

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4445787号  
(P4445787)

(45) 発行日 平成22年4月7日(2010.4.7)

(24) 登録日 平成22年1月22日(2010.1.22)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>B 3 2 B</b>	<b>15/09</b>	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B	15/08	1 0 4 A
<b>B 6 5 D</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 6 5 D	1/00	B
<b>B 6 5 D</b>	<b>1/12</b>	<b>(2006.01)</b>	B 6 5 D	1/12	Z

請求項の数 3 (全 50 頁)

(21) 出願番号	特願2004-102657 (P2004-102657)	(73) 特許権者	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(22) 出願日	平成16年3月31日(2004.3.31)	(73) 特許権者	000208455 大和製罐株式会社 東京都中央区日本橋2丁目1番10号
(65) 公開番号	特開2005-288706 (P2005-288706A)	(74) 代理人	100074790 弁理士 椎名 彊
(43) 公開日	平成17年10月20日(2005.10.20)	(74) 代理人	100097995 弁理士 松本 悦一
審査請求日	平成18年10月31日(2006.10.31)	(72) 発明者	大森 教雄 神奈川県相模原市西橋本5-5-1 大和製罐株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂フィルム被覆金属板及びポリエステル樹脂フィルム被覆金属缶

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

缶の内面側に相当する金属板表面には、厚みが5～20μmのポリエステル樹脂フィルム層(A層)と厚みが5～25μmのポリエステル樹脂フィルム層(B層)とからなる二層構成の総厚みが10～40μmのポリエステル樹脂フィルム(FI)が被覆されており、該ポリエステル樹脂フィルム(FI)のポリエステル樹脂フィルム層(A層)は融点(A-Tm)が235以上、結晶融解熱(A-Hm)及び/または冷結晶化熱(A-Hc)が25～50J/g、ガラス転移温度(A-Tg)が65以上、極限粘度(A-IV)が0.60dl/g以上で、平均粒子径サイズが0.4～2μmの滑剤を0.5～1.0質量%、及び熱安定化剤及び/または酸化防止剤をポリエステル樹脂100質量部に対して0.01～3質量部の範囲で含むフィルム層で、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)は融点(B-Tm)が220以上、結晶融解熱(B-Hm)及び/または冷結晶化熱(B-Hc)が20～45J/g、ガラス転移温度(B-Tg)が45以上、極限粘度(B-IV)が0.55dl/g以上で、酸化防止剤及び/または熱安定化剤を含むポリエステル樹脂100質量部に対し、等価球換算径として2000nm以下のゴム弾性樹脂(R)の微粒子を5～40質量部と極性基を有するビニル重合体(V)を1～10質量部含有するフィルム層で、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)が金属板に相接して被覆されており、一方、缶の外面側に相当する金属板表面には厚みが6～16μmのポリエステル樹脂フィルム(FO)が被覆されており、該ポリエステル樹脂フィルム(FO)は、融点(FO-Tm)が235以上、結晶融解熱(FO-Hm)及び/または冷結晶化熱(F

O - H c ) が 25 ~ 45 J / g、ガラス転移温度 ( F O - T g ) が 65 以上、極限粘度 ( F O - I V ) が 0 . 58 dl / g 以上で、熱安定化剤及び / または酸化防止剤を含むポリエステル樹脂からなるポリエステル樹脂フィルム層 ( C 層 ) とポリエステル樹脂フィルム層 ( D 層 ) とからなる二層構成のフィルムで、ポリエステル樹脂フィルム層 ( C 層 ) は平均粒子径サイズが 0 . 7 ~ 5 μ m の滑剤を 0 . 7 ~ 2 . 0 質量 % 含有しており、白色及び / 又は有色顔料を 20 ~ 70 質量 % 含有する厚みが 2 ~ 7 μ m の接着剤を介してポリエステル樹脂フィルム層 ( D 層 ) が金属板に被覆されたポリエステル樹脂フィルム被覆金属板で、且つ、少なくとも缶の外面側に当たる金属板表面に被覆されているポリエステル樹脂フィルム ( F O ) の密度が 1 . 360 g / c m<sup>3</sup> 以下であることを特徴とするポリエステル樹脂フィルム被覆金属板。

10

**【請求項 2】**

ゴム弾性樹脂 ( R ) がポリエチレン及び / またはエチレン - ブテン共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載のポリエステル樹脂フィルム被覆金属板。

**【請求項 3】**

請求項 1 又は 2 に記載の前記ポリエステル樹脂フィルム被覆金属板から成形加工して得られる缶体であって、且つ、缶体の内面側に被覆されているポリエステル樹脂フィルム ( F I ) の密度が 1 . 360 g / c m<sup>3</sup> 以下であることを特徴とするポリエステル樹脂フィルム被覆金属板。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】**

20

**【0001】**

本発明は、ポリエステル樹脂フィルム被覆金属板及びポリエステル樹脂フィルム被覆金属板を成形して得られるポリエステル樹脂フィルム被覆金属缶に関するものである。詳細には、例えば、絞り・しごき加工によって缶体を成形する際に、缶の外面側となるフィルムにはカジリが発生し難いため高速・高加工度成形が可能となる、良好な製缶性を有する生産性に優れたポリエステル樹脂フィルム被覆金属板に関するものである。更に言えば、本発明の、特に白色顔料を含む接着剤を介したラミネート金属板から得られる缶は、外面外観が白いため、印刷の仕上がりが美しく鮮鋭性に優れている。また、得られる缶は内容物を充填・密封した後、例えば、缶体が落下等により打撃や衝撃を受けても、内面フィルムの破壊・損傷が起こり難い、と言った良好な「耐デント性」を有しているため内容物の

30

**【背景技術】****【0002】**

スチールやアルミニウムを素材とした金属缶・容器は、その形状からスリーピース缶とツーピース缶とに大別される。スリーピース缶は、地蓋、缶胴、天蓋から成るためスリーピース缶と呼ばれており、製胴方法が現在はシーム溶接や接着が主であることから、価格の安いスチールが使用されている。一方、ツーピース缶は、地蓋と缶胴とが一体となったもので、それに天蓋とから成るためツーピース缶、又は、缶胴部に接合部がないことからシームレス缶とも呼ばれ、絞り加工や絞り・しごき加工で製缶されスチールとアルミニウムが使用されている。

