



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I880490 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 04 月 11 日

(21)申請案號：112146181

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 29 日

(51)Int. Cl. : **B32B15/08 (2006.01)****B32B27/20 (2006.01)****B21D51/26 (2006.01)****B21D51/18 (2006.01)**

(30)優先權：2023/01/23 日本

2023-008363

(71)申請人：日商杰富意鋼鐵股份有限公司 (日本) JFE STEEL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：河合佑哉 KAWAI, YUYA (JP)；吉田安秀 YOSHIDA, YASUhide (JP)

(74)代理人：卓俊傑；鮑亞嵐；卓孟儀

(56)參考文獻：

TW 201928118A

US 2021/0189117A1

WO 2021/182256A1

審查人員：羅玉山

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：2 共 35 頁

(54)名稱

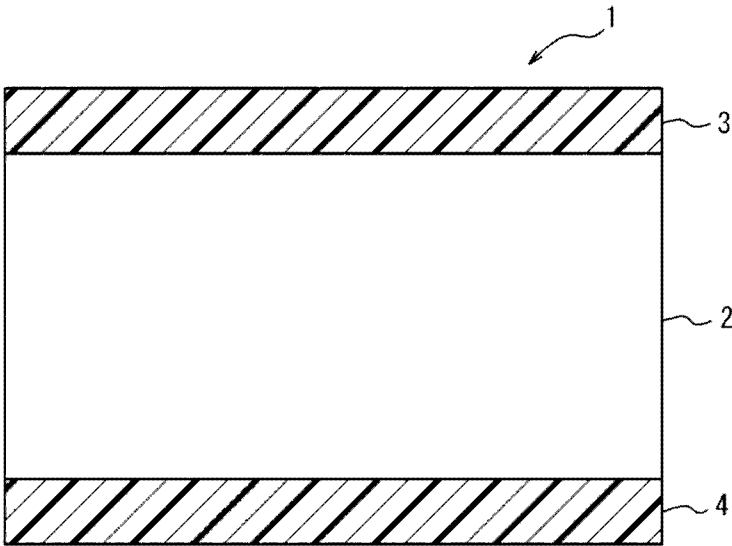
樹脂被覆金屬板、二片罐以及樹脂被覆金屬板的製造方法

(57)摘要

本發明提供一種抑制外觀缺陷及平滑性的降低、加工性及加工後密接性優異的樹脂被覆金屬板。本發明的樹脂被覆金屬板 1 於金屬板 2 的至少單面包括相對於所有樹脂含有 90 質量%以上的聚酯樹脂的樹脂被覆層 3、樹脂被覆層 4，所述樹脂被覆金屬板中，所述樹脂被覆層的結晶量為 15%以下，所述樹脂被覆層表面的算術平均高度 Sa 為 0.30 μm 以下，所述樹脂被覆層含有 8 質量%以上且 30 質量%以下的二氧化鈦，藉由 X 射線光電子分光測定進行元素分析後的所述樹脂被覆層與所述金屬板的界面處的 Ti 檢測量為 2 原子%以下。

指定代表圖：

- 符號簡單說明：
- 1:樹脂被覆金屬板
 - 2:金屬板
 - 3:樹脂被覆層
 - 4:樹脂被覆層



【圖1】



I880490

【發明摘要】

【中文發明名稱】樹脂被覆金屬板、二片罐以及樹脂被覆金屬板的製造方法

【中文】

本發明提供一種抑制外觀缺陷及平滑性的降低、加工性及加工後密接性優異的樹脂被覆金屬板。本發明的樹脂被覆金屬板 1 於金屬板 2 的至少單面包括相對於所有樹脂含有 90 質量%以上的聚酯樹脂的樹脂被覆層 3、樹脂被覆層 4，所述樹脂被覆金屬板中，所述樹脂被覆層的結晶量為 15%以下，所述樹脂被覆層表面的算術平均高度 Sa 為 0.30 μm 以下，所述樹脂被覆層含有 8 質量%以上且 30 質量%以下的二氧化鈦，藉由 X 射線光電子分光測定進行元素分析後的所述樹脂被覆層與所述金屬板的界面處的 Ti 檢測量為 2 原子%以下。

【指定代表圖】圖 1。

【代表圖之符號簡單說明】

1:樹脂被覆金屬板

2:金屬板

3:樹脂被覆層

4:樹脂被覆層

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】樹脂被覆金屬板、二片罐以及樹脂被覆金屬板的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種包括樹脂被覆層的樹脂被覆金屬板、二片罐以及樹脂被覆金屬板的製造方法。

【先前技術】

【0002】 先前，於用作金屬容器的原材料的無錫鋼(Tin Free Steel: TFS)或鋁等金屬板中，使用實施了以提高耐腐蝕性為目的的塗裝的塗裝金屬板。但是，塗裝金屬板的製造中於塗裝/烘焙步驟複雜、生產性低的基礎上，需要大量的處理時間，進而會排出大量的溶劑及二氧化碳，因此存在環境負荷大的課題。

【0003】 為解決該些問題，作為代替塗裝金屬板的材料，開發了於經加熱的金屬板表面積層熱塑性樹脂膜而成的樹脂被覆金屬板，目前以飲料罐或食物罐等為中心於工業上廣泛使用。

【0004】 金屬容器一般而言大致分為二片罐(two-piece can)與三片罐。所謂二片罐是包括與罐底成為一體的罐體和蓋體這兩個部分的金屬容器。另一方面，所謂三片罐是包括罐身、上蓋、及底蓋這三個部分的金屬容器。二片罐由於不具有焊接部，因此外觀美麗。另一方面，對於用作二片罐的原材料的金屬板，一般而言要求高的加工度。另外，由於伴隨製罐加工技術的發展的高加工度化，

於面向二片罐的樹脂被覆金屬板中產生於製罐加工後的熱處理時於樹脂被覆層可能產生外觀上的缺陷（表面粗化）的新的課題。

【0005】 關於二片罐揭示如下技術：將樹脂被覆金屬板作為原材料，利用拉深加工法或拉深減薄（Draw and Ironing，DI）加工法等來製造罐體（專利文獻 1～專利文獻 2）。另外，為了抑制於製罐加工後的熱處理時於樹脂被覆層產生的表面粗化，提出了控制樹脂被覆層的結晶量的技術（專利文獻 3）。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0006】 [專利文獻 1]日本專利特開平 04-091825 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2004-148324 號公報

[專利文獻 3]國際公開第 2013/030972 號

【發明內容】

【0007】 [發明所欲解決之課題]

專利文獻 1～專利文獻 2 中記載的技術是與二片罐製造相關的基礎技術。但是，由於伴隨製罐加工技術的發展的高加工度化，亦產生於製罐加工後的熱處理時於樹脂被覆層產生的表面粗化等新的課題，用於二片罐製造的樹脂被覆金屬板的性能的控制變得更重要。

【0008】 根據專利文獻 3 中記載的技術，可抑制於製罐加工後的熱處理時於樹脂被覆層產生的表面粗化。然而，被覆時至表面為止達到高溫的樹脂被覆層被層壓輥按壓，有樹脂被覆層表面的平滑

性降低之虞，就所述方面而言有改善的餘地。

【0009】 本發明是鑒於所述情況而完成。即，本發明的目的在於抑制於製罐加工後的熱處理時於樹脂被覆金屬板的樹脂被覆層產生的外觀上的缺陷（表面粗化），並且抑制於被覆時樹脂被覆層表面的平滑性降低。另外，目的在於藉此提供一種具有平滑且美麗的外觀、加工性及加工後的樹脂被覆層的密接性優異的樹脂被覆金屬板。

[解決課題之手段]

【0010】 樹脂被覆層的表面粗化是藉由樹脂被覆層於至表面為止達到高溫的狀態下被層壓輥按壓而產生。本發明者等人重複努力研究，結果發現了以下情況。實施於低溫下將樹脂被覆層被覆於金屬板上之後於超過樹脂被覆層的熔點的溫度下實施極短時間的熱處理的兩階段的處理，藉此可抑制於製罐加工後的熱處理時於樹脂被覆層產生的外觀上的缺陷（表面粗化）。而且，能夠提供具有樹脂被覆層表面的平滑且美麗的外觀的樹脂被覆金屬板。

【0011】 另外，藉由降低樹脂被覆層的結晶度，可減少於加工時導入的殘留應力。除此以外，藉由減少存在於金屬板與樹脂被覆層的密接界面的無機添加材量，可獲得加工性及加工後的樹脂被覆層的密接性優異的樹脂被覆金屬板。

