



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0039441
(43) 공개일자 2025년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B32B 15/09 (2006.01) B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01) B32B 27/36 (2006.01)
B32B 37/04 (2006.01) B32B 37/06 (2006.01)
B32B 37/10 (2006.01) B65D 25/36 (2006.01)
B65D 65/40 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B32B 15/09 (2013.01)
B32B 27/08 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2025-7005251

(22) 출원일자(국제) 2023년06월20일

심사청구일자 2025년02월18일

(85) 번역문제출일자 2025년02월18일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/022725

(87) 국제공개번호 WO 2024/053203

국제공개일자 2024년03월14일

(30) 우선권주장

JP-P-2022-143518 2022년09월09일 일본(JP)

(71) 출원인

제이에프이 스틸 가부시카이가이사

일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
3고

(72) 발명자

가와이 유야

일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
3고 제이에프이 스틸 가부시카이가이사 지테크자이
산부 나이

기타가와 준이치

일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
3고 제이에프이 스틸 가부시카이가이사 지테크자이
산부 나이

오시마 야스히데

일본 도쿄도 지요다꾸 우찌사이와이쵸 2쵸메 2방
3고 제이에프이 스틸 가부시카이가이사 지테크자이
산부 나이

(74) 대리인

특허법인코리아나

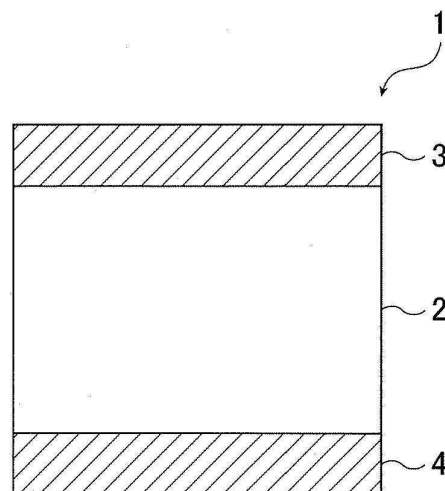
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 용기용 수지 피복 금속판 및 그 제조 방법

(57) 요약

캔 제조 가공에 수반되는 수지 피복층의 파단과, 캔 제조 가공 시의 슬라이딩성 부족에서 기인하는 수지 피복층의 마모를 억제할 수 있고, 캔 제조 가공 후의 인쇄 도료의 밀착성이 우수한 용기용 수지 피복 금속판을 제공한다. 용기용 수지 피복 금속판 (1) 은, 금속판 (2) 의 적어도 편면에 폴리에스테르 수지 피복층 (3) 을 구비하고, 상기 폴리에스테르 수지 피복층 (3) 은, 그 표면에, 파장 532 nm 의 직선 편광 레이저광의 편광면을 상기 금속판의 압연 방향에 평행하게 입사하여 측정된 레이저 라만 분광 분석법에 의해 구해지는 1730 cm^{-1} 근방의 $C=O$ 신축 진동에서 기인하는 피크의 반치폭이 24 cm^{-1} 이상 28 cm^{-1} 이하이고, 0.010 질량% 이상 1.0 질량% 이하의 유기 황제를 함유하고, 또한, 2 분 동안 실온에서부터 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 가 되는 열 처리를 실시한 후의 당해 폴리에스테르 수지 피복층의 표면에 있어서의 디요오드메탄의 접촉각이 23° 이상 40° 이하이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B32B 27/20 (2013.01)

B32B 27/36 (2013.01)

B32B 37/04 (2013.01)

B32B 37/06 (2013.01)

B32B 37/10 (2013.01)

B65D 25/36 (2013.01)

B65D 65/40 (2013.01)

B32B 2264/1022 (2020.08)

B32B 2439/66 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

금속판의 적어도 편면에 폴리에스테르 수지 피복층을 구비하는 용기용 수지 피복 금속판으로서,

상기 폴리에스테르 수지 피복층은,

당해 폴리에스테르 수지 피복층의 표면에, 파장 532 nm 의 직선 편광 레이저광의 편광면을 상기 금속판의 압연 방향에 평행하게 입사하여 측정된 레이저 라만 분광 분석법에 의해 구해지는 1730 cm^{-1} 근방의 C=O 신축 진동에서 기인하는 피크의 반치폭이 24 cm^{-1} 이상 28 cm^{-1} 이하이고,

0.010 질량% 이상 1.0 질량% 이하의 유기 활제를 함유하고, 또한, 2 분 동안 실온에서부터 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 가 되는 열 처리를 실시한 후의 당해 폴리에스테르 수지 피복층의 표면에 있어서의 디요오드메탄의 접촉각이 23° 이상 40° 이하인, 용기용 수지 피복 금속판.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폴리에스테르 수지 피복층이, 30 질량% 이하의 산화 티탄을 함유하는, 용기용 수지 피복 금속판.

청구항 3

금속판의 적어도 편면에 폴리에스테르 수지 피복층을 구비하는 용기용 수지 피복 금속판으로서,

상기 폴리에스테르 수지 피복층은,

최표면층, 중간층 및 최하층의 적어도 3 층으로 이루어지는 구조를 갖고,

당해 최표면층의 표면에, 파장 532 nm 의 직선 편광 레이저광의 편광면을 상기 금속판의 압연 방향에 평행하게 입사하여 측정된 레이저 라만 분광 분석법에 의해 구해지는 1730 cm^{-1} 근방의 C=O 신축 진동에서 기인하는 피크의 반치폭이 24 cm^{-1} 이상 28 cm^{-1} 이하이고,

2 분 동안 실온에서부터 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 가 되는 열 처리를 실시한 후의 당해 최표면층의 표면에 있어서의 디요오드메탄의 접촉각이 23° 이상 40° 이하이고,

상기 최표면층은 0.010 질량% 이상 1.0 질량% 이하의 유기 활제를 함유하고,

상기 최표면층 및 최하층은 각각 0 질량% 이상 2.0 질량% 이하의 산화 티탄을 함유하고, 상기 중간층은 10 질량% 이상 30 질량% 이하의 산화 티탄을 함유하고,

상기 최표면층 및 최하층의 막두께는 각각 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 이상 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 이하이고, 상기 중간층의 막두께는 $6.0\text{ }\mu\text{m}$ 이상 $30\text{ }\mu\text{m}$ 이하인, 용기용 수지 피복 금속판.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리에스테르 수지 피복층이, 에틸렌테레프탈레이트 단위가 90 mol% 이상인 수지 재료로 이루어지는, 용기용 수지 피복 금속판.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 활제가, 산가 1.0 mgKOH/g 이상 100 mgKOH/g 이하의 산 변성 폴리올레핀 또는 산화 폴리올레핀을 함

유하는, 용기용 수지 피복 금속판.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 용기용 수지 피복 금속판의 제조 방법으로서,

금속판에, 0.010 질량% 이상 1.0 질량% 이하의 유기 활제를 함유하는 폴리에스테르 수지 피복층을 압착하고, 그 후,

상기 폴리에스테르 수지 피복층의 표면을, 당해 폴리에스테르 수지 피복층의 용융 개시 온도 이상의 온도에서 0.50 초 이상 유지한 후, 150 ℃/초 이상의 냉각 속도로 냉각시키는, 용기용 수지 피복 금속판의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 폴리에스테르 수지 피복층이, 30 질량% 이하의 산화 티탄을 함유하는, 용기용 수지 피복 금속판의 제조 방법.

청구항 8

제 3 항에 기재된 용기용 수지 피복 금속판의 제조 방법으로서,

금속판에, 최표면층, 중간층 및 최하층의 적어도 3 층으로 이루어지는 구조를 갖고, 상기 최표면층은 0.010 질량% 이상 1.0 질량% 이하의 유기 활제를 함유하고, 상기 최표면층 및 최하층은 각각 0 질량% 이상 2.0 질량% 이하의 산화 티탄을 함유하고, 상기 중간층은 10 질량% 이상 30 질량% 이하의 산화 티탄을 함유하는 폴리에스테르 수지 피복층을 압착하고, 그 후,

상기 최표면층의 표면을, 당해 최표면층의 용융 개시 온도 이상의 온도에서 0.50 초 이상 유지한 후, 150 ℃/초 이상의 냉각 속도로 냉각시키는, 용기용 수지 피복 금속판의 제조 방법.

청구항 9

제 6 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리에스테르 수지 피복층이, 에틸렌테레프탈레이트 단위가 90 mol% 이상인 수지 재료로 이루어지는, 용기용 수지 피복 금속판의 제조 방법.

청구항 10

제 6 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 활제가, 산가 1.0 mgKOH/g 이상 100 mgKOH/g 이하의 산 변성 폴리올레핀 또는 산화 폴리올레핀을 함유하는, 용기용 수지 피복 금속판의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 금속판의 적어도 일방의 면에 폴리에스테르 수지 피복층을 갖는 용기용 수지 피복 금속판에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 금속 용기는 2 피스 캔과 3 피스 캔으로 크게 구별된다. 2 피스 캔이란, 캔 바닥과 일체가 된 캔체와 뚜껑체의 2 개 부분에 의해 구성되는 금속 용기이다. 한편, 3 피스 캔이란, 캔 본체, 상부 뚜껑, 및 바닥 뚜껑의 3 개 부분에 의해 구성되는 금속 용기이다. 2 피스 캔은 캔체에 용접부를 갖지 않기 때문에 외관이 미려한 반면, 일반적으로 높은 가공도가 요구된다.

[0003] 종래, 금속 용기의 소재로서 사용되는 틴 프리 스틸 (TFS) 및 알루미늄 등의 금속판에는, 내식성의 향상을 목적으로 한 도장이 실시되어 왔다. 그러나, 이 도장을 실시하는 기술은, 복잡한 도장 및 베이킹의 공정에서 다대한 처리 시간을 필요로 하는 데다가, 다량의 용제나 이산화탄소를 배출하기 위해, 환경에 대한 부하가 크다는

과제가 있다. 이런 문제들을 해결하는 수단으로서, 금속 표면에 열가소성 필름을 갖는 용기용 수지 피복 금속판이 개발되며, 현재, 음료캔용 소재를 중심으로 하여 공업적으로 널리 사용되고 있다.