40

**【0003】**

金属缶の場合、内面は内容物による腐食防止の点から塗装が、一方外面は内容物の提示や商標デザインの提示等の点から塗装・印刷が施されている。こうした塗装に使用されるエポキシ系、フェノール系と言った各種の熱硬化性塗料は樹脂を有機溶剤に溶解したものと分散させたものを塗布・乾燥して金属を被覆するもので、広く使用されている。しかしながら、こうした熱硬化性樹脂の被覆方法は乾燥時間が長くかかり生産性が低下したり、多量の有機溶剤による環境汚染など、種々の問題を発生させることが多い、と言った欠点があった。こうした種々の問題を解消するため、近年、熱可塑性樹脂フィルムを積層した、ラミネート缶が開発され市場に出回っており、樹脂フィルムを金属板に被覆した技術は、例えば特開平 2 - 70430 号公報 ( 特許文献 1 )、特開平 4 - 224936 号公報 (

50

特許文献2)、特開平6-320669号公報(特許文献3)に開示されている。

【0004】

しかし、こうした開示されている技術では、絞り・しごき加工に供するフィルム被覆金属板として缶の内面側用フィルムとして適用した場合、加工度の一般式として表される数式1で表される缶壁部の加工度(板厚減少率とも呼ばれる)が低くても、しごき加工に供する前のカップによっては、カップの開口部になるに従い壁厚が厚くなるため、高加工度のしごき加工を行うとフィルムが成形に追従しないため、缶胴部のフィルムにマイクロクラックが入り易く、激しい場合はフィルム破断に繋がる場合がある。又、例えば、60缶/分以上の高速成形を行った場合、缶の内面側のフィルムが成形加工パンチに粘着して、パンチが抜け難い、と言った問題が起こり易く、高加工性に劣る、と言った欠点も有している。

10

$$\text{加工度}(\%) = ((\text{元板厚} - \text{缶壁部板厚}) / \text{元板厚}) \times 100 \cdots (1)$$

【0005】

特に、缶の外面側に相当する金属板に被覆されたフィルムの場合、高加工度になるほどダイスのしごき加工の作用点で、外面フィルムを削る、と言った、缶の高さ方向に入るフィルム傷(通称、「カジリ」と呼ばれている)、が発生し易く、こうした缶外面にフィルム傷が発生すると、その後施される外面の印刷・塗装でその傷が消えない場合が多々あり、印刷外観を著しく損ね、生産歩留まりに大きく影響する重大な問題となっている。

【0006】

又、缶の外面側について言えば、例えば、コーヒーを充填したコーヒー缶を見ても、各社が種々のコーヒーを充填して市場に提供しているのが現状で、こうした各社各様の内容物の差別化から、印刷外観は重要なアピールポイントとなっている。こうした状況の中で、下地のより白いものが、印刷外観の美麗さと鮮鋭性の観点から求められている。

20

こうした背景に対し、フィルムの中に酸化チタン等の白色顔料を含有させたフィルムが、例えば、特開平5-170942号公報(特許文献4)や特開平5-339391号公報(特許文献5)等に提案されている。

【0007】

しかし、上記のような提案から得られるラミネート金属板では、単層フィルムであるため、前述した「カジリ」が発生し、外面フィルムとしては問題があった。そこで、特開平8-169098号公報(特許文献6)や特開2001-171062号公報(特許文献7)のように二層化したフィルムや、特開2002-240224号公報(特許文献8)のように三層化したフィルムが提案されている。しかし、こうした二層化、三層化したフィルムを被覆したラミネート金属板でも、絞り・しごき加工が高速・高加工度になると「カジリ」の発生は避けられず、この耐カジリ対策に対する発明・提案はほとんどなく、耐カジリ性が良く白さも確保されるフィルム被覆金属板の出現が所望されているのが現状である。

30

【0008】

また、缶体に内容物が充填・密封された後、缶体が落下等による打撃や衝撃を受けた場合、その部位では金属材料が変形するばかりでなく、同時にその打撃、衝撃と金属材料の変形により被覆されているフィルムや塗膜にクラックが入ったり、剥離する、と言った状況が起こる場合がある。こうした、フィルムや塗膜にクラックが入った部位や剥離した部位は缶体金属の腐食起点となり、内容物によっては金属腐食の形態が孔食となるため缶体に孔が開くと言った穿孔缶となる場合があることから、内容物の保存の点から重要な特性となっている。

40

【0009】

従って、塗膜やフィルムは缶体が落下等により打撃や衝撃を受けても、クラックが入り難いことが重要で、こうした特性を塗膜やフィルム面からは「耐デント性」と呼ばれているが、耐デント性は、結晶性ポリエステルの場合、特に、レトルト殺菌処理と言った熱水処理やパスト口殺菌処理と言った温水処理によって著しく低下するため、充填する内容物に制約があった。

50

## 【 0 0 1 0 】

樹脂フィルムの耐デント性を向上させるための技術については、例えば特開平 8 - 1 4 3 1 8 9 号公報（特許文献 9）に開示されており、この技術は（A）エチレンテレフタレート为主体とする結晶性ポリエステルと（B）ポリブチレンテレフタレート或いはポリブチレンテレフタレート単位を主体とする結晶性ポリエステルのブレンド物からなっており、ブレンド物中のエステル交換率を限定した技術であるが、基本的には結晶性の高いポリエステル樹脂を適用していること、またブレンド物中のエステル交換率の制御が難しいこと等から、必ずしも前述したレトルト殺菌処理と言った熱水処理やパストロ殺菌処理と言った温水処理を経た後の耐デント性が十分に確保できるとは言えない技術である。

## 【 0 0 1 1 】

更に、特開平 7 - 2 2 4 1 号公報（特許文献 1 0）では、表層がエチレンテレフタレートを主体とするポリエステル、コポリエステルからなり金属と接する側の層には、ブチレンテレフタレートを主体とするポリエステル乃至コポリエステルとエチレンテレフタレートを主体とするポリエステル乃至コポリエステルを必須成分とした複層構造を有し、且つ缶の状態では缶底部及び缶上部の表層フィルムの複屈折率を 0 . 0 4 乃至 0 . 1 8 に限定した技術が提案されている。

