

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年8月18日(18.08.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/129639 A1

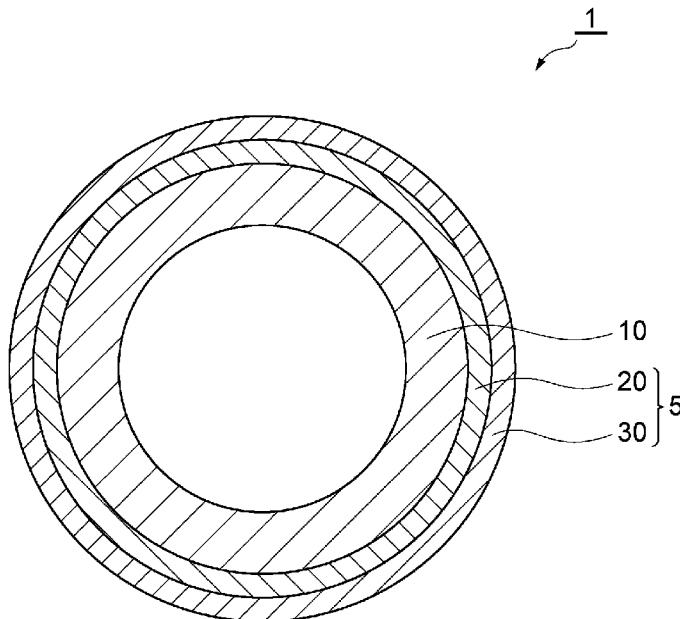
- (51) 国際特許分類:
F16L 9/02 (2006.01) *C23C 28/00* (2006.01)
C23C 22/34 (2006.01) *F16L 58/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/053979
- (22) 国際出願日: 2016年2月10日(10.02.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-026152 2015年2月13日(13.02.2015) JP
- (71) 出願人: 三桜工業株式会社(SANOI INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1500013 東京都渋谷区恵比寿 1-2-3 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 川合 直樹(KAWAI Naoki); 〒3060041 茨城県古河市鴻巣758 三桜工業株式会社内 Ibaraki (JP). 今 貴永(KON Takanori); 〒3060041 茨城県古河市鴻巣758 三桜工業株式会社内 Ibaraki (JP). 楠 記暢(KUSUNOKI Norinobu); 〒3060041 茨城県古河市鴻巣758 三桜工業株式会社内 Ibaraki (JP). 杉谷 彰(SUGITANI Akira); 〒3060041 茨城県古河市鴻巣758 三桜工業株式会社内 Ibaraki (JP).

- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: COATED METAL PIPE FOR VEHICLE PIPING AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 車輛配管用被覆金属管及びその製造方法



(57) Abstract: Disclosed is a coated metal pipe which is provided with a metal pipe and a multilayer coating film that covers the outer circumferential surface of the metal pipe. The multilayer coating film comprises a chemical conversion layer and a primer layer, and these layers are sequentially arranged in this order from the inner side. The chemical conversion layer contains zirconium oxide and/or zirconium hydroxide. The primer layer contains a polyamide imide and/or an epoxy resin.

(57) 要約: 金属管と、該金属管の外周面を覆う多層被膜と、を備える被覆金属管が開示される。多層被膜が、化成処理層及びプライマー層を有し、これらが内側からこの順で設けられている。化成処理層が、酸化ジルコニウム及び／又は水酸化ジルコニウムを含む。プライマー層が、ポリアミドイミド及び／又はエポキシ樹脂を含む。

WO 2016/129639 A1

WO 2016/129639 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 車輛配管用被覆金属管及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、車輛配管用被覆金属管及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 車輛の燃料配管等として用いられる金属管の外周面は、一般に、耐食性、耐薬品性等を確保するために各種の被膜によって保護される（例えば、特許文献1～4）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第5 2 2 5 6 6 2号公報

特許文献2：特開2 0 0 3－2 1 3 4 5 6号公報

特許文献3：特開2 0 0 3－2 7 7 9 8 2号公報

特許文献4：特開2 0 0 4－1 4 4 9 9 5号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 被膜を有する被覆金属管が配管として使用されている間に被膜が損傷したときに、損傷した部分から被膜が剥離したり、耐食性が大きく低下したりすることがある。特に車輛配管用の被覆金属管は、その被膜が損傷を受ける可能性が高いため、被膜が損傷した部分における被膜の密着性及び耐食性は、非常に重要である。

[0005] そこで、本発明の主な目的は、金属管を覆う多層被膜を有し、車輛配管に用いられる被覆金属管に関して、被膜が損傷したときの被膜の密着性及び耐食性を改善することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一側面は、金属管と、該金属管の外周面を覆う多層被膜と、を備える車輛配管用被覆金属管に関する。この被覆金属管において、多層被膜は

、化成処理層及びプライマー層を有しており、これらが内側からこの順で設けられており、化成処理層は、酸化ジルコニウム及び／又は水酸化ジルコニウムを含み、プライマー層は、ポリアミドイミド及び／又はエポキシ樹脂を含む。言い換えると、本発明の一側面は、前記被覆金属管の、車輛配管としての応用、又は、車輛配管の製造のための応用に関する。

[0007] 本発明者らの知見によれば、酸化ジルコニウム等を含む化成処理層と、ポリアミドイミド及び／又はエポキシ樹脂を含むプライマー層との組み合わせにより、被膜が損傷したときの密着性及び耐食性が顕著に改善される。

[0008] 別の側面において、本発明は、金属管の外周面上に、該外周面を覆う多層被膜を形成する工程を備える、被覆金属管を製造する方法に関する。この方法において、多層被膜を形成する前記工程は、金属管の外周面を、ヘキサフルオロジルコニウム酸及び／又はその塩を含む化成処理液によって表面処理し、外周面上に化成処理層を形成することと、化成処理層の外周面上に、ポリアミドイミド及び／又はエポキシ樹脂を含むプライマー層を形成することと、を含んでいてもよい。

発明の効果

[0009] 本発明の一側面によれば、金属管を覆う多層被膜を有し、車輛配管に用いられる被覆金属管に関して、被膜が損傷したときの密着性及び耐食性を改善することができる。また、本発明に係る被覆金属管は、多層被膜を構成する層同士の密着性の点でも優れる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]被覆金属管の一実施形態を示す断面図である。

