

(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1月28日(28.01.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/013562 A1

- (51) 国際特許分類:
C25D 21/18 (2006.01) B01D 69/02 (2006.01)
B01D 61/02 (2006.01) C25D 9/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070781
- (22) 国際出願日: 2015年7月22日(22.07.2015)
- (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 2014-151609 2014年7月25日(25.07.2014) 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12 Tokyo (JP). 日本ペイント・サーフケミカルズ株式会社(NIPPON PAINT SURF CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1408675 東京都品川区南品川4丁目1番15号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉村 国浩(YOSHIMURA, Kunihiro); 〒7448611 山口県下松市東豊井1296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1296番地の1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 原田 聡子(HARADA, Satoko); 〒7448611 山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼板株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 吉田 圭佑(YOSHIDA, Keisuke); 〒1408675 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイント・サーフケミカルズ株式会社内 Tokyo (JP). 松川 真彦(MATSUKAWA, Masahiko); 〒1408675 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイント・サーフケミカルズ株式会社内 Tokyo (JP). 内川 美和(UCHIKAWA Miwa); 〒1408675 東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本ペイント・サーフケミカルズ株式会社内 Tokyo (JP).

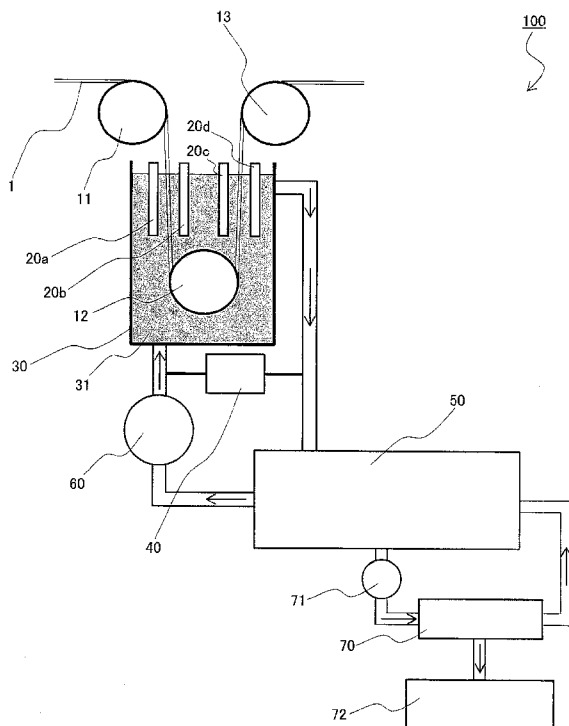
- (74) 代理人: とこしえ特許業務法人(TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目22番27号 西新宿KNビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,

[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



(57) Abstract: Provided is a method for producing a surface-treated steel plate which involves immersing a steel plate (1) in an electrolytic treatment solution (31) containing one or more types of metal ions selected from Zr and Al, continuously performing an electrolytic treatment, and as a result, forming a film having, as the principal component thereof, an oxygen compound containing the metal on the steel plate (1), the method for producing the surface-treated steel plate being characterized by including a reverse osmosis membrane treatment step for removing some of the electrolytic treatment solution (31), and by using a reverse osmosis film, removing a component therefrom which inhibits film formation by being present in excess, as a permeate containing the component which inhibits film formation by being present in excess, and as a result, obtaining a concentrated solution in which the metal ions are concentrated, and then returning the concentrated solution to the electrolytic treatment solution (31).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/013562 A1



IR, IS, 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.

ロシア (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).

(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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

鋼板 (1) を、Zr および Al のうち少なくとも 1 種類の金属のイオンを含む電解処理液 (31) に浸漬させ、電解処理を連続的に行うことにより、前記鋼板 (1) 上に、前記金属を含有する酸素化合物を主成分とする皮膜を形成する表面処理鋼板の製造方法において、前記電解処理液 (31) の一部を取り出し、逆浸透膜を用いて、過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分を、該過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分を含む透過液として除去することにより、前記金属のイオンを濃縮させた濃縮液を得て、前記濃縮液を、前記電解処理液 (31) に戻す逆浸透膜処理工程を有することを特徴とする表面処理鋼板の製造方法を提供する。

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] 家電製品や建材、車両、航空機、容器等の分野において、鋼板と有機被覆との密着性を向上させる処理として、クロメート処理が従来より知られており、その優れた耐食性と密着性から、幅広く用いられてきた。

[0003] クロメート処理には、皮膜中に6価クロムを含有するタイプと含有しないタイプがあるが、近年、環境および労働衛生の観点から、出発原料として6価クロムを使用するものであれば、最終製品の状態にかかわらず出発原料自体への6価クロム含有を禁止しようとする動きが強まっており、さらに、クロメート処理を行うことによって生じる排水処理、排気処理、廃棄物処理等に多額の費用を必要とすることから、クロメート処理の代替となるノンクロムの表面処理の開発が要求されている。

[0004] クロメート処理の代替となるノンクロムの表面処理方法としては、たとえば、基材としての鋼板上に、電解処理や化成処理により、Zr（ジルコニウム）、Al（アルミニウム）またはTi（チタン）などの酸素化合物皮膜を形成する方法が知られており、このような電解処理や化成処理を効率よく行う方法が求められている。

[0005] これに対し、たとえば、特許文献1には、ZrイオンおよびF（フッ素）イオンを含む処理液を用いた電解処理により帯鋼上に、Zr酸素化合物を主成分とする金属酸素化合物皮膜を形成する際に、上記処理液に対して、フッ素を含むジルコニウム化合物と、フッ素非含有ジルコニウム化合物とを含有する溶液を補給することにより、処理液中にZrイオンを補給する技術が開示されている。

[0006] また、特許文献2には、金属基材に対して、ZrイオンおよびFイオンを

含む処理液を用いて化成処理により金属酸素化合物皮膜を形成した後に、水洗を行うという構成の化成処理ラインにおいて、水洗により生じた排水を回収し、回収した排水に逆浸透膜処理を施すことで、Ｚｒイオンを含む濃縮液を得て、これを化成処理の処理液に戻す技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第5 2 1 5 5 0 9号公報

特許文献2：特開2 0 0 8－1 5 5 1 1 2号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、この特許文献1，2の技術では、鋼板上に金属酸素化合物皮膜を形成して得られる表面処理鋼板を、厚みが薄くなるように成形加工されるツーピース缶などの用途に用いる場合に、次のような問題がある。

[0009] すなわち、ＤＲ缶などのツーピース缶は、鋼板上に金属酸素化合物皮膜を形成して得た表面処理鋼板に、ＰＥＴフィルムなどの樹脂をラミネートした後、これを成形加工することにより製造することができるが、成形加工を行う際に、缶側壁部が薄く延ばされるため、樹脂および金属酸素化合物皮膜が破断して鋼板が露出し、これにより耐食性が低下し易くなる傾向にある。そのため、ツーピース缶においては、溶接缶などのスリーピース缶と比較して、鋼板の露出を防止するために、鋼板上に形成する金属酸素化合物皮膜中のＺｒ量を多くする（具体的には3 0 m g／m²以上まで多くする）必要がある。

[0010] これに対し、上述した特許文献1の技術においては、鋼板上に形成する金属酸素化合物皮膜のＺｒ量は実施例に示されるように1 0 m g／m²程度と低い値を設定しているため、得られる表面処理鋼板は、薄く成形加工されるツーピース缶などの用途には適さないという問題がある。特に、特許文献1の技術では、電解処理の処理液に補給する溶液中のＺｒ濃度は実施例に示され

るように500～1500 ppmと低く設定されており、そのため、本特許にそのまま適用すると、電解処理の処理液に十分なZrイオンを補給するためには、過剰量の溶液を補給する必要があり、補給による処理液量の増加が、電解処理を行う際における鋼板による処理液の持ち出しや蒸発による減少量よりもはるかに多くなり、電解処理を連続して行うことができなくなってしまうという問題がある。

[0011] 上述した特許文献2の技術においては、化成処理により金属基材上に金属酸素化合物皮膜を形成するものであるため、電解処理と比較して、金属酸素化合物皮膜の形成速度が低く、基材上に十分な量の金属酸素化合物皮膜を形成することができないという問題がある。

[0012] さらに、特許文献2では、化成処理を連続して行う際に、化成処理後の水洗により生じた排水に対して逆浸透膜処理を施したとしても、化成処理に用いる処理液中において、上述した特許文献1と同様に、金属酸素化合物皮膜の形成を阻害する皮膜化阻害成分の影響により、金属酸素化合物皮膜の形成の安定性が低下してしまうという問題もある。また、特許文献2は水洗水から処理液成分の分離回収ができるということであって、処理液自体の成分のコントロールをしているわけではない

[0013] これら、特許文献1及び2では、Zrのような皮膜化成分の補給あるいは回収について記載されているが、金属酸素化合物皮膜の形成を阻害する皮膜化阻害成分の影響については考慮されておらず、連続処理では以下に例示する硝酸イオンのように皮膜化阻害成分が処理液中に蓄積すると皮膜化を阻害することが分かった。例えば、特許文献1において皮膜化阻害成分とは、硝酸イオン、アルカリ成分などであり、これらは皮膜化成分のZrを補給する際の原料（フッ化ジルコニウムアンモニウム、オキシ硝酸ジルコニル、オキシ硫酸ジルコニル等）あるいはpH調整剤に起因する。硝酸ジルコニルの場合、硝酸イオンは皮膜化しないため、処理液中に蓄積する。硝酸イオン濃度が大きくなりすぎると、処理液で鋼板が過度にエッチングされるようになってしまい、鋼板上に金属酸素化合物皮膜が形成され難くなり、金属酸素化合物

の皮膜形成の安定性が低下してしまうという問題もある。

[0014] 本発明はこのような実状に鑑みてなされたものであり、電解処理により、鋼板上に連続的にZrおよびAlのうち少なくとも1種類の金属を含有する酸素化合物を主成分とする金属酸素化合物皮膜を形成する際において、電解処理に用いる処理液中に蓄積する成分を適切に除去することで、鋼板上に、十分な量の金属酸素化合物皮膜を、安定的に形成することができる表面処理鋼板の製造方法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

[0015] 本発明者等は、ZrおよびAlのうち少なくとも1種類の金属のイオンを含む電解処理液を用いて、電解処理により、鋼板上に金属酸素化合物皮膜を形成する際において、電解処理液の一部を取り出し、逆浸透膜処理を行い、過剰に存在することで前記皮膜の形成を阻害する成分を含む透過液を除去するとともに、逆浸透膜処理で得られた濃縮液を電解処理液に戻すことにより、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。

本発明における過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分とは、連続操業あるいは補給剤の添加によって処理液中に蓄積する皮膜化しない成分（非皮膜化成分）のうち、過剰に存在すると金属酸素化合物皮膜の形成を抑制する成分のことであり、例えば硝酸イオン、硫酸イオン、あるいはアンモニウムイオンなどのことである。

[0016] すなわち、本発明によれば、DR缶などのツーピース缶として成形加工する鋼板を、ZrおよびAlのうち少なくとも1種類の金属のイオンを含む電解処理液に浸漬させ、電解処理を連続的に行うことにより、前記鋼板上に、前記金属を含有する酸素化合物を主成分とする皮膜を形成する表面処理鋼板の製造方法において、前記電解処理液の一部を取り出し、逆浸透膜を用いて、過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分を、該過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分を含む透過液として除去することにより、前記金属のイオンを濃縮させた濃縮液を得て、前記濃縮液を、前記電解処理液に戻す逆浸透膜処理工程を有することを特徴とする表面処理鋼板の製造方法

が提供される。

[0017] 本発明の製造方法において、前記逆浸透膜として、濃度 2.0 g/L の塩化ナトリウム水溶液を透過させた場合に、ナトリウムイオンおよび塩化物イオンの透過率が 40 重量%以上である逆浸透膜を用いることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記電解処理液に対して、前記金属の硝酸塩を補給する補給工程を、さらに有することが好ましい。

本発明の製造方法において、前記電解処理液中における Zr イオンおよび Al イオンの合計のモル濃度が、 37 mmol/L 以上であることが好ましい。

本発明の製造方法において、前記過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分として硝酸イオンを除去することが好ましい。

本発明の製造方法において、前記電解処理液として、 Zr イオンの濃度が $44 \sim 110 \text{ mmol/L}$ が含まれている電解処理液を用いる場合において、前記逆浸透膜処理工程を行うことにより、前記電解処理液における Zr イオンと前記硝酸イオンとのモル濃度の比を、「 Zr イオンのモル濃度/前記硝酸イオンのモル濃度」で 0.31 以上とすることが好ましい。

さらに、本発明の製造方法において、前記鋼板上に形成する前記皮膜として、含有される Zr 量が 0.33 mmol/m^2 以上である皮膜を形成することが好ましい。

本発明の製造方法において、前記電解処理液として、 Al イオンが含まれている電解処理液を用いる場合において、前記逆浸透膜処理工程を行うことにより、前記電解処理液における Al イオンと前記硝酸イオンとのモル濃度の比を、「 Al イオンのモル濃度/前記硝酸イオンのモル濃度」で 0.23 以上とすることが好ましい。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、鋼板上に、十分な量の金属酸素化合物皮膜を、安定的に形成することができ、さらにコスト的に有利な表面処理鋼板の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は、本実施形態に係る表面処理ラインの構成の第1の例を示す図である。

[図2]図2は、本実施形態に係る表面処理ラインの構成の第2の例を示す図である。

[図3]図3は、本実施形態に係る表面処理ラインの構成の第3の例を示す図である。

[図4]図4は、本実施形態に係る表面処理ラインの構成の第4の例を示す図である。

[図5]図5は、本実施形態に係る表面処理ラインの構成の第5の例を示す図である。

[図6]図6は、図4に示す表面処理ラインから一部の構成を抜き出したものを示す図である。

[図7]図7は、電解処理の通電時間を変化させた際における、鋼板上に形成されるA l 酸素化合物皮膜のA l 量の変化を示す図である。

発明を実施するための形態

[0020] 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。

[0021] 図1は、本実施形態の製造方法に用いられる表面処理ライン100の構成を示す図である。本実施形態の表面処理ライン100は、基材1上に、Z r およびA l のうち少なくとも一方を含有する酸素化合物皮膜（金属酸素化合物皮膜）を形成してなる表面処理鋼板を製造するためのラインであり、図1に示すように、コンダクターロール11、13、シンクロール12、アノード20a～20d、電解処理槽30、計測装置40、循環槽50、ポンプ60、および逆浸透膜処理装置70を備えている。

