

(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
2015年1月29日(29.01.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/012176 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 9/08 (2006.01) *C23C 28/00* (2006.01)
C23C 22/34 (2006.01) *C25D 9/10* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/068941
- (22) 国際出願日: 2014年7月16日(16.07.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-153561 2013年7月24日(24.07.2013) 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: 中村 紀彦 (NAKAMURA Norihiko); 〒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). 須藤 幹人 (SUTO Mikito); 〒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). 大島 安秀 (OSHIMA Yasuhide); 〒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). 重國 智文 (SHI-GEKUNI Tomofumi); 〒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). 鈴木 威 (SUZUKI 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). 中丸 裕樹 (NAKAMARU Hiroki); 〒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). 中川 祐介 (NAKAGAWA Yusuke); 〒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: 渡辺 望稔, 外 (WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: STEEL SHEET FOR CONTAINER

(54) 発明の名称: 容器用鋼板

(57) Abstract: Provided is a steel sheet for a container, which has excellent adhesiveness to resins and excellent corrosion resistance. The steel sheet for a container comprises: a plated steel sheet which has a plating layer containing a Sn layer that covers at least a part of the surface of a steel sheet; and a coating film which is arranged on the plating-layer-side surface of the plated steel sheet. In the steel sheet, the coating film contains Zr, Ti and silica, the amount of the coating film attached to one surface of the plated steel sheet is 1 to 40 mg/m² in terms of Zr content, 0.5 to 10 mg/m² exclusive in terms of Ti content and 1 to 40 mg/m² in terms of Si content.

(57) 要約: 樹脂密着性及び耐食性に優れる容器用鋼板を提供する。この容器用鋼板は、鋼板の表面の少なくとも一部を覆うSn層を含むめっき層を有するめっき鋼板と、上記めっき鋼板の上記めっき層側の表面上に配置された皮膜とを有する容器用鋼板であって、上記皮膜が、Zr、Tiおよびシリカを含有し、上記皮膜は、上記めっき鋼板の片面あたりのZr換算の付着量が1～40mg/m²であり、上記めっき鋼板の片面あたりのTi換算の付着量が0.5mg/m²超10mg/m²未満であり、上記めっき鋼板の片面あたりのSi換算の付着量が1～40mg/m²である。

WO 2015/012176 A1

明 細 書

発明の名称： 容器用鋼板

技術分野

[0001] 本発明は、容器用鋼板に関する。

背景技術

[0002] 容器用鋼板（缶用表面処理鋼板）としては、従来から「ぶりき」と称されるS nめっき鋼板が広く用いられている。このようなS nめっき鋼板では、通常、重クロム酸などの6価のクロム化合物を含有する水溶液中に鋼板を浸漬する、または、この溶液中で電解処理を行うなどのクロメート処理によって、S nめっき表面にクロメート皮膜が形成される。

しかしながら、昨今の環境問題を踏まえて、C rの使用を規制する動きが各分野で進行しており、容器用鋼板においてもクロメート処理に替わる処理技術がいくつか提案されている。

例えば、特許文献1には、「C rを用いず、樹脂密着性に優れ」るものとして（[0013]）、「金属板の少なくとも片面に、Z rおよびOを含む皮膜を有し、該皮膜のF量が片面あたり0.1mg/m²未満であることを特徴とする表面処理金属板」が開示されており（[請求項1]）、ここでいう「金属板」は「電気S nめっき鋼板」である（[請求項3]）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2008-184630号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、消費者の美観に関する要求の高まりによって、容器用鋼板に求められる種々の特性について、より一層の向上が求められている。

本発明者らは、特許文献1に開示された容器用鋼板（表面処理金属板）について、さらに検討を行なった。その結果、PETフィルム等の樹脂をラミ

ネットした後にレトルト処理を行なった際に、樹脂であるフィルムに対する密着性（以下「樹脂密着性」ともいう）が不十分となる場合があることが分かった。

また、本発明者らは、容器用鋼板にエポキシフェノール系塗料による塗膜を形成した後、所定条件下でトマトジュースに浸漬すると、塗膜が剥離したり錆が発生したりする等、耐食性に劣る場合があることが分かった。

[0005] 本発明は、以上の点を鑑みてなされたものであり、樹脂密着性および耐食性に優れる容器用鋼板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を行なった結果、容器用鋼板の皮膜が、特定の成分を特定量で含有することで、樹脂密着性および耐食性がいずれも良好となることを見出し、本発明を完成させた。

[0007] すなわち、本発明は、以下の（１）～（４）を提供する。

（１）鋼板の表面の少なくとも一部を覆うＳｎ層を含むめっき層を有するめっき鋼板と、上記めっき鋼板の上記めっき層側の表面上に配置された皮膜とを有する容器用鋼板であって、上記皮膜が、Ｚｒ、Ｔｉおよびシリカを含有し、上記皮膜は、上記めっき鋼板の片面あたりのＺｒ換算の付着量が１～４０ｍｇ／ｍ²であり、上記めっき鋼板の片面あたりのＴｉ換算の付着量が０．５ｍｇ／ｍ²超１０ｍｇ／ｍ²未満であり、上記めっき鋼板の片面あたりのＳｉ換算の付着量が１～４０ｍｇ／ｍ²である、容器用鋼板。

（２）上記皮膜は、上記めっき鋼板の片面あたりのＴｉ換算の付着量が３ｍｇ／ｍ²超１０ｍｇ／ｍ²未満である、上記（１）に記載の容器用鋼板。

（３）上記皮膜の上記めっき鋼板側とは反対の最表面におけるＴｉとＺｒとの原子比（Ｔｉ／Ｚｒ）が０．０５～２．０であり、ＳｉとＺｒとの原子比（Ｓｉ／Ｚｒ）が０．１～３．０である、上記（１）または（２）に記載の容器用鋼板。

