



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201532803 A

(43) 公開日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 01 日

(21) 申請案號：103132415 (22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 19 日
 (51) Int. Cl. : *B32B15/09 (2006.01)* *B32B27/18 (2006.01)*
C08G63/183 (2006.01)
 (30) 優先權：2014/02/21 日本 2014-031206
 (71) 申請人：J F E 鋼鐵股份有限公司 (日本) JFE STEEL CORPORATION (JP)
 日本
 (72) 發明人：山中洋一郎 YAMANAKA, YOICHIRO (JP)；北川淳一 KITAGAWA, JUNICHI
 (JP)；中丸裕樹 NAKAMARU, HIROKI (JP)
 (74) 代理人：林志剛
 申請實體審查：有 申請專利範圍項數：5 項 圖式數：2 共 39 頁

(54) 名稱

容器用樹脂被覆金屬板及其製造方法

(57) 摘要

本發明為提供一種確保優異取出性之同時穩定地滿足各種特性的容器用樹脂被覆金屬板。

其係具有成形金屬板為容器時位於成為容器內面之側之以聚酯為主成分的多層構造的樹脂層 (A)。1) 樹脂層 (A) 係包含對苯二甲酸 85mol% 以上；2) 樹脂層 (A) 係由至少 2 層所構成，且與內容物接觸的最上層的樹脂層 (a1) 係含有對最上層的樹脂層 (a1) 而言為 0.10~2.0mass% 的蠟化合物；3) 對於最上層的樹脂層 (a1) 之斷面，使用與樹脂層 (a1) 表面為平行方向之雷射偏光面來測定時，拉曼譜帶 (Raman band) 強度比 (I_{1720}/I_{1615}) 之最大值係 0.45 以上 0.80 以下之範圍；4) 最上層的樹脂層 (a1) 的厚度係 0.5 μ m 以上 10 μ m 以下；5) 除去最上層的樹脂層 (a1) 的厚度後，樹脂層 (A) 的厚度係 5 μ m 以上 20 μ m 以下。

發明摘要

※申請案號：103132415

※申請日：103年09月19日

※IPC分類：

B32B 15/09 (2006.01)
27/18
C08G 63/183

【發明名稱】(中文/英文)

容器用樹脂被覆金屬板及其製造方法

【中文】

本發明為提供一種確保優異取出性之同時穩定地滿足各種特性的容器用樹脂被覆金屬板。

其係具有成形金屬板為容器時位於成為容器內面之側之以聚酯為主成分的多層構造的樹脂層(A)。1) 樹脂層(A)係包含對苯二甲酸 85mol%以上；2) 樹脂層(A)係由至少2層所構成，且與內容物接觸的最上層的樹脂層(a1)係含有對最上層的樹脂層(a1)而言為0.10~2.0mass%的蠟化合物；3) 對於最上層的樹脂層(a1)之斷面，使用與樹脂層(a1)表面為平行方向之雷射偏光面來測定時，拉曼譜帶(Raman band)強度比(I_{1720}/I_{1615})之最大值係0.45以上0.80以下之範圍；4) 最上層的樹脂層(a1)的厚度係0.5 μm 以上10 μm 以下；5) 除去最上層的樹脂層(a1)的厚度後，樹脂層(A)的厚度係5 μm 以上20 μm 以下。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

容器用樹脂被覆金屬板及其製造方法

【技術領域】

[0001] 本發明係關於例如用於食品罐頭的罐身及蓋子等的容器用樹脂被覆金屬板。

【先前技術】

[0002] 以往，以提昇耐蝕性、耐久性、耐候性等為目的，對用於食品罐頭的金屬罐頭用原材料的無錫鋼（TFS）及鋁等金屬板施行塗裝。但施行該塗裝之技術，存在著所謂：不僅燒結步驟為複雜，且需要大量處理時間，進而排放大量溶劑的問題。

因此，為了解決該等問題，開發了在已加熱的金屬板上層合熱塑性樹脂薄膜而形成的樹脂被覆金屬板來代替塗裝金屬板，目前，以作為飲料罐頭用原材料為中心而廣泛使用於工業上。

[0003] 然而，將樹脂被覆金屬板使用於食品罐頭用途時，從容器內取出內容物之際，內容物會堅固地附著於容器內面，而具有所謂不易取出內容物的問題。該問題係與消費者的購買欲望有著密切關係，因而在確保消費者的購買欲望而言為極重要之問題。雖如此，但以往的樹脂被

覆金屬板，極少有對於改善內容物之取出容易性進行檢討。

[0004] 因此，本發明人對於確保內容物之取出性進行重複深入研究之結果，使特定蠟添加於聚酯樹脂中，並使存在於樹脂表面，可對於富含脂肪成分的內容物（肉、蛋、碳水化合物的混合物等）確保良好的特性，並將此申請為專利文獻 1。

[0005] 又，藉由後續的檢討加以改良，即使是對於蛋白質之含有率高、附著性強的內容物（便餐肉（luncheon meat）等），亦可得到優異的內容物取出性，並將此申請為專利文獻 2、3。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0006]

〔專利文獻 1〕日本特開 2001-328204 號公報

〔專利文獻 2〕日本特開 2007-55687 號公報

〔專利文獻 3〕日本特開 2008-188918 號公報

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

[0007] 然而，以專利文獻 1 所記載的技術時，對於便餐肉或鮭魚等蛋白質之含有率為高的內容物，由於其強附著性，故確保良好的內容物取出性有不足之情形。

[0008] 以專利文獻 2 所記載的技術，即使是對於蛋

白質之含有率高、附著性強的內容物，亦可確保優異的取出性。但是，為了穩定地得到優異性能，必須將疏水基為多的低能量物質，以 10~25mass%左右添加至樹脂層中，使其與內容物直接接觸。由於必須導入相對大量的添加劑，而樹脂層之組成為限定，必然地會成為由複數個樹脂層所構成者。因此，於樹脂層間之不整合為無法避免，層間之密合性具有改善之餘地。

[0009] 與專利文獻 2 相同地，以專利文獻 3 所記載的技術亦由複數個樹脂層所構成，藉由將脂肪酸醯胺，以 15~20mass%添加於與內容物接觸的最上層的樹脂層中，而確保優異的內容物取出性，樹脂層間之密合性具有改善之餘地。

[0010] 本發明即為解決上述問題點而完成之發明，本發明之目的，係以提供對於各種的內容物為可確保優異的取出性，同時穩定地滿足容器用原材料所要求的各種特性的容器用樹脂被覆金屬板。

[解決課題之手段]

[0011] 本發明人為了解決上述課題經深入研究檢討。其結果得到下述見解：著眼於容器用樹脂被覆金屬板的容器成形後成為容器內面側之樹脂層（A），該樹脂層（A）之中，將蠟化合物添加於與內容物接觸的最上層的樹脂層（a1）中，且藉由控制最上層的樹脂層（a1）之結晶構造，可得到優異的內容物取出性、及滿足其他要求特

5

性（密合性、成形性、耐蝕性等）的容器用樹脂被覆金屬板。

[0012] 本發明即有基於上述見解而完成者，其主旨如同下述。

〔1〕.一種容器用樹脂被覆金屬板，其係具有金屬板、及成形該金屬板為容器時位於成為容器內面之側之以聚酯為主成分的多層構造的樹脂層（A），其特徵為：

1) 前述樹脂層（A）係包含對苯二甲酸 85mol%以上；

2) 前述樹脂層（A）係由至少 2 層所構成，且與內容物接觸的最上層的樹脂層（a1）係含有對前述最上層的樹脂層（a1）而言為 0.10~2.0mass%的蠟化合物；

