

(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
2014 年 10 月 9 日(09.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/163166 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 22/40 (2006.01) *F28F 1/32* (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01) *F28F 13/18* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *F28F 19/02* (2006.01)
C23C 22/44 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/059901
- (22) 国際出願日: 2014 年 4 月 3 日(03.04.2014)
- (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 2013-078004 2013 年 4 月 3 日(03.04.2013) JP
- (71) 出願人: 日本ペイント株式会社(NIPPON PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5318511 大阪府大阪市北区大淀北 2 丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 水野 晃宏(MIZUNO, Akihiro); 〒1408675 東京都品川区南品川 4 丁目 1 番 1 5 号 日本ペイント株式会社内 Tokyo (JP). 松井 徳純(MAT-SUI, Norizumi); 〒1408675 東京都品川区南品川 4 丁目 1 番 1 5 号 日本ペイント株式会社内 Tokyo (JP). 和田 優子(WADA, Yuko); 〒1408675 東京都品川区南品川 4 丁目 1 番 1 5 号 日本ペイント株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1 - 7 - 12 サピアタワー 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, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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), 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))

(54) Title: SURFACE PROCESSING METHOD FOR ALUMINUM HEAT EXCHANGER

(54) 発明の名称: アルミニウム製熱交換器の表面処理方法

(57) Abstract: Provided is a surface processing method for an aluminum heat exchanger, by which odor can be suppressed and which enables the aluminum heat exchanger to exhibit corrosion resistance and moisture resistance that are superior to conventional art. The surface processing method for an aluminum heat exchanger uses a chemical conversion treatment agent that includes: one or more type of a metallic element (A) selected from a group comprising of zirconium, titanium, and hafnium; vanadium element (B); and a resin (C). The resin (C) includes a polyvinyl alcohol resin (C1). The ratio (Wa/Wb) of the weight-based total content (Wa) of the metallic element (A) relative to the weight-based content (Wb) of vanadium element (B) is 0.1-15, and the ratio ((Wa+Wb)/Wc1) of the weight-based total content (Wa+Wb) of the metallic element (A) and vanadium element (B) relative to the weight-based total content (Wc1) of the polyvinyl alcohol resin (C1) is 0.25-15.

(57) 要約: 従来よりもアルミニウム製熱交換器に対して優れた耐食性及び耐湿性を付与できるとともに、臭気を抑制できるアルミニウム製熱交換器の表面処理方法を提供すること。ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上の金属元素 (A) と、バナジウム元素 (B) と、樹脂 (C) と、を含有し、前記樹脂 (C) は、ポリビニルアルコール系樹脂 (C1) を含み、バナジウム元素 (B) の質量基準の含有量 (Wb) に対する金属元素 (A) の質量基準の合計含有量 (Wa) の比の値 (Wa/Wb) は、0.1~15 であり、ポリビニルアルコール系樹脂 (C1) の質量基準の合計含有量 (Wc1) に対する金属元素 (A) 及びバナジウム元素 (B) の質量基準の合計含有量 (Wa+Wb) の比の値 ((Wa+Wb)/Wc1) は、0.25~15 である化成処理剤を用いるアルミニウム製熱交換器の表面処理方法。

WO 2014/163166 A1

明 細 書

発明の名称： アルミニウム製熱交換器の表面処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、アルミニウム製熱交換器の表面処理方法に関する。

背景技術

[0002] アルミニウム製熱交換器は、熱交換効率向上の観点から、通常、その表面積を可能な限り大きくすべく複数のフィンが狭い間隔で配置されるとともに、これらのフィンに冷媒供給用のチューブが入り組んで配置される。このような複雑な構造の熱交換器では、大気中の水分がフィンやチューブ（以下、「フィン等」という。）の表面に凝縮水として付着すると、この凝縮水がフィン等の表面に長時間滞留する場合がある。この場合には、局部的に酸素濃淡電池が形成されて腐食反応が進行する結果、白錆が発生してしまう。

[0003] これに対して、従来、アルミニウム材の表面の耐食性を向上させる技術として、その表面に化成処理剤を接触させて化成皮膜を形成する方法が知られている。例えば、アルミニウム製の熱交換器用のフィンに適用することが可能な化成処理剤として、ジルコニウム化合物、チタン化合物、バナジウム化合物及びポリビニルアルコールを含有する化成処理剤が提案されている（特許文献1 参照）。この技術によれば、金属基材の表面に化成処理剤を塗布することで、その耐食性を向上できるとされている。

[0004] また、近年では、アルミニウム製熱交換器に関して、耐食性の向上に加えて耐黒変性（以下、「耐湿性」という。）の向上も重要視されている。ここで、耐食性の指標は白錆であるのに対して、耐湿性の指標は黒変である。白錆は、酸素、水及び塩化物イオン等の腐食因子により発生する腐食現象であるのに対して、黒変は、酸素、水及び熱の存在により発生する腐食現象である。

[0005] ところで、アルミニウム製熱交換器の表面に形成された化成皮膜の耐食性及び耐湿性が不十分であると、フィン等の表面に付着した水分によってアル

ミニウム表面の腐食が進行し、白錆と黒変が発生する。これに伴い、無機成分が増加し、それ自体が臭気を発生したり、臭気を吸着したりする。特に、エアコンに用いられる熱交換器においては、臭気の発生は大きな問題である。通常、熱交換器では化成皮膜上に親水性皮膜が形成されるものの、腐食が要因となる無機臭は、この親水性皮膜では抑制することはできない。従って、臭気を抑制するためには、化成処理剤により形成される化成皮膜の耐食性及び耐湿性を高めることで、アルミニウム表面の腐食を抑制することが不可欠である。

[0006] なお、ジルコニウム化合物及びバナジウム化合物等の金属に加えてポリビニルアルコールを含む親水性皮膜形成成分によりアルミニウム製熱交換器の表面に親水皮膜を形成させる技術が知られている（特許文献2及び3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2008-231418号公報

特許文献2：特開2000-345362号公報

特許文献3：国際公開第2000/022188号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] このように、アルミニウム製熱交換器の耐食性及び耐湿性について、さらなる向上が求められている。しかしながら、特許文献1の技術では、アルミニウム製熱交換器の耐食性及び耐湿性に関して十分とは言えないのが現状である。なお、特許文献1の技術は、耐湿性については何ら検討がなされておらず、耐湿性を向上させることを目的とした技術ではない。

[0009] また、特許文献2及び特許文献3の技術は、いずれも化成皮膜上に形成される親水性皮膜に適用される技術であって、主にアルミニウム製熱交換器の親水性を向上させることを目的としたものであり、本発明の技術とは大きく

相違する。

[0010] 本発明は上記に鑑みてなされたものであり、その目的は、従来よりもアルミニウム製熱交換器に対して優れた耐食性及び耐湿性を付与できるとともに、臭気を抑制できるアルミニウム製熱交換器の表面処理方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 上記の目的を達成するため本発明は、アルミニウム製熱交換器の表面処理方法であって、

(a) 前記アルミニウム製熱交換器の表面を化成処理剤によって処理することで、前記アルミニウム製熱交換器の表面に化成皮膜を形成する工程と、

(b) 前記(a)工程で表面に化成皮膜が形成された前記アルミニウム製熱交換器に、親水性樹脂を含む親水化処理剤を接触させる工程と、

(c) 前記(b)工程で前記親水化処理剤を接触させた前記アルミニウム製熱交換器を焼き付け処理することで親水化皮膜を形成する工程と、を含み、

前記化成処理剤は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる1種又は2種以上の金属元素(A)と、

バナジウム元素(B)と、

樹脂(C)と、を含有し、

前記樹脂(C)は、ポリビニルアルコール及びその誘導体のうち少なくとも一方からなるポリビニルアルコール系樹脂(C1)を含み、

前記バナジウム元素(B)の質量基準の含有量(Wb)に対する前記金属元素(A)の質量基準の合計含有量(Wa)の比の値(Wa/Wb)は、0.1～1.5であり、

前記ポリビニルアルコール系樹脂(C1)の質量基準の合計含有量(Wc1)に対する前記金属元素(A)及び前記バナジウム元素(B)の質量基準の合計含有量(Wa+Wb)の比の値((Wa+Wb)/Wc1)は、0.25～1.5であるアルミニウム製熱交換器の表面処理方法を提供する。

