



(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 201532804 A

(43) 公開日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 01 日

(21) 申請案號：103132417 (22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 09 月 19 日
 (51) Int. Cl. : **B32B15/09 (2006.01)** **C08G63/183 (2006.01)**
 (30) 優先權：2014/02/21 日本 2014-031207
 (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：7 項 圖式數：4 共 56 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 0.10~2.0 mass% 的蠟化合物；3) 藉由拉曼分光法對於最上層的樹脂層 (a1) 測定，關於該測定的 1615cm^{-1} 的拉曼譜帶 (Raman band)，長邊方向的峰值強度及厚度方向的峰值強度之比 (I_{MD}/I_{ND}) 之最大值係 1.0 以上 4.0 以下；4) 最上層的樹脂層 (a1) 的厚度係 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 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 $5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下。

發明摘要

※申請案號：103132417

※申請日：103年09月19日

※IPC分類：

B32B 15/00 2005.01
C08G 63/18 2005.01

【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 85 mol%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 0.10~2.0 mass%的蠟化合物；3) 藉由拉曼分光法對於最上層的樹脂層(a1)測定，關於該測定的 1615cm^{-1} 的拉曼譜帶(Raman band)，長邊方向的峰值強度及厚度方向的峰值強度之比(I_{MD}/I_{ND})之最大值係 1.0 以上 4.0 以下；4) 最上層的樹脂層(a1)的厚度係 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 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 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 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，對於便餐肉或鮪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 10~25 mass%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。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 15~20 mass%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。

[0009] 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]

[0010] 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

性（密合性、成形性、耐蝕性等）的容器用樹脂被覆金屬板。

[0011] 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 85 mol%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 0.10~2.0 mass%的蠟化合物；

3）藉由拉曼分光法對於前述最上層的樹脂層（a1）測定，關於該測定的 1615cm^{-1} 的拉曼譜帶（Raman band），長邊方向（longitudinal direction）的峰值強度（ I_{MD} ）及厚度方向（thickness direction）的峰值強度（ I_{ND} ）之比（ I_{MD}/I_{ND} ）之最大值係 1.0 以上 4.0 以下；

4）前述最上層的樹脂層（a1）的厚度係 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 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 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 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），且與前述金屬板接觸的樹脂層（b1）係含有下述（I）～（V）成分：

（I）聚酯樹脂；

（II）苯酚樹脂；

（III）金屬醇鹽系化合物及/或金屬螯合化合物；

（IV）環氧樹脂；

（V）選自由聚胺樹脂、聚醯胺-胺樹脂、聚醯胺樹脂所組成之群之一種以上。

[4].如前述[3]之容器用樹脂被覆金屬板，其中，前述樹脂層（B）係由前述樹脂層（b1）及形成於該樹脂層（b1）之上層的聚酯薄膜（b2）所組成。

[5].如前述[3]或[4]之容器用樹脂被覆金屬板，其中，形成前述樹脂層（b1）之樹脂成分之比率係滿足如下，

（I）聚酯樹脂：50~89 mass%；

（II）苯酚樹脂：10~45 mass%；

（III）金屬醇鹽系化合物及/或金屬螯合化合物：0.01~10 mass%；

（IV）環氧樹脂：0.5~20 mass%；

（V）選自由聚胺樹脂、聚醯胺-胺樹脂、聚醯胺樹脂所組成之群之一種以上：0.1~10 mass%。

[6].如前述[4]或[5]之容器用樹脂被覆金屬板，其中，前述樹脂層（b2）中的樹脂係混合下述聚酯（i）及聚酯（ii）之組成物，且該聚酯（i）之比率係 60 mass%以

5

下，該聚酯（ii）之比率係 40 mass% 以上；

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

聚酯（ii）：由聚對苯二甲酸丁二酯所組成。

[7]. 一種容器用樹脂被覆金屬板之製造方法，其係前述 [1]~[6] 中任一項之容器用樹脂被覆金屬板之製造方法，其特徵為

藉由拉曼分光法對於最上層的樹脂層（a1）測定，關於該測定的 1615cm^{-1} 的拉曼譜帶（Raman band），以長邊方向的峰值強度（ I_{MD} ）及厚度方向的峰值強度（ I_{ND} ）之比（ I_{MD}/I_{ND} ）之最大值成為 1.0 以上 4.0 以下之方式來決定樹脂層形成條件。

[發明的效果]

[0012] 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】

[0013]

[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）。

[圖 3] 圖 3 為表示賦予罐身部橫切（cross cut）傷之位置之圖（實施例 1）。

[圖 4] 圖 4 為表示測定來自人工傷的最大腐蝕寬度之方法之圖（實施例 1）。

【實施方式】

[實施發明之的最佳形態]

[0014] 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 70~200 mg/m²，氫氧化鉻層為 10~30 mg/m² 的範圍。

[0015]

[成為容器內面側的樹脂層（A）的組成]

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 85 mol%以上來作為二羧酸成分。當對苯二甲酸未滿 85 mol%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。

[0018]

[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~ 2.0 mass% 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 0.10 mass% 以上之理由，當未滿 0.10 mass% 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 2.0 mass% 以下之理由，當超過 2.0 mass% 時，由於薄膜成膜技術性亦會成為困難區域，缺乏生產性並會導致高成本之故。

[0019] 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。

[0020]

[樹脂層 (a1) 之結晶構造]

更，前述最上層的樹脂層 (a1)，其特徵係藉由拉曼分光法對於最上層的樹脂層 (a1) 測定，關於該測定的 1615cm^{-1} 的拉曼譜帶 (I_{1615})，縱向方向 (longitudinal direction/與樹脂層 (a1) 表面平行的方向) 的峰值強度 (I_{MD}) 及厚度方向 (width direction/與樹脂層 (a1) 表面垂直的方向) 的峰值強度 (I_{ND}) 之比 (I_{MD}/I_{ND}) 之最大值係 1.0 以上 4.0 以下。

[0021] 在此， I_{1615} 為藉由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。 I_{1615} 的拉曼譜帶，當聚酯分子鏈相互配列並增加配向

5

度時，譜帶強度有變大的傾向。因此，當拉曼譜帶強度比（ I_{MD}/I_{ND} ）變大時，相對於樹脂層（a1）表面方向，聚酯分子鏈會變成更強配向的構造。另一方面，當拉曼譜帶強度比（ I_{MD}/I_{ND} ）變小時，相對於樹脂層（a1）表面方向的聚酯分子鏈的配向度亦變得下降。

[0022] 本發明人經深入研究之結果得知，藉由如前述般地控制樹脂層（a1）內的聚酯分子鏈的配向構造，可使內容物取出性飛躍性提昇。該理由如下所示。

[0023] 添加於樹脂層（a1）內的卡拿巴蠟等的蠟化合物之結晶晶格，當樹脂層（a1）之主成分之聚酯之分子鏈形成配向構造時，係較其分子鏈間距離為大，故無法存在於配向構造內。因此，蠟化合物變得僅存在於聚酯分子鏈的非配向構造內。構成樹脂層（a1）的聚酯樹脂，該玻璃轉移溫度（ T_g ）（ $^{\circ}C$ ）約為 $70^{\circ}C$ ，於此溫度以下時，分子鏈之運動會被凍結，因而蠟化合物亦固定化於非配向構造內。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）內的非配向構造中。但是，在殺菌釜滅菌處理步驟中，當容器被加熱至 $120\sim 130^{\circ}C$ 左右時，構成聚酯樹脂之非配向構造之分子鏈會開始布朗運動（Brownian movement），伴隨於此，在聚酯分子鏈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。

