



(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 201217588 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100122430

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 27 日

(51)Int. Cl. : C25D3/22 (2006.01)
C25D3/30 (2006.01)

C25D3/12 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/29 日本

2010-147860

(71)申請人：新日本製鐵股份有限公司 (日本) NIPPON STEEL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：平野茂 HIRANO, SHIGERU (JP)；立木光 TACHIKI, AKIRA (JP)；橫矢博一 YOKOYA, HIROKAZU (JP)；柳原偉男 YANAGIHARA, MORIO (JP)；河端誠 KAWABATA, MAKOTO (JP)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：9 共 45 頁

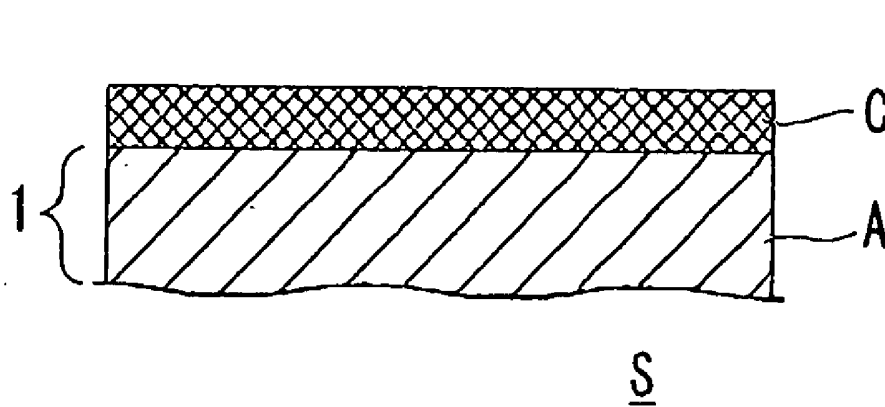
(54)名稱

容器用鋼板及其製造方法

STEEL SHEET FOR CONTAINER AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)摘要

本發明係在於提供一種容器用鋼板，其特徵在於具有：冷軋鋼板；及複合皮膜，其係藉由在含有：Sn 離子、Fe 離子與 Ni 離子之至少一種金屬離子；Zr 離子；硝酸離子；銨離子之溶液中經電解處理而形成於前述冷軋鋼板上者；又，前述複合皮膜含有以金屬 Zr 換算量計為 0.1mg/m²~100mg/m² 的 Zr；及下列之至少一種：以金屬 Sn 換算量計為 0.3g/m²~20g/m² 的 Sn；以金屬 Fe 換算量計為 5mg/m²~2000mg/m² 的 Fe；及以金屬 Ni 換算量計為 5mg/m²~2000mg/m² 的 Ni。



1：原板

A：冷軋鋼板

C：複合皮膜

S：容器用鋼板



(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 201217588 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：100122430

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 06 月 27 日

(51)Int. Cl. : C25D3/22 (2006.01)
C25D3/30 (2006.01)

C25D3/12 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/29 日本

2010-147860

(71)申請人：新日本製鐵股份有限公司 (日本) NIPPON STEEL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：平野茂 HIRANO, SHIGERU (JP)；立木光 TACHIKI, AKIRA (JP)；橫矢博一 YOKOYA, HIROKAZU (JP)；柳原偉男 YANAGIHARA, MORIO (JP)；河端誠 KAWABATA, MAKOTO (JP)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：9 共 45 頁

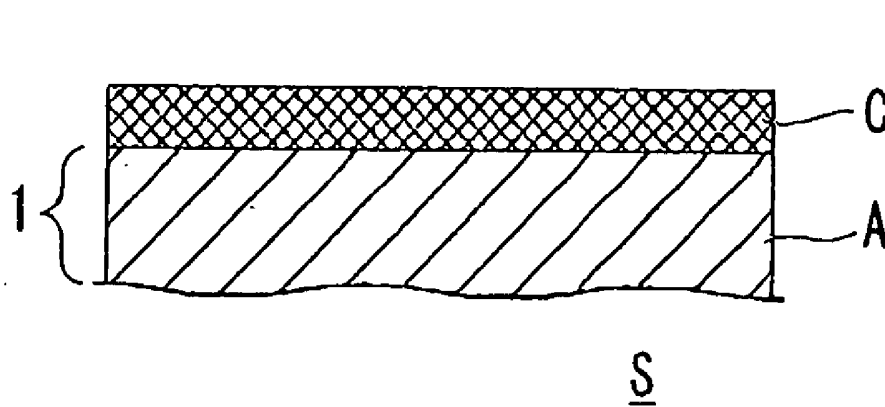
(54)名稱

容器用鋼板及其製造方法

STEEL SHEET FOR CONTAINER AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)摘要

本發明係在於提供一種容器用鋼板，其特徵在於具有：冷軋鋼板；及複合皮膜，其係藉由在含有：Sn 離子、Fe 離子與 Ni 離子之至少一種金屬離子；Zr 離子；硝酸離子；銨離子之溶液中經電解處理而形成於前述冷軋鋼板上者；又，前述複合皮膜含有以金屬 Zr 換算量計為 0.1mg/m²~100mg/m² 的 Zr；及下列之至少一種：以金屬 Sn 換算量計為 0.3g/m²~20g/m² 的 Sn；以金屬 Fe 換算量計為 5mg/m²~2000mg/m² 的 Fe；及以金屬 Ni 換算量計為 5mg/m²~2000mg/m² 的 Ni。



1：原板

A：冷軋鋼板

C：複合皮膜

S：容器用鋼板

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係有關於一種被使用於製罐加工用材料之容器用鋼板，特別係具有優異之製罐加工性、熔接性、薄膜密著性、一次塗料密著性、二次塗料密著性、塗膜下耐蝕性、無塗裝耐蝕性、耐硫化黑變性、蒸餾後耐鏽性、及可濕潤性。

本申請乃以2010年6月29日於日本所提出之專利申請2010-147860號為依據，主張本申請之優先權，並援用其內容。

【先前技術】

發明背景

用於飲料或食品之金屬容器可粗略分為兩片罐及三片罐。代表DI罐頭的兩片罐在沖壓拉伸加工後，再於罐頭內面側進行塗裝，且在罐頭外面側進行塗裝及印刷。而三片罐則在相當於罐頭內面之面進行塗裝，且在相當於罐頭外面側之面進行印刷之後，再進行罐身部之熔接。

不管是那一種類的罐頭，在製罐前後絕對少不了塗裝步驟。塗裝通常會使用溶劑系或是水系的塗料，之後再進行烤漆，但在該塗裝步驟中，因為塗料而產生的廢棄物(廢溶劑等)會被當作產業廢棄物排出，而這些廢氣(主要為二氧化碳)會被排放到大氣之中。近年來為了保護地球環境，而致力於減少該等產業廢棄物或廢氣。其中，利用積層薄膜

來取代塗裝的技術已受到注目，且急速普及。

目前為止，在兩片罐這個部分，已經有許多發明提供了利用積層薄膜來製罐之罐的製造方法或許多關於其的研究。例如可舉專利文獻1「沖壓拉伸罐的製造方法」，專利文獻2「沖壓拉伸罐」，專利文獻3「薄皮化沖壓拉伸罐之製造方法」，專利文獻4「沖壓拉伸罐用被覆鋼板」。另一方面，在三片罐這個部分，例如可舉專利文獻5「三片罐用薄膜積層鋼帶及其製造方法」，專利文獻6「罐頭外面具有多層有機皮膜之三片罐」，專利文獻7「具有條紋狀之多層有機皮膜之三片罐用鋼板」，專利文獻8「三片罐條紋狀積層鋼板之製造方法」。

另一方面，使用於積層薄膜的基底之鋼板大多為經施行電解鉻酸鹽處理的鉻酸鹽皮膜。鉻酸鹽皮膜擁有兩層構造，於金屬Cr層之上層有水合氧化Cr層。因此，積層薄膜(若為附有接著劑之皮膜的話，則為接著層)透過鉻酸鹽皮膜之水合氧化Cr層來確保與鋼板之間的密著性。關於該密著性產生的機構雖尚未明確，但目前認為是水合氧化Cr層的氫氧基與積層薄膜的羰基或是與酯基等的官能基所產生之氫鍵結。

又，活用Zr化合物皮膜來取代之前的鉻酸鹽皮膜的技術可舉專利文獻9「具有優異製罐加工性之容器用鋼板」，專利文獻10「容器用鋼板」，專利文獻11「容器用鋼板」，專利文獻12「具有優異有機皮膜特性之容器用鋼板及其製造方法」。

先行技術文獻

專利文獻

- 專利文獻1：日本專利第1571783號公報
- 專利文獻2：日本專利第1670957號公報
- 專利文獻3：日本特開平2-263523號公報
- 專利文獻4：日本專利第1601937號公報
- 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5-124648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
- 專利文獻9：日本特開2007-284789號公報
- 專利文獻10：日本特開2009-1852號公報
- 專利文獻11：日本特開2009-1854號公報
- 專利文獻12：日本特開2010-13728號公報

【發明內容】

發明概要

發明欲解決之課題

上述發明確實能收到保護地球環境的效果，但是近年來的飲料容器市場中，與寶特瓶，瓶及紙張等的材料在成本以及品質上的競爭係愈趨激烈，而即使是對於上述之積層容器用鋼板，不僅對於習知技術的塗裝用途，須確保具有優異薄膜密著性、一次塗料密著性、二次塗料密著性、塗膜下耐蝕性、無塗裝耐蝕性之外，更要求須具有更優異之製罐加工性、薄膜密著性、特別是加工後之薄膜密著性、塗膜下耐蝕性及無塗裝耐蝕性。