[0012] 前記樹脂(C)は、1種又は2種以上の金属イオン架橋性ポリマー(C2

)をさらに含み、

前記ポリビニルアルコール系樹脂 (C 1) 及び前記金属イオン架橋性ポリマー (C 2) の質量基準の合計含有量 ($W_{c1} + W_{c2}$) に対する前記金属イオン架橋性ポリマー (C 2) の質量基準の合計含有量 (W_{c2}) の比の値 ($W_{c2} / (W_{c1} + W_{c2})$) は、0.4 以下であることが好ましい。

[0013] 前記化成処理剤は、前記金属イオン架橋性ポリマー (C 2) として、ポリアクリル酸、リン酸ポリマー、ホスホン酸ポリマー、水溶性又は水分散性エポキシポリマー、水溶性又は水分散性ウレタン系ポリマー、ポリエステルからなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上を含有することが好ましい。

[0014] 前記化成処理剤における、前記金属元素 (A) の濃度は、50～100, 000 質量 ppm であり、

前記バナジウム元素 (B) の濃度は、50～100, 000 質量 ppm であり、

前記樹脂 (C) の合計濃度は、50～100, 000 質量 ppm であり、
pH は、0.5～6.5 であることが好ましい。

[0015] 前記ポリビニルアルコール系樹脂 (C 1) の平均けん化度は、80% 以上であることが好ましい。

[0016] 前記化成処理剤は、界面活性剤をさらに含有することが好ましい。

[0017] 前記化成処理剤は、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化水素アンモニウム、アルカリ金属のフッ化物からなる群より選ばれる 1 種又は 2 種以上の遊離フッ素供給源をさらに含有することが好ましい。

[0018] 本発明に係るアルミニウム製熱交換器の表面処理方法により処理されたアルミニウム製熱交換器を提供する。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、従来よりもアルミニウム製熱交換器に対して優れた耐食性及び耐湿性を付与できるとともに、臭気を抑制できる、アルミニウム製熱交換器の表面処理方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の実施形態について詳しく説明する。

本実施形態で用いられるアルミニウム製熱交換器の表面処理方法は、

(a) 前記アルミニウム製熱交換器の表面を化成処理剤によって処理することで、前記アルミニウム製熱交換器の表面に化成皮膜を形成する工程と、

(b) 前記(a)工程で表面に化成皮膜が形成された前記アルミニウム製熱交換器に、親水性樹脂を含む親水化処理剤を接触させる工程と、

(c) 前記(b)工程で前記親水化処理剤を接触させた前記アルミニウム製熱交換器を焼き付け処理することで親水化皮膜を形成する工程と、を含み、

前記化成処理剤は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる1種又は2種以上の金属元素(A)と、

バナジウム元素(B)と、

樹脂(C)と、を含有し、

前記樹脂(C)は、ポリビニルアルコール及びその誘導体のうち少なくとも一方からなるポリビニルアルコール系樹脂(C1)を含み、

前記バナジウム元素(B)の質量基準の含有量(Wb)に対する前記金属元素(A)の質量基準の合計含有量(Wa)の比の値(Wa/Wb)は、0.1～1.5であり、

前記ポリビニルアルコール系樹脂(C1)の質量基準の合計含有量(Wc1)に対する前記金属元素(A)及び前記バナジウム元素(B)の質量基準の合計含有量(Wa+Wb)の比の値((Wa+Wb)/Wc1)は、0.25～1.5である。

[0021] 本実施形態で用いられるアルミニウム製熱交換器の表面処理方法によって処理されるアルミニウム製熱交換器は、自動車エアコン用途に好ましく用いられる。ここで、「アルミニウム製」とは、アルミニウム又はアルミニウム合金(以下、単に「アルミニウム」という。)からなることを意味する。

[0022] 上述したように、熱交換器は、熱交換効率向上の観点から、その表面積を可能な限り大きくすべく複数のフィンが狭い間隔で配置されるとともに、これらのフィンに冷媒供給用のチューブが入り組んで配置される。

[0023] 本実施形態で用いられるアルミニウム製熱交換器の表面処理方法は、（a）アルミニウム製熱交換器の表面を化成処理剤によって処理することで、アルミニウム製熱交換器の表面に化成皮膜を形成する工程を含む。

上記アルミニウム製熱交換器の表面処理方法における（a）工程では、アルミニウム製熱交換器の表面に化成処理剤を接触させる。上記（a）工程において用いられる化成処理剤（本明細書において、「本実施形態で用いられる化成処理剤」という場合がある）は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる１種又は２種以上の金属元素（A）と、バナジウム元素（B）と、樹脂（C）と、を含む塗布型の化成処理剤である。塗布型の化成処理剤は、化成処理剤を金属表面に塗布した後、金属表面を水洗せずに乾燥する方法で使用される。従来、耐食性を付与するために化成処理剤をアルミニウム熱交換器の表面に塗布する前に、表面の酸化膜等を除去する酸洗工程、この酸洗工程後に水洗工程が必要とされている。しかし、本発明の化成処理剤は、化成皮膜のバリア性が高く、化成処理剤をアルミニウム熱交換器の表面に塗布するため、酸化皮膜を除去しなくても高い耐食性及び耐湿性が得られる。また、塗布型の化成処理剤を用いることで、酸洗工程やその後の水洗工程を設ける必要がなく、工程数を削減することもできる。

[0024] 本実施形態で用いられる化成処理剤では、ジルコニウム元素、チタニウム元素、ハフニウム元素及びバナジウム元素は、いずれも錯イオン等の各種イオンとして存在する。そのため、本明細書において、ジルコニウム元素、チタニウム元素、ハフニウム元素及びバナジウム元素の各含有量は、各種イオンの金属元素換算の値を意味する。

[0025] 本実施形態で用いられる化成処理剤は、ジルコニウム系化合物、チタニウム系化合物及びハフニウム系化合物からなる群より選ばれる１種又は２種以上の化合物、バナジウム系化合物及びポリビニルアルコール系樹脂（C1）を、水に溶解することで調製される。

[0026] ジルコニウムイオンの供給源であるジルコニウム系化合物としては、フルオロジルコニウム酸、フッ化ジルコニウム等のジルコニウム化合物の他、こ

れらのリチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等の塩が挙げられる。また、酸化ジルコニウム等のジルコニウム化合物をフッ化水素酸等のフッ化物で溶解させたものを用いることもできる。さらに、炭酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、有機錯ジルコニウムを用いることもできる。

[0027] チタニウムイオンの供給源であるチタニウム系化合物としては、フルオロチタン酸、フッ化チタン等のチタニウム化合物の他、これらのリチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等の塩が挙げられる。また、酸化チタニウム等のチタニウム化合物をフッ化水素酸等のフッ化物で溶解させたものを用いることもできる。さらに、炭酸チタニウム、硝酸チタニウム、有機錯チタニウムを用いることもできる。

[0028] ハフニウムイオンの供給源であるハフニウム系化合物としては、フルオロハフニウム酸、フッ化ハフニウム等のハフニウム化合物の他、これらのリチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等の塩が挙げられる。また、酸化ハフニウム等のハフニウム化合物をフッ化水素酸等のフッ化物で溶解させたものを用いることもできる。

[0029] 本実施形態で用いられる化成処理剤中に含まれるジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる1種又は2種以上の金属元素(A)の濃度は、金属元素換算で50～100,000質量ppmであることが好ましく、400～12,000質量ppmであることがより好ましく、500～5,000質量ppmであることがさらに好ましい。金属元素(A)の濃度が50質量ppm未満の場合、化成皮膜の耐食性が低下する傾向にある。一方、金属元素(A)の濃度が100,000質量ppmを超えると、化成処理剤の液安定性が低下する傾向にある。

[0030] バナジウム元素(B)から供給されるバナジウムイオンは、ジルコニウムイオンとともに化成皮膜の耐食性を向上させる成分である。バナジウムは還元反応により不溶化する性質があり、腐食起点となりうる偏析物周辺を効果的に被覆できる。