[0024] 為了促進蠟化合物之表面濃化，必須控制構成樹脂層（a1）的聚酯樹脂之配向構造。亦即，必須使樹脂層（a1）內的蠟化合物以能平滑地擴散於樹脂層（a1）表面之方式，來設定配向構造。本發明人經檢討之結果得知，使相對於樹脂層（a1）之表面方向為平行排列的聚酯分子鏈數增加並使配向度提高時，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分子鏈為於垂直方向排列，因而恰如作為擴散阻障而產生機能之故。另一方面，如此般地配列的聚酯分子鏈，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氫離子、水、氧等的阻障層（barrier layer）之機能。因此，於薄膜之表面方向的聚酯分子鏈的配向度，必須控制在可使要求特性達均衡之範圍內。因此，關於藉由拉曼分光法所測定的 1615cm^{-1} 的拉曼譜帶，將長邊方向的峰值強度（ I_{MD} ）及厚度方向的峰值強度（ I_{ND} ）之比（ I_{MD}/I_{ND} ）之最大值設為 1.0 以上 4.0 以下。

[0025] 藉由設為上述範圍，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。當峰值強度比（ I_{MD}/I_{ND} ）之最大值未滿 1.0 時，由於配向度不足，阻障性會下降，有產生殺菌釜白化或耐蝕性劣化之虞。相反地，超過 4.0 時，配向度會變得過度，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。

[0026]

[樹脂層 (a1) 的厚度 (平均膜厚)]

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 $2.0 \text{ mass}\%$ 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 (平均膜厚) 後的樹脂層 (A) 的厚度 (平均膜厚)]

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 μm 以上 20 μm 以下。

[0027]

[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), 且與前述金屬板接觸的樹脂層 (b1) 係含有下述 (I) ~ (V) 成分:

(I) 聚酯樹脂;

(II) 苯酚 (phenol) 樹脂;

(III) 金屬醇鹽系化合物及/或金屬螯合化合物;

(IV) 環氧樹脂;

(V) 選自由聚胺樹脂、聚醯胺-胺樹脂、聚醯胺樹脂所組成之群之一種以上。

樹脂層 (B) 為將聚酯樹脂作為主成分, 在此所謂的主成分, 係指於樹脂被覆層 (B) 中的樹脂成分中包含 50 mass% 以上的聚酯樹脂。

[0028] 接著, 對於樹脂層 (b1) 的含有成分進行說明。

(I) 聚酯樹脂

作為聚酯樹脂, 較佳為數平均分子量 3000~100000, 又較佳為 5000~30000, 更佳為 10000~25000 之範圍內。尚, 數平均分子量為使用凝膠滲透色譜法分析, 藉由與聚

苯乙烯之比較所得的換算值。當數平均分子量低於 3000 時，加工性會變差，當高於 100000 時，塗料化時的黏度會變高，有無法確切塗裝之情形。

聚酯樹脂的玻璃轉移溫度，較佳為 0°C 以上未滿 100°C 之範圍內。藉由將玻璃轉移溫度設為 0°C 以上未滿 100°C 之範圍，可適度地均衡樹脂的柔軟性、加工性或耐粘黏性，而成為適合於食品罐頭用途。

以 1 種的聚酯樹脂時，有難以滿足多數要求性能之情形。當單獨使用時，例如，聚酯樹脂的玻璃轉移溫度為 0°C 以上未滿 35°C 時，由於樹脂層被賦予柔軟性，因而加工性優異。但是，將樹脂層塗布於薄膜後，直接以捲曲狀態長時間保持於超過玻璃轉移溫度的溫度時，薄膜有粘黏之虞。又，玻璃轉移溫度低時，由於耐熱性不足，因而耐殺菌釜性會稍稍變差。當玻璃轉移溫度為 35°C 以上未滿 65°C 時，則薄膜不會粘黏，而不會損及薄膜的美觀。當玻璃轉移溫度為 65°C 以上未滿 100°C 時，雖然粘黏性為優異，但是皮膜會變硬，因而加工性稍稍變差。因此，聚酯樹脂較佳以併用玻璃轉移溫度為相異的複數個樹脂，藉由發揮各聚酯樹脂的良好性能，可得到取得平衡的更優異的樹脂層。

[0029] 然後，當併用玻璃轉移溫度為相異的複數個樹脂時，各聚酯樹脂的比率較佳如下。

玻璃轉移溫度為 0°C 以上未滿 35°C 的聚酯樹脂：
30~80 mass%

玻璃轉移溫度為 35℃ 以上未滿 65℃ 的聚酯樹脂：
10~35 mass%

玻璃轉移溫度為 65℃ 以上未滿 100℃ 的聚酯樹脂：
10~35 mass%

藉由設為如此般的比率之範圍，加工性及粘黏性之均衡會顯著提昇。

[0030] 又，聚酯樹脂較佳含有來自二苯酚酸的重複單元。當用來製造聚酯樹脂的原料成分的單體組成物中含有二苯酚酸時，與苯酚樹脂的反應性會提高，硬化速度會提高，其結果，耐殺菌釜白化性會提昇。又，即使以高比率使用以二苯酚酸為必須單體的玻璃轉移溫度為 0℃ 以上未滿 35℃ 的聚酯，硬化性亦會提昇。如此般地，具有即使玻璃轉移溫度低，塗布薄膜的粘黏性亦為優異等的特徵，因而聚酯樹脂較佳含有來自二苯酚酸的重複單元。

[0031] 作為聚酯樹脂 (I)，可使用使多元酸成分與多元醇成分進行酯化反應而得到者。作為多元酸成分，可使用例如鄰苯二甲酸酐、間苯二甲酸、對苯二甲酸、琥珀酸、富馬酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、二聚酸等的 1 種以上的二元酸及該等酸的低級烷基酯化物，因應所需，可併用苯甲酸、巴豆酸等的一元酸、偏苯三甲酸酐、甲基環己烯三羧酸等的三元以上的多元酸等。

作為多元醇成分，主要可使用乙二醇、二乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、3-甲基戊二醇、1,4-己二醇、1,6-己二醇、環己烷二甲醇等的二元醇，因應所需，

可進而併用丙三醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、季戊四醇等的三元以上的多元醇。該等多元醇可以單獨，或混合 2 種以上使用。

[0032] 作為聚酯樹脂 (I) 的市售品，可列舉例如東洋紡績 (股) 製的 Vylon 300、500、560、600、630、650、670、Vylon GK130、140、150、190、330、590、680、780、810、890、Unitika (股) 製 Elitel UE-3220、3500、3210、3215、3216、3620、3240、3250、3300、東亞合成 (股) 製 Aron Melt PES-310、318、334 等。

[0033]

(II) 苯酚樹脂

樹脂層 (b1) 中，較佳進而添加苯酚樹脂來作為成分 (II)。藉由苯酚樹脂之添加，會引起交聯反應而形成三維網目構造，因而可得到使皮膜的耐蝕性或耐殺菌釜性提昇的效果。可舉例將苯酚、m-甲酚、m-乙基苯酚、3,5-二甲苯酚、m-甲氧基苯酚等的 3 官能苯酚化合物、或 p-甲酚、o-甲酚、p-tert-丁基苯酚、p-乙基苯酚、2,3-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、m-甲氧基苯酚等的各種 2 官能性苯酚，與甲醛在鹼觸媒的存在下所合成者。該等苯酚化合物，可以 1 種或混合 2 種以上使用。又，可使用將苯酚樹脂中所含有的羥甲基的一部份或全部，以碳數為 1~12 的醇類進行醚化的形式而得到者。

[0034]

(III) 金屬醇鹽系化合物及/或金屬螯合化合物

金屬醇鹽系化合物及/或金屬螯合化合物係與 (I) 聚酯樹脂、(II) 苯酚樹脂、(IV) 環氧樹脂發生反應。在各樹脂的官能基與金屬醇鹽系化合物及/或金屬螯合化合物之間進行交聯反應。該交聯反應與沒有金屬醇鹽系化合物及/或金屬螯合化合物時相比，其皮膜的硬化速度會顯著加快，因而，其結果能以極少的熱能展現出優異的密合性、加工性、耐殺菌釜性、耐蝕性。例如，現有的層合罐為將薄膜層合後，以 180℃ 以上施行數秒~數分鐘的燒結，之後，利用後加熱來使樹脂皮膜硬化，以確保上述各種要求性能。但是，本發明中，當含有金屬醇鹽系化合物及/或金屬螯合化合物時，樹脂層在進行熱熔合層合之際，僅以進行 1 秒左右的短時間加熱，樹脂層則會充分硬化，可得到與施行後加熱的樹脂層為同等級以上的性能。因此，製造製程中的後加熱步驟變得不需要，格外提昇製造效率。此外，也能夠降低二氧化碳的排放，可成為實用上極為有用的技術。進而，藉由在皮膜中嵌入金屬，會提昇皮膜的強度，其結果，大幅地提昇耐衝擊性或耐蝕性。依據以上的理由，前述樹脂層 (b1) 較佳含有金屬醇鹽系化合物及/或金屬螯合化合物。

