

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：

96133475

※ 申請日期：

96.9.7

※IPC 分類：

B32B 1/02 (2006.01)

B32B 37/00 (2006.01)

C25D 9/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

容器用鋼板及其製造方法

STEEL SHEET FOR CONTAINERS AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

新日本製鐵股份有限公司 / NIPPON STEEL CORPORATION

代表人：(中文/英文)

嶋宏 / SHIMA, HIROSHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區大手町二丁目 6 番 3 號

6-3, OTEMACHI 2-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO 100-8071, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 / JAPAN

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 立木光 / TACHIKI, AKIRA

2. 平野茂 / HIRANO, SHIGERU

3. 西田浩 / NISHIDA, HIROSHI

4. 橫矢博一 / YOKOYA, HIROKAZU

5. 濱口信介 / HAMAGUCHI, SHINSUKE

6. 高宮利明 / TAKAMIYA, TOSHIKI

國 籍：(中文/英文)

1.~6. 日本 / JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本、 2006/09/08、 2006-244560
2. 日本、 2007/03/16、 2007-069271

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係關於一種作為製罐加工用素材使用，被加工
5 成飲料用容器或食品用容器等各種金屬容器之容器用鋼板
及其製造方法。

本申請案係以日本專利申請第2006-244560號及日本
專利申請第2007-069271號作為基礎申請案，於此援用其等
內容。

10 【先前技術】

發明背景

作為飲料用或食品用之金屬容器大體分為二片罐及三
片罐。例如，於製造以DI(Drawing-Ironing；抽引光滑)罐為
代表之二片罐時，進行抽引光滑加工後，於罐內面側進行
15 塗裝，進而於罐外面側進行塗裝及印刷。另一方面，於製
造三片罐時，於相當於罐內面之面進行塗裝，且於相當於
罐外面之面進行印刷，然後焊接罐胴部。

如此，無論於何種罐種，即不可缺少於製罐前後之塗
裝步驟。於塗裝步驟中，一般使用溶劑類或水類之塗料，
20 於罐表面塗佈該等塗料後進行烘焙。此時，起因於塗料之
廢溶劑等廢棄物作為產業廢棄物而排出，且排氣(主要為碳
酸氣體)排放至大氣中。另一方面，近年來，為了保護地球
環境，致力於減低該等產業廢棄物及排氣。於此狀況下，
關於金屬容器方面，以積層薄膜之技術取代塗裝技術正受

到注目，急速擴展中。

先前，關於二片罐，提出有多數於金屬板表面積層薄膜後製罐之罐的製造方法及與此相關聯之發明。例如於下述專利文獻1中揭示有一種DI罐之製造方法，其係將於金屬
5 素材之至少成為容器內面之面密著聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜之素材，於比PET薄膜之結晶化溫度低且PET薄膜之玻璃轉換溫度(T_g) $\pm 30^\circ\text{C}$ 以內之溫度下，進行抽引光滑加工，對PET薄膜賦予分子配向，藉此圖謀提升皮膜密著性及耐腐蝕性。又，於下述專利文獻3中記載之薄型深引伸罐
10 之製造方法中，將以熱可塑性樹脂被覆之金屬板加熱至該熱可塑性樹脂之玻璃轉換點(T_g)以上之溫度，進行引伸加工後，加熱至熱可塑性樹脂之玻璃轉換點(T_g)以上之溫度，以1m/分以上之彎曲拉伸加工速度再度進行引伸加工，藉此圖謀提升樹脂皮膜之密著性、耐腐蝕性及耐熱性。

15 另一方面，於下述專利文獻2中提出一種DI罐，即為了得到樹脂皮膜之密著性、耐腐蝕性及外觀特性優異之DI罐，於設置於罐內面之由熱可塑性聚酯樹脂構成之皮膜層之下，藉由鉻酸處理、磷酸處理、鉻酸/磷酸處理或電解鉻酸處理形成成為密著底層之無機氧化物層，於罐外面形成
20 由錫、鎳及/或鋁構成之鍍敷層，並使該鍍敷層所包含之成份的量及引縮率最適化。又，於下述專利文獻4中提出一種DI罐用被覆鋼板，即藉由鉻水合物形成成為密著底層之無機氧化物層，並使該無機氧化物層中之Cr量及鍍敷層中所包含之成份之量最適化，而圖謀提升加工性。

相同地，關於三片罐之積層薄膜之容器用鋼板及其製造方法等，亦提出各種提案。例如，於下述專利文獻5中提出一種三片罐用薄膜積層鋼帶，其於鋼帶鍍敷Sn、Ni及Cr中之至少一種後，於該鋼帶之成為罐內面之面熱接著寬度
5 對應於罐高度方向之熱可塑性薄膜，使其延伸於鋼帶之長度方向，並殘存延伸於鋼帶長度方向之2mm~5mm寬度之非積層部。又，於下述專利文獻6中提出一種具有多層構造有機皮膜之三片罐，其於罐內面之鋼板上依次形成接著層/熱可塑性樹脂薄膜層、或僅形成熱可塑性樹脂薄膜層，另一
10 方面，於罐外面之鋼板上依次形成接著劑層/印刷油墨層/薄膜層/潤滑皮膜層、或者依次形成接著劑層/薄膜層/印刷油墨層/潤滑皮膜層。進而，於下述專利文獻7中揭示一種具有該多層構造有機皮膜之三片罐用鋼板，於下述專利文獻8中提出一種該種三片罐用條狀積層鋼板之製造方法。

15 [專利文獻1]日本特公平1-055055號公報(專利第1571783號)

[專利文獻2]日本特公平3-033506號公報(專利第1670957號)

[專利文獻3]日本特開平2-263523號公報

20 [專利文獻4]日本特公平2-025784號公報(專利第1601937號)