（４）上記めっき層が、さらに、Ｎｉ層、Ｎｉ－Ｆｅ合金層、Ｆｅ－Ｓｎ合金層およびＦｅ－Ｓｎ－Ｎｉ合金層からなる群から選ばれる少なくとも１

層を含む、上記（１）～（３）のいずれかに記載の容器用鋼板。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、樹脂密着性および耐食性に優れる容器用鋼板を提供できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1] 180度ピール試験を説明する模式図である。

発明を実施するための形態

[0010] [容器用鋼板]

本発明の容器用鋼板は、めっき鋼板と、めっき鋼板のめっき層側の表面上に配置された皮膜とを有する。そして、この皮膜が、ZrおよびTiを特定量で含有し、さらに、シリカを特定量で含有することで、樹脂密着性および耐食性が優れる。

[0011] 以下に、めっき鋼板、および、皮膜の具体的な態様について詳述する。まず、めっき鋼板の態様について詳述する。

[0012] <めっき鋼板>

めっき鋼板は、鋼板と、鋼板の表面の少なくとも一部を覆うめっき層とを有し、めっき層は、少なくともSn層を含む。以下に、鋼板およびめっき層の態様について詳述する。

[0013] (鋼板)

鋼板の種類は特に制限されるものではなく、通常、容器材料として使用される鋼板（例えば、低炭素鋼板、極低炭素鋼板）を用いることができる。この鋼板の製造方法、材質なども特に規制されるものではなく、通常の鋼片製造工程から熱間圧延、酸洗、冷間圧延、焼鈍、調質圧延等の工程を経て製造される。

[0014] 鋼板は、必要に応じて、その表面にニッケル（Ni）含有層を形成したものを用い、該Ni含有層上に後述するSn層を含むめっき層を形成してもよい。Ni含有層を有する鋼板を用いてSnめっきを施すことにより、島状Snを含むめっき層を形成することでき、溶接性が向上する。

Ni含有層としてはニッケルが含まれていればよく、例えば、Niめっき層、Ni-Fe合金層などが挙げられる。

鋼板にNi含有層を付与する方法は特に制限されず、例えば、公知の電気めっきなどの方法が挙げられる。また、Ni含有層としてNi-Fe合金層を付与する場合、電気めっきなどにより鋼板表面上にNi付与後、焼鈍することにより、Ni拡散層を配位させ、Ni-Fe合金層を形成することができる。

Ni含有層中のNi量は特に制限されず、片面当たりのNi換算量として50～2000mg/m²が好ましい。上記範囲内であれば、コスト面でも有利となる。

[0015] (めっき層)

めっき鋼板は、鋼板表面上の少なくとも一部に、Sn層を含むめっき層を有する。該めっき層は鋼板の少なくとも片面に設けられていればよく、両面に設けられていてもよい。

めっき層のめっき鋼板片面当たりのSn付着量は、0.1～15.0g/m²が好ましい。Sn付着量が上記範囲内であれば、容器用鋼板の耐食性がより優れ、なかでも、0.2～15.0g/m²が好ましく、加工性が優れる点で、1.0～15.0g/m²がさらに好ましい。

[0016] なお、Sn付着量は、電量法または蛍光X線により表面分析して測定することができる。蛍光X線の場合、Sn量既知のSn付着量サンプルを用いて、Sn量に関する検量線をあらかじめ特定しておき、同検量線を用いて相対的にSn量を特定する。

[0017] めっき層は、鋼板表面上の少なくとも一部を覆う層であり、連続層であってもよいし、不連続の島状であってもよい。

[0018] めっき層としては、Snをめっきして得られるSn層からなるめっき層のほか、Snめっき後通電加熱などによりSnを加熱溶融させて得られる、Sn層の最下層(Sn層/鋼板界面)にFe-Sn合金層が一部形成されためっき層も挙げられる。

また、めっき層としては、Ni含有層を表面に有する鋼板に対してSnめっきを行い、さらに通電加熱などにより錫を加熱溶融させ、Sn層の最下層（Sn層／鋼板界面）にFe-Sn-Ni合金層、Fe-Sn合金層などが一部形成されためっき層も含む。

なお、本発明においては、上述したNi含有層（Ni層、Ni-Fe合金層）も、めっき鋼板のめっき層に含まれるものとする。

[0019] めっき層の製造方法としては、周知の方法（例えば、電気めっき法や溶融したSnに浸漬してめっきする方法）が挙げられる。

例えば、フェノールスルホン酸Snめっき浴、メタンスルホン酸Snめっき浴、またはハロゲン系Snめっき浴を用い、片面あたり付着量が所定量（例えば、 2.8 g/m^2 ）となるように鋼板表面にSnを電気めっきした後、Snの融点（ 231.9°C ）以上の温度で加熱溶融処理を行って、Sn単体のめっき層（Sn層）の最下層（Sn層／鋼板界面）にFe-Sn合金層を形成しためっき層を製造できる。加熱溶融処理を省略した場合、Sn単体のめっき層（Sn層）を製造できる。

[0020] また、鋼板がその表面上にNi含有層を有する場合、Ni含有層上にSnめっき後、加熱溶融処理を行うと、Sn単体のめっき層（Sn層）の最下層（Sn層／鋼板界面）にFe-Sn-Ni合金層、Fe-Sn合金層などが形成される。

[0021] <皮膜>

皮膜は、上述しためっき鋼板のめっき層側の表面上に配置される。

皮膜は、その成分として、Zr、Tiおよびシリカを含有する。まず、以下に各成分に関して詳述し、その後該皮膜の形成方法について詳述する。

[0022] (Zr、TiおよびSi)