作為金屬醇鹽系化合物及/或金屬螯合化合物，可列舉例如鋁、鈦、錫、鋯等的醇鹽金屬化合物、將乙醯乙酸配位於金屬而得到的金屬螯合化合物等。之中，較佳使用鈦醇鹽系化合物及/或鈦螯合化合物。以下，對於該理由進行說明。

藉由將金屬醇鹽系化合物及/或金屬螯合化合物、與聚酯樹脂及/或苯酚樹脂連續地進行交聯反應，使分子鏈的三維網路形成於樹脂層內。藉此，能最有效地抑制因在殺菌釜處理環境下的水蒸氣或熱水的滲透所造成的變色。所謂因水蒸氣所造成的變色，係指在殺菌釜滅菌處理中樹脂層本身變得白濁的方式變色的現象，被稱為殺菌釜白化。由於損及罐外面的設計性，因而是能夠使消費者的購買欲望減退的大問題。發明人經重複深入研究之結果，認為原因是，水蒸氣滲透至被覆罐體的樹脂層內，從而在樹脂層的界面及界面附近形成液胞，在液胞部光散射。因此，為了改善特性，重要的是抑制在樹脂層的界面及界面附近的液胞之形成。亦即，侵入於樹脂中的水蒸氣在樹脂中會擴散，而到達與金屬板的界面。殺菌釜處理剛開始後，填充於罐內的內容物為處於接近常溫的狀態，因而從罐的外部至內部產生溫度梯度。亦即，在樹脂中擴散的水蒸氣隨著接近金屬板而被冷卻，在與金屬板之界面及界面附近液化，成為凝縮水而形成液胞。液胞在殺菌釜處理後亦殘留於界面及界面附近，因而導致光的散射，可看到樹脂表面呈白濁。因此，為了抑制殺菌釜白化，只要抑制在與金屬板之界面及界面附近的液胞之形成即可。

[0035] 另一方面，殺菌釜處理裝置除了如上述地使用水蒸氣來作為加熱介質以外，亦有使用熱水作為加熱介質的殺菌釜裝置。在使用熱水作為加熱介質的殺菌釜裝置時的情形時，因與水蒸氣所造成的變色為不同機制，而產

生所謂樹脂層本身變色、設計性變差的問題。係認為是，由於在殺菌釜處理的初期階段，聚酯分子鏈的交聯反應未充分進行時，滲透至樹脂層內的水以聚酯的羰基末端基為觸媒而促進聚酯分子鏈的水解反應，因而在樹脂層內形成大的液胞。

[0036] 本發明人對於上述 2 種變色現象經重複深入研究之結果可得知，使用鈦醇鹽系化合物及/或鈦螯合物系化合物來作為金屬醇鹽系化合物及/或金屬螯合化合物時，在熱熔合層合階段能夠充分地形成藉由鈦醇鹽系化合物及/或鈦螯合物系化合物、與聚酯樹脂及/或苯酚樹脂的交聯反應所得到的聚酯分子鏈的網路。其結果得知，可最有效地抑制兩者的變色現象。係認為是，聚酯分子鏈的網路可抑制水蒸氣及熱水滲透至樹脂內且到達界面，並藉由樹脂強度及彈性率之上昇而可抑制液胞的形成及成長。又，藉由分子鏈網路形成所伴隨的羰基末端基量的減少，亦可抑制劇烈的水解反應。因此，金屬醇鹽系化合物及/或金屬螯合化合物，較佳為鈦醇鹽系化合物及/或鈦螯合化合物。

[0037]

(IV) 環氧樹脂

環氧樹脂主要是使皮膜的密合性提昇者。特佳為酚醛型環氧樹脂。作為酚醛型環氧樹脂的市售品，可舉例如 DIC (股) 製的 Epiclone N-665、670、673、680、690、695、730、740、770、865、870；Dow Chemical (股) 製

5

的 XD-7855；AsahiKasei Epoxy（股）製 ECN-1273、1299 等。作為聯苯型環氧樹脂，可舉例如三菱化學（股）製的 YL6121H、YX7399。又，環氧樹脂較佳為雙酚 A 除外。係因是擔心雙酚 A 的內分泌擾亂作用之故。

[0038]

（V）選自由聚胺樹脂、聚醯胺-胺樹脂、聚醯胺樹脂所組成之群之一種以上

聚胺樹脂、聚醯胺-胺樹脂、聚醯胺樹脂，相較於三聚氰胺樹脂等為硬化速度快，可形成強韌皮膜之點為優異。與由聚酯/三聚氰胺系、環氧/三聚氰胺系等所組成的樹脂組合物相比時，硬化特性優異，因而在層合鋼板的耐殺菌釜性、耐蝕性及加工性之點，能夠發揮特別優異的性能。

[0039] 作為聚胺樹脂，若例示特別具有代表性者，則作為脂肪族胺，可舉例如二伸乙三胺、三伸乙三胺、三伸乙五胺；作為脂環式聚胺，可舉例如異佛爾酮二胺等。又，為了改善作業性或低刺激化、提高機械物性，亦可舉例如使脂肪族聚胺、與環氧樹脂或丙烯腈加成，或使甲醛與苯酚反應而改性者。作為芳香族聚胺，可舉例如間苯二胺、二胺基二苯基磺酸、二胺基二苯基甲烷等。作為市售品，可舉例如 DIC（股）製的 EPICRON EXB-353、Air Products Japan（股）製的 Ancamine 2596、Ancamine 2605 等。

[0040] 聚醯胺-胺樹脂、聚醯胺樹脂，係例如藉由油

脂脂肪酸及聚胺的脫水縮合反應而合成的化合物。作為市售品，可舉例如三洋化成（股）製的 Polymide L-15-3、Polymide L-45-3、AirProducts Japan（股）製的 Ancamine 2137、Sunmide330、Sunmide X-2000 等。

[0041]

[樹脂層（b1）的組成成分的比率]

形成樹脂層（b1）的樹脂成分的比率，較佳滿足下述。

（I）聚酯樹脂：50~89 mass%

（II）苯酚樹脂：10~45 mass%

（III）金屬醇鹽系化合物及/或金屬螯合化合物：
0.01~10 mass%

（IV）環氧樹脂：0.5~20 mass%

（V）選自由聚胺樹脂、聚醯胺-胺樹脂、聚醯胺樹脂所組成之群之一種以上：0.1~10 mass%

當（I）聚酯樹脂的比率較 50 mass%為低時，加工性會變差；超過 89 mass%時，硬化性不足，有耐殺菌釜性會下降之情形。又較佳為 55~85 mass%之範圍。

當（II）苯酚樹脂的比率較 10 mass%為低時，硬化性會不足，而耐殺菌釜性為差；超過 45 mass%時，加工性有變差之情形。又較佳為 20~40 mass%。

當（III）金屬醇鹽系化合物及/或金屬系螯合化合物的比率較 0.01 mass%為低時，具無法得到所期待的快速硬化性等效果之情形。超過 10 mass%時，樹脂皮膜會變硬

5

且加工性變差，此外，在塗布液製作時有引起凝膠化之情形。又較佳為 0.10~7 mass%。

當 (IV) 環氧樹脂的比率較 0.5 mass% 為低時，密合性會下降，其結果，耐蝕性會變差；超過 20 mass% 時，耐殺菌釜白化性有下降之情形。又較佳為 2~7 mass%。

當 (V) 選自由聚胺樹脂、聚醯胺-胺樹脂、聚醯胺樹脂所組成之群之一種以上的比率較 0.1 mass% 為低時，硬化性會不足，而耐殺菌釜性為差；超過 10 mass% 時，加工性有變差之情形。又較佳為 1~4 mass%。

