(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
2008 年12 月11 日 (11.12.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/149786 A1

(51) 国際特許分類:
*B32B 15/08* (2006.01) *C09D 5/08* (2006.01)
*B65D 1/00* (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
*B65D 1/12* (2006.01) *C23C 26/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/059977

(22) 国際出願日: 2008 年5 月30 日 (30.05.2008)

(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2007-144407 2007 年5 月31 日 (31.05.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋製罐株式会社 (TOYO SEIKAN KAISHA,LTD.) [JP/JP]; 〒1008522 東京都千代田区内幸町１丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 只木 康文 (TADAKI, Yasufumi) [JP/JP]; 〒2300001 神奈川県横浜市鶴見区矢向１丁目１番７０号 東洋製罐株式会社開発本部内 Kanagawa (JP). 市之瀬 省三 (ICHINOSE, Syozo) [JP/JP]; 〒2300001 神奈川県横浜市鶴見区矢向１丁目１番７０号 東洋製罐株式会社開発本部内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人太田特許事務所 (OHTA PATENT OFFICE); 〒1510053 東京都渋谷区代々木２丁目２３番１号 ニューステイトメナービル３５６号 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, KE, KG, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) **Title:** RESIN-COATED ALUMINUM ALLOY SHEET AND FORMED OBJECT MADE THEREFROM

(54) 発明の名称: 樹脂被覆アルミニウム合金板及びそれを用いた成形体

(57) **Abstract:** [PROBLEMS] To provide: a resin-coated aluminum alloy sheet which has a chromium-free surface treatment layer and has a coating formed by coating fluid application or by applying an organic resin, and which is excellent in adhesion and corrosion resistance even after formation by severe processing such as, e.g., drawing; and a formed object. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] The resin-coated aluminum alloy sheet comprises: an aluminum base having a surface treatment coating film on at least one side thereof; and an organic resin coating film layer formed on the surface of the aluminum base. It is characterized in that the surface treatment coating film contains zirconium in an amount of 2-100 mg/$m^2$ in terms of metal atom amount and contains at least any one of polyitaconic acid, monosaccharide alcohols, and disaccharide alcohols as an aluminum-ion-trapping agent. The formed object may be a can body, can lid, etc.

(57) 要約: 【課題】表面処理層にクロムを使用せず、塗料にて塗膜を形成させた後、あるいは有機樹脂にて被覆した後に、絞り加工等の厳しい加工をして成形しても密着性及び耐食性に優れた樹脂被覆アルミニウム合金板、成形体を提供する。【解決手段】少なくとも片面に表面処理皮膜を有するアルミニウム基板の表面に、有機樹脂皮膜層を被覆した樹脂被覆アルミニウム合金板であって、該表面処理皮膜が、金属原子換算で２ｍｇ／$m^2$～１００ｍｇ／$m^2$のジルコニウムと、ポリイタコン酸、単糖アルコール、二糖アルコールのうちいずれか一つ以上をアルミニウムイオン捕捉剤として含むことを特徴とする樹脂被覆アルミニウム合金板、及び缶体、缶蓋等の成形体。

WO 2008/149786 A1

# 明 細 書

## 樹脂被覆アルミニウム合金板及びそれを用いた成形体

## 技術分野

[0001] 本発明は、アルミニウム基板の少なくとも片側に表面処理皮膜を有するアルミニウム基板の表面に有機樹脂皮膜層を被覆した樹脂被覆アルミニウム合金板に関し、詳しくは、アルミニウム基板の表面に、ジルコニウム及びアルミニウムイオン捕捉剤としてポリイタコン酸、単糖アルコール、二糖アルコールのうちいずれか一つ以上を含む表面処理皮膜を有し、その上に有機樹脂皮膜層を被覆した耐食性及び密着性に優れた樹脂被覆アルミニウム合金板及び成形体に関する。

## 背景技術

[0002] 飲料缶等に用いられる缶体や缶蓋等の成形体には、アルミニウム板又はアルミニウム合金板が使用される。缶体材や缶蓋材としてアルミニウムは加工性や風味保持性に優れているが、表面処理をした鋼材に比して耐食性で劣るという問題がある。

一方、アルミニウム板の表面処理としては、クロメート系化成処理剤が使用されてきた。このクロメート系化成処理剤により形成されるクロメート系化成皮膜は、皮膜単独の耐食性に優れており、また、各種樹脂系塗料を塗装した後の耐食性、密着性に優れているため、その用途は、建材、家電、フィン材、カーエバポレーター、飲料缶材等、広範囲な用途において使用されている(特許文献1参照)。

しかしながら、近年、環境保護の観点から、クロメート系化成処理剤では、表面処理液に有害なクロム金属を使用するため作業性及び廃液に難がある。このため、クロメート系化成処理剤と同等以上の高い耐食性、密着性を付与することができるノンクロム系表面処理剤が求められている。

ノンクロム系表面処理剤としては、例えば、特許文献2に、ジルコニウム及び／又はチタン、フォスフェート並びにフッ化物を含有するアルミニウム用表面処理剤が開示されている。

[0003] また、特許文献3には、水溶性ジルコニウム化合物、水溶性又は水分散性アクリル樹脂及び水溶性又は水分散性熱硬化型架橋剤を含有する金属表面処理剤であっ

て、前記水溶性ジルコニウム化合物は、ジルコニウムとして質量基準で500～15000ppmであり、前記アクリル樹脂は、固形分酸価150～740mgKOH／g及び固形分水酸基価24～240であって、固形分として質量基準で500～30000ppmであり、前記熱硬化型架橋剤は、固形分として質量基準で125～7500ppmであることを特徴とする金属表面処理剤が開示されている。

更に、特許文献3のような化成処理組成物に有機物を含んだ化成処理では、有機樹脂との密着性は向上するものの、連続的に処理中に有機物とアルミニウムイオン由来のスラッジが発生して処理皮膜に蓄積した場合には、有機樹脂被覆後及び成形体への加工後に密着性が劣るという問題があった。

[0004] 更に、特許文献4には、アルミニウムイオン封止剤としてソルビトールが例示されているが、このアルミニウムイオン封止剤が含まれる処理液は、化成処理前の水性アルカリ性洗浄液であって、化成処理液ではない。その目的もエッチングによって生じるアルミニウムイオンを封止することであり、本発明とは技術的思想が異なる。

特許文献1:特開平5－125555号公報

特許文献2:特公昭56－33468号公報

特許文献3:特開2002－275648号公報

特許文献4:特開平9－111465号公報

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、従来技術の抱えるこれらの問題点を解決するためのものであり、具体的には、表面処理層にクロムを使用せず、塗料にて塗膜を形成させた後、あるいは有機樹脂にて被覆した後に、絞り加工、深絞り加工、絞りしごき加工やストレッチドロー加工等による厳しい加工をして成形しても耐食性がよく、缶体や缶蓋等の成形体に加工した場合においても、有機樹脂皮膜層を被覆した樹脂の密着性及び耐食性に優れる樹脂被覆アルミニウム合金板の提供を目的とするものである。

また、本発明の他の目的は、表面処理層にクロムを使用せず、塗料にて塗膜を形成させた後に、あるいは有機樹脂にて被覆した後に厳しい加工をして成形しても耐食性がよく、成形体の形成時において、塗膜や有機樹脂皮膜との密着性及び耐食

性に優れる樹脂被覆アルミニウム合金板を用いた成形体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] (1)本発明の樹脂被覆アルミニウム合金板は、少なくとも片面に表面処理皮膜を有するアルミニウム基板の表面に有機樹脂皮膜層を被覆した樹脂被覆アルミニウム合金板であって、該表面処理皮膜が、金属原子換算で2mg／$m^2$～100mg／$m^2$のジルコニウムと、ポリイタコン酸、単糖アルコール、二糖アルコールのうちいずれか一つ以上をアルミニウムイオン捕捉剤として含むことを特徴とする。

(2)本発明の樹脂被覆アルミニウム合金板は、前記(1)において、前記単糖アルコールがソルビトールであることを特徴とする。

(3)本発明の樹脂被覆アルミニウム合金板は、前記(1)又は(2)において、前記二糖アルコールがマルチトースであることを特徴とする。

(4)本発明の樹脂被覆アルミニウム合金板は、前記(1)～(3)のいずれかにおいて、前記表面処理皮膜が、アルミニウムイオン捕捉剤をアルミニウムイオン捕捉剤に由来する有機炭素量換算で0．5乃至20mg／$m^2$含有する皮膜であることを特徴とする。

(5)本発明の樹脂被覆アルミニウム合金板は、前記(1)～(4)のいずれかにおいて、前記有機樹脂皮膜層が、熱可塑性樹脂皮膜層であることを特徴とする。

(6)本発明の樹脂被覆アルミニウム合金板は、前記(1)～(4)のいずれかにおいて、前記有機樹脂皮膜層が、塗膜であることを特徴とする。

(7)本発明の樹脂被覆アルミニウム合金板は、前記(1)～(4)において、前記有機樹脂被覆層が、接着プライマーを介した熱可塑性樹脂皮膜層であることを特徴とする。

(8)本発明の樹脂被覆アルミニウム合金板は、前記(5)又は(7)において、前記熱可塑性樹脂皮膜層が、ポリエステルフィルム層であることを特徴とする。

(9)本発明の成形体は、前記(1)～(8)のいずれかの樹脂被覆アルミニウム合金板を用いて形成されたことを特徴とする。

(10)本発明の成形体は、前記(9)において、前記成形体が缶蓋であることを特徴とする。

(11)本発明の成形体は、前記(9)において、前記成形体が缶体であることを特徴と

する。

発明の効果

[0007] 本発明の樹脂被覆アルミニウム合金板は、絞り加工、深絞り加工、絞りしごき加工やストレッチドロー加工等の厳しい加工により、缶体や缶蓋等の成形体に加工した場合においても樹脂の密着性及び耐食性に優れ、従来のリン酸クロメート処理剤と同等水準以上の性能を有する。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 本発明の樹脂被覆アルミニウム合金板は、アルミニウム基板の少なくとも片面に表面処理皮膜を有し、該表面処理皮膜が、金属原子換算で2mg／$m^2$～100mg／$m^2$のジルコニウムと、ポリイタコン酸、単糖アルコール、二糖アルコールのうちいずれか一つ以上をアルミニウムイオン捕捉剤として含み、前記表面処理皮膜は、後述する金属表面処理組成物を用いてアルミニウム基板の表面に、アルミニウム化合物とジルコニウム化合物との表面処理皮膜を形成させ、さらにアルミニウムイオン捕捉剤を同時に析出させて、皮膜を形成させることにより得られる。以下、本発明の樹脂被覆アルミニウム合金板及びその樹脂被覆アルミニウム合金板を用いて成形した成形体についての実施形態を順次説明する。