皮膜は、Zr（ジルコニウム元素）を含有し、めっき鋼板の片面あたりのZr換算の付着量（以下、「Zr付着量」ともいう）が $1\sim 40\text{ g/m}^2$ である。Zr付着量が上記範囲内であれば、容器用鋼板の樹脂密着性および耐食性が優れる。なかでも、コストパフォーマンスが優れるという理由から、1

～25 mg/m²が好ましい。

Zr付着量が1 mg/m²未満であると樹脂密着性および耐食性が劣る。なお、Zr付着量が40.0 mg/m²を超えても性能上の問題はないが、付着量確保のための処理液コスト増加および高電流密度化によるコスト増加につながる。

[0023] 皮膜はTi（チタニウム元素）を含有し、めっき鋼板の片面あたりのTi換算の付着量（以下、「Ti付着量」ともいう）が0.5 mg/m²超10 mg/m²未満である。Ti付着量が上記範囲内であれば、容器用鋼板の樹脂密着性が優れる。さらに、樹脂密着性がより優れる点で、3 mg/m²超10 mg/m²未満が好ましい。

Ti付着量が0.5 mg/m²以下であると、樹脂密着性が劣る。なお、Ti付着量が10 mg/m²以上であっても性能上の問題はないが、付着量確保のための処理液コスト増加および高電流密度化によるコスト増加につながる。

[0024] さらに、皮膜は、シリカを含有する。皮膜がシリカを含有することで、皮膜に適度な凹凸形状が形成されて、容器用鋼板の樹脂密着性が優れるものと考えられる。

なお、組成式SiO₂で表されるシリカには、不定形な形状のものと球状のものとは存在するが、皮膜に含まれるシリカとしては、球状シリカであるのが好ましい。後述する処理液中のSi成分として、球状シリカが分散したコロイダルシリカを用いることで、この球状シリカが形状を維持したまま皮膜中に含まれると考えられる。このとき、皮膜に含まれるシリカが球状であることは、例えば、皮膜の断面を収束イオンビーム（FIB）加工により露出させ、透過型電子顕微鏡（TEM）観察することにより確認できる。

[0025] また、皮膜は、めっき鋼板の片面あたりのシリカのSi（ケイ素元素）換算の付着量（以下、「Si付着量」ともいう）が1～40 mg/m²である。Si付着量が上記範囲内であれば、樹脂密着性が優れる。さらに、コストパフォーマンスが優れるという理由から、Si付着量は、1～25 mg/m²が

好ましい。

S i 付着量が $1 \text{ mg} / \text{m}^2$ 未満であると、樹脂密着性が劣る。また、S i 付着量が $40 \text{ mg} / \text{m}^2$ を超えると、皮膜内で凝集破壊が発生して樹脂密着性を低下させる。

[0026] 上述したZ r 付着量、T i 付着量およびS i 付着量は、蛍光X線による表面分析により測定することができる。

なお、皮膜中のZ r は、例えば、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、フッ化ジルコニウム、リン酸ジルコニウム、またはこれらの複合化合物などのジルコニウム化合物として含まれる。上記Z r 付着量とは、これらジルコニウム化合物のZ r 換算量を意味する。

皮膜中のT i は、例えば、リン酸チタン、チタン水和酸化物、またはこれらの複合化合物などのチタン化合物として含まれる。上記T i 付着量とは、これらチタン化合物のT i 換算量を意味する。

[0027] (皮膜の好適態様)

皮膜の好適態様として、皮膜の最表面（めっき鋼板側とは反対側の最表面）におけるT i とZ r との原子比（ $T i / Z r$ ）が0.05～2.0であり、S i とZ r との原子比（ $S i / Z r$ ）が0.1～3.0である態様が挙げられる。この態様であれば、容器用鋼板の樹脂密着性がより優れる。

[0028] なお、上記原子比は、X P S (X-ray Photoelectron Spectroscopy) 分析によってZ r 3 d、T i 2 p およびS i 2 p のピークを解析して求められる。

X P S 分析としては、例えば、以下のような条件が挙げられる。

装置： 島津/K R A T O S 社製 A X I S - H S

X線源： モノクロ A l K α 線 ($h \nu = 1486.6 \text{ eV}$)

測定領域： H y b r i d モード $250 \times 500 (\mu \text{m})$

[0029] [容器用鋼板の製造方法、処理液]

上述した本発明の容器用鋼板を製造する方法としては、特に限定されないが、後述する処理液（以下、「本発明の処理液」ともいう）中にめっき鋼板を浸漬する、または、本発明の処理液中に浸漬しためっき鋼板に陰極電解処

理を施すことにより、上述した皮膜を形成する皮膜形成工程を少なくとも備える方法（以下、「本発明の製造方法」ともいう）であるのが好ましい。

以下、本発明の製造方法について説明を行い、この説明の中で、併せて本発明の処理液についても説明する。

[0030] <皮膜形成工程>

皮膜形成工程は、めっき鋼板のめっき層側の表面上に、上述した皮膜を形成する工程であって、後述する本発明の処理液中にめっき鋼板を浸漬する（浸漬処理）、または、浸漬した鋼板に陰極電解処理を施す工程である。陰極電解処理は、浸漬処理よりも、より高速に、均一な皮膜を得ることができるという理由から好ましい。なお、陰極電解処理と陽極電解処理とを交互に行う交番電解を実施してもよい。