3) 對於前述最上層的樹脂層（a1）之斷面，使用與樹脂層（a1）表面為平行方向之雷射偏光面來測定時，拉曼譜帶（Raman band）強度比（ I_{1720}/I_{1615} ）之最大值係 0.45 以上 0.80 以下之範圍；

4) 前述最上層的樹脂層（a1）的厚度係 0.5 μm 以上 10 μm 以下；

5) 除去前述最上層的樹脂層（a1）的厚度後，前述樹脂層（A）的厚度係 5 μm 以上 20 μm 以下。

〔2〕.如前述〔1〕之容器用樹脂被覆金屬板，其中，前述蠟化合物係含有卡拿巴蠟（carnauba wax）。

〔3〕.如前述〔1〕或〔2〕之容器用樹脂被覆金屬板，其中，成形前述金屬板為容器時位於成為容器外面之側係具

有以聚酯為主成分的多層構造的樹脂層（B），該樹脂層（B）中除去最上層後的樹脂層（b1）係含有作為著色顏料的二氧化鈦、雙偶氮系有機顏料中任一種。

〔4〕.如前述〔3〕之容器用樹脂被覆金屬板，其中，前述樹脂層（b1）中的樹脂係混合下述聚酯（1）及聚酯（2）之組成物，且該聚酯（1）之比率係 60mass%以下，該聚酯（2）之比率係 40mass%以上；

聚酯（1）：由聚對苯二甲酸乙二酯或共聚成分之含有率為未滿 6mol%的共聚聚對苯二甲酸乙二酯所組成；

聚酯（2）：由聚對苯二甲酸丁二酯所組成。

〔5〕.一種容器用樹脂被覆金屬板之製造方法，其係前述〔1〕～〔4〕中任一項之容器用樹脂被覆金屬板之製造方法，其特徵為

對於最上層的樹脂層（a1）之斷面，使用與樹脂層（a1）表面為平行方向之雷射偏光面來測定時，以拉曼譜帶（Raman band）強度比（ I_{1720}/I_{1615} ）之最大值成為 0.45 以上 0.80 以下之範圍之方式來決定樹脂層形成條件。

〔發明的效果〕

[0013] 藉由本發明，可得到對於各種的內容物為具有優異取出性的容器用樹脂被覆金屬板。又，本發明的容器用樹脂被覆金屬板，可穩定地滿足作為食品罐頭用原材料所要求的眾多特性。

【圖式簡單說明】

[0014]

〔圖 1〕圖 1 為表示金屬板之層合裝置之重要部份之圖（實施例 1）。

〔圖 2〕圖 2 為表示容器用樹脂被覆金屬板之斷面構造之圖（實施例 1）。

【實施方式】

〔實施發明之的最佳形態〕

[0015] 以下，對於本發明的容器用樹脂被覆金屬板進行詳細說明。

首先，對於在本發明所使用的金屬板進行說明。

作為本發明的金屬板，可使用作為罐用材料而廣泛使用的鋁板或軟鋼板等。尤其，以形成有下層由金屬鉻所構成、上層由氫氧化鉻所構成的二層皮膜的表面處理鋼板（即 TFS）等為最佳。

關於 TFS 的金屬鉻層、氫氧化鉻層的附著量，未特別限定，但就加工後密合性、耐蝕性的觀點而言，均以 Cr 換算計，較佳設為金屬鉻層為 $70\sim 200\text{mg}/\text{m}^2$ ，氫氧化鉻層為 $10\sim 30\text{mg}/\text{m}^2$ 的範圍。

〔成為容器內面側的樹脂層（A）的組成〕

然後，在本發明，成形金屬板為容器時位於成為容器

內面之側係具有以聚酯為主成分的多層構造的樹脂層 (A)。此樹脂層 (A)，其特徵係由二羧酸成分及二醇成分所組成的聚合物，並包含對苯二甲酸 85mol%以上來作為二羧酸成分。當對苯二甲酸未滿 85mol%時，樹脂之熔點會下降，因容器成形時之摩擦熱而樹脂會軟化，有產生薄膜刮傷 (scrape) 等損傷之虞。又，即使在容器成形後的殺菌釜滅菌處理中，樹脂層亦有被水蒸氣侵蝕，在濕潤環境下的密合性有劣化之虞。

[0016] 作為對苯二甲酸以外的二羧酸成分，可舉例如：間苯二甲酸、萘二羧酸、二苯基二羧酸、5-鈉磺酸基間苯二甲酸 (5-sodium sulfoisophthalic acid)、鄰苯二甲酸等的芳香族二羧酸、草酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、二聚酸、馬來酸、富馬酸等的脂肪族二羧酸、環己烷二羧酸等的脂環族二羧酸、對羥苯甲酸等的羥基羧酸等。

[0017] 作為二醇成分，可舉例如：乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、新戊二醇等的脂肪族二醇、環己烷二甲醇等的脂環族二醇、雙酚 A、雙酚 S 等的芳香族二醇等。其中，該等二醇成分之中，較佳為乙二醇。尚，該等二羧酸成分、二醇成分可併用 2 種以上。

〔蠟化合物〕

又，在本發明，前述樹脂層 (A)，其特徵係由至少 2 層所構成，且與內容物接觸的最上層的樹脂層 (a1) 係含有對前述最上層的樹脂層 (a1) 而言為 0.10~2.0mass%

5

的蠟化合物。添加蠟化合物之目的，係使樹脂層（A）之表面自由能量下降，藉由添加蠟化合物，使得內容物難以附著於樹脂層（A），而提昇內容物之取出性。限定為0.10mass%以上之理由，當未滿0.10mass%時，會變得缺乏上述效果，因而內容物之取出性會變差。又，限定為2.0mass%以下之理由，當超過2.0mass%時，樹脂層間之密合性變差之可能性為高，又，樹脂層（A）之成膜本身會變得困難，因而生產性會變差。

[0018] 作為所添加的蠟化合物之成分，可使用有機・無機潤滑劑。其中，以植物蠟之一的天然蠟的卡拿巴蠟（carnauba wax）為合適。含有卡拿巴蠟的聚酯樹脂，將指定量的蠟調配至聚酯中後，可藉由一般的製造法來製造。

[樹脂層（a1）的結晶構造]

更，前述最上層的樹脂層（a1），其特徵係對於最上層的樹脂層（a1）之斷面，使用與樹脂層（a1）為平行方向之雷射偏光面來測定時，拉曼譜帶（Raman band）強度比（ I_{1720}/I_{1615} ）之最大值係0.45以上0.80以下之範圍。在此， I_{1720} 為藉由雷射拉曼分光法測得來自羰基C-O伸縮的 $1720\text{cm}^{-1}\pm 10\text{cm}^{-1}$ 附近的拉曼譜帶強度。 I_{1615} 為藉由雷射拉曼分光法測得來自聚酯樹脂的苯環C=C伸縮的 $1615\text{cm}^{-1}\pm 10\text{cm}^{-1}$ 附近的拉曼譜帶強度。

[0019] 在此，來自羰基C-O伸縮的 $1720\text{cm}^{-1}\pm 10\text{cm}^{-1}$

附近的拉曼譜帶，當聚酯的結晶化度變高時，二羧酸會配位於反位置（trans position），因而拉曼譜帶強度（ I_{1720} ）有變大之傾向。因此，當拉曼譜帶強度比（ I_{1720}/I_{1615} ）越大時，存在於與樹脂層（a1）表面為平行方向的聚酯結晶會變多；另一方面，當拉曼譜帶強度比（ I_{1720}/I_{1615} ）越小時，存在於與樹脂層表面為平行方向的聚酯結晶會變少。

[0020] 本發明人經深入研究之結果得知，藉由控制樹脂層（a1）的結晶構造，使拉曼譜帶強度比（ I_{1720}/I_{1615} ）之最大值成為 0.45 以上 0.80 以下之範圍之方式，可使內容物取出性飛躍性提昇。該理由如下所示。