【0012】 基於所述見解而完成的本發明的主旨結構如以下般。

【0013】 [1]一種樹脂被覆金屬板，於金屬板的至少單面包括相對於所有樹脂含有 90 質量%以上的聚酯樹脂的樹脂被覆層，所述樹

脂被覆金屬板中，

所述樹脂被覆層的結晶量為 15%以下，

所述樹脂被覆層的表面的算術平均高度 Sa 為 0.30 μm 以下，

所述樹脂被覆層含有 8 質量%以上且 30 質量%以下的二氧化鈦，

藉由 X 射線光電子分光測定進行元素分析後的所述樹脂被覆層與所述金屬板的界面處的 Ti 檢測量為 2 原子%以下。

【0014】 [2]如[1]所述的樹脂被覆金屬板，其中藉由 X 射線光電子分光測定進行元素分析後的所述樹脂被覆層的表面的 Ti 檢測量為 2 原子%以下。

【0015】 [3]如[1]或[2]所述的樹脂被覆金屬板，其中所述樹脂被覆層具有包含與所述金屬板相接的第一層和位於所述第一層上的第二層的多層結構，

所述第一層具有 2 μm 以上的厚度，且含有 2 質量%以下的二氧化鈦。

【0016】 [4]如[3]所述的樹脂被覆金屬板，其中所述樹脂被覆層具有更包含位於所述第二層上且形成所述樹脂被覆層的表面的第三層的多層結構，

所述第三層具有 2 μm 以上的厚度，且含有 2 質量%以下的二氧化鈦。

【0017】 [5]如[1]至[4]中任一項所述的樹脂被覆金屬板，其中所述樹脂被覆層含有 0.010 質量%以上且 1.0 質量%以下的蠟。

【0018】 [6]一種二片罐，使用如[1]至[5]中任一項所述的樹脂被覆金屬板而成，且所述樹脂被覆層位於外表面側。

【0019】 [7]一種樹脂被覆金屬板的製造方法，準備熱塑性樹脂膜，所述熱塑性樹脂膜具有包含具有 $2\ \mu\text{m}$ 以上的厚度且含有 2 質量%以下的二氧化鈦的第一層和與所述第一層相接的第二層的多層結構，作為整體含有 8 質量%以上且 30 質量%以下的二氧化鈦，相對於所有樹脂含有 90 質量%以上的聚酯樹脂，

將所述熱塑性樹脂膜以使所述第一層與所述金屬板接觸的方式壓接於加熱至（所述熱塑性樹脂膜的熔點 -40°C ）以上且（所述熱塑性樹脂膜的熔點 $+5^{\circ}\text{C}$ ）以下的金屬板的至少單面，

將所述金屬板以 0.5 秒以上且 1.5 秒以下升溫至（所述熱塑性樹脂膜的熔點 $+5^{\circ}\text{C}$ ）以上且（所述熱塑性樹脂膜的熔點 $+30^{\circ}\text{C}$ ）以下的熱處理溫度，於所述熱處理溫度下保持 0.5 秒以上且 1.5 秒以下後進行冷卻，獲得樹脂被覆金屬板。

【0020】 [8]如[7]所述的樹脂被覆金屬板的製造方法，其中所述熱塑性樹脂膜具有與所述第二層相接的第三層，第三層具有 $2\ \mu\text{m}$ 以上的厚度，且含有 2 質量%以下的二氧化鈦。

[發明的效果]

【0021】 藉由本發明，可抑制於製罐加工後的熱處理時於樹脂被覆金屬板的樹脂被覆層產生的外觀上的缺陷（表面粗化），並且可抑制於被覆時樹脂被覆層表面的平滑性降低。而且，可提供一種具有平滑且美麗的外觀、且亦兼具加工性及加工後的樹脂被覆層的

密接性的樹脂被覆金屬板。

【圖式簡單說明】

【0022】

圖 1 是表示樹脂被覆金屬板的一例的剖面的圖。

圖 2 是表示包括三層結構的樹脂被覆層的樹脂被覆金屬板的一例的剖面的圖。

【實施方式】

【0023】 以下，對本發明的樹脂被覆金屬板的製造方法的實施形態進行說明。再者，以下說明的實施形態是將本發明具體化的一例，並不以其具體例限定本發明的結構。

【0024】 本發明的樹脂被覆金屬板是於金屬板的至少單面包括相對於所有樹脂含有 90 質量%以上的聚酯樹脂的樹脂被覆層的樹脂被覆金屬板，其特徵在於，所述樹脂被覆層的結晶量為 15%以下，所述樹脂被覆層表面的算術平均高度 Sa 為 0.30 μm 以下，所述樹脂被覆層含有 8 質量%以上且 30 質量%以下的二氧化鈦，藉由 X 射線光電子分光測定進行元素分析後的所述樹脂被覆層與所述金屬板的界面處的 Ti 檢測量為 2 原子%以下。

【0025】 藉由本發明，可抑制於製罐加工後的熱處理時於樹脂被覆金屬板的樹脂被覆層產生的外觀上的缺陷（表面粗化），並且可抑制被覆時樹脂被覆層表面的平滑性降低。而且，可提供具有平滑且美麗的外觀的樹脂被覆金屬板。進而，可提供減少製罐加工後的殘留應力、樹脂被覆層的加工性及加工後的密接性優異的樹脂被

覆金屬板。

【0026】圖 1 中表示一實施形態的樹脂被覆金屬板 1 的剖面的一例。圖 1 所示的樹脂被覆金屬板 1 於金屬板 2 的表面側設置有樹脂被覆層 3，於金屬板 2 的背面側設置有樹脂被覆層 4。再者，樹脂被覆層亦可僅設置於金屬板 2 的單面上。設置於金屬板 2 的表面側的樹脂被覆層 3、及設置於金屬板 2 的背面側的樹脂被覆層 4 分別於製罐加工後位於二片罐的外表面側及內表面側。樹脂被覆層 3、樹脂被覆層 4 的至少一者是含有二氧化鈦的樹脂被覆層。

【0027】 [金屬板]

首先，對金屬板進行說明。作為樹脂被覆金屬板的金屬板，可使用廣泛用於罐用材料的鋼板及鋁板等。

【0028】作為金屬板，就於蒸煮殺菌等高溫濕潤環境下的樹脂密接性的觀點而言，特佳為無錫鋼 (Tin Free Steel: TFS)。作為 TFS，不受金屬鉻層及鉻氧化物層的附著量的特別限定，但較佳為於表面具有附著量為 50 mg/m^2 以上且 200 g/m^2 以下的金屬鉻層、以及其上的金屬鉻換算的附著量為 3 mg/m^2 以上且 30 g/m^2 以下的鉻氧化物層。

【0029】金屬板的種類只要可成形為目標形狀，則並無特別限定，較佳為以下所示的成分組成及製法的鋼板。

(1) 使用 C (碳) 量超過 0.003 質量%且為 0.10 質量%以下的低碳鋼，並藉由連續退火進行再結晶退火而獲得的鋼板。

(2) 使用 C 量超過 0.003 質量%且為 0.10 質量%以下的低碳

鋼，並藉由連續退火進行再結晶退火及過時效處理而獲得的鋼板。

(3) 使用 C 量超過 0.003 質量%且為 0.10 質量%以下的低碳鋼，並藉由箱式退火進行再結晶退火而獲得的鋼板。

(4) 使用 C 量超過 0.003 質量%且為 0.10 質量%以下的低碳鋼，並藉由連續退火或箱式退火進行再結晶退火後，進行二次冷軋 (DR (Double Reduced) 軋製) 而獲得的鋼板。

(5) 使用於 C 量為 0.003 質量%以下的極低碳鋼中添加了 Nb、Ti 等將固溶的 C 固定的元素的無間隙原子 (Interstitial Free, IF) 鋼，並藉由連續退火進行再結晶退火而獲得的鋼板。

【0030】 金屬板的機械特性只要可成形為目標形狀即可，並無特別限定。為了不損害加工性且保持充分的罐體強度，較佳為使用屈服點 (Yield Point: YP) 為 220 MPa 以上且 580 MPa 以下者。另外，關於塑性各向異性的指標即蘭克福特值 (Lankford value) (r 值)，較佳為 0.8 以上。進而，關於 r 值的面內各向異性 Δr ，較佳為其絕對值為 0.7 以下。

【0031】 金屬板的成分組成並無特別限定，例如亦可使用含有 Si、Mn、P、S、Al、及 N 等成分元素的鋼板。Si 含量較佳為 0.001 質量%以上，另外較佳為 0.1 質量%以下。Mn 含量較佳為 0.01 質量%以上，另外較佳為 0.6 質量%以下。P 含量較佳為 0.002 質量%以上，另外較佳為 0.05 質量%以下。S 含量較佳為 0.002 質量%以上，另外較佳為 0.05 質量%以下。Al 含量較佳為 0.005 質量%以上，另外較佳為 0.100 質量%以下。N 含量較佳為 0.0005 質量%以上，

