

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7516398号  
(P7516398)

(45)発行日 令和6年7月16日(2024.7.16)

(24)登録日 令和6年7月5日(2024.7.5)

(51)国際特許分類

F I

C 2 3 C 22/12 (2006.01)

C 2 3 C 22/12

C 2 3 C 22/18 (2006.01)

C 2 3 C 22/18

請求項の数 15 (全17頁)

|                   |                               |          |                         |
|-------------------|-------------------------------|----------|-------------------------|
| (21)出願番号          | 特願2021-544333(P2021-544333)   | (73)特許権者 | 517284496               |
| (86)(22)出願日       | 令和2年1月23日(2020.1.23)          |          | ケメタル ゲゼルシャフト ミット ベシ     |
| (65)公表番号          | 特表2022-523717(P2022-523717 A) |          | ュレンクテル ハフツング            |
| (43)公表日           | 令和4年4月26日(2022.4.26)          |          | ドイツ、6 0 4 8 7 フランクフルト ア |
| (86)国際出願番号        | PCT/EP2020/051585             |          | ム マイン、トラケーナー シュトラーセ     |
| (87)国際公開番号        | WO2020/156913                 | (74)代理人  | 3                       |
| (87)国際公開日         | 令和2年8月6日(2020.8.6)            |          | 100100354               |
| 審査請求日             | 令和5年1月12日(2023.1.12)          |          | 弁理士 江藤 聡明               |
| (31)優先権主張番号       | 19154196.0                    | (72)発明者  | ツェグラレク, ティモ クリストフ       |
| (32)優先日           | 平成31年1月29日(2019.1.29)         |          | ドイツ、6 0 4 8 7 フランクフルト ア |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 欧州特許庁(EP)                     |          | ム マイン、トラケーナー シュトラーセ     |
|                   |                               | (72)発明者  | 3                       |
|                   |                               |          | ヴィートツォレック, ハルディ         |
|                   |                               |          | ドイツ、6 0 4 8 7 フランクフルト ア |
|                   |                               |          | ム マイン、トラケーナー シュトラーセ     |
|                   |                               |          | 最終頁に続く                  |

(54)【発明の名称】 金属表面を効果的にリン酸塩処理するための代替の組成物及び代替の方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

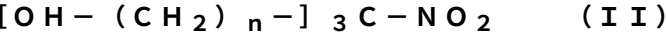
金属表面をリン酸塩処理するための酸性の水性組成物であって、亜鉛イオン、マンガンイオン及びホスフェートイオンの他に、以下の式（I）



（式中、炭素原子上の置換基  $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  の各々は、他のものとは独立して、ヒドロキシメチル、1-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシプロピル、3-ヒドロキシプロピル、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル及び2-ヒドロキシ-1-メチルエチルからなる群から選択される）の少なくとも1種の促進剤を含む、組成物。

【請求項2】

以下の式（II）



（式中、3つの  $OH-(CH_2)_n-$  基の各々は、他のものとは独立して、 $n=1\sim 3$  である）

の少なくとも1種の促進剤を含む、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

式（II）の前記少なくとも1種の促進剤が、3つの  $OH-(CH_2)_n-$  基すべてについて、 $n=1$  又は  $n=2$  である少なくとも1種の化合物を含む、請求項2に記載の組成物。

## 【請求項 4】

前記少なくとも 1 種の促進剤が、2-ヒドロキシメチル-2-ニトロ-1,3-プロパンジオールとして計算して、 $0.25 \sim 4.0 \text{ g/l}$  の範囲の濃度で存在する、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【請求項 5】

前記少なくとも 1 種の促進剤の他に、さらなる促進剤として過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) を含む、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【請求項 6】

意図的に添加されたニトログアニジンを含まない、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【請求項 7】

少なくとも 1 種の複合フッ化物の含有量を含む、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【請求項 8】

$20 \sim 250 \text{ mg/l}$  の範囲の遊離フッ化物含有量及び  $1.0 \sim 4.0 \text{ g/l}$  の範囲のナトリウム含有量を含む、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【請求項 9】

FA 又は FA-KCl が  $0.3 \sim 0.2$  ポイントの範囲、FA (dil.) が  $0.5 \sim 8$  ポイントの範囲、FTA が  $10 \sim 28$  ポイントの範囲、TA 又は TA-KCl が  $12 \sim 45$  ポイントの範囲、A 値が  $0.01 \sim 0.2$  の範囲、及び温度が  $30 \sim 58^\circ\text{C}$  の範囲である、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の組成物。

## 【請求項 10】

金属表面を、請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の組成物で処理する、金属表面をリン酸塩処理するための方法。

## 【請求項 11】

前記金属表面が、亜鉛製の領域の他に、アルミニウム製の領域も含む表面である、請求項 10 に記載の方法。

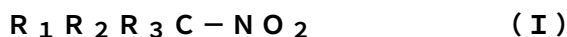
## 【請求項 12】

さらなる酸性の水性不動態化が後続する、請求項 10 又は 11 に記載の方法。

## 【請求項 13】

請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載の組成物を製造する方法であって、

i) 最初に、以下の式 (I)



(式中、炭素原子上の置換基  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  及び  $\text{R}_3$  の各々は、他のものとは独立して、ヒドロキシメチル、1-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシプロピル、3-ヒドロキシプロピル、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル及び 2-ヒドロキシ-1-メチルエチルからなる群から選択される) の少なくとも 1 種の促進剤を  $1 \sim 50$  質量% 含む水性添加剤を製造する工程、及び

ii) 次に、この添加剤を、亜鉛イオン、マンガンイオン及びホスフェートイオンを含むリン酸塩処理浴組成物に添加する工程、

を含み、  
前記水性添加剤が、前記少なくとも 1 種の促進剤を水中に直接溶解することにより製造され、安定剤を使用して懸濁液を最初に製造しない、方法。

## 【請求項 14】

前記水性添加剤が、前記少なくとも 1 種の促進剤を水中に直接溶解することにより製造され、安定剤を使用して懸濁液を最初に製造せず、殺生物剤も添加しない、請求項 13 に記載の方法。