[0009] （アルミニウム基板）

樹脂被覆アルミニウム合金板のベースとなるアルミニウム基板は、例えば、下記の組成のものを用いることが好ましい。すなわち、質量％で、Mg:0．2～5．5％、Si:0．05～1％、Fe:0．05～1％、Cu:0．01～0．35％、Mn:0．01～2％、Cr:0．01～0．4％、を含有する。組成を前記のごとく限定したのは次の理由による。

Mgは強度を向上させるために添加するものである。その含有量を質量％で、0．2～5．5％と限定したのは、0．2質量％未満では所望の強度が得られず、5．5質量％を超えると圧延の際に耳割れが大きくなるためである。

Si及びFeは成形性を改善するために添加するものである。その含有量をSi:0．05～1質量％、Fe:0．05～1質量％と限定したのは、何れも不可避的に混入され、0．05質量％未満に規制するのは通常処理では困難であり、一方、1質量％を超えると巨大晶出物をつくりやすくなり、成形性を劣化するためである。

Cuは強度を向上するために添加するものである。その含有量を0．01～0．35質量％と限定したのは、添加しなければ強度に乏しく、上限を超えると鋳造時に割れが発生するようになるためである。

Mn、Crは強度と耐熱性を向上し、更に限界絞り比を向上させるとともに、結晶粒を微細化するために添加するものである。その含有量を、Mn:0．01～2質量％、Cr:0．01～0．4質量％と限定したのは、いずれも下限未満では上記効果が少なく、上限を超えると限界絞り比が減少し、製缶工程や製蓋工程で割れが発生するようになるためである。

[0010] 本発明では、アルミニウム基板として、厚みが0．15～0．40mm、好ましくは0．20～0．30mmの厚みのものの使用が好ましい。0．15mm未満では、缶や蓋の成形が困難で、かつ所望の強度が得られず、一方0．40mmを超えると、経済性が悪くなるためである。

上記アルミニウム基板としては、具体的には、アルミニウム、アルミニウム－銅合金、アルミニウム－マンガン合金、アルミニウム－珪素合金、アルミニウム－マグネシウム合金、アルミニウム－マグネシウム－珪素合金、アルミニウム－亜鉛合金、アルミニウム－亜鉛－マグネシウム合金等を挙げることができる。

上記アルミニウム基板としては、例えば、アルミニウム合金JIS A5182材、アルミニウム合金JIS A5082材、アルミニウム合金JIS A5021材、アルミニウム合金JIS A5022材、アルミニウム合金JIS A5052材、アルミニウム合金JIS A3004材、アルミニウム合金JIS A3005材、アルミニウム合金JIS A3104材等が好適に用いられる。

これらのアルミニウム合金から成る芯材及びアルミ純度が99．5％以上の純アルミニウム層から成る芯材を用いたクラッド材等を挙げることができる。また、アルミ純度が99．5％以上の純アルミニウム板を用いることができる。

アルミニウム基板の形状については特に制限はないが、フィルムをラミネートしやすい形状、例えば、板状、シート状、コイル状が好ましい。

[0011] （樹脂被覆アルミニウム合金板の製造）

樹脂被覆アルミニウム缶や樹脂被覆アルミニウム缶蓋等の成形体は、まず、上記ア

ルミニウム基板に金属表面処理皮膜を被覆した表面処理アルミニウム基板を製造し、次に、該表面処理アルミニウム基板の表面に有機樹脂層を被覆した樹脂被覆アルミニウム合金板を製造する。以下、具体的な工程を追って説明する。

[0012] (アルミニウム基板の表面処理)

表面処理アルミニウム基板を製造するに先立ち、まずアルミニウム基板の表面を洗浄することにより、圧延油や防錆油等を除去(脱脂)する。脱脂方法としては特に制限されず、一般的に使用される溶剤脱脂、アルカリ脱脂または酸系脱脂を採用することができる。

例えば、アルミニウム基板を酸で洗浄する工程が実施されることが好ましい。更に酸で洗浄する工程の前にアルミニウム基板をアルカリで洗浄する工程が実施されることが好ましい。好ましい実施形態としては、アルカリ洗浄→水洗→酸洗浄→水洗→表面処理→水洗→純水洗→乾燥の各工程を順次行う方法である。

上記アルカリ洗浄処理としては特に限定されず、例えば、従来アルミニウムやアルミニウム合金等の金属のアルカリ洗浄処理に用いられてきた処理を実施することができる。上記アルカリ洗浄処理において、通常、アルカリ洗浄はアルカリ性クリーナーを用いて実施される。また、上記酸洗浄は酸性クリーナーを用いて実施される。

上記アルカリ性クリーナーや酸性クリーナーとしては、特に限定されず、通常の洗浄に用いられるものを用いることができる。

上記酸洗浄及びアルカリ洗浄処理は、通常、スプレー法で行うことが好ましい。上記酸洗浄又はアルカリ洗浄処理を行った後は、基材表面に残存する酸洗浄剤又はアルカリ洗浄剤を除去するために、水洗処理を行う。

アルミニウム基板への表面処理は、後述する金属表面処理組成物をアルミニウム基板の表面に接触させて該表面と反応させることにより表面処理皮膜を形成させることにより行うことができる。その方法は、アルミニウム基板を金属表面処理組成物に接触させる方法であれば特に限定されず、例えば、スプレー法、浸漬法等の通常の方法を挙げることができる。なかでも、スプレー法で行うことが好ましい。

[0013] (表面処理皮膜の形成)

表面処理皮膜は、所定量のフッ素イオン、ジルコニウムイオン、アルミニウムイオン、

及び、アルミニウムイオン捕捉剤を含有する金属表面処理組成物を用いて、アルミニウム基板の表面に形成する。この金属表面処理組成物を用いて、アルミニウム基板の表面を処理すると、当業者によく知られているように、フッ素イオンによりアルミニウムが溶解して、その結果pHが上昇することにより、ジルコニウム化合物が析出する。

このとき同時にアルミニウム化合物が析出し、ジルコニウム化合物との表面処理皮膜が形成されると考えられる。本発明において、優れた密着性及び優れた耐食性の発現理由を考慮すると、前記アルミニウムイオン捕捉剤が同時に析出して、前記表面処理皮膜の表面近傍に存在していると考えられる。

[0014] 一方、通常、フッ素イオンによるアルミニウム基板をエッチングした場合、アルミニウムイオンが処理浴中に供給されて、アルミニウムスラッジの原因となることが知られている。しかし、前記金属表面処理組成物を用いた場合、アルミニウムスラッジの生成が大幅に抑制される。

これは、前記金属表面処理組成物において、アルミニウムイオン捕捉剤とアルミニウムイオンとの間に何らかの相互作用が存在し、これにより、アルミニウムイオンが処理浴中で安定化されているためと考えられる。

アルミニウムスラッジが大量に発生すると、処理皮膜中にスラッジがとりこまれるため、部分的に皮膜が厚いところが発生し、有機樹脂被覆後の密着性や加工密着性が不良となる。

このことは、特にコイルでのシート状アルミニウム板を連続的に表面処理する場合に顕著であって、表面処理浴液中にスラッジが大量に発生した場合、表面処理浴液を液切りロールで除去する際に、スラッジがロール表面に付着蓄積し、蓄積したスラッジがアルムニウム板表面に転写するため、表面皮膜むらがより一層大きくなる。

[0015] 前記金属表面処理組成物の製造方法は特に限定されず、以下に示すようなフッ素イオン、ジルコニウムイオン、アルミニウムイオン、及び、アルミニウムイオン捕捉剤を配合した後、pHを調整して得られる。以下金属表面処理組成物の構成について説明する。

[0016] (フッ素イオン)

前記の金属表面処理組成物は、フッ素イオンを有効フッ素イオン量として、1ppm

以上1000ppm以下含有することが好ましく、更に好ましくは5ppm以上100ppm以下である。ここで、「有効フッ素イオン量」とは、処理浴中で遊離状態にあるフッ素イオンの濃度を意味し、フッ素イオン電極を有する計測器で処理浴を測定することにより求められる。フッ素イオンの有効含有量が1ppmより少ない場合には、エッチングが不足して充分なジルコニウム皮膜量が得られないため、密着性及び耐食性が低下する。1000ppmより多い場合には、エッチングが過多のためジルコニウム皮膜が析出せず、密着性及び耐食性が低下する。フッ素イオン源としては、フッ化ジルコニウム酸化合物の他、フッ化水素酸、フッ化アンモニウム、フッ化水素酸アンモニウム、フッ化ナトリウム、フッ化水素酸ナトリウム等が挙げられ、これらを併用することによって、有効フッ素イオン濃度を調整できる。

[0017] (ジルコニウムイオン)

前記の金属表面処理組成物中のジルコニウムイオンの含有量は、10ppm以上10000ppm以下であることが好ましく、更に好ましくは50ppm以上1000ppm以下である。ジルコニウムイオンの含有量が10ppmより少ない場合には、金属処理皮膜中のジルコニウム含有量が少ないために耐食性が低下する。10000ppmより多い場合には、性能アップは望めずコスト面で不利である。ジルコニウムイオン源としては、フルオロジルコニウム酸又はそのリチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム塩や、フッ化ジルコニウム等が挙げられる。また、酸化ジルコニウム等のジルコニウム化合物を、フッ化水素酸等のフッ化物水溶液に溶解させることによって得ることもできる。

[0018] (アルミニウムイオン)

前記の金属表面処理組成物中のアルミニウムイオンの含有量は、10ppm以上2000ppm以下であることが好ましく、更に好ましくは50ppm以上500ppm以下である。アルミニムイオンの含有量が、10ppmより少ない場合には、密着性に優れた金属処理皮膜が得られない。2000ppmより多い場合には、アルミニウムイオン捕捉剤の量が相対的に不足するため、金属表面処理組成物の成分バランスが崩れてスラッジが多量に生じる恐れがある。