[図2]被覆金属管の一実施形態を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0012] 図1は、一実施形態に係る被覆金属管を示す断面図である。図1は被覆金属管の長手方向に垂直な断面を示す。図1に示される被覆金属管1は、金属

管10と、金属管10の外周面を覆う多層被膜5とを有する。多層被膜5は、化成処理層20及びプライマー層30を有しており、これらが内側からこの順で設けられている。多層被膜5は、金属管10の外周面の全体を覆っていてもよいし、被膜が不要な部分には、多層被膜5が設けられていなくてもよい。

[0013] 金属管10は、管状の金属成形体であれば特に制限されないが、例えば、鋼管、又はこれ以外の金属合金管であってもよい。鋼管は、鋼板を巻くことで管状に成形して得られる一重巻き鋼管であってもよく、表面にめっき（銅めっき等）が施された鋼板を二重巻にすることで管状に成形して得られる二重巻き鋼管であってもよい。

[0014] 金属管10の外径は、特に制限されないが、例えば4～42mmであってもよい。金属管10の厚さは、例えば0.35～2.0mmであってもよい。

[0015] 化成処理層20は、金属管の外周面を化成処理液で表面処理して形成される層である。化成処理層20を形成するための化成処理液は、ヘキサフルオロジルコニウム酸（ H_2ZrF_6 ）及び／又はその塩を含み得る。本明細書において、「ヘキサフルオロジルコニウム酸及び／又はその塩を含む」とは、ヘキサフルオロジルコニウム酸及び／又はその塩が解離して形成されたヘキサフルオロジルコニウム酸イオン（ ZrF_6^{2-} ）を含むことも包含する表現である。ヘキサフルオロジルコニウム酸塩は、例えば、ヘキサフルオロジルコニウム酸アンモニウム、ヘキサフルオロジルコニウムカリウム等であってもよい。

[0016] 化成処理層20は、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 等）、水酸化ジルコニウム（ $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 等）、又はこれらの組み合わせを含み得る。酸化ジルコニウム及び水酸化ジルコニウムは、通常、化成処理液中のヘキサフルオロジルコニウム酸又はその塩から生成する。

[0017] 酸化ジルコニウム及び水酸化ジルコニウムの合計の含有量は、化成処理層20の質量を基準として、1～30質量%であってもよい。これにより、被

膜の密着性の点でより優れた効果が得られる。同様の観点から、酸化ジルコニウム及び水酸化ジルコニウムの合計の含有量は、3～20質量%、又は5～15質量%であってもよい。

[0018] 化成処理液中のヘキサフルオロジルコニウム酸及びその塩の合計の濃度は、化成処理液の質量を基準として、0.1～1.5質量%、又は0.3～0.8質量%であってもよい。これにより、被膜の密着性の点でより優れた効果が得られる。

[0019] 化成処理層20を形成するための化成処理液は、反応性官能基及びシリル基を有するシランカップリング剤を含んでいてもよい。シリル基には、アルコキシ基、アルキロイルオキシ基等の加水分解性基が結合している。反応性官能基は、例えば、アミノ基、エポキシ基、(メタ)アクリル基、ビニル基、及びメルカプト基から選ばれる少なくとも1種の官能基であってもよい。なかでも、アミノ基を有するシランカップリング剤を選択してもよい。化成処理層がシランカップリング剤を含むことにより、耐食性の点でより一層優れた効果が得られる。化成処理層20中のシランカップリング剤は、金属管表面の金属原子等と化学結合を形成していてもよいし、酸化ケイ素を形成していてもよい。

[0020] 化成処理液におけるシランカップリング剤の含有量は、ヘキサフルオロジルコニウム酸イオン（酸又は塩の形態で存在するものも含む）の質量を100質量部として、100～600質量部、200～500質量部、又は300～400質量部であってもよい。シランカップリング剤の含有量がこれら範囲内にあることで、密着性等の点でより一層顕著な効果が得られる。

[0021] 化成処理層20は、酸化ケイ素（ SiO_2 等）を含んでいてもよい。化成処理層20中の酸化ケイ素は、通常、化成処理液中のシランカップリング剤に由来する。化成処理層20における酸化ケイ素の含有量は、酸化ジルコニウム及び水酸化ジルコニウムの合計の含有量を100質量部として、100～600（70～450）質量部、200～500（150～400）質量部、又は300～400（200～300）質量部であってもよい。酸化ケイ

素の含有量がこれら範囲内にあることで、密着性等の点でより一層顕著な効果が得られる。

[0022] 化成処理層20を形成するための化成処理液は、有機チタンキレート化合物を含んでいてもよい。有機チタンキレート化合物は、チタン原子と、チタン原子に配位しているキレート配位子とを有する。キレート配位子を有する有機チタンキレート化合物は、一般に水溶液中で加水分解せず、安定した状態で存在する。有機チタンキレート化合物としては、例えば、チタンジイソプロポキシビス（トリエタノールアミネート）、チタンラクテートが挙げられる。

[0023] 化成処理層20は、酸化チタン（ TiO_2 等）を含んでいてもよい。化成処理層20中の酸化チタンは、通常、化成処理液中の有機チタンキレート化合物に由来する。化成処理層20における酸化チタンの含有量は、酸化ジルコニウム及び水酸化ジルコニウムの合計の含有量を100質量部として、10～60質量部、15～45質量部、又は20～30質量部であってもよい。酸化チタンの含有量がこれら範囲内にあることで、密着性等の点でより一層顕著な効果が得られる。

[0024] 化成処理液は、バナジウム化合物を含んでいてもよい。このバナジウム化合物は、オキソバナジウムイオン（ $[VO]^{2+}$ 等）を含んでいてもよい。オキソバナジウムイオンにおいて、バナジウムの価数は3価、4価又は5価であり得る。化成処理液におけるバナジウム化合物の濃度は、化成処理液の質量を基準として、例えば0.005～0.04質量%であってもよい。

[0025] 化成処理層20は、酸化バナジウムを含んでいてもよい。化成処理層20中の酸化バナジウムは、通常、化成処理液中のバナジウム化合物に由来する。化成処理層20における酸化バナジウムの含有量は、酸化ジルコニウム及び水酸化ジルコニウムの合計の含有量を100質量部として、0.1～40質量部、又は1.5～25質量部であってもよい。化成処理層が酸化バナジウムを含むことで、耐食性等の点でより一層顕著な効果が得られる。