## 【請求項 15】

後続のコーティングフィルムの付着促進剤として、冷間成形のための後続して適用される潤滑剤層の下成形助剤として、又は塗装前の短い保管期間の腐食制御としての、請求

10

20

30

40

50

項10から12のいずれか1項に記載の方法で製造されたリン酸塩コーティングの使用  
方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属表面を効果的にリン酸塩処理するための代替の組成物、そのような組成物を製造する方法、金属表面をリン酸塩処理するための代替の方法、及びそれに応じて製造されたリン酸塩コーティングの使用方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

金属表面上のリン酸塩コーティングは、先行技術から既知である。このようなコーティングは、金属表面の腐食制御に役立ち、そしてさらに、後続のコーティングフィルムの付着促進剤として、又は発泡助剤としても役立つ。

【0003】

このコーティングは、金属表面から浸出したカチオンが被覆構造に含まれるので、化成被覆 (conversion coats) とも呼ばれる。

【0004】

このようなリン酸塩コーティングは、特に自動車産業及び一般産業の分野で用いられている。後続のコーティングフィルム、及び粉体コーティング及び濡れ塗装 (wet paint) は、特に、カソード的に堆積させた電着被覆 (cathodically deposited electrocoat) (CEC) 材料である。

【0005】

しかし、リン酸塩コーティングは、冷間成形のための後続して適用される潤滑剤層の下  
の形成助剤として、又はコーティング前の短い保管期間の保護としても使用される。

【0006】

酸性のリン酸塩処理浴中のプロトンにより、金属表面から金属カチオンが酸化的に酸洗  
いされる。プロトンは同時に水素に還元され、金属表面に向かってpH勾配の形成を引き  
起こす。この表面pHの上昇が、ここにリン酸塩層を堆積させる鍵である。

【0007】

リン酸塩処理浴には、液体の添加剤の形態で浴に添加される、促進剤と呼ばれるものが  
慣用的に使用される。この促進剤は、金属表面に形成された水素を平衡から酸化的に除去  
し、そうしてpH勾配の発生を促進することによって、リン酸塩層の堆積を補助する。

【0008】

特に効果的なそのような促進剤の1つが、ニトログアニジンである。しかしながら、こ  
の化合物は、いくつかの欠点を有する：

1) 20質量%未満の含水量で原材料を貯蔵することは問題を提示するので、爆発物  
として分類される。

2) 水性のニトログアニジンを含む添加剤の製造は、低い水溶性により複雑である。  
懸濁液は、安定剤を使用して最初に調製しなければならない。

3) 最後に、添加剤の貯蔵寿命は限られており、殺生物剤の添加が必須である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

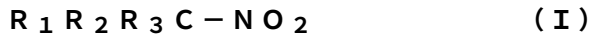
【0009】

従って、本発明の目的は、金属表面、より具体的には亜鉛製の表面だけでなく、アルミ  
ニウム及び場合により鉄表面も効果的にリン酸塩処理することができ、且つ特に、促進剤  
としてのニトログアニジンの前述の欠点を回避し、そしてニトログアニジンを用いたリン  
酸塩処理と同等のフィルム付着性及び腐食制御の結果を達成することができる、代替の組  
成物及び代替の方法を提供することであった。

【課題を解決するための手段】

【0010】

この目的は、金属表面をリン酸塩処理するための本発明による酸性の水性組成物によって達成され、この組成物は、亜鉛イオン、マンガンイオン、ホスフェートイオン、及び好ましくはニッケルイオンの他に、以下の式（I）



（式中、炭素原子上の置換基 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ の各々は、他のものとは独立して、ヒドロキシメチル、1-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシプロピル、3-ヒドロキシプロピル、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル及び2-ヒドロキシ-1-メチルエチルからなる群から選択される）の少なくとも1種の促進剤を含む。

【0011】

前記目的はさらに、金属表面をリン酸塩処理するための本発明の方法によって達成され、この方法では、金属表面を、場合により洗浄及び／又は活性化した後、本発明の組成物で処理し、そしてその後場合によりすすぎ及び／又は乾燥させる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

定義：

本発明の方法は、コーティングされていない金属表面、又は、例えば、予備リン酸塩処理を受けた、既に化成被覆されている金属表面のいずれかの処理に使用することができる。従って、以下の「金属表面」への言及は常に、既に化成被覆されている金属表面も含むとみなされる。

【0013】

本発明の目的のための「水性組成物」とは、少なくとも部分的に、好ましくは主に、すなわち50質量%を超える程度まで、その溶媒／分散媒として水を含む組成物である。その組成物は、溶解した構成成分と同様に、分散した、すなわち乳化した及び／又は懸濁した構成成分も含んでよい。同じことが「水性添加剤」にも適用される。

【0014】

本発明における「リン酸塩処理浴組成物」への言及は、金属表面をリン酸塩処理するための酸性の水性組成物を指す。

【0015】

本発明の目的において、「ホスフェートイオン」とは、リン酸水素、リン酸二水素及びリン酸を指す。さらに、ピロリン酸及びポリリン酸、及びそれらの部分的及び完全に脱プロトン化された形態のすべてを含むことが意図される。

【0016】

本発明によれば、「アルミニウム」には、その合金も含まれると理解される。同時に、本発明による「亜鉛」にも、亜鉛合金、例えば亜鉛-マグネシウム合金、及び亜鉛めっき鋼及び合金亜鉛めっき鋼が含まれ、一方で「鉄」と述べる場合は、鉄合金、特に鋼も含まれる。同様に亜鉛めっき鋼又は合金亜鉛めっき鋼には、熔融亜鉛めっき又は電解亜鉛めっき鋼が含まれてよい。前述の金属の合金は、50質量%未満の無関係な原子の含有量を有する。

【0017】

本発明の組成物／方法は、特に多金属用途に適している。従って、特に、処理された金属表面は、亜鉛製の領域の他に、アルミニウム製の領域、及び場合により鉄製の領域も含む表面である。

【0018】

本発明の方法では、最初に金属表面を水性洗浄組成物中で洗浄、及び特に脱脂してから、本発明の組成物を用いて処理することが有利である。この目的のために、特に、酸性、中性、アルカリ性又は強アルカリ性の洗浄組成物を使用することが可能であるが、場合により、酸性又は中性の酸洗組成物もさらに使用することが可能である。

