＨ１２では腐食されないが、それよりも低いｐＨでは腐食が生じる。また、シランが結合するために必要とされるマグネシウム表面上のヒドロキシ成分の濃度はｐＨと相関する。塩基性ｐＨではヒドロキシ成分の濃度が高く、酸性ｐＨでは不足する。

【００４０】

これに対して、たいていのシランが金属と結合するには、酸性環境が有利である。一般的にたいていのシランを加水分解する際の至的ｐＨは、３～４である。さらに、塩基性環境では、加水分解シランはしばしば縮合して二量体およびそれ以上の重合体を形成する。加水分解シランを含有する溶液へアルコールを添加すると、縮合率が低下することが知られている。言うまでもなく、加水分解速度と縮合率はシラン自体の性質によって変化する。幾つかのシランは中性溶液中で速やかに加水分解されるが、その他のシランはゆっくりと加水分解されるので、加水分解を低ｐＨで長い時間をかけて実施しなければならない。幾つかのシランは僅かに塩基性の溶液であっても直ちに縮合するが、その他のシランは高ｐＨであっても長時間安定を維持する。

【００４１】

本発明を詳細する前に、本発明が、陽極酸化されたおよび陽極酸化されていないマグネシウム表面を処理する際にシラン溶液を使用する一般的方法に対して提供されるものであることを、正しく認識する必要がある。処理表面の完全な後処理特性および本発明のシラン溶液を製造するための正確な条件は、使用する特定のシランの性質に強く依存する。さらに、本発明は、マグネシウム表面を処理するための５種類の特定のシラン溶液を提供する。以下に議論するように、本発明の溶液の厳密な組成ならびに製法は、かなりの変更が可能である（フレキシブルである）。

【００４２】

本発明の５種類の特殊シラン溶液は全て単独で用いてもよいし、前処理表面の処理に使用してもよい。前処理とは、例えば本発明の溶液を含む水性フッ化水素による処理を意味する。本発明のフッ化水素水溶液は、本発明のシランで処理する前の金属表面を調整するのにも、独立形腐食防止処理剤として金属表面を調整するのにも有用である。

【００４３】

第１溶液：フッ化水素／非イオン性界面活性剤溶液での処理

本発明の第１溶液はフッ化水素（ＨＦ）／界面活性剤水溶液である。本発明の第１溶液で処理された金属表面は顕著な耐腐食性を示すと思われる。

【００４４】

従来技術において、マグネシウム表面を処理するためにＨＦを使用すると耐腐食性Ｍｇ－Ｆ層が得られるということが公知であるのは、記載に値する。さらに、金属のリン酸被覆法において、Ｂｒｉｊ$^{(R)}$等の長鎖炭化水素非イオン性界面活性剤を使用することは、すでに記載されている（Sankara Narayanan, T. S. N.; Subbaiyan, M. Metal Finishing 1993, 91, p.43およびNair, U. B.; Subbaiyan, M. Plating and Surface Finishing 1993, 80, p.66）。

【００４５】

本発明の第１溶液の組成

本発明の第１溶液はその殆どがフッ化水素水溶液（ＨＦ）であり、ここでＨＦ含量は有利に５体積％～４０体積％、より有利に１０体積％～３０体積％であり、これに非イオン性界面活性剤が添加されている。好ましい非イオン性界面活性剤は、ポリオキシアルキレンエーテル、好ましくはポリオキシエチレンエーテル、より好ましくは；ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルエーテルからの１種であり、最も好ましくは

ポリオキシエチレン（１０）オレイルエーテル（Ｂｒｉｊ（Ｒ）９７として市販される）である。添加するＢｒｉｊ（Ｒ）９７の量は、有利に２０～１０００ｐｐｍ、より有利に４０～５００ｐｐｍ、最も有利に１００～４００ｐｐｍである。Ｂｒｉｊ（Ｒ）９７以外の界面活性剤を添加する場合は、Ｂｒｉｊ（Ｒ）９７で述べたのと等しいモル量であるのが好ましい。

【００４６】

本発明の第１溶液の使用

本発明の第１の態様には、本発明の第１溶液を使用して、金属または金属合金表面を処理することが含まれる。第１溶液は、露出表面およびダイカスト成形表面、特にマグネシウム表面の処理に極めて適している。本発明の第１溶液は腐食表面の処理にも使用でき、腐食の除去と表面の変性を同時に行い、その後の腐食に対する抵抗性を高める。さらに、本発明の第１溶液は、本発明のシラン溶液による処理の前に用いる、有利な表面調整用溶液としても好ましい。

【００４７】

本発明の方法の第１の態様には、本発明の第１溶液の処理すべき表面への塗布、有利には約０℃～約４０℃、より有利には約１０℃～約３０℃での、有利に浸漬塗布が含まれる。

【００４８】

本発明の第１溶液を浸漬により塗布する場合、加工物は少なくとも１０分、有利には２０分以上の間、第１溶液に暴露され続けてよい。第１溶液を除去した後、過剰な溶液を洗い流す。

【００４９】

マグネシウム表面を処理するためのシラン溶液

前記するように、マグネシウム表面は塩基性溶液を要し、シラン溶液は酸性溶液を要するという相反した要求を結びつける、条件、製法およびシランを見出す必要があるので、マグネシウム表面の処理にシラン溶液を使用するのは困難である。

