

(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
2020年6月18日(18.06.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/121899 A1

- (51) 国際特許分類:
C21D 9/46 (2006.01) C22C 38/38 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01) C23C 2/06 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) C23C 2/28 (2006.01)
C22C 38/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/047285
- (22) 国際出願日: 2019年12月3日(03.12.2019)
- (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 2018-232999 2018年12月12日(12.12.2018) JP
- (71) 出願人: J F E スチール株式会社(JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 秦 謙太郎(HATA Kentaro); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP).
松田 武士(MATSUDA Takeshi); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP).
吉田 昌浩(YOSHIDA Masahiro); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社知的財産部内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 熊坂 晃, 外(KUMASAKA Akira et al.); 〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目7番1号 J F E テクノリサーチ株式会社知的財産事業部内 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, DJ, DK, DM, DO,

(54) **Title:** HIGH-STRENGTH ZINC-PLATED STEEL SHEET HAVING TENSILE STRENGTH OF 1180 MPa OR MORE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND SURFACE TREATMENT SOLUTION

(54) 発明の名称: 1 1 8 0 M P a 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板およびその製造方法並びに表面処理液

(57) **Abstract:** Provided is a high-strength zinc-plated steel sheet having excellent delayed fracture resistance. A high-strength zinc-plated steel sheet having a coating film (x) on a surface thereof, wherein the coating film (x) contains an organic resin (a) and a metal salt (b) containing at least one group selected from a phosphate group, a phosphite group, a silicate group and a molybdate group, and does not contain a particulate component other than the metal salt (b) and having a largest particle diameter equal to or larger than the film thickness of the coating film (x). The metal salt (b) and Zn together form a chelate complex and, as the result, a dense passive coating film is formed on the surface of the steel sheet; the pH value falls within the range from 8 to 11 steadily due to the pH buffering effect of an ion containing the metal salt (b) and, as the result, the dissolution of Zn can be prevented and the generation of hydrogen on the base metal can be suppressed; and the coating layer (x) does not contain a microparticulate component other than the metal salt (b) and having a larger particle diameter and, therefore, it is possible to prevent the interface between each of the particles and the coating film (x) from becoming the point of origin of corrosion. As a result, the invasion of hydrogen into the inside of the steel sheet can be prevented and excellent delayed fracture resistance can be achieved.

(57) 要約: 耐遅れ破壊性に優れた高強度亜鉛めっき鋼板を提供する。高強度亜鉛めっき鋼板の表面に皮膜(x)を有し、この皮膜(x)は、有機樹脂(a)と、リン酸基、亜リン酸基、ケイ酸基、モリブデン酸基のうちの少なくとも1種を含む金属塩(b)を含有し、且つ前記金属塩(b)以外には最大粒子径が該皮膜(x)の膜厚以上の粒子成分を含有しない。金属塩(b)がZnとキレート錯体を形成することで鋼板表面に緻密な不働態皮膜が形成されること、金属塩(b)に含まれるイオンのpH緩衝効果によりpH8~11に安定することでZnの溶解が抑制され、地鉄上での水素発生が抑えられること、皮膜(x)が金属塩(b)以外の粒径の大きい微粒子成分を含有しないため、粒子と皮膜の界面が腐食の起点となることが防止されること、などの結果、鋼板内部への水素侵入が抑制され、優れた耐遅れ破壊性が得られる。

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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：

1180MPa以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板およびその製造方法並びに表面処理液

技術分野

[0001] 本発明は、1180MPa以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板およびその製造方法並びに表面処理液に関する。本発明は、主として自動車、建材用の強度部材に適した鋼板であって、耐遅れ破壊性に優れた1180MPa以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板およびその製造技術に関する。

背景技術

[0002] 近年、自動車のCO₂排出量の低減および安全性確保の観点から、自動車に用いられる鋼板は高強度化が図られており、引張強度が1180MPaを超えるような高強度鋼板の適用も進められている。

[0003] しかしながら、強度の高い鋼材では、遅れ破壊が発生することが知られており、特に高張力ボルトが使用環境中において破断することが、しばしば報告されている。遅れ破壊とは、高強度鋼材が静的な負荷応力（引張り強さ以下の負荷応力）を受けた状態で、ある時間が経過したとき、外見上はほとんど塑性変形を伴うことなく、突然脆性的な破壊が生じる現象である。遅れ破壊は、鋼材強度が高くなるほど生じやすく、特に引張強度が1180MPa以上の高強度鋼でより顕著となる。

[0004] 鋼板の場合、遅れ破壊は、プレス加工により所定の形状に成形したときの残留応力と、応力集中部における鋼の水素脆性により生じるものであることが知られている。この水素脆性の原因となる水素は、ほとんどの場合、外部環境から鋼中に侵入、拡散した水素であると考えられており、代表的には、鋼板の腐食の際に発生した水素が鋼中に侵入、拡散したものである。

[0005] 高強度鋼板におけるこのような遅れ破壊を防止するために、例えば、特許

文献1では、鋼板の組織や成分を調整することにより、遅れ破壊感受性を弱める検討がなされている。また、特許文献2では、遅れ破壊を防止する高強度合金化溶融亜鉛めっき鋼板に関する検討がなされている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2004-231992号公報

特許文献2：特開平6-145893号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、特許文献1の手法では、外部環境から鋼板内部に侵入する水素量は変化しないため、遅れ破壊の発生を遅らせることは可能であるが、遅れ破壊自体を防止することはできない。また、特許文献2の手法では、亜鉛めっきの犠牲防食効果により素地への水素の侵入が促進されるため、優れた耐遅れ破壊性は期待できない。

[0008] したがって本発明の目的は、以上のような従来技術の課題を解決し、耐遅れ破壊性に優れた1180MPa以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板を提供することにある。

[0009] また、本発明の他の目的は、上記のような優れた特性を有する1180MPa以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法および表面処理液を提供することにある。

なお、以下、本発明の「1180MPa以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板」を、単に「高強度亜鉛めっき鋼板」ともいう。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、使用環境中における亜鉛めっき鋼板の遅れ破壊を防止するために、鋼板内部に侵入する水素量を低減する手段について鋭意検討および研究を重ねた。その結果、亜鉛めっき鋼板の表面に特定の金属塩を含有し且つ他の特定の粒子成分を含まない樹脂皮膜を形成することにより、鋼板内部

への水素侵入が抑制され、優れた耐遅れ破壊性が得られることを見出した。

[0011] 本発明は、以上のような知見に基づきなされたものであり、その要旨は以下のとおりである。

[1] 引張強度が 1180 MPa 以上の亜鉛めっき鋼板（但し、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を含む。）の表面に皮膜（x）を含む皮膜を有し、該皮膜（x）は、有機樹脂（a）と、リン酸基、亜リン酸基、ケイ酸基、モリブデン酸基のうちの少なくとも1種を含む金属塩（b）を含有し、且つ前記金属塩（b）以外には最大粒子径が該皮膜（x）の膜厚以上の粒子成分を含有せず、膜厚が $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、皮膜（x）中での金属塩（b）の含有量が5質量%以上である、 1180 MPa 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板。

[2] 上記 [1] の高強度亜鉛めっき鋼板において、金属塩（b）が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウムのうちの少なくとも1種を含む金属塩である、 1180 MPa 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板。

[3] 上記 [1] または [2] の高強度亜鉛めっき鋼板において、金属塩（b）が、リン酸基、亜リン酸基、ケイ酸基のうちの少なくとも1種を含む金属塩である、 1180 MPa 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板。

[4] 上記 [1] ～ [3] のいずれかの高強度亜鉛めっき鋼板において、金属塩（b）の鋼板片面あたりの付着量が 50 mg/m^2 以上である、 1180 MPa 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板。

[5] 上記 [1] ～ [4] のいずれかの高強度亜鉛めっき鋼板において、金属塩（b）がトリポリリン酸二水素アルミニウムであり、皮膜（x）の膜厚が $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、皮膜（x）中でのトリポリリン酸二水素アルミニウムの含有量が17～45質量%である、 1180 MPa 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板。

[6] 上記 [1] ～ [5] のいずれかの高強度亜鉛めっき鋼板において、皮膜（x）は、導電性粒子および固体潤滑剤粒子を含有しない、 1180 MPa 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板。

[7] 上記 [1] ～ [6] のいずれかの高強度亜鉛めっき鋼板において、皮膜（

x) は、金属塩 (b) 以外の粒子成分を含有しない、1180MPa 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板。

[8] 上記 [1] ～ [7] のいずれかの高強度亜鉛めっき鋼板において、皮膜 (x) 中に存在する金属塩 (b) の含有量が40質量%以下である、1180MPa 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板。

[9] 上記 [1] ～ [8] のいずれかの高強度亜鉛めっき鋼板において、皮膜 (x) の膜厚が4.0 μm 以下である、1180MPa 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板。

[0012] [10] 引張強度が1180MPa 以上の亜鉛めっき鋼板 (但し、合金化溶解亜鉛めっき鋼板を含む。) の表面に皮膜 (x) を含む皮膜を有する1180MPa 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法であって、該皮膜 (x) は、有機樹脂 (a) と、リン酸基、亜リン酸基、ケイ酸基、モリブデン酸基のうちの少なくとも1種を含む金属塩 (b) を含有し、且つ前記金属塩 (b) 以外には最大粒子径が該皮膜 (x) の膜厚以上の粒子成分を含有せず、膜厚が0.3 μm 以上であり、皮膜 (x) 中での金属塩 (b) の含有量が5質量%以上であり、前記皮膜 (x) を、前記有機樹脂 (a) と、前記金属塩 (b) を含有し、且つ前記金属塩 (b) 以外には最大粒子径が形成すべき前記皮膜 (x) の膜厚以上の粒子成分を含有しない表面処理液を、前記皮膜 (x) を形成すべき表面に付着させることにより形成する、1180MPa 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[11] 上記 [10] の製造方法において、金属塩 (b) が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウムのうちの少なくとも1種を含む金属塩である、1180MPa 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[12] 上記 [10] または [11] の製造方法において、金属塩 (b) が、リン酸基、亜リン酸基、ケイ酸基のうちの少なくとも1種を含む金属塩である、1180MPa 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[13] 上記 [10] ～ [12] のいずれかの製造方法において、金属塩 (b) の鋼板片面あたりの付着量が50 mg/m^2 以上である、1180MPa 以上の引

張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[14] 上記 [10] ～ [13] のいずれかの製造方法において、金属塩 (b) がトリポリリン酸二水素アルミニウムであり、皮膜 (x) の膜厚が $1.0 \mu\text{m}$ 以上であり、皮膜 (x) 中でのトリポリリン酸二水素アルミニウムの含有量が 17 ～ 45 質量%である、1180 MPa 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[15] 上記 [10] ～ [14] のいずれかの製造方法において、皮膜 (x) は、導電性粒子および固体潤滑剤粒子を含有しない、1180 MPa 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[16] 上記 [10] ～ [15] のいずれかの製造方法において、表面処理液は、金属塩 (b) 以外の粒子成分を含有しない、1180 MPa 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[17] 上記 [10] ～ [16] のいずれかの製造方法において、皮膜 (x) 中に存在する金属塩 (b) の含有量が 40 質量%以下である、1180 MPa 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[18] 上記 [10] ～ [17] のいずれかの製造方法において、皮膜 (x) の膜厚が $4.0 \mu\text{m}$ 以下である、1180 MPa 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[0013] [19] 引張強度が 1180 MPa 以上の亜鉛めっき鋼板（但し、合金化熔融亜鉛めっき鋼板を含む。）の遅れ破壊を抑制するための皮膜 (x) を含む皮膜を前記亜鉛めっき鋼板の表面に形成するための表面処理液であって、有機樹脂 (a) と、リン酸基、亜リン酸基、ケイ酸基、モリブデン酸基のうちの少なくとも 1 種を含む金属塩 (b) を含有し、且つ前記金属塩 (b) 以外には最大粒子径が形成すべき前記皮膜 (x) の膜厚以上の粒子成分を含有せず、全固形分中での前記金属塩 (b) の含有割合が 5 質量%以上である、表面処理液。