## 【 0 0 1 2 】

しかし、この技術は、加工を受けない缶底部の表層フィルムも複屈折率を有していることから、フィルムは成形加工に供するラミネート材の段階で配向結晶化しており、耐デント性は良くても絞り・しごき加工、特に高速・高加工度の絞り・しごき加工には適さないものであった。

また、特開平 6 - 2 5 5 0 2 2 号公報（特許文献 1 1）ではポリカーボネート樹脂とポリエステル樹脂をブレンドした樹脂層を金属板に被覆する方法によって低温化における衝撃加工性を付与する手段や、特開平 6 - 2 2 6 9 1 5 号公報（特許文献 1 2）では、ポリカーボネート樹脂層とポリエステル樹脂層からなる二層フィルムを金属板に被覆する方法によって衝撃加工性を付与する手段が開示されているが、これらの手段は、近年問題となった環境ホルモン問題から、なかなか実用化し難い面がある。

## 【 0 0 1 3 】

更に、耐デント性が良好なポリエステル被覆積層体とした技術が、特開平 1 0 - 1 1 9 1 8 3 号公報（特許文献 1 3）に開示されており、この技術は、（I）：ポリエチレンテレフタレート・セグメント、（II）：ブチレングリコールと芳香族二塩基酸から誘導されたポリエステル・セグメント、（III）：ブチレングリコールと脂肪族二塩基酸から誘導されたポリエステル・セグメントを（I）：（II）：（III）= 1 0 ~ 7 0 : 1 2 ~ 8 1 : 3 ~ 5 4 の質量%で含有し、更にヒンダードフェノール系酸化防止剤を 0 . 0 1 ~ 1 . 5 質量%含有するポリエステルよりなる積層体である。

## 【 0 0 1 4 】

しかしながら、該積層体を、例えば 8 0 缶/分の速い速度で絞り・しごき加工して金属缶を得ようとした場合、加工パンチとの離型性（パンチが成形缶体からの抜け易さを示す特性でストリップアウト性とも言う）が悪く、フィルムの損傷による健全性の確保が難しく、ポリエステル被覆積層体として満足できるものではなかった。

従って、現状では、高速・高加工の絞り・しごき加工が可能で、かつ得られる缶体が耐デント性に優れたものはなかなかなく、こうした缶体の出現が所望されているのが現実である。

## 【 0 0 1 5 】

【特許文献 1】特開平 2 - 7 0 4 3 0 号公報

【特許文献 2】特開平 4 - 2 2 4 9 3 6 号公報

【特許文献 3】特開平 6 - 3 2 0 6 6 9 号公報

【特許文献 4】特開平 5 - 1 7 0 9 4 2 号公報

【特許文献 5】特開平 5 - 3 3 9 3 9 1 号公報

【特許文献 6】特開平 8 - 1 6 9 0 9 8 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献7】特開2001-171062号公報

【特許文献8】特開2002-240224号公報

【特許文献9】特開平8-143189号公報

【特許文献10】特開平7-2241号公報

【特許文献11】特開平6-255022号公報

【特許文献12】特開平6-226915号公報

【特許文献13】特開平10-119183号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

10

現状の樹脂フィルムを両面に被覆したラミネート金属板における解決すべき課題を整理すると、次の内容が上げられる。即ち、第一は、生産性の問題である。特に、ラミネート金属板を絞り・しごき加工に供する場合、しごき加工を行うダイスの作用点において外面フィルムが削られ、「カジリ」と呼称される縦傷が入る場合がある。この現象は、高温・高加工度になるほど顕著に現れる。こうした「カジリ」の発生した缶は、その程度にもよるが、激しいものはその後施される外面印刷・塗装では傷は解消出来ないため、いわゆる「外観不良缶」となり、生産歩留まりの低下となることから、生産性の点から重要な課題となっている。

【0017】

20

また、近年の缶体は、充填する内容物の差別化を明確にするため、内容物の表示や銘柄の印象度を上げるため、背景の図柄等の印刷外観を重視する傾向にあり、図柄や色柄さえも種々様々となっており美麗さや鮮鋭性が一層求められている。

そして、印刷外観に関して言えば、近年増長しているPETボトル容器よりも金属缶の方が、美しい印刷外観が得られることから金属容器への期待が高まっている。こうした要望に対応するためには、缶体自体の白さが重要で、特に鋼板を素材とした金属缶では白色度の高い缶体が求められている。

【0018】

更に、前述した印刷外観への要望に関連して、充填する内容物も多種多様化して来ているが、耐食性、特に内容物が充填された後、例えば、缶体が落下等によって打撃や衝撃を受けた場合、フィルムクラックやフィルム剥離が発生し易い、と言った欠点があり、その部位から金属腐食が起こるなど、従来のフィルム被覆金属缶では、多様化する内容物の充填に十分に満足出来るものがないのが現状である。

30

【0019】

本発明は、こうした課題に対応すべく発明されたもので、本発明のポリエステル樹脂フィルム被覆金属板は、特に、絞り・しごき加工等による製缶における、高速（例えば、60缶/分以上）・高加工度（例えば、前述した缶胴部の板厚減少率で25%以上、缶胴部の局部的最大板厚減少率としては50%以上）でも外面フィルムにカジリが発生し難い、製缶性に優れたポリエステル樹脂フィルム被覆金属板を提供するものである。

【0020】

本発明の金属缶は充填する内容物の多様化に対応できる、耐食性に優れた缶体を提供するものである。

40

特に、内容物の充填・密封後に施されるレトルト殺菌処理と言ったような熱水処理やパストリキル殺菌処理と言ったような温水処理を経た缶体は、缶体が落下された場合にフィルムクラックやフィルム剥離が発生し易い、と言った欠点があり、従来のフィルム被覆金属缶では、多様化する内容物の充填に十分に満足できるものがないのが現状である。そして、本発明で得られる金属缶は、外面側は外観が白いため印刷鮮鋭性が良く美しい印刷外観が得られ、更に、缶の内面側は、高耐食性を有し特に耐デント性に優れた、充填する多様な内容物に対応できる金属缶を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0021】