【００５０】

最も一般的に、本発明は、加水分解シラン成分を有し且つｐＨが６を上回る、水／有機溶液の製造および使用に関する。本発明のシラン溶液を製造する際、以下のファクターを考慮する必要がある。

【００５１】

本発明の使用に適するには、シランは少なくとも１つの加水分解性官能基を有さなければならない。ポリマー層へ接着することも必要とされる適用では（例えば処理表面へ塗料を塗布する）、シランは少なくとも１つの非－加水分解性官能基を有するのが望ましい。好適な有機官能基には、アミノ、ビニル、ウレイド、エポキシ、メルカプト、イソシアナト、メタクリラト、スルファンおよびビニルベンゼンが含まれる。

ａ．シランの濃度

本発明のシラン溶液中のシラン濃度は一般的に、約０．１体積％～約３０体積％である。一般的に言って、厚塗りコーティングを製造するにはシラン濃度が高いほうが好ましい。しかし、高濃度のシランはまた、高いシラン縮合率を誘導し、同時に、高価なシランを消費するので、操業費用が高い。さらに、大量のシランは水または水／有機溶液中に溶けにくく、シランの割合の多い溶液は均質でない。使用されるシランの厳密な量は多くの因子によって左右されるが、一般的に、０．５体積％～２０体積％のシランを含む溶液を使用するのが好ましく、１体積％～５体積％のシランを含む溶液を使用するのがより好ましい。

ｂ．加水分解

前記するように、本発明で使用する際にシランが加水分解されることが最重要事項である。最終溶液の組成、個々のシランの性質、および準備してから最初に使用するまでの時間に応じて、加水分解工程を別工程で実施する必要がある、または、ない。幾つかのシランは塩基性溶液中でも非常に速やかに加水分解され、ある場合には、溶液を準備してから

最初に使用するまでの時間が非常に長いにもかかわらず、多くの場合、シランの加水分解を別工程で実施する必要はない。加水分解は、有機溶剤の濃度が高いと阻害され、酸性ｐＨにより促進される。従って加水分解工程は、別個の工程として酸性水溶液中で実施されるのが好ましい。

【００５２】

シランが別個の工程で酸性溶液中で加水分解される必要がある場合、任意の酸を使用してよいが、有機酸が好ましい。酢酸の塩は本発明の溶液に可溶性であるので、最も有利なのは酢酸である。

【００５３】

シラン加水分解の一般的な方法では、５質量部のシランを４～１０質量部の水と１質量部の氷酢酸とに混合する。加水分解に要する時間は、シランによって異なる。一般的に、３～４時間後にはシランが十分に加水分解されて、本発明の溶液が製造される。

ｃ．溶剤

溶液中の水対有機物の比自体は、処理金属表面上に形成されるシラン層の質を決定しない。むしろ、水／有機物比は、溶液の物理的特性を定義する。一般的に、水の含量が多いと安価であり、環境に優しく、シランの加水分解が速い。しかし、水の含量が多いとシラン縮合が促進され、非加水分解シランの溶媒和作用が弱まり、有機物の少ない溶液を用いて処理加工物を乾燥させるのは困難である。これに対して、有機物の含量が多いと、加水分解と縮合の両方が阻害され、速やかに乾燥し、シランは効率的に溶媒化される。

【００５４】

従って水対有機溶剤の望ましい比は、多くのファクターに依存する。しかし、比の正確性はそれほど重要でないことを明記しておくべきである。ある場合には、加水分解性シランが加水分解されて、シラン溶液中にアルコールが放出されるが、加水分解工程、表面処理工程、および処理加工物の持込工程（drag- in、下記参照）では水がシラン溶液へ放出される。

ｄ．アルコールおよびその他の有機溶剤

一般的に、水に混和性の有機溶剤を本発明のシラン溶液を製造するのに使用できる。本発明のシラン溶液を製造する際にメタノールを使用することにより、最高のコーティングが得られるとはいえ、差はほとんどなく、特定の有機溶剤を選択することはさして重要でない。適当なコーティング結果は、種々のアルコール、特に低脂肪族アルコール、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールイソマーおよびペンタノールイソマーを使用することにより得られる。適当なコーティング結果はまた、非－アルコール性有機溶剤、例えばアセトン、ジエチルエーテルおよび酢酸エチルを使用することにより得られる。特定の有機溶剤または有機溶剤混合物の選択は、価格、廃棄物処理、毒性、安全性、環境への影響、蒸発速度および溶解度等の因子に左右される。しかし、有機溶剤の特性と密接に関係する溶解度の問題が原因でシラン縮合率が低下することから、最適な有機溶剤の選択が、使用するシランの性質に依存することは、当業者に明らかである。

ｅ．製造

一般的に、本発明の溶液の第１製造工程は、使用するシランに依存する。シランが別工程で加水分解される必要がある場合に、この工程を実施する。

【００５５】

別個の加水分解工程が必要でない場合、シランを水／有機溶液中で直接希釈する。または、十分時間が経過した後にシラン加水分解溶液を水／有機溶液中で希釈する。

【００５６】

場合により、希釈した溶液は均質でなく混濁しており、これは加水分解シランが完全に溶解していないことを示している。均質でない溶液を表面処理に使用できるとはいえ、ｐＨの調整（すぐ下参照）または有機溶剤の添加により、加水分解されていない残りのシランは溶解し得る。本発明の溶液中でたいていのシランはゆっくり加水分解されるので、多くの場合、残留未溶解シランは、別の調整を行わなくても、使用中に、最終的に溶解する