【0019】

ここで、アルカリ性又は強アルカリ性の洗浄組成物が特に有利であることが見出された。

10

20

30

40

50

## 【0020】

水性洗浄組成物は、少なくとも1種の界面活性剤の他に、場合により、例えば水溶性シリケートなどの洗剤ビルダー、及び／又は他の添加物、例えば錯化剤、ホスフェート及び／又はボレートなどを含んでいてもよい。活性化洗剤を使用することも可能である。

## 【0021】

洗浄／酸洗い後に次いで、金属表面を水で少なくともすすぐことが有利であり、この場合、水は、場合により、水に溶解した添加剤、例えば亜硝酸塩又は界面活性剤などと混合されていてもよい。

## 【0022】

本発明の組成物で金属表面を処理する前に、金属表面を水性の活性化組成物で処理することが有利である。活性化組成物の目的は、多数の超微細なリン酸塩粒子を種結晶として金属表面に堆積させることである。後続の方法工程において、本発明の組成物との接触（好ましくは間にすすぎを行わない）により、これらの結晶は、リン酸塩層、より具体的には、密に配置された微細なリン酸塩結晶を極めて多数有する結晶性リン酸塩層、又は大部分が不浸透性のリン酸塩層が形成されるのを助ける。

## 【0023】

この場合に考えられる活性化組成物には、特に、チタンホスフェート及び／又は亜鉛ホスフェートをベースとするアルカリ組成物が含まれる。

## 【0024】

しかしながら、活性化剤、特にチタンホスフェート及び／又は亜鉛ホスフェートを洗浄剤組成物に添加すること、言い換えれば、洗浄と活性化を一工程で実行することも、有利である。

## 【0025】

好ましい一実施形態では、金属表面をリン酸塩処理するための本発明の酸性の水性組成物は、亜鉛イオン、マンガンイオン、ホスフェートイオン、及び好ましくはニッケルイオンの他に、以下の式（II）



（式中、3つの $\text{OH}-(\text{CH}_2)_n-$ 基の各々は、他のものとは独立して、 $n=1\sim 3$ である）

の少なくとも1種の促進剤を含む。

## 【0026】

好ましくは、この式（II）の少なくとも1種の促進剤は、3つの $\text{OH}-(\text{CH}_2)_n-$ 基すべてについて $n=1$ 、 $n=2$ 又は $n=3$ である、少なくとも1種の化合物を含む。より好ましくは、この促進剤は、3つの $\text{OH}-(\text{CH}_2)_n-$ 基すべてについて $n=1$ 又は $n=2$ である、少なくとも1種の化合物を含み、そして非常に好ましくは、この促進剤は、2-ヒドロキシメチル-2-ニトロ-1, 3-プロパンジオール（ $n=1$ ）を含む。特に好ましくは、式（II）の少なくとも1種の促進剤は、2-ヒドロキシメチル-2-ニトロ-1, 3-プロパンジオールである。

## 【0027】

式（I）の、特に式（II）の少なくとも1種の促進剤は、2-ヒドロキシメチル-2-ニトロ-1, 3-プロパンジオールとして計算して、好ましくは、 $0.25\sim 4.0\text{ g/l}$ 、より好ましくは $0.50\sim 3.3\text{ g/l}$ 、及び非常に好ましくは $0.75\sim 2.5\text{ g/l}$ の範囲の濃度で存在する。「2-ヒドロキシメチル-2-ニトロ-1, 3-プロパンジオールとして計算」とは、少なくとも1種の促進剤のすべての分子が2-ヒドロキシメチル-2-ニトロ-1, 3-プロパンジオールであることを意味すると理解される。

## 【0028】

式（I）の促進剤、特に式（II）の促進剤は、特に促進剤のニトログアニジンに比べて、以下のような利点を有する：

1) 爆発物に分類されない。よって20質量%未満の含水量であっても原材料の貯蔵に問題はない。

10

20

30

40

50

2) 水溶性が良好である（最大で50質量%まで）ので、水性の促進剤を含む添加剤の製造が簡易である。促進剤は水に直接溶解する。従って、安定剤を使用して懸濁液を最初に調製する必要がない。

3) 最後に、添加剤の貯蔵寿命が長く、殺生物剤を添加する必要がない。

【0029】

従って、式(I)の、特に式(II)の少なくとも1種の促進剤を含む本発明のリン酸塩処理浴組成物は、さらに、金属表面の処理がない場合の分解の点において、ニトログアニジンを含むリン酸塩処理浴組成物と同等の促進剤安定性を示す。

【0030】

ニトログアニジンを含むリン酸塩処理浴組成物で処理された金属表面と比較して、本発明のリン酸塩処理浴組成物で処理され、次いでコーティングされたものは、同等又はより良好なフィルム付着性を示し、及び同等又はより良好な腐食制御（腐食性の削り（under mining）に対する）を示す。

【0031】

後者は、本発明のリン酸塩処理浴組成物と、亜硝酸塩を含むリン酸塩処理浴組成物との比較においても同様である。さらに、本発明のリン酸塩処理浴組成物は、有害物質である亜硝酸塩を含むものよりも、促進剤の安定性が明らかに高いことを特徴とする。

【0032】

好ましい一実施形態では、本発明のリン酸塩処理組成物は好ましくは、以下の成分を、以下の好ましい及びより好ましい濃度範囲で含む。

【0033】

【表1】

|                |              |             |
|----------------|--------------|-------------|
| Zn             | 0.3~3.0 g/l  | 0.5~2.0 g/l |
| Mn             | 0.3~2.0 g/l  | 0.5~1.5 g/l |
| Ni             | 0.3~2.0 g/l  | 0.5~1.5 g/l |
| ホスフェート(Pとして計算) | 3.5~10.9 g/l | 4.3~7.8 g/l |

【0034】

C E Cの堆積は、金属表面と処理浴との間の通電を必要とするので、効率的で均一な堆積を確実にを行うために、リン酸塩コーティングに所定の電気伝導性を設定することが重要である。