[0014] [20] 上記 [1] ～ [9] のいずれかの高強度亜鉛めっき鋼板において、皮膜が、無機皮膜と前記無機皮膜上に形成された皮膜 (x) を含み、前記無機皮膜は、シラン化合物、ジルコニウム化合物から選ばれる少なくとも 1 種 (c)

成分)を含有し、前記(c)成分の鋼板片面あたりの付着量が $200 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ である、 1180 MPa 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板。

[21] 上記[10]～[18]のいずれかの製造方法において、皮膜が、無機皮膜と前記無機皮膜上に形成された皮膜(x)を含み、シラン化合物、ジルコニウム化合物から選ばれる少なくとも1種((c)成分)を含有する表面処理液を、前記亜鉛めっき鋼板に付着させることにより、前記(c)成分の鋼板片面あたりの付着量が $200 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ である前記無機皮膜を形成し、その後、前記無機皮膜の表面に前記皮膜(x)を形成する、 1180 MPa 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法。

発明の効果

[0015] 本発明の高強度亜鉛めっき鋼板は、耐遅れ破壊性に優れる。

本発明の高強度亜鉛めっき鋼板は、亜鉛めっき表面に形成される特定の皮膜により、腐食抑制を通じて鋼板内部への水素の侵入が抑制され、遅れ破壊が効果的に抑制される優れた耐遅れ破壊性を有する。

[0016] また、皮膜構成がより適正化された本発明の高強度亜鉛めっき鋼板は、優れた耐遅れ破壊性ととともに、良好な塗装後耐食性を有する。

[0017] また、皮膜構成がより適正化された本発明の高強度亜鉛めっき鋼板は、優れた耐遅れ破壊性ととともに、良好な塗膜密着性を有する。

[0018] また、本発明の高強度亜鉛めっき鋼板は、主として自動車、建材用の強度部材に適する。本発明の高強度亜鉛めっき鋼板は、鋼板の強度向上により鋼板の板厚を削減できるため、自動車分野、建材分野に適用する強度部材の重量削減が可能となる。

[0019] また、本発明の高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法と表面処理液によれば、上記のような優れた特性を有する高強度亜鉛めっき鋼板を安定して製造することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]実施例で用いた耐遅れ破壊性評価用試験片を模式的に示す図面

[図2]実施例において行った複合サイクル腐食試験の工程を示す説明図

[図3]実施例で用いた耐食性評価用試験片を模式的に示す図面

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明について、実施形態を示して説明する。ただし、本発明は、以下の実施形態に限定されない。

[0022] <第一実施形態>

本発明の第一実施形態にかかる高強度亜鉛めっき鋼板は、引張強度が1180MPa以上の亜鉛めっき鋼板（合金化溶融亜鉛めっき鋼板を含む。）の表面に、皮膜（x）を有する。前記皮膜（x）は特定の金属塩を含有する。

[0023] 本発明の高強度亜鉛めっき鋼板の下地（基質）となる鋼板（下地鋼板）は、引張強度が1180MPa以上の高強度鋼板であり、引張強度が1480MPa以上の高強度鋼板であることがより好ましい。引張強度が低い鋼板は、本質的に遅れ破壊が生じにくい。本発明の効果は、引張強度が低い鋼板でも発現されるが、引張強度が1180MPa以上の高強度鋼板で顕著に発現され、引張強度が1480MPa以上の高強度鋼板でより顕著に発現されるためである。下地鋼板の化学組成や鋼組織は特に限定されない。下地鋼板としては、自動車分野や建材分野などで用いられる、特に自動車分野などで多く用いられる引張強度が1180MPa以上の高強度鋼板が好ましく、引張強度が1480MPa以上の高強度鋼板がさらに好ましい。

[0024] 本発明において、下地鋼板として好ましく用いられる高強度鋼板は、所望の引張強度を有するものであれば、いかなる組成および組織を有するものでもよい。かかる高強度鋼板としては、機械特性などの諸特性を向上させるために、例えば、C、Nなどの侵入型固溶元素およびSi、Mn、P、Crなどの置換型固溶元素の添加による固溶体強化、Ti、Nb、V、Alなどの炭・窒化物による析出強化、W、Zr、Hf、Co、B、Cu、希土類元素などの強化元素の添加などの化学組成的改質、再結晶の起こらない温度で回復焼きなましすることによる強靱化あるいは完全に再結晶させずに未再結晶領域を残す部分再結晶強化、ベイナイトやマルテンサイト単相化あるいはフ

エライトとこれら変態組織の複合組織化といった変態組織による強化、フェライト粒径を d としたときのHall-Petchの式： $\sigma = \sigma_0 + k d^{-1/2}$ （式中 σ ：応力、 σ_0 、 k ：材料定数）で表される細粒化強化、圧延などによる加工強化といった組織的ないし構造的改質を単独でまたは複数組み合わせで施した高強度鋼板を用いることができる。

[0025] このような高強度鋼板の組成としては、例えば、C：0.1～0.4質量%、Si：0～2.5質量%、Mn：1～3質量%、P：0～0.05質量%、S：0～0.005質量%、残部がFeおよび不可避免の不純物からなる組成が挙げられる。さらに、前記組成にCu、Ti、V、Al、Crなどの任意元素を1種または2種以上含有する組成が挙げられる。一般にこれらの任意元素は、合計で10質量%程度を限度に添加されることが好ましい。

[0026] また、前記高強度鋼板として商業的に入手可能なものとしては、例えば、JFE-CA1180、JFE-CA1370、JFE-CA1470、JFE-CA1180SF、JFE-CA1180Y1、JFE-CA1180Y2（以上、JFEスチール（株）製）、SAFC1180D（新日鐵住金（株）製）などが非限定的に例示できる。

[0027] また、前記高強度鋼板の板厚も特に限定されないが、一例として、前記高強度鋼板の板厚は、0.8mm以上が好ましく、1.2mm以上がより好ましい。また、一例として、前記高強度鋼板の板厚は、2.5mm以下が好ましく、2.0mm以下がより好ましい。

[0028] 高強度鋼板（下地鋼板）を被覆する亜鉛めっきは、溶融めっき法、電気めっき法、無電解めっき法、蒸着めっき法などのいずれのめっき方法で形成されたものでもよい。工業的には溶融亜鉛めっき（溶融亜鉛めっき鋼板）、電気亜鉛めっき（電気亜鉛めっき鋼板）などが一般的である。本発明における亜鉛めっき鋼板には、上記めっき方法で形成された亜鉛めっき鋼板が含まれ、例えば、溶融亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板、無電解亜鉛めっき鋼板、蒸着亜鉛めっき鋼板が含まれる。また、本発明の亜鉛めっき鋼板には、前記溶融亜鉛めっき後に合金化処理して得られる合金化溶融亜鉛めっき鋼板

が含まれる。

[0029] 本発明者らの研究および検討結果によれば、腐食過程における亜鉛めっきが被覆された鋼板内部への水素侵入は、湿潤下における腐食過程において、亜鉛めっきの犠牲防食作用により、地鉄上で多くの水素が発生することが大きく寄与していると考えられ、水素侵入を抑制するためには、腐食過程におけるZnの溶解を抑制することが重要であることが判明した。そして、亜鉛めっき表面に特定の金属塩を存在させることにより、その特定の金属塩がZnと錯体を形成することで鋼板表面に緻密な不働態皮膜が形成され、さらに、その特定の金属塩に含まれるイオンのpH緩衝効果によりpH8～11に安定することでZnの溶解が抑制され、地鉄上での水素発生が抑えられ、それらの結果、鋼板内部への水素侵入を抑制できると考えられる。

[0030] このため本発明の高強度亜鉛めっき鋼板は、引張強度が1180MPa以上である亜鉛めっき鋼板の表面に、有機樹脂(a)と、リン酸基、亜リン酸基、ケイ酸基、モリブデン酸基のうちの少なくとも1種を含む金属塩(b)を含有する皮膜(x)を含む皮膜を形成する。この皮膜(x)は2種以上の金属塩(b)を含むものでもよい。

[0031] 本発明では、有機樹脂(a)により形成された樹脂皮膜中に金属塩(b)を含有させることで、金属塩(b)を鋼板表面に保持する形態を採るが、これは、樹脂皮膜が、腐食環境に晒されたときに鋼板表面を腐食環境から遮断するバリア層として機能するとともに、金属塩(b)を鋼板表面に強固に保持する機能を有するためである。

[0032] 有機樹脂(a)の種類に特に制限はなく、例えば、エポキシ樹脂、変性エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキド樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリブタジエン樹脂等のポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、フェノール樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂などが挙げられ、これらの1種以上を用いることができる。また、これらのなかで、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレン樹脂が、腐食因子である水分や塩化物をバリアする効果が高いため特に好ましい。

[0033] リン酸基、亜リン酸基、ケイ酸基、モリブデン酸基のうちの少なくとも1種を含む金属塩 (b) は、 Zn^{2+} とキレート錯体を形成し、安定した不働態皮膜を形成するものである。前記金属塩 (b) としては、無機金属塩が挙げられる。前記金属塩 (b) としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウム、亜鉛、ジルコニウム等を含む金属塩が挙げられる。前記金属塩 (b) としては、例えば、ポリリン酸ナトリウム (ニリン酸ナトリウム)、トリポリリン酸ナトリウム、トリポリリン酸二水素アルミニウム、ポリリン酸亜鉛、トリポリリン酸亜鉛、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム亜鉛、亜リン酸亜鉛、亜リン酸カルシウム、亜リン酸亜鉛カルシウム、亜リン酸亜鉛マグネシウム、ケイ酸カルシウムジルコニウム、リン酸ジルコニウム、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸カルシウム、リンモリブデン酸アルミニウムなどが挙げられ、これらの1種以上を用いることができる。

[0034] また、これらのなかでも、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウムのうちの少なくとも1種を含む金属塩は、pHを高く保つ効果 (pH緩衝効果) が得られるため、特に好ましい。アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウムは、イオン化傾向が高いため、他の金属塩に比べて、電離した際に水酸化物を作りにくい傾向がある。つまり、水酸化物イオン (OH^-) の消費が他の金属イオンに比べ少ないため、pHを高く (OH 濃度を高く) 保つと考えられる。このため金属塩 (b) は、特にアルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウムのうちの少なくとも1種を含む金属塩であることが好ましい。この場合も、皮膜 (x) は2種以上の金属塩 (b) を含むことができる。

[0035] 金属塩 (b) としては、コスト的に有利である点から、リン酸基、亜リン酸基、ケイ酸基のうちの少なくとも1種を含む金属塩であることが好ましい。

[0036] 腐食過程でのZnの溶解を抑制して遅れ破壊の発生を抑制する効果を発現するためには、皮膜 (x) 中の金属塩 (b) の含有量 (皮膜質量に対する割合) を5質量%以上とする必要がある。また、遅れ破壊を抑制するという観点からは金属塩 (b) の含有量が多くなることに制限はないが、金属塩 (b) の