另外較佳為 0.020 質量%以下。另外，成分組成可更含有 Ti、Nb、B、Cu、Ni、Cr、Mo、及 V 等其他成分。就確保耐腐蝕性等的觀點而言，該些成分元素的含量較佳為設為合計 0.02 質量%以下。

【0032】 金屬板的板厚並無特別限定，例如可為 0.10 mm 以上，另外可為 0.50 mm 以下。

【0033】 [樹脂被覆層的成分組成]

樹脂被覆金屬板於所述金屬板的至少單面包括以聚酯樹脂為主要成分的樹脂被覆層。樹脂被覆層設為所構成的樹脂中的聚酯樹脂的比例以固體成分換算計為 90 質量%以上。於樹脂被覆層中包含無機添加材（無機顏料等）的情況下，設為除去該些無機添加材的重量後的樹脂中的聚酯樹脂的比例為 90 質量%以上。

【0034】 聚酯樹脂設為包含二羧酸單元與二醇單元的聚合物。

【0035】 作為二羧酸單元，可使用自如下衍生的單元：對苯二甲酸、間苯二甲酸、萘二羧酸、二苯基二羧酸、二苯基砒二羧酸、二苯氧基乙烷二羧酸、5-鈉磺基間苯二甲酸、鄰苯二甲酸等芳香族二羧酸；乙二酸、丁二酸、己二酸、癸二酸、二聚物酸、馬來酸、富馬酸等脂肪族二羧酸；環己烷二羧酸等脂環式二羧酸；及對羥基苯甲酸等羥基羧酸。

【0036】 聚酯樹脂較佳為包含 90 mol%以上的二羧酸單元中的對苯二甲酸單元。若聚酯樹脂中包含的二羧酸單元中對苯二甲酸單元為 90 mol%以上，則對於連續製罐加工時的摩擦熱確保充分的耐熱性，可獲得更穩定的成形性及被覆性。

【0037】 作為二醇單元，可使用自如下衍生的單元：乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、新戊二醇等脂肪族二醇；環己烷二甲醇等脂環式二醇；雙酚 A、雙酚 S 等芳香族二醇；二乙二醇等。

【0038】 再者，所述二羧酸及二醇可於不損及耐熱性及加工性的範圍內併用多個。

【0039】 於樹脂被覆層的至少一者中，二氧化鈦的含量設為 8 質量%以上且 30 質量%以下。於二氧化鈦的含量未滿 8 質量%的情況下，無法充分地遮蔽基底金屬，另外於超過 30 質量%的情況下，樹脂被覆層的加工性受損。即，若二氧化鈦含量為所述規定的範圍內，則能夠遮蔽基底金屬，並且能夠增加印刷的清晰度，可獲得白色且良好的外觀，亦不會損及樹脂被覆層的加工性。除可例示二氧化鈦以外，作為白色顏料，可例示氧化鋁、碳酸鈣、硫酸鋇等，但二氧化鈦的著色力強，於罐成形後亦可確保良好的外觀性。特別是金紅石酸型且純度為 90 質量%以上的二氧化鈦與樹脂材料混合時的分散性更優異，因此較佳。樹脂被覆層的二氧化鈦的含量較佳為設為 10 質量%以上。另外，樹脂被覆層的二氧化鈦的含量較佳為設為 22 質量%以下。再者，如後述般，於將樹脂被覆層設為多層結構的情況下，將相對於由多層構成的樹脂被覆層整體而言的二氧化鈦的含量設為 8 質量%以上且 30 質量%以下。

【0040】 [樹脂被覆層的結晶量]

樹脂被覆層的結晶量設為 15%以下。藉由將結晶量設為 15%以下，可獲得二片罐的成形所需的高的成形性，可抑制於製罐加工

後的熱處理時於樹脂被覆層產生的外觀上的缺陷（表面粗化）。另外，將結晶量設為低的价值，減少製罐加工後的樹脂被覆層中的殘留應力，藉此於加工後亦可獲得優異的密接性。樹脂被覆層的結晶量較佳為 12%以下，更佳為 10%以下。於樹脂被覆層中包含無機添加材（無機顏料等）的情況下，除去無機添加材的質量後的樹脂材料中的結晶量必須為 15%以下。結晶量的下限並無特別限定，但結晶量可為 1%以上。再者，結晶量如以下所示般，基於藉由熱重量測定所獲得的無機添加材含量、以及藉由示差掃描量熱測定所獲得的結晶化熱量及熔解熱量來算出。此處，所謂無機添加材是指無機顏料及無機顏料以外的添加材中無機系的添加材。

【0041】 無機添加材含量的測定如以下般進行。首先，於室溫下在濃鹽酸（12 mol/L）：蒸餾水=1：1 混合溶液中浸漬樹脂被覆金屬板，溶解金屬板並將樹脂被覆層分離。利用蒸餾水充分清洗分離後的樹脂被覆層後進行真空乾燥，使用熱重量測定裝置，將溫度範圍設為室溫至 800℃，並設為空氣流量 300 mL/分鐘、升溫速度 10℃/分鐘進行熱重量測定。如以下的式（1）所示般，將 800℃下的重量相對於室溫下的重量的比例設為無機添加材含量。

$$\text{無機添加材的含量}[\%]=800^{\circ}\text{C下的重量}[\text{mg}]/\text{室溫下的重量}[\text{mg}]\times 100\cdots (1)$$

【0042】 結晶量的測定如以下般進行。與無機添加材含量的測定同樣地，自樹脂被覆金屬板溶解金屬板並將樹脂被覆層分離加以乾燥。對於乾燥後的樹脂被覆層，使用 TA 儀器（TA Instruments）

公司製造的示差掃描量熱測定裝置（DSCQ100），以 10°C/分鐘的升溫速度自 0°C至 300°C進行測定。根據於 100°C～200°C之間觀測到的發熱峰的面積算出結晶化熱量，根據於 200°C～280°C之間測定的吸熱峰的面積算出熔解熱量。根據所獲得的結晶化熱量與熔解熱量，按照以下的式（2）算出結晶量。再者，關於無機添加材的含量，使用利用所述方法求出的值。

結晶量[%]=（熔解熱量[J/g]-結晶化熱量[J/g]）×100/（100-無機添加材含量[%]）/140.2[J/g]×100…（2）

【0043】 [樹脂被覆層的表面平滑性]

樹脂被覆層表面的算術平均高度 Sa 設為 0.30 μm 以下。於樹脂被覆層表面的算術平均高度 Sa 超過 0.30 μm 的情況下，由於樹脂被覆層表面的粗糙度大，因此於有色的樹脂被覆層的情況下呈現斑紋圖案，於無色的樹脂被覆層的情況下呈現模糊的外觀。樹脂被覆層表面的算術平均高度 Sa 的下限並無特別限定，但該算術平均高度 Sa 較佳為設為 0.10 μm 以上。

【0044】 樹脂被覆層表面的算術平均高度 Sa 藉由使用 3D 形狀測定機的面粗糙度分析來測定。使用基恩士（KEYENCE）製造的單次觸發（one-shot）3D 形狀測定機，以倍率 160 倍對 1.9 mm×1.4 mm 的視場進行形狀測定，藉由面粗糙度分析來算出算術平均高度 Sa。於樹脂被覆金屬板的同一面內的隨機選擇的五處進行測定，將最大值設為該樹脂被覆金屬板的算術平均高度 Sa。

【0045】 由於與製品外觀的相關性高，因此於本發明中使用算術

平均高度 **Sa** 作為表面平滑性的指標。作為算術平均高度，有作為線的算術平均高度的 **Ra** 與作為面的算術平均高度的 **Sa**。於本發明中，藉由使用 **Sa** 作為表面平滑性的指標，不會產生如使用 **Ra** 的情況般起因於測定方向的測定結果的差，可對面整體進行評價。

【0046】再者，此種樹脂被覆層的結晶量及表面平滑性例如藉由後述的製造方法中記載的、於低溫下利用樹脂被覆層被覆金屬板後，於超過熔點的溫度下實施極短時間的熱處理的兩階段的處理來達成。

【0047】 [樹脂被覆層的層結構]

藉由 X 射線光電子分光測定進行元素分析後的樹脂被覆層與金屬板的界面處的 Ti 檢測量設為 2 原子%以下。於樹脂被覆層與金屬板的界面處的 Ti 檢測量超過 2 原子%的情況下，存在於樹脂被覆層與金屬板的界面處的二氧化鈦阻礙金屬板與樹脂被覆層的密接，製罐加工後的樹脂被覆層的密接性不足。較佳為藉由 X 射線光電子分光測定進行元素分析後的樹脂被覆層與金屬板的界面處的 Ti 檢測量為 1 原子%以下。藉由 X 射線光電子分光測定進行元素分析後的樹脂被覆層與金屬板的界面處的 Ti 檢測量的下限並無特別限定，亦可為 0 原子%。藉由 X 射線光電子分光測定進行元素分析後的樹脂被覆層與金屬板的界面處的 Ti 檢測量如後述的實施例中記載般，可利用先前公知的方法來測定。測定較佳為於樹脂被覆金屬板的同一面內的隨機選擇的多個部位進行，將測定結果的平均值設為 Ti 檢測量。隨機選擇的多個部位的數量較佳為考

