I608933

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I608933 B

(45)公告日： 中華民國 106 (2017) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：105133245 (22)申請日： 中華民國 105 (2016) 年 10 月 14 日

(51)Int. Cl.： *B32B15/04 (2006.01)* *B32B9/00 (2006.01)*
B32B27/00 (2006.01) *B32B27/36 (2006.01)*
C23C28/00 (2006.01) *B65D1/12 (2006.01)*
B65D8/16 (2006.01) *B65D65/42 (2006.01)*

(30)優先權：2015/10/14 日本 2015-202792

(71)申請人：新日鐵住金股份有限公司 (日本) NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：門脇伸生 KADOWAKI, NOBUO (JP)；岩切和史 IWAKIRI, KAZUSHI (JP)；平田彰彥 HIRATA, AKIHIKO (JP)；平井亞希子 HIRAI, AKIKO (JP)；遠藤智之 ENDO, TOMOYUKI (JP)

(74)代理人：惲軼群；劉法正

(56)參考文獻：

JP 2004-68063A

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：8 共 62 頁

(54)名稱

被覆有樹脂之鍍 Sn 鋼板、其製造方法及製造設備

RESIN-COATED SN-PLATED STEEL SHEET, THE MANUFACTURING METHOD AND THE MANUFACTURING FACILITY THEREOF

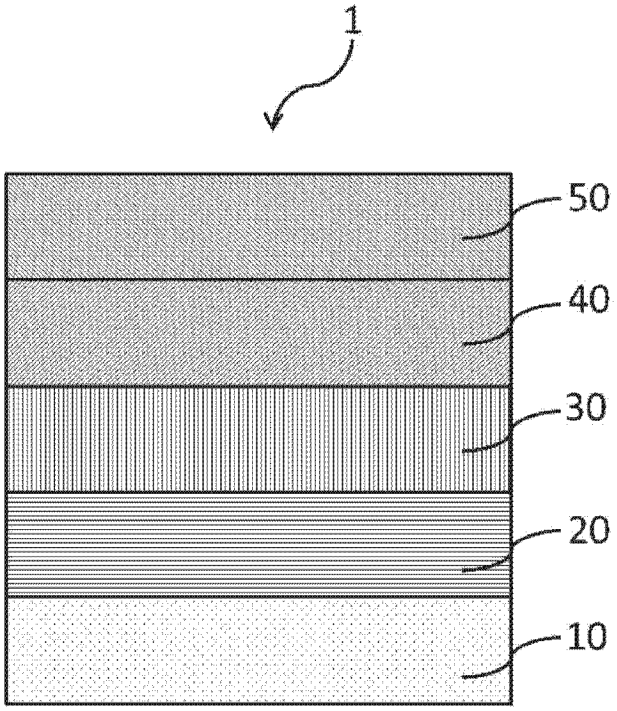
(57)摘要

一種被覆有樹脂之鍍 Sn 鋼板，具備：鋼板；鍍 Sn 層，其係形成在前述鋼板的至少一表面，換算成金屬 Sn 量而含有 0.2~12.0g/m^2 的 Sn；化成處理層，其係形成在前述鍍 Sn 層的上層，附著量為 2.0~20.0mg/m^2 且將無機氫氧化物與無機氧化物合計為含有 50~100 質量%；樹脂硬化塗膜層，其係形成在前述化成處理層的上層，藉由在 150℃~200℃之剛體擺錘型自由衰減振動法而得到之對數衰減率的最大值為 0.15 以下，附著量為 0.10~5.00g/m^2；熱可塑性樹脂層，其係形成在前述樹脂硬化塗膜層的上層，具有配向結晶層且厚度為 5~50μm。

A resin-coated Sn-plated steel sheet of the present invention is provided with a steel sheet, a Sn-plated layer which is formed on at least one surface of the steel sheet and which contains Sn in an amount of 0.2 to 12.0 g/m^{2}in terms of Sn metal, a chemical treatment layer which is formed as an upper layer of the Sn-plated layer and which has an adhesive amount of 2.0 to 20.0 mg/m^{2}and which contains an inorganic hydroxide and an inorganic oxide in a total amount of 50 to 100 mass%, a resin cured coating layer which is formed as an upper layer of the chemical treatment layer and which has a maximum value of a logarithmic decrement measured by a rigid pendulum-type free damping oscillation in a temperature range of 150°C to 200°C is 0.15 or less and which has an adhesive amount of 0.10 to 5.00 g/m^2, and a thermoplastic resin layer

which is formed as an upper layer of the resin cured coating layer and which has an oriented crystal layer and which has a thickness of 5 to 50 μm.

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

1・・・被覆有樹脂之鍍 Sn 鋼板

10・・・鋼板

20・・・鍍 Sn 層

30・・・化成處理層

40・・・樹脂硬化塗膜層

50・・・熱可塑性樹脂層

【發明說明書】

【中文發明名稱】

被覆有樹脂之鍍Sn鋼板、其製造方法及製造設備

【英文發明名稱】

RESIN-COATED Sn-PLATED STEEL SHEET, THE MANUFACTURING METHOD AND THE MANUFACTURING FACILITY THEREOF

【技術領域】

【0001】 發明領域

本發明係有關於一種被覆有樹脂之鍍Sn鋼板、其製造方法及製造設備。

本申請案係基2015年10月14日在日本提出申請之特願2015-202792號，而主張優先權且在其內容引用於此。

【先前技術】

【0002】 發明背景

飲料用罐，係多半使用將在藉由電解鉻酸將鋼板處理後的無錫鋼板(以下，稱爲TFS)，被覆樹脂而成之鋼板(以下，稱爲被覆有樹脂之TFS)製罐而得到的罐子。

另一方面，如食品用罐之填充腐蝕性較強度內容物之罐子，被覆有樹脂之TFS時，係有耐蝕性不充分之情形。因此食品用罐係多半使用將藉由樹脂被覆Sn鍍敷鋼板而成之被覆有樹脂的鍍Sn鋼板製罐而得到的罐子。

【0003】 作爲被覆有樹脂之TFS的一個例子，可舉出在TFS層疊具有底漆層的薄膜而成之被覆有樹脂的TFS。作爲在TFS層疊薄膜之方法，係能夠使用藉由加熱輥將

TFS加熱且使用壓黏輥(以下，稱爲層疊輥)使薄膜接觸其兩面，來使其熱熔接之方法。

【0004】 專利文獻1，係揭示一種容器材料用鋼板，其係至少當作罐內面之側的鋼板表面具有鍍Sn層或Fe-Sn合金層，而且在其上形成不含有氟化物或硝酸性氮之由鋯化合物所構成之無鉻接著基底處理層。

【0005】 專利文獻2，係揭示一種罐子，其係將以對苯二甲酸乙二酯單元作爲主體且熔點爲170~252℃之共聚合聚酯薄膜，直接或透過接著用底漆設置在金屬素材之至少當作罐內面之側而成的積層體，藉由引伸或引伸-抽拉成形而形成。

先前技術文獻

專利文獻

【0006】 專利文獻1：日本專利特許第5091803號公報

專利文獻2：日本專利特開平3-98844號公報

【發明內容】

【0007】 發明概要

發明欲解決之課題

在專利文獻1所揭示之技術，因爲形成在母材鋼板上之鍍Sn層或Fe-Sn合金層係直接接觸加熱輥，所以鍍Sn層或Fe-Sn合金層表面的Sn被削掉。Sn被削掉係因爲相較於TFS中的Cr，Sn鍍敷鋼板中的Sn之熔點較低且較柔軟之緣故。

在專利文獻1揭示之技術，由於Sn被削掉且大量地產

生Sn粉，Sn粉被轉印至加熱輥，而有容易產生壓痕之課題。因此在將薄膜層疊在Sn鍍敷鋼板時，必須頻繁地清掃加熱輥，而被期望提升生產性。

又，在專利文獻1所揭示的技術，係有鍍Sn量變多時，成本變高之課題。

【0008】 在專利文獻2所揭示的技術，係透過接著底漆而使共聚合聚酯薄膜，但是接著底漆係被塗佈在共聚合聚酯薄膜側。因此，將共聚合聚酯薄膜層疊在金屬素材時，金屬素材表面係直接接觸加熱輥。亦即，藉由接著底漆而得到之金屬素材表面的保護效果爲非常微小。因而，使用在專利文獻2所揭示的技術，而將共聚合聚酯薄膜層疊在具有鍍Sn層之金屬素材時，係難以抑制Sn粉。

【0009】 本發明係鑒於上述的情形而進行，其目的係提供一種具有優異的耐蝕性且壓痕較少之被覆有樹脂的鍍Sn鋼板、其製造方法及製造設備。

用以解決課題之手段

【0010】 爲了解決上述課題而達成此種目的，本發明係採用以下的手段。

(1)本發明的一態樣之被覆有樹脂之鍍Sn鋼板，係具備：鋼板；鍍Sn層，其係形成在前述鋼板的至少一表面，換算成金屬Sn量而含有0.2~12.0g/m^{2}的Sn；化成處理層，其係形成在前述鍍Sn層的上層，附著量爲2.0~20.0mg/m^{2}且將無機氫氧化物與無機氧化物合計爲含有50~100質量%；樹脂硬化塗膜層，其係形成在前述化成處理層的上層，

藉由在150℃~200℃之剛體擺錘型自由衰減振動法而得到之對數衰減率的最大值爲0.15以下，附著量爲0.10~5.00g/m^2；熱可塑性樹脂層，其係形成在前述樹脂硬化塗膜層的上層，具有配向結晶層且厚度爲5~50μ m。前述熱可塑性樹脂層係：只有由熔點爲232℃以上之延伸聚酯系薄膜所構成之單層薄膜、或將聚酯系樹脂層形成在前述延伸聚酯系薄膜的下層而成之多層薄膜。

【0011】 (2)如上述(1)所記載之被覆有樹脂之鍍Sn鋼板，其中亦可採用下述構成：前述熱可塑性樹脂層爲前述單層薄膜，前述延伸聚酯系薄膜爲聚對苯二甲酸乙二酯樹脂。

【0012】 (3)如上述(1)所記載之被覆有樹脂之鍍Sn鋼板，其中亦可採用以下的構成：前述熱可塑性樹脂層爲前述多層薄膜；前述延伸聚酯系薄膜爲聚對苯二甲酸乙二酯樹脂；前述聚酯系樹脂層係：由對苯二甲酸乙二酯單元及間苯二甲酸乙二酯單元所構成，將二羧酸成分設作100mol%時，間苯二甲酸成分小於12mol%，前述間苯二甲酸成分以外的前述二羧酸成分爲對苯二甲酸成分之第1共聚合聚酯樹脂、或者由對苯二甲酸乙二酯單元及對苯二甲酸丁二酯單元所構成，將二羧酸成分設作100mol%時，前述對苯二甲酸丁二酯單元爲50mol%以下之第2共聚合聚酯樹脂。

【0013】 (4)本發明之另外的一態樣之被覆有樹脂之鍍Sn鋼板的製造方法，具有下列步驟：鍍敷步驟，其係在

鋼板的至少一表面，形成換算成金屬Sn量而含有0.2~12.0g/m^{2}的Sn之鍍Sn層；化成處理步驟，其係在前述鍍Sn層的上層，形成附著量爲2.0~20.0mg/m^{2}且將無機氫氧化物與無機氧化物合計爲含有50~100質量%之化成處理層；樹脂硬化塗膜層形成步驟，其係將樹脂塗佈在前述化成處理層表面，藉由烘烤使前述樹脂硬化，來形成藉由在150℃~200℃的溫度下之剛體擺錘型自由衰減振動法而得到之對數衰減率的最大值爲0.15以下、附著量爲0.10~5.00g/m^{2}之樹脂硬化塗膜層；熱熔接步驟，其係將只有由熔點爲232℃以上之延伸聚酯系薄膜所構成之單層薄膜、或將聚酯系樹脂層形成在前述延伸聚酯系薄膜的下層而成之多層薄膜，藉由使其在比前述延伸聚酯系薄膜的熔點更高10℃以上的溫度熱熔接，來形成在前述樹脂硬化塗膜層的上層具有配向結晶層且厚度爲5~50μ m之熱可塑性樹脂層。