含有量が多すぎると、自動車などの用途において塗膜密着性が劣化するため、特に自動車などの用途の場合には、金属塩 (b) の含有量は 44 質量%以下とすることが好ましく、40 質量%以下とすることがより好ましい。

[0037] また、鋼板片面あたりの金属塩 (b) の付着量が少ないと、遅れ破壊の発生を抑制する効果が十分に得られないおそれがあり、このため金属塩 (b) の付着量は鋼板片面あたり 50 mg/m²以上とすることが好ましい。

[0038] 皮膜 (x) の膜厚については、皮膜 (x) が薄過ぎると鋼板を腐食環境から遮断するバリア層としての機能を発揮できなくなるため、皮膜 (x) の膜厚は 0.3 μm 以上とする。一方、自動車などの用途では、鋼板はプレス加工により所定の形状に加工された後に、スポット溶接により鋼板どうしを組み付ける工程がある。このとき、皮膜 (x) が厚過ぎると溶接時の電流が流れず溶接不良となる場合があるため、スポット溶接を鋼板の接合に用いる場合は、皮膜 (x) の膜厚は 4.0 μm 以下であることが好ましい。

[0039] また、耐遅れ破壊性がさらに高められる点から、金属塩 (b) がトリポリリン酸二水素アルミニウムであり、皮膜 (x) の膜厚が 1.0 μm 以上であり、皮膜 (x) 中でのトリポリリン酸二水素アルミニウムの含有量が 17~45 質量%である態様が好ましい。

[0040] 本発明において亜鉛めっき鋼板上に形成される皮膜 (x) は、上述したように有機樹脂 (a) と特定の金属塩 (b) を含む。この際、前記金属塩 (b) は、前記皮膜 (x) 中に溶解された状態で含まれてもよいし、粒子の形態で含まれてもよい。また、前記金属塩 (b) が皮膜 (x) 中に粒子の形態で含まれる場合、その粒子径（最大粒子径）は、特に制限されない。

[0041] ただし、本発明では、皮膜 (x) は、金属塩 (b) 以外には、最大粒子径が該皮膜 (x) の膜厚以上である粒子成分を含有しないことが必要である。従来の樹脂被覆鋼板では、例えば、皮膜の導電性を向上させて溶接性を改善する目的で、皮膜中に導電性粒子を添加する場合がある。また、その他にも、プレス加工性を改善するために固体潤滑剤を添加するなど、種々の目的で粒子成分を添加する場合がある。

[0042] しかし、本発明の高強度亜鉛めっき鋼板の場合、皮膜（x）中に金属塩（b）以外の粒子成分を添加すると、粒子と皮膜（有機樹脂）の界面が腐食の起点となり、本発明の効果（耐遅れ破壊性の向上）の妨げとなりやすい。特に、粒子成分の粒径が皮膜（x）の膜厚に比べて大きいと欠陥が生じやすく、腐食の起点となる懸念がある。このため皮膜（x）には、金属塩（b）以外には、最大粒子径が皮膜（x）の膜厚以上である粒子成分を含有させない。このような粒子成分としては、導電性粒子、固体潤滑剤粒子が挙げられる。導電性粒子としては、セラミックス粒子、鉄合金粒子、ステンレス粒子等が挙げられる。固体潤滑剤粒子としては、二硫化モリブデン、グラファイト、窒化ホウ素等の無機固体潤滑剤粒子が挙げられる。

[0043] なお、皮膜（x）の膜厚の下限は0.3 μm であるので、含有が許容される粒子成分の最大粒子径を0.3 μm 未満、好ましくは0.2 μm 以下とすれば、皮膜（x）の膜厚に拘わりなく、その条件を満たすことになる。

ここで、粒子成分の最大粒子径とは、皮膜（x）を、トルエンやアセトン等の前記皮膜（x）を溶解可能な有機溶媒により溶解させたのち、粒子成分を、ポリテトラフルオロエチレン等のフィルターで捕集し、洗浄、電解質溶媒に分散させたのちにコールター法により体積球相当径を測定して得られる粒度分布の最大値である。なお、皮膜（x）に複数種類の粒子成分が含まれる場合には、上記捕集後の粒子成分を電解質溶媒に分散させたのちに遠心分離法で粒子成分ごとに分離してから、それぞれの粒子成分についてコールター法により体積球相当径を測定すればよい。また、前記粒子成分が市販品として入手可能である場合、前記粒子成分の最大粒子径のカタログ値を、前記粒子成分の最大粒子径として用いてもよい。また、ここでいう最大粒子径とは一次粒子の最大粒子径を意味する。

[0044] 本発明の皮膜（x）は、有機樹脂（a）と特定の金属塩（b）を含有し、且つ金属塩（b）以外には、上述したような粒径の大きい粒子成分を含有しないため、金属塩（b）以外に皮膜中に塗膜欠陥として作用する粒子が存在せず、粒子近傍が腐食起点となることもなく、耐遅れ破壊性を担保することができる。

。

[0045] また、以上のような観点からは、皮膜 (x) は、導電性粒子および固体潤滑剤粒子を含まないことが好ましく、皮膜 (x) は、金属塩 (b) 以外の粒子成分を含まないことがより好ましく、また、皮膜 (x) は、有機樹脂 (a) と金属塩 (b) のみからなることがさらに好ましいと言える。

[0046] 本発明の高強度亜鉛めっき鋼板は、皮膜 (x) を鋼板片面に形成したもの、鋼板両面に形成したもの、のいずれでもよい。

[0047] 皮膜 (x) 中の金属塩 (b) の含有量や鋼板片面あたりの付着量を測定する方法としては、例えば、蛍光 X 線分析が挙げられる。具体的には、皮膜表面に X 線を照射し、金属塩 (b) に含まれる金属元素の蛍光 X 線の強度を測定し、検量線と比較することで算出することができる。

[0048] また、皮膜 (x) の膜厚については、皮膜断面を観察し、任意視野の複数箇所 (例えば、3 箇所) で皮膜 (x) の厚さ (基材の亜鉛めっき鋼板面から皮膜 (x) の表面までの厚さ) を測定し、それらの平均値を膜厚とする。断面加工の方法としては特に限定されないが、例えば F I B (Focused Ion Beam) 加工などが挙げられる。

[0049] 次に、以上述べた本発明の実施形態にかかる高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法について説明する。

この製造方法では、上述したような引張強度が 1180 MPa 以上の亜鉛めっき鋼板 (但し、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を含む) の表面に、有機樹脂 (a) と、リン酸基、亜リン酸基、ケイ酸基、モリブデン酸基のうちの少なくとも 1 種を含む金属塩 (b) を含有し、且つ金属塩 (b) 以外には、最大粒子径が形成すべき皮膜 (x) の膜厚以上である粒子成分を含有しない表面処理液 (樹脂皮膜形成用表面処理液) を付着させることにより、前記亜鉛めっき鋼板の表面に上述の皮膜 (x) を形成する。

[0050] なお、この製造方法において、前記表面処理液に金属塩 (b) 以外の粒子成分を含有させる場合、形成すべき皮膜 (x) の膜厚の下限を予め設定し、その膜厚に応じた最大粒子径の粒子成分を表面処理液に含有させればよい。ここ

で、形成される皮膜 (x) の膜厚の下限は $0.3 \mu\text{m}$ であるので、表面処理液中に含有させる粒子成分の最大粒子径を $0.3 \mu\text{m}$ 未満、好ましくは $0.2 \mu\text{m}$ 以下とすれば、皮膜 (x) の膜厚に拘わりなく、上記の条件を満たすことになる。

[0051] この製造方法において、表面処理液が含有する有機樹脂 (a) 及び金属塩 (b) の詳細、表面処理液が、金属塩 (b) 以外には所定粒径以上の粒子成分を含有しない理由、形成される皮膜 (x) の膜厚や金属塩 (b) の含有量の限定理由などは、さきに説明した高強度亜鉛めっき鋼板に関する理由と同様である。

[0052] また、この製造方法における好ましい条件は以下の通りであり、その理由も、さきに説明した高強度亜鉛めっき鋼板に関する理由と同様である。

(i) 金属塩 (b) が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウムのうちの少なくとも 1 種を含む金属塩であること。

(ii) 金属塩 (b) が、リン酸基、亜リン酸基、ケイ酸基のうちの少なくとも 1 種を含む金属塩であること。

(iii) 皮膜 (x) 中での鋼板片面あたりの金属塩 (b) の付着量が $50 \text{mg} / \text{m}^2$ 以上であること。

(iv) 金属塩 (b) がトリポリリン酸二水素アルミニウムであり、皮膜 (x) の膜厚が $1.0 \mu\text{m}$ 以上であり、皮膜 (x) 中でのトリポリリン酸二水素アルミニウムの含有量が $17 \sim 45$ 質量%であること。

(v) 表面処理液は、導電性粒子および固体潤滑剤粒子を含有しないこと。好ましくは、表面処理液は金属塩 (b) 以外の粒子成分を含有しないこと。特に好ましくは、表面処理液は、溶媒中に有機樹脂 (a) と金属塩 (b) のみを含有すること。

(vi) 皮膜 (x) 中での金属塩 (b) の含有量が 44 質量%以下であること、好ましくは 40 質量%以下であること。

(vii) 皮膜 (x) の膜厚が $4.0 \mu\text{m}$ 以下であること。

[0053] 亜鉛めっき鋼板表面に皮膜 (x) を形成するには、有機樹脂 (a) を溶媒 (

水および／または有機溶剤）に溶解および／または分散させ、これに金属塩
(b)（さらに必要に応じて他の成分）を添加した表面処理液を亜鉛めっき鋼
板表面に付着させてコーティングした後、乾燥（一般に加熱乾燥）させる方
法が採られる。

[0054] 表面処理液を亜鉛めっき鋼板表面に付着させてコーティングする方法に特
別な制限はなく、公知の方法、例えば、塗布方式、浸漬方式、スプレー方式
などのいずれかを適用できる。塗布方式では、バーコーター、ロールコー
ター（3ロール方式、2ロール方式など）、スクイズコーター、ダイコーター
などのいずれの塗布手段を用いてもよい。また、スクイズコーターなどによ
る塗布処理、浸漬処理、スプレー処理の後に、エアナイフ法やロール絞り法
により塗布量の調整、外観の均一化、膜厚の均一化を行うことも可能である
。

[0055] 亜鉛めっき鋼板表面に付着させコーティングした表面処理液を加熱乾燥す
る方法は任意であり、例えば、ドライヤー、熱風炉、高周波誘導加熱炉、赤
外線炉等の手段を用いることができる。

[0056] 上記の方法で亜鉛めっき鋼板表面に皮膜(x)を形成する際に、皮膜(x)
中での金属塩(b)の含有量は、有機樹脂(a)と金属塩(b)の配合比率を変
えることにより調整することができる。また、鋼板片面あたり金属塩(b)の
付着量や皮膜(x)の膜厚は、表面処理液の濃度や付着量（コーティング量）
を変えることにより調整することができる。

[0057] 本発明においてめっき下地鋼板として使用される高強度鋼板の製造方法は
特に限定されない。本発明の理解を容易にするために、製鋼からの一連のプ
ロセスについて、一例を挙げて簡単に説明する。但し、めっき下地鋼板とな
る高強度鋼板の製造工程としては、以下の例示に限定されるものではない。