[0019] アルミニウムイオン源としては、水酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム、酸化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、珪酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム

等のアルミン酸塩、フルオロアルミニウム酸ナトリウム等のフルオロアルミニウム等が挙げられる。また、アルミニウム系金属の表面処理を通じて供給することも可能である。

[0020] (アルミニウムイオン捕捉剤)

前記の金属表面処理組成物に含まれるアルミニウムイオン捕捉剤は、先に述べたように、アルミニウムイオンとの間に何らかの相互作用が発生することにより、金属表面処理組成液の安定性を向上させ、スラッジの発生を抑制させるものである。また、一部は金属表面処理組成物中のジルコニウムイオンと結合し、アルミニウム基板表面にも析出して有機

樹脂との密着性を向上させる効果も得ることができる。

アルミニウムイオン捕捉剤としては、ポリイタコン酸、単糖アルコール、二糖アルコールを挙げることができる。

[0021] 前記の金属表面処理組成物中のアルミニウムイオン捕捉剤の含有量は、50ppm以上10000ppm以下であることが好ましく、100ppm以上1000ppm以下であることが更に好ましい。50ppmより少ない場合には、表面処理皮膜中のアルミニウムイオンとアルミニウムイオン捕捉剤とで形成される有機錯化合物の含有量が少ないため、密着性が低下する。10000ppmより多い場合には、性能アップは望めずコスト面で不利である。なお、アルミニウムイオン捕捉剤が二種以上からなる際には、それらの合計した量をアルミニウムイオン捕捉剤の含有量とする。

[0022] (ポリイタコン酸)

アルミニウムイオン捕捉剤としてのポリイタコン酸の具体例としては、ポリイタコン酸そのもの以外に、ポリイタコン酸のアルカリ金属塩やアンモニウム塩を挙げることができる。更に、イタコン酸セグメントを有するポリイタコン酸－ポリマレイン酸共重合体、ポリイタコン酸－(メタ)アクリル酸共重合体、ポリイタコン酸－スルホン酸共重合体等のポリイタコン酸共重合体、及び、これらのアルカリ金属塩やアンモニウム塩も使用可能である。ポリイタコン酸のホモポリマーが好ましい。上記ポリイタコン酸の分子量は、例えば、260～1000000であり、好ましくは、1000～70000である。

[0023] 前記ポリイタコン酸が共重合体である場合、その共重合体におけるイタコン酸セグメントの含有量が、アルミニウムイオン捕捉剤としての有効成分と見なされる。例えば、

前記の金属表面処理組成物において、ポリイタコン酸－ポリマレイン酸共重合体が200ppm含有されており、この共重合体におけるイタコン酸とマレイン酸との質量比が1／1である場合、アルミニウムイオン捕捉剤の含有量は、200ppm×1／2＝100ppmと見なされる。

[0024] 前記ポリイタコン酸が共重合体である場合、その共重合体におけるイタコン酸セグメントの含有量は、10質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることが更に好ましい。イタコン酸セグメントを含有しないアクリル樹脂、例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、その他イタコン酸を含有しないアクリル共重合体では、本発明の効果を得ることができない。

[0025] （単糖アルコール）

アルミニウムイオン捕捉剤としての単糖アルコールの具体例としては、ソルビトール、マンニトール、ガラクチトール、キシリトール等が挙げられる。これらのうち、本発明の効果が得られやすいことから、ソルビトールが特に好ましく用いられる。

[0026] （二糖アルコール）

アルミニウムイオン捕捉剤としての二糖アルコールの具体例としては、マルチトール、ラクチトール等が挙げられる。これらのうち、本発明の効果が得られやすいことから、マルチトールが特に好ましく用いられる。

[0027] （pH）

前記の金属表面処理組成物のpHは、2以上5以下であることが好ましい。更に好ましくは、3以上4．5以下である。pHが2より小さい場合には、エッチング過多となり、5より大きい場合には、エッチング不足となると共に金属表面処理組成物が不安定化する。pHの調整は、pHが高い場合には硝酸を添加し、pHが低い場合にはアンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を添加することにより行うことができる。

[0028] （添加剤）

前記の金属表面処理組成物は、本発明の効果を損なわない範囲内で各種添加剤を所定量添加したものであってもよい。例えば、マンガン、亜鉛、カルシウム、鉄、マグネシウム、モリブテン、バナジウム、チタン、ケイ素等の金属イオンの他、界面活性剤、クエン酸、グルコン酸、マロン酸、コハク酸、酒石酸、ホスホン酸等とそれらの金属

塩等を添加してもよい。

[0029] （アルミニウム表面処理板）

先の金属表面処理組成物を、アルミニウム基板に対して処理することによってアルミニウム表面処理板を得る。この場合、先の金属表面処理組成物をアルミニウム基板の少なくとも片方の表面に接触させることによって、アルミニウム表面処理板が得られる。このアルミニウム表面処理板の表面に存在する表面処理皮膜については、金属原子換算で2mg／$m^2$～100mg／$m^2$のジルコニウムと、ポリイタコン酸、単糖アルコール、二糖アルコールのうちいずれか一つ以上をアルミニウムイオン捕捉剤として含むものである。

[0030] （皮膜形成条件）

前記の金属表面処理組成物を用いて、アルミニウム基板に表面処理皮膜を形成させる際の液温度としては、下限30℃、上限70℃の温度範囲で行うことが好ましい。更に好ましくは40℃以上60℃以下である。30℃未満であると、反応速度が低下し、皮膜形成反応が遅くなるため、充分な皮膜量を得るために処理時間を延長する必要が生じ、生産性を低下させる。70℃を超えると、アルミニウムイオン捕捉剤の安定性が低下する。

また、処理時間は1秒以上60秒以下が好ましい。1秒未満では、皮膜形成反応時間が足りず適切な表面処理皮膜が形成されにくくなり、60秒を超えると、処理時間が長く工業的に不利である。

[0031] 上記の金属表面処理組成物と接触させ、表面処理皮膜を形成させたアルミニウム基板は、表面に残存する金属表面処理組成物を除去する為、水洗を行う。水質としては、上水、工水等が使用できる。水洗の液温度としては、下限5℃、上限80℃の温度範囲で行うことが好ましい。更に好ましくは20℃以上70℃以下である。水洗時間は2秒以上60秒以下が好ましい。水洗の後、アルミニウム基板の表面にカルシウム、鉄、塩素等の水洗水含有成分が残留することを防ぐ為、イオン交換水、もしくは蒸留水等により純水洗することが好ましい。純水洗の液温度としては、下限5℃、上限80℃の温度範囲で行うことが好ましい。更に好ましくは20℃以上70℃以下である。水洗時間は1秒以上20秒以下が好ましい。

[0032] 上記表面処理皮膜は、水洗後に乾燥させることが好ましい。上記皮膜を乾燥する方法としては加熱乾燥が好ましく、例えば、オーブン乾燥及び／又は熱空気の強制的循環による加熱乾燥を挙げることができる。これらの加熱乾燥は、通常、40～100℃で1秒～60秒間行われる。

[0033] （金属表面処理皮膜）

前記の金属表面処理組成物を用いてアルミニウム基板上に形成した表面処理皮膜の皮膜量は、ジルコニウムは金属原子換算で2mg／$m^2$以上100mg／$m^2$以下が必要である。好ましくは10mg／$m^2$以上25mg／$m^2$以下である。2mg／$m^2$未満では適切な耐食性を得ることができず、また100mg／$m^2$を超えると加工による凝集破壊がおこりやすく、密着性や耐食性が低下するおそれがある。

[0034] （有機炭素量換算）

本発明の表面処理皮膜中のアルミニウムイオン捕捉剤はアルミニウムイオン捕捉剤に由来する有機炭素量換算で0．5mg／$m^2$以上20mg／$m^2$以下であることが好ましい。更に好ましくは1mg／$m^2$以上10mg／$m^2$以下である。0．5mg／$m^2$未満では適切な密着性を得ることができず、また20mg／$m^2$を超えると皮膜内での凝集破壊により密着性が低下する場合がある。

[0035] 前記表面処理皮膜層の厚みについては、皮膜厚が1～100nmであることが好ましく、また、3～50nmであることがより好ましい。皮膜厚が1nm未満では、その上層に形成される有機樹脂皮膜との優れた密着性が得られず、100nmを超えると、皮膜中での凝集破壊がおこり、密着性が低下する可能性がある。

[0036] 上記表面処理皮膜中のジルコニウム化合物の付着量は、市販の蛍光X線分析装置で定量することができる。すなわち、ジルコニウムの付着量が既知で付着量の異なるサンプルを複数測定し、この際の強度より、強度－付着量の検量線を作成する。

同様の条件で本発明の樹脂被覆アルミニウム合金板からサンプルを切り出し、測定する。この測定強度を検量線に基づき付着量に変換することにより、上記ジルコニウム化合物の付着量を測定することができる。

上記表面処理皮膜中のアルミニウムイオン捕捉剤の付着量は、アルミニウムイオン捕捉剤に由来する有機炭素量として、全有機炭素測定装置を用いて測定することが

できる。サンプルは直径40mmの円盤で、測定条件は450℃－5分とした。

[0037] 上記表面処理皮膜の皮膜厚は、常法により、市販のXPS（X線光電子分光分析）装置で定量することができる。

[0038] （有機樹脂被覆層の形成）

前記の金属表面処理組成物による表面処理を行った後に、さらにその表面に有機樹脂被覆層を形成する。有機樹脂被覆層は、成形体の目的や用途に応じて熱可塑性樹脂や塗膜が適用される。

[0039] （塗膜、接着プライマーの形成）

成形体が缶蓋の場合、前記表面処理層の上に塗膜被覆、接着プライマーを介した熱可塑性樹脂被覆を好適に用いることができる。

また、成形体が缶体などプレス成形されてなる場合には、絞り缶やDR缶などの加工度が小さい場合は、塗膜被覆、接着プライマーを介した熱可塑性樹脂被覆あるいは直接の熱可塑性樹脂被覆が好適に用いられ、深絞り加工、絞りしごき加工やストレッチドロー加工等加工度が大きい場合には、接着プライマーを介した熱可塑性樹脂被覆あるいは直接の熱可塑性樹脂被覆が好適に用いられる。