[0004] 특허문헌 1 ~ 3 에는, 금속판의 양면에 수지 피복층을 구비하는 수지 피복 금속판을 소재로 하고, 드로잉 가공 법이나 DI (Draw & Ironing) 가공법에 의해 2 피스 캔을 제조하는 기술이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 4, 5 에는, 인쇄 처리 등의 캔체의 외장성을 높이는 처리를 가능하게 하기 위해서, 캔 제조 가공 후에 금속 용 기의 외면측에 위치하는 수지 피복층에 백색 안료를 첨가하는 기술이 개시되어 있다.

[0005] 최근, 캔체 형상의 다양화에 따라 캔체의 고가공도화의 요구가 높아지고 있다. 캔 직경을 작게, 캔 높이를 높게 함으로써, 단위 면적당 보관 가능한 캔체의 수를 늘릴 수 있다. 한편으로, 고가공도화에 따라, 용기용 수지 피복 금속판의 캔체 외면측에 위치하는 수지 피복층에 파단 또는 마모가 발생하여, 가공이 불가능해질 가 능성이 있다. 특허문헌 6 에는, 고가공도의 2 피스 캔을 제조할 때의 수지 피복층의 마모를 억제하는 기술 로서 수지 피복층 내에 활제 성분을 첨가하는 기술이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평2-303634호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 평4-91825호
(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2004-148324호
(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 평8-169098호
(특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2004-130536호
(특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 2017-30210호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기 서술한 바와 같이, 고가공도의 2 피스 캔을 제조할 때의 수지 피복층의 마모를 억제하기 위해서는, 수지 피복층에 활제 성분을 첨가하는 등의 방법에 의해, 수지 피복층 표면의 슬라이딩성을 높일 필요가 있다.

[0008] 한편으로, 활제 성분은 인쇄 처리에 사용하는 인쇄 도료와의 밀착을 저해하여, 인쇄 도료의 밀착 불량을 야기시 킬 가능성도 있다. 그래서, 활제 성분의 수지 피복층 표면으로의 과도한 블리드 아웃 (고분자 내의 첨가제 가 표면에 떠올라 나오는 현상) 을 억제할 필요가 있다. 블리드 아웃에 의해 수지 피복층의 표면에 활제 성 분이 과도하게 떠올라 나온 경우, 수지 피복층의 표면에 존재하는 활제 성분이 인쇄 도료를 밀어내고, 인쇄 도 료의 밀착성을 저하시킨다.

[0009] 또한, 고가공도의 캔 제조 가공에 추종할 수 있고, 그 결과, 수지 피복층의 파단을 억제할 수 있는, 수지 피복 층의 유연성도 아울러 요구된다.

[0010] 이와 같은 특성을 감안한 경우, 종래 기술에서는, 고가공도의 캔 제조 가공에 있어서의 수지 피복층의 파단 및 마모의 억제, 그리고 도료 밀착성의 향상과 같은, 전부를 달성하는 용기용 수지 피복 금속판을 얻을 수 없었다.

[0011] 본 발명은, 상기 과제를 감안하여 이루어진 것으로, 캔 제조 가공에 수반되는 수지 피복층의 파단과 마모를 억 제할 수 있고, 캔 제조 가공 후의 인쇄 도료의 밀착성이 우수한 용기용 수지 피복 금속판을 제공하는 것을 목적 으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명자들은, 상기 서술한 과제를 해결하기 위해서 예의 연구를 실시하였다. 그 결과, 이하의 지건을 얻 었다.

[0013] 고가공도의 캔 제조 가공에 수반되는 수지 피복층의 파단을 억제하기 위해서, 수지 피복층 표면의 유연성을 확

보할 필요가 있다. 이 수지 피복층 표면의 유연성 확보에는, 수지 피복층 표면의 결정화도를 저감시키는 것이 필요한 것을 발견하였다. 수지 피복층 표면의 결정화도의 지표로서 레이저 라만 분광 분석법으로부터 구해지는 1730 cm^{-1} 근방의 $\text{C}=\text{O}$ 신축 진동에서 기인하는 피크의 반치폭에 주목하였다. 이것을 특정 범위의 값으로 함으로써, 캔 제조 가공에 수반되는 수지 피복층의 파단을 억제하는 것이 가능하다.

[0014] 또한, 캔 제조 가공 시의 수지 피복층의 마모를 억제하기 위해서, 슬라이딩성을 향상시킬 필요가 있다. 이 슬라이딩성 향상을 위해서는, 유기 활제를 첨가할 필요가 있다. 한편으로, 상기 서술한 바와 같이, 활제 성분은 인쇄 도료와의 밀착을 저해하여, 인쇄 도료의 밀착 불량을 야기시킬 가능성도 있다. 그래서, 활제 성분의 수지 피복층 표면으로의 과도한 블리드 아웃을 억제할 필요가 있다. 본 발명자들은, 유기 활제의 수지 피복층 표면으로의 블리드 아웃은, 수지 피복층 표면의 결정화도가 높으면, 더 촉진되는 것을 발견하였다. 즉, 본 발명에 있어서는, 수지 피복층 표면의 결정화도를 저감시킴으로써, 수지 피복층의 유연성 확보와 유기 활제의 수지 피복층 표면으로의 과도한 블리드 아웃의 억제를 양립할 수 있는 것을 발견하였다.

[0015] 또한, 수지 피복층 표면의 인쇄 도료의 밀착성은, 비극성 액체와의 친화성을 제어하는 것이 중요한 것을 발견하였다. 수지 피복층과 인쇄 도료는, van der Waals 력에 의해 밀착되어 있고, 수지 피복층이 지닌 표면 장력의 van der Waals 력 성분을 크게 함으로써, 인쇄 도료와의 밀착력을 높일 수 있다. 표면 장력의 van der Waals 력 성분은, 비극성 액체와의 접촉각으로 평가할 수 있고, 표면 장력의 van der Waals 력 성분이 클수록, 비극성 액체의 접촉각이 작아진다. 본 발명자들은, 2 분 동안 실온에서부터 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 가 되는 열 처리를 실시한 후의 수지 피복층에 있어서의 디요오드메탄의 접촉각을 특정한 값으로 제어함으로써, 인쇄 도료와의 밀착성이 우수한 용기용 수지 피복 금속판을 얻는 것이 가능한 것을 발견하였다.

[0016] 본 발명은, 이상의 지견에 의거하여 이루어진 것으로, 그 요지는 이하와 같다.

[0017] [1] 금속판의 적어도 편면에 폴리에스테르 수지 피복층을 구비하는 용기용 수지 피복 금속판으로서,

[0018] 상기 폴리에스테르 수지 피복층은,

[0019] 당해 폴리에스테르 수지 피복층의 표면에, 파장 532 nm 의 직선 편광 레이저광의 편광면을 상기 금속판의 압연 방향에 평행하게 입사하여 측정된 레이저 라만 분광 분석법에 의해 구해지는 1730 cm^{-1} 근방의 $\text{C}=\text{O}$ 신축 진동에서 기인하는 피크의 반치폭이 24 cm^{-1} 이상 28 cm^{-1} 이하이고,

[0020] 0.010 질량% 이상 1.0 질량% 이하의 유기 활제를 함유하고, 또한,

[0021] 2 분 동안 실온에서부터 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 가 되는 열 처리를 실시한 후의 당해 폴리에스테르 수지 피복층의 표면에 있어서의 디요오드메탄의 접촉각이 23° 이상 40° 이하인, 용기용 수지 피복 금속판.

[0022] [2] 상기 폴리에스테르 수지 피복층이, 30 질량% 이하의 산화 티탄을 함유하는, [1] 에 기재된 용기용 수지 피복 금속판.

[0023] [3] 금속판의 적어도 편면에 폴리에스테르 수지 피복층을 구비하는 용기용 수지 피복 금속판으로서,

[0024] 상기 폴리에스테르 수지 피복층은,

[0025] 최표면층, 중간층 및 최하층의 적어도 3 층으로 이루어지는 구조를 갖고,

[0026] 당해 최표면층의 표면에, 파장 532 nm 의 직선 편광 레이저광의 편광면을 상기 금속판의 압연 방향에 평행하게 입사하여 측정된 레이저 라만 분광 분석법에 의해 구해지는 1730 cm^{-1} 근방의 $\text{C}=\text{O}$ 신축 진동에서 기인하는 피크의 반치폭이 24 cm^{-1} 이상 28 cm^{-1} 이하이고,

[0027] 2 분 동안 실온에서부터 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 가 되는 열 처리를 실시한 후의 당해 최표면층의 표면에 있어서의 디요오드메탄의 접촉각이 23° 이상 40° 이하이고,

[0028] 상기 최표면층은 0.010 질량% 이상 1.0 질량% 이하의 유기 활제를 함유하고,

[0029] 상기 최표면층 및 최하층은 각각 0 질량% 이상 2.0 질량% 이하의 산화 티탄을 함유하고, 상기 중간층은 10 질량% 이상 30 질량% 이하의 산화 티탄을 함유하고,

[0030] 상기 최표면층 및 최하층의 막두께는 각각 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 이상 $5.0\text{ }\mu\text{m}$ 이하이고, 상기 중간층의 막두께는 $6.0\text{ }\mu\text{m}$ 이상 $30\text{ }\mu\text{m}$ 이하인, 용기용 수지 피복 금속판.

