

(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 4 日(04.08.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/121277 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 9/08 (2006.01) C23C 28/00 (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) C25D 5/26 (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01) C25D 5/48 (2006.01)
C23C 22/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/085948
- (22) 国際出願日: 2015 年 12 月 24 日(24.12.2015)
- (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 2015-012618 2015 年 1 月 26 日(26.01.2015) JP
- (71) 出願人: 東洋鋼板株式会社(TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1028447 東京都千代田区四番町 2 番地 1 2 Tokyo (JP). 東洋製罐株式会社(TOYO SEIKAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418640 東京都品川区東五反田 2 丁目 1 8 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉村 国浩(YOSHIMURA, Kunihiro); 〒7448611 山口県下松市東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 松原 政信(MATSUBARA, Masanobu); 〒7448611 山口県下松市東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 佐々木 真利江(SASAKI, Marie); 〒7448611

山口県下松市東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 吉田 晃周(YOSHIDA, Akihiro); 〒7448611 山口県下松市東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 梁田 健司(YANADA, Kenji); 〒2300001 神奈川県横浜市鶴見区矢向 1-1-70 東洋製罐株式会社テクニカル本部内 Kanagawa (JP). 弘津 宗光(HIROTSU, Munemitsu); 〒1418640 東京都品川区東五反田 2 丁目 1 8 番 1 号 東洋製罐株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: とこしえ特許業務法人(TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 7 丁目 2 2 番 2 7 号 西新宿 K N ビル 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.

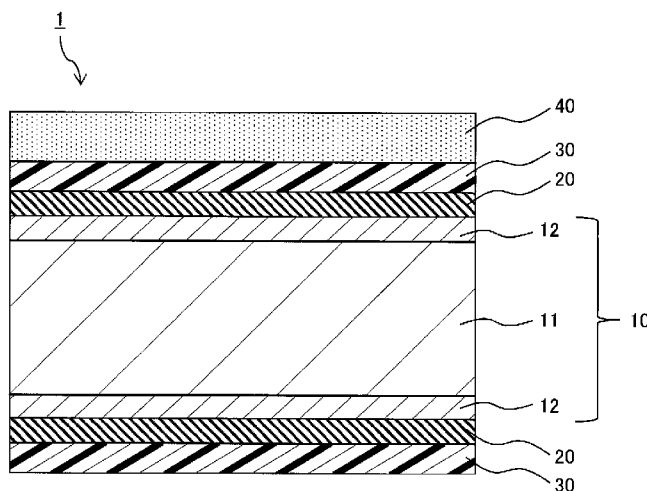
[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SURFACE-TREATED STEEL PLATE

(54) 発明の名称: 表面処理鋼板の製造方法

[図1]

図 1



(57) Abstract: Provided is a method for producing a surface-treated steel plate (1), said method comprising: a phosphate compound layer formation step in which a tin-plated steel sheet (10) obtained by plating a steel plate (11) with tin plating (12) is immersed in an immersion treatment liquid containing phosphate ions without performing electrolytic treatment in order to perform immersion treatment and thereby form a phosphate compound layer (20) on the tin-plated steel plate (10); and an aluminum-oxygen compound layer formation step in which an aluminum-oxygen compound layer (30) is formed on the phosphate compound layer (20) by electrolytic treatment using an electrolytic treatment liquid that contains aluminum.

(57) 要約: 鋼板(11)上に錫めっき(12)を施してなる錫めっき鋼板(10)に対して、リン酸イオンを含む浸漬処理液に電解処理を行わずに浸漬させる浸漬処理をすることにより、前記錫めっき鋼板(10)上にリン酸化合物層(20)を形成するリン酸化合物層形成工程と、前記リン酸化合物層(20)上に、アルミニウムを含む電解処理液を用いた電解処理によりアルミニウム酸素化合物層(30)を形成するアルミニウム酸素化合物層形成工程と、を有する表面処理鋼板(1)の製造方法を提供する。

記リン酸化合物層(20)上に、アルミニウムを含む電解処理液を用いた電解処理によりアルミニウム酸素化合物層(30)を形成するアルミニウム酸素化合物層形成工程と、を有する表面処理鋼板(1)の製造方法を提供する。



(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))

明 細 書

発明の名称： 表面処理鋼板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、表面処理鋼板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 金属容器、家電製品、建材、車両、航空機等の分野で用いられる基材において、表面にクロメート処理を施す方法が知られているが、このようなクロメート処理に代わるノンクロム系表面処理も開発されている。たとえば、特許文献 1 には、アルミニウムイオンを含有する電解処理液を用いて、陰極電解処理により、基材の表面に、アルミニウムを含有する金属酸素化合物皮膜を形成するノンクロム系表面処理技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開 2 0 0 6 - 3 4 8 3 6 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、上記特許文献 1 に記載の従来技術では、表面処理鋼板は、飲食缶などに用いられて長期間保管されると、飲食品物中に含まれる硫黄と反応して表面が黒変する硫化黒変が発生してしまうという問題がある。

[0005] 本発明の目的は、硫化黒変を有効に抑制できる表面処理鋼板を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者等は、錫めっき鋼板上に、リン酸イオンを含有する浸漬処理液を用いた浸漬処理により、リン酸錫を含有するリン酸化合物層を形成し、このリン酸化合物層上にアルミニウム酸素化合物を主成分とするアルミニウム酸素化合物層を形成することにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] すなわち、本発明によれば、鋼板上に錫めっきを施してなる錫めっき鋼板に対して、リン酸イオンを含む浸漬処理液に電解処理を行わずに浸漬させる浸漬処理をすることにより、前記錫めっき鋼板上にリン量として、 $0.4 \sim 10 \text{ mg/m}^2$ を含むリン酸化合物層を形成するリン酸化合物層形成工程と、前記リン酸化合物層上に、アルミニウムを含む電解処理液を用いた電解処理によりアルミニウム酸素化合物層を形成するアルミニウム酸素化合物層形成工程と、を有する表面処理鋼板の製造方法が提供される。

[0008] 本発明の製造方法では、前記リン酸化合物層形成工程において、前記浸漬処理液として、pHが $1.0 \sim 4.0$ である処理液を用いることが好ましい。

本発明の製造方法では、前記リン酸化合物層形成工程において、前記錫めっき鋼板を浸漬させる際の前記浸漬処理液の温度を $35 \sim 55^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。

本発明の製造方法では、前記錫めっき鋼板上に形成する各層に含まれるアルミニウムの合計量を、 $3 \sim 40 \text{ mg/m}^2$ とすることが好ましい。

本発明の製造方法では、前記アルミニウム酸素化合物層形成工程において、前記電解処理液として、リン酸の含有量がリン量で 0.55 g/L 以下である処理液を用いることが好ましい。

本発明の製造方法では、前記アルミニウム酸素化合物層形成工程において、前記電解処理液として、実質的にFイオンを含まない処理液を用いることが好ましい。

本発明の製造方法では、前記錫めっき鋼板として、前記鋼板と、前記鋼板上に形成された錫合金層と、前記錫合金層上に形成された、錫量が 0.5 g/m^2 以上の錫めっき層とからなる錫めっき鋼板を用いることが好ましい。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、リン酸イオンを含有する浸漬処理液を用いた浸漬処理により錫めっき鋼板上にリン量が $0.4 \sim 10 \text{ mg/m}^2$ であるリン酸化合物層を形成し、このようなリン酸化合物層上にアルミニウム酸素化合物層を形成

することにより、アルミニウム酸素化合物層にリン酸塩が含有されることになる。そして、アルミニウム酸素化合物層中のリン酸塩の作用により、硫黄による表面の黒変が防止される表面処理鋼板を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の実施形態に係る表面処理鋼板の構成を示す断面図である。

[図2]錫めっき鋼板上に、リン酸化合物層及びアルミニウム酸素化合物層が形成される様子を示す概念図である。

[図3]本発明の実施形態に係る表面処理鋼板を用いて形成した金属容器の一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、図面に基づいて、本発明の実施形態について説明する。

[0012] 図1は、本発明の実施形態に係る表面処理鋼板1の構成を示す断面図である。本実施形態の表面処理鋼板1は、まず、鋼板11上に錫めっき層12を形成してなる錫めっき鋼板10を、リン酸イオンを含む浸漬処理液に浸漬させることにより、錫めっき鋼板10上に、錫めっき層12の一部を溶解させながらリン酸化合物層20を形成し、次いで、Al⁺イオンを含む電解処理液中で電解処理を行うことで、リン酸化合物層20上に、リン酸化合物層20の一部を溶解させながらアルミニウム酸素化合物層30を形成して得られる。

[0013] 本実施形態の表面処理鋼板1は、特に限定されないが、たとえば缶容器や缶蓋などの部材として用いることができる。表面処理鋼板1を缶容器や缶蓋などの部材として用いる場合には、表面処理鋼板1をそのまま用いて（表面に被覆層を形成しない無塗装用途で用いて）、無塗装の缶容器や缶蓋として成形してもよいし、図1に示すように表面処理鋼板1のアルミニウム酸素化合物層30上に有機材料からなる被覆層を形成してから缶容器や缶蓋などに成形してもよい。