[0058] 所定の成分組成の鋼を溶製し、常法に従い連続鋳造でスラブとする。次い
で、得られたスラブを加熱炉中で1100～1300℃の温度で加熱し、7
50～950℃の仕上げ温度で熱間圧延を行い、500～650℃にて巻き
取る。これに続いて酸洗後、圧下率30～70%の冷間圧延を行う。その後

、必要に応じて、常法に従い、アルカリまたはアルカリと界面活性剤および鋼板に吸着して分子膜を形成する窒素や硫黄を含む有機化合物との混合溶液による洗浄、電解洗浄、温水洗浄、乾燥を行う清浄化処理を行った後、650～900℃にて加熱処理し、急速冷却を行い、鋼板の引張強度の調整を行う。さらに必要に応じて、常法に従い0.01～0.5%程度の調質圧延を行うことで所望の引張強度を有する鋼板を得る。

[0059] 本発明の表面処理液は、引張強度が1180MPa以上の亜鉛めっき鋼板（但し、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を含む。）の遅れ破壊を抑制するための皮膜（x）を含む皮膜を前記亜鉛めっき鋼板の表面に形成するためのものであり、有機樹脂（a）と、リン酸基、亜リン酸基、ケイ酸基、モリブデン酸基のうちの少なくとも1種を含む金属塩（b）を含有し、且つ金属塩（b）以外には最大粒子径が形成すべき皮膜（x）の膜厚以上である粒子成分を含有せず、全固形分中での金属塩（b）の含有割合が5質量%以上である。なお、この表面処理液では、金属塩（b）以外の粒子成分を含有させる場合、当該表面処理液を適用して形成すべき皮膜（x）の膜厚の下限を予め設定し、その膜厚に応じた最大粒子径の粒子成分を含有させればよい。

[0060] この表面処理液で亜鉛めっき鋼板表面に形成される皮膜によって腐食過程での遅れ破壊の発生を抑制する効果を発現するためには、表面処理液の全固形分中での金属塩（b）の含有割合（表面処理液中の全固形分の含有質量に対する前記金属塩（b）の含有質量の割合）を5質量%以上とする必要がある。また、遅れ破壊を抑制するという観点からは金属塩（b）の含有割合が多くなることに制限はないが、金属塩（b）の含有割合が多すぎると、自動車などの用途において塗膜密着性および塗装後耐食性が劣化するため、特に自動車などの用途の場合には、表面処理液の全固形分中での金属塩（b）の含有割合は44質量%以下とすることが好ましく、40質量%以下とすることがより好ましい。

[0061] また、この表面処理液において、含有する有機樹脂（a）および金属塩（b）と溶媒の詳細、金属塩（b）以外には所定粒径以上の粒子成分を含有しない

理由などは、さきに説明した高強度亜鉛めっき鋼板及びその製造方法に関するものと同様である。

[0062] また、この表面処理液における好ましい条件は以下の通りであり、その理由も、さきに説明した高強度亜鉛めっき鋼板に関する理由と同様である。

(i) 金属塩 (b) が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウムのうちの少なくとも1種を含む金属塩であること。

(ii) 金属塩 (b) が、リン酸基、亜リン酸基、ケイ酸基のうちの少なくとも1種を含む金属塩であること。

(iii) 金属塩 (b) がトリポリリン酸二水素アルミニウムであること。

(iv) 導電性粒子および固体潤滑剤粒子を含有しないこと。好ましくは、金属塩 (b) 以外の粒子成分を含有しないこと。特に好ましくは、溶媒中に有機樹脂 (a) と金属塩 (b) のみを含有すること。

[0063] 以上のようにして、引張強度が1180MPa以上の亜鉛めっき鋼板（但し、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を含む。）の表面に皮膜 (x) を含む皮膜を有する1180MPa以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板を製造できる。かかる高強度亜鉛めっき鋼板は、耐遅れ破壊性に優れる。さらに、良好な塗装後耐食性を有する。

[0064] <第二実施形態>

次に、本発明の第二実施形態にかかる高強度亜鉛めっき鋼板について説明する。本発明の第二実施形態にかかる高強度亜鉛めっき鋼板は、鋼板表面に、無機皮膜と、上述の皮膜 (x) を含む皮膜を有する。具体的には、前記高強度亜鉛めっき鋼板は、引張強度が1180MPa以上の亜鉛めっき鋼板（合金化溶融亜鉛めっき鋼板を含む。）の表面に、所定の無機皮膜を有し、さらにその上に上述の皮膜 (x) を有する。なお、本実施形態において、無機皮膜以外の構成については、上述した第一実施形態と同様であるので、その詳細な説明は省略する。

[0065] 本実施形態において、亜鉛めっき鋼板表面に形成される無機皮膜は、シラン化合物、ジルコニウム化合物から選ばれる少なくとも1種（(c) 成分）を

含有する。(c)成分としては、特に限定されないが、シラン化合物としては、官能基を有するシラン化合物、例えば、ビニル基、エポキシ基、メタクリル基、アクリル基、アミノ基、メルカプト基、イソシアネート基などを有するシラン化合物が挙げられる。また、ジルコニウム化合物としては、塩化ジルコニウム、塩化ジルコニル、硫酸ジルコニウム、硫酸ジルコニル、硝酸ジルコニウム、硝酸ジルコニル、ジルコニウムフッ化水素酸、臭化ジルコニル、酢酸ジルコニル、炭酸ジルコニル、炭酸ジルコニウムアンモニウムなどが挙げられる。

[0066] 前記(c)成分の鋼板片面あたりの付着量は $200 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ が好ましい。鋼板片面あたりの(c)成分の付着量が前記範囲であると、塗膜密着性をより高めやすくなる。

[0067] 前記(c)成分の鋼板片面あたりの付着量を測定する方法は、例えば、蛍光X線分析が挙げられる。具体的には、皮膜表面にX線を照射し、(c)成分に含まれる金属元素の蛍光X線の強度を測定し、検量線と比較することで算出することができる。

[0068] 本実施形態の高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法としては、亜鉛めっき鋼板の表面に無機皮膜を形成する工程と、前記工程で形成した無機皮膜の表面に皮膜(x)を形成する工程を有する製造方法が挙げられる。

[0069] 無機皮膜を鋼板表面に形成するには、上記(c)成分を溶媒(主に水)に溶解および／または分散させた表面処理液(無機皮膜形成用表面処理液)を亜鉛めっき鋼板表面に付着させてコーティングした後、乾燥(一般に加熱乾燥)させる方法が採られる。

[0070] 前記表面処理液を亜鉛めっき鋼板表面に付着させてコーティングする方法に特別な制限はなく、公知の方法、例えば、塗布方式、浸漬方式、スプレー方式などのいずれかを適用できる。塗布方式では、ロールコーター(3ロール方式、2ロール方式など)、スクイズコーター、ダイコーターなどのいずれの塗布手段を用いてもよい。また、スクイズコーターなどによる塗布処理、浸漬処理、スプレー処理の後に、エアナイフ法やロール絞り法により塗布

量の調整、外観の均一化、膜厚の均一化を行うことも可能である。

[0071] 亜鉛めっき鋼板表面に付着させコーティングした表面処理液を加熱乾燥する方法は任意であり、例えば、ドライヤー、熱風炉、高周波誘導加熱炉、赤外線炉等の手段を用いることができる。

[0072] そして、上記のようにして亜鉛めっき鋼板表面に形成した無機皮膜の表面に、皮膜 (x) を形成する。皮膜 (x) の形成方法は、上述した第一実施形態と同様とすることができる。

[0073] これにより、引張強度が 1180MPa 以上の亜鉛めっき鋼板（合金化溶融亜鉛めっき鋼板を含む。）の表面に、所定の無機皮膜を有し、さらにその上に上述の皮膜 (x) を有する 1180MPa 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板を製造できる。かかる高強度亜鉛めっき鋼板は、耐遅れ破壊性に優れる。さらに、良好な塗膜密着性を有する。

実施例

[0074] （実施例 1）

基材である亜鉛めっき鋼板として、下地鋼板の成分組成が C : 0.18 質量%、Si : 1.0 質量%、Mn : 3.0 質量%、P : 0.007 質量%、S : 0.0005 質量%、残部 Fe および不可避免の不純物からなり、引張強度が 1480MPa、板厚が 1.6mm の溶融亜鉛めっき鋼板を用いた（ただし、後掲の表 2 中の No. 43、No. 44 は、それぞれ前記下地鋼板の電気亜鉛めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を用いた）。これらの亜鉛めっき鋼板をトルエンに浸漬して 5 分間超音波洗浄を行って防錆油を除去した後、表面に樹脂皮膜を形成した。

[0075] 樹脂皮膜用の有機樹脂（有機樹脂 (a)）として下記 A1～A4 を用い、いずれかの有機樹脂と所定の金属塩（金属塩 (b)）を含む表面処理液（比較例の一部では有機樹脂のみを含む表面処理液）を、亜鉛めっき鋼板表面に塗布方式（バーコート）、スプレー方式、浸漬方式（およびロール絞り）のいずれかで付着させてコーティングした後、到達板温が 120℃ となるようにインダクションヒーターで加熱することで樹脂皮膜を形成した。

A 1 : エポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン (株) 製、商品名 : j E R 1 0 0 9)

A 2 : アクリル樹脂 (D I C (株) 製、商品名 : 4 0 - 4 1 8 E F)

A 3 : ウレタン樹脂 (大日本塗料 (株) 製、商品名 : V トップ R C クリヤー)

A 4 : フッ素樹脂 (旭硝子 (株) 製、商品名 : ルミフロン L F 5 5 2)

[0076] 上記のようにして樹脂皮膜が形成された発明例および比較例の高強度亜鉛めっき鋼板について、以下のようにして耐遅れ破壊性および塗装後耐食性を評価した。その結果を製造条件とともに表 1 ～表 3 に示す。

[0077] なお、樹脂皮膜の膜厚の測定では、F I B 加工により得られた断面を S E M 観察し、任意視野の 3 箇所樹脂皮膜の厚さ (基材の亜鉛めっき鋼板面から樹脂皮膜の表面までの厚さ) を測定し、それらの平均値を膜厚とした。また、表中の「その他の粒子成分」 (金属塩 (b) 以外の粒子成分) としては、S U S 粉 (エプソンアトミックス (株) 製) 、窒化チタン粒子 (日本新金属 (株) 製) を用い、これらの粒子成分の最大粒子径としてはそれぞれの商品のカタログ値を示した。

[0078] (1) 耐遅れ破壊性の評価

発明例および比較例の高強度亜鉛めっき鋼板を、それぞれ幅 3 5 m m × 長さ 1 0 0 m m にせん断した後、せん断時の残留応力を除去するために幅が 3 0 m m となるまで研削加工を施し、試験片を作製した。この試験片に対して、3 点曲げ試験機を用いて 1 8 0 ° 曲げ加工を施し、図 1 に示すように、内側間隔が 8 m m となるようにして曲げ試験片 1 とし、ボルト 2 とナット 3 で拘束して試験片形状を固定し、耐遅れ破壊性評価用試験片を得た。このようにして作製した耐遅れ破壊性評価用試験片に対し、米国自動車技術会で定めた S A E J 2 3 3 4 に規定された、乾燥・湿潤・塩水浸漬の工程からなる複合サイクル腐食試験 (図 2 参照) を、最大 4 0 サイクルまで実施した。各サイクルの塩水浸漬の工程前に目視により割れの発生の有無を調査し、割れ発生サイクルを測定した。また、本試験は、各高強度亜鉛めっき鋼板につき