- [0031] [4] 상기 폴리에스테르 수지 피복층이, 에틸렌테레프탈레이트 단위가 90 mol% 이상인 수지 재료로 이루어지는, [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 용기용 수지 피복 금속판.
- [0032] [5] 상기 유기 활제가, 산가 1.0 mgKOH/g 이상 100 mgKOH/g 이하의 산 변성 폴리올레핀 또는 산화 폴리올레핀을 함유하는, [1] ~ [4] 중 어느 하나에 기재된 용기용 수지 피복 금속판.
- [0033] [6] 상기 [1] 또는 [2] 에 기재된 용기용 수지 피복 금속판의 제조 방법으로서,
- [0034] 금속판에, 0.010 질량% 이상 1.0 질량% 이하의 유기 활제를 함유하는 폴리에스테르 수지 피복층을 압착하고, 그 후,
- [0035] 상기 폴리에스테르 수지 피복층의 표면을, 당해 폴리에스테르 수지 피복층의 용융 개시 온도 이상의 온도에서 0.50 초 이상 유지한 후, 150 °C/초 이상의 냉각 속도로 냉각시키는, 용기용 수지 피복 금속판의 제조 방법.
- [0036] [7] 상기 폴리에스테르 수지 피복층이, 30 질량% 이하의 산화 티탄을 함유하는, [6] 에 기재된 용기용 수지 피복 금속판의 제조 방법.
- [0037] [8] 상기 [3] 에 기재된 용기용 수지 피복 금속판의 제조 방법으로서,
- [0038] 금속판에, 최표면층, 중간층 및 최하층의 적어도 3 층으로 이루어지는 구조를 갖고, 상기 최표면층은 0.010 질량% 이상 1.0 질량% 이하의 유기 활제를 함유하고, 상기 최표면층 및 최하층은 각각 0 질량% 이상 2.0 질량% 이하의 산화 티탄을 함유하고, 상기 중간층은 10 질량% 이상 30 질량% 이하의 산화 티탄을 함유하는 폴리에스테르 수지 피복층을 압착하고, 그 후,
- [0039] 상기 최표면층의 표면을, 당해 최표면층의 용융 개시 온도 이상의 온도에서 0.50 초 이상 유지한 후, 150 °C/초 이상의 냉각 속도로 냉각시키는, 용기용 수지 피복 금속판의 제조 방법.
- [0040] [9] 상기 폴리에스테르 수지 피복층이, 에틸렌테레프탈레이트 단위가 90 mol% 이상인 수지 재료로 이루어지는, [6] ~ [8] 중 어느 하나에 기재된 용기용 수지 피복 금속판의 제조 방법.
- [0041] [10] 상기 유기 활제가, 산가 1.0 mgKOH/g 이상 100 mgKOH/g 이하의 산 변성 폴리올레핀 또는 산화 폴리올레핀을 함유하는, [6] ~ [9] 중 어느 하나에 기재된 용기용 수지 피복 금속판의 제조 방법.

발명의 효과

- [0042] 본 발명에 따르면, 캔 제조 가공에 수반되는 수지 피복층의 파단과 마모를 억제할 수 있고, 캔 제조 가공 후의 인쇄 도료의 밀착성이 우수한 용기용 수지 피복 금속판을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0043] 도 1 은, 본 발명의 일 실시형태인 용기용 수지 피복 금속판의 구성을 나타내는 단면도이다.
- 도 2 는, 본 발명의 다른 실시형태인 용기용 수지 피복 금속판의 구성을 나타내는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0044] 이하, 본 발명의 일 실시형태인 용기용 수지 피복 금속판에 대해서 설명한다.
- [0045] 도 1 은, 본 발명의 일 실시형태인 용기용 수지 피복 금속판의 구성을 나타내는 단면도이다. 도 1 에 나타내는 바와 같이, 본 발명의 일 실시형태인 용기용 수지 피복 금속판 (1) 은, 금속판 (2) 과, 금속판 (2) 의 표면층에 형성된 폴리에스테르 수지 피복층 (3) (이하, 간단히 수지 피복층 (3) 으로 칭하는 경우도 있다.) 과, 금속판 (2) 의 이면층에 형성된 수지 피복층 (4) 을 구비하고 있다. 수지 피복층 (3 및 4) 은, 각각 캔 제조 가공 후에 금속 용기의 외면층 및 내면층이 된다.
- [0046] 본 실시형태에 있어서, 금속판 (2) 은, 불리키나 틴 프리 스틸 등의 강판에 의해 형성되어 있다. 불리키로서는, 도금량이 0.5 g/m² 이상 15 g/m² 이하인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 틴 프리 스틸는, 부착량이 50 mg/m² 이상 200 g/m² 이하인 금속 크롬층과, 금속 크롬 환산의 부착량이 3 mg/m² 이상 30 g/m² 이하인 크롬 산화물층을 표면에 갖는 것이 바람직하다. 강판의 종류는, 목적하는 형상으로 성형할 수 있는 것이면 특별히 상관 없지만, 이하에 나타내는 성분이나 제법의 것이 바람직하다.

- [0047] (1) C (카본) 량이 0.003 질량% 초과 0.10 질량% 이하 정도인 범위 내에 있는 저탄소강을 사용하며, 연속 어닐링으로 재결정 어닐링한 것.
- [0048] (2) C 량이 0.003 질량% 초과 0.10 질량% 이하 정도인 범위 내에 있는 저탄소강을 사용하며, 연속 어닐링으로 재결정 어닐링 및 과시효 처리한 것.
- [0049] (3) C 량이 0.003 질량% 초과 0.10 질량% 이하 정도인 범위 내에 있는 저탄소강을 사용하며, 박스 어닐링으로 재결정 어닐링한 것.
- [0050] (4) C 량이 0.003 질량% 초과 0.10 질량% 이하 정도인 범위 내에 있는 저탄소강을 사용하며, 연속 어닐링 또는 박스 어닐링으로 재결정 어닐링한 후에, 2 차 냉간 압연 (DR (Double Reduced) 압연) 한 것.
- [0051] (5) C 량이 대략 0.003 질량% 이하 정도인 극저 탄소강에, Nb, Ti 등의, 고용된 C 를 고정시키는 원소를 첨가한 IF (Interstitial Free) 강을 사용하며, 연속 어닐링으로 재결정 어닐링한 것.
- [0052] 강판의 기계 특성은, 목적하는 형상으로 성형할 수 있는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 가공성을 저해하지 않고, 또한, 충분한 캔체 강도를 유지하기 위해서, 항복점 (YP) 이 220 MPa 이상 580 MPa 이하인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 소성 이방성의 지표인 랭크 포드값 (r 값) 에 대해서는, 0.8 이상인 것이 바람직하다. 또한, r 값의 면내 이방성 Δr 에 대해서는, 그 절댓값이 0.7 이하인 것이 바람직하다.
- [0053] 상기 특성을 달성하기 위한 강의 성분은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 Si, Mn, P, S, Al, N 등의 성분을 함유하면 된다. Si 함유량은 0.001 질량% 이상 0.1 질량% 이하, Mn 함유량은 0.01 질량% 이상 0.6 질량% 이하, P 함유량은 0.002 질량% 이상 0.05 질량% 이하, S 함유량은 0.002 질량% 이상 0.05 질량% 이하, Al 함유량은 0.005 질량% 이상 0.100 질량% 이하, N 함유량은 0.0005 질량% 이상 0.020 질량% 이하인 것이 바람직하다. 잔부는, Fe 및 불가피적 불순물로 할 수 있다. 또한, Ti, Nb, B, Cu, Ni, Cr, Mo, V 등의 다른 성분을 함유해도 되지만, 내식성 등을 확보한다는 관점에서, 이들 성분의 함유량은 총량으로 0.02 질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.
- [0054] 본 발명에 있어서, 적어도 편면의 폴리에스테르 수지 피복층 (3) (성형 가공에 의해 용기의 외면측이 되는 수지 피복층) 의 표면은, 파장 532 nm 의 직선 편광 레이저광의 편광면을 금속판 (강판) 의 압연 방향에 평행하게 입사하여 측정된 레이저 라만 분광 분석법에 의해 구해지는 1730 cm^{-1} 근방의 C=O 신축 진동에서 기인하는 피크의 반치폭이, 24 cm^{-1} 이상 28 cm^{-1} 이하이다.
- [0055] 레이저 라만 분광 분석법에 의해 구해지는 라만 시프트가 1730 cm^{-1} 근방의 C=O 신축 진동에 기초하는 피크의 반치폭은, 폴리에스테르 수지의 밀도와 상관되는 것이 알려져 있다 (J. Polymer Science 10.317.1972.). 또한, 수지의 밀도와 체적 분율 결정화도의 사이에는 상관이 있음이 알려져 있다 (고분자의 고체 구조 II (코리츠 출판, 1984)). 따라서, 1730 cm^{-1} 근방의 C=O 신축 진동에 기초하는 피크의 반치폭을 측정함으로써, 폴리에스테르의 밀도를 통해서 폴리에스테르의 결정화도를 구하는 것이 가능하다. 따라서, 본 발명에 있어서는 레이저 라만 분광 분석법에 의해 구해진 1730 cm^{-1} 근방의 C=O 신축 진동에 기초하는 피크의 반치폭을 수지 피복층 표면의 결정화도의 지표로서 사용한다.
- [0056] 1730 cm^{-1} 근방의 C=O 신축 진동에서 기인하는 피크의 반치폭 (이하, 간단히 피크의 반치폭이라고도 한다) 이, 24 cm^{-1} 이상 28 cm^{-1} 이하인 경우, 수지 피복층 (3) 의 표면의 결정화도는 낮은 상태이며, 유연성이 높은 수지 피복층이 얻어진다. 또, 피크의 반치폭이 24 cm^{-1} 미만에서는, 유기 활제의 블리드 아웃을 억제할 수 없어, 인쇄 도료의 밀착성이 뒤떨어진다. 특히, 피크의 반치폭이 22 cm^{-1} 미만인 경우, 수지 피복층 (3) 표면의 유연성이 뒤떨어짐으로써, 캔 제조 가공 시의 변형에 수지 피복층 (3) 이 추종할 수 없어, 수지 피복층 (3) 의 파단이 발생한다.
- [0057] 또한, 수지 피복층 (3) 의 표면의 결정화도가 낮은 것은, 유기 활제의 수지 피복층 (3) 표면으로의 과도한 블리드 아웃을 억제한다는 관점에서 매우 중요하다. 수지 피복층 (3) 의 결정화도가 높아지면, 수지 피복층 (3) 내에 존재하는 유기 활제의 블리드 아웃이 촉진되어, 후술하는 디요오드메탄의 접촉각을 본 발명에서 규정하는 범위로 제어할 수 없어, 인쇄 도료의 밀착성을 저하시킨다. 그래서, 인쇄 도료의 밀착성의 관점에서, 라만 시프트가 1730 cm^{-1} 근방의 C=O 신축 진동에서 기인하는 피크의 반치폭은, 24 cm^{-1} 이상 28 cm^{-1} 이하일 필요