慮面內的偏差而為五處以上。

【0048】 為了減少存在於樹脂被覆層與金屬板的界面的二氧化鈦的量，有設為於樹脂被覆層的金屬板側具有不含有二氧化鈦量、或含量非常少的層的多層結構的方法。圖 2 中表示具有將第一層 3c、第二層 3b、第三層 3a 依次積層於金屬板 2 上的多層結構的樹脂被覆金屬板。再者，於本發明中第三層 3a 是任意的層。藉由減少位於樹脂被覆層與金屬板的界面的第一層 3c 的二氧化鈦含量，可減少存在於樹脂被覆層與金屬板的界面的二氧化鈦的量。就確保與金屬板的充分的密接性的理由而言，第一層 3c 的層厚較佳為 2 μm 以上，另外就確保膜的良好外觀的理由而言 較佳為 5 μm 以下。另外，第一層 3c 的二氧化鈦的含量較佳為設為 2 質量%以下。

【0049】 另外，藉由 X 射線光電子分光測定進行元素分析後的樹脂被覆層表面的 Ti 檢測量較佳為 2 原子%以下。若 Ti 檢測量為 2 原子%以下，則即便於更嚴格的製罐加工中亦可抑制樹脂被覆層被切削。更佳為藉由 X 射線光電子分光測定進行元素分析後的樹脂被覆層表面的 Ti 檢測量為 1 原子%以下。藉由 X 射線光電子分光測定進行元素分析後的樹脂被覆層表面的 Ti 檢測量的下限並無特別限定，亦可為 0 原子%。

【0050】 藉由 X 射線光電子分光測定進行元素分析後的樹脂被覆層表面的 Ti 檢測量藉由以下的方法來測定。於室溫下於濃鹽酸(12 mol/L)：蒸餾水=1：1 混合溶液中浸漬樹脂被覆金屬板，溶解金屬板並將樹脂被覆層分離。之後，利用蒸餾水充分清洗分離後的樹脂

被覆層後進行真空乾燥。使用 X 射線光電子分光分析裝置 (SSI 製造的 SSX-100)，對乾燥後的樹脂被覆層的與金屬板的界面側進行 X 射線光電子分光測定。X 射線源是使用單色化的 Al 的 $K\alpha$ 射線，於測定區域 $600\ \mu\text{m}\Phi$ 、累計次數 6 次、光電子脫出角 35° 的條件下實施測定。根據藉由測定所獲得的寬掃描光譜進行元素的定量，算出檢測出的元素中的 Ti 的元素比率。對於各試樣於隨機選擇的五處實施測定，將平均值設為藉由 X 射線光電子分光測定進行元素分析後的樹脂被覆層表面的 Ti 檢測量。再者，測定位置相互離開 5 mm 以上進行測定。另外，樹脂被覆金屬板的表面的 Ti 元素比率亦藉由於相同的條件下測定樹脂被覆金屬板的表面來獲得。

【0051】 為了減少存在於樹脂被覆層的表面的二氧化鈦的量，較佳為設為於樹脂被覆層的表面具有不含有二氧化鈦、或二氧化鈦的含量非常少的層的多層結構。例如，只要減少圖 2 所示的第三層 3a 的二氧化鈦的含量即可。第三層 3a 的層厚較佳為 $2\ \mu\text{m}$ 以上，另外較佳為 $5\ \mu\text{m}$ 以下。另外，第三層 3a 的二氧化鈦的含量較佳為設為 2 質量%以下。為了減少所述樹脂被覆層與金屬板的界面、以及樹脂被覆層的表面的二氧化鈦量，較佳為設為於樹脂被覆層的兩面具有二氧化鈦含量少的層 (圖 2 中為第三層 3a 及第一層 3c) 的至少三層結構。

【0052】 出於提高加工時的滑動性的目的，可於至少單面的樹脂被覆層中添加 0.010 質量%以上的蠟，另外亦可添加 1.0 質量%以下的蠟。特別是較佳為於成形後位於金屬容器的外表面側的樹脂

被覆層中添加 0.010 質量%以上且 1.0 質量%以下的蠟。藉由向樹脂被覆層中添加 0.010 質量%以上的蠟，降低加工時的樹脂被覆層表面的摩擦係數，可獲得抑制樹脂被覆層的切削的效果。另一方面，若蠟的添加量為 1.0 質量%以下，則樹脂被覆層成膜更容易，因此蠟的添加量較佳為 1.0 質量%以下。

【0053】 於如所述般樹脂被覆層為多層結構的情況下，有助於樹脂被覆層表面的滑動性的僅僅為添加至樹脂被覆層的表面附近的蠟，因此添加蠟的亦可僅為位於表面的層。另外，於金屬板的兩面設置多層結構的樹脂被覆層的情況下，亦可於將樹脂被覆層的兩面的層設為同一原料等而於樹脂被覆層的金屬板側的層中添加蠟。藉由僅於樹脂被覆層的表面層中添加蠟，可減少於樹脂被覆層整體中所使用的蠟的使用量，可抑制樹脂成本。再者，若位於表面的層和與其鄰接的層的蠟量大不相同，則樹脂物性的差變大，藉此有可能降低層間的密接性。因此，有效果的是於鄰接的層中添加 0.10 質量%以下的微量的蠟。

【0054】 作為蠟，可使用選自聚乙烯及聚丙烯等聚烯烴系蠟及其改質物；棕櫚蠟等天然蠟；聚醯胺系蠟；聚酯系蠟中的至少一種或該些的混合物。

【0055】 另外，亦可於不阻礙本發明的效果的範圍內，視需要於樹脂被覆層中添加抗氧化劑、熱穩定劑、易潤滑劑、結晶成核劑、紫外線吸收劑、抗靜電劑等添加物。另外，為了提高金屬容器的內外表面的美觀，亦可於樹脂被覆層中添加白色顏料以外的著色顏料。

【0056】 樹脂被覆層的厚度並無特別限定，例如可為 6 mm 以上，另外可為 50 mm 以下。

【0057】 若使用所述樹脂被覆金屬板，則可製造具有平滑且美麗的外觀的二片罐。二片罐的製造方法可基於常規方法。於該二片罐中，較佳為樹脂被覆層位於二片罐的外表面側。

【0058】 接下來，對樹脂被覆金屬板的製造方法的一例進行說明。

本發明的樹脂被覆金屬板的製造方法的特徵在於：準備熱塑性樹脂膜，所述熱塑性樹脂膜具有包含具有 2 μm 以上的厚度且含有 2 質量%以下的二氧化鈦的第一層和與所述第一層相接的第二層的多層結構，作為整體含有 8 質量%以上且 30 質量%以下的二氧化鈦，相對於所有樹脂含有 90 質量%以上的聚酯樹脂，

將所述熱塑性樹脂膜以使所述第一層與所述金屬板接觸的方式壓接於加熱至（所述熱塑性樹脂膜的熔點-40°C）以上且（所述熱塑性樹脂膜的熔點+5°C）以下的金屬板的至少單面，

將所述金屬板以 0.5 秒以上且 1.5 秒以下升溫至（所述熱塑性樹脂膜的熔點+5°C）以上且（所述熱塑性樹脂膜的熔點+30°C）以下的熱處理溫度，於所述熱處理溫度下保持 0.5 秒以上且 1.5 秒以下後進行冷卻，獲得樹脂被覆金屬板。

【0059】 於製造本發明的樹脂被覆金屬板時，首先製造成為樹脂被覆層的熱塑性樹脂膜。熱塑性樹脂膜包含熱塑性樹脂及二氧化鈦。作為熱塑性樹脂，如於樹脂被覆層的說明中所述般，可使用相對於所有樹脂含有 90 質量%以上的聚酯樹脂的樹脂。關於添加物

等，於樹脂被覆層的說明中亦如所述般。再者，於製造時含有的二氧化鈦的添加量成為樹脂被覆層中的二氧化鈦含量。

【0060】 熱塑性樹脂膜包含具有 2 μm 以上的厚度且含有 2 質量%以下的二氧化鈦的第一層和與第一層相接的第二層。進而，熱塑性樹脂膜整體含有 8 質量%以上且 30 質量%以下的二氧化鈦，相對於所有樹脂含有 90 質量%以上的聚酯樹脂。另外，熱塑性樹脂膜較佳為具有與第二層相接的第三層的三層結構。第三層較佳為具有 2 μm 以上的厚度，且含有 2 質量%以下的二氧化鈦。