【0014】 (5)如上述(4)所記載之被覆有樹脂之鍍Sn鋼板的製造方法，其中亦可採用下述構成：前述熱可塑性樹脂層爲前述單層薄膜，前述延伸聚酯系薄膜爲聚對苯二甲酸乙二酯樹脂。

【0015】 (6)如上述(4)所記載之被覆有樹脂之鍍Sn鋼板的製造方法，其中亦可採用下述構成：前述熱可塑性樹脂層爲前述多層薄膜；前述延伸聚酯系薄膜爲聚對苯二甲酸乙二酯樹脂；前述聚酯系樹脂層係：由對苯二甲酸乙二酯單元及間苯二甲酸乙二酯單元所構成，將二羧酸成分設

作100mol%時，間苯二甲酸成分小於12mol%，前述間苯二甲酸成分以外的前述二羧酸成分爲對苯二甲酸成分之第1共聚合聚酯樹脂、或者由對苯二甲酸乙二酯單元及對苯二甲酸丁二酯單元所構成，將二羧酸成分設作100mol%時，前述對苯二甲酸丁二酯單元爲50mol%以下之第2共聚合聚酯樹脂。

【0016】 (7)上述(4)至(6)項中任一項的態樣所記載之被覆有樹脂之鍍Sn鋼板的製造方法，其中亦可採用下述構成：在前述樹脂硬化塗膜層形成步驟中，將前述樹脂使用逆輥塗佈機、凹版輥塗佈機、噴霧塗佈機、刀刃塗佈機(knife edge coater)、簾流塗佈機、浸漬式塗佈機的任一種進行塗佈，而且藉由熱風乾燥或近紅外線加熱將塗佈後的前述樹脂烘烤硬化。

【0017】 (8)本發明之又另外的一態樣之被覆有樹脂之鍍Sn鋼板的製造設備，係用以製造在上述(1)至(3)項中任一的任一態樣所記載之被覆有樹脂之鍍Sn鋼板的製造設備，且其係從上游側起依照順序具備下列裝置：鍍敷裝置，其係在鋼板的至少一表面形成鍍Sn層；化成處理裝置，其係在前述鍍Sn層的上層形成化成處理層；樹脂塗佈裝置，其係將樹脂塗佈在前述化成處理層的上層；樹脂烘烤硬化裝置，其係設置在前述樹脂塗佈裝置之後段，藉由將塗佈後的前述樹脂進行烘烤硬化來形成樹脂硬化塗膜層；及熱熔接裝置，其係設置在前述樹脂烘烤硬化裝置之後段且具備加熱輥及層疊輥，來使薄膜熱熔接在前述樹脂

硬化塗膜層表面而形成熱可塑性樹脂層。

發明效果

【0018】 依照上述各態樣，將可提供一種具有優異的耐蝕性且壓痕較少之被覆有樹脂的鍍Sn鋼板、其製造方法、製造設備。

【圖式簡單說明】

【0019】 圖1係顯示本實施形態之被覆有樹脂的鍍Sn鋼板的層結構的一個例子之概要圖。

圖2係顯示本實施形態之被覆有樹脂的鍍Sn鋼板的層結構的一個例子之概要圖。

圖3係顯示本實施形態之化成處理層的附著量與樹脂硬化塗膜層的形成性之關係的一個例子之圖表。

圖4係顯示本實施形態之化成處理層的附著量與熱可塑性樹脂層的剝離強度之關係的一個例子之圖表。

圖5係顯示本實施形態之樹脂硬化塗膜層在150℃~200℃之對數衰減率的最大值與在加熱輥之樹脂及鍍Sn的附著程度之關係的一個例子之圖表。

圖6係顯示本實施形態之樹脂硬化塗膜層的附著量與壓痕的產生量之關係的一個例子之圖表。

圖7A係顯示本實施形態之熱可塑性樹脂層爲單層薄膜時之熱可塑性樹脂層的層結構的一個例子之概要圖。

圖7B係顯示本實施形態之熱可塑性樹脂層爲多層薄膜時之熱可塑性樹脂層的層結構的一個例子之概要圖。

圖8A係用以說明本實施形態之熱可塑性樹脂層的

180°剝離強度的測定方法之示意圖。

圖8B係用以說明本實施形態之熱可塑性樹脂層的180°剝離強度的測定方法之示意圖。

圖8C係用以說明本實施形態之熱可塑性樹脂層的180°剝離強度的測定方法之示意圖。

圖8D係用以說明本實施形態之熱可塑性樹脂層的180°剝離強度的測定方法之示意圖。

圖8E係用以說明本實施形態之熱可塑性樹脂層的180°剝離強度的測定方法之示意圖。

【實施方式】

【0020】 較佳實施例之詳細說明

爲了解決將薄膜層疊在Sn鍍敷鋼板時的問題，本發明者等係謀求特定產生Sn粉的步驟。其結果，本發明者等得到以下的見解：產生Sn粉係主要是在將薄膜層疊之熱熔接步驟、更具體地係在加熱輥產生。

因此本發明者等係研討一種不使加熱輥直接接觸Sn鍍敷鋼板表面而將薄膜層疊之方法。具體而言，係研討在使用加熱輥加熱Sn鍍敷鋼板前之階段，將樹脂硬化塗膜層形成在經化成處理的Sn鍍敷鋼板上。

【0021】 研討的結果，發現藉由在用加熱輥加熱Sn鍍敷鋼板前之階段，在經化成處理後的Sn鍍敷鋼板上形成樹脂硬化塗膜層，能夠防止產生Sn粉且能夠提升被覆有樹脂之鍍Sn鋼板的生產性。

又，得到以下的見解：藉由將化成處理層及樹脂硬化

塗膜層形成在Sn鍍敷鋼板上，即便鍍Sn層的Sn含量較少亦能夠得到適合的耐蝕性。

以下，針對實施形態之被覆有樹脂的鍍Sn鋼板以及其製造方法及製造設備，參照圖式而進行說明。

【0022】 (被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1)

圖1及圖2係顯示本實施形態之被覆有樹脂的鍍Sn鋼板1的層結構的一個例子之概要圖。如圖1及圖2顯示，被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1係具有：鋼板10；鍍Sn層20，其係形成在鋼板10的至少一表面，換算成金屬Sn量而含有0.2~12.0g/m^{2}的Sn；化成處理層30，其係形成在前述鍍Sn層20的上層，附著量爲2~20mg/m^{2}且將無機氫氧化物與無機氧化物合計爲含有50~100%；樹脂硬化塗膜層40，其係形成在前述化成處理層30的上層，藉由在150℃~200℃之剛體擺錘型自由衰減振動法而得到之對數衰減率的最大值爲0.15以下，附著量爲0.10~5.00g/m^2；熱可塑性樹脂層50，其係形成在前述樹脂硬化塗膜層40的上層，具有配向結晶層且厚度爲5~50μ m。

又，鍍Sn層20、化成處理層30、樹脂硬化塗膜層40及熱可塑性樹脂層50，係可以如圖1所顯示地形成在鋼板10的一面，亦可如圖2所顯示地形成在鋼板10的兩面。

【0023】 <鋼板10>

在被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1所使用的鋼板10係沒有特別限定。但是因爲加工性低落，鋼板10的板厚太薄爲不佳。又，因爲不經濟且在將薄膜層疊時薄膜容易在彎曲加

工部產生裂紋，鋼板10的板厚太厚爲不佳。從上述的理由，鋼板10的板厚係以0.12~0.40mm爲佳。

【0024】 鋼板10的平均表面粗糙度Ra係以0.05~0.40μm爲佳。鋼板10的平均表面粗糙度Ra小於0.05μm時，因爲在將被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1進行成形加工時滑動性變差，乃是不佳。另一方面，鋼板10的平均表面粗糙度Ra大於0.40μm時，將被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1進行成形加工後，在熱可塑性樹脂層50表面容易產生微小的瑕疵且成爲針孔，乃是不佳。

【0025】 <鍍Sn層20>

鋼板10的至少一表面，係形成有換算成金屬Sn量而含有0.2~12.0g/m^2的Sn之鍍Sn層20。藉由被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1具有鍍Sn層20，被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1係能夠具有適合的耐蝕性。

被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1爲了具有較佳的耐蝕性，鍍Sn層20的Sn含量係換算成金屬Sn量以0.2~12.0g/m^2爲佳。鍍Sn層20的Sn含量小於0.2g/m^2時，因爲被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1的耐蝕性變爲不充分，乃是不佳。另一方面，鍍Sn層20的Sn含量大於12.0g/m^2時，因爲在將薄膜層疊時，鍍Sn層20熔融且表面的金屬Sn及/或Sn-Fe合金容易剝離成爲斑點狀且產生凹凸，乃是不佳

【0026】 相對於鍍Sn層20的總質量，鍍Sn層20的較佳Sn含量爲85質量%以上，較佳的Sn含量的範圍爲90質量%以上。

鍍Sn層20的Sn含量越增加，被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1的耐蝕性越提升，但是經濟上爲不佳。因此，只要能夠確保被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1被認爲必要的耐蝕性，亦可不將鍍Sn層20的Sn含量增加至其以上。

【0027】 又，被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1的耐蝕性，係不僅是依存於鍍Sn層20的Sn含量，亦依存於後述之樹脂硬化塗膜層40及熱可塑性樹脂層50的組成和附著量。因此，鍍Sn層20的Sn含量係按照樹脂硬化塗膜層40及熱可塑性樹脂層50的組成和附著量而在0.2~12.0g/m^2的範圍適當地決定即可。

【0028】 <化成處理層30>

鍍Sn層20的上層，係形成附著量爲2.0~20.0mg/m^2且將無機氫氧化物與無機氧化物合計含有50~100質量%之化成處理層30。

化成處理層30，係藉由在鍍Sn層20形成水合氧化物皮膜來抑制Sn的氧化。又，化成處理層30係藉由與樹脂硬化塗膜層40進行氫鍵鍵結而使樹脂硬化塗膜層40的密著性提升。

【0029】 化成處理層30的附著量小於2.0mg/m^2時，因爲無法適當地抑制鍍Sn層20表面氧化，化成處理層30的濕潤性低落且將樹脂硬化塗膜層40均勻地形成在化成處理層30上變難，乃是不佳。化成處理層30的附著量大於20.0mg/m^2時，化成處理層30係容易從下層的鍍Sn層20剝離，致使熱可塑性樹脂層50的密著強度(剝離強度)變爲不

充分，乃是不佳。又，製罐時必要之熱可塑性樹脂層50的剝離強度爲10N/15mm。

【0030】 圖3係顯示本實施形態之化成處理層30的附著量與樹脂硬化塗膜層40的形成性之關係的一個例子之圖表。

在圖3，係表示在鋼板10表面，形成換算成金屬Sn量而含有2.8g/m^{2}的Sn之鍍Sn層20，在鍍Sn層20表面形成含有Zr氫氧化物及Zr氧化物之化成處理層30，在化成處理層30表面以0.5g/m^{2}的附著量形成以水系聚酯系樹脂作爲主成分的樹脂硬化塗膜層40時之樹脂硬化塗膜層40的形成性之圖表。

【0031】 圖3的縱軸係如以下表示。

·良好(Good)：能夠均勻地形成樹脂硬化塗膜層40。

·尚可(Fair)：能夠均勻地形成樹脂硬化塗膜層40，但是所形成的樹脂硬化塗膜層40之膜厚爲不均勻。

·差(Poor)：化成處理層30表面的濕潤性不佳且無法形成樹脂硬化塗膜層40。

【0032】 如圖2所顯示，化成處理層30的附著量小於2.0mg/m^{2}時，樹脂硬化塗膜層40的形成性差(Poor)，乃是不佳。因此，化成處理層30的附著量係設爲2.0mg/m^{2}以上。