[0022] 本実施形態の表面処理ライン100においては、電解処理槽30および循環槽50は、Z r およびA l のうち少なくとも1種類の金属のイオンを含む電解処理液31で満たされており、この電解処理液31が、ポンプ60によって、図1に示す矢印の方向に向かって、電解処理槽30と循環槽50との

間を循環するようになっている。また、コンダクターロール 11, 13 は、それぞれ外部電源（不図示）と電氣的に接続されることにより通電しており、基材 1 を搬送しながら通電させることが可能となっている。さらに、アノード 20a～20d も、それぞれ上記外部電源と電氣的に接続されることにより通電し、基材 1 に対して電解処理を施す際に電極として作用する。これにより、本実施形態の表面処理ライン 100 においては、電解処理槽 30 内で、基材 1 と、アノード 20a～20d とがそれぞれ対峙した際に、通電したコンダクターロール 11, 13 を介して電源から印加された直流電流の作用により、基材 1 に対して連続的に電解処理が行われ、基材 1 上に金属酸素化合物皮膜が形成される。

[0023] なお、本実施形態の表面処理ライン 100 においては、電解処理液 31 を電解処理槽 30 と循環槽 50 との間で循環させながら、図 1 に示すように、循環槽 50 内の電解処理液 31 の一部を、ポンプ 71 によって逆浸透膜処理装置 70 に流入させる。そして、表面処理ライン 100 では、逆浸透膜処理装置 70 に流入させた電解処理液 31 を、逆浸透膜処理装置 70 内に備えられた逆浸透膜によって逆浸透膜処理することで、金属酸素化合物皮膜の形成に必要な金属（Zr および Al のうち少なくとも一方の金属）のイオンを濃縮させた濃縮液と、過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分を含む透過液とに分離し、図 1 に示すように、この透過液を透過液槽 72 に送ることによって廃棄し、上記濃縮液のみを、循環槽 50 内に戻し、電解処理槽 30 と循環槽 50 との間を循環している電解処理液 31 に混合する。これにより、本実施形態においては、電解処理時に補給剤あるいは pH 調整剤の添加により処理液中に蓄積したり、電解処理で皮膜化せずに蓄積したりする成分のうち、過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分の一部を、逆浸透膜処理装置 70 によって透過液として分離し、除去する。

[0024] 本実施形態においては、基材 1 としては、鉄系の基材であれば何でもよく、たとえば、熱延鋼板、熱延鋼板を冷間圧延した冷延鋼板、これらの熱延鋼板や冷延鋼板に Zn、Sn、Ni、Cu、Al などを含むめっき層を備えた

鋼板などを、鋼帯の形態で用いることができる。

[0025] 電解処理槽 30 は、電解処理液 31 で満たされており、電解処理により基材 1 上に金属酸素化合物皮膜を形成するための処理槽である。電解処理槽 30 では、上述したように、コンダクターロール 11 により基材 1 が電解処理槽 30 内部に送られ、電解処理槽 30 内に満たされた電解処理液 31 中において、基材 1 に対して、アノード 20a ~ 20d の作用により電解処理が施される。

[0026] 計測装置 40 は、ポンプ 60 と循環槽 50 との間における電解処理液 31 の流路に設けられており、電解処理液 31 の遊離フイオン濃度を測定するイオン測定装置、電解処理液 31 の pH を測定する pH 計、電解処理液 31 の導電率 (EC) を測定する導電率計などを備えている。本実施形態においては、計測装置 40 は、ポンプ 60 および循環槽 50 を循環する電解処理液 31 を適宜採取することができ、採取した電解処理液 31 の遊離フイオン濃度、pH、導電率などを測定することができる。

[0027] 循環槽 50 は、電解処理槽 30 と同様に電解処理液 31 で満たされており、ポンプ 60 により、循環槽 50 内の電解処理液 31 を電解処理槽 30 に供給できるようになっている。また、循環槽 50 は、逆浸透膜処理装置 70 と接続されており、逆浸透膜処理装置 70 に対して、循環槽 50 内の電解処理液 31 の一部を供給するとともに、逆浸透膜処理装置 70 から、金属酸素化合物皮膜の形成に必要な金属イオンを濃縮させた濃縮液を受け取ることができるようになっている。

[0028] 逆浸透膜処理装置 70 は、内部に逆浸透膜を備えており、ポンプ 71 によって循環槽 50 から電解処理液 31 が流入するようになっている。そして、逆浸透膜処理装置 70 においては、ポンプ 71 により、電解処理液 31 がその浸透圧以上の圧力で逆浸透膜に押出されることにより、逆浸透膜処理が行われ、電解処理液 31 を、過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分を含む透過液と、上述した濃縮液とに分離する。そして、逆浸透膜処理装置 70 は、逆浸透膜処理により分離した透過液を透過液槽 72 に送って廃棄し

、一方、逆浸透膜処理により分離した濃縮液を循環槽 50 に戻すことで電解処理液 31 に金属イオンを回収することで、電解処理液 31 から、上記過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分の一部を除去する。

[0029] なお、過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分は、上述したように、金属酸素化合物皮膜の形成に実質的に関与せず、金属酸素化合物皮膜が形成される際においてもほとんど消費されない成分であるが、本実施形態においては、微量であれば、金属酸素化合物皮膜の形成を阻害しない。

[0030] 本実施形態においては、逆浸透膜処理装置 70 により、電解処理液 31 から、金属酸素化合物皮膜の形成に実質的に関与しない成分である過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分を含む透過液を除去し、これにより得られた濃縮液を循環槽 50 に戻すことによって、基材 1 上への金属酸素化合物皮膜の形成の安定性を向上させることができる。

[0031] すなわち、表面処理ライン 100 では、電解処理液 31 中の金属イオンを形成するための金属化合物として、Zr 化合物や Al 化合物が用いられており、このような Zr 化合物や Al 化合物を溶解させた電解処理液 31 によって、電解処理槽 30 にて電解処理が行われ、基材 1 上に連続的に金属酸素化合物皮膜が形成される。この際においては、基材 1 上に連続的に金属酸素化合物皮膜が形成されることにより、電解処理液 31 中において、Zr 化合物や Al 化合物に由来する金属イオンが金属酸素化合物皮膜として析出することによって消費される。Zr 化合物と Al 化合物の両方を用いて Zr 金属酸素化合物および Al 金属酸素化合物を含む皮膜として析出させることもできる。一方では、電解処理液 31 中には、金属酸素化合物皮膜の形成に実質的に関与せず、金属酸素化合物皮膜が形成される際においてもほとんど消費されない成分である過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分も存在する。このような過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分としては、上述した Zr 化合物や Al 化合物に由来する金属イオンの対イオン、電解処理液 31 に対して適宜添加される pH 調整剤に由来する成分、および電解処理液 31 の導電率を向上させるために添加される電解質に由来する成分など

が挙げられる。

[0032] 電解処理液 31 中において、このような過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分の濃度が、金属酸素化合物皮膜を形成するための金属イオンの濃度に対して大きくなりすぎると、例えば電解処理液 31 中で基材 1 が過度にエッチングされたり、または電解エネルギーが過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分のガス化に消費されたり、電解反応で想定する皮膜化反応以外の事象が発生するようになってしまい、これにより、基材 1 上に金属酸素化合物皮膜が形成され難くなり、金属酸素化合物皮膜の形成の安定性が低下してしまうおそれがある。

[0033] たとえば、Zr イオンを含む電解処理液 31 として、オキシ硝酸ジルコニウム ($ZrO(NO_3)_2$) を溶解させた電解処理液 31 を用いた場合には、電解処理液 31 中には、オキシ硝酸ジルコニウムに由来してオキシ Zr イオン (ZrO^{2-}) および硝酸イオン (NO_3^-) が生成され、この電解処理液 31 を用いて基材 1 上に金属酸素化合物皮膜を形成すると、電解処理液 31 中においては Zr イオンが消費されるが、一方では、Zr イオンの対イオンである硝酸イオンは、上述した過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分となるものであり、金属酸素化合物皮膜の形成に実質的に関与せず、電解処理液 31 中でほとんど消費されない。そのため、このような電解処理液 31 を用いて金属酸素化合物皮膜の形成を連続的に行っていくと、電解処理液 31 では、過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分である硝酸イオンの濃度が、Zr イオンの濃度に対して大きくなりすぎてしまい、上述したように、基材 1 が過度にエッチングされるなどにより、金属酸素化合物皮膜の形成を阻害してしまうおそれがある。

[0034] そのため、本実施形態においては、表面処理ライン 100 にて電解処理を行っている間に、電解処理液 31 の一部を、ポンプ 71 により逆浸透膜処理装置 70 に送り、逆浸透膜処理装置 70 により逆浸透膜処理を施すことによって、過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分を、該過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分を含む透過液として除去することにより

、金属酸素化合物皮膜の形成に必要な金属イオンを濃縮させた濃縮液を得て、得られた濃縮液を電解処理液 31 に戻すことにより、電解処理液 31 から上記過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分の一部を除去することができ、これにより、電解処理液 31 中における過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分の濃度を調整可能となり、金属酸素化合物皮膜の形成の安定性を向上させることができる。

[0035] なお、本実施形態においては、透過液を廃棄することにより、表面処理ライン 100 に循環する電解処理液 31 の水量が減少することとなるため、循環する電解処理液 31 の量を維持するために、必要に応じて電解処理液 31 に対して工業用水道水やイオン交換水などを補給してもよい。

[0036] ここで、本実施形態における電解処理槽 30 による電解処理について詳細に説明する。

[0037] 図 1 に示すように、電解処理槽 30 の電解処理液 31 には 4 本のアノード 20a～20d が浸漬されており、アノード 20a～20d は、それぞれ外部電源（不図示）と電氣的に接続されることにより通電し、電解処理を施す際において、基材 1 に対して、酸化極（電子が引抜かれる極）として作用する。

[0038] また、電解処理槽 30 の周囲に設けられたコンダクターロール 11, 13 も、それぞれ上記外部電源と電氣的に接続されることにより通電しており、基材 1 を搬送しながら、基材 1 に電流を流すことができるコンダクターロールとして働く。そのため、基材 1 はキャリアロール 11, 13 により通電し、通電した状態で電解処理槽 30 に送られることで、アノード 20a～20d の作用により電解処理が行われ、基材 1 上に金属酸素化合物皮膜が形成される。

[0039] なお、アノード 20a～20d としては、電解処理を行っている間に電解処理液 31 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、酸化イリジウムあるいは白金で被覆されたチタン板を用いるのが好ましい。

- [0040] 電解処理液 31 は、基材 1 上に金属の酸素化合物を主成分とする金属酸素化合物皮膜を形成するための電解処理液であり、Zr イオンおよび Al イオンのうち少なくとも 1 種類を含有すればよく、Zr イオンと Al イオンを併用してもよい。
- [0041] 本実施形態の表面処理ライン 100 においては、電解処理液 31 は、図 1 に示す矢印の方向に向かって、ポンプ 60 の作用により、電解処理槽 30 および循環槽 50 を循環している。具体的には、電解処理槽 30 の底面および上部には電解処理液 31 の流路となるパイプが接続されており、ポンプ 60 により、循環槽 50 内の電解処理液 31 が、電解処理槽 30 の底面に接続されたパイプから電解処理槽 30 内に供給されるとともに、電解処理槽 30 内の電解処理液 31 が、電解処理槽 30 の上部に接続されたパイプから排出され、循環槽 50 に戻る。この際においては、ポンプ 60 から循環槽 50 に向かって流れる電解処理液 31 は、計測装置 40 にて、適宜、一部が採取されて、遊離 F イオン濃度、pH、導電率などの測定が行われる。
- [0042] 本実施形態においては、電解処理液 31 を、Zr イオンを含むものとする場合には、電解処理液 31 中の Zr イオンを形成するための Zr 化合物として、たとえば、ジルコンフッ化水素酸、フッ化ジルコニウムアンモニウム、フッ化ジルコニウムカリウム、炭酸ジルコニウムアンモニウムなどの塩基性炭酸ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ酢酸ジルコニウムなどを、単独または 2 つ以上を組み合わせる用いることができる。
- [0043] なお、本実施形態においては、このような Zr イオンが含まれる電解処理液 31 を建浴する際には、Zr イオンを形成する Zr 化合物として、電解処理液 31 中の成分の管理が容易になるという観点より、フッ化ジルコニウムアンモニウムを用いることが好ましい。すなわち、電解処理槽 30 にて電解処理を行う際には、通常、電解処理液 31 に対しては、pH 調整剤として、硝酸水溶液やアンモニア水などが適宜添加される。そのため、電解処理液 31 の建浴時に用いる Zr 化合物として、フッ化ジルコニウムアンモニウムを用いることにより、Zr 化合物に由来する Zr イオンの対イオンが、pH 調

整剤として特に用いられるアンモニア水に由来するアンモニウムイオンと同じものとなるため、電解処理液 31 中の成分の管理が容易になる。

[0044] また、電解処理液 31 に対して後述する補給剤を供給することで Zr イオンを補給するような場合においても、補給剤としては、電解処理液 31 中の成分の管理が容易になるという観点より、フッ化ジルコニウムアンモニウムおよびオキシ硝酸ジルコニウムを組合せて用いることが好ましい。

[0045] なお、電解処理液 31 を用いて、基材上に、Zr を含有する酸素化合物を主成分とする Zr 酸素化合物皮膜を形成する場合には、電解処理液 31 における Zr イオンの濃度は、モル濃度では、好ましくは $44 \sim 110 \text{ mmol/L}$ 、より好ましくは $44 \sim 87 \text{ mmol/L}$ である。また、電解処理液 31 における Zr イオンの濃度は、質量濃度では、好ましくは $4.0 \sim 10.0 \text{ g/L}$ 、より好ましくは $4.0 \sim 7.9 \text{ g/L}$ である。電解処理液 31 中の Zr イオン濃度が低すぎる場合には、逆浸透膜処理装置 70 の逆浸透膜処理によって得られる濃縮液は、Zr イオン濃度が低いものとなり、この濃縮液を循環槽 50 に戻したとしても、Zr イオンの回収効率が低いものになってしまう。一方、電解処理液 31 中の Zr イオン濃度が高すぎる場合には、電解処理液 31 中にて基材 1 がエッチングされすぎてしまうおそれがあり、Zr 酸素化合物皮膜の形成速度が低下してしまう可能性がある。

