



(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 202012175 A

(43) 公開日：中華民國 109 (2020) 年 04 月 01 日

(21) 申請案號：108118471

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 05 月 29 日

(51) Int. Cl. :

*B32B15/09 (2006.01)**B65D1/00 (2006.01)**B65D8/16 (2006.01)**B65D65/40 (2006.01)**B65D65/42 (2006.01)*

(30) 優先權：2018/05/31 日本

2018-105402

(71) 申請人：日商東洋製罐股份有限公司 (日本) TOYO SEIKAN CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：梁田健司 YANADA, KENJI (JP)；粟飯原光英 AIHARA, MITSUhide (JP)

(74) 代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：3 共 30 頁

(54) 名稱

被覆了樹脂之鋼罐及其製造方法

(57) 摘要

本發明係關於使用具有由經濟性優異的泛用組成之聚酯樹脂薄膜構成的樹脂被覆之被覆了樹脂之鋼板，而樹脂被覆之密合性顯著提升，且具有優異的耐蝕性(耐衝擊性及屏障性)之被覆了樹脂之鋼罐及其製造方法。本發明係一種被覆了樹脂之鋼罐，特徵在於：將在至少成為罐內面的面被覆了雙軸延伸聚酯薄膜且成為罐外面的面有塗裝及/或印刷之被覆了樹脂之鋼板予以引伸加工或引伸·再引伸加工而成，罐內面側壁部中的雙軸延伸聚酯薄膜之結晶化度為 42 ~ 52%，且罐內面側壁部中的雙軸延伸聚酯薄膜之收縮量(以 5°C/分的升溫速度從 23°C 升溫至 130°C 時的罐高方向之收縮量)小於罐高的 10%。

The present invention relates to a resin-coated steel can and a method for producing the same. The resin-coated steel can is made of a resin-coated steel sheet provided with a resin coating of a polyester resin film having an economical and general-purpose composition, so that the adhesiveness of the resin coating is improved remarkably and the corrosion resistance (shock resistance and barrier property) is excellent. In the present invention, a biaxially-stretched polyester film is coated at least on a surface to make the can inner surface, while the surface to make the can outer surface is painted and/or printed. The resin-coated steel sheet is subjected to drawing or draw-redrawing to form a resin-coated steel can. In the resin-coated steel can, the biaxially-stretched polyester film at the can inner side wall has a crystallinity of 42 to 52%, and the biaxially-stretched polyester film at the can inner side wall has a shrinkage (shrinkage in the can height direction when the temperature is raised from 23°C to 130°C at a rate of 5°C/minute of less than 10% of the can height).



202012175

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 被覆了樹脂之鋼罐及其製造方法**【英文發明名稱】** RESIN-COATED STEEL CAN AND METHOD FOR
PRODUCING THE SAME**【中文】**

本發明係關於使用具有由經濟性優異的泛用組成之聚酯樹脂薄膜構成的樹脂被覆之被覆了樹脂之鋼板，而樹脂被覆之密合性顯著提升，且具有優異的耐蝕性(耐衝擊性及屏障性)之被覆了樹脂之鋼罐及其製造方法。本發明係一種被覆了樹脂之鋼罐，特徵在於：將在至少成為罐內面的面被覆了雙軸延伸聚酯薄膜且成為罐外面的面有塗裝及/或印刷之被覆了樹脂之鋼板予以引伸加工或引伸・再引伸加工而成，罐內面側側壁部中的雙軸延伸聚酯薄膜之結晶化度為42～52%，且罐內面側側壁部中的雙軸延伸聚酯薄膜之收縮量(以5°C/分的升溫速度從23°C升溫至130°C時的罐高方向之收縮量)小於罐高的10%。

【英文】

The present invention relates to a resin-coated steel can and a method for producing the same. The resin-coated steel can is made of a resin-coated steel sheet provided with a resin coating of a polyester resin film having an economical and general-purpose composition, so that the adhesiveness of the resin coating is improved remarkably and the corrosion resistance (shock resistance and barrier property) is excellent. In the present invention, a biaxially-stretched polyester film is coated at

least on a surface to make the can inner surface, while the surface to make the can outer surface is painted and/or printed. The resin-coated steel sheet is subjected to drawing or draw-redrawing to form a resin-coated steel can. In the resin-coated steel can, the biaxially-stretched polyester film at the can inner side wall has a crystallinity of 42 to 52%, and the biaxially-stretched polyester film at the can inner side wall has a shrinkage (shrinkage in the can height direction when the temperature is raised from 23°C to 130°C at a rate of 5°C/minute of less than 10% of the can height).

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 被覆了樹脂之鋼罐及其製造方法

【英文發明名稱】 RESIN-COATED STEEL CAN AND METHOD FOR
PRODUCING THE SAME

【技術領域】

【0001】

本發明係關於被覆了樹脂之鋼罐及其製造方法，更詳細而言，係關於即使是由泛用組成的聚酯樹脂薄膜構成之被覆，密合性亦顯著提升且具有優異的耐蝕性之被覆了聚酯樹脂之鋼罐及其製造方法。

【先前技術】

【0002】

近年來，廣泛使用：使用將聚酯樹脂被覆於金屬板而成之被覆了聚酯樹脂之金屬板，施加引伸加工、引伸加工・再引伸加工、引伸・引縮加工、薄片化引伸引縮加工等成形加工而成之無縫罐。

通常，該被覆了泛用組成的聚酯樹脂之金屬板，當施加薄片化引伸加工、薄片化引伸引縮加工等嚴苛的成形加工而成形為罐時，為了避免被覆於金屬板之聚酯樹脂在成形加工時樹脂剝離、或在樹脂發生龜裂，需要在可得到優異的加工性之無配向的狀態下進行被覆。

【0003】

然而，若對聚酯樹脂為無配向的狀態之被覆了樹脂之金屬板施加上述加工，其次在罐外面施加塗裝印刷，為了烘焙而加熱，則尤其罐上部會因加工而在分子配向於罐的高度方向之狀態下進行熱固定，因此未配向之罐的圓周方向之樹脂的拉伸變得極小且變得脆弱。變成尤其在低溫下光是罐彼此碰撞就會在樹脂層發生龜裂。又，罐底的部分幾乎未受到成形加工，在塗裝印刷後的烘焙之加熱時，樹脂結晶大型化而變得脆弱，依然變成尤其在低溫下受到衝擊時容易發生龜裂。亦即，被覆了無配向狀態的聚酯樹脂之金屬板，其成形加工為罐後的耐衝擊性，尤其在低溫下的耐衝擊性低劣。

【0004】

為了改善將被覆了這樣的熱塑性樹脂之金屬板成形加工為罐後的耐衝擊性，在下述專利文獻1中，提案了被覆了熱塑性樹脂之金屬板，係將於聚酯樹脂中摻合聚烯烴樹脂或聚烯烴彈性體等烯烴成分、與選自由受阻酚系抗氧化劑及生育酚構成之群組的至少1種抗氧化劑而成之熱塑性樹脂組成物被覆在金屬板而成。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本特開2006-007609號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】