ということは特記すべき事項である。

ｆ．ｐＨの調整

使用前に、本発明のシラン溶液のｐＨを所望の値に調整しなければならない。本発明では、陽極酸化していないマグネシウム表面を処理するために、本発明の溶液をｐＨ６を上回る、有利には８を上回るように調整しなければならない。ｐＨが所望の値でない場合、無機塩基、最も有利にはＫＯＨ、ＮａＯＨまたはNH_4OHを使用してｐＨを調整するのが好ましい。

【００５７】

本発明では、陽極酸化された表面を処理する際に、シラン溶液のｐＨは約４を上回らなければならない（下記参照）。

ｇ．バッファー

加水分解およびシラン溶液自体の両方にとって、多くの場合、ｐＨバッファーを使用するのが好ましい。ｐＨバッファーの使用は、特に製造および品質管理に関する基準（mgood manufacturing practice, GMP）の下での工業的方法の制御または特定のシランの安定性の保証に有意義である。好ましいバッファー系は、使用する溶液中に沈殿物を生じないものである。最も有利であるのは、酢酸アンモニウムまたは酢酸ナトリウムを用いたバッファー系である。

【００５８】

ｈ．界面活性剤

多くの場合、本発明のシラン溶液に非イオン性界面活性剤を添加して、処理表面の耐腐食性を改善するのが好ましい。有利な界面活性剤ならびに添加する量は、本発明の第１溶液について記載した部分に列挙してある。

【００５９】

ｉ．前処理

本発明のシラン溶液を使用するだけで顕著な耐腐食性が得られる場合であっても、耐腐食性を強化するために、本発明の溶液で金属表面を処理する前に表面を前処理するのが有利である。前処理は、例えば、従来公知のＨＦで処理するかまたはＵＳ５６８３５２２等に記載されるフッ素／リン酸溶液で処理することにより実施できる。しかし、最良の結果は、本発明の第１溶液で前処理をした場合に得られる。

【００６０】

ｉ．塗布

本発明のシラン溶液による金属表面の処理は、浸漬塗布、噴霧塗布、塗り付けまたは刷毛塗りにより実施されるのが有利である。

【００６１】

本発明のシラン溶液を浸漬塗布によりマグネシウム表面へ塗布する場合、たとえ数秒で十分であったとしても、加工物を有利に少なくとも１分間、シラン溶液に浸漬するのが好ましい。溶液の除去後、加工物を水切り乾燥、ドライヤー乾燥または空気乾燥させる。

【００６２】

本発明のシラン溶液を噴霧塗布によりマグネシウム表面へ塗布する場合、処理されるべき金属表面１ｃｍ２に対して少なくとも約０．１ｍｌの溶液を噴霧する。その後、加工物を水切り乾燥、ドライヤー乾燥または空気乾燥させる。

【００６３】

塗布時の溶液の温度は厳密でなく、従って溶液を加熱する必要はない。加熱は更なるエネルギー消費を要し、シラン縮合率を高める可能性があるので、周囲温度で塗布するのが好ましく、該温度は約０℃～約４０℃、有利には約１０℃～約２５℃である。

【００６４】

ｊ．硬化

当業者に明らかなように、高温（好ましくは約１１０℃以上）で硬化されたシラン層は、シロキサン層へ変化する。すべてを同じように行っても、本発明のシラン溶液で処理され且つその後に硬化された表面は、優れた耐腐食性を有するものの、硬化されていない表

面よりも塗料の接着性が劣ることが見出された。

【００６５】

硬化は、実際、任意の長さの時間で実施してよく、３０秒～数時間であってもよい。

【００６６】

ｋ．シラン溶液の貯蔵

当業者が公知のように、溶液浴へ加工物を浸漬させて本発明のシラン溶液を施工する工業状況では、溶液を加工物毎に新しく作り変えることはめったにない。むしろ、浴は予め準備された溶液で満たされており、浴の中身は周期的に補充されている。従って、このような塗布法に用いる本発明のシラン溶液を製造する際には、先の事項に留意すべきである。通常、長期貯蔵のためには、シラン縮合率が最低になるように本発明の溶液のシラン濃度およびｐＨを選択しなければならない。浴中に混入する主な“コンタミ”は、加工物により持ち込まれた（drug-in）水である。持ち込まれた水はｐＨを変化させないが、水の割合を増加させ、すぐにシランの縮合を起こしてしまう。

【００６７】

さらに、本発明のシラン溶液のｐＨにおけるシランの緩慢な加水分解速度について考慮する必要がある。たとえ特定のシランの加水分解が単に緩慢であるのだとしても、速度は十分であれば、特殊な操作は必要ない。純粋なシランを添加し（浴中の最終シラン濃度が所望の値を超えないように留意する）、ゆっくりと加水分解する。シラン溶液のｐＨで効率的に加水分解できないシランを使用する場合は、添加するシランを最初に別の工程で加水分解し、その後、シラン溶液へ添加する。

【００６８】

本発明の溶液を長期に亘って貯蔵または維持するような利用法では、多くの場合、前記のｐＨバッファーを使用するのが有利であり、このことは当業者に公知である。本発明のシラン溶液の組成は厳密に定義されておらず、むしろ期間に応じて変化させ得ることも、当業者には公知である。