【0035】

従って、リン酸塩コーティングは慣例的に、ニッケルを含有するリン酸塩処理溶液を使用して適用される。このプロセスで堆積したニッケルは、元素として又は合金構成成分、例えばZn/Niとして、後続の電着コーティング手順で、コーティングに適切な導電性を提供する。

【0036】

亜鉛含有領域、特に熔融亜鉛めっきされた領域を含む金属表面を処理するために、本発明の組成物中の少なくとも1種の複合フッ化物の存在が、さらに有利であることが判明した。

【0037】

その理由は、複合フッ化物を加えることで、つぶ（nibs）が形成される傾向をうまく抑制できるからである。これらのつぶは、亜鉛ホスフェート結晶が端に蓄積する小さな酸洗いのくぼみである（W. Rausch, 「Die Phosphatierung von Metallen」, Eugen G. Leuze Verlag, 第2版、1988年、第3.1.5章、第108頁参照）。

【0038】

少なくとも1種の複合フッ化物は、好ましくはテトラフルオロボレート（ $\text{BF}_4^-$ ）及び／又はヘキサフルオロシリケート（ $\text{SiF}_6^{2-}$ ）であり、本発明の組成物中の複合フッ

10

20

30

40

50

化物の含有量は、好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ g/l}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 3 \text{ g/l}$ の範囲である。

【0039】

亜鉛含有領域及びアルミニウム含有領域の両方を含む金属表面を処理するために、本発明の組成物中の遊離フッ化物及び複合フッ化物の存在が、特に前記領域において有利であることが、さらに判明している。

【0040】

この場合の遊離フッ化物含有量は、好ましくは $20 \sim 250 \text{ mg/l}$ 、より好ましくは $30 \sim 180 \text{ mg/l}$ の範囲であり、フッ化物感受性電極を用いて測定することができ、特に単純フッ化物として、すなわち複合フッ化物としてではなく、本発明の組成物に添加される。考えられる単純フッ化物には、特に、フッ化水素酸、フッ化ナトリウム、ナトリウムビフルオリド及びアンモニウムビフルオリドが含まれる。

【0041】

リン酸塩処理浴システム中の $\text{Al}^{3+}$ は浴毒であり、ナトリウムイオン及び単純フッ化物を添加することによって制限することができ、すなわち $100 \text{ mg/l}$ 未満、好ましくは $50 \text{ mg/l}$ 未満、及びより好ましくは $25 \text{ mg/l}$ 未満の濃度にするができる。ここで、水への溶解度が非常に低いクリオライト( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )を析出させることが好ましい。この点において、ナトリウム含有量が $1.0 \sim 4.0 \text{ g/l}$ 、好ましくは $1.7 \sim 3.5 \text{ g/l}$ の範囲であることが有利である。

【0042】

アルミニウム含有金属表面の処理量が一時的に増加した場合には、複合フッ化物のフッ化物緩衝効果によって、複合体からの遊離フッ化物の放出が増強されることから、個々の事象ごとに単純フッ化物を添加して浴を適応させる必要なく、リン酸塩処理浴の遊離フッ化物含有量の減少を緩和させることが可能である。

【0043】

遊離フッ化物は、とりわけ、金属表面上の酸洗い浸食を促進し、それ故そこにリン酸塩層が形成され、ひいては、フィルム付着性及び腐食制御の改善をもたらすが、これは亜鉛又はアルミニウムを含む金属表面上に限られない。

【0044】

一つの可能な実施形態は、上述の好ましい実施形態と一致するが、本発明の組成物が本質的にニッケルを含まない（ニッケルフリーのリン酸塩処理）という違いがある。

【0045】

ここで「本質的にニッケルを含まない」とは、ニッケルイオンの含有量が、本発明の組成物に意図的に添加された結果ではないことを意味する。よって、例えば、少量ではあるが、ニッケルイオンの量が金属表面から浸出する可能性がある。この場合、ニッケルイオンの含有量は、好ましくは最大でも $10 \text{ mg/l}$ のみ、より好ましくは最大でも $1 \text{ mg/l}$ である。

【0046】

ニッケルイオンは、その高い毒性及び環境への有害性を考慮すると、もはや処理溶液の構成要素としては望ましくなく、従って可能な限り回避するか、又は少なくともその量を減らすべきである。

【0047】

好ましい一実施形態では、本発明の組成物は、式(I)の、特に式(II)の少なくとも1種の促進剤の他に、さらなる促進剤として過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )を含む。その場合、前記過酸化物は、好ましくは $10 \sim 100 \text{ mg/l}$ の範囲、より好ましくは $15 \sim 50 \text{ mg/l}$ の範囲の濃度で存在する。

【0048】

処理対象の表面に鉄含有領域、特に銅も含まれる場合、さらなる促進剤として $\text{H}_2\text{O}_2$ を使用することで、リン酸塩処理浴組成物中の $\text{Fe(II)}$ の蓄積、ひいては被覆形成の遅延を回避することができる。 $\text{H}_2\text{O}_2$ は、 $\text{Fe(II)}$ を $\text{Fe(III)}$ に酸化し、F

10

20

30

40

50

e ( I I I ) はリン酸鉄 ( I I I ) として析出する。

【 0 0 4 9 】

本発明の組成物は、ニトログアニジンを本質的に含まないことが好ましく、これは組成物にニトログアニジンが意図的に添加されていないことを意味する。それにもかかわらず前記組成物がニトログアニジンを含む場合、後者は単に不純物として、すなわち低量又は非常に低量で存在する。この場合のニトログアニジン濃度は、好ましくは  $10 \text{ mg/l}$  未満、より好ましくは  $1 \text{ mg/l}$  未満である。

【 0 0 5 0 】

本発明の組成物は、さらに、以下の好ましい及びより好ましいパラメータ範囲によって特徴付けられる：

【 0 0 5 1 】

【表 2】

|            |          |           |
|------------|----------|-----------|
| FA又はFA-KCl | 0.3～2.5  | 0.7～1.6   |
| FA (dil.)  | 0.5～8    | 1～6       |
| FTA        | 10～28    | 14～26     |
| TA又はTA-KCl | 12～45    | 18～35     |
| A値         | 0.01～0.2 | 0.03～0.15 |
| 温度         | 30～58℃   | 35～55℃    |