專利文獻1所記載之被覆了熱塑性樹脂之金屬板，因在構成樹脂被覆之聚酯樹脂摻合了各種成分而價格昂貴，期望使用泛用的聚酯樹脂而具有同等性能之經濟性亦優異的被覆了樹脂之金屬板。

又，針對將海鮮類的水煮、肉類的水煮、甜玉米、豌豆等蔬菜類的水煮等作為內容物之無縫罐(食物罐)，通常使用罐高度為低，施加引伸加工或引伸・再引伸加工而成之無縫罐，且在該無縫罐應用全開式的易開蓋，因此消費者可輕易地看到罐內面。另一方面，上述食品在包含高濃度的鹽分的同時，在加熱殺菌、儲藏中產生硫化氫氣體，因此用來填充上述內容物之無縫罐，亦要求具備高耐蝕性、罐內面的耐硫化變色性。

【0007】

又，上述內容物之中，有時會有在捲封前的凸緣部露出之狀態的罐內填充需蒸煮的食品(魚、米飯等)之情形、在密閉後交付殺菌釜殺菌之情形，必需有即使藉由此等加熱處理，樹脂被覆亦不剝離所需的密合性。

再者，因為在罐外面通常施加塗裝、印刷，由於此等之烘焙所需的熱而造成聚酯樹脂被覆進行熱結晶化，亦有樹脂被覆變得脆弱，發生薄膜破裂之虞。

【0008】

因此，本發明之目的係提供：即使當使用具有由經濟性優異的泛用組成之聚酯樹脂薄膜構成的樹脂被覆之被覆了樹脂之鋼板時，樹脂被覆之密合性亦顯著提升，且具有優異的耐蝕性(耐衝擊性及屏障性)之被覆了樹脂之鋼罐及其製造方法。

[用來解決課題之手段]

【0009】

根據本發明，提供被覆了樹脂之鋼罐，其特徵為：將至少成為罐內面的面被覆了雙軸延伸聚酯薄膜且成為罐外面的面施加了塗裝及/或印刷之被覆了樹脂之鋼板予以引伸加工或引伸・再引伸加工而成之被覆了樹脂之鋼罐中，罐內面側側壁部中的雙軸延伸聚酯薄膜之結晶化度為42~52%，且罐內面側側壁部中的雙軸延伸聚酯薄膜之以5°C/分的升溫速度從23°C升溫至130°C時的罐高方向之收縮量小於罐高的10%。

【0010】

在本發明之被覆了樹脂之鋼罐係以下述為佳：

- 1.前述被覆了聚酯樹脂之鋼板中，雙軸延伸聚酯薄膜之雙軸配向殘存率(殘存BO率)在30~90%之範圍；
- 2.罐內面側側壁部中的雙軸延伸聚酯薄膜之剝離強度為6.5N/15mm以上。

【0011】

根據本發明，又可提供被覆了樹脂之鋼罐之製造方法，其係將鋼板之至少成為罐內面的面被覆了雙軸延伸聚酯薄膜且鋼板之成為罐外面的面施加了塗裝及/或印刷之被覆了聚酯樹脂之鋼板，予以引伸加工或引伸・再引伸加工後，進行後加熱而形成被覆了聚酯樹脂之鋼罐，其特徵為：前述後加熱時之加熱溫度在160~200°C之範圍，且加熱時間為1.50秒以下。此外，在本說明書中係將罐成形後的加熱稱為「後加熱」。

【0012】

在本發明之被覆了樹脂之鋼罐之製造方法係以下述為佳：

- 1.前述後加熱係藉由高頻加熱而加熱罐側壁部；
- 2.前述引伸加工或引伸・再引伸加工中的總引伸比在1.5~2.5之範圍；

3.前述被覆了樹脂之鋼板中的雙軸延伸聚酯薄膜之雙軸配向殘存率(殘存BO率)在30~90%之範圍。

【0013】

此外，本發明中的上述雙軸配向殘存率(殘存BO率)係由下述式(1)算出。

$$\text{殘存BO率(\%)}=(I/I_0)\times 100\dots(1)$$

在此，式中 $I_0(\text{cps})$ 係將利用X光繞射裝置所測定之聚酯薄膜的X光繞射角 2θ 為 $23\sim 29^\circ$ 之範圍的波峰之中最高的波峰強度設為(100)面的波峰強度時，被覆(亦有稱為疊層之情形)於鋼板前的雙軸延伸聚酯薄膜之波峰強度； $I(\text{cps})$ 係將聚酯薄膜的X光繞射角 2θ 為 $23\sim 29^\circ$ 之範圍的波峰之中最高的波峰強度設為(100)面的波峰強度時，被覆於鋼板後的雙軸延伸聚酯薄膜之波峰強度。

又，將上述 I_0 所表示之波峰強度除以薄膜厚度而得的值，定義為雙軸延伸聚酯薄膜被覆於鋼板前的雙軸配向度($\text{cps}/\mu\text{m}$)。

[發明之效果]

【0014】

本發明之被覆了樹脂之鋼罐，係將成為罐內面的面被覆了泛用雙軸延伸聚酯薄膜且成為罐外面的面有塗裝及/或印刷之被覆了聚酯樹脂之鋼板予以進行引伸加工或引伸・再引伸加工而成者，而藉由進行後加熱，罐內面側壁部中的雙軸延伸聚酯薄膜之結晶化度及收縮量成為上述範圍。其結果係成為樹脂被覆之密合性優異的無縫罐。

亦即，將被覆了聚酯樹脂之鋼板藉由引伸加工或引伸・再引伸加工進行罐成形後，在加熱溫度為 $160\sim 200^\circ\text{C}$ 之範圍且加熱時間為1.50秒以下之條件下進行後加熱，藉此可緩和因成形加工而在樹脂被覆發生之形變，降低殘留應力。

藉此變得可顯著提升所得之被覆了聚酯樹脂之鋼罐的樹脂被覆之密合性，即使當交付蒸煮、殺菌釜殺菌時，亦可有效地防止發生聚酯樹脂被覆之剝離(分層)。

此外，在本發明中「泛用的」聚酯樹脂(或者雙軸延伸聚酯薄膜)係意指可在市場取得，且經本發明所屬技術領域中具有通常知識者廣泛使用之全部的聚酯樹脂或者雙軸延伸聚酯薄膜，而在本發明中，其要旨為即使不是摻合各種成分所特別調製之聚酯樹脂亦可使用，而非排除特別調製之聚酯樹脂。

【0015】

又，藉由聚酯樹脂被覆之殘存BO率的效果，即使因被覆了樹脂之鋼板的塗裝、印刷之烘焙而加熱多次，亦可抑制雙軸延伸聚酯薄膜之熱結晶的成長，因此薄膜不會變得脆弱，可有效地防止薄膜破裂之發生。