50

上記目的を達成するために、本発明のポリエステル樹脂フィルム被覆金属板は、缶の内面側に相当する金属板表面には、厚みが5～20 $\mu\text{m}$ のポリエステル樹脂フィルム層(A層)と厚みが5～25 $\mu\text{m}$ のポリエステル樹脂フィルム層(B層)とからなる二層構成の総厚みが10～40 $\mu\text{m}$ のポリエステル樹脂フィルム(FI)が被覆されており、該ポリエステル樹脂フィルム(FI)のポリエステル樹脂フィルム層(A層)は融点(A-Tm)が235以上、結晶融解熱(A-Hm)及び/または冷結晶化熱(A-Hc)が25～50J/g、ガラス転移温度(A-Tg)が65以上、極限粘度(A-IV)が0.60dl/g以上で、平均粒子径サイズが0.4～2 $\mu\text{m}$ の滑剤を0.5～1.0質量%、及び熱安定化剤及び/または酸化防止剤をポリエステル樹脂100質量部に対して0.01～3質量部の範囲で含むフィルム層で、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)は融点(B-Tm)が220以上、結晶融解熱(B-Hm)及び/または冷結晶化熱(B-Hc)が20～45J/g、ガラス転移温度(B-Tg)が45以上、極限粘度(B-IV)が0.55dl/g以上で、酸化防止剤及び/または熱安定化剤を含むポリエステル樹脂100質量部に対し、等価球換算径として2000nm以下のゴム弾性樹脂(R)の微粒子を5～40質量部と極性基を有するビニル重合体(V)を1～10質量部含有するフィルム層で、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)が金属板に相接して被覆されており、一方、缶の外面側に相当する金属板表面には厚みが6～16 $\mu\text{m}$ のポリエステル樹脂フィルム(FO)が被覆されており、該ポリエステル樹脂フィルム(FO)は、融点(FO-Tm)が235以上、結晶融解熱(FO-Hm)及び/または冷結晶化熱(FO-Hc)が25～45J/g、ガラス転移温度(FO-Tg)が65以上、極限粘度(FO-IV)が0.58dl/g以上で、熱安定化剤及び/または酸化防止剤を含むポリエステル樹脂からなるポリエステル樹脂フィルム層(C層)とポリエステル樹脂フィルム層(D層)とからなる二層構成のフィルムで、ポリエステル樹脂フィルム層(C層)は平均粒子径サイズが0.7～5 $\mu\text{m}$ の滑剤を0.7～2.0質量%含有しており、白色及び/又は有色顔料を20～70質量%含有する厚みが2～7 $\mu\text{m}$ の接着剤を介してポリエステル樹脂フィルム層(D層)が金属板に被覆されたポリエステル樹脂フィルム被覆金属板で、且つ、少なくとも缶の外面側に当たる金属板表面に被覆されているポリエステル樹脂フィルム(FO)の密度が1.360g/cm<sup>3</sup>以下であることを特徴とするポリエステル樹脂フィルム被覆金属板、としている。

#### 【0022】

更に詳細には、前記ゴム弾性樹脂(R)がポリエチレン及びエチレン-ブテン共重合体の1種又は2種からなる。又、上記の目的を達成するために、本発明の金属缶は、上記のポリエステル樹脂フィルム被覆金属板から成形加工、特に絞り・しごき加工を行って得られる金属缶であって、缶体の内面側に被覆されているポリエステル樹脂フィルム(FI)の密度が1.360g/cm<sup>3</sup>以下であるポリエステル樹脂フィルム被覆金属缶としている。

#### 【発明の効果】

#### 【0023】

以上、説明したように、本発明のポリエステル樹脂フィルム被覆金属板は、缶の内面側に相当する金属板表面には、厚みが5～20 $\mu\text{m}$ のポリエステル樹脂フィルム層(A層)と厚みが5～25 $\mu\text{m}$ のポリエステル樹脂フィルム層(B層)とからなる二層構成の総厚みが10～40 $\mu\text{m}$ のポリエステル樹脂フィルム(FI)が被覆されており、該ポリエステル樹脂フィルム(FI)のポリエステル樹脂フィルム層(A層)は融点(A-Tm)が235以上、結晶融解熱(A-Hm)及び/または冷結晶化熱(A-Hc)が25～50J/g、ガラス転移温度(A-Tg)が65以上、極限粘度(A-IV)が0.60dl/g以上で、平均粒子径サイズが0.4～2 $\mu\text{m}$ の滑剤を0.5～1.0質量%、及び熱安定化剤及び/または酸化防止剤を含むフィルム層で、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)は融点(B-Tm)が220以上、結晶融解熱(B-Hm)及び/または冷結晶化熱(B-Hc)が20～45J/g、ガラス転移温度(B-Tg)が45以上、極限粘度(B-IV)が0.55dl/g以上で、酸化防止剤及び/または熱安定化剤を

含むポリエステル樹脂100質量部に対し、等価球換算径として2000nm以下のゴム弾性樹脂(R)の微粒子を5~40質量部と極性基を有するビニル重合体(V)を1~10質量部含有するフィルム層で、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)が金属板に相接して被覆されており、一方、缶の外面側に相当する金属板表面には厚みが6~16 $\mu$ mのポリエステル樹脂フィルム(FO)が被覆されており、該ポリエステル樹脂フィルム(FO)は、融点(FO-Tm)が235以上、結晶融解熱(FO-Hm)及び/または冷結晶化熱(FO-Hc)が25~45J/g、ガラス転移温度(FO-Tg)が65以上、極限粘度(FO-IV)が0.58dl/g以上で、熱安定化剤及び/または酸化防止剤を含むポリエステル樹脂からなるポリエステル樹脂フィルム層(C層)とポリエステル樹脂フィルム層(D層)とからなる二層構成のフィルムで、ポリエステル樹脂フィルム層(C層)は平均粒子径サイズが0.7~5 $\mu$ mの滑剤を0.7~2.0質量%含有しており、白色及び/又は有色顔料を20~70質量%含有する厚みが2~7 $\mu$ mの接着剤を介してポリエステル樹脂フィルム層(D層)が金属板に被覆されたポリエステル樹脂フィルム被覆金属板で、且つ、少なくとも缶の外面側に当たる金属板表面に被覆されているポリエステル樹脂フィルム(FO)の密度が1.360g/cm<sup>3</sup>以下であることを特徴とするポリエステル樹脂フィルム被覆金属板、としたことで高速・高加工度の絞り・しごき加工が可能となる、と言った利点を有している。