3検体ずつ実施し、その平均値をもって評価を行った。評価はサイクル数から、以下の基準により評価した。なお、表3中の割れ発生サイクル数40超とは、本実施例の結果では、割れが発生しなかったことを示す。この評価で、◎、○を評価合格（耐遅れ破壊性に優れる）とし、△、×を評価不合格（耐遅れ破壊性に劣る）とした。

◎：40サイクル超

○：30サイクル以上、40サイクル以下

△：10サイクル以上、30サイクル未満

×：10サイクル未満

[0079] (2) 塗装後耐食性の評価

発明例および比較例の高強度亜鉛めっき鋼板を130mm×70mmと110mm×40mmにせん断して平板試験片とし、この2枚の平板試験片の評価面どうしを重ね合わせてスポット溶接により接合し、図3に示すような耐食性試験用試験片とした。この耐食性試験用試験片に、日本パーカライジング（株）製「パルボンド」を用い、標準条件（35℃、120秒）で浸漬による化成処理を施し、次いで、関西ペイント（株）製の電着塗料「GT-100」を用いた電着塗装と焼付処理を行い塗膜を形成した。電着塗装の塗膜厚は15μmとし、市販の電磁膜厚計を用いて膜厚の測定を行った。

[0080] この電着塗装を施した耐食性試験用試験片に対し、米国自動車技術会で定めたSAE J2334に規定された、乾燥・湿潤・塩水浸漬の工程からなる複合サイクル腐食試験（図2参照）を30サイクル実施し、下記の手順で塗装後耐食性の評価を行った。

(1) スポット溶接部を打ち抜き、合わせ構造部を分解する

(2) 塗装の剥離（ネオス社製「デスコート300」15分浸漬）

(3) めっき・鍍の除去（希薄塩酸浸漬）

(4) 合わせ構造部に生じた最大侵食深さをポイントマイクロメーターで測定

[0081] 塗装後耐食性は、表面に樹脂皮膜を形成していない亜鉛めっき鋼板の最大侵食深さを1とした場合の最大侵食深さ比（A）を算出し、以下のように評

価した。

◎ : $A \leq 0.6$

○ : $0.6 < A \leq 0.95$

△ : $0.95 < A \leq 1.2$

× : $1.2 < A$

[0082]

[表1]

No.	基材 *3	樹脂皮膜										備考
		金属塩 (b)		その他の粒子成分 *1				樹脂種 *2	膜厚 (μm)	成膜方法		
		種類	含有量 (質量%)	付着量 (mg/m^2)	種類	最大粒子径 (μm)	含有量 (質量%)					
1	GI	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例	
2	GI	-	-	-	-	-	-	-	-	バコート	比較例	
3	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	1	10	-	-	-	-	-	バコート	比較例	
4	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	3	30	-	-	-	-	-	バコート	比較例	
5	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	5	50	-	-	-	-	-	バコート	発明例	
6	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	10	100	-	-	-	-	-	バコート	発明例	
7	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	15	150	-	-	-	-	-	バコート	発明例	
8	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	17	170	-	-	-	-	-	バコート	発明例	
9	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	20	200	-	-	-	-	-	バコート	発明例	
10	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	25	250	-	-	-	-	-	バコート	発明例	
11	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	30	300	-	-	-	-	-	バコート	発明例	
12	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	35	350	-	-	-	-	-	バコート	発明例	
13	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	40	400	-	-	-	-	-	バコート	発明例	
14	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	43	430	-	-	-	-	-	バコート	発明例	
15	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	45	450	-	-	-	-	-	バコート	発明例	
16	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	30	300	-	-	-	-	-	スプレー	発明例	
17	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	30	300	-	-	-	-	-	浸漬+ロール	発明例	
18	GI	ホリン酸ナトリウム	30	300	-	-	-	-	-	バコート	発明例	
19	GI	トリホリン酸ナトリウム	30	300	-	-	-	-	-	バコート	発明例	
20	GI	ホリン酸亜鉛	30	300	-	-	-	-	-	バコート	発明例	
21	GI	リン酸カルシウム	30	300	-	-	-	-	-	バコート	発明例	
22	GI	リン酸マグネシウム亜鉛	30	300	-	-	-	-	-	バコート	発明例	
23	GI	亜リン酸亜鉛	30	300	-	-	-	-	-	バコート	発明例	

*1 導電性粒子

*2 明細書本文に記載の有機樹脂A1～A4

*3 GI: 溶融亜鉛めっき鋼板, GA: 合金化溶融亜鉛めっき鋼板, EG: 電気亜鉛めっき鋼板

[0083]

[表2]

樹脂皮膜											
No.	基材 *3	金属塩 (b)			その他の粒子成分 *1			樹脂種 *2	膜厚 (μm)	成膜方法	備考
		種類	含有量 (質量%)	付着量 (mg/m^2)	種類	最大粒子径 (μm)	含有量 (質量%)				
24	GI	亜リン酸カルシウム	30	300	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
25	GI	亜リン酸亜鉛カルシウム	30	300	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
26	GI	亜リン酸亜鉛マグネシウム	30	300	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
27	GI	ケイ酸カルシウムジルコニウム	30	300	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
28	GI	リン酸ジルコニウム	30	300	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
29	GI	モリブデン酸亜鉛	30	300	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
30	GI	モリブデン酸カルシウム	30	300	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
31	GI	リンモリブデン酸アルミニウム	30	300	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
32	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	30	60	-	-	-	A1	0.2	バコート	比較例
33	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	30	90	-	-	-	A1	0.3	バコート	発明例
34	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	30	150	-	-	-	A1	0.5	バコート	発明例
35	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	30	600	-	-	-	A1	2.0	バコート	発明例
36	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	30	1200	-	-	-	A1	4.0	バコート	発明例
37	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	30	1350	-	-	-	A1	4.5	バコート	発明例
38	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	30	300	-	-	-	A2	1.0	バコート	発明例
39	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	30	300	-	-	-	A3	1.0	バコート	発明例
40	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	30	300	-	-	-	A4	1.0	バコート	発明例
41	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	30	300	SUS	5	5	A1	1.0	バコート	比較例
42	GI	トリホリン酸二水素アルミニウム	30	300	窒化チタン	2	5	A1	1.0	バコート	比較例
43	EG	トリホリン酸二水素アルミニウム	30	300	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
44	GA	トリホリン酸二水素アルミニウム	30	300	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例

*1 導電性粒子

*2 明細書本文に記載の有機樹脂A1～A4

*3 GI: 溶融亜鉛めっき銅板, GA: 合金化溶融亜鉛めっき銅板, EG: 電気亜鉛めっき銅板

[表3]

No.	性能			備考
	耐遅れ破壊性		塗装後耐食性	
	割れ発生サイクル数	評価		
1	2	×	△	比較例
2	11	△	○	比較例
3	13	△	○	比較例
4	21	△	○	比較例
5	30	○	○	発明例
6	35	○	○	発明例
7	37	○	○	発明例
8	40超	◎	◎	発明例
9	40超	◎	◎	発明例
10	40超	◎	◎	発明例
11	40超	◎	◎	発明例
12	40超	◎	◎	発明例
13	40超	◎	○	発明例
14	40超	◎	○	発明例
15	40超	◎	△	発明例
16	39	○	◎	発明例
17	40超	◎	◎	発明例
18	32	○	○	発明例
19	35	○	○	発明例
20	33	○	○	発明例
21	34	○	○	発明例
22	37	○	◎	発明例
23	31	○	○	発明例
24	35	○	○	発明例
25	34	○	○	発明例
26	37	○	○	発明例
27	33	○	○	発明例
28	31	○	○	発明例
29	36	○	◎	発明例
30	35	○	○	発明例
31	34	○	◎	発明例
32	15	△	△	比較例
33	31	○	○	発明例
34	33	○	○	発明例
35	40超	◎	◎	発明例
36	40超	◎	◎	発明例
37	40超	◎	◎	発明例
38	37	○	◎	発明例
39	39	○	◎	発明例
40	36	○	○	発明例
41	19	△	△	比較例
42	22	△	○	比較例
43	40超	◎	◎	発明例
44	40超	◎	◎	発明例

- [0085] 表1～表3において、No. 1の鋼板は、基材（溶融亜鉛めっき鋼板）表面上に樹脂皮膜を形成していない比較例（溶融亜鉛めっき鋼板ままの比較例）であるが、早期に遅れ破壊が発生しており、耐遅れ破壊性が低いことが判る。
- [0086] No. 3～No. 15の鋼板は、エポキシ樹脂（A1）に金属塩（b）としてトリポリリン酸二水素アルミニウムを混合した表面処理液を塗布方式（バーコート）で溶融亜鉛めっき鋼板表面に塗布し、樹脂皮膜を形成した例である。また、No. 2の鋼板は、金属塩（b）が添加されていないエポキシ樹脂（A1）の表面処理液を、同様に塗布して樹脂皮膜を形成した例である。これらのうち、金属塩（b）の含有量の下限が本発明範囲を満たし、かつ本発明の好適な要件を満たすNo. 5～No. 14の鋼板は、いずれも優れた耐遅れ破壊性が得られるとともに、塗装後耐食性も良好である。これに対して、金属塩（b）が添加されていないNo. 2の鋼板や、金属塩（b）の含有量が本発明範囲を下回るNo. 3、No. 4の鋼板は、樹脂皮膜を形成していないNo. 1の鋼板に比べて、耐遅れ破壊性が若干向上しているが、発明例の鋼板に比べて耐遅れ破壊性が劣っている。また、金属塩（b）の含有量が本発明の好適範囲を超えるNo. 15の鋼板は、塗装後耐食性がNo. 5～No. 14の鋼板に比べて低下しており、したがって、通常レベルの塗装後耐食性が要求される用途には特に問題はないが、特に高度な塗装後耐食性が要求される用途には不向きであると言える。
- [0087] No. 16、No. 17の鋼板は、No. 11の鋼板に対して樹脂皮膜の成膜法を変えた発明例であるが、いずれも優れた耐遅れ破壊性が得られるとともに、塗装後耐食性も良好である。
- [0088] No. 18～No. 31の鋼板は、エポキシ樹脂（A1）に混合する金属塩（b）の種類を変えた発明例であるが、いずれも優れた耐遅れ破壊性が得られるとともに、塗装後耐食性も良好である。
- [0089] No. 32～No. 37の鋼板は、樹脂皮膜の膜厚を変えた例である。膜厚が本発明範囲であるNo. 33～No. 37の鋼板は、いずれも優れた耐遅れ破壊性が得られるとともに、塗装後耐食性も良好である。これに対して、樹脂皮膜の

膜厚が本発明範囲を下回るNo. 32の鋼板は、発明例であるNo. 33～No. 37の鋼板に比べて耐遅れ破壊性が劣っている。さらに塗装後耐食性も劣っている。なお、樹脂皮膜の膜厚が本発明の好適範囲を超えるNo. 37の鋼板は、スポット溶接時に通電せず接合できないことから、溶接性が要求されない用途には特に問題はないが、溶接性が要求される用途には不向きであると言える。

[0090] No. 38～No. 40の鋼板は、有機樹脂の種類を変えた発明例であるが、いずれも優れた耐遅れ破壊性が得られるとともに、塗装後耐食性も良好である。

[0091] No. 41、No. 42は、本発明が規定する金属塩（b）（トリポリリン酸二水素アルミニウム）に加えて、膜厚以上の最大粒子径を有する粒径が大きい他の粒子成分（導電性粒子であるSUS粉、窒化チタン粒子）を皮膜中に添加した比較例であるが、発明例であるNo. 11の鋼板に較べて耐遅れ破壊性が劣っている。