[0031] 上記化成処理剤は、ジルコニウムイオン、チタニウムイオン及びハフニウ

ムイオンからなる群より選ばれる１種又は２種以上の金属イオン並びにバナジウムイオンを含有するため、ジルコニウム、チタニウム及びハフニウムからなる群より選ばれる１種又は２種以上の金属並びにバナジウムを含む化成処理皮膜が形成される。ジルコニウムイオン、チタニウムイオン及びハフニウムイオンからなる群より選ばれる１種又は２種以上の金属イオン並びにバナジウムイオンを活性種として含有する上記化成処理剤を用いることにより、アルミニウム製熱交換器の表面においても、より緻密で高い被覆性を有する化成処理皮膜が形成される。

[0032] バナジウムイオンの供給源であるバナジウム系化合物としては、２～５価のバナジウム化合物を用いることができる。具体的には、メタバナジン酸、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸ナトリウム、五酸化バナジウム、オキシ三塩化バナジウム、硫酸バナジル、硝酸バナジル、燐酸バナジル、酸化バナジウム、二酸化バナジウム、バナジウムオキシアセチルアセトネート、バナジウムオキシイソプロポキシド、塩化バナジウム等が挙げられる。本実施形態では、４価又は５価のバナジウム化合物が好ましく、具体的には硫酸バナジル（４価）及びメタバナジン酸アンモニウム（５価）が好ましく用いられる。

[0033] 本実施形態で用いられる化成処理剤中に含まれるバナジウム元素（Ｂ）の濃度は、化成処理したアルミニウム製熱交換器の耐食性を向上させる観点から、バナジウム元素換算で５０～１００，０００質量ｐｐｍであることが好ましく、４００～９，０００質量ｐｐｍであることがより好ましく、さらに好ましくは５００～５０００質量ｐｐｍであることがさらに好ましい。

[0034] 上述したように、本実施形態に用いられる化成処理剤では、バナジウム元素（Ｂ）の質量基準の含有量（ W_b ）に対する、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる１種又は２種以上の金属元素（Ａ）の質量基準の合計含有量（ W_a ）の比の値（ W_a/W_b ）は、０．１～１５である。上記（ W_a/W_b ）が０．１未満の場合、耐食性及び耐湿性が低下する。上記（ W_a/W_b ）が１５を超える場合、耐食性が低下する。

また、上記の効果がさらに高められる観点から、バナジウム元素（B）の質量基準の含有量（Wb）に対する金属元素（A）の質量基準の合計含有量（Wa）の比の値（ $W a / W b$ ）は、0.1～9.5であることが好ましく、0.15～6.5であることがより好ましい。

[0035] 上述したように、本実施形態で用いられる化成処理剤は、樹脂（C）を含有する。樹脂（C）は、皮膜形成成分である。

樹脂（C）は、ポリビニルアルコール及びその誘導体のうち少なくとも一方からなるポリビニルアルコール系樹脂（C1）を含む。ポリビニルアルコール系樹脂として典型的なものは、酢酸ビニル重合体をけん化して得られるポリビニルアルコール（PVA）である。また、PVAの誘導体、例えば水酸基の一部をプロピル基、ブチル基等のアルキル基やアセトアセチル基で置換したもの等も、ポリビニルアルコールの誘導体として使用することが可能である。化成処理剤がポリビニルアルコール及びその誘導体のうち少なくとも一方からなるポリビニルアルコール系樹脂（C1）を含むことにより、ポリビニルアルコール系樹脂（C1）の水酸基が化成処理剤中のジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる1種又は2種以上の金属元素（A）並びにバナジウム元素（B）に架橋し、化成皮膜を強固にするとともに、化成皮膜内にこれらの金属を固定し、緻密な化成皮膜を形成することで化成皮膜の耐食性を高める。アルミニウム製熱交換器は、緻密な金属表面皮膜を形成することで、優れた耐食性及び耐湿性が付与される。なお、ポリビニルアルコール系樹脂（C1）として、PVAの誘導体を用いる場合には、変性度が20モル%未満のPVAを用いる。ポリビニルアルコール系樹脂（C1）として変性度が20モル%以上のPVAを用いた場合、化成処理剤中の金属イオンに配位する水酸基が少ないことから、化成皮膜の形成されたアルミニウム製熱交換器の耐食性及び耐湿性が低下する傾向にある。

なお、ポリビニルアルコール及びその誘導体は、結晶性が高いことから造膜性に優れ、カルボキシル基等を有さないので樹脂に由来する臭気も少なく、臭気物質を吸着しない。

[0036] ポリビニルアルコール系樹脂（C1）の平均けん化度は80%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましく、98%以上であることがさらに好ましい。ポリビニルアルコール系樹脂（C1）のけん化度が80%未満であると、結晶性が低くなってしまうために化成処理剤の造膜性が低くなってしまうことから、金属表面皮膜の形成されたアルミニウム製熱交換器の耐食性及び耐湿性が劣ってしまう傾向にある。さらに、ポリビニルアルコール系樹脂（C1）は、平均けん化度が80%未満であると酢酸ビニルに由来する酢酸臭が強くなってしまう傾向にもある。

ポリビニルアルコール及びその誘導体の市販品としては、PVA-105（ポリビニルアルコール、けん化度：98～99%、重合度：500、株式会社クラレ製）、PVA-110（ポリビニルアルコール、けん化度：98～99%、重合度：1,000、株式会社クラレ製）PVA-405（ポリビニルアルコール、けん化度：80～83%、重合度：500、株式会社クラレ製）、ゴーセファイマーZ-200（アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、けん化度：99%、重合度：1,100、アセトアセチル基変性度：4～5モル%、日本合成化学株式会社製）等が挙げられる。

平均けん化度とは、加重平均により算出した値である。例えば、けん化度90%のポリビニルアルコールを、けん化度が98%のポリビニルアルコールに対して、質量比6／4で混合した場合、樹脂混合物全体における平均けん化度は93.2%になる。

[0037] 本実施形態で用いられる化成処理剤の含有するポリビニルアルコール系樹脂（C1）の重合度は、100～5,000であることが好ましい。ポリビニルアルコール系樹脂（C1）の重合度を、100～5,000とすることで化成皮膜を強固に形成して化成皮膜の耐食性を高めることができる。

[0038] 上述したように、本実施形態で用いられる化成処理剤では、ポリビニルアルコール系樹脂（C1）の質量基準の合計含有量（Wc1）に対する、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる1種又は2種以上の金属元素（A）並びにバナジウム元素（B）の質量基準の合計含有量（W

$a + Wb$) の比の値 ($(Wa + Wb) / Wc1$) は、0.25～1.5である。上記の比が0.25未満の場合、金属架橋が弱くなるため、耐食性及び耐湿性が低下する。上記の比が1.5を超える場合、皮膜が十分に造膜されないため、耐湿性が低下する。

また、上記の効果がさらに高められる観点から、ポリビニルアルコール系樹脂 (C1) の質量基準の合計含有量 ($Wc1$) に対する金属元素 (A) 及びバナジウム元素 (B) の質量基準の合計含有量 ($Wa + Wb$) の比の値 ($(Wa + Wb) / Wc1$) は、0.25～1.0であることが好ましく、0.3～6であることがより好ましい。

[0039] 上記化成処理剤の含有する樹脂 (C) は、1種又は2種以上の金属イオン架橋性ポリマー (C2) をさらに含んでもよい。金属イオン架橋性ポリマー (C2) とは、金属イオンと架橋するポリマーのことである。金属イオン架橋性ポリマー (C2) としては、ポリアクリル酸、リン酸ポリマー、ホスホン酸ポリマー、水溶性又は水分散性エポキシポリマー、水溶性又は水分散性ウレタン系ポリマー、ポリエステル、水溶性又は水分散性ポリオレフィン等が挙げられる。金属イオン架橋性ポリマー (C2) は、化成皮膜中のジルコニウムやバナジウムの金属イオンと架橋することで、化成皮膜の溶解が抑制され、耐食性が向上する。皮膜形成成分である上記樹脂 (C) は、ポリビニルアルコール系樹脂 (C1) と1種又は2種以上の金属イオン架橋性ポリマー (C2) のみからなることが、好ましい。一方、上に列挙したポリアクリル酸等以外の樹脂、例えばポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリアクリルスルホン、ポリスチレンスルホン酸等の樹脂は、金属イオンとの架橋性が低い。従って、上に列挙したポリアクリル酸等以外の樹脂 (ポリエチレンオキサイド等) を金属イオン架橋性ポリマーとして使用した場合には、化成皮膜が溶解し、耐食性が低下してしまう傾向にある。