[0014] <錫めっき鋼板10>

本発明の表面処理鋼板1の基材となる錫めっき鋼板10は、鋼板11に対

して錫めっきを施し、鋼板 11 上に錫めっき層 12 を形成することにより得られる。

[0015] 錫めっきを施すための鋼板 11 としては、絞り加工性、絞りしごき加工性、絞り加工と曲げ戻し加工による加工（DTR）の加工性に優れているものであればよく、特に限定されないが、たとえば、アルミキルド鋼連铸材などをベースとした熱延鋼板や、これらの熱延鋼板を冷間圧延した冷延鋼板などを用いることができる。あるいは、錫めっきを施すための鋼板 11 としては、上述した鋼板上にニッケルめっき層を形成し、これを加熱して熱拡散させ、鋼板とニッケルめっき層との間にニッケル-鉄合金層を形成することにより耐食性を向上させたニッケルめっき鋼板を用いてもよい。またニッケルめっき層を粒状に形成すると、アンカー効果により被覆層の密着性を高めることができる。

[0016] 鋼板 11 に錫めっきを施す方法としては、特に限定されず、公知のめっき浴であるフェロスタン浴、ハロゲン浴、硫酸浴などを用いた方法が挙げられる。ニッケルめっきを施す方法も特に限定されず、硫酸ニッケルと塩化ニッケルからなる公知のワット浴を用いることができるが、ニッケルめっき層を粒状に形成する場合は硫酸ニッケルと硫酸アンモニウムからなる浴組成を用いるのが好ましい。さらに、本実施形態では、このように錫めっきを施すことで得られた錫めっき鋼板 10 について、錫の溶融温度以上に加熱した後に急冷する処理（リフロー処理）を施すことにより、鋼板 11 と錫めっき層 12 との間に錫-鉄合金層を形成させてもよい。本実施形態では、このリフロー処理を施すことにより、得られる錫めっき鋼板 10 は、鋼板 11 上に、錫-鉄合金層と、錫めっき層 12 とがこの順で形成されたものとなり、耐食性が向上する。なお下地にニッケルめっき層が存在する場合は、このリフロー処理により、鋼板 11 と錫めっき層 12 との間に、錫-ニッケル、錫-ニッケル-鉄の合金も形成されうる。

[0017] 本実施形態では、以上のようにして得られる錫めっき鋼板 10 は、通常、表面が酸素により酸化され、表面に SnO_x ($x = 1 \sim 3$) からなる酸化膜層

が形成される。この SnO_x からなる酸化膜層は、膜量が多すぎると錫めっき鋼板 10 上に形成するリン酸化合物層 20 の密着性が低下する傾向がある一方で、膜量が少なすぎると錫めっき鋼板 10 が硫化黒変し易くなってしまう傾向があるため、適度な膜量に調整することが望ましい。そのため、本実施形態では、錫めっき鋼板 10 に対して、表面の酸化膜層の一部又は全部を除去して酸化膜層の膜量を調整する処理を行ってもよい。たとえば、錫めっき鋼板 10 に対して、炭酸ナトリウムや炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩アルカリ水溶液を用いて、電流密度 $0.5 \sim 2.0 \text{ A/dm}^2$ 、通電時間 $0.1 \sim 1.0$ 秒の条件で陰極電解処理及び陽極電解処理の少なくとも一方を行うことで、錫めっき鋼板 10 の表面の酸化膜層を除去する処理を行ってもよい。また、錫めっき鋼板 10 を、塩酸などの酸性水溶液に浸漬させる処理を行うことで、錫めっき鋼板 10 の表面の酸化膜層を除去する処理を行ってもよい。この際には、錫めっき鋼板 10 を酸性水溶液に浸漬させる時間は、好ましくは 2 秒以下である。錫めっき鋼板 10 を酸性水溶液に浸漬させる時間を上記範囲とすることにより、錫めっき層 12 の金属錫部分の溶解を抑制しながら、 SnO_x からなる酸化膜層を効率的に除去できる。

[0018] 鋼板 11 上に形成する錫めっき層 12 の厚みは、特に限定されず、製造する表面処理鋼板 1 の使用用途に応じて適宜選択すればよいが、錫量で、好ましくは 0.5 g/m^2 以上、より好ましくは $0.5 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ である。ニッケルめっき層を設ける場合もニッケルめっき層の厚みは特に限定されず、ニッケルめっき層の厚みは、ニッケル量で、好ましくは $0.01 \sim 1.5 \text{ g/m}^2$ である。ニッケルめっきを粒状とする場合、粒状のニッケルの平均粒子径は $0.01 \sim 0.7 \mu\text{m}$ が好ましい。

[0019] 錫めっき鋼板 10 の総厚は、特に限定されず、製造する表面処理鋼板 1 の使用用途に応じて適宜選択すればよいが、好ましくは $0.07 \sim 0.4 \text{ mm}$ である。

[0020] <リン酸化合物層 20>

リン酸化合物層 20 は、リン酸錫を含有する層であり、上述した錫めっき

鋼板 10 に対して、リン酸イオンを含む水溶液である浸漬処理液に浸漬させる処理（以下、「浸漬処理」という。）を行うことにより形成される。本実施形態では、錫めっき鋼板 10 を上記浸漬処理液に浸漬させる際において、電解処理（錫めっき鋼板 10 及び対極を用意して、浸漬処理液中においてこれらを通電させる処理）は行わない。

[0021] 本実施形態では、錫めっき鋼板 10 に対して上記浸漬処理を行うことで、図 2 における左の図に示すように、錫めっき鋼板 10 から錫が溶解して 2 価の錫イオン (Sn^{2+}) が発生する。

[0022] なお、図 2 は、錫めっき鋼板 10 上に、リン酸化合物層 20 及びアルミニウム酸素化合物層 30 が形成される様子を示した概念図である。図 2 における左の図では、錫めっき鋼板 10 を、リン酸イオンを含む浸漬処理液に浸漬させた際の反応の一例を示した。また、図 2 における中央の図では、リン酸化合物層 20 として形成された $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ 等のリン酸錫に対して、アルミニウム酸素化合物層 30 を形成するための陰極電解処理を施す様子を示した。図 2 における右の図では、錫めっき鋼板 10 上に、リン酸化合物層 20 としてのリン酸錫化合物及び AlPO_4 、並びにアルミニウム酸素化合物層 30 としての AlPO_4 並びに $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{Al}(\text{OH})_3$ が形成された様子を示す図である。なお、本実施形態では、 AlPO_4 は、リン酸化合物層 20 及びアルミニウム酸素化合物層 30 のいずれにも含有される。

[0023] 本実施形態では、図 2 に示すように、錫めっき鋼板 10 から発生した錫イオン Sn^{2+} は、浸漬処理液中のリン酸イオン等と反応して、 $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ 等のリン酸錫として錫めっき鋼板 10 上に析出する。また、錫めっき鋼板 10 から発生した錫イオン Sn^{2+} は、酸化錫 (SnO_x) としても錫めっき鋼板 10 上に析出する。

[0024] なお、リン酸を含む浸漬処理液中には、水溶液の pH に応じて、リン酸 (H_3PO_4)、第一リン酸イオン (H_2PO_4^-)、第二リン酸イオン (HPO_4^{2-})、第三リン酸イオン (PO_4^{3-})、亜リン酸 (H_2PHO_3)、亜リン酸イオン (HPHO_3^- 、 PHO_3^{2-}) などが存在する。本実施形態では、錫めっ

き鋼板 10 を、このような浸漬処理液に浸漬させることにより、図 2 の左の図に示すように、錫めっき層 12 の表面付近では、錫めっき層 12 の表面に形成された酸化錫が還元されて錫イオン Sn^{2+} が生成されるとともに、水酸化物イオン (OH^-) が生成されることで pH が上昇する。そして、この pH 上昇に応じて、浸漬処理液中には、リン酸 (H_3PO_4)、第一リン酸イオン (H_2PO_4^-)、亜リン酸 (H_2PHO_3) 及び亜リン酸イオン ($\text{H}\text{P}\text{H}\text{O}_3^-$ 、 $\text{P}\text{H}\text{O}_3^{2-}$) が主に存在すると考えられる。この際に、浸漬処理液中の錫イオン Sn^{2+} と、上述した第一リン酸イオン (H_2PO_4^-) 及び亜リン酸イオン ($\text{H}\text{P}\text{H}\text{O}_3^-$ 、 $\text{P}\text{H}\text{O}_3^{2-}$) 等とが結合して錫めっき鋼板 10 上に析出し、リン酸化合物層 20 が形成される。