[0046] さらに、電解処理液 31 中の Zr イオンの濃度は、上述した過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分である硝酸イオンの濃度との比（「Zr イオンのモル濃度／硝酸イオンモル濃度」）で、好ましくは 0.31 以上、より好ましくは 0.5 以上である。「Zr イオンのモル濃度／硝酸イオンのモル濃度」を上記範囲とすることにより、基材 1 上に Zr 酸素化合物皮膜を形成する際に、電解処理の通電時間などの条件の変化に対する金属酸素化合物皮膜の形成量の変動が小さくなり、電解処理の処理安定性が向上する。また、得られる表面処理鋼板上に有機樹脂層を形成する際に、有機樹脂層の密着性も向上する。

[0047] 一方、本実施形態においては、電解処理液 31 を、Al イオンを含むもの

とする場合には、A l イオンを形成するためのA l 化合物として、たとえば、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウムなどを、単独または2つ以上を組み合わせる用いることができ、これらのうち、電解処理液31中の成分の管理が容易になるという観点より、硝酸アルミニウムを用いることが好ましい。

[0048] 電解処理液31により、基材上に、A l を含有する酸素化合物を主成分とするA l 酸素化合物皮膜を形成する場合には、電解処理液31におけるA l イオンの濃度は、モル濃度では、好ましくは $37 \sim 370 \text{ mmol/L}$ 、より好ましくは $41 \sim 185 \text{ mmol/L}$ である。また、電解処理液31におけるA l イオンの濃度は、質量濃度では、好ましくは $1.0 \sim 10.0 \text{ g/L}$ 、より好ましくは $1.1 \sim 5.0 \text{ g/L}$ である。電解処理液31中のA l イオン濃度が 37 mmol/L 未満である場合には、逆浸透膜処理装置70の逆浸透膜処理によって得られる濃縮液は、A l イオン濃度が低いものとなり、この濃縮液を循環槽50に戻したとしても、A l イオンの回収効率が低いものになってしまう。一方、電解処理液31中のA l イオン濃度が 370 mmol/L を超える場合には、電解処理液31中にて基材1がエッチングされすぎてしまうおそれがあり、A l 酸素化合物皮膜の形成速度が低下してしまう可能性がある。

[0049] なお、本実施形態においては、電解処理液31を建浴する際に、A l 化合物を用いることなく、Z r 化合物のみを用いた場合においても、電解処理液31で基材1がエッチングされた際には、基材1に含まれるA l がA l イオンとしてわずかに溶解し、電解処理液31中にA l イオンが存在するようになることもある。

[0050] さらに、電解処理液31中のA l イオンの濃度は、上述した過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分である硝酸イオンの濃度との比（「A l イオンのモル濃度／硝酸イオンのモル濃度」）で、好ましくは0.23以上である。「A l イオンのモル濃度／硝酸イオンのモル濃度」を上記範囲とすることにより、基材1上にA l 酸素化合物皮膜を形成する際に、A l 酸素化

合物皮膜の形成量が、電解処理の通電時間に対してほぼ比例的に変化するようになり、Al酸素化合物皮膜の形成量の制御が容易になる。

[0051] また、電解処理液31は、上述したZrイオンやAlイオンに加えて、Fイオンを含んでいてもよい。Fイオンは、電解処理液31におけるZrイオンやAlのイオンの溶解性を高めるための錯化剤などとして作用するとともに、電解処理液31の安定性を向上させる作用を有する。さらに、電解処理液31にFイオンを含有させることにより、基材1上に金属酸素化合物皮膜を形成する際において、電解処理の処理安定性を向上させることができる。すなわち、電解処理液31にFイオンを含有させることで、電解処理中に通電時間などの電解処理条件が変化してしまった場合における、金属酸素化合物皮膜の形成量の変動を抑制することができ、これにより、金属酸素化合物皮膜の形成量の制御を容易なものとすることができ、電解処理の処理安定性を向上させることができる。なお、電解処理液31中のFイオンとしては、ZrイオンやAlイオンなどの金属イオンと錯イオンを形成しているFイオンと、遊離Fイオンとが存在する。金属イオンと錯イオンを形成したFイオンの一部は皮膜化し、皮膜上に形成される有機樹脂との密着性向上に寄与する。

[0052] Fイオンを形成するためのフッ化物としては、特に限定されないが、上述したZr化合物としてフッ化ジルコニウムアンモニウムなどのフッ素を含むZr化合物を用いてもよいし、フッ化アンモニウム、フッ化アルミニウム、フッ化チタン、フッ化ナトリウム、フッ化水素酸、フッ化カルシウム、ヘキサフルオロ珪酸、ヘキサフルオロ珪酸ナトリウムなどを用いることができる。

[0053] また、電解処理液31には、pH調整剤として、硝酸水溶液やアンモニア水を適宜添加してもよい。電解処理液31のpHは、好ましくは2.0～4.0、より好ましくは2.5～4.0である。電解処理液31のpHを上記範囲に制御することにより、電解処理液31は、水溶液中の成分の安定性、および金属酸素化合物の析出効率に優れたものとなる。

- [0054] さらに、電解処理液 31 に Zr イオンが含まれる場合には、電解処理液 31 には、Zr イオンの溶解性を高めるための錯化剤として、上述したフッ化物に加えて、シアン化物などをさらに用いてもよい。
- [0055] 加えて、電解処理液 31 には、処理液中における導電率を向上させるため、金属酸素化合物皮膜の形成を阻害しない範囲で、カルシウムイオン、乳酸イオン、塩化物イオン、硫酸イオン、ナトリウムイオン、マグネシウムイオン、硝酸イオン、アンモニウムイオンなどの電解質を添加してもよい。なお、電解処理液 31 に添加する電解質としては、これらのうち、電解処理液 31 中の成分の管理が容易になるという観点より、pH 調整剤に由来するイオンと同様のイオン、すなわち、硝酸イオンおよびアンモニウムイオンの組合せを用いることが好ましい。
- [0056] また、このような電解質の供給源としては、乳酸カルシウム、乳酸マグネシウム、乳酸ナトリウム、乳酸アンモニウム、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウムなどを用いることができる。
- [0057] さらに、電解処理液 31 には、ポリイタコン酸、ポリアクリル酸、クエン酸、乳酸、酒石酸、グリコール酸などの有機酸、フェノール樹脂などの樹脂添加物のうち、少なくとも 1 種以上が添加されていてもよい。電解処理液 31 に、このような有機酸や樹脂添加物を添加することにより、金属酸素化合物皮膜上に塗料やフィルムのような有機樹脂層を形成する場合に、金属酸素化合物皮膜と有機樹脂層との密着性をより向上させることができる。
- [0058] そして、本実施形態においては、上述した構成を有する電解処理槽 30 および電解処理液 31 により、以下のようにして、基材 1 に電解処理が施され、基材 1 上に金属酸素化合物皮膜が形成される。
- [0059] 具体的には、電解処理槽 30 においては、基材 1 とアノード 20a, 20b との間に電流が流れることにより、基材 1 表面近傍において、電解処理液 31 中の水が電気分解されて水素が発生し、これにより、基材 1 表面近傍における pH が上昇し、pH が上昇することにより、電解処理液 31 中に含ま

れるＺｒイオンやＡｌイオンが酸素化合物となって析出することで、基材１上に金属酸素化合物皮膜が形成される。

[0060] そして、基材１は、アノード２０ａ，２０ｂの作用により電解処理が施された後、シンクロール１２により進行方向を変えられ、電解処理液３１中において、アノード２０ｃ，２０ｄとそれぞれ対峙することで、再度、電解処理が施され、基材１上にさらに金属酸素化合物皮膜が形成される。その後、基材１は、コンダクターロール１３により、電解処理槽３０から引き上げられる。本実施形態では、このようにして、電解処理槽３０による基材１に対する電解処理が行われる。

[0061] なお、本実施形態においては、基材１上にＺｒ酸素化合物皮膜を形成する場合には、Ｚｒ酸素化合物皮膜の皮膜量は、含有されるＺｒの重量で、好ましくは３０ｍｇ／ｍ²以上、より好ましくは８０ｍｇ／ｍ²以上、さらに好ましくは１００ｍｇ／ｍ²以上である。あるいは、Ｚｒ酸素化合物皮膜の皮膜量は、含有されるＺｒのモル数で、好ましくは０．３３ｍｍｏｌ／ｍ²以上、より好ましくは０．８６ｍｍｏｌ／ｍ²以上、さらに好ましくは１．１ｍｍｏｌ／ｍ²以上である。Ｚｒ酸素化合物皮膜の皮膜量を上記範囲とすることにより、基材１上にＺｒ酸素化合物皮膜を形成して得られる表面処理鋼板を、ＤＲ缶などのツーピース缶として成形加工する場合に、基材１の露出を防止し、耐食性を向上させることができる。

[0062] なお、Ｚｒ酸素化合物皮膜のＺｒ量の上限は、特に限定されないが、好ましくは３００ｍｇ／ｍ²以下（すなわち、３．３ｍｍｏｌ／ｍ²以下）である。Ｚｒ量を増加させすぎると、基材１上に形成したＺｒ酸素化合物皮膜の上に、有機樹脂層を形成する場合に、Ｚｒ酸素化合物皮膜と有機樹脂層との加工密着性が低下する傾向にある。

[0063] また、本実施形態においては、金属酸素化合物皮膜としてＡｌ酸素化合物皮膜を形成する場合には、Ａｌ酸素化合物皮膜の皮膜量は、含有されるＡｌの重量で、好ましくは５～５０ｍｇ／ｍ²、より好ましくは５～４０ｍｇ／ｍ²である。あるいは、Ａｌ酸素化合物皮膜の皮膜量は、含有されるＡｌのモル

数で、好ましくは $0.18 \sim 1.85 \text{ mmol/m}^2$ 、より好ましくは $0.18 \sim 1.48 \text{ mmol/m}^2$ である。Al酸素化合物皮膜の皮膜量を上記範囲とすることにより、基材1上にAl酸素化合物皮膜を形成して得られる表面処理鋼板を、DR缶などのツーピース缶として成形加工する場合に、基材1の露出を防止し、耐食性を向上させることができる。

[0064] 電解処理を行う際における電流密度としては、特に限定されないが、好ましくは $1 \sim 30 \text{ A/dm}^2$ である。電流密度を上記範囲とすることにより、基材1上に良好に金属酸素化合物皮膜を形成することができる。

[0065] 本実施形態の表面処理ライン100においては、以上のようにして電解処理が行われる。

[0066] 本実施形態においては、図1に示す表面処理ライン100において、上述したように電解処理が行われ、基材1上に金属酸素化合物皮膜が形成されることにより、電解処理液31中において、ZrイオンやAlイオンが消費されて減少していく。

[0067] そのため、本実施形態においては、図2に示す表面処理ライン100aのように、循環槽50内の電解処理液31に対して、補給液槽80からポンプ81により、ZrイオンやAlイオンを補給するための補給剤を供給してもよい。なお、補給剤の形態としては、液体および粉末のいずれであってもよいが、電解処理液31と混合し易く、供給量を調整しやすいという観点から、液体が好ましい。

[0068] 電解処理液31にZrイオンを供給する場合には、補給剤としては、特に限定されないが、電解処理液31中の成分の管理が容易になるという観点より、フッ化ジルコニウムアンモニウムおよびオキシ硝酸ジルコニウムの2種類を用いることが好ましい。

[0069] 電解処理液31にAlイオンを供給する場合には、補給剤としては、特に限定されないが、電解処理液31中の成分の管理が容易になるという観点より、硝酸アルミニウムを用いることが好ましい。

[0070] また、補給剤には、電解処理液31にZrイオンやAlイオンを補給する

ための化合物に加えて、フイオンを補給するために、フッ化ジルコニウムアンモニウム、フッ化水素酸などを添加してもよく、これらのうち、フッ化ジルコニウムアンモニウムが好ましい。

[0071] 補給剤の供給量は、基材 1 上に金属酸素化合物皮膜が形成されることに伴い減少した分の Zr イオンおよび Al イオンを補給することができ、電解処理液 31 の持出し（電解処理液 31 が基材 1 に付着したまま電解処理槽 30 外に持出されること）や蒸発などによる電解処理液 31 の体積の減少量を考慮して設定すればよい。この際においては、補給剤の供給量は、計測装置 40 において測定された電解処理液 31 の遊離フイオン濃度などに応じて調整してもよい。あるいは、補給剤の供給量は、予め表面処理ライン 100 にて電解処理を行った際における電解処理液 31 中の Zr イオンおよび Al イオンの減少速度を記録しておき、記録した減少速度に基づいて、予め設定しておいてもよい。

[0072] 補給剤の供給のタイミングは、特に限定されず、適宜必要に応じたタイミングとすることができるが、電解処理が行われている間に、連続的に行うことが好ましい。あるいは、補給剤の供給のタイミングは、電解処理液 31 中の Zr イオンおよび Al イオンの濃度が実質的に変動しない範囲であれば断続的であってもよい。

[0073] また、補給剤の供給形態としては、特に限定されないが、補給剤が液体である場合には定量ポンプなどを用い、補給剤が粉末である場合には定量フィーダーなどを用いることにより、一定量ずつ供給する方法を用いることが好ましい。

[0074] なお、補給剤を供給する際には、補給剤に加えて、電解処理液 31 に対して、電解処理液 31 の pH を調整するために pH 調整剤を添加することが好ましい。

[0075] また、図 2 に示す表面処理ライン 100 a においては、補給剤の供給を、循環槽 50 に対して行う例を示したが、補給剤を供給する場所は、特に限定されず、たとえば、電解処理槽 30 と循環槽 50 とを接続するパイプの途中

の部分であってもよい。

[0076] また、補給剤の供給は、2種類の液体、1種類の液体と1種類の粉末、または2種類の粉末を用いて行ってもよい。この場合には、たとえば、図3に示す表面処理ライン100bのように、第1補給液槽82からポンプ83により第1補給剤を、第2補給液槽84からポンプ85により第2補給剤を、それぞれ供給量を調整しながらミックスタンク86に供給し、このミックスタンク86にて混合した第1補給剤および第2補給剤を、循環槽50に供給することができる。