가 있다. 상기 피크의 반치폭은, 보다 바람직하게는 25 cm^{-1} 이상 28 cm^{-1} 이하이다. 여기서, 결정이 남아 있지 않은 경우의 1730 cm^{-1} 근방의 C=O 신축 진동에서 기인하는 피크의 반치폭이 28 cm^{-1} 이기 때문에, 본 발명에 있어서의 반치폭의 상한은 28 cm^{-1} 로 한다. 또, 상기 피크의 반치폭은, 상세하게는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0058] 용기용 수지 피복 금속판 (1) 은, 수지 피복층 (3, 4) 의 용점 이상으로 가열된 금속판 (2) 의 표리면에, 각각 수지 피복층 (3, 4) 을 라미네이트 물로 압착하고, 그 후 냉각시킴으로써 제작된다. 수지 피복층 (3) 의 표면의 결정화도는, 압착 후의 수지 피복층 (3) 의 표면 온도, 및 압착 후의 수지 피복층 (3) 의 표면 온도가 수지 피복층 (3) 의 용융 개시 온도 이상에서 유지되는 시간을 변화시킴으로써 조정 가능하다.

[0059] 수지 피복층 (3) 의 표면의 결정화도를 본 발명에서 규정하는 범위로 제어하기 위해서, 수지 피복층 (3) 을 금속판 (2) 에 압착한 후, 수지 피복층 (3) 의 표면이, 수지 피복층 (3) 의 용융 개시 온도 이상의 온도에서 0.50 초 이상 유지된 후에 급랭될 필요가 있다. 수지 피복층 (3) 을 금속판 (2) 에 압착한 후, 수지 피복층 (3) 의 표면이 수지 피복층 (3) 의 용융 개시 온도 이상의 온도에서 유지되는 시간이 0.50 초 미만에서는, 수지 피복층 (3) 의 표면의 용해가 불충분하여, 본 발명이 규정하는 표면의 결정화도가 얻어지지 않는다. 한편, 수지 피복층 (3) 을 금속판 (2) 에 압착한 후, 수지 피복층 (3) 의 표면이 수지 피복층 (3) 의 용융 개시 온도 이상의 온도에서 유지되는 시간이 3.0 초 초과로 하는 경우, 제조 라인이 길어짐으로써 생산성이 현저히 저하된다. 그래서, 수지 피복층 (3) 을 금속판 (2) 에 압착한 후, 수지 피복층 (3) 의 표면이 수지 피복층 (3) 의 용융 개시 온도 이상의 온도에서 유지되는 시간은 3.0 초 이하가 바람직하다.

[0060] 또, 급랭이란, 수지 피복층 (3) 의 표면을, 수지 피복층 (3) 의 용융 개시 온도에서 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지, $150\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{초}$ 이상의 냉각 속도로 냉각시키는 것을 의미한다. 바람직하게는 냉각 속도는 $200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{초}$ 이상이다. 수지 피복층 (3) 의 표면을, 수지 피복층 (3) 의 용융 개시 온도 이상의 온도에서 유지한 후, 자연 방랭 등에 의해 용융 개시 온도 미만으로 하면, 수지 피복층 (3) 표면의 결정화가 진행되어, 본 발명의 결정화도를 얻을 수 없다.

[0061] 또한, 수지 피복층 (3) 을 금속판 (2) 에 압착한 후, 급랭될 때까지 동안, 수지 피복층 (3) 은 물 등에 접촉되지 않도록 할 필요가 있다. 수지 피복층 (3) 의 용융 개시 온도 미만의 물 등에 접촉된 경우, 수지 피복층 (3) 의 표면이 냉각되어 수지 피복층 (3) 의 용융 개시 온도 미만으로 저하되어, 수지 피복층 (3) 의 표면의 결정화도를 본 발명에서 규정하는 범위로 제어할 수 없다. 또한, 수지 피복층 (3) 의 용점 이상의 물 등에 접촉된 경우, 물에 대한 용착이 발생한다. 그래서, 수지 피복층 (3) 을 금속판 (2) 에 압착한 후, 급랭될 때까지 동안, 수지 피복층 (3) 은 물 등에 접촉되지 않도록 한다.

[0062] 금속판 (2) 에 압착된 후의 수지 피복층 (3) 의 표면의 온도를 높게 하려면, 압착 전의 금속판 (2) 의 가열 온도를 높게 하거나, 압착 시의 라미네이트 물의 압력을 작게 하거나, 압착 시의 라미네이트 물의 온도를 높게 하거나와 같은 방법이 있다. 본 발명의 목적으로 하는 결정화도로 하기 위해서는, 금속판 (2) 의 가열 온도는, 수지 피복층 (3) 의 용점보다 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 정도 높게 하는 것이 바람직하다. 또한, 압착 시의 물의 누름압을 저하시킴으로써, 압착 시의 물에 의한 냉각 효과를 작게 하고, 압착 후의 수지 피복층 (3) 의 표면 온도를 높게 유지하는 것이 가능하다. 또한, 라미네이트 물의 온도가 높을수록, 압착 시의 물에 의한 냉각 효과를 작게 하고, 압착 후의 수지 피복층 (3) 의 표면 온도를 높게 유지할 수 있다. 그러나, 라미네이트 물의 온도가 수지 피복층 (3) 의 유리 전이점 $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 보다 높은 온도가 되면, 수지 피복층 (3) 의 연화에 수반되어 라미네이트 물의 거칠기가 전사되어, 외관 결함이 발생한다. 그래서, 라미네이트 물의 온도는 수지 피복층 (3) 의 유리 전이점 $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하로 할 필요가 있다.

[0063] 캔 제조 가공 시의 슬라이딩성을 높이기 위해, 수지 피복층 (3) 은, 0.010 질량% 이상 1.0 질량% 이하의 범위의 유기 활제를 함유한다. 유기 활제의 함유량이 0.010 질량% 미만인 경우, 캔 제조 가공 시에 충분한 슬라이딩성을 확보할 수 없어, 수지 피복층 (3) 의 마모가 발생한다. 또한, 유기 활제의 함유량이 1.0 질량%를 초과하는 경우에는, 수지 피복층 (3) 내의 유기 활제가 차지하는 비율이 커짐으로써 수지 피복층 (3) 의 취화 (脆化) 가 발생하여, 캔 제조 가공 시에 마모가 발생한다. 유기 활제의 함유량은, 바람직하게는 0.020 질량% 이상이다. 또한, 유기 활제의 함유량은, 바람직하게는 0.90 질량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 0.80 질량% 이하이다.

[0064] 수지 피복층 (3) 이 함유하는 유기 활제는, 산가 1.0 mgKOH/g 이상 100 mgKOH/g 이하의 산 변성 폴리올레핀, 또는 산가 1.0 mgKOH/g 이상 100 mgKOH/g 이하의 산화 폴리올레핀을 함유하는 것이 바람직하다. 유기 활제의 산가를 제어함으로써, 유기 활제의 수지 피복층 (3) 표면으로의 블리드 아웃 거동을 조정할 수 있다. 유기

활제의 산가가 낮을수록, 열 처리 시에 수지 피복층 (3) 표면으로 블리드 아웃되기 쉽고, 유기 활제의 산가가 높을수록, 열 처리 시에 수지 피복층 (3) 표면으로 블리드 아웃되기 어려워진다. 수지 피복층 (3) 이 함유하는 유기 활제의 산가가 1.0 mgKOH/g 이상이면, 열 처리에 수반되는 수지 피복층 (3) 의 표면으로의 과잉 블리드 아웃을 보다 효과적으로 억제할 수 있다. 또한, 수지 피복층 (3) 이 함유하는 유기 활제의 산가가 100 mgKOH/g 이하이면, 수지 피복층 (3) 의 표면으로의 보다 적절한 양의 블리드 아웃이 얻어져, 캔 제조 가공 시의 마모가 보다 효과적으로 억제된다. 유기 활제의 산가는, 보다 바람직하게는 2.0 mgKOH/g 이상이고, 더욱 바람직하게는 10 mgKOH/g 이상이다. 또한, 유기 활제의 산가는, 보다 바람직하게는 80 mgKOH/g 이하이고, 더욱 바람직하게는 60 mgKOH/g 이하이다. 또, 유기 활제의 산가는, JIS K5902 에 따라서 측정할 수 있다.

[0065] 또한, 유기 활제의 용점은, 80 °C 이상 230 °C 이하인 것이 바람직하다. 유기 활제의 용점이 80 °C 이상이면, 유기 활제의 수지 피복층 (3) 의 표면으로의 블리드 아웃을 보다 효과적으로 억제할 수 있다. 한편, 유기 활제의 용점이 230 °C 이하이면, 가공 시에 보다 양호한 슬라이딩성을 얻을 수 있다. 유기 활제의 용점은, 보다 바람직하게는 90 °C 이상이고, 더욱 바람직하게는 100 °C 이상이다. 또한, 유기 활제의 용점은, 보다 바람직하게는 200 °C 이하이고, 더욱 바람직하게는 180 °C 이하이다.