【0033】 圖4係顯示化成處理層30的附著量與熱可塑性樹脂層50的180°剝離強度之關係的一個例子之圖表。

在圖4，係表示在鋼板10表面形成換算成金屬Sn量而含有2.8g/m^{2}的Sn之鍍Sn層20，在鍍Sn層20表面形成含有

Zr氫氧化物及Zr氧化物之化成處理層30，在化成處理層30表面形成附著量爲0.2g/m^2且以聚酯樹脂作爲主成分之樹脂硬化塗膜層40，在樹脂硬化塗膜層40表面形成厚度爲20μm且以PET作爲主成分之熱可塑性樹脂層50時之化成處理層30的附著量與熱可塑性樹脂層50的180°剝離強度之關係之圖表。

【0034】 測定熱可塑性樹脂層50的180°剝離強度時，係使用如以下的方法。亦即，使用以下記載的方法，來測定熱可塑性樹脂層50的180°剝離強度。

首先，使用專用沖切模具將覆有樹脂之鍍Sn鋼板1沖切成爲如圖8A顯示的形狀而製成試片。其次，如圖8B顯示，沿著線段AB及線段CD而形成從薄膜表面至鋼板面的瑕疵。

【0035】 其次，如圖8C顯示，使用專用模具沖壓機沿著線段AC(長度15mm)而將試片切斷。又，切斷的時係只有將鋼板切斷，薄膜係不切斷。其次，如圖8D顯示，將線段AC作爲軸，藉由將試片從左往右折疊而將薄膜180°折疊。

使用如此製成的試片，如圖8E顯示地，將比線段AC更靠近右側的部分插入一方之安裝在拉伸試驗機之夾具，而將比線段AC更靠近左側的部分安裝在另一方之安裝在拉伸試驗機的抓具部。在該狀態下，測定於室溫下在拉伸速度20mm/分鐘之薄膜的180°剝離強度。

【0036】 如圖4顯示，化成處理層30的附著量爲

0~20.0mg/m^{2}時，熱可塑性樹脂層50的180°剝離強度爲10N/15mm以上。另一方面，化成處理層30的附著量大於20.0mg/m^{2}時，熱可塑性樹脂層50的剝離強度爲低於10N/15mm。

在此，先前技術之被覆有樹脂的TFS時，熱可塑性樹脂層的180°剝離強度爲約10~15N/15mm。亦即，爲了與先前技術之被覆有樹脂的TFS具有同等水準之熱可塑性樹脂層50的180°剝離強度，化成處理層30的附著量係以20.0mg/m^{2}以下爲佳。

【0037】 從上述理由，係將化成處理層30的附著量設爲2.0~20.0mg/m^2。較佳是化成處理層30的附著量爲2.0~10.0mg/m^2。

【0038】 化成處理層30係含有無機氫氧化物及無機氧化物。針對無機物係沒有特別限定，但是從與鍍Sn層20的密著性及與樹脂硬化塗膜層40的密著性之觀點而言，係以選自由Cr、Zr、Al、Si、P、Ti、Ce、W所組成群組之1種以上的無機物爲佳。

化成處理層30中的無機氫氧化物及無機氧化物的含量係合計爲50~100質量%。化成處理層30中的無機氫氧化物及無機氧化物之合計含量小於50質量%時，因爲化成處理層30的層厚變爲太厚且化成處理層30與鍍Sn層20的密著性低落，乃是不佳。較佳化成處理層30中之無機氫氧化物與無機氧化物的合計含量爲80~100%，較佳爲95~100%。

【0039】 在化成處理層30，作爲無機氫氧化物及無機氧化物以外的含有物，可舉出O及不純物。

【0040】 如上述，化成處理層30係含有無機氫氧化物。無機氫氧化物中的羥基係與樹脂硬化塗膜層40中的羥基形成氫鍵。藉此，因爲化成處理層30與樹脂硬化塗膜層40的密著性提升，乃是特佳。

【0041】 <樹脂硬化塗膜層40>

化成處理層30的上層係形成樹脂硬化塗膜層40。樹脂硬化塗膜層40係藉由保護鍍Sn層20來抑制產生Sn粉之同時，在將熱可塑性樹脂層50熱熔接時，能夠抑制氣泡進入樹脂硬化塗膜層40與熱可塑性樹脂層50之界面。

【0042】 在本實施形態，係規定在樹脂硬化塗膜層40的剛體擺錘型自由衰減振動法之對數衰減率。在剛體擺錘型自由衰減振動法之對數衰減率係例如能夠使用股份公司A&D製的剛體擺錘型物性試驗器(RPT-3000)而測定。該剛體擺錘型物性試驗器係使剛體擺錘的刀刃接觸塗膜且以預定周期使其振動，來測定升溫時之塗膜的物性變動之試驗器。

作爲具體的測定程序，首先，係將形成有鍍Sn層20、化成處理層30及塗膜厚度爲300~800nm的樹脂硬化塗膜層40之厚度0.2mm的鋼板10切取長度4cm、寬度2cm而使用作爲試片。使試片的樹脂硬化塗膜層40側作爲上面而安裝在試驗機的加熱板上，而且使剛體擺錘的刀刃部分載置在樹脂硬化塗膜層40上且使其從50℃起以位移1℃的方式

使其升溫，在加熱板升溫1分鐘後開始測定且測定至250℃爲止。

【0043】 又，塗膜的對數衰減率，係多半使用黏彈性測定裝置而測定。但是，使用黏彈性測定裝置而測定對數衰減率時，必須只有將樹脂硬化塗膜層40單離而使用1層來測定對數衰減率。因爲樹脂硬化塗膜層40的層厚較薄，使用黏彈性測定裝置來測定樹脂硬化塗膜層40的對數衰減率係非常困難的。

另一方面，使用剛體擺錘型自由衰減振動法來求取樹脂硬化塗膜層40的對數衰減率時，不必將樹脂硬化塗膜層40單離，即便層厚較薄的樹脂硬化塗膜層40亦能夠正確地測定對數衰減率。

【0044】 圖5係顯示樹脂硬化塗膜層40在150℃~200℃之對數衰減率的最大值與在加熱輥之樹脂及鍍Sn的附著程度之關係的一個例子之圖表。

在圖5，係在鋼板10的上層具有換算成金屬Sn而含有2.8g/m^{2}的Sn之鍍Sn層20，鍍Sn層20的上層具有附著量爲5.0mg/m^{2}且含有Zr的氫氧化物及氧化物之化成處理層30，在化成處理層30的上層形成有樹脂硬化塗膜層40時之樹脂硬化塗膜層40在150℃~200℃之對數衰減率的最大值與在加熱輥之樹脂硬化塗膜層及鍍Sn的附著程度的關係之一個例子。

【0045】 又，在圖5，係藉由使樹脂硬化塗膜層40的形成條件(加熱溫度和加熱時間)變化，而使樹脂硬化塗膜

層40在150℃~200℃之對數衰減率的最大值產生變化。又，在求取樹脂硬化塗膜層40在150℃~200℃之對數衰減率的最大值時，係在150℃~200℃的範圍每1℃計量樹脂硬化塗膜層40的對數衰減率且至少計量50點以上，而且選出其中最大值。

圖5的縱軸係基於在加熱輥之樹脂硬化塗膜層及鍍Sn的附著程度而如以下分類。

·良好(Good)：樹脂硬化塗膜層未附著在加熱輥表面。

·尚可(Fair)：樹脂硬化塗膜層附著在加熱輥表面的一部分，但是表面的大部分係未附著有樹脂硬化塗膜層。

·差(Poor)：樹脂硬化塗膜層附著在加熱輥表面的大部分之同時，表面的一部分亦附著有鍍Sn。

【0046】 如圖5所顯示，因爲樹脂硬化塗膜層40在150℃~200℃之對數衰減率的最大值爲0.15以下時，在加熱輥之樹脂及鍍Sn的附著程度爲尚可(Fair)以上，乃是較佳。另一方面，樹脂硬化塗膜層40在150℃~200℃之對數衰減率大於0.15時，因爲在加熱輥之樹脂硬化塗膜層40和鍍Sn容易附著，乃是不佳。

【0047】 圖6係樹脂硬化塗膜層40附著量、與在樹脂硬化塗膜層40形成後，通過加熱輥(未圖示)時在樹脂硬化塗膜層40表面產生之壓痕的產生量之關係的一個例子之圖表。

在圖6，係顯示在鋼板10的上層，形成具有換算成金屬Sn含有2.8g/m^{2}的Sn之鍍Sn層20，在鍍Sn層20的上層具

有附著量爲4.0mg/m^{2}且含有Zr的氫氧化物及氧化物之化成處理層30，而且在化成處理層30的上層形成有以水系聚酯樹脂作爲主成分之樹脂硬化塗膜層40時之樹脂硬化塗膜層40的附著量與壓痕的產生量之關係的一個例子。

【0048】 圖6的圖表之縱軸，係基於通過加熱輥(未圖示)後的樹脂硬化塗膜層40表面的壓痕之產生量，而分類成爲以下3種。

·良好(Good)：在樹脂硬化塗膜層40表面未產生壓痕。

·尚可(Fair)：在樹脂硬化塗膜層40表面的一部分產生壓痕，但是樹脂硬化塗膜層40表面未削減。

·差(Poor)：樹脂硬化塗膜層40表面削減。

【0049】 如圖6顯示，樹脂硬化塗膜層40的附著量小於0.1g/m^{2}及大於5.0g/m^{2}時，因爲在通過加熱輥(未圖示)後，在樹脂硬化塗膜層40表面產生壓痕，乃是不佳。

從上述的理由，樹脂硬化塗膜層40的附著量係設爲0.1~5.0g/m^2。較佳是樹脂硬化塗膜層40的附著量爲0.2~2.0g/m^2，較佳爲0.4~1.0g/m^2。

【0050】 作爲在樹脂硬化塗膜層40所使用的樹脂，可舉出環氧系塗料、環氧酚系塗料、丙烯酸改性環氧塗料、聚酯系樹脂、胺甲酸酯系樹脂、胺甲酸酯脲系樹脂等。作爲聚酯系樹脂、胺甲酸酯系樹脂、胺甲酸酯脲系樹脂的硬化劑成分，可舉出胺樹脂、聚異氰酸酯、酸酐等。

【0051】 <熱可塑性樹脂層50>

樹脂硬化塗膜層40的上層係具有配向結晶層(未圖示)

且形成厚度爲5~50μ m之熱可塑性樹脂層50。

熱可塑性樹脂層50係如圖7A顯示，只有由熔點爲232℃以上之延伸聚酯系薄膜52所構成之單層薄膜150時，及如圖7B顯示，有在延伸聚酯系薄膜52的下層形成有聚酯系樹脂層54之多層薄膜250之情況。

【0052】 熱可塑性樹脂層50，係如上述，具有熔點爲232℃以上之延伸聚酯系薄膜52。因爲延伸聚酯系薄膜52係香氣成分的吸附較少且單體成分幾乎不溶出，所以在食品衛生上爲較佳。又，因爲相較於無延伸膜，延伸聚酯系薄膜52之配向結晶層(未圖示)發達，所以薄膜的密度較高且透水性較低。因此，因爲具有優異的耐蝕性及斷裂強度，乃是較佳。

【0053】 藉由熱可塑性樹脂層50，係只有由熔點爲232℃以上之延伸聚酯系薄膜52所構成之單層薄膜150、或在延伸聚酯系薄膜52的下層形成有聚酯系樹脂層54之多層薄膜250，所以在使熱可塑性樹脂層50熱熔接時，容易在被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1的最表層形成配向結晶層(未圖示)，乃是較佳。