【 0 0 5 2 】

ここで「FA」とは、遊離酸、又はリン酸塩処理浴中に複合フッ化物が存在する場合は遊離酸-KClを表し、「FA (dil.)」は遊離酸（希釈したもの）、「FTA」はフィッシャー総酸、「TA」は総酸、又はリン酸塩処理浴中に複合フッ化物が存在する場合は総酸-KCl、及び「A値」は酸価を表す。

【 0 0 5 3 】

これらのパラメータの決定は、リン酸塩処理化学物質の分析による確認の一部として実行され、作業中のリン酸塩処理浴の継続的な監視として役立つ（W. Rausch「Die Phosphatierung von Metallen」、Eugen G. Leuze Verlag、第3版、2005年、第8章、第332頁以降参照）：

【 0 0 5 4 】

遊離酸 (FA) 又は遊離酸-KCl (FA-KCl)：

(W. Rausch「Die Phosphatierung von Metallen」、Eugen G. Leuze Verlag、第3版、2005年、第8.1章、第333～334頁参照)

【 0 0 5 5 】

遊離酸、又はリン酸塩処理浴中に複合フッ化物が存在する場合は遊離酸-KClの決定のため、 $10 \text{ ml}$ の本発明の組成物を、 $300 \text{ ml}$ の三角フラスコなどの適した容器にピペットを使って入れ、 $50 \text{ ml}$ の脱イオン水で希釈する。本発明の組成物が複合フッ化物を含む場合、代わりに試料を $50 \text{ ml}$ の $2 \text{ M}$  KCl溶液で希釈する。次いで、pH計及び電極を使用して、 $0.1 \text{ M}$  NaOHによる滴定を行い、pHを4.0にする。この滴定で消費された $0.1 \text{ M}$  NaOHの量（組成物 $10 \text{ ml}$ あたりの $\text{ml}$ で表す）から、遊離酸 (FA) 又は遊離酸-KCl (FA-KCl) の値がポイント単位で得られる。

【 0 0 5 6 】

遊離酸（希釈したもの） (FA (dil.))

(W. Rausch「Die Phosphatierung von Metallen」、Eugen G. Leuze Verlag、第3版、2005年、第8.1章、第333～334頁参照)

【 0 0 5 7 】

遊離酸（希釈したもの）の決定のため、 $10 \text{ ml}$ の本発明の組成物を、 $300 \text{ ml}$ の三

10

20

30

40

50



角フラスコなどの適した容器にピペットを使って入れる。次いで、150mlの脱イオン水を加える。pH計及び電極を使用して、0.1M NaOHによる滴定を行い、pHを4.2にする。この滴定で消費された0.1M NaOHの量（希釈した組成物10mlあたりのmlで表す）から、遊離酸（希釈したもの）（FA（dil.））の値がポイント単位で得られる。

【0058】

フィッシャー総酸（FTA）

（W. Rausch「Die Phosphatierung von Metallen」、Eugen G. Leuze Verlag、第3版、2005年、第8.2章、第334～336頁参照）

【0059】

遊離酸（希釈したもの）の決定に続き、希釈した本発明の組成物を、シュウ酸カリウム溶液の添加後、pH計及び電極を使用して、0.1M NaOHによる滴定を行い、pHを8.9にする。ここで、消費された0.1M NaOH（希釈した組成物10mlあたりのmlで表す）から、フィッシャー総酸（FTA）がポイント単位で得られる。

【0060】

総酸（TA）又は総酸-KCl（TA-KCl）

（W. Rausch「Die Phosphatierung von Metallen」、Eugen G. Leuze Verlag、第3版、2005年、第8.3章、第336～338頁参照）

【0061】

総酸、又はリン酸塩処理浴中に複合フッ化物が存在する場合は総酸-KClは、存在する二価カチオン、及び遊離したリン酸及び結合したリン酸（後者はホスフェートである）の合計である。総酸は、pH計及び電極を使用して、0.1M NaOHの消費によって決定される。この目的のため、10mlの本発明の組成物を、300mlの三角フラスコなどの適した容器にピペットを使って入れ、50mlの脱イオン水で希釈する。本発明の組成物が複合フッ化物を含む場合は、代わりに試料を50mlの2M KCl溶液で希釈する。これに続いて、pH8.9まで0.1M NaOHによる滴定を行う。ここで、希釈した組成物10mlあたりのmlで表す消費が、総酸（TA）又は総酸-KCl（TA-KCl）のポイント数に対応する。

【0062】

酸価（A値）

（W. Rausch「Die Phosphatierung von Metallen」、Eugen G. Leuze Verlag、第3版、2005年、第8.4章、第338頁参照）

【0063】

酸価（A値）は、FA：FTA又はFA-KCl：FTAの比を表し、遊離酸（FA）又は遊離酸-KCl（FA-KCl）の値をフィッシャー総酸（FTA）の値で除することによって得られる。

【0064】

金属表面を本発明の組成物で、好ましくは30～480、より好ましくは60～300、及び非常に好ましくは90～240秒間、好ましくは浸漬又は噴霧によって処理する。

【0065】

本発明の組成物で金属表面を処理すると、処理した表面に応じて、以下の好ましい、及びより好ましい亜鉛ホスフェートの被覆質量が金属表面に生成される（蛍光X線分析（XRF）により決定される）：

【0066】

10

20

30

40

50

【表 3】

| 処理した表面  | 亜鉛ホスフェート被覆質量(g/m <sup>2</sup> )* |       |
|---------|----------------------------------|-------|
| 鋼       | 0.5～6                            | 1.0～5 |
| 熔融亜鉛めっき | 0.5～6                            | 1.0～5 |
| 電解亜鉛めっき | 0.5～6                            | 1.0～5 |
| アルミニウム  | 0.5～6                            | 1.0～5 |

\* )  $Zn_3 (PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  として算出

【 0 0 6 7 】

本発明のさらなる目的は、本発明の組成物を製造するための方法であって、

i ) 最初に、以下の式 ( I )