[0066] 본 발명에 있어서, 수지 피복층 (3) 은, 2 분 동안 실온 (상온) 에서부터 240 °C 가 되는 열 처리를 실시한 후의 수지 피복층 (3) 의 표면에 있어서의 디요오드메탄의 접촉각이 23° 이상 40° 이하이다. 여기서, 2 분 동안 실온에서부터 240 °C 가 되는 열 처리란, 열 처리 개시 (실온) 에서부터 2 분 동안 용기용 수지 피복 금속판 (1) 의 온도가 240 °C 가 되는 (240 °C 에 도달하는) 열 처리를 의미한다. 또, 실온은, 특별히 한정되지 않지만, 일례로서 20 °C ± 15 °C 이다. 이 열 처리는, 캔 제조 라인에서 캔체를 제조할 때에, 수지 피복층과 금속판의 밀착을 높이는 목적으로 가공 후에 실시되는 열 처리를 모의한 것이다. 디요오드메탄의 접촉각은, 수지 피복층 (3) 의 표면 장력의 van der Waals 력 성분과 상관하고 있으며, 디요오드메탄의 접촉각이 클수록 수지 피복층 (3) 의 표면 장력의 van der Waals 력 성분은 작다. 그래서, 디요오드메탄의 접촉각이 40° 를 초과하는 경우, 인쇄 도료와의 사이의 van der Waals 력에 의한 접착력이 작아져, 인쇄 도료의 박리가 발생한다. 또한, 디요오드메탄의 접촉각이 23° 보다 작은 경우, 수지 피복층 (3) 의 표면에 유기 활제가 거의 존재하지 않아, 캔 제조 가공 시의 마모를 억제할 수 없다. 그래서, 상기 열 처리를 실시한 후의 수지 피복층 (3) 표면에 있어서의 디요오드메탄의 접촉각은 23° 이상 40° 이하일 필요가 있다. 상기 접촉각은, 바람직하게는 25° 이상이고, 보다 바람직하게는 27° 이상이다. 또한, 상기 접촉각은, 바람직하게는 38° 이하이고, 보다 바람직하게는 36° 이하이고, 더욱 바람직하게는 29° 이하이다. 또, 디요오드메탄의 접촉각은, 상세하게는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 피크의 반치폭 (결정화도) 과 유기 활제 함유량을 제어함으로써, 상기 원하는 디요오드메탄의 접촉각으로 할 수 있다. 수지 피복층 (3) 이 유기 활제를 함유하고 있지 않은 경우에는, 결정화도를 제어해도, 수지 피복층 (3) 표면에 유기 활제가 존재하지 않기 때문에, 수지 피복층 (3) 표면에 있어서의 디요오드메탄의 접촉각이 작아지고, 수지 피복층 (3) 의 마모가 발생해 버린다.

[0067] 수지 피복층 (3) 은, 에틸렌테레프탈레이트 단위가 90 mol% 이상인 수지 재료로 형성되어 있는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 수지 피복층 (3) 은, 카르복실산 성분으로서 테레프탈산, 글리콜 성분으로서 에틸렌글리콜로 이루어지는 폴리에틸렌테레프탈레이트를 구성하는 에틸렌테레프탈레이트 단위가 90 mol% 이상인 폴리에스테르로 하는 것이 바람직하다. 수지 피복층 (3) 은, 보다 바람직하게는 에틸렌테레프탈레이트 단위가 92 mol% 이상인 수지 재료로 형성되어 있다. 더욱 바람직하게는 에틸렌테레프탈레이트 단위가 92 mol% 이상 97 mol% 이하인 수지 재료로 형성되어 있다. 에틸렌테레프탈레이트 단위가 90 mol% 이상이면, 연속 캔 제조 가공 시에 발생하는 열에 대해 더 높은 열까지 견딜 수 있다.

[0068] 폴리에스테르 수지의 원료에는, 각종의 디카르복실산 성분이나 글리콜 성분을 사용해도 된다. 또한, 내열성이나 가공성을 저해하지 않는 범위 내에서, 복수의 디카르복실산 성분, 글리콜 성분을 공중합시켜도 된다. 디카르복실산 성분으로는, 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌디카르복실산, 디페닐디카르복실산, 디페닐술폰디카르복실산, 디페녹시에탄디카르복실산, 5-나트륨술폰이소프탈산, 프탈산 등의 방향족 디카르복실산, 옥살산, 숙신산, 아디프산, 세바스산, 다이머산, 말레산, 푸마르산 등의 지방족 디카르복실산, 시클로헥산디카르복실산 등의 지환식 디카르복실산, p-옥시벤조산 등의 옥시카르복실산 등을 예시할 수 있다. 글리콜 성분으로는, 에틸렌글리콜, 프로판디올, 부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 네오펜틸글리콜 등의 지방족 글리콜, 시클로헥산디메탄올 등의 지환식 글리콜, 비스페놀 A, 비스페놀 S 등의 방향족 글리콜, 디에틸렌글리콜 등을 예시할 수 있다.

[0069] 수지 피복층 (3) 을 형성하는 수지 재료는, 그 제법에 의해 한정되는 일은 없다. 예를 들어, 테레프탈산,

에틸렌글리콜, 및 공중합 성분을 에스테르화 반응시키고, 이어서 얻어지는 반응 생성물을 중축합시켜 공중합 폴리에스테르로 하는 방법을 이용하여, 수지 재료를 형성할 수 있다. 혹은, 디메틸테레프탈레이트, 에틸렌글리콜, 및 공중합 성분을 에스테르 교환 반응시키고, 이어서 얻어지는 반응 생성물을 중축합 반응시켜 공중합 폴리에스테르로 하는 방법을 이용하여, 수지 재료를 형성할 수도 있다. 또한, 폴리에스테르의 제조에 있어서는, 필요에 따라 형광 증백제, 산화 방지제, 열 안정화제, 자외선 흡수제, 대전 방지제 등의 첨가제를 첨가해도 된다.

[0070] 수지 피복층 (3) 은, 인쇄 후의 의장성을 높이기 위해서 백색인 것이 요구되는 경우가 있다. 이 경우, 임의 성분으로서 수지 피복층 (3) 에 30 질량% 이하의 산화 티탄을 함유해도 된다. 산화 티탄의 함유량은, 바람직하게는 10 질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 12 질량% 이상이다. 또한, 산화 티탄의 함유량은, 보다 바람직하게는 25 질량% 이하이고, 더욱 바람직하게는 20 질량% 이하이다. 산화 티탄 함유량이 10 질량% 이상이면, 더 우수한 가공 후의 백색도가 얻어진다. 또한, 산화 티탄 함유량이 30 질량% 이하이면, 가공도가 높은 성형 시에도, 금속판 (2) 과 수지 피복층 (3) 의 더욱 양호한 밀착성이나, 수지 피복층 (3) 의 더욱 양호한 가공성이 얻어진다.

[0071] 수지 피복층 (3) 에 첨가하는 산화 티탄은, 특별히 한정되지는 않지만, 루틸형 산화 티탄의 순도가 90 % 이상인 것이면, 수지 재료와의 혼합 시에 있어서의 분산성이 더 우수하기 때문에 바람직하다.

[0072] 또, 수지 피복층 (4) (성형 가공에 의해 용기의 내면측이 되는 수지 피복층) 을 형성하는 수지 재료로서는, 상기 서술한 수지 피복층 (3) 을 형성하는 수지 재료와 동일한 수지 재료를 들 수 있다. 특히, 카르복실산 성분으로서 테레프탈산, 글리콜 성분으로서 에틸렌글리콜로 이루어지는 폴리에틸렌테레프탈레이트를 구성하는 에틸렌테레프탈레이트 단위가 90 mol% 이상인 폴리에스테르가 바람직하다. 또한, 수지 피복층 (4) 은, 수지 피복층 (3) 과 동일한 구성을 갖고 있어도 되고, 상이해도 된다.

[0073] 본 실시형태의 용기용 수지 피복 금속판의 바람직한 제조 방법의 일례로서는, 금속판에, 폴리에스테르 수지 피복층 (폴리에스테르 수지 피복층을 형성하는 수지 재료) 을 압착하고, 그 후, 상기 폴리에스테르 수지 피복층의 표면을, 당해 폴리에스테르 수지 피복층의 용융 개시 온도 이상의 온도에서 0.50 초 이상 유지한 후, 150 ℃/초 이상의 냉각 속도로 냉각시키는 제조 방법을 들 수 있다. 상기 폴리에스테르 수지 피복층은, 0.010 질량% 이상 1.0 질량% 이하의 유기 활제를 함유한다. 또한, 상기 폴리에스테르 수지 피복층은, 에틸렌테레프탈레이트 단위가 90 mol% 이상인 수지 재료로 이루어지는 것이 바람직하다. 상기 유기 활제는, 산가 1.0 mgKOH/g 이상 100 mgKOH/g 이하의 산 변성 폴리올레핀 또는 산화 폴리올레핀을 함유하는 것이 바람직하다.

[0074] 다음으로, 본 발명의 다른 실시형태에 관련된 용기용 수지 피복 금속판에 대해서 설명한다. 본 실시형태의 용기용 수지 피복 금속판은, 금속판의 적어도 편면에 폴리에스테르 수지 피복층을 구비하고, 상기 폴리에스테르 수지 피복층이, 최표면층, 중간층 및 최하층의 적어도 3 층을 갖는다.

[0075] 도 2 는, 본 실시형태의 일례인 용기용 수지 피복 금속판 (10) 의 구성을 나타내는 단면도이다. 또, 본 실시형태에 있어서, 상기 서술한 용기용 수지 피복 금속판 (1) 에 대응하는 구성 요소에는 동일한 부호를 붙여서 그 상세한 설명을 생략한다.

[0076] 도 2 에 나타내는 용기용 수지 피복 금속판 (10) 은, 금속판 (2) 의 표면측에 형성되는 폴리에스테르 수지 피복층 (30) (이하, 간단히 수지 피복층 (30) 으로 칭하는 경우도 있다.) 이, 복수의 폴리에스테르 수지 피복층 (최표면층 (30a), 중간층 (30b), 최하층 (30c)) 으로 구성되는 점에서, 상기 서술한 용기용 수지 피복 금속판 (1) 과 상이하다.

[0077] 용기용 수지 피복 금속판 (10) 에 있어서, 금속판 (2), 수지 피복층 (4) 의 구성은, 상기 서술한 용기용 수지 피복 금속판 (1) 의 금속판 (2), 수지 피복층 (4) 의 구성과 각각 동일하다.