【0054】 詳細係後述，熱可塑性樹脂層50的熱熔接係在232℃(Sn的熔點)以上的溫度進行。

延伸聚酯系薄膜52的熔點爲比Sn的熔點之232℃更小時，在232℃以上的溫度使熱可塑性樹脂層50熱熔接時，熱可塑性樹脂層50係熔融至最表層附近爲止且鍍Sn層20的配向層(未圖示)不容易殘留。因此，因爲耐蝕性降低，

乃是不佳。

【0055】 在232℃以上的溫度使熱可塑性樹脂層50熱熔接時，鍍Sn層20產生熔融。在該狀態下，將熔融至最表層附近爲止之熱可塑性樹脂層50熱熔接時，在熱可塑性樹脂層50容易產生皺紋。從該觀點而言，延伸聚酯系薄膜52的熔點亦是以232℃以上爲佳。

又，聚酯系樹脂層54的熔點亦是以232℃以上爲佳，但不是必要條件下。

【0056】 作爲單層薄膜150的較佳例子，可舉出延伸聚酯系薄膜52爲聚對苯二甲酸乙二酯(PET)系薄膜之單層薄膜150。

作爲多層薄膜250的上層之延伸聚酯系薄膜52的較佳例子，可舉出PET系薄膜。

【0057】 作爲多層薄膜250的下層之聚酯系樹脂層54的較佳一個例子，可舉出由對苯二甲酸乙二酯單元與間苯二甲酸乙二酯單元所構成之二羧酸成分設作100mol%時，間苯二甲酸成分爲小於12mol%，間苯二甲酸成分以外的二羧酸成分爲對苯二甲酸成分之共聚合聚酯樹脂(以下，稱爲第1共聚合聚酯樹脂)。

作爲多層薄膜250的下層之聚酯系樹脂層54的較佳其它一個例子，可舉出由對苯二甲酸乙二酯單元與對苯二甲酸丁二酯單元所構成之二羧酸成分設作100mol%時，對苯二甲酸丁二酯單元爲50mol%以下之共聚合聚酯樹脂(以下，稱爲第2共聚合聚酯樹脂)。

【0058】 在上述的第1共聚合聚酯樹脂，將二羧酸成分設作100mol%時，間苯二甲酸成分係以12mol%以下爲佳。間苯二甲酸成分大於12mol%時，在熱可塑性樹脂層50的最表面所形成的配向結晶層(未圖示)的結晶化度變低且熱可塑性樹脂層50的透濕性及透水性增加。因此，因爲被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1的耐蝕性低落，乃是不佳。

【0059】 在上述的第2共聚合聚酯樹脂，將二羧酸成分設作100mol%時，對苯二甲酸丁二酯單元係以50mol%以下爲佳。對苯二甲酸丁二酯單元的比率大於50mol%時，熱可塑性樹脂層50的熔點變低。此時，將被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1進行印刷烘烤處理時，熱可塑性樹脂層50熔解且固化時，球晶發達且熱可塑性樹脂層50脆化。因此，在將被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1成形加工時，在熱可塑性樹脂層50容易產生微小龜裂。因此，因爲耐蝕性低落，乃是不佳。

【0060】 只有由第1共聚合聚酯樹脂或第2共聚合聚酯樹脂所構成之單層薄膜150時，在比單層薄膜150的熔點更高10℃以上的溫度使單層薄膜150熱熔接時，容易熔解至單層薄膜150的表層爲止。此時，將被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1進行印刷烘烤處理時，熱可塑性樹脂層50熔解且固化時，球晶發達且熱可塑性樹脂層50脆化。因此，在將被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1成形加工時，在熱可塑性樹脂層50容易產生微小龜裂且耐蝕性低落。

從上述的理由，作爲熱可塑性樹脂層50，只有由第1

共聚合聚酯樹脂或第2共聚合聚酯樹脂所構成之單層薄膜150爲不佳。

【0061】 從熱可塑性樹脂層50的強度及伸長率的觀點而言，延伸聚酯系薄膜52的分子量，較佳是固有黏度(IV)(使用苯酚/四氯乙烷混合溶劑而測定)爲0.5以上。

從防止寡聚物成分溶出至內容物的觀點而言，延伸聚酯系薄膜52的玻璃轉移溫度係以50℃以上爲佳，以60℃~90℃爲較佳。

【0062】 熱可塑性樹脂層50的厚度係以5~50μ m爲佳。

熱可塑性樹脂層50的厚度小於5μ m時，因爲依照內容物而有耐蝕性不充分的情況，同時在加工時熱可塑性樹脂層50有產生裂紋的情況，乃是不佳。

熱可塑性樹脂層50的厚度大於50μ m時，在被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1之熱可塑性樹脂層50的厚度係相對地變厚。此時，因爲被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1之殺菌釜處理後的收縮力變強，致使熱可塑性樹脂層50有產生剝離之情形，乃是不佳。

【0063】 熱可塑性樹脂層50的樹脂薄膜的長度方向(捲取方向)之伸長率小於100%時，作爲被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1而加工時，在彎曲半徑較小的加工部分，熱可塑性樹脂層50表面有產生裂紋之情形。因此，熱可塑性樹脂層50的伸長率係以100%以上爲佳。

又，作爲熱可塑性樹脂層50的伸長率，係表示將熱可

塑性樹脂層50往長度方向拉伸且即將斷裂之前的熱可塑性樹脂層50的長度方向之長度La，除以在拉伸前的自然狀態下之熱可塑性樹脂層50的長度方向之長度Lb而得到的值La/Lb。

【0064】 爲了防止黏結之目的，亦可將氧化矽等的無機粒子混入且分散在熱可塑性樹脂層50中。

而且，直接塗佈熱可塑性樹脂層50時，熱可塑性樹脂層50的含有成分係成爲熱可塑性樹脂層50的原料。

【0065】 又，將被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1使用作爲飲料用或食品用罐時，係基於以下的理由，在至少當作罐內面之側形成熱可塑性樹脂層50。

【0066】 因爲罐內面側係直接與飲料或食品接觸，所以當作罐內面側之熱可塑性樹脂層50的熔點較低時，在將熱可塑性樹脂層50熱熔接時，熱可塑性樹脂層50係產生非晶化至表層爲止。此時，因爲飲料或食品中的液體係容易滲透至熱可塑性樹脂層50中，液體到達鋼板10爲止時，鋼板10變爲容易腐蝕，乃是不佳。

另一方面，在本實施形態之被覆有樹脂的鍍Sn鋼板1，係在罐內面側具有熱可塑性樹脂層50。因爲熱可塑性樹脂層50之熔點爲232℃以上，所以即便熱熔接，熱可塑性樹脂層50的表層係不產生非晶化而形成配向結晶層(未圖示)。藉由在熱可塑性樹脂層50的表層存在之配向結晶層(未圖示)，能夠防止飲料或食品中的液體滲透至被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1中。因此，被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1係具

有適合的耐蝕性。

【0067】 罐外面側係不需要罐內面側程度的耐蝕性。因此，罐外面側係未必需要形成熱可塑性樹脂層50。又，針對罐外面側，亦可在被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1的製造後，施行塗裝處理。

【0068】 鍍Sn層20中的Sn含量，係例如能夠藉由應用定電流電解剝離電位變化計的原理之電解剝離法來進行試片的定電流電解，而且將伴隨著電解剝離之試片的電位變化記錄在筆式記錄儀(pen recorder)，藉由電解時間-電位曲線算出電量且從電量使用推算Sn及Sn-Fe合金的附著量之方法、螢光X光分析等的定量分析法來測定。螢光X光分析時，使用已知金屬Sn量的Sn鍍敷鋼板試樣預先特定有關於金屬Sn量之校正曲線，藉由使用該校正曲線而能夠相對地特定金屬Sn量。

化成處理層30的附著量，係能夠藉由使用螢光X光測定在化成處理層30所含有的無機成分之量，從化成處理層30的成分之中之無機成分的混合比例進行倒算，而能夠算出化成處理層30的附著量。

【0069】 化成處理層30中的無機氫氧化物與無機氧化物的合計含量，係能夠藉由使用螢光X光測定在化成處理層30所含有的無機成分之量且設作無機物量而表示。

樹脂硬化塗膜層40的附著量，係能夠藉由重量法而測定。亦即，使用精密天秤預先測定塗佈樹脂硬化塗膜層40前之20cm×20cm尺寸的鋼板的質量且至小數點以下4位數

爲止。在塗佈樹脂硬化塗膜層40且乾燥及烘烤之後，使用精密天秤測定鋼板的質量。求取樹脂硬化塗膜層40形成前後之鋼板的質量差，從在鋼板上所形成的樹脂硬化塗膜層40之面積算出平均單位面積的附著量。

【0070】 測定熱可塑性樹脂層50的厚度時，係首先使用測微計測定在形成熱可塑性樹脂層50前的狀態下(鋼板10上，形成有鍍Sn層20、化成處理層30及樹脂硬化塗膜層40之狀態下)之板厚。其次，測微計測定熱形成可塑性樹脂層50後之厚度。將兩者的厚度之差設作熱可塑性樹脂層50的厚度。

【0071】 (被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1的製造方法)

被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1的製造方法，具有下列步驟：鍍敷步驟，其係在鋼板10的至少一表面，形成換算成金屬Sn量而含有0.2~12.0g/m^{2}的Sn之鍍Sn層20；化成處理步驟，其係在鍍Sn層20的上層，形成附著量爲2.0~20.0mg/m^{2}且將無機氫氧化物與無機氧化物合計爲含有50~100質量%之化成處理層30；樹脂硬化塗膜層形成步驟，其係將樹脂塗佈在化成處理層表面30，藉由烘烤使樹脂硬化，來形成藉由在150℃~200℃的溫度下之剛體擺錘型自由衰減振動法而得到之對數衰減率的最大值爲0.15以下、附著量爲0.10~5.00g/m^{2}之樹脂硬化塗膜層40；熱熔接步驟，其係將只有由熔點爲232℃以上之延伸聚酯系薄膜52所構成之單層薄膜150、或將聚酯系樹脂層54形成在延伸聚酯系薄膜52的下層而成之多層薄膜250，藉由使其

在比延伸聚酯系薄膜52的熔點更高10℃以上的溫度熱熔接，來形成在樹脂硬化塗膜層40的上層具有配向結晶層(未圖示)且厚度爲5~50μ m之熱可塑性樹脂層50。

【0072】 <鍍敷步驟>

在鍍敷步驟，係在鋼板10的上層，形成換算成金屬Sn量而含有0.2~12.0g/m^{2}的Sn之鍍Sn層20。鍍Sn層20的形成方法係沒有特別限定，能夠使用眾所周知的電鍍法、使鋼板10浸漬在熔融後的Sn之方法等。

【0073】 在鍍敷步驟後，亦可對形成有鍍Sn層20之鋼板10進行熔融熔錫處理(回流處理)。

熔融熔錫處理，係將形成有鍍Sn層20之鋼板10，加熱至Sn的熔點以上之溫度，藉由一次使鍍Sn層20熔融且隨後進行急冷來進行。藉由該熔融熔錫處理，而將位於鋼板10側之鍍Sn層20中的Sn與鋼板10中的Fe合金化，而形成Fe-Sn合金層(未圖示)且剩餘部分的Sn係形成鍍Sn層(未圖示)。

【0074】 <化成處理步驟>

在化成處理步驟，係在鍍Sn層20的上層，形成附著量爲2.0~20.0mg/m^{2}且將無機氫氧化物與無機氧化物合計含有50~100質量%之化成處理層30。

在形成化成處理層30時，係用含有選自由Cr、Zr、Al、P、Ti、Ce、W所組成群組之1種以上的元素之氟化物、硝酸鹽、硫酸鹽、氯化物、乙酸鹽、甲酸鹽、碳酸鹽等之水溶液(以下，稱爲化成處理液)。

化成處理層30的形成方法係沒有特別限定，可舉出將形成有鍍Sn層20之鋼板10在化成處理液中進行電解處理之方法；及使形成有鍍Sn層20之鋼板10浸漬在化成處理液之方法等。