[0040] 前記塗膜としては、熱硬化性樹脂塗料、例えば、フェノールーホルムアルデヒド樹脂、フランーホルムアルデヒド樹脂、キシレンーホルムアルデヒド樹脂、ケトンーホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、メラミンーホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ビスマレイミド樹脂、トリアリルシアヌレート樹脂、熱硬化型アクリル樹脂、シリコーン樹脂、油性樹脂、或いは熱可塑性樹脂塗料、例えば塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体部分ケン化物、塩化ビニルーマレイン酸共重合体、塩化ビニルーマレイン酸ー酢酸ビニル共重合体、アクリル重合体、飽和ポリエステル樹脂等を挙げることができる。これらの樹脂塗料は単独でも2種以上の組合せでも使用される。これらの中でも、エポキシアクリル系塗料、エポキシフェノール系塗料、ポリエステル系塗料、エポキシユリア系塗料、ビニルオルガノゾル系塗料等が特に好適である。

[0041] エポキシアクリル系塗料、エポキシフェノール系塗料、ポリエステル系塗料、エポキシユリア系塗料、ビニルオルガノゾル系塗料の塗膜の好適な乾燥塗膜質量を以下に

述べる。エポキシアクリル系塗料の塗膜の乾燥塗膜質量は、10～160mg／$dm^2$であることが好ましい。エポキシフェノール系塗料及びポリエステル系塗料の塗膜の乾燥塗膜質量は、30～140mg／$dm^2$であることが好ましい。エポキシユリア系塗料の塗膜の乾燥塗膜質量は、30～70mg／$dm^2$であることが好ましい。ビニルオルガノゾル系塗料の塗膜の乾燥塗膜質量は、30～160mg／$dm^2$であることが好ましい。

[0042] 前記接着プライマー層としては、エポキシフェノール樹脂系、エポキシアクリル系、ポリエステルフェノール系、ポリエステルアミノ系、ポリエステルウレタン系等を挙げることができる。 接着プライマー塗膜は、金属素材とフィルムとの両方に優れた接着性を示すものである。

エポキシフェノール樹脂系の接着プライマーとしては、特にフェノール樹脂とエポキシ樹脂を50:50乃至1:99の質量比、特に40:60乃至5:95の質量比で含有する塗料であることが、密着性と耐腐食性との両方に優れていることから好ましい。上記接着プライマー層は一般に0．01乃至10μmの厚みに設けるのがよい。接着プライマー層は予めアルミニウム基板上に設けても良く、あるいは上記ポリエステルフィルム上に設けても良い。

上記塗膜及び接着プライマー層は、ロールコート、ブレードコート、スプレーコート等の手段により表面処理層の上に被覆される。被覆された塗膜は、熱風炉、赤外線加熱炉等で焼き付けられ、缶蓋等の成形体用素材として用いることができる。

[0043] （熱可塑性樹脂皮膜層）

接着プライマーの上に被覆されるか、あるいは前記表面処理層の上に直接被覆される有機樹脂皮膜としては、熱可塑性樹脂が挙げられる。

熱可塑性樹脂としては、特に限定されず、例えば、結晶性ポリプロピレン、結晶性プロピレン－エチレン共重合体、結晶性ポリブテン－1、結晶性ポリ4－メチルペンテン－1、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、或いは高密度ポリエチレン、エチレン－酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン－アクリル酸エチル共重合体（EEA）、イオン架橋オレフィン共重合体（アイオノマー）等のポリオレフィン類;ポリスチレン、スチレン－ブタジエン共重合体等の芳香族ビニル共重合体;ポリ塩化ビニル、塩化ビニリデン樹脂等のハロゲン化ビニル重合体;アクリロニトリル－スチレン共重合体、ア

クリロニトリルースチレンーブタジエン共重合体の如きニトリル重合体;ナイロン6、ナイロン66、パラまたはメタキシリレンアジパミドの如きポリアミド類; ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリテトラメチレンテレフタレート等のポリエステル類;各種ポリカーボネート;ポリオキシメチレン等のポリアセタール類等の熱可塑性樹脂から構成されたプラスチックフイルムを挙げることができる

[0044] 熱可塑性樹脂のなかで、ポリエステル系樹脂あるいはポリオレフィン系樹脂が好適に使用できる。

ポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリナフタレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル類を使用することができる。

好ましいポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート(PET)が挙げられるが、ポリエチレンテレフタレートの本質を損なわない限り、エチレンテレフタレート単位を主体とし、他のポリエステル単位を含むコポリエステルを使用することができる。

このようなコポリエステル形成用の共重合成分としては、イソフタル酸、p-β-オキシエトキシ安息香酸、ナフタレン2, 6-ジカルボン酸、ジフエノキシエタン-4, 4'-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸またはこれらのアルキルエステル誘導体などのジカルボン酸成分;プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキシレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフエノールAのエチレンオキサイド付加物、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのグリコール成分を挙げることができる。

2種類以上の上記構成単位を有する共重合熱可塑性ポリエステル系樹脂、または2種類以上の熱可塑性ポリエステル樹脂のブレンド品であってもよい。

[0045] 上記熱可塑性ポリエステル樹脂は、融点が130℃～255℃であることが好ましい。130℃未満では耐レトルト性が劣るようになり、255℃を超えると前記アルミニウム表面処理板への被覆が困難となるためである。

上記熱可塑性樹脂は、フィルムを形成した後アルミニウム表面処理板に熱接着法で被覆するものであっても、加熱溶融した上記熱可塑性樹脂を押出し成形機の押出し幅の狭いスリットによってフィルム状に押出し、直接金属板上に被覆する押し出しラ

ミネート法によるものであってもよい。

接着プライマーを介してフィルムを被覆する場合には、接着プライマーを表面処理板に塗布してからのフィルム熱接着や押し出しラミネートであっても、フィルムの片面に接着フィルムを塗布してから表面処理板に熱接着で被覆するのであってもよい。上記フィルムを形成した後で被覆する場合、上記フィルムとしては特に限定されず、例えば、未延伸フィルムであっても一軸延伸フィルムであっても二軸延伸フィルムであってもよい。

[0046] (成形体)

本発明の樹脂被覆アルミニウム合金板は、有機樹脂被覆層がアルミニウム合金板に強固に密着しており、耐食性や表面状態が良好であり、そのままの平板状態でも使用可能であるが、後述のように成形性が極めて良好であるので、絞り加工、折り曲げ加工、フランジ加工、スタンプ加工などの各種加工を施すことに適しており、これにより種々の複雑形状の成形体、例えば容器、缶材料、容器の蓋、電気用品や事務用品、玩具、家具、屋根材、壁材および車両や船舶などの内、外装材が得られ、各用途に対し有効に利用することが出来る。

成形体の一例である缶蓋の成形は、前述した缶蓋用の樹脂被覆アルミニウム合金板を用いて、プレス成形法などの公知の成形法で行うことができる。缶蓋の蓋型としては、一般に、ステイ・オン・タブタイプのイージーオープン蓋(SOT)や、フルオープンタイプのイージーオープン蓋(EOE)や溶接缶などの3ピース缶用底蓋などに適用される。

例えばSOTやEOEの場合は、先ず、樹脂被覆アルミニウム合金板を所定の形状及び寸法に打抜き、次いで、或いは同時にプレス型で缶蓋に成形する。次いで、缶蓋の外面側にパーシャル開口型のスコア加工及びリベット加工を行いかつ開口用タブの取り付けを行い、二重巻締用に開口端縁部をカール成形し、カール内面側にシーリングコンパウンドを塗布し乾燥させて、缶蓋を作成する。また、溶接缶などの3ピース缶用の底蓋では、上記のうちスコア加工、リベット加工、タブ取り付け加工の工程がない方法で作成される。

[0047] 成形体の他の例である缶体の成形は、前述した缶体用の樹脂被覆アルミニウム合

金板を使用して、公知の成形法で行うことができる。

先ず、樹脂被覆アルミニウム合金板を所定の形状及び寸法に打抜き、次いで、或いは同時にプレス型で缶体に成形する。

成形加工法として、絞り加工、絞り再絞り加工、絞りしごき加工、絞り加工後曲げ伸ばし加工(薄肉化絞り加工或いはストレッチ加工)等の従来公知の加工手段に付すことによって、多種形状のシームレス缶に適用することができる。

熱可塑性樹脂被覆板の場合、再絞り加工後に曲げ伸ばし加工及び/又はしごき加工を行って側壁部の薄肉化を行うことも可能である。その薄肉化は、底部に比して側壁部は曲げ伸ばし加工及び/又はしごき加工により、ラミネート板の元板厚の20乃至95%、特に30乃至90%の厚みにあるように薄肉化することもできる。

熱可塑性樹脂被覆板の場合、得られた缶体は、少なくとも一段の熱処理に付し、缶胴部の熱可塑性樹脂層を配向結晶化させたり、前述の加工により生じた残留歪みを除去したり、加工の際用いた滑剤を表面から揮散させたり、更に表面に印刷した印刷インキを乾燥硬化させたりすることもできる。熱処理後の缶体は急冷或いは放冷した後、所望により、一段或いは多段のネックイン加工、あるいはロールネッキング加工に付し、フランジ加工を行って、巻締用の缶とする。またシームレス缶を成形した後、シームレス缶の上部を変形させてボトル形状の缶体とすることも可能である。

実施例

[0048] 以下に本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

(実施例1)

(表面処理液の調整)

フルオロジルコニウム酸、水酸化アルミニウム、フッ化水素酸、及び、アルミニウムイオン捕捉剤としてのポリイタコン酸(磐田化学工業社製「PIA－728」、商品名、分子量約3000)を、それぞれ、ジルコニウムイオン500ppm、アルミニウムイオン100ppm、有効フッ素イオン10ppm、ポリイタコン酸200ppmになるように配合し、アンモニアを添加してpHを3．5に調整して、金属表面処理組成物を得た。

[0049] (表面処理)