[專利文獻5]日本特開平3-236954號公報

[專利文獻6]日本特開平5-112361號公報

[專利文獻7]日本特開平5-111979號公報

[專利文獻8]日本特開平5-147181號公報

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之問題

5 然而，於上述專利文獻1~6記載之技術中，具有以下所述之問題點。近年來，於飲料容器市場，於PET瓶、由瓶及紙等素材構成之容器及金屬容器之間，關於成本及品質之競爭相當激烈。為此，對於金屬容器用之積層鋼板，亦追求即使進行先前之塗裝處理，亦可確保優異之密著性及耐
10 蝕性，進而具有更優異之製罐加工性、特別是薄膜密著性、加工薄膜密著性及耐蝕性等。另一方面，藉由適用專利文獻1~6記載之技術，雖然可得到相當有益於保護地球環境之效果，但於此等先前技術中，無法得到外觀良好且製罐加工時之抽引光滑加工性、焊接性、耐蝕性、塗料密著性及
15 薄膜密著性之全部皆優異之容器用鋼板。

本發明係鑒於上述問題點而完成者，其目的在於提供一種抽引光滑加工性、焊接性、耐蝕性、塗料密著性、薄膜密著性及外觀之全部皆優異之容器用鋼板及其製造方法。

20 解決問題之方法

本發明為解決上述問題係採用以下方法。

即，本發明之容器用鋼板係具有鋼基材、及形成於該鋼基材之至少一面上且含有Ni 150mg/m²~1000mg/m²之Ni鍍敷層；於前述Ni鍍敷層上藉由陰極電解處理形成有以下

至少一種，即：磷酸皮膜：P量 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ 、Zr皮膜：Zr量 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 500\text{mg}/\text{m}^2$ 及酚醛樹脂皮膜：C量 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ 。

於該容器用鋼板中，亦可使前述Zr皮膜之附著量為Zr量 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 15\text{mg}/\text{m}^2$ ，前述磷酸皮膜之附著量為P量 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 15\text{mg}/\text{m}^2$ ，前述酚醛樹脂皮膜之附著量為C量 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 15\text{mg}/\text{m}^2$ 。

於該容器用鋼板中，亦可使前述Zr皮膜之附著量為Zr量 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 9\text{mg}/\text{m}^2$ ，前述磷酸皮膜之附著量為P量 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 8\text{mg}/\text{m}^2$ ，前述酚醛樹脂皮膜之附著量為C量 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 8\text{mg}/\text{m}^2$ 。

於該容器用鋼板中，亦可藉由前述陰極電解處理於前述Ni鍍敷層上形成Zr皮膜及磷酸皮膜之二種皮膜。

於該容器用鋼板中，亦可藉由前述陰極電解處理於前述Ni鍍敷層上形成Zr皮膜、磷酸皮膜及酚醛樹脂皮膜之三
種皮膜。

於該容器用鋼板中，亦可將前述陰極電解處理於酸性溶液或包含鞣酸之酸性溶液中進行。

本發明之容器用鋼板之製造方法具有以下步驟：於鋼
基材之至少一面上形成含有Ni $150\text{mg}/\text{m}^2\sim 1000\text{mg}/\text{m}^2$ 之Ni
鍍敷層之步驟；藉由陰極電解處理於前述Ni鍍敷層上形成
以下至少一種之步驟，即：磷酸皮膜：P量 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ 、Zr皮膜：Zr量 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 500\text{mg}/\text{m}^2$ 及
酚醛樹脂皮膜：C量 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ 。

於該容器用鋼板之製造方法中，亦可使前述Zr皮膜之附著量為Zr量 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 15\text{mg}/\text{m}^2$ ，前述磷酸皮膜之附著量為P量 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 15\text{mg}/\text{m}^2$ ，前述酚醛樹脂皮膜之附著量為C量 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 15\text{mg}/\text{m}^2$ 。

- 5 於該容器用鋼板之製造方法中，亦可使前述Zr皮膜之附著量為Zr量 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 9\text{mg}/\text{m}^2$ ，前述磷酸皮膜之附著量為P量 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 8\text{mg}/\text{m}^2$ ，前述酚醛樹脂皮膜之附著量為C量 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 8\text{mg}/\text{m}^2$ 。

- 於該容器用鋼板之製造方法中，亦可藉由前述陰極電
10 解處理於前述Ni鍍敷層上形成Zr皮膜及磷酸皮膜之二種皮膜。

於該容器用鋼板之製造方法中，亦可藉由前述陰極電解處理於前述Ni鍍敷層上形成Zr皮膜、磷酸皮膜及酚醛樹脂皮膜之三種皮膜。

- 15 於該容器用鋼板之製造方法中，亦可將前述陰極電解處理於酸性溶液或包含鞣酸之酸性溶液中進行。

發明效果

- 於本發明中，於鋼基材之至少一面上形成Ni鍍敷層，於該Ni鍍敷層上藉由陰極電解處理形成Zr皮膜、磷酸皮膜
20 及酚醛樹脂皮膜中之二種以上之皮膜，進而使Ni鍍敷層中之Ni量及各皮膜之附著量最適化。其結果，可得到抽引光滑加工性、焊接性、耐蝕性、塗料密著性、薄膜密著性及外觀之全部皆優異之容器用鋼板。

【實施方式】

發明之較佳實施形態

以下，說明用以實施本發明之較佳形態。

於先前之積層鋼板中，大多於鋼基材(鋼板)之表面形成作為底層之經實施電解鉻酸鹽處理之鉻酸鹽皮膜。鉻酸鹽皮膜為二層構造，於金屬鉻層上存在水合氧化鉻層。因此，
5 積層薄膜(若為附有接著劑之薄膜則為接著劑層)，經由鉻酸鹽皮膜之水合氧化鉻層，確保與鋼基材(鋼板)之密著性。關於此密著性展現之機構之詳細情況尚未明白，但認為是水合氧化鉻之羥基與積層薄膜之羰基或酯基等官能基之氫
10 鍵。