[0025] 本実施形態では、上述した浸漬処理によりリン酸錫を含有するリン酸化合物層 20 を形成することで、得られる表面処理鋼板 1 は、耐硫化黒変性に優れたものとなる。さらに、本実施形態では、上述した浸漬処理によりリン酸錫を含有するリン酸化合物層 20 を形成することで、表面処理鋼板 1 の表面に有機材料からなる被覆層 40 を形成した場合に、被覆層 40 の密着性が優れたものとなる。すなわち、表面処理鋼板 1 上に、直接アルミニウム酸素化合物層 30 を形成した場合には、焼付け塗装等により被覆層 40 を形成すると、焼付けの熱により表面処理鋼板 1 の錫めっき層 12 を覆う酸化膜層が成長し、この酸化膜層から、アルミニウム酸素化合物層 30 及び被覆層 40 が剥離してしまうことがある。これに対し、上述したリン酸化合物層 20 を形成することで、被覆層 40 を形成する際における、錫めっき層 12 を覆う酸化膜層の成長を抑制でき、その結果、表面処理鋼板 1 の表面に形成する被覆層 40 の密着性を向上させることができる。

[0026] さらに、本実施形態では、上述したように浸漬処理によりリン酸化合物層 20 を形成することで、リン酸化合物層 20 上に、良好なアルミニウム酸素化合物層 30 が形成されることになる。すなわち、本発明者等は、錫めっき鋼板 10 に浸漬処理を施すことで、上述したように、第一リン酸イオン (H_2PO_4^-) 及び亜リン酸イオン ($\text{H}\text{P}\text{H}\text{O}_3^-$ 、 $\text{P}\text{H}\text{O}_3^{2-}$) 等が錫イオンと反応

してリン酸錫が形成され、このリン酸錫の化学結合状態や表面形態が、後述するアルミニウム酸素化合物層 30 を電解処理により形成する際に用いる電解処理液に溶解し易いものとなるとの知見を得た。そして、このような知見に基づき、本発明者等は、アルミニウム酸素化合物層 30 を電解処理により形成する際に、電解処理液中において、リン酸化合物層 20 のリン酸錫が溶解することで生成されたリン酸イオンにより、アルミニウム酸素化合物層 30 として、酸やアルカリに対して難溶なリン酸塩が析出することを見出し、形成されるアルミニウム酸素化合物層 30 の耐食性を向上させることが可能となった。これにより、得られる表面処理鋼板 1 は、表面に有機材料を主成分とする被覆層 40 を形成しない場合でも、十分な耐食性を有するものとなり、被覆層 40 を形成しない無塗装用途の金属容器としても好適に用いることができる。なお、アルミニウム酸素化合物層 30 を形成するための電解処理として、陰極電解処理（リン酸化合物層 20 を形成した錫めっき鋼板 10 を陰極とする電解処理）を行う場合には、図 2 に示すように、陰極である錫めっき鋼板 10 の表面付近において、酸化錫等が還元されて錫イオン Sn^{2+} が生成されるとともに、水酸化物イオン (OH^-) が生成されることで pH が上昇する。ここで、電解処理液中のリン酸イオンは、電解処理液の pH が高いほど、第三リン酸イオン (PO_4^{3-}) の存在率が多くなる方に電離平衡が傾く。そして、この第三リン酸イオン (PO_4^{3-}) によりアルミニウム酸素化合物層 30 として析出するリン酸塩は、酸やアルカリに対して特に難溶なものとなり、形成されるアルミニウム酸素化合物層 30 の耐食性がより向上する。

[0027] なお、本実施形態の表面処理鋼板 1 では、上述したように、錫めっき鋼板 10 の錫めっき層 12 の一部が溶解してリン酸化合物層 20 が形成され、このリン酸化合物層 20 の一部が溶解してアルミニウム酸素化合物層 30 が形成されるため、錫めっき層 12 と、リン酸化合物層 20 と、アルミニウム酸素化合物層 30 とが、それぞれの境界付近で混ざり合うようにして構成されている。たとえば、本実施形態では、リン酸化合物層 20 及びアルミニウム

酸素化合物層 30 のいずれにも、リン酸錫及びリン酸アルミニウムが含有される場合もある。

[0028] リン酸化合物層 20 を形成するための浸漬処理液には、浸漬処理液中にリン酸イオンを生成するための化合物として、リン酸 (H_3PO_4)、リン酸二水素ナトリウム (NaH_2PO_4)、リン酸水素二ナトリウム (Na_2HPO_4)、亜リン酸 (H_3PO_3) などを用いることができる。これらのリン酸及びリン酸塩類は単独あるいはそれぞれを混合して用いてもよく、その中でも、リン酸とリン酸二水素ナトリウムとの混合物が、リン酸化合物層 20 としてリン酸錫を良好に析出させることができ、好適である。

[0029] 浸漬処理液中のリン酸イオンの濃度は、特に限定されないが、リン量で、好ましくは $5 \sim 200 \text{ g/L}$ である。浸漬処理液中のリン酸イオンの濃度を上記範囲とすることにより、錫めっき鋼板 10 上に、良好にリン酸錫を析出させることができる。

[0030] 浸漬処理液の pH は、好ましくは $1 \sim 4$ 、より好ましくは $1.3 \sim 3.7$ である。pH 1 未満とすると、形成させたリン酸錫が溶解してしまうおそれがある。一方、pH 4 超とすると、錫めっき鋼板 10 の表面の酸化膜層の溶解が不十分となり易く、酸化膜層が多く残存している部分にはリン酸化合物層 20 が形成され難いことから、錫めっき鋼板 10 上に均質なリン酸化合物層 20 を形成できなくなるおそれがある。また、pH 4 超の場合には、形成させたリン酸錫が、アルミニウム酸素化合物層 30 を形成するための電解処理液に溶解し難くなり、アルミニウム酸素化合物層 30 に適切にリン酸塩を含有させることができず、上述したアルミニウム酸素化合物層 30 の耐食性を向上させる効果が十分に得られないおそれがある。

[0031] 浸漬処理液の温度は、好ましくは $35 \sim 55^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $40 \sim 50^\circ\text{C}$ である。温度が低過ぎると、リン酸化合物層 20 が形成され難くなるおそれがある。一方、温度が高過ぎると、形成されるリン酸化合物層 20 は不均一となって斑紋が発生し、品質上は問題ないものの、外観品質が低下するおそれがある。

[0032] <アルミニウム酸素化合物層 30>

本実施形態では、リン酸化合物層 20 を形成した錫めっき鋼板 10 について、適宜水洗を行った後、Al イオンを含む電解処理液中で電解処理を行うことで、リン酸化合物層 20 上にアルミニウム酸素化合物を析出させてアルミニウム酸素化合物層 30 を形成する。電解処理の方法としては、陽極電解処理及び陰極電解処理のいずれでもよいが、良好にアルミニウム酸素化合物層 30 を形成できるという観点より、陰極電解処理が好ましい。

[0033] アルミニウム酸素化合物層 30 を形成するための電解処理液中の Al イオンの含有量は、形成しようとするアルミニウム酸素化合物層 30 の皮膜量に応じて適宜選択することができるが、Al 原子の質量濃度で、好ましくは 0.5 ~ 10 g/l、より好ましくは 1 ~ 5 g/l である。電解処理液中の Al イオンの含有量を上記範囲とすることにより、電解処理液の安定性を向上させるとともに、アルミニウム酸素化合物の析出効率を向上させることができる。

[0034] 本実施形態では、アルミニウム酸素化合物層 30 の形成に用いる電解処理液には硝酸イオンを添加してもよい。電解処理液に硝酸イオンを添加する場合には、電解処理液における硝酸イオンの含有量は、好ましくは 11,500 ~ 25,000 重量 ppm である。硝酸イオンの含有量を上記範囲とすることにより、電解処理液の導電率を適切な範囲に調整することができる。

[0035] また、アルミニウム酸素化合物層 30 の形成に用いる電解処理液には、F イオンが含まれていないことが好ましい。アルミニウム酸素化合物層 30 の形成に用いる電解処理液について、F イオンを含まないようにすることにより、粒径が小さく緻密なアルミニウム酸素化合物層 30 を形成することができる。得られる表面処理鋼板 1 を耐硫化黒変性に優れたものとすることができる。F イオンが電解処理液中に含まれていると、SnF₂ を形成し、これがアルミニウム酸素化合物層 30 にとりこまれてしまい、耐硫化黒変性および耐食性を低下させてしまう。

[0036] なお、上記電解処理液は、実質的に F イオンが含まれていないものであれ

ばよく、不純物量程度であればフイオンを含んでいてもよい。すなわち、フ原子は工業用水中等にもわずかに含まれるものであるため、電解処理液にこのようなフ原子に由来するフイオンが混入することがある。この際には、電解処理液中のフイオンとしては、金属と錯イオンを形成しているフイオンや、遊離しているフイオンなどが存在し、これらのフイオンの合計量が、好ましくは50重量ppm以下、より好ましくは20ppm以下、さらに好ましくは5ppm以下であれば、電解処理液に含まれるフイオンの量は不純物量程度であり、電解処理液には実質的にフイオンが含まれていないと判断できる。

[0037] なお、本発明においては、電解処理液中のフイオン及び硝酸イオンの含有量を測定する方法としては、たとえば、イオンクロマトグラフィーにより定量分析することで測定する方法が挙げられる。