[0042]

[樹脂層 (b1) 的厚度 (平均膜厚)]

樹脂層 (b1) 的厚度 (平均膜厚)，較佳規定為 0.1 μm 以上 5.0 μm 以下之範圍。當未滿 0.1 μm 時，無法均勻地被覆於金屬板表面，膜厚有變得不均勻之情形。另一方面，超過 5.0 μm 時，樹脂的凝聚力會變得不足，樹脂層的強度有下降之虞。其結果，在製罐加工時，樹脂層會凝聚破壞而薄膜剝離，並以此為起點，使得罐身部斷裂。

因此，膜厚 (平均膜厚) 較佳為 0.1 μm 以上 5.0 μm 以下，更佳為 0.1 μm 以上 3.0 μm 以下，又更佳為 0.5 μm 以上 2.5 μm 。尚，作為樹脂層 (b1) 的附著量，雖然可藉由膜成分之比重而從膜厚來換算，但本發明之成分調配時，將比重大致以作為 1 來計算亦不成問題。

[0043]

[樹脂層 (b1) 的著色劑]

藉由在樹脂層（b1）中添加染料、顏料等的著色劑，可遮蔽基底的金屬板，並賦予樹脂獨特的多樣性的色調。例如，藉由添加碳黑來作為黑色顏料，可遮蔽基底的金屬色，同時對食品罐頭賦予黑色所具有的高級感。

[0044] 作為碳黑的粒徑，可以使用 5~50nm 之範圍者。其中，當考慮在聚酯樹脂中的分散性或發色性時，則以 5~30nm 之範圍為合適。

除黑色顏料以外，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，必須在容器成形後可發揮優異的設計性，就該觀點而言，可使用二氧化鈦等的無機系顏料。由於著色力強、富有延展性，容器成形後亦可確保良好的設計性，故為合適。

[0045] 期望在容器表面有光輝色時，以使用黃色的有機系顏料為合適。由於透明性優異且著色力強、富有延展性，因此容器成形後亦可得到具有光輝色的外觀。若例示可在本發明中使用的有機系顏料時，則可以舉出色度（簡稱：C.I.）顏料黃 12、13、14、16、17、55、81、83、139、180、181、183、191、214 等。尤其，就色調（光輝色）的鮮銳性、耐熱水變色性等的觀點而言，又較佳使用 C.I.顏料黃 180、214。此外，作為紅色顏料，可以舉出 C.I.顏料紅 101、177、179、187、220、254；作為藍色顏料，可以舉出 C.I.顏料藍 15、15：1、15：2、15：3；作為紫色顏料，可以舉出 C.I.顏料紫 19；作為橙色顏

料，可以舉出 C.I.顏料橙 64；作為綠色顏料，可以舉出 C.I.顏料綠 7 等。以上的著色劑的調配比率，相對於樹脂層（b1）中的樹脂量，較佳含有 0.1~70PHR。

[0046]

[樹脂層（b1）的硬化觸媒]

在樹脂層（b1）中，除了前述成分（I）~（V）及著色劑以外，可添加以添加促進交聯的硬化觸媒。例如，可使用磷酸等無機酸、十二烷基苯磺酸、甲苯磺酸等有機酸以及將該等用胺等進行封閉而得到者。硬化觸媒的調配比率，相對於樹脂層（b1）中的樹脂量，較佳為 0.01~5PHR。

[0047] 又，樹脂層（b1）中可添加以往習知的潤滑劑、消泡劑、調平劑、顏料、二氧化矽等的抗粘黏劑等。又，作為硬化補助劑，可併用三聚氰胺樹脂、苯胍胺樹脂、異氰酸酯樹脂等的其他硬化劑，該等可依據薄膜的乾燥條件、層合條件而併用適當者。

[0048] 接下來，對於形成於樹脂層（b1）之上層的樹脂層（b2）進行說明。樹脂被覆層（B），作為最上層，較佳於樹脂層（b1）之上層形成以聚酯樹脂為主成分的樹脂層（b2），又較佳作為樹脂層（b2）為聚酯薄膜（b2）。藉由將作為形成於樹脂層（b1）之上層的樹脂層（b2）設為聚酯薄膜（b2），可使成形性或耐蝕性提昇。

[0049]

[聚酯薄膜（b2）]

作為聚酯薄膜 (b2) 的組成，較佳為混合「聚對苯二甲酸乙二酯或共聚合成成分之含有率為未滿 6 mol% 的共聚聚對苯二甲酸乙二酯」(以下有稱為「聚酯 (i)」之情形)、與「聚對苯二甲酸丁二酯」(以下有稱為「聚酯 (ii)」之情形) 之聚酯組成物，且聚酯 (i) 之比率為 60 mass% 以下，聚酯 (ii) 之比率為 40 mass% 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，且可穩定地抑制因水蒸氣在樹脂層內的凝結所造成的樹脂變色。

[0050] 當聚酯 (ii) 的比率未滿 40 mass% 時，無法抑制在殺菌釜滅菌處理時的水蒸氣的凝結，而於樹脂層內有形成液胞之情形。此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，有設計性會下降之情形。另一方面，當聚酯 (i) 的比率較 60 mass% 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 (i) 的 T_g 為 40°C 左右，相較於聚酯 (ii) 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 (i) 的比率以 40mass~70 mass% 之範圍為合適。又較佳為 45~65 mass%，更佳為 50~60 mass% 之範圍。尚，在不損及發明效果的範圍內，聚酯 (i) 亦可含有共聚合成成分，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。

[0051] 聚酯 (ii)，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，亦可共聚合其他成分，又，此共聚合成分，可為酸成分，亦可為醇成分。作為共聚合酸成分，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。作為共聚合醇成分，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。共聚合成分的比例，以設為未滿 5 mol%，就成形性之觀點而言為宜。

[0052]

[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 (A) (B) 的製造方法未特別限定。例如，因應所需將各聚酯樹脂等乾燥後，將薄膜成分供給於

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，將目的之薄膜成分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，以藉由拉幅機方式者為較佳。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。

[0053]

樹脂層的多層構造的形成方法

關於樹脂層的多層構造（2層以上）的形成方法，亦未特別限定，作為其一例，說明有關將樹脂層（b1）形成於聚酯薄膜（b2）之表面之方法。使作為主成分的聚酯樹脂溶解於有機溶劑中之同時，將本發明所規定的樹脂層（b1）的添加成分及任意添加成分溶解或分散於有機溶劑中，以調製塗布液。將此塗布液，於聚酯薄膜（b2）製膜時或製膜後，藉由塗布於薄膜表面並乾燥，而形成樹脂層（b1）。

[0054] 作為用來使聚酯樹脂溶解的有機溶劑，可以舉出甲苯、二甲苯等的芳香族烴溶劑；甲基乙基酮、環己

酮等的酮溶劑；乙酸乙酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯等的酯系溶劑等，可適當選定該等中的 1 種以上使用。

[0055] 在前述塗布液中可添加以往習知的潤滑劑、消泡劑、調平劑、顏料、二氧化矽等的抗粘黏劑等。又，作為硬化補助劑，亦可併用三聚氰胺樹脂、苯胍胺樹脂、異氰酸酯樹脂等的他的硬化劑，該等可依據薄膜的乾燥條件、層合條件而併用適當者。

[0056] 又，亦可將在本發明中所規定的交聯劑、硬化觸媒、作為著色劑的碳黑、偶氮系顏料等的添加劑分散於有機溶劑中而使用。此時，若併用分散劑時，則可賦予添加劑均勻性，故為合適。