市販のアルミニウムーマンガン合金板(JIS A3004、板厚0．28mm、板寸法200×300mm)を、日本ペイント社製脱脂剤「SCL420N－2」(商品名)の2%水溶液中(65℃)に7秒間浸漬して、脱脂処理を行った。脱脂処理後、水洗してから、2%硫酸水溶液中(50℃)に3秒間浸漬して酸洗浄を行った。酸洗浄後、水洗してから、上記アルミニウムーマンガン合金板を60℃で6秒間スプレー処理した。次いで、水洗し、ロール絞りで脱水を行った後、80℃×60秒間の条件下で乾燥させた。また、皮膜むら評価試片のみ、組成物1L当たり0．1$m^2$のアルミニウム合金を処理した後の上記金属表面処理組成物で同様の処理を行い、ロール絞りで表面処理液を除去したのち、水洗し、再度ロール絞りで脱水を行った後、同条件で乾燥させた。いずれの場合も、表面処理皮膜のジルコニウム量は15mg／$m^2$、炭素量は2mg／$m^2$であった。

[0050] (表面処理皮膜中成分含有量の測定)

作成した表面処理皮膜のジルコニウム付着量は、蛍光X線分析装置(島津製作所社「XRF1700」、商品名)を用いて測定した。また、アルミニウムイオン捕捉剤付着量は、アルミニウムイオン捕捉剤に由来する有機炭素量として、全有機炭素測定装置(米国LECO社形態別炭素／水分分析装置「RC412」)を用いて測定した。サンプルは直径40mmの円板で、測定条件は450℃－5分とした。結果を表1、2に示す。

[0051] (熱可塑性樹脂被覆アルミニウム合金板の形成)

缶内面側フィルムとしては厚さ16μmのイソフタル酸15モル%共重合のポリエチレンテレフタレートフィルム、缶外面側フィルムとしては厚さ16μmのイソフタル酸15モル%共重合のポリエチレンテレフタレートフィルムを、それぞれ溶融樹脂押出機のTダイから冷却ロールに押し出し冷却させて作成した。上記表面処理アルミニウム合金板を230℃に加熱し、ラミネートロール温度150℃にした1対のロールで挟み付け、通板速度150m／分で上記フィルムを熱ラミネートし直ちに水冷することにより、内外面ポリエステル樹脂被覆アルミニウム合金板からなる缶体用素材を得た。

[0052] (缶体の作製)

前記缶体用素材の樹脂被覆アルミニウム合金板を、樹脂を被覆した面が以下に示す缶体の評価面側に存在する方向で、直径166mmの円盤に打ち抜き、浅絞りカップに絞り成形した。次いで、この浅絞りカップを、再絞り後しごき加工を行い、カップを

得た。このカップの諸特性は以下のとおりであった。

缶体径:66mm

缶体高さ:128mm

元板厚に対する、缶側壁部の平均板厚減少率:63%

この缶体を、常法に従いドーミング成形を行い、220℃にて熱処理を行った後、缶体を放冷後、開口端縁部をトリミングしてカップ高さを一定にした後、缶胴外面印刷及び焼き付け乾燥、ネック加工、フランジ加工を行い、350mL用シームレス缶体を得た。成形上の問題はなかった。次いで以下の評価を行った。

[0053] (評価)

(皮膜むら(スラッジ))

上記表面処理アルミニウム合金板の皮膜むらを目視観察した。金属表面処理組成物液中にスラッジが多く含まれる場合には、皮膜むらが発生する。皮膜むらの評価基準は次の通りとした。製品としての使用可能範囲は○及び△のものである。結果を表1に示した。

○:皮膜むらなし。

△:皮膜むら微小あり。

×:皮膜むらあり。

[0054] (耐傷付きデラミ性)

作製した缶体ネック部の最小径部内面に、周方向にカッターで金属面に達する傷線をつけた後、蒸留水を充填して缶蓋を巻き締め、130℃30分のレトルト処理を行った。充填缶を室温に戻した後、傷つけ部での内面フィルム剥離の有無を目視で評価した。耐傷付きデラミ性の評価基準は次の通りとした。製品としての使用可能範囲は○及び△のものである。結果を表1に示した。

○:傷線からの剥離幅≦1.0mm

△:1.0mm<傷線からの剥離幅≦3.0mm

×:3.0mm<傷線からの剥離幅

[0055] (耐衝撃密着性)

作製した缶体に、炭酸水を充填して蓋を巻締め、37℃で2週間貯蔵した後5℃で2

日間貯蔵した。その後、5℃のままで横向きに静置し、缶体の上面部に、径65．5mmの球面を有する1kgのおもりを40mmの高さから球面が缶に当たるように落とすことにより缶体に衝撃的変形を与えた後開缶し、缶体の衝撃変形部を通電測定し評価した。通電測定は、1％NaCl溶液を含んだスポンジを衝撃変形部に接触させ、スポンジ内の電極（陰極）と缶体との間に6．0vの電圧をかけ、流れる電流を測定した。

評価基準は次のとおりとした。製品としての使用可能範囲は○である。結果を表1に示した。

○：平均電流値≦0．1mA

×：平均電流値＞0．1mA

[0056] （パック試験1）

作製した缶体に、内容物コカコーラ（商標）を350g充填し、常法に従い蓋を巻締めた。蓋を上にした状態で37℃－3カ月間貯蔵後、開缶機で巻締部を切断して蓋を缶胴から離した後、缶胴内面の腐食状態を顕微鏡で観察し、評価した。n＝50で実施した。評価結果を、表1中に記載した。製品としての使用可能範囲は、「異常なし」である。

[0057] （パック試験2）

作製した缶体に、内容物ハイリキレモン（商標）を350g充填し、常法に従い蓋を巻締めた。蓋を上にした状態で37℃－3カ月間貯蔵した後5℃で2日間貯蔵し、その後、5℃のままで横向きに静置し、缶体の上面部に、径65．5mmの球面を有する1kgのおもりを40mmの高さから球面が缶に当たるように落とすことにより缶体に衝撃的変形を与え、さらに正立で37℃－3カ月間貯蔵後、開缶機で巻締部を切断し、蓋を缶胴から離した後、缶胴内面衝撃変形部の腐食状態を顕微鏡で観察し評価した。n＝50で実施した。評価結果を、表1中に記載した。製品としての使用可能範囲は、「異常なし」である。

実施例1の評価結果は、皮膜むら、耐傷付きデラミ性、耐衝撃密着性、パック試験1、パック試験2とも、良好であり、従来のリン酸クロメート処理剤と同等水準以上の性能を有していた。

（実施例2）

[0058] 表面処理組成物の濃度をジルコニウムイオン10000ppm、アルミニウムイオン2000ppm、有効フッ素イオン200ppm、ポリイタコン酸50ppmに変更して、表面処理皮膜のジルコニウム量と炭素量をそれぞれ100mg／$m^2$と0．5mg／$m^2$にした以外は、実施例1と同様にして、缶体を作成し、評価を行った。評価結果は、皮膜むら、耐傷付きデラミ性、耐衝撃密着性、パック試験1、パック試験2とも、良好であり、従来のリン酸クロメート処理剤と同等水準以上の性能を有していた。

（実施例3）

[0059] 表面処理組成物の濃度をジルコニウムイオン10000ppm、アルミニウムイオン2000ppm、有効フッ素イオン200ppm、ポリイタコン酸10000ppmに変更して表面処理皮膜のジルコニウム量と炭素量をそれぞれ100mg／$m^2$と20mg／$m^2$にした以外は、実施例1と同様にして、缶体を作成し、評価を行った。評価結果は、皮膜むら、耐傷付きデラミ性、耐衝撃密着性、パック試験1、パック試験2とも、良好であり、従来のリン酸クロメート処理剤と同等水準以上の性能を有していた。

（実施例4）

[0060] 表面処理組成物の濃度をジルコニウムイオン10000ppm、アルミニウムイオン2000ppm、有効フッ素イオン1000ppm、ポリイタコン酸120ppm、処理温度30℃、処理時間1秒に変更して、表面処理皮膜のジルコニウム量と炭素量をそれぞれ2mg／$m^2$と0．3mg／$m^2$にした以外は、実施例1と同様にして、缶体を作成し、評価を行った。評価結果は、皮膜むら、耐衝撃密着性、パック試験1、パック試験2とも良好であり、耐傷付きデラミ性はやや劣るが許容範囲内であり、従来のリン酸クロメート処理剤と同等水準以上の性能を有していた。

（実施例5）

[0061] 表面処理組成物の濃度をジルコニウムイオン10000ppm、アルミニウムイオン2000ppm、有効フッ素イオン1000ppm、ポリイタコン酸200ppm、処理温度30℃、処理時間1秒に変更して、表面処理皮膜のジルコニウム量と炭素量をそれぞれ2mg／$m^2$と0．5mg／$m^2$にした以外は、実施例1と同様にして、缶体を作成し、評価を行った。評価結果は、皮膜むら、耐傷付きデラミ性、耐衝撃密着性、パック試験1、パック試験2とも、良好であり、従来のリン酸クロメート処理剤と同等水準以上の性能を有してい

た。

(実施例6)

[0062] 表面処理組成物の濃度をジルコニウムイオン10000ppm、アルミニウムイオン2000ppm、有効フッ素イオン1000ppm、ポリイタコン酸10000ppm、処理温度30℃、処理時間1秒に変更して、表面処理皮膜のジルコニウム量と炭素量をそれぞれ2mg／$m^2$と20mg／$m^2$にした以外は、実施例1と同様にして、缶体を作成し、評価を行った。評価結果は、皮膜むら、耐傷付きデラミ性、耐衝撃密着性、パック試験1、パック試験2とも、良好であり、従来のリン酸クロメート処理剤と同等水準以上の性能を有していた。

(実施例7)

[0063] 表面処理組成物の濃度をジルコニウムイオン10000ppm、アルミニウムイオン2000ppm、有効フッ素イオン1000ppm、ポリイタコン酸11000ppm、処理温度30℃、処理時間1秒に変更して、表面処理皮膜のジルコニウム量と炭素量をそれぞれ2mg／$m^2$と22mg／$m^2$にした以外は、実施例1と同様にして、缶体を作成し、評価を行った。評価結果は、皮膜むら、耐衝撃密着性、パック試験1、パック試験2とも良好であり、耐傷付きデラミ性はやや劣るが許容範囲内であり、従来のリン酸クロメート処理剤と同等水準以上の性能を有していた。

(実施例8, 9, 10)