(式中、炭素原子上の置換基  $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  の各々は、他のものとは独立して、ヒドロキシメチル、1-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシエチル、1-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシプロピル、3-ヒドロキシプロピル、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル及び2-ヒドロキシ-1-メチルエチルからなる群から選択される) の少なくとも1種の促進剤を1～50質量%含む水性添加剤を製造する工程、及び

ii ) 次に、この添加剤を、亜鉛イオン、マンガンイオン、ホスフェートイオン、及び好ましくはニッケルイオンを含むリン酸塩処理浴組成物に添加する工程、  
による方法であり、

該水性添加剤は、少なくとも1種の促進剤を水、好ましくは脱イオン水中に直接溶解して製造されるものであり、安定剤を用いて懸濁液を最初に製造せず、そして好ましくは殺生物剤も添加しない。

【 0 0 6 8 】

ここで工程 ii ) において、添加剤の希釈は、好ましくは、式 ( I ) の、特に式 ( I I ) の少なくとも1種の促進剤が、2-ヒドロキシメチル-2-ニトロ-1, 3-プロパンジオールとして計算して、0.25～4.0 g / l、より好ましくは0.50～3.3 g / l、及び非常に好ましくは0.75～2.5 g / l の範囲の濃度でリン酸塩処理浴組成物中に存在するように行う。

【 0 0 6 9 】

他の有利な改良点は、本発明の組成物について上で既に説明したとおりである。

【 0 0 7 0 】

金属表面をリン酸塩処理するための本発明の方法によれば、本発明の組成物による処理後の金属表面を、場合によりすすぎ及び／又は乾燥させる。

【 0 0 7 1 】

第1の好ましい実施形態によれば、次いで、特に少なくとも1種のチタン及び／又はジルコニウム化合物をベースとする、及び場合により少なくとも1種のオルガノシランをベースとする、酸性の水性不動態化を行ってもよく、「オルガノシラン」という用語は、関連する加水分解及び縮合生成物、よって対応するオルガノシラノール及びオルガノシロキサンも包含することを意図している。その結果、特にアルミニウム製の／アルミニウムを含む表面／表面領域において、腐食制御がさらに改善される（腐食性のフィルム削りが低減される）。

【 0 0 7 2 】

そして第2の好ましい実施形態によれば、代替的に、少なくとも1種のオルガノシラン及び／又は少なくとも1種の他の有機化合物をベースとする、好ましくはアルカリ性の水性後すすぎが続いてもよい。

【 0 0 7 3 】

さらなる可能性のある実施形態によれば、本発明の本質的にニッケルを含まない組成物で既に処理した、及び場合により、すすぎ及び／又は乾燥させた金属表面を、水性の後す

10

20

30

40

50

すぎ組成物で処理し、より具体的には、少なくとも1種類の金属イオン及び／又は少なくとも1種の電気伝導性ポリマーを含むもので処理し、「金属イオン」は、金属カチオン、複合金属カチオン又は複合金属アニオン、好ましくはモリブデートのいずれかを指す。

【0074】

最後に、リン酸塩で被覆され、場合により不動態化及び／又は後すすぎされた金属表面に、カソード電着コーティング（CEC）又は粉体コーティング、及び塗装システム（粉体又は湿式コーティング材料）の適用を行ってもよい。

【0075】

しかし本発明の方法は、さらなる工程、特にさらなるすすぎ又は乾燥の工程を含んでもよい。

【0076】

金属表面をリン酸塩処理するための本発明の方法の他の有利な改良点は、本発明の組成物について上記で既に説明している。

【0077】

本発明の方法で製造され、そして場合によりカソード電着被覆及び塗装系を備えたリン酸塩被覆された金属表面は、主に自動車製造の分野、自動車部品の分野、又は一般的な産業の分野で使用される。

【0078】

本発明の方法で製造されたリン酸塩コーティングは、さらに、後続のコーティングフィルム of の付着促進剤として、冷間成形のための後続して適用される潤滑剤層の下 of の成形助剤として、又は塗装前の短い保管期間 of の腐食制御として役立つ。

【0079】

下記の記載における意図は、いかなる制約も課さないものとして理解されるべき実施例及び比較例によって、本発明を説明することである。

【実施例】

【0080】

様々な異なる金属基材（銅、電解亜鉛めっき銅、熔融亜鉛めっき銅、及び研磨されたアルミニウム）の試験パネルを最初に洗浄した。洗浄は、界面活性剤と、ホウ酸塩、シリケート及びリン酸塩を含む洗剤ビルダーとを含むアルカリ性（ $\text{pH} = 10 \sim 11$ ）水溶液に各パネルを浸漬して行った。

【0081】

次いで、パネルを水道水ですすぎ、チタンホスフェート（PL1～PL5）又は亜鉛ホスフェート（PL6及びPL7）をベースにしたアルカリ性（ $\text{pH} = 8.5 \sim 10.5$ ）水性活性化に供した。

【0082】

続いて、表1に示す番号1～7の酸性のリン酸塩処理水溶液（PL1～PL7）を用いてリン酸塩処理を行った（TN＝「トリスヒドロキシメチルニトロメタン」＝2-ヒドロキシメチル-2-ニトロ-1,3-プロパンジオール；CN4＝ニトログアニジン；n.d.＝決定せず）。

【0083】

リン酸塩処理後、パネルを再び水道水ですすいだ。

【0084】

次いで、リン酸塩処理溶液1～5（PL1～PL5）で処理した試験パネルを、ヘキサフルオロジルコン酸を含む酸性の（ $\text{pH} = 4.3 \sim 4.4$ ）水性不動態化にさらに供した。一方で、リン酸塩処理溶液6及び7（PL6及びPL7）で処理した試験パネルは、不動態化しなかった。

【0085】

次にパネルを脱イオン水ですすぎ（伝導率 $< 20 \mu\text{S}/\text{cm}$ ）、乾燥オーブン中 $110 \sim 120^\circ\text{C}$ で乾燥させた。