藉由成形加工後在上述溫度範圍及時間下之後加熱所致的效果，顯著提升所得之被覆了聚酯樹脂之鋼罐的樹脂被覆之剝離強度(peel strength)。

藉此，本發明之被覆了樹脂之鋼罐具有優異的耐蝕性，即使當填充了鹽分濃度高的腐蝕性強的內容物時，亦可有效地防止罐內面的腐蝕、硫化變色。此外，在本說明書中耐蝕性係包含以下兩者：意指因衝擊而形成之凹部的耐蝕性之耐衝擊性(耐凹性)、意指對於內容物的耐蝕性之屏障性。

【圖式簡單說明】

【0016】

[圖1](a)~(c)表示薄膜之結晶化度測定的測定部位之示意圖。

[圖2](a)、(b)表示升溫所致之薄膜收縮量測定的測定部位之示意圖。

[圖3](a)~(c)表示180°剝離強度測定之方法之示意圖。

【實施方式】

【0017】

(被覆了樹脂之鋼罐)

本發明之被覆了樹脂之鋼罐，係將至少成為罐內面的面被覆了雙軸延伸聚酯薄膜，成為罐外面的面施加了塗裝及/或印刷之被覆了樹脂之鋼板進行引伸加工或引伸・再引伸加工後，進行後加熱而成者，其重要特徵為：罐內面側側壁部中的雙軸延伸聚酯薄膜之結晶化度為42~52%，且罐內面側側壁部中的雙軸延伸聚酯薄膜之收縮量(以5°C/分的升溫速度從23°C升溫至130°C時的罐高方向之收縮量)小於罐高的10%。

亦即，在本發明之被覆了樹脂之鋼罐中，藉由罐內面側側壁部中的雙軸延伸聚酯薄膜之結晶化度及收縮量落在上述範圍，如後述的實施例之結果所明示，可知：在具有罐內面側側壁部中的雙軸延伸聚酯薄膜之剝離強度為6.5N/15mm以上，尤其8.0N/15mm以上之優異的樹脂被覆之密合性，而且耐蝕性(耐衝擊性及屏障性)亦優異。

本發明之被覆了樹脂之鋼罐中之罐內面側側壁部中的雙軸延伸聚酯薄膜之結晶化度及收縮量係如後述，可藉由針對使用殘存BO率在規定範圍的被覆了樹脂之鋼板並將其進行引伸加工或引伸・再引伸加工所得之罐體，在特定的加熱條件下進行後加熱，而調整在上述範圍。

【0018】

(被覆了樹脂之鋼罐之製造方法)

在本發明之被覆了樹脂之鋼罐之製造方法中，係將鋼板之至少成為罐內面的面被覆了雙軸延伸聚酯薄膜且鋼板之成為罐外面的面施加了塗裝及/或印刷之被覆了聚酯樹脂之鋼板予以引伸加工或引伸・再引伸加工後，進行後加熱而形成之被覆了聚酯樹脂之鋼罐，其重要特徵為：前述後加熱時之加熱溫度在160～200℃之範圍，且加熱時間為1.50秒以下。

亦即在本發明中，藉由在上述加熱條件下進行引伸加工或引伸・再引伸加工後的後加熱，而在緩和聚酯樹脂被覆之殘留形變而使密合性更好，且維持聚酯樹脂被覆所具有之配向結晶，具有上述範圍之結晶化度，因此變得亦可實現優異的耐蝕性。當後加熱之加熱溫度大於上述範圍時，聚酯樹脂被覆所具有之配向結晶消失而耐蝕性變得低劣。當加熱時間大於上述範圍時，有高速生產性降低，且加熱設備變大的問題。另一方面，當加熱溫度低時，無法充分緩和聚酯樹脂被覆之殘留形變，相較於落在上述範圍之情形，較無法提升密合性。

【0019】

[鋼板]

本發明所使用之鋼板可無限制地使用藉由引伸加工或引伸加工・再引伸加工之無縫罐的成形所使用之以往周知的鋼板，具體而言，可使用各種表面處理鋼板。

作為表面處理鋼板，可使用：將冷軋鋼板進行退火後調質軋壓或者二次冷軋，並進行鍍鋅、鍍錫、鍍鎳、電解鉻酸處理、鉻酸處理、鋯化合物處理等表面處理之一種或二種以上的表面處理鋼板；或者施加了鍍鋁、鋁壓鍍等之被覆了鋁之鋼板。

在本發明中，從塗膜密合性與耐蝕性的觀點來看，可理想地使用電解鉻酸處理鋼板。

鋼板之原料板厚亦可因鋼板之種類、容器之用途或者尺寸而異，而通常係以具有0.10~0.50mm之厚度者為佳。其中，表面處理鋼板之情形，從所得之無縫罐之強度、成形性的觀點來看，係以0.10~0.30mm之厚度為較佳。

【0020】

[雙軸延伸聚酯樹脂薄膜]

在本發明中，作為在至少成為罐內面側進行被覆之聚酯樹脂薄膜，如前述，可使用泛用的雙軸延伸聚酯樹脂薄膜。

又，為了使疊層至鋼板後之殘存BO率成為上述範圍，使用之聚酯樹脂薄膜係期望以雙軸配向度成為50~160cps/ μm 之範圍的方式進行雙軸延伸。

【0021】

作為構成薄膜之聚酯樹脂，係以80莫耳%以上的量含有對苯二甲酸乙二酯單元之對苯二甲酸乙二酯系聚酯樹脂(以下有稱為「PET」之情形)為佳。

對苯二甲酸乙二酯系聚酯樹脂可含有少量的其它共聚成分。作為對苯二甲酸成分以外的羧酸成分，並未限定於此，而可列舉：間苯二甲酸、萘二羧酸、對 β -氧基乙氧基苯甲酸、聯苯-4,4'-二羧酸、二苯氧乙烷-4,4'-二羧酸、間苯二甲酸5-磺酸鈉、六氫對苯二甲酸、己二酸、癸二酸、偏苯三酸、焦蜜石酸、半蜜臘酸、1,1,2,2-乙烷四羧酸、1,1,2-乙烷三羧酸、1,3,5-戊烷三羧酸、1,2,3,4-環戊烷四羧酸、聯苯-3,4,3',4'-四羧酸、二體酸等。另一方面，作為乙二醇以外的醇成分，可列舉：丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、三乙

二醇、環己烷二甲醇、雙酚A環氧乙烷加成物、甘油、三羥甲基丙烷、新戊四醇、二新戊四醇、山梨醇酐等醇成分。

【0022】

又，聚酯樹脂，以使用苯酚/四氯乙烷混合溶劑作為溶劑所測定之固有黏度(IV)在0.5~1.0dL/g之範圍為較佳，尤其在0.50~0.70dL/g之範圍為較佳。若固有黏度大於上述範圍，則聚酯樹脂被覆與金屬板之密合性變差。又，若固有黏度小於上述範圍，則變得無法確保足以形成成為材料的聚酯樹脂薄膜之分子量。