添加於樹脂層（a1）內的卡拿巴蠟等的蠟化合物之結晶晶格，相較於樹脂層（a1）之主成分之聚酯之結晶晶格為大，因而無法存在於聚酯之結晶區域內。因此，蠟化合物變得僅存在於聚酯的非晶區域內。構成樹脂層（a1）的聚酯樹脂，該玻璃轉移溫度（ T_g ）約為 70°C ，於此溫度（約 70°C ）以下時，分子鏈之運動會被凍結，因而蠟化合物會固定化於非晶區域內。因此，在至形成容器、並將內容物填充·密閉為止之步驟中，樹脂層（a1）之構造為穩定，蠟化合物亦停留於樹脂層（a1）內的非晶區域中。但是，在殺菌釜滅菌處理步驟中，當容器被加熱至 $120\sim 130^{\circ}\text{C}$ 左右時，構成聚酯樹脂之非晶區域的分子鏈會開始布朗運動（Brownian movement），伴隨於此，在聚酯樹脂內蠟化合物會變得可移動。相較於聚酯樹脂，由於

蠟化合物之表面自由能量為低，故蠟化合物會擴散至樹脂層（a1）之表面，並進行濃化。藉此，樹脂層（a1）之表面自由能量會下降，而內容物取出性變得良好。藉由促進蠟化合物之對於樹脂層（a1）表面之濃化，使得內容物取出性提昇。

[0021] 為了促進蠟化合物之表面濃化，必須控制構成樹脂層（a1）的聚酯樹脂之結晶構造。亦即，必須使樹脂層（a1）內的蠟化合物以能平滑地擴散於表面之方式，來設定結晶構造。

[0022] 發明人經檢討之結果得知，使相對於樹脂層（a1）表面為平行方向排列的結晶量增加時，蠟化合物之表面濃化量會顯著下降。此係由於，對於蠟之擴散方向而言結晶為於垂直方向排列，因而恰如作為擴散阻障而產生機能之故。另一方面，如此般地配列的結晶，亦具有作為成為殺菌釜白化之原因的水蒸氣、或成為腐蝕之原因的氯離子、水、氧等的阻障層（barrier layer）之機能。因此，結晶量必須控制在可使要求特性達均衡之範圍內。

[0023] 因此，在本發明，將對於樹脂層（a1）之斷面，使用與樹脂層（a1）表面為平行方向之雷射偏光面來測定時，拉曼譜帶強度比（ I_{1720}/I_{1615} ）之最大值規定為 0.45 以上 0.80 以下之範圍。藉由設為此範圍，蠟化合物之表面濃化會變得平滑，可得到優異的內容物取出性，同時對於水蒸氣或腐蝕因子可確保充分的阻障性。另一方面，當拉曼強度比（ I_{1720}/I_{1615} ）未滿 0.45 時，由於結晶

量不足，阻障性會下降，有產生殺菌釜白化或耐蝕性劣化之虞。另一方面，超過 0.80 時，結晶量會變得過度，由於蠟化合物之表面濃化會受到阻礙，而無法得到充分的內容物取出性。又，由於會失去樹脂層之柔軟性，故成形性等會變差。

〔樹脂層 (a1) 的厚度〕

樹脂層 (a1) 的厚度，以設為 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下之範圍。蠟化合物的添加量，係對於樹脂層 (a1) 而言限定為 2.0mass% 以下，因而，當樹脂層 (a1) 的厚度未滿 $0.5\mu\text{m}$ 時，蠟的含有量本身會不足，無法得到充分的內容物取出性。另一方面，超過 $10\mu\text{m}$ 時，對樹脂層 (A) 的樹脂層 (a1) 之比率會變得過度，樹脂層 (A) 與金屬板的密合性、或樹脂層 (A) 的成形性、耐蝕性等的機能有下降之虞。因此，將樹脂層 (a1) 的厚度設為 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下。

〔除去最上層的樹脂層 (a1) 的厚度後的樹脂層 (A) 的厚度〕

除去最上層的樹脂層 (a1) 的厚度後的樹脂層 (A) 的厚度，係設為 $5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下。樹脂層 (A) 之中，將除去最上層的樹脂層 (a1) 後的下層的樹脂層設為 a2 時，當厚度未滿 $5\mu\text{m}$ 時，樹脂層 (a2) 連用來確保與金屬板之密合性之同時保持與樹脂層 (a1) 之界面密合性

的樹脂強度都無法保持。另一方面，超過 $20\mu\text{m}$ 時，不僅對於飲料罐頭用原材料或食品罐頭用原材料所要求的機能無法期望更進一步的改善，亦只會導致樹脂成本之上昇。因此，除去最上層的樹脂層（a1）的厚度後的樹脂層（A）的厚度（亦即，樹脂層（a2）的厚度），係設為 $5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下。

〔成為容器外面側的樹脂層（B）的組成〕

較佳為成形金屬板為容器時位於成為容器外面之側係具有以聚酯為主成分的多層構造的樹脂層（B），樹脂層（B）中除去最上層後的樹脂層（b1）係含有作為著色顏料的二氧化鈦、雙偶氮系有機顏料中任一種。對於成為容器外面側的樹脂層，係要求即使是容器成形後或殺菌釜滅菌處理後亦可維持外觀上之美觀。因此，為了賦予設計性，作為著色顏料，較佳含有二氧化鈦、雙偶氮系有機顏料中任一種。

[0024] 以聚酯為主成分的樹脂層（B），較佳由二羧酸成分及二醇成分所組成的聚合物，並包含對苯二甲酸 85mol% 以上來作為二羧酸成分。當對苯二甲酸未滿 85mol% 時，樹脂之熔點會下降，因容器成形時之摩擦熱而樹脂會軟化，有產生薄膜刮傷等損傷之虞。又，即使在容器成形後的殺菌釜滅菌處理中，樹脂層亦有被水蒸氣侵蝕，在濕潤環境下的密合性有劣化之虞。

[0025] 作為對苯二甲酸以外的二羧酸成分，可舉例

如：間苯二甲酸、萘二羧酸、二苯基二羧酸、5-鈉磺酸基間苯二甲酸、鄰苯二甲酸等的芳香族二羧酸、草酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、二聚酸、馬來酸、富馬酸等的脂肪族二羧酸、環己烷二羧酸等的脂環族二羧酸、對羥苯甲酸等的羥基羧酸等。

[0026] 作為二醇成分，可舉例如：乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、新戊二醇等的脂肪族二醇、環己烷二甲醇等的脂環族二醇、雙酚 A、雙酚 S 等的芳香族二醇等。其中，該等二醇成分之中，較佳為乙二醇、丁二醇。尚，該等二羧酸成分、二醇成分可併用 2 種以上。

[0027] 為了賦予成為容器外面側的多層構造的樹脂層（B）具有光輝性的金色的發色，於樹脂層（B）的最上層除外的樹脂層（b1）中，較佳添加作為著色顏料的雙偶氮系有機顏料。該等顏料為呈現黃色，但由於具有透明性，故可利用金屬板之光澤而效率良好地得到金色的光輝色。

[0028] 一般而言，作為施行高透明度的著色的方法，已知有使用油溶性染料的方法，但作為該等缺點之一，舉例如轉移性（著色料從已著色的樹脂中溶出）。

此係由於，油溶性染料為溶解於被著色樹脂中之故，在歷經殺菌釜滅菌處理般的熱歷程時，會浮出於樹脂表面之現象（滲出）。但是，雙偶氮系有機顏料，一般而言以作為粒子而存在於樹脂中，故可大幅抑制轉移性。