#### 【0024】

そして、本発明を実施することで、得られる缶は、例えば高速・高加工度の絞り・しごき加工を行って得られたとしても、缶の内面側は、成形加工時のフィルム欠陥が入り難いため缶体としての健全性が確保でき、又、缶の外面側は、ダイスの作用点によるフィルム削れと言った「カジリ」が起こり難い、と言った利点を有している。

#### 【0025】

又、本発明のポリエステル樹脂フィルム被覆金属缶は、上記のポリエステル樹脂フィルム被覆金属板から成形加工して得られる金属缶であって、缶体の内面側に被覆されているポリエステル樹脂フィルムの密度を1.360g/cm<sup>3</sup>以下であるポリエステル樹脂フィルム被覆金属缶としたことにより、内容物を充填・密封した缶体が、落下等による打撃や衝撃を受けた場合に起こるフィルムのマイクロクラックが、特に、レトルト殺菌処理と言った熱水処理やパストロ殺菌処理と言った温水処理を経た後でも発生し難い、と言った優れた耐デント性を有する、と言った利点を有している。

更に、本発明のポリエステル樹脂フィルム被覆金属缶は、缶の外面が白いため印刷適性に優れ、美麗で鮮鋭性の優れた印刷外観が得られる、と言った利点を有している。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0026】

本発明における第一の発明であるポリエステル樹脂フィルム被覆金属板について述べる。

まず、本発明のポリエステル樹脂フィルム被覆金属板に被覆されている、缶の内面側に被覆されているポリエステル樹脂フィルム(FI)について述べる。本発明では、缶の内面側に相当する金属板表面に被覆されているポリエステル樹脂フィルム(FI)は、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)とポリエステル樹脂フィルム層(B層)とからなる、結晶性のポリエステル樹脂を基本樹脂とした二層構成のフィルムで、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)が金属板に相接して被覆されている。

#### 【0027】

ポリエステル樹脂フィルム層(A層)及びポリエステル樹脂フィルム層(B層)の各フィルム層は成形性や耐デント性に対しお互いに作用を及ぼすが、基本的には本発明の目的達成に対し役割分担を有しており、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)は主に高速・高加工度での製缶性、特にパンチの離型性(成形加工後にパンチが缶体からの抜け易さを表す特性でストリップアウト性とも呼ばれている)の確保を担い、ゴム弾性樹脂(R)を含有するポリエステル樹脂フィルム層(B層)は、主に耐デント性の確保を担っている。

#### 【0028】

主に成形性、特にパンチの離型性の確保を担うポリエステル樹脂フィルム層（A層）は、融点（A - Tm）が235 以上、結晶融解熱（A - Hm）及び/または冷結晶化熱（A - Hc）が25 ~ 50 J / g、ガラス転移温度（A - Tg）が65 以上、極限粘度（A - IV）が0.60以上のポリエステル樹脂からなる。前述したように、ポリエステル樹脂フィルム層（A層）は主に高速・高加工度製缶性を担うものである。従って、ポリエステル樹脂フィルム層（A層）は、パンチと直接接するフィルムであることから、耐熱性は重要な要件であり、融点（A - Tm）は235 以上とする。

#### 【0029】

融点（A - Tm）が235 未満の場合、高速・高加工度の成形加工の場合、絞り加工のみの場合は成形性に問題はないが、特にしごき加工でポリエステル樹脂フィルム層（B層）の拘わりにおいて、内面フィルムが軟化し内面フィルムがパンチに粘着もしくは内面フィルムに食い込んで、パンチが成形された缶体から抜け難くなるため、缶体の上部で挫屈する、と言った現象や、激しい場合は全くパンチが抜けない、と言った現象が起こる場合がある。

10

#### 【0030】

こうした現象は、主に、金属の加工やフィルムと加工金型との摩擦によって発生する熱がフィルムを軟化させるために起こる現象で、特にしごき加工において、高加工度になる程発熱量は大きく、また加工速度が速いほど加工時に発生した熱が放熱されない状態で次の成形加工が行われるため、金型への蓄熱量は大きくなる。

こうした金型への蓄熱を抑え、フィルムへの影響を小さくする方法として、金型を冷却する方法が提案されているが、高速化になるほど冷却速度の方がなかなか追いつかなくなり自ずと限界がある。

20

#### 【0031】

かかる意味において、ポリエステル樹脂フィルム層（A層）の融点（A - Tm）は重要で、融点（A - Tm）が235 以上であれば、高速・高加工度のしごき加工で、前述したパンチの離型性が劣り、缶体の上部で挫屈する、と言った現象やパンチが成形された缶体から抜けない、と言った現象は回避され、良好な製缶性が確保される。融点の上限値は特に限定するものではないが、パンチの離型性の観点からは260 を超えても更なる効果は見られず、又、ポリエステル樹脂は一般的に融点が高いものは結晶性が強い、と言った傾向にあることから、260 以下が好ましい。

30

#### 【0032】

本発明では、ポリエステル樹脂フィルム層（A層）に適用されるポリエステル樹脂の結晶融解熱（A - Hm）及び冷結晶化熱（A - Hc）は、一方若しくは両方の特性値として25 ~ 50 J / gの範囲とする。結晶融解熱（Hm）及び冷結晶化熱（Hc）は、共に樹脂の結晶性の強弱を熱量で示したもので、冷結晶化熱（Hc）は単位質量当たりの樹脂が熱で結晶化する量を、結晶融解熱（Hm）は単位質量当たりの樹脂が熱で結晶化したものが融解する量を示したものである。従って、冷結晶化熱（Hc）が大きいことは結晶化する量が多いことを示し、結晶融解熱（Hm）が大きいことは結晶化した量が多いことを示している。

通常、絞り・しごき加工の場合、所望する缶サイズ、例えば350mlのビール缶サイズを得るためには、金属板の破断防止から2回若しくは3回のしごき加工、即ち多段しごき加工を行っているのが一般的である。

40

#### 【0033】

前述したように、高速・高加工度のしごき加工では、ポリエステル樹脂は加工時の発熱により結晶化と缶高さ方向へ伸ばされることにより延伸化が同時に起こる。この結果、ポリエステル樹脂フィルムの伸び特性は成形以前に比べ、著しく低下することになり、ポリエステル樹脂によっては成形に追従出来ず、フィルムが缶高さ方向に対し円周状にクラックが発生する、と言った現象がおこり、内面フィルムの金属板を被覆する被膜としての健全性を確保できないばかりか、激しい場合は金属板の破断に繋がる場合がある。