以下に、使用される本発明の処理液、陰極電解処理の条件などについて詳述する。

[0031] （本発明の処理液）

本発明の処理液は、上記皮膜にZr（ジルコニウム元素）を供給するZr供給源としてZr成分（Zr化合物）を含有する。

本発明の処理液が含有するZr化合物としては、例えば、六フッ化ジルコン酸および／またはその塩（例えば、カリウム、アンモニウム等）、オキシ酢酸ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム等が挙げられる。なお、六フッ化ジルコン酸は、ジルコンフッ化水素酸とも呼ばれる。オキシ酢酸ジルコニウム〔ZrO(CH₃COO)₂〕は、酢酸ジルコニルとも呼ばれる。オキシ硝酸ジルコニウム〔ZrO(NO₃)₂〕は、硝酸ジルコニルとも呼ばれる。

本発明の処理液におけるZr化合物の含有量は、0.3～10.0g/Lが好ましく、0.5～4.0g/Lがより好ましい。

[0032] 本発明の処理液は、上記皮膜にTi（チタニウム元素）を供給するTi供給源として、Ti成分（Ti化合物）を含有する。

本発明の処理液が含有するTi化合物としては、例えば、チタンラクテート、六フッ化チタン酸および／またはその塩（例えば、カリウム、アンモニ

ウム等)、チタンアルコキシド、シュウ酸チタニルアンモニウム、シュウ酸チタニルカリウム2水和物、硫酸チタン等が挙げられる。なお、チタンラクテート $[\text{Ti}(\text{OH})_2[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{COOH}]_2]$ は、ジヒドロキシビス(ラクタト)チタンとも呼ばれ、本発明では、そのアンモニウム塩(モノアンモニウム塩、ジアンモニウム塩)をも含むものとする。また、六フッ化チタン酸は、チタンフッ化水素酸とも呼ばれる。

本発明の処理液におけるTi化合物の含有量は、 $0.1 \sim 10 \text{ g/L}$ が好ましく、 $0.2 \sim 1.0 \text{ g/L}$ がより好ましい。

[0033] 本発明の処理液は、さらに、上記皮膜にSi(ケイ素元素)を供給するSi供給源として、シリカを含有するが、このシリカとしては、上述した皮膜にシリカを含ませる観点から、コロイダルシリカを含有するのが好ましい。

ここで、コロイダルシリカとは、 SiO_2 を基本単位とする球状シリカが水等の分散媒に分散した分散系である。分散媒の量は特に限定されないが、通常、コロイダルシリカ中の固形分量としては、例えば20～30質量%が挙げられる。

[0034] 本発明に用いるコロイダルシリカの平均粒子径は、40nm以下が好ましい。コロイダルシリカの平均粒子径がこの範囲であれば、皮膜中に析出するSi化合物の比表面積がより大きくなり、樹脂密着性がより優れる。

一方、コロイダルシリカの平均粒子径の下限値は特に限定されず、例えば、一般に流通している5nm以上が好ましい。

平均粒子径はBET法(吸着法による比表面積から換算)により測定できる。また、電子顕微鏡写真から実測した平均値で代用することも可能である。

本発明の処理液におけるSi化合物の含有量としては、コロイダルシリカの場合、 $0.01 \sim 5.0 \text{ g/L}$ が好ましく、 $0.1 \sim 4.0 \text{ g/L}$ がより好ましい。

[0035] さらに、本発明の処理液は、電導助剤を含むのが好ましく、具体的には、上記電導助剤として、硝酸イオンである陰イオンと、カリウムイオン、アン

モニウムイオンおよびナトリウムイオンからなる群から選ばれる少なくとも1種の陽イオンと、を含有するのが好ましい。

本発明の処理液が上記電導助剤を含むことにより、上記皮膜を形成できるラインスピードを高速化できる。すなわち、高速操業性に優れる。これは、電導助剤を含むことにより、処理液の電気伝導性すなわち液抵抗が低下・改善し、高速化に伴う高電流を通電することが容易になるためと考えられる。

上記電導助剤は、実質的には、上記陰イオンと上記陽イオンとがイオン結合した塩（例えば、硝酸アンモニウム、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム等）として、本発明の処理液に含まれ、その含有量としては、高速操業性がより優れるという理由から、0.1～10.0 g/Lが好ましく、0.5～5.0 g/Lがより好ましい。

[0036] なお、本発明の処理液中の溶媒としては、通常水が使用されるが、有機溶媒を併用してもよい。

[0037] 本発明の処理液のpHは、特に限定されないが、pH 2.0～5.0が好ましい。該範囲内であれば、処理時間を短くすることができ、かつ、処理液の安定性に優れる。

pHの調整には公知の酸成分（例えば、リン酸、硫酸）・アルカリ成分（例えば、水酸化ナトリウム、アンモニア水）を使用することができる。

[0038] 本発明の処理液には、必要に応じて、ラウリル硫酸ナトリウム、アセチレングリコールなどの界面活性剤が含まれていてもよい。また、付着挙動の経時的な安定性の観点から、処理液には、ピロリン酸塩などの縮合リン酸塩が含まれていてもよい。

[0039] 再び皮膜形成工程の説明に戻る。皮膜形成工程において、処理を実施する際の処理液の液温は、皮膜の形成効率、組織の均一性により優れ、かつ、低コストの点から、20～80℃が好ましく、40～60℃がより好ましい。

[0040] 皮膜形成工程において、陰極電解処理を実施する際の電解電流密度は、形成される皮膜の樹脂密着性および耐食性がより優れるという理由から、低電流密度であることが好ましく、より具体的には、0.05～7.0 A/dm²

が好ましく、 $1.0 \sim 4.0 \text{ A/dm}^2$ がより好ましい。本発明の処理液を用いることにより、低電流密度での皮膜の形成が可能となる。

[0041] このとき、陰極電解処理の通電時間は、付着量低下がより抑制されて安定的に皮膜の形成ができ、形成された皮膜の特性低下がより抑制される点から、 $0.1 \sim 5$ 秒が好ましく、 $0.3 \sim 2$ 秒がより好ましい。