[0029] 作為黃色顏料，較佳將雙偶氮系有機顏料予以適用，其中，特別適合使用 C.I.Pigment Yellow 180。其係 FDA (Food and Drug Administration: 美國食品藥品管理局) 已登記之顏料，安全性優異，以及可得到優異色調之故。作為添加量，相對於樹脂層 (B) 之總量，較佳為 0.1mass% 以上 20.0mass% 以下。當未滿 0.1mass% 時，缺乏發色，而無法得到較佳的色調。相反地，當超過 20.0mass% 時，變得缺乏樹脂的透明性，有成為缺乏光輝色的色調的可能性。作為顏料的粒徑，較佳為未滿 1 μ m。1 μ m 以上時，由於有失去聚酯樹脂的透明性的可能性，故不宜。又，作為分散劑，可使用硬脂酸鎂等的高級脂肪酸金屬鹽。使用分散劑時，可得到更均勻且高透明性的色調。

[0030] 除了黃色顏料以外，藉由添加白色顏料，可遮蔽基底的金屬光澤，同時使印刷面鮮銳化，可得到良好的外觀。作為所添加的顏料，於容器成形後必須為可發揮優異的設計性，就該觀點而言，適合使用二氧化鈦。由於著色力強、延展性亦高，故即使是容器成形後亦可確保良好的設計性，故為宜。作為添加量，相對於樹脂層 (B) 之總量，較佳為 10.0mass% 以上 30.0mass% 以下。當未滿 10.0mass% 時，缺乏發色，而無法得到較佳的色調。相反地，當超過 30.0mass% 時，會損及樹脂層 (B) 的柔軟性，有無法追循容器成形之情形。

[0031] 樹脂層 (b1) 的厚度，就設計性之觀點而

言，較佳為 $5\mu\text{m}$ 以上。當未滿 $5\mu\text{m}$ 時，相對於厚度的顏料含有量變得過度，缺乏顏料的分散性，有成為欠缺透明性的樹脂層的情形。又，亦有阻礙樹脂層 (b1) 的機械特性的可能性。

[0032] 如同前述，作為在本發明所使用的樹脂層 (B) 之構成，較佳由 2 層以上的樹脂層所構成的多層構造，並於最上層 (2 層之情形時，係含有顏料的樹脂層 (b1) 之上層) 形成未含有顏料的樹脂層 (b2)。藉由將樹脂層 (b2) 形成於最上層 (2 層之情形時，係顏料的含有量高的樹脂層 (b1) 之上層)，可確實抑制在殺菌釜處理過程中的顏料之滲出。滲出由於是顏料在聚酯樹脂內擴散之現象，未含有顏料的樹脂層 (b2) (亦即，透明層 (clear layer)) 係機能作為擴散阻障，因而妨礙顏料之移動至樹脂層表面。在此，樹脂層 (b2) 的厚度較佳為 $1.5\mu\text{m}$ 以上。當考量現今對於食品罐頭所施行的殺菌釜處理之熱歷程為達到 120°C 以上、1 小時以上時，未滿 $1.5\mu\text{m}$ 有顏料溶出之虞。

[0033] 作為在本發明所使用的樹脂層 (B) 之多層構造，並不限定於 2 層構造。更佳例如設為 3 層構造 (密合層與樹脂層 (b1) 與樹脂層 (b2))：於樹脂層 (b1) 與金屬板之間具有密合層，該密合層位於與金屬板密合之側且與金屬板為具優異的密合性。作為密合層，以與金屬板之密合性為良好，並與密合層之上層中所包含的聚對苯二甲酸乙二酯為具有相溶性者為合適。容器外面側中，就成

本面、容易含有染料（如後述）之觀點而言，亦可使用如環氧苯酚（epoxy phenol）等的接著劑作為密合層。又，例如，當含有顏料之層直接接觸於金屬板，而有密合性變差之情形時，亦可使用在與金屬板密合之側以具有未含有顏料之透明層之 3 層構造。

[0034] 作為樹脂層（b1）的組成，較佳為混合「聚對苯二甲酸乙二酯或共聚合成分之含有率為未滿 6mol%的共聚合聚對苯二甲酸乙二酯」（以下有稱為「聚酯（1）」之情形）、與「聚對苯二甲酸丁二酯」（以下有稱為「聚酯（2）」之情形）之聚酯組成物，且聚酯（1）之比率為 60mass%以下，聚酯（2）之比率為 40mass%以上。藉由設為如此般的樹脂組成，在食品罐頭用途為必須的殺菌釜滅菌處理中，可維持與金屬板之密合性，且可抑制因水蒸氣在樹脂層內的凝結所造成的樹脂變色。當聚酯（2）的比率未滿 40mass%，以 120℃以上的高溫且施行長時間（1 小時以上）的殺菌釜滅菌處理時，無法抑制水蒸氣的凝結，而於樹脂層內形成液胞。此（液胞）即使是殺菌釜滅菌處理後亦會殘留於樹脂層內，因而導致可視光的散射，使得樹脂的外觀變化，有設計性會下降之虞。另一方面，當聚酯（2）的比率較 70mass%為大時，雖然可抑制上述殺菌釜滅菌處理時的樹脂變色，但樹脂的耐熱性或機械特性有劣化之傾向，因罐加工時的應力或摩擦熱等的影響，樹脂有受傷之虞。又，聚酯（2）的 Tg 為 40℃左右，相較於聚酯（1）為低，因而若是曝露於超過常溫

的溫度下之情形，由於樹脂的阻障性會大幅下降，故耐蝕性有大幅劣化之虞。因此，聚酯（2）的比率較佳為40mass%以上，又較佳為40mass~70mass%，更佳為45~65mass%，又更佳為50~60mass%之範圍。

[0035] 尚，在不損及發明效果的範圍內，聚酯（1）亦可含有共聚成分。作為共聚成分，列舉例如：間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、萘二羧酸等的芳香族二羧酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸等的脂肪族二羧酸、環己烷二羧酸等的脂環族二羧酸等。該等之中，就成形性之觀點而言，以間苯二甲酸為最合適。

[0036] 聚酯（2），係以對苯二甲酸成分與1,4-丁二醇成分作為主成分聚縮合而成者，在不損及本發明的效果的範圍內，亦可共聚其他成分。此共聚成分，可為酸成分，亦可為醇成分。作為共聚酸成分，可示例如：間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、萘二羧酸等的脂肪族二羧酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸等的脂肪族二羧酸、環己烷二羧酸等的脂環族二羧酸等。該等之中，較佳為間苯二甲酸、2,6-萘二羧酸或己二酸。作為共聚醇成分，舉例如：乙二醇、己二醇等的脂肪族二醇、環己烷二甲醇等的脂環族二醇等。該等可單獨或二種以上使用。共聚成分的比例，以設為未滿5mol%，就成形性之觀點而言為宜。

[樹脂層（b2）的組成]

樹脂層（b2），較佳由二羧酸成分及二醇成分所組成的聚合物，並包含對苯二甲酸 85mol%以上來作為二羧酸成分。當對苯二甲酸未滿 85mol%時，樹脂之熔點會下降，因容器成形時之摩擦熱而樹脂會軟化，有產生薄膜刮傷等損傷之虞。又，即使在容器成形後的殺菌釜滅菌處理中，樹脂層亦有被水蒸氣侵蝕，在濕潤環境下的密合性有劣化之虞。

[0037] 作為對苯二甲酸以外的二羧酸成分，可舉例如：間苯二甲酸、萘二羧酸、二苯基二羧酸、5-鈉磺酸基間苯二甲酸、鄰苯二甲酸等的芳香族二羧酸、草酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸、二聚酸、馬來酸、富馬酸等的脂肪族二羧酸、環己烷二羧酸等的脂環族二羧酸、對羥苯甲酸等的羥基羧酸等。