因此，本發明者對於取代該鉻酸鹽皮膜之新的皮膜進行銳意檢討。其結果發現，於Ni鍍敷層之上層藉由陰極電解處理賦予之Zr皮膜、磷酸皮膜或酚醛樹脂皮膜，特別是
15 複合Zr皮膜與磷酸皮膜或酚醛樹脂皮膜之皮膜，與塗裝或積層薄膜之間形成極為強力之共價鍵，得到先前鉻酸鹽皮膜以上之優異之製罐加工性，終達本發明。

首先，詳細說明本發明之容器用鋼板之構成及數值限定理由。本發明之容器用鋼板係於鋼基材之至少一面上形成Ni鍍敷層。本發明之容器用鋼板中之鋼基材之材質及種
20 類，並無特別限定，可使用通常作為容器材料使用之鋼板。

另一方面，Ni鍍敷層係用以確保耐蝕性而設置。由於Ni係高耐蝕金屬，故如本發明之容器用鋼板般於鋼基材之表面鍍敷Ni，藉此可使耐蝕性提升。藉由Ni之合金層之耐蝕性提升效果，只要鍍敷之Ni量、即Ni鍍敷層中之Ni量為

10mg/m² 以上即可展現，但Ni鍍敷層中之Ni量未滿150mg/m²時，無法確保充份之耐蝕性。另一方面，鍍敷層中之Ni量愈多，合金層之耐蝕性提升效果愈增加，但Ni量超過1000mg/m²時，其提升效果飽和，且由於Ni係高價之金屬，鍍敷超過1000mg/m²量之Ni對經濟上不利。因此，Ni鍍敷層中之Ni量宜為150mg/m²~1000mg/m²。

該Ni鍍敷層宜形成於鋼基材之兩面，但由製造成本減低等之觀點，於鋼材料之一面實施提升耐蝕性之表面處理等時，Ni鍍敷層可僅形成於至少鋼基材之另一面。如此，對於鋼基材之一面僅形成Ni鍍敷層之鋼板進行製罐加工時，宜例如以形成有Ni鍍敷層之面作為容器內面之方式加工。

再者，本發明中之Ni鍍敷層，不僅係藉由純Ni而形成，只要Ni量於150mg/m²~1000mg/m²之範圍內，藉由Ni合金形成亦可。又，為了使機械強度提升，對鋼基材實施氮化處理亦可，此時亦即使基材厚度變薄，亦不會減低藉由變得不

易產生損壞及變形等之氮化處理所帶來之效果。

又，本發明之容器用鋼板中，於前述Ni鍍敷層上藉由陰極電解處理形成Zr皮膜、磷酸皮膜及酚醛樹脂皮膜中之二種以上皮膜，此為本發明之最重要特徵。然後，於本發明之容器用鋼板中，使Zr皮膜之附著量為Zr量0.1mg/m²~500mg/m²，磷酸皮膜之附著量為P量0.1mg/m²~100mg/m²，酚醛樹脂皮膜之附著量為C量0.1mg/m²~100mg/m²。

此等Zr皮膜、磷酸皮膜及酚醛樹脂皮膜即使單獨形成，亦認為有某程度之效果，但無法得到充份之實用性能。因此，於本發明之容器用鋼板中，形成將Zr皮膜、磷酸皮膜及酚醛樹脂皮膜中之二種以上皮膜複合之皮膜，藉此，
5 得到如下所示之優異之實用性能。特別是，藉由複合Zr皮膜、磷酸皮膜及/或酚醛樹脂皮膜，可發揮更進一步優異之實用性能。

進而，由於於皮膜量微少之範圍中互相補償各自之特性，故複合Zr皮膜、磷酸皮膜之二種之皮膜，特別是耐蝕
10 性、耐鏽性上可發揮更穩定之性能。

進而，由於於皮膜量微少之範圍中互相補償各自之特性，故複合Zr皮膜、磷酸皮膜、酚醛樹脂皮膜之三種之皮膜，於薄膜密著性、塗料密著性、耐蝕性上可發揮更穩定之性能。

15 此等皮膜中之Zr皮膜，有確保耐蝕性及密著性之效果。本發明中之Zr皮膜藉由由氧化Zr、氫氧化Zr、氟化Zr及磷酸Zr等Zr化合物構成之皮膜或其等之複合皮膜所構成。此種Zr皮膜，由於耐蝕性及密著性優異，故形成於Ni鍍敷層上之Zr皮膜量愈多，容器用鋼板之耐蝕性及密著性
20 愈提升。然而，Zr皮膜之附著量，於膜中之Zr量未滿 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 時，無法確保實用上沒有問題之程度之耐蝕性及密著性。另一方面，Zr皮膜之附著量，於膜中之Zr量超過 $500\text{mg}/\text{m}^2$ 時，Zr皮膜之厚度變得過厚，Zr皮膜本身之密著性劣化，且電阻上升，焊接性劣化。因此，於Ni鍍敷層上

形成Zr皮膜時，使Zr皮膜附著量為以膜中之Zr量計
0.1mg/m²~500mg/m²。再者，Zr皮膜附著量，以膜中之Zr
量超過15mg/m²時，由於有皮膜附著不均成為外觀斑駁而展
現之情形，故Zr皮膜附著量，以膜中之Zr量計宜為
5 0.1mg/m²~15mg/m²。