[0064] アルミニウムイオン捕捉剤をポリイタコン酸の代わりに、単糖アルコールであるD－ソルビトール(東和化成工業社製「ソルビット」、商品名)に変更した以外は、それぞれ実施例1、3、5と同様にして、缶体を作成し、評価を行った。評価結果は、皮膜むら、耐傷付きデラミ性、耐衝撃密着性、パック試験1、パック試験2とも、良好であり、従来のリン酸クロメート処理剤と同等水準以上の性能を有していた。

(実施例11, 12, 13)

[0065] アルミニウムイオン捕捉剤をポリイタコン酸の代わりに、二糖アルコールであるマルチトール(東和化成工業社製「アマミール」、商品名)に変更した以外は、それぞれ実施例1、3、5と同様にして、缶体を作成し、評価を行った。評価結果は、皮膜むら、耐傷付きデラミ性、耐衝撃密着性、パック試験1、パック試験2とも、良好であり、従来の

リン酸クロメート処理剤と同等水準以上の性能を有していた。

（比較例1）

[0066] 表面処理組成物の濃度をジルコニウムイオン13000ppm、アルミニウムイオン2600ppm、有効フッ素イオン260ppm、ポリイタコン酸10ppmに変更して、表面処理皮膜のジルコニウム量と炭素量をそれぞれ110mg／$m^2$と0．5mg／$m^2$ にした以外は、実施例1と同様にして、缶体を作成し、評価を行った。評価結果は、パック試験1は良好であったが、耐傷付きデラミ性、耐衝撃密着性、パック試験2は不良であった。皮膜むらは、微小な皮膜むらがあった。

（比較例2）

[0067] 表面処理組成物の濃度をジルコニウムイオン13000ppm、アルミニウムイオン2600ppm、有効フッ素イオン260ppm、ポリイタコン酸1500ppmに変更して、表面処理皮膜のジルコニウム量と炭素量をそれぞれ110mg／$m^2$と20mg／$m^2$にした以外は、実施例1と同様にして、缶体を作成し、評価を行った。評価結果は、皮膜むら、パック試験1は良好であったが、耐傷付きデラミ性、耐衝撃密着性、パック試験2は不良であった。

（比較例3）

[0068] 表面処理組成物の濃度をジルコニウムイオン100ppm、アルミニウムイオン20ppm、有効フッ素イオン2ppm、ポリイタコン酸2500ppm、処理時間1秒に変更して、表面処理皮膜のジルコニウム量と炭素量をそれぞれ1mg／$m^2$と0．5mg／$m^2$にした以外は、実施例1と同様にして、缶体を作成し、評価を行った。評価結果は、皮膜むらが微小発生し、耐傷付きデラミ性、耐衝撃密着性、パック試験1、パック試験2は不良であった。

（比較例4）

[0069] 表面処理組成物の濃度をジルコニウムイオン100ppm、アルミニウムイオン20ppm、有効フッ素イオン2ppm、ポリイタコン酸10000ppm、処理時間1秒に変更して、表面処理皮膜のジルコニウム量と炭素量をそれぞれ1mg／$m^2$と20mg／$m^2$にした以外は、実施例1と同様にして、缶体を作成し、評価を行った。評価結果は、皮膜むらは良好であったが、耐傷付きデラミ性、耐衝撃密着性、パック試験1、パック試験2は

いずれも不良であった。

(比較例5)

[0070] 表面処理組成物中の有機成分としてアルミニウムイオン捕捉剤のかわりにフェノール樹脂(濃度200ppm)に変更した以外は、実施例1と同様にして、缶体を作成し、評価を行った。評価結果は、耐傷付きデラミ性、耐衝撃密着性、パック試験1、パック試験2は良好であったが、皮膜むらは不良であった。

(比較例6)

[0071] 表面処理組成物中の有機成分としてアルミニウムイオン捕捉剤のかわりにタンニン酸(濃度200ppm)に変更した以外は、実施例1と同様にして、缶体を作成し、評価を行った。評価結果は、耐傷付きデラミ性、耐衝撃密着性、パック試験1、パック試験2は良好であったが、皮膜むらは不良であった。

(比較例7)

[0072] 表面処理組成物中の有機成分をなくした以外は、実施例1と同様にして、缶体を作成し、評価を行った。評価結果は、皮膜むらは微小発生し、耐傷付きデラミ性、耐衝撃密着性、パック試験1、パック試験2とも不良であった。

(実施例14)

[0073] アルミニウム合金板として、市販のアルミニウムーマンガン合金板(JIS A5021、板厚0.25mm、板寸法200×300mm)を用いた以外は、実施例1と同様にして表面処理アルミニウム合金板を作成し、実施例1と同様にして表面処理皮膜中成分含有量の測定を行った。このとき、表面処理皮膜のジルコニウム量は15mg/$m^2$、炭素量は2mg/$m^2$であった。

[0074] (樹脂被覆アルミニウム合金板の作成)

樹脂被覆アルミニウム合金板は、得られた表面処理被覆アルミニウム合金板の缶蓋外面となる側にエポキシアクリル系塗料をロールコーターを用いて塗装し、180℃10分間熱風炉で焼き付けることにより、外面側塗膜量35mg/$dm^2$になるように塗装し、次いで、缶蓋内面となる側に、エポキシアクリル系塗料を、ロールコーターを用いて塗装し、200℃10分間熱風炉で焼き付けることにより、内面側塗膜量72mg/$dm^2$になるように塗装することにより、内外面被覆の缶蓋用アルミニウム合金板を得た。

[0075] (缶蓋の作製)

前記缶蓋用樹脂被覆アルミニウム合金板を、内面側樹脂を被覆した面が缶蓋の内面側に存在する方向で、直径68．7mmに打ち抜き、次いで缶蓋の外面側にパーシャル開口型のスコア加工(スコア残厚110μm、スコア幅20μm)及びリベット加工を行いかつ開口用タブの取り付けを行い、二重巻締用に開口端縁部をカール成形し、カール内面側にシーリングコンパウンドを塗布し乾燥させて、二重巻締後の蓋径で50．8mm用のSOTを作成した。

[0076] (缶蓋としての評価)

缶蓋については、下記の評価を行った。

(評価)

(皮膜むら(スラッジ))

実施例1と同様にして、上記表面処理アルミニウム合金板の皮膜むらの目視観察により次のように評価を行った。製品としての使用可能範囲は○及び△のものである。結果を表2に示した。

○:皮膜むらなし。

△:皮膜むら微小あり。

×:皮膜むらあり。

(フェザリング評価(密着性))

上記により得た缶蓋についてレトルト殺菌処理(130℃、30分間)を実施した後、実際に缶蓋を開口し、開口部分のフェザリングの発生程度を評価した。各n＝50枚実施し、結果を次のように評価し、表2にまとめた。製品としての使用可能範囲は○及び△のものである。

○:平均フェザリング長さ0．5mm未満

△:平均フェザリング長さ0．5mm以上、1．0mm未満

×:平均フェザリング長さ1．0mm以上

[0077] (開口性評価)

上記により得た缶蓋についてレトルト殺菌処理(130℃、30分間)を実施した後、開口性評価を実施した。評価結果は、タブ折れなどによる開口不良数／開口数で示し

、表2にまとめた。製品としての使用可能範囲は、「開口不良蓋数ゼロ」である。

[0078] (パック試験(缶蓋の耐食性))

一般の陰圧缶用絞りストレッチドロー缶胴に、内容物であるミルク入りコーヒーを充填し、上記により得た缶蓋を常法で巻締め、130℃－30分間殺菌処理した。缶蓋を下にした状態で37℃－3カ月間貯蔵後、開缶機で巻締部を切断し、缶蓋を缶胴から離し、缶蓋内面の腐食状態を顕微鏡で観察し、評価した。n＝50で実施した。製品としての使用可能範囲は、「異常なし」である。評価結果を、表2にまとめた。

実施例14の評価結果は、耐皮膜むら(スラッジ)性、耐フェザリング性、開口性、パック試験(耐食性)ともに良好であり、従来のリン酸クロメート処理剤と同等水準以上の性能を有していた。

(実施例15)

[0079] 表面処理組成物の濃度をジルコニウムイオン10000ppm、アルミニウムイオン2000ppm、有効フッ素イオン200ppm、ポリイタコン酸50ppmに変更して、表面処理皮膜のジルコニウム量と炭素量をそれぞれ100mg／$m^2$と0．5mg／$m^2$ にした以外は、実施例14と同様にして、缶蓋を作成し、評価を行った。評価結果は、耐皮膜むら(スラッジ)性、耐フェザリング性、開口性、パック試験(耐食性)ともに良好であり、従来のリン酸クロメート処理剤と同等水準以上の性能を有していた。

(実施例16)

[0080] 表面処理組成物の濃度をジルコニウムイオン10000ppm、アルミニウムイオン2000ppm、有効フッ素イオン200ppm、ポリイタコン酸10000ppmに変更して、表面処理皮膜のジルコニウム量と炭素量をそれぞれ100mg／$m^2$と20mg／$m^2$にした以外は、実施例14と同様にして、缶蓋を作成し、評価を行った。評価結果は、耐皮膜むら(スラッジ)性、耐フェザリング性、開口性、パック試験(耐食性)ともに良好であり、従来のリン酸クロメート処理剤と同等水準以上の性能を有していた。

(実施例17)

[0081] 表面処理組成物の濃度をジルコニウムイオン10000ppm、アルミニウムイオン2000ppm、有効フッ素イオン1000ppm、ポリイタコン酸120ppm、処理温度30℃、処理時間1秒に変更して、表面処理皮膜のジルコニウム量と炭素量をそれぞれ2mg／$m^2$

と0．3mg／$m^2$にした以外は、実施例14と同様にして、缶蓋を作成し、評価を行った。評価結果は、耐皮膜むら（スラッジ）性、開口性、パック試験（耐食性）ともに良好であり、耐フェザリング性はやや劣るが許容範囲内であり、従来のリン酸クロメート処理剤と同等水準以上の性能を有していた。

（実施例18）

[0082] 表面処理組成物の濃度をジルコニウムイオン10000ppm、アルミニウムイオン2000ppm、有効フッ素イオン1000ppm、ポリイタコン酸200ppm、処理温度30℃、処理時間1秒に変更して、表面処理皮膜のジルコニウム量と炭素量をそれぞれ2mg／$m^2$と0．5mg／$m^2$にした以外は、実施例14と同様にして、缶蓋を作成し、評価を行った。評価結果は、耐皮膜むら（スラッジ）性、耐フェザリング性、開口性、パック試験（耐食性）ともに良好であり、従来のリン酸クロメート処理剤と同等水準以上の性能を有していた。