[0038] また、アルミニウム酸素化合物層30を形成するための電解処理液には、有機酸（クエン酸、乳酸、酒石酸、グリコール酸など）や、ポリアクリル酸、ポリイタコン酸、フェノール樹脂などのうち、少なくとも1種以上の添加物が添加されていてもよい。本実施形態では、電解処理液にこれらの添加物を単独又は組み合わせて適宜添加することにより、形成されるアルミニウム酸素化合物層30に有機材料を含有させることができ、これにより、アルミニウム酸素化合物層30上に形成する被覆層40の密着性を向上させることができる。

[0039] また、アルミニウム酸素化合物層30を形成するための電解処理液については、リン酸イオンの含有量を調整することが望ましく、電解処理液におけるリン酸イオンの含有量は、リン量で、好ましくは0.55g/L以下、より好ましくは0.33g/L以下、さらに好ましくは0.11g/Lである。

[0040] すなわち、本実施形態では、電解処理によりアルミニウム酸素化合物層30を形成する際には、アルミニウム酸素化合物層30の形成に用いる電解処理液中に、リン酸化合物層20からリン酸錫等が溶解し、リン酸イオンが発

生することとなる。そして、発生したリン酸イオンの量が多すぎると、リン酸イオンが Al^{3+} イオンと結合してリン酸アルミニウムとして電解処理液中に沈殿することとなり、これにより、電解処理液において、アルミニウム酸素化合物層30の形成に用いる Al^{3+} イオンの量が減少してしまい、アルミニウム酸素化合物層30の形成効率が低下する。また、電解処理液中にリン酸アルミニウムが沈殿することで、形成されるアルミニウム酸素化合物層30は不均一となって斑紋が発生し、品質上は問題ないものの、外観品質が低下する傾向にある。

[0041] これに対し、アルミニウム酸素化合物層30を形成するための電解処理液におけるリン酸イオンの含有量を上記範囲とすることで、形成されるアルミニウム酸素化合物層30が均一なものとなり、得られる表面処理鋼板1の外観品質が向上する。

[0042] 電解処理によりアルミニウム酸素化合物層30を形成する際には、通電と通電停止のサイクルを繰り返す断続電解方式を用いることが好ましく、この際においては、基材に対するトータルの通電時間（通電及び通電停止のサイクルを複数回繰り返した際の合計の通電時間）は、好ましくは1.5秒以下、より好ましくは1秒以下である。通電と通電停止のサイクル数は1～10回が好ましく、アルミニウム酸素化合物層30中のアルミニウム含有量が適切なものとなるように通電時間とともに調整すればよい。アルミニウム酸素化合物層30中のアルミニウムの適切な含有量としては、好ましくは3～40 mg/m²、より好ましくは5～20 mg/m²、さらに好ましくは5～15 mg/m²、特に好ましくは5.7～10.0 mg/m²である。

[0043] また、アルミニウム酸素化合物層30を形成する際には、基材に対して設置する対極板としては、電解処理を実施している間に電解処理液に溶解しないものであれば何でもよいが、酸素過電圧が小さく電解処理液に溶解し難いという点より、酸化イリジウムで被覆されたチタン板、又は白金で被覆されたチタン板が好ましい。

[0044] 以上のようにして形成されるアルミニウム酸素化合物層30は、主に酸化

アルミニウム等により構成されるが、水酸化アルミニウム、リン酸塩も含まれる。なお、リン酸塩としては、たとえば、リン酸アルミニウムや、リン酸を含む酸素化合物 ($Al (PO_4)_y O_z$ など) が挙げられ、このリン酸塩は、以下のようにしてアルミニウム酸素化合物層 30 として析出する。すなわち、本実施形態では、上述したように、リン酸化合物層 20 を形成した錫めっき鋼板 10 に対して、 Al イオンを含む電解処理液により電解処理を行うと、リン酸化合物層 20 を構成するリン酸錫の一部が溶解し、これにより発生したリン酸イオンにより、リン酸アルミニウムや、リン酸を含む酸素化合物などのリン酸塩が析出する。また、アルミニウム酸素化合物層 30 の形成においては、リン酸化合物層 20 の溶解あるいは、リン酸化合物が被覆されていない錫めっきが露出した部分の溶解により、電解処理液中に錫イオン Sn^{2+} が生じるため、リン酸錫以外に一部酸化錫 (SnO_x) が、アルミニウム酸素化合物層 30 中に含まれる。本実施形態によれば、アルミニウム酸素化合物層 30 にリン酸塩を含有させることにより、アルミニウム酸素化合物層 30 に焼付け塗装により被覆層 40 を形成する際に、焼付け時の熱による錫めっき鋼板 10 の酸化膜層の成長を抑制でき、その結果、表面処理鋼板 1 の表面に形成する被覆層 40 の密着性を向上させることができる。

[0045] アルミニウム酸素化合物層 30 にリン酸塩を含有させることにより、このような効果が得られる理由としては、必ずしも明らかではないが、次のように考えられる。まず、上述したように、浸漬処理により得られたリン酸化合物層 20 は、含有するリン酸錫の化学結合状態や表面形態が、アルミニウム酸素化合物層 30 の形成に用いる電解処理液に溶解し易いものとなる。そして、アルミニウム酸素化合物層 30 を電解処理により形成する際に、電解処理液中において、リン酸化合物層 20 のリン酸錫が溶解することで生成されたリン酸イオンや亜リン酸イオン等により、アルミニウム酸素化合物層 30 としてリン酸塩が析出し、このリン酸塩の作用により、焼付け時の熱による錫めっき鋼板 10 の酸化膜層の成長を抑制でき、その結果、表面処理鋼板 1 の表面に形成する被覆層 40 の密着性が向上する。また、錫めっき鋼板 10

上にリン酸錫のみ形成した場合では、リン酸錫被膜は経時によって変質し、初期では塗装・焼付け工程での酸化膜の増加は抑制できるが、次第に脆弱なものとなり、被覆層40との密着性が低下すると考えられる。本発明ではアルミニウム酸素化合物層30を設けることにより、リン酸錫の変質を抑制し、被覆層40との密着性が良好になるものと考えられる。

[0046] アルミニウム酸素化合物層30におけるアルミニウムの含有量は、好ましくは $3 \sim 20 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $5 \sim 20 \text{ mg/m}^2$ 、さらに好ましくは $5 \sim 15 \text{ mg/m}^2$ 、特に好ましくは $5.7 \sim 10.0 \text{ mg/m}^2$ である。アルミニウム酸素化合物層30におけるアルミニウムの含有量が少なすぎると、焼付け塗装により有機材料からなる被覆層40を形成する際に、錫めっき鋼板10の表面の酸化膜層が増加し、これにより、酸化膜層からアルミニウム酸素化合物層30及び被覆層40が剥離し易くなる傾向にある。一方、アルミニウム酸素化合物層30におけるアルミニウムの含有量が多すぎると、アルミニウム酸素化合物層30が脆くなり凝集破壊するおそれがある。

[0047] また、上述したようにアルミニウム酸素化合物層30にはリン酸塩が含まれるが、アルミニウム酸素化合物層30にけるアルミニウム量 (mol/m^2) に対するリン量 (mol/m^2) の含有比 (P/AI) は、好ましくは $0.06 \sim 0.35$ 、より好ましくは $0.06 \sim 0.20$ である。上記含有比 (P/AI) が 0.06 未満であると、焼付け塗装により有機材料からなる被覆層40を形成する際に、焼付け時の熱により錫めっき鋼板10の表面の酸化膜層が成長し、これにより、酸化膜層からアルミニウム酸素化合物層30及び被覆層40が剥離し易くなる傾向にある。一方、上記含有比 (P/AI) が 0.35 超であると、形成されるアルミニウム酸素化合物層30は不均一となって斑紋が発生し、品質上は問題ないものの、外観品質が低下する傾向にある。

[0048] 以上のようにして、本実施形態の表面処理鋼板1が得られる。

[0049] 本実施形態の表面処理鋼板1では、鋼板11上に形成される各層（錫めっき層12、リン酸化合物層20及びアルミニウム酸素化合物層30）に含ま

れるリンの合計量は、好ましくは $0.4 \sim 10 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $0.4 \sim 2.3 \text{ mg/m}^2$ である。各層に含まれるリンの合計量が少なすぎると、焼付け塗装により有機材料からなる被覆層40を形成する際に、焼付け時の熱により錫めっき鋼板10の酸化膜層が成長し、これにより、酸化膜層からアルミニウム酸素化合物層30及び被覆層40が剥離し易くなる傾向にある。一方、各層に含まれるリンの合計が多すぎると、リン酸化合物層20においてリン酸錫の含有割合が増大し、このリン酸錫が絶縁体として作用するため、アルミニウム酸素化合物層30を形成する電解処理において、アルミニウム酸素化合物が不均一に析出し、形成されるアルミニウム酸素化合物層30に斑紋が発生し、品質上は問題ないものの、外観品質が低下する傾向にある。

[0050] なお、本実施形態では、鋼板11上に形成される各層に含まれるリンの合計量を測定する方法としては、たとえば、得られた表面処理鋼板1について、蛍光X線分析装置により定量分析する方法が挙げられる。