特別是此新的皮膜，亦即用來取代鉻酸鹽皮膜的Zr皮膜的部分，習知的製造法是在鍍敷Ni或Sn之後，再利用水洗處理來洗掉鍍敷液，使其在Ni或Sn鍍敷層上形成Ni或Sn的氫氧化物，因此就算之後形成了Zr皮膜，也會因為該氫氧化皮膜的存在，阻害Zr皮膜與鍍敷金屬的結合，而導致無法發揮充分的功效。又，該現象乃是因為利用陰極電解消耗了氫離子，使得pH上升，並藉由將Zr離子轉換成Zr水合物，使其形成Zr皮膜，因此不具有洗淨被鍍材表面的功效，而這在原理上也是無法避免的問題。

在這種情況下，本發明的目的係在於提供一種以Zr皮膜為主體之容器用鋼板，其具有優異的製罐加工性、熔接性、薄膜密著性、一次塗料密著性、二次塗料密著性、塗膜下耐蝕性、無塗裝耐蝕性、耐硫化黑變性、蒸餾後耐鏽性、可濕潤性。

用以欲解決課題之手段

本發明係為了解決上述課題而產生，其態樣如下。

(1)本發明的第一態樣為一種容器用鋼板，其具有：冷軋鋼板；及複合皮膜，其係藉由在含有：Sn離子、Fe離子與Ni離子之至少一種金屬離子；Zr離子；硝酸離子；鉍離子之溶液中經電解處理而形成於前述冷軋鋼板上者；又，前述複合皮膜含有以金屬Zr換算量計為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ 的Zr；及下列之至少一種：以金屬Sn換算量計為 $0.3\text{g}/\text{m}^2\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 的Sn；以金屬Fe換算量計為 $5\text{mg}/\text{m}^2\sim 2000\text{mg}/\text{m}^2$ 的Fe；及以金屬Ni換算量計為 $5\text{mg}/\text{m}^2\sim 2000\text{mg}/\text{m}^2$ 的Ni。

(2)如上述(1)所記載的容器用鋼板，其中，前述溶液更含有磷酸離子與酚樹脂之至少一種，且前述複合皮膜也更可含有下列之至少一種：以P換算量計為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 50\text{mg}/\text{m}^2$ 的磷酸化合物；及以C換算量計為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 50\text{mg}/\text{m}^2$ 的酚樹脂。

(3)如上述(2)所記載的容器用鋼板，其中，前述溶液更含有氟離子，且前述符合皮膜也更可含有以F換算量計為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 以下的氟化合物。

(4)如上述(1)~(3)中任一項所記載之容器用鋼板，其中，前述冷軋鋼板係於至少單面上可以含有下列之至少一種：具有以金屬Sn換算量計為 $0.3\text{g}/\text{m}^2\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 的Sn鍍敷層；及具有以金屬Ni換算量計為 $5\text{mg}/\text{m}^2\sim 2000\text{mg}/\text{m}^2$ 的Ni鍍敷層。

(5)如上述(4)所記載的容器鋼板，其中，前述冷軋鋼板之前述至少單面上含有前述Sn鍍敷層，且前述Sn鍍敷層之至少一部分亦可藉由熔融熔錫處理而與前述冷軋鋼板合金化。

(6)如上述(4)所記載的容器鋼板，其中，前述冷軋鋼板之前述至少單面上含有前述Sn鍍敷層，且於前述Sn鍍敷層下，亦可具有Ni鍍敷層、Fe-Ni合金鍍敷層、或是Ni鍍敷後藉由熱處理所得之Ni擴散鍍敷層。

(7)如上述(6)所記載的容器鋼板，其中，前述冷軋鋼板之前述至少單面上含有前述Sn鍍敷層，且前述Sn鍍敷層的一部分或全部亦可藉由熔融熔錫處理而與前述冷軋鋼板合

金化。

(8)本發明的第二態樣為一種容器用鋼板之製造方法，其為：將冷軋鋼板於含有Sn離子、Fe離子與Ni離子之至少一種金屬離子；Zr離子；硝酸離子；及銨離子之溶液中進行電解處理，使其在前述冷軋鋼板上析出，而形成一種複合皮膜含有以金屬Zr換算量計為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ 的Zr；及下列之至少一種：以金屬Sn換算量計為 $0.3\text{g}/\text{m}^2\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 的Sn；以金屬Fe換算量計為 $5\text{mg}/\text{m}^2\sim 2000\text{mg}/\text{m}^2$ 的Fe；及以金屬Ni換算量計為 $5\text{mg}/\text{m}^2\sim 2000\text{mg}/\text{m}^2$ 的Ni。

(9)如上述(8)所記載的容器鋼板的製造方法，其中，前述冷軋鋼板係於至少單面上可以含有下列之至少一種：具有以金屬Sn換算量計為 $0.3\text{g}/\text{m}^2\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 的Sn鍍敷層；及具有以金屬Ni換算量計為 $5\text{mg}/\text{m}^2\sim 2000\text{mg}/\text{m}^2$ 的Ni鍍敷層。

(10)如上述(8)所記載的容器鋼板的製造方法，其中，前述溶液更含有磷酸離子以及酚樹脂之至少一種，且前述複合皮膜更可含有下列之至少一種：以P換算量計為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 50\text{mg}/\text{m}^2$ 的磷酸化合物；及以C換算量計為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 50\text{mg}/\text{m}^2$ 的酚樹脂。

(11)如上述(8)~(10)中任一項所記載之容器用鋼板製造方法，其中，於前述冷軋鋼板上形成前述複合皮膜後，可以 40°C 以上的溫水進行0.5秒以上的浸漬處理或是噴霧處理來進行洗淨處理。

發明效果

依照本發明所得之具有優異罐用特性的容器用鋼板係

具有：優異之製罐加工性、熔接性、薄膜密著性、一次塗料密著性、二次塗料密著性、塗膜下耐蝕性、無塗裝耐蝕性、耐硫化黑變性、蒸餾後耐鏽性、可濕潤性。

圖式簡單說明

第1圖係使用了原板1之容器用鋼板S之構成圖。

第2圖係使用了原板2之容器用鋼板S之構成圖。

第3圖係使用了原板3之容器用鋼板S之構成圖。

第4圖係使用了原板4之容器用鋼板S之構成圖。

第5圖係使用了原板5之容器用鋼板S之構成圖。

第6圖係使用了原板6之容器用鋼板S之構成圖。

第7圖係使用了原板7之容器用鋼板S之構成圖。

第8圖係使用了原板8之容器用鋼板S之構成圖。

第9圖係使用了原板9之容器用鋼板S之構成圖。

【實施方式】

用以實施發明之形態

本發明之發明者們積極地研討活用Zr皮膜這種新式的被膜來取代鉻酸鹽皮膜的結果，發現於Zr皮膜或是於使磷酸皮膜或酚樹脂皮膜複合在Zr皮膜上使其形成Zr皮膜時，因以含有Sn離子、Ni離子等處理液進行電解處理，故同時會析出Zr皮膜與Sn、Ni等的皮膜，且能大幅提高以薄膜密著性或塗膜下耐蝕性為首之罐用特性。能達到此種效果可推測藉由使由Ni或Sn所構成之鍍敷層表面所存在的金屬與Zr皮膜同時析出，則與被處理材的表面的結合會變得更加地堅固。

又，亦發現如果處理液中含有Cr離子的話，因在同時析出Zr皮膜與Sn、Ni等之前，於電解處理中會形成鉻酸鹽皮膜，故會阻礙Zr皮膜的形成，因此必須去除處理液中的Cr離子。

本發明係基於上述之發現而產生，以下將詳細說明與本發明之一實施形態有關的容器用鋼板。

與本實施形態相關之容器用鋼板為將冷軋鋼板或在冷軋鋼板上鍍敷有Sn、Fe及Ni之至少一種金屬的鋼板(以下總稱為「原板」)，於含有Sn離子、Fe離子與Ni離子之至少一種金屬離子；Zr離子；硝酸離子；及銨離子之溶液中經電解處理，而於原板上形成含有上述金屬元素之複合皮膜者。其中，該複合皮膜含有：

- (1)以金屬Zr換算量計為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ 的Zr；及
- (2)下列之至少一種：以金屬Sn換算量計為 $0.3\text{g}/\text{m}^2\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 的Sn、以金屬Fe換算量計為 $5\text{mg}/\text{m}^2\sim 2000\text{mg}/\text{m}^2$ 的Fe與以金屬Ni換算量計為 $5\text{mg}/\text{m}^2\sim 2000\text{mg}/\text{m}^2$ 的Ni。

與本實施形態相關之容器用鋼板，於原板上形成有含有(1)預定量的Zr；及(2)預定量之Sn、Fe及Ni之至少一種的複合皮膜，且更詳細如後述，構成複合皮膜的各個元素係有助於提升下列至少一項之性質：製罐加工性、熔接性、薄膜密著性、一次塗料密著性、二次塗料密著性、塗膜下耐蝕性、無塗裝耐蝕性、耐硫化黑變性、蒸餾後耐鏽性、可濕潤性。