[0038] 作為二醇成分，可舉例如：乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、新戊二醇等的脂肪族二醇、環己烷二甲醇等的脂環族二醇、雙酚 A、雙酚 S 等的芳香族二醇等。其中，該等二醇成分之中，較佳為乙二醇、丁二醇。尚，該等二羧酸成分、二醇成分可併用 2 種以上。

〔製造方法〕

接下來，對於本發明的容器用樹脂被覆金屬板的製造方法進行說明。

首先，對於被覆於金屬板的多層構造的樹脂層（A）

(B) (亦包含薄膜之情形) 的製造方法進行說明。

關於樹脂層(薄膜)的製造方法未特別限定。例如，因應所需將各聚酯樹脂乾燥後，供給於習知的熔融層合擠出機，從狹縫狀的模頭擠出成為薄片狀，藉由外加靜電等的方式使密合於鑄造滾筒上，予以冷卻固化而得到未拉伸薄膜(薄片)。得到多層薄膜之情形時，將目的之樹脂投入至層合擠出機中，而得到多層構成的未拉伸薄膜。藉由將此未拉伸薄膜以朝長邊方向(longitudinal direction)及寬度方向(width direction)拉伸，而得到雙軸拉伸薄膜。拉伸倍率可因應作為目的之薄膜之配向度、強度、彈性率等而任意設定。就薄膜之品質之點而言，較佳為藉由拉幅機方式者，以於長邊方向拉伸後再於寬度方向拉伸的「逐次雙軸拉伸方式」、或將長邊方向、寬度方向以約同等拉伸的「同時雙軸拉伸方式」為較佳。

[0039] 接著，對於將樹脂層(薄膜)層合至金屬板以製造樹脂被覆金屬板之方法之一例進行說明。

在本發明，可使用例如將金屬板加熱至超過薄膜之熔點之溫度，使用壓著輥(以下稱為層合輥)，使樹脂薄膜接觸於金屬板之兩面並使熱熔合之方法(以下稱為層合)。此時，關於容器成形後的成為容器內面側的薄膜，係將未添加蠟化合物的樹脂層(a2)接觸於金屬板並使熱熔合。

[0040] 關於層合條件，以可得到本發明所規定的樹脂層之方式來予以適當設定。例如，首先，層合開始時的

金屬板的表面溫度，係設為與金屬板接觸的樹脂層的 T_m （熔點）（ $^{\circ}\text{C}$ ）以上。具體而言，控制於樹脂層的 $T_m \sim T_m + 40^{\circ}\text{C}$ 之範圍。藉由將金屬板的表面溫度設為樹脂層的 T_m 以上，樹脂層會熔融並於金屬板表面上濕潤，可確保與金屬板的良好密合性。另一方面，當超過 $T_m + 40^{\circ}\text{C}$ 時，樹脂層的熔融會變得過度，樹脂層有附著於層合輓之虞，同時難以將表層的樹脂層（a1）之結晶構造控制於本發明的規定範圍內。較佳為 $T_m \sim T_m + 25^{\circ}\text{C}$ ，更佳為 $T_m \sim T_m + 15^{\circ}\text{C}$ 。

[0041] 為使樹脂層（A）的最上層（亦即，樹脂層（a1））之結晶構造控制於適當狀態，係調整層合輓的表面溫度。具體而言，將層合輓的表面溫度控制於樹脂層（a1）的 $T_g \sim T_g + 60^{\circ}\text{C}$ 之範圍。當然地，與層合輓的接觸時間的調整亦為重要因素。接觸時間以控制於 $10 \sim 25 \text{ msec}$ 之範圍。藉由調整層合輓的表面溫度、及接觸時間如上述之範圍，可實現本發明所規定的樹脂層（a1）之結晶構造。

[0042] 更，於進行層合之前，較佳進行樹脂層（A）、（B）之加熱。藉由事先將樹脂層軟化放置，可使於層合時的樹脂層斷面內的溫度分布成為更均勻者。藉此，樹脂層斷面內之結晶構造，亦由於在從與金屬板的界面至表層為止的構造變化得以緩和，得知可發揮更均質的性能。具體而言，較佳將層合前的樹脂層（A）、（B）的溫度控制於 $T_g + 30^{\circ}\text{C} \sim T_g + 100^{\circ}\text{C}$ 之範圍。

[0043] 層合結束後，迅速地進行淬冷（quench），以固定樹脂層之結晶構造。至淬冷的時間，較佳為 5 秒以內，淬冷的水溫只要設為 T_g 以下即可。

[0044] 尚，在本發明，較佳將樹脂層成形為薄膜後被覆於金屬板。若未將樹脂層成形為薄膜，而將樹脂層熔融並藉由熔融擠出疊層以被覆於金屬板表面時，亦有無法達成本發明所規定的結晶構造之情形。

[實施例]

[實施例 1]

[0045] 以下對於本發明的實施例進行說明。

（金屬板的製造方法）

對施行了冷軋、退火、調質壓延的由厚度 0.18mm、寬度 977mm 所組成的鋼板進行脫脂、酸洗後，進行鍍鉻，以製造鍍鉻鋼板（TFS）。鍍鉻，係以在包含 CrO_3 、 F^- 、 SO_4^{2-} 的鍍鉻浴中鍍鉻，並中間沖洗後，在包含 CrO_3 、 F^- 的化成處理液中電解。此時，調整電解條件（電流密度・電氣量等），將金屬鉻附著量及氫氧化鉻附著量調整成以 Cr 換算計分別為 $120\text{mg}/\text{m}^2$ 、 $15\text{mg}/\text{m}^2$ 。

[0046]

（容器內面側的樹脂被覆用薄膜的製造方法）

將表 1 中所示酸成分及二醇成分，以表 1 中所示比率聚合而得聚酯樹脂，將蠟化合物調配至前述聚酯樹脂中使

成為樹脂組成物，依照常法將此樹脂組成物乾燥、熔融並藉由 T 模頭共擠出後，使其於冷卻滾筒上冷卻固化而得到未拉伸薄膜，之後進行雙軸拉伸・熱固定而得到雙軸拉伸聚酯薄膜（A）。

[0047]

（容器外面側的樹脂被覆用薄膜的製造方法）

將表 2 中所示酸成分及二醇成分，以表 2 中所示比率聚合而得聚酯樹脂，將著色顏料調配至前述聚酯樹脂中使成為樹脂組成物，依照常法將此樹脂組成物乾燥、熔融並藉由 T 模頭共擠出後，使其於冷卻滾筒上冷卻固化而得到未拉伸薄膜，之後進行雙軸拉伸・熱固定而得到雙軸拉伸聚酯薄膜（B）。

[0048]

（容器用樹脂被覆金屬板的製造方法）

使用如圖 1 所示的金屬帶的層合裝置，將前述所得的鍍鉻鋼板 1 以金屬帶加熱裝置 2 加熱，利用層合輥 3，於前述鍍鉻鋼板 1 的一面層合（熱熔合）容器成形後成為容器內面側的聚酯薄膜（A），同時於另一面層合（熱熔合）成為容器外面側的聚酯薄膜（B）。

將聚酯薄膜（A）層合至金屬板時，除了一部份的比較例以外，金屬板的表面溫度為控制於構成聚酯薄膜（A）的聚酯樹脂層（a1）的 $T_m \sim T_m + 40^\circ\text{C}$ 的範圍。又，層合輥 3 的表面溫度，係設為聚酯薄膜（A）的 $T_g \sim T_g + 60^\circ\text{C}$ 的範圍；與金屬板的接觸時間，係設為 10~15msec 的範