【0061】 再者，樹脂被覆層整體及各樹脂層的厚度藉由以下所示的方法進行測定。將樹脂被覆金屬板切出為約 20 mm×15 mm 的尺寸，於包埋樹脂中實施埋入剖面研磨。進而，藉由截面拋光儀(cross section polisher, CP)進行樹脂被覆金屬板的觀察對象面的剖面研磨。之後，利用場發射掃描電子顯微鏡(field emission scanning electron microscope, FE-SEM)，以 1000 倍～3000 倍的倍率拍攝樹脂被覆金屬板的各樹脂層的剖面照片。藉由對所獲得的剖面照片進行測定，獲得樹脂被覆層整體及各樹脂層的厚度。

【0062】 熱塑性樹脂膜的製造方法並無特別限定，於一例中，可如下般製造。首先，將構成各層的熱塑性樹脂原料及二氧化鈦視需要於加熱及真空下乾燥後投入至相互獨立的擠出機，於擠出機內對熱塑性樹脂進行加熱熔融。將經加熱熔融的熱塑性樹脂經由過濾器流入至不同的流路。可利用過濾器來去除異物及改質後的樹脂。各熱塑性樹脂通過不同的流路被送入積層裝置。作為積層裝

置，可使用進料塊、及多歧管模具。於積層裝置內，利用 T 模將各熱塑性樹脂成形為片狀並噴出，擠出至鑄造鼓等冷卻體上。藉由對擠出的片進行冷卻固化，可獲得具有多層結構的無延伸的熱塑性樹脂膜。

【0063】 就減少樹脂被覆層的表面粗糙度的觀點而言，形成樹脂被覆層的熱塑性樹脂膜較佳為將所述的無延伸膜延伸製成延伸膜。獲得延伸膜的方法並無特別限定，可使用沿膜製膜機的長邊方向或寬度方向延伸而獲得單軸延伸膜的方法；沿長邊方向或寬度方向延伸後沿另一方向延伸而獲得逐次雙軸延伸膜的方法；及沿長邊方向與寬度方向同時延伸而獲得同時雙軸延伸膜的方法等。於獲得逐次雙軸延伸膜的情況下，就質量均勻化及設備的省空間化的觀點而言，較佳為沿無延伸膜的長邊方向延伸後沿寬度方向延伸。

【0064】 繼而，對使用所述熱塑性樹脂膜製造本發明的樹脂被覆金屬板的方法進行記述。利用樹脂膜於低溫下被覆金屬板後，於超過熔點的溫度下實施極短時間的熱處理，藉此可製造兼顧樹脂被覆層的低結晶度與表面平滑性的樹脂被覆金屬板。

【0065】 將所述熱塑性樹脂膜加熱至熔融開始溫度以上，藉由層壓輥壓接於金屬板（熱壓接膜層壓法）。該熱壓接膜層壓法於抑制製造成本的方面、以及可以節能進行生產的方面而言優異。再者，使熱塑性樹脂膜的第一層與金屬板接觸並壓接。

【0066】 作為降低樹脂被覆層的結晶度的方法，有藉由在將樹脂

被覆層被覆於金屬板時使金屬板溫度為高溫來將樹脂被覆層熔解的方法，但該方法難以獲得平滑的表面。因此，於本發明中，實施於低溫下利用熱塑性樹脂膜被覆金屬板後，於超過熔點的溫度下實施極短時間的熱處理的兩階段的處理，藉此製造樹脂被覆金屬板。

【0067】 於將熱塑性樹脂膜壓接於金屬板時，需要控制壓接條件，確保平滑的表面。層壓時藉由層壓輥將樹脂膜壓接於金屬板上的時間（熱壓接時間）較佳為設為 10 msec.以上，另外較佳為設為 40 msec.以下。藉由將熱壓接時間設為 10 msec.以上，可更佳地確保熱塑性樹脂膜於金屬板表面熔解並潤濕擴展的時間，可使密接性更佳。另外，若熱壓接時間為 40 msec.以下，則可更佳地防止熱塑性樹脂膜的層壓輥側軟化，可使樹脂被覆層表面的平滑性更佳。熱壓接時間進而佳為 15 msec.以上。熱壓接時間進而佳為 30 msec.以下。

【0068】 為了確保樹脂被覆層表面的平滑性，需要控制壓接時的金屬板的溫度，抑制壓接時的樹脂被覆層表面的軟化。壓接時的金屬板的溫度設為（熱塑性樹脂膜的熔點-40℃）以上且（熱塑性樹脂膜的熔點+5℃）以下。若壓接時的金屬板的溫度未滿（熱塑性樹脂膜的熔點-40℃），則熱塑性樹脂膜的金屬板側不會充分熔融，金屬板與樹脂被覆層之間的密接力有時會降低。另一方面，於壓接時的金屬板的溫度超過（熱塑性樹脂膜的熔點+5℃）的情況下，熱塑性樹脂膜的層壓輥側表面軟化，有損樹脂被覆層表面的平滑性，因

此欠佳。再者，金屬板的溫度以金屬板的表面溫度為基準。

【0069】 壓接時的層壓輥的溫度並無特別限定，但為了確保層壓後膜的耐衝擊性，較佳為設為 60°C 以上。另外，為了防止層壓時膜熔敷於層壓輥上，較佳為設為 150°C 以下。

【0070】 將熱塑性樹脂膜壓接於金屬板後，對樹脂被覆金屬板進行冷卻。作為冷卻方法，較佳為使用溫度調整後的水的水冷、或者使用空氣、氮氣等的氣體冷卻。就設備簡化的觀點而言，作為冷卻方法，更佳為水冷。作為水冷的的方法，可例示於積水的水槽中浸漬樹脂被覆金屬板的方法、及自噴嘴等使水噴射至樹脂被覆金屬板的方法等。冷卻停止溫度較佳為 5°C 以上。藉由將冷卻停止溫度設為 5°C 以上，可更佳地防止冷卻後的樹脂被覆金屬板及周邊設備的結露。另外，冷卻停止溫度較佳為（熱塑性樹脂膜的玻璃轉移溫度 -10°C ）以下。若冷卻停止溫度為（熱塑性樹脂膜的玻璃轉移溫度 -10°C ）以下，則可更佳地抑制樹脂被覆層內部的非晶結構的流動性，可更佳地防止於冷卻後樹脂被覆金屬板與輥等接觸而於表面產生粗化。

【0071】 如所述般，於低溫下層壓的樹脂被覆金屬板雖然具有平滑的表面，但結晶度高，無法抑制於製罐加工後的熱處理時於樹脂被覆層產生的外觀上的缺陷（表面粗化）。另外，伴隨製罐加工，於樹脂被覆層產生大的殘留應力，有樹脂被覆層與金屬板之間的密接性降低之虞。因此，藉由對於低溫下壓接的熱處理前樹脂被覆金屬板於超過樹脂被覆層的熔點的溫度下實施極短時間的熱處理，

需要於不損及表面的平滑性的情況下降低樹脂被覆層的結晶度。

【0072】 作為熱處理的方法，較佳為紅外線（Infrared rays：IR）及感應加熱（Induction heating：IH）等在非接觸且能夠短時間內升溫的加熱爐內通過的方法。另外，就確保樹脂被覆層表面的平滑性的觀點而言，較佳為於自熱處理開始至冷卻結束的期間，樹脂被覆金屬板不與各種輥等接觸。藉由防止樹脂被覆金屬板於高溫的狀態下與各種輥等接觸，可更佳地防止表面粗化。

【0073】 熱處理溫度設為（熱塑性樹脂膜的熔點+5℃）以上且（熱塑性樹脂膜的熔點+30℃）以下。於熱處理溫度未滿（熱塑性樹脂膜的熔點+5℃）的情況下，樹脂被覆層的熔解不充分進行，有時無法獲得目標樹脂被覆層的結晶度。另一方面，於熱處理溫度超過（熱塑性樹脂膜的熔點+30℃）的情況下，有可能因熱而產生樹脂被覆層的劣化，因此欠佳。熱處理溫度以金屬板的溫度為基準。

【0074】 於金屬板的兩面形成樹脂被覆層的情況下，為了使兩面的樹脂被覆層均達成低結晶度而獲得良好的外觀，較佳為兩面的樹脂被覆層滿足所述熱處理溫度條件。因此，較佳為兩面的樹脂被覆層的熔點之差為 25℃以下。若兩面的樹脂被覆層的熔點之差為 25℃以下，則容易將兩面的熱處理溫度設為所述（熱塑性樹脂膜的熔點+5℃）以上且（熱塑性樹脂膜的熔點+30℃）以下的範圍。

