



(21)申請案號：111103046 (22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 01 月 25 日

(51)Int. Cl. : **B65D1/09 (2006.01)** **B65D1/12 (2006.01)**
B32B15/08 (2006.01) **C08J5/18 (2006.01)**

(30)優先權：2021/01/25 日本 2021-009723
2021/08/02 日本 2021-126955

(71)申請人：日商東洋製罐集團控股股份有限公司(日本) TOYO SEIKAN GROUP HOLDINGS, LTD. (JP)
日本

(72)發明人：柏倉拓也 KASHIWAKURA, TAKUYA (JP)；山本宏美 YAMAMOTO, HIROMI (JP)；櫻木新 SAKURAGI, ARATA (JP)；張楠 ZHANG, NAN (CN)

(74)代理人：周良吉；周良謀

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 61 頁

(54)名稱

深沖壓罐之製造方法及深沖壓罐

(57)摘要

本發明係一種將至少在成為罐內表面之面具有內表面塗膜之塗裝金屬板予以深沖壓加工而成的深沖壓罐之製造方法，且在前述深沖壓罐之製造方法中：前述內表面塗膜中含有之聚酯樹脂之玻璃轉移溫度(Tg)為 55°C 以上，前述深沖壓加工中之引縮率為 40%以上，前述深沖壓加工中之引縮加工時之加工速度為 2000mm/sec 以上，藉此，即使在使用耐氣味吸附性優異之具有以玻璃轉移溫度高的聚酯樹脂作為主成分的塗膜之塗裝金屬板的情況下，仍能夠抑制成形時的塗膜缺陷之產生、由成形後的熱處理所致之塗膜剝離之發生。

The present invention provides a method for producing a drawn-ironed can by drawing and ironing a coated metal sheet having an inner coating on at least one surface to make a can inner surface. A polyester resin to be contained in the inner coating has a glass transition temperature (Tg) of 55°C or higher, the ironing rate in the drawing-ironing is 40% or more, and the working rate during the ironing in the drawing-ironing is 2000 mm/sec or more, whereby occurrence of coating defects during formation or occurrence of coating delamination/peeling caused by a heat treatment after the formation can be prevented or reduced even in a case of using a coated metal sheet having a coating based on a polyester resin that has excellent flavor sorption resistance and a high glass transition temperature.

【發明摘要】

【中文發明名稱】

深沖壓罐之製造方法及深沖壓罐

【英文發明名稱】

METHOD FOR PRODUCING DRAWN-IRONED CAN, AND DRAWN-IRONED CAN

【中文】

本發明係一種將至少在成為罐內表面之面具有內表面塗膜之塗裝金屬板予以深沖壓加工而成的深沖壓罐之製造方法，且在前述深沖壓罐之製造方法中：前述內表面塗膜中含有之聚酯樹脂之玻璃轉移溫度(Tg)為55°C以上，前述深沖壓加工中之引縮率為40%以上，前述深沖壓加工中之引縮加工時之加工速度為2000mm/sec以上，藉此，即使在使用耐氣味吸附性優異之具有以玻璃轉移溫度高的聚酯樹脂作為主成分的塗膜之塗裝金屬板的情況下，仍能夠抑制成形時的塗膜缺陷之產生、由成形後的熱處理所致之塗膜剝離之發生。

【英文】

The present invention provides a method for producing a drawn-ironed can by drawing and ironing a coated metal sheet having an inner coating on at least one surface to make a can inner surface. A polyester resin to be contained in the inner coating has a glass transition temperature (Tg) of 55°C or higher, the ironing rate in the drawing-ironing is 40% or more, and the working rate during the ironing in the drawing-ironing is 2000

mm/sec or more, whereby occurrence of coating defects during formation or occurrence of coating delamination/peeling caused by a heat treatment after the formation can be prevented or reduced even in a case of using a coated metal sheet having a coating based on a polyester resin that has excellent flavor sorption resistance and a high glass transition temperature.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

深沖壓罐之製造方法及深沖壓罐

【英文發明名稱】

METHOD FOR PRODUCING DRAWN-IRONED CAN, AND
DRAWN-IRONED CAN

【技術領域】

【0001】

本發明係有關於使用塗裝金屬板而得之深沖壓罐之製造方法、及利用此製造方法而得到之深沖壓罐，更詳言之，係有關於可將不發生金屬露出或塗膜剝離且耐氣味吸附性優異之深沖壓罐以良好生產性來成形的製造方法。

【先前技術】

【0002】

以由熱塑性樹脂構成之塑膠薄膜(熱塑性樹脂薄膜)被覆鋁等金屬板而成之有機樹脂被覆金屬板(熱塑性樹脂被覆金屬板)，作為罐用材料係早已為人所知悉，且對此有機樹脂被覆金屬板施以引伸加工(drawing)或者深沖壓加工等來製成用於填充飲料等之無縫罐、或者將此壓製成形來製成易開端等罐蓋亦為人所熟知。例如，具有由以對苯二甲酸乙二酯單元作為主體而成之結晶性的熱塑性聚酯樹脂構成之熱塑性樹脂薄膜作為有機樹脂被覆層之有機樹脂被覆金屬板，係作為利用深沖壓加工成形之無縫罐(深沖壓罐)用的製罐材料使用(專利文獻1

等)。如此的有機樹脂被覆金屬板能夠於不使用冷卻劑(冷卻及潤滑劑)之乾式條件下進行深沖壓成形，故相比於以往的由金屬板使用冷卻劑予以深沖壓成形的情況，於環境方面有益。

【0003】

如此的有機樹脂被覆金屬板可藉由將由熱塑性聚酯樹脂等構成之預先已形成好之塑膠薄膜利用熱黏接貼合於金屬板之方法、將擠製出之熱塑性聚酯樹脂等熔融薄膜貼合於金屬板之擠製層合法等薄膜層合方式來製造。

然而，薄膜層合方式係難以在成膜的條件上將薄膜膜厚控制為薄的膜，故薄膜之厚度容易變厚，於經濟性方面有時會成為問題。

【0004】

替代由如此的薄膜層合方式所製成之有機樹脂被覆金屬板，亦建議了利用能以薄的膜予以成膜之塗裝方式，並由在金屬板的兩面形成了由塗料組成物構成的聚酯系塗膜之塗裝金屬板，於乾式條件下製造深沖壓罐。

例如下述專利文獻2中，建議了一種深沖壓罐用塗裝金屬板，其係兩面塗裝金屬板，加工後成為罐內表面側之皮膜之乾燥塗佈量為90~400mg/100cm²、玻璃轉移溫度為50~120°C，且於60°C的試驗條件下，鉛筆硬度為H以上、伸長率在200~600%的範圍內、及動摩擦係數在0.03~0.25的範圍內，又加工後成為罐外表面側之皮膜之乾燥塗佈量為15~150mg/100cm²、玻璃轉移溫度為50~120°C，且於60°C的試驗條件下，鉛筆硬度為H以上。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本特開2001-246695號公報

[專利文獻2]日本特許第3872998號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】

於上述的由在兩面形成了聚酯系塗膜之塗裝金屬板構成之深沖壓罐，對於形成於與內容物接觸之內表面側之聚酯系內表面塗膜，除了製罐加工性等以外，有時亦要求不破壞內容物的風味、氣味，亦即，有時亦要求抑制塗料成分等溶出且不吸附內容物所具有之氣味(香氣)成分(耐氣味吸附性)。為了形成耐氣味吸附性優異之塗膜，使用玻璃轉移溫度高的聚酯樹脂作為主成分較佳，但由玻璃轉移溫度高的聚酯樹脂構成之塗膜有製罐加工性差的傾向，並由於成形條件的不同，會在加工時發生塗膜缺陷致使金屬露出，其結果，罐內表面的塗膜被覆性恐有變低之虞。

又，由塗裝金屬板於乾式條件下成形而得之深沖壓罐，在罐體成形後，施行以去除由於加工所產生之塗膜的殘留應力為目的之熱處理時，隨著由於嚴苛的加工所產生之塗膜的殘留應力受到緩和，收縮力在塗膜與金屬基體界面進行作用，尤其在罐身部之嚴重薄壁化加工之部位，有塗膜剝離發生的情況。如上述之由玻璃轉移溫度高的聚酯樹脂構成之塗膜，有加工後的殘留應力變大的傾向，此時上述之收縮力亦變大，故熱處理時容易引起塗膜剝離，而罐內表面的塗膜被覆性恐有進一步降低之虞。

【0007】

第 3 頁，共 56 頁(發明說明書)

上述之專利文獻2中，雖然建議了一種藉由在塗裝金屬板的成為罐內表面側之面，使即使由連續的深沖壓加工所致之接近60°C的放熱產生時，也能夠維持硬度、伸長率等之聚酯系塗膜形成，而亦能承受得住深沖壓加工之塗裝金屬板、及由此塗裝金屬板成形之深沖壓罐，但完全沒有用於維持良好的耐氣味吸附性、同時防止成形時的塗膜缺陷之產生或防止起因於成形加工後的熱處理之塗膜剝離之見解，且未解決該等問題。

【0008】

因而，本發明之目的係提供：以良好生產性來製造即使在為了維持良好的耐氣味吸附性而使用了具有由玻璃轉移溫度高的聚酯樹脂構成之塗膜之塗裝金屬板的情況下，仍能夠抑制成形時的塗膜缺陷之產生、由成形後的熱處理所致之塗膜剝離之發生，而耐氣味吸附性優異且金屬露出部少之塗膜被覆性及耐蝕性優異之深沖壓罐之方法。

又，本發明之其他目的係提供：維持耐氣味吸附性、同時金屬露出部少之塗膜被覆性及耐蝕性優異之深沖壓罐。

[解決課題之手段]

【0009】

根據本發明，可提供一種深沖壓罐之製造方法，係將至少在成為罐內表面之面具有內表面塗膜之塗裝金屬板予以深沖壓加工而成的深沖壓罐之製造方法，其特徵在於：前述內表面塗膜含有聚酯樹脂，且前述聚酯樹脂之玻璃轉移溫度(Tg)為55°C以上；前述深沖壓加工中之引縮率為40%以上；前述深沖壓加工中之引縮加工時之加工速度為2000mm/sec以上。

【0010】

本發明之深沖壓罐之製造方法較佳為如下：

- 1.前述內表面塗膜之玻璃轉移溫度為55°C以上，
- 2.前述內表面塗膜更含有硬化劑，且前述硬化劑為甲階型酚醛樹脂及/或胺基樹脂，
- 3.前述塗裝金屬板係進一步在成為罐外表面之面具有外表面塗膜，且前述外表面塗膜含有聚酯樹脂，
- 4.前述深沖壓罐之前述內表面塗膜之被覆度以ERV換算係200mA以下，
- 5.在前述深沖壓加工後，以55°C以上的溫度施行熱處理。

【0011】

根據本發明，又，可提供一種深沖壓罐，係至少在罐內表面側具有內表面塗膜，其特徵在於：前述內表面塗膜含有作為主成分之聚酯樹脂，前述內表面塗膜之玻璃轉移溫度(Tg)為55°C以上，且前述內表面塗膜之被覆度以ERV換算為200mA以下。

【0012】

本發明之深沖壓罐較佳為如下：

- 1.前述內表面塗膜更含有硬化劑，且前述硬化劑為甲階型酚醛樹脂及/或胺基樹脂，
- 2.前述內表面塗膜不含有硬化劑，
- 3.進一步在罐外表面側具有外表面塗膜，且前述外表面塗膜含有聚酯樹脂，
- 4.罐身中央部之厚度係罐底中央部之厚度的60%以下之厚度，
- 5.罐身中央部之前述內表面塗膜之厚度係罐底中央部之前述內表面塗膜之厚度的60%以下之厚度，

6.前述內表面塗膜與金屬基體之厚度比(前述內表面塗膜之厚度/金屬基體之厚度)於罐底部及罐身部係大致相同，

7.罐身中央部的前述內表面塗膜之以下式(1)表示之熱收縮率係30%以下；

$$\text{熱收縮率(\%)}=(\Delta L_1/L_0)\times 100\cdots(1)$$

L_0 ：自罐身中央部分離出之塗膜的高度方向的初始長度

ΔL_1 ：邊施加每單位面積 $5.20\times 10^5\text{N/m}^2$ 的負荷邊以升溫速度 5°C/min 自 30°C 升溫至 200°C 時， L_0 於該當部分之塗膜之高度方向的最大收縮長度

8.罐底部之前述內表面塗膜於 60°C 的試驗條件下之伸長率係未達200%。

[發明之效果]

【0013】

於由上述的塗裝金屬板構成之深沖壓罐為了確保足夠的耐氣味吸附性，就內表面塗膜中作為主成分含有之聚酯樹脂而言，使用玻璃轉移溫度高者為理想的，但在使用了玻璃轉移溫度高的聚酯樹脂的情況下，有塗膜的延伸性、製罐加工性降低的傾向，故於乾式條件下將深沖壓罐予以成形時，恐有加工時塗膜缺陷容易產生、金屬露出部產生、內表面的塗膜被覆性降低之虞。

本發明人等發現：即使在內表面塗膜中作為主成分含有之聚酯樹脂之玻璃轉移溫度高的情況下，藉由將深沖壓加工中之成形速度(加工速度)設為 2000mm/sec 以上，仍能不使內表面的塗膜被覆性降低，且效率良好地製造深沖壓罐。

亦即，於利用本發明之製造方法所得到之深沖壓罐，施行深沖壓加工之塗裝金屬板的內表面塗膜中所含有之聚酯樹脂之玻璃轉移溫度高達 55°C 以上，故耐氣味吸附性優異。又，由於以高速進行加工而加工放熱變大、塗膜軟化，因

而塗膜的延伸性、製罐加工性顯著提升，故即使在使用了玻璃轉移溫度高的聚酯樹脂的情況下，仍能夠防止成形時的塗膜缺陷、金屬露出而使罐內表面的塗膜被覆性提升。進一步，因加工放熱變大而能夠減小加工後的塗膜的殘留應力，故如前述之熱處理時的塗膜剝離之發生亦有效受到抑制。其結果，所得到之深沖壓罐可有效防止金屬露出，且即使在熱處理後仍能夠使以ERV換算表示之內表面塗膜之被覆度為200mA以下，而變得能展現優異的耐蝕性。