再者，聚酯樹脂可藉由周知的處方而摻合其本身為周知的薄膜用摻合劑，例如：非晶矽等抗黏連劑、二氧化鈦等顏料、抗靜電劑、抗氧化劑、潤滑劑等。

【0023】

在本發明中，內面樹脂被覆亦可由在具有上述特性之聚酯樹脂薄膜更設置其它層而得之多層薄膜形成，而以由單層的聚酯樹脂薄膜形成為較佳。雙軸延伸聚酯樹脂薄膜之厚度係以在10~30 μm ，尤其在15~25 μm 之範圍為較佳。

【0024】

為了更提升雙軸延伸聚酯樹脂薄膜對於鋼板之密合性，亦可在雙軸延伸聚酯樹脂薄膜使用黏接底漆。

作為密合性與腐蝕性優異的底漆塗料，可使用：環氧苯酚系底漆塗料、聚酯苯酚系底漆塗料等以往周知的底漆，而從衛生性的觀點來看，係以使用無雙酚的底漆塗料為較佳，尤其以使用聚酯樹脂、與作為硬化劑之由間甲酚所衍生

之可溶酚醛樹脂型苯酚樹脂構成之聚酯苯酚系底漆塗料為較佳。黏接底漆層通常係以設為 $0.01\sim 10\mu\text{m}$ 之厚度為佳。

【0025】

[外面被覆]

作為成為罐外面的一側之外面被覆，除了內面被覆所使用之上述雙軸延伸聚酯樹脂薄膜以外，亦可使用以往被覆了樹脂之金屬板所使用之白色或透明的樹脂薄膜，而亦可使用通常的罐用塗料。

作為罐用塗料，並未限定於此，而可例示：由熱硬化性及熱塑性樹脂構成之任意的保護塗料：例如苯酚-環氧塗料、胺基-環氧塗料等改性環氧塗料；例如氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物部分皂化物、氯乙烯-乙酸乙烯酯-馬來酸酐共聚物、環氧改性-、環氧胺基改性-或者環氧苯酚改性-乙烯系塗料等乙烯或改性乙烯系塗料；丙烯酸樹脂系塗料；苯乙烯-丁二烯系共聚物等合成橡膠系塗料等之單獨或2種以上的組合。

【0026】

[被覆了樹脂之鋼板之製作]

本發明之被覆了樹脂之鋼罐之製造所使用之被覆了聚酯樹脂之鋼板，可藉由熱熔接法、乾燥疊層等以往周知的方法，將雙軸延伸聚酯樹脂薄膜被覆於鋼板而製造，而在本發明中，宜使雙軸延伸聚酯薄膜疊層至鋼板前後的雙軸配向度之配向度之比的殘存BO率在 $30\sim 90\%$ ，尤其在 $60\sim 90\%$ 之範圍的方式疊層為佳。殘存BO率在 30% 以上小於 60% 時，疊層時之BO控制變得稍微困難。

為了將殘存BO率控制在上述範圍，可因應所使用之雙軸延伸聚酯薄膜的雙軸配向度(Io)及厚度等，調整鋼板之加熱溫度(加熱輥溫度)、疊層輥溫度、通板速度等疊層條件，並控制施加於雙軸延伸聚酯薄膜之總熱量以進行。

在本發明中，疊層後的聚酯樹脂被覆之雙軸配向度(I)宜落在15~144，尤其在30~144(cps/ μm)之範圍為較佳。

【0027】

如前述，當雙軸延伸聚酯樹脂薄膜與鋼板之間缺乏黏接性(熱熔接性)時，亦可使用事先在雙軸延伸聚酯樹脂薄膜形成底漆層者，在疊層時，亦可使用例如：胺基甲酸酯系黏接劑、環氧系黏接劑、酸改性烯烴樹脂系黏接劑、共聚醯胺系黏接劑、共聚酯系黏接劑而疊層。

【0028】

[印刷層]

在本發明之被覆了樹脂之鋼罐中，係以在交付引伸加工或引伸·再引伸加工前的被覆了樹脂之鋼板之狀態下，於上述外面被覆之上更形成印刷層為佳。當然，在本發明之被覆了樹脂之鋼罐中，亦可在成形後的無縫罐之外面側壁部形成印刷層，但在以1.5~2.5的總引伸比進行引伸加工或引伸·再引伸加工而成之無縫罐中，藉由事先在被覆了樹脂之鋼板施加印刷，可比在製罐後進行印刷更有效率地製造被覆了樹脂之鋼罐。

印刷至外面被覆上可藉由凹版印刷、平版印刷、柔版印刷、噴墨印刷等以往周知的印刷方式而進行，係以藉由在印刷以前形成白塗層，隱藏鋼板的底色，使藉由印刷的圖案變得鮮明，提高印刷之裝飾性為較佳。又，可為了防止印刷圖像之受損等而在印刷層之上施加潤飾漆。

【0029】**[無縫罐之成形]**

在本發明中，使用上述至少成為罐內面側的面被覆了雙軸延伸聚酯樹脂薄膜且成為罐外面側的面施加了外面被覆(樹脂被覆或塗膜)及因應需要而在該外面被覆上施加了印刷之被覆了樹脂之鋼板，進行引伸加工或引伸加工・再引伸加工，形成無縫罐，而在本發明中尤其在160~200°C之溫度下使成形加工後之無縫罐加熱(後加熱)1.50秒以下，尤其加熱(後加熱)0.30~1.50秒鐘。藉此，如前述，變得可緩和聚酯樹脂被覆之殘留形變且抑制薄膜之收縮，提升密合性。另一方面，如前述，過剩的加熱使聚酯樹脂被覆所具有之配向結晶消失，反而使耐蝕性降低，因此以上述溫度及時間進行加熱係屬重要。當加熱溫度低、或者加熱時間短時，無法充分緩和聚酯樹脂被覆之殘留形變，相較於在上述範圍之情形，無法提升樹脂被覆之密合性。

【0030】

在引伸加工或引伸・再引伸加工中，上述雙軸延伸聚酯樹脂薄膜之結晶化度，在引伸罐之側壁上部降低少許，而若在如上述的理想條件下進行後加熱，則增加至與側壁下部相同程度的42%以上。惟該泛用組成的聚酯薄膜通常結晶化度不會大幅超出52%。

【0031】

外面塗裝步驟中的外面塗膜之加熱因所使用之塗料等而無法一概而論地規定，而通常在160~200°C之溫度下加熱7~15分鐘。又，在印刷步驟中，在140~200°C之溫度下加熱3~15分鐘、因應所使用之印刷印墨的顏色之種類等的次數後，為了烘焙潤飾漆而在170~205°C之溫度下加熱3~15分鐘。像這樣，在

無縫罐之製造方法中，有進行多次烘焙之情形。因此，若所使用之被覆了樹脂之鋼板的樹脂被覆之殘存BO率低，則因加熱所致之熱結晶之成長而發生樹脂被覆之脆化。另一方面，若殘存BO率高，則變得容易在進行上述後加熱時因凸緣部而發生薄膜剝離。在本發明中，如前述，藉由將被覆了樹脂之鋼板之內面樹脂被覆設為特定範圍之殘存BO率，可抑制加熱所致之熱結晶之成長，有效地防止樹脂被覆之脆化。