【0075】 化成處理液係除了上述的化合物以外，係可含有使用作爲矽烷偶合劑之Si化合物。因爲Si化合物係與鋼板10及熱可塑性樹脂層50具有優異的密著性，乃是較佳。

【0076】 在化成處理步驟後，係以對形成有鍍Sn層20及化成處理層30之鋼板10進行水洗或熱水洗爲佳。藉由水洗或熱水洗，因爲上述元素的相對離子種係大部分從化成處理層30中被除去，乃是較佳。

即便進行水洗或熱水洗，上述元素的相對離子種亦有微量殘留之情形，只要不對化成處理層30的特性造成影響，即便微量存在上述元素的相對離子種亦無妨。

【0077】 <樹脂硬化塗膜層形成步驟>

在樹脂硬化塗膜形成步驟，係藉由將樹脂塗佈在化成處理層30表面且烘烤而使樹脂硬化，來形成藉由在150℃~200℃之剛體擺錘型自由衰減振動法而得到的對數衰減率的最大值爲0.15以下且附著量爲0.10~5.00g/m^2之樹脂硬化塗膜層40。

【0078】 在化成處理層30表面之樹脂的塗佈方法係沒有特別限定，可舉出使用逆輥塗佈機、凹版輥塗佈機、噴霧塗佈機、刀刃塗佈機、簾流塗佈機、浸漬式塗佈機等

之塗佈方法作爲例子。

使樹脂烘烤硬化之方法亦沒有特別限定，可舉出使用熱風乾燥、近紅外線加熱、IH等之烘烤硬化法作爲例子。該等之中，因爲使用熱風乾燥爐及近紅外線加熱之烘烤硬化法時，能夠使樹脂均勻地烘烤硬化，乃是特佳。

【0079】 爲了形成藉由在150℃~200℃之剛體擺錘型自由衰減振動法而得到的對數衰減率之最大值爲0.15以下之樹脂硬化塗膜層40，樹脂的烘烤時間及烘烤溫度爲重要的。

熱風乾燥爐時，烘烤溫度係以鋼板溫度爲220℃~260℃爲佳。烘烤時間係以鋼板溫度到達220℃起算20秒~3分鐘爲佳。

如近紅外線加熱和感應加熱之能夠瞬間使鋼板溫度提升之情況，鋼板的烘烤溫度係以250℃~300℃爲佳。烘烤時間係以從鋼板溫度到達250℃起算1秒~1分鐘爲佳。

烘烤溫度及烘烤時間小於上述範圍時，因爲所形成的樹脂硬化塗膜層40在150℃~200℃之對數衰減率的最大值大於0.15，乃是不佳。又，烘烤溫度及烘烤時間大於上述範圍時，因爲所形成的樹脂硬化塗膜層40劣化且密著性低落，乃是不佳。

【0080】 <熱熔接步驟>

在熱熔接步驟，藉由使只有由熔點爲232℃以上之延伸聚酯系薄膜52所構成之單層薄膜150、或在延伸聚酯系薄膜52的下層形成有聚酯系樹脂層54之多層薄膜250，在

比延伸聚酯系薄膜52的熔點更高10℃以上的溫度熱熔接，而在樹脂硬化塗膜層40的上層形成具有配向結晶層(未圖示)且厚度爲5~50μ m之熱可塑性樹脂層50。

【0081】 使熱可塑性樹脂層50熱熔接之方法係沒有特別限定，作爲一個例子，可舉出如以下的方法。首先，使用熱壓印、感應加熱、熱風乾燥爐或輥加熱等的方法加熱形成有鍍Sn層20、化成處理層30及樹脂硬化塗膜層40之鋼板10(以下，稱爲樹脂被覆前鋼板)。其次，對經加熱的樹脂被覆前鋼板(未圖示)，從樹脂被覆前鋼板(未圖示)的表背面側各別地安裝薄膜。藉由層疊輥將安裝後的薄膜壓黏在樹脂被覆前鋼板(未圖示)表面且使薄膜同時熱熔接在表背面。依照該方法，因爲能夠在寬度方向及長度方向形成具有均勻的層構造之熱可塑性樹脂層50，乃是較佳。

【0082】 針對樹脂被覆前鋼板(未圖示)的加熱方法，從能夠在寬度方向及長度方向均勻地加熱樹脂被覆前鋼板(未圖示)的觀點而言，係以使蒸氣等的熱媒體通過層疊輥內部而加熱之方法亦即使用夾套輥筒、或內部裝有加熱器之層疊輥進行加熱爲佳。

作爲層疊輥，因爲能夠在薄膜層疊部確保適當的夾持長度，以橡膠輥爲佳。作爲橡膠輥的材質，係以氟橡膠、矽橡膠等耐熱性較高的橡膠爲特佳。爲了提高橡膠硬度之目的，而在橡膠中適當地摻合滑石、氧化矽、碳酸鈣等的無機系填充劑而成之橡膠亦無妨。

【0083】 在熱熔接步驟，係在比延伸聚酯系薄膜52的

熔點更高10℃以上的溫度使單層薄膜150或多層薄膜250進行熱熔接。又，將使熱可塑性樹脂層50熱熔接時的溫度稱爲熱熔接溫度，將延伸聚酯系薄膜52的熔點稱爲Tm，將比延伸聚酯系薄膜52的熔點更10℃的溫度稱爲Tm10。

熱熔接溫度的上限係沒有特別規定，因爲溫度爲太高時，延伸聚酯系薄膜52係全部熔融掉，所以例如可舉出300℃。

【0084】 熱熔接溫度小於232℃時，因爲延伸聚酯系薄膜52的熔融不充分，所以對樹脂硬化塗膜層40的熔接不充分。因此，因爲在被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1的成形加工時熱可塑性樹脂層50有剝離之情形，乃是不佳。

即便熱熔接溫度爲232℃以上，但是熱熔接溫度爲Tm以上且小於Tm10時，因爲延伸聚酯系薄膜52係未充分地被熔接在樹脂硬化塗膜層40，乃是不佳。

另一方面，熱熔接溫度爲Tm10以上時，能夠在延伸聚酯系薄膜52及鍍Sn層20爲適當地熔融的狀態下進行熱熔接步驟。藉此，在熱熔接步驟不容易受到鋼板10的粗糙度之影響，而且能夠減低氣泡進入樹脂硬化塗膜層40與熱可塑性樹脂層50的界面。藉由減低氣泡的進入，因爲熱可塑性樹脂層50對樹脂硬化塗膜層40之密著性提升且能夠減低因水侵入樹脂硬化塗膜層40與熱可塑性樹脂層50的界面而產生鏽，所以從耐蝕性提升的觀點而言，乃是較佳。

【0085】 又，熱可塑性樹脂層50爲多層薄膜250時，針對熱熔接溫度與聚酯系樹脂層54的熔點之關係沒有特

別限定。但是，爲了使熱可塑性樹脂層50適當地熔接在樹脂硬化塗膜層40，熱可塑性樹脂層50爲多層薄膜250時，熱熔接溫度係以比聚酯系樹脂層54的熔點更高10℃以上的溫度爲佳。

【0086】 熱熔接步驟後，係以立刻使用水冷卻、氣水冷卻卻或風冷等的方法，將被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1冷卻至比延伸聚酯系薄膜52的結晶化溫度更低的溫度爲止爲佳。具體而言，係使用水冷卻或空冷等的方法將被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1全體冷卻至比延伸聚酯系薄膜52的結晶化溫度更低的溫度爲止爲佳。

藉此，熱可塑性樹脂層50中的熔融非晶相進行球晶化而能夠防止熱可塑性樹脂層50的接著面脆化。

【0087】 熱熔接步驟後，將被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1冷卻至結晶化溫度以下爲止之時間，係以1秒以下爲佳。上述時間大於1秒時，因爲熱可塑性樹脂層50中的熔融非晶相開始球晶化，而且熱可塑性樹脂層50的接著面脆化且剝離強度低落，乃是不佳。

【0088】 熱熔接步驟後，亦可在被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1表面塗佈蠟。塗佈的蠟係沒有特別限定，作爲一個例子，可舉出噴蠟(Glamour Wax)。

作爲將蠟塗佈在被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1表面之方法，可舉出使用輥塗佈機將熔融的蠟等塗佈且使其冷卻固化之方法；使被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1浸漬在將蠟溶解而成溶劑且乾燥之方法等。

【0089】（被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1的製造設備）

被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1的製造設備(未圖示)，係從上游側起依照順序具備下列裝置：鍍敷裝置(未圖示)，其係在鋼板10的至少一表面形成鍍Sn層20；化成處理裝置(未圖示)，其係在鍍Sn層20的上層形成化成處理層30；樹脂塗佈裝置(未圖示)，其係將樹脂塗佈在化成處理層30的上層；樹脂烘烤硬化裝置(未圖示)，其係設置在樹脂塗佈裝置(未圖示)之後段，藉由將塗佈後的前述樹脂進行烘烤硬化來形成樹脂硬化塗膜層40；及熱熔接裝置(未圖示)，其係設置在樹脂烘烤硬化裝置(未圖示)之後段且具備加熱輥(未圖示)及層疊輥(未圖示)，來使薄膜熱熔接在樹脂硬化塗膜層40表面且形成熱可塑性樹脂層50。

【0090】在製造被覆有樹脂之鍍Sn鋼板1時，最大量地產生Sn粉，係在熱熔接步驟將樹脂被覆前鋼板(未圖示)加熱之加熱輥(未圖示)。

本實施形態之被覆有樹脂的鍍Sn鋼板1之製造設備(未圖示)，係在鍍敷裝置(未圖示)的下游具備化成處理裝置(未圖示)，在化成處理裝置(未圖示)的下游具備樹脂塗佈裝置(未圖示)，在樹脂塗佈裝置(未圖示)的下游具備熱熔接裝置(未圖示)。

【0091】藉由依照上述的順序具備各裝置，使用本實施形態之被覆有樹脂的鍍Sn鋼板1之製造設備(未圖示)時，能夠在藉由化成處理層30及樹脂硬化塗膜層40被覆鍍Sn層20的狀態下，使加熱輥(未圖示)。藉此，相較於鍍Sn

層20直接接觸加熱輥(未圖示)的情況，能夠減低Sn粉的產生。

實施例

【0092】 其次，可舉出實施例及比較例而更具體地說明本發明。但是，本發明係不被該等各實施例限制。

【0093】 <鋼板>

作爲鋼板，係使用板厚爲0.20mm、表面粗度Ra爲0.30μm之鋼板。鋼板的尺寸係寬度200mm、長度250mm。又，作爲鋼板，係使用成分爲C：0.04%、Mn：0.25%、Si：0.02%、P：0.05%、Al：0.03%、剩餘部分：Fe及不可避免的不純物，洛氏表面硬度(Rockwell superficial hardness)(HR30RT)爲61之1次冷軋材。

【0094】 <鍍Sn層>

對上述的鋼板施行以下M1~M5的鍍Sn。又，在M1~M5之鍍Sn方法，係將冷軋鋼板在5%氫氧化鈉水溶液中進行陰極電解處理而鹼脫脂後，在5%硫酸中進行酸洗處理，在酚磺酸(phenol sulfonic acid)浴中進行陰極電解而在鋼板表面形成鍍Sn層之通常的電鍍錫方法。又，在M2、M3及M5，係藉由在鍍Sn層形成後進行回流處理，而在鋼板上形成Sn-Fe合金層且在Sn-Fe合金層上形成鍍Sn層。

鍍Sn量、及Sn-Fe合金量，係將鍍敷量測定用所製成之預備的鍍敷鋼板的中央部之直徑5.8cm部分(面積26.42cm^2)，使用1mol/l的鹽酸而將鍍Sn電解剝離且從此時的鍍Sn層、及Sn-Fe合金層之剝離所需要的時間及電流

值，來求取鍍Sn層、及Sn-Fe合金層的電解剝離所需要的庫侖量，藉由推算Sn量、Sn-Fe合金量而測定。又，Sn量及Sn-Fe合金量係使用從3個試料所得到的測定值之平均值。