#### 【0034】

50

金属板の破断が起こった場合、残骸を取り除く必要があることから、ライン停止となり著しく生産性を低下させる結果となる。また、フィルムが破断しても、缶体としては被膜フィルムの健全性が確保出来ないことから、実用性を有する缶にはならず、不良缶となり好ましくない結果となる。従って、結晶融解熱 (Hm) 及び冷結晶化熱 (Hc) の大きな樹脂を適用することは、前述した健全性の確保の点からは好ましくない。

【0035】

しかし、結晶性のポリエステル樹脂で結晶融解熱 (Hm) 及び冷結晶化熱 (Hc) の小さな樹脂は、概して軟質であるため、前述したパンチの離型性の点で劣る、と言った問題が発生する。そこで、本発明では、ポリエステル樹脂フィルム層 (A層) に適用されるポリエステル樹脂の結晶融解熱 (A-Hm) 及び冷結晶化熱 (A-Hc) は、一方若しくは両方の特性値として 25 ~ 50 J/g の範囲とする。結晶融解熱 (A-Hm) 及び冷結晶化熱 (A-Hc) の一方若しくは両方の特性値が 25 J/g 未満の場合、パンチ離型性が劣るため、前述した缶体の上部で挫屈する、と言った現象や、激しい場合は全くパンチが抜けず、と言った現象が起こる場合があり好ましくない。

10

【0036】

特に、しごき加工が 60 缶/分以上の高速の場合や加工度が 50% 以上の高加工度の場合、こうした現象が顕著に現れてくる危険性が高い。従って、25 J/g 未満でも、しごき加工が低速で且つ低加工度の場合は問題なく成形ができる場合がある、ことは言うまでもない。

一方、結晶融解熱 (A-Hm) 及び冷結晶化熱 (A-Hc) の一方若しくは両方の特性値が 50 J/g を超えると、パンチの離型性は良好であるが、フィルムに微細なクラックが発生し易く、ポリエステル樹脂フィルム層 (B層) のフィルムの健全性にまで影響を及ぼす場合があり、好ましくない。

20

【0037】

ポリエステル樹脂フィルム層 (A層) に適用されるポリエステル樹脂のガラス転移温度 (A-Tg) は 65 以上である。ガラス転移温度 (Tg) もパンチの離型性にかかわってくる要件である。ガラス転移温度 (A-Tg) が 65 未満では、しごき加工時の熱でフィルムが軟化し、パンチに粘着したり、また、局部的に高い面圧が掛かることからパンチがフィルムに食い込んだりする場合があり、その結果パンチの離型性が劣り好ましく、ガラス転移温度 (A-Tg) が 65 であれば、こうした問題は回避できる、良好なパンチ離型性が確保される。

30

【0038】

ガラス転移温度の上限值は特に限定するものではないが、一般的には前述した低温下における衝撃エネルギーを吸収する能力はガラス転移温度が低い方が高いため、本発明のようにポリエステル樹脂フィルム層 (B層) にゴム弾性樹脂を含有させていても、耐デント性の点からは 110 以下が好ましい。ポリエステル樹脂フィルム層 (A層) に適用されるポリエステル樹脂の極限粘度 (A-IV) は 0.60 以上である。極限粘度 (IV) は、ポリエステル樹脂の平均分子量を示す指標で、極限粘度 (IV) が高い程平均分子量が大きいことを示している。

【0039】

ポリエステル樹脂フィルムでは、同一樹脂組成の場合極限粘度 (IV) が高い程、衝撃破壊強度と言った機械的特性は高い、と言った特性や、結晶化が起こり難い、と言った特性を有している。

40

本発明では、後述するポリエステル樹脂フィルム層 (B層) に含有するゴム弾性樹脂 (R) の効果でポリエステル樹脂フィルム (F) の耐デントは向上しているため、ポリエステル樹脂フィルム層 (A層) は主にパンチの離型性と言った製缶性を確保することを主眼としているが、缶の落下により衝撃でポリエステル樹脂フィルム層 (A層) に激しくクラックが入った場合、そのクラックがポリエステル樹脂フィルム層 (B層) に伝播する場合もあり、耐デント性の確保も併せ持つ必要がある。

【0040】

50

そこで、本発明では上記の理由からポリエステル樹脂フィルム層（A層）に適用するポリエステル樹脂の極限粘度（A-IV）は0.60以上とする。ポリエステル樹脂の極限粘度（A-IV）が0.60 dl/g未満では、打撃・衝撃の大きさにもよるが、耐デント性は若干劣りポリエステル樹脂フィルム層（A層）にクラックが入り易くなるため、好ましくない。また、前述したように、フィルムの衝撃破壊強度は極限粘度（IV）が高い程高いため、コーラ、スポーツ飲料のような高腐食性の内容物に対しては、極限粘度（IV）は高めのポリエステル樹脂を適用するのが好ましくなり、かかる意味からは、ポリエステル樹脂フィルム層（A層）に使用するポリエステル樹脂の極限粘度（A-IV）も高い方がより安全であることから、好ましくは0.65 dl/g以上、更に好ましくは0.70 dl/g以上が良い。

10

**【0041】**

極限粘度の上限値は特に限定するものではないが、極限粘度（IV）の高いポリエステル樹脂から製膜することは、熔融粘度が高くなるためTダイで層状に押し出すための押し出し機のパワーがより大きいものが必要とすることから生産コストが上がる、と言ったことや、更には押し出し機内で発生する摩擦熱によって、熔融温度が上昇するため樹脂の熱分解が起こり易くなるため、分子量低下に繋がり易い、と言った状況が起こり、結局は思ったほど高い極限粘度（IV）のポリエステル樹脂フィルムが得られない、と言った場合がある。従って、フィルム製膜の生産性との兼ね合いからは、極限粘度は2.00 dl/g以下が望ましい。