[0026] 化成処理層20は、ジルコニウム原子、チタン原子、ケイ素原子、及びバ

ナジウム原子から選ばれる原子を、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、酸化チタン、及び酸化バナジウム以外の化合物を構成する原子として含んでもよい。化成処理層20は、ケイ素、モリブデン、タングステン、バナジウム、マンガン、ニッケル、コバルト、クロム及び鉛等から選ばれる金属原子又は半金属原子を含み得る。これら原子の一部又は全部は、酸、塩、錯体、酸化物等の化合物を構成する原子として化成処理層20に含まれ得る。例えば、上述のように、化成処理層20が酸化ケイ素(SiO_2)を含んでもよい。化成処理層20は、3価クロムを実質的に含まない、ノンクロメート化成処理層であってもよい。

[0027] 化成処理層20は、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン、フェノール樹脂及びエポキシ樹脂等から選ばれる少なくとも1種の樹脂を含んでもよい。これらの樹脂は、水に溶解又は分散することができる水性の樹脂であってもよい。なかでもウレタン樹脂は、ポリアミドイミド樹脂及び／又はエポキシ樹脂を含むプライマー層との組み合わせにおいて、特に優れた密着性及び耐食性を発揮できる。これら樹脂は、後述の化成処理液にエマルションの形態で配合することができる。

[0028] ウレタン樹脂は、ウレタン結合を含む重合体であれば、特に制限されない。アクリル樹脂は、アクリル酸エステル及び／又は(メタ)アクリル酸エステルをモノマー単位として含む重合体であれば、特に制限されない。ポリオレフィン、エチレン等のオレフィンの重合体であれば、特に制限されない。

[0029] エポキシ樹脂は、1個又は2個以上のエポキシ基を有する化合物である。エポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂から選られ得る。フェノール樹脂は、典型的にはフェノールとホルムアルデヒドとの反応により生成する、1個又は2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物である。化成処理層がエポキシ樹脂又はフェノール樹脂を含む場合、少なくともその一部が架橋構造を形成していてもよい。

[0030] 化成処理層20における樹脂の割合は、酸化ジルコニウム及び水酸化ジル

コニウムの合計の質量を100質量部として、250～750（250～950）質量部、350～650（350～850）質量部、又は450～550（450～750）質量部であってもよい。あるいは、化成処理層20における樹脂の割合は、化成処理層20の質量を基準として、例えば0.1～99.9質量%であってもよい。

[0031] 化成処理層20は、以上の成分の他に、必要に応じて他の成分を含んでもよい。化成処理層20が含み得る他の成分としては、例えば、界面活性剤、鉱油、ポリイミド系シランが挙げられる。

[0032] 化成処理層20は、金属管10の外周面、又は後述のめっき層の表面を、化成処理液で処理する方法により、形成することができる。化成処理液は、上述のヘキサフルオロジルコニウム酸（ H_2ZrF_6 ）及び／又はその塩等の成分と、これが溶解又は分散する水とを含有していてもよい。化成処理液のpHは5～9であってもよい。これにより、耐食性の点で特に優れた多層被膜が形成され得る。

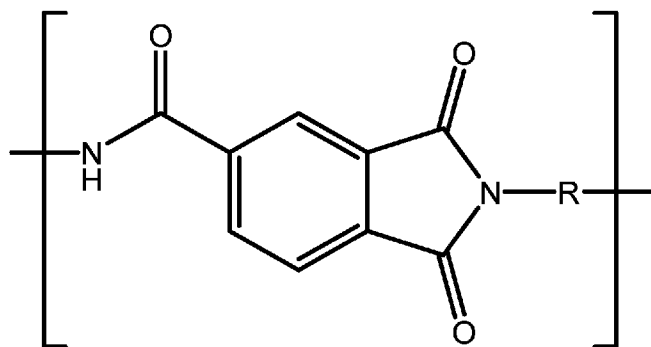
[0033] 化成処理層20の付着量は、特に制限されないが、例えば5～400（5～1000） mg/m^2 であってもよい。この付着量は、外周面の単位面積当たりの化成処理層の質量である。

[0034] 化成処理層20は、例えば、金属管10の外周面に水を含む化成処理液の膜を形成し、化成処理液の膜から水を除去することを含む方法により、形成することができる。化成処理液の膜の形成は、浸漬、スプレー等の任意の方法により行うことができる。化成処理液の膜中の水は、必要により膜を加熱して、除去される。加熱の方法は、特に制限されないが、例えば、熱風加熱、赤外線加熱、高周波加熱のような方法が選択され得る。加熱温度は、例えば60～200℃であってもよい。化成処理液の膜を加熱する過程において、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、酸化チタン、二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化バナジウムのような化合物が化成処理液中の成分から生成することができる。

[0035] プライマー層30は、ポリアミドイミド、エポキシ樹脂又はこれらの組み

合わせを含んでもよい。ポリアミドイミドは、アミド基及びイミド基を有する構成単位を含む重合体である。アミド基及びイミド基を有する構成単位は、例えば、下記式で表される。式中、Rは2価の有機基を示し、同一分子中の複数のRは同一でも異なってもよい。Rは、アルキレン基又はアリーレン基であってもよい。

[0036] [化1]



[0037] プライマー層のエポキシ樹脂としては、化成処理層に関して上述したものと同様のエポキシ樹脂を用いることができる。プライマー層は、エポキシ樹脂の自己重合によって、及び／又はエポキシ樹脂と硬化剤との反応によって形成された、架橋構造体を含んでもよい。

[0038] プライマー層30は、ポリアミド、フッ素樹脂及び酸化ケイ素から選ばれる少なくとも1種の添加成分とを含んでもよい。添加成分として、ポリアミド及び／又はフッ素樹脂を選択してもよい。ポリアミド及びフッ素樹脂を用いることで、より一層優れた耐食性が達成され得る。

[0039] ポリアミドイミドと組み合わせて用いられ得るポリアミドは、アミド基を有する（イミド基を有しない）構成単位を含む重合体であればよい。ポリアミドは、例えば、ポリアミド6、ポリアミド66、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド612、ポリアミド1010及びポリアミド1012から選られ得る。ポリアミドは、ポリアミドイミドと相溶して、ポリアミドイミド及びポリアミドを含む単一の相が形成されていてもよいし、ポリアミドイミドを含む相とポリアミドを含む相とを有するミクロ相分離構造が形成されていてもよい。