また、陰極電解処理の際の電気量密度は、 $0.20 \sim 15 \text{ C/dm}^2$ が好ましく、 $0.40 \sim 10 \text{ C/dm}^2$ がより好ましい。

[0042] 陰極電解処理等の後、必要に応じて、未反応物を除去するため、得られた鋼板の水洗処理および／または乾燥を行ってもよい。乾燥の際の温度および方式については特に限定されず、例えば、通常のドライヤーや電気炉乾燥方式が適用できる。

乾燥処理の際の温度としては、 100°C 以下が好ましい。下限は特に限定されないが、通常室温程度である。

[0043] 本発明の製造方法によって得られた本発明の容器用鋼板は、D I 缶、食缶、飲料缶など種々の容器の製造に使用される。

実施例

[0044] 以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0045] <めっき鋼板の製造>

以下の2つの方法〔(K-1)および(K-2)〕によって、めっき鋼板を製造した。

(K-1)

板厚 0.22 mm の鋼板(T4原板)について電解脱脂と酸洗を行い、その後Snめっきを施した。引き続き、錫の融点以上の温度で加熱溶融処理を施し、第2表に示す片面当たりのSn付着量のめっき層をT4原板の両面に形成した。このようにして、下層側から順に、Fe-Sn合金層／Sn層からなるめっき層を形成した。

(K-2)

板厚 0.22 mm の鋼板 (T4 原板) を電解脱脂し、ワット浴を用いて第 2 表に示す片面当たりの Ni 付着量でニッケルめっき層を両面に形成後、10 vol. % H₂ + 90 vol. % N₂ 雰囲気中にて 700 °C で焼鈍してニッケルめっきを拡散浸透させることにより Ni-Fe 合金層 (Ni 含有層) (第 2 表に Ni 付着量を示す) を両面に形成した。

引き続き、上記表層に Ni 含有層を有する鋼板を、Sn めっき浴を用い、第 2 表中に示す片面当たりの Sn 付着量で Sn 層を両面に形成後、Sn の融点以上で加熱溶融処理を施し、めっき層を T4 原板の両面に形成した。このようにして、下層側から順に、Ni-Fe 合金層 / Fe-Sn-Ni 合金層 / Sn 層からなるめっき層を形成した。

[0046] <皮膜の形成>

鋼板を、第 1 表に示す組成の処理液 (溶媒: 水) を用い、第 2 表に示す浴温、電解条件 (電流密度、通電時間) で陰極電解処理を施した。その後、得られた鋼板を水洗して、ブローを用いて室温で乾燥を行い、皮膜を両面に形成した。

[0047] なお、第 1 表に示すコロイダルシリカとしては、日産化学工業社製のスノーテックス OXS (平均粒子径: 6 nm)、スノーテックス OS (平均粒子径: 10 nm)、スノーテックス O (平均粒子径: 15 nm)、スノーテックス O-40 (平均粒子径: 25 nm)、スノーテックス OL (平均粒子径: 45 nm) を用いた。

また、第 1 表に示すオルトリン酸としては、リン酸濃度が 85 質量% のものを用いた。

[0048] 作製した鋼板に対して、以下の方法で、樹脂密着性および耐食性を評価した。各成分量、および、評価結果を第 2 表にまとめて示す。

なお、皮膜の Ti 付着量、Zr 付着量および Si 付着量ならびに原子比は、上述の方法により測定した。

[0049] <樹脂密着性>

作製した容器用鋼板の両面に、厚さ 25 μm、共重合比 12 mol % のイ

ソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートフィルムをラミネートして、ラミネート鋼板を作製した。ラミネートは、 210°C に加熱した鋼板とフィルムを一对のゴムロールで挟んでフィルムを鋼板に融着させ、ゴムロール通過後1sec以内に水冷して行った。このとき、鋼板の送り速度は 40 m/min 、ゴムロールのニップ長は 17 mm であった。ここで、ニップ長とは、ゴムロールと鋼板が接する部分の搬送方向の長さのことである。そして、作製したラミネート鋼板について、次の樹脂密着性の評価を行った。

樹脂密着性の評価は、温度 150°C 、相対湿度 100% のレトルト雰囲気における 180 度ピール試験により行った。 180 度ピール試験とは、図1 (a) に示すようなフィルム2を残して鋼板1の一部3を切り取った試験片（サイズ： $30\text{ mm}\times 100\text{ mm}$ ）を用い、図1 (b) に示すように、試験片の一端に重り4 (150 g) を付けてフィルム2側に 180 度折り返して 30 min 間放置して行うフィルム剥離試験のことである。そして、図1 (c) に示す剥離長5を測定し、次のように樹脂密着性を評価し、◎または○であれば樹脂密着性が良好であるとした。

◎：剥離長が 40 mm 未満

○：剥離長が 40 mm 以上 50 mm 未満

△：剥離長が 50 mm 以上 70 mm 未満

×：剥離長が 70 mm 以上

[0050] <耐食性>

作製した容器用鋼板の両面に、付着量が 50 mg/dm^2 となるようにエポキシフェノール系塗料を塗布した後、 210°C で 10 分間の焼付を行ない塗膜を形成した。次いで、市販のトマトジュースを入れたビーカーに、 50°C で 10 日間浸漬させて、塗膜の剥離および錆の発生の有無を目視観察して、次のように評価し、○であれば耐食性が良好であるとした。

○：塗膜剥離および錆発生なし（クロメート処理材同等）

△：塗膜剥離なし、わずかに錆発生

×：塗膜剥離あり、顕著に錆発生

[0051] [表1]

第1表(その1)