M1：在鋼板表面形成換算成金屬Sn量而含有0.2g/m^{2}的Sn之鍍Sn層。

M2：在鋼板表面形成換算成金屬Sn量而含有1.3g/m^{2}的Sn之Sn-Fe合金層。在Sn-Fe合金層表面形成換算成金屬Sn量而含有10.7g/m^{2}的Sn之鍍Sn層。

【0095】 M3：在鋼板表面形成換算成金屬Sn量而含有0.7g/m^{2}的Sn之Sn-Fe合金層。在Sn-Fe合金層表面形成換算成金屬Sn量而含有0.5g/m^{2}的Sn之鍍Sn層。

M4：在鋼板表面形成換算成金屬Sn量而含有0.1g/m^{2}的Sn之鍍Sn層。

M5：在鋼板表面形成換算成金屬Sn量而含有1.5g/m^{2}的Sn之Sn-Fe合金層。在Sn-Fe合金層表面形成換算成金屬Sn量而含有10.7g/m^{2}的Sn之鍍Sn層。

【0096】 <化成處理層>

使用以下的K1~K4之方法，來形成化成處理層。

化成處理層的附著量之測定，係首先從化成處理層測定用所製成之預備的鍍Sn化成處理鋼板之中央部沖切而採取直徑5cm的試料，藉由螢光X光吸收光譜測定裝置(Rigaku ZSX PrimusII)，測定直徑3cm(面積7.07cm^2)中之化成處理層中的無機物的吸收光譜之強度。

其次，從各無機物的校正曲線，計算無機物的平均單位面積之附著量，而且從化成處理層的構成元素之組成比倒算且設作平均單位面積之化成處理層的附著量(mg/m^2)而表示。又，化成處理層的附著量係使用從3個試料所得到的平均值。

K1：將形成有鍍Sn層之鋼板(以下，稱爲Sn鍍敷鋼板)在重鉻酸鈉水溶液中進行陰極電解處理而形成具有鉻氫氧化物及鉻氧化物之化成處理層。

K2：將Sn鍍敷鋼板在氟化鋯酸水溶液中進行陰極電解處理而形成具有鋯氫氧化物及鋯氧化物之化成處理層。

【0097】 K3：將Sn鍍敷鋼板在氟化鈦酸水溶液中進行陰極電解處理而形成具有鈦氫氧化物及鈦氧化物之化成處理層。

K4：將Sn鍍敷鋼板浸漬在胺系矽烷偶合處理液(信越化學工業股份公司製胺基矽烷系矽烷偶合劑 KBE-903)中，而形成具有矽烷氫氧化物及矽烷氧化物之化成處理層。

【0098】 <樹脂硬化塗膜層>

將形成有化成處理層之Sn鍍敷鋼板切斷化成處理層的厚度較少的上部且調整成爲長度200mm，桿塗佈器將以下J1~J4的任一樹脂溶液塗佈在化成處理層上且使用熱風乾燥烘烤爐進行烘烤處理而在化成處理層上形成樹脂硬化塗膜層。

樹脂硬化塗膜層的附著量之測定，係使用重量法而進行。亦即，預先精密天秤測定塗佈樹脂硬化塗膜層前之具

有化成處理層的Sn鍍敷鋼板之重量，而且在將樹脂硬化塗膜層塗佈烘烤後再次測定重量且從樹脂硬化塗膜層形成前後的重量差及塗佈面積，算出平均單位面積的樹脂硬化塗膜層之附著量。樹脂硬化塗膜層的附著量係使用從3個試料所得到的平均值。

J1：環氧酚樹脂

J2：丙烯酸改性環氧樹脂

J3：聚酯·胺基樹脂

J4：聚酯·異氰酸酯樹脂

【0099】 <樹脂硬化塗膜層的對數衰減率測定方法>

樹脂硬化塗膜層的對數衰減率，係藉由剛體擺錘型自由衰減振動法(股份公司A&D製 剛體擺錘型物性試驗機RPT-3000W)而測定。

測定用試料，係從樹脂硬化塗膜層的對數衰減率測定用所製成的預備試驗板之中央部切斷採取寬度20mm、長度40mm的試料而使用。

在測定，係使裝置的加熱板溫度從50℃變化至250℃爲止。然後，從50℃起至250℃爲止每1℃測定樹脂硬化塗膜層的對數衰減率。其中，藉由從150℃~200℃的範圍每1℃的對數衰減率之測定值選出最大值，來求取在150℃~200℃之樹脂硬化塗膜層的對數衰減率之最大值。樹脂硬化塗膜層的對數衰減率之最大值係使用從3個試料所得到的平均值。

樹脂被覆前鋼板的溫度係設作裝置的加熱板之溫

度，對數衰減率的測定係從裝置的加熱板溫度到達測定溫度起算1分鐘後進行。

【0100】 <熱可塑性樹脂層>

使以下F1~F5的任一薄膜熱熔接在樹脂硬化塗膜層表面來形成熱可塑性樹脂層。

F1：由熔點257℃的聚對苯二甲酸乙二酯(PET)系延伸膜所構成之單層薄膜

【0101】 F2：由以下的上層及下層所構成之2層薄膜

F2的上層：佔有F2的薄膜厚度的20%且熔點爲257℃之聚對苯二甲酸乙二酯樹脂

F2的下層：佔有F2的薄膜厚度的80%且將熔點爲228℃之由對苯二甲酸乙二酯單元及間苯二甲酸乙二酯單元所構成之二羧酸成分設作100mol%時，間苯二甲酸成分爲11mol%之共聚合聚酯樹脂(第1共聚合聚酯樹脂)

【0102】 F3：由以下的上層及下層所構成之2層薄膜

F3的上層：佔有F3的薄膜厚度的20%且熔點爲257℃之聚對苯二甲酸乙二酯樹脂

F3的下層：佔有F3的薄膜厚度的80%且將熔點爲217℃之由對苯二甲酸乙二酯單元及對苯二甲酸丁二酯單元所構成之對苯二甲酸丁二酯單元爲50mol%之共聚合聚酯樹脂(第2共聚合聚酯樹脂)

【0103】 F4：熔點爲228℃，只有由將對苯二甲酸

乙二酯單元及間苯二甲酸乙二酯單元所構成之二羧酸成分設作100mol%時，間苯二甲酸成分爲11mol%之共聚合聚酯樹脂(第1共聚合聚酯樹脂)所構成之單層薄膜

F5：熔點爲217℃，只有由將對苯二甲酸乙二酯單元及對苯二甲酸丁二酯單元所構成之對苯二甲酸丁二酯單元爲50mol%之共聚合聚酯樹脂(第2共聚合聚酯樹脂)所構成之單層薄膜

F6：由以下的上層及下層所構成之2層薄膜

F6的上層：佔有F6的薄膜厚度的33%且熔點225℃的結晶性聚醯胺樹脂

F6的下層：佔有F6的薄膜厚度的67%且不具有明確的熔點之非晶性聚酯樹脂

【0104】 在熱可塑性樹脂層的熱熔接，係使樹脂被覆前鋼板通過1對加熱輥之間而加熱至預定溫度爲止，隨後緊接著，藉由薄膜安裝裝置將薄膜安裝在樹脂被覆前鋼板的表背面，立刻藉由特夫綸(Teflon)橡膠製層疊輥使熱可塑性樹脂層熱熔接在樹脂被覆前鋼板的表背面。又，層疊輥表面溫度係能夠藉由背托輥(back-up roll)來控制。

將熱可塑性樹脂層熱熔接起算約1秒後，藉由將被覆有樹脂之鍍Sn鋼板浸漬在水冷卻槽，而將被覆有樹脂之鍍Sn鋼板全體水冷卻。

【0105】 在熱熔接所使用的薄膜層疊裝置，係如以下設計：使樹脂被覆前鋼板通過1對加熱輥之間而加熱至預定溫度爲止之後，將樹脂被覆前鋼板安裝在層疊輥之同

時，從樹脂被覆前鋼板的表背面側安裝表背面用薄膜且進行輥壓黏，約1秒後進行水冷卻。

【0106】 在全部的實施例及比較例，係使相同薄膜熱熔接在樹脂被覆前鋼板的表背面。熱熔接時的溫度(樹脂被覆前鋼板表面的溫度)係在薄膜的熔點以上進行，而且按照使其熱熔接的薄膜之熔點而在270℃、260℃、240℃、235℃、230℃、225℃進行。

【0107】 [伸長率]

薄膜的伸長率的測定，係藉由以下的拉伸試驗而進行。

將使其熱熔接在樹脂被覆前鋼板之前的薄膜，藉由切斷成爲縱向長度10mm、橫向長度70mm，而製造拉伸試片。將玻璃紙膠黏帶(Cellophane tape)張貼在從拉伸試片的左端起算20mm的範圍及從右端起算20mm的範圍且作爲拉伸試驗時的抓具部。

在拉伸試驗，係使用拉伸試驗機的2個夾頭把持拉伸試片的左右之抓具部。2個夾頭間距離係設定爲30mm。在該狀態MY ，以20mm/分鐘的速度將拉伸試片左右地拉伸至拉伸試片斷裂爲止。將藉由拉伸試片斷裂的時點之單位mm的夾頭間距離，除以初期狀態下的夾頭間距離亦即30(mm)而得到的值設作伸長率(%)。又，伸長率係使用從3個試料所得到的平均值。

【0108】 [有無壓痕]

基於觀看被覆有樹脂之鍍Sn鋼板表面，是否有起因於

剝離的鍍Sn層之壓痕(凹凸)，而分類成爲以下的2階段。又，藉由觀察熱熔接步驟後之被覆有樹脂之鍍Sn鋼板表面，來辨別有無壓痕。使用於辨別之被覆有樹脂之鍍Sn鋼板的尺寸爲200mm×200mm。又，任一水準均使用3個試料而進行評價有無壓痕。

良好(Good)：在被覆有樹脂之鍍Sn鋼板表面無法觀看到壓痕且平坦的。

差(Poor)：在被覆有樹脂之鍍Sn鋼板表面能夠觀察到斑點狀凹部。

【0109】 [樹脂硬化塗膜層的形成狀態]

將樹脂硬化塗膜層的形成狀態，基於以下的基準而分類成爲3階段。又，在樹脂硬化塗膜層形成步驟後，藉由目視觀察來辨別樹脂硬化塗膜層的形成狀態。使用於辨別之被覆有樹脂之鍍Sn鋼板的尺寸爲200mm×200mm。又，任一水準均使用3個試料而進行評價樹脂硬化塗膜層的形成狀態。

良好(Good)：所形成的樹脂硬化塗膜層膜厚爲均勻。

差(Poor)：所形成的樹脂硬化塗膜層膜厚爲不均勻。

劣(Bad)：將樹脂塗佈在化成處理層上時，產生液體排拒且無法將樹脂均勻地塗佈。

【0110】 [在加熱輥之樹脂硬化塗膜層的附著狀態]

基於在熱熔接步驟所使用的鋼板加熱用1對加熱輥(裝有電熱加熱器的鍍鉻鋼製輥)表面，是否附著樹脂硬化塗膜層，而判定在加熱輥之樹脂硬化塗膜層的附著狀態。又，

任一水準均是使用3個試料而進行評價在加熱輥之樹脂硬化塗膜層的附著狀態。

判定基準係如以下。

良好(Good)：樹脂硬化塗膜層係未附著在加熱輥表面。

差(Poor)：雖然在加熱輥的一部分係附著有樹脂硬化塗膜層，但是大部分未附著。

劣(Bad)：在加熱輥的大部分係附著有樹脂硬化塗膜層。

【0111】 [耐蝕性]

將被覆有樹脂之鍍Sn鋼板製罐成爲DRD(Drawing and Redrawing；沖拔式)罐。在DRD罐填充3%乙酸2%食鹽水溶液且放入至殺菌釜處理用蒸氣釜，在125℃進行殺菌釜處理90分鐘。