【0075】 於熱處理時，以於 0.5 秒以上且 1.5 秒以下的時間內達到所述熱處理溫度的方式進行升溫。於升溫時間未滿 0.5 秒進行升溫的情況下，難以控制溫度，有時會產生寬度方向的溫度差等在樹脂

被覆層的物性產生偏差。

【0076】 於升溫後，於熱處理溫度下保持 0.5 秒以上且 1.5 秒以下的時間。另外，於在熱處理溫度下保持的時間未滿 0.5 秒的情況下，熱塑性樹脂膜的溶解不充分進行，有時無法獲得目標樹脂被覆層的結晶度。

【0077】 於升溫時間或在熱處理溫度下保持的時間超過 1.5 秒的情況下，需要於不與輥等接觸的情況下輸送非常長的距離，設備變得巨大，而且有時會產生板的振動等問題。因此，升溫時間及在熱處理溫度下保持的時間較佳為分別為 1.5 秒以下，其合計時間亦較佳為 3.0 秒以下。

【0078】 於熱處理後，對樹脂被覆金屬板進行冷卻。作為冷卻方法，較佳為使用溫度調整後的水的水冷、或者使用空氣、氮氣等的氣體冷卻。就設備簡化的觀點而言，作為冷卻方法，更佳為水冷。作為水冷的的方法，可例示於積水的水槽中浸漬樹脂被覆金屬板的方法、及自噴嘴等使水噴射至樹脂被覆金屬板的方法等。冷卻停止溫度較佳為 5°C 以上。藉由將冷卻停止溫度設為 5°C 以上，可更佳地防止冷卻後的樹脂被覆金屬板及周邊設備的結露。另外，冷卻停止溫度較佳為（熱塑性樹脂膜的玻璃轉移溫度-10°C）以下。若冷卻停止溫度為（熱塑性樹脂膜的玻璃轉移溫度-10°C）以下，則可更佳地抑制樹脂被覆層內部的非晶結構的流動性，可更佳地防止於冷卻後樹脂被覆金屬板與輥等接觸而於表面產生粗化。

【0079】 再者，所述條件以外的製造條件可基於常規方法。

[實施例]

【0080】 作為金屬板，使用厚度 0.22 mm、金屬鉻附著量 120 mg/m²、鉻氧化物附著量 10 mg/m²（金屬鉻換算）、調質度 T3CA 的鍍鉻鋼板（TFS）。於各例中，準備了表 1 中記載的組成的樹脂、純度 90 質量%的金紅石酸型二氧化鈦、及蠟。對於各例的各層，將樹脂、二氧化鈦、及蠟投入至擠出機並進行加熱熔融。將熔融的原料藉由過濾器送至積層裝置（進料塊），利用 T 模成形為片狀，於鑄造鼓上進行冷卻固化而製作熱塑性樹脂膜。將熱塑性樹脂膜沿長邊方向延伸後沿寬度方向延伸，獲得逐次雙軸延伸膜。

【0081】 於各例中，於表 2 中記載的條件下藉由熱壓接膜層壓法將樹脂膜被覆於金屬板，之後進行水冷。熱壓接時間設為 20 msec.，使熱塑性樹脂膜的第一層與金屬板接觸而壓接（於 No.24 中壓接二氧化鈦添加層）。之後，於表 2 中記載的條件下實施熱處理並進行水冷，藉此製造樹脂被覆金屬板。再者，關於 No.26、No.27，不進行熱處理。

【0082】 對於所獲得的樹脂被覆金屬板，利用所述的方法測定樹脂被覆層的厚度、無機添加材含量、結晶量、表面粗糙度、樹脂被覆層與金屬板的界面及樹脂被覆層的表面的 Ti 元素比率。另外，利用以下所示的方法測定樹脂被覆層的熔點。表 1 中表示測定結果。再者，關於各例中構成樹脂被覆層的樹脂，聚酯樹脂的比例相對於所有樹脂以固體成分換算計為 100 質量%，表 1 中表示各例中的聚酯樹脂的組成。

【0083】 [熔點]

於室溫下在濃鹽酸（12 mol/L）：蒸餾水=1：1 混合溶液中浸漬樹脂被覆金屬板，溶解金屬板並將樹脂被覆層分離。之後，利用蒸餾水充分清洗分離後的樹脂被覆層後進行真空乾燥。關於乾燥後的樹脂被覆層，使用 TA 儀器（TA Instruments）公司製造的示差掃描量熱測定裝置（DSCQ100），以 10°C/分鐘的升溫速度自 0°C至 300°C進行測定，將於 200°C～280°C之間測定的吸熱峰的峰溫度設為樹脂被覆層的熔點。

【0084】 [表 1]

No.	容器外面側的樹脂被覆層																				容器內表面側的樹脂被覆層		區分	
	第一層 (金屬板側)				第二層				第三層 (表面側)				樹脂被覆層整體											
	層厚 [μm]	TiO ₂ 添加量[質量%]	蠟添加量[質量%]	蠟種類	層厚 [μm]	TiO ₂ 添加量[質量%]	蠟添加量[質量%]	蠟種類	層厚 [μm]	TiO ₂ 添加量[質量%]	蠟添加量[質量%]	蠟種類	樹脂組成 [mol%]	層厚 [μm]	TiO ₂ 添加量[質量%]	蠟添加量[質量%]	熔點 [°C]	結晶量[%]	算術平均高度 Sa[μm]	與金屬板的界面的 Ti 檢測量[原子%]	表面的 Ti 檢測量[原子%]	樹脂組成 [mol%]		膜厚 [μm]
1	3	0	1.20	棕櫚	14	20	0.10	棕櫚	3	0	1.20	棕櫚	對苯二甲酸乙二酯 100	20	14	0.430	255	13	0.21	0	0	-	-	發明例
2	2	0	0.00	-	16	18	0.00	-	2	0	0.00	-	對苯二甲酸乙二酯 100	20	14	0.000	255	15	0.29	0	0	對苯二甲酸乙二酯 100	20	發明例
3	2	0	0.00	-	16	20	0.10	棕櫚	2	0	1.20	棕櫚	對苯二甲酸乙二酯 100	20	16	0.200	255	11	0.19	0	0	對苯二甲酸乙二酯 100	20	發明例
4	5	0	0.00	-	13	25	0.00	-	2	2	1.20	棕櫚	對苯二甲酸乙二酯 100	20	16	0.120	255	12	0.24	0	1	對苯二甲酸乙二酯 100	20	發明例
5	2	0	0.00	-	16	30	0.00	-	2	0	1.00	棕櫚	對苯二甲酸乙二酯 100	20	24	0.100	255	10	0.23	0	0	對苯二甲酸乙二酯 100	20	發明例
6	3	0	1.20	棕櫚	14	20	0.10	棕櫚	3	0	1.20	棕櫚	對苯二甲酸乙二酯 100	20	14	0.430	255	12	0.25	0	0	對苯二甲酸乙二酯 100	20	發明例
7	3	0	1.20	棕櫚	14	22	0.00	-	3	5	1.20	棕櫚	對苯二甲酸乙二酯 100	20	16	0.360	255	12	0.27	0	3	對苯二甲酸乙二酯 100	20	發明例
8	4	0	0.50	聚乙烯	20	25	0.01	聚乙烯	4	0	0.50	聚乙烯	對苯二甲酸乙二酯 100	28	18	0.150	255	12	0.24	0	0	對苯二甲酸乙二酯 100	20	發明例
9	2	2	0.20	聚乙烯	16	18	0.00	-	2	2	0.20	聚乙烯	對苯二甲酸乙二酯 100	20	15	0.040	255	13	0.21	2	2	對苯二甲酸乙二酯 94 間苯二甲酸乙二酯 6	20	發明例
10	4	1	0.50	聚乙烯	14	14	0.00	-	4	1	0.50	聚乙烯	對苯二甲酸乙二酯 100	22	9	0.182	255	11	0.24	1	1	對苯二甲酸乙二酯 94 間苯二甲酸乙二酯 6	20	發明例
11	3	0	0.50	酸改質 聚乙烯	14	20	0.05	酸改質 聚乙烯	3	0	0.50	酸改質 聚乙烯	對苯二甲酸乙二酯 100	20	14	0.185	255	10	0.20	0	0	對苯二甲酸乙二酯 100	20	發明例
12	2	0	0.00	-	16	18	0.00	-	2	0	0.00	-	對苯二甲酸乙二酯 96 間苯二甲酸乙二酯 4	20	14	0.000	247	10	0.21	0	0	對苯二甲酸乙二酯 93 間苯二甲酸乙二酯 7	20	發明例
13	2	1	0.50	酸改質 聚乙烯	16	20	0.05	酸改質 聚乙烯	2	1	0.50	酸改質 聚乙烯	對苯二甲酸乙二酯 96 間苯二甲酸乙二酯 4	20	16	0.140	247	11	0.20	1	0	對苯二甲酸乙二酯 93 間苯二甲酸乙二酯 7	20	發明例
14	3	0	0.80	酸改質 聚乙烯	14	20	0.00	-	3	0	0.60	酸改質 聚乙烯	對苯二甲酸乙二酯 96 間苯二甲酸乙二酯 4	20	14	0.210	247	12	0.24	0	0	對苯二甲酸乙二酯 93 間苯二甲酸乙二酯 7	20	發明例
15	2	0	0.40	酸改質 聚乙烯	16	18	0.00	-	2	0	0.40	酸改質 聚乙烯	對苯二甲酸乙二酯 96 間苯二甲酸乙二酯 4	20	14	0.080	247	8	0.25	0	0	對苯二甲酸乙二酯 96 間苯二甲酸乙二酯 4	20	發明例
16	4	1	0.00	-	14	22	0.00	-	2	0	0.50	酸改質 聚乙烯	對苯二甲酸乙二酯 96 間苯二甲酸乙二酯 4	20	16	0.050	247	10	0.20	1	0	對苯二甲酸乙二酯 96 間苯二甲酸乙二酯 4	20	發明例
17	3	0	0.20	聚乙烯	15	20	0.01	聚乙烯	2	0	0.20	聚乙烯	對苯二甲酸乙二酯 96 間苯二甲酸乙二酯 4	20	15	0.058	247	11	0.21	0	0	對苯二甲酸乙二酯 93 間苯二甲酸乙二酯 7	20	發明例
18	3	0	0.20	聚乙烯	16	18	0.00	-	3	0	0.20	聚乙烯	對苯二甲酸乙二酯 90 間苯二甲酸乙二酯 10	22	13	0.055	230	10	0.21	0	0	對苯二甲酸乙二酯 93 間苯二甲酸乙二酯 7	20	發明例