- [0040] フッ素樹脂は、フッ素原子を有する構成単位から構成される重合体であり、典型的には、フッ素置換オレフィンに由来するモノマー単位を含むポリオレフィンである。フッ素樹脂は、例えば、ポリフッ化ビニル（P V F）、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）及びポリテトラフルオロエチレン（P T F E）から選ばれ得る。フッ素樹脂として、特に、ポリフッ化ビニル及び／又はポリフッ化ビニリデンを用いてもよい。
- [0041] 酸化ケイ素は、アルコキシシリル基及びこれ以外の反応性官能基を有する、シランカップリング剤として知られる化合物から生成することができる。
- [0042] プライマー層におけるポリアミドイミドの割合は、プライマー層の質量を基準として、10質量%以上、20質量%以上又は30質量%以上であってもよく、90質量%以下、70質量%以下又は50質量%以下であってもよい。プライマー層におけるエポキシ樹脂の割合は、プライマー層の質量を基準として、10質量%以上、20質量%以上又は30質量%以上であってもよく、90質量%以下、70質量%以下又は50質量%以下であってもよい。上記添加成分の割合は、プライマー層の質量を基準として、1質量%以上、10質量%以上又は15質量%以上であってもよく、50質量%以下、30質量%以下又は15質量%以下であってもよい。各成分がこれら数値範囲内にあると、耐食性向上等の点で特に顕著な効果が得られ易い。上記の上限及び下限の数値は、数値範囲を特定するために任意に組み合わせることができる。本明細書中の他の数値範囲に関する記載も同様である。
- [0043] 上記添加成分の割合は、プライマー層の質量を基準として、1質量%以上、10質量%以上又は15質量%以上であってもよく、50質量%以下、30質量%以下又は15質量%以下であってもよい。各成分がこれら数値範囲内にあると、耐食性向上等の点で特に顕著な効果が得られ易い。
- [0044] プライマー層は、架橋反応により架橋重合体を形成し得る架橋性成分（フェノール樹脂等）を実質的に含んでいなくてもよい。例えば、プライマー層におけるフェノール樹脂の割合は、プライマー層の質量を基準として0質量%以上11質量%未満、又は0質量%以上1質量%未満であってもよい。プ

ライマー層がフェノール樹脂を実質的に含まないか、含んでいてもその割合が11質量%未満であると、被膜が損傷したときの耐食性がより一層向上し得る。

[0045] プライマー層におけるポリエステル割合は、プライマー層の質量を基準として0質量%以上11質量%未満であってもよい。プライマー層がポリエステルを実質的に含まないか、含んでいてもその割合が11質量%未満であると、被膜が損傷したときの耐食性がより一層向上し得る。

[0046] プライマー層30の厚さは、特に制限されないが、例えば0.5～20 μ m又は1～10 μ mであってもよい。

[0047] プライマー層30は、以上の成分の他に、必要に応じて他の成分を更に含んでいてもよい。

[0048] プライマー層30は、例えば、金属管10の外周面に溶剤を含むプライマー組成物の膜を形成し、プライマー組成物の膜から溶剤を除去することを含む方法により、形成することができる。プライマー組成物の膜の形成は、浸漬、塗布等、任意の方法により行うことができる。プライマー組成物の膜中の水は、必要により膜を加熱して、除去される。加熱の方法は、特に制限されないが、例えば、熱風加熱、赤外線加熱、高周波加熱のような方法が選択され得る。

[0049] プライマー組成物は、ポリアミドイミド、エポキシ樹脂等と、これを溶解又は分散する溶剤と、必要により加えられる他の成分（例えば、エポキシ樹脂の硬化剤）とを含んでいてもよい。

[0050] プライマー組成物におけるポリアミドイミド割合は、プライマー組成物中の溶剤以外の成分の合計質量を基準として、10質量%以上、20質量%以上又は30質量%以上であってもよく、90質量%以下、70質量%以下又は50質量%以下であってもよい。プライマー組成物におけるエポキシ樹脂割合は、プライマー組成物の質量を基準として、10質量%以上、20質量%以上又は30質量%以上であってもよく、90質量%以下、70質量%以下又は50質量%以下であってもよい。各成分がこれら数値範囲内にあ

ると、耐食性向上等の点で特に顕著な効果が得られ易い。プライマー組成物における溶剤以外の各成分の割合は、通常、プライマー層における各成分の割合と実質的に一致する。

[0051] プライマー組成物に用いられる溶剤は、例えば、 γ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドンから選ばれる。プライマー組成物中の溶剤以外の成分の合計の割合（濃度）は、プライマー組成物の全体質量を基準として、5質量%以下である。溶剤以外の成分の濃度が高すぎると、樹脂の凝集が起こりやすいという傾向がある。

[0052] 図2も一実施形態に係る被覆金属管を示す断面図である。図2に示す被覆金属管1の多層被膜5は、図1の被覆金属管と同様の金属管10、化成処理層20及びプライマー層30に加えて、金属管10と化成処理層20との間に設けられためっき層15と、プライマー層30の外周面を覆う樹脂層40とを更に備える。

[0053] めっき層15は、特に制限はなく、例えば、電気めっき、無電解めっき等の湿式めっき、又は溶融めっきのような乾式めっきにより形成される金属めっきである。湿式めっきとしては、例えば電気亜鉛めっき、無電解ニッケルめっきが適している。乾式めっきとしては、例えば亜鉛溶融めっき、アルミ溶融めっき、亜鉛アルミ合金溶融めっき、Sn合金溶融めっきが適している。めっき層15を構成する金属は1種でも2種以上でもよい。めっき層15は、例えば、アルミニウム、マグネシウム及び亜鉛を含む溶融めっき層であってもよい。

[0054] めっき層15の厚さは、特に制限されないが、例えば1～100 μ m又は10～30 μ mであってもよい。

[0055] 樹脂層40は、熱硬化性樹脂及び／又は熱可塑性樹脂を主成分として含む層である。熱硬化性樹脂は、通常、その硬化物として樹脂層40に含まれる。樹脂層40は、例えば、ポリアミドまたはフッ素樹脂を含んでいてもよい。ポリアミドまたはフッ素樹脂を含む樹脂層40と、本実施形態に係るプライマー層とを組み合わせることで、特に優れた密着性及び耐食性を達成する