処理液 の種類	組成							
	Zr化合物	g/L	電導助剤	g/L	Ti化合物	g/L	コロイダルシリカ	g/L
1	六フッ化ジルコン酸カリウム	4.0	硝酸アンモニウム	2.0	六フッ化チタン酸カリウム	0.2	スノーテックスO	2.0
2	六フッ化ジルコン酸カリウム	4.0	硝酸アンモニウム	2.0	六フッ化チタン酸カリウム	0.2	スノーテックスOXS	2.0
3	六フッ化ジルコン酸アンモニウム	4.0	硝酸アンモニウム	2.0	六フッ化チタン酸カリウム	0.2	スノーテックスOS	2.0
4	六フッ化ジルコン酸カリウム	4.0	硝酸アンモニウム	2.0	六フッ化チタン酸カリウム	0.2	スノーテックスO-40	2.0
5	六フッ化ジルコン酸カリウム	4.0	硝酸アンモニウム	2.0	六フッ化チタン酸カリウム	0.2	スノーテックスO	4.0
6	六フッ化ジルコン酸カリウム	4.0	硝酸アンモニウム	2.0	六フッ化チタン酸カリウム	0.2	スノーテックスOXS	4.0
7	六フッ化ジルコン酸アンモニウム	4.0	硝酸アンモニウム	2.0	六フッ化チタン酸カリウム	0.2	スノーテックスOS	4.0
8	六フッ化ジルコン酸カリウム	4.0	硝酸アンモニウム	2.0	六フッ化チタン酸カリウム	0.2	スノーテックスO-40	4.0
9	六フッ化ジルコン酸カリウム	4.0	硝酸アンモニウム	2.0	六フッ化チタン酸カリウム	0.4	スノーテックスO	2.0
10	六フッ化ジルコン酸カリウム	4.0	硝酸アンモニウム	2.0	六フッ化チタン酸カリウム	0.4	スノーテックスOXS	2.0
11	六フッ化ジルコン酸カリウム	4.0	硝酸アンモニウム	2.0	六フッ化チタン酸カリウム	0.4	スノーテックスOS	2.0
12	六フッ化ジルコン酸アンモニウム	4.0	硝酸アンモニウム	2.0	六フッ化チタン酸カリウム	0.4	スノーテックスO-40	2.0
13	六フッ化ジルコン酸カリウム	4.0	硝酸アンモニウム	2.0	六フッ化チタン酸カリウム	1.0	スノーテックスO	2.0
14	六フッ化ジルコン酸カリウム	4.0	硝酸アンモニウム	2.0	六フッ化チタン酸カリウム	1.0	スノーテックスOXS	2.0
15	六フッ化ジルコン酸カリウム	4.0	硝酸アンモニウム	2.0	六フッ化チタン酸カリウム	1.0	スノーテックスOS	2.0
16	六フッ化ジルコン酸カリウム	4.0	硝酸アンモニウム	2.0	六フッ化チタン酸カリウム	1.0	スノーテックスO-40	2.0
17	オキシ硝酸ジルコニウム	3.51	硝酸アンモニウム	2.0	六フッ化チタン酸カリウム	0.2	スノーテックスO	2.0
18	オキシ酢酸ジルコニウム	3.17	硝酸アンモニウム	2.0	六フッ化チタン酸カリウム	0.2	スノーテックスOXS	2.0
19	六フッ化ジルコン酸カリウム	4.0	硝酸アンモニウム	2.0	チタンラクテート	0.2	スノーテックスOS	2.0
20	六フッ化ジルコン酸カリウム	4.0	硝酸カリウム	2.0	六フッ化チタン酸カリウム	0.2	スノーテックスO-40	2.0

[0052] [表2]

第1表(その2)

処理液 の種類	組成							
	Zr化合物	g/L	電導助剤	g/L	Ti化合物	g/L	コロイダルシリカ	g/L
21	—	—	硝酸アンモニウム	2.0	六フッ化チタン酸カリウム	0.4	スノーテックスOXS	2.0
22	六フッ化ジルコン酸カリウム	0.5	硝酸アンモニウム	2.0	六フッ化チタン酸カリウム	0.6	スノーテックスOS	3.0
23	六フッ化ジルコン酸カリウム	4.0	硝酸アンモニウム	2.0	—	—	スノーテックスO	4.0
24	六フッ化ジルコン酸カリウム	4.0	硝酸アンモニウム	2.0	六フッ化チタン酸カリウム	0.1	スノーテックスO	2.0
25	六フッ化ジルコン酸アンモニウム	4.0	硝酸アンモニウム	2.0	六フッ化チタン酸カリウム	0.2	—	—
26	六フッ化ジルコン酸カリウム	4.0	硝酸アンモニウム	2.0	六フッ化チタン酸カリウム	0.8	スノーテックスO-40	0.2
27	六フッ化ジルコン酸カリウム	4.0	硝酸アンモニウム	2.0	六フッ化チタン酸カリウム	1.0	スノーテックスO	10.0

[0053]

[表3]

第2表(その1)