[0040] 上記化成処理剤は、アルミニウム製熱交換器の耐食性を向上させる観点から、金属イオン架橋性ポリマー (C2) として、ポリアクリル酸、リン酸ポリマー、ホスホン酸ポリマー、水溶性又は水分散性エポキシポリマー、水溶

性又は水分散性ウレタン系ポリマー、ポリエステルからなる群より選ばれる1種又は2種以上を含有することが好ましい。金属イオン架橋性ポリマー（C2）の市販品としては、AC10L（ポリアクリル酸、東亜合成株式会社製）、ポリホスマー（リン酸ポリマー、DAP株式会社製）等が挙げられる。

[0041] 上記化成処理剤では、ポリビニルアルコール系樹脂（C1）及び金属イオン架橋性ポリマー（C2）の質量基準の合計含有量（ $W_{c1} + W_{c2}$ ）に対する金属イオン架橋性ポリマー（C2）の質量基準の合計含有量（ W_{c2} ）の比の値（ $W_{c2} / (W_{c1} + W_{c2})$ ）は、0.4以下であることが好ましく、0.2以下であることがより好ましく、0.1以下であることがさらに好ましい。上記の比の値（ $W_{c2} / (W_{c1} + W_{c2})$ ）が0.4よりも大きい場合、樹脂中の水酸基が少なく、化成皮膜を形成したアルミニウム製熱交換器の耐食性及び耐湿性が低下する傾向にある。

[0042] 上記化成処理剤は、樹脂（C）として、ポリビニルアルコール系樹脂（C1）と金属イオン架橋性ポリマー（C2）のみを含有することが好ましい。上記化成処理剤が、樹脂（C）として、ポリビニルアルコール系樹脂（C1）と金属イオン架橋性ポリマー（C2）のみを含有することによって、化成皮膜における金属架橋が強くなり、化成皮膜を形成した金属材料の耐食性及び耐湿性がより向上する。

なお、化成処理剤が樹脂（C）として、「ポリビニルアルコール系樹脂（C1）と金属イオン架橋性ポリマー（C2）のみを含有する」とは、化成処理剤がポリビニルアルコール系樹脂（C1）と金属イオン架橋性ポリマー（C2）以外の樹脂を若干含有する場合を排除する趣旨ではない。具体的に「ポリビニルアルコール系樹脂（C1）と金属イオン架橋性ポリマー（C2）のみを含有する」とは、化成処理剤におけるポリビニルアルコール系樹脂（C1）と金属イオン架橋性ポリマー（C2）以外の樹脂の含有量がポリビニルアルコール系樹脂（C1）及び金属イオン架橋性ポリマー（C2）の質量基準の合計含有量（ $W_{c1} + W_{c2}$ ）に対して5質量%以下である場合を言

う。

[0043] 上記化成処理剤中に含まれる樹脂（C）の合計濃度は、化成処理したアルミニウム製熱交換器の耐食性を向上させる観点から、50～100,000質量ppmであることが好ましく、400～50,000質量ppmであることがより好ましく、1,000～20,000質量ppmであることがさらに好ましい。

[0044] 上記化成処理剤は、耐食性を向上する目的で、マンガン、亜鉛、セリウム、3価クロム、マグネシウム、ストロンチウム、カルシウム、スズ、銅、鉄及び珪素化合物等の金属イオン、リン酸及び縮合リン酸等のリン化合物、並びに、密着性向上のためのアミノシラン及びエポキシシラン等の各種シランカップリング剤等を含んでいてもよい。

[0045] また、本実施形態に用いられる化成処理剤は、アルミニウムイオンを含んでいてもよい。

アルミニウムイオンの供給源としては、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、フッ化アルミニウム、酸化アルミニウム、明礬、珪酸アルミニウム及びアルミン酸ナトリウム等のアルミン酸塩や、フルオロアルミニウム酸ナトリウム等のフルオロアルミニウム塩が挙げられる。

[0046] また、本実施形態に用いられる化成処理剤は、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化水素アンモニウム、アルカリ金属のフッ化物からなる群より選ばれる1種又は2種以上の遊離フッ素供給源をさらに含有することが好ましい。化成処理剤がこれらの遊離フッ素供給源をさらに含有することで、化成処理剤の遊離フッ素イオン濃度が高くなり、（a）工程の初期段階におけるアルミニウム製熱交換器表面のエッチングが促進され、表面処理後のアルミニウム製熱交換器の耐食性、耐湿性を向上させることができる。より詳しくは、アルミニウム製熱交換器は、上記のように複数のフィンが狭い間隔で配置されるとともに、これらのフィンに冷媒供給用のチューブが入り組んで配置される。狭い間隔で配置されたフィンの表面や、入り組んだチューブの表面を十分にエッチングするために、化成処理剤が遊離フッ素イオン供給

源をさらに含有することが好ましい。

- [0047] なお、ジルコニウムイオンやチタニウムイオンの供給源として、電離して遊離フッ素イオンを生じるフッ化ジルコニウムやフッ化チタニウム等を用いることもできるが、本実施形態における遊離フッ素イオン供給源は、ジルコニウムイオンやチタニウムイオンの供給源とは同一ではない。本実施形態に用いられる化成処理剤は、ジルコニウムイオンやチタニウムイオンの供給源とは別に、遊離フッ素イオン供給源を含有することで、遊離フッ素イオン濃度が十分に高くなり、アルミニウム製熱交換器表面のエッチングがより促進される。
- [0048] 遊離フッ素イオンの供給源として用いられるアルカリ金属のフッ化物としては、フッ化ナトリウム、フッ化水素酸ナトリウム、フッ化カリウム及びフッ化水素酸カリウムを挙げることができる。
- [0049] 化成処理剤の含有する遊離フッ素イオン供給源の濃度は、フッ素元素換算で500～20,000質量ppmであることが好ましい。化成処理剤の遊離フッ素イオン供給源の濃度が、フッ素元素換算で、500質量ppm未満であると表面処理後のアルミニウム製熱交換器の耐食性、耐湿性が低下してしまう傾向にあり、20,000質量ppmよりも高いとアルミニウム製熱交換器表面のエッチングの制御が難しくなる傾向にある。化成処理剤の含有する遊離フッ素イオン供給源の濃度は、フッ素元素換算で、500～10,000ppmがより好ましく、500～5,000ppmがさらに好ましい。
- [0050] 本実施形態で用いられる化成処理剤は、皮膜形成成分の樹脂（C）以外に界面活性剤を含有してもよい。化成処理剤における界面活性剤の含有量は、化成処理剤中の固形分に対して5質量%以下であることが好ましい。化成処理剤が上記範囲で界面活性剤を含有することで、ぬれ性が良好になり、化成処理剤を塗布しやすくなる傾向にある。化成処理剤に含有させる界面活性剤は、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、アニオン性活性剤のいずれでもよい。また、化成処理剤に含有させる界面活性剤としては、ノニオン性界面活性剤であることが好ましい。

[0051] また、化成処理剤のpHは、0.5～6.5であることが好ましく、1～5であることがより好ましい。化成処理剤のpHが0.5よりも小さい場合又は6.5よりも大きい場合には、良好な化成皮膜が形成されず、アルミニウム製熱交換器の耐食性及び耐湿性が低下する傾向にある。

[0052] 以上の構成を備える本実施形態で用いられる化成処理剤を用いることにより、本実施形態のアルミニウム製熱交換器の表面処理方法を実施することが可能である。

本実施形態で用いられるアルミニウム製熱交換器の表面処理方法における（a）工程では、アルミニウム製熱交換器の表面に塗布した化成処理剤を乾燥させて（後述する第一乾燥工程）、上記表面に化成皮膜を形成する。

[0053] 本実施形態で用いられるアルミニウム製熱交換器の表面処理方法では、（a）工程を行う前に、アルミニウム製熱交換器に付着する汚れ等を除去する目的で、アルミニウム製熱交換器の表面を洗う湯洗工程、アルミニウム製熱交換器の表面を脱脂する脱脂工程を設けてもよい。湯洗工程を行う場合、40～90℃の温水を用いることが好ましい。

[0054] また、上記アルミニウム製熱交換器の表面処理方法では、アルミニウム製熱交換器の表面の酸化膜を除去する酸洗工程や酸洗工程後の水洗工程を設ける必要がない。