[0077] 次いで、本実施形態の表面処理ライン100において、逆浸透膜処理装置70により逆浸透膜処理を行う方法について詳細に説明する。

[0078] 本実施形態においては、図1に示す表面処理ライン100において、電解処理液31は、上述したように、電解処理槽30と循環槽50との間を循環するが、この際に、循環槽50内の電解処理液31の一部が、ポンプ71により、逆浸透膜処理装置70に送られ、逆浸透膜処理装置70により、逆浸透膜処理が行われる。

[0079] 具体的には、ポンプ71により、その浸透圧以上の圧力で押出された電解処理液31が、逆浸透膜処理装置70内に供えられた逆浸透膜を透過することにより、逆浸透膜処理が行われ、電解処理液31を、金属酸素化合物皮膜の形成に必要なZrイオンやAlイオンを濃縮させた濃縮液と、過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分を含む透過液とに分離する。そして、逆浸透膜処理装置70は、逆浸透膜処理により分離した濃縮液を循環槽50に戻し、一方、逆浸透膜処理により分離した透過液を透過液槽72に送ることで廃棄する。これにより、本実施形態においては、電解処理液31から、過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分を有効に除去することができ、金属酸素化合物皮膜の形成を安定化させることができるとともに、電解処理液31中のZrイオンやAlイオンを再利用することができ、コスト的に有利になる。

[0080] すなわち、まず、電解処理液31には、ZrイオンやAlイオンの他に、

金属酸素化合物皮膜の形成に実質的に関与せず、金属酸素化合物皮膜が形成される際においてもほとんど消費されない成分である過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分が存在する。

[0081] たとえば、電解処理液 31 が Zr イオンを含むものである場合、電解処理液 31 の Zr イオンを形成するための Zr 化合物として、オキシ酢酸ジルコニウムや、フッ化ジルコニウムアンモニウムを用いた際には、電解処理液 31 には、Zr イオンの対イオンである硝酸イオンや、アンモニウムイオンが、上述した過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分として存在することとなる。そして、このような過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分は、金属酸素化合物皮膜が形成される際においてもほとんど消費されないため、電解処理液 31 中における過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分の濃度は、金属酸素化合物皮膜として消費されていく Zr イオンの濃度に対して大きくなっていく。

[0082] このような過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分である硝酸イオンは、電解処理液 31 中において、金属酸素化合物皮膜となる Zr イオンや Al イオンに対する濃度が上昇しすぎると、電解処理液 31 中で基材 1 を過度にエッチングさせてしまい、これにより、基材 1 上に金属酸素化合物皮膜が形成され難くなり、金属酸素化合物皮膜の形成を阻害する傾向にある。

[0083] さらに、電解処理液 31 に対して、電解処理液 31 中において消費された Zr イオンや Al イオンを補給するために、上述した補給剤の供給が行われた場合には、過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分の濃度は、Zr イオンや Al イオンの濃度に対してより大きくなる。

[0084] すなわち、表面処理ライン 100 にて連続的に電解処理を行いながら、電解処理液 31 に対して上述した補給剤を供給していくと、電解処理液 31 中では、電解処理による金属酸素化合物皮膜の形成によって、Zr イオンや Al イオンが次々に消費される一方、これらの対イオンであり、過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分である硝酸イオンや、アンモニウムイオンなどは、ほとんど消費されず、これにより、過剰に存在することで皮膜の

形成を阻害する成分の濃度が、ZrイオンやAlイオンの濃度に対してより大きくなってしまふ。

[0085] また、電解処理液31には、上述したpH調整剤や、電解処理液31の導電率を向上させるための電解質が、適宜添加されるため、これらに由来する硝酸イオンやアンモニウムイオンなども、過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分として電解処理液31中に加わり、より過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分の濃度が大きくなる。

[0086] そのため、本実施形態においては、表面処理ライン100にて電解処理を行っている間に、電解処理液31の一部を取り出し、逆浸透膜処理装置70によって逆浸透膜処理を行うことにより、電解処理液31を、上記硝酸イオンおよびアンモニウムイオンのような過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分を多く含む透過液と、ZrイオンやAlイオンを多く含む濃縮液とに分離し、この透過液を除去するとともに、この濃縮液を電解処理液31に戻すことにより、電解処理液31中における上記硝酸イオンおよびアンモニウムイオンのような過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分の濃度を低下させることができ、金属酸素化合物皮膜の形成の安定性を向上させることができる。

[0087] なお、従来においては、表面処理ライン100にて連続的に電解処理を行う際において、電解処理液31中における硝酸イオンやアンモニウムイオンなどのような過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分の濃度が、ZrイオンやAlイオンの濃度に対して相対的に大きくなった場合には、電解処理液31を、自動部分廃棄（オートドレイン）などにより一定量廃棄して、新たな電解処理液31と入れ替える方法が用いられているが、このような方法では、電解処理液31中に残存しているZrイオンやAlイオンが廃棄されてしまうため、コスト的に不利になるという問題があった。

[0088] これに対し、本実施形態においては、逆浸透膜処理装置70の逆浸透膜処理によって得た濃縮液を、電解処理液31に戻すことによって、電解処理液31中に残存するZrイオンやAlイオンを効率的に再利用することができ

、特に、電解処理液31として、ZrイオンおよびAlイオンの合計のモル濃度が37 mmol/L以上の高濃度の電解処理液を用いて、ZrイオンやAlイオンの消費量が多いような場合において、コスト的に有利になる。さらに、本実施形態によれば、ZrイオンやAlイオンの廃棄量を低減させることができるため、環境負荷も低減させることができる。

[0089] 本実施形態においては、逆浸透膜処理装置70としては、内部に備えられている逆浸透膜により、電解処理液31を、上述した濃縮液と透過液とに適切に分離することができるものであれば何でもよいが、逆浸透膜処理装置70内の逆浸透膜は、濃度2.0 g/Lの塩化ナトリウム水溶液を透過させた場合における、ナトリウムイオンおよび塩化物イオンそれぞれの透過率が、好ましくは40重量%以上、より好ましくは60重量%以上である。逆浸透膜の上記透過率が40重量%未満である場合には、ZrイオンおよびAlイオンが、逆浸透膜を透過し易くなってしまい、透過液として廃棄されてしまうこととなるため、ZrイオンおよびAlイオンの再利用の効率が低下してしまう。なお、逆浸透膜としては、たとえば、市販されている逆浸透膜（商品名「NF膜モジュールPTW」（ポリテックス社製））などを用いることができる。

[0090] 逆浸透膜処理装置70の形状としては、特に限定されないが、たとえば、逆浸透膜、メッシュスペーサ、透過液流路材を、透過液集水パイプに巻き付けた形状のものを用いることができる。

[0091] 逆浸透膜処理装置70の規模やろ過面積については、特に限定されないが、電解処理液31における硝酸イオンやアンモニウムイオンなどの過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分の濃度に応じて、適宜設計すればよい。

[0092] また、逆浸透膜処理装置70により逆浸透膜処理を行う際の圧力（すなわち、電解処理液31により、逆浸透膜処理装置70の逆浸透膜に加える圧力）は、好ましくは0.1～1.0 MPa、より好ましくは0.1～0.4 MPaである。逆浸透膜処理を行う際の圧力が0.1 MPaに満たない場合に

は、電解処理液 31 を透過液および濃縮液に分離する際の分離が不十分となってしまう場合があり、上述した過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分の除去効果が低下してしまう傾向にある。逆浸透膜処理を行う際の圧力が 0.4 MPa を超える場合には、圧力が高すぎるにより逆浸透膜処理装置 70 に負荷がかかり、逆浸透膜処理装置 70 が破損してしまう可能性がある。

[0093] なお、逆浸透膜処理によって分離される透過液の量は、逆浸透膜処理を行う際の圧力に応じて変化するが、分離させる透過液の量が大きすぎると、電解処理液 31 中に存在する各成分の濃度変化が大きくなり、これにより、電解処理による金属酸素化合物皮膜の形成量が不均一になり易くなる。一方、分離させる透過液の量が少なすぎると、上述した硝酸イオンやアンモニウムイオンなどの過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分の除去効果が低下してしまうこととなる。

[0094] 本実施形態では、逆浸透膜処理装置 70 において、逆浸透膜処理を行う際の圧力およびろ過面積を調整することで、分離される透過液および濃縮液の量を制御することができ、これにより、電解処理液 31 中の各成分の濃度変化を抑制し、金属酸素化合物皮膜の形成量を均一なものとすることができる。

[0095] なお、本実施形態においては、逆浸透膜処理装置 70 による逆浸透膜処理の前処理として、逆浸透膜処理装置 70 に供給される電解処理液 31 を、粗ろ過し、電解処理液 31 中に存在する粒子状の不純物を除去してもよい。

[0096] 具体的には、図 4 に示す表面処理ライン 100c のように、循環槽 50 と逆浸透膜処理装置 70 との間に、粗ろ過装置 90 を設け、この粗ろ過装置 90 により、逆浸透膜処理装置 70 に供給される電解処理液 31 を、粗ろ過することができる。

[0097] なお、本実施形態においては、電解処理液 31 には、電解処理の前工程や、大気中から、電解処理には不要な粒子状の異物が混入する場合がある。これらの異物は、逆浸透膜処理装置 70 において分離する Zr イオン、Al イ

オン、硝酸イオン、アンモニウムイオンなどと比較すると、サイズが大きい
ため、逆浸透膜処理装置 70 の逆浸透膜の目詰まりの原因となり、逆浸透膜
処理装置 70 の寿命を低下させてしまう。

[0098] これに対し、逆浸透膜処理装置 70 による逆浸透膜処理の前処理として、
粗ろ過装置 90 により、電解処理液 31 を粗ろ過することにより、逆浸透膜
処理装置 70 の寿命を延ばすことができ、コスト的に有利になる。

[0099] 粗ろ過装置 90 としては、特に限定されないが、たとえば、市販のバグフ
ィルター、カートリッジフィルター、ウルトラフィルター（UF）などを、
単独または組み合わせて用いることができる。

[0100] また、本実施形態においては、図 5 に示す表面処理ライン 100 d のよう
に、粗ろ過装置 90 と逆浸透膜処理装置 70 との間に、循環槽 73 をさらに
設けて、三方弁 75 により、電解処理液 31 の流れ方向を制御し、電解処理
液 31 を一時的に循環槽 73 と逆浸透膜処理装置 70 との間で循環させるよ
うにしてもよい。これにより、電解処理液 31 を適切に透過液と濃縮液とに
分離することができ、さらに逆浸透膜処理装置 70 に送出される電解処理液
31 の圧力が安定するため、逆浸透膜処理装置 70 からの透過液および濃縮
液の流量を安定化させることができる。

実施例

[0101] 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。

[0102] <成分分析および物性測定>

循環槽 50 内の電解処理液 31、ならびに逆浸透膜処理装置 70 による逆
浸透膜処理により得られた透過液および濃縮液について、Zr イオン濃度、
Al イオン濃度、全 F イオン濃度（錯イオンを形成している F イオン、およ
び遊離 F イオンを合計した濃度）、硝酸イオン濃度、pH、導電率（EC）
を測定した。なお、Zr イオン濃度および Al イオン濃度の測定は ICP 発
光分析装置（島津製作所社製、ICPE-9000）を、全 F イオン濃度お

よび硝酸イオン濃度の測定はイオンクロマトグラフ（日本ダイオネクス社製、DX-500）を、pHはpHメーター（堀場製作所社製）を、導電率は導電率計（ニッコー・ハンセン社製、CyberScan CON110）をそれぞれ用いて行った。なお、成分分析および物性測定は、後述するすべての実施例、比較例および参考例について行った。

[0103] ＜金属酸素化合物皮膜中のZr量、Al量の測定＞

鋼板上に金属酸素化合物皮膜を形成して得られた表面処理鋼板の表面について、蛍光X線分析装置（リガク社製、ZSX100e）により、Zr酸素化合物皮膜に含まれるZr量を測定した。なお、金属酸素化合物皮膜中のZr量、Al量の測定は、後述する実施例、比較例および参考例のうち、実施例3および参考例1～8についてのみ行った。

[0104] ＜電解処理の処理安定性（Zr）＞

Zrイオンを含む電解処理液31を用いて電解処理を行う際に、後述する参考例1の条件を基準として、電解処理液31中の硝酸イオン濃度を変化させた際における金属酸素化合物皮膜の形成性を以下の基準で判定し、電解処理の処理安定性（Zr）を評価した。なお、電解処理の処理安定性（Zr）の評価は、後述する実施例、比較例および参考例のうち、参考例1～4についてのみ行った。

○：形成された金属酸素化合物皮膜のZr量が $1.1\text{ mmol/m}^2 \pm 20\%$ の範囲であった。

×：形成された金属酸素化合物皮膜のZr量が $1.1\text{ mmol/m}^2 \pm 20\%$ の範囲を超えていた。

[0105] ＜クロスカット耐食性の評価＞

表面処理鋼板の一方の面上に有機樹脂層を形成して得られた有機樹脂被覆鋼板について、以下のようにしてクロスカット耐食性の評価を行った。まず、有機樹脂被覆鋼板の有機樹脂層が形成された面に対し、カッターを用いて、素地である鋼板まで達するようにして長さ4cmのクロスカット傷を入れた。次いで、クロスカット傷を入れた有機樹脂被覆鋼板を、市販のコーヒー

飲料（味の素ゼネラルフーズ社製、「B l e n d y ・ボトルコーヒー 低糖」）に浸漬させた状態で、温度：37℃、保持期間：1ヶ月の条件にて保持した。なお、この際においては、コーヒー飲料にカビが発生しないように、コーヒー飲料を適宜新しいものに取り替えた。その後、クロスカット部分における有機樹脂被覆鋼板の変色部分の範囲を以下の基準で判定することにより、クロスカット耐食性を評価した。なお、クロスカット耐食性は、有機樹脂被覆鋼板における有機樹脂層の密着性を示すものであり、3点以上である有機樹脂被覆鋼板は、表面に傷が入った際においても、傷部分における液体の侵入を防ぐことができるものであり、耐食性に優れ、金属缶などの用途に特に好適に用いることができることを示している。また、クロスカット耐食性は、後述する実施例、比較例および参考例のうち、参考例1～4についてのみ行った。