【００６９】

本発明の特殊シラン溶液

第２溶液：ビストリエトキシシリルプロピルテトラスルファン溶液

本発明の第２溶液は、ビストリエトキシシリルプロピルテトラスルファン溶液である。本発明のビストリエトキシシリルプロピルテトラスルファン溶液は、未処理のマグネシウム表面または本発明の第１溶液で前処理されたマグネシウム表面の処理に極めて有用である。形成されたシラン層は、粉末塗料または電着塗料（Ｅ－ｃｏａｔｉｎｇ）の優れた接着性を示すだけでなく、優れた耐腐食性および撥水性を示す保護膜として機能する。撥水性が非常に優れているので、リキッドペイントを塗布すると、塗料は処理表面上で玉になる。本発明のビストリエトキシシリルプロピルテトラスルファン溶液はまた、以下に示すように、陽極酸化表面の処理にも極めて有用である。

【００７０】

加水分解速度が遅いので、ビストリエトキシシリルプロピルテトラスルファンは、本発明のシラン溶液自体を製造する前に、別工程で加水分解しておくのが好ましい。加水分解は、前記したように３～１２時間かけて実施されるのが好ましい。このような長い加水分解時間の後であっても、得られる溶液は混濁しており、ビストリエトキシシリルプロピルテトラスルファンの大部分が加水分解も溶解もしていないことが分かる。

【００７１】

加水分解後、本発明のビストリエトキシシリルプロピルテトラスルファン溶液は、典型的に、約７０～約１００％の有機溶剤、より有利に約９０％～約１００％の有機溶剤を含む水／有機溶液として構成される。中程度の水分量しか有さない溶液中であっても、好ましいｐＨにおいて、ビストリエトキシシリルプロピルテトラスルファンが速やかに縮合されることは明らかである。

【００７２】

本発明の第２溶液は、約６を上回る、有利には約６～約１０、最も有利には約７～約８

のｐＨを示す。

【００７３】

第３溶液：ビニルシラン溶液

本発明の第３溶液は、ビニルシラン溶液である。シラン中のケイ素原子の４つの置換基のうち、少なくとも１つが加水分解性成分であり（有利にはアルコキシ成分、例えばメトキシまたはエトキシまたはアリールオキシまたはアシルオキシ成分である）、少なくとも１つがビニル成分である。例えば、本発明の第３溶液を製造する際に利用するには、ビニルトリメトキシシランが理想的なシランである。

【００７４】

前記したように、加水分解性成分の目的はシランを金属表面に結合させることであり、これに対して、ビニル成分の目的は更なる塗料層との相互作用にある。従って本発明の第３ビニルシラン溶液は、未処理表面または本発明の第１溶液を用いて処理した表面の処理に極めて有用である。形成されたシラン層は、優れたリキッドペイント（特に、エポキシ塗料系、アクリル塗料系およびポリウレタン塗料系）の接着性を示すだけでなく、独立型の耐腐食性コーティングとして機能する。

【００７５】

高ｐＨでの加水分解速度が遅いため、ビニルシラン、例えばビニルトリメトキシシランは、本発明のシラン溶液自体を製造する前に、別工程で加水分解されるのが好ましい。加水分解は前記したようにして実施されるのが好ましい。

【００７６】

加水分解後、本発明のビニルシラン溶液は、典型的に約２５％～約７５％の有機溶剤、有利に約４０％～約６０％の有機溶剤を含む水／有機溶液として構成される。

【００７７】

本発明のビニルシラン溶液は、有利に約６を上回る、より有利に約７～約１０、最も有利に約６～約７のｐＨを有する。

【００７８】

第４溶液：アミノシラン溶液

本発明の第４溶液は、アミノシラン溶液である。シラン中のケイ素原子の４つの置換基のうち、少なくとも１つが加水分解性成分（有利に、アルコキシ成分、例えば、メトキシまたはエトキシまたはアリールオキシまたはアシルオキシ成分）であり、少なくとも１つがアミノ成分である。例えば、本発明の第４溶液を製造する際に使用するには、アミノトリメトキシシランが理想的なシランである。

【００７９】

前記したように、加水分解性成分の目的はシランを金属表面に結合させることであり、これに対して、アミノ成分の目的は更なる塗料層との相互作用にある。従って本発明の第４アミノシラン溶液は、未処理（一般に清浄した）表面または本発明の第１溶液を用いて処理した表面の処理に有用である。形成されたアミノシラン層は、良好なリキッドペイント（特に、エポキシ塗料系、アクリル塗料系およびポリウレタン塗料系）の接着性を示すだけでなく、耐腐食性コーティングとしても機能する。この際、本発明の第４溶液で処理した表面の耐腐食性が本発明の別の溶液を施した表面よりも劣ることが見出された。しかし本発明の第４溶液の製造は容易であり（直後の記載参照）、本発明の第４溶液は油またはグリースの代わりにマグネシウム加工物を一時的に保護するための効果的な方法として利用できる。

【００８０】

アミノシランは縮合の影響を受けず、通常、塩基性のｐＨを有する。従って本発明の第４溶液を製造する際には、一般的に、塩基を添加する工程を省略することができる。さらに、アミノシランは塩基性溶液中でも非常に速く加水分解される。従って本発明のアミノシランを使用する場合には、別個の加水分解工程を行う必要がない。加水分解は実際非常に速く、例えば水中の５％アミノトリメトキシシラン溶液を製造して、加工物のマグネシウム表面へ直接塗布できる（例えば噴霧塗布）。