進而，為了更進一步使微細之外觀斑駁良好地穩定
化，宜使Zr皮膜量為以金屬Zr量計0.1mg/m²~9mg/m²。

又，磷酸皮膜有確保耐蝕性及密著性之效果。本發明
中之磷酸皮膜藉由形成於其下之Ni鍍敷層、Zr皮膜或酚醛
10 樹脂皮膜與磷酸反應而生成之磷酸Ni、磷酸Zr或磷酸-酚醛
樹脂、或者與露出於Ni鍍敷層之微鍍敷缺陷部位(微孔)中之
鋼基材中之Fe反應而生成之磷酸Fe所構成之皮膜，或此等
之複合皮膜所構成。此種磷酸皮膜，由於耐蝕性及密著性
優異，故形成於Ni鍍敷層上之磷酸皮膜量愈多，容器用鋼
15 板之耐蝕性及密著性愈提升。然而，磷酸皮膜之附著量，
於膜中之P量未滿0.1mg/m²時，無法確保實用上沒有問題之
程度之耐蝕性及密著性。另一方面，磷酸皮膜之附著量，
於膜中之P量超過100mg/m²時，磷酸皮膜之厚度變得過厚，
磷酸皮膜本身之密著性劣化，且電阻上升，焊接性劣化。
20 因此，於Ni鍍敷層上形成磷酸皮膜時，宜使磷酸皮膜之附
著量為以膜中之P量計0.1mg/m²~100mg/m²。再者，磷酸皮
膜附著量，以膜中之P量超過15mg/m²時，由於有皮膜之附
著不均成為外觀斑駁而展現之情形，故磷酸皮膜附著量，
以膜中之P量計宜為0.1mg/m²~15mg/m²。

進而，為了更進一步使微細之外觀斑駁良好地穩定化，宜使磷酸皮膜量為P量 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 8\text{mg}/\text{m}^2$ 。

然後，酚醛樹脂皮膜有確保密著性之效果。由於酚醛樹脂其本身為有機物，故與塗料及積層薄膜之密著性優異。因此，形成於Ni鍍敷層上之酚醛樹脂皮膜量愈多，容器用鋼板之密著性愈提升。然而，酚醛樹脂皮膜之附著量，於膜中之C量未滿 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 時，無法確保實用上沒有問題之程度之密著性。另一方面，酚醛樹脂皮膜之附著量，於膜中之C量超過 $100\text{mg}/\text{m}^2$ 時，電阻上升，焊接性劣化。因此，於Ni鍍敷層上形成酚醛樹脂皮膜時，宜使酚醛樹脂皮膜之附著量為以膜中之C量計 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ 。再者，酚醛樹脂皮膜附著量，以膜中之C量超過 $15\text{mg}/\text{m}^2$ 時，由於有皮膜之附著不均成為外觀斑駁而展現之情形，故酚醛樹脂皮膜附著量，以膜中之C量計宜為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 15\text{mg}/\text{m}^2$ 。

進而，為了更進一步使微細之外觀斑駁良好地穩定化，宜使酚醛樹脂皮膜量為C量 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 8\text{mg}/\text{m}^2$ 。

再者，關於Ni鍍敷層中之Ni量、Zr皮膜中之Zr量及磷酸皮膜中之P量，例如可以藉由螢光X射線之定量分析而測定。又，酚醛樹脂皮膜中之C量，例如可由藉由氣相層析儀之全碳量測定法所測定之值減去作為背景之鋼中所含之C量而求得。

接著，說明如上所構成之本發明之容器用鋼板之製造方法。製造本發明之容器用鋼板時，例如於鋼基材之至少一面形成Ni鍍敷層，該鋼基材係由一般之鋼片製造步驟經

過熱軋、酸洗、冷軋、退火及調質軋延等步驟而製造。形成該Ni鍍敷層之方法並無特別限定，例如可利用真空蒸鍍及濺鍍等乾式鍍敷法、電鍍及無電解電鍍等溼式鍍敷法等周知技術。

5 又，於鋼基材表面鍍敷Ni後，亦可進行用於形成擴散層之加熱處理。進而，例如於藉由擴散鍍敷法形成Ni鍍敷層時，於鋼基材表面鍍敷Ni後，亦可於退火爐進行用於形成擴散層之擴散處理，但於該擴散處理之前後或與擴散處理同時進行氮化處理亦可。

10 接著，於Ni鍍敷層上形成Zr皮膜、磷酸皮膜及酚醛樹脂皮膜中之二種以上之皮膜。該等皮膜例如可藉由將鋼基材浸漬於溶解有Zr離子、磷酸離子或低分子之酚醛樹脂之酸性溶液中之方法、或使用該等酸性溶液進行陰極電解處理之方法而形成。然而，浸漬法於形成各皮膜時，由於成
15 為底層之Ni鍍敷層被蝕刻，故皮膜之附著變得不均勻，又由於處理時間亦變長，故不利於工業生產上。相對於此，陰極電解處理藉由強制的電荷移動及於鋼基材界面產生氫所造成之表面清淨化、以及藉由pH值上升所帶來之附著促進效果，可於數秒至數十秒程度之短時間均勻地形成該等
20 皮膜，於工業上極為有利。因此，於本發明之容器用鋼板之製造方法中，藉由陰極電解處理形成Zr皮膜、磷酸皮膜或酚醛樹脂皮膜。

 又，於Ni鍍敷層上形成Zr皮膜、磷酸皮膜之二種皮膜亦可。該等皮膜例如可藉由將鋼基材浸漬於溶解有Zr離

子、磷酸離子之酸性溶液中之方法、或使用該等酸性溶液進行陰極電解處理之方法而形成。然而，由與前述相同之理由，浸漬法於工業上極為不利。另一方面，陰極電解處理於工業上極為有利。因此，於本發明之容器用鋼板之製造方法中，藉由陰極電解處理形成Zr皮膜、磷酸皮膜。