【0086】

10

20

30

40

50

X R F（蛍光X線分析）を用いて分析した異なるリン酸塩処理した試験パネルから、表2に示す平均亜鉛ホスフェート被覆質量が得られた。

【0087】

【表4】

表1

|                                      | PL1           | PL2                                       | PL3           | PL4                                                         | PL5                                       | PL6           | PL7            |
|--------------------------------------|---------------|-------------------------------------------|---------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------|----------------|
| 促進剤                                  | 1.5 g/l<br>TN | 115 mg/<br>l NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | 1.5 g/l<br>TN | 1.5 g/l<br>TN +<br>10 mg/l<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 115 mg/<br>l NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | 1.5 g/l<br>TN | 0,3 g/l<br>CN4 |
| FA-KCl                               | n.d.          | n.d.                                      | 1.6           | 1.6                                                         | 1.6                                       | 1.7           | 1.7            |
| FA (dil.)                            | 1.6           | 1.5                                       | 6.3           | 6.3                                                         | 6.2                                       | 3.0           | 3.0            |
| TA-KCl                               | n.d.          | n.d.                                      | 24.0          | 23.8                                                        | 23.9                                      | 23.5          | 24.3           |
| TA                                   | 23.5          | 22.8                                      | n.d.          | n.d.                                                        | n.d.                                      | n.d.          | n.d.           |
| TAF                                  | 17.9          | 17.4                                      | 17.7          | 17.5                                                        | 17.7                                      | 17.0          | 18.0           |
| Zn (g/l)                             | 1.3           | 1.3                                       | 1.3           | 1.3                                                         | 1.3                                       | 1.3           | 1.3            |
| Mn (g/l)                             | 1.0           | 1.0                                       | 1.0           | 1.0                                                         | 1.0                                       | 1.0           | 1.0            |
| Ni (g/l)                             | 1.0           | 1.0                                       | 1.0           | 1.0                                                         | 1.0                                       | 1.0           | 1.0            |
| P (g/l)                              | 5.7           | 5.7                                       | 5.6           | 5.6                                                         | 5.7                                       | 5.5           | 5.7            |
| F (遊離) (mg/l)                        | 0             | 0                                         | 170           | 170                                                         | 160                                       | 100           | 80             |
| SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup> (g/l) | 0             | 0                                         | 1.3           | 1.3                                                         | 1.3                                       | 0             | 0.2            |
| BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> (g/l)   | 0             | 0                                         | 0             | 0                                                           | 0                                         | 1.0           | 1.2            |
| Na (g/l)                             | 2.4           | 2.4                                       | 3.2           | 3.2                                                         | 3.2                                       | 3.0           | 3.1            |
| T (°C)                               | 53            | 53                                        | 53            | 53                                                          | 53                                        | 53            | 53             |
| A値                                   | 0.089         | 0.086                                     | 0.09          | 0.091                                                       | 0.09                                      | 0.1           | 0.094          |

【0088】

【表5】

表2

|         | 亜鉛ホスフェート被覆質量 (g/m <sup>2</sup> )* |      |     |     |     |     |     |
|---------|-----------------------------------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| 基材      | PL1                               | PL2  | PL3 | PL4 | PL5 | PL6 | PL7 |
| 鋼       | 3.0                               | 3.1  | 2.2 | 2.1 | 2.0 | 2.9 | 2.0 |
| 溶融亜鉛めっき | 1.6                               | 2.3  | 1.7 | 1.7 | 2.1 | 2.4 | 2.3 |
| 電解亜鉛めっき | n.d.                              | n.d. | 2.4 | 2.4 | 2.3 | 2.2 | 2.3 |
| アルミニウム  | n.d.                              | n.d. | 2.9 | 2.4 | 2.6 | 2.3 | 2.1 |

\* )  $Zn_3 (PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ として算出

【0089】

本発明のリン酸塩処理溶液1 (PL1) と本発明のものではないリン酸塩処理溶液2 (PL2) との比較、本発明のリン酸塩処理溶液3及び4 (PL3及びPL4) と本発明のものではないリン酸塩処理溶液5 (PL5) との比較、及び本発明のリン酸塩処理溶液6 (PL6) と本発明のものではないリン酸塩処理溶液7 (PL7) との比較から、促進剤としてTNを用いた (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を含まない、又は追加で含む) 本発明の方法は、促進剤として亜硝酸塩又はCN4を用いて得られたものと同等の被覆質量をもたらすことが明らかに示された。

【0090】

最後に、試験パネルをCathoGuard (登録商標) 800 (BASF社、ドイツ

）を用いたカソード電着コーティング（ＣＥＣ）に供した。次いで電着被覆の上に、場合によりメルセデス・ベンツの自動車用仕上げシステム（ＭＢ）を、サーフェイサー、ベースコート及びクリアコートの被覆順で適用した。

【００９１】

異なる塗装した試験パネルについて、一連の腐食試験及びフィルム付着性試験を行い、その結果を表３にまとめた。

【００９２】

個々の腐食試験及びフィルム付着性試験では、表４に示すパラメータを、表４に示す基準に従って決定した。

【００９３】

本発明のリン酸塩処理溶液１（ＰＬ１）と本発明のものではないリン酸塩処理溶液２（ＰＬ２）との比較、本発明のリン酸塩処理溶液３及び４（ＰＬ３及びＰＬ４）と本発明のものではないリン酸塩処理溶液５（ＰＬ５）との比較、本発明のリン酸塩処理溶液６（ＰＬ６）と本発明のものではないリン酸塩処理溶液５（ＰＬ５）との比較から、促進剤としてＴＮを用いた（Ｈ<sub>2</sub>Ｏ<sub>2</sub>を含まない、又は追加で含む）本発明の方法は、促進剤として亜硝酸塩又はＣＮ４を用いて得られたものと同等の腐食制御及びフィルム付着性の結果をもたらすことが明らかに示された。