[0051] <金属容器>

本実施形態の表面処理鋼板1は、特に限定されないが、缶容器や缶蓋などの部材として用いることができる。表面処理鋼板1を缶容器や缶蓋などの部材として用いる場合には、表面処理鋼板1をそのまま用いて（表面に被覆層40を形成しない無塗装用途で用いて）、無塗装の缶容器や缶蓋として成形してもよいし、表面処理鋼板1のアルミニウム酸素化合物層30上に有機材料からなる被覆層40を形成してから缶容器や缶蓋などに成形してもよい。被覆層40を構成する有機材料としては、特に限定されず、表面処理鋼板1の用途（たとえば、特定の内容物を充填する缶容器などの用途）に応じて適宜選択すればよいが、熱可塑性樹脂や、熱硬化性樹脂などを挙げることができる。

[0052] 熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリルエステル共重合体、アイオノマー等のオレフィン系樹脂フィルム、ポリエチレン

テレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルムやポリ塩化ビニリデンフィルム等の未延伸フィルム又は二軸延伸したフィルム、又はナイロン6、ナイロン6, 6、ナイロン11、ナイロン12等のポリアミドフィルムなどを用いることができる。その中でも、イソフタル酸を共重合化してなる無配向のポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。また、このような被覆層40を構成するための有機材料は、単独で用いてもよく、異なる有機材料をブレンドして用いてもよい。

熱硬化性樹脂としては、エポキシフェノール樹脂、ポリエステル樹脂等を用いることができる。

[0053] 被覆層40として熱可塑性樹脂を被覆する場合、単層の樹脂層であってもよく、また同時押出等による多層の樹脂層であってもよい。多層のポリエステル樹脂層を用いる場合には、下地層、即ち表面処理鋼板1側に接着性に優れた組成のポリエステル樹脂を選択し、表層に耐内容物性、即ち耐抽出性やフレーバー成分の非吸着性に優れた組成のポリエステル樹脂を選択できるので有利である。

多層ポリエステル樹脂層の例を示すと、表層／下層として表示して、ポリエチレンテレフタレート／ポリエチレンテレフタレート・イソフタレート、ポリエチレンテレフタレート／ポリエチレン・シクロヘキシレンジメチレン・テレフタレート、イソフタレート含有量の少ないポリエチレンテレフタレート・イソフタレート／イソフタレート含有量の多いポリエチレンテレフタレート・イソフタレート、ポリエチレンテレフタレート・イソフタレート／[ポリエチレンテレフタレート・イソフタレートとポリブチレンテレフタレート・アジペートとのブレンド物]等であるが、勿論上記の例に限定されない。表層：下層の厚み比は、5：95～95：5の範囲にあるのが望ましい。

[0054] 上記被覆層40には、それ自体公知の樹脂用配合剤、例えば非晶質シリカ等のアンチブロッキング剤、無機フィラー、各種帯電防止剤、滑剤、酸化防止剤（例えばトコフェノール等）、紫外線吸収剤等を公知の処方に従って配

合することができる。

[0055] 本発明により得られる表面処理鋼板 1 に形成する被覆層 40 の厚みとしては、熱可塑性樹脂被覆で一般に $3 \sim 50 \mu\text{m}$ 、特に $5 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましく、塗膜の場合には、焼付け後の厚みが $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、特に $3 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。厚みが上記範囲を下回ると、耐腐食性が不十分となり、厚みが上記範囲を上回ると加工性の点で問題を生じやすい。

[0056] 本発明により得られる表面処理鋼板 1 への被覆層 40 の形成は任意の手段で行うことができ、例えば、熱可塑性樹脂被覆の場合は、押出コート法、キャストフィルム熱接着法、二軸延伸フィルム熱接着法等により行うことができる。

[0057] 表面処理鋼板 1 に対するポリエステル樹脂の熱接着は、溶融樹脂層が有する熱量と、表面処理鋼板 1 が有する熱量とにより行われる。表面処理鋼板 1 の加熱温度は、一般に $90^\circ\text{C} \sim 290^\circ\text{C}$ 、特に $100^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$ の温度が適当であり、一方ラミネートロールの温度は $10^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲が適当である。

また、表面処理鋼板 1 上に形成する被覆層 40 は、T-ダイ法やインフレーション製膜法で予め製膜されたポリエステル樹脂フィルムを表面処理鋼板 1 に熱接着させることによっても形成することができる。フィルムとしては、押し出したフィルムを急冷した、キャスト成形法による未延伸フィルムを用いることもでき、また、このフィルムを延伸温度で、逐次或いは同時二軸延伸し、延伸後のフィルムを熱固定することにより製造された二軸延伸フィルムを用いることもできる。

[0058] 本発明の表面処理鋼板 1 は、表面に被覆層 40 を形成して有機材料被覆鋼板を得た後、これを加工することにより缶容器として成形することができる。缶容器としては、特に限定されないが、たとえば、図 3 (A) に示すシームレス缶 5 (ツーピース缶) や、図 3 (B) に示すスリーピース缶 5a (溶接缶) が挙げられる。なお、シームレス缶 5 を構成する胴体 51 及び上蓋 5

2、並びにスリーピース缶5 aを構成する胴体5 1 a、上蓋5 2 a及び下蓋5 3は、いずれも本実施形態の表面処理鋼板1に被覆層4 0を形成してなる有機材料被覆鋼板を用いて形成される。図3 (A)、3 (B)において、シームレス缶5及びスリーピース缶5 aの断面図は、上述した図1を、被覆層4 0が缶内面側になるように、90°回転させたものである。図3 (A)、3 (B)に示す缶5、5 aは、被覆層4 0が缶内面側になるように、絞り加工、絞り・再しぼり加工、絞り・再絞りによる曲げ伸ばし加工（ストレッチ加工）、絞り・再絞りによる曲げ伸ばし・しごき加工或いは絞り・しごき加工等の従来公知の手段に付すことによって製造することができる。

また、絞り・再絞りによる曲げ伸ばし加工（ストレッチ加工）、絞り・再絞りによる曲げ伸ばし・しごき加工等の高度な加工が施されるシームレス缶5においては、被覆層4 0が押出コート法による熱可塑性樹脂被覆から成るものであることが特に好ましい。

すなわち、かかる有機材料被覆鋼板は、加工密着性に優れていることから、過酷な加工に賦された場合にも被覆の密着性に優れ、優れた耐食性を有するシームレス缶を提供することができる。

[0059] 本発明の表面処理鋼板1は、上述したように、表面に被覆層4 0を形成して有機材料被覆鋼板を得た後、これを加工することにより缶蓋を製造することもできる。缶蓋としては、特に限定されないが、平蓋や、ステイ・オン・タブタイプのイージーオープン缶蓋やフルオープンタイプのイージーオープン缶蓋などが挙げられる。

実施例

[0060] 以下に、実施例を挙げて、本発明についてより具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。

なお、各特性の評価方法は、以下のとおりである。

[0061] <処理液の分析>

浸漬処理液及び電解処理液について、ICP発光分析装置（島津製作所社製、ICPE-9000）を用いてリン酸イオン濃度又はAlイオン濃度を

、イオンクロマトグラフ（ダイオネクス社製、DX-500）を用いてフイオン濃度及び硝酸イオン濃度を測定した。また、浸漬処理液及び電解処理液について、pHメーター（堀場製作所社製）を用いてpHを測定した。さらに、浸漬処理液及び電解処理液について、導電率計（ニッコー・ハンセン社製、CyberScan CON110）を用いて導電率を測定した。

[0062] <外観評価>

表面処理鋼板1の外観について、目視にて以下の基準で評価した。

○：表面処理鋼板1の表面の色味が均一であった。

×：表面処理鋼板1の表面に斑紋が発生していた。

[0063] <リン量及びアルミニウム量の測定>

表面処理鋼板1について、蛍光X線分析装置（リガク社製、ZSX100e）を用いて、鋼板11上に形成された各層に含まれるリン量及びアルミニウム量を mg/m^2 の単位で測定した。また、得られた測定値を、 mol/m^2 の単位に換算して、アルミニウム量（ mol/m^2 ）に対するリン量（ mol/m^2 ）の含有比（ P/AI ）を算出した。なお、リン量及びアルミニウム量の測定及び P/AI の算出は、後述する全ての実施例及び比較例について行った。

[0064] <塗料密着性評価>

表面処理鋼板1に被覆層40を形成してなる有機材料被覆鋼板について、温度 125°C で30分間のレトルト処理を行った後、5mm間隔で鋼板11に達する深さの碁盤目を入れ、テープで剥離し、剥離の程度を目視にて観察し、以下の基準で評価した。なお、塗料密着性評価は、後述する全ての実施例及び比較例について行った。