【0014】

亦可自後述之實施例的結果得知：利用本發明之深沖壓罐之製造方法而得到之深沖壓罐具有優異的耐氣味吸附性，且內表面的塗膜被覆性優異。

亦即，使用具有由玻璃轉移溫度為55°C以上的聚酯樹脂構成之內表面塗膜之塗裝金屬板、並以2000mm/sec以上的成形速度進行深沖壓加工而得之深沖壓罐，係具有內表面塗膜之被覆度以ERV換算符合200mA以下之被覆性，且與含檸檬烯2ppm的模式液一同於30°C14天的條件下密封保管於血清試藥瓶(Duran bottle)後之塗膜(2.5×5cm²)之檸檬烯吸附率係未達5%(實施例1~9)。相對於此，亦可自以下內容得知：於除了以1000mm/sec的成形速度予以成形以外，藉由與實施例同樣地予以深沖壓加工而成形之深沖壓罐，即使令檸檬烯吸附率為未達5%，內表面塗膜之被覆度以ERV換算仍高於200mA，且無法得到符合要求之內表面的塗膜被覆性(比較例1~3)。

【0015】

又，本發明之深沖壓罐之製造方法，即使在施以如於乾式條件下的引伸加工、引縮加工(ironing)般之嚴苛的加工的情況下，仍可有效防止於罐身部之斷裂(於本發明中有時稱為罐身破損)發生自不必說，還可有效防止金屬露出，故具有

優異的製罐加工性且有效抑制熱處理時的塗膜剝離成為可能，並且即使在熱處理後仍能有效防止金屬露出。

【實施方式】

【0016】

(塗裝金屬板)

本發明之深沖壓罐之製造方法中所使用之塗裝金屬板，係在金屬板塗裝塗料組成物而成者，並係至少在深沖壓加工後成為罐內表面之面具有內表面塗膜之塗裝金屬板，且其特徵為前述內表面塗膜含有作為主成分之玻璃轉移溫度為 55°C 以上之聚酯樹脂，理想為更含有硬化劑。

就前述內表面塗膜之玻璃轉移溫度(T_g)而言，為 55°C 以上、較佳為在 $55\sim 120^{\circ}\text{C}$ 的範圍、更佳為在 $60\sim 110^{\circ}\text{C}$ 的範圍、又更佳為在 $65\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的範圍、特佳為在高於 65°C 且 95°C 以下的範圍、最佳為在 $67\sim 90^{\circ}\text{C}$ 的範圍係理想。在 T_g 低於上述範圍的情況下，將內容物填充到成形後的罐體內時，變得容易吸附內容物的氣味成分，恐有耐氣味吸附性劣化之虞，且塗膜的阻隔性降低，恐有耐蝕性變差之虞。另一方面，在 T_g 超過 120°C 的情況下，塗膜的延伸性降低，恐有由於成形而金屬露出發生之虞，製罐加工性會變差，且因塗膜的殘留應力變大，而有在熱處理時發生塗膜剝離之虞，內表面的塗膜被覆性會變差。

【0017】

又，本發明之深沖壓罐之製造方法中所使用之塗裝金屬板，為進一步亦在深沖壓加工後成為罐外表面側之面具有外表面塗膜之兩面塗裝金屬板係理想，且此外表面塗膜，含有作為主成分之聚酯樹脂、較佳為更含有硬化劑係更理想。

針對上述外表面塗膜之 T_g ，為 30°C 以上、較佳為高於 40°C 、更佳為在高於 50°C 且 120°C 以下的範圍、又更佳為在 $55\sim 110^{\circ}\text{C}$ 的範圍、特佳為在 $65\sim 100^{\circ}\text{C}$ 的範圍、最佳為在 $67\sim 90^{\circ}\text{C}$ 的範圍係合適。在 T_g 低於上述範圍的情況下，塗膜的硬度變低，因而有塗膜刮傷等外表面不良發生之虞。另一方面，在 T_g 超過 120°C 的情況下，塗膜的加工性及延伸性降低，而有由於成形而金屬露出發生之虞，製罐加工性會變差。

【0018】

藉由使用如上述之至少在成為罐內表面之面具有內表面塗膜之塗裝金屬板來將深沖壓罐予以成形，變得能以自罐內表面側的底部到罐身部分連續之前述內表面塗膜來被覆整體。

進一步，在使用了亦在深沖壓加工後成為罐外表面之面具有外表面塗膜之兩面塗裝金屬板的情況下，變得能以自罐外表面側的底部到罐身部分亦連續之前述外表面塗膜來被覆整體。

【0019】

又，內表面塗膜之於 60°C 試驗條件下之伸長率未達 200% 係合適。亦即，如前述，本發明之深沖壓罐之製造方法中，以加工速度高達 2000mm/sec 以上之高速進行引縮加工，因而加工放熱變大，變成超過聚酯樹脂之玻璃轉移溫度之高溫狀態，藉此塗膜的製罐加工性(延伸性)提升。因此，即使內表面塗膜之於 60°C 試驗條件下之伸長率未達 200% ，仍可得到符合要求之製罐加工性，且可得到良好的耐氣味吸附性。另一方面，在於 60°C 試驗條件下之伸長率為 200% 以上的情況下，耐氣味吸附性變差。

【0020】

又，上述內表面塗膜之膜厚以乾燥膜厚計在 $0.2\sim 20\mu\text{m}$ 的範圍、較佳為在 $1\sim 12\mu\text{m}$ 的範圍、更佳為在大於 $2\mu\text{m}$ 且 $12\mu\text{m}$ 以下的範圍係合適。又，就乾燥塗膜量而言，在 $3\sim 300\text{mg}/\text{dm}^2$ 的範圍、較佳為在 $15\sim 150\text{mg}/\text{dm}^2$ 的範圍、更佳為在大於 $25\text{mg}/\text{dm}^2$ 且 $150\text{mg}/\text{dm}^2$ 以下的範圍係合適。在為相較於上述範圍薄的膜的情況下，於成形時金屬露出變得容易發生，且內表面塗膜的被覆性變差。另一方面，在為相較於上述範圍厚的膜的情況下，加工時所產生之殘留應力變大，故在深沖壓成形後的熱處理時，塗膜剝離變得容易發生，且因成為比所需還厚的膜故經濟性差。

進一步，在填充於深沖壓罐中之內容物為腐蝕性強的酸性飲料的情況下，為了確保耐蝕性需要使膜厚比較厚，而在大於 $6\mu\text{m}$ 且 $12\mu\text{m}$ 以下的範圍、較佳為在 $6.5\sim 10\mu\text{m}$ 的範圍係合適。又，就乾燥塗膜量而言，為大於 $85\text{mg}/\text{dm}^2$ 且 $150\text{mg}/\text{dm}^2$ 以下的範圍、較佳為 $90\sim 140\text{mg}/\text{dm}^2$ 的範圍係合適。在為相較於上述範圍更薄的膜的情況下係耐蝕性差，在超過上述範圍的情況下，在深沖壓成形後的熱處理時，塗膜剝離變得容易發生。

另一方面，在填充於深沖壓罐中之內容物為腐蝕性比較低的低酸性飲料等的情況下，即使為比較薄的膜仍能夠確保耐蝕性，故為 $1\mu\text{m}$ 以上且未達 $6.5\mu\text{m}$ 的範圍、較佳為大於 $2\mu\text{m}$ 且未達 $6.5\mu\text{m}$ 的範圍、更佳為 $2.5\sim 6\mu\text{m}$ 的範圍係適宜。又，就乾燥塗膜量而言，為 $15\text{mg}/\text{dm}^2$ 以上且未達 $90\text{mg}/\text{dm}^2$ 的範圍、較佳為大於 $25\text{mg}/\text{dm}^2$ 且未達 $90\text{mg}/\text{dm}^2$ 的範圍、更佳為 $30\sim 85\text{mg}/\text{dm}^2$ 的範圍係合適。在為相較於上述範圍更薄的膜的情況下係耐蝕性差，在超過上述範圍的情況下係成為比所需更厚的膜而經濟性差。

【0021】

又，上述外表面塗膜之膜厚以乾燥膜厚計在 $0.2\sim 20\mu\text{m}$ 的範圍、較佳為在 $1\sim 12\mu\text{m}$ 的範圍、更佳為在大於 $2\mu\text{m}$ 且 $10\mu\text{m}$ 以下的範圍、又更佳為大於 $2\mu\text{m}$ 且 $6.5\mu\text{m}$ 以下的範圍係合適。又，就乾燥塗膜量而言，為 $3\sim 300\text{mg}/\text{dm}^2$ 的範圍、較佳為 $15\sim 150\text{mg}/\text{dm}^2$ 的範圍、更佳為大於 $25\text{mg}/\text{dm}^2$ 且 $140\text{mg}/\text{dm}^2$ 以下的範圍、又更佳為大於 $25\text{mg}/\text{dm}^2$ 且未達 $90\text{mg}/\text{dm}^2$ 的範圍係合適。在為相較於上述範圍更薄的膜的情況下，於成形時金屬露出變得容易發生，且外表面的塗膜被覆性變差。另一方面，在為相較於上述範圍更厚的膜的情況下，加工時所產生之殘留應力變大，故在深沖壓成形後的熱處理時，塗膜剝離變得容易發生。

再者，關於塗裝金屬板的內表面塗膜與外表面塗膜之膜厚，為要求更高被覆性的內表面塗膜之膜厚比外表面塗膜更厚較為理想。

【0022】

在塗裝金屬板中之前述內表面塗膜中，聚酯樹脂之含量，較佳為後述的非結晶性聚酯樹脂之含量，高於50質量%較佳，為60質量%以上更佳，為70質量%以上又更佳，為80質量%以上特佳。

在前述外表面塗膜中亦同樣地，聚酯樹脂之含量，較佳為非結晶性聚酯樹脂之含量，高於50質量%較佳，為60質量%以上更佳，為70質量%以上又更佳，為80質量%以上特佳。

【0023】

[聚酯樹脂]

在本發明之深沖壓罐之製造方法中所使用之塗裝金屬板中，係使用聚酯樹脂作為構成內表面塗膜及外表面塗膜之主成分，而此處主成分係定義為於構成塗膜的成分之中含量(質量比率)最多者。再者，本發明中，構成上述內表面塗膜

及外表面塗膜的樹脂成分之中，聚酯樹脂佔有之質量比例高於50質量%較佳，為60質量%以上更佳，為70質量%以上又更佳，為80質量%以上特佳。

內表面塗膜中作為主成分含有之聚酯樹脂之玻璃轉移溫度(Tg)，為55°C以上、較佳為在55~120°C的範圍、更佳為在60~110°C的範圍、又更佳為在65~100°C的範圍、特佳為在高於65°C且95°C以下的範圍、最佳為在67~90°C的範圍係理想。若Tg低於上述範圍，在將內容物填充到如上述之深沖壓罐時，內容物中的水分作為一種塑化劑發揮作用的情形亦造成協同作用，而聚酯樹脂分子鏈的運動性變高，其結果，內容物中所含有的氣味成分變得容易擴散到塗膜內部，因而吸附量增加，耐氣味吸附性變差。更進一步，因塗膜的耐水性降低，而有耐蝕性、耐加壓蒸煮性亦變差之虞。另一方面，在Tg超過120°C的情況下，塗膜的延伸性降低，而有由於成形而金屬露出發生之虞，製罐加工性會變差，且成形後的塗膜的殘留應力變大，故有在熱處理時發生塗膜剝離之虞，內表面的塗膜被覆性會變差。

外表面塗膜中作為主成分含有之聚酯樹脂之玻璃轉移溫度(Tg)，為30°C以上、較佳為高於40°C、更佳為在高於50°C且120°C以下的範圍、又更佳為在55~110°C的範圍、特佳為在65~100°C的範圍、最佳為在67~90°C的範圍係合適。在Tg低於上述範圍低的情況下，塗膜的硬度變低，因而有塗膜刮傷等外表面不良發生之虞。另一方面，在Tg超過120°C的情況下，塗膜的延伸性降低，因而製罐加工性變低，並有由於成形而金屬露出發生之虞。

【0024】

在本發明中，亦能夠摻混T_g不同之2種以上的聚酯樹脂來使用，且藉由摻混T_g不同之聚酯樹脂，相較於僅使用1種聚酯樹脂的情況，能夠形成耐衝擊性優異、即使受到來自外部的衝擊亦不易產生塗膜缺陷之塗膜。

在此情況下，只要藉由下式(2)計算出之聚酯樹脂摻混物之T_{g_{mix}}亦落在上述之T_g範圍內即可。

$$1/T_{g_{mix}}=(W1/T_{g1})+(W2/T_{g2})+\dots+(W_m/T_{g_m})\cdots(2)$$

$$W1+W2+\dots+W_m=1$$

式中，T_{g_{mix}}表示聚酯樹脂摻混物之玻璃轉移溫度(K)，T_{g1},T_{g2},...,T_{g_m}表示所使用之各聚酯樹脂(聚酯樹脂1,聚酯樹脂2,...聚酯樹脂m)單獨的玻璃轉移溫度(K)。又，W₁,W₂,...,W_m表示各聚酯樹脂(聚酯樹脂1,聚酯樹脂2,...聚酯樹脂m)之質量分率。

【0025】

就玻璃轉移溫度之測量方法而言，可運用習知的方法，例如可使用示差掃描熱析儀(DSC)並以10°C/分鐘的升溫速度來進行。

【0026】

就構成聚酯樹脂之多元羧酸成分而言，例如可列舉對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、2,6-萘二羧酸等芳香族二羧酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、二聚酸等脂肪族二羧酸、馬來酸(酐)、富馬酸、萘烯-馬來酸加成物等不飽和二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、四氫鄰苯二甲酸、六氫間苯二甲酸、1,2-環己烯二羧酸等脂環族二羧酸、偏苯三甲酸(酐)、苯均四酸(酐)、甲基環己烯三羧酸等3價以上的多元羧酸等，並能夠自它們之中選擇1種或2種以上來使用。上述多元羧酸之中，使用選自由間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、對苯二