ことができる。ポリアミド及びフッ素樹脂は、プライマー組成物の成分として例示したものから選択することができる。

[0056] 樹脂層40の厚さは、特に制限されないが、例えば1～200 μm であってもよい。

[0057] 樹脂層40は、例えば、熱可塑性樹脂等の樹脂とこれを溶解又は分散する溶剤とを含む液状組成物（塗料）の膜をプライマー層30上に形成し、プライマー層30上の液状組成物から溶剤を除去する方法により、形成することができる。

[0058] 本発明は、以上説明した実施形態に限定されるものではなく、その趣旨と逸脱しない範囲において、適宜変更が可能である。例えば、被覆金属管が、樹脂層40の外周面を覆うトップコート層のような他の層を更に有していてもよい。トップコート層は、ポリプロピレン、ポリエチレン等から選ばれる熱可塑性樹脂を含んでいてもよい。

実施例

[0059] 以下、実施例を挙げて本発明についてさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0060] 1-1. 評価用被覆金属鋼板の作製

以下の手順で、溶融めっき鋼板と、その表面上に順に形成された化成処理層及びプライマー層からなる多層被膜とを有する評価用被覆金属鋼板を作製した。

[0061] 表1に示す成分を有する化成処理液を準備した。表において、「Y」は当該成分を化成処理液が含有することを示す。例えば、実施例2の化成処理液は、ヘキサフルオロジルコニウム酸イオン (ZrF_6^{2-}) の含有量を100質量部としたときに、有機チタンキレート化合物（チタンジイソプロポキシビス（トリエタノールアミネート））を約70質量部、ウレタン樹脂（スーパーフレックス650（商品名）、第一工業製薬株式会社製）を約480質量部、アミノ基を有するシランカップリング剤（サイラエースS320（商品名）、チッソ株式会社製）を約330質量部、含有する。

[0062] 化成処理液に溶融めっき鋼板を浸漬した。化成処理液から取り出した溶融めっき鋼板を100℃に設定した熱風乾燥炉中で1分間加熱することにより、鋼板に付着した化成処理液を乾燥して、化成処理層（付着量：200mg/m²）を形成させた。

[0063] ポリアミドイミド（PAI、バイロマックHR（商品名）、東洋紡績株式会社製）と、ポリアミド（PA、2015（商品名）、スリーボンド株式会社製）と、溶剤としてのγ-ブチロラクトンとを含み、フェノール樹脂を含まないプライマー液を準備した。プライマー液におけるポリアミドイミドの割合は、ポリアミドイミドとポリアミドとの合計質量を基準として、89質量%とした。ポリアミドの割合は、ポリアミドイミドとポリアミドとの合計質量を基準として、11質量%であった。このプライマー液に、化成処理層が形成された溶融めっき鋼板を浸漬した。プライマー液から取り出した溶融めっき鋼板を、250℃に設定した熱風乾燥炉中で1分間の加熱により、鋼板に付着したプライマー液を加熱により乾燥し、プライマー層を形成させた。プライマー層の厚さは5μmであった。実施例3、4ではプライマー層の塗布ムラがやや認められた。他の実施例、比較例ではプライマー層の塗布ムラは認められなかった。

[0064] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
化成処理液							
pH	6	7	6	9	10	5	9
ZrF ₆ ²⁻	Y	Y	Y	Y			
有機チタンキレート化合物		Y					Y
マグネシウム化合物						Y	Y
バリウム化合物							Y
SiO ₂			Y	Y			
リン化合物						Y	
アミノ基を有するシランカップリング剤	Y	Y	Y		Y		
ウレタン樹脂	Y	Y	Y				
エポキシ樹脂				Y			
フェノール樹脂					Y	Y	
アクリル樹脂							Y
プライマー層	PAI/PA	PAI/PA	PAI/PA	PAI/PA	PAI/PA	PAI/PA	PAI/PA
密着性 （剥がれの有無）	無し	無し	無し	無し	有り	有り	有り
耐食性 （剥がれ幅/mm）	1.5	1.2	3.1	2.2	-	-	-

[0065] 1-2. 評価

(密着性)

評価用被覆金属鋼板の化成処理層及びプライマー層に、交差する2本の切り込みを形成した。切り込みは、溶融めっき鋼板に達する深さに形成された。その後、評価用被覆金属鋼板を塩水噴霧試験（SST）に144時間、放置した。その後、切り込みが形成されている部分に粘着テープを貼付してから、粘着テープを引き剥がした。このときの多層被膜の剥がれの有無を確認した。

[0066] (耐食性)

実施例の評価用被覆鋼板に関して、耐食性を評価した。評価用被覆金属鋼板の化成処理層及びプライマー層に、溶融めっき鋼板に達する深さの切り込みを形成した。次いで、評価用被覆金属鋼板を、80℃の5質量%NaCl水溶液に168時間、浸漬した。その後、多層被膜が剥がれている部分の幅を測定した。

[0067] 表1に示されるように、ヘキサフルオロジルコニウム酸イオンを含む化成処理液を用いて形成された、酸化ジルコニウム及び／又は水酸化ジルコニウムを含む化成処理層は、その上にポリアミドイミドを含むプライマー層を形成したときに、優れた密着性及び耐食性が得られることが確認された。

[0068] 2-1. 評価用被覆金属管の作製

以下の手順で、めっき金属管と、その表面上に順に形成された化成処理層、プライマー層、及びトップ層からなる多層被膜とを有する評価用被覆金属管を作製した。

表2に示す成分を含む化成処理液を準備した。表において、「Y」は当該成分を化成処理液が含有することを示す。表において、有機チタンキレート化合物はチタンジイソプロポキシビス（トリエタノールアミネート）であり、ウレタン樹脂はスーパーフレックス650（商品名、第一工業製薬株式会社製）である。実施例5と比較例4は、同一の化成処理液である。

これら化成処理液に、Znめっき層を有するめっき金属管を浸漬した。化

成処理液から取り出した金属管を100℃に設定した熱風乾燥炉中で1分間加熱することにより、めっき金属管に付着した化成処理液を乾燥して、化成処理層（付着量：200mg/m²）を形成させた。