進而，於Ni鍍敷層上形成Zr皮膜、磷酸皮膜及酚醛樹脂皮膜之三種皮膜亦可。該等皮膜例如可藉由將鋼基材浸漬於溶解有Zr離子、磷酸離子及低分子之酚醛樹脂之酸性溶液中之方法、或使用該等酸性溶液進行陰極電解處理之方法而形成。由與前述相同之理由，浸漬法於工業上極為不利。另一方面，陰極電解處理於工業上極為有利。因此，於本發明之容器用鋼板之製造方法中，藉由陰極電解處理形成Zr皮膜、磷酸皮膜及酚醛樹脂皮膜。

再者，於進行陰極電解處理時所使用之酸性溶液中添加鞣酸時，鞣酸與Fe結合，於鋼基材表面之未形成Ni鍍敷層之區域形成鞣酸Fe之皮膜。藉此，由於可得到使耐鏽性或密著性提升之效果，故於進行陰極電解處理時亦可視需要於溶解有Zr離子、磷酸離子或低分子之酚醛樹脂之酸性溶液中添加鞣酸。

又，作為於形成Zr皮膜、磷酸皮膜及/或酚醛樹脂皮膜時所使用之酸性溶液之溶劑，例如可使用水等，但本發明並不限定於此，可依照溶解材料、形成方法及條件等適當選擇。

於本發明之容器用鋼板中，由於於鋼基材之至少一面

形成Ni鍍敷層，於Ni鍍敷層上形成Zr皮膜、磷酸皮膜及酚
醛樹脂皮膜中之二種以上皮膜，故可得到優異之耐蝕性，
且可強固地保持塗料密著性及薄膜密著性，得到優異之抽
引光滑加工性。又，由於將該等皮膜之附著量設定於焊接
5 時之電阻不會上升至成為問題程度之範圍，故焊接性優
異。再者，由於藉由陰極電解處理以緻密的皮膜形成均勻
之皮膜，故外觀為良好。

[實施例]

以下，列舉本發明之實施例及比較例具體說明本發明
10 之效果。於本實施例中，首先(A1)將冷軋後、經退火及調
壓之厚度0.17mm~0.23mm之鋼基材(鋼板)脫脂及酸洗後，
於其兩面使用瓦特浴實施Ni鍍敷，或者(A2)於經冷軋之厚
度0.17mm~0.23mm之鋼基材(鋼板)兩面，使用瓦特浴實施
Ni鍍敷後，進行退火形成Ni擴散層，進而進行脫脂及酸洗，
15 製作Ni鍍敷鋼板。

接著，於以上述(A1)或(A2)方法製作之Ni鍍敷鋼板表
面(兩面)，以下述方法形成Zr皮膜、磷酸皮膜及/或酚醛樹
脂皮膜。

(B1)於蒸餾水中溶解氟化Zr、磷酸及酚醛樹脂之處理
20 液中，浸漬以上述(A1)或(A2)方法製作之Ni鍍敷鋼板，進
行陰極電解處理後，水洗後乾燥。

(B2)於蒸餾水中溶解磷酸及酚醛樹脂之處理液中，浸
漬以上述(A1)或(A2)方法製作之Ni鍍敷鋼板，進行陰極電
解處理後，水洗後乾燥。

(B3)於蒸餾水中溶解氟化Zr及磷酸之處理液中，浸漬以上述(A1)或(A2)方法製作之Ni鍍敷鋼板，進行陰極電解處理後，水洗後乾燥。

- 5 (B4)於蒸餾水中溶解氟化Zr及酚醛樹脂之處理液中，浸漬以上述(A1)或(A2)方法製作之Ni鍍敷鋼板，進行陰極電解處理後，水洗後乾燥。

(B5)於蒸餾水中溶解氟化Zr、磷酸及鞣酸之處理液中，浸漬以上述(A1)或(A2)方法製作之Ni鍍敷鋼板，進行陰極電解處理後，水洗後乾燥。

- 10 接著，將以上述方法製作之各容器用鋼板作為試驗材，對於該等實施例及比較例之試驗材，評價加工性、焊接性、薄膜密著性、塗料密著性、耐蝕性、耐鏽性及外觀之各性能。以下，說明其具體評價方法及評價基準。

(1)加工性

- 15 於實施例及比較例之各試驗材之兩面，於200℃積層厚度20 μ m之PET薄膜後，階段性地進行藉由引伸加工及引縮加工之製罐加工，以其成型性評價。其結果，將成型性極為良好者評價為VG，良好者為G，產生瑕疵者為B，於加工途中產生破斷而成為不能加工者為VB。

20 (2)焊接性

使用線縫焊接機，以焊接線速度80m/分之條件將實施例及比較例之各試驗材改變電流後進行焊接，由可得到充份的焊接強度之最小電流值、及塵及焊接濺鍍等的焊接缺陷開始明顯之最大電流所構成之適當電流範圍之幅度進行

綜合性評價。其結果，將焊接性極為良好者評價為VG，良好者為G，不良者為B，不能焊接者為VB。

(3) 薄膜密著性

於實施例及比較例之各試驗材之兩面，於200℃積層厚度20 μ m之PET薄膜後，進行抽引光滑加工，製作罐體，對該罐體於125℃進行30分鐘之蒸餾處理，評價此時之薄膜之剝離狀況。其結果，將全然無剝離者評價為VG，產生實用上無問題程度之極少剝離者為G，產生稍微剝離者為B，大部份產生剝離者為VB。