甲酸、2,6-萘二羧酸、偏苯三甲酸、己二酸、癸二酸、富馬酸、馬來酸、二聚酸及1,4-環己烷二羧酸構成之群中之1種以上係合適。

【0027】

本發明中，考量所得到之塗膜的硬度、耐熱性、耐氣味吸附性、耐加壓蒸煮性等觀點，將構成聚酯樹脂之多元羧酸成分之合計量設為100莫耳%時，選自為芳香族二羧酸之對苯二甲酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、2,6-萘二羧酸之中之至少1種、或將2種以上混合之含量，為70莫耳%以上、較佳為80莫耳%以上、更佳為90莫耳%以上係適宜。更進一步，上述芳香族二羧酸之中，對苯二甲酸和間苯二甲酸特佳，將構成聚酯樹脂之多元羧酸成分之合計量設為100莫耳%時，對苯二甲酸和間苯二甲酸之合計含量為70莫耳%以上係適宜，較佳為80莫耳%以上、又更佳為90莫耳%以上係更適宜。在使用2種以上的聚酯樹脂的摻混物作為聚酯樹脂的情況下，將構成聚酯樹脂的摻混物之全部的多元羧酸成分之合計量設為100莫耳%時，選自係芳香族二羧酸之對苯二甲酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、2,6-萘二羧酸中之至少1種、或將2種以上混合之含量，為70莫耳%以上、較佳為80莫耳%以上、更佳為90莫耳%以上係適宜。又，將構成聚酯樹脂的摻混物之全部的多元羧酸成分之合計量設為100莫耳%時，對苯二甲酸和間苯二甲酸之合計含量為70莫耳%以上係適宜，較佳為80莫耳%以上、又更佳為90莫耳%以上係更適宜。

【0028】

再者，就構成聚酯樹脂之多元羧酸成分而言，以上述芳香族二羧酸之剩餘比例，亦即，以未達30莫耳%的量，含有芳香族二羧酸以外的成分，例如己二酸、癸二酸等脂肪族二羧酸等亦可，但據推測當脂肪族二羧酸成分等芳香族二羧酸

以外的成分之比例變多時，塗膜的耐氣味吸附性變差。因而，在構成聚酯樹脂之多元羧酸成分中所佔有之脂肪族二羧酸成分等芳香族二羧酸以外的成分之比例，為未達30莫耳%、較佳為未達20莫耳%、更佳為未達10莫耳%、特佳為未達5莫耳%係理想。在使用2種以上的聚酯樹脂的摻混物作為聚酯樹脂的情況下，將構成聚酯樹脂的摻混物之全部的多元羧酸成分之合計量設為100莫耳%時，脂肪族二羧酸成分等芳香族二羧酸以外的成分之比例，為未達30莫耳%、較佳為未達20莫耳%、更佳為未達10莫耳%、特佳為未達5莫耳%係理想。

【0029】

就構成聚酯樹脂之多元醇成分而言，並無特別限制，能夠自乙二醇、丙二醇(1,2-丙二醇)、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、1-甲基-1,8-辛二醇、3-甲基-1,6-己二醇、4-甲基-1,7-庚二醇、4-甲基-1,8-辛二醇、4-丙基-1,8-辛二醇、1,9-壬二醇等脂肪族二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亞甲基二醇等醚二醇類、1,4-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、1,2-環己烷二甲醇、三環癸烷二醇類等脂環族多元醇、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、新戊四醇等3價以上的多元醇等之中，使用1種、或組合使用2種以上。於本發明中，上述的多元醇成分之中，能夠理想使用乙二醇、丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,4-環己烷二甲醇、二乙二醇作為構成聚酯樹脂之成分。

【0030】

尤其，考量耐氣味吸附性的觀點，將構成聚酯樹脂之多元醇成分之合計量設為100莫耳%時，選自乙二醇、丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇中之至少1種、或將

2種以上混合之含量，為20莫耳%以上、較佳為30莫耳%以上、更佳為40莫耳%以上、又更佳為50莫耳%以上、特佳為60莫耳%以上、最佳為70莫耳%以上係合適。在使用2種以上的聚酯樹脂的摻混物作為聚酯樹脂的情況下，考量耐氣味吸附性的觀點，在構成聚酯樹脂的摻混物之全部的多元醇成分之總量中所佔有之選自乙二醇、丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇中之至少1種、或將2種以上混合之含量，亦為20莫耳%以上、較佳為30莫耳%以上、更佳為40莫耳%以上、又更佳為50莫耳%以上、特佳為60莫耳%以上、最佳為70莫耳%以上係合適。

【0031】

聚酯樹脂能夠藉由下列習知的方法來製造：使上述的多元羧酸成分之1種以上與多元醇成分之1種以上聚縮合；或在聚縮合後以多元羧酸成分，例如對苯二甲酸、間苯二甲酸、偏苯三甲酸酐、偏苯三甲酸、苯均四酸等來解聚合之方法；又，在聚縮合後使酸酐，例如鄰苯二甲酸酐、馬來酸酐、偏苯三甲酸酐、乙二醇雙偏苯三甲酸酯二酐等開環加成等。

考量硬化性及耐加壓蒸煮白化性、與金屬基體之密接性等的觀點，聚酯樹脂之酸價在0.1~40mgKOH/g的範圍、較佳為酸價在0.5~25mgKOH/g的範圍、更佳為在1~10mgKOH/g的範圍、又更佳為在高於2mgKOH/g且10mgKOH/g以下的範圍、特佳為在2.5~8mgKOH/g的範圍、最佳為在3~7mgKOH/g的範圍係理想。在酸價低於上述範圍的情況下，恐有金屬基體與塗膜之密接性降低之虞。另一方面，在酸價高於上述範圍的情況下，相比於在上述範圍內的情況，塗膜變得容易吸水，恐有耐加壓蒸煮白化性降低之虞，且塗膜之交聯密度變高，製罐加工性、熱處理時的塗膜剝離耐性降低，恐有塗膜被覆性變差之虞。

再者，在聚酯樹脂為摻混2種以上的聚酯樹脂而得之摻混物的情況下，將各個聚酯樹脂之酸價與質量分率相乘而得到之值的總和作為摻混物之平均酸價 (AV_{mix})，該平均酸價落在上述之酸價範圍內即可。

【0032】

關於聚酯樹脂之羥值，並不限於此，但考量製罐加工性、熱處理時的塗膜剝離、耐加壓蒸煮白化性等的觀點，為20mgKOH/g以下、較佳為10mgKOH/g以下、更佳為在1~10mgKOH/g的範圍、又更佳為在2~10mgKOH/g的範圍係理想。

聚酯樹脂之數平均分子量(Mn)並不限於此，但考量製罐加工性的觀點，為1,000~100,000的範圍、較佳為3,000~50,000的範圍、更佳為5,000~30,000的範圍、又更佳為10,000~20,000的範圍係合適。當小於上述範圍時，塗膜變脆，製罐加工性有可能會劣化，當大於上述範圍時，恐有塗料穩定性降低之虞。

【0033】

又，就聚酯樹脂而言，考量製罐加工性、耐凹性、塗料化的觀點，較佳為非結晶性聚酯樹脂。此處，非結晶性係意指利用示差掃描熱析儀(DSC)所進行之測量中，未顯示明確的結晶成分之熔點。在為非結晶性聚酯樹脂的情況下，相比於結晶性之聚酯樹脂，對溶劑之溶解性優異，塗料化容易，且能夠形成製罐加工性、耐凹性優異的塗膜。再者，於本發明中，上述內表面塗膜及/或外表面塗膜中含有之全部的聚酯樹脂成分之中，非結晶性聚酯樹脂所佔有之質量比例，高於40質量%較佳，高於50質量%更佳，為60質量%以上又更佳，為70質量%以上特佳，為80質量%以上最佳。

【0034】

[硬化劑]

本發明之深沖壓罐之製造方法中所使用之塗裝金屬板的內表面塗膜及外表面塗膜，理想為除了上述的聚酯樹脂以外，更含有硬化劑。硬化劑與為主成分之聚酯樹脂的官能基，例如羧基或羥基，反應而形成交聯結構，藉此能夠使塗膜的耐熱性、耐加壓蒸煮白化性等顯著提升。尤其，在填充於深沖壓罐中之內容物為填充後需要加壓蒸煮處理之內容物的情況下，理想為內表面塗膜及外表面塗膜中含有硬化劑。

就如此的硬化劑而言，能夠列舉異氰酸酯化合物、甲階型酚醛樹脂、胺基樹脂、含環氧基化合物、含嘔唑啉基化合物、含碳二亞胺基化合物、 β -羥基烷基醯胺化合物等。尤其，考量硬化性、衛生性等觀點，理想為甲階型酚醛樹脂、胺基樹脂。

【0035】

於本發明之塗裝金屬板及深沖壓罐中，形成內表面塗膜之塗料組成物(以下，有時稱為「內表面用塗料組成物」)，理想為甲階型酚醛樹脂、胺基樹脂，尤其，考量製罐加工性的觀點能夠理想使用甲階型酚醛樹脂。形成外表面塗膜之塗料組成物(以下，有時稱為「外表面用塗料組成物」)，能夠理想使用可形成無源自硬化劑的著色且透明的塗膜之胺基樹脂。另一方面，前述的甲階型酚醛樹脂因形成之塗膜會變黃，故使用於形成外表面塗膜之塗料組成物時需注意。

【0036】

(甲階型酚醛樹脂)

就甲階型酚醛樹脂而言，例如能夠使用下列甲階型酚醛樹脂：使用鄰甲酚、對甲酚、對第三丁基苯酚、對乙基苯酚、2,3-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、苯酚、間甲酚、間乙基苯酚、3,5-二甲苯酚、間甲氧基苯酚等苯酚化合物中之1種、或

將2種以上混合使用，使該等苯酚化合物與甲醛在鹼觸媒的存在下反應而成之甲階型酚醛樹脂。

【0037】

考量硬化性的觀點，係含有超過20質量%、較佳為超過30質量%、更佳為超過50質量%、又更佳為60質量%以上、特佳為80質量%以上的上述苯酚化合物之中藉由與甲醛之反應而成為3官能之苯酚化合物作為起始原料的甲階型酚醛樹脂為適宜。就藉由與福馬林類之反應而成為3官能之苯酚化合物而言，可列舉苯酚、間甲酚、間乙基苯酚、3,5-二甲苯酚、間甲氧基苯酚，並能夠自它們之中選擇使用1種、或2種以上。當該等3官能之苯酚化合物為20質量%以下時，無法充分得到硬化性，恐有塗膜之硬化度降低之虞。該等成為3官能之苯酚化合物之中，考量硬化性方面為間甲酚更佳，含有間甲酚作為起始原料的主成分之甲階型酚醛樹脂(以下，有時稱為「間甲酚系甲階型酚醛樹脂」)特佳。藉此，能夠得到充足的塗膜之硬化度，且考量塗膜的耐熱性、耐蝕性、耐加壓蒸煮白化性等之觀點係理想。再者，此處主成分係定義為含量(質量比率)於成為起始原料之苯酚化合物之中最多者。就間甲酚系甲階型酚醛樹脂而言，含有超過50質量%、較佳為超過60質量%、更佳為超過70質量%、又更佳為80質量%以上之間甲酚作為起始原料係理想。

【0038】

在使用上述成為3官能之苯酚化合物以外之藉由與甲醛之反應而成為2官能之苯酚化合物作為起始原料的情況下，其含量設為未達50質量%、較佳設為未達30質量%、更佳設為未達20質量%係適宜。當為50質量%以上時，恐有硬化性降

低之虞。就成為2官能之苯酚化合物而言，有鄰甲酚、對甲酚、對第三丁基苯酚、對乙基苯酚、2,3-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚等。

【0039】

進一步，就本發明中所使用之甲階型酚醛樹脂而言，考量與聚酯樹脂之相容性、硬化性的點，能夠理想使用將所含有之羥甲基的一部分或者全部以碳數1~12之醇類進行烷醚化(烷氧基甲基化)而成者。就進行烷醚化之羥甲基之比例而言，為50%以上較佳，為60%以上更佳，為80%以上又更佳。當烷醚化之比例未達50%時，與聚酯樹脂之相容性變低，於塗膜產生混濁、或無法得到充足的硬化性。就烷醚化時所使用之醇而言，為碳原子數1~8個之1元醇，較佳為碳原子數1~4個之1元醇，就理想的1元醇而言，能夠列舉甲醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、異丁醇等，更佳為正丁醇。

【0040】

又，經烷醚化之羥甲基(烷氧基甲基)之數量，理想為平均苯酚核每1核之烷氧基甲基具有0.3個以上，較佳為0.5~3個。當未達0.3個時，與聚酯樹脂之硬化性變差。又，就上述甲階型酚醛樹脂之數平均分子量(Mn)而言，為500~3,000的範圍、較佳為800~2,500的範圍係合適。當小於上述範圍時，有形成之塗膜之交聯密度變高的傾向，故製罐加工後的塗膜的殘留應力變大，因而有在熱處理時發生塗膜剝離之虞。另一方面，當大於上述範圍時，硬化性變差，其結果，有塗膜的耐熱性、耐蝕性、耐加壓蒸煮白化性等劣化之虞。

【0041】

(胺基樹脂)

就胺基樹脂而言，例如可列舉藉由三聚氰胺、尿素、苯胍胺、乙醯胍胺、立體胍胺(steroguanamine)、螺胍胺(spiroguanamine)、二氰二胺等胺基成分，與甲醛、多聚甲醛(paraformaldehyde)、乙醛、苯甲醛等醛成分之反應而得到之羥甲基化胺基樹脂。將該羥甲基化胺基樹脂之羥甲基的一部分或全部藉由碳原子數1~12之醇類進行烷醚化而成者亦包含於上述胺基樹脂中。能夠將它們單獨或者併用2種以上來使用。就胺基樹脂而言，考量衛生性、製罐加工性、硬化性等觀點，使用了苯胍胺而得之羥甲基化胺基樹脂(苯胍胺樹脂)、使用了三聚氰胺而得之羥甲基化胺基樹脂(三聚氰胺樹脂)、使用了尿素而得之羥甲基化胺基樹脂(尿素樹脂)較佳，苯胍胺樹脂、三聚氰胺樹脂更佳，苯胍胺樹脂又更佳。