[0069] エポキシ樹脂（エピクロン7050、大日本インキ化学工業株式会社製）を30質量%と、溶剤としての芳香族炭化水素系シンナーとを含むプライマー液を準備した。さらに、フェノール樹脂（フェノライト、大日本インキ化学工業株式会社製）を25質量%と、溶剤としての芳香族炭化水素系シンナーとを含むプライマー液を準備した。これらのプライマー液に、化成処理層が形成された溶融めっき金属管を浸漬した。化成処理層とプライマー層の組み合わせは、表2に示されるとおりである。プライマー液から取り出しためっき金属管を、250℃に設定した熱風乾燥炉中で1分間の加熱により、めっき金属管に付着したプライマー液を加熱により乾燥し、プライマー層を形成させた。プライマー層の厚さは5μmであった。いずれの場合も、塗布ムラ等の塗布性に関する異常は認められなかった。

[0070] プライマー層を有するめっき金属管を、フッ素樹脂を含む塗料に浸漬した。塗料から取り出しためっき金属管を、250℃に設定した熱風乾燥炉中で1分間の加熱により、めっき金属管に付着した塗料を加熱により乾燥し、フッ素樹脂を含む樹脂層を最外層として形成させた。

[0071] [表2]

	実施例5	比較例4	比較例5
化成処理液			
pH	7	7	5
ZrF ₆ ²⁻	Y	Y	
有機チタンキレート化合物	Y	Y	
ニッケル化合物			Y
リン化合物			Y
アミノ基を有するシランカップリング剤	Y	Y	Y
ウレタン樹脂	Y	Y	Y
プライマー層	エポキシ樹脂	フェノール樹脂	エポキシ樹脂
樹脂層（最外層）	フッ素樹脂	フッ素樹脂	フッ素樹脂
密着性・耐食性（膨れ）	0～3個	多数 白錆発生	多数 白錆発生

[0072] 2-2. 評価

(密着性・耐食性)

作製した評価用被覆金属管に関して、耐食性を評価した。評価用被覆金属管の多層被膜に、めっき金属管に達する深さの切り込みを形成した。次いで、評価用被覆金属管を、80℃の5質量%NaCl水溶液に168時間、浸漬した。その後、多層被膜の膨れの数、白錆の発生の状態を観察した。

[0073] 表2に示されるように、ヘキサフルオロジルコニウム酸イオンを含む化成処理液を用いて形成された、酸化ジルコニウム及び／又は水酸化ジルコニウムを含む化成処理層は、その上にエポキシ樹脂を含むプライマー層を形成したときに、優れた密着性及び耐食性が得られることが確認された。

[0074] 3. 評価用被覆金属鋼板の作製及び評価

以下の手順で、Zn溶融めっき鋼板と、その表面上に順に形成された化成処理層及びプライマー層からなる多層被膜とを有する評価用被覆金属鋼板を作製した。

[0075] 表3に示す成分を有する化成処理液を準備した。表において、「Y」は当該成分を化成処理液が含有することを示す。例えば、実施例7の化成処理液は、オキソバナジウムイオンを0.005～0.04質量%の濃度で含有する。

[0076] 化成処理液にZn溶融めっき鋼板を浸漬した。化成処理液から取り出したZn溶融めっき鋼板を100℃に設定した熱風乾燥炉中で1分間加熱することにより、鋼板に付着した化成処理液を乾燥して、化成処理層（付着量：200mg/m²）を形成させた。比較例7の場合、乾燥の前に鋼板を水洗した。

[0077] エポキシ樹脂（エピクロン7050、大日本インキ化学工業株式会社製）を30質量%と、溶剤としての芳香族炭化水素系シンナーとを含むプライマー液を準備した。さらに、フェノール樹脂（フェノライト、大日本インキ化学工業株式会社製）を25質量%と、溶剤としての芳香族炭化水素系シンナーとを含むプライマー液を準備した。これらのプライマー液に、化成処

理層が形成されたZn溶融めっき鋼板を浸漬した。化成処理層とプライマー層の組み合わせは、表3に示されるとおりである。プライマー液から取り出しためっき鋼板を、250℃に設定した熱風乾燥炉中で1分間の加熱により、めっき鋼板に付着したプライマー液を加熱により乾燥し、プライマー層を形成させた。塗布ムラ等の塗布性に関する異常は認められなかった。

[0078] (耐食性)

各評価用被覆鋼板に関して、耐食性を評価した。評価用被覆金属鋼板の化成処理層及びプライマー層に、Zn溶融めっき鋼板に達する深さの切り込みを形成した。次いで、評価用被覆金属鋼板を、80℃の5質量%NaCl水溶液に168時間、浸漬した。その後、多層被膜の膨れの数、白錆の発生の状態を観察した。

[0079] [表3]

	実施例6	比較例6	比較例7	実施例7
化成処理液				
pH	中性	中性	酸性	中性
ZrF_6^{2-}	Y	Y		Y
有機チタンキレート化合物	Y	Y		Y
バナジウム化合物 (オキシバナジウムイオン)				Y
ニッケル化合物			Y	
リン化合物			Y	
アミノ基を有するシランカップリング剤	Y	Y	Y	Y
ウレタン樹脂	Y	Y		Y
プライマー層	エポキシ樹脂	フェノール樹脂	エポキシ樹脂	エポキシ樹脂
塗装性	斑などの異常 無し	斑などの異常 無し	斑などの異常 無し	斑などの異常 無し
耐食性(膨れ)	0~3個	多数 白錆発生	多数 白錆発生	0個

[0080] 表3に示されるように、バナジウム化合物を含む化成処理液を用いて、酸化バナジウムを含む化成処理層を形成することにより、耐食性の点でより一層優れた効果が得られことが確認された。