又，所謂「複合皮膜」係只要為含有上列金屬元素即

可，而不特地限制其形態。亦即，上列金屬不僅只為金屬單體、各個合金，其一部分亦可含有為氧化物、氫氧化物、鹵化物、磷酸化合物等的化合物。

又，複合皮膜不是均一組成亦可，個別的組成元素或一部分的組成元素為分離的層狀結構亦可，且組成元素漸漸地移行至被膜厚的方向亦可。

在本發明中，對於原板並沒有特別加以規定，亦可使用通常所用的容器材料之鋼板。對於該原板的製造方法、材質等也沒有特別加以規定，係自通常的鋼板製造步驟，經熱軋、酸洗、冷軋、退火、調質軋壓等之步驟製造。如果要在該原板上賦與含有Ni、Sn之一種以上的表面處理層，就賦與並無特別限制。例如可使用電鍍法、蒸鍍法或濺鍍法等之公知的技術，亦可加上用以賦與擴散層之加熱處理。又，即使對Ni進行Fe-Ni合金鍍敷，本發明的本質亦不變。

為了可形成質量更好的複合被膜，上述的原板宜在Sn鍍敷前已賦與有Ni鍍敷層、Fe-Ni合金鍍敷層、在鍍鎳之後經熱處理後之Ni擴散鍍敷層之鋼板；而上述原板又以在Sn鍍敷後，藉由熔融熔錫處理，將Sn鍍敷的一部分或全部與基底金屬合金化為佳。

與本實施形態相關之容器用鋼板，係在上述之鋼板(原板)的上層形成複合皮膜而成。原板(原料鋼板)的厚度則依用途適宜規定。

以下將針對構成複合皮膜的金屬的功用來加以說明。

Zr是形成與本實施形態相關之容器用鋼板的複合皮膜的必要成分。在複合皮膜中，Zr的功用是用來確保薄膜密著性、一次塗料密著性、二次塗料密著性、塗膜下耐蝕性、無塗裝耐蝕性；此外，亦有防止硫化黑變的功能，亦即能抑止內容物中所含之硫磺化合物與基底鐵或Sn、Ni反應形成黑色的硫化物。Zr是由氧化Zr、氫氧化Zr、氟化Zr、磷酸Zr等之Zr化合物或該等的複合體所構成，且該等之Zr化合物具有優異的薄膜密著性、一次塗料密著性、二次塗料密著性、塗膜下耐蝕性、無塗裝耐蝕性及耐硫化黑變性。

複合皮膜中的Zr以金屬Zr量計，若為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上的話，其薄膜密著性、一次塗料密著性、二次塗料密著性、塗膜下耐蝕性、無塗裝耐蝕性會開始提高，而實用上，為了確保穩定不會產生問題程度的耐蝕性及密著性，宜設以金屬Zr換算量計在 $1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上。

又，複合皮膜中的Zr量增加的話，其薄膜密著性、一次塗料密著性、二次塗料密著性、塗膜下耐蝕性、無塗裝耐蝕性的提升效果也會隨之增加，但是以金屬Zr換算量計Zr量超過 $100\text{mg}/\text{m}^2$ 的話，複合皮膜本身的薄膜密著性、一次塗料密著性、二次塗料密著性不僅會劣化，同時由於電阻會升高，熔接性會劣化，則甚至會損害金屬Sn之優異的犧牲性防蝕能力所產生的無塗裝耐蝕性，以及阻害於含有有機酸的內容物中之Sn的均一溶解性。因此，必須設Zr皮膜附著量以金屬Zr換算量計為 $0.1\sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ 。

如上述，複合皮膜中係含有Sn、Fe及Ni知至少一種，

以下將針對各種成分的理想含量加以說明。

(Sn：以金屬Sn換算量計為 $0.3\sim 20\text{g}/\text{m}^2$)

Sn通常是以金屬或是合金的形態存在於複合皮膜中，但以氧化物等化合物的形態亦可。Sn能發揮其優異的製罐加工性、塗膜下耐蝕性、無塗裝耐蝕性以及熔接性。若要得到該效果，複合皮膜中之金屬Sn含量必須為 $0.3\text{g}/\text{m}^2$ 以上。為了確保高速且充分的熔接性，複合皮膜中之金屬Sn含量宜設定以金屬Sn換算量計為 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ 以上；而為了確保充分的無塗料耐蝕性，宜設定以金屬Sn換算量計為 $2\text{g}/\text{m}^2$ 以上。隨著Sn附著量的增加，其優異的製罐加工性、塗膜下耐蝕性、無塗裝耐蝕性以及熔接性的提升效果也會隨之增加，但即使超過 $20\text{g}/\text{m}^2$ ，由於其提升效果已達飽和，則會造成經濟上的損失。因此，Sn的附著量宜以金屬Sn換算量計為 $20\text{g}/\text{m}^2$ 以下。又，在Sn鍍敷後，藉由進行Sn重熔流佈處理(熔融熔錫處理)能形成Sn合金層，且能進一步提高其耐蝕性。

(Fe：以金屬Fe換算量計為 $5\sim 2000\text{mg}/\text{m}^2$)

Fe通常是以金屬或是合金的形態存在於複合皮膜中，但以氧化物等化合物的形態亦可。Fe在熔接性方面可發揮其功用。若要確保該效果，複合皮膜中之以金屬Fe換算量計Fe含量必須為 $5\text{mg}/\text{m}^2$ 以上。隨著Fe附著量的增加，其熔接性的提升效果也會隨之增加，但即使超過 $2000\text{mg}/\text{m}^2$ ，由於其提升效果已達飽和，則會造成經濟上的不利。因此，Fe的附著量宜以金屬Fe換算量計為 $5\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、且

2000mg/m²以下。

(Ni：以金屬Ni換算量計為5~2000mg/m²)

Ni通常是以金屬或是合金的形態存在於複合皮膜中，但以氧化物等化合物的形態亦可。Ni在一次塗料密著性、二次塗料密著性、薄膜密著性、塗膜下耐蝕性、熔接性方面可發揮其功用。若要得到該效果，複合皮膜中之以金屬Ni換算量計Ni含量必須為5mg/m²以上。為了確保高速且充分的熔接性與充分的塗膜下耐蝕性，其含量宜賦與為150mg/m²以上。隨著Ni附著量的增加，Ni之優異的薄膜密著性、塗膜下耐蝕性、熔接性的提升效果也會隨之增加，但即使超過2000mg/m²以上，由於其效果已達飽和，則會造成經濟上的不利。因此，Ni的附著量宜以金屬Ni換算量計為5mg/m²以上、且2000mg/m²以下。

又，若複合皮膜中含有Cr的話，可望提高塗膜下耐蝕性等的效果，但如上所述，如果處理液中含有Cr離子的話，在同時析出Zr皮膜與Sn、Ni等之前，於電解處理中會形成鉻酸鹽皮膜，而會阻礙Zr皮膜的形成。基於以上這些理由，由於Cr會使得熔接性等的性能劣化，因此本發明中之複合皮膜不宜含有Cr。

在原板上賦與上述的複合皮膜的方法，可舉出將含有Sn離子、Fe離子及Ni離子中之少一種金屬離子；Zr離子；硝酸離子；及銨離子的溶液藉由陰極電解處理(以下會有簡稱為「電解處理」的情況。)來處理，特別理想是宜在該等的元素能同時析出的處理條件下來進行電解處理。

另外，也有只將鋼板浸漬在上述溶液中來形成皮膜的方法，但是在浸漬處理時，由於基底經蝕刻會形成Zr皮膜，所以使得附著產生不均一，因此很難形成與本實施形態相關之容器鋼板用之複合皮膜。

在陰極電解處理時，由於強制的電荷移動及在鋼板界面之氫離子消耗使得pH上升，且亦有促進Zr皮膜的附著的效果，故只需數秒到數十秒這麼短的時間處理便能形成均一的皮膜，因此非常有利於工業上的使用。又，因為硝酸離子會隨著陰極電解還原，釋放出氫氧化物離子，故能促進鋼板界面的pH上升。尤其是在使用不溶性陽極的時候，銨離子會被還原成亞硝酸離子或硝酸離子，則不僅有能補充在陽極被消耗的硝酸離子，亦具有穩定pH的效果之優點。

又，與本實施形態相關之容器用鋼板，其中上述複合皮膜係由：

(1)以Zr皮膜為主體之Zr皮膜層；及

(2)以Sn、Fe及Ni之至少一種為主體之皮膜層所構成，且複合皮膜的表皮宜以上述(1)以Zr皮膜為主體之Zr皮膜層構成。

亦即，將原板浸漬在含有Sn離子、Fe離子及Ni離子之至少一種金屬離子；Zr離子；硝酸離子；銨離子的溶液中進行電解處理，若於原板上形成了上述包含金屬化合物之複合皮膜時，該複合皮膜會在原板上形成以Sn、Fe及Ni之至少一種為主體之皮膜層，且在其上會形成以Zr為主體之Zr皮膜層，也就是以複合皮膜上形成皮膜構成金屬成分的