[0078] 용기용 수지 피복 금속판 (10) 에 있어서의, 적어도 편면의 수지 피복층 (30) (성형 가공에 의해 용기의 외면측이 되는 수지 피복층) 은, 그 표면 (즉 최표면층 (30a) 의 표면) 에, 파장 532 nm 의 직선 편광 레이저광의 편광면을 금속판의 압연 방향에 평행하게 입사하여 측정한 레이저 라만 분광 분석법에 의해 구해지는 1730 cm^{-1} 근방의 C=O 신축 진동에서 기인하는 피크의 반치폭이, 상기 서술한 용기용 수지 피복 금속판 (1) 의 수지 피복층 (3) 의 것과 동일하다. 즉, 상기 피크 반치폭은, 24 cm^{-1} 이상 28 cm^{-1} 이하이다.

[0079] 또한, 수지 피복층 (30) 은, 2 분 동안 실온 (상온) 에서부터 240 ℃ 가 되는 열 처리를 실시한 후의 수지 피복층 (30) 의 표면 (즉 최표면층 (30a) 의 표면) 에 있어서의 디요오드메탄의 접촉각이, 상기 서술한 용기용 수지

피복 금속판 (1) 의 수지 피복층 (3) 의 것과 동일하다. 즉, 상기 접촉각은, 23° 이상 40° 이하이다.

[0080] 최표면층 (30a) 은, 상기 서술한 수지 피복층 (3) 과 동일한 구성을 갖는다. 즉, 최표면층 (30a) 은, 수지 피복층 (3) 과 동일한 수지 재료로 이루어지고, 0.010 질량% 이상 1.0 질량% 이하의 유기 활제를 함유한다.

[0081] 또한, 중간층 (30b), 최하층 (30c) 을 형성하는 수지 재료로서는, 상기 서술한 수지 피복층 (3) 을 형성하는 수지 재료와 동일한 수지 재료를 들 수 있다.

[0082] 용기용 수지 피복 금속판 (10) 에 있어서, 최표면층 (30a) 및 최하층 (30c) 의 막두께는 각각 1.0 μm 이상 5.0 μm 이하가 바람직하다. 최표면층 (30a) 및 최하층 (30c) 의 막두께는 각각 1.5 μm 이상이 보다 바람직하고, 2.0 μm 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 최표면층 (30a) 및 최하층 (30c) 의 막두께는 각각 4.0 μm 이하가 보다 바람직하고, 3.0 μm 이하가 더욱 바람직하다. 중간층 (30b) 의 막두께는, 6.0 μm 이상 30 μm 이하가 바람직하다. 중간층 (30b) 의 막두께는, 8.0 μm 이상이 보다 바람직하고, 10 μm 이상이 더욱 바람직하다.

또한, 중간층 (30b) 의 막두께는, 25 μm 이하가 보다 바람직하고, 20 μm 이하가 더욱 바람직하다. 수지 피복층 (30) 에 산화 티탄을 첨가하는 경우, 최표면층 (30a) 의 취화 억제에 관점에서, 최표면층 (30a) 이 함유하는 산화 티탄의 양은, 최표면층 (30a) 에 대하여 0 질량% 이상 2.0 질량% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 최하층 (30c) 과 금속판 (2) 사이의 밀착성 저하 억제에 관점에서, 최하층 (30c) 이 함유하는 산화 티탄의 양은, 최하층 (30c) 에 대하여 0 질량% 이상 2.0 질량% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 가공 후의 백색도 확보의 관점에서, 중간층 (30b) 이 함유하는 산화 티탄의 양은, 중간층 (30b) 에 대하여 10 질량% 이상 30 질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0083] 또, 용기용 수지 피복 금속판 (10) 은, 용기용 수지 피복 금속판 (1) 과 동일하게 제작할 수 있다. 즉, 미리 공지된 수단에 의해, 최표면층 (30a), 중간층 (30b), 최하층 (30c) 으로 이루어지는 수지 피복층 (30) 을 형성한다. 예를 들어, 동종 또는 복수의 상이한 폴리에스테르 수지를, 복수의 압출기 (일축 또는 이축 압출기) 내에서 용융시킨 후, T 다이로부터 용융 상태의 수지막 (30a ~ c) 을 공압출하여 3 층으로 적층시킨다. 그 후, 냉각 롤로 고화시키고, 권취된 미연신 필름, 냉각 고화시킨 막을 연신한 필름 (세로 일축 연신 필름, 가로 일축 연신 필름, 순차 이축 연신 필름, 동시 이축 연신 필름 등) 을 모두 수지층으로 사용할 수 있다. 이것을 수지 피복층 (30, 4) 의 용점 이상으로 가열된 금속판 (2) 의 표면에, 각각 수지 피복층 (30, 4) 을 라미네이트 롤로 압착하고, 그 후 냉각시킴으로써 제작하면 된다. 이 때, 수지 피복층 (30) 의 표면 (즉 최표면층 (30a) 의 표면) 의 결정화도는, 상기 서술한 용기용 수지 피복 금속판 (1) 과 동일하게 하여 조정 가능하다.

[0084] 본 실시형태의 용기용 수지 피복 금속판의 바람직한 제조 방법의 일례로서는, 금속판에, 최표면층, 중간층 및 최하층의 적어도 3 층으로 이루어지는 구조를 갖는 폴리에스테르 수지 피복층 (폴리에스테르 수지 피복층을 형성하는 수지층) 을 압착하고, 그 후, 상기 최표면층의 표면을, 당해 최표면층의 용융 개시 온도 이상의 온도에서 0.50 초 이상 유지한 후, 150 $^{\circ}\text{C}$ /초 이상의 냉각 속도로 냉각시키는 제조 방법을 들 수 있다. 상기 최표면층은 0.010 질량% 이상 1.0 질량% 이하의 유기 활제를 함유한다. 또한, 상기 최표면층 및 최하층은 각각 0 질량% 이상 2.0 질량% 이하의 산화 티탄을 함유하고, 상기 중간층은 10 질량% 이상 30 질량% 이하의 산화 티탄을 함유하는 것이 바람직하다. 상기 폴리에스테르 수지 피복층은, 에틸렌테레프탈레이트 단위가 90 mol% 이상인 수지 재료로 이루어지는 것이 바람직하다. 상기 유기 활제는, 산가 1.0 mgKOH/g 이상 100 mgKOH/g 이하의 산 변성 폴리올레핀 또는 산화 폴리올레핀을 함유하는 것이 바람직하다.

[0085] 본 실시형태의 용기용 수지 피복 금속판에 있어서도, 상기 서술한 용기용 수지 피복 금속판 (1) 과 동일한 효과가 얻어진다.

[0086] 실시예

[0087] 금속판으로서 두께 0.22 mm 의 TFS (Tin Free Steel, 금속 Cr 층 : 120 mg/m^2 , Cr 산화물층 : 금속 Cr 환산으로 10 mg/m^2 , 조질도 : T3CA) 를 사용하며, 필름 라미네이트법 (필름 열융착법) 으로 표 1 ~ 4 에 나타내는 수지 피복층을 형성하였다. 실시예 1 ~ 24, 비교예 1, 6, 9 에 대해서는, 이하의 방법에 의해 금속판의 양면에 수지 피복층을 피복한 용기용 수지 피복 금속판을 제조하였다. 금속판을 수지 피복층의 용점보다 20 ~ 40 $^{\circ}\text{C}$ 높은 온도로 가열하고, 라미네이트 롤을 사용하여 이축 연신법으로 제작한 필름상의 수지 피복층을 금속판에 열 압착하였다. 그 후, 캔 제조 가공 후에 용기 외면층에 위치하는 수지 피복층 (복층의 것은 최표면층) 의 표면을 수지 피복층 (복층의 것은 최표면층) 의 용융 개시 온도 이상의 온도에서 0.50 ~ 3.0 초 유지하고, 이어서 급랭 (수랭) 을 실시하였다. 또한 비교예 2 ~ 5, 7, 8 에 대해서는, 이하의 방법에 의해 금속

판의 양면에 수지 피복층을 피복한 용기용 수지 피복 금속판을 제조하였다. 필름의 열압착 후에, 캔 제조 가공 후에 용기 외면측에 위치하는 수지 피복층 (복층의 것은 최표면층) 의 표면을 수지 피복층 (복층의 것은 최표면층) 의 용융 개시 온도 이상의 온도에서 유지하는 시간을 0.50 초 미만으로 하고, 이어서 급랭 (수랭) 을 실시하였다.

[0088] 얻어진 용기용 수지 피복 금속판에 대해서, 이하에 나타내는 방법으로, 레이저 라만 분광 분석법에 의해 구해지는 1730 cm^{-1} 근방의 C=O 신축 진동에서 기인하는 피크의 반치폭, 및 디요오드메탄의 접촉각을 측정하였다.

[0089] <레이저 라만 분광 분석법에 의해 구해지는 1730 cm^{-1} 근방의 C=O 신축 진동에서 기인하는 피크의 반치폭>

[0090] 용기용 수지 피복 금속판의 캔 제조 가공 후에 용기 외면측이 되는 수지 피복층의 표면을 측정 대상으로 하고, 직선 편광 레이저광을 사용한 레이저 라만 분광 분석법에 의해 측정을 실시하였다. 레이저광의 편광 방향을 금속판 (강판) 의 압연 방향에 대해 평행하게 하여 측정을 실시하였다. 반치폭 측정의 대상으로 한 피크는, 라만 시프트가 1730 cm^{-1} 근방의 C=O 신축 진동에서 기인한 피크이다. 측정에는, 레이저 라만 분광 분석 장치 (나노포톤 주식회사 제조의 RAMAN force) 를 사용하였다. 입사광에는 파장 532 nm 의 레이저를 사용하며, 측정 조건은 레이저 강도 6.0 mW, 슬릿폭 50 μm , 회절 격자 600 gr/mm, 적산 횟수 1 회로 하였다. 5 μm 피치로 10 점 $\times$ 10 점의 합계 100 점 측정하고, 그 평균 스펙트럼으로부터 1730 cm^{-1} 근방의 C=O 신축 진동에서 기인하는 피크의 반치폭을 구하였다. 1730 cm^{-1} 근방의 C=O 신축 진동에서 기인하는 피크의 반치폭 산출 시의 커브 피팅에는, 의사 (擬似) 포크트 함수를 사용하였다.