産業上の利用可能性

[0081] 本発明に係る金属管は、ブレーキ配管、燃料配管等の車輛配管として好適

に用いることができる。

符号の説明

[0082] 1…被覆金属管、5…多層被膜、10…金属管、15…めっき層、20…化成処理層、30…プライマー層、40…樹脂層。

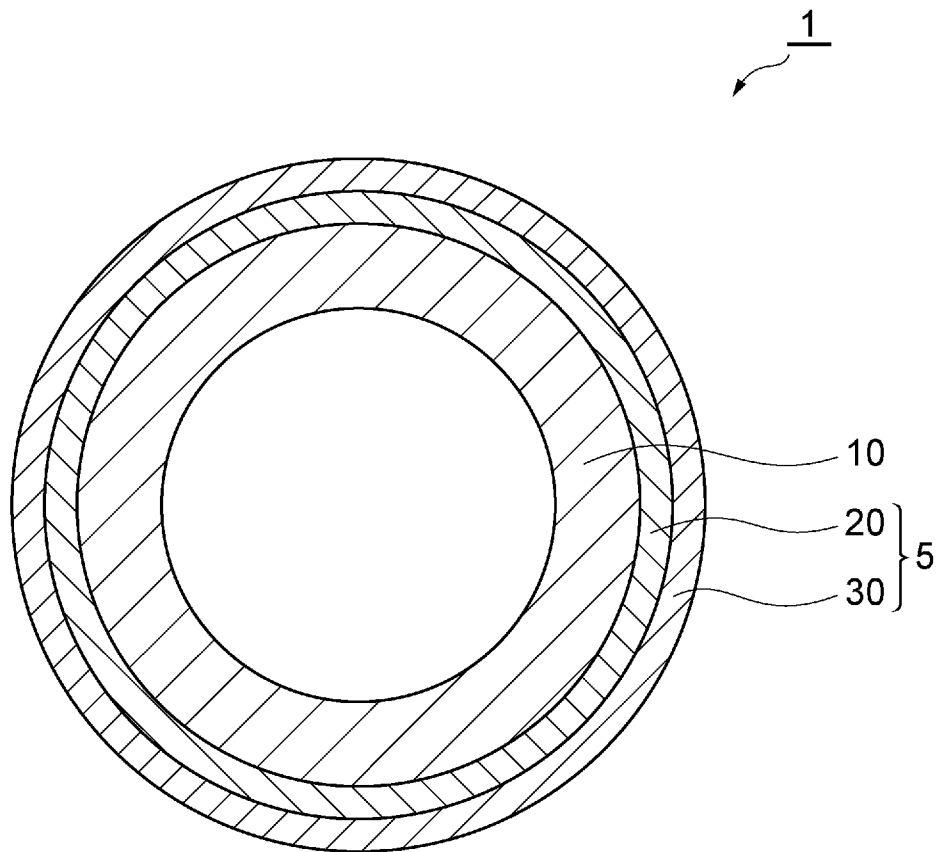
請求の範囲

- [請求項1] 金属管と、該金属管の外周面を覆う多層被膜と、を備える被覆金属管であって、
- 前記多層被膜が、化成処理層及びプライマー層を有し、これらが内側からこの順で設けられており、
- 前記化成処理層が、酸化ジルコニウム及び／又は水酸化ジルコニウムを含み、
- 前記プライマー層が、ポリアミドイミド及び／又はエポキシ樹脂を含む、
- 車輛配管用被覆金属管。
- [請求項2] 前記化成処理層が、酸化ケイ素を更に含む、請求項1に記載の車輛配管用被覆金属管。
- [請求項3] 前記化成処理層が、酸化チタンを更に含む、請求項1又は2に記載の車輛配管用被覆金属管。
- [請求項4] 前記化成処理層が、ウレタン樹脂を更に含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の車輛配管用被覆金属管。
- [請求項5] 前記化成処理層が、酸化バナジウムを更に含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の車輛配管用被覆金属管。
- [請求項6] 前記プライマー層が、ポリアミド、フッ素樹脂及び酸化ケイ素から選ばれる少なくとも1種の添加成分を更に含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の車輛配管用被覆金属管。
- [請求項7] 金属管の外周面上に、該外周面を覆う多層被膜を形成する工程を備える、車輛配管用被覆金属管を製造する方法であって、
- 前記多層被膜を形成する前記工程が、
- 前記金属管の外周面を、ヘキサフルオロジルコニウム酸及び／又はその塩を含む化成処理液によって表面処理し、前記外周面上に化成処理層を形成することと、
- 前記化成処理層の外周面上に、ポリアミドイミド及び／又はエポキ