【0042】

就苯胍胺樹脂而言，較佳為將苯胍胺樹脂之羥甲基的一部分或全部以甲醇、乙醇、正丁醇、異丁醇等醇進行烷醚化而成之苯胍胺樹脂，例如甲醚化苯胍胺樹脂、乙醚化苯胍胺樹脂、丁醚化苯胍胺樹脂、或者甲醚與丁醚之混合醚化苯胍胺樹脂、甲醚與乙醚之混合醚化苯胍胺樹脂、乙醚與丁醚之混合醚化苯胍胺樹脂。其中，甲醚化苯胍胺樹脂、丁醚化苯胍胺樹脂更佳。

【0043】

就三聚氰胺樹脂而言，較佳為將三聚氰胺樹脂之羥甲基的一部分或全部以甲醇、乙醇、正丁醇、異丁醇等醇進行烷醚化而成之三聚氰胺樹脂，例如甲醚化三聚氰胺樹脂、乙醚化三聚氰胺樹脂、丁醚化三聚氰胺樹脂、或者甲醚與丁醚之混合醚化三聚氰胺樹脂、甲醚與乙醚之混合醚化三聚氰胺樹脂、乙醚與丁醚之混合醚化三聚氰胺樹脂。其中，甲醚化三聚氰胺樹脂更佳，全醚化型之甲醚化三聚氰胺樹脂特佳。

【0044】

就尿素樹脂而言，較佳為將尿素樹脂之羥甲基的一部分或全部以甲醇、乙醇、正丁醇、異丁醇等醇進行烷酰化而成之尿素樹脂，例如甲酰化尿素樹脂、乙酰化尿素樹脂、丁酰化尿素樹脂、或者甲酰與丁酰之混合酰化尿素樹脂、甲酰與乙酰之混合酰化尿素樹脂、乙酰與丁酰之混合酰化尿素樹脂。

【0045】

就上述的三聚氰胺樹脂及苯胍胺樹脂所具有之官能基而言，可列舉亞胺基($>NH$)、N-羥甲基($>NCH_2OH$)、N-烷氧基甲基($>NCH_2OR$ ；R為烷基)，該等官能基係作為與為主劑之聚酯樹脂中所包含之羧基($-COOH$)、羥基($-OH$)之交聯反應中之反應點、或者作為胺基樹脂彼此的自縮合反應中之反應點發揮作用(另外，就亞胺基而言，係僅貢獻於自縮合反應)。再者，關於上述的反應點(官能基)之數量，當以三聚氰胺樹脂與苯胍胺樹脂之單體進行比較時，據認為在分子結構上係三聚氰胺樹脂較多。藉此，三聚氰胺樹脂係硬化性優異，但另一方面，所形成之塗膜之交聯密度容易變高，取決於摻含量恐有在熱處理時發生塗膜剝離之虞。另一方面，苯胍胺樹脂相比於三聚氰胺樹脂係硬化性差，但所形成之塗膜之交聯密度不易變高，考量塗膜剝離耐性的觀點，可謂為較三聚氰胺樹脂更理想。因此，為了取得硬化性與熱處理時的塗膜剝離耐性之平衡，亦可使用將三聚氰胺樹脂與苯胍胺樹脂併用且將它們以預定的比率混合而成之混合胺基樹脂。在此情況下，三聚氰胺樹脂及苯胍胺樹脂之摻含量比(質量比)，理想為使苯胍胺樹脂之摻含量比高，具體而言，設為49:51~5:95、較佳設為40:60~5:95、更佳設為35:65~10:90、又更佳設為30:70~10:90係理想。

【0046】

硬化劑理想為相對於聚酯樹脂100質量份，以1~40質量份的範圍、較佳為以1~30質量份的範圍、更佳為以2~20質量份的範圍進行摻合。

在使用甲階型酚醛樹脂作為硬化劑的情況下，相對於成為主劑之聚酯樹脂(固體成分)100質量份，以1~40質量份的範圍、較佳為以2~30質量份的範圍、更佳為以2~25質量份的範圍、又更佳為以2.5~20質量份的範圍、特佳為以3~15質量份的範圍進行摻合係適宜。又，在使用三聚氰胺樹脂作為硬化劑的情況下，相對於聚酯樹脂100質量份，以1~15質量份的量、較佳為以1質量份以上且未達10質量份的量、更佳為以1~5.5質量份的量、特佳為以2~5質量份的量進行摻合係適宜。在使用苯胍胺樹脂作為硬化劑的情況下，相對於聚酯樹脂100質量份，以4~40質量份、較佳為以5~30質量份、更佳為以6~28質量份、又更佳為以8~25質量份、特佳為以8~24質量份進行摻合係適宜。在使用了前述的三聚氰胺樹脂與苯胍胺樹脂之混合胺基樹脂作為硬化劑的情況下，相對於聚酯樹脂100質量份，以2~25質量份、較佳為以2~20質量份、更佳為以2.5~15質量份、又更佳為以3質量份以上且未達10質量份進行摻合係適宜。

【0047】

在硬化劑量少於上述範圍的情況下，無法得到充足的硬化性，而有塗膜之硬化度變低、耐熱性降低的傾向。因此，在以高速成形深沖壓罐的情況中，溫度上升變得更顯著，故有成形時塗膜變得容易黏附於模具之虞。尤其，在罐內表面側，於深沖壓成形後自衝頭取下罐體的時間點，會產生罐體黏附於衝頭且衝頭與罐體變得難以分離之現象(剝離性不良)，因此恐有罐體挫曲、或罐身破損等生產性降低之虞。另一方面，在罐外表面側，恐有發生塗膜刮傷等外表面不

良之虞。又，在對填充內容物後之罐體施行如加壓蒸煮處理之殺菌處理的情況下，有時塗膜會白化，恐有耐加壓蒸煮白化性降低之虞。

另一方面，在硬化劑量多於上述範圍的情況下，雖亦取決於所使用之硬化劑的種類，但塗膜的製罐加工性會降低，恐有深沖壓加工時金屬露出發生之虞，且塗膜之硬化度變高，因而有時加工後的殘留應力變大，因此會在熱處理時引起塗膜剝離，就結果而言，恐有塗膜的被覆性降低之虞。

【0048】

本發明中所使用之內表面用塗料組成物及外表面用塗料組成物中，因促進聚酯樹脂與硬化劑之交聯反應之目的而摻合硬化觸媒係適宜。

就硬化觸媒而言，能夠使用以往習知的硬化觸媒，例如能夠使用對甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、二壬基萘二磺酸、磷酸、烷基磷酸、或它們的胺中和物等有機磺酸系及磷酸系之酸觸媒。上述硬化觸媒之中，較佳為使用有機磺酸系之酸觸媒，尤其理想為十二烷基苯磺酸、其胺中和物。

【0049】

硬化觸媒相對於聚酯樹脂之固體成分100質量份，就固體成分而言為0.01~3質量份的範圍、較佳為0.02~1.0質量份的範圍、更佳為0.02質量份以上且未達0.5質量份的範圍、又更佳為0.03質量份以上且未達0.3質量份的範圍、特佳為0.04質量份以上且未達0.2質量份的範圍係理想。又，在使用上述酸觸媒的胺中和物(例如十二烷基苯磺酸的胺中和物)作為硬化觸媒的情況下，只要除去胺後的酸觸媒之含量為上述範圍內即可。在硬化觸媒之含量少於上述範圍的情況下，恐有無法充分得到促進硬化反應之效果之虞，另一方面，在硬化觸媒之含量多於上述範圍的情況下，無法期待進一步的效果，又，塗膜的耐水性降低，就結果而

言，恐有耐蝕性、耐加壓蒸煮白化性等劣化之虞。又，酸觸媒由於酸-鹼交互作用而局部存在於金屬基體表面，因而有塗膜與金屬基體間之密接性降低之虞，並有罐成形時塗膜剝落等問題發生之虞。

【0050】

[塗料組成物]

本發明中所使用之形成塗裝金屬板的塗膜之塗料組成物，至少含有上述之聚酯樹脂作為主成分，較佳為更含有上述的硬化劑，更佳為更含有上述的硬化觸媒。再者，於本發明中，將形成塗料組成物中的塗膜之固體成分(水、溶劑等會揮發之物質以外的不揮發成分)之中含量(質量比例)最多的成分，定義為主成分。又，本發明中所使用之塗料組成物中，塗料組成物中所包含之全部的樹脂成分之中成為主劑之前述的聚酯樹脂之含量，較佳為非結晶性聚酯樹脂之含量，高於50質量%較佳，為60質量%以上更佳，為70質量%以上又更佳，為80質量%以上特佳。

本發明中，就可使用於塗膜的 formed 之塗料組成物的型態(種類)而言，為溶劑型塗料組成物或水性塗料組成物較佳，考量塗裝性等觀點，為溶劑型塗料組成物更佳。

【0051】

在塗料組成物為溶劑型塗料組成物的情況下，係含有上述之聚酯樹脂，較佳為含有硬化劑、以及作為溶劑之有機溶劑。再者，本發明中之溶劑型塗料組成物，係定義為將主劑樹脂、硬化劑等以溶解於或分散於習知的有機溶劑中之狀態予以塗料化而成者，且塗料組成物中之有機溶劑所佔有之質量比例為40質量%以上。

就前述有機溶劑而言，考慮溶解性、蒸發速度等而自甲苯、二甲苯、芳香族系烴化合物、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、異佛酮、甲基賽珞蘇、丁基賽珞蘇、乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單乙酸酯、甲醇、乙醇、丁醇、乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、二乙二醇單丁醚、溶劑石油腦等選擇使用1種、或2種以上。

【0052】

在塗料組成物為水性塗料組成物的情況下，係含有以往習知的水分散性或水溶性的聚酯樹脂，較佳為含有硬化劑、以及作為溶劑的水性介質。再者，本發明中之水性塗料組成物，係定義為將主劑樹脂、硬化劑等以使其溶解於或分散於習知的水性介質中之狀態予以塗料化而成者，且塗料組成物中之水性介質所佔有之質量比例為40質量%以上。

就水性介質而言，能夠與習知的水性塗料組成物同樣地，使用水、或者將水與醇或多元醇、其衍生物等有機溶劑混合而成者作為水性介質。在使用有機溶劑的情況下，相對於水性塗料組成物中的全部水性介質，較佳為以1質量%以上且未達40質量%的量含有，特佳為以5~30質量%的量含有。藉由以上述範圍含有有機溶劑，製膜性能會提升。

就如此的有機溶劑而言，具有兩親媒性者較佳，例如可列舉甲醇、乙醇、異丙醇、正丁醇、乙二醇、甲基乙基酮、丁基賽珞蘇、卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇單丙醚、丙二醇乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單丁醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單丁醚、三丙二醇單甲醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇等。

【0053】

<潤滑劑>

塗料組成物中，能夠視需要含有潤滑劑。就此情況之摻含量而言，相對於聚酯樹脂100質量份，潤滑劑為0.1質量份~20質量份的範圍、較佳為0.2~10質量份的範圍、更佳為0.5~5質量份的範圍係適宜。

藉由加入潤滑劑，能夠抑制成形加工時之塗膜的損傷，又，能夠使成形加工時之塗膜的潤滑性提升。

【0054】

就能夠加入到塗料組成物之潤滑劑而言，例如能夠列舉多元醇化合物與脂肪酸之酯化物即脂肪酸酯蠟、矽系蠟、聚四氟乙烯等氟系蠟、聚乙烯等聚烯烴蠟、石蠟、羊毛脂、褐煤蠟(montan wax)、微晶蠟、巴西棕櫚蠟、及矽系化合物、白凡士林等。該等潤滑劑能夠使用一種、或混合使用二種以上。

【0055】

<其他>

塗料組成物中，除了上述成分以外，亦能夠依據以往習知的配方添加以往會摻合於塗料組成物中之調平劑、顏料、消泡劑、著色劑等。

又，於不損害本發明之目的之範圍內，亦可一同包含聚酯樹脂與其他樹脂成分，例如亦可包含聚乙酸乙烯酯、乙烯·乙酸乙烯酯共聚物、聚烯烴系樹脂、環氧樹脂、聚胺甲酸酯樹脂、丙烯酸樹脂、聚氯乙烯系樹脂、聚氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯醇、乙烯·烯醇共聚物、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯乙醚、聚丙烯醯胺、丙烯醯胺系化合物、聚乙烯亞胺、澱粉、阿拉伯膠、甲基纖維素等樹脂。

【0056】

在塗料組成物中，形成塗膜之固體成分以3~55質量%的量含有、較佳為以5~45質量%的量含有係合適，聚酯樹脂作為固體成分以3~50質量%的量含有、較佳為以5~40質量%的量含有係合適。在固體成分少於上述範圍的情況下，無法確保適當的塗膜量，而被覆性變差。另一方面，在樹脂固體成分多於上述範圍的情況下，有時作業性及塗覆性差。

【0057】

(塗裝金屬板的製造方法)

本發明中所使用之塗裝金屬板，如前述，係藉由將含有聚酯樹脂作為主成分，且較佳為含有甲階型酚醛樹脂及/或胺基樹脂作為硬化劑，更佳為含有甲階型酚醛樹脂作為硬化劑之內表面用塗料組成物，塗覆於金屬板之至少係成為內表面之面來製造。理想為進一步在金屬板之成為外表面之面，塗覆含有前述之主成分之聚酯樹脂、較佳為含有胺基樹脂作為硬化劑之外表面用塗料組成物。