[0055] （a）工程において、本実施形態の化成処理剤をアルミニウム製熱交換器に塗布する方法は特に限定されない。スプレー法や浸漬法等のいずれの方法でもよいが、上述の通り、アルミニウム製熱交換器は複雑な形状をしているため、浸漬法により（a）工程を行うことが好ましい。また、（a）工程における化成処理剤の温度は、好ましくは5～40℃である。また、（a）工程に掛ける時間は、好ましくは5～600秒であり、より好ましくは10～300秒である。これらを満たす条件で行われる化成処理工程で形成された化成皮膜であれば、優れた耐食性及び耐湿性を有する化成皮膜を形成できる。

[0056] アルミニウム製熱交換器の化成処理において、本実施形態の化成処理剤を

使用すれば、アルミニウム製熱交換器の表面の酸化膜を除去する必要がある。本実施形態で用いられるアルミニウム製熱交換器の表面処理方法では、上述した化成処理剤をアルミニウム製熱交換器の表面に塗布すれば、酸化皮膜を除去しなくても、バリア性、耐食性及び耐湿性の高い化成皮膜を得ることができる。このため、本実施形態で用いられるアルミニウム製熱交換器の表面処理方法では、酸洗工程やその後の水洗工程を設ける必要がなく、工程数を削減することができる。

[0057] 本実施形態に用いられる化成処理剤を用いて形成される化成処理皮膜の固形分の量は、 $5 \sim 3,000 \text{ mg/m}^2$ であることが好ましく、 $30 \sim 1,000 \text{ mg/m}^2$ であることがより好ましい。これらを満たすことにより、アルミニウム製熱交換器がより優れた耐食性及び耐湿性が得られる。なお、上述のように本実施形態の化成処理剤は塗布型の化成処理剤であるので、アルミニウム製熱交換器の表面に塗布した化成処理剤の固形分の量が、化成処理皮膜の固形分の量となる。

[0058] 第一乾燥工程は、上記化成処理工程でアルミニウム製熱交換器の表面に形成された化成皮膜を乾燥させて、上記表面に化成皮膜を形成させる工程である。第一乾燥工程では、アルミニウム製熱交換器の表面に塗布した化成処理剤を乾燥することで、ポリビニルアルコール又はその誘導体とジルコニウム、バナジウム等の金属とを架橋し、ジルコニウム等の金属を化成皮膜中に固定することができる。

[0059] 第一乾燥工程における、乾燥温度及び乾燥時間は特に限定されないが、乾燥温度は $100 \sim 220^\circ\text{C}$ であることが好ましく、より好ましくは $120 \sim 220^\circ\text{C}$ である。乾燥時間は $1 \sim 120$ 分間であることが好ましい。乾燥温度が 100°C 未満では造膜性が不十分となりやすく、 220°C を超えると樹脂が分解し皮膜が脆くなる傾向にある。

[0060] この第一乾燥工程での乾燥中、化成皮膜内でジルコニウム、バナジウム等の金属は比重が重いため、アルミニウム製熱交換器の表面に沈む傾向にある。これも、アルミニウム製熱交換器の表面にジルコニウム、バナジウム等の

金属が偏って存在する原因の一つである。このように化成皮膜中でジルコニウムやバナジウム等の金属が偏って存在し、この偏って存在する金属を樹脂（C）が覆うことで、上記の通り、ジルコニウム等の金属が原因となる臭気の発生を抑制できる。

[0061] 本実施形態で用いられるアルミニウム製熱交換器の表面処理方法は、（b）前記（a）工程で表面に化成皮膜の形成された前記アルミニウム製熱交換器に、親水性樹脂を含む親水化処理剤を接触させる工程を含む。

（b）工程は（a）工程を経たアルミニウム製熱交換器を、親水化処理剤に接触させる工程であり、この工程により、化成皮膜上に親水性皮膜が形成される。

[0062] 親水化処理工程で使用する親水化処理剤は、特に限定されず従来公知のものを使用可能である。本実施形態の表面処理方法に好ましく使用される親水化処理剤は、水媒体中にビニルアルコール樹脂で被覆されたシリカ微粒子が分散されているものである。

[0063] シリカ微粒子としてはヒュームドシリカやコロイダルシリカが挙げられる。このうちヒュームドシリカは、例えばトリクロロシラン、テトラクロロシランのようなハロシランを気相中で高温加水分解して製造したものであり、表面積の大きな微粒子である。また、コロイダルシリカは、酸又はアルカリ安定型のシリカゾルを水分散させたものである。シリカ微粒子の体積平均粒径は5～100nmであることが好ましく、より好ましくは7～60nmである。この体積平均粒径が5nm未満では処理皮膜の凹凸が不足して親水性が低下し、100nmを超えると処理剤にした際に大粒径の凝集物が発生し作業性が悪くなる傾向にある。なお、体積平均粒径は、親水化処理剤の一部を脱イオン水で希釈し、動的光散乱測定器（ELS-800、大塚電子株式会社製）により測定した。

[0064] ビニルアルコール樹脂として典型的なものは、酢酸ビニル重合体をけん化して得られるポリビニルアルコール（PVA）である。PVAはけん化度の高いものが好ましく、特にけん化度98%以上のものが好ましい。また、P

V Aの誘導体、例えば水酸基の一部をプロピル基、ブチル基等のアルキル基やポリエチレングリコール基で置換したもの等も、ビニルアルコール重合体として使用することが可能である。さらに、親水化処理剤のビニルアルコール樹脂とともに、他の親水性ポリマー、例えば水酸基含有アクリル樹脂、ポリアクリル酸、ポリビニルスルホン酸、ポリビニルイミダゾール、ポリエチレンオキサイド、ポリアミド、水溶性ナイロン等を、ビニルアルコール樹脂に対して50質量%未満の量で併用することもできる。

[0065] 上記親水化処理剤を製造するには、まずビニルアルコール樹脂（及び、必要に応じて他の親水性ポリマー。以下、単にビニルアルコール樹脂という）を、親水化処理剤に対して0.3～17.5質量%、好ましくは0.5～10質量%となるように溶解又は分散させる。そして、ここヘシリカ微粒子を、親水化処理剤に対して0.3～17.5質量%、好ましくは0.5～10質量%添加する。

[0066] また他の調製方法として、シリカ微粒子を、このシリカ微粒子の5～70質量%固形分濃度のビニルアルコール樹脂水溶液中で分散することにより、予めシリカ微粒子をビニルアルコール樹脂で被覆し、その後にビニルアルコール樹脂水溶液を加えて濃度調整を行ってもよい。

[0067] 親水化処理剤中の、シリカ微粒子とビニルアルコール樹脂の合計含有量は0.2～25質量%であることが好ましく、より好ましくは1～5質量%である。なお、シリカ微粒子とビニルアルコール樹脂との質量比は30：70～70：30であることが好ましく、より好ましくは40：60～60：40である。上記シリカ微粒子とビニルアルコール樹脂の合計量が0.2質量%未満では親水持続性及び防臭性の効果が出ず、一方、25質量%を超えると粘度が高くなって塗装作業性が悪くなる。また、シリカ微粒子とビニルアルコール樹脂との質量比が30：70～70：30の範囲外では、シリカ微粒子の比率が高い場合には、造膜が不十分となり膜の剥離でシリカや素地から埃臭が発生し、ビニルアルコール樹脂の比率が高い場合には親水性が低下する。