5点：変色部分が、クロスカット部分から半径0.5mm未満

4点：変色部分が、クロスカット部分から半径0.5mm以上、1.0mm未満

3点：変色部分が、クロスカット部分から半径1.0mm以上、2.0mm未満

2点：変色部分が、クロスカット部分から半径2.0mm以上、3.0mm未満

1点：変色部分が、クロスカット部分から半径3.0mm以上

[0106] <電解処理の処理安定性（A I）>

A I イオンを含む電解処理液31を用いて、電流密度を一定とした状態で、通電時間を徐々に大きくしていきながら電解処理を行い、A I 酸素化合物皮膜を形成した際に、A I 酸素化合物皮膜の形成の安定性を、以下の基準にて評価した。なお、電解処理の処理安定性（A I）の評価は、後述する実施例、比較例および参考例のうち、参考例5～8についてのみ行った。

○：形成された金属酸素化合物皮膜のA I 量の変化が、電解処理の通電時間に対してほぼ比例的であった。

×：形成された金属酸素化合物皮膜のA l 量の変化が、電解処理の通電時間に対して比例的ではなかった。

[0107] 《実施例1》

所定量のZ r イオン、F イオン、硝酸イオンおよびアンモニウムイオンを含有する体積250 L の電解処理液31を準備し、この電解処理液31を、図1に示す表面処理ライン100のうち循環槽50を接続していない状態の電解処理槽30内に供給した。次いで、この電解処理槽30を用いて、低炭素冷延鋼板上に、Z r を含有する酸素化合物を主成分とするZ r 酸素化合物皮膜が、Z r 量で100 mg / m²（すなわち、1.1 mmol / m²）形成されるような電解処理条件にて、電解処理液31における電解処理による処理負荷（体積1 L 当りの処理面積m²）が6.25 m² / L となるまで連続的に電解処理を行った。

[0108] 次いで、上述した電解処理を行った後の電解処理液31を、すべて図6に示す循環槽50に移した。なお、図6は、図4に示す表面処理ライン100 c のうち、循環槽50、逆浸透膜処理装置70、および粗ろ過装置90などを抜き出したものである。そして、図6に示す循環槽50に移した電解処理液31を、図6に示すように、ポンプ71により循環槽50と粗ろ過装置90と逆浸透膜処理装置70との間を循環させることで、粗ろ過装置90により、ろ過精度1 μ m のフィルターを用いて沈殿物やスラッジを除去した後、下記条件にて、逆浸透膜処理装置70による逆浸透膜処理を行った。

逆浸透膜：ポリテックス社製 型番：PTW（濃度2.0 g / L の塩化ナトリウム水溶液を透過させた際におけるナトリウムイオンおよび塩化物イオンの透過率が60重量%の逆浸透膜。）

逆浸透膜面積：6 m²

逆浸透膜処理温度：20℃

圧力：0.2～0.3 MP a

濃縮液流量：5～10 L / m i n

透過液流量：0.4～0.8 L / m i n

逆浸透膜処理時間：１時間

[0109] なお、逆浸透膜処理装置 70 にて逆浸透膜処理を行うことにより、図 6 に示すように、逆浸透膜を通過した透過液は透過液槽 72 に廃棄し、逆浸透膜を通過しなかった濃縮液は、循環槽 50 に戻した。ここで、逆浸透膜処理を行う際においては、透過液槽 72 に廃棄した透過液の体積分の工業用水道を、常時、電解処理液 31 に対して補給し、電解処理液 31 全体の体積を 250 L に維持するようにした。

[0110] また、本実施例においては、逆浸透膜処理装置 70 による逆浸透膜処理を開始する前の循環槽 50 内の電解処理液 31、逆浸透膜処理により得られた透過液および濃縮液、ならびに逆浸透膜処理を行った後の電解処理液 31 について、成分分析および物性測定を行った。結果を表 1 に示す。

[0111] [表1]

表 1

	サンプル	電解処理液31					
		Zrイオン [mmol/L]	硝酸イオン [mmol/L]	Zrイオン／ 硝酸イオン	全Fイオン [mmol/L]	pH	EC [mS/cm]
実施例1	電解処理液31(逆浸透処理前)	64.7	210	0.31	379	3.3	30
	透過液	2.2	225		18	3.4	21
	濃縮液	65.8	178		396	3.3	30
	電解処理液31(逆浸透処理後)	63.6	170	0.4	374	3.3	27

[0112] 《実施例 2》

所定量の Al イオン、F イオン、および硝酸イオンを含有する体積 250 L の電解処理液 31 を用いて、低炭素冷延鋼板上に、Al を含有する酸素化合物を主成分とする Al 酸素化合物皮膜を、Al 量で 10 mg/m^2 (すなわち、 0.37 mmol/m^2) となるような電解処理条件にて、電解処理液 31 における電解処理による処理負荷 (体積 1 L 当りの処理面積 m^2) が $6.25 \text{ m}^2/\text{L}$ となるまで連続的に電解処理を行った。

[0113] 次いで、上述した電解処理を行った後の電解処理液 31 を、すべて図 6 に示す循環槽 50 に移し、逆浸透膜処理装置 70 による逆浸透膜処理を、下記条件にて行い、さらに、逆浸透膜処理を行う際に、電解処理液 31 に対して、常時、イオン交換水を補給することで、電解処理液 31 全体の体積を 25

0 L に維持するようにした以外は、実施例 1 と同様にして、逆浸透膜処理前後の電解処理液 3 1、ならびに逆浸透膜処理前により得た透過液および濃縮液の成分分析および物性測定を行った。結果を表 2 に示す。

逆浸透膜：ポリテックス社製 型番：P T X（濃度 2. 0 g / L の塩化ナトリウム水溶液を透過させた際におけるナトリウムイオンおよび塩化物イオンの透過率が 4 0 重量%の逆浸透膜。）

逆浸透膜面積：6 m²

逆浸透膜処理温度：2 0 °C

圧力：0. 3 ~ 0. 4 M P a

濃縮液流量：5 ~ 1 0 L / m i n

透過液流量：1. 0 ~ 1. 5 L / m i n

逆浸透膜処理時間：1 時間

[0114] [表2]

表 2

	サンプル	電解処理液 3 1					
		Alイオン [mmol/L]	硝酸イオン [mmol/L]	Alイオン/ 硝酸イオン	全Fイオン [mmol/L]	pH	EC [mS/cm]
実施例 2	電解処理液 3 1 (逆浸透処理前)	59.3	247	0.24	111	2.9	23
	透過液	ND (< 1) *	250		6	2.9	20
	濃縮液	70.4	204		116	2.9	23
	電解処理液 3 1 (逆浸透処理後)	59.3	179	0.33	105	3.2	16

[0115] 《比較例 1》

図 6 に示す逆浸透膜処理装置 7 0 に代えて、U F フィルター（限外ろ過膜）を設置し、下記条件にて、U F フィルターを用いて逆浸透膜処理を行った以外は、実施例 1 と同様にして、逆浸透膜処理前後の電解処理液 3 1、ならびに逆浸透膜処理前により得た透過液および濃縮液の成分分析および物性測定を行った。結果を表 3 に示す。

U F フィルター：ポリテックス社製 型番：E D 5 0 0（濃度 2. 0 g / L の塩化ナトリウム水溶液を透過させた際におけるナトリウムイオンおよび塩化物イオンの透過率が 0 重量%の逆浸透膜。）

逆浸透膜面積：7 m²

逆浸透膜処理温度：20℃

圧力：0.1～0.3MPa

濃縮液流量：20～30L/min

透過液流量：2.0～7.0L/min

逆浸透膜処理時間：1時間

[0116] [表3]

表 3

	サンプル	電解処理液31					
		Zrイオン [mmol/L]	硝酸イオン [mmol/L]	Zrイオン/ 硝酸イオン	全Fイオン [mmol/L]	pH	EC [mS/cm]
比較例1	電解処理液31(逆浸透処理前)	64.7	210	0.31	379	3.3	30
	UFフィルター透過液	63.6	194		379	3.3	30
	UFフィルター濃縮液	64.7	210		379	3.3	30
	電解処理液31(逆浸透処理後)	64.7	194	0.33	379	3.3	30

[0117] 電解処理に用いた電解処理液31に対し、逆浸透膜処理装置70による逆浸透膜処理を施した実施例1, 2においては、表1, 2に示すように、電解処理液31から除去した透過液は、逆浸透膜処理を行う前の電解処理液31と比較して、硝酸イオン濃度が高い一方、ZrイオンまたはAlイオンの濃度は低かった。また、表1, 2に示すように、電解処理液31に戻した濃縮液は、逆浸透膜処理を行う前の電解処理液31と比較して、硝酸イオン濃度が低い一方、ZrイオンまたはAlイオンの濃度は高かった。これにより、実施例1, 2では、電解処理液31において、金属酸素化合物皮膜の形成に必要な成分であるZrイオンまたはAlイオンを再利用しながら、過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分である硝酸イオンの一部を除去することができたことが確認された。

[0118] 一方、電解処理に用いた電解処理液31を、UFフィルターによって逆浸透膜処理し、逆浸透膜処理装置70による逆浸透膜処理を行わなかった比較例1においては、表3に示すように、電解処理液31を透過した透過液には、電解処理液31中に過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分として存在する硝酸イオンだけでなく、Zrイオンまでもが電解処理液31と同等の濃度で含まれており、このような透過液を廃棄することで、金属酸素化

合物皮膜の形成に必要なZrイオンまで廃棄してしまったことが確認された。

[0119] 《実施例3》

原板として、低炭素冷延鋼板（厚さ0.2mm、幅200mm）を準備した。そして、準備した鋼板について、市販の脱脂剤（日本クエーカーケミカル社製、フォーミュラー 618-TK2）を溶解させたアルカリ水溶液中で電解脱脂した後、水洗し、続いて硫酸水溶液に浸漬して酸洗した後、図4に示す表面処理ライン100cを用いて、下記条件にて電解処理を行い、鋼板上にZr酸素化合物皮膜を形成した。なお、電解処理は、鋼板上に形成するZr酸素化合物皮膜がZr量で片面80mg/m²（すなわち、0.88mmol/L）となるようにして、電解処理の処理面積が2,000m²となるまで連続して行った。次いで、Zr酸素化合物皮膜を形成した鋼板を水洗し、乾燥させることで表面処理鋼板を得た。

電解処理液31の組成：Zr化合物としてフッ化ジルコニウムアンモニウムを溶解させて得た、Zrイオン濃度65.8mmol/L、全Fイオン濃度400mmol/L、硝酸イオン濃度210mmol/Lの水溶液

電解処理液31の温度：40℃

ライン速度（鋼板の移動速度）：20m/min

鋼板における電流密度：10A/dm²

トータル電解処理時間：1.8秒（0.6秒通電、1.2秒通電停止のサイクルを2回繰り返した際における、通電および通電停止の合計時間。）

[0120] なお、上述した通電時間は、図4に示す表面処理ライン100cにおいて、鋼板がアノード20a、20bの近傍、またはアノード20c、20dの近傍を通過している時間、すなわち、鋼板に対して電解処理が施されている時間を示している。停止時間は、鋼板に対してアノード20a、20bにより電解処理が施された後、次のアノード20c、20dによる電解処理が行われるまでの時間を示している。

[0121] また、本実施例においては、電解処理を行っている間に、電解処理液31

に対して、電解処理液 31 の pH が 3.0 付近となるように、硝酸水溶液またはアンモニア水を適宜添加しながら、第 1 補給液槽 82 および第 2 補給液槽 84 により、Zr 化合物を溶解させた補給液を補給した。具体的には、下記条件にて、第 1 補給液槽 82 から第 1 補給液を、第 2 補給液槽 84 から第 2 補給液をそれぞれ連続的に補給した。

第 1 補給液：フッ化ジルコニウムアンモニウムを Zr イオン濃度で 0.54 mmol/L となるように溶解させた水溶液

第 1 補給液の補給量：電解処理による処理面積 1 m² 当たり、Zr 量で 0.03 g に相当する量を補給。

第 2 補給液：硝酸ジルコニウムを Zr イオン濃度で 1.63 mmol/L となるように溶解させた水溶液

第 2 補給液の補給量：電解処理による処理面積 1 m² 当たり、Zr 量で 0.1 g に相当する量を補給。

[0122] さらに、電解処理を行っている間には、図 4 に示す表面処理ライン 100c に示すように、循環槽 50 中の電解処理液 31 の一部を、ポンプ 71 により循環槽 50 と粗ろ過装置 90 と逆浸透膜処理装置 70 との間に循環させることで、粗ろ過装置 90 において、市販のバグフィルターおよび UF フィルターを用いて沈殿物やスラッジを除去した後、下記条件にて、逆浸透膜処理装置 70 による逆浸透膜処理を行った。

逆浸透膜：ポリテックス社製 型番：PTW（濃度 2.0 g/L の塩化ナトリウム水溶液を透過させた際におけるナトリウムイオンおよび塩化物イオンの透過率が 60 重量%の逆浸透膜。）

逆浸透膜面積：6 m²

逆浸透膜処理温度：20℃

圧力：0.1～0.3 MPa

濃縮液流量：6～9 L/min

透過液流量：1.0～1.5 L/min

[0123] なお、本実施例においては、電解処理を行った処理面積が、表 1 に示すよ

うに、1, 000 m²、2, 000 m²となったタイミングで、それぞれ、循環槽 50 内の電解処理液 31 について、上述した方法にしたがって、成分分析および物性測定を行った。また、得られた表面処理鋼板については、上述した方法にしたがって、Zr 酸素化合物皮膜中の Zr 量を測定した。結果を表 4 に示す。

[0124] [表4]

表 4

	処理面積 [m ²]	処理負荷 [m ² /L]	電解処理液 31					Zr 酸素化合物 皮膜
			Zr イオン [mmol/L]	硝酸イオン [mmol/L]	Zr イオン/ 硝酸イオン	全 F イオン [mmol/L]	pH	Zr 量 [mmol/m ²]
実施例 3	0	0	65.8	210	0.31	400	2.9	0.86
	1,000	0.8	65.4	202	0.32	395	3.1	0.84
	2,000	1.6	65.9	202	0.33	395	2.8	0.86