[0092] No. 43、No. 44は、それぞれ基材として電気亜鉛めっき鋼板、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を用いた発明例であるが、いずれも優れた耐遅れ破壊性が得られるとともに、塗装後耐食性も良好である。

[0093] （実施例2）

基材である亜鉛めっき鋼板として、下地鋼板の成分組成がC：0.18質量%、Si：1.0質量%、Mn：3.0質量%、P：0.007質量%、S：0.0005質量%、残部Feおよび不可避免の不純物からなり、引張強度が1480MPa、板厚が1.6mmの溶融亜鉛めっき鋼板を用いた。この溶融亜鉛めっき鋼板をトルエンに浸漬して5分間超音波洗浄を行って防錆油を除去した後、表面にまず無機皮膜を形成し、その後樹脂皮膜を形成した。

[0094] 無機皮膜形成用の（c）成分として、表4、表5に記載のシラン化合物またはジルコニウム化合物を含む表面処理液を、亜鉛めっき鋼板表面に、バーコート方式による塗布法で付着させてコーティングした後、到達板温が120

℃となるようにインダクションヒーターで加熱することで無機皮膜を形成した。(c)成分の片面あたりの付着量の測定は、皮膜表面にX線を照射し(c)成分に含まれる金属元素の蛍光X線の強度を測定し、検量線と比較することで算出した。

[0095] 樹脂皮膜は、上記のようにして形成した無機皮膜の表面に、実施例1と同様の方法で形成した。また、樹脂皮膜の膜厚を、実施例1と同様の方法で測定した。その他の粒子成分としては、実施例1と同様のものを用いた。

[0096] (3) 耐遅れ破壊性の評価

発明例および比較例の高強度亜鉛めっき鋼板の耐遅れ破壊性の評価を実施例1と同様にして実施した。

[0097] (4) 塗膜密着性の評価

発明例および比較例の高強度亜鉛めっき鋼板を130mm×70mmにせん断して平板試験片とした。この塗膜密着性試験用試験片に、日本パーカラライジング(株)製「パルボンド」を用い、標準条件(35℃、120秒)で浸漬による化成処理を施し、次いで、関西ペイント(株)製の電着塗料「GT-100」を用いた電着塗装と焼付処理を行い塗膜を形成した。電着塗装の塗膜厚は15μmとし、市販の電磁膜厚計を用いて膜厚の測定を行った。

[0098] この電着塗装を施した塗膜密着性試験用試験片に対し、下記の手順で塗膜密着性の評価を行った。

(1) 試験面にカッターナイフを用いて、素地(基材である亜鉛めっき鋼板表面)に達する11本の切り傷を1mm間隔でつける。

(2) 90°向きを変え、同様に11本の切り傷をつけ、100個の碁盤目を作る。

(3) 碁盤目部分にセロテープ((登録商標)、NICHIBAN社製、品番CT-24)を強く圧着させ、テープの端を45°の角度で引きはがす。

(4) 碁盤目の状態を確認する

[0099] 塗膜密着性は、碁盤目の格子の内、塗膜が剥がれた格子数(N)を測定、さらに塗膜の状態を確認し、以下のように評価した。

◎ : $N = 0$ 、かつ、格子の一部も剥がれていない。

○ : $N = 0$ 、かつ、カット（切り傷）の交差点においてわずかに剥がれている。

△ : $1 \leq N < 1.5$

× : $1.5 \leq N$

[0100]

[表4]

No.	無機皮膜		樹脂皮膜								備考	
	種類	付着量 (mg/m ²)	金属塩 (b)		その他の粒子成分 *1			樹脂種 *2	膜厚 (μm)	成膜方法		
			種類	含有量 (質量%)	付着量 (mg/m ²)	種類	最大粒子径 (μm)					含有量 (質量%)
51	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	比較例	
52	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300	-	-	-	-	-	-	A1	1.0	バコート	比較例
53	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300	トリリン酸二水素アルミニウム	1	10	-	-	-	A1	1.0	バコート	比較例
54	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300	トリリン酸二水素アルミニウム	3	30	-	-	-	A1	1.0	バコート	比較例
55	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300	トリリン酸二水素アルミニウム	5	50	-	-	-	A1	1.0	バコート	比較例
56	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300	トリリン酸二水素アルミニウム	10	100	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
57	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300	トリリン酸二水素アルミニウム	15	150	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
58	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300	トリリン酸二水素アルミニウム	17	170	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
59	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300	トリリン酸二水素アルミニウム	20	200	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
60	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300	トリリン酸二水素アルミニウム	25	250	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
61	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300	トリリン酸二水素アルミニウム	30	300	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
62	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300	トリリン酸二水素アルミニウム	35	350	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
63	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300	トリリン酸二水素アルミニウム	40	400	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
64	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300	トリリン酸二水素アルミニウム	43	430	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
65	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300	トリリン酸二水素アルミニウム	45	450	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
66	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300	トリリン酸二水素アルミニウム	30	300	-	-	-	A1	1.0	スプレー	発明例
67	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300	トリリン酸二水素アルミニウム	30	300	-	-	-	A1	1.0	浸漬+ロール	発明例
68	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300	ホリン酸ナトリウム	30	300	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
69	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300	トリホリン酸ナトリウム	30	300	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
70	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300	ホリン酸亜鉛	30	300	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
71	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300	リン酸カルシウム	30	300	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
72	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300	リン酸マグネシウム亜鉛	30	300	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
73	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300	亜リン酸亜鉛	30	300	-	-	-	A1	1.0	バコート	発明例

*1 導電性粒子

*2 明細書本文に記載の有機樹脂A1～A4

[0101] [表5]

No.	無機皮膜 種類	樹脂皮膜										備考
		金属塩 (b)			その他の粒子成分 *1				樹脂種 *2	膜厚 (μm)	成膜方法	
		種類	含有量 (質量%)	付着量 (mg/m^2)	種類	最大粒子径 (μm)	含有量 (質量%)					
74	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300		亜リン酸カルシウム	30	300	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
75	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300		亜リン酸亜鉛カルシウム	30	300	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
76	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300		亜リン酸亜鉛マグネシウム	30	300	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
77	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300		ケイ酸カルシウムジルコニウム	30	300	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
78	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300		リン酸ジルコニウム	30	300	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
79	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300		モリブデン酸亜鉛	30	300	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
80	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300		モリブデン酸カルシウム	30	300	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
81	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300		リンモリブデン酸アルミニウム	30	300	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
82	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300		トリホリン酸二水素アルミニウム	30	60	-	-	A1	0.2	バコート	比較例
83	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300		トリホリン酸二水素アルミニウム	30	90	-	-	A1	0.3	バコート	発明例
84	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300		トリホリン酸二水素アルミニウム	30	150	-	-	A1	0.5	バコート	発明例
85	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300		トリホリン酸二水素アルミニウム	30	600	-	-	A1	2.0	バコート	発明例
86	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300		トリホリン酸二水素アルミニウム	30	1200	-	-	A1	4.0	バコート	発明例
87	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300		トリホリン酸二水素アルミニウム	30	1350	-	-	A1	4.5	バコート	発明例
88	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300		トリホリン酸二水素アルミニウム	30	300	-	-	A2	1.0	バコート	発明例
89	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300		トリホリン酸二水素アルミニウム	30	300	-	-	A3	1.0	バコート	発明例
90	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300		トリホリン酸二水素アルミニウム	30	300	-	-	A4	1.0	バコート	発明例
91	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300		トリホリン酸二水素アルミニウム	30	300	SUS	5	A1	1.0	バコート	比較例
92	炭酸ジルコニウムアンモニウム	300		トリホリン酸二水素アルミニウム	30	300	窒化チタン	2	A1	1.0	バコート	比較例
93	-	-		トリホリン酸二水素アルミニウム	30	300	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
94	炭酸ジルコニウムアンモニウム	100		トリホリン酸二水素アルミニウム	30	300	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
95	炭酸ジルコニウムアンモニウム	200		トリホリン酸二水素アルミニウム	30	300	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
96	炭酸ジルコニウムアンモニウム	400		トリホリン酸二水素アルミニウム	30	300	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
97	炭酸ジルコニウムアンモニウム	500		トリホリン酸二水素アルミニウム	30	300	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
98	炭酸ジルコニウムアンモニウム	600		トリホリン酸二水素アルミニウム	30	300	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
99	3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン	300		トリホリン酸二水素アルミニウム	30	300	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
100	3-アミノプロピルトリメトキシシラン	300		トリホリン酸二水素アルミニウム	30	300	-	-	A1	1.0	バコート	発明例
101	硝酸ジルコニウム	300		トリホリン酸二水素アルミニウム	30	300	-	-	A1	1.0	バコート	発明例

*1 導電性粒子

*2 明細書本文に記載の有機樹脂A1～A4

[0102] [表6]

No.	性能			備考
	耐遅れ破壊性		塗膜密着性	
	割れ発生サイクル数	評価		
51	2	×	◎	比較例
52	11	△	×	比較例
53	13	△	◎	比較例
54	21	△	◎	比較例
55	30	○	◎	発明例
56	35	○	◎	発明例
57	37	○	◎	発明例
58	40超	◎	◎	発明例
59	40超	◎	◎	発明例
60	40超	◎	◎	発明例
61	40超	◎	◎	発明例
62	40超	◎	◎	発明例
63	40超	◎	○	発明例
64	40超	◎	○	発明例
65	40超	◎	△	発明例
66	39	○	○	発明例
67	40超	◎	○	発明例
68	32	○	○	発明例
69	35	○	○	発明例
70	33	○	○	発明例
71	34	○	○	発明例
72	37	○	○	発明例
73	31	○	○	発明例
74	35	○	○	発明例
75	34	○	○	発明例
76	37	○	○	発明例
77	33	○	○	発明例
78	31	○	○	発明例
79	36	○	○	発明例
80	35	○	○	発明例
81	34	○	○	発明例
82	15	△	○	比較例
83	31	○	○	発明例
84	33	○	○	発明例
85	40超	◎	○	発明例
86	40超	◎	○	発明例
87	40超	◎	○	発明例
88	37	○	○	発明例
89	39	○	○	発明例
90	36	○	○	発明例
91	19	△	○	比較例
92	22	△	○	比較例
93	40超	◎	△	発明例
94	40超	◎	△	発明例
95	40超	◎	○	発明例
96	40超	◎	○	発明例
97	40超	◎	○	発明例
98	40超	◎	△	発明例
99	40超	◎	○	発明例
100	40超	◎	○	発明例
101	40超	◎	○	発明例