- [0068] 上記のように、ビニルアルコール樹脂とシリカ微粒子とが混合されると、両者の相互作用により凝集が起きる。そこで、この凝集物を超音波分散機、微小媒体分散機等により強制的に分散させる。分散機は、ミキサーのような単なる攪拌分散用では凝集物を分散させることはできず、ミルのようなすり潰し機能、あるいは超音波のような、微小部分において激しい攪拌効果を有するものを使用する必要がある。このような分散機の例としては、株式会社日本精機製作所製の超音波ホモジナイザー（USシリーズ）や、株式会社井上製作所製のスーパーミル（HM-15）がある。こうして強制的に分散された凝集物は、シリカ微粒子の表面にビニルアルコール樹脂がコーティングされた平均粒径5～1,000nmの被覆粒子となり、水媒体中で分散体として安定する。この平均粒径が5nm未満では親水性が発現できず、1,000nmを超えると塗装作業性が悪くなる。
- [0069] 上記の好ましい親水化処理剤を用いれば、シリカ微粒子の凹凸によって親水性皮膜の親水性を確保することができるだけでなく、長期間使用後に親水性皮膜が多少劣化しても、被覆されているシリカ微粒子は、直接露出したり凝縮水によって流出したりする可能性が少ない。そのため親水性皮膜の親水持続性が高い。また、シリカ粒子が被覆されていることで、シリカ特有の埃臭や、バクテリア等がシリカへの吸着することによる臭いも発生しにくい。
- [0070] 本実施形態で用いられる親水化処理剤は、上記の親水化処理剤に限定されない。上記の親水化処理剤の他にも、例えば、シリカ粒子を含有しない、PVA溶液、PVAの誘導体溶液、あるいはこれらの混合溶液を本実施形態の親水化処理剤として用いることもできる。また、PVA溶液、PVAの誘導体溶液、あるいはこれらの混合溶液以外の樹脂溶液も、本実施形態の親水化処理剤として用いることができる。本実施形態の親水化処理剤として用いることができる、PVA溶液、PVAの誘導体溶液、あるいはこれらの混合溶液以外の樹脂溶液としては、例えば、カルボキシメチルセルロース（CMC）とポリアクリル酸の混合溶液が挙げられる。
- [0071] 親水化処理剤には、必要に応じて各種添加剤を使用することができる。各

種添加剤とは、例えば、抗菌剤、潤滑剤、界面活性剤、顔料、染料、防錆性付与のためのインヒビターを挙げることができる。

[0072] 親水化処理工程において、親水化処理剤を化成皮膜上に接触させる方法は特に限定されず、化成処理工程と同じく浸漬法、スプレー法等を採用できるが、上記の通り熱交換器は複雑な形状を有するため浸漬法が好ましい。親水化処理剤の温度は $10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 程度、処理時間は3秒 $\sim$ 5分程度が好ましい。また、化成皮膜上に形成される親水性皮膜の付着量を調整することで、親水性皮膜の皮膜量を調整することができる。親水化処理工程では、親水性皮膜の皮膜量が $0.1 \sim 3 \text{ g/m}^2$ （より好ましくは $0.2 \sim 1 \text{ g/m}^2$ ）となるように化成皮膜上に親水性皮膜を形成することが好ましい。皮膜量が 0.1 g/m^2 未満では親水化性能が発現し難く、一方、 3 g/m^2 を超えると生産性が低下してしまう傾向にある。

[0073] 本実施形態に用いられるアルミニウム製熱交換器の表面処理方法は、（c）前記（b）工程で前記親水化処理剤を接触させた前記アルミニウム製熱交換器を焼き付け処理することで親水化皮膜を形成する工程（第二乾燥工程）を含む。

[0074] 第二乾燥工程における、焼き付け温度、焼付け時間は特に限定されないが、焼き付け温度は $100 \sim 220^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、より好ましくは $150 \sim 200^{\circ}\text{C}$ である。焼き付け時間は10 $\sim$ 60分間であることが好ましい。焼き付け温度が 100°C 未満では造膜性が不十分となりやすく、 220°C を超えると親水持続性が低下する傾向にある。

[0075] 本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれる。

実施例

[0076] 次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、特に断りがない限り、「部」、「%」及び「ppm」は、全て質量基準である。

[0077] [化成処理剤の調製]

純水、ジルコニウム系化合物（又はチタン系化合物）、バナジウム系化合物、樹脂、遊離フッ素供給源及び界面活性剤を、化成処理剤中の金属元素（A）、バナジウム元素（B）、樹脂（C 1）、樹脂（C 2）等の質量基準の含有量が表 1～表 3 に示す数値になるように配合して、実施例及び比較例の化成処理剤を調整した。また、化成処理剤の pH は 2.5 % アンモニア水溶液、又は、6.7. 5 % 硝酸を用いて、表 1～表 3 に示す範囲になるように調整した。表 1～表 3 に示したジルコニウム系化合物、バナジウム系化合物、樹脂、遊離フッ素供給源及び界面活性剤の種類は、以下に示す。なお、表 1～表 3 における遊離フッ素供給源の濃度は、フッ素元素換算での濃度である。

[0078] <金属元素（A）の供給源となる化合物>

- (a) ジルコンフッ化アンモニウム
- (b) 酢酸ジルコニウム
- (c) テトラ n-プロポキシジルコニウム
- (d) チタンフッ化アンモニウム

[0079] <バナジウム系化合物（バナジウム元素（B）の供給源）>

- (a) 硫酸バナジル
- (b) メタバナジン酸アンモニウム
- (c) トリイソプロポキソキソバナジウム

[0080] <樹脂（C 1）>

- (a) PVA-110（ポリビニルアルコール、けん化度：98～99%、重合度：1,000、株式会社クラレ製）
- (b) PVA-105MC（ポリビニルアルコール、けん化度：98～99%、重合度：500、株式会社クラレ製）
- (c) PVA-405（ポリビニルアルコール、けん化度：80～83%、重合度：500、株式会社クラレ製）
- (f) ゴーセファイマー Z-200（アセトアセチル基変性ポリビニルアルコール、けん化度：99%、重合度：1,100、アセトアセチル基変性度：4～5モル%、日本合成化学株式会社製）

(h) PVA-505 (ポリビニルアルコール、けん化度：72.5～74.5%、重合度：500、株式会社クラレ製)

[0081] <樹脂(C2)>

(d) AC10L (ポリアクリル酸、日本純薬株式会社製)

(e) ポリナスPS-1 (ポリスチレンスルホン酸、東ソー有機化学株式会社製)

(g) PEO-1 (ポリエチレングリコール、住友精化株式会社製)

(i) ポリビニルホスホン酸、(ポリビニルホスホン酸、シグマアルドリッチ社製)

(j) PAA-15C (ポリアリルアミン、ニッポーメディカル株式会社製)

[0082] <遊離フッ素供給源>

(a) フッ化水素酸

(b) フッ化水素アンモニウム

[0083] <界面活性剤>

(a) ラウリル硫酸ナトリウム (アニオン性界面活性剤、和光純薬株式会社製)

(b) エマルゲン LS-110 (ノニオン性界面活性剤、花王株式会社製)

[0084] [評価サンプルの作製]

エバポレーターを、実施例及び比較例の化成処理剤(25℃)に15秒浸漬して、エバポレーターの表面に化成皮膜を形成した。ここで、化成処理剤の付着量は、化成皮膜中の固形分量が0.2g/m²になるように調整した。表面に化成皮膜が形成されたエバポレーターを、150℃、30分の条件で乾燥させた。この乾燥によりエバポレーターの表面には化成皮膜が形成された。さらに、化成皮膜が形成されたエバポレーターを室温(25℃)にて30分間空冷した。

空冷後の化成皮膜が形成されたエバポレーターを、表1～表3に示した親

水処理剤に30秒間浸漬し、化成皮膜上に親水化処理膜を形成した後、これを150℃、30分間の条件で乾燥させ、化成皮膜上に親水性皮膜を形成した。このようにして、表1及び2に示す実施例及び比較例の評価サンプルが得られた。表1～表3に示した親水性処理剤の種類は、以下に示す。

[0085] <親水化処理剤>

(A) PVA-105 (40質量%、ポリビニルアルコール、けん化度：98-99%、クラレ株式会社製)、EO-PVA (20質量%、オキシアルキレン基含有ポリビニルアルコール) 及びシリカ微粒子 (40質量%) の混合物

(B) PVA-105 (30質量%、ポリビニルアルコール、けん化度：98-99%、クラレ株式会社製) 及びEO-PVA (70質量%、オキシアルキレン基含有ポリビニルアルコール) の混合物

(C) CMCダイセル1120 (75質量%、カルボキシメチルセルロース、ダイセルファインケム株式会社製) 及びジュリマーAC10L (25質量%、ポリアクリル酸、日本純薬株式会社製) の混合物

[0086] [耐食性の評価 (SST試験)]

得られた評価サンプルを塩水噴霧器に立てかけ240時間静置後、取り出し、純水にて水洗いを行った後、80℃の乾燥炉で10分間乾燥させ、表面の白錆面積を、下記の評価基準に従って目視で評価した。評価者は2人とし、2人の評価の平均値に基づいて、耐食性を評価した。評価結果は表1～表3に示した。SST試験の結果が7点以上であれば、耐食性の評価は合格レベルである。