	めっき層形成法	皮膜形成工程				めっき層		皮膜					評価結果	
		処理液の種類	処理温度 [°C]	電流密度 [A/dm ²]	通電時間 [sec]	Ni付着量 [mg/m ²]	Sn付着量 [g/m ²]	Zr付着量 [mg/m ²]	Ti付着量 [mg/m ²]	Ti/Zr 原子比	Si付着量 [mg/m ²]	Si/Zr 原子比	樹脂密着性	耐食性
発明例 1	K-2	1	50	2.2	0.6	70	0.8	20	1.5	0.14	15.0	1.42	○	○
発明例 2	K-2	2	50	2.1	0.6	70	0.8	16	2.0	0.24	14.0	1.66	○	○
発明例 3	K-2	3	50	1.5	0.6	70	0.7	7	2.6	0.70	9.1	2.46	○	○
発明例 4	K-2	4	50	2.0	0.6	70	0.7	18	1.3	0.14	22.0	2.32	○	○
発明例 5	K-2	5	50	3.0	0.6	70	0.5	22	1.3	0.11	25.6	2.21	○	○
発明例 6	K-2	6	50	3.1	0.6	70	0.8	15	1.1	0.14	15.0	1.90	○	○
発明例 7	K-2	7	50	2.2	0.6	70	0.9	16	1.3	0.16	18.0	2.13	○	○
発明例 8	K-2	8	50	2.8	0.6	70	0.8	18	1.4	0.14	20.0	2.11	○	○
発明例 9	K-2	9	50	2.9	0.6	70	0.8	20	3.4	0.32	21.0	1.99	◎	○
発明例 10	K-2	10	50	3.3	0.6	70	0.7	23	5.5	0.45	7.1	0.59	◎	○
発明例 11	K-2	11	50	2.5	0.6	70	0.7	12	1.5	0.24	12.5	1.97	○	○
発明例 12	K-2	12	50	2.2	0.6	70	0.5	18	1.9	0.20	19.1	2.01	○	○
発明例 13	K-2	13	50	2.8	0.6	70	0.7	16	7.2	0.85	2.1	0.25	◎	○
発明例 14	K-2	14	50	3.6	0.6	70	0.9	18	8.8	0.93	2.2	0.23	◎	○
発明例 15	K-2	15	50	3.6	0.6	50	0.8	20	9.1	0.86	18.0	1.71	◎	○
発明例 16	K-2	16	50	2.4	0.6	70	0.8	19	6.5	0.65	2.0	0.20	◎	○
発明例 17	K-2	17	50	1.9	0.6	70	0.7	21	2.1	0.19	22.1	2.00	○	○
発明例 18	K-2	18	50	2.8	0.6	70	0.7	22	1.6	0.14	3.2	0.28	○	○
発明例 19	K-2	19	50	3.1	0.6	70	0.5	16	4.2	0.50	8.9	1.05	◎	○
発明例 20	K-2	20	50	3.6	0.6	70	0.7	18	1.1	0.12	9.6	1.01	○	○
発明例 26	K-1	1	50	2.7	0.6	—	2	19	1.2	0.12	13.4	1.34	○	○
発明例 27	K-1	2	50	2.6	0.6	—	2	21	2.3	0.21	17.6	1.59	○	○
発明例 28	K-1	3	50	3.0	0.6	—	2	15	2.2	0.28	13.6	1.72	○	○
発明例 29	K-1	4	50	2.0	0.6	—	2.8	11	1.8	0.31	5.4	0.93	○	○
発明例 30	K-1	5	50	1.1	0.6	—	2.8	20	3.2	0.30	16.8	1.59	◎	○
発明例 31	K-1	6	50	1.9	0.6	—	2.8	19	1.5	0.15	7.3	0.73	○	○

[0054] [表4]

第2表(その2)

	めっき層形成法	皮膜形成工程				めっき層		皮膜					評価結果	
		処理液の種類	処理温度 [°C]	電流密度 [A/dm ²]	通電時間 [sec]	Ni付着量 [mg/m ²]	Sn付着量 [g/m ²]	Zr付着量 [mg/m ²]	Ti付着量 [mg/m ²]	Ti/Zr 原子比	Si付着量 [mg/m ²]	Si/Zr 原子比	樹脂密着性	耐食性
比較例 1	K-2	21	50	3.1	0.6	70	0.8	0	4.6	—	16.8	—	×	×
比較例 2	K-2	22	50	0.5	0.6	70	0.8	0.5	2.2	8.34	13.2	50.05	△	×
比較例 3	K-2	23	50	3.0	0.6	70	0.8	16	0	0.00	21.3	2.52	×	○
比較例 4	K-2	24	50	0.5	0.6	70	0.8	16	0.3	0.04	14.1	1.67	△	○
比較例 5	K-2	25	50	2.6	0.6	70	0.8	22	3.9	0.34	0	0.00	×	○
比較例 6	K-2	26	50	2.3	0.6	70	0.8	26	3.3	0.24	0.5	0.04	×	○
比較例 7	K-2	27	50	3.1	0.6	70	0.8	19	4.5	0.45	50	4.99	×	○
比較例 8	K-1	21	50	1.9	0.6	—	2	0	4.4	—	17.0	—	×	×
比較例 9	K-1	22	50	0.6	0.6	—	2	0.6	2.0	6.32	15.3	48.34	△	×
比較例 10	K-1	23	50	2.6	0.6	—	2	15	0	0.00	19.1	2.41	×	○
比較例 11	K-1	24	50	0.5	0.6	—	2.8	18	0.2	0.02	15.3	1.61	△	○
比較例 12	K-1	25	50	3.1	0.6	—	2.8	21	4.8	0.43	0	0.00	×	○
比較例 13	K-1	26	50	2.9	0.6	—	2.8	22	4.0	0.34	0.5	0.04	×	○
比較例 14	K-1	27	50	3.0	0.6	—	2.8	20	4.5	0.43	50	4.74	×	○