- [0103] 表4～6において、No. 51の鋼板は、基材（溶融亜鉛めっき鋼板）表面上に樹脂皮膜を形成していない比較例（溶融亜鉛めっき鋼板ままの比較例）であるが、早期に遅れ破壊が発生しており耐遅れ破壊性が低いことがわかる。
- [0104] No. 53～65の鋼板は、溶融亜鉛めっき鋼板表面に、コーティング法で炭酸ジルコニウムアンモニウムを含有した無機皮膜を形成し、その上層にエポキシ樹脂（A1）に金属塩（b）としてポリリン酸二水素アルミニウムを混合した表面処理液を塗布方式（バーコート）で塗布して皮膜を形成した例である。また、No. 52の鋼板は、金属塩（b）が添加されていないエポキシ樹脂（A1）の表面処理液を、同様に塗布して皮膜を形成した例である。これらのうち、金属塩（b）の含有量の下限が本発明範囲を満たし、かつ本発明の好適な要件を満たすNo. 55～No. 64の鋼板は、いずれも優れた耐遅れ破壊性が得られるとともに、塗膜密着性も良好である。これに対して、金属塩（b）が添加されていないNo. 52の鋼板や、金属塩（b）の含有量が本発明範囲を下回るNo. 53、No. 54の鋼板は、樹脂皮膜を形成していないNo. 51の鋼板に比べて、耐遅れ破壊性が若干向上しているが、発明例の鋼板に比べて耐遅れ破壊性が劣っている。また、金属塩（b）の含有量が本発明の好適範囲を超えるNo. 65の鋼板は、塗膜密着性がNo. 55～No. 64の鋼板に比べて劣化してしまうことから、通常レベルの塗膜密着性が要求される用途には特に問題はないが、特に高度な塗膜密着性が要求される用途には不向きであると言える。
- [0105] No. 66、67の鋼板は、No. 61の鋼板に対して樹脂皮膜の成膜法を変えた発明例であるが、いずれも優れた耐遅れ破壊性が得られるとともに、塗膜密着性も良好である。
- [0106] No. 68～81の鋼板は、エポキシ樹脂（A1）に混合する金属塩（b）の種類を変えた発明例であるが、いずれも優れた耐遅れ破壊性が得られるとともに、塗膜密着性も良好である。

[0107] No. 82～87の鋼板は、樹脂皮膜の膜厚を変えた例である。膜厚が本発明範囲であるNo. 83～No. 87の鋼板は、いずれも優れた耐遅れ破壊性が得られるとともに、塗膜密着性も良好である。これに対して、樹脂皮膜の膜厚が本発明範囲を下回るNo. 82の鋼板は、発明例であるNo. 83～No. 87の鋼板に比べて耐遅れ破壊性が劣っている。なお、樹脂皮膜の膜厚が本発明の好適範囲を超えるNo. 87の鋼板は、スポット溶接時に通電せず接合できないことから、溶接性が要求されない用途には特に問題はないが、溶接性が要求される用途には不向きであると言える。

[0108] No. 88～90の鋼板は、有機樹脂の種類を変えた発明例であるが、いずれも優れた耐遅れ破壊性が得られるとともに、塗膜密着性も良好である。

[0109] No. 91、92は、本発明が規定する金属塩 (b) (トリポリリン酸二水素アルミニウム) に加えて、膜厚以上の最大粒子径を有する粒径が大きい他の粒子成分 (導電性粒子であるSUS粉、窒化チタン粒子) を皮膜中に添加した比較例であるが、発明例であるNo. 61の鋼板に較べて耐遅れ破壊性が劣っている。

[0110] No. 93は、下層の無機皮膜を形成せず、溶融亜鉛めっき鋼板に直接樹脂皮膜を形成した発明例であり、優れた耐遅れ破壊性が得られているが、塗膜密着性が劣位である。また、No. 94～98は、下層の炭酸ジルコニウムアンモニウム化合物の鋼板片面あたりの付着量を変えた発明例であるが、炭酸ジルコニウムアンモニウムの鋼板片面あたりの付着量が本発明の好適範囲を下回るNo. 94の鋼板は、No. 95～97に比べ塗膜密着性が劣っている。No. 99～101は、下層の無機皮膜中に含まれる化合物を変えた発明例であるが、いずれも良好な耐遅れ破壊性と塗膜密着性が得られている。

符号の説明

- [0111] 1 曲げ試験片
 2 ボルト
 3 ナット

請求の範囲

- [請求項1] 引張強度が1180MPa以上の亜鉛めっき鋼板（但し、合金化溶解亜鉛めっき鋼板を含む。）の表面に皮膜（x）を含む皮膜を有し、該皮膜（x）は、有機樹脂（a）と、リン酸基、亜リン酸基、ケイ酸基、モリブデン酸基のうちの少なくとも1種を含む金属塩（b）を含有し、且つ前記金属塩（b）以外には最大粒子径が該皮膜（x）の膜厚以上の粒子成分を含有せず、膜厚が0.3μm以上であり、皮膜（x）中での金属塩（b）の含有量が5質量%以上である、1180MPa以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板。
- [請求項2] 金属塩（b）が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウムのうちの少なくとも1種を含む金属塩である、請求項1に記載の1180MPa以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板。
- [請求項3] 金属塩（b）が、リン酸基、亜リン酸基、ケイ酸基のうちの少なくとも1種を含む金属塩である、請求項1または2に記載の1180MPa以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板。
- [請求項4] 金属塩（b）の鋼板片面あたりの付着量が50mg/m²以上である、請求項1～3のいずれかに記載の1180MPa以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板。
- [請求項5] 金属塩（b）がトリポリリン酸二水素アルミニウムであり、皮膜（x）の膜厚が1.0μm以上であり、皮膜（x）中でのトリポリリン酸二水素アルミニウムの含有量が17～45質量%である、請求項1～4のいずれかに記載の1180MPa以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板。
- [請求項6] 皮膜（x）は、導電性粒子および固体潤滑剤粒子を含有しない、請求項1～5のいずれかに記載の1180MPa以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板。

- [請求項7] 皮膜 (x) は、金属塩 (b) 以外の粒子成分を含有しない、請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の 1 1 8 0 M P a 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板。
- [請求項8] 皮膜 (x) 中に存在する金属塩 (b) の含有量が 4 0 質量%以下である、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の 1 1 8 0 M P a 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板。
- [請求項9] 皮膜 (x) の膜厚が 4 . 0 μ m 以下である、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の 1 1 8 0 M P a 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板。
- [請求項10] 引張強度が 1 1 8 0 M P a 以上の亜鉛めっき鋼板（但し、合金化溶融亜鉛めっき鋼板を含む。）の表面に皮膜 (x) を含む皮膜を有する 1 1 8 0 M P a 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法であって、
該皮膜 (x) は、
有機樹脂 (a) と、リン酸基、亜リン酸基、ケイ酸基、モリブデン酸基のうちの少なくとも 1 種を含む金属塩 (b) を含有し、且つ前記金属塩 (b) 以外には最大粒子径が該皮膜 (x) の膜厚以上の粒子成分を含有せず、
膜厚が 0 . 3 μ m 以上であり、皮膜 (x) 中での金属塩 (b) の含有量が 5 質量%以上であり、
前記皮膜 (x) を、
前記有機樹脂 (a) と、前記金属塩 (b) を含有し、且つ前記金属塩 (b) 以外には最大粒子径が形成すべき前記皮膜 (x) の膜厚以上の粒子成分を含有しない表面処理液を、前記皮膜 (x) を形成すべき表面に付着させることにより形成する、1 1 8 0 M P a 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法。
- [請求項11] 金属塩 (b) が、アルカリ金属、アルカリ土類金属、アルミニウムのうちの少なくとも 1 種を含む金属塩である、請求項 1 0 に記載の 1

1 8 0 M P a 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[請求項12] 金属塩 (b) が、リン酸基、亜リン酸基、ケイ酸基のうちの少なくとも1種を含む金属塩である、請求項10または11に記載の1 1 8 0 M P a 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[請求項13] 金属塩 (b) の鋼板片面あたりの付着量が5 0 m g / m²以上である、請求項10～12のいずれかに記載の1 1 8 0 M P a 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[請求項14] 金属塩 (b) がトリポリリン酸二水素アルミニウムであり、皮膜 (x) の膜厚が1 . 0 μ m 以上であり、皮膜 (x) 中でのトリポリリン酸二水素アルミニウムの含有量が1 7 ～4 5 質量%である、請求項10～13のいずれかに記載の1 1 8 0 M P a 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[請求項15] 皮膜 (x) は、導電性粒子および固体潤滑剤粒子を含有しない、請求項10～14のいずれかに記載の1 1 8 0 M P a 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[請求項16] 表面処理液は、金属塩 (b) 以外の粒子成分を含有しない、請求項10～15のいずれかに記載の1 1 8 0 M P a 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[請求項17] 皮膜 (x) 中に存在する金属塩 (b) の含有量が4 0 質量%以下である、請求項10～16のいずれかに記載の1 1 8 0 M P a 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[請求項18] 皮膜 (x) の膜厚が4 . 0 μ m 以下である、請求項10～17のいずれかに記載の1 1 8 0 M P a 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法。

[請求項19] 引張強度が1 1 8 0 M P a 以上の亜鉛めっき鋼板（但し、合金化溶解亜鉛めっき鋼板を含む。）の遅れ破壊を抑制するための皮膜 (x) を含む皮膜を前記亜鉛めっき鋼板の表面に形成するための表面処理液

であって、

有機樹脂 (a) と、リン酸基、亜リン酸基、ケイ酸基、モリブデン酸基のうちの少なくとも 1 種を含む金属塩 (b) を含有し、且つ前記金属塩 (b) 以外には最大粒子径が形成すべき前記皮膜 (x) の膜厚以上の粒子成分を含有せず、全固形分中での前記金属塩 (b) の含有割合が 5 質量%以上である、表面処理液。

[請求項20] 皮膜が、無機皮膜と前記無機皮膜上に形成された皮膜 (x) を含み、

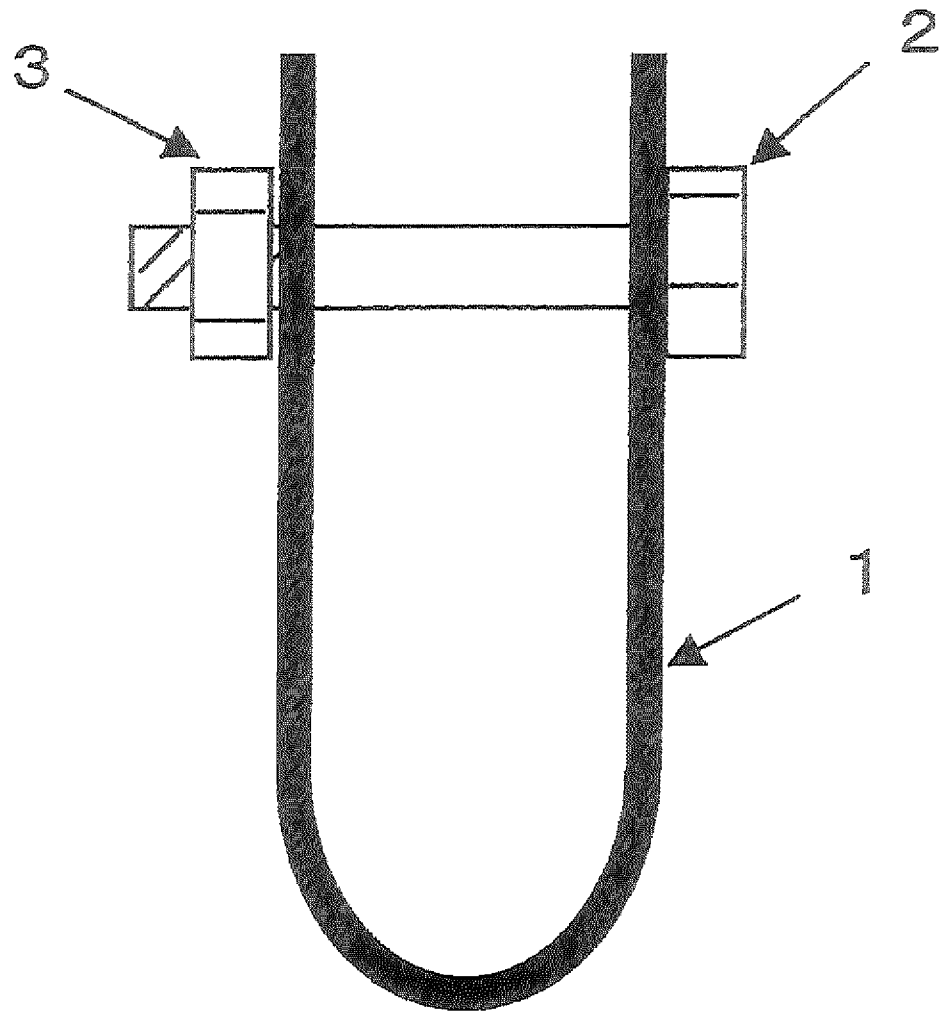
前記無機皮膜は、

シラン化合物、ジルコニウム化合物から選ばれる少なくとも 1 種 ((c) 成分) を含有し、前記 (c) 成分の鋼板片面あたりの付着量が $200 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ である、請求項 1～9 のいずれかに記載の 1180 MPa 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板。