**【0042】**

20

本発明では、ポリエステル樹脂フィルム層（A層）には、滑剤として平均粒子径サイズが0.4~2 μmの微粒子を0.5~1.0質量%含有させる。

滑剤はパンチ離型性向上の補助剤として重要な役割を担うが、小さすぎても、大きすぎても好ましくない。

即ち、絞り・しごき加工において、特にしごき加工では、パンチ表面とダイスの作用点で、極めて高い面圧が掛かる。こうした面圧は、内面側フィルム側ではポリエステル樹脂フィルム層（A層）が直接支える役割を担うことになる。

**【0043】**

滑剤の平均粒子径サイズが0.4 μm未満の場合、この面圧を支えることが出来ず、直接ポリエステル樹脂フィルム層（A層）に掛かることになり、パンチに食い込む割合が増加し、パンチの離型性低下の原因となるため好ましくない。一方、滑剤の平均粒子径サイズが2 μmを超えると、この面圧を支えることに対しては十分な効果を発揮するが、パンチが抜ける時に滑剤によってフィルム面を傷つける、と言った現象が起こる場合があり、内面フィルムの健全性を損ねることとなり、好ましくない。

30

**【0044】**

含有量についても同様で、0.5質量%未満では面圧を支えるだけの量が足りなく、パンチの離型性低下の原因となるため好ましくない。又、1.0質量%を超えると量が多いためパンチが抜ける時に内面フィルムを傷つける機会が高まり、かえって健全性は確保出来なくなるため、好ましくない。ポリエステル樹脂フィルム層（A層）に含有させる滑剤は、平均粒子径サイズとして0.5~0.8 μmの微粒子を0.5~0.8質量%の範囲

40

**【0045】**

滑剤として、例えば酸化珪素、酸化アルミ等が代表例としてあるが、滑剤としての硬さや粒子サイズの均一性から酸化珪素が最適であるが、酸化珪素、酸化アルミ等の滑剤の、2種以上の併用も可能である。主に耐デント性の確保を担うポリエステル樹脂フィルム層（B層）は、衝撃エネルギーを吸収できることが必須要件で、ポリエステル樹脂にゴム弾性樹脂（R）を含有させ、打撃や衝撃のエネルギーを吸収する作用を付与させたものである。

**【0046】**

本発明では、こうしたゴム弾性を有する樹脂の内、特にガラス転移温度（R-Tg）が

50

10 以下の樹脂が最適である。

この理由は、例えば、炭酸飲料やピール等では、当然低温で保存されるため、そうした低温化でも打撃や衝撃のエネルギーを吸収する作用を有する必要があるからである。かかる意味において、ガラス転移温度 ( $R - T_g$ ) が 10 以下の樹脂が、更に好適にはガラス転移温度 ( $R - T_g$ ) が 4 以下の樹脂が耐デント性を確保するためには良い。ゴム弾性樹脂 (R) として好適な樹脂は、ポリエチレン及びエチレン - ブテン共重合体で、これらの樹脂の 1 種或いは 2 種を適用することが挙げられる。

【0047】

ポリエチレンを適用する場合は、密度が  $0.90 \sim 0.96 \text{ g/cm}^3$  の範囲にあるポリエチレン樹脂の微粒子が、特に最適である。この理由は、密度が  $0.90 \text{ g/cm}^3$  未 10 満の場合は、ポリエステル樹脂に含有させる量にもよるが、フィルム層全体が軟質化するため、カップ成形等の剪断で切れが悪くなりフィルムヘアーと呼ばれる剪断端部にフィルム残りが起こる場合がある。このフィルム残りが、成形時に取れて、カップや金型に付着したりすると、缶体の品質不良や成形不良の原因となり、重大な問題を引き起こす危険があるため、好ましくない。また、密度が  $0.96 \text{ g/cm}^3$  を超えると硬質化してくるため、衝撃エネルギー吸収能が以下し、本発明の目的である耐デント性向上効果が小さくなり、好ましくない。

【0048】

ポリエチレン及びエチレン - ブテン共重合体樹脂はポリエステル樹脂に対しては非相溶性樹脂であるため、ポリエステル樹脂中に分散系として存在し、その含有量は、それぞれ 20 1 種の場合はポリエステル樹脂 100 質量部に対してそれぞれが 5 ~ 40 質量部で 2 種の場合はポリエチレンとエチレン - ブテン共重合体の含有量を適宜選択することが可能であるが、総含有量としてはポリエステル樹脂 100 質量部に対して 5 ~ 40 質量部である。含有量が 5 質量部未満では衝撃エネルギーを吸収する能力が十分に発揮出来ず、耐デント性が確保出来ない場合があり、好ましくない。

【0049】

一方、含有量が 40 質量部を超えると、含有するポリエチレンやエチレン - ブテン共重合体樹脂の特性が発現してくるため、耐熱性が低下し、高速・高加工の絞り・しごき加工で内面フィルムがパンチに粘着や内面フィルムへの食い込みにより、パンチの離型性が劣ってくるため、缶胴上部に挫屈が起こったり、激しい場合は缶体がパンチから缶体が抜け 30 ないと言った、ことが起こり正常な缶体を得られない、と言った現象が現れるため、好ましくない。含有量の最適範囲は、分散させる樹脂の等価球換算径との関係もあり、単純には決められない面もあるが、後述する等価球換算径であれば、7 ~ 30 質量部の範囲が良好な耐デント性確保と高速・高加工度の製缶性の確保の両方を兼備させることができ、好ましい。

【0050】

更に、本発明では、ポリエステル樹脂中に存在するポリエチレンやエチレン - ブテン共重合体等の樹脂は、基本形状としては球状で、その大きさは等価球換算径の平均値として 20000 nm 以下の微粒子である。本発明において、ポリエステル樹脂中に分散系として存在するポリエチレンやエチレン - ブテン共重合体等の樹脂のサイズは、衝撃エネルギー 40 を吸収する能力を確保する上で、含有量との関係を含め重要となる。理想的な姿としては、分散させる樹脂の径が小さい程緻密な充填状態の確保が可能となるため、少ない含有量で衝撃エネルギーを吸収する能力を発揮する。

【0051】

逆に、分散させる樹脂の径が大きいと、疎な充填状態となるため衝撃エネルギーを吸収する能力が低下し、含有量を多くしないと衝撃エネルギーを吸収する能力を確保することが難しくなる。従って、ポリエステル樹脂中に存在するポリエチレンやエチレン - ブテン共重合体の微粒子は、等価球換算径として小さいほど好ましいが、安定して製造可能な観点からと、前述した含有量の観点からは 200 nm までが現実的なサイズ径であるため、更に安定的に製造できる点と耐デント性の確保の両面からは、等価球換算径の下限値は 2 50