[0057] 作為將塗布液塗布於聚酯薄膜的方法，可適用輥塗機方式、模塗機方式、凹版方式、凹版膠印方式、噴塗方式等已知的塗裝手段。最合適為凹版輥塗法。作為塗布液塗布後的乾燥條件，較佳為 $80^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 下 1~30 秒鐘，特佳為 $150^{\circ}\text{C} \sim 170^{\circ}\text{C}$ 下 5~30 秒鐘。乾燥後的樹脂層 (b1) 的厚度，較佳為 $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 之範圍內。只要為 $0.1 \sim 5.0 \mu\text{m}$ 之範圍內，則連續均勻塗布性優異，亦無設計性的問題，可以確保耐殺菌釜性、密合性，亦可消除捲繞薄膜時的粘黏性。未滿 $0.1 \mu\text{m}$ 時，皮膜的連續性易產生難處，有難以展現出物性及設計性之情形。又，在殺菌釜滅菌處理中，對水蒸氣的阻障性為差，在樹脂層 (b1) / 聚酯薄膜 (b2) 的界面容易滯留水分，有引起殺菌釜白化之可能性。另一方面，超過 $5.0 \mu\text{m}$ 時，塗布後的溶劑脫

離性會下降，除了作業性會顯著下降以外，亦容易產生殘留溶劑的問題，因而在捲繞薄膜時有粘黏性顯著下降之情形。作為更合適的範圍為 $0.5\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 之範圍。

[0058] 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）側接觸於金屬板並使熱熔合。

[0059] 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，係必須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，必須控制於樹脂層的 $T_m\sim T_m+40^{\circ}\text{C}$ 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輥之虞，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 $T_m\sim T_m+15^{\circ}\text{C}$ 。

[0060] 在本發明，必須使樹脂層（A）的最上層（亦即，樹脂層（a1））之結晶構造控制於適當狀態，因而必

須調整層合輥的表面溫度。具體而言，必須將層合輥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，與層合輥的接觸時間的調整亦為重要因素。接觸時間必須控制於 10~15 msec 之範圍。藉由調整層合輥的表面溫度、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。

[0061] 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。

[0062] 層合結束後，必須迅速地進行淬冷（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，淬冷的水溫必須為 T_g 以下。

[0063] 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]

[0064] 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 mg/m^2 、 15 mg/m^2 。

[0065]

(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)。

[0066]

(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，依照常法將此聚酯樹脂乾燥、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 (b2)。

[0067] 接下來，將表 3、4 中所示各聚酯樹脂、苯酚樹脂、金屬醇鹽系化合物及/或金屬螯合化合物、環氧樹脂、聚胺樹脂、聚醯胺-胺樹脂、聚醯胺樹脂及著色劑，以表 3、4 中所示之比，使溶解於甲苯及甲基乙基酮的混合溶劑中，以製作塗布液。

在此，表示含有來自二苯酚酸的重複單元的聚酯樹脂 (I-1) 的合成例。將作為酸成分的對苯二甲酸 50 質量份、間苯二甲酸 112 質量份、二苯酚酸 4.9 質量份；作為多元醇成分的 2-乙基-2-丁基-1,3-丁二醇 50 質量份、1,4-丁二醇 99 質量份、1,4-環己烷二甲醇 48 質量份；四丁醇鈦 (titanium tetrabutoxide) 0.07 質量份裝入 2 L 燒瓶中，花費 4 小時徐徐昇溫至 220°C，並使水餾出來進行酯化。使指定量的水餾出後，花費 30 分鐘進行減壓聚合，直至 10 mmHg 為止，同時昇溫至 250°C，進而，直接在 1 mmHg 以下進行 50 分鐘的後期聚合。接著，停止減壓聚合，在氮氣流下冷卻至 220°C，添加偏苯三甲酸酐 1.9 質量份，以 220°C 攪拌 30 分鐘，進行羧基改性 (後加成) 後，取出樹脂，得到數平均分子量 22000、酸價 5 (mgKOH/g)、玻璃轉移溫度 30°C 的聚酯樹脂 (I-1)。之後，冷卻至 60°C 以下，以甲基乙基酮/甲苯=50/50 的混合溶液進行稀釋，得到不揮發成分為 40% 的聚酯樹脂 (I-1) 溶液。

[0068] 關於聚酯樹脂 (I-2)，可使用例如市售的聚酯樹脂 Vylon GK-250 (數平均分子量：10000、玻璃轉移

溫度：60℃、東洋紡績（股）製）。在甲基乙基酮/甲苯=50/50 的混合溶劑中，使 Vylon GK-250 混合，得到不揮發成分為 40%的聚酯樹脂（I-2）溶液。

[0069] 關於聚酯樹脂（I-3），可使用例如市售的聚酯樹脂 Vylon GK-640（數平均分子量：18000、玻璃轉移溫度：79℃、東洋紡績（股）製）。在甲基乙基酮/甲苯=50/50 的混合溶劑中，使 Vylon GK-250 混合，得到不揮發成分為 40%的聚酯樹脂（I-3）溶液。

[0070] 又，關於苯酚樹脂（II），可使用市售品 TD2495（對甲酚型苯酚樹脂、50%正丁醇溶液、DIC（股）製）等。

[0071] 作為金屬螯合化合物（III），可使用市售的 TC-200（辛二醇鈦螯合物、Matsumoto FineChemical（股）製）等；作為金屬醇鹽化合物（III），使用市售的 ZA-65（丁醇鋅、Matsumoto FineChemical（股）製）。

[0072] 作為環氧樹脂（IV），使用市售的 Epiclone N-660（甲酚酚醛型環氧樹脂、50%甲基乙基酮溶液、DIC（股）製）、及市售的 YL6121H（聯苯型環氧樹脂、三菱化學（股）製）。

[0073] 又，作為聚胺樹脂（V），使用市售品的 EPICRON EXB-353（DIC（股）製）。作為聚醯胺-胺樹脂，使用市售品的 SUNMIDE328A（Air Products Japan（股）製）。作為聚醯胺樹脂，使用市售品的 Polyimide L-15-3、三洋化成（股）製。

[0074] 將上述塗布液在以上述方式所得到的雙軸配向聚酯薄膜 (b2) 的單側的表面，利用凹版輥塗機以成為指定的乾燥膜厚的方式塗布、乾燥，來調整乾燥後的樹脂層 (b1) 的膜厚。乾燥溫度設為 80~120°C 的範圍。

[0075]

(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 10~15 msec 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 5 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。

[0076]

[表1]

No.	罐內面側:聚醯薄膜(a1)(上層)										罐內面側:聚醯薄膜(a2)(下層)				
	樹脂種類		蠟化合物		拉曼譜帶強度比(I _{mp} /I _{sp})		厚度 (μm)	熔點 [°C]	樹脂種類		厚度 (μm)	熔點 [°C]			
	酸成分	二醇成分	種類	添加量(mass%)	最大值	平均值			酸成分	二醇成分					
1	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	0.8	2.5	2.0	3.0	255	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	2.0	1.5	3.0	255	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	2.4	2.3	3.0	255	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	2.6	2.1	3.0	255	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255			
5	對苯二甲酸(100)	乙二醇(50) 丁二醇(50)	卡拿巴蠟	0.8	2.7	2.3	3.0	220,248	對苯二甲酸(100)	乙二醇(50) 丁二醇(50)	12.0	220,248			
6	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	0.7	3.1	2.6	3.0	255	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	3.6	2.8	3.0	255	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	1.5	1.0	3.0	255	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	1.3	0.9	3.0	255	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	2.5	2.0	3.0	255	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	2.5	2.0	3.0	255	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	2.0	1.5	0.7	255	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	14.3	255			
13	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	0.7	2.5	2.0	8.0	255	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	7.0	255			
14	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	聚乙烯蠟	1.0	2.5	2.0	3.0	255	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255			
15	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	聚乙烯蠟	1.5	2.0	1.5	3.0	255	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	2.7	2.3	3.0	230	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	2.6	2.2	3.0	224	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	2.2	1.5	3.0	255	對苯二甲酸(87) 間苯二甲酸(13)	乙二醇(50) 丁二醇(50)	12.0	224			
19	對苯二甲酸(100)	乙二醇(60) 丁二醇(40)	卡拿巴蠟	0.7	2.6	2.1	3.0	218,250	對苯二甲酸(100)	乙二醇(60) 丁二醇(40)	12.0	218,250			
20	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	卡拿巴蠟	0.9	1.5	1.2	3.0	255	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	2.5	2.0	3.0	255	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	0.9	0.7	3.0	255	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	4.2	4.1	3.0	255	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	2.5	2.0	0.1	226	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	2.6	2.1	12.0	250	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	1.5	1.2	3.0	-*)	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255			