10 (4) 塗料密著性

於實施例及比較例之各試驗材之一面塗佈環氧-酚醛樹脂後，於200℃之溫度條件下持溫30分鐘，進行焙燒。然後，於塗佈該樹脂之部份，以1mm間隔棋盤格狀地形成深達鋼基材之切痕後，實施於該部份貼上黏著膠帶進行剝離之棋盤格剝離試驗。其結果，將全然無剝離者評價為VG，產生實用上無問題程度之極少剝離者為G，產生稍微剝離者為B，大部份產生剝離者為VB。

(5) 耐蝕性

於實施例及比較例之各試驗材之一面塗佈環氧-酚醛樹脂後，於200℃之溫度條件下持溫30分鐘，進行焙燒。然後，於塗佈該樹脂之部份形成深達鋼基材之十字切痕後，將其於45℃之溫度條件下浸漬於由檸檬酸(1.5質量%)-食鹽(1.5質量%)之混合液構成之試驗液中72小時，洗淨及乾燥後，進行膠帶剝離試驗，評價十字切痕部之塗膜(環氧-酚醛

樹脂膜)下之腐蝕狀況及平板部之腐蝕狀況。其結果，將塗膜下無腐蝕者評價為VG，於塗膜下產生實用上無問題程度之極少腐蝕者為G，於塗膜下產生微小的腐蝕者或於平板部產生稍微腐蝕者為B，於塗膜下產生顯著腐蝕者或於平板部產生腐蝕者為VB。

(6)耐鏽性

對實施例及比較例之各試驗材進行二個月之循環試驗，該循環試驗係反覆進行於溼度90%之環境保持2小時及於溼度40%之環境保持2小時，評價鏽之產生狀況。其結果，將全然無生鏽者評價為VG，產生實用上無問題程度之極少生鏽者為G，產生稍微生鏽者為B，大部份產生生鏽者為VB。

(7)外觀

以目視觀察實施例及比較例之各試驗材，以Zr皮膜、磷酸皮膜及酚醛樹脂皮膜所產生之斑駁狀況進行評價。其結果，將全然無斑駁者評價為VG，產生實用上無問題程度之極少斑駁者為G，產生實用上無問題程度之斑駁者為A，產生斑駁者為B，產生顯著斑駁者為VB。

將以上結果顯示於下列表1及表2。再者，於下列表1及表2中亦一併顯示實施例及比較例之各試驗材中之Ni鍍敷層量及各皮膜之附著量。又，於下列表1及表2中所示之Ni鍍敷層量係由螢光X射線測定法所求得之值，各皮膜之附著量，關於Zr皮膜量(Zr量)及磷酸皮膜量(P量)係由螢光X射線之定量分析所求得之值，關於酚醛樹脂皮膜量(C量)係由

氣相層析儀之全碳量測定法(於鋼中所包含之C量係作為背景而減去)所求得之值。進而，下列表2中之底線係表示本發明之規定範圍外。

[表 1]

	Ni鍍敷鋼板			試驗材				評價結果					
	No.	Ni鍍敷層量 (mg/m ²)	處理 法	Zn附著量 (mg/m ²)	P附著量 (mg/m ²)	C附著量 (mg/m ²)	加工 性	焊接 性	薄膜密著 性	塗料密著 性	耐蝕 性	耐鏽 性	外觀
實施例	1	A1	500	B1	0.4	0.3	0.8	VG	VG	VG	VG	VG	VG
實施例	2	A1	500	B1	5.2	3.8	1.8	VG	VG	VG	VG	VG	VG
實施例	3	A1	500	B1	14	8.6	3.5	VG	VG	VG	VG	VG	G~VG
實施例	4	A1	550	B1	200	61	31	VG	G~VG	G	VG	VG	A~G
實施例	5	A1	550	B1	480	85	30	VG	G	G	VG	VG	A~G
實施例	6	A1	160	B1	14	7.1	10	VG	VG	VG	VG	VG	G
實施例	7	A1	450	B2	—	10	4.6	VG	VG	VG	VG	VG	G
實施例	8	A1	890	B2	—	95	24	VG	VG	VG	VG	VG	A~G
實施例	9	A1	500	B2	—	15	88	VG	G~VG	VG	VG	VG	A~G
實施例	10	A1	170	B3	8.3	2.3	—	VG	VG	G	VG	VG	VG
實施例	11	A1	550	B3	380	87	—	VG	G	G~VG	VG	VG	A~G
實施例	12	A1	350	B3	13	8.3	—	VG	VG	G	VG	VG	A~G
實施例	13	A1	180	B5	11	1.5	0.5	VG	VG	VG	VG	VG	G
實施例	14	A1	450	B5	8	2	0.7	VG	VG	VG	VG	VG	VG
實施例	15	A1	950	B5	230	35	15	VG	G~VG	VG	VG	VG	A
實施例	16	A2	400	B1	2.8	1.2	0.7	VG	VG	VG	VG	VG	VG
實施例	17	A2	650	B1	220	36	21	VG	G~VG	VG	VG	VG	A
實施例	18	A2	500	B2	—	15	7.5	VG	VG	VG	G~VG	VG	A~G
實施例	19	A2	500	B2	—	8.3	1.2	VG	VG	VG	G~VG	VG	G~VG
實施例	20	A2	200	B4	8.8	4.3	—	VG	VG	G~VG	VG	VG	VG
實施例	21	A2	350	B4	18	5	—	VG	VG	G~VG	VG	VG	G
實施例	22	A2	600	B5	5.7	2.6	1.8	VG	VG	VG	VG	VG	VG
實施例	23	A2	550	B5	15	6.8	3.3	VG	VG	VG	VG	VG	G

[表 2]