層級之容器用鋼板為佳。

又，本發明之容器用鋼板，特別以能提高複合皮膜與原板之加工後的薄膜密著性之觀點來看，複合皮膜宜含有下列為佳：

(1)以金屬Zr換算量計為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ 的Zr；

(2)以金屬Sn換算量計為 $0.3\text{g}/\text{m}^2\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 的Sn、以金屬Fe換算量計為 $5\text{mg}/\text{m}^2\sim 2000\text{mg}/\text{m}^2$ 的Fe、及以金屬Ni換算量計為 $5\text{mg}/\text{m}^2\sim 2000\text{mg}/\text{m}^2$ 的Ni；及

(3)以P換算量計為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 50\text{mg}/\text{m}^2$ 的磷酸化合物，及以C換算量計為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 50\text{mg}/\text{m}^2$ 的酚樹脂之至少一種。

上述含有(3)磷酸及酚樹脂之至少一種的複合膜，更可在上述溶液中加入氟離子、磷酸離子及酚樹脂之至少一種，並藉由在該中電解處理鋼板獲得之。

又，若要形成含有(3)磷酸及酚樹脂之至少一種的複合膜的話，亦可實施與上述同樣的電解處理方法。

氟離子係具有能形成錯合物並確保Zr離子的穩定性的性質。因此，為了電解液中的Zr穩定化(形成螯合物後分散化)，以加入氟離子來說，pH、濃度、溫度的容許範圍會變大，操作上也變得更容易。

然而，被加到複合膜中的F雖然不會影響到塗料或薄膜的通常之密著性(一次密著性)，但是卻會成為影響蒸餾處理等的高溫殺菌處理時之密著性(二次密著性)或蒸餾後耐鏽性或是塗膜下耐蝕性劣化的原因。而可推測這是因為皮膜中的氟離子會自水蒸氣或腐蝕液溶出，並分解與有機皮膜

的結合，或是腐蝕基底鋼板。則，由於複合皮膜中的氟化物含有量只要一超過以F換算量計為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 的話，該等的各特性便會開始產生顯在地劣化，故宜設複合皮膜中的氟化物含有量以F換算量計為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 以下。

又，如上所述氟若殘留在複合膜中的話，因會降低其薄膜密著性、二次塗料密著性等，故若要使用氟的話，必須以溫水盡力洗淨。上述複合皮膜一形成之後，必須立刻使用溫水盡力洗淨。用溫水來洗淨的目的是為了洗淨處理液及提升可濕潤性。尤其是溫水洗淨能藉由提高可濕潤性，以抑制排斥塗裝而產生的開孔，且能大幅地提升塗裝性能並大大地有助於確保塗裝鋼板的品質。為了確保充分的可濕潤性，表面張力必須達到 $31\text{mN}/\text{m}$ 以上。若能達到 $35\text{mN}/\text{m}$ 以上的話，則更為理想。在此所述之表面張力係依JIS K 6768所規定之方法所測得之值。以此規格來說，由於是在各種表面張力上塗佈經調整過的試驗液，並在試驗液的濕潤狀態下所測定，所以如果表面張力高的試驗液的濕潤狀態良好的話，即表示其具有優異之可濕潤性。因此，可濕潤性能夠因應試驗液的表面張力進行評價。

因溫水洗淨可提高可濕潤性的機構其詳細尚未明瞭，但目前認為該機構為在皮膜的最表層增加親水性的官能基等者。為了發揮該等效果，必須以 40°C 以上的溫水進行0.5秒以上的浸漬處理或噴霧處理來進行洗淨處理。而在工業上，係以可期待以液體的流動來促進洗淨效果的噴霧處理或以浸漬處理與噴霧處理之複合處理為佳。

又，如果溶液中含有氟離子的話，則溫水洗淨的效果可舉除去被加到複合皮膜中的氟離子。如上所述，被加到複合膜中的氟可能會有降低複合皮膜的薄膜密著性、二次塗料密著性、或蒸餾後耐鏽性或是塗膜下耐蝕性的疑慮，為了避免這種情況產生，則要設氟化物含有量以F換算量計為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 以下的話，只要在複合皮膜形成之後藉由在溫水中的浸漬處理或噴霧處理進行洗淨處理即可，亦能藉由提高該處理溫度，或是增加處理時間來降低F含量。因此，要設皮膜中的氟化物含有量以F換算量計為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 以下的話，只要進行以 40°C 以上的溫水進行0.5秒以上的浸漬處理或噴霧處理即可。水溫若低於 40°C ，或是處理時間低於0.5秒的話，便無法設複合皮膜中的氟化物含有量以F換算量計為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 以下，而使得上述的各種特性無法發揮。

在複合皮膜中，其添加磷酸化合物的目的在於確保薄膜密著性、一次塗料密著性、二次塗料密著性，特別是確保加工後的薄膜密著性。作為磷酸化合物可舉與基底反應後所形成的磷酸Fe、磷酸Sn、磷酸Ni或磷酸Zr或磷酸酚樹脂等之皮膜或是該等的複合體，而該等之磷酸化合物具有優異的塗膜下耐蝕性與薄膜密著性、一次塗料密著性、二次塗料密著性。因此，磷酸化合物增加的話，塗膜下耐蝕性與薄膜密著性、一次塗料密著性、二次塗料密著性會開始提高，且複合皮膜中的磷酸化合物若以P換算量計為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上的話，便能確保在實用上不會產生問題程度的塗膜下耐蝕性與薄膜密著性、一次塗料密著性、二次塗

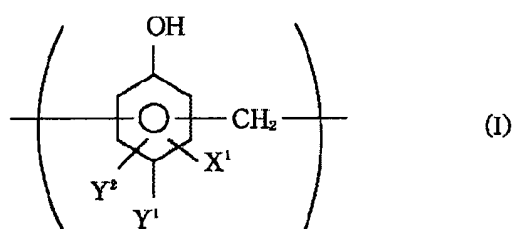
料密著性。而且，雖然磷酸化合物量增加，而塗膜下耐蝕性與薄膜密著性、一次塗料密著性、二次塗料密著性的提升效果也會增加，但，如果磷酸化合物超過以P換算量計為 $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以上的話，便會產生過多的磷酸化合物，不僅會降低複合皮膜的薄膜密著性、一次塗料密著性、二次塗料密著性之外，還會使得電阻上升，熔接性亦會劣化。因此，宜設磷酸量以P換算量計為 $0.1\sim 50\text{mg}/\text{m}^2$ 。

在複合皮膜中，酚樹脂皮膜的功能在於確保薄膜密著性、一次塗料密著性、二次塗料密著性，特別是確保加工後的薄膜密著性。由於酚樹脂本身為有機物，所以與塗料或積層薄膜具有非常優異之密著性。雖然表面處理層受到如巨大變形的加工，會有表面處理層因該加工而內聚破壞，使得密著性降低的情況，但酚樹脂係具有明顯提高複合皮膜之加工後的密著性的效果。因此，如果酚樹脂增加的話，薄膜密著性、一次塗料密著性、二次塗料密著性也會開始提高，且複合皮膜中的酚樹脂含量若以C換算量計為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上的話，便能確保在實用上不會產生問題程度的密著性。而且，如果酚樹脂增加的話，薄膜密著性、一次塗料密著性、二次塗料密著性的提升效果也會增加，但，如果複合皮膜中的酚樹脂含量超過以C換算量計為 $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以上的話，會使得電阻上升，熔接性劣化。因此，宜設酚樹脂含量以C換算量計為 $0.1\sim 50\text{mg}/\text{m}^2$ 。

在與本實施形態相關之容器用鋼板中所使用的酚樹脂可舉於下列式(I)所示之聚合物之例示。此為藉由讓酚化合

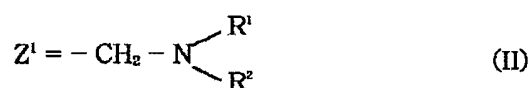
物、萘酚化合物或雙酚類(雙酚A、F等)與甲醛產生聚合反應後，接著利用甲醛與胺來導入官能基 X^1 、 X^2 所製成。在甲醛的部分通常使用福馬林。雖並不特地限制聚合物的分子量，但通常為1000~100萬左右，理想為1000~10萬左右，特別適合的為1000~1萬左右。可在皮膜剝離後再利用凝膠滲透層術來測量分子量。

[化1]



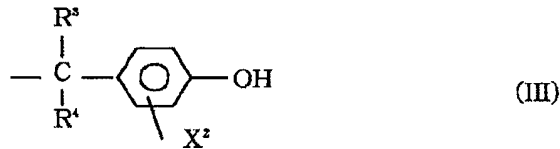
在式(I)中， X^1 代表的是在各個構成單元中獨立的氫原子或是在下列式(II)所示之 Z^1 基；而 Y^1 所代表的是氫原子、氫氧根、 $C_1\sim C_5$ 的烷基、 $C_1\sim C_5$ 中的羥烷基、 $C_6\sim C_{12}$ 中的芳基、苄基或是在下列式(III)所示之基；而 Y^2 能代表氫原子，或是 Y^1 與在 Y^1 接連的位置時的 Y^2 ，可包含 Y^1 與 Y^2 之間的鍵結成為一體並形成縮合苯環。在此， Z^1 基+ Z^2 基的導入率為一個苯環0.2~1.0個。

[化2]



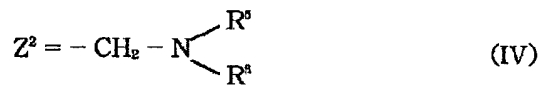
在式(II)中， R^1 及 R^2 代表的是互相獨立的氫原子、 $C_1\sim C_{10}$ 的烷基或是 $C_1\sim C_{10}$ 的羥烷基。