*)未檢測出明確的熔點。

[0077]

[表 2]

No.	罐外面側:聚酯薄膜(b2)(上層)			
	樹脂種類		厚度 (μm)	熔點 ($^{\circ}\text{C}$)
	酸成分	二醇成分		
1	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
2	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
3	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
4	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
5	對苯二甲酸(100)	乙二醇(50) 丁二醇(50)	12.0	220,248
6	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
7	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
8	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
9	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
10	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
11	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
12	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
13	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
14	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
15	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)	12.0	230
17	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(50) 丁二醇(50)	12.0	220,248
19	對苯二甲酸(100)	乙二醇(60) 丁二醇(40)	12.0	218,250
20	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
21	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
22	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
23	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)	12.0	226
25	對苯二甲酸(100)	乙二醇(100)	12.0	255
26	對苯二甲酸(80) 間苯二甲酸(20)	乙二醇(100)	12.0	*)

*)未檢測出明確的熔點。

[0078]

[表3]

No.	聚脲樹脂 (I-1)						聚脲樹脂 (I-2)						聚脲樹脂 (I-3)						全聚脲樹脂 添加量 (mass%)		
	Tg(°C)	分子量	添加量 (mass%)	Tg(°C)	分子量	添加量 (mass%)	Tg(°C)	分子量	添加量 (mass%)	Tg(°C)	分子量	添加量 (mass%)	Tg(°C)	分子量	添加量 (mass%)	Tg(°C)	分子量	添加量 (mass%)	Tg(°C)	分子量	添加量 (mass%)
	1	30	22000	38	60	10000	18	78	18000	14	78	18000	14	78	18000	14	78	18000	68	78	18000
2	30	22000	40	60	10000	15	79	18000	15	79	18000	15	79	18000	15	79	18000	70	79	18000	70
3	30	22000	41	60	10000	12	79	18000	16	79	18000	16	79	18000	16	79	18000	89	79	18000	89
4	30	22000	57	60	10000	0	79	18000	0	79	18000	0	79	18000	0	79	18000	67	79	18000	67
5	20	13000	0	60	10000	0	78	18000	88	78	18000	88	78	18000	88	78	18000	68	78	18000	68
6	20	13000	45	80	10000	20	78	18000	15	78	18000	15	78	18000	15	78	18000	80	78	18000	80
7	20	13000	43	60	10000	17	79	18000	12	79	18000	12	79	18000	12	79	18000	72	79	18000	72
8	20	13000	38	60	10000	16	78	18000	12	78	18000	12	78	18000	12	78	18000	85	78	18000	85
9	20	13000	62	80	10000	13	79	18000	6	79	18000	6	79	18000	6	79	18000	70	79	18000	70
10	20	13000	25	60	10000	28	79	18000	20	79	18000	20	79	18000	20	79	18000	71	79	18000	71
11	30	22000	38	60	10000	15	78	18000	16	78	18000	16	78	18000	16	78	18000	88	78	18000	88
12	30	22000	35	60	10000	17	78	18000	18	78	18000	18	78	18000	18	78	18000	71	78	18000	71
13	30	22000	42	60	10000	10	79	18000	12	79	18000	12	79	18000	12	79	18000	64	79	18000	64
14	30	22000	38	60	10000	20	79	18000	12	79	18000	12	79	18000	12	79	18000	70	79	18000	70
15	30	22000	39	60	10000	11	79	18000	21	79	18000	21	79	18000	21	79	18000	71	79	18000	71
16	30	22000	45	60	10000	12	78	18000	12	78	18000	12	78	18000	12	78	18000	89	78	18000	89
17	30	22000	35	60	10000	20	78	18000	11	78	18000	11	78	18000	11	78	18000	86	78	18000	86
18	30	22000	35	60	10000	15	78	18000	12	78	18000	12	78	18000	12	78	18000	62	78	18000	62
19	30	22000	39	60	10000	14	79	18000	12	79	18000	12	79	18000	12	79	18000	85	79	18000	85
20	30	22000	38	60	10000	20	78	18000	12	78	18000	12	78	18000	12	78	18000	70	78	18000	70
21	30	22000	38	60	10000	12	78	18000	12	78	18000	12	78	18000	12	78	18000	82	78	18000	82
22	30	22000	80	60	10000	0	78	18000	0	78	18000	0	78	18000	0	78	18000	60	78	18000	60
23	30	22000	35	60	10000	6	78	18000	12	78	18000	12	78	18000	12	78	18000	53	78	18000	53
24	30	22000	60	60	10000	12	79	18000	12	79	18000	12	79	18000	12	79	18000	84	79	18000	84
25	30	22000	0	60	10000	0	78	18000	60	78	18000	60	78	18000	60	78	18000	60	78	18000	60
26	30	22000	0	60	10000	0	78	18000	60	78	18000	60	78	18000	60	78	18000	60	78	18000	60

雙外面(雙)樹脂組成

[0079]

[表4]

No.	罐外面側:樹脂層(b1)的樹脂組成											厚度 (μm)
	苯酚樹脂(II)		金屬醇鹽系化合物/金屬螯合化合物(III)		環氧樹脂(IV)		聚胺/聚醯胺-胺聚醯胺(V)		著色劑			
	種類	添加量 (mass%)	種類	添加量 (mass%)	種類	添加量 (mass%)	種類	添加量 (mass%)	種類	添加量 (PHR)		
1	甲酚型苯酚	20	辛二醇鈦螯合物	3.0	甲酚酚醛型環氧樹脂	5.0	改性聚醯胺-胺	4.0	顏料黃 180	1.0	1.3	
2	甲酚型苯酚	19	辛二醇鈦螯合物	3.0	甲酚酚醛型環氧樹脂	5.0	聚胺	2.5	-	0.0	1.6	
3	甲酚型苯酚	21	辛二醇鈦螯合物	3.0	甲酚酚醛型環氧樹脂	4.0	改性聚醯胺-胺	3.0	-	0.0	0.8	
4	甲酚型苯酚	32	辛二醇鈦螯合物	3.0	甲酚酚醛型環氧樹脂	5.0	改性聚醯胺-胺	3.0	-	0.0	0.8	
5	甲酚型苯酚	22	辛二醇鈦螯合物	3.0	甲酚酚醛型環氧樹脂	4.5	改性聚醯胺-胺	2.5	-	0.0	2.0	
6	甲酚型苯酚	7	辛二醇鈦螯合物	3.0	甲酚酚醛型環氧樹脂	5.0	改性聚醯胺-胺	5.0	-	0.0	1.7	
7	甲酚型苯酚	18	丁醇鈦	3.0	甲酚酚醛型環氧樹脂	5.0	改性聚醯胺-胺	2.0	-	0.0	1.8	
8	甲酚型苯酚	27	辛二醇鈦螯合物	0.2	甲酚酚醛型環氧樹脂	4.0	改性聚醯胺-胺	3.3	顏料黃 180	0.8	2.0	
9	甲酚型苯酚	19	辛二醇鈦螯合物	3.0	甲酚酚醛型環氧樹脂	5.0	改性聚醯胺-胺	3.0	-	0.0	1.5	
10	甲酚型苯酚	17	辛二醇鈦螯合物	3.0	甲酚酚醛型環氧樹脂	5.0	改性聚醯胺-胺	4.0	-	0.0	0.9	
11	甲酚型苯酚	21	辛二醇鈦螯合物	2.5	甲酚酚醛型環氧樹脂	5.0	聚醯胺	2.5	-	0.0	1.5	
12	甲酚型苯酚	18	辛二醇鈦螯合物	3.0	甲酚酚醛型環氧樹脂	5.0	改性聚醯胺-胺	3.0	-	0.0	0.3	
13	甲酚型苯酚	21	辛二醇鈦螯合物	8.0	甲酚酚醛型環氧樹脂	3.0	改性聚醯胺-胺	4.0	-	0.0	1.5	
14	甲酚型苯酚	20	辛二醇鈦螯合物	3.0	甲酚酚醛型環氧樹脂	5.0	改性聚醯胺-胺	2.0	-	0.0	0.9	
15	甲酚型苯酚	18	丁醇鈦	3.0	甲酚酚醛型環氧樹脂	5.0	改性聚醯胺-胺	3.0	-	0.0	1.6	
16	甲酚型苯酚	24	辛二醇鈦螯合物	3.0	甲酚酚醛型環氧樹脂	1.0	聚胺	2.5	-	0.0	1.6	
17	甲酚型苯酚	21	丁醇鎳乙醯丙酮螯合物	3.0	甲酚酚醛型環氧樹脂	5.0	改性聚醯胺-胺	5.0	-	0.0	1.6	
18	甲酚型苯酚	20	辛二醇鈦螯合物	5.0	甲酚酚醛型環氧樹脂	4.0	改性聚醯胺-胺	9.0	-	0.0	1.6	
19	甲酚型苯酚	25	辛二醇鈦螯合物	5.0	甲酚酚醛型環氧樹脂	4.0	改性聚醯胺-胺	0.5	-	0.0	1.6	
20	甲酚型苯酚	20	辛二醇鈦螯合物	3.0	聯苯型環氧樹脂	5.0	改性聚醯胺-胺	2.0	-	0.0	0.9	
21	甲酚型苯酚	31	辛二醇鈦螯合物	0.0	甲酚酚醛型環氧樹脂	5.0	改性聚醯胺-胺	2.0	顏料黃 180	1.0	1.5	
22	甲酚型苯酚	40	辛二醇鈦螯合物	0.0	甲酚酚醛型環氧樹脂	0.0	改性聚醯胺-胺	0.0	-	0.0	1.5	
23	甲酚型苯酚	30	辛二醇鈦螯合物	6.0	甲酚酚醛型環氧樹脂	5.0	改性聚醯胺-胺	8.0	顏料黃 180	0.8	1.6	
24	甲酚型苯酚	11	辛二醇鈦螯合物	0.0	甲酚酚醛型環氧樹脂	5.0	改性聚醯胺-胺	0.0	-	0.0	1.6	
25	甲酚型苯酚	34	辛二醇鈦螯合物	3.0	甲酚酚醛型環氧樹脂	0.0	改性聚醯胺-胺	3.0	-	0.0	1.6	
26	甲酚型苯酚	34	辛二醇鈦螯合物	6.0	甲酚酚醛型環氧樹脂	0.0	改性聚醯胺-胺	0.0	-	0.0	1.6	