（実施例19）

[0083] 表面処理組成物の濃度をジルコニウムイオン10000ppm、アルミニウムイオン2000ppm、有効フッ素イオン1000ppm、ポリイタコン酸10000ppm、処理温度30℃、処理時間1秒に変更して、表面処理皮膜のジルコニウム量と炭素量をそれぞれ2mg／$m^2$と20mg／$m^2$にした以外は、実施例14と同様にして、缶蓋を作成し、評価を行った。評価結果は、耐皮膜むら（スラッジ）性、耐フェザリング性、開口性、パック試験（耐食性）ともに良好であり、従来のリン酸クロメート処理剤と同等水準以上の性能を有していた。

（実施例20）

[0084] 表面処理組成物の濃度をジルコニウムイオン10000ppm、アルミニウムイオン2000ppm、有効フッ素イオン1000ppm、ポリイタコン酸11000ppm、処理温度30℃、処理時間1秒に変更して、表面処理皮膜のジルコニウム量と炭素量をそれぞれ2mg／$m^2$と22mg／$m^2$にした以外は、実施例14と同様にして、缶蓋を作成し、評価を行った。評価結果は、耐皮膜むら（スラッジ）性、開口性、パック試験（耐食性）ともに良好であり、耐フェザリング性はやや劣るが許容範囲内であり、従来のリン酸クロメート処理剤と同等水準以上の性能を有していた。

（実施例21，22，23）

[0085] アルミニウムイオン捕捉剤をポリイタコン酸の代わりに、単糖アルコールであるD－ソルビトール（東和化成工業社製「ソルビット」、商品名）に変更した以外は、それぞれ実施例14，16，18と同様にして、缶蓋を作成し、評価を行った。評価結果は、耐皮膜むら（スラッジ）性、耐フェザリング性、開口性、パック試験（耐食性）ともに良好であり、従来のリン酸クロメート処理剤と同等水準以上の性能を有していた。

（実施例24，25，26）

[0086] アルミニウムイオン捕捉剤をポリイタコン酸の代わりに、二糖アルコールであるマルチトール（東和化成工業社製「アマミール」、商品名）に変更した以外は、それぞれ実施例14，16，18と同様にして、缶蓋を作成し、評価を行った。評価結果は、耐皮膜むら（スラッジ）性、耐フェザリング性、開口性、パック試験（耐食性）ともに良好であり、従来のリン酸クロメート処理剤と同等水準以上の性能を有していた。

（実施例27）

[0087] アルミニウム合金板として、市販のアルミニウム－マンガン合金板（JIS A5182、板厚0．26mm、板寸法200×300mm）を用い、缶蓋内面となる側に、ビニルオルガノゾル系塗料を塗膜量110mg／$dm^2$に塗装し200℃10分間焼付し、フェザリング評価前及び開口性評価前及びパック試験での殺菌処理を行わず、充填内容物にコカコーラ（商標）を用いた以外は、実施例14と同様にして、缶蓋を作成し、評価した。評価結果は、耐皮膜むら（スラッジ）性、耐フェザリング性、開口性、パック試験（耐食性）ともに良好であり、従来のリン酸クロメート処理剤と同等水準以上の性能を有していた。

（実施例28）

[0088] アルミニウム合金板として、市販のアルミニウム－マンガン合金板（JIS A5021、板厚0．30mm、板寸法200×300mm）を用いて表面処理アルミニウム合金板を作成し、フィルムの缶蓋内面となる側にエポキシフェノール系接着プライマーを厚さ1μmに塗装乾燥させた厚さ30μmの二軸延伸ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート11モル％共重合フィルム（PET／I）を用いて熱ラミネートすることにより内面樹脂被覆アルミニウム合金板を作成し、フルオープンタイプのスコア加工（スコア残厚110μ

m、スコア幅20μm)をした以外は実施例14と同様にしてイージーオープン蓋(EOE)を作成した。缶蓋の評価にあたっては、フェザリング評価前及び開口性評価前及びパック試験での殺菌処理を130℃、90分間で、充填内容物にコーンスープを用いた以外は、実施例14と同様にした。熱ラミネートにあたり、上記表面処理アルミニウム合金板を230℃に加熱し、ラミネートロール温度を150℃にした1対のロールで挟み付け、通板速度150m／分で、上記フィルムを熱ラミネートし直ちに水冷した。評価結果は、耐皮膜むら(スラッジ)性、耐フェザリング性、開口性、パック試験(耐食性)ともに良好であり、従来のリン酸クロメート処理剤と同等水準以上の性能を有していた。

(比較例8)

[0089] 表面処理組成物の濃度をジルコニウムイオン13000ppm、アルミニウムイオン2600ppm、有効フッ素イオン260ppm、ポリイタコン酸10ppmに変更して、表面処理皮膜のジルコニウム量と炭素量をそれぞれ110mg／$m^2$と0．5mg／$m^2$ にした以外は、実施例14と同様にして、缶蓋を作成し、評価を行った。評価結果は、開口性、パック試験(耐食性)は良好であったが、耐フェザリング性、は不良であった。微小な皮膜むらが発生した。

(比較例9)

[0090] 表面処理組成物の濃度をジルコニウムイオン13000ppm、アルミニウムイオン2600ppm、有効フッ素イオン260ppm、ポリイタコン酸1500ppmに変更して、表面処理皮膜のジルコニウム量と炭素量をそれぞれ110mg／$m^2$と20mg／$m^2$にした以外は、実施例14と同様にして、缶蓋を作成し、評価を行った。評価結果は、耐皮膜むら(スラッジ)性、開口性、パック試験(耐食性)は良好であったが、耐フェザリング性は不良であった。

(比較例10)

[0091] 表面処理組成物の濃度をジルコニウムイオン100ppm、アルミニウムイオン20ppm、有効フッ素イオン2ppm、ポリイタコン酸2500ppm、処理時間1秒に変更して、表面処理皮膜のジルコニウム量と炭素量をそれぞれ1mg／$m^2$と0．5mg／$m^2$にした以外は、実施例14と同様にして、缶蓋を作成し、評価を行った。評価結果は、耐フェザリング性、開口性、パック試験(耐食性)は不良であった。微小な皮膜むらが発生した

。

（比較例11）

[0092] 表面処理組成物の濃度をジルコニウムイオン100ppm、アルミニウムイオン20ppm、有効フッ素イオン2ppm、ポリイタコン酸10000ppm、処理時間1秒に変更して、表面処理皮膜のジルコニウム量と炭素量をそれぞれ1mg／$m^2$と20mg／$m^2$にした以外は、実施例14と同様にして、缶蓋を作成し、評価を行った。評価結果は、耐皮膜むら（スラッジ）性は良好であったが、耐フェザリング性、開口性、パック試験（耐食性）のいずれも不良であった。

（比較例12）

[0093] 表面処理組成物中の有機成分としてアルミニウムイオン捕捉剤のかわりにフェノール樹脂（濃度200ppm）を使用した以外は、実施例14と同様にして、缶蓋を作成し、評価を行った。評価結果は、耐フェザリング性、開口性、パック試験（耐食性）は良好であったが、耐皮膜むら（スラッジ）性は不良であった。

（比較例13）

[0094] 表面処理組成物中の有機成分としてアルミニウムイオン捕捉剤のかわりにタンニン酸（濃度200ppm）を使用した以外は、実施例14と同様にして、缶蓋を作成し、評価を行った。評価結果は、耐フェザリング性、開口性、パック試験（耐食性）は良好であったが、耐皮膜むら（スラッジ）性は不良であった。

（比較例14）

[0095] 表面処理組成物中の有機成分をなくした以外は、実施例12と同様にして、缶蓋を作成し、評価を行った。評価結果は、耐フェザリング性、開口性、パック試験（耐食性）とも不良であった。微小な皮膜むらが発生した。

[0096] 上記のように、実施例により得られた樹脂被覆アルミニウム合金板からなる缶体及び缶蓋は、密着性、耐食性をはじめ、缶体や缶蓋として要求される特性を充分満足し、従来のリン酸クロメート処理剤と同等水準以上の性能を有しており、優れるものであった。

[0097] [表1]

| 缶体 | | 化成皮膜 | | | 評価 | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | アルミニウムイオン捕捉剤 | Zr量 | C量 | 皮膜むら（スラッジ） | 耐傷付きデラミ性 | 耐衝撃密着性 | パック試験1 | パック試験2 |
| 実施例 | 1 | ポリイタコン酸 | 15 | 2 | ○ | ○ | ○ | 異常なし | 異常なし |
| | 2 | ポリイタコン酸 | 100 | 0.5 | ○ | ○ | ○ | 異常なし | 異常なし |
| | 3 | ポリイタコン酸 | 100 | 20 | ○ | ○ | ○ | 異常なし | 異常なし |
| | 4 | ポリイタコン酸 | 2 | 0.3 | ○ | △ | ○ | 異常なし | 異常なし |
| | 5 | ポリイタコン酸 | 2 | 0.5 | ○ | ○ | ○ | 異常なし | 異常なし |
| | 6 | ポリイタコン酸 | 2 | 20 | ○ | ○ | ○ | 異常なし | 異常なし |
| | 7 | ポリイタコン酸 | 2 | 22 | ○ | △ | ○ | 異常なし | 異常なし |
| | 8 | D-ソルビトール | 15 | 2 | ○ | ○ | ○ | 異常なし | 異常なし |
| | 9 | D-ソルビトール | 100 | 20 | ○ | ○ | ○ | 異常なし | 異常なし |
| | 10 | D-ソルビトール | 2 | 0.5 | ○ | ○ | ○ | 異常なし | 異常なし |
| | 11 | マルチトール | 15 | 2 | ○ | ○ | ○ | 異常なし | 異常なし |
| | 12 | マルチトール | 100 | 20 | ○ | ○ | ○ | 異常なし | 異常なし |
| | 13 | マルチトール | 2 | 0.5 | ○ | ○ | ○ | 異常なし | 異常なし |
| 比較例 | 1 | ポリイタコン酸 | 110 | 0.5 | △ | × | × | 異常なし | 衝撃変形部に腐食 |
| | 2 | ポリイタコン酸 | 110 | 20 | ○ | × | × | 異常なし | 衝撃変形部に腐食 |
| | 3 | ポリイタコン酸 | 1 | 0.5 | △ | × | × | ネック部、巻締部に腐食 | 衝撃変形部に腐食 |
| | 4 | ポリイタコン酸 | 1 | 20 | ○ | × | × | ネック部、巻締部に腐食 | 衝撃変形部に腐食 |
| | 5 | フェノール樹脂 | 15 | 2 | × | ○ | ○ | 異常なし | 異常なし |
| | 6 | タンニン酸 | 15 | 2 | × | ○ | ○ | 異常なし | 異常なし |
| | 7 | なし | 15 | 0 | △ | × | × | ネック部、巻締部に腐食 | 衝撃変形部に腐食 |