[0091] <디요오드메탄의 접촉각>

[0092] 용기용 수지 피복 금속판을 2 분 동안 실온에서부터 240 $^{\circ}\text{C}$ 가 되도록 열풍 건조로에서 열 처리를 실시하고, 실온까지 냉각시켰다. 그 후, 캔 제조 가공 후에 용기 외면측이 되는 수지 피복층의 표면에 대해서, 디요오드메탄의 접촉각을 측정하였다. 교와 계면 과학 주식회사 제조의 CA-DT 형의 접촉각계를 사용하여, 20 $^{\circ}\text{C}$ 의 환경 하에서, 2 μL 의 디요오드메탄의 액적을 수지 피복층 표면에 적하시키고, 적하하고 나서 1 초 후의 정적 접촉각을 $\theta/2$ 법으로 산출하였다.

[0093] 또한, 얻어진 용기용 수지 피복 금속판에 대해서, 이하에 나타내는 방법으로 가공성 (내파단성), 내마모성 및 인쇄 도료 밀착성을 평가하였다.

[0094] (1) 가공성

[0095] 용기용 수지 피복 금속판에 파라핀 왁스를 도포한 후, 직경 180 mm 의 원판을 편칭하였다. 이 원판에 컵핑 프레스기에 의한 드로잉 성형, 이어서 2 단계의 채드로잉 성형 및 1 단계의 다리미질 성형에 의한 가공을 실시하여, 내경 52 mm, 캔 높이 163 mm 의 캔을 성형하였다. 성형 후의 캔에 대해서, 캔 외면측의 수지 피복층 표면을 육안으로 관찰하고, 이하의 기준에 따라 가공성을 평가하였다. 하기 평가에서 「○」을, 캔 제조 가공에 수반되는 수지 피복층의 파단을 억제할 수 있다고 판단하여 합격으로 하였다.

[0096] 평가 「○」 : 수지 피복층의 파단이 관찰되지 않는다. 실용상 문제 없음.

[0097] 평가 「×」 : 수지 피복층의 파단이 관찰되거나, 또는 캔 본체 파손이 발생. 실용상 문제 있음.

[0098] (2) 내마모성

[0099] 용기용 수지 피복 금속판에 파라핀 왁스를 도포한 후, 직경 180 mm 의 원판을 편칭하였다. 이 원판에 컵핑 프레스기에 의한 드로잉 성형, 이어서 2 단계의 채드로잉 성형 및 1 단계의 다리미질 성형에 의한 가공을 실시하여, 내경 52 mm, 캔 높이 163 mm 의 캔을 성형하였다. 성형 후의 캔에 대해서, 2 분 동안 실온에서부터 240 $^{\circ}\text{C}$ 가 되도록 가열한 후에, 냉풍으로 강제 냉각시켰다. 냉각 후의 캔에 대해서, 캔 외면측의 수지 피복층 표면을 육안으로 관찰하고, 이하의 기준에 따라 내마모성을 평가하였다. 하기 평가에서 「◎」 및 「○」을, 캔 제조 가공 시의 수지 피복층의 마모를 억제할 수 있다고 판단하여 합격으로 하였다.

[0100] 평가 「◎」 : 마모가 관찰되지 않는다.

[0101] 평가 「○」 : 캔 플랜지부에서 5 mm 이내의 높이에 마모가 발생. 실용상 문제 없음.

[0102] 평가 「△」 : 캔 플랜지부에서 5 mm 를 초과하고 20 mm 이내의 높이에 마모가 발생. 실용상 문제 있음.

- [0103] 평가 「×」 : 캔 플랜지부에서 20 mm 를 초과한 높이에 도달하는 마모, 또는 캔 본체 파손이 발생. 실용상 문제 있음.
- [0104] 평가 「—」 : 캔 제조 시점에서 수지 피복층의 파단, 또는 캔 본체 파손이 발생하여, 내마모성의 평가 불가능. 실용상 문제 있음.
- [0105] (3) 인쇄 도료 밀착성
- [0106] 용기용 수지 피복 금속판에, 열풍 건조로를 사용하여 2 분 동안 실온에서부터 240 ℃ 가 되도록 열 처리를 실시하고, 실온까지 냉각시켰다. 그 후, 각 샘플의 용기 외면측의 수지 피복층에 폴리에스테르계의 인쇄 도료를 인쇄하고, 열풍 건조로를 사용하여 90 초 동안 185 ℃ 가 되도록 열 처리를 실시하고, 실온까지 냉각시켰다. 얻어진 샘플의 인쇄 도료가 인쇄된 면을, 스크래치식 도막 경도계를 사용하여, 500 g 의 하중 하, 10 mm /min. 의 속도로 인쇄 끝부에서부터 주사하고, 인쇄 도료의 벗겨짐이 발생하지 않는 최대의 연필 경도를 측정하였다. 이 연필 경도에 의해, 이하의 기준에 따라서 인쇄 도료 밀착성을 평가하였다. 하기 평가에서 「◎」 및 「○」을, 캔 제조 가공 후의 인쇄 도료의 밀착성이 우수하다고 판단하여 합격으로 하였다.
- [0107] 평가 「◎」 : 연필 경도 3H 이상.
- [0108] 평가 「○」 : 연필 경도 2H. 실용상 문제 없음.
- [0109] 평가 「△」 : 연필 경도 H. 실용상 문제 있음.
- [0110] 평가 「×」 : 연필 경도가 F 이하. 실용상 문제 있음.
- [0111] 표 5 에, 각각의 평가 결과를 나타낸다.

표 1

용기 외면층의 수지 피복층											용기 내면층의 수지 피복층			
	수지 조성 [mol%]	막두께 [μm]	산화 티탄 함유량 [질량%]	유기 화합물			C=O 피크의 반지름 [cm ⁻¹]	열 처리 후의 다요오드메란의 점착각 [°]	수지 조성 [mol%]	막두께 [μm]				
				종류	함유량 [질량%]	산가 [mgKOH/g]								
실시예 1	에틸렌테라프탈레이트 100	20	16	산 변성 폴리에틸렌	0.5	30	27	28	에틸렌테라프탈레이트 92 에틸렌이소프탈레이트 8	19				
실시예 2	에틸렌테라프탈레이트 97 에틸렌이소프탈레이트 3	20	16	산 변성 폴리에틸렌	0.5	30	26	30	에틸렌테라프탈레이트 92 에틸렌이소프탈레이트 8	19				
실시예 3	에틸렌테라프탈레이트 96 에틸렌이소프탈레이트 4	20	0	산 변성 폴리에틸렌	0.5	30	26	28	에틸렌테라프탈레이트 92 에틸렌이소프탈레이트 8	19				
실시예 4	에틸렌테라프탈레이트 96 에틸렌이소프탈레이트 4	20	10	산 변성 폴리에틸렌	0.5	10	25	31	에틸렌테라프탈레이트 92 에틸렌이소프탈레이트 8	19				
실시예 5	에틸렌테라프탈레이트 96 에틸렌이소프탈레이트 4	20	16	산 변성 폴리에틸렌	0.4	30	27	26	에틸렌테라프탈레이트 92 에틸렌이소프탈레이트 8	19				
실시예 6	에틸렌테라프탈레이트 96 에틸렌이소프탈레이트 4	20	16	산 변성 폴리에틸렌	0.5	60	26	28	에틸렌테라프탈레이트 92 에틸렌이소프탈레이트 8	19				
실시예 7	에틸렌테라프탈레이트 96 에틸렌이소프탈레이트 4	20	16	산 변성 폴리에틸렌	0.6	30	26	30	에틸렌테라프탈레이트 92 에틸렌이소프탈레이트 8	19				
실시예 8	에틸렌테라프탈레이트 96 에틸렌이소프탈레이트 4	20	16	산 변성 폴리에틸렌	0.5	15	25	30	에틸렌테라프탈레이트 92 에틸렌이소프탈레이트 8	19				
실시예 9	에틸렌테라프탈레이트 96 에틸렌이소프탈레이트 4	20	16	산 변성 폴리에틸렌	1.0	1.0	24	38	에틸렌테라프탈레이트 92 에틸렌이소프탈레이트 8	19				
실시예 10	에틸렌테라프탈레이트 96 에틸렌이소프탈레이트 4	20	16	산 변성 폴리에틸렌	1.0	45	25	31	에틸렌테라프탈레이트 92 에틸렌이소프탈레이트 8	19				
실시예 11	에틸렌테라프탈레이트 96 에틸렌이소프탈레이트 4	20	16	산 변성 폴리프로필렌	0.4	26	26	23	에틸렌테라프탈레이트 92 에틸렌이소프탈레이트 8	19				
실시예 12	에틸렌테라프탈레이트 96 에틸렌이소프탈레이트 4	20	16	산 변성 폴리프로필렌	0.8	26	27	26	에틸렌테라프탈레이트 92 에틸렌이소프탈레이트 8	19				
실시예 13	에틸렌테라프탈레이트 96 에틸렌이소프탈레이트 4	20	30	산 변성 폴리에틸렌	0.5	30	26	30	에틸렌테라프탈레이트 92 에틸렌이소프탈레이트 8	19				
실시예 14	에틸렌테라프탈레이트 90 에틸렌이소프탈레이트 10	20	16	산 변성 폴리에틸렌	0.4	18	26	31	에틸렌테라프탈레이트 92 에틸렌이소프탈레이트 8	19				
실시예 15	에틸렌테라프탈레이트 96 에틸렌이소프탈레이트 4	20	16	산화 폴리에틸렌	0.6	24	24	36	에틸렌테라프탈레이트 92 에틸렌이소프탈레이트 8	19				
실시예 16	에틸렌테라프탈레이트 96 에틸렌이소프탈레이트 4	20	16	폴리에틸렌	0.1	0	27	32	에틸렌테라프탈레이트 92 에틸렌이소프탈레이트 8	19				
실시예 17	에틸렌테라프탈레이트 88 에틸렌이소프탈레이트 12	20	16	산 변성 폴리에틸렌	0.4	90	26	26	에틸렌테라프탈레이트 92 에틸렌이소프탈레이트 8	19				
실시예 18	에틸렌테라프탈레이트 96 에틸렌이소프탈레이트 4	20	32	산 변성 폴리에틸렌	0.6	30	26	30	에틸렌테라프탈레이트 92 에틸렌이소프탈레이트 8	19				