塗料組成物之煅燒條件，可根據聚酯樹脂、硬化劑、金屬基體的種類、塗覆量等適當調節，但為了得到充足的硬化度，上述之塗料組成物，以煅燒溫度為150°C~350°C、較佳為高於200°C且320°C以下的溫度下，且5秒以上、較佳為5秒~30分鐘、特佳為5秒~180秒鐘的條件使其加熱硬化係適宜。在煅燒溫度低於上述範圍的情況下，恐有無法得到充足的硬化度之虞。另一方面，在煅燒溫度高於上述範圍的情況下，恐有由於過度的加熱而聚酯樹脂熱分解之虞。在煅燒時間短於上述範圍的情況下，恐有無法得到充足的硬化度之虞，在煅燒時間長於上述範圍的情況下，經濟性、生產性差。

【0058】

又，於煅燒後之塗裝金屬板上的內表面塗膜及/或外表面塗膜，硬化度的指標即MEK萃取率(MEK沸點、1小時)為50%以下、較佳為在1~40%的範圍、更佳為在2~30%的範圍、又更佳為在3~25%的範圍、特佳為在3~20%的範圍係合適，藉由MEK萃取率在上述範圍，塗膜之硬化度受到控制，且考量塗膜的耐熱性、耐蝕性、耐加壓蒸煮白化性、塗膜剝離耐性的觀點係適宜。

在MEK萃取率高於上述範圍的情況下，有塗膜之硬化度變低、耐熱性降低的傾向，故在以高速成形深沖壓罐的情況下，因溫度上升變得更顯著，故有成形時塗膜變得容易黏附於模具的情形。尤其，在罐內表面側，於深沖壓成形後自衝頭取下罐體的時間點，會產生罐體黏附於衝頭且衝頭與罐體變得難以分離之現象(剝離性不良)，因此恐有罐體挫曲、或罐身破損等生產性降低之虞，且恐有耐加壓蒸煮白化性差之虞。在罐外表面側，恐有塗膜刮傷等外表面不良發生之虞，且恐有耐加壓蒸煮白化性差之虞。

另一方面，在MEK萃取率低於1%的情況下，塗膜之硬化度高、成形時的殘留應力變大，故恐有熱處理時塗膜剝離發生之虞。

【0059】

就塗裝方法而言，能夠藉由利用輥塗塗裝、噴霧塗裝、浸漬塗裝等習知的塗裝方法，在金屬板之至少係成為罐內表面側之面、理想為在兩面進行塗裝後，利用線圈烘箱等加熱方法進行煅燒來製造。

【0060】

就作為塗裝金屬板的金屬基體使用之金屬板而言，不限於此，但例如可列舉熱軋鋼板、冷軋鋼板、熔融鋅鍍敷鋼板、電鍍鋅鋼板、合金鍍敷鋼板、鋁鋅合金鍍敷鋼板、鋁板、錫鍍敷鋼板、不鏽鋼板、銅板、銅鍍敷鋼板、無錫鋼板、

鍍敷鋼板、極薄錫鍍敷鋼板、鉻處理鋼板等，且能夠使用視需要而對該等進行各種表面處理而得者，例如進行磷酸鉻酸鹽處理、鋳系的化學轉化處理、將聚丙烯酸等水溶性樹脂與碳酸鋳銨等鋳鹽組合後之塗佈型處理等而得者。

本發明中，上述金屬板之中，能夠理想使用鋳板，具體而言，能夠理想使用「JIS H 4000」中之3000系列、5000系列、6000系列的鋳合金板。就鋳合金板而言，除了施行前述的各種表面處理而得之表面處理鋳合金板以外，亦能夠理想使用未施行表面處理之無處理的鋳合金板。

考量罐體強度、成形性的觀點，金屬板之厚度在0.1~1.00mm的範圍內、較佳為在0.15~0.40mm的範圍內、更佳為在0.15~0.30mm的範圍內、又更佳為在0.20~0.28mm的範圍內係適宜。

【0061】

於本發明之塗裝金屬板，在形成於深沖壓加工後成為罐內表面側之面的上述內表面塗膜、及/或形成於深沖壓加工後成為罐外表面側之面的上述外表面塗膜之上，視需要形成有由另外的塗料組成物(溶劑型塗料組成物或水性塗料組成物)構成之塗膜亦可，但考量經濟性的觀點，較佳為未形成者。

本發明中所使用之塗裝金屬板的成為罐內表面側之面的最表層，為由塗料組成物形成而構成之塗膜、較佳為由前述的內表面用塗料組成物構成之前述內表面塗膜、或者形成於前述內表面塗膜上之由後述的蠟系潤滑劑構成之層係理想。同樣，本發明中所使用之塗裝金屬板的成為罐外表面側之面的最表層，為由塗料組成物形成而構成之塗膜、較佳為由前述的外表面用塗料組成物構成之前述外表面塗膜、或者形成於前述外表面塗膜上之由後述的蠟系潤滑劑構成之層係理想。

又，於本發明之塗裝金屬板，由前述的塗料組成物構成之內表面塗膜及外表面塗膜，因與金屬基體之密接性優異，故以內表面塗膜及/或外表面塗膜直接與為金屬基體之上述金屬板接觸的方式形成係合適。

【0062】

(深沖壓罐之製造方法)

本發明之深沖壓罐之製造方法，其重要的特徵係：使用至少在成為罐內表面之面具有含有玻璃轉移溫度(Tg)為55°C以上之聚酯樹脂作為主成分之內表面塗膜的塗裝金屬板，引縮加工中之引縮率為40%以上，且以2000mm/sec以上之加工速度進行深沖壓加工。

如前述，本發明人等發現：即使在為了使耐氣味吸附性提升而使用具有含有玻璃轉移溫度高的聚酯之內表面塗膜的塗裝金屬板，並進行引縮率為40%以上之嚴苛的加工的情況下，藉由以2000mm/sec以上之成形速度(加工速度)進行深沖壓加工，亦可改良製罐加工性，且能夠有效抑制熱處理時的塗膜剝離之發生。

亦即，據認為利用2000mm/sec以上的高速之引縮加工中，加工放熱大，並以超過聚酯樹脂之玻璃轉移溫度的溫度予以成形，結果，塗膜的延伸性提升而製罐加工性提升。進一步，因降低成形後的塗膜的殘留應力，故變成可抑制熱處理時的塗膜剝離，就結果而言，可防止內表面的金屬露出，且能夠提供內表面的塗膜被覆性高的深沖壓罐。又，在使用了前述的亦在深沖壓加工後成為罐外表面之面具有外表面塗膜之兩面塗裝金屬板的情況下，能夠提供外表面的塗膜被覆性亦優異的深沖壓罐。

【0063】

在本發明之製造方法中，如前述，藉由以如上述之高速的加工速度進行深沖壓加工，能夠提升塗裝金屬板之塗膜的延伸性、製罐加工性，故在嚴苛的深沖壓加工時，亦能夠不產生加工時之塗膜缺陷或罐身破損、於罐口端之塗膜剝離，而將深沖壓罐予以成形。再者，本發明中理想使用之塗裝金屬板係成形性、潤滑性優異者，故在使用冷卻劑的情況下自不必說，在不使用冷卻劑且於乾式條件下進行成形的情況下亦能夠將深沖壓罐予以成形。

【0064】

在深沖壓成形之前，對塗裝金屬板的表面塗佈蠟系潤滑劑較佳，藉此能夠於乾式條件下效率良好地進行深沖壓加工。就蠟系潤滑劑而言，並不限於此，但例如能夠列舉脂肪酸酯蠟、矽系蠟、白凡士林、米糠蠟、蜂蠟、木蠟、褐煤蠟等來自礦物之蠟、費托蠟(Fischer-Tropsch wax)、聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴蠟、石蠟系蠟、液體石蠟、羊毛脂蠟、微晶蠟、棕櫚蠟(carnauba wax)等，並能夠更理想使用石蠟系蠟、白凡士林。上述蠟系潤滑劑之中，理想為食品衛生上並無特別問題且可藉由在150~250°C、較佳為200°C左右的溫度下之加熱容易揮發去除的蠟系潤滑劑，藉此成為能夠在深沖壓罐成形後的後續步驟將蠟系潤滑劑利用熱處理予以揮發去除，故在對罐身施行外表面印刷時變得沒有由於蠟系潤滑劑而印墨被彈開之虞，且很方便。該等蠟系潤滑劑能夠使用一種、或將二種以上混合使用。就蠟系潤滑劑之塗佈量而言，考量成形性、生產性的觀點，塗裝金屬板的每單面為5~200mg/m²的範圍、較佳為10~100mg/m²的範圍、更佳為20~80mg/m²的範圍係理想。對塗佈了蠟系潤滑劑之塗裝金屬板，以壓凹(cupping)及壓製來沖裁坯料，並利用引伸加工法來成形引伸杯。本發明中，以下式(3)定義之引伸比RD，總計(至深沖壓罐為止)在1.1~2.6的範圍、尤其在1.4~2.6的範圍

係理想。當引伸比大於上述範圍時，引伸皺褶變大，恐有在塗膜產生龜裂而發生金屬露出之虞。

$$RD=D/d\cdots(3)$$

式中，D表示坯料徑，d表示罐身徑。

【0065】

接著，對前述引伸杯，實施再引伸-一階段或數階段之引縮加工(深沖壓加工)來進行罐身部之薄壁化。此時，在本發明中，就成形中使用之衝頭而言，使用經溫度調節成10~80°C、較佳為15~70°C、更佳為20~60°C、又更佳為20~50°C之衝頭係理想。再者，就溫度調節之方法而言，例如可列舉使調溫水在衝頭內部循環等之方法。當衝頭溫度低於上述範圍時，已塗佈於塗裝金屬板之蠟系潤滑劑無法充分顯示出潤滑性，恐有於自衝頭取下罐體的時間點發生剝離性(拔除性)不良之虞，且恐有成形後的塗膜被覆性降低之虞。另一方面，在衝頭溫度高於上述範圍的情況下，恐有於自衝頭取下罐體的時間點發生塗膜變得容易黏附，剝離性不良之虞。又，就模具而言，考量穩定並連續進行成形的觀點，使用經溫度調節為10~80°C、較佳為15~70°C之模具係理想。

又，本發明中，以下式(4)表示之引縮率R為40%以上、較佳為在40~80%的範圍、更佳為在50~80%的範圍、又更佳為在高於55%且75%以下的範圍、特佳為在高於60%且70%以下的範圍係理想。當引縮率低於上述範圍低時，無法充分薄壁化，於經濟性方面無法充分滿足，另一方面，在引縮率高於上述範圍的情況下，恐有金屬露出之虞。

$$R(\%)=(tp-tw)/tp\times 100\cdots(4)$$

式中， t_p 表示原本的塗裝金屬板的金屬基體之厚度， t_w 表示深沖壓罐的罐身中央部(最為薄壁化之部分)之金屬基體之厚度。

【0066】

又，於利用本發明之深沖壓罐之製造方法所得到之深沖壓罐，罐身中央部(高度方向之中央部、最為薄壁化之部分)之厚度，為罐底中央部之厚度的60%以下、較佳為20~60%、更佳為20~50%、又更佳為25~45%、特佳為30~45%、最佳為30~40%之厚度係合適。深沖壓罐的金屬基體之厚度亦同樣地，罐身中央部之金屬基體之厚度為罐底中央部之金屬基體之厚度的60%以下、較佳為20~60%、更佳為20~50%、又更佳為25~45%、特佳為30~45%、最佳為30~40%之厚度係合適。又，在利用深沖壓加工自塗裝金屬板成形了深沖壓罐的情況下，位於罐身部之內表面塗膜之厚度，係由於加工以與金屬基體相同的方式變薄。因而，罐身中央部之內表面塗膜及外表面塗膜之厚度，為製罐時幾乎未被薄壁化之罐底中央部之內表面塗膜之厚度的60%以下、較佳為20~60%、更佳為20~50%、又更佳為25~45%、特佳為30~45%、最佳為30~40%之厚度係合適。針對外表面塗膜亦為同樣。

【0067】

就罐底中央部之金屬基體之厚度而言，為0.10~0.50mm、較佳為0.15~0.40mm、更佳為0.15~0.30mm、又更佳為0.20~0.28mm之厚度係合適。

又，罐底中央部之上述內表面塗膜之膜厚，以乾燥膜厚計在0.2~20 μ m的範圍、較佳為在1~12 μ m的範圍、更佳為在大於2 μ m且12 μ m以下的範圍係合適。又，就乾燥塗膜量而言，在3~300mg/dm²的範圍、較佳為在15~150mg/dm²的範圍、更佳為在大於25mg/dm²且150mg/dm²以下的範圍係合適。進一步，在填充於深沖壓

罐中之內容物為腐蝕性強的酸性飲料的情況下，在大於 $6\mu\text{m}$ 且 $12\mu\text{m}$ 以下的範圍、較佳為在 $6.5\sim 10\mu\text{m}$ 的範圍係合適。又，就乾燥塗膜量而言，為大於 $85\text{mg}/\text{dm}^2$ 且 $150\text{mg}/\text{dm}^2$ 以下的範圍、較佳為 $90\sim 140\text{mg}/\text{dm}^2$ 的範圍係合適。另一方面，在填充於深沖壓罐中之內容物為腐蝕性比較低的低酸性飲料等的情況下，為 $1\mu\text{m}$ 以上且未達 $6.5\mu\text{m}$ 的範圍、較佳為大於 $2\mu\text{m}$ 且未達 $6.5\mu\text{m}$ 的範圍、更佳為 $2.5\sim 6\mu\text{m}$ 的範圍係適宜。又，就乾燥塗膜量而言，為 $15\text{mg}/\text{dm}^2$ 以上且未達 $90\text{mg}/\text{dm}^2$ 的範圍、較佳為大於 $25\text{mg}/\text{dm}^2$ 且未達 $90\text{mg}/\text{dm}^2$ 的範圍、更佳為 $30\sim 85\text{mg}/\text{dm}^2$ 的範圍係合適。