3点：目視で判定した結果、塗料の剥離が認められなかった。

2点：目視で判定した結果、塗料の剥離が $1/5$ 以下の面積率で認められた。

1点：目視で判定した結果、塗料の剥離が $1/5$ を超える面積率で認められた。

なお、塗料密着性評価においては、上記基準で評価が2点以上である場合に、表面処理鋼板1を、飲食缶用途として用いた際に十分な塗料密着性を有するものであると判断した。

[0065] <酸化膜層の成長の評価>

表面処理鋼板1について、温度205℃で30分間の熱処理を行い、熱処理前後における、錫めっき鋼板10の表面に形成された錫の酸化膜層の量をそれぞれ測定した。なお、酸化膜層の量は、酸化膜層を電気化学的還元により除去するのに要した電流量で評価した。電解液には1/1000Nの臭化水素溶液を用い、電流密度 $25\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の条件で電解を行った。酸化膜層の成長の評価は、熱処理後の酸化膜層の量を、熱処理前の酸化膜層の量で除した値（熱処理後の酸化膜層/熱処理前の酸化膜層）を算出することで行い、値が大きいほど熱処理により酸化膜層が成長し易いと評価した。なお、酸化膜層の成長の評価は、後述する全ての実施例及び比較例について行った。

○：熱処理後の酸化膜層/熱処理前の酸化膜層が1.2以下であった。

△：熱処理後の酸化膜層/熱処理前の酸化膜層が1.2を越え1.4以下であった。

×：熱処理後の酸化膜層/熱処理前の酸化膜層が1.4を越えた。

[0066] <耐硫化黒変性評価（モデル液）>

表面処理鋼板1に被覆層40を形成してなる有機材料被覆鋼板を、40mm角に切断した後、切断面を3mm幅テープで保護することで試験片を作製した。次いで、作製した試験片を空缶（東洋製罐社製、J280TULC）に入れ、その中に下記モデル液を試験片全部が浸漬するように充填した後、アルミ蓋で巻締め、温度130℃で5時間のレトルト処理を行った。

モデル液：リン酸二水素ナトリウム（ NaH_2PO_4 ）を3.0g/L、リン酸水素二ナトリウム（ Na_2HPO_4 ）を7.1g/L、L-システイン塩酸塩一水和物を6g/Lの濃度で含むpH7.0の水溶液

その後開缶し、試験片の黒変の程度を目視にて観察し、以下の基準で評価した。なお、耐硫化黒変性評価（モデル液）は、後述する全ての実施例及び

比較例について行った。

3点：目視で判定した結果、比較例3と比較して明らかに黒変の程度が薄かった。

2点：目視で判定した結果、比較例3と比較して黒変の程度が同等であった。

1点：目視で判定した結果、比較例3と比較して明らかに黒変の程度が濃かった。

なお、耐硫化黒変性評価（モデル液）においては、上記基準で評価が2点以上である場合に、表面処理鋼板1を、飲食缶用途として用いた際に十分な耐硫化黒変性を有するものであると判断した。

[0067] 《実施例1》

まず、鋼板11として低炭素冷延鋼板（板厚0.225mm）を準備した。

[0068] 次いで、準備した鋼板に対して、アルカリ脱脂剤（日本クエーカーケミカル社製、フォーミュラー618-TK2）の水溶液を用いて、60℃、10秒間の条件にて陰極電解処理を行うことにより脱脂した。次いで、脱脂した鋼板を水道水で水洗した後、酸洗処理剤（硫酸の5体積％水溶液）に、常温で5秒間浸漬させることで酸洗した。その後、水道水で水洗し、公知のフェロスタン浴を用いて、下記の条件にて鋼板に錫めっきを施し、鋼板の表面に錫量が2.8g/m²の錫めっき層12を形成させた。その後、錫めっき層12を形成した鋼板を水洗し、直流電流を流すことで発熱させて、錫の融点以上まで加熱後、水道水をかけて急冷させるリフロー処理を施して、錫めっき鋼板10を作製した。

浴温：40℃

電流密度：10A/dm²

陽極材料：市販の99.999％金属錫

トータル通電時間：5秒（通電時間1秒、停止時間0.5秒を1サイクルとした際における、サイクル数5回）

[0069] そして、得られた錫めっき鋼板 10 を、下記条件にて浸漬処理液に浸漬させることにより、錫めっき鋼板 10 上にリン酸化合物層 20 を形成した。

浸漬処理液：亜リン酸を濃度 10 g/L で溶解させた pH 1.3 の水溶液（表 1 の処理液 A）

浸漬処理液の温度：40℃

浸漬時間：3 秒

[0070] なお、リン酸化合物層 20 の形成に用いた浸漬処理液について、上述した方法にしたがって、処理液の分析を行った。結果を表 1 に示す。表 1 においては、溶解させたリン酸化合物の濃度に応じて算出したリン原子の濃度（g/L）を、併せて示した。実施例 1 については、リン酸化合物層 20 の形成には表 1 の処理液 A で示す浸漬処理液を用いた。同様に、後述する実施例 2，3 については処理液 B を、後述する実施例 4，6 については処理液 C を、後述する実施例 5 については処理液 D を、それぞれ用いた。また、錫めっき鋼板 10 上にリン酸化合物層 20 を形成した際の浸漬処理液の温度、及び浸漬時間の条件を表 2 に示した。

[0071]

[表1]

表 1

	溶解量 (g/L)					濃度 (g/L)				pH	導電率 (mS/cm)
	リン酸	リン酸 二水素ナトリウム	リン酸 水素二ナトリウム	リン酸 三ナトリウム	亜リン酸	Alイオン	硝酸イオン	Fイオン	リン		
処理液A					10				3.2	1.3	21.3
処理液B	30	30							17.2	1.8	10.2
処理液C	10	30							10.9	2.4	16.8
処理液D	10	30		7					12.1	3.7	18.2
処理液E	10		30						9.7	6.4	22.9
処理液F						1.5	15.3	0		3.0	14

[0072]

[表2]

表 2

	リン酸化合物層形成の浸漬処理			アルミニウム酸素化合物層形成の電解処理			
	処理液	浸漬条件		処理液	電解条件		
		温度 (°C)	時間 (sec)		電流密度 (A/dm ²)	サイクル数	トータル通電時間 (sec)
実施例1	A	40	3	E	4	1	0.3
実施例2	B	40	3	E	4	1	0.3
実施例3	B	40	3	E	4	1	0.5
実施例4	C	40	3	E	4	1	0.3
実施例5	D	40	4	E	4	1	0.3
実施例6	C	40	2	E	4	2	0.6
比較例1	E	40	5	E	4	1	0.3
比較例2	C	30	3	E	4	1	0.3
比較例3				E	4	1	0.3

[0073] 次いで、リン酸化合物層20が形成された錫めっき鋼板10を水洗した後、下記条件にて、電解処理液に浸漬させて、電解処理液を攪拌しながら、極間距離17mmの位置に配置した酸化イリジウム被覆チタン板を陽極として、陰極電解処理を施すことにより、アルミニウム酸素化合物層30を形成した。その後すぐに、流水による水洗及び乾燥を行うことで、錫めっき鋼板10上にリン酸化合物層20及びアルミニウム酸素化合物層30がこの順で形

成された表面処理鋼板 1 を得た。なお、アルミニウム酸素化合物層 30 の形成に用いた電解処理液について、上述した方法にしたがって、処理液の分析を行った。結果を表 1 に示す。後述するすべての実施例及び比較例については、アルミニウム酸素化合物層 30 の形成には表 1 の処理液 F で示す電解処理液を用いた。また、アルミニウム酸素化合物層 30 を形成する際の電解処理の条件を表 2 に示した。

電解処理液：Al 化合物として硝酸アルミニウムを溶解させ、Al イオン濃度 1, 500 重量 ppm、硝酸イオン濃度 15, 000 重量 ppm とし、F イオン濃度が 0 重量 ppm である pH 3. 0 の水溶液（表 1 の処理液 F）

電解処理液の温度：40℃

電流密度：4 A / dm²

トータル通電時間：0. 3 秒（通電時間 0. 3 秒、サイクル数 1 回）

[0074] そして、得られた表明処理鋼板 1 について、上述した方法に従って、リン量及びアルミニウム量の測定を行った。結果を表 3 に示す。

[0075] 次に、表面処理鋼板 1 について、温度 190℃ で 10 分間の熱処理を行った後に、焼付け乾燥後の塗膜厚が 70 mg / dm² となるようにエポキシフェノール系塗料を塗装後、温度 200℃ で 10 分間の焼付けを行うことで、表面処理鋼板 1 上に被覆層 40 を形成してなる有機材料被覆鋼板を得た。次に、得られた有機材料被覆鋼板について、上述した方法にしたがって、塗料密着性評価、耐硫化黒変性評価（モデル液）、酸化膜層の成長の評価及び外観評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0076] 《実施例 2》

錫めっき鋼板 10 上にリン酸化合物層 20 を形成する際において、浸漬処理液としてリン酸を濃度 30 g / L で、リン酸二水素ナトリウムを濃度 30 g / L でそれぞれ溶解させた pH 1. 8 の水溶液（表 1 の処理液 B）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして表面処理鋼板 1 及び有機材料被覆鋼板を作製し、同様に評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0077] 《実施例 3》