【0032】

其次，施加了塗裝及印刷之被覆了樹脂之鋼板衝壓為圓盤狀的素胚，交付製罐步驟，以內面樹脂被覆成為罐內面的方式，施加引伸加工、或引伸加工・再引伸加工。

引伸加工係使用引伸衝壓機與模具，使由底部與側壁部構成之引伸杯成形。

引伸加工・再引伸加工係藉由下述而進行：在前引伸步驟中使用大直徑的前引伸衝壓機與模具而使由底部與側壁構成之前引伸杯成形，以插入杯內之環狀的保持構件與再引伸模具保持該前引伸杯，使與保持構件及再引伸模具同軸且以可進出保持構件內的方式設置之再引伸衝壓機與再引伸模具以彼此咬合的方式相對地移動，引伸成形為直徑比前引伸杯更小的深引伸杯，同樣地進行而引伸成形為直徑更小的杯。並未限定於此，而引伸加工・再引伸加工可進行2～3次左右。

【0033】

引伸比(=素胚徑/衝壓徑)並未限定於此，而以在1.2～1.6之範圍內為較佳，多次引伸後的總引伸比(=素胚徑/最終再引伸衝壓徑)並未限定於此，而以在1.5

~2.5之範圍內為較佳。此外，當罐上部與罐下部之直徑不同時，將素胚徑除以罐高之中央的直徑之值作為總引伸比。

在引伸加工及再引伸加工時，亦可在被覆了樹脂之鋼板、或者前引伸杯塗布各種潤滑劑(例如：液態石蠟、合成石蠟、食用油、氫化食用油、棕櫚油、各種天然蠟、聚乙烯蠟)而進行成形。

【0034】

[後加熱]

所得之無縫罐係在至少側壁部，在160~200°C，尤其170~200°C之溫度下交付1.50秒以下，尤其0.30~1.50秒鐘的後加熱。

後加熱只要滿足上述溫度及時間之條件則不限定其方法，而尤其以藉由高頻加熱為較佳。作為相對於烘箱等其它加熱方式之優點，可列舉：設置設備所需的空間小、可在短時間內到達高溫、可僅加熱特定的部位。

此外，當在本發明中藉由高頻加熱而進行後加熱時，係僅選擇性地加熱無縫罐之罐體側壁部，上述160~200°C之溫度係無縫罐之側壁部的外表面之到達溫度，將到達該到達溫度為止之時間設為加熱時間。又，當藉由烘箱加熱時，係意指上述160~200°C之溫度為烘箱內的最高到達溫度，該最高到達溫度之保持時間為1.50秒以下。

【0035】

高頻加熱並未限定於此，而可使用頻率為10~200KHz的高頻。高頻加熱可使用其本身為周知的具備高頻加熱線圈之加熱裝置。該加熱裝置通常由高頻加熱線圈、用來連接線圈與電源之電極、在增強線圈與無縫罐之電磁耦合的同時限定無縫罐的加熱部分之磁性構件、及用來冷卻線圈之冷卻機構構成。

經引伸加工・再引伸加工之罐可因應需要而施加整緣加工、頸縮加工、凸緣加工、鐳珠加工等，而此等加工可在後加熱之前施加，亦可在進行後加熱後施加。

本發明之被覆了樹脂之鋼罐經過內容物之填充、因內容物而異的填充後蒸煮步驟，進行罐蓋捲封步驟、及因應需要的殺菌釜殺菌等。

[實施例]

【0036】

以下，藉由實施例而更具體地說明本發明，惟本發明不限定於以下的實施例。

【0037】

<引伸罐(無縫罐)之製作>

在電解鉻酸處理鋼板(厚度0.17mm，金屬鉻量每單面 $100\text{mg}/\text{m}^2$ ，鉻水合氧化物量每單面 $16\text{mg}/\text{m}^2$)之至少成為罐內面側的面，熱疊層單層的雙軸延伸聚對苯二甲酸乙二酯薄膜(厚度 $19\mu\text{m}$ ，間苯二甲酸量11mol%，極限黏度(IV)0.64dl/g)，立刻進行水冷，藉此得到被覆了樹脂之鋼板。

使用X光繞射裝置(Rigaku公司製SmartLab3kW)，由前述式(1)求出該被覆了樹脂之鋼板的被覆樹脂之殘存BO率。將結果示於後述的表1～表3。

此後，在被覆了樹脂之鋼板之成為罐外面側的面進行塗裝，利用烘箱在 180°C 下進行10分鐘的乾燥烘焙後，於塗裝面之上進行印刷，更於其上塗布潤飾漆，利用烘箱在 190°C 下進行3分鐘的乾燥烘焙。

其次，由該完成印刷的被覆了樹脂之鋼板衝壓出圓形素胚，以印刷面成為罐外面側的方式，以表1～表3所示之總引伸比進行引伸加工・再引伸加工，對罐體上端部進行整緣而形成凸緣，製作引伸罐(無縫罐)。

【0038】

<性能評價>

[薄膜結晶化度測定]

使用拉曼光譜光度計(Thermo Fisher Scientific公司製DXR2xi)，測定實施例1～實施例6、比較例1～比較例3之被覆了樹脂之鋼罐的側壁部之內面側薄膜的拉曼光譜，由拉曼位移 $1670\sim 1780\text{cm}^{-1}$ 之範圍的最大波峰之半高寬與藉由密度梯度管法的聚酯薄膜之結晶化度的相關性，求出結晶化度。測定高度係設為自罐底起罐高的80%位置，膜厚方向之測定部位係設為薄膜膜厚的40～60%之位置。在圖1顯示測定部位之示意圖。

【0039】

[升溫所致之薄膜收縮量測定]

將實施例1～實施例6、比較例1～比較例3之被覆了樹脂之鋼罐的軋壓 45° 方向之側壁部浸漬於稀鹽酸而使基材溶解，分離內面側薄膜後，將罐體圓周方向作為寬度方向，切出寬度5mm的薄膜。測定部位係以相對於罐高而言之中央位置成為中心的方式，將高度方向之初期標點間距離設為20mm而進行取樣。使用熱機械分析裝置(Seiko Instruments股份有限公司製EXSTAR6000系列之熱・應力・形變測定裝置DS6100)，測定將薄膜以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 從 23°C 升溫至 130°C 時的薄膜之高度方向之收縮量。在圖2顯示測定部位之示意圖。

此外，薄膜收縮率係由下述式(2)算出。

薄膜收縮率(%)=(S/H)×100...(2)

式中，S表示130°C升溫時之薄膜收縮量(mm)，H表示罐高(mm)。

【0040】

薄膜收縮率係利用以下基準進行評價。

○：小於10%

×：10%以上

【0041】

[殺菌釜瑕疵分層評價]