[化3]



在式(III)中， R^3 及 R^4 代表的是互相獨立的氫原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 中的烷基或是 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 中的羥烷基，若 Y^1 代表的是上述式(III)中的基的話，則 X^2 代表式(I)中，在各個構成單元中獨立存在的氫原子或下述一般式(IV)中所代表的 Z^2 基。

[化4]



在式(IV)中， R^5 及 R^6 代表的是互相獨立的氫原子、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 中的烷基，或是 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 中的羥烷基。

又，使用如螢光X線分析等的定量分析法，可檢測出與本實施形態相關之容器用鋼板之複合皮膜中所含有的Sn含量、Ni含量、Fe含量、Zr含量、P含量、或F含量。又，如果與被處理鋼板(原板)有著同樣的金屬的情況下，可將原板處理成銅板等之其他金屬板再檢測即可。又，可使用TOC(總有機碳計)，藉由扣除鋼板中所含有的C含量檢測酚樹脂皮膜中所含有的C含量。

形成複合皮膜之陰極電解處理的處理液中之各種離子的濃度範圍如下，可視生產設備或生產速度(能力)適度調整。

Sn離子、Fe離子、Ni離子濃度：10~30000ppm左右

Zr離子濃度：100~20000ppm左右

鉍離子濃度：100~20000ppm左右

硝酸離子濃度：100~20000ppm左右

磷酸離子濃度：100~50000ppm左右

酚樹脂濃度：50~2000ppm左右

氟離子濃度：500~30000ppm左右

實施例

以下將藉由實施例來更詳細地說明本發明，而本發明只要沒有超過主旨，則不限定於以下所舉之實施例。

<原板製造>

第1表係揭示於實施例1~19及比較例1~8中所使用的板厚為0.15~0.25mm的原板1~9的製造方法。又，第1圖~第9圖中係揭示使用了原板1~9之容器用鋼板之構成圖。在圖中，1~9表示為原板的號碼，A表示為冷軋鋼板，B表示為鍍敷層，C表示為複合皮膜，S表示為容器用鋼板。又，圖中所示之Sn鍍敷層，其至少一部分會藉由熔融熔錫處理，而與上述冷軋鋼板合金化。

又，第2A表、第2B表係揭示於實施例1~19及比較例1~8中所使用之原板。又，實施例9、11~15、23~25、27、28、及與比較例1、比較例6中，Sn鍍敷後，利用通電加熱的方式來熔融Sn，並將其浸漬於80°C之溫水來進行冷卻處理。

<複合皮膜形成>

接著，依照第3A表、第3B表所揭示之複合皮膜處理條件，在各個原板的表面賦與複合皮膜。具體地來說，是以將原板浸漬在經適量溶解下列藥劑之處理液的狀態下，依照第3A表、第3B表所揭示之電解處理時間及電流密度來進

行陰極電解處理，使其形成複合皮膜。

藥劑中使用了市售的硝酸Zr、氟化Zr銨、氟化氫酸、硝酸銨、硝酸Sn、硝酸Fe、硝酸Ni、磷酸。

又，在低分子酚樹脂這個部分，在上述一般式(I)中， X^1 為 $Z^1 = -CH_2N(CH_3)_2$ ， $Y^1 = Y^2 =$ 氫原子， Z^1 基的導入率為一個苯環0.5個的聚合物，並將平均分子量為3000的低分子酚樹脂以設成固形含量2.0g/L、pH6.0(以磷酸作調整)之水溶性聚合物的形態來使用。

<水洗處理>

藉由上述的處理形成複合皮膜後，使用以下的處理法(a)或(b)來進行水洗處理，並控制複合皮膜中的F含量。

(a)浸漬在40°C以上之溫水

(b)浸漬在15°C左右之常溫水

<性能評價>

就進行了上述處理之試驗材，測量複合皮膜中之Zr、P、C、F、Sn、Fe、Ni的附著量。其結果示於第4A表、第4B表。又，對以下所揭示之(A)~(J)的各項目進行性能評價。其結果示於第5A表、第5B表。

(A) 製罐加工性

在200°C下，於試驗材的雙面層積厚度為20μm的PET薄膜後，再階段性地進行沖壓加工與拉伸加工的製罐加工，並將成型分成4階段(A：非常良好、B：良好、C：有瑕疵、D：斷裂導致無法加工)來評價。

(B) 熔接性

使用導線縫熔接機，以熔接導線速度80m/min的條件下，變更電流後熔接試驗材，並依據適當電流範圍的寬廣，其由能得到充分熔接強度的最小電流值與開始明顯地產生灰塵及熔接飛濺等的熔接缺點的最大電流值所構成，作綜合性地評斷，且用4階段(A：非常良好、B：良好、C：不良、D：無法熔接)來評價熔接性。

(C) 薄膜密著性

在200°C下，於試驗材的雙面上層積厚度為20 μ m的PET薄膜，並於進行沖壓加工後，製作罐身，且進行125°C、30分鐘的蒸餾處理，並將薄膜的剝離狀況分成4階段(A：完全沒有剝離、B：非常微量的剝離，並不會造成實用上的問題、C：微少的剝離、D：大部分剝離)來評價。

(D) 一次塗料密著性

在試驗材上塗佈環氧酚樹脂，且進行200°C、30分鐘的烤漆後，以1mm的等距間隔形成到達基底鐵深度的棋盤格之後，以膠帶剝離，並將剝離狀態分成4階段(A：完全沒有剝離、B：非常微少的剝離，並不會造成實用上的問題、C：微少的剝離、D：大部分剝離)來評價。

(E) 二次塗料密著性

在試驗材上塗佈環氧酚樹脂，且進行200°C、30分鐘的烤漆後，以1mm的等距間隔形成到達基底鐵深度的棋盤格之後，進行125°C、30分鐘的蒸餾處理，待乾燥後，以膠帶剝離塗膜，並將剝離狀態分成4階段(A：完全沒有剝離、B：非常微少的剝離，並不會造成實用上的問題、C：微少的剝

離、D：大部分剝離)來評價。

(F) 塗膜下耐蝕性

在試驗材上塗佈環氧酚樹脂之後，且進行200°C、30分鐘的烤漆之後，橫切到到達基底鐵的深度，並將其浸漬在由1.5%檸檬酸—1.5%食鹽混合液所構成的試驗液中，45°C、且72小時，於洗淨、乾燥後，剝離膠帶，判斷橫切部之塗膜下腐蝕狀況與平板部之腐蝕狀況，並將剝離狀態分成4階段(A：無塗膜下腐蝕狀況產生、B：僅發現少量的塗膜下腐蝕狀況，並不會造成實用上的問題、C：微小的塗膜下腐蝕與平板部產生微量腐蝕、D：嚴重的塗膜下腐蝕與平板部產生腐蝕)來評價。

(G) 無塗裝耐蝕性

把試驗材浸漬在1.5%檸檬酸溶液中，30°C、且48小時後，分成4階段(A：整面產生明顯的錫晶、B：幾乎整面產生錫晶、C：只產生部分的錫晶、D：幾乎沒有產生錫晶)評斷錫晶的產生狀況，並評價Sn溶解的均一性。

(H) 耐硫化黑變性

把試驗材浸漬在試驗液中(0.056%半胱胺酸鹽酸鹽、0.4%磷酸二氫鉀、0.81%磷酸鈉)121°C、且1小時，然後將其變色(黑變)狀況分成4階段(A：幾乎沒有變色、B：僅產生些微的變色，並不會造成實用上的問題、C：局部產生明顯的變色、D：大部分產生明顯的變色)來評價。

(I) 蒸餾後耐鏽性

對試驗材進行125°C、30分鐘的蒸餾處理後，將生鏽狀

況分成4階段(A：完全沒有生鏽、B：極度少量的生鏽，並不會造成實用上的問題、C：產生微少的生鏽、D：大部分生鏽)來評價。

(J)可濕潤性

在試驗材上塗佈一般市面上販賣的可溼潤張力試驗液，以試驗液開始反撥的界限之試驗液的張力作評價，且依張力的大小分成3階段(A：35mN/m以上、B：31mN/m以上、D：30mN/m以下)來評價。

[第1表]

	原板種類	原板的製造方法
原板1	鋼板	冷軋 → 退火 → 調質軋壓 → 脫脂 → 酸洗
原板2	Sn鍍敷鋼板	冷軋 → 退火 → 調質軋壓 → 脫脂 → 酸洗 → 使用電鍍馬口鐵浴(Sn離子量20g/l)來鍍敷Sn
原板3	Ni鍍敷鋼板	冷軋 → 退火 → 調質軋壓 → 脫脂 → 酸洗 → 使用瓦特浴(Watts bath)(Ni離子量50g/l)來鍍敷Ni
原板4	Ni+Sn鍍敷鋼板	冷軋 → 退火 → 調質軋壓 → 脫脂 → 酸洗 → 使用瓦特浴(Ni離子量50g/l)來鍍敷Ni → 使用電鍍馬口鐵浴(Sn離子量20g/l)來鍍敷Sn
原板5	Ni(擴散)鍍敷鋼板	冷軋 → 使用瓦特浴(Ni離子量50g/l)來鍍敷Ni → 退火後擴散Ni → 調質軋壓
原板6	Ni(擴散)+Sn鍍敷鋼板	冷軋 → 使用瓦特浴(Ni離子量50g/l)來鍍敷Ni → 退火後擴散Ni → 調質軋壓 → 使用電鍍馬口鐵浴(Sn離子量20g/l)來鍍敷Sn
原板7	Fe-Ni合金鍍敷鋼板	冷軋 → 退火 → 調質軋壓 → 脫脂 → 酸洗 → 使用硫酸-鹽酸浴(Fe離子量20g/l、Ni離子量70g/l)來鍍敷Fe-Ni
原板8	Fe-Ni合金+Sn鍍敷鋼板	冷軋 → 退火 → 調質軋壓 → 脫脂 → 酸洗 → 使用硫酸-鹽酸浴(Fe離子量20g/l、Ni離子量70g/l)來鍍敷Fe-Ni → 使用電鍍馬口鐵浴(Sn離子量20g/l)來鍍敷Sn
原板9	Ni-Sn合金鍍敷鋼板	冷軋 → 退火 → 調質軋壓 → 脫脂 → 酸洗 → 使用硫酸-鹽酸浴(Sn離子量20g/l、Ni離子量70g/l)來鍍敷Ni