【0068】

又，罐底中央部之上述外表面塗膜之膜厚，以乾燥膜厚計在 $0.2\sim 20\mu\text{m}$ 的範圍、較佳為在 $1\sim 12\mu\text{m}$ 的範圍、更佳為在大於 $2\mu\text{m}$ 且 $10\mu\text{m}$ 以下的範圍、又更佳為在大於 $2\mu\text{m}$ 且 $6.5\mu\text{m}$ 以下的範圍係合適。又，就乾燥塗膜量而言，為 $3\sim 300\text{mg}/\text{dm}^2$ 的範圍、較佳為 $15\sim 150\text{mg}/\text{dm}^2$ 的範圍、更佳為大於 25 且 $140\text{mg}/\text{dm}^2$ 以下的範圍、又更佳為大於 $25\text{mg}/\text{dm}^2$ 且未達 $90\text{mg}/\text{dm}^2$ 的範圍係合適。

【0069】

又，在如上述利用深沖壓加工自具有內表面塗膜之塗裝金屬板成形了深沖壓罐的情況下，位於罐身部之內表面塗膜之厚度，係由於加工以與位於罐身部之金屬基體相同的方式變薄。因而，於本發明之深沖壓罐，罐身部之前述內表面塗膜與金屬基體之厚度比、和罐底部之前述內表面塗膜與金屬基體之厚度比，係為大致相同。亦即，於本發明之深沖壓罐，其特徵係前述內表面塗膜與金屬基體之厚度比(=前述內表面塗膜之厚度/金屬基體之厚度)於罐底部及罐身部為實質上大致相同。再者，此處之「大致相同」，係定義為意指製造誤差包

含在該範圍內者，例如意指罐身部之[前述內表面塗膜之厚度/金屬基體之厚度]，為罐底部之[前述內表面塗膜之厚度/金屬基體之厚度]的0.9~1.1倍的範圍內。再者，針對外表面塗膜亦為同樣。

又，於本發明之深沖壓罐，其特徵係罐身部之前述內表面塗膜與金屬基體之厚度比(=前述內表面塗膜之厚度/金屬基體之厚度)不論罐身部的位置而於罐身部整體為實質上大致相同。再者，針對外表面塗膜亦為同樣。

【0070】

本發明中之加工速度，係一階段或數階段之引縮加工中之加工速度(衝頭模具之移動速度)，如上述，設為2000mm/sec以上、較佳設為3000mm/sec以上、更佳設為4000mm/sec以上、又更佳設為5000mm/sec以上、特佳設為5500mm/sec以上係理想。如上述，藉由將引縮加工時之加工速度設為上述速度以上，加工放熱變大，成為超過55°C之高溫狀態，因而塗膜的加工性(延伸性)提升。其結果，即使在使用了玻璃轉移溫度高的聚酯的情況下，成形時的金屬露出亦受到抑制，並能夠使成形後的內表面塗膜及/或外表面塗膜的被覆性更提升。進一步，藉由以高於聚酯樹脂之玻璃轉移溫度的溫度進行成形，成形加工中變得容易緩和應力，故能夠降低成形後的塗膜的殘留應力，變成可抑制熱處理時的塗膜剝離。再者，針對加工速度的上限並無特別限制，但例如設為20000mm/sec以下、較佳設為15000mm/sec以下係理想。當超過20000mm/sec時，據推測變得容易在加工時發生罐身破損。

深沖壓加工後，根據期望並依據常規方法進行底部的拱凸(doming)成形及開口端緣的修整(trimming)加工。

【0071】

根據本發明之深沖壓罐之製造方法，將上述的塗裝金屬板予以深沖壓加工之後，將所得到之深沖壓罐付諸熱處理步驟係理想。藉由對成形後的深沖壓罐施行至少一階段之熱處理，能夠去除由於加工所產生之塗膜的殘留應力。藉由去除塗膜的該殘留應力，變成可使加工後的塗膜與金屬基體間之密接性(塗膜密接性)提升。其結果，塗膜的耐蝕性顯著提升，例如將腐蝕性強的內容物填充到深沖壓罐時，能夠抑制塗膜下腐蝕之發生。熱處理之溫度需為塗膜之玻璃轉移溫度以上之溫度，為55°C以上、較佳為在100~300°C的溫度範圍、更佳為在150~250°C的溫度範圍係理想。熱處理之時間並不限於此，但以0.1~600秒鐘、較佳為1~300秒鐘、更佳為20~180秒鐘進行加熱係適宜。再者，上述熱處理步驟中，亦能夠將加工時使用之前述的蠟系潤滑劑自表面予以揮發去除，在此情況下，熱處理之溫度為150~250°C的溫度範圍係理想，熱處理之時間並不限於此，但以0.1~600秒鐘、較佳為1~300秒鐘、更佳為10~180秒鐘進行加熱係適宜。

【0072】

在深沖壓罐之塗膜的殘留應力未藉由熱處理而被去除的情況下，當將加工度大的罐身中央部(於高度方向之中央部)的塗膜自金屬基體分離並加熱時，在釋放殘留應力之方向(主要為罐的高度方向)上尺寸會大幅變化，故藉由測量由加熱所致之分離塗膜之尺寸變化量(熱收縮率)，能夠作為是否已藉由熱處理去除殘留應力之指標。於自深沖壓罐分離出之罐身中央部之上述內表面塗膜之以下式(5)表示之熱收縮率(有負荷)為30%以下、較佳為20%以下、更佳為15%以下、又更佳為10%以下係理想。又，以下式(6)表示之熱收縮率(無負荷)為50%以下、較佳為45%以下、更佳為40%以下、又更佳為35%以下係理想。在熱收縮率於上述範圍內的情況下，可改善塗膜密接性，且能夠顯現優異的耐蝕性。在熱收縮率大

於上述範圍的情況下，殘留應力未被充分去除，並由於塗膜密接性的不足，恐有耐蝕性降低之虞，且恐有在罐受到衝擊而產生凹陷等時塗膜剝離之虞。又，在罐外表面側具有上述外表面塗膜的情況下，理想為在罐身中央部之外表面塗膜之熱收縮率亦在上述範圍內。

再者，分離出之塗膜之由加熱所致之尺寸變化量(收縮量)能夠利用熱機械分析裝置(TMA)等來測量。

【0073】

$$\text{熱收縮率(有負荷)}=(\Delta L_1/L_0)\times 100(\%) \cdots (5)$$

式中， L_0 係自罐身中央部分離出之塗膜的高度方向的初始長度(測量部)， ΔL_1 係邊施加每單位面積 $5.20\times 10^5\text{N/m}^2$ 的負荷邊以升溫速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 自 30°C 升溫至 200°C 時， L_0 於該當部分之塗膜之高度方向的最大收縮量(收縮長度的最大值)。

【0074】

$$\text{熱收縮率(無負荷)}=(\Delta L_2/L_0)\times 100(\%) \cdots (6)$$

式中， L_0 係自罐身中央部分離出之塗膜的高度方向的初始長度， ΔL_2 係於無負荷狀態下以升溫速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 自 30°C 升溫至 200°C 時， L_0 於該當部分之塗膜之高度方向之最大收縮量(收縮長度的最大值)。

【0075】

熱處理後，於急冷或者放涼之後，進一步視需要利用以往習知的方法，藉由印刷步驟在罐身部的外表面形成印刷層，並在印刷層之上形成用於保護印刷層之加工清漆層。根據期望，付諸一階段或者多階段之頸縮加工，並進行凸緣加工，而製成捲封用罐。又，成形深沖壓罐之後，亦能夠使其上部變形而成為瓶形狀，亦能夠切取底部，安裝其他罐端而使其成為瓶形狀。

就本發明之深沖壓罐之容量而言，為150mL以上、較佳為150~2200mL、更佳為180~1200mL、又更佳為300~700mL係合適。

【0076】

又，根據本發明之深沖壓罐之製造方法，如前述，成形加工時之金屬露出自不必說，熱處理時的塗膜剝離亦不發生，故能夠得到內表面塗膜具有以ERV(搪瓷率值；Enamel Rater Value)換算為200mA以下的被覆度之塗膜被覆性優異的深沖壓罐。此處，利用ERV換算所得之內表面塗膜之被覆度，係定義為在所得之深沖壓罐中，填滿作為電解液之濃度1質量%的食鹽水至罐口部附近，並以搪瓷率測量ERV而得之值，且係定義為在罐底的外表面側形成金屬露出部並與陽極連接，另一方面，將陰極浸在填滿於罐內之食鹽水，並於室溫(約20°C)下施加6.3V的直流電壓4秒鐘後之電流值。在如此的測量中，電流流動越多，在為絕緣體之內表面塗膜越存在缺陷，顯示罐內表面的金屬露出之面積大。

【0077】

以ERV換算之內表面塗膜之被覆度為200mA以下、較佳為未達100mA、更佳為未達50mA係理想。又，以每單位面積(cm^2)之ERV表示時，為 $0.70\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下、較佳為未達 $0.35\text{mA}/\text{cm}^2$ 、更佳為未達 $0.18\text{mA}/\text{cm}^2$ 係理想。此處，每單位面積之ERV，係為將以上述的方法測量而得之深沖壓罐之ERV除以(÷)評價面積(上述的食鹽水所接觸之罐身部及罐底部的內表面部分之總面積)所得之值。

【0078】

再者，針對深沖壓罐之內表面側，於成形後，視需要在內表面進一步將修正塗料等進行噴霧塗裝，在內表面塗膜上形成由另外的塗料組成物構成之塗膜亦可，但如前述，內表面塗膜在成形後亦具有高被覆度，故不需進行噴霧塗裝，

考量經濟性方面，較佳為未經噴霧塗裝。亦即，深沖壓罐之內表面側的最表層為由塗料組成物構成之塗膜、理想為由前述之內表面用塗料組成物構成之前述內表面塗膜、或者形成於前述內表面塗膜上之由前述的蠟系潤滑劑構成之層係適宜。

又，針對罐外表面側，至少基本上未形成印刷層之底部的最表層為前述外表面塗膜、或者形成於前述外表面塗膜上之由前述的蠟系潤滑劑構成之層係適宜，但以提升罐體的輸送性等為目的，在形成於底部外表面側之前述外表面塗膜上，進一步形成由另外的塗料組成物構成之塗膜亦可。

【0079】

(深沖壓罐)

本發明之深沖壓罐，係利用上述之深沖壓罐之製造方法自上述之塗裝金屬板予以成形而成、並至少在罐內表面側具有內表面塗膜之深沖壓罐，其重要的特徵為：前述內表面塗膜含有作為主成分之聚酯樹脂，較佳為更含有硬化劑，前述內表面塗膜之玻璃轉移溫度(Tg)為55°C以上，且前述內表面塗膜之被覆度以ERV換算為200mA以下。

亦即，於本發明之深沖壓罐，深沖壓罐之內表面塗膜中所含有之聚酯樹脂之玻璃轉移溫度高達55°C以上，故耐氣味吸附性優異。又，藉由以高速進行引縮加工，而加工放熱變大，製罐加工性顯著提升，故即使在使用了玻璃轉移溫度高達55°C以上之聚酯樹脂的情況下，成形時的金屬露出亦受到抑制而能夠使內表面的塗膜被覆性提升。進一步，因加工放熱變大，而能夠減小加工後的塗膜的殘留應力，故如前述之熱處理時的塗膜剝離之發生亦有效受到抑制。其結

果，所得到之深沖壓罐，其金屬露出有效受到防止，能夠使以ERV換算表示之內表面塗膜之被覆度為200mA以下，可顯現優異的耐蝕性。

又，前述深沖壓罐進一步在罐外表面側具有外表面塗膜，前述外表面塗膜含有聚酯樹脂、較佳為更含有硬化劑係合適。

又，前述深沖壓罐較佳為由前述內表面塗膜連續被覆至少罐內表面側之罐底部及罐身部，更佳為由前述外表面塗膜連續被覆罐外表面側之罐底部及罐身部。

【0080】

又，本發明之深沖壓罐，理想為罐底部之於60°C的試驗條件下之內表面塗膜之伸長率未達200%。如前述，在本發明之深沖壓罐之製造方法中，考量耐氣味吸附性的觀點，理想為使用具有於60°C的試驗條件下之伸長率未達200%之內表面塗膜的塗裝金屬板。在使用了具有於60°C的試驗條件下之伸長率未達200%之內表面塗膜的塗裝金屬板的情況下，深沖壓罐之罐底部在製罐時幾乎未被薄壁化，並顯示出與塗裝金屬板的內表面塗膜同樣的伸長率，故罐底部之內表面塗膜之伸長率成為未達200%。

[實施例]

【0081】

以下列舉實施例、比較例來具體說明本發明。再者，簡記為份者表示質量份。

【0082】

聚酯樹脂A~F的各種測量項目係依據以下的方法。再者，聚酯樹脂A、C、D、E、F皆為非結晶性之聚酯樹脂。

(數平均分子量之測量)

利用凝膠滲透層析法(GPC)並使用標準聚苯乙烯的檢量線來測量。

(玻璃轉移溫度之測量)

使用示差掃描熱析儀(DSC)並以10°C/分鐘的升溫速度來測量。

(酸價之測量)

將聚酯樹脂的固態物1g溶解於10ml的氯仿，並以0.1N的KOH乙醇溶液進行滴定，求得樹脂酸價(mgKOH/g)。指示劑係使用酚酞。

(單體組成之測量)

使聚酯樹脂的固態物30mg溶解於氘代氯仿0.6mL，並測量¹H-NMR，自峰部強度求得單體組成比。再者，排除極微量的成分(相對於全部單體成分未達1莫耳%)，決定組成比。

【0083】

[內表面用塗料組成物之製備]

(製造例1)

使用聚酯樹脂A(酸價:2mgKOH/g、羥值:5mgKOH/g、Tg:75°C、Mn=18,000、單體組成:對苯二甲酸成分/間苯二甲酸成分/乙二醇成分/丙二醇成分=38/12/17/33mol%)作為聚酯樹脂，使用甲階型酚醛樹脂作為硬化劑，且使用十二烷基苯磺酸(胺中和物)作為硬化觸媒(酸觸媒)。

使聚酯樹脂A溶解於甲基乙基酮/溶劑石油腦=50/50(質量比)之混合溶劑，得到固體成分30質量%的聚酯樹脂A溶液。以甲基乙基酮稀釋甲階型酚醛樹脂的正丁醇溶液(固體成分50質量%)，得到固體成分30質量%的甲階型酚醛樹脂溶液。