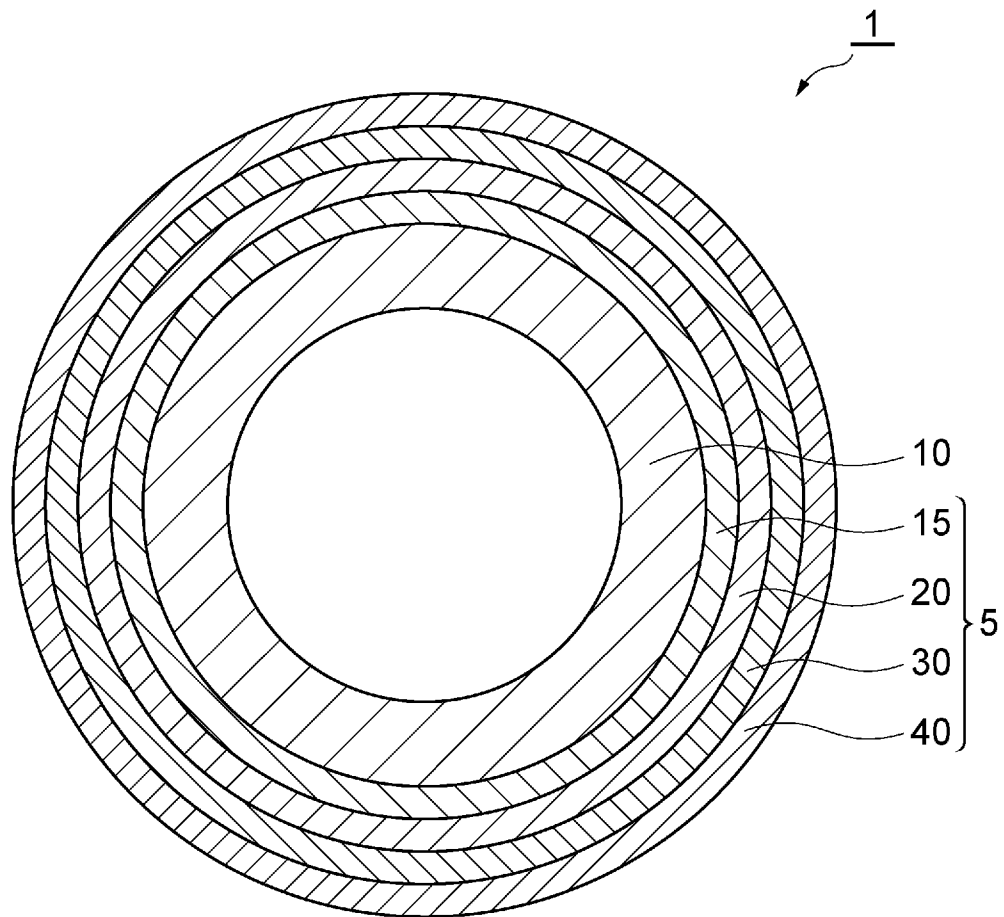
シ樹脂を含むプライマー層を形成することと、を含む、方法。

- [請求項8] 前記化成処理液が、シランカップリング剤を更に含む、請求項7に記載の方法。
- [請求項9] 前記化成処理液が、有機チタンキレート化合物を更に含む、請求項7又は8に記載の方法。
- [請求項10] 前記化成処理液が、ウレタン樹脂を更に含む、請求項7～9のいずれか一項に記載の方法。
- [請求項11] 前記化成処理液が、バナジウム化合物を更に含む、請求項7～10のいずれか一項に記載の方法。
- [請求項12] 前記プライマー層が、ポリアミド、フッ素樹脂及び酸化ケイ素から選ばれる少なくとも1種の添加成分を更に含む、請求項7～11のいずれか一項に記載の方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053979

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

F16L9/02(2006.01)i, C23C22/34(2006.01)i, C23C28/00(2006.01)i, F16L58/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

F16L9/02, C23C22/34, C23C28/00, F16L58/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5225662 B2 (Sanoh Industrial Co., Ltd.), 03 July 2013 (03.07.2013), paragraphs [0019] to [0023], [0037] to [0038]; fig. 1 & US 2010/0247947 A1 paragraphs [0023] to [0028], [0043] to [0044]; fig. 1 & WO 2009/066721 A1 & CN 101868564 A	1-12
Y	JP 2010-84198 A (Central Motor Wheel Co., Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), paragraphs [0060] to [0061], [0068] & CN 101713073 A	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 April 2016 (13.04.16)

Date of mailing of the international search report
26 April 2016 (26.04.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053979

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-24211 A (Nippon Steel Corp.), 05 February 2009 (05.02.2009), paragraphs [0013] to [0028] (Family: none)	1-6
Y	JP 2012-62519 A (JFE Steel Corp.), 29 March 2012 (29.03.2012), paragraph [0045] & US 2013/0209829 A1 paragraphs [0055] to [0056] & WO 2012/036204 A1 & TW 201229312 A & CN 103108990 A & CO 6690785 A	1-6
Y	JP 2009-179848 A (Nippon Steel Corp.), 13 August 2009 (13.08.2009), paragraph [0042]; fig. 1 (Family: none)	1-6
Y	JP 2014-173123 A (Kobe Steel, Ltd.), 22 September 2014 (22.09.2014), paragraph [0029]; fig. 1 (Family: none)	2-6
Y	JP 2002-97408 A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 02 April 2002 (02.04.2002), paragraph [0036] (Family: none)	2-6
Y	JP 2006-328445 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 07 December 2006 (07.12.2006), paragraphs [0016], [0031] to [0036], [0050] to [0051] & WO 2006/126394 A1	3-12
Y	JP 2009-275287 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 26 November 2009 (26.11.2009), paragraphs [0022] to [0023], [0064] to [0068], [0086] & CN 101560655 A & KR 10-2009-0110256 A	4-12
Y	JP 2009-209394 A (JFE Steel Corp.), 17 September 2009 (17.09.2009), paragraphs [0008] to [0015]; fig. 1 (Family: none)	6,12
Y	JP 2006-249459 A (Nippon Steel Corp.), 21 September 2006 (21.09.2006), paragraphs [0013] to [0014], [0022] to [0025] (Family: none)	6,12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. F16L9/02(2006.01)i, C23C22/34(2006.01)i, C23C28/00(2006.01)i, F16L58/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. F16L9/02, C23C22/34, C23C28/00, F16L58/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 5225662 B2（三桜工業株式会社） 2013.07.03, 段落[0019]-[0023], [0037]-[0038], 図1 & US 2010/0247947 A1, 段落[0023]-[0028], [0043]-[0044], 図1 & WO 2009/066721 A1 & CN 101868564 A	1-12
Y	JP 2010-84198 A（中央精機株式会社） 2010.04.15, 段落[0060]-[0061], [0068] & CN 101713073 A	1-12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.04.2016

国際調査報告の発送日

26.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

吉村 俊厚

3 L

6 2 1 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3337

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-24211 A (新日本製鐵株式会社) 2009.02.05, 段落[0013]-[0028] (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2012-62519 A (J F E スチール株式会社) 2012.03.29, 段落[0045] & US 2013/0209829 A1, 段落[0055]-[0056] & WO 2012/036204 A1 & TW 201229312 A & CN 103108990 A & CO 6690785 A	1-6
Y	JP 2009-179848 A (新日本製鐵株式会社) 2009.08.13, 段落[0042], 図 1 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2014-173123 A (株式会社神戸製鋼所) 2014.09.22, 段落[0029], 図 1 (ファミリーなし)	2-6
Y	JP 2002-97408 A (住友金属工業株式会社) 2002.04.02, 段落[0036] (ファミリーなし)	2-6
Y	JP 2006-328445 A (日本パーカライジング株式会社) 2006.12.07, 段落[0016], [0031]-[0036], [0050]-[0051] & WO 2006/126394 A1	3-12
Y	JP 2009-275287 A (日本パーカライジング株式会社) 2009.11.26, 段落[0022]-[0023], [0064]-[0068], [0086] & CN 101560655 A & KR 10-2009-0110256 A	4-12
Y	JP 2009-209394 A (J F E スチール株式会社) 2009.09.17, 段落[0008]-[0015], 図 1 (ファミリーなし)	6, 12
Y	JP 2006-249459 A (新日本製鐵株式会社) 2006.09.21, 段落[0013]-[0014], [0022]-[0025] (ファミリーなし)	6, 12