【００９４】

10

20

30

40

50

【表 6】

表 3

| 試験                  | コー<br>ティ<br>ング | 基材      | PL1  | PL2  | PL3 | PL4  | PL5  | PL6  | PL7  |
|---------------------|----------------|---------|------|------|-----|------|------|------|------|
| PV 1210,<br>変形 1    | CEC            | 鋼       | 0.1  | 0.2  | 0.2 | 0.3  | 0.2  | 0.3  | 0.3  |
| PV 1210,<br>変形2     |                |         | 1.0  | 1.0  | 1.3 | 1.0  | 1.3  | 1.5  | 1.5  |
| PV 3.15.3,<br>変形1   | CEC            | 電解亜鉛めっき | 0.8  | 0.8  | 0.6 | 0.8  | 0.6  | 0.6  | 0.6  |
|                     |                | 溶融亜鉛めっき | n.d. | n.d. | 0.9 | 0.9  | 0.9  | 1.0  | 0.6  |
| PV 3.15.3,<br>変形2   |                | 電解亜鉛めっき | 1.5  | 1.7  | 1.5 | 1.7  | 1.3  | 1.2  | 1.0  |
|                     |                | 溶融亜鉛めっき | n.d. | n.d. | 2.2 | 2.0  | 2.2  | 1.5  | 1.5  |
| VDA 233-102,<br>変形1 | CEC<br>+ MB    | 鋼       | 0.8  | 0.9  | 0.9 | 1.0  | 1.0  | 3.2  | 3.4  |
|                     |                | 電解亜鉛めっき |      |      |     |      |      |      |      |
|                     |                |         | 1.0  | 0.9  | 0.9 | 0.8  | 0.9  | 0.5  | 0.5  |
| 溶融亜鉛めっき             |                |         |      |      |     |      |      |      |      |
|                     |                | n.d.    | n.d. | 0.9  | 1.0 | 1.4  | 0.8  | 0.8  |      |
| VDA 233-102,<br>変形2 |                | アルミニウム  | n.d. | n.d. | 0.4 | 0.5  | 0.4  | 0.5  | 0.3  |
| VDA 233-102,<br>変形3 |                | 鋼       | 0.8  | 1.2  | 1.5 | 1.3  | 1.8  | n.d. | n.d. |
|                     |                | 電解亜鉛めっき |      |      |     |      |      |      |      |
|                     |                |         | 2.0  | 1.5  | 1.8 | 1.5  | 1.5  | n.d. | n.d. |
|                     | 溶融亜鉛めっき        |         |      |      |     |      |      |      |      |
|                     | n.d.           | n.d.    | 1.0  | 0.8  | 1.0 | n.d. | n.d. |      |      |
|                     | アルミニウム         | n.d.    | n.d. | 1.8  | 0.8 | 1.8  | n.d. | n.d. |      |

【 0 0 9 5 】

10

20

30

40

50

【表 7】

表 3 （続き）

| 試験                          | コー<br>ティ<br>ング | 基材              | PL1  | PL2  | PL3 | PL4 | PL5 | PL6  | PL7  |
|-----------------------------|----------------|-----------------|------|------|-----|-----|-----|------|------|
| CASS,<br>変形1                | CEC<br>+ MB    | アルミ<br>ニウム      | n.d. | n.d. | 0.3 | 0.3 | 0.3 | n.d. | n.d. |
| CASS,<br>変形2                |                |                 | n.d. | n.d. | 0.9 | 1.0 | 0.8 | 1.3  | 1.4  |
| CASS,<br>変形3                |                |                 | n.d. | n.d. | 2.0 | 2.2 | 2.1 | n.d. | n.d. |
| 屋外気候VDA 6<br>21-414,<br>変形1 | CEC<br>+ MB    | 鋼               | 2.5  | 3.4  | 3.8 | 3.8 | 3.7 | 2.7  | 3.8  |
|                             |                | 電解亜<br>鉛めっ<br>き | 0.5  | 0.5  | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5  | 0.3  |
|                             |                | 溶融亜<br>鉛めっ<br>き | n.d. | n.d. | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.3  | 0.1  |
| アルミ<br>ニウム                  |                | n.d.            | n.d. | 0.5  | 0.6 | 0.7 | 0.3 | 0.4  |      |
| 水凝縮 DIN EN<br>ISO 6270-2 CH | CEC<br>+ MB    | 鋼               | 1    | 1    | 0   | 0   | 0   | 0    | 1    |
|                             |                | 電解亜<br>鉛めっ<br>き | 1    | 0    | 1   | 0   | 0   | 0    | 0    |
|                             |                | 溶融亜<br>鉛めっ<br>き | n.d. | n.d. | 0   | 0   | 0   | 0    | 1    |
|                             |                | アルミ<br>ニウム      | n.d. | n.d. | 0   | 0   | 0   | 0    | 0    |

【 0 0 9 6 】

【表 8】

表 4

|                             | パラメータ                                               |
|-----------------------------|-----------------------------------------------------|
| PV 1210,<br>変形 1            | 削り d / mm / 30日 / DIN EN ISO 4628-8                 |
| PV 1210,<br>変形2             | ストーンチップ / 30日 / DIN EN ISO 20567-1                  |
| PV 3.15.3,<br>変形1           | 削り d / mm / 360時間 / DIN EN ISO 4628-8               |
| PV 3.15.3,<br>変形2           | ストーンチップ / 360時間 / DIN EN ISO 20567-1                |
| VDA 233-102,<br>変形1         | 削り d / mm / 6週間 / DIN EN ISO 4628-8                 |
| VDA 233-102,<br>変形2         | 糸状、平均値 / mm / 6週間 / DIN EN ISO 4628-8               |
| VDA 233-102,<br>変形3         | ストーンチップ / 6週間 / DIN EN ISO 20567-1                  |
| CASS,<br>変形1                | 削り d / mm / 96時間 / DIN EN ISO 4628-8                |
| CASS,<br>変形2                | 削り d / mm / 240時間 / DIN EN ISO 4628-8               |
| CASS,<br>変形3                | 削り d / mm / 504時間 / DIN EN ISO 4628-8               |
| 屋外気候VDA 6<br>21-414,<br>変形1 | 削り d / mm / 12 か月 / DIN EN ISO 4628-8               |
| 屋外気候VDA 6<br>21-414,<br>変形2 | 糸状、平均値 / mm / 12か月 / DIN EN ISO 4628-8              |
| 水凝縮DIN EN I<br>SO 6270-2 CH | クロスカット / 240時間 + 24時間 (264時間) / DIN EN I<br>SO 2409 |

10

20

30

40

50



フロントページの続き

3

審査官 隅川 佳星

- (56)参考文献 特開平06-220647 (JP, A)  
特開2004-149896 (JP, A)  
特表2004-527654 (JP, A)  
特表2018-512511 (JP, A)  
国際公開第2017/174222 (WO, A1)  
米国特許第04298405 (US, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C23C 22/00 - 22/86