(評価基準)

10：白錆発生無し。

9：白錆発生部の面積が10%未満。

8：白錆発生部の面積が10%以上20%未満。

7：白錆発生部の面積が20%以上30%未満。

6：白錆発生部の面積が30%以上40%未満。

- 5 : 白錆発生部の面積が 40 %以上 50 %未満。
- 4 : 白錆発生部の面積が 50 %以上 60 %未満。
- 3 : 白錆発生部の面積が 60 %以上 70 %未満。
- 2 : 白錆発生部の面積が 70 %以上 80 %未満。
- 1 : 白錆発生部の面積が 80 %以上 90 %未満。
- 0 : 白錆発生部の面積が 90 %以上。

[0087] [耐湿性の評価]

得られた評価サンプルに対して、温度 70℃、相対湿度 98%以上の雰囲気下で 500 時間の耐湿試験を実施した。試験後の黒変錆発生部の面積を、下記の評価基準に従って目視で評価した。評価者は 2 人とし、2 人の評価の平均値に基づいて、耐湿性を評価した。なお、黒変は、最終的には白錆に変化する特性を有するため、錆発生部の面積としては、黒変発生部の面積と白錆発生部の面積を合計して算出した。評価結果は表 1～表 3 に示した。耐湿性試験の結果が 7 点以上であれば、耐湿性の評価は合格レベルである。

(評価基準)

- 10 : 錆発生無し。
- 9 : 錆発生部の面積が 10 %未満。
- 8 : 錆発生部の面積が 10 %以上 20 %未満。
- 7 : 錆発生部の面積が 20 %以上 30 %未満。
- 6 : 錆発生部の面積が 30 %以上 40 %未満。
- 5 : 錆発生部の面積が 40 %以上 50 %未満。
- 4 : 錆発生部の面積が 50 %以上 60 %未満。
- 3 : 錆発生部の面積が 60 %以上 70 %未満。
- 2 : 錆発生部の面積が 70 %以上 80 %未満。
- 1 : 錆発生部の面積が 80 %以上 90 %未満。
- 0 : 錆発生部の面積が 90 %以上。

[0088] [親水性の評価]

評価サンプル、及び、室温で純水に 1 週間浸漬し、劣化させた評価サンプ

ルに粘着テープを貼り付けて剥離した。このテープ剥離部に純水 $2\mu\text{l}$ をのせ、接触角を測定した。接触角の測定は、自動接触角計「CA-Z」（協和界面化学株式会社製）を用いて行った。結果を表1～表3に示した。なお、表1～表3に示した数値の単位は「°」である、親水性の評価については 20° 以下が合格レベルである。

[0089] [吸着臭気の評価]

評価サンプルを水に168時間浸漬し、劣化させた後、評価サンプルと1%酢酸水溶液1gを500cm³容器に入れ、30分間静置した。評価サンプルを容器から取り出した後、臭いを嗅いで6段階評価した。評価者は2人とし、2人の評価の平均値に基づいて、吸着臭気の評価した結果を表1～表3に示した。なお、臭気の評価については、2点以下が合格レベルである。

0点：無臭

1点：非常に弱い臭いを感じる

2点：弱い臭いを感じる

3点：臭いを感じる

4点：強い臭いを感じる

5点：非常に強い臭いを感じる

[0090]

[表1]

		実施例																							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
化成処理剤	金属元素 (A)	2000	2000	2000	2000	400	2865	4500	4500	10000	10000	4000	4000	4000	4000	3725	1000	930	180	494	663	930	2000	2000	2000
	濃度 (ppm)	a	d	b	c	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b	a
	種類																								
	ハフタム元素 (B)	1500	500	1500	1500	2300	899	681	480	681	681	3200	3200	3200	3200	2726	800	681	120	362	484	681	1500	1500	1500
	濃度 (ppm)	a	a	a	a	a	b	b	c	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	a	b	a
	種類																								
	樹脂 (C1)	4000	4000	4000	4000	5000	4100	5000	5300	10000	10000	500	500	500	500	1200	5000	6000	825	1625	1325	500	4000	4000	4000
	濃度 (ppm)	a	a	a	a	b	c	a	a	b	b	b	b	b	b	c	a	a	a	a	a	a	c	a	f
	樹脂 (C2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	濃度 (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	遠隔力素供給源	-	-	-	-	-	-	-	-	-	500	-	5000	10000	20000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	濃度 (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	a	-	b	b	b	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	界面活性剤	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	濃度 (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	種類																								
親水化処理剤の種類	Wa/Wb	1.33	33	1.33	1.33	0.17	4.10	6.61	9.36	14.68	14.68	1.25	1.25	1.25	1.25	1.37	1.25	1.37	1.50	1.37	1.37	1.37	1.33	1.33	1.33
	(Wa+Vb)/Wc	0.88	0.88	0.88	0.88	0.54	0.87	1.04	1.00	1.07	1.07	14.40	14.40	14.40	14.40	5.38	0.36	0.27	0.48	0.53	0.87	3.22	0.83	0.88	0.88
	Wc2/(Wc1+Wc2)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	pH	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	5.0	6.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	1.5	2.5	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	7.5	3.0
評価結果	耐水性試験	10	9	9	9	9	10	10	10	10	10	10	10	10	10	8	9	9	8	9	10	10	9	7	9
	吸着臭気	10	9	9	9	10	9	9	8	7	8	7	8	8	8	8	9	8	9	9	10	10	7	7	9
	親水性 (接触角)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	2	2	2	2	2	2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	親水性 (接触角)	19	19	19	19	18	19	19	19	19	19	17	17	17	17	17	20	19	19	17	17	19	16	16	16

[0092] [表3]

		比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
化成処理剤	金属元素 (A)	260	—	—	300	2000	3300	2000	3500	—	2000
	濃度 (ppm)										
	種類	a	—	a	b	a	a	a	a	—	a
	バナジウム 元素 (B)	3240	3500	220	220	1500	200	1500	—	—	1500
	濃度 (ppm)										
	種類	a	a	a	a	a	a	a	—	—	a
	樹脂 (C1)	4000	4000	4000	4000	—	4000	210	4000	4000	—
	濃度 (ppm)										
	種類	a	a	a	a	—	a	a	b	a	—
	樹脂 (C2)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4000
	濃度 (ppm)										
	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	d
親水化処理剤の種類	遊離フッ素 供給源	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	濃度 (ppm)										
	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	界面 活性剤	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	濃度 (ppm)										
	種類	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Wa/Wb	0.08	—	1.25	1.25	1.37	16.50	1.33	—	—	1.33
	(Wa+Wb)/Wc	0.88	0.88	0.13	0.13	—	0.88	16.67	0.88	—	0.88
	Wc2/(Wc1+Wc2)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
	pH	2.5	2.5	3	3	2.5	2.5	2.5	3	3	2.5
	種類	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
評価結果	SST	6	5	4	3	8	6	8	5	1	5
	耐湿性試験	6	6	6	4	6	4	6	5	3	6
	吸着臭気	2	2	2	1.5	2	1.5	1.5	1.5	2	3
	親水性 (接触角)	19	17	20	18	18	22	22	22	18	16

[0093] 表1～表3から明らかなようにジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる1種又は2種以上の金属元素(A)と、バナジウム元素(B)と、樹脂(C)と、を含有し、前記樹脂(C)は、ポリビニルアルコ

ール及びその誘導体のうち少なくとも一方からなるポリビニルアルコール系樹脂（C 1）を含み、前記バナジウム元素（B）の質量基準の含有量（W b）に対する前記金属元素（A）の質量基準の合計含有量（W a）の比の値（ $W a / W b$ ）は、0. 1 ～ 1. 5 であり、前記ポリビニルアルコール系樹脂（C 1）の質量基準の合計含有量（W c 1）に対する前記金属元素（A）及び前記バナジウム元素（B）の質量基準の合計含有量（ $W a + W b$ ）の比の値（ $(W a + W b) / W c 1$ ）は、0. 2 5 ～ 1. 5 である化成処理剤を用いれば、化成皮膜に優れた耐食性及び耐湿性を付与できるとともに、臭気を抑制できることが確認された。