[第2A表]

	原板	原板種類	通電加熱 + 溫水冷卻
實施例1	原板1	鋼板	
實施例2	原板1	鋼板	
實施例3	原板1	鋼板	
實施例4	原板1	鋼板	
實施例5	原板1	鋼板	
實施例6	原板1	鋼板	
實施例7	原板1	鋼板	
實施例8	原板1	鋼板	
實施例9	原板2	Sn鍍敷鋼板	實施
實施例10	原板2	Sn鍍敷鋼板	
實施例11	原板2	Sn鍍敷鋼板	實施
實施例12	原板2	Sn鍍敷鋼板	實施
實施例13	原板2	Sn鍍敷鋼板	實施
實施例14	原板2	Sn鍍敷鋼板	實施
實施例15	原板2	Sn鍍敷鋼板	實施
實施例16	原板3	Ni鍍敷鋼板	
實施例17	原板3	Ni鍍敷鋼板	
實施例18	原板3	Ni鍍敷鋼板	
實施例19	原板5	Ni(擴散)鍍敷鋼板	

[第2B表]

	原板	原板種類	通電加熱 + 溫水冷卻
實施例20	原板5	Ni(擴散)鍍敷鋼板	
實施例21	原板7	Fe-Ni合金鍍敷鋼板	
實施例22	原板7	Fe-Ni合金鍍敷鋼板	
實施例23	原板4	Ni+Sn鍍敷鋼板	實施
實施例24	原板4	Ni+Sn鍍敷鋼板	實施
實施例25	原板6	Ni(擴散)+Sn鍍敷鋼板	實施
實施例26	原板6	Ni(擴散)+Sn鍍敷鋼板	
實施例27	原板8	Fe-Ni合金+Sn鍍敷鋼板	實施
實施例28	原板8	Fe-Ni合金+Sn鍍敷鋼板	實施
實施例29	原板9	Ni-Sn合金鍍敷鋼板	
比較例1	原板2	Sn鍍敷鋼板	實施
比較例2	原板4	Ni+Sn鍍敷鋼板	
比較例3	原板1	鋼板	
比較例4	原板3	Ni鍍敷鋼板	
比較例5	原板5	Ni(擴散)鍍敷鋼板	
比較例6	原板6	Ni(擴散)+Sn鍍敷鋼板	實施
比較例7	原板8	Fe-Ni合金+Sn鍍敷鋼板	
比較例8	原板3	Ni鍍敷鋼板	

[第3A表]

複合皮膜處理條件													
電解處理			處理液成分										
處理時間 (sec)	電流密度 (A/dm ²)	Zr離子 (ppm)	硝酸離子 (ppm)	鉍離子 (ppm)	磷酸離子 (ppm)	酚樹脂 (ppm)	F離子 (ppm)	Sn離子 (ppm)	Fe離子 (ppm)	Ni離子 (ppm)	水洗處理法		
實施例1	12.9	40.0	4900	17900	20000	—	—	10200	—	—	(a)	(a)	(a)
實施例2	10.4	16.0	14700	5500	7700	33600	—	—	78	18370	(a)	(a)	(a)
實施例3	3.2	45.0	15500	7300	15900	26800	—	24490	—	—	(a)	(a)	(a)
實施例4	7.4	9.0	13100	10000	13800	40400	—	9370	—	2000	(a)	(a)	(a)
實施例5	13.9	31.0	18700	13400	10900	—	—	—	1050	—	(a)	(a)	(a)
實施例6	14.9	16.0	6500	17000	5300	45500	—	380	—	—	(a)	(a)	(a)
實施例7	19.6	2.0	18200	11500	13800	—	10200	—	—	20920	(a)	(a)	(a)
實施例8	4.4	8.0	1900	14600	19400	4600	23700	6140	—	20390	(a)	(a)	(a)
實施例9	12.8	9.0	2100	4400	6600	—	—	150	—	—	(a)	(a)	(a)
實施例10	3.7	42.0	5400	10400	6200	—	—	640	45	—	(a)	(a)	(a)
實施例11	8.9	43.0	11600	19600	13000	34700	—	1270	—	—	(a)	(a)	(a)
實施例12	13.2	46.0	8700	10300	2900	—	—	980	—	—	(a)	(a)	(a)
實施例13	15.4	25.0	300	10100	19500	30300	—	590	—	—	(a)	(a)	(a)
實施例14	0.9	50.0	10400	13200	10400	4800	700	3050	—	—	(a)	(a)	(a)
實施例15	13.3	31.0	6900	19200	11100	15200	26000	350	—	420	(a)	(a)	(a)
實施例16	11.0	23.0	8900	8000	7200	—	—	—	—	350	(a)	(a)	(a)
實施例17	18.8	19.0	13800	4900	17100	—	—	—	—	940	(a)	(a)	(a)
實施例18	8.2	42.0	8600	4300	5100	33300	—	—	24	279	(a)	(a)	(a)
實施例19	12.6	4.0	11600	10700	7600	—	—	—	—	410	(a)	(a)	(a)

[第3B表]

	複合皮膜處理條件													水洗 處理法
	電解處理		處理液成分											
	處理 時間 (sec)	電流 密度 (A/dm ²)	Zr離子 (ppm)	硝酸離子 (ppm)	鉍 離子 (ppm)	磷酸 離子 (ppm)	酚 樹脂 (ppm)	F離子 (ppm)	Sn離子 (ppm)	Fe離子 (ppm)	Ni離子 (ppm)			
實施例20	15.9	37.0	15700	19000	4200	16600					190			(a)
實施例21	0.8	30.0	11100	9300	6100	5300	210				650			(a)
實施例22	8.5	19.0	18500	12300	6300	20800	230	27300	3410		22540			(a)
實施例23	17.3	30.0	11600	6700	17900				162		590			(a)
實施例24	0.7	38.0	9400	2400	18200				720		96			(a)
實施例25	14.3	16.0	3700	8000	10300	27400			1942		140			(a)
實施例26	6.6	49.0	9800	13100	2000				193		720			(a)
實施例27	19.5	42.0	9000	1300	15000	35000			89	150	510			(a)
實施例28	8.6	37.0	4200	19400	1300	26600	1370		630		960			(a)
實施例29	3.0	5.0	11900	12900	20000	48900	1570	3200	204		160			(a)
比較例1	14.8	43.0	13600	18400	13500				710					(a)
比較例2	11.4	38.0	15400	19800	1700				83		17190			(a)
比較例3	8.0	6.0	2700	900	9000				8					(a)
比較例4	4.2	4.0	2500	5400	1700	41300				7	8			(a)
比較例5	6.5	7.0	4400	7500	2400	17400	760		9830					(a)
比較例6	13.2	36.0	16900	7900	17200	19500			12220		570			(a)
比較例7	18.5	41.0	3600	9200	800			11200	24490					(b)
比較例8	3.5	47.0	15000	10300	6700				11670		21560			(b)

[第4A表]

	附著量								
	Zr附著量 (mg/m ²)	P附著量 (mg/m ²)	C附著量 (mg/m ²)	F附著量 (mg/m ²)	Sn附著量 (g/m ²)	Fe附著量 (mg/m ²)	Ni附著量 (mg/m ²)		
實施例1	68.0				19.3				
實施例2	21.8	28.4				26	1261		
實施例3	61.9	24.5			17.2				
實施例4	20.1	11.5			6.3		1127		
實施例5	58.8					560			
實施例6	35.4	40.8			4.9				
實施例7	99.8		23.0	0.07			1391		
實施例8	40.2	0.2	37.9	0.09	15.0		142		
實施例9	48.3				12.1				
實施例10	1.9				0.9	9			
實施例11	13.2	1.0			19.1				
實施例12	61.2				8.0				
實施例13	6.6	9.8			2.3				
實施例14	16.2	4.3	0.2		17.6				
實施例15	24.6	11.2	12.5	0.08	5.3		1504		
實施例16	0.3						1925		
實施例17	63.4						51		
實施例18	33.3	6.6				11	126		
實施例19	1.4						751		

[第4B表]