[0125] 電解処理を行っている間に、電解処理液 31 の一部を、逆浸透膜処理装置 70 により逆浸透膜処理した実施例 3 においては、表 4 に示すように、電解処理の途中のいずれのタイミングで測定した電解処理液 31 についても、Zr イオン濃度、硝酸イオン濃度、および全 F イオン濃度がほぼ一定に保たれており、加えて、形成した Zr 酸素化合物皮膜の Zr 量もほぼ一定となっていたため、電解処理の処理性に優れていることが確認された。

[0126] 《参考例 1》

原板として、低炭素冷延鋼板（厚さ 0.225 mm、幅 200 mm）を準備した。そして、準備した鋼板について、市販の脱脂剤（日本クエーカーケミカル社製、フォーミュラー 618-TK2）を溶解させたアルカリ水溶液中で電解脱脂した後、水洗し、続いて硫酸水溶液に浸漬して酸洗した後、図 1 に示す表面処理ライン 100 のうち、循環槽 50 を接続していない状態の電解処理槽 30 により、下記条件にて電解処理を行い、鋼板上に Zr 酸素化合物皮膜を形成した。次いで、Zr 酸素化合物皮膜を形成した鋼板を水洗し、乾燥させることで表面処理鋼板を得た。

電解処理液 31 の組成：Zr 化合物としてフッ化ジルコニウムアンモニウムを溶解させ、Zr イオン濃度 65.8 mmol/L、全 F イオン濃度 40

0 mmol/Lとし、さらに硝酸イオン濃度が32 mmol/Lとなるように硝酸水溶液を添加して、「Zrイオンのモル濃度／硝酸イオンのモル濃度」を2.1とした水溶液

電解処理液31のpH：3.0（アンモニア水を添加することでpH調整）

電解処理液31の温度：40℃

鋼板における電流密度：4 A/dm²

トータル電解処理時間：7.15秒（0.15秒通電、0.5秒通電停止のサイクルを11回繰り返した際における、通電および通電停止の合計時間。）

[0127] なお、本参考例においては、電解処理を開始する前の電解処理液31について、上述した方法にしたがって、成分分析および物性測定を行った。また、本参考例において得られた表面処理鋼板について、上述した方法にしたがって、金属酸素化合物皮膜のZr量の測定、および電解処理の処理安定性（Zr）の評価を行った。結果を表5に示す。

[0128] 次に、得られた表面処理鋼板を、250℃に加熱し、表面処理鋼板の一方の面上に、ラミネートロールを用いて、イソフタル酸を15 mol%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（PET）フィルム（厚さ20 μm）を熱圧着し、直ちに水冷することにより、有機樹脂層を形成した。これにより、本参考例においては、表面処理板の一方の面のみに有機樹脂層が形成され、もう一方の面はZr酸素化合物皮膜が露出した有機樹脂被覆鋼板を得た。次に、このようにして得られた有機樹脂被覆鋼板について、上述した方法にしたがって、クロスカット耐食性の評価を行った。結果を表5に示す。

[0129] 《参考例2》

電解処理に用いる電解処理液31に添加する硝酸水溶液の量を調整することで、電解処理液31中の硝酸イオン濃度を194 mmol/Lとし、「Zrイオンのモル濃度／硝酸イオンのモル濃度」を0.34とした以外は、参

考例 1 と同様にして表面処理鋼板および有機樹脂被覆鋼板を作製し、同様にして、電解処理液 31 の成分分析および物性測定、金属酸素化合物皮膜の Zr 量の測定、電解処理の処理安定性 (Zr) の評価、ならびにクロスカット耐食性の評価を行った。結果を表 5 に示す。

[0130] 《参考例 3》

電解処理に用いる電解処理液 31 に添加する硝酸水溶液の量を調整することで、電解処理液 31 中の硝酸イオン濃度を 226 mmol/L とし、「Zr イオンのモル濃度／硝酸イオンのモル濃度」を 0.29 とした以外は、参考例 1 と同様にして表面処理鋼板および有機樹脂被覆鋼板を作製し、同様にして、電解処理液 31 の成分分析および物性測定、金属酸素化合物皮膜の Zr 量の測定、電解処理の処理安定性 (Zr) の評価、ならびにクロスカット耐食性の評価を行った。結果を表 5 に示す。

[0131] 《参考例 4》

電解処理を行う際におけるトータル電解処理時間を 5.2 秒 (0.15 秒通電、0.5 秒通電停止のサイクルを 8 回繰り返した際における、通電および通電停止の合計時間。) とした以外は、参考例 3 と同様にして表面処理鋼板および有機樹脂被覆鋼板を作製し、同様にして、電解処理液 31 の成分分析および物性測定、金属酸素化合物皮膜の Zr 量の測定、電解処理の処理安定性 (Zr) の評価、ならびにクロスカット耐食性の評価を行った。結果を表 5 に示す。

[0132] [表 5]

表 5

	電解処理液 31				Zr 酸素化合物 皮膜	電解処理の 処理安定性 (Zr)	有機樹脂被覆 鋼板
	Zr イオン [mmol/L]	硝酸イオン [mmol/L]	Zr イオン／ 硝酸イオン	全 F イオン [mmol/L]	Zr 量 [mmol/m ²]		クロスカット 耐食性
参考例 1	65.8	32	2.1	400	1.1	○	5
参考例 2	65.8	194	0.34	400	1.3	○	5
参考例 3	65.8	226	0.29	400	1.5	×	5
参考例 4	65.8	226	0.29	400	1.1	○	2

[0133] 表 5 に示すように、電解処理液 31 における、Zr イオンおよび硝酸イオンのモル濃度の比を、「Zr イオンのモル濃度／硝酸イオンのモル濃度」で

0.31以上とした参考例1, 2は、電解処理の条件（電解処理液31のpHおよび温度、電流密度、トータル電解処理時間）を同一とした場合に、鋼板上に形成されたZr酸素化合物皮膜のZr量は、同等の値であったため、これにより、Zr酸素化合物皮膜の形成量の制御が容易となり、電解処理の処理安定性に優れていることが確認された。また、参考例1, 2は、得られた表面処理鋼板の表面に有機樹脂層を形成してなる有機樹脂被覆鋼板について、クロスカット耐食性の評価結果が良好であり、耐食性に優れていることが確認された。

[0134] 一方、表5に示すように、電解処理液31における「Zrイオンのモル濃度／硝酸イオンのモル濃度」が0.31未満であった参考例3は、上述した参考例1と電解処理の条件（電解処理液31のpHおよび温度、電流密度、トータル電解処理時間）を同一としたにもかかわらず、参考例1と比較して、鋼板上に形成されたZr酸素化合物皮膜のZr量が多くなりすぎてしまったため、これにより、Zr酸素化合物皮膜の形成量の制御が難しくなり、電解処理の処理安定性に劣ることが確認された。また、電解処理液31における「Zrイオンのモル濃度／硝酸イオンのモル濃度」が0.31未満であった参考例4は、トータル電解処理時間を短くすることで、鋼板上に形成するZr酸素化合物皮膜のZr量を、上述した参考例1と同等の値としたが、クロスカット耐食性の評価結果が悪く、耐食性に劣ることが確認された。

[0135] これにより、上述した、参考例1～4によれば、電解処理液31において、Zrイオンの濃度に対する過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分の濃度を適切に制御することにより、形成するZr酸素化合物皮膜の形成量の制御が容易となり、電解処理の処理安定性が向上することが確認された。すなわち、上述した実施例1, 3のように、電解処理を行っている間に、電解処理液31の一部に対して、逆浸透膜処理装置70による逆浸透膜処理を施し、電解処理液31中の硝酸イオンのモル濃度を制御することにより、「Zrイオンのモル濃度／硝酸イオンのモル濃度」を0.31以上とすることができれば、電解処理の処理安定性が向上し、得られる有機樹脂被覆鋼板

の耐食性が向上することが確認された。

[0136] 《参考例 5》

原板として、低炭素冷延鋼板（厚さ 0.225 mm、幅 200 mm）を準備した。そして、準備した鋼板について、市販の脱脂剤（日本クエーカーケミカル社製、フォーミュラー 618-TK2）を溶解させたアルカリ水溶液中で電解脱脂した後、水洗し、続いて硫酸水溶液に浸漬して酸洗した後、公知の方法により、鋼板の両面に、Sn 量が片面あたり 2.8 g/m^2 となるように錫めっき層を形成した。次いで、錫めっき層を形成した鋼板について、図 1 に示す表面処理ライン 100 のうち、循環槽 50 を接続していない状態の電解処理槽 30 により、下記条件にて電解処理を行い、錫めっき層上に Al 酸素化合物皮膜を形成した後、水洗し、乾燥させることで表面処理鋼板を得た。なお、本参考例においては、電解処理時におけるアノードによる通電回数は 1 回のみとし、通電時間を 0.15 秒、0.2 秒、0.3 秒、0.5 秒、0.7 秒とした際における表面処理鋼板を、それぞれ作製した。

電解処理液 31 の組成：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 55.6 mmol/L とし、さらに硝酸イオン濃度が 161 mmol/L となるように硝酸水溶液を添加して、「Al イオンのモル濃度 / 硝酸イオンのモル濃度」を 0.35 とした水溶液

電解処理液 31 の pH：3.0（アンモニア水を添加することで pH 調整）

電解処理液 31 の温度：40℃

鋼板における電流密度： 8 A/dm^2

[0137] なお、本参考例においては、電解処理を開始する前の電解処理液 31 について、上述した方法にしたがって、成分分析および物性測定を行った。

[0138] また、本参考例において、電解処理の通電時間を変化させて得られた各表面処理鋼板について、上述した方法にしたがって、金属酸素化合物皮膜の Al 量の測定、および電解処理の処理安定性（Al）の評価を行った。結果を表 6 および図 7 に示す。なお、図 7 は、電解処理の通電時間を変化させて得

られた各表面処理鋼板について、形成したA I酸素化合物皮膜のA I量 (mg/m^2) を示したグラフである。

[0139] 《参考例6》

電解処理に用いる電解処理液31に添加する硝酸水溶液の量を調整することで、電解処理液31中の硝酸イオン濃度を 202 mmol/L とし、「A Iイオンのモル濃度/硝酸イオンのモル濃度」を 0.28 とした以外は、参考例5と同様にして表面処理鋼板を作製し、同様にして、電解処理液31の成分分析および物性測定、金属酸素化合物皮膜のA I量の測定、ならびに電解処理の処理安定性 (A I) の評価を行った。結果を表6に示す。

[0140] 《参考例7》

電解処理に用いる電解処理液31に添加する硝酸水溶液の量を調整することで、電解処理液31中の硝酸イオン濃度を 242 mmol/L とし、「A Iイオンのモル濃度/硝酸イオンのモル濃度」を 0.23 とした以外は、参考例5と同様にして表面処理鋼板を作製し、同様にして、電解処理液31の成分分析および物性測定、金属酸素化合物皮膜のA I量の測定、ならびに電解処理の処理安定性 (A I) の評価を行った。結果を表6に示す。

[0141] 《参考例8》

電解処理に用いる電解処理液31に添加する硝酸水溶液の量を調整することで、電解処理液31中の硝酸イオン濃度を 323 mmol/L とし、「A Iイオンのモル濃度/硝酸イオンのモル濃度」を 0.17 とした以外は、参考例5と同様にして表面処理鋼板を作製し、同様にして、電解処理液31の成分分析および物性測定、金属酸素化合物皮膜のA I量の測定、ならびに電解処理の処理安定性 (A I) の評価を行った。結果を表6に示す。

[0142]

[表6]

表 6

	電解処理液31			電解処理の 処理安定性(AI)
	Alイオン [mmol/L]	硝酸イオン [mmol/L]	Alイオン／ 硝酸イオン	
参考例5	55.6	161	0.35	○
参考例6	55.6	202	0.28	○
参考例7	55.6	242	0.23	○
参考例8	55.6	323	0.17	×

[0143] 表6および図7に示すように、電解処理液31における、Alイオンおよび硝酸イオンのモル濃度の比を、「Alイオンのモル濃度／硝酸イオンのモル濃度」で0.23以上とした参考例5～7は、Al酸素化合物皮膜の形成量が、電解処理の通電時間に対してほぼ比例的に変化しており、これにより、Al酸素化合物皮膜の形成量の制御が容易となり、電解処理の処理安定性に優れていることが確認された。

[0144] 一方、表6および図7に示すように、電解処理液31における「Alイオンのモル濃度／硝酸イオンのモル濃度」が0.23未満であった参考例8は、Al酸素化合物皮膜の形成量の変化が、電解処理の通電時間に対して比例的とはなっておらず、電解処理の処理安定性に劣ることが確認された。特に、参考例8では、図7に示すように、通電時間が0.15～0.3秒である場合に、Al酸素化合物皮膜の形成量の変化の傾きが大きく、通電時間がわずかに変化しただけでも、Al酸素化合物皮膜の形成量が大きく変化してしまうことが確認された。

[0145] これにより、上述した、参考例5～8によれば、電解処理液31において、Alイオンの濃度に対する過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分の濃度を適切に制御することにより、形成するAl酸素化合物皮膜の形成量の制御が容易となり、電解処理の処理安定性が向上することが確認された。

。すなわち、上述した実施例2のように、電解処理を行っている間に、電解処理液31の一部に対して、逆浸透膜処理装置70による逆浸透膜処理を施し、電解処理液31中の硝酸イオンのモル濃度を制御することにより、「A⁺イオンのモル濃度／硝酸イオンのモル濃度」を0.23以上とすることができれば、電解処理の処理安定性が向上することが確認された。