殺菌釜處理後，依照在罐內面側之腐蝕的產生狀況來判定耐蝕性。判定基準係如以下。又，任一水準均是使用3個試料而進行評價耐蝕性。

良好(Good)：完全未產生腐蝕。

差(Poor)：產生少數(1~10個)微小的黑點鏽。

劣(Bad)：因腐蝕致使罐內面側的熱可塑性樹脂層產生收縮剝離。

【0112】 耐蝕性被評價爲良好(Good)之情況，係表示不僅是腐蝕性較低的內容物，而且對於腐蝕性較高的內容物亦能夠使用。耐蝕性被評價爲差(Poor)之情況，係表

示雖然對於腐蝕性較低的內容物係能夠使用，但是對於腐蝕性高的內容物係難以使用。耐蝕性被評價爲劣(Bad)之情況，係表示不僅是腐蝕性較高的內容物，而且對於腐蝕性較低的內容物亦難以使用。

【0113】 在表1係顯示實施例及比較例所使用的鋼板及鍍Sn層。

在表2係顯示實施例及比較例所使用的化成處理方法。

在表3係顯示實施例及比較例所使用的樹脂硬化塗膜層之形成方法、附著量及在150℃~200℃之對數衰減率的最大值。

在表4係顯示實施例及比較例所用的熱可塑性樹脂層之層結構、熔點、厚度及伸長率。

在表5~8，係顯示各實施例及比較例的鋼板、化成處理層、樹脂硬化塗膜層、熱可塑性樹脂層、熱熔接溫度及各特性之評價結果。

又，在表5~表8所顯示的實施例及比較例，各水準均是從3個試料所得到的評價結果之中，以多數的結果作爲代表而表示。

【0114】 [表1]

記號	鋼板的板厚（mm）	鍍Sn層	Sn含量（g／m^2）
M 1	0. 20	金屬Sn層	0. 2
M 2	0. 20	在Sn-Fe合金層上 具有金屬Sn層之鍍Sn層	12. 0
M 3	0. 20	在Sn-Fe合金層上 具有金屬Sn層之鍍Sn層	1. 2
M 4	0. 20	Sn-Fe合金層	0. 1
M 5	0. 20	在Sn-Fe合金層上 具有金屬Sn層之鍍Sn層	12. 2

【0115】 [表2]

記號	化成處理皮膜層		
	化成處理方法	在化成處理皮膜層中含有之化合物	皮膜量（mg/m^2）
K 1－1	在重鉻酸鈉水溶液中 陰極電解處理	鉻氧化物、 鉻氫氧化物	2. 0
K 1－2			20. 0
K 1－3			1. 0
K 1－4			22. 0
K 2－1	在氟化鋯酸水溶液中 陰極電解處理	鋯氧化物、 鋯氫氧化物	2. 0
K 2－2			20. 0
K 2－3			1. 0
K 2－4			22. 0
K 3－1	在氟化鈦酸水溶液中 陰極電解處理	鈦氧化物、 鈦氫氧化物	2. 0
K 3－2			20. 0
K 3－3			1. 0
K 3－4			22. 0
K 4－1	浸漬在 胺系矽烷偶合劑處理液	矽烷氧化物、 矽烷氫氧化物	2. 0
K 4－2			20. 0
K 4－3			1. 0
K 4－4			22. 0

【0116】[表3]

記號	樹脂硬化塗膜層				
	樹脂的種類	烘烤處理溫度(℃)	烘烤處理時間(分)	附著量(g/m^2)	在150℃～200℃之對數衰減率的最大值
J1－1	環氧酚樹脂	260	2	0.10	0.11
J1－2				5.00	0.14
J1－3		220	2	0.10	0.16
J1－4				5.00	0.18
J1－5		260	2	0.06	0.11
J1－6				6.00	0.15
J2－1	丙烯酸改性環氧樹脂	230	2	0.10	0.10
J2－2				5.00	0.13
J2－3		200	2	0.10	0.17
J2－4				5.00	0.19
J2－5		260	2	0.06	0.08
J2－6				6.00	0.14
J3－1	聚酯‧胺基樹脂	280	1	0.10	0.12
J3－2				5.00	0.15
J3－3		220	1	0.10	0.17
J3－4				5.00	0.20
J3－5		240	1	0.06	0.12
J3－6				6.00	0.15
J4－1	聚酯‧異氰酸酯樹脂	280	2	0.10	0.13
J4－2				5.00	0.15
J4－3		260	1	0.10	0.16
J4－4				5.00	0.18
J4－5		260	2	0.06	0.14
J4－6				6.00	0.15

【0117】 [表4]

記號	層結構	熱可塑性樹脂層				
		上層的種類	下層的種類	熔點 (℃)	厚度 (μm)	伸長率 (%)
F1-1	單層	聚對苯二甲酸乙二酯(PET)系延伸薄膜	(無)	257	5	130
F1-2				257	50	160
F1-3				257	4	130
F1-4				257	52	160
F2-1	2層	聚對苯二甲酸乙二酯樹脂(總厚的20%)	間苯二甲酸乙二酯/對苯二甲酸乙二酯共聚物(間苯二甲酸成分為11mol%)(總厚的80%)	上層：257 下層：228	5	140
F2-2				上層：257 下層：228	50	170
F2-3				上層：257 下層：228	4	140
F2-4				上層：257 下層：228	52	170
F3-1	2層	聚對苯二甲酸乙二酯樹脂(總厚的20%)	對苯二甲酸乙二酯/對苯二甲酸丁二酯共聚物(對苯二甲酸丁二酯單元為50%)(總厚的80%)	上層：257 下層：217	5	125
F3-2				上層：257 下層：217	50	135
F3-3				上層：257 下層：217	4	125
F3-4				上層：257 下層：217	52	135
F4	單層	間苯二甲酸乙二酯/對苯二甲酸乙二酯共聚物(間苯二甲酸成分為11mol%)	(無)	228	20	140
F5	單層	對苯二甲酸乙二酯/對苯二甲酸丁二酯共聚物(對苯二甲酸丁二酯單元為50%)	(無)	217	20	140
F6	2層	結晶性聚醯胺樹脂(總厚的33%)	非晶性聚酯樹脂(總厚的67%)	上層：225 下層：(無明確的熔點)	30	130

【0118】 [表5]

水準	鋼板	化成處理層	樹脂硬化塗膜層	熱可塑性樹脂層	熱熔接溫度(℃)	特性判定結果				備考
						有無壓痕	樹脂硬化塗膜層的形成狀態	在加熱輥的樹脂硬化塗膜厚之附著狀態	耐蝕性	
1	M1	K1－1	J1－1	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
2	M2	K1－1	J1－1	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
3	M4	K1－1	J1－1	F1－1	270	良好	良好	良好	差	比較例
4	M5	K1－1	J1－1	F1－1	270	差	良好	良好	良好	比較例
5	M1	K1－2	J1－1	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
6	M2	K1－2	J1－1	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
7	M4	K1－2	J1－1	F1－1	270	良好	良好	良好	差	比較例
8	M5	K1－2	J1－1	F1－1	270	差	良好	良好	良好	比較例
9	M1	K2－1	J1－1	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
10	M2	K2－1	J1－1	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
11	M4	K2－1	J1－1	F1－1	270	良好	良好	良好	差	比較例
12	M5	K2－1	J1－1	F1－1	270	差	良好	良好	良好	比較例
13	M1	K2－2	J1－1	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
14	M2	K2－2	J1－1	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
15	M4	K2－2	J1－1	F1－1	270	良好	良好	良好	差	比較例
16	M5	K2－2	J1－1	F1－1	270	差	良好	良好	良好	比較例
17	M3	K1－3	J1－1	F1－1	270	良好	差	良好	良好	比較例
18	M3	K1－4	J1－1	F1－1	270	差	良好	良好	劣	比較例
19	M3	K2－3	J1－1	F1－1	270	良好	差	良好	良好	比較例
20	M3	K2－4	J1－1	F1－1	270	差	良好	良好	劣	比較例
21	M3	K3－1	J1－1	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
22	M3	K3－2	J1－1	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
23	M3	K3－3	J1－1	F1－1	270	良好	差	良好	良好	比較例
24	M3	K3－4	J1－1	F1－1	270	差	良好	良好	劣	比較例
25	M3	K4－1	J1－1	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
26	M3	K1－1	J1－4	F1－1	270	差	良好	差	差	比較例
27	M3	K1－1	J2－4	F1－1	270	差	良好	差	差	比較例
28	M3	K1－1	J3－4	F1－1	270	差	良好	差	差	比較例
29	M3	K1－1	J4－4	F1－1	270	差	良好	差	差	比較例
30	M3	K1－1	J1－1	F1－4	270	差	良好	差	差	比較例
31	M3	K1－1	J1－1	F2－4	270	差	良好	差	差	比較例
32	M3	K1－1	J1－1	F3－4	270	差	良好	差	差	比較例

【0119】 [表6]

水準	鋼板	化成處理層	樹脂硬化塗膜層	熱可塑性樹脂層	熱熔接溫度(℃)	特性判定結果				備考
						有無壓痕	樹脂硬化塗膜層的形成狀態	在加熱輥的樹脂硬化塗膜厚之附著狀態	耐蝕性	
33	M3	K4－2	J1－1	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
34	M3	K4－3	J1－1	F1－1	270	良好	差	良好	良好	比較例
35	M3	K4－4	J1－1	F1－1	270	良好	良好	良好	劣	比較例
36	M3	K2－1	J1－2	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
37	M3	K2－1	J2－1	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
38	M3	K2－1	J2－2	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
39	M3	K2－1	J3－1	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
40	M3	K2－1	J3－2	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
41	M3	K2－1	J4－1	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
42	M3	K2－1	J4－2	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
43	M3	K2－2	J1－2	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
44	M3	K2－2	J2－1	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
45	M3	K2－2	J2－2	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
46	M3	K2－2	J3－1	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
47	M3	K2－2	J3－2	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
48	M3	K2－2	J4－1	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
49	M3	K2－2	J4－2	F1－1	270	良好	良好	良好	良好	發明例
50	M3	K2－2	J1－3	F1－1	270	良好	良好	差	差	比較例
51	M3	K2－2	J1－4	F1－1	270	差	良好	劣	差	比較例
52	M3	K2－2	J1－5	F1－1	270	良好	良好	差	差	比較例
53	M3	K2－2	J1－6	F1－1	270	良好	良好	差	差	比較例

【0120】 [表7]

水準	鋼板	化成處理層	樹脂硬化塗膜層	熱可塑性樹脂層	熱熔接溫度(℃)	特性判定結果				備考
						有無壓痕	樹脂硬化塗膜層的形成狀態	在加熱輥的樹脂硬化塗膜厚之附著狀態	耐蝕性	
54	M3	K2－2	J2－3	F1－1	270	良好	良好	差	差	比較例
55	M3	K2－2	J2－4	F1－1	270	差	良好	劣	差	比較例
56	M3	K2－2	J2－5	F1－1	270	良好	良好	差	差	比較例
57	M3	K2－2	J2－6	F1－1	270	良好	良好	差	差	比較例
58	M3	K2－2	J3－3	F1－1	270	良好	良好	差	差	比較例
59	M3	K2－2	J3－4	F1－1	270	差	良好	劣	差	比較例
60	M3	K2－2	J3－5	F1－1	270	良好	良好	差	差	比較例
61	M3	K2－2	J3－6	F1－1	270	良好	良好	差	差	比較例
62	M3	K2－2	J4－3	F1－1	270	良好	良好	差	差	比較例
63	M3	K2－2	J4－4	F1－1	270	差	良好	劣	差	比較例
64	M3	K2－2	J4－5	F1－1	270	良好	良好	差	差	比較例
65	M3	K2－2	J4－6	F1－1	270	良好	良好	差	差	比較例
66	M3	K2－2	J3－1	F1－2	270	良好	良好	良好	良好	發明例
67	M3	K2－2	J3－1	F2－1	240	良好	良好	良好	良好	發明例
68	M3	K2－2	J3－1	F2－2	240	良好	良好	良好	良好	發明例
69	M3	K2－2	J3－1	F3－1	235	良好	良好	良好	良好	發明例
70	M3	K2－2	J3－1	F3－2	235	良好	良好	良好	良好	發明例
71	M3	K2－2	J3－2	F1－2	270	良好	良好	良好	良好	發明例
72	M3	K2－2	J3－2	F2－1	240	良好	良好	良好	良好	發明例
73	M3	K2－2	J3－2	F2－2	240	良好	良好	良好	良好	發明例
74	M3	K2－2	J3－2	F3－1	230	良好	良好	良好	良好	發明例
75	M3	K2－2	J3－2	F3－2	230	良好	良好	良好	良好	發明例
76	M3	K2－2	J3－2	F1－3	270	良好	良好	良好	差	比較例
77	M3	K2－2	J3－2	F1－4	270	差	良好	良好	劣	比較例
78	M3	K2－2	J3－2	F2－3	240	良好	良好	良好	差	比較例