	附著量							
	Zr附著量 (mg/m ²)	P附著量 (mg/m ²)	C附著量 (mg/m ²)	F附著量 (mg/m ²)	Sn附著量 (g/m ²)	Fe附著量 (mg/m ²)	Ni附著量 (mg/m ²)	
實施例20	6.6	3.6					612	
實施例21	8.9	3.9	8.2				1601	
實施例22	41.4	30.8	27.1	0.09	17.4		1864	
實施例23	73.3				17.5		7.6	
實施例24	65.0				3.1		3	
實施例25	7.5	2.4			16.1		7	
實施例26	60.1				11.6		15.9	
實施例27	1.7	32.2			10.2	140	19.3	
實施例28	90.2	40.1	1.8		6.5		5	
實施例29	46.7	18.1	6.6	0.09	6.9		19	
比較例1	<u>115.0</u>				10.5			
比較例2	<u>0.06</u>				17.4		1886	
比較例3	55.6				<u>0.2</u>			
比較例4	85.7	17.5				<u>3</u>	2	
比較例5	81.8	<u>56.0</u>	<u>58.0</u>		11.1			
比較例6	30.3	7.4			10.7		1789	
比較例7	84.9			<u>0.30</u>	15.8			
比較例8	43.2				9.5		1148	

[第5A表]

	價 評									
	製罐 加工性	熔接性	薄膜 密著性	一次塗料 密著性	二次塗料 密著性	塗膜下 耐蝕性	無塗裝 耐蝕性	耐硫化 黑變性	蒸餾後 耐鏽性	可濕潤性
實施例1	B	B	B	A	B	B	A	A	B	A
實施例2	A-B	A	A-B	A	A-B	A-B	-	A	A-B	A
實施例3	A-B	A	A-B	A	A-B	A-B	A	A	A-B	A
實施例4	A-B	A	A-B	A	A-B	A-B	A	A	A-B	A
實施例5	A-B	A	A-B	A	A-B	A-B	-	A	A-B	A
實施例6	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
實施例7	A	A	A	A	A	A	-	A	A	A
實施例8	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
實施例9	B	A	B	A	B	B	A	A	B	A
實施例10	B	A	B	A	B	A-B	B	A	B	A
實施例11	A-B	A	A-B	A	A-B	A-B	A	A	A-B	A
實施例12	A-B	A	A-B	A	A-B	A-B	A	A	A-B	A
實施例13	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
實施例14	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
實施例15	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
實施例16	B	A	B	B	B	B	-	A	B	A
實施例17	B	B	B	A	B	A-B	-	A	B	A
實施例18	A-B	A	A-B	A	A-B	A-B	-	A	A-B	A
實施例19	A-B	A	A-B	A	A-B	A-B	-	A	A-B	A

[第5B表]

	價 評									
	製罐加工性	熔接性	薄膜密著性	一次塗料密著性	二次塗料密著性	塗膜下耐蝕性	無塗料耐蝕性	耐硫化黑變性	蒸餾後耐鏽性	親水性
實施例20	A	A	A	A	A	A	-	A	A	A
實施例21	A	A	A	A	A	A	-	A	A	A
實施例22	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
實施例23	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
實施例24	A	A	A	A	A	A-B	A	A	A	A
實施例25	A-B	A	A-B	A	A-B	A-B	A	A	A-B	A
實施例26	A-B	A	A-B	A	A-B	A-B	A	A	A-B	A
實施例27	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
實施例28	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
實施例29	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例1	C	D	A	A	A	A	C-D	A	A	A
比較例2	D	A	D	D	D	D	A	D	B	C
比較例3	D	D	D	D	D	D	C	B	B	A
比較例4	C-D	C-D	C-D	C-D	C-D	C-D	-	A	A	A
比較例5	D	D	C-D	C-D	C-D	B	C	B	B	A
比較例6	A	D	A	A	A	A	A	A	A	A
比較例7	A	A	A	A	A	D	A	A	D	D
比較例8	A	A	A	A	A	A	A	A	A	D

可知屬於本發明範圍之實施例1~29，皆具有優異的製罐加工性、熔接性、薄膜密著性、一次塗料密著性、二次塗料密著性、塗膜下耐蝕性、無塗裝耐蝕性、耐硫化黑變性、蒸餾後耐鏽性、可濕潤性。另一方面，透過本發明得知，未達到本發明之任一條件的比較例1~8，至少會有製罐加工性、熔接性、薄膜密著性、一次塗料密著性、二次塗料密著性、塗膜下耐蝕性、無塗裝耐蝕性、耐硫化黑變性、蒸餾後耐鏽性、可濕潤性之至少一部分的特性不甚理想。

以上，發明者們已針對適合本發明之實施形態詳細地加以說明，但本發明並不限定於上述實施例。只要是本發明所屬的技術領域中具有通常知識者，在專利申請範圍所記載之技術性的思想範疇內，很明顯地係能想出各種的變更例或是修正例，並能了解該等當然亦屬於本發明的技術範圍。

產業上之可利用性

與本發明相關之容器用鋼板具有優異之製罐加工性、熔接性、薄膜密著性、一次塗料密著性、二次塗料密著性、塗膜下耐蝕性、無塗裝耐蝕性、耐硫化黑變性、蒸餾後耐鏽性、可濕潤性；且特別適合用來做為積層薄膜容器鋼板。

【圖式簡單說明】

第1圖係使用了原板1之容器用鋼板S之構成圖。

第2圖係使用了原板2之容器用鋼板S之構成圖。

第3圖係使用了原板3之容器用鋼板S之構成圖。

第4圖係使用了原板4之容器用鋼板S之構成圖。

第5圖係使用了原板5之容器用鋼板S之構成圖。

第6圖係使用了原板6之容器用鋼板S之構成圖。

第7圖係使用了原板7之容器用鋼板S之構成圖。

第8圖係使用了原板8之容器用鋼板S之構成圖。

第9圖係使用了原板9之容器用鋼板S之構成圖。

【主要元件符號說明】

A…冷軋鋼板

S…容器用鋼板

B…鍍敷層

1~9…原板

C…複合皮膜

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：100122430

※ 申請日：100.6.27

※IPC 分類：CYS D^{3/2} (2006.01)
CYS D^{3/2} (2006.01)
CYS D^{3/30} (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 CONTAINER AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明係在於提供一種容器用鋼板，其特徵在於具有：冷軋鋼板；及複合皮膜，其係藉由在含有：Sn離子、Fe離子與Ni離子之至少一種金屬離子；Zr離子；硝酸離子；銨離子之溶液中經電解處理而形成於前述冷軋鋼板上者；又，前述複合皮膜含有以金屬Zr換算量計為0.1mg/m²~100mg/m²的Zr；及下列之至少一種：以金屬Sn換算量計為0.3g/m²~20g/m²的Sn；以金屬Fe換算量計為5mg/m²~2000mg/m²的Fe；及以金屬Ni換算量計為5mg/m²~2000mg/m²的Ni。

三、英文發明摘要：

The present invention provides a steel sheet for container including: a cold-rolled steel sheet; and a composite layer formed on the cold-rolled steel sheet by means of an electrolytic treatment with a liquid solution which includes: at least one of metallic ions of Sn ion, Fe ion, and Ni ion; Zr ion; nitrite ion; and ammonium ion, wherein the composite layer includes: Zr within a range of 0.1 mg/m² to 100 mg/m² in a metallic Zr amount; and at least one of: Sn within a range of 0.3 g/m² to 20 g/m² in a metallic Sn amount; Fe within a range of 5 mg/m² to 2000 mg/m² in a metallic Fe amount; and Ni within a range of 5 mg/m² to 2000 mg/m² in a metallic Ni amount.

七、申請專利範圍：

1. 一種容器用鋼板，其特徵在於具有：
 - 冷軋鋼板；及
 - 複合皮膜，其係藉由在含有：Sn離子、Fe離子與Ni離子之至少一種金屬離子；Zr離子；硝酸離子；銨離子之溶液中經電解處理而形成於前述冷軋鋼板上者；
 - 又，前述複合皮膜含有
 - 以金屬Zr換算量計為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ 的Zr；及
 - 下列之至少一種：
 - 以金屬Sn換算量計為 $0.3\text{g}/\text{m}^2\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 的Sn；
 - 以金屬Fe換算量計為 $5\text{mg}/\text{m}^2\sim 2000\text{mg}/\text{m}^2$ 的Fe；及
 - 以金屬Ni換算量計為 $5\text{mg}/\text{m}^2\sim 2000\text{mg}/\text{m}^2$ 的Ni。
2. 如申請專利範圍第1項之容器用鋼板，其中，前述溶液更含有磷酸離子與酚樹脂之至少一種，且前述複合皮膜更含有下列之至少一種：
 - 以P換算量計為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 50\text{mg}/\text{m}^2$ 的磷酸化合物；
 - 及
 - 以C換算量計為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 50\text{mg}/\text{m}^2$ 的酚樹脂。
3. 如申請專利範圍第2項之容器用鋼板，其中，前述溶液更含有氟離子，且前述複合皮膜更含有以F換算量計為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 以下的氟化合物。
4. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之容器用鋼板，其中，前述冷軋鋼板係於至少單面上含有下列之至少一種：

具有以金屬Sn換算量計為 $0.3\text{g}/\text{m}^2\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 的Sn鍍敷層；及