	No.	Ni鍍敷鋼板		試驗材			評價結果							
		處理法	Ni鍍敷層量 (mg/m ²)	處理法	Zn附著量 (mg/m ²)	P附著量 (mg/m ²)	C附著量 (mg/m ²)	加工性	焊接性	薄膜密著性	塗料密著性	耐蝕性	耐鏽性	外觀
實施例	24-1	A1	160	B1	8.7	6.4	7.7	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG
實施例	24-2	A1	180	B1	1.3	0.2	0.2	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG
實施例	25	A1	550	B1	1.5	0.4	0.2	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG
實施例	26	A1	540	B1	3.2	1.1	0.5	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG
實施例	27	A1	550	B1	5.6	3.1	1.8	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG
實施例	28	A1	980	B1	0.3	0.2	0.1	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG
實施例	29	A1	150	B2	—	7.6	5.3	VG	VG	VG	VG	G	G	VG
實施例	30	A1	500	B2	—	0.5	0.3	VG	VG	G~VG	VG	G	G	VG
實施例	31	A1	520	B2	—	5.4	2.8	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG
實施例	32	A1	990	B2	—	0.3	0.1	VG	VG	VG	VG	G	G	VG
實施例	33	A1	160	B4	0.4	0.2	—	VG	VG	VG	VG	G	G	VG
實施例	34	A1	490	B4	3.8	1.9	—	VG	VG	VG	VG	G	G	VG
實施例	35	A1	520	B4	6.6	3.4	—	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG
實施例	36	A1	970	B4	5.5	2.8	—	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG
實施例	37	A1	180	B5	2.3	0.8	2.3	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG
實施例	38	A1	510	B5	5.3	1.9	2.6	VG	VG	VG	VG	VG	VG	VG
比較例	1	A1	110	B1	5.5	3.8	1.5	VG	VG	VG	VG	B	B	VG
比較例	2	A1	450	—	15	—	—	VG	VG	VB	VB	VB	VB	G
比較例	3	A1	450	—	—	2.9	—	VG	VG	VB	VB	VB	VB	VG
比較例	4	A1	550	—	—	—	2.8	VG	B	G	VB	VB	VB	G
比較例	5	A1	450	B1	0.5	0.05	0.6	VG	B	Vd	VB	B	B	Vd
比較例	6	A1	450	B1	0.01	0.4	0.8	VG	B	VG	B	B	B	VG
比較例	7	A1	450	B1	40	115	120	B	VB	VB	VB	B	B	VB
比較例	8	A1	450	B2	—	5.7	0.05	B	VB	B	B	B	VB	VG
比較例	9	A1	450	B3	550	120	—	VB	VB	VB	B	B	B	VB
比較例	10	A1	500	B4	5.4	—	0.03	B	VB	VB	VB	B	B	B
比較例	11	A1	450	B5	120	110	17	VB	VB	B	B	B	G	VB

如上述表1及表2所示，Ni鍍敷層量(Ni量)未滿足本發明之規定範圍之比較例No.1之試驗材，耐蝕性及耐鏽性差。又，於Ni鍍敷層上僅形成Zr皮膜之比較例No.2之試驗材及僅形成磷酸皮膜之比較例No.3之試驗材，加工性、焊接性及外觀優異，但薄膜密著性、塗料密著性、耐蝕性及耐鏽性不良。進而，於Ni鍍敷層上僅形成酚醛樹脂皮膜之比較例No.4之試驗材，塗料密著性、耐蝕性及耐鏽性不良，焊接性亦差。

另一方面，於Ni鍍敷層上形成Zr皮膜、磷酸皮膜及酚醛樹脂皮膜全部，但磷酸皮膜量(P量)未滿足本發明規定範圍之比較例No.5之試驗材及Zr皮膜量(Zr量)未滿足本發明規定範圍之比較例No.6之試驗材，焊接性、塗料密著性、耐蝕性及耐鏽性差，特別是比較例No.5之試驗材，塗料密著性不良。又，磷酸皮膜量(P量)及酚醛樹脂皮膜量(C量)超過本發明規定範圍之比較例No.7之試驗材，焊接性、薄膜密著性、塗料密著性及耐蝕性不良，進而加工性及耐鏽性亦差。進而，僅磷酸皮膜量(P量)超過本發明規定範圍之比較例No.11之試驗材，加工性、焊接性及外觀不良，薄膜密著性、塗料密著性及耐蝕性差。

又，於Ni鍍敷層上形成磷酸皮膜及酚醛樹脂皮膜，但酚醛樹脂皮膜量(C量)未滿足本發明規定範圍之比較例No.8之試驗材，外觀良好但焊接性及耐鏽性不良，其他項目亦差。進而，形成Zr皮膜及磷酸皮膜但其附著量皆偏離本發明規定範圍之比較例No.9之試驗材，加工性、焊接性、

薄膜密著性及外觀不良，其他項目亦差。進而又，形成Zr皮膜及酚醛樹脂皮膜，但酚醛樹脂皮膜量(C量)未滿足本發明規定範圍之比較例No.10之試驗材，焊接性、薄膜密著性、塗料密著性及耐蝕性差，進而加工性、耐鏽性及外觀亦差。

相對於此，於本發明之規定範圍內製作之實施例No.1~No.38之試驗材，於加工性、焊接性、薄膜密著性、塗料密著性、耐蝕性、耐鏽性及外觀之全部評價項目中，皆得到優異特性。特別是於實施例No.29~No.38，皆賦予Zr皮膜之附著量為Zr量 $0.1\text{mg/m}^2 \sim 9\text{mg/m}^2$ ，磷酸皮膜之附著量為P量 $0.1\text{mg/m}^2 \sim 8\text{mg/m}^2$ ，酚醛樹脂皮膜之附著量為C量 $0.1\text{mg/m}^2 \sim 8\text{mg/m}^2$ 中之二種以上。因此，特別是外觀上得到優異特性。