在自實施例1～實施例6、比較例1～比較例3之被覆了樹脂之鋼罐的罐體側壁部之罐上端起10mm高度，朝圓周方向以到達基材的深度對內面側薄膜賦予瑕疵，在填充水並捲封罐蓋後，在130°C下進行80分鐘的殺菌釜處理，評價有無來自殺菌釜處理後的罐內面之瑕疵的剝離。

【0042】

殺菌釜瑕疵分層係利用以下基準進行評價。

◎：無剝離

○：有細微剝離(可實用等級)

×：有大量剝離(不可實用等級)

【0043】

[耐衝擊性・屏障性評價(模擬液)]

在實施例1～實施例6、比較例1～比較例3之被覆了樹脂之鋼罐，填充模擬液(溶解了0.5%的乙酸及1.0%的食鹽之水溶液)，捲封罐蓋而密封，在130°C下進行80分鐘的殺菌釜處理，在1天後，從25mm的高度使具有直徑74mm的球面之

1kg的金屬塊自上方掉落於軋壓90°方向的罐體側壁下部，賦予衝擊而賦予凹陷(凹痕)後，在37°C下保管1個月。

耐衝擊性係觀察罐體側壁施加衝擊之部分(凹部)的腐蝕狀態而評價。屏障性係觀察未施加衝擊之部分(側壁普通部)、罐鉤半徑部(BHR部，罐的開口部中在捲封時最彎折之部分)、及罐底的腐蝕狀態而評價。

【0044】

耐衝擊性及屏障性係利用以下基準進行評價。

◎：無腐蝕

○：有細微腐蝕(可實用等級)

×：有大量腐蝕(不可實用等級)

【0045】

[180°剝離強度測定]

使用總引伸比為2.2的實施例1～實施例5、比較例1及比較例4之被覆了樹脂之鋼罐而評價薄膜之密合性。如圖3所示，在罐體側壁部的分別軋壓0°方向、軋壓45°方向、軋壓90°方向之位置，以測定起始位置成為自罐上端起12mm的方式切出而製作試驗片。利用拉伸試驗機測定以5mm/min的拉伸速度朝180°方向自基材剝離聚酯薄膜時之測定寬度15mm左右的剝離強度(peel strength)，算出軋壓0°方向、軋壓45°方向、軋壓90°方向的最大剝離強度之平均值。

【0046】

此外，剝離強度係利用以下基準進行評價。

◎：拉伸試驗機的最大剝離強度之平均值為8.0N/15mm以上

○：拉伸試驗機的最大剝離強度之平均值為6.5N/15mm以上小於8.0N/15mm

×：拉伸試驗機的最大剝離強度之平均值小於6.5N/15mm

【0047】

[蒸煮分層評價]

在實施例1～實施例5、比較例1及比較例4之被覆了樹脂之鋼罐中，仿照蒸煮步驟，在空罐的狀態下在100℃進行50分鐘的殺菌釜處理，評價有無凸緣部之薄膜剝離。

【0048】

蒸煮分層係利用以下基準進行評價。

○：無凸緣部剝離

×：有凸緣部剝離(不可實用等級)

【0049】

[耐衝擊性・屏障性評價(實際內容物)]

在實施例3及實施例7～實施例10之被覆了樹脂之鋼罐，分別填充市售的沙拉醬鮭魚作為含有乙酸的內容物、市售的鮭魚調味作為高鹽分濃度內容物，將另外準備的鋁製易開蓋(EOE)雙重捲封而密封，在120℃下進行60分鐘的殺菌釜處理，利用上述方法賦予凹痕後，在37℃下保管12個月。觀察側壁凹部、側壁普通部、BHR部、及罐底部的腐蝕狀態，將評價耐衝擊性及屏障性之結果示於表3。

【0050】

耐衝擊性及屏障性係利用以下基準進行評價。

◎：無腐蝕

○：有細微腐蝕

×：有大量腐蝕(不可實用等級)

【0051】

(實施例1～實施例5)

將利用上述引伸加工・再引伸加工而作成總引伸比2.2之引伸罐，利用高頻加熱裝置而以加熱時間0.40秒、罐體側壁部之外表面的到達溫度分別成為160℃、170℃、180℃、190℃、200℃的方式進行後加熱，製作實施例1～實施例5之樣品(被覆了樹脂之鋼罐)。

【0052】

(實施例6)

又，利用引伸加工・再引伸加工而製作總引伸比1.7的引伸罐，利用高頻加熱裝置而以加熱時間0.40秒、罐體側壁部之外表面的到達溫度成為180℃的方式進行後加熱，製作實施例6之樣品。

【0053】

(比較例1)

除了未進行後加熱以外，與實施例1同樣地製作比較例1之樣品。

【0054】

(比較例2)

除了以罐體側壁部之外表面的到達溫度成為210℃的方式進行後加熱以外，與實施例1同樣地製作比較例2之樣品。

【0055】

(比較例3)

除了未進行後加熱以外，與實施例6同樣地製作比較例3之樣品。

【0056】

(比較例4)

除了以罐體側壁部之外表面的到達溫度成為150℃的方式進行後加熱以外，與實施例1同樣地製作比較例4之樣品。

【0057】

將在實施例1～實施例6及比較例1～比較例3之被覆了樹脂之鋼罐進行殺菌釜瑕疵分層評價、耐衝擊性及屏障性評價(模擬液)之結果示於表1。

【0058】

[表1]

	疊層後之殘存BO率(%)	總引伸比	後加熱溫度(高頻)	罐體側壁部結晶化度(%)	薄膜收縮率	耐分層性評價	模擬液耐蝕性評價			
						殺菌釜瑕疵分層	耐衝擊性	屏障性		
							側壁凹部	側壁普通部	BHR部	罐底部
實施例1	72	2.2	160℃	43.5	○	○	○	◎	◎	◎
實施例2	72	2.2	170℃	43.3	○	◎	○	◎	◎	◎
實施例3	72	2.2	180℃	44.9	○	◎	○	◎	◎	◎
實施例4	72	2.2	190℃	47.0	○	◎	○	◎	◎	◎
實施例5	72	2.2	200℃	45.0	○	◎	○	◎	◎	◎
實施例6	70	1.7	180℃	46.5	○	◎	○	◎	◎	◎
比較例1	72	2.2	無	35.3	×	×	○	○	◎	◎
比較例2	72	2.2	210℃	15.6	○	◎	○	×	◎	◎
比較例3	70	1.7	無	46.3	×	×	○	○	◎	◎

【0059】

藉由表1，明示了：實施例1～實施例6之被覆了樹脂之鋼罐，其耐分層性、耐衝擊性及屏障性優異。實施例2～實施例6之被覆了樹脂之鋼罐尤其耐分層性優異。

【0060】

在比較例1及比較例3中，耐分層性不充分。無後加熱步驟的比較例1及比較例3，與有後加熱步驟的實施例1～實施例6之任一者比較，薄膜收縮率皆較大，因此認為：藉由因引伸加工・再引伸加工而形成於內面薄膜之殘留應力，因殺菌釜殺菌而朝罐體側壁部高度方向薄膜收縮之力大於被覆了聚酯樹脂之層與基材之密合力，因此耐分層性低劣。