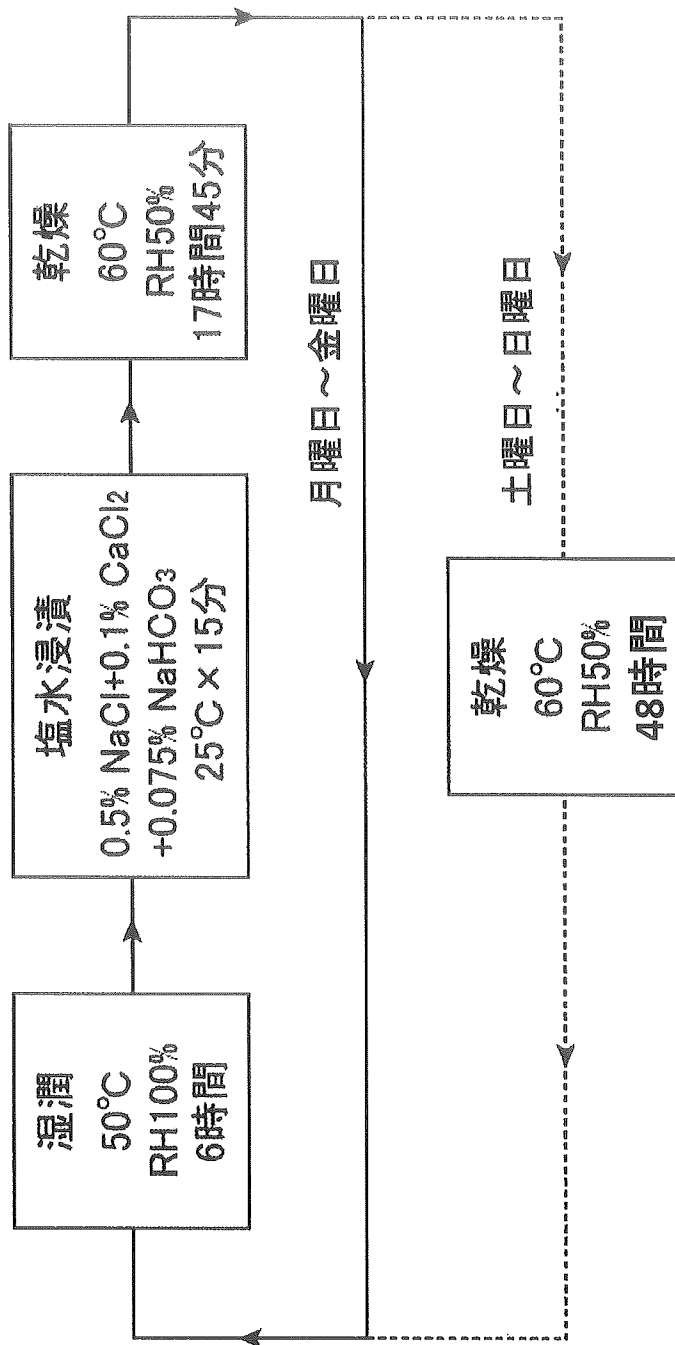
[請求項21] 皮膜が、無機皮膜と前記無機皮膜上に形成された皮膜 (x) を含み、

シラン化合物、ジルコニウム化合物から選ばれる少なくとも 1 種 ((c) 成分) を含有する表面処理液を、前記亜鉛めっき鋼板に付着させることにより、前記 (c) 成分の鋼板片面あたりの付着量が $200 \sim 500 \text{ mg/m}^2$ である前記無機皮膜を形成し、その後、前記無機皮膜の表面に前記皮膜 (x) を形成する、請求項 10～18 のいずれかに記載の 1180 MPa 以上の引張強度を有する高強度亜鉛めっき鋼板の製造方法。

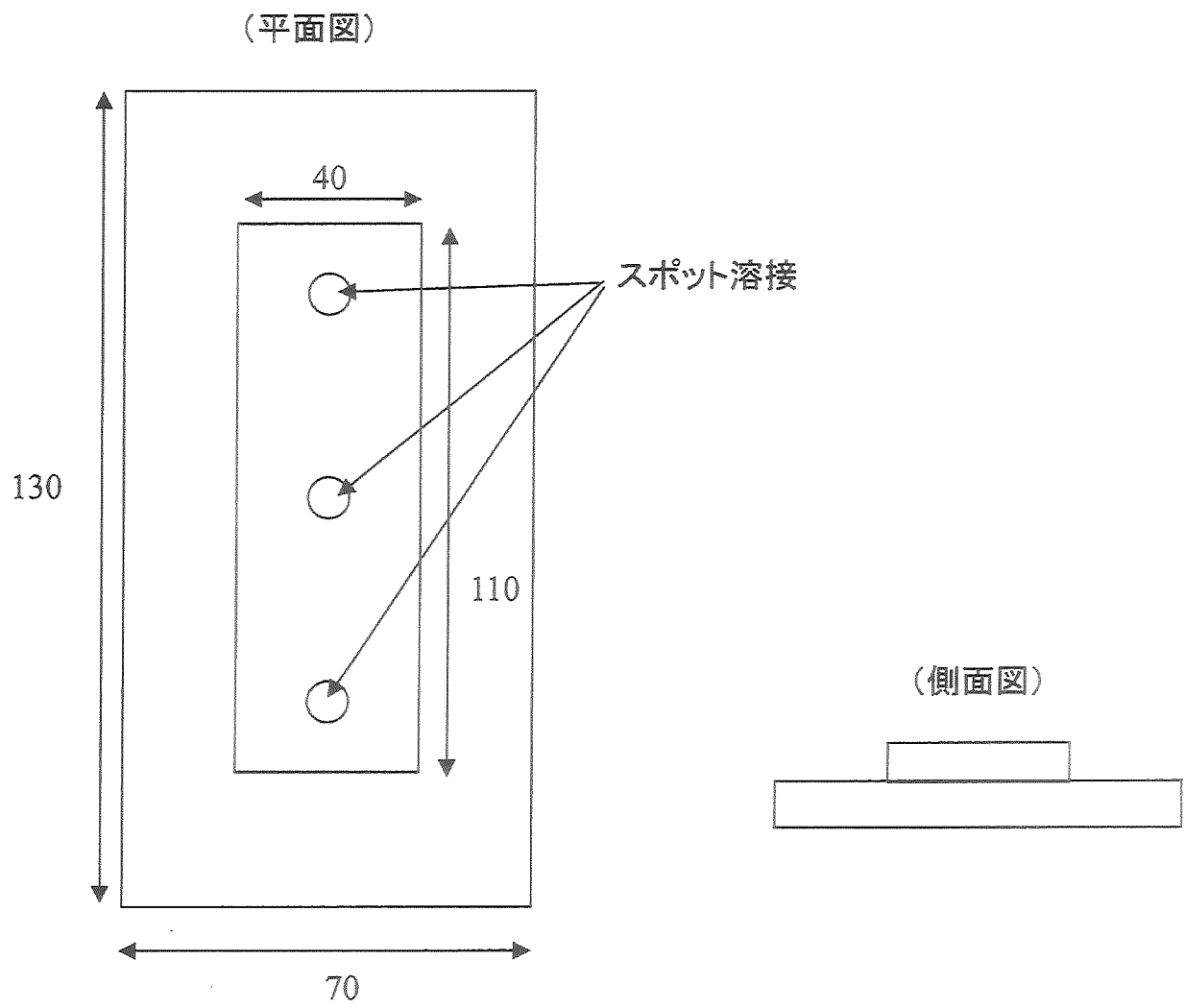
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/047285

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C21D 9/46(2006.01)i; C23C 28/00(2006.01)i; C22C 38/00(2006.01)n; C22C 38/04(2006.01)n; C22C 38/38(2006.01)n; C23C 2/06(2006.01)i; C23C 2/28(2006.01)i

FI: C23C28/00 C; C21D9/46 J; C23C2/06; C23C2/28; C22C38/00 301T; C22C38/04; C22C38/38

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)

C21D9/46; C23C28/00; C22C38/00; C22C38/04; C22C38/38; C23C2/06; C23C2/28

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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	JP 2009-120947 A (NIPPON STEEL CORP.) 04.06.2009 (2009-06-04) claims, paragraphs [0060]-[0063], [0091]-[0096]	1-21
Y	JP 2011-219791 A (NIPPON STEEL CORP.) 04.11.2011 (2011-11-04) claims, paragraphs [0030], [0043]-[0049]	1-21
Y	JP 2013-193273 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 30.09.2013 (2013-09-30) paragraphs [0050]-[0051]	1-21

☐ 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
28 February 2020 (28.02.2020)

Date of mailing of the international search report
10 March 2020 (10.03.2020)

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
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2019/047285

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2009-120947 A	04 Jun. 2009	(Family: none)	
JP 2011-219791 A	04 Nov. 2011	(Family: none)	
JP 2013-193273 A	30 Sep. 2013	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C21D 9/46(2006.01)i; C23C 28/00(2006.01)i; C22C 38/00(2006.01)n; C22C 38/04(2006.01)n; C22C 38/38(2006.01)n; C23C 2/06(2006.01)i; C23C 2/28(2006.01)i FI: C23C28/00 C; C21D9/46 J; C23C2/06; C23C2/28; C22C38/00 301T; C22C38/04; C22C38/38														
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）） C21D9/46; C23C28/00; C22C38/00; C22C38/04; C22C38/38; C23C2/06; C23C2/28														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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	JP 2009-120947 A（新日本製鐵株式会社）04.06.2009（2009 - 06 - 04） 特許請求の範囲，[0060]-[0063]，[0091]-[0096]	1-21												
Y	JP 2011-219791 A（新日本製鐵株式会社）04.11.2011（2011 - 11 - 04） 特許請求の範囲，[0030]，[0043]-[0049]	1-21												
Y	JP 2013-193273 A（新日鐵住金株式会社）30.09.2013（2013 - 09 - 30） [0050]-[0051]	1-21												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 参考文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 参考文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 参考文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 28.02.2020	国際調査報告の発送日 10.03.2020													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 國方 康伸 4E 7877 電話番号 03-3581-1101 内線 3425													

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2019/047285

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2009-120947	A	04.06.2009	(ファミリーなし)	
JP	2011-219791	A	04.11.2011	(ファミリーなし)	
JP	2013-193273	A	30.09.2013	(ファミリーなし)	