【００８１】
第５溶液：ウレイドシラン溶液
本発明の第５溶液はウレイドシラン溶液である。シラン中のケイ素原子の４つ置換基のうち、少なくとも１つが加水分解性成分（有利にアルコキシ成分、例えばメトキシまたはエトキシまたはアリールオキシまたはアシルオキシ）であり、少なくとも１つがウレイド成分である。例えば本発明の第５溶液の製造には、ウレイドプロピルトリメトキシシランが理想的なシランである。
【００８２】
前記したように、加水分解性成分の目的はシランの金属表面への結合であり、これに対して、ウレイド成分の目的は更なる塗料層との相互作用である。従って本発明の第５ウレイドシラン溶液は、未処理表面または本発明の第１溶液を用いて処理した表面の処理に極めて有用である。形成されたシラン層は、優れたリキッドペイント（特に、エポキシ塗料系、アクリル塗料系およびポリウレタン塗料系）の接着性を示すだけでなく、独立型の耐腐食性コーティングとして機能する。
【００８３】
ウレイドシランは縮合の影響を受けず、一般的に塩基性ｐＨを示す。従って本発明のウレイドシラン溶液を製造する際、一般的に、塩基を添加する工程を省くことができる。さらに、塩基性溶液中でもウレイドシランは非常に速く加水分解される。従って本発明のウレイドシランを使用する場合、別個の加水分解工程を実施する必要はない。この際、最初に同体積の水へウレイドシランを添加し、１５～３０分後に、水／有機溶剤で加水分解シランを希釈する。
【００８４】
本発明のウレイドシラン溶液は有利に約６を上回る、より有利に約８を上回る、最も有利に約１０を上回るｐＨを有する。
【００８５】
陽極酸化マグネシウム表面の処理
陽極酸化されていないマグネシウム表面と異なり、陽極酸化されたマグネシウム表面は、酸性ｐＨであっても、効果的なシラン結合に十分なヒドロキシ濃度を有する。さらに、陽極酸化表面は耐酸性であり、シラン溶液に適する低いｐＨで処理することができる。
【００８６】
陽極酸化表面の処理に本発明のシラン溶液を使用する場合、陽極酸化を酸性溶液でなく塩基性溶液中で実施しなければならないことは、特記すべき事項である。シランが酸性条件で陽極酸化された表面とは効果的に結合しないことが見出された。塩基性溶液で実施する陽極酸化法の例は、ＵＳ４９７８４３２およびＵＳ５２６４１１３に記載される。
【００８７】
第２溶液：ビス－トリエトキシシリルプロピルテトラスルファン溶液
前記したように、本発明の第２溶液であるビス－トリエトキシシリルプロピルテトラスルファン溶液は、陽極酸化表面の処理に極めて有用である。形成されるシラン層は優れた粉末塗料または電着の接着性を示すだけでなく、単独で優れた耐腐食性および撥水性を示す保護コーティングとして機能する。
【００８８】
第２溶液を陽極酸化表面の処理に使用する場合、ｐＨは有利に中性に近似し、約５～約８の範囲、より有利には約６～約７の範囲である。
【００８９】
陽極酸化表面の処理に使用する場合、ビス－トリエトキシシリルプロピルテトラスルファンの使用量は、有利に溶液の約０．１％～約５％、より有利に約０．８～約２％、最も有利に約１％～約２％である。
【００９０】
第６溶液：非官能性ビシリルを含むビニルシラン溶液
本発明の第６溶液は、２種類のシラン、すなわちビニルシランおよび非官能性ビシリル

化合物の混合物から成る。

【００９１】

本発明の第６溶液を製造するために使用する非官能性ビシリル化合物は、有利に非官能性ビシリルアルキル化合物、例えば１,２－ビス－（トリエトキシシリル）エタンである。別の好ましい非官能性ビシリル化合物には、１,２－ビス－（トリメトキシシリル）エタン、１,６－ビス－（トリアルコキシシリル）ヘキサンおよび１,２－ビス－（トリエトキシシリル）エチレンが含まれる。

【００９２】

非官能性ビシリル化合物は、塩基性ｐＨで非常に速やかに縮合する傾向があるので、前記したように、陽極酸化されていないマグネシウム表面のシーリングに使用するには不向きである。しかし本発明で使用する場合、非官能性ビシリル化合物は陽極酸化表面に極めて優れた耐腐食性をもたらす。

【００９３】

これらの非官能性ビシリルに非加水分解性成分が存在しないと、非官能性ビシリルのみで処理した後に、陽極酸化表面へ塗料を施工することができなくなる。この欠点を克服するために、本発明の第６溶液を製造する際にはビニルシランも使用する。本発明の第３溶液で記載したように、ビニルシラン中のケイ素原子の４つの置換基のうち少なくとも１つが加水分解性成分（特に、アルコキシ成分、例えばメトキシまたはエトキシまたはアリールオキシまたはアシルオキシ成分である）であり、少なくとも１つがビニル成分である。例えば、本発明の第６溶液を製造する際に使用するには、ビニルトリメトキシシランが理想的なシランである。前記したように、加水分解性成分の目的はシランの金属表面への結合であり、これに対して、ビニル部の目的は更なる塗料層との相互作用である。

【００９４】

本発明の第６溶液は陽極酸化表面または本発明の第１溶液を用いて処理された陽極酸化表面の処理に極めて有用である。形成されたシラン層は、優れたリキッドペイント（特に、エポキシ塗料系、アクリル塗料系およびポリウレタン塗料系）の接着性、優れた電着前処理を示すだけでなく、陽極酸化表面用の独立型シーリングおよび保護コーティングとして機能する。