【0121】 [表8]

水準	鋼板	化成處理層	樹脂硬化塗膜層	熱可塑性樹脂層	熱熔接溫度(℃)	特性判定結果				備考
						有無壓痕	樹脂硬化塗膜層的形成狀態	在加熱輥的樹脂硬化塗膜厚之附著狀態	耐蝕性	
79	M3	K2－2	J3－2	F2－4	240	良好	良好	良好	劣	比較例
80	M3	K2－2	J3－2	F3－3	235	良好	良好	良好	差	比較例
81	M3	K2－2	J3－2	F3－4	235	良好	良好	良好	劣	比較例
82	M3	K1－1	J1－1	F1－1	260	良好	良好	良好	劣	比較例
83	M3	K1－1	J1－1	F1－2	260	良好	良好	良好	劣	比較例
84	M3	K1－1	J1－1	F2－1	235	良好	良好	良好	劣	比較例
85	M3	K1－1	J1－1	F2－2	235	良好	良好	良好	劣	比較例
86	M3	K1－1	J1－1	F3－1	225	良好	良好	良好	劣	比較例
87	M3	K1－1	J1－1	F3－2	225	良好	良好	良好	劣	比較例
88	M3	K1－1	J1－1	F3－2	225	良好	良好	良好	劣	比較例
89	M3	K1－1	J1－1	F4	240	良好	良好	良好	劣	比較例
90	M3	K1－1	J1－1	F5	230	良好	良好	良好	劣	比較例
91	M3	K1－1	J1－1	F6	240	良好	良好	良好	劣	比較例

【0122】 如表1~8所顯示，滿足本發明的條件之實施例係全部特性爲優異。另一方面，不滿足本發明的條件之比較例係在若干特性爲較差。

產業上之利用可能性

【0123】 依照上述一實施形態，能夠提供一種具有優異的耐蝕性且壓痕較少之被覆有樹脂之鍍Sn鋼板、其製造方法及製造設備。

【符號說明】

【0124】

1...被覆有樹脂之鍍 Sn 鋼板

10...鋼板

20...鍍 Sn 層

30...化成處理層

40...樹脂硬化塗膜層
50...熱可塑性樹脂層
52...延伸聚酯系薄膜
54...聚酯系樹脂層
150...單層薄膜
250...多層薄膜

I608933
專利案號：105133245

公告本

申請日： 105. 10. 14

申請案號：105133245

IPC分類： 10.14

B32B 15/04 (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01)
C23C 28/00 (2006.01)
B65D 1/12 (2006.01)
B65D 8/16 (2006.01)
B65D 65/42 (2006.01)

【發明摘要】

【中文發明名稱】

被覆有樹脂之鍍Sn鋼板、其製造方法及製造設備

【英文發明名稱】

RESIN-COATED Sn-PLATED STEEL SHEET, THE MANUFACTURING METHOD AND THE MANUFACTURING FACILITY THEREOF

【中文】

一種被覆有樹脂之鍍Sn鋼板，具備：鋼板；鍍Sn層，其係形成在前述鋼板的至少一表面，換算成金屬Sn量而含有0.2~12.0g/m^{2}的Sn；化成處理層，其係形成在前述鍍Sn層的上層，附著量爲2.0~20.0mg/m^{2}且將無機氫氧化物與無機氧化物合計爲含有50~100質量%；樹脂硬化塗膜層，其係形成在前述化成處理層的上層，藉由在150℃~200℃之剛體擺錘型自由衰減振動法而得到之對數衰減率的最大值爲0.15以下，附著量爲0.10~5.00g/m^2；熱可塑性樹脂層，其係形成在前述樹脂硬化塗膜層的上層，具有配向結晶層且厚度爲5~50μ m。

【英文】

A resin-coated Sn-plated steel sheet of the present invention is provided with a steel sheet, a Sn-plated layer which is formed on at least one surface of the steel sheet and which contains Sn in an amount of 0.2 to 12.0 g/m^2 in terms of Sn metal, a chemical treatment layer which is formed as an upper layer of the Sn-plated layer and which has an adhesive amount of 2.0 to 20.0 mg/m^2 and which contains an inorganic hydroxide and an inorganic oxide in a total amount of 50 to 100 mass%, a resin cured coating layer which is formed as an upper layer of the chemical treatment layer and which has a maximum value of a logarithmic decrement measured by a rigid pendulum-type free damping oscillation in a temperature range of 150°C to 200°C is 0.15 or less and which has an adhesive amount of 0.10 to 5.00 g/m^2, and a thermoplastic resin layer which is formed as an upper layer of the resin cured coating layer and which has an oriented crystal layer and which has a thickness of 5 to 50 μm.

【發明申請專利範圍】

【第1項】　一種被覆有樹脂之鍍Sn鋼板，其特徵在於具備：

鋼板；

鍍Sn層，其係形成在前述鋼板的至少一表面，換算成金屬Sn量而含有0.2~12.0g/m^2的Sn；

化成處理層，其係形成在前述鍍Sn層的上層，附著量爲2.0~20.0mg/m^2且將無機氫氧化物與無機氧化物合計爲含有50~100質量%；

樹脂硬化塗膜層，其係形成在前述化成處理層的上層，藉由在150℃~200℃之剛體擺錘型自由衰減振動法而得到之對數衰減率的最大值爲0.15以下，附著量爲0.10~5.00g/m^2；

熱可塑性樹脂層，其係形成在前述樹脂硬化塗膜層的上層，具有配向結晶層且厚度爲5~50μ m；

前述熱可塑性樹脂層係：

只有由熔點爲232℃以上之延伸聚酯系薄膜所構成之單層薄膜、或

將聚酯系樹脂層形成在前述延伸聚酯系薄膜的下層而成之多層薄膜。

【第2項】　如請求項1之被覆有樹脂之鍍Sn鋼板，其中前述熱可塑性樹脂層爲前述單層薄膜；

前述延伸聚酯系薄膜爲聚對苯二甲酸乙二酯樹脂。

【第3項】　如請求項1之被覆有樹脂之鍍Sn鋼板，其

中前述熱可塑性樹脂層爲前述多層薄膜；

前述延伸聚酯系薄膜爲聚對苯二甲酸乙二酯樹脂；

前述聚酯系樹脂層係：

由對苯二甲酸乙二酯單元及間苯二甲酸乙二酯單元所構成，將二羧酸成分設作100mol%時，間苯二甲酸成分小於12mol%，前述間苯二甲酸成分以外的前述二羧酸成分爲對苯二甲酸成分之第1共聚合聚酯樹脂、或者

由對苯二甲酸乙二酯單元及對苯二甲酸丁二酯單元所構成，將二羧酸成分設作100mol%時，前述對苯二甲酸丁二酯單元爲50mol%以下之第2共聚合聚酯樹脂。

【第4項】　一種被覆有樹脂之鍍Sn鋼板的製造方法，其特徵在於具有下列步驟：

鍍敷步驟，其係在鋼板的至少一表面，形成換算成金屬Sn量而含有0.2~12.0g/m^{2}的Sn之鍍Sn層；

化成處理步驟，其係在前述鍍Sn層的上層，形成附著量爲2.0~20.0mg/m^{2}且將無機氫氧化物與無機氧化物合計爲含有50~100質量%之化成處理層；

樹脂硬化塗膜層形成步驟，其係將樹脂塗佈在前述化成處理層表面，藉由烘烤使前述樹脂硬化，來形成藉由在150℃~200℃的溫度下之剛體擺錘型自由衰減振動法而得到之對數衰減率的最大值爲0.15以下、附著量爲0.10~5.00g/m^{2}之樹脂硬化塗膜層；

熱熔接步驟，其係將只有由熔點爲232℃以上之延伸聚酯系薄膜所構成之單層薄膜、或將聚酯系樹脂層形成在前述延伸聚酯系薄膜的下層而成之多層薄膜，藉由使其在比前述延伸聚酯系薄膜的熔點更高10℃以上的溫度熱熔接，來形成在前述樹脂硬化塗膜層的上層具有配向結晶層且厚度爲5~50μ m之熱可塑性樹脂層。

【第5項】　如請求項4之被覆有樹脂之鍍Sn鋼板的製造方法，其中前述熱可塑性樹脂層爲前述單層薄膜；

前述延伸聚酯系薄膜爲聚對苯二甲酸乙二酯樹脂。

【第6項】　如請求項4之被覆有樹脂之鍍Sn鋼板的製造方法，其中前述熱可塑性樹脂層爲前述多層薄膜；

前述延伸聚酯系薄膜爲聚對苯二甲酸乙二酯樹脂；

前述聚酯系樹脂層係：

由對苯二甲酸乙二酯單元及間苯二甲酸乙二酯單元所構成，將二羧酸成分設作100mol%時，間苯二甲酸成分小於12mol%，前述間苯二甲酸成分以外的前述二羧酸成分爲對苯二甲酸成分之第1共聚合聚酯樹脂、或者

由前述對苯二甲酸乙二酯單元及對苯二甲酸丁二酯單元所構成，將二羧酸成分設作100mol%時，前述對苯二甲酸丁二酯單元爲50mol%以下之第2共聚合聚酯樹脂。

【第7項】　如請求項4至6項中任一項之被覆有樹脂之鍍Sn鋼板的製造方法，其中在前述樹脂硬化塗膜層形成

步驟中，將前述樹脂使用逆輥塗佈機、凹版輥塗佈機、噴霧塗佈機、刀刃塗佈機、簾流塗佈機、浸漬式塗佈機的任一種進行塗佈；而且

藉由熱風乾燥或近紅外線加熱將塗佈後的前述樹脂烘烤硬化。

【第8項】　一種被覆有樹脂之鍍Sn鋼板的製造設備，係用以製造如請求項1至3項中任一項之被覆有樹脂的鍍Sn鋼板的製造設備，其特徵在於從上游側起依照順序具備下列裝置：

鍍敷裝置，其係在鋼板的至少一表面形成鍍Sn層；

化成處理裝置，其係在前述鍍Sn層的上層形成化成處理層；

樹脂塗佈裝置，其係將樹脂塗佈在前述化成處理層的上層；

樹脂烘烤硬化裝置，其係設置在前述樹脂塗佈裝置之後段，藉由將塗佈後的前述樹脂進行烘烤硬化來形成樹脂硬化塗膜層；及

熱熔接裝置，其係設置在前述樹脂烘烤硬化裝置之後段且具備加熱輥及層疊輥，來使薄膜熱熔接在前述樹脂硬化塗膜層表面而形成熱可塑性樹脂層。

【指定代表圖】圖 1

【代表圖之符號簡單說明】

1...被覆有樹脂之鍍 Sn 鋼板

10...鋼板

20...鍍 Sn 層

30...化成處理層

40...樹脂硬化塗膜層

50...熱可塑性樹脂層

【特徵化學式】

(無)