【0061】

在比較例2中，罐體側壁部之屏障性不充分。茲認為後加熱溫度高的比較例2對於內容物的屏障性降低之主要原因如下：罐體側壁部之結晶化度極小，泛用組成的聚酯樹脂被覆所具有之雙軸配向結晶大量消失。

【0062】

將上述實施例1～實施例5、比較例1及比較例4之罐體側壁部剝離強度、蒸煮分層評價結果示於表2。

【0063】

[表2]

	疊層後之殘存 BO率(%)	總引伸比	後加熱溫度 (高頻)	罐體側壁部 剝離強度 (N/15mm)	蒸煮分層 評價
實施例1	72	2.2	160°C	○	○
實施例2	72	2.2	170°C	◎	○
實施例3	72	2.2	180°C	◎	○
實施例4	72	2.2	190°C	◎	○
實施例5	72	2.2	200°C	◎	○
比較例1	72	2.2	無	×	×
比較例4	72	2.2	150°C	×	×

【0064】

藉由表2，明示了藉由高頻加熱提升剝離強度。在160°C以上的加熱下可得到6.5N/15mm以上的剝離強度。又，在170°C以上的加熱下尤其可確認到剝離強度之大幅增加。

【0065】

又，藉由蒸煮分層評價結果，可確認到：剝離強度低的比較例1及比較例4因為發生凸緣部之分層而不可實用。

【0066】

(實施例7～實施例10)

除了將疊層後之殘存BO率分別設為87%、57%、47%、33%以外，與實施例3同樣地製作實施例7～實施例10之樣品。

【0067】

(比較例5～比較例6)

除了將疊層後之殘存BO率分別設為25%、96%以外，與實施例3同樣地製作比較例5～比較例6之樣品。

【0068】

將在上述實施例3及實施例7～實施例10、比較例5～比較例6進行耐衝擊性及屏障性評價(實際內容物)之結果示於表3。

【0069】

[表3]

	疊層後之殘存BO率(%)	總引伸比	後加熱溫度(高頻)	實際內容物耐蝕性評價							
				沙拉醬鮭魚				鮭魚調味			
				耐衝擊性	屏障性			耐衝擊性	屏障性		
					側壁凹部	側壁普通部	BHR部		罐底部	側壁凹部	側壁普通部
實施例7	87	2.2	180℃	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
實施例3	72	2.2	180℃	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
實施例8	57	2.2	180℃	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
實施例9	47	2.2	180℃	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
實施例10	33	2.2	180℃	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
比較例5	25	2.2	180℃	×	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎
比較例6	96	2.2	180℃	○	×	×	◎	○	×	×	◎

【0070】

藉由表3，明示了：在實施例3及實施例7～實施例10之無縫罐中，耐衝擊性及屏障性優異。

【0071】

在殘存BO率為25%的比較例5中，可確認到在凹部的腐蝕。

又，在殘存BO率為96%的比較例6中，可確認到罐體側壁部的腐蝕，茲認為其原因係在製罐步驟中，薄膜加工密合性不足。

【0072】

因此，從耐衝擊性及屏障性的觀點來看，茲認為被覆了樹脂之鋼板的殘存BO率係以30～90%為理想範圍。

[產業上之可利用性]

【0073】

本發明之被覆了樹脂之鋼罐，即使是具有由經濟性優異的泛用組成之雙軸延伸聚酯樹脂薄膜構成的內面樹脂被覆之無縫罐，樹脂被覆之密合性亦優異，具有優異的耐蝕性，因此可理想地使用作為填充鹽分濃度高的腐蝕性強的內容物、或交付蒸煮之魚、米飯、或者需要殺菌釜殺菌的內容物之容器。

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種被覆了樹脂之鋼罐，其特徵為：將至少成為罐內面的面被覆了雙軸延伸聚酯薄膜且成為罐外面的面有塗裝及/或印刷之被覆了樹脂之鋼板予以引伸加工或引伸・再引伸加工而成，

罐內面側側壁部中的雙軸延伸聚酯薄膜之結晶化度為42~52%，且罐內面側側壁部中的雙軸延伸聚酯薄膜之以5°C/分的升溫速度從23°C升溫至130°C時的罐高方向之收縮量小於罐高的10%。

【第2項】

如請求項1之被覆了樹脂之鋼罐，其中該被覆了樹脂之鋼板中的雙軸延伸聚酯薄膜之雙軸配向殘存率(殘存BO率)在30~90%之範圍。

【第3項】

如請求項1或2之被覆了樹脂之鋼罐，其中罐內面側側壁部中的雙軸延伸聚酯薄膜之剝離強度為6.5N/15mm以上。

【第4項】

一種被覆了樹脂之鋼罐之製造方法，係將鋼板之至少成為罐內面的面被覆了雙軸延伸聚酯薄膜且鋼板之成為罐外面的面有塗裝及/或印刷之被覆了樹脂之鋼板予以引伸加工或引伸・再引伸加工後，進行後加熱而形成被覆了樹脂之鋼罐，其特徵為：