產業之可利用性

依本發明，於鋼基材之至少一面上形成Ni鍍敷層，於該Ni鍍敷層上藉由陰極電解處理形成Zr皮膜、磷酸皮膜及酚醛樹脂皮膜中之二種以上之皮膜，進而使Ni鍍敷層中之Ni量及各皮膜之附著量最適化。其結果，可得到抽引光滑加工性、焊接性、耐蝕性、塗料密著性、薄膜密著性及外觀之全部皆優異之容器用鋼板。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

五、中文發明摘要：

本發明之容器用鋼板係於鋼基材之至少一面上形成含有Ni $150\text{mg/m}^2 \sim 1000\text{mg/m}^2$ 之Ni鍍敷層，且於該Ni鍍敷層上藉由陰極電解處理形成：磷酸皮膜：P量 $0.1\text{mg/m}^2 \sim 100\text{mg/m}^2$ 、Zr皮膜：Zr量 $0.1\text{mg/m}^2 \sim 500\text{mg/m}^2$ 、及酚醛樹脂皮膜：C量 $0.1\text{mg/m}^2 \sim 100\text{mg/m}^2$ 之至少一者。

六、英文發明摘要：

A steel substrate has on at least one surface thereof a Ni plating layer containing 150 mg/m^2 to $1,000\text{ mg/m}^2$ of Ni. A phosphoric acid coating of 0.1 mg/m^2 to 100 mg/m^2 in terms of P content and at least one of a Zr coating of 0.1 mg/m^2 to 500 mg/m^2 in terms of Zr content and a phenol resin coating of 0.1 mg/m^2 to 100 mg/m^2 in terms of C content are formed on the Ni plating layer by a cathode electrolytic treatment.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

公告本

100 年 9 月 14 日修正本

十、申請專利範圍：

1. 一種容器用鋼板，其特徵在於：具有鋼基材及形成於該鋼基材之至少一面上且含有 Ni $150\text{mg}/\text{m}^2 \sim 1000\text{mg}/\text{m}^2$ 之 Ni 鍍敷層；

5 且，其藉由陰極電解處理而於前述 Ni 鍍敷層上形成有：

含磷酸鋇之磷酸皮膜：以 P 量計係 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ ；以及

含氧化鋇之 Zr 皮膜：以 Zr 量計係 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 500\text{mg}/\text{m}^2$ ；及酚醛樹脂皮膜：以 C 量計係 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ 中之至少一者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之容器用鋼板，其中前述 Zr 皮膜之附著量以 Zr 量計係 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 15\text{mg}/\text{m}^2$ ；

前述磷酸皮膜之附著量以 P 量計係 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 15\text{mg}/\text{m}^2$ ；且

15 前述酚醛樹脂皮膜之附著量以 C 量計係 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 15\text{mg}/\text{m}^2$ 。

3. 如申請專利範圍第 1 項之容器用鋼板，其中前述 Zr 皮膜之附著量以 Zr 量計係 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 9\text{mg}/\text{m}^2$ ；

20 前述磷酸皮膜之附著量以 P 量計係 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 8\text{mg}/\text{m}^2$ ；

前述酚醛樹脂皮膜之附著量以 C 量計係 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 8\text{mg}/\text{m}^2$ 。

4. 如申請專利範圍第 1 項之容器用鋼板，其係藉由陰極電解處理而於前述 Ni 鍍敷層上形成有 Zr 皮膜及磷酸皮膜

之二種皮膜。

5. 如申請專利範圍第1項之容器用鋼板，其係藉由陰極電解處理而於前述Ni鍍敷層上形成有Zr皮膜、磷酸皮膜及酚醛樹脂皮膜之三種皮膜。

5 6. 如申請專利範圍第1項之容器用鋼板，其中前述陰極電解處理係於酸性溶液或包含鞣酸之酸性溶液中進行。

7. 一種容器用鋼板之製造方法，其特徵在於包含以下步驟：

於鋼基材之至少一面上，形成含有Ni $150\text{mg}/\text{m}^2 \sim$

10 $1000\text{mg}/\text{m}^2$ 之Ni鍍敷層；及

藉由陰極電解處理，而於前述Ni鍍敷層上形成：

含磷酸鋁之磷酸皮膜：以P量計係 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ ；以及

15 含氧化鋁之Zr皮膜：以Zr量計係 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 500\text{mg}/\text{m}^2$ 及酚醛樹脂皮膜：以C量計係 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ 中之至少一者。

8. 如申請專利範圍第7項之容器用鋼板之製造方法，其令前述Zr皮膜之附著量以Zr量計係 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 15\text{mg}/\text{m}^2$ ，且令前述磷酸皮膜之附著量以P量計係 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 15\text{mg}/\text{m}^2$ ，並且令前述酚醛樹脂皮膜之附著量以C量計係 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 15\text{mg}/\text{m}^2$ 。

9. 如申請專利範圍第7項之容器用鋼板之製造方法，其令前述Zr皮膜之附著量以Zr量計係 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim 9\text{mg}/\text{m}^2$ ，且令使前述磷酸皮膜之附著量以P量計 $0.1\text{mg}/\text{m}^2 \sim$

8mg/m²，並且令前述酚醛樹脂皮膜之附著量以C量計係
0.1mg/m²~8mg/m²。

10. 如申請專利範圍第7項之容器用鋼板之製造方法，其係
藉由前述陰極電解處理而使Zr皮膜及磷酸皮膜之二種
5 皮膜形成於前述Ni鍍敷層上。
11. 如申請專利範圍第7項之容器用鋼板之製造方法，其係
藉由前述陰極電解處理而使Zr皮膜、磷酸皮膜及酚醛樹
脂皮膜之三種皮膜形成於前述Ni鍍敷層上。
12. 如申請專利範圍第7項之容器用鋼板之製造方法，其係於酸
10 性溶液或包含鞣酸之酸性溶液中進行前述陰極電解處理。