將十二烷基苯磺酸以2-二甲基胺基乙醇進行胺中和之後，使其溶解於異丙醇，得到固體成分30質量%的十二烷基苯磺酸溶液(酸觸媒之固體成分30質量%)。

接著，將聚酯樹脂A溶液333份(固體成分100份)、甲階型酚醛樹脂溶液33.3份(固體成分10份)、酸觸媒溶液0.33份(十二烷基苯磺酸之固體成分0.10份)放入到玻璃容器內並攪拌10分鐘，製備固體成分濃度為約30質量%、固體成分摻合比為聚酯樹脂/硬化劑/酸觸媒=100/10/0.1(質量比)之溶劑型塗料組成物。再者，就上述甲階型酚醛樹脂而言，使用以正丁醇將羥甲基進行烷醚化而成之間甲酚系甲階型酚醛樹脂(經烷醚化之羥甲基之比例：90莫耳%、 $M_n=1,200$)，就酸觸媒而言，使用東京化成工業社製「十二烷基苯磺酸(軟型)(混合物)」。

【0084】

(製造例2)

除了使用將聚酯樹脂A與聚酯樹脂B(T_g ： -25°C 、 $M_n=17,000$ 、酸價：11mgKOH/g、單體組成：對苯二甲酸成分/間苯二甲酸成分/癸二酸成分/1,4-丁二醇成分=14/17/19/50mol%)以固體成分質量比成為94:6的方式混合而成者($T_{g_{mix}}$ ： 67°C)作為聚酯樹脂以外，與製造例1同樣地進行，製備內表面用塗料組成物。

【0085】

(製造例3)

除了以成為表1中所示之聚酯樹脂之固體成分摻合比(質量比)的方式進行設定以外，與製造例2同樣地製備內表面用塗料組成物。

【0086】

(製造例4,5)

如表1中所示，除了改變聚酯樹脂的種類以外，與製造例1同樣地製備內表面用塗料組成物。就聚酯樹脂而言，使用前述的聚酯樹脂以外之聚酯樹脂C(酸價：2mgKOH/g、Tg：85°C、Mn=18,000、單體組成：對苯二甲酸成分/乙二醇成分/丙二醇成分=50/14/36mol%)、聚酯樹脂D(酸價：2mgKOH/g、Tg：65°C、Mn=20,000、單體組成：對苯二甲酸成分/間苯二甲酸成分/乙二醇成分/新戊二醇成分=25/25/23/27mol%)。

【0087】

(製造例6)

除了使用將聚酯樹脂A與聚酯樹脂E(酸價：22mgKOH/g、Tg：82°C、Mn=6,000)以質量比成為90:10的方式混合而成者(Tg_{mix}：76°C)作為聚酯樹脂以外，與製造例1同樣地製備內表面用塗料組成物。

【0088】

(製造例7)

除了使用將聚酯樹脂A與聚酯樹脂E以質量比成為90:10的方式混合而成者(Tg_{mix}：76°C)作為聚酯樹脂，使用苯胍胺樹脂(甲醚化苯胍胺樹脂，含亞胺基及羥甲基之部分醚化型，重量平均聚合度1.5)作為硬化劑，並以成為表1中所示之固體成分摻合比(質量比)的方式進行設定以外，與製造例1同樣地製備內表面用塗料組成物。

【0089】

(製造例8)

除了未摻合硬化劑、及硬化觸媒以外，與製造例1同樣地製備內表面用塗料組成物。

【0090】

(製造例9,10)

除了以成為表1中所示之聚酯樹脂之固體成分摻合比(質量比)的方式進行設定以外，與製造例2同樣地製備內表面用塗料組成物。

【0091】

(製造例11)

除了使用聚酯樹脂F(酸價：3mgKOH/g、Tg：40°C、Mn=15,000)作為聚酯樹脂以外，與製造例1同樣地製備內表面用塗料組成物。

【0092】

(外表面用塗料組成物之製備)

使用聚酯樹脂A作為聚酯樹脂，使用三聚氰胺樹脂(甲醚化三聚氰胺樹脂)、及上述的苯胍胺樹脂(甲醚化苯胍胺樹脂)作為硬化劑，且使用十二烷基苯磺酸作為硬化觸媒(酸觸媒)。

使聚酯樹脂A溶解於甲基乙基酮/溶劑石油腦=50/50(質量比)之混合溶劑，得到固體成分30質量%的聚酯樹脂A溶液。使三聚氰胺樹脂及苯胍胺樹脂溶解於甲基乙基酮，得到固體成分30質量%的三聚氰胺樹脂溶液及苯胍胺樹脂溶液。將十二烷基苯磺酸以2-二甲基胺基乙醇進行胺中和之後，使其溶解於異丙醇，得到酸觸媒固體成分30質量%的十二烷基苯磺酸溶液。

接著，使用聚酯樹脂A溶液333份(固體成分100份)、三聚氰胺樹脂溶液10份(固體成分3份)、苯胍胺樹脂溶液10份(固體成分3份)、酸觸媒溶液0.33份(十二烷基苯磺酸之固體成分0.10份)，來製備塗料組成物[固體成分濃度：約30質量%、

固體成分摻合比：聚酯樹脂/三聚氰胺樹脂/苯胺樹脂/酸觸媒=100/3/3/0.1(固體成分質量比)]。

【0093】

(實施例1)

[塗裝金屬板之製作]

使用磷酸鉻酸鹽系表面處理鋁板(3104合金，板厚：0.27mm)作為金屬板，首先，在成形後成為外表面側之面，以煨燒後之乾燥塗膜量成為 $40\text{mg}/\text{dm}^2$ (約 $3\mu\text{m}$)的方式，將外表面用塗料組成物藉由塗佈棒予以塗裝並於 120°C 進行60秒鐘的乾燥。其後，在成為相反側的內表面側之面，以煨燒後之乾燥塗膜量成為 $88\text{mg}/\text{dm}^2$ (約 $6.4\mu\text{m}$)的方式，將製造例1之內表面用塗料組成物藉由塗佈棒予以塗裝並於 120°C 進行60秒的乾燥之後，於 250°C (烘箱的爐內溫度)進行30秒鐘的煨燒，藉此製成。

【0094】

[深沖壓罐之製作]

在利用上述的方法製成之塗裝金屬板的兩面塗布(塗佈量：每單面約 $50\text{mg}/\text{m}^2$)石蠟(可藉由 200°C 左右的加熱予以揮發去除者)後，沖裁為直徑142mm的圓形，製成淺引伸杯。接著，對於該淺引伸杯使用外徑 $\Phi 66\text{mm}$ 的衝頭(衝頭溫度：約 $50\sim 55^\circ\text{C}$)，於乾式條件下進行再引伸加工、引縮加工(3階段)、拱凸加工。引縮加工時之平均加工速度(引縮加工時之衝頭之平均移動速度)係設為約 $5500\text{mm}/\text{sec}$ 。再者，上述衝頭溫度係以針對衝頭內部之調溫水之溫度來表示。其後，使用烘箱於 201°C 施行75秒鐘的熱處理，得到深沖壓罐[罐徑：66mm、高度：約130mm、容量：約370ml、總引伸比：2.15、引縮率：約61%、罐身中央

部厚度/罐底中央部厚度 $\times 100 = \text{約}40\%$ 、罐身中央部之金屬基體之厚度/罐底中央部之金屬基體之厚度 $\times 100 = \text{約}40\%$ 、罐身中央部之內表面塗膜厚度/罐底中央部之內表面塗膜厚度 $\times 100 = \text{約}39\%$ 、罐底中央部之內表面塗膜量(膜厚)： $86\text{mg}/\text{dm}^2$ (約 $6.3\mu\text{m}$)、罐底中央部之內表面塗膜厚度/罐底中央部之金屬基體之厚度 $= \text{約}0.024$ 、罐身中央部之內表面塗膜厚度/罐身中央部之金屬基體之厚度 $= \text{約}0.023$]。

【0095】

(實施例2~8)

如表2中所示，除了改變內表面用塗料組成物的種類以外，與實施例1同樣地製作塗裝金屬板，並製作深沖壓罐。

【0096】

(實施例9)

除了製作深沖壓罐時，將引縮加工時之平均加工速度(衝頭之平均移動速度)設為約 $6800\text{mm}/\text{sec}$ 以外，與實施例1同樣地製作塗裝金屬板，並製作深沖壓罐。

【0097】

(比較例1)

除了製作深沖壓罐時，將引縮加工時之平均加工速度(衝頭之平均移動速度)設為約 $1000\text{mm}/\text{sec}$ 以外，與實施例1同樣地製作塗裝金屬板，並製作深沖壓罐。

【0098】

(比較例2~5)

如表2中所示，除了改變內表面用塗料組成物的種類，並進一步將引縮加工時之平均加工速度(衝頭之平均移動速度)設為約 $1000\text{mm}/\text{sec}$ 以外，與實施例1同樣地製作塗裝金屬板，並製作深沖壓罐。

【0099】

(比較例6~7)

如表2中所示，除了改變內表面用塗料組成物的種類以外，與實施例1同樣地製作塗裝金屬板，並製作深沖壓罐。

【0100】

利用各製造例之內表面用塗料組成物所得到之塗膜的性能、及利用上述方法所得到之深沖壓罐，係依據下述的試驗方法進行試驗。

【0101】

[塗膜之玻璃轉移溫度(塗膜Tg)]

使用各製造例之內表面用塗料組成物，並如下述製作測量用之塗膜樣品。在聚四氟乙烯(PTFE)片(膜厚：0.3mm)上，以煅燒後之乾燥塗膜量成為 $88\text{mg}/\text{dm}^2$ (約 $6.4\mu\text{m}$)的方式，將各製造例之內表面用塗料組成物藉由塗佈棒予以塗裝並於 120°C 進行60秒的乾燥之後，於 250°C (烘箱的爐內溫度)進行30秒鐘的煅燒，在PTFE片上形成塗膜。冷卻至室溫後，將塗膜自PTFE片剝離，藉此得到測量用樣品。針對所得到之塗膜，使用示差掃描熱析儀(DSC)，並以下述的條件測量塗膜之玻璃轉移溫度。再者，於第二回合(2nd-run，升溫)，將外插玻璃轉移起始溫度設為塗膜之玻璃轉移溫度(塗膜Tg)，亦即，將使低溫側的基線延長到高溫側而得之直線、與於玻璃轉移之階梯狀變化部分的曲線之斜率成為最大時之點所畫出之切線的交點之溫度設為塗膜之玻璃轉移溫度(塗膜Tg)。在表1中示出結果。

裝置：SEIKO INSTRUMENTS股份有限公司製DSC6220

試樣量：5mg

升溫速度：10°C/分鐘

溫度範圍：-80~200°C(升溫、冷卻、升溫)

環境條件：氮氣氣流下

【0102】

(塗膜之伸長率)

使用各製造例之內表面用塗料組成物，並如下述製作測量用之塗膜樣品。
在PTFE片(膜厚：0.3mm)上，以煅燒後之乾燥塗膜量成為88mg/dm²(約6.4μm)的方式，將各製造例之內表面用塗料組成物藉由塗佈棒予以塗裝並於120°C進行60秒的乾燥之後，於250°C(烘箱的爐內溫度)進行30秒鐘的煅燒，在PTFE片上形成塗膜。冷卻至室溫後，將形成有塗膜之PTFE片切割為5mm寬度且30mm長度，並將塗膜自PTFE片剝離，藉此得到5mm寬度且30mm長度之測量用樣品。以上下5mm作為夾持部分，夾持於拉伸試驗機，並以夾頭間距離(樣品之原本長度)成為20mm的方式進行。以下述條件進行拉伸試驗，測量塗膜之至斷裂為止之伸長率(斷裂伸長率)。在表1中示出結果。

裝置：(股)島津製作所製Autograph AG-IS

測量環境溫度：60°C

拉伸速度：500mm/min

【0103】

伸長率係以下式(7)求得。再者，此處，斷裂時之樣品之伸長量(伸長後之長度)，係以斷裂時之試驗機的十字頭移動量來代替。

伸長率(%)=($\Delta L/L_0$) \times 100···(7)

L_0 ：樣品之原本長度(mm)

ΔL ：斷裂時之樣品之伸長量(mm)

再者，在自於兩面形成有塗膜之塗裝金屬板或深沖壓罐之罐底得到測量用樣品的情況下，將不進行測量之單側之塗膜實施以砂紙刮削等而去除之後，將塗裝金屬板、或罐底裁切成5mm寬度且30mm長度，並藉由使其浸漬於經稀釋之鹽酸水溶液中等常規方法來使金屬基體(金屬板)溶解，取出薄膜狀的分離塗膜，以蒸餾水充分清洗並使其乾燥，藉此能夠得到測量用樣品。

【0104】

(塗膜之耐加壓蒸煮白化性)

使用各製造例之內表面用塗料組成物，並如下述製作塗裝金屬板。使用磷酸鉻酸鹽系表面處理鋁板(3104合金，板厚：0.27mm)作為金屬板，以煨燒後之乾燥塗膜量成為88mg/dm²(約6.4μm)的方式，將各製造例之內表面用塗料組成物藉由塗佈棒予以塗裝並於120°C進行60秒的乾燥之後，於250°C(烘箱的爐內溫度)進行30秒鐘的煨燒，藉此製作塗裝金屬板。自所得到之塗裝金屬板裁切成2.5cm×10cm的大小之後，以高壓釜施行125°C、30分鐘的加壓蒸煮處理。處理後，取出塗裝金屬板並使其風乾之後，以目視評價塗膜部分的白化狀態(有無白化)。在表1中示出結果。

【0105】

[內表面塗膜被覆性評價(ERV評價)]

內表面塗膜被覆性評價，係針對如上述「深沖壓罐之製作」之項目中所記載，進行至深沖壓加工及拱凸加工為止而得之深沖壓罐(表中記為「無熱處理」)、和其後進行利用烘箱之於201°C下75秒鐘的熱處理而得之深沖壓罐(表中記為「有熱處理」)，如下進行。