[0080]

[表5]

No.	層合開始前			層合製造條件			層合結束後	
	別紙の表面溫度 (°C)	金屬板的表面溫度 (°C)	層合時 層合板的表面溫度 (°C)	與層合板的接觸時間 (ms)	至冰冷的時間 (s)	冰冷水溫 (°C)		
1	140	263	90	15	1.0	70		
2	140	269	100	15	1.0	70		
3	180	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	18	1.0	70		
7	120	247	80	20	0.9	70		
8	140	277	100	15	1.0	70		
8	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	289	105	15	1.0	70		
13	140	263	90	15	1.0	70		
14	140	263	90	15	1.0	70		
15	140	288	100	15	1.0	70		
16	145	280	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	297	120	12	2.0	70		
23	140	242	130	12	1.5	70		
24	140	268	100	15	1.0	70		
25	140	261	90	15	1.0	70		
26	140	277	100	15	1.0	70		

[0081]

(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。

[0082]

(1) 藉由拉曼分光法所測定的 1615cm^{-1} 的拉曼譜帶強度比 ($I_{\text{MD}}/I_{\text{ND}}$) 測定

將層合鋼板包埋於環氧樹脂中，之後進行濕式研磨，使斷面與長邊方向呈平行。對於容器內面側樹脂層表面方向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 $1\ \mu\text{m}$ 的間隔測定拉曼譜帶強度，並求得拉曼譜帶強度 (I_{MD}) 之最大值及平均值。又，對於容器內面側樹脂層表面方向而言使用垂直的雷射偏光面，以每 $1\ \mu\text{m}$ 的間隔測定拉曼譜帶強度，並求得拉曼譜帶強度 (I_{ND}) 之最大值及平均值，藉由下述式求得拉曼譜帶強度比 ($I_{\text{MD}}/I_{\text{ND}}$) 。

$$I = I_{\text{MD}}/I_{\text{ND}}$$

I_{MD} : 藉由平行於長邊方向的偏光測定所測得的 $1615\text{cm}^{-1} \pm 10\text{cm}^{-1}$ 附近的拉曼譜帶強度

I_{ND} : 藉由平行於厚度方向的偏光測定所測得的 $1615\text{cm}^{-1} \pm 10\text{cm}^{-1}$ 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：60 mass%）填充至杯型內，鎖緊蓋子後，進行殺菌釜滅菌處理（130°C、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。

×：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 125℃、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) 成形後密合性 1

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30 mm/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)
- x：未滿5.0(N)

(6) 成形後密合性 2

將上述(3)的成形性評估中，以可成形(○以上)

的罐作為對象。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 30 mm/min.進行剝離試驗，評估每 15mm 寬度的密合力。評估對象面為罐外面的罐身部。

（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 1

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

(8) 耐蝕性 2

將上述(3)的成形性評估中，以可成形(○以上)的罐作為對象。如圖3所示般，於罐外面的罐身部的2個部位，切入到達基底鋼板的橫切傷。接著，對賦予了橫切傷的罐，依照 JISZ2371 進行鹽水噴霧試驗 300 小時，測定來自損傷部的單側最大腐蝕寬度。測定方法如圖4所示。評估對象是罐外面的罐身部。

(關於評分)

◎：單側最大腐蝕寬度未滿 0.5mm

○：單側最大腐蝕寬度 0.5mm 以上~未滿 1.0mm

×：單側最大腐蝕寬度 1.0mm 以上

將經由以上所得到的結果表示於表 6、7 中。

[0083]

[表6]

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1	耐蝕性1	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

[0084]

[表7]

罐外面側的性能評估結果

No.	耐殺菌釜白化性	成形後密合性2	耐蝕性2	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

[0085] 由表 6、7 可得知，本發明例之內容物取出性優異，且其他特性亦為良好。相較於此，本發明之範圍以外的比較例，以內容物取出性為首，任一之特性為差。

[產業利用性]

[0086] 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】

[0087]

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 85 mol%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 0.10~2.0 mass%的蠟化合物；

3) 藉由拉曼分光法對於前述最上層的樹脂層（a1）測定，關於該測定的 1615cm^{-1} 的拉曼譜帶（Raman band），長邊方向的峰值強度（ I_{MD} ）及厚度方向的峰值強度（ I_{ND} ）之比（ I_{MD}/I_{ND} ）之最大值係 1.0 以上 4.0 以下；

4) 前述最上層的樹脂層（a1）的厚度係 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 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 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 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），且與前述金屬板接觸的樹脂層（b1）係含有下述（I）~（V）成分：

- (I) 聚酯樹脂；
- (II) 苯酚樹脂；
- (III) 金屬醇鹽系化合物及/或金屬螯合化合物；
- (IV) 環氧樹脂；

(V) 選自由聚胺樹脂、聚醯胺-胺樹脂、聚醯胺樹脂所組成之群之一種以上。

4.如請求項 3 之容器用樹脂被覆金屬板，其中，前述樹脂層 (B) 係由前述樹脂層 (b1) 及形成於該樹脂層 (b1) 之上層的聚酯薄膜 (b2) 所組成。

5.如請求項 3 或 4 之容器用樹脂被覆金屬板，其中，形成前述樹脂層 (b1) 之樹脂成分之比率係滿足如下，

- (I) 聚酯樹脂：50~89 mass%；
- (II) 苯酚樹脂：10~45 mass%；
- (III) 金屬醇鹽系化合物及/或金屬螯合化合物：
0.01~10 mass%；
- (IV) 環氧樹脂：0.5~20 mass%；