圍。尚，表 1 中所記載的樹脂的 T_g 幾乎無差別，為 75°C 左右。層合輥 3 為內部水冷式，藉由將冷卻水循環至輥內，以謀求控制薄膜接著中的溫度。層合前的樹脂層的溫度，係設為聚酯薄膜（A）的 $T_g+30^\circ\text{C} \sim T_g+100^\circ\text{C}$ 之範圍，以謀求樹脂層斷面內的溫度分布的均勻化。之後，以金屬帶冷卻裝置 5 進行水冷，而製造容器用樹脂被覆金屬板。製造條件如表 3 中所示。

將藉由以上所製造的容器用樹脂被覆金屬板之斷面構造表示於圖 2 中。

[0049]

表 1

No.	罐內面側：聚脂薄膜(a1)(上層)				罐內面側：聚脂薄膜(a2)(下層)					
	樹脂種類		蠟化合物		厚度 (μ m)	熔點 ($^{\circ}$ C)	樹脂種類		厚度 (μ m)	熔點 ($^{\circ}$ C)
	酸成分	二醇成分	種類	添加量(mass%)			酸成分	二醇成分		
1	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	0.8	0.62	0.58	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
2	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	0.7	0.56	0.52	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
3	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	0.9	0.63	0.62	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
4	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	0.8	0.64	0.60	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
5	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	0.8	0.65	0.62	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
6	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	0.7	0.72	0.68	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
7	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	0.8	0.78	0.72	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
8	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	0.8	0.48	0.44	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
9	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	0.8	0.45	0.41	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
10	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	0.2	0.62	0.58	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
11	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	1.8	0.62	0.58	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
12	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	1.2	0.56	0.53	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
13	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	0.7	0.62	0.58	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	14.3	255
14	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	聚乙烯蠟	1.0	0.62	0.58	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	7.0	255
15	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	聚乙烯蠟	1.5	0.56	0.52	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
16	對苯二甲酸(90) 間苯二甲酸(10)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	0.9	0.65	0.62	對苯二甲酸(90) 間苯二甲酸(10)	乙二醇(100)	12.0	230
17	對苯二甲酸(87) 間苯二甲酸(13)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	0.8	0.63	0.60	對苯二甲酸(87) 間苯二甲酸(13)	乙二醇(100)	12.0	224
18	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	0.8	0.58	0.52	對苯二甲酸(87) 間苯二甲酸(13)	乙二醇(100)	12.0	224
19	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	0.7	0.64	0.60	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
20	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	0.9	0.48	0.45	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
21	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	0.05	0.62	0.58	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
22	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	1.2	0.42	0.40	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
23	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	1.2	0.83	0.81	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
24	對苯二甲酸(88) 間苯二甲酸(12)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	1.2	0.56	0.52	對苯二甲酸(88) 間苯二甲酸(12)	乙二醇(100)	14.9	226
25	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	1.2	0.64	0.60	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	3.0	255
26	對苯二甲酸(80) 間苯二甲酸(20)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	0.8	0.48	0.44	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255

[0050]

表 2

No.	罐外面側：聚醯薄膜(b1)(下層)			罐外面側：聚醯薄膜(b2)(上層)				
	樹脂種類		厚度 (μm)	樹脂種類		厚度 (μm)		
	酸成分	種類		酸成分	種類			
1	對苯二甲酸(100)	二乙醇(50) 乙二醇(50)	顏料黃 180	5	10.0	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	2.0
2	對苯二甲酸(100)	乙二醇(40) 丁二醇(60)	顏料黃 180	2	10.0	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	2.0
3	對苯二甲酸(100)	乙二醇(30) 丁二醇(70)	顏料黃 180	3	10.0	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	2.0
4	對苯二甲酸(100)	乙二醇(50) 丁二醇(50)	顏料黃 180	1	10.0	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	1.0
5	對苯二甲酸(100)	乙二醇(50) 丁二醇(50)	顏料黃 180	10	10.0	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	3.0
6	對苯二甲酸(100)	乙二醇(50) 丁二醇(50)	顏料黃 180	15	10.0	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	3.0
7	對苯二甲酸(100)	乙二醇(50) 丁二醇(50)	顏料黃 180	10	10.0	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	2.0
8	對苯二甲酸(100)	乙二醇(40) 丁二醇(60)	顏料黃 180	5	10.0	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	2.0
9	對苯二甲酸(100)	乙二醇(30) 丁二醇(70)	顏料黃 180	10	10.0	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	2.0
10	對苯二甲酸(97) 間苯二甲酸(3)	乙二醇(40) 丁二醇(60)	顏料黃 180	5	10.0	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	2.0
11	對苯二甲酸(100)	乙二醇(50) 丁二醇(50)	二氧化鈦	15	10.0	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	2.0
12	對苯二甲酸(100)	乙二醇(50) 丁二醇(50)	二氧化鈦	20	10.0	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	2.0
13	對苯二甲酸(100)	乙二醇(50) 丁二醇(50)	二氧化鈦	15	10.0	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	2.0
14	對苯二甲酸(99) 間苯二甲酸(1)	乙二醇(50) 丁二醇(50)	二氧化鈦	10	10.0	對苯二甲酸(99) 間苯二甲酸(1)	乙二醇(100)	2.0
15	對苯二甲酸(100)	乙二醇(50) 丁二醇(50)	二氧化鈦	8	10.0	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	2.0
16	對苯二甲酸(90) 間苯二甲酸(10)	乙二醇(50) 丁二醇(50)	二氧化鈦	15	11.0	對苯二甲酸(90) 間苯二甲酸(10)	乙二醇(100)	2.0
17	對苯二甲酸(87) 間苯二甲酸(13)	乙二醇(40) 丁二醇(60)	顏料黃 180	10	10.0	對苯二甲酸(87) 間苯二甲酸(13)	乙二醇(100)	3.0
18	對苯二甲酸(100)	乙二醇(40) 丁二醇(60)	顏料黃 180	12	10.0	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	3.0
19	對苯二甲酸(100)	乙二醇(50) 丁二醇(50)	顏料黃 214	10	10.0	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	3.0
20	對苯二甲酸(100)	乙二醇(50) 丁二醇(50)	顏料黃 214	15	10.0	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	3.0
21	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	顏料黃 214	5	12.0	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	1.0
22	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	顏料黃 180	10	12.0	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	1.0
23	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	二氧化鈦	10	10.0	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	3.0
24	對苯二甲酸(88) 間苯二甲酸(12)	乙二醇(100)	顏料黃 180	10	10.0	對苯二甲酸(88) 間苯二甲酸(12)	乙二醇(100)	3.0
25	對苯二甲酸(88) 間苯二甲酸(12)	乙二醇(100)	顏料黃 214	5	10.0	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	3.0
26	對苯二甲酸(88) 間苯二甲酸(12)	乙二醇(100)	顏料黃 214	5	10.0	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	3.0

*：以換算成樹脂層(B)全體的比率的添加量(mass%)

[0051]

表 3

No.	層合製造條件					
	層合開始前		層合時		層合結束後	
	薄膜的表面溫度(°C)	金屬板的表面溫度(°C)	層合輥的表面溫度(°C)	與層合輥的接觸時間(msec)	至淬冷的時間(sec)	淬冷水溫(°C)
1	140	263	90	15	1.0	70
2	140	269	100	15	1.0	70
3	160	262	130	11	2.5	70
4	140	261	90	15	1.0	70
5	145	260	100	15	1.0	70
6	140	253	85	16	1.0	70
7	120	247	80	20	0.9	70
8	140	277	100	15	1.0	70
9	145	280	110	15	1.0	70
10	140	263	90	15	1.0	70
11	140	263	90	15	1.0	70
12	140	269	105	15	1.0	70
13	140	263	90	15	1.0	70
14	140	263	90	15	1.0	70
15	140	269	100	15	1.0	70
16	145	260	100	15	1.0	70
17	160	262	100	15	1.0	70
18	120	267	75	20	0.9	70
19	140	261	90	15	1.0	70
20	140	277	105	13	1.0	70
21	140	263	90	15	1.0	70
22	150	296	120	12	2.0	70
23	140	242	130	12	1.5	70
24	140	269	100	15	1.0	70
25	140	261	90	15	1.0	70
26	140	277	100	15	1.0	70