[0055] 上記第1～2表に示す結果から明らかなように、本発明例はいずれも樹脂密着性および耐食性に優れることが確認された。

これに対して、Zr付着量が1mg/m²未満である比較例1, 2, 8および9は、樹脂密着性および耐食性が劣っていた。

また、Ti 付着量が 0.5 mg/m^2 以下である比較例 3, 4, 10 および 11 は、樹脂密着性が劣っていた。

また、Si 付着量が 1 mg/m^2 未満または 40 mg/m^2 を超える比較例 5 ~ 7 および 12 ~ 14 は、樹脂密着性が劣っていた。

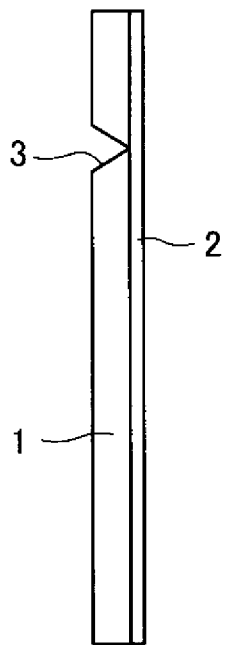
符号の説明

[0056]	1	容器用鋼板
	2	フィルム
	3	鋼板の切り取った部位
	4	重り
	5	剥離長

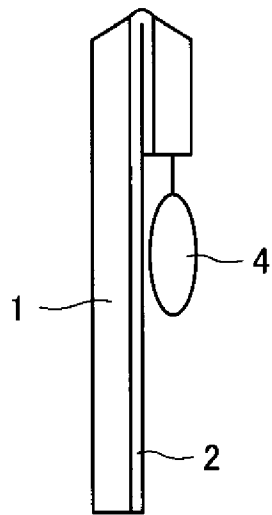
請求の範囲

- [請求項1] 鋼板の表面の少なくとも一部を覆うS n層を含むめっき層を有するめっき鋼板と、前記めっき鋼板の前記めっき層側の表面上に配置された皮膜とを有する容器用鋼板であって、
- 前記皮膜が、Z r、T iおよびシリカを含有し、
- 前記皮膜は、前記めっき鋼板の片面あたりのZ r換算の付着量が1～40mg/m²であり、前記めっき鋼板の片面あたりのT i換算の付着量が0.5mg/m²超10mg/m²未満であり、前記めっき鋼板の片面あたりのS i換算の付着量が1～40mg/m²である、容器用鋼板。
- [請求項2] 前記皮膜は、前記めっき鋼板の片面あたりのT i換算の付着量が3mg/m²超10mg/m²未満である、請求項1に記載の容器用鋼板。
- [請求項3] 前記皮膜の前記めっき鋼板側とは反対の最表面におけるT iとZ rとの原子比(T i/Z r)が0.05～2.0であり、S iとZ rとの原子比(S i/Z r)が0.1～3.0である、請求項1または2に記載の容器用鋼板。
- [請求項4] 前記めっき層が、さらに、Ni層、Ni－Fe合金層、Fe－Sn合金層およびFe－Sn－Ni合金層からなる群から選ばれる少なくとも1層を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の容器用鋼板。

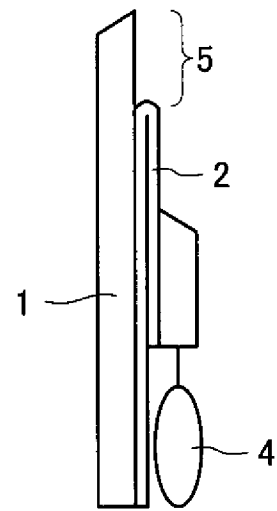
[図1]



(a)



(b)



(c)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/068941

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D9/08(2006.01)i, C23C22/34(2006.01)i, C23C28/00(2006.01)i, C25D9/10(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C25D9/08, C23C22/34, C23C28/00, C25D9/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-9046 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 12 January 2006 (12.01.2006), claims; table 4 & US 2008/0057336 A1 & US 2012/0222963 A1 & EP 1780312 A1 & WO 2005/123991 A1 & KR 10-2007-0047764 A & CN 101010452 A & CN 101922035 A & KR 10-2012-0013442 A	1-4
A	JP 2010-242182 A (Nippon Steel Corp.), 28 October 2010 (28.10.2010), claims; tables 1, 3 (Family: none)	1-4

☒ 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 September, 2014 (29.09.14)

Date of mailing of the international search report
07 October, 2014 (07.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/068941

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 54-68734 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 02 June 1979 (02.06.1979), claims; page 3, upper left column, line 18 to upper right column, line 11 (Family: none)	1-4
A	JP 2000-234181 A (Nippon Steel Corp.), 29 August 2000 (29.08.2000), claims & EP 1134305 A1 & WO 2001/004380 A1	1-4
E, A	JP 2014-88589 A (JFE Steel Corp.), 15 May 2014 (15.05.2014), claims (Family: none)	1-4
E, A	JP 2014-111823 A (JFE Steel Corp.), 19 June 2014 (19.06.2014), claims (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C25D9/08(2006.01)i, C23C22/34(2006.01)i, C23C28/00(2006.01)i, C25D9/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C25D9/08, C23C22/34, C23C28/00, C25D9/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-9046 A（東洋製罐株式会社）2006.01.12, 特許請求の範囲、【表 4】 & US 2008/0057336 A1 & US 2012/0222963 A1 & EP 1780312 A1 & WO 2005/123991 A1 & KR 10-2007-0047764 A & CN 101010452 A & CN 101922035 A & KR 10-2012-0013442 A	1-4
A	JP 2010-242182 A（新日本製鐵株式会社）2010.10.28, 特許請求の範囲、【表 1】、【表 3】 （ファミリーなし）	1-4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 7 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

5 0 7 8

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 54-68734 A (日本パーカライジング株式会社) 1979. 06. 02, 特許請求の範囲、第 3 頁左上欄 1 8 行ー右上欄 1 1 行 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2000-234181 A (新日本製鐵株式会社) 2000. 08. 29, 特許請求の範囲 & EP 1134305 A1 & WO 2001/004380 A1	1-4
E, A	JP 2014-88589 A (J F E スチール株式会社) 2014. 05. 15, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4
E, A	JP 2014-111823 A (J F E スチール株式会社) 2014. 06. 19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4