該後加熱時之加熱溫度在160~200°C之範圍，且加熱時間為1.50秒以下。

【第5項】

如請求項4之被覆了樹脂之鋼罐之製造方法，其中該後加熱係藉由高頻加熱而加熱罐側壁部。

【第6項】

如請求項4或5之被覆了樹脂之鋼罐之製造方法，其中該被覆了樹脂之鋼板中的雙軸延伸聚酯薄膜之雙軸配向殘存率(殘存BO率)在30~90%之範圍。

【第7項】

如請求項4或5之被覆了樹脂之鋼罐之製造方法，其中該引伸加工或引伸・再引伸加工中的總引伸比在1.5~2.5之範圍。

【發明圖式】

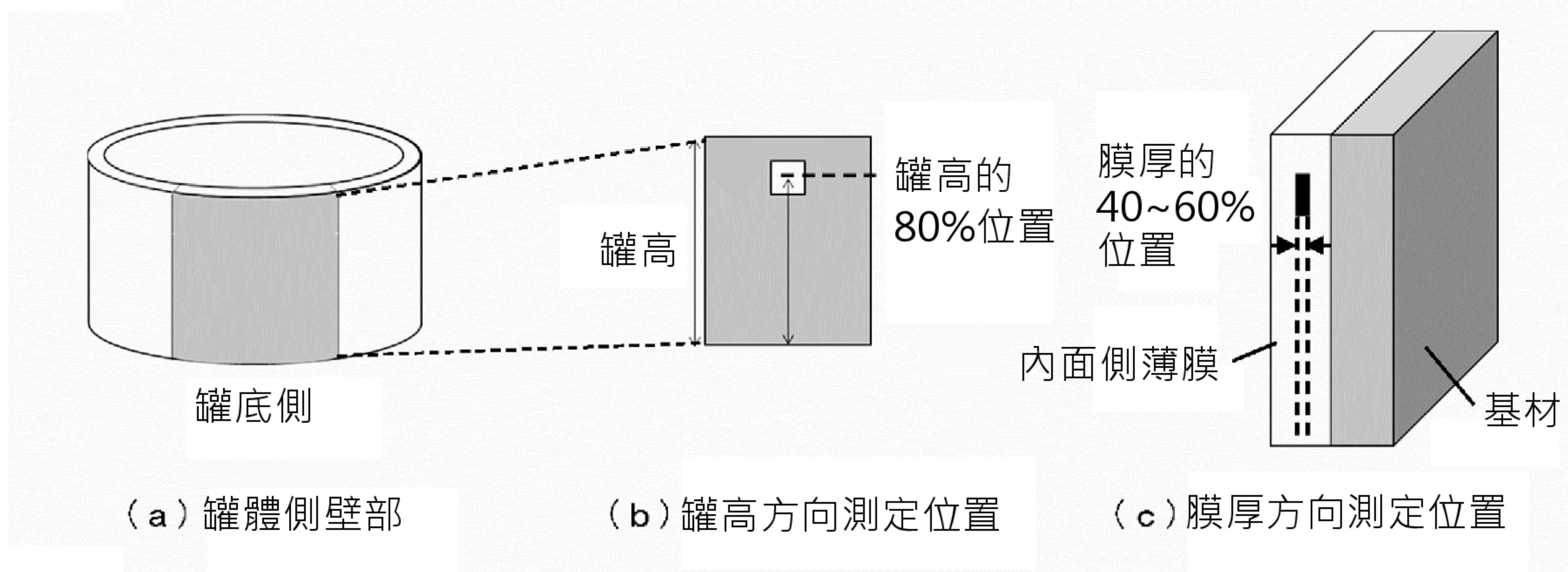


圖 1

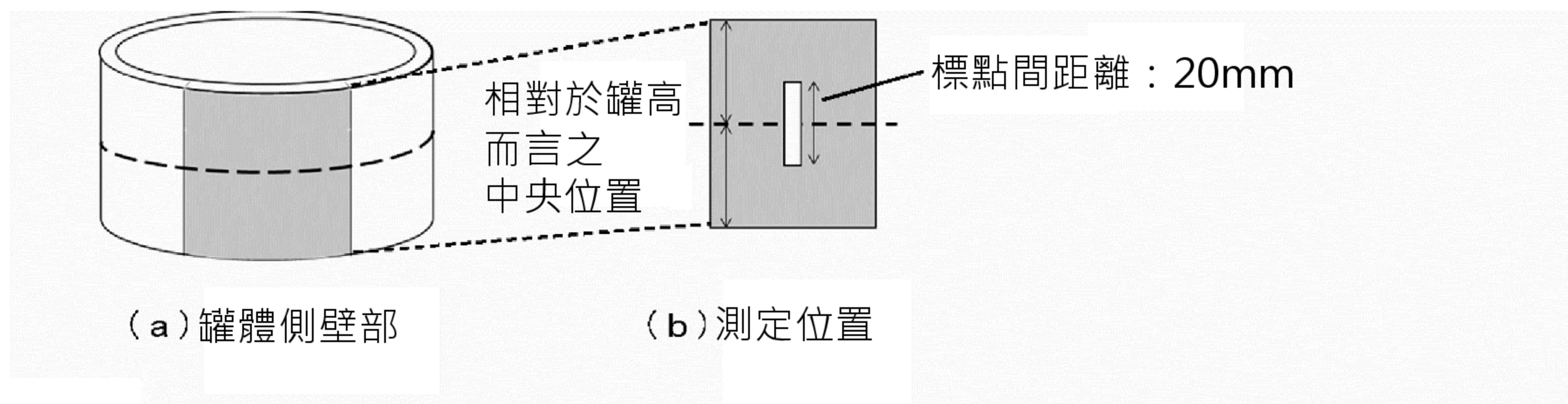


圖 2

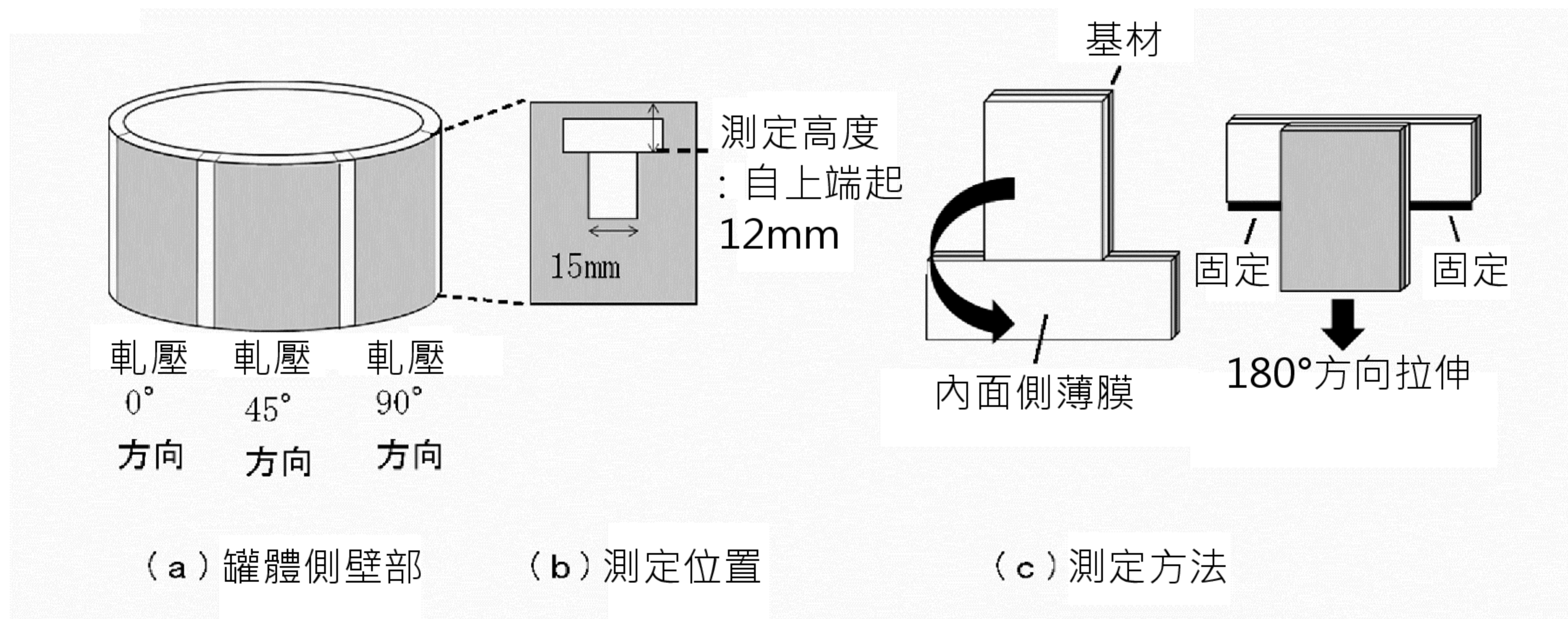


圖 3