具有以金屬Ni換算量計為 $5\text{mg}/\text{m}^2\sim 2000\text{mg}/\text{m}^2$ 的Ni鍍敷層。

5. 如申請專利範圍第4項之容器用鋼板，其中，前述冷軋鋼板之前述至少單面上含有前述Sn鍍敷層，且前述Sn鍍敷層之至少一部分係藉由熔融熔錫處理而與前述冷軋鋼板合金化。
6. 如申請專利範圍第4項之容器用鋼板，其中，前述冷軋鋼板之前述至少單面上含有前述Sn鍍敷層，且於前述Sn鍍敷層之下，具有Ni鍍敷層、Fe-Ni合金鍍敷層、或Ni鍍敷後藉由熱處理所得之Ni擴散鍍敷層。
7. 如申請專利範圍第6項之容器用鋼板，其中，前述冷軋鋼板之前述至少單面上含有前述Sn鍍敷層，且前述Sn鍍敷層的一部分或全部係藉由熔融熔錫處理而與前述冷軋鋼板合金化。
8. 一種容器用鋼板之製造方法，其特徵在於：

將冷軋鋼板於含有Sn離子、Fe離子與Ni離子之至少一種金屬離子；Zr離子；硝酸離子；及銨離子之溶液中進行電解處理，使其在前述冷軋鋼板上析出，而形成一種複合皮膜含有以金屬Zr換算量計為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 100\text{mg}/\text{m}^2$ 的Zr；及下列之至少一種：

以金屬Sn換算量計為 $0.3\text{g}/\text{m}^2\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 的Sn；

以金屬Fe換算量計為 $5\text{mg}/\text{m}^2\sim 2000\text{mg}/\text{m}^2$ 的Fe；及

以金屬Ni換算量計為 $5\text{mg}/\text{m}^2\sim 2000\text{mg}/\text{m}^2$ 的Ni。

9. 如申請專利範圍第8項之容器用鋼板之製造方法，其中，前述冷軋鋼板係於至少一單面上含有下列之至少一種：

具有以金屬Sn換算量計為 $0.3\text{g}/\text{m}^2\sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 的Sn鍍敷層；及

具有以金屬Ni換算量計為 $5\text{mg}/\text{m}^2\sim 2000\text{mg}/\text{m}^2$ 的Ni鍍敷層。

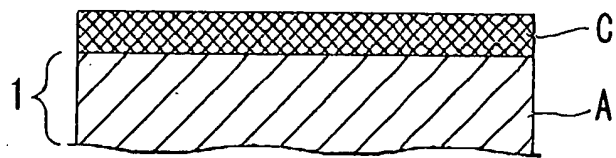
10. 如申請專利範圍第8項之容器用鋼板之製造方法，其中，前述溶液更含有磷酸離子以及酚樹脂之至少一種，且前述複合皮膜更含有下列之至少一種：

以P換算量計為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 50\text{mg}/\text{m}^2$ 的磷酸化合物；

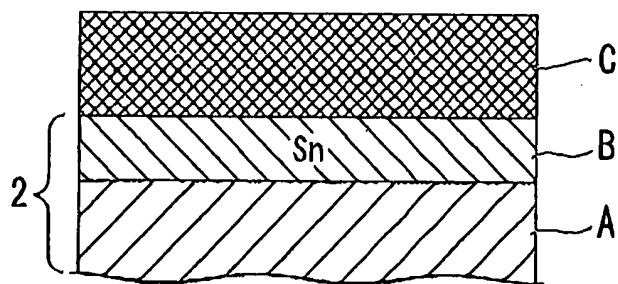
及

以C換算量計為 $0.1\text{mg}/\text{m}^2\sim 50\text{mg}/\text{m}^2$ 的酚樹。

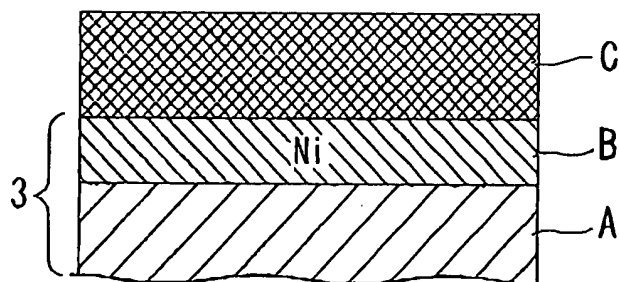
11. 如申請專利範圍第8至10項中任一項之容器用鋼板之製造方法，其中，於前述冷軋鋼板上形成前述複合皮膜後，以 40°C 以上的溫水進行0.5秒以上的浸漬處理或是噴霧處理來進行洗淨處理。



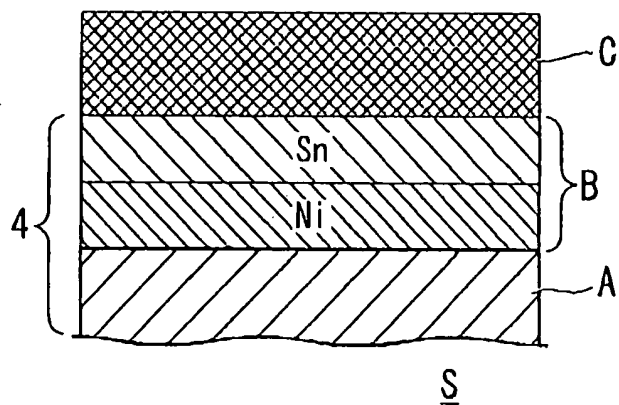
第1圖



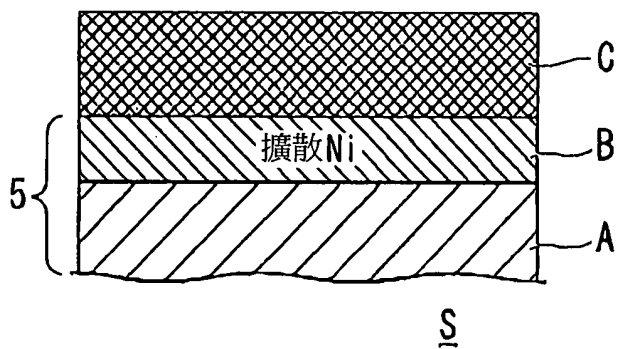
第2圖



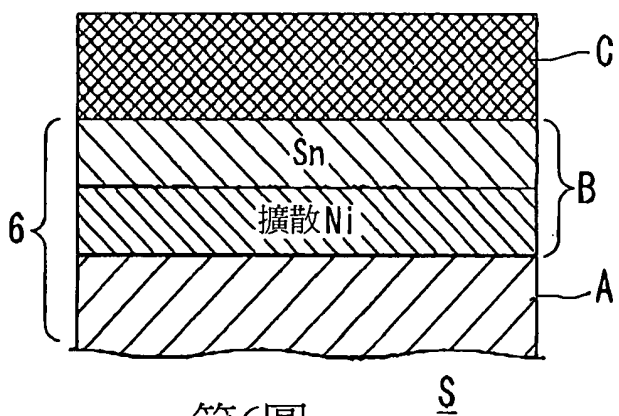
第3圖



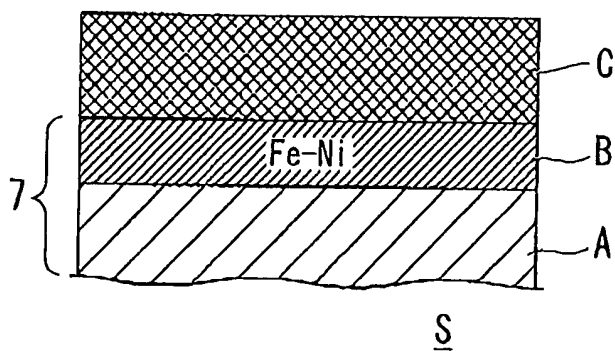
第4圖



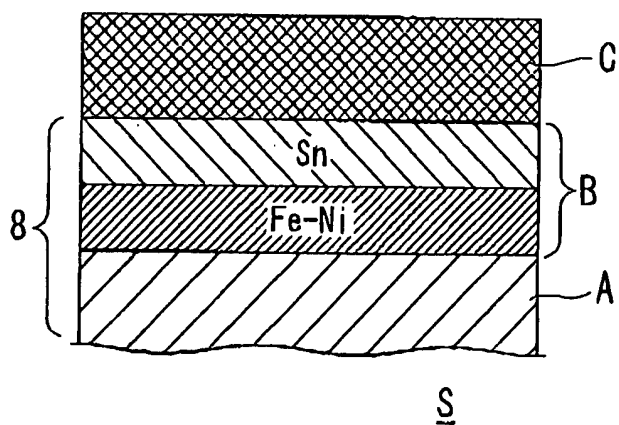
第5圖



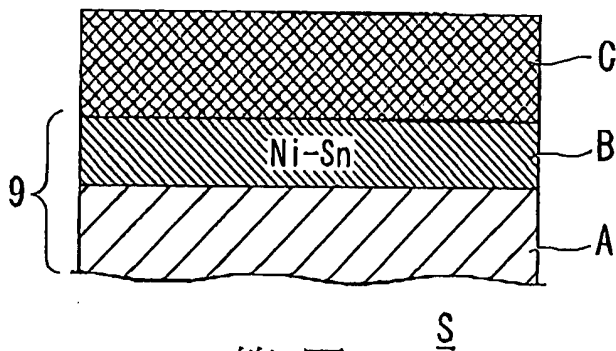
第6圖



第7圖



第8圖



第9圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1…原板

A…冷軋鋼板

C…複合皮膜

S…容器用鋼板

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：