[0052]

(容器用樹脂被覆金屬板的評估)

對於經由以上所得到的樹脂被覆金屬板及金屬板上所具有的樹脂層測定、評估以下的特性。測定、評估方法如同下述。

[0053]

(1) 藉由雷射拉曼分光法測得的 1720cm^{-1} 附近的拉曼譜帶及 1615cm^{-1} 的拉曼譜帶的「拉曼譜帶強度比 (I_{1720}/I_{1615}) (I) 」

研磨層合鋼板之斷面並製作測定用樣品，對於容器內面側樹脂層表面而言使用平行的雷射偏光面，對於從樹脂層表面至厚度方向，以每 $1\mu\text{m}$ 的間隔測定 1720cm^{-1} 拉曼譜帶強度。求得此時測定值之最大值及平均值。又，相同地測定 1615cm^{-1} 拉曼譜帶強度，並求得測定值之最大值及平均值，藉由下述式而計算出拉曼譜帶強度比 (I) 。

$$I = I_{1720} / I_{1615}$$

I_{1720} : $1720\text{cm}^{-1} \pm 10\text{cm}^{-1}$ 附近的拉曼譜帶強度

I_{1650} : $1615\text{cm}^{-1} \pm 10\text{cm}^{-1}$ 附近的拉曼譜帶強度

測定條件

激發光源 : 半導體雷射 ($\lambda = 530\text{nm}$)

顯微鏡倍率 : $\times 100$

曝光時間 : 5 秒

曝光次數 : 2 次

光圈 : $25\mu\text{m} \phi$

(2) 內容物取出性

使用深沖成形機，將層合金屬板以深沖步驟，以坯料徑：100mm、深沖比（成形前徑/成形後徑）：1.88 來成形為杯型。接著，將便餐肉用醃漬肉（固形分中的蛋白質含有率：60mass%）填充至杯型內，鎖緊蓋子後，進行殺菌釜滅菌處理（130℃、90 分鐘）。之後，取下蓋子並使杯型倒置，藉由觀察取出內容物時殘留於杯型內側的內容物的程度，來評估內容物的取出容易性的程度。

（關於評分）

◎：僅使杯型倒置（未以手搖晃）即取出內容物，以肉眼觀察取出後的杯型內面時，幾乎無法確認到附著物的狀態者。

○：僅使杯型倒置，雖然杯型內側有內容物殘留，但使杯型上下振動（以手搖晃杯型等的動作）時，內容物即取出。以肉眼觀察取出後的杯型內面時，幾乎無法確認到附著物的狀態者。

x：僅使杯型上下振動（以手搖晃杯型等的動作），亦不易取出內容物。以極端地增加上下振動的速度、或使用湯匙等的器具強制將內容物取出後，以肉眼觀察杯型內面時，可明顯確認到附著物的狀態者。

(3) 成形性

於樹脂被覆金屬板塗布蠟後，沖裁直徑 165mm 的圓板，並以深沖比 1.50 得到淺深沖罐。接下來，對於此深沖罐，以深沖比 1.80 及 2.00 進行再深沖加工。之後，依

照常法進行成拱（doming）成形後並予以修整，接著施行縮頸-凸緣加工而成形為深沖罐。著眼於如此般所得到的深沖罐的縮頸部，以目視觀察薄膜的加工狀態。

（關於評分）

◎：成形後薄膜未確認到損傷的狀態。

○：雖然可成形，但部分確認到有薄膜變色的狀態。

x：罐身破裂，無法成形。

（4）耐殺菌釜白化性

將上述（3）的成形性評估中，以可成形（○以上）的罐的底部（罐外面側）作為對象。於罐內裝滿常溫的自來水後，鎖緊蓋子並密閉。之後，使罐底部向下並配置於蒸氣式殺菌釜滅菌爐中，以 130℃、90 分鐘來實施殺菌釜處理。處理後，觀察罐底部外面的外觀變化。

（關於評分）

◎：無外觀變化。

○：外觀具有略微的渾濁。

x：外觀白濁（產生白化）。

（5）耐顏料析出性

將上述（3）的成形性評估中，以可成形（○以上）的罐作為對象。於罐內裝滿常溫的自來水後，鎖緊蓋子並密閉。之後，配置於蒸氣式殺菌釜滅菌爐中，以 130℃、90 分鐘來實施殺菌釜處理。處理後，以紗布擦拭罐身部來評估有無顏料的析出。

（關於評分）

◎：擦拭後的紗布表面完全未有顏料附著，未確認到著色。

○：以肉眼觀察擦拭後的紗布表面時，雖然未確認到顏料附著，但以光學顯微鏡觀察（100 倍）時，則可確認到輕微的附著。

×：於擦拭後的紗布表面有顏料附著，確認到著色。

（6）成形後密合性

將上述（3）的成形性評估中，以可成形（○以上）的罐作為對象。於罐內部填充 3 質量%NaCl+3 質量%檸檬酸鈉混合液後，鎖緊蓋子並密閉。接著，以 130℃、90 分鐘的條件實施殺菌釜滅菌處理後，在 38℃ 的恆溫槽內使經時 90 日。之後，將罐切開，由罐身部切出剝離試驗用樣品（寬度 15mm、長度 120mm）。從切出後的樣品的長邊側端部，將薄膜的一部份剝離。將剝離後的薄膜，在與被剝離方向為相反方向（角度：180°）打開，使用拉伸試驗機，以拉伸速度 30mm/min. 進行剝離試驗，評估每 15mm 寬度的密合力。評估對象面為罐內面的罐身部。

（關於評分）

◎：10.0（N）以上

○：5.0（N）以上、未滿 10.0（N）

×：未滿 5.0（N）

（7）耐蝕性

將上述（3）的成形性評估中，以可成形（○以上）的罐作為對象。於罐的內部填充市售的蕃茄醬（kagome

(股)製)後，鎖緊蓋子並密閉。接著，以 130°C、90 分鐘的條件實施殺菌釜滅菌處理後，在 38°C 的恆溫槽內使經時 90 日。之後，測量溶出至內容物(蕃茄醬)中的鐵濃度，來評估耐蝕性。評估對象面為罐內面的罐身部。

(關於評分)

◎：未滿 1 質量 ppm

○：1 質量 ppm 以上未滿 10 質量 ppm

×：10 質量 ppm 以上

將經由以上所得到的結果表示於表 4、5 中。

[0054]

表 4
罐內面側的性能評估結果

No.	内容物取出性	成形性	成形後密合性	耐蝕性	備註
1	◎	◎	◎	◎	發明例
2	◎	◎	◎	◎	發明例
3	◎	◎	◎	◎	發明例
4	◎	◎	◎	◎	發明例
5	◎	◎	◎	◎	發明例
6	◎	◎	◎	◎	發明例
7	○	○	○	◎	發明例
8	◎	◎	◎	◎	發明例
9	◎	◎	◎	○	發明例
10	○	◎	◎	◎	發明例
11	◎	◎	○	○	發明例
12	○	◎	◎	◎	發明例
13	◎	○	○	○	發明例
14	○	◎	◎	◎	發明例
15	○	◎	◎	◎	發明例
16	◎	◎	○	○	發明例
17	◎	◎	○	○	發明例
18	◎	◎	○	○	發明例
19	◎	◎	◎	◎	發明例
20	◎	◎	◎	◎	發明例
21	x	◎	◎	◎	比較例
22	◎	◎	x	x	比較例
23	x	x	—	—	比較例
24	x	◎	◎	◎	比較例
25	◎	○	x	x	比較例
26	◎	○	x	x	比較例