産業上の利用可能性

[0094] 本発明のアルミニウム製熱交換器用表面処理方法によれば、従来よりもアルミニウム製熱交換器に対して優れた耐食性及び耐湿性を付与できるとともに、臭気を抑制できるため、本発明のアルミニウム製熱交換器用表面処理方法は、エアコン用のアルミニウム製熱交換器の表面処理に好ましく適用される。

請求の範囲

[請求項1]

アルミニウム製熱交換器の表面処理方法であって、

(a) 前記アルミニウム製熱交換器の表面を化成処理剤によって処理することで、前記アルミニウム製熱交換器の表面に化成皮膜を形成する工程と、

(b) 前記 (a) 工程で表面に化成皮膜が形成された前記アルミニウム製熱交換器に、親水性樹脂を含む親水化処理剤を接触させる工程と、

(c) 前記 (b) 工程で前記親水化処理剤を接触させた前記アルミニウム製熱交換器を焼き付け処理することで親水化皮膜を形成する工程と、を含み、

前記化成処理剤は、ジルコニウム、チタン及びハフニウムからなる群より選ばれる1種又は2種以上の金属元素(A)と、

バナジウム元素(B)と、

樹脂(C)と、を含有し、

前記樹脂(C)は、ポリビニルアルコール及びその誘導体のうち少なくとも一方からなるポリビニルアルコール系樹脂(C1)を含み、

前記バナジウム元素(B)の質量基準の含有量(Wb)に対する前記金属元素(A)の質量基準の合計含有量(Wa)の比の値($W a / W b$)は、0.1～1.5であり、

前記ポリビニルアルコール系樹脂(C1)の質量基準の合計含有量(Wc1)に対する前記金属元素(A)及び前記バナジウム元素(B)の質量基準の合計含有量(Wa+Wb)の比の値($(W a + W b) / W c 1$)は、0.25～1.5であるアルミニウム製熱交換器の表面処理方法。

[請求項2]

前記樹脂(C)は、1種又は2種以上の金属イオン架橋性ポリマー(C2)をさらに含み、

前記ポリビニルアルコール系樹脂(C1)及び前記金属イオン架橋

性ポリマー（C 2）の質量基準の合計含有量（ $W_{c1} + W_{c2}$ ）に対する前記金属イオン架橋性ポリマー（C 2）の質量基準の合計含有量（ W_{c2} ）の比の値（ $W_{c2} / (W_{c1} + W_{c2})$ ）は、0.4以下である請求項1に記載のアルミニウム製熱交換器の表面処理方法。

[請求項3] 前記化成処理剤は、前記金属イオン架橋性ポリマー（C 2）として、ポリアクリル酸、リン酸ポリマー、ホスホン酸ポリマー、水溶性又は水分散性エポキシポリマー、水溶性又は水分散性ウレタン系ポリマー、ポリエステルからなる群より選ばれる1種又は2種以上を含有する請求項2に記載のアルミニウム製熱交換器の表面処理方法。

[請求項4] 前記化成処理剤における、前記金属元素（A）の合計濃度は、50～100,000質量ppmであり、

前記バナジウム元素（B）の濃度は、50～100,000質量ppmであり、

前記樹脂（C）の合計濃度は、50～100,000質量ppmであり、

pHは、0.5～6.5である請求項1から3のいずれか1項に記載のアルミニウム製熱交換器の表面処理方法。

[請求項5] 前記ポリビニルアルコール系樹脂（C 1）の平均けん化度は、80%以上である請求項1から4のいずれか1項に記載のアルミニウム製熱交換器の表面処理方法。

[請求項6] 前記化成処理剤は、界面活性剤をさらに含有する請求項1から5のいずれか1項に記載のアルミニウム製熱交換器の表面処理方法。

[請求項7] 前記化成処理剤は、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化水素アンモニウム、アルカリ金属のフッ化物からなる群より選ばれる1種又は2種以上の遊離フッ素供給源をさらに含有する請求項1から6のいずれか1項に記載のアルミニウム製熱交換器の表面処理方法。

[請求項8] 請求項1から7のいずれか1項に記載のアルミニウム製熱交換器の表面処理方法により処理されたアルミニウム製熱交換器。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059901

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C22/40(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C23C22/44
(2006.01)i, F28F1/32(2006.01)i, F28F13/18(2006.01)i, F28F19/02(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)

C23C22/40, B05D7/14, B05D7/24, C23C22/44, F28F1/32, F28F13/18, F28F19/02

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 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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.
X Y	WO 2000/022188 A1 (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 20 April 2000 (20.04.2000), claims 1, 2, 4, 5, 9; page 15, lines 15 to 22; examples & JP 4102028 B & EP 1136591 A1 & CN 1330729 A & KR 10-0415450 B	1-6, 8 7
X Y A	JP 2011-042842 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 03 March 2011 (03.03.2011), claims 1, 2, 4; paragraph [0095]; examples (Family: none)	1, 4-6, 8 7 2, 3
Y A	JP 2009-132952 A (JFE Steel Corp.), 18 June 2009 (18.06.2009), claims 1, 2, 4, 5; paragraph [0032] (Family: none)	7 1-6, 8

☒ 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
30 June, 2014 (30.06.14)

Date of mailing of the international search report
08 July, 2014 (08.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/059901

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 01-208477 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 22 August 1989 (22.08.1989), claims; page 3, upper right column, line 7 to lower left column, line 2 & US 4992115 A & EP 337075 A2	7 1-6, 8
A	JP 2011-195942 A (JFE Steel Corp.), 06 October 2011 (06.10.2011), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2002-275650 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 25 September 2002 (25.09.2002), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 2002-060699 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 26 February 2002 (26.02.2002), entire text & US 2003/0168127 A1 & WO 2002/020652 A1 & KR 10-2002-0015272 A & CN 1339544 A	1-8
A	JP 2000-345362 A (Calsonic Kansei Corp.), 12 December 2000 (12.12.2000), entire text & US 6869677 B1 & EP 1201788 A1 & WO 2000/075397 A1 & TW 452641 B & CN 1353776 A	1-8
A	JP 2005-036161 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 10 February 2005 (10.02.2005), entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））			
Int.Cl. C23C22/40(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C23C22/44(2006.01)i, F28F1/32(2006.01)i, F28F13/18(2006.01)i, F28F19/02(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（I P C））			
Int.Cl. C23C22/40, B05D7/14, B05D7/24, C23C22/44, F28F1/32, F28F13/18, F28F19/02			
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
X Y	WO 2000/022188 A1（日本パーカライジング株式会社）2000.04.20, 請求項1, 2, 4, 5, 9、第15頁15～22行、実施例 & JP 4102028 B & EP 1136591 A1 & CN 1330729 A & KR 10-0415450 B		1-6, 8 7
X Y A	JP 2011-042842 A（関西ペイント株式会社）2011.03.03, 請求項1, 2, 4、【0095】、実施例 （ファミリーなし）		1, 4-6, 8 7 2, 3
☒ 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 3 0 . 0 6 . 2 0 1 4		国際調査報告の発送日 0 8 . 0 7 . 2 0 1 4	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / 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） 阿川 寛樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3425	4 E 4 4 3 7

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 A	JP 2009-132952 A (J F E スチール株式会社) 2009. 06. 18, 請求項 1, 2, 4, 5、【0032】 (ファミリーなし)	7 1-6, 8
Y A	JP 01-208477 A (日本ペイント株式会社) 1989. 08. 22, 特許請求の範囲、第 3 頁右上欄第 7 行～左下欄第 2 行 & US 4992115 A & EP 337075 A2	7 1-6, 8
A	JP 2011-195942 A (J F E スチール株式会社) 2011. 10. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-275650 A (関西ペイント株式会社) 2002. 09. 25, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2002-060699 A (日本パーカライジング株式会社) 2002. 02. 26, 全文 & US 2003/0168127 A1 & WO 2002/020652 A1 & KR 10-2002-0015272 A & CN 1339544 A	1-8
A	JP 2000-345362 A (カルソニックカンセイ株式会社) 2000. 12. 12, 全文 & US 6869677 B1 & EP 1201788 A1 & WO 2000/075397 A1 & TW 452641 B & CN 1353776 A	1-8
A	JP 2005-036161 A (電気化学工業株式会社) 2005. 02. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-8