[0098] [表2]

| <缶蓋> | | 化成処理 | | | 蓋型 | プライマー | 内面塗料 | 評価 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | アルミニウムイオン捕捉剤 | Zr量 | C量 | | | | 皮膜むら（スラッジ） | フェザリング評価 | 開口性評価 | パック試験 |
| 実施例 | 14 | ポリイタコン酸 | 15 | 2 | SOT | なし | エポキシアクリル | ○ | ○ | 0／200 | 異常なし |
| | 15 | ポリイタコン酸 | 100 | 0.5 | SOT | なし | エポキシアクリル | ○ | ○ | 0／200 | 異常なし |
| | 16 | ポリイタコン酸 | 100 | 20 | SOT | なし | エポキシアクリル | ○ | ○ | 0／200 | 異常なし |
| | 17 | ポリイタコン酸 | 2 | 0.3 | SOT | なし | エポキシアクリル | ○ | △ | 0／200 | 異常なし |
| | 18 | ポリイタコン酸 | 2 | 0.5 | SOT | なし | エポキシアクリル | ○ | ○ | 0／200 | 異常なし |
| | 19 | ポリイタコン酸 | 2 | 20 | SOT | なし | エポキシアクリル | ○ | ○ | 0／200 | 異常なし |
| | 20 | ポリイタコン酸 | 2 | 22 | SOT | なし | エポキシアクリル | ○ | △ | 0／200 | 異常なし |
| | 21 | D-ソルビトール | 15 | 2 | SOT | なし | エポキシアクリル | ○ | ○ | 0／200 | 異常なし |
| | 22 | D-ソルビトール | 100 | 20 | SOT | なし | エポキシアクリル | ○ | ○ | 0／200 | 異常なし |
| | 23 | D-ソルビトール | 2 | 0.5 | SOT | なし | エポキシアクリル | ○ | ○ | 0／200 | 異常なし |
| | 24 | マルチトール | 15 | 2 | SOT | なし | エポキシアクリル | ○ | ○ | 0／200 | 異常なし |
| | 25 | マルチトール | 100 | 20 | SOT | なし | エポキシアクリル | ○ | ○ | 0／200 | 異常なし |
| | 26 | マルチトール | 2 | 0.5 | SOT | なし | エポキシアクリル | ○ | ○ | 0／200 | 異常なし |
| | 27 | ポリイタコン酸 | 15 | 2 | SOT | なし | ビニルオルガノゾル | ○ | ○ | 0／200 | 異常なし |
| | 28 | ポリイタコン酸 | 15 | 2 | EOE | エポキシフェノール | PET／I | ○ | ○ | 0／200 | 異常なし |
| 比較例 | 8 | ポリイタコン酸 | 110 | 0.5 | SOT | なし | エポキシアクリル | △ | × | 0／200 | 異常なし |
| | 9 | ポリイタコン酸 | 110 | 20 | SOT | なし | エポキシアクリル | ○ | × | 0／200 | 異常なし |
| | 10 | ポリイタコン酸 | 1 | 0.5 | SOT | なし | エポキシアクリル | △ | × | 10／200 | リベット・スコア部に腐食 |
| | 11 | ポリイタコン酸 | 1 | 20 | SOT | なし | エポキシアクリル | ○ | × | 2／200 | リベット・スコア部に腐食 |
| | 12 | フェノール樹脂 | 15 | 2 | SOT | なし | エポキシアクリル | × | ○ | 0／200 | 異常なし |
| | 13 | タンニン酸 | 15 | 2 | SOT | なし | エポキシアクリル | × | ○ | 0／200 | 異常なし |
| | 14 | なし | 15 | 0 | SOT | なし | エポキシアクリル | △ | × | 48／200 | リベット・スコア部に腐食 |

## 産業上の利用可能性

[0099] 本発明は、飲料缶などの缶体や缶蓋を対象にして、表面処理層にクロムを使用せず、かつ、厳しい加工成形においても塗料や熱可塑性樹脂との密着性に優れ、耐食性がよい樹脂被覆アルミニウム合金板とその成形体であり、産業上の利用可能性が極めて大きい。

# 請求の範囲

[1] 少なくとも片面に表面処理皮膜を有するアルミニウム基板の表面に、有機樹脂皮膜層を被覆した樹脂被覆アルミニウム合金板であって、該表面処理皮膜が、金属原子換算で2mg／$m^2$～100mg／$m^2$のジルコニウムと、ポリイタコン酸、単糖アルコール、二糖アルコールのうちいずれか一つ以上をアルミニウムイオン捕捉剤として含むことを特徴とする耐食性及び密着性に優れた樹脂被覆アルミニウム合金板。

[2] 前記単糖アルコールがソルビトールであることを特徴とする請求項1に記載の樹脂被覆アルミニウム合金板。

[3] 前記二糖アルコールがマルチトールであることを特徴とする請求項1又は2に記載の樹脂被覆アルミニウム合金板。

[4] 前記表面処理皮膜が、アルミニウムイオン捕捉剤をアルミニウムイオン捕捉剤に由来する有機炭素量換算で0．5乃至20mg／$m^2$含有する皮膜である請求項1乃至3の樹脂被覆アルミニウム合金板。

[5] 前記有機樹脂皮膜層が、熱可塑性樹脂皮膜層であることを特徴とする請求項1乃至4に記載の樹脂被覆アルミニウム合金板。

[6] 前記有機樹脂皮膜層が、塗膜であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の樹脂被覆アルミニウム合金板。

[7] 前記有機樹脂皮膜層が、接着プライマーを介した熱可塑性樹脂皮膜層であることを特徴とする請求項1乃至4に記載の樹脂被覆アルミニウム合金板。

[8] 前記熱可塑性樹脂皮膜層が、ポリエステルフィルム層であることを特徴とする請求項5又は7に記載の樹脂被覆アルミニウム合金板。

[9] 請求項1乃至8のいずれかに記載の樹脂被覆アルミニウム合金板を用いて形成されたことを特徴とする成形体。

[10] 前記成形体が缶蓋であることを特徴とする請求項9に記載の成形体。

[11] 前記成形体が缶体であることを特徴とする請求項9に記載の成形体。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/059977

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*B32B15/08*(2006.01)i, *B65D1/00*(2006.01)i, *B65D1/12*(2006.01)i, *C09D5/08*(2006.01)i, *C09D7/12*(2006.01)i, *C23C26/00*(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)
B32B1/00-43/00, B65D1/00-1/48, C09D1/00-10/00, C23C22/00-22/86, C23C26/00

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 1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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. |
|---|---|---|
| Y | WO 2007/029755 A1 (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 15 March, 2007 (15.03.07), Claims; Par. Nos. [0001], [0020], [0021]; examples & EP 1932944 A1 | 1-11 |
| Y | JP 2006-520402 A (BASF AG.), 07 September, 2006 (07.09.06), Claims; Par. Nos. [0010], [0016] to [0018], [0099] to [0101], [0115], [0119], [0141], [0142] & US 2005/163933 A1 & EP 1517955 A1 & WO 2004/074372 A1 | 1,5-11 |

☒ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 22 August, 2008 (22.08.08) | 02 September, 2008 (02.09.08) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office<br>Facsimile No. | Authorized officer<br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2008/059977

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | JP 56-033468 B2 (Amchem Products, Inc.), 04 August, 1981 (04.08.81), Claims 1, 18 to 20; page 3, right column, lines 8 to 14; page 8, right column, lines 2 to 13 & US 4148670 A | 1-11 |
| A | JP 2004-183015 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 02 July, 2004 (02.07.04), Full text (Family: none) | 1-11 |
| A | JP 2000-160353 A (NKK Corp.), 13 June, 2000 (13.06.00), Full text (Family: none) | 1-11 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００８／０５９９７７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B15/08(2006.01)i, B65D1/00(2006.01)i, B65D1/12(2006.01)i, C09D5/08(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C23C26/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B1/00-43/00, B65D1/00-1/48, C09D1/00-10/00, C23C22/00-22/86, C23C26/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２００８年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２００８年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２００８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 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| Y | WO 2007/029755 A1（東洋製罐株式会社）2007.03.15<br>請求の範囲，段落【0001】，【0020】，【0021】，実施例<br>& EP 1932944 A1 | 1-11 |
| Y | JP 2006-520402 A（ビーエーエスエフ　アクチェンゲゼルシャフト）2006.09.07<br>特許請求の範囲，段落【0010】，【0016】-【0018】，【0099】-【0101】，【0115】，【0119】，【0141】，【0142】<br>& US 2005/163933 A1 & EP 1517955 A1 & WO 2004/074372 A1 | 1,5-11 |

☑　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<br>２２．０８．２００８ | 国際調査報告の発送日<br>０２．０９．２００８ |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>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）　４Ｓ　３５４９<br>岸　進<br>電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４ |

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 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| Y | JP 56-033468 B2 (アムケム・プロダクツ・インコーポレーテツド) 1981.08.04<br>特許請求の範囲第1,18-20項，第3頁右欄第8-14行，第8頁右欄第2-13行<br>& US 4148670 A | 1-11 |
| A | JP 2004-183015 A (日本パーカライジング株式会社) 2004.07.02<br>全文<br>(ファミリーなし) | 1-11 |
| A | JP 2000-160353 A (日本鋼管株式会社) 2000.06.13<br>全文<br>(ファミリーなし) | 1-11 |