リン酸化合物層 20 上にアルミニウム酸素化合物層 30 を形成する際において、トータル通電時間を 0.5 秒とした以外は、実施例 2 と同様にして表面処理鋼板 1 及び有機材料被覆鋼板を作製し、同様に評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0078] 《実施例 4》

錫めっき鋼板 10 上にリン酸化合物層 20 を形成する際において、浸漬処理液としてリン酸を濃度 10 g/L で、リン酸二水素ナトリウムを濃度 30 g/L でそれぞれ溶解させた pH 2.4 の水溶液（表 1 の処理液 C）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして表面処理鋼板 1 及び有機材料被覆鋼板を作製し、同様に評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0079] 《実施例 5》

錫めっき鋼板 10 上にリン酸化合物層 20 を形成する際において、浸漬処理液としてリン酸を濃度 10 g/L で、リン酸二水素ナトリウムを濃度 30 g/L で、リン酸三ナトリウムを濃度 7 g/L でそれぞれ溶解させた pH 3.7 の水溶液（表 1 の処理液 D）を用い、浸漬時間を 4 秒にした以外は、実施例 1 と同様にして表面処理鋼板 1 及び有機材料被覆鋼板を作製し、同様に評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0080] 《実施例 6》

錫めっき鋼板 10 上にリン酸化合物層 20 を形成する前に、錫めっき鋼板 10 を、塩酸を含む水溶液に浸漬させた。その後、錫めっき鋼板 10 上にリン酸化合物層 20 を形成する際における浸漬時間を 2 秒とし、リン酸化合物層 20 上にアルミニウム酸素化合物層 30 を形成する際のサイクル数を 2、トータル通電時間を 0.6 秒とした以外は、実施例 4 と同様にして表面処理鋼板 1 及び有機材料被覆鋼板を作製し、同様に評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0081] 《比較例 1》

錫めっき鋼板 10 上にリン酸化合物層 20 を形成する際において、浸漬処

理液としてリン酸を濃度 10 g/L で、リン酸二水素ナトリウムを濃度 30 g/L をそれぞれ溶解させた pH 6.4 の水溶液（表 1 の処理液 E）を用い、浸漬時間を 5 秒にした以外は、実施例 1 と同様にして表面処理鋼板 1 及び有機材料被覆鋼板を作製し、同様に評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0082] 《比較例 2》

錫めっき鋼板 10 上にリン酸化合物層 20 を形成する際において、浸漬処理液の温度を 30℃とした以外は、実施例 4 と同様にして表面処理鋼板 1 及び有機材料被覆鋼板を作製し、同様に評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0083] 《比較例 3》

リン酸化合物層 20 を形成することなく、錫めっき鋼板 10 上に、直接、実施例 1 と同様の方法でアルミニウム酸素化合物層 30 及び被覆層 40 をこの順で形成することで表面処理鋼板及び有機材料被覆鋼板を得た。そして、得られた表面処理鋼板及び有機材料被覆鋼板について、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0084]

[表3]

	表面処理鋼板					評価結果			
	リン量 (mg/m ²)	アルミニウム量 (mg/m ²)	リン量 (mmol/m ²)	アルミニウム量 (mmol/m ²)	P/Al	塗料 密着性	耐硫化 黒変性	酸化膜層の成長	外観
実施例1	0.6	5.8	0.02	0.21	0.09	3	3	○	○
実施例2	0.4	6.2	0.01	0.23	0.06	3	3	○	○
実施例3	0.5	5.7	0.02	0.21	0.08	3	3	○	○
実施例4	0.4	5.8	0.01	0.21	0.06	3	2	○	○
実施例5	0.7	8.2	0.02	0.30	0.07	3	2	○	○
実施例6	2.3	10.0	0.07	0.37	0.20	3	2	○	○
比較例1	0.1	7.3	0.00	0.27	0.01	1	1	△	○
比較例2	0.2	6.8	0.01	0.25	0.03	1	1	△	○
比較例3		10.2		0.38		1	基準	×	○

表 3

[0085] 《考 察》

表3に示すように、錫めっき鋼板10に対して浸漬処理を施すことでリン量が0.4～10mg/m²であるリン酸化合物層20を形成し、このリン酸化合物層20上にアルミニウム酸素化合物層30を形成した実施例1～6は、塗料密着性評価、耐硫化黒変性評価（モデル液）、酸化膜層の成長の評価及び外観評価の結果がいずれも良好であり、外観品質に優れるとともに、被

覆層 4 0 の密着性、耐食性及び耐硫化黒変性に優れ、長期にわたって使用される金属容器等の用途に好適であることが確認された。

[0086] 一方、表 3 に示すように、リン酸化合物層およびアルミニウム酸素化合物層中のリン量が 0.2 mg/m^2 以下である比較例 1 および 2 は、塗料密着性評価および耐硫化黒変性評価の結果がいずれも悪く、被覆層 4 0 の密着性に劣ること、実内容物適性に劣ることが確認された。また、浸漬処理によるリン酸化合物層 2 0 を形成することなく、錫めっき鋼板 1 0 上に、直接、アルミニウム酸素化合物層 3 0 を形成した比較例 3 は、塗料密着性評価及び酸化膜層の成長の評価の結果がいずれも悪く、被覆層 4 0 の密着性に劣ることが確認された。

符号の説明

- [0087] 1 … 表面処理鋼板
- 1 0 … 錫めっき鋼板
 - 1 1 … 鋼板
 - 1 2 … 錫めっき層
 - 2 0 … リン酸化合物層
 - 3 0 … アルミニウム酸素化合物層
 - 4 0 … 被覆層

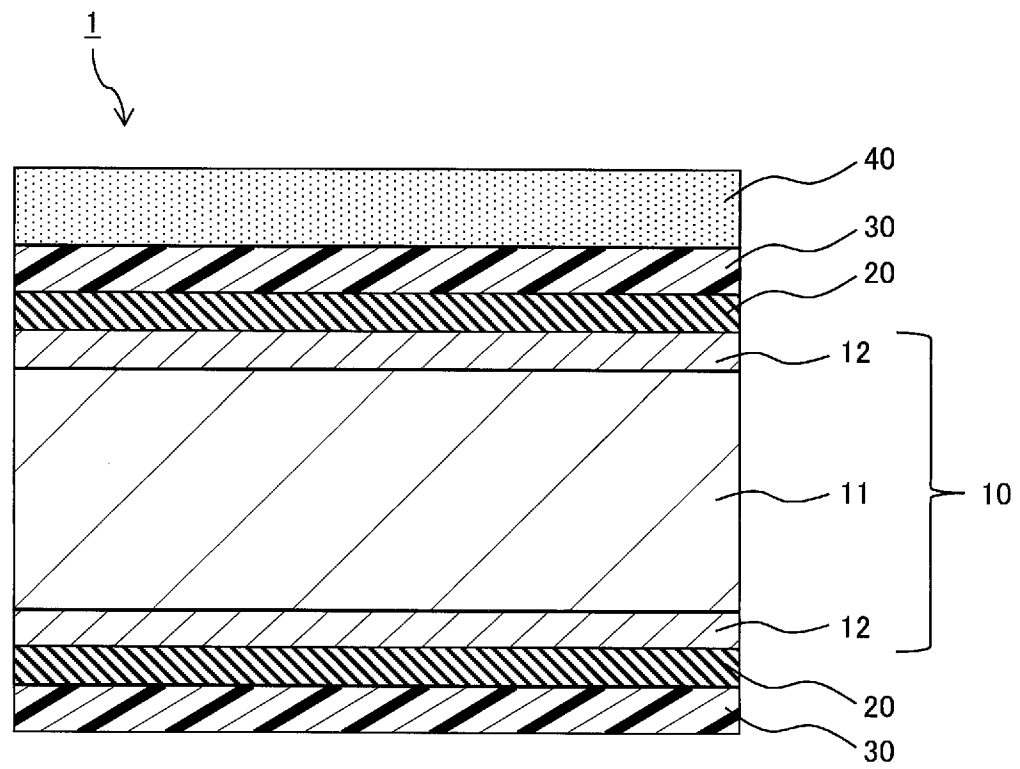
請求の範囲

- [請求項1] 鋼板上に錫めっきを施してなる錫めっき鋼板に対して、リン酸イオンを含む浸漬処理液に電解処理を行わずに浸漬させる浸漬処理をすることにより、前記錫めっき鋼板上にリン量が $0.4 \sim 10 \text{ mg/m}^2$ であるリン酸化合物層を形成するリン酸化合物層形成工程と、
- 前記リン酸化合物層上に、アルミニウムを含む電解処理液を用いた電解処理によりアルミニウム酸素化合物層を形成するアルミニウム酸素化合物層形成工程と、を有する表面処理鋼板の製造方法。
- [請求項2] 前記リン酸化合物層形成工程において、前記浸漬処理液として、 pH が $1.0 \sim 4.0$ である処理液を用いる請求項1に記載の表面処理鋼板の製造方法。
- [請求項3] 前記リン酸化合物層形成工程において、前記錫めっき鋼板を浸漬させる際の前記浸漬処理液の温度を $35 \sim 55^\circ\text{C}$ とする請求項1又は2に記載の表面処理鋼板の製造方法。
- [請求項4] 前記錫めっき鋼板上に形成する各層に含まれるアルミニウムの合計量を、 $3 \sim 40 \text{ mg/m}^2$ とする請求項1～3の何れか一項に記載の表面処理鋼板の製造方法。
- [請求項5] 前記アルミニウム酸素化合物層形成工程において、前記電解処理液として、リン酸の含有量がリン量で 0.55 g/L 以下である処理液を用いる請求項1～4の何れか一項に記載の表面処理鋼板の製造方法。
- [請求項6] 前記アルミニウム酸素化合物層形成工程において、前記電解処理液として、実質的にフッイオンを含まない処理液を用いる請求項1～5の何れか一項に記載の表面処理鋼板の製造方法。
- [請求項7] 前記錫めっき鋼板として、
- 前記鋼板と、前記鋼板上に形成された錫合金層と、前記錫合金層上に形成された、錫量が 0.5 g/m^2 以上の錫めっき層とからなる錫めっき鋼板を用いる請求項1～6の何れか一項に記載の表面処理鋼板