표 2

용기 외면측의 수지 피복층														
용기 내면측의 수지 피복층														
	최표면층					중간층					최하층			
	수지 조성 [mol%]	막두께 [μm]	산화 티탄 함유량 [중량%]	유기 황계		수지 조성 [mol%]	막두께 [μm]	산화 티탄 함유량 [중량%]	수지 조성 [mol%]	막두께 [μm]	산화 티탄 함유량 [중량%]	유기 황계		수지 조성 [mol%]
				종류	함유량 [중량%]							종류	함유량 [중량%]	
실시예 19	에틸렌디옥소폴리메르이트 96 100	2.0	0	산 반성 폴리메틸렌	0.5	18	16	20	0	2.0	0	산 반성 폴리메틸렌	0.5	18
실시예 20	에틸렌디옥소폴리메르이트 96 에틸렌디옥소프로판이르이트 4	2.0	0	산 반성 폴리메틸렌	0.5	30	16	20	0	2.0	0	산 반성 폴리메틸렌	0.5	30
실시예 21	에틸렌디옥소폴리메르이트 96 에틸렌디옥소프로판이르이트 4	2.0	0	산 반성 폴리메틸렌	0.4	60	16	20	0	2.0	0	산 반성 폴리메틸렌	0.4	60
실시예 22	에틸렌디옥소폴리메르이트 96 에틸렌디옥소프로판이르이트 4	5.0	0	산 반성 폴리메틸렌	0.8	30	20	20	0	5.0	0	산 반성 폴리메틸렌	0.8	30
실시예 23	에틸렌디옥소폴리메르이트 96 에틸렌디옥소프로판이르이트 4	2.0	0	산 반성 폴리메틸렌	0.6	26	16	20	0	2.0	0	산 반성 폴리메틸렌	0.6	26
실시예 24	에틸렌디옥소폴리메르이트 96 에틸렌디옥소프로판이르이트 4	2.0	2.0	산 반성 폴리메틸렌	0.5	30	16	19	0	2.0	2.0	산 반성 폴리메틸렌	0.5	30
실시예 19	에틸렌디옥소폴리메르이트 92	20	30	27	27	19	20	30	27	19	20	30	27	19
실시예 20	에틸렌디옥소폴리메르이트 8	20	28	26	26	19	20	28	26	19	20	28	26	19
실시예 21	에틸렌디옥소폴리메르이트 8	20	29	25	25	19	20	29	25	19	20	29	25	19
실시예 22	에틸렌디옥소폴리메르이트 8	30	32	24	24	19	30	32	24	19	30	32	24	19
실시예 23	에틸렌디옥소폴리메르이트 8	20	26	27	27	19	20	26	27	19	20	26	27	19
실시예 24	에틸렌디옥소폴리메르이트 8	20	28	26	26	19	20	28	26	19	20	28	26	19

표 3

	용기 외면측의 수지 피복층							용기 내면측의 수지 피복층		
	수지 조성 [mol%]	막두께 [μm]	산화 티탄 함유량 [질량 %]	유기 활제			C=O 피크의 반치폭 [cm ⁻¹]	열 처리 후의 디요오드메탄의 점속각 [°]	수지 조성 [mol%]	막두께 [μm]
				종류	함유량 [질량 %]	산가 [mgKOH/g]				
비교예 1	에틸렌테레프탈레이트 96 에틸렌이소프탈레이트 4	20	16	-	0	-	26	22	에틸렌테레프탈레이트 92 에틸렌이소프탈레이트 8	19
비교예 2	에틸렌테레프탈레이트 96 에틸렌이소프탈레이트 4	20	16	산 변성 폴리에틸렌	1.0	15	19	43	에틸렌테레프탈레이트 92 에틸렌이소프탈레이트 8	19
비교예 3	에틸렌테레프탈레이트 96 에틸렌이소프탈레이트 4	20	16	산 변성 폴리에틸렌	0.8	20	21	41	에틸렌테레프탈레이트 92 에틸렌이소프탈레이트 8	19
비교예 4	에틸렌테레프탈레이트 96 에틸렌이소프탈레이트 4	20	16	산 변성 폴리에틸렌	0.9	50	20	42	에틸렌테레프탈레이트 92 에틸렌이소프탈레이트 8	19
비교예 5	에틸렌테레프탈레이트 96 에틸렌이소프탈레이트 4	20	16	폴리에틸렌	1.5	0	21	45	에틸렌테레프탈레이트 92 에틸렌이소프탈레이트 8	19

[0114]

	용기 외면측의 수지 피복층											용기 내면측의 수지 피복층										
	최표면층						중간층					최하층					최상층					
	수지 조성 [mol%]	막두께 [μm]	산화 티탄 [질량%]	유기 화합물			수지 조성 [mol%]	막두께 [μm]	산화 티탄 [질량%]	수지 조성 [mol%]	막두께 [μm]	산화 티탄 [질량%]	C=O 피크의 반치폭 [cm ⁻¹]	결정화 도의 [%]	막두께 [μm]	수지 조성 [mol%]	막두께 [μm]					
				종류	함유량 [질량%]	신기 [mg(OH)/g]												종류	함유량 [질량%]	신기 [mg(OH)/g]	종류	함유량 [질량%]
비고에 5	에틸렌디테트라코올레이트 96 에틸렌이소코올레이트 4	2.0	0	-	-	0	에틸렌디테트라코올레이트 96 에틸렌이소코올레이트 4	16	20	0	에틸렌디테트라코올레이트 96 에틸렌이소코올레이트 4	2.0	0	-	25	21	20	에틸렌디테트라코올레이트 92 에틸렌이소코올레이트 8	19			
비고에 7	에틸렌디테트라코올레이트 96 에틸렌이소코올레이트 4	2.0	0	산 변성 폴리에틸렌	0.9	30	에틸렌디테트라코올레이트 96 에틸렌이소코올레이트 4	16	20	0	에틸렌디테트라코올레이트 96 에틸렌이소코올레이트 4	2.0	0	산 변성 폴리에틸렌	0.9	20	21	42	20	에틸렌디테트라코올레이트 92 에틸렌이소코올레이트 8	19	
비고에 8	에틸렌디테트라코올레이트 96 에틸렌이소코올레이트 4	2.0	0	산 변성 폴리에틸렌	0.7	15	에틸렌디테트라코올레이트 96 에틸렌이소코올레이트 4	16	20	0	에틸렌디테트라코올레이트 96 에틸렌이소코올레이트 4	2.0	0	산 변성 폴리에틸렌	0.7	15	21	41	20	에틸렌디테트라코올레이트 92 에틸렌이소코올레이트 8	19	
비고에 9	에틸렌디테트라코올레이트 96 에틸렌이소코올레이트 4	2.0	0	폴리에틸렌	1.4	0	에틸렌디테트라코올레이트 96 에틸렌이소코올레이트 4	16	20	0	폴리에틸렌	2.0	0	폴리에틸렌	1.4	0	24	43	20	에틸렌디테트라코올레이트 92 에틸렌이소코올레이트 8	19	

표 5

	가공성	내마모성	인쇄 도료 밀착성
실시예 1	○	◎	◎
실시예 2	○	◎	◎
실시예 3	○	◎	◎
실시예 4	○	◎	◎
실시예 5	○	◎	◎
실시예 6	○	◎	◎
실시예 7	○	◎	◎
실시예 8	○	◎	◎
실시예 9	○	◎	○
실시예 10	○	◎	◎
실시예 11	○	○	◎
실시예 12	○	○	◎
실시예 13	○	◎	◎
실시예 14	○	◎	◎
실시예 15	○	◎	◎
실시예 16	○	◎	◎
실시예 17	○	○	◎
실시예 18	○	○	◎
실시예 19	○	◎	◎
실시예 20	○	◎	◎
실시예 21	○	◎	◎
실시예 22	○	◎	○
실시예 23	○	○	◎
실시예 24	○	◎	◎
비교예 1	○	×	◎
비교예 2	×	-	×
비교예 3	×	-	△
비교예 4	×	-	△
비교예 5	×	-	×
비교예 6	○	×	◎
비교예 7	×	-	×
비교예 8	×	-	△
비교예 9	○	△	×

[0116]

[0117]

표 5 에 나타내는 바와 같이, 각 실시예에서는, 가공성 (내파단성), 내마모성, 인쇄 도료 밀착성이 전부 양호하였다. 또한, 캔 제조 가공에 수반되는 수지 피복층의 파단과 수지 피복층의 마모를 억제할 수 있으며, 캔 제조 가공 후의 인쇄 도료의 밀착성이 우수한 용기용 수지 피복 금속판이 얻어졌다. 반면에, 각 비교예에서는 가공성, 내마모성, 인쇄 도료 밀착성 중 어느 것의 평가 결과가 불충분하였다.

부호의 설명

[0118]

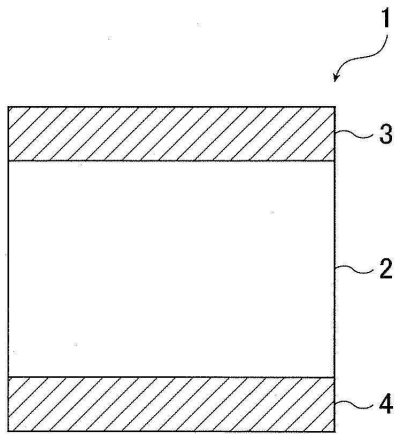
- 1, 10 : 용기용 수지 피복 금속판
- 2 : 금속판
- 3, 30 : (폴리에스테르) 수지 피복층
- 4 : 수지 피복층
- 30a : 최표면층

30b : 중간층

30c : 최하층

도면

도면1



도면2