[0055]

表 5
罐外面側的性能評估結果

No.	耐殺菌釜白化性	耐顏料析出性	備註
1	◎	◎	發明例
2	◎	◎	發明例
3	◎	◎	發明例
4	◎	○	發明例
5	◎	◎	發明例
6	◎	◎	發明例
7	◎	◎	發明例
8	◎	◎	發明例
9	◎	◎	發明例
10	◎	◎	發明例
11	◎	◎	發明例
12	◎	◎	發明例
13	◎	◎	發明例
14	◎	◎	發明例
15	◎	◎	發明例
16	◎	◎	發明例
17	◎	◎	發明例
18	◎	◎	發明例
19	◎	◎	發明例
20	◎	◎	發明例
21	○	○	比較例
22	○	○	比較例
23	—	—	比較例
24	○	◎	比較例
25	○	◎	比較例
26	○	◎	比較例

[0056] 由表 4、5 可得知，本發明範圍的發明例，內容物取出性優異，且其他特性亦為良好。相較於此，本發明範圍以外的比較例，以內容物取出性為首，任一之特性

為差。

〔 產業利用性 〕

[0057]

本發明的容器用樹脂被覆金屬板，適合作為要求優異的內容物取出性的容器用途、包裝用途中使用。然後，進行深沖加工等的容器用原材料，特別可作為食品罐頭容器用原材料使用。

【符號說明】

[0058]

- 1：金屬板（鍍鉻鋼板）
- 2：金屬帶加熱裝置
- 3：層合輥
- 4a：聚酯樹脂層（A）
- 4b：聚酯樹脂層（B）
- 5：金屬帶冷卻裝置

申請專利範圍

1. 一種容器用樹脂被覆金屬板，其係具有金屬板、及成形該金屬板為容器時位於成為容器內面之側之以聚酯為主成分的多層構造的樹脂層（A），其特徵為：

1) 前述樹脂層（A）係包含對苯二甲酸 85mol%以上；

2) 前述樹脂層（A）係由至少 2 層所構成，且與內容物接觸的最上層的樹脂層（a1）係含有對前述最上層的樹脂層（a1）而言為 0.10~2.0mass%的蠟化合物；

3) 對於前述最上層的樹脂層（a1）之斷面，使用與樹脂層（a1）表面為平行方向之雷射偏光面來測定時，拉曼譜帶（Raman band）強度比（ I_{1720}/I_{1615} ）之最大值係 0.45 以上 0.80 以下之範圍；

4) 前述最上層的樹脂層（a1）的厚度係 0.5 μm 以上 10 μm 以下；

5) 除去前述最上層的樹脂層（a1）的厚度後，前述樹脂層（A）的厚度係 5 μm 以上 20 μm 以下。

2. 如請求項 1 之容器用樹脂被覆金屬板，其中，前述蠟化合物係含有卡拿巴蠟（carnauba wax）。

3. 如請求項 1 或 2 之容器用樹脂被覆金屬板，其中，成形前述金屬板為容器時位於成為容器外面之側係具有以聚酯為主成分的多層構造的樹脂層（B），該樹脂層（B）中除去最上層後的樹脂層（b1）係含有作為著色顏料的二氧化鈦、雙偶氮系有機顏料中任一種。

4. 如請求項 3 之容器用樹脂被覆金屬板，其中，前述樹脂層（b1）中的樹脂係混合下述聚酯（1）及聚酯（2）之組成物，且該聚酯（1）之比率係 60mass%以下，該聚酯（2）之比率係 40mass%以上；

聚酯（1）：由聚對苯二甲酸乙二酯或共聚成分之含有率為未滿 6mol%的共聚聚對苯二甲酸乙二酯所組成；

聚酯（2）：由聚對苯二甲酸丁二酯所組成。

5. 一種容器用樹脂被覆金屬板之製造方法，其係請求項 1~4 中任一項之容器用樹脂被覆金屬板之製造方法，其特徵為：

對於最上層的樹脂層（a1）之斷面，使用與樹脂層（a1）表面為平行方向之雷射偏光面來測定時，以拉曼譜帶（Raman band）強度比（ I_{1720}/I_{1615} ）之最大值成為 0.45 以上 0.80 以下之範圍之方式來決定樹脂層形成條件。

圖式

圖 1

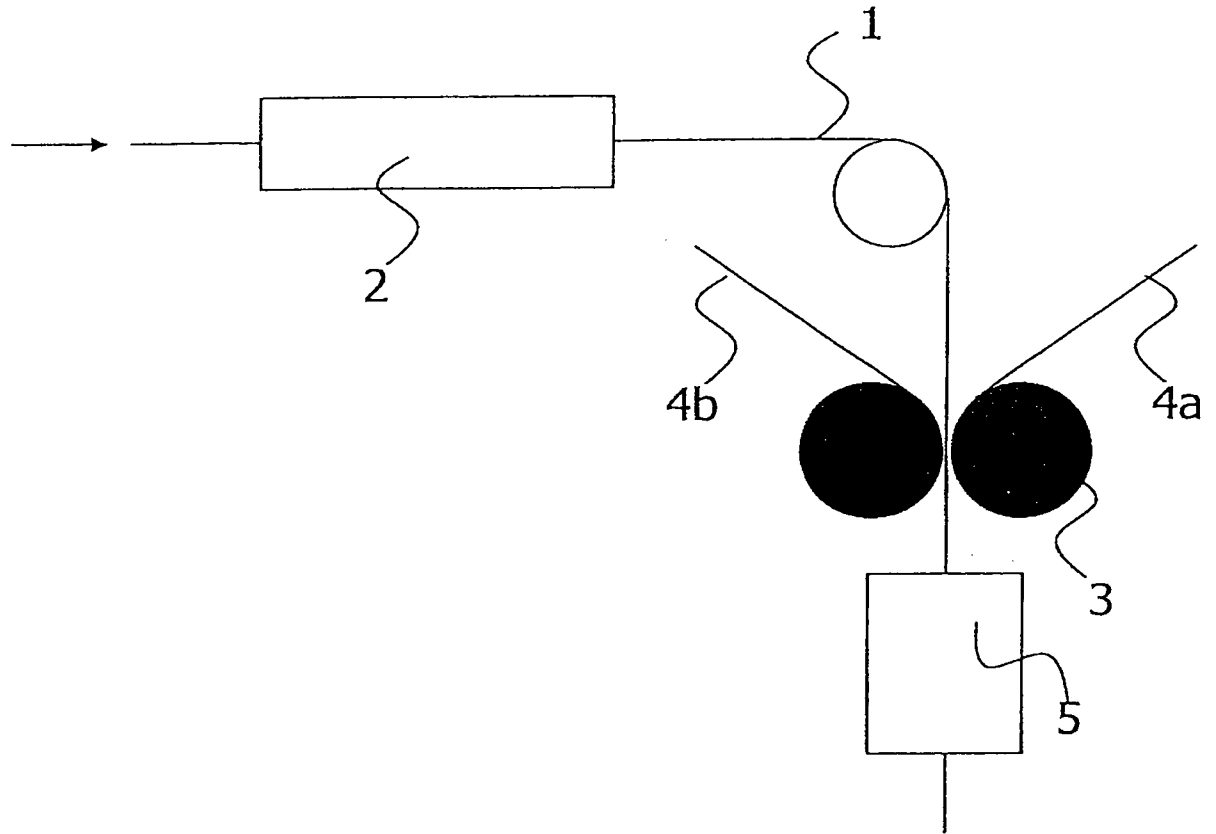


圖 2