19	2	0	0.00	-	16	18	0.00	-	2	0	0.00	-	對苯二甲酸乙二酯 96 間苯二甲酸乙二酯 4	20	14	0.000	247	20	0.19	0	0	對苯二甲酸乙二酯 93 間苯二甲酸乙二酯 7	20	比較例
20	3	0	0.50	酸改質 聚乙烯	14	20	0.00	-	3	0	0.50	酸改質 聚乙烯	對苯二甲酸乙二酯 96 間苯二甲酸乙二酯 4	20	14	0.150	247	10	0.51	0	0	對苯二甲酸乙二酯 93 間苯二甲酸乙二酯 7	20	比較例
21	1	0	0.20	聚乙烯	17	18	0.00	-	2	0	0.20	聚乙烯	對苯二甲酸乙二酯 100	20	15	0.030	255	11	0.23	3	0	對苯二甲酸乙二酯 100	20	比較例
22	3	1	0.20	聚乙烯	14	18	0.01	聚乙烯	3	1	0.20	聚乙烯	對苯二甲酸乙二酯 96 間苯二甲酸乙二酯 4	20	13	0.067	247	9	0.61	1	1	對苯二甲酸乙二酯 93 間苯二甲酸乙二酯 7	20	比較例
23	3	5	0.00	-	14	20	0.00	-	3	5	0.20	聚乙烯	對苯二甲酸乙二酯 96 間苯二甲酸乙二酯 4	20	16	0.030	247	10	0.22	3	3	對苯二甲酸乙二酯 93 間苯二甲酸乙二酯 7	20	比較例
24	-	-	-	-	20	15	0.20	聚乙烯	-	-	-	-	對苯二甲酸乙二酯 96 間苯二甲酸乙二酯 4	20	15	0.200	247	11	0.27	6	3	對苯二甲酸乙二酯 93 間苯二甲酸乙二酯 7	20	比較例
25	2	2	0.00	-	16	38	0.00	-	2	2	0.00	-	對苯二甲酸乙二酯 96 間苯二甲酸乙二酯 4	20	31	0.000	247	13	0.22	1	1	對苯二甲酸乙二酯 93 間苯二甲酸乙二酯 7	20	比較例
26	3	0	1.20	棕櫚	14	20	0.10	棕櫚	3	0	1.20	棕櫚	對苯二甲酸乙二酯 100	20	14	0.430	255	13	0.52	0	0	對苯二甲酸乙二酯 100	20	比較例
27	3	0	0.50	酸改質 聚乙烯	14	20	0.00	-	3	0	0.50	酸改質 聚乙烯	對苯二甲酸乙二酯 96 間苯二甲酸乙二酯 4	20	14	0.150	247	21	0.19	0	0	對苯二甲酸乙二酯 93 間苯二甲酸乙二酯 7	20	比較例

組體表示本發明的適當範圍外

【0085】 另外，對於各例的樹脂被覆金屬板，利用以下所示的方法評價加工性、表面粗化、外觀（表面平滑性及寬度方向）、密接性。表 2 中表示評價結果。

【0086】 [加工性]

於各例的樹脂被覆金屬板塗佈石蠟後，沖裁出直徑 180 mm 的圓板坯料(blank)。藉由利用深拉壓力機(cupping press machine) 的拉深成形、繼而二段的再拉深成形及一段的減薄成形對該圓板坯料實施加工，成形內徑 52 mm、罐高度 163 mm 的罐。對於成形後的罐，藉由目視觀察罐體外表面側的樹脂被覆層表面，按照以下的基準評價加工性。

評價「◎」：未觀察到切削。

評價「○」：於距罐凸緣部 5 mm 以內的高度產生切削。無實用方面的問題。

評價「×」：於距罐凸緣部超過 5 mm 的高度產生切削。有實用方面的問題。

【0087】 [表面粗化]

於各例的樹脂被覆金屬板塗佈石蠟後，沖裁出直徑 180 mm 的圓板坯料。藉由利用深拉壓力機的拉深成形、繼而二段的再拉深成形及一段的減薄成形對該圓板坯料實施加工，成形內徑 52 mm、罐高度 163 mm 的罐。對於成形後的罐，於罐體溫度在 2 分鐘內達到（樹脂被覆層的熔點+5°C）的條件下使用熱風爐進行加熱後，利用冷風進行驟冷。目視確認冷卻後的罐體外表面側的樹脂被覆層

的狀態，按照以下的基準評價表面粗化。

評價「◎」：未觀察到黑點、褶皺等外觀上的缺陷。

評價「○」：於距罐凸緣部 5 mm 以內的高度位置產生黑點、褶皺等外觀上的缺陷。無實用方面的問題。

評價「△」：於距罐凸緣部超過 5 mm 且為 20 mm 以內的高度位置產生黑點、褶皺等外觀上的缺陷。有實用方面的問題。

評價「×」：於距罐凸緣部超過 20 mm 的高度位置產生黑點、褶皺等外觀上的缺陷。有實用方面的問題。

【0088】 [外觀]

目視確認各例的樹脂被覆金屬板的兩面的表面平滑性中的外觀均勻性，按照以下的基準評價外觀。

評價「○」：無外觀上的異常。

評價「×」：有斑紋圖案或模糊的外觀等外觀上的異常。

【0089】 [密接性]

於各例的樹脂被覆金屬板塗佈石蠟後，沖裁出直徑 180 mm 的圓板坯料。藉由利用深拉壓力機的拉深成形、繼而二段的再拉深成形及一段的減薄成形對該圓板坯料實施加工，成形內徑 52 mm、罐高度 163 mm 的罐。自成形後的罐身部，以罐高度方向為長邊方向（試驗方向）的方式切出撕離試驗用的樣品（寬度 15 mm×長度 120 mm）。自切出的樣品的罐體開口部側的端部將一部分樹脂被覆層剝離，將剝離後的樹脂被覆層向與樹脂被覆層經剝離的金屬板相反的方向（角度 180 度）打開，以拉伸速度 30 mm/min.進行撕

離試驗。按照以下所示的基準，評價每 15 mm 寬度的密接性。密接性評價的對象面設為罐的外表面側。

- 評價「◎」：3.0 N/15 mm 以上
- 評價「○」：2.0 N/15 mm 以上且未滿 3.0 N/15 mm
- 評價「△」：1.0 N/15 mm 以上且未滿 2.0 N/15 mm
- 評價「×」：未滿 1.0 N/15 mm

【0090】 [表 2]

[表 2]