【００９５】

本発明の第６溶液を製造する際、シランの総量は約０.１体積％～約３０体積％、より有利に約０.５体積％～約２０体積％、特に有利に約１体積％～約５体積％のシランである。シランの割合は任意でよいが、非官能性ビシリル対ビニルシリルのモル比は有利に、約５０：５０～約１０：９０、より有利に比は約２０：８０～約１０：９０である。ここに記載する比は溶液へ添加されたシランの割合を意味し、使用可能な溶液中の加水分解シランの割合を表すのではないことを特記する。

【００９６】

加水分解は有利に前記したようにして実施され、最初に２種類のシランを合わせ、その後、酸性水溶液中で加水分解する。

【００９７】

加水分解後、本発明の第６溶液は一般的に、有利に約２５％～約７５％の有機溶剤、より有利に約４０％～約６０％の有機溶剤を含む水／有機溶液から構成される。

【００９８】

本発明の第６溶液は、有利に約４～約７、より有利に約４～約５のｐＨを有する。

【００９９】

特殊な合成例

本発明の第１溶液

７０％ＨＦを蒸留水で希釈して、２０％ＨＦ溶液を製造する。２０％ＨＦ溶液へ、Ｂｒｉｊ（Ｒ）９７　３００ｐｐｍを添加した。この溶液を溶液Ａとした。

【０１００】

本発明の第１溶液で処理した後の耐腐食性

２つの固形マグネシウムダイカストブロックを、強アルカリ洗浄液で清浄し、過剰量の水ですすぎ洗いした。１つのブロックを２０％ＨＦ溶液に２５分浸漬し、もう１つのブロックを溶液Ａの入った浴中に２５分浸漬した。２つのブロックを空気乾燥させた。

【０１０１】

ＡＳＴＭ－１１７の条件に従って、ブロックに５％の塩水を噴霧した。８時間後、溶液Ａに暴露したブロック上に腐食が観察され、これに対して、ＨＦ溶液に暴露したブロックでは僅か６時間で腐食が起きた。

【０１０２】

本発明の第１溶液で処理した後の、すでに腐食している表面の耐腐食性

腐食した固形マグネシウムダイカストブロックを、溶液Ａの入った浴中に２５分浸漬した。ブロックを空気乾燥させた。

【０１０３】

ＡＳＴＭ－１１７の条件に従って、腐食ブロックに５％の塩水を噴霧した。８時間後、ダイカストブロックは腐食されているとはいえ、元の外観を維持した。

【０１０４】

本発明の第２溶液

本発明の第２溶液で処理した後の耐腐食性

氷酢酸５ｍｌを水５０ｍｌへ添加した。この酸溶液へビストリエトキシシリルプロピルテトラスルファン５０ｍｌを添加した。シラン／酢酸溶液を３時間撹拌してシランを加水分解した。３時間後、シラン／酢酸溶液を、エタノール：イソプロパノールが４：１で含まれる混合物へ添加して、１リットルの溶液Ｂ１（本発明の第２溶液）を得た。１ＭのＮａＯＨ溶液を添加して、溶液Ｂ１のｐＨを約７．５に調節した。

【０１０５】

固形マグネシウムダイカストブロックとＡＺ９１合金のＴｈｉｘｏｍｏｌｄ（Ｒ）ブロックとを強アルカリ洗浄液で清浄し、過剰量の水ですすぎ洗いし、溶液Ｂ１の入った浴中で２分浸漬した。２つのブロックを空気乾燥させた。

【０１０６】

２つのブロックの電気絶縁性をＦｅｄ．Ｓｔｄ．Ｎｏ．１４１に従って試験した。両ブロックの電気絶縁性は０．００４Ｏｈｍ／ｉｎｃｈ^{2}であった。

【０１０７】

ＡＳＴＭ－１１７の条件に従って、ダイカストブロックに５％の塩水を噴霧した。４８時間後、ダイカストブロックは元の外観を維持した。クロム酸塩で化成処理したマグネシウムブロックのコントロールブロックは、同じ条件でひどく腐食した。

【０１０８】

本発明の第２溶液で処理した後の陽極酸化部品の耐腐食性

２つのＡＺ９１合金のダイカストブロックを、ＭＩＬ－Ｍ－４５２０２タイプＩＩに記載される塩基性ｐＨ陽極酸化法を用いて１２ミクロンの層を有するように陽極酸化した。２つのブロックのうち１つを、溶液Ｂ１の入った浴中に２分間浸漬した。ブロックを空気乾燥させた。ＡＳＴＭ－１１７の条件に従って、両ブロックに５％の塩水を噴霧した。未処理のブロックで３００時間後に最初の腐食孔が観察された。溶液Ｂ１で処理したブロックでは５００時間後に最初の腐食孔が観察された。

【０１０９】

本発明の第２溶液で処理した後の粉末塗料の接着性

氷酢酸２．５ｍｌを水２５ｍｌへ添加した。酸溶液へ、ビストリエトキシシリルプロピルテトラスルファン２５ｍｌを添加した。シラン／酢酸溶液を３時間撹拌してシランを加水分解した。３時間後、シラン／酢酸溶液をエタノールとイソプロパノールとが４：１で含まれる混合物へ添加し、１リットルの溶液Ｂ２（本発明の第２溶液）を得た。１ＭのＮａＯＨ溶液を添加して、溶液Ｂ２のｐＨを約７．５に調節した。