在深沖壓罐之罐底的外表面側形成金屬露出部，將罐體與搪瓷率之陽極連接，另一方面，對罐內注入1%食鹽水360mL，將搪瓷率之陰極浸在填滿於罐內之食鹽水中，並於室溫(約20°C)下施加6.3V的電壓4秒鐘之後，測量電流值(ERV)。在表2中示出結果。

評價基準係如下。

◎：電流值未達50mA(每單位面積未達0.18mA/cm²)

○：電流值為50mA以上且200mA以下(0.18mA/cm²以上且0.70mA/cm²以下)

△：電流值高於200mA且未達700mA(高於0.70mA/cm²且未達2.50mA/cm²)

×：電流值為700mA以上(2.50mA/cm²以上)

【0106】

[耐氣味吸附性評價(氣味吸附試驗)]

耐氣味吸附性評價，係使用如上述「深沖壓罐之製作」之項目中所記載地予以成形且施行利用烘箱之201°C、75秒鐘的熱處理後之深沖壓罐，並如下進行。

自深沖壓罐之罐底以高度8.0cm的位置為中心裁切出2.5cm×5cm大小之試驗片，以砂紙(研磨紙)刮削外表面側之塗膜，並進行清洗及乾燥。就模式氣味試驗溶液而言，製備包含檸檬烯2ppm之5%乙醇水溶液。在附襯墊之玻璃瓶(血清試藥瓶，Duran bottle)中置入模式氣味試驗溶液，將試驗片予以浸漬、密封，並於30°C下儲藏2週。將試驗片自玻璃瓶取出、水洗後，除去水滴，浸漬於二乙醚50mL，予以密封，室溫儲藏一天一夜。以濃縮裝置濃縮萃取液，並進行GC-MS分析(氣體層析質譜分析)。由自GC-MS分析所得到之來自檸檬烯之成分峰部，利用檢量線求得吸附量，由下式(8)求得相對於檸檬烯之加入量之比率，作為檸檬烯吸附率(%)。在表2中示出結果。

檸檬烯吸附率(%)=(檸檬烯之吸附量/檸檬烯之加入量)×100···(8)

評價基準係如下。

- ◎：檸檬烯吸附率未達2%
- ：檸檬烯吸附率為2%以上且未達3%
- △：檸檬烯吸附率為3%以上且未達5%
- ×：檸檬烯吸附率為5%以上

【0107】

(熱收縮率評價)

熱收縮率之評價，係使用如上述「深沖壓罐之製作」之項目中所記載，進行至深沖壓加工及拱凸加工為止而得之實施例6之深沖壓罐(無熱處理)的罐身中央部之內表面塗膜、和其後進行利用烘箱之於201°C下75秒鐘的熱處理後之實施例6之深沖壓罐(有熱處理)的罐身中央部之內表面塗膜，並如下進行。

使用上述的深沖壓罐，並以相對於金屬基體輻輳線0°方向之罐身中央部(最為薄壁化之部位)為中心，裁切出罐身圓周方向10mm且罐高度方向20mm之樣品。將罐外表面側之塗膜藉由以砂紙刮削而去除，並使金屬表面露出之後，浸漬於經稀釋之鹽酸水溶液中來使金屬基體溶解。接著，取出薄膜狀的罐內表面側之塗膜，以蒸餾水充分清洗並使其乾燥，將所得到之薄膜狀塗膜裁切成4mm寬度(罐身圓周方向)且20mm長度(罐高度方向)，藉此得到測量用樣品。

【0108】

將測量用樣品夾持於熱機械分析裝置，以夾頭間距離(與於塗膜的高度方向上之測量部初始長度相當)成為5mm的方式進行。以下述條件對測量樣品之位移量進行測量，評價在有負荷及無負荷狀態下之於罐高度方向上之熱收縮率。

裝置：SEIKO INSTRUMENTS股份有限公司製TMA/SS6100

升溫速度：5°C/分鐘

溫度範圍：30~200°C

測量模式：拉伸模式

測量時負荷：5mN($5.20 \times 10^5 \text{N/m}^2$)或無負荷

夾頭間距離：5mm

【0109】

令測量前的夾頭間距離(與塗膜之測量部初始長度相當)為 L_0 ，並令邊施加每單位面積 $5.20 \times 10^5 \text{N/m}^2$ 的負荷邊以升溫速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 自 30°C 升溫至 200°C 時， L_0 於該當部分之高度方向之收縮量的最大值(最大收縮長度)為 ΔL_1 ，且以利用下式(9)表示之數學式所計算出之值為熱收縮率(有負荷)。再者，位移量係以收縮為正值，以膨脹或者伸長為負值。在以下示出結果。

$$\text{熱收縮率(有負荷)}(\%) = (\Delta L_1 / L_0) \times 100 \cdots (9)$$

實施例6之深沖壓罐(無熱處理)之內表面塗膜之熱收縮率(有負荷)：68%

實施例6之深沖壓罐(有熱處理)之內表面塗膜之熱收縮率(有負荷)：9%

【0110】

又，令測量前的夾頭間距離(與塗膜之測量部初始長度相當)為 L_0 ，並令於無負荷狀態下以升溫速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 自 30°C 升溫至 200°C 時， L_0 於該當部分之高度方向之收縮量的最大值(最大收縮長度)為 ΔL_2 ，且以利用下式(10)表示之數學式所計算出之值為熱收縮率(無負荷)。再者，位移量係以收縮為正值，以膨脹或者伸長為負值。在下面示出結果。

$$\text{熱收縮率(無負荷)}(\%) = (\Delta L_2 / L_0) \times 100 \cdots (10)$$

實施例6之深沖壓罐(無熱處理)之內表面塗膜之熱收縮率(無負荷)：69%

實施例6之深沖壓罐(有熱處理)之內表面塗膜之熱收縮率(無負荷)：30%

【0111】

(耐蝕性評價)

耐蝕性之評價，係針對如上述「深沖壓罐之製作」之項目中所記載，進行至深沖壓加工及拱凸加工為止而得之實施例6之深沖壓罐(無熱處理)的罐身中央部之內表面塗膜、和其後進行利用烘箱之於201°C下75秒鐘的熱處理後之實施例6之深沖壓罐(有熱處理)的罐身中央部之內表面塗膜，如下進行。

使用上述的深沖壓罐，並以罐身中央部(最為薄壁化之部位)為中心，裁切出罐身圓周方向40mm且罐高度方向40mm之試驗片。在上述試驗片的內表面以切割器切出長度4cm之到達基底之橫切(cross-cut)切口，使其浸漬於含有食鹽之酸性的模式液並於37°C下歷時2週，評價腐蝕狀態。再者，試驗中使用之模式液，係使用使食鹽為0.2%且在其中加入檸檬酸來調整使得pH成為2.5者。評價基準，係將於橫切部周圍之塗膜下腐蝕之最大寬度為每單側1.5mm以上者定義為x，0.5mm以上且未達1.5mm者定義為○，未達0.5mm者定義為◎。在下面示出結果。

實施例6之深沖壓罐(無熱處理)之腐蝕狀態：x

實施例6之深沖壓罐(有熱處理)之腐蝕狀態：◎

【0112】

表1中示出各製造例中之塗料組成物的組成(聚酯樹脂的種類、固體成分摻合比)、利用各製造例之塗料組成物所得到之塗膜的特性(塗膜Tg、伸長率、耐加壓蒸煮白化性)，表2中示出各實施例及比較例之塗裝金屬板中所使用之內表面用塗

料組成物的種類(製造例號碼、組成)、深沖壓罐製作時之引縮加工速度、及深沖壓罐之評價結果(內表面塗膜被覆性、耐氣味吸附性)。

【0113】

[表1]

					內表面用塗料組成物 製造例														
					1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11				
內表面用塗料組成物 摻合組成 (固體成分摻合比)	聚酯樹脂	種類	Tg	酸價 (mgKOH/g)	Mn														
		A	75	2	18,000	100	94	87			90	90	100	80	70				
		B	-25	11	17,000		6	13						20	30				
		C	85	2	18,000				100										
		D	65	2	20,000					100									
		E	82	22	6,000						10	10							
		F	40	3	15,000														100
	Tg _{mix} (°C)					75	67	58	85	65	76	76	75	49	37	40			
	AV _{mix} (°C)					2	2.5	3.2	2	2	4	4	2	3.8	4.7	3			
	硬化劑	甲階型酚醛樹脂				10	10	10	10	10	10			10	10	10			
		苯胺樹脂										15							
硬化觸媒	十二烷基苯磺酸				0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		0.1	0.1	0.1				
塗膜性能	塗膜Tg(°C)				77	70	57	86	65	80	82	75	49	43	41				
	伸長率(%)				50	150	188	未評價	未評價	未評價	未評價	未評價	295	325	未評價				
	耐加壓蒸煮白化性				無白化	無白化	無白化	無白化	無白化	無白化	無白化	無白化	有白化	無白化	無白化	無白化			

【0114】

[表2]

					實施例									比較例						
					1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4	5	6	7
內表面用塗料組成物 製造例					1	2	3	4	5	6	7	8	1	1	2	3	9	10	9	11
(固體成分摻合比)	內表面用塗料組成物 摻合組成	聚酯樹脂	種類	Tg	酸價 (mgKOH/g)	Mn														
			A	75	2	18,000	100	94	87			90	90	100	100	100	94	87	80	70

	B	-25	11	17,000		6	13						6	13	20	30	20			
	C	85	2	18,000				100												
	D	65	2	20,000					100											
	E	82	22	6,000						10	10									
	F	40	3	15,000														100		
	T _g _{mix} (°C)				75	67	58	85	65	76	76	75	75	75	67	58	49	37	49	40
硬化劑	甲階型酚醛樹脂				10	10	10	10	10	10			10	10	10	10	10	8	10	10
	苯胍胺樹脂										15									
硬化觸媒	十二烷基苯磺酸				0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
成形條件	引縮加工時之平均加工速度(mm/sec)				5500	5500	5500	5500	5500	5500	5500	6800	1000	1000	1000	1000	1000	1000	5500	5500
評價	內表面塗膜被覆性		無熱處理		◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	×	△	△	○	◎	◎	◎
			有熱處理		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	×	×	×	△	◎	◎
	耐氣味吸附性		◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×	×

[產業上利用性]

【0115】

於本發明之深沖壓罐之製造方法，即使在使用耐氣味吸附性優異之具有以玻璃轉移溫度高的聚酯樹脂作為主成分的塗膜之塗裝金屬板的情況下，仍能夠抑制成形時的塗膜缺陷之產生、由成形後的熱處理所致之塗膜剝離之發生，能夠將罐內表面的金屬露出部少並塗膜被覆性優異且耐氣味吸附性優異之深沖壓罐以良好生產性來製造。又，所得到之深沖壓罐係耐氣味吸附性、耐蝕性等優異，故能夠理想使用於飲料容器等。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種深沖壓罐之製造方法，係將至少在成為罐內表面之面具有內表面塗膜之塗裝金屬板予以深沖壓加工而成的深沖壓罐之製造方法，其特徵在於：

該內表面塗膜含有聚酯樹脂，且該聚酯樹脂之玻璃轉移溫度(Tg)為55°C以上；

該深沖壓加工中之引縮率為40%以上；

該深沖壓加工中之引縮加工時之加工速度為2000mm/sec以上。

【請求項2】

如請求項1之深沖壓罐之製造方法，其中，該內表面塗膜之玻璃轉移溫度為55°C以上。

【請求項3】

如請求項1或2之深沖壓罐之製造方法，其中，該內表面塗膜更含有硬化劑，且該硬化劑為甲階型酚醛樹脂及/或胺基樹脂。

【請求項4】

如請求項1或2之深沖壓罐之製造方法，其中，該塗裝金屬板係進一步在成為罐外表面之面具有外表面塗膜，且該外表面塗膜含有聚酯樹脂。

【請求項5】

如請求項1或2之深沖壓罐之製造方法，其中，該深沖壓罐之該內表面塗膜之被覆度以ERV換算係200mA以下。

【請求項6】

如請求項1或2之深沖壓罐之製造方法，其中，在該深沖壓加工後，以55°C以上的溫度施行熱處理。

【請求項7】

一種深沖壓罐，係至少在罐內表面側具有內表面塗膜，其特徵在於：該內表面塗膜含有作為主成分之聚酯樹脂，該內表面塗膜之玻璃轉移溫度(Tg)為55°C以上，且該內表面塗膜之被覆度以ERV換算為200mA以下。

【請求項8】

如請求項7之深沖壓罐，其中，該內表面塗膜更含有硬化劑，且該硬化劑為甲階型酚醛樹脂及/或胺基樹脂。

【請求項9】

如請求項7之深沖壓罐，其中，該內表面塗膜不含有硬化劑。

【請求項10】

如請求項7至9中任一項之深沖壓罐，其進一步在罐外表面側具有外表面塗膜，且該外表面塗膜含有聚酯樹脂。

【請求項11】

如請求項7至9中任一項之深沖壓罐，其中，罐身中央部之厚度係罐底中央部之厚度的60%以下之厚度。

【請求項12】

如請求項7至9中任一項之深沖壓罐，其中，罐身中央部之該內表面塗膜之厚度係罐底中央部的該內表面塗膜之厚度的60%以下之厚度。

【請求項13】

如請求項7至9中任一項之深沖壓罐，其中，該內表面塗膜與金屬基體之厚度比(該內表面塗膜之厚度/金屬基體之厚度)於罐底部及罐身部係大致相同。

【請求項14】

如請求項7至9中任一項之深沖壓罐，其中，罐身中央部的該內表面塗膜之以下式表示之熱收縮率係30%以下；

$$\text{熱收縮率(\%)}=(\Delta L_1/L_0)\times 100$$

L_0 ：自罐身中央部分離出之塗膜的高度方向的初始長度

ΔL_1 ：邊施加每單位面積 $5.20\times 10^5\text{N/m}^2$ 的負荷邊以升溫速度 5°C/min 自 30°C 升溫至 200°C 時， L_0 於該當部分之塗膜之高度方向的最大收縮長度。

【請求項15】

如請求項7至9中任一項之深沖壓罐，其中，罐底部之該內表面塗膜於 60°C 的試驗條件下之伸長率係未達200%。