符号の説明

[0146] 1…基材

100, 100a, 100b, 100c, 100d…表面処理ライン

11, 13…コンダクターロール

12…シンクロール

20a, 20b, 20c, 20d…アノード

30…電解処理槽

31…電解処理液

40…計測装置

50…循環槽

60…ポンプ

70…逆浸透膜処理装置

80…補給液槽

82…第1補給液槽

84…第2補給液槽

86…ミックスタンク

90…粗ろ過装置

請求の範囲

- [請求項1] 鋼板を、ZrおよびAlのうち少なくとも1種類の金属のイオンを含む電解処理液に浸漬させ、電解処理を連続的に行うことにより、前記鋼板上に、前記金属を含有する酸素化合物を主成分とする皮膜を形成する表面処理鋼板の製造方法において、
- 前記電解処理液の一部を取り出し、逆浸透膜を用いて、過剰に存在することで前記皮膜の形成を阻害する成分を、該過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分を含む透過液として除去することにより、前記金属のイオンを濃縮させた濃縮液を得て、前記濃縮液を、前記電解処理液に戻す逆浸透膜処理工程を有することを特徴とする表面処理鋼板の製造方法。
- [請求項2] 前記逆浸透膜として、濃度2.0g/Lの塩化ナトリウム水溶液を透過させた場合に、ナトリウムイオンおよび塩化物イオンの透過率が40重量%以上である逆浸透膜を用いることを特徴とする請求項1に記載の表面処理鋼板の製造方法。
- [請求項3] 前記電解処理液に対して、前記金属の硝酸塩を補給する補給工程を、さらに有することを特徴とする請求項1または2に記載の表面処理鋼板の製造方法。
- [請求項4] 前記電解処理液中におけるZrイオンおよびAlイオンの合計のモル濃度が、37mmol/L以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の表面処理鋼板の製造方法。
- [請求項5] 前記過剰に存在することで皮膜の形成を阻害する成分が硝酸イオンであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の表面処理鋼板の製造方法。
- [請求項6] 前記電解処理液として、硝酸イオンを含み、かつ、Zrイオンを濃度44～110mmol/Lで含む電解処理液を用いる場合において、前記逆浸透膜処理工程を行うことにより、前記電解処理液におけるZrイオンと前記硝酸イオンとのモル濃度の比を、「Zrイオンのモ

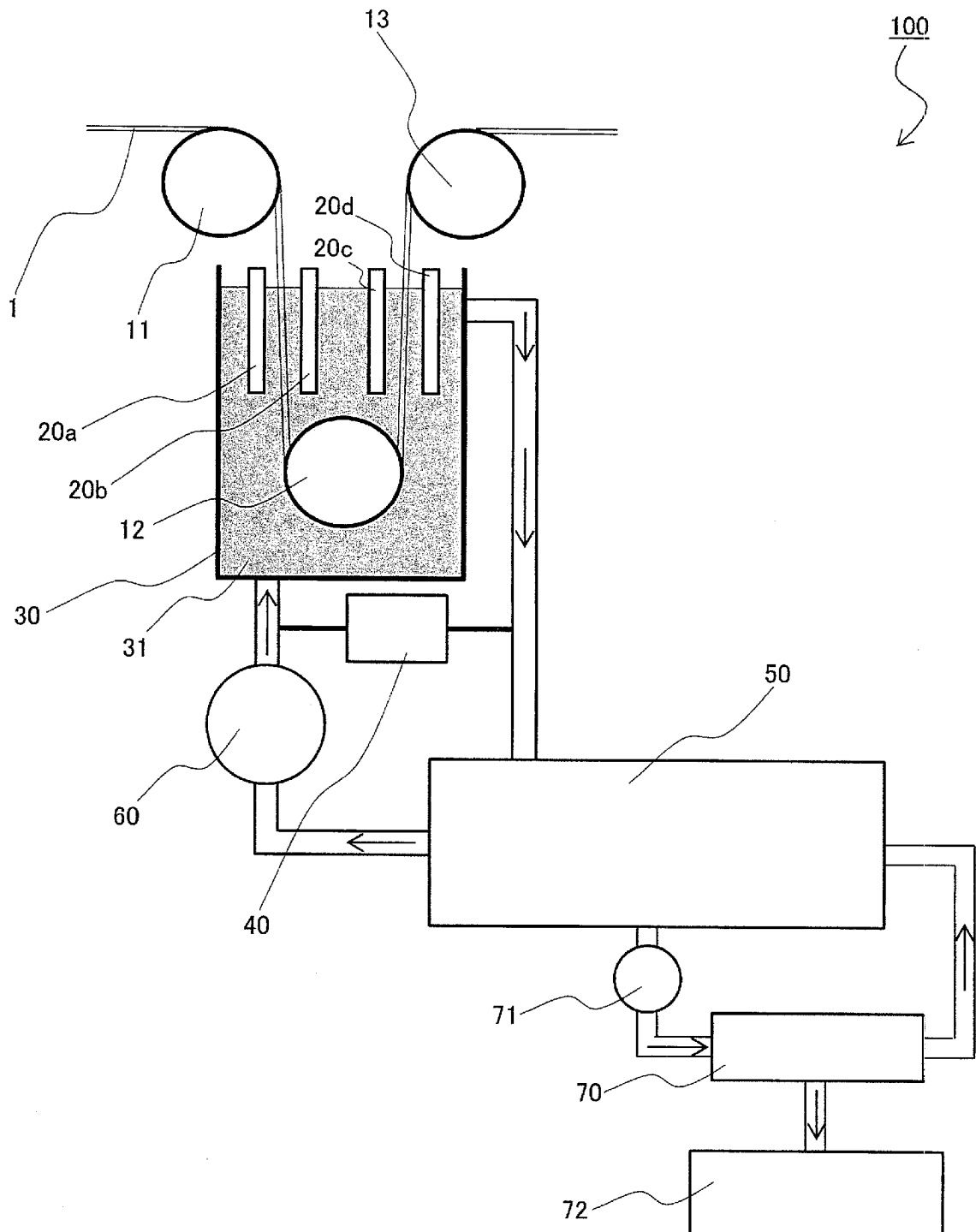
ル濃度／前記硝酸イオンのモル濃度」で0.31以上とすることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の表面処理鋼板の製造方法。

[請求項7] 前記鋼板上に形成する前記皮膜として、含有されるZr量が0.33mmol/m²以上である皮膜を形成することを特徴とする請求項6に記載の表面処理鋼板の製造方法。

[請求項8] 前記電解処理液として、硝酸イオンを含み、かつ、Alイオンを濃度37～370mmol/Lで含む電解処理液を用いる場合において、前記逆浸透膜処理工程を行うことにより、前記電解処理液におけるAlイオンと前記硝酸イオンとのモル濃度の比を、「Alイオンのモル濃度／前記硝酸イオンのモル濃度」で0.23以上とすることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の表面処理鋼板の製造方法。

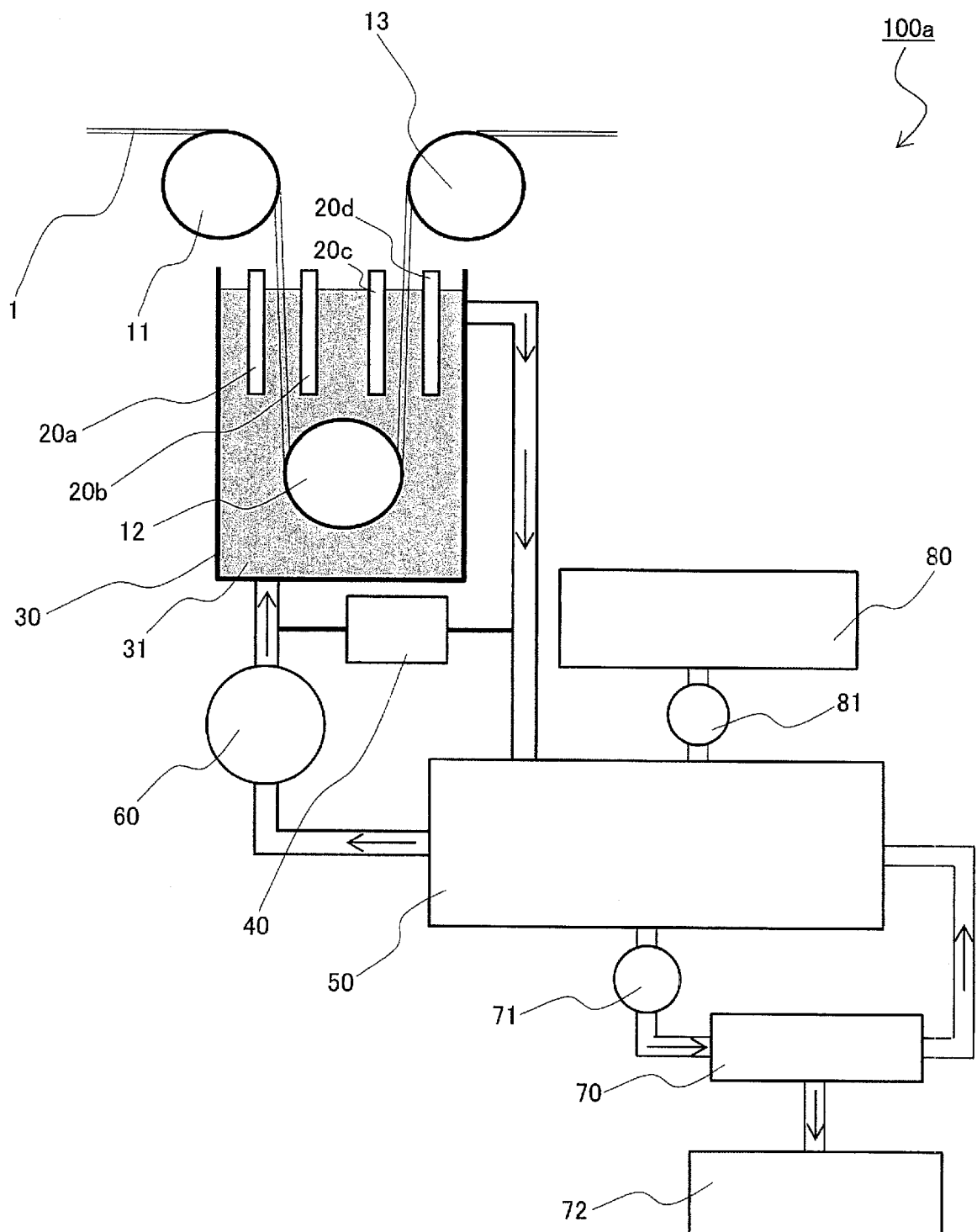
[図1]

図 1



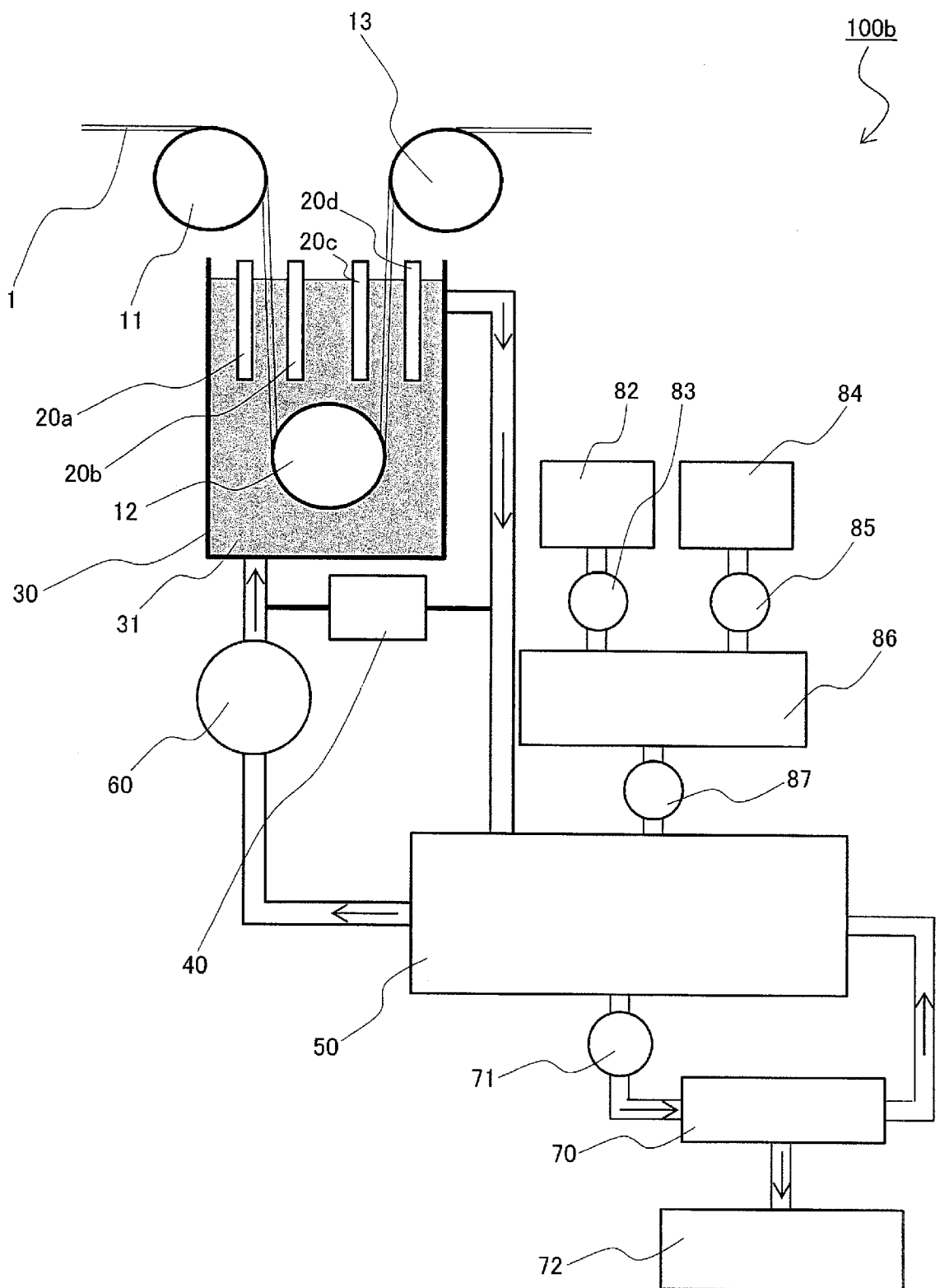
[図2]