【０１１０】

ＡＺ９１合金のダイカストブロックを、強アルカリ洗浄液中で清浄し、過剰の水ですす

ぎ洗いし、溶液Ｂ２の入った浴中に２分浸漬した。ブロックを空気乾燥させた。洗浄、すすぎ洗いおよび乾燥工程のみを行った後、同様の方法でコントロールブロックに塗料を施した。試験条件下に塗料は剥離した。
【０１１１】
本発明の第２溶液で処理した後の粉末塗料の耐腐食性
３つのＡＺ９１合金のダイカストブロックを強アルカリ洗浄液で清浄し、過剰の水ですすぎ洗いした。２つ目および３つ目のブロックの両方を、溶液Ｂ２の入った浴中で２分浸漬した。ブロックを空気乾燥させた。乾燥後、１つ目（未処理）および３つ目（処理）のブロックを、エポキシーフェノール性粉末塗料系を用いてペイントした。
【０１１２】
１つ目（未処理）のブロックへの塗料の接着性は非常に弱かったので、ブロックを更に試験しなかった。
【０１１３】
ＡＳＴＭ－１１７の条件に従って、２つ目および３つ目のダイカストブロックに５％の塩水を噴霧した。４８時間後、最初の腐食兆候は２つ目（塗料なし）のブロックで観察された。
【０１１４】
処理と塗料の施工とを為された３つ目のダイカストブロックは、塩水噴霧を１０００時間行った後でさえ、腐食が認められなかった。
【０１１５】
本発明の第１、第３、第４および第５溶液
氷酢酸２．５ｍｌをビニルトリメトキシシラン２５ｍｌへ添加した。酸／シラン溶液へ水２５ｍｌを添加した。シラン／酢酸溶液を３時間撹拌して、シランを加水分解した。３時間後、シラン／酢酸溶液を、エタノール／イソプロパノール／水の４：１：５混合物へ添加し、１リットルの溶液Ｃ１（本発明の第３溶液）を得た。１Ｍの水酸化ナトリウム溶液を添加して、溶液Ｃ１のｐＨを約６．５に調節した。
【０１１６】
同様の方法で、アミノトリメトキシシランを２５ｍｌ含有する本発明の第４溶液Ｃ２を製造した。アミノトリメトキシシランが速やかに加水分解されるので、酸を添加せずに、エタノール／イソプロパノール／水の４：１：５混合物９７５ｍｌで希釈した。
【０１１７】
同様の方法で、ウレイドトリメトキシシランを２５ｍｌ含有する本発明の第５溶液Ｃ３を製造した。ウレイドトリメトキシシランが速やかに加水分解されるので、酸を添加せずに、エタノール／イソプロパノール／水の４：１：５混合物９７５ｍｌで希釈した。
【０１１８】
本発明の第３、第４および第５溶液で処理した後の耐腐食性
３つのマグネシウムＡＭ－６０のダイカストブロックを強アルカリ洗浄液で清浄し、水ですすぎ洗いした。
【０１１９】
１つ目のブロックを溶液Ｃ１に２分浸漬し、ドライヤー乾燥させた。２つ目のブロックを溶液Ｃ２に２分浸漬し、ドライヤー乾燥させた。３つ目のブロックを溶液Ｃ３に２分浸漬して、ドライヤー乾燥させた。
【０１２０】
ＡＳＴＭ－１１７の条件に従って、３つのブロックに５％の塩水を噴霧した。１つ目のブロックには２４時間後に１％以上の腐食が認められた。２つ目のブロックでは８時間後に少なくとも１％の腐食が認められた。３つ目のブロックでは１６時間後に少なくとも１％の腐食が認められた。
【０１２１】
本発明の第１および第３溶液で処理した後の耐腐食性
３つのマグネシウムＡＭ－６０のダイカストブロックを強アルカリ洗浄液で清浄し、水

ですすぎ洗いした。
【０１２２】
１つ目のブロックを乾燥させた。
【０１２３】
２つ目および３つ目のブロックを溶液Ａに２５分浸漬し、次に水ですすぎ洗いした。
【０１２４】
２つ目のブロックを乾燥させた。
【０１２５】
３つ目のブロックを溶液Ｃ１に２分浸漬し、その後、１２０℃の温度のオーブンで硬化させた。
【０１２６】
ＡＳＴＭ－１１７の条件に従って、３つのブロックに５％の塩水を噴霧した。１つ目のブロックでは１時間後に１％以上の腐食が認められた。２つ目のブロックでは８時間後に少なくとも１％の腐食が認められた。３つ目のブロックでは２４時間後に少なくとも１％の腐食が認められた。
【０１２７】
本発明の第３溶液で処理した後の湿式塗料の接着性
ＡＭ－６０合金のダイカストブロックを強アルカリ洗浄液で清浄し、過剰の水ですすぎ洗いし、溶液Ｃ１の入った浴中に２分浸漬した。ブロックを空気乾燥させた。ブロックを乾燥させた後、ポリウレタン塗料系を用いてブロックをペイントした。
【０１２８】
溶液Ｃ１で処理したブロックへの塗料の接着性を、ＤＩＮ　ＩＳＯ２４０９の条件に即して試験した。ブロックは試験に合格した。
【０１２９】
本発明の第１および第３溶液で処理した後の表面残留性
ＡＺ－９１合金のダイカストブロックを溶液Ａと溶液Ｃとで連続して処理した。溶液Ａで処理した後、表面を分光光度分析すると以下に示す表面原子濃度（％）を示した。
【０１３０】
【表１】