(V) 選自由聚胺樹脂、聚醯胺-胺樹脂、聚醯胺樹脂所組成之群之一種以上：0.1~10 mass%。

6.如請求項 4 或 5 之容器用樹脂被覆金屬板，其中，前述樹脂層 (b2) 中的樹脂係混合下述聚酯 (i) 及聚酯 (ii) 之組成物，且該聚酯 (i) 之比率係 60 mass% 以下，該聚酯 (ii) 之比率係 40 mass% 以上；

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

成；

聚酯 (ii)：由聚對苯二甲酸丁二酯所組成。

7.一種容器用樹脂被覆金屬板之製造方法，其係請求項 1~6 中任一項之容器用樹脂被覆金屬板之製造方法，其特徵為

藉由拉曼分光法對於最上層的樹脂層 (a1) 測定，關於該測定的 1615cm^{-1} 的拉曼譜帶 (Raman band)，以長邊方向的峰值強度 (I_{MD}) 及厚度方向的峰值強度 (I_{ND}) 之比 (I_{MD}/I_{ND}) 之最大值成為 1.0 以上 4.0 以下之方式來決定樹脂層形成條件。

圖式

圖 1

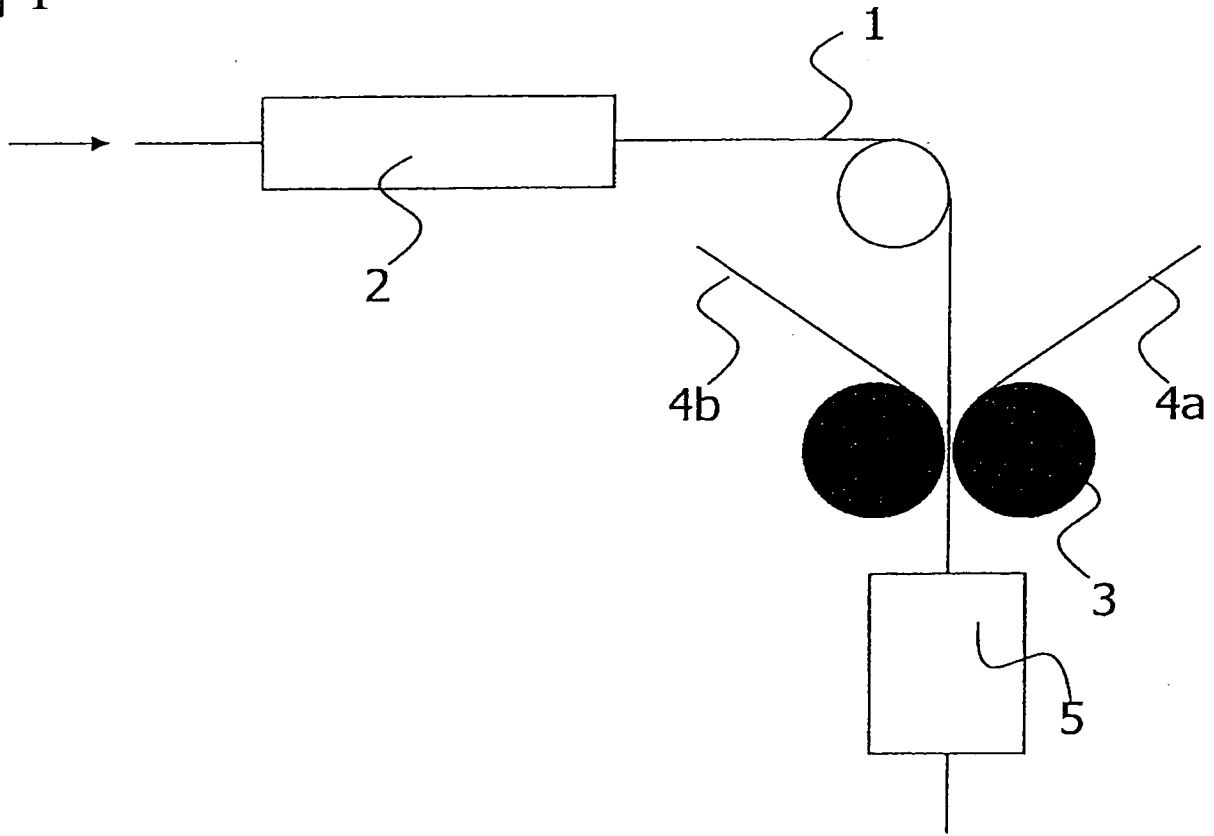


圖 2

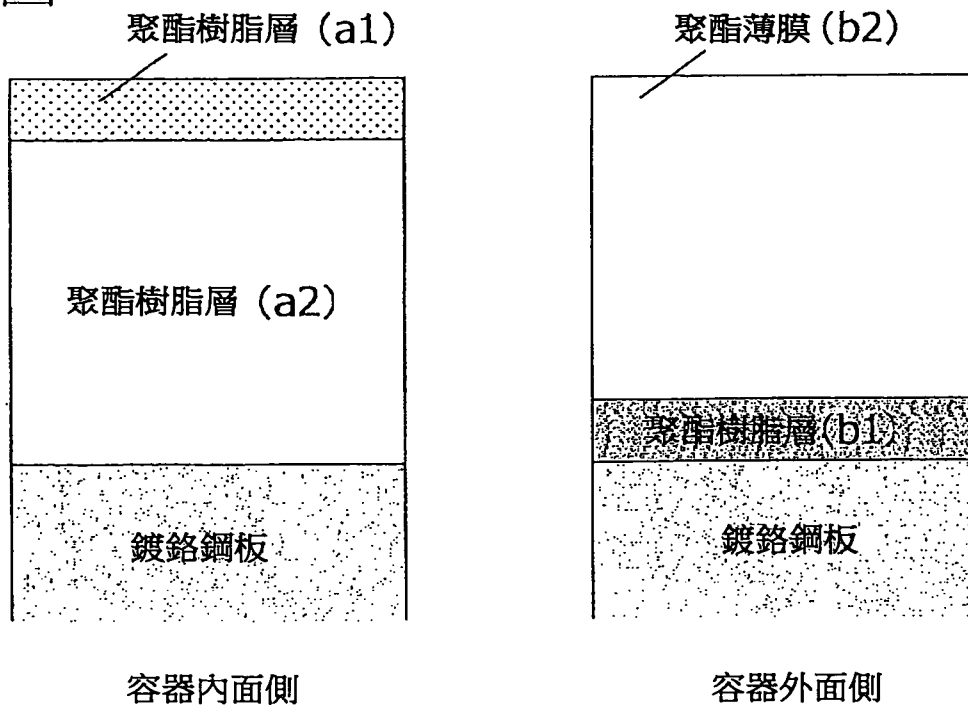


圖 3

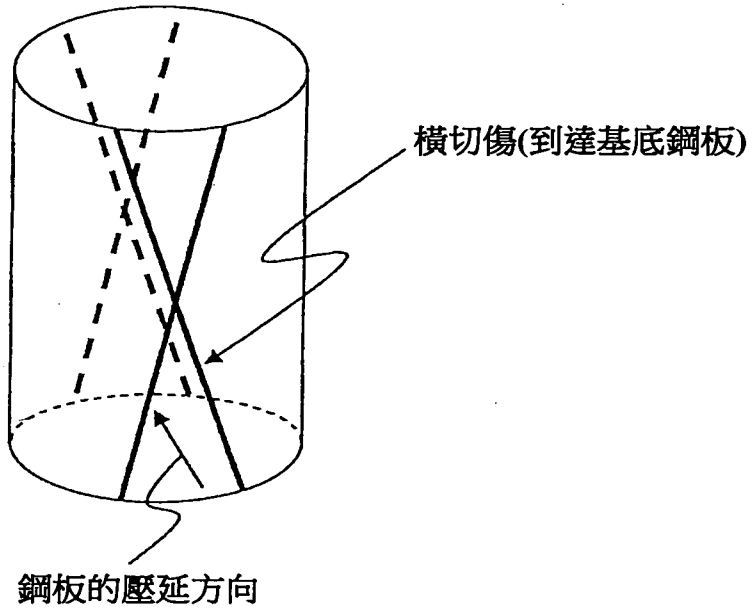


圖 4