No.	樹脂層熔點[°C]	層壓條件		熱處理條件			評價結果				區分
		層壓前金屬板溫度[°C]	層壓輥溫度[°C]	熱處理溫度[°C]	升溫時間[sec.]	保持時間[sec.]	加工性	表面粗化	外觀	密接性	
1	255	245	100	265	1.0	0.5	◎	○	○	○	發明例
2	255	260	100	260	1.0	1.0	○	○	○	○	發明例
3	255	250	90	270	1.0	1.0	◎	◎	○	◎	發明例
4	255	250	100	265	1.5	1.5	◎	◎	○	◎	發明例
5	255	250	100	275	0.5	0.5	○	◎	○	◎	發明例
6	255	245	100	265	0.5	1.0	◎	◎	○	◎	發明例
7	255	240	100	265	0.7	0.7	○	◎	○	◎	發明例
8	255	240	100	265	1.0	1.0	◎	◎	○	◎	發明例
9	255	240	100	263	0.7	0.7	◎	○	○	○	發明例
10	255	245	100	270	0.7	0.7	◎	◎	○	◎	發明例
11	255	250	100	275	0.5	1.0	◎	◎	○	◎	發明例
12	247	230	90	265	1.0	1.0	○	◎	○	◎	發明例
13	247	235	100	263	0.7	0.8	◎	◎	○	◎	發明例
14	247	235	100	255	0.7	0.7	◎	◎	○	◎	發明例
15	247	240	90	270	0.7	0.7	◎	◎	○	◎	發明例
16	247	230	100	265	0.7	0.7	◎	◎	○	◎	發明例
17	247	225	100	260	0.7	0.7	◎	◎	○	◎	發明例
18	230	225	90	250	1.0	1.0	◎	◎	○	◎	發明例
19	247	230	100	240	0.7	0.7	○	△	○	×	比較例
20	247	255	100	255	0.7	0.7	◎	◎	×	◎	比較例
21	255	255	100	265	1.0	1.0	◎	◎	○	△	比較例
22	247	260	100	260	1.0	1.0	◎	◎	×	◎	比較例
23	247	230	90	265	1.0	1.0	○	◎	○	△	比較例
24	247	225	100	265	0.7	0.7	○	◎	○	×	比較例
25	247	230	90	255	1.0	1.0	×	○	○	○	比較例
26	255	265	90	-	-	-	◎	○	×	○	比較例
27	247	230	100	-	-	-	◎	×	○	×	比較例

【0091】 如表 2 所示，於發明例的樹脂被覆金屬板中，於成形後

成為容器外表面側的樹脂被覆層的加工性、表面粗化、外觀（表面平滑性及寬度方向）、密接性全部良好（◎或○）。另一方面，於比較例中，加工性、表面粗化、外觀、加工後密接性中任一者的評價結果不充分（△或×）。

[產業上之可利用性]

【0092】 藉由本發明，可抑制於製罐加工後的熱處理時於樹脂被覆金屬板的樹脂被覆層產生的外觀上的缺陷（表面粗化），並且抑制於被覆時樹脂被覆層表面的平滑性降低。藉此，能夠提供一種具有平滑且美麗的外觀、且加工性及加工後的樹脂被覆層的密接性優異的樹脂被覆金屬板。

【符號說明】

【0093】

1:樹脂被覆金屬板

2:金屬板

3:樹脂被覆層

3a:第三層

3b:第二層

3c:第一層

4:樹脂被覆層

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種樹脂被覆金屬板，於金屬板的至少單面包括相對於所有樹脂含有 90 質量%以上的聚酯樹脂的樹脂被覆層，所述樹脂被覆金屬板中，

所述樹脂被覆層的結晶量為 15%以下，

所述樹脂被覆層的表面的算術平均高度 Sa 為 0.30 μm 以下，

所述樹脂被覆層含有 8 質量%以上且 30 質量%以下的二氧化鈦，

藉由 X 射線光電子分光測定進行元素分析後的所述樹脂被覆層與所述金屬板的界面處的 Ti 檢測量為 2 原子%以下。

【請求項2】 如請求項 1 所述的樹脂被覆金屬板，其中藉由 X 射線光電子分光測定進行元素分析後的所述樹脂被覆層的表面的 Ti 檢測量為 2 原子%以下。

【請求項3】 如請求項 1 或 2 所述的樹脂被覆金屬板，其中所述樹脂被覆層具有包含與所述金屬板相接的第一層和位於所述第一層上的第二層的多層結構，

所述第一層具有 2 μm 以上的厚度，且含有 2 質量%以下的二氧化鈦。

【請求項4】 如請求項 3 所述的樹脂被覆金屬板，其中所述樹脂被覆層具有更包含位於所述第二層上且形成所述樹脂被覆層的表面的第三層的多層結構，

所述第三層具有 2 μm 以上的厚度，且含有 2 質量%以下的二

氧化鈦。

【請求項5】 如請求項 1 或 2 所述的樹脂被覆金屬板，其中所述樹脂被覆層含有 0.010 質量%以上且 1.0 質量%以下的蠟。

【請求項6】 一種二片罐，使用如請求項 1 至 5 中任一項所述的樹脂被覆金屬板而成，且所述樹脂被覆層位於外表面側。

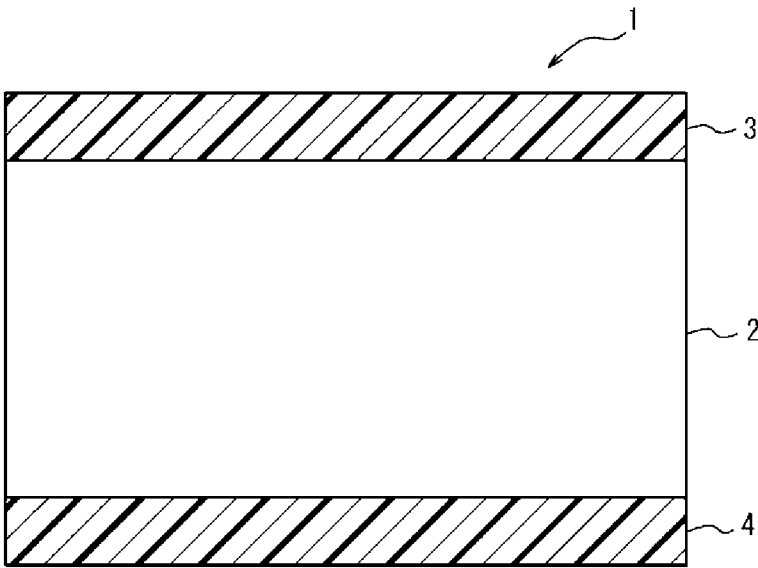
【請求項7】 一種樹脂被覆金屬板的製造方法，準備熱塑性樹脂膜，所述熱塑性樹脂膜具有包含具有 2 μm 以上的厚度且含有 2 質量%以下的二氧化鈦的第一層和與所述第一層相接的第二層的多層結構，作為整體含有 8 質量%以上且 30 質量%以下的二氧化鈦，相對於所有樹脂含有 90 質量%以上的聚酯樹脂，

將所述熱塑性樹脂膜以使所述第一層與金屬板接觸的方式壓接於加熱至（所述熱塑性樹脂膜的熔點-40°C）以上且（所述熱塑性樹脂膜的熔點+5°C）以下的所述金屬板的至少單面，

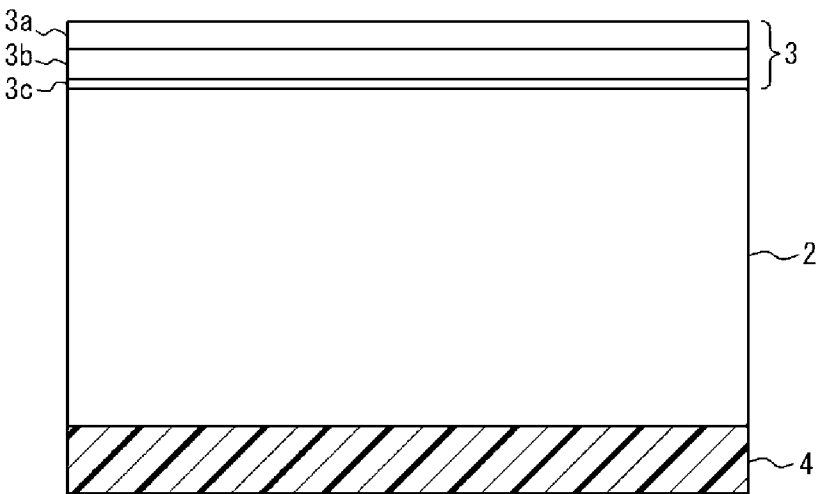
將所述金屬板以 0.5 秒以上且 1.5 秒以下升溫至（所述熱塑性樹脂膜的熔點+5°C）以上且（所述熱塑性樹脂膜的熔點+30°C）以下的熱處理溫度，於所述熱處理溫度下保持 0.5 秒以上且 1.5 秒以下後進行冷卻，獲得樹脂被覆金屬板。

【請求項8】 如請求項 7 所述的樹脂被覆金屬板的製造方法，其中所述熱塑性樹脂膜具有與所述第二層相接的第三層，第三層具有 2 μm 以上的厚度，且含有 2 質量%以下的二氧化鈦。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】