図 2



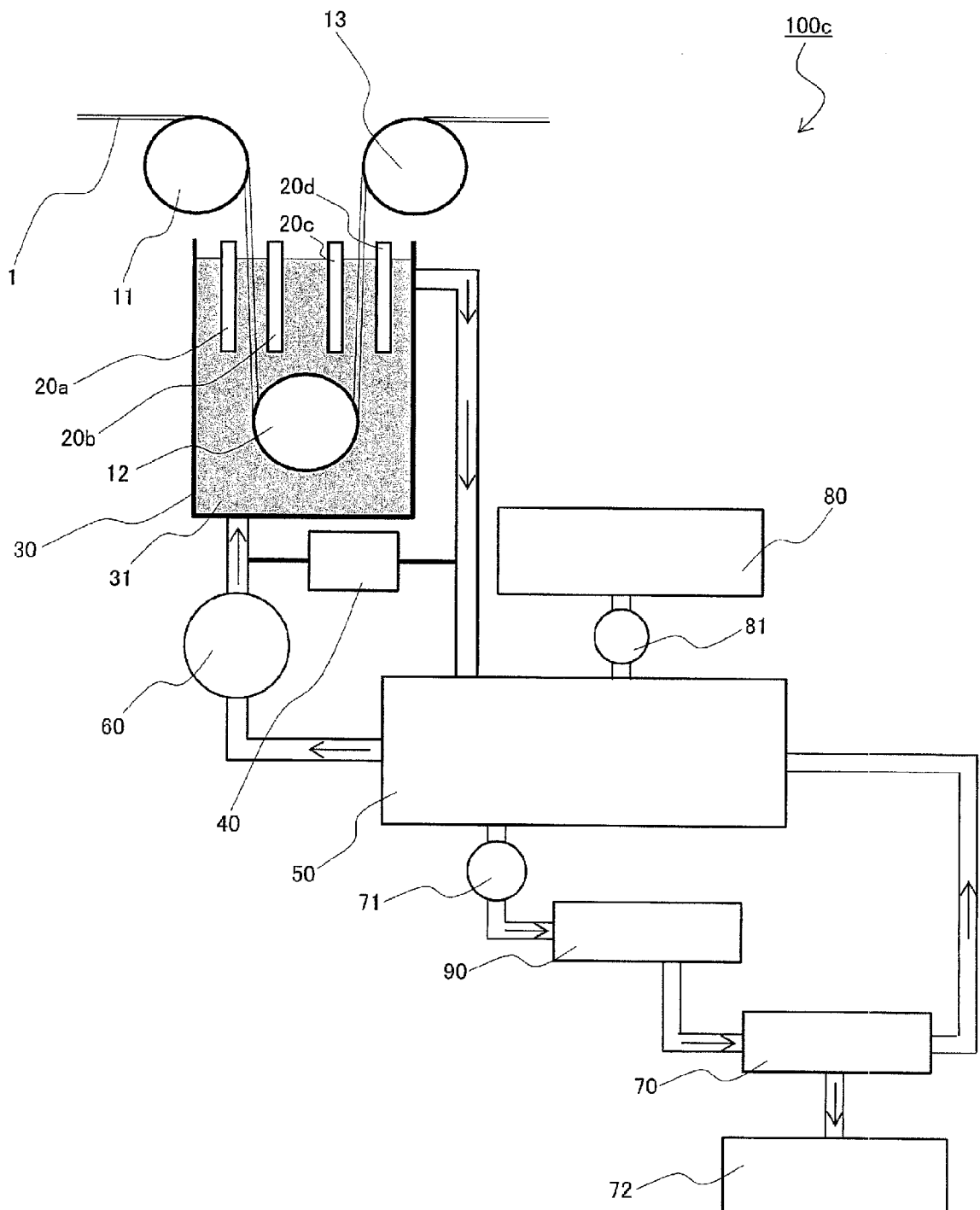
[図3]

3



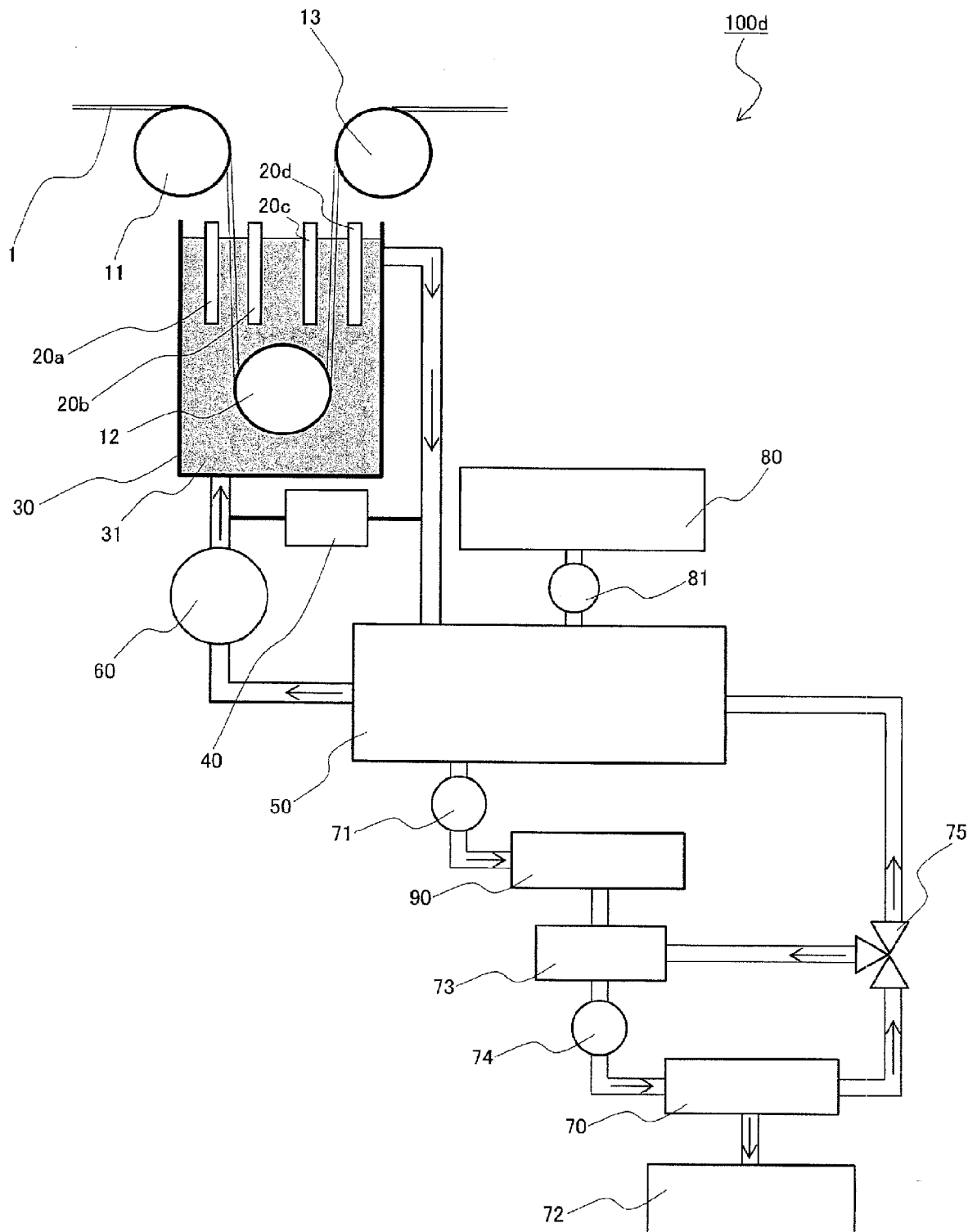
[図4]

図 4



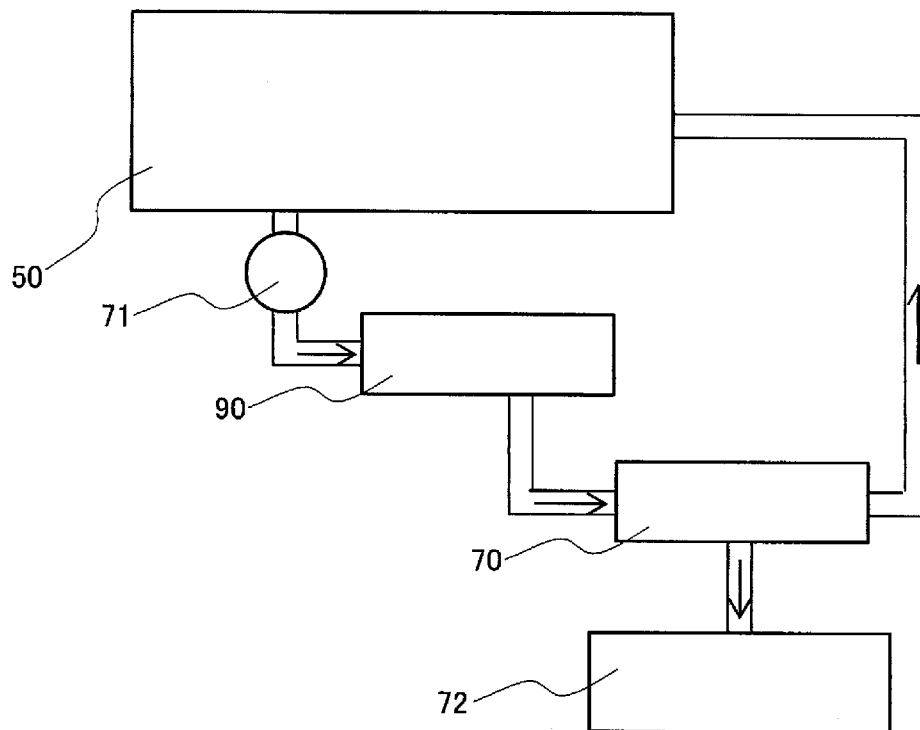
[図5]

5



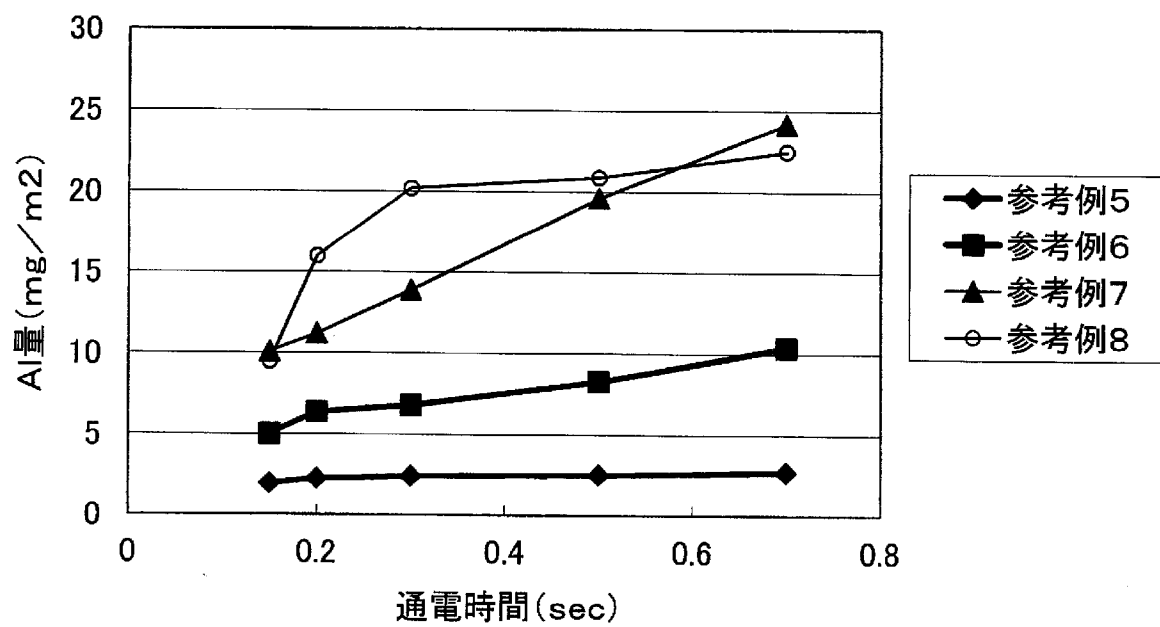
[図6]

図 6



[図7]

図 7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070781

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D21/18(2006.01)i, B01D61/02(2006.01)i, B01D69/02(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)

C25D21/18, B01D61/02, B01D69/02, 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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 4996409 B2 (Nippon Steel Corp.), 08 August 2012 (08.08.2012), entire text (Family: none)	1-8
A	US 2011/0259756 A1 (Shigeru HIRANO), 27 October 2011 (27.10.2011), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 5215509 B1 (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 19 June 2013 (19.06.2013), entire text (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 August 2015 (13.08.15)

Date of mailing of the international search report
25 August 2015 (25.08.15)

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/JP2015/070781

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 2007-262577 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 11 October 2007 (11.10.2007), entire text & AU 2007221651 A & BR PI0708473 A & CA 2644802 A & CN 101395300 A & DK 1997936 T & EP 1997936 A1 & ES 2492919 T & KR 10-2008-0109793 A & MX 2008011088 A & RU 2008138644 A & US 2008/0081212 A1 & WO 2007/100065 A1 & ZA 200807990 A	1-8
A	WO 2011/149047 A1 (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 01 December 2011 (01.12.2011), entire text & US 2013/0052478 A1 & US 2014/0332397 A1 & EP 2578727 A1 & CN 102918185 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C25D21/18(2006.01)i, B01D61/02(2006.01)i, B01D69/02(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. C25D21/18, B01D61/02, B01D69/02, 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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 4996409 B2（新日本製鐵株式会社）2012.08.08, 全文（ファミリーなし）	1 - 8
A	US 2011/0259756 A1（Shigeru Hirano）2011.10.27, 全文（ファミリーなし）	1 - 8
A	JP 5215509 B1（日本パーカライジング株式会社）2013.06.19, 全文（ファミリーなし）	1 - 8

☒ 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

1 3 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 8 . 2 0 1 5

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）

國方 康伸

4 E

9 4 4 2

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

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 2007-262577 A (日本ペイント株式会社) 2007. 10. 11, 全文 & AU 2007221651 A & BR PI0708473 A & CA 2644802 A & CN 101395300 A & DK 1997936 T & EP 1997936 A1 & ES 2492919 T & KR 10-2008-0109793 A & MX 2008011088 A & RU 2008138644 A & US 2008/0081212 A1 & WO 2007/100065 A1 & ZA 200807990 A	1 - 8
A	WO 2011/149047 A1 (東洋製罐株式会社) 2011. 12. 01, 全文 & US 2013/0052478 A1 & US 2014/0332397 A1 & EP 2578727 A1 & CN 102918185 A	1 - 8