の製造方法。

[図1]

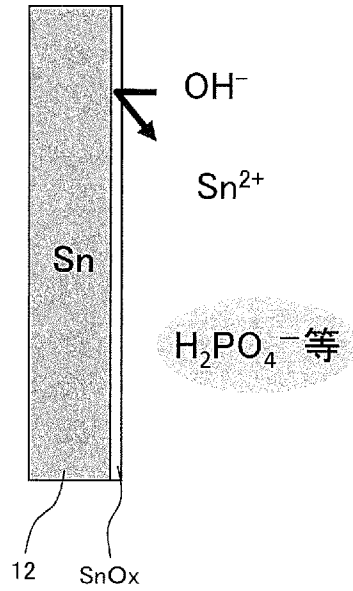
図 1



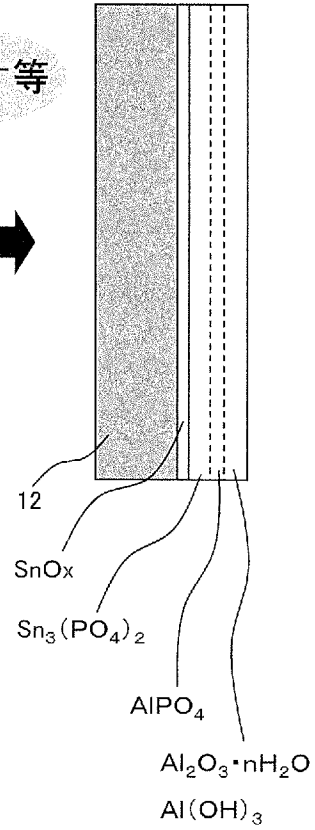
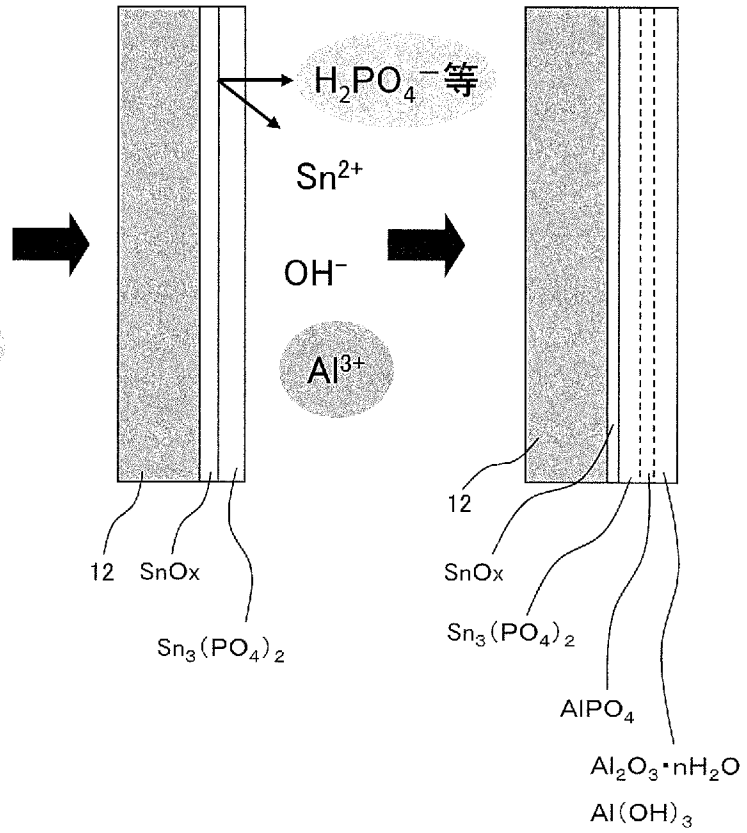
[図2]

図 2

浸漬処理
(リン酸)
→ pH上昇

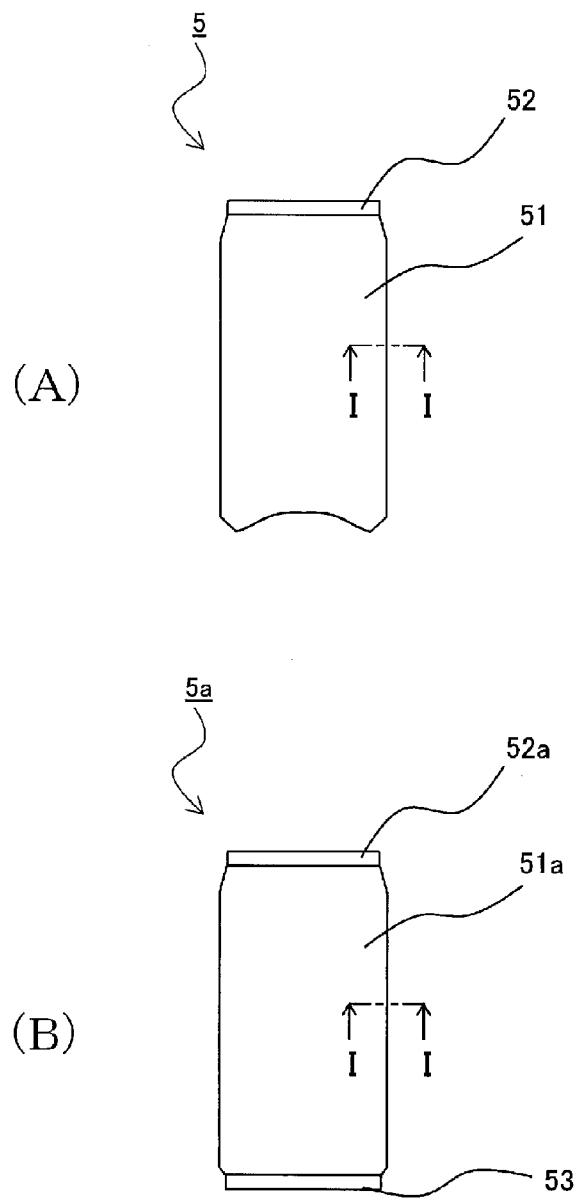


陰極電解処理
(アルミニウム)
→ pH上昇



[図3]

図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085948

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D9/08(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, C23C22/08(2006.01)i, C23C28/00(2006.01)i, C25D5/26(2006.01)i, C25D5/48(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)

C25D9/08, B32B9/00, B32B15/04, C23C22/08, C23C28/00, C25D5/26, C25D5/48

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.
A	JP 56-81696 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 03 July 1981 (03.07.1981), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2006-348360 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 28 December 2006 (28.12.2006), entire text (Family: none)	1-7



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
29 February 2016 (29.02.16)

Date of mailing of the international search report
08 March 2016 (08.03.16)

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/JP2015/085948

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-18835 A (JFE Steel Corp.), 28 January 2010 (28.01.2010), entire text & US 2011/0168563 A1 & US 2014/0102907 A1 & WO 2010/005042 A1 & EP 2312017 A1 & KR 10-2011-0017905 A & CN 102089462 A & TW 201016893 A & ES 2412781 T & KR 10-1290986 B1 & MY 152832 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C25D9/08(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, C23C22/08(2006.01)i, C23C28/00(2006.01)i, C25D5/26(2006.01)i, C25D5/48(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. C25D9/08, B32B9/00, B32B15/04, C23C22/08, C23C28/00, C25D5/26, C25D5/48

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
A	JP 56-81696 A（東洋鋼板株式会社）1981.07.03, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2006-348360 A（東洋製罐株式会社）2006.12.28, 全文 (ファミリーなし)	1-7

☑ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

29.02.2016

国際調査報告の発送日

08.03.2016

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）

向井 佑

4E

5078

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

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
A	JP 2010-18835 A (J F E スチール株式会社) 2010. 01. 28, 全文 & US 2011/0168563 A1 & US 2014/0102907 A1 & WO 2010/005042 A1 & EP 2312017 A1 & KR 10-2011-0017905 A & CN 102089462 A & TW 201016893 A & ES 2412781 T & KR 10-1290986 B1 & MY 152832 A	1-7