S	C	Ca	N	O	F	Na	Mg	Al	Si
1.4	31.1	4.1	1.3	18.9	12.2	1.4	27	2.7	-

【０１３１】
溶液Ｃで処理した後、表面を分光光度分析すると以下に示す表面原子濃度（％）を示した。
【０１３２】
【表２】

S	C	Ca	N	O	F	Na	Mg	Al	Si
-	26.0	-	-	44.1	2.6	-	3.9	0.1	23.4

【０１３３】
このことから明らかなように、溶液ＡはＡＺ－９１ブロックの表面にフッ素量の多い層を形成し、溶液Ｃはフッ素量の多い層の上部表面にケイ素を多く含む層を形成する。
【０１３４】
スパッタクリーニング（１０Ａ／分）の場合、表面のＳｉ原子濃度は、１７分で１９．６４％から１９．３１％に減少する。同じ条件で、マグネシウムの原子濃度は、１．７１

％から１５．０％、フッ素の原子濃度は４．８６％から１６．９９％に増加する。スパッタクリーニングと分光光度分析時に見られる初期濃度の相違は、これら２つの異なる分析で用いられる清浄法が異なることに起因する点に留意すべきである。

【０１３５】

したがって、本発明の第１溶液と本発明のシラン含有溶液とを用いてマグネシウムブロックを連続処理すると、マグネシウム：フッ化マグネシウム：シランの“サンドイッチ構造”が形成される。

【０１３６】

本発明の第６溶液

本発明の第６溶液で処理した後の耐腐食性

氷酢酸５ｍｌを、ビニルトリメトキシシラン４０ｍｌとビス－トリエトキシシリルエタン１０ｍｌとから成る混合物へ添加した。シラン／酸溶液へ、水５０ｍｌを添加した。シラン／酢酸／水溶液を６時間撹拌して、シランを加水分解した。６時間後、シラン／酢酸溶液をエタノール／イソプロパノール／水の４：１：５混合物へ添加し、１リットルの溶液Ｄ（本発明の第６溶液）を得た。１ＭのＮａＯＨ溶液を添加して、溶液ＤのｐＨを約４．５に調節した。

【０１３７】

２つのマグネシウム合金ＡＭ－６０合金のダイカストブロックを、ＡＮＯＭＡＧ（Ｒ）として従来公知の塩基性ｐＨ陽極酸化法を用いて１２－ミクロンの層を有するように陽極酸化した。２つのブロックのうち１つを溶液Ｄの入った浴中に２分浸漬した。ブロックを空気乾燥させた。

【０１３８】

ＡＳＴＭ－１１７の条件に従って、両方のブロックに５％の塩水を噴霧した。未処理のブロックでは４８時間後に最初の腐食孔が観察された。溶液Ｄで処理したブロックでは２６０時間後に最初の腐食孔が観察された。

【０１３９】

本発明の第６溶液で処理した後の湿式塗料の接着性

マグネシウム合金ＡＭ－６０合金のダイカストブロックを、ＵＳ仮出願特許６０／３０１１４７および同発明者による係属中の特許明細書に記載される陽極酸化法を用いて、１１２ミクロンの層を有するように陽極酸化した。ブロックを溶液Ｄの入った浴中で２分浸漬した。ブロックを空気乾燥させた。乾燥後、ブロックをポリウレタン塗料系でペイントした。

【０１４０】

溶液Ｄで処理したブロックへの塗料の接着性をＤＩＮ　ＩＳＯ２４０９の条件に従って試験した。ブロックは試験に合格した。コントロールブロックには、清浄、すすぎ洗いおよび乾燥工程のみを行った後に、同様の方法で塗布した。試験条件下に塗料は剥離した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
Ｂ３２Ｂ	***15/04***	***(2006.01)***	Ｂ３２Ｂ	15/04	Ｚ
Ｃ２３Ｃ	***22/34***	***(2006.01)***	Ｃ２３Ｃ	22/34	
Ｃ２３Ｃ	***22/78***	***(2006.01)***	Ｃ２３Ｃ	22/78	
Ｃ２３Ｃ	***28/00***	***(2006.01)***	Ｃ２３Ｃ	28/00	Ｃ
Ｃ２５Ｄ	***11/30***	***(2006.01)***	Ｃ２５Ｄ	11/30	

(72)発明者　イリヤ　オストロフスキー
　　　　　イスラエル国　キブツ　アロニム　（番地なし）

審査官　袮屋　健太郎

(56)参考文献　特開２００１－０５９１９４（ＪＰ，Ａ）
　　　　　　特表２００１－５０７７５５（ＪＰ，Ａ）
　　　　　　特表平０９－５１０２５９（ＪＰ，Ａ）
　　　　　　特開２００１－１７２７７２（ＪＰ，Ａ）
　　　　　　特開昭５７－１３１３８９（ＪＰ，Ａ）
　　　　　　特開平１１－２７９７９５（ＪＰ，Ａ）
　　　　　　特開平０１－３０１８８８（ＪＰ，Ａ）
　　　　　　特開平０３－２１９０８６（ＪＰ，Ａ）
　　　　　　特開平０５－１５５６４１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
　　　　　　C23C　22/00-22/86
　　　　　　B05D　 7/14
　　　　　　B05D　 7/24
　　　　　　B32B　15/04
　　　　　　C23C　28/00
　　　　　　C25D　11/30