50 nm以上がより好ましい。

【0052】

一方、上限値である2000 nmを超えると、前述したように耐デント性確保の点から含有量を多くする必要があり、又、衝撃の強さによっては、ポリエチレンやエチレン-ブテン共重合体等の樹脂にまでマイクロクラックが発生する場合もあり、好ましくない。従って、安定的に製造できる点と耐デント性の確保の両面からは、等価球換算径の下限値は250 nm以上であり、また、耐デントと高速・高加工の絞り・しごき加工性の両方を確保できる面からは、上限値は少なくとも1800 nm以下、より良い等価球換算径として1500 nm以下が好ましい。

【0053】

本発明では、ポリエステル樹脂(B)は、前記のゴム弾性樹脂(R)の他に、極性基を有するビニル重合体(V)を1~10質量部含有する。周知のようにゴム弾性樹脂(R)で、特に最適な樹脂であるポリエチレンやエチレン-ブテン共重合体と言った樹脂は、ポリエステル樹脂に対しては非相溶性の樹脂である。従って、本発明のようにいかに微粒子として分散させたとしても、ポリエステル樹脂とポリエチレンやエチレン-ブテン共重合体等の樹脂との境界は接しているだけで、お互いの化学結合はないため、加工度の大きい加工を行うと、樹脂同士の界面で界面剥離となり、フィルム内で内部欠陥を作る原因となる。

【0054】

こうした内部欠陥の部位では水、イオン、ガスと言った物質の透過がし易くなり、バリアー効果が低下するため、内容物が充填された缶体としては、金属腐食が起こり易くなるため、缶寿命の低下に繋がり好ましくない。又、ポリエチレンやエチレン-ブテン共重合体等の樹脂は、金属との自己接着能を有していない樹脂であるから、金属板との密着性低下の原因となる。

【0055】

本発明では、上記の問題を回避すること、更には、ポリエチレンやエチレン-ブテン共重合体等の樹脂のサイズ径を一定の範囲内に安定的に確保することを目的として、極性基を有するビニル重合体(R-V)をポリエステル樹脂100質量部に対して1~10質量部を含有させるものである。

極性基を有するビニル重合体(V)は、ポリエステル樹脂とポリエチレンやエチレン-ブテン共重合体等の樹脂との相溶化剤として作用するもので、界面張力の差を利用してポリエチレンやエチレン-ブテン共重合体等の樹脂にカプセル構造を形成させる。

従って、ポリエチレンやエチレン-ブテン共重合体等の樹脂がコア部、ビニル重合体(V)がシェル部として形成されるため、ポリエステル樹脂内で前述した分散構造を容易にとることが可能となる。

【0056】

更に、シェル部となるビニル重合体(V)は極性基を有しているため、ポリエステル樹脂の末端の水酸残基やカルボキシル残基と化学結合して一体化するため樹脂間の界面密着性が向上し、高加工度の加工を行なってもフィルム内の内部欠陥を作り難い。更に、金属板との密着性も向上させる、と言った効果も併せ持つ。極性基を有するビニル重合体(V)としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキサアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、エチレン・メチレンアクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体等のアクリル系樹脂が適用でき、これらのアクリル樹脂の1種もしくは2種以上でも適用可能である。

【0057】

極性基を有するビニル重合体(V)の含有量は、ポリエステル樹脂100質量部に対して1~10質量部の範囲である。

1質量部未満では、ポリエチレンやエチレン-ブテン共重合体等の樹脂のシェル部を形成させるには不十分な量で、前述したように加工度の大きい加工を行うとフィルム内の内

10

20

30

40

50

部欠陥を作る危険性や、また、金属板との密着性が不十分、と言った危険性が高くなるため、好ましくない。

【0058】

又、10質量部を超えても、シェル部の形成に対し過剰となるため効果が飽和してくるため、経済的でない。

極性基を有するビニル重合体(V)は、ポリエチレンやエチレン-ブテン共重合体等の樹脂の分散性と変性として作用させるものであるから、極性基を有するビニル重合体(V)の含有量は、ポリエチレンやエチレン-ブテン共重合体等の樹脂の含有量に対応して適宜選定する必要があることは言うまでもないが、ビニル重合体(V)とポリエチレンやエチレン-ブテン共重合体等の樹脂の質量部比で0.1~0.3の範囲が好ましい範囲である。ポリエステル樹脂フィルム層(B層)に適用するポリエステルの融点(B-Tm)は220以上である。

10

【0059】

前述したように、本発明のポリエステル樹脂フィルム被覆金属板では、高速・高加工度の製缶性確保を担っているのは主にポリエステル樹脂フィルム層(A層)であるが、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)は全く関与しない訳ではなく、ポリエステル樹脂フィルム層(B)に使用するポリエステルの融点(B-Tm)が220未満の場合、パンチとの間にポリエステル樹脂フィルム層(A層)が存在しているとは言え、やはり加工熱で軟化してくるためその影響を受け、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)が存在していてもパンチの離型性が低下し、激しい場合は全くパンチが抜けない、と言った現象が起こる場合がある。

20

【0060】

特に、高速・高加工度の成形加工の場合、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)の影響を受け易くなる。

かかる意味からもポリエステル樹脂フィルム層(B層)の融点(B-Tm)も重要で、本発明ではポリエステル樹脂フィルム層(B層)の融点(B-Tm)は220以上は必要である。ポリエステル樹脂フィルム層(B層)の融点が220以上であれば、後述する加工速度及び加工度の範囲で有れば問題はなく、連続成形が可能となる。

【0061】

本発明では、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)の融点の上限値は特に限定していないが、その上層であるポリエステル樹脂フィルム層(A層)の融点(A-Tm)より高い融点を有するポリエステル樹脂では、金属板に被覆する際のラミネート性から好ましくなく、また、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)の融点(A-Tm)より低すぎてもポリエステル樹脂フィルム層(F1)の非晶質化の加熱でポリエステル樹脂フィルム層(A層)のフィルム収縮によるフィルムずれを起こす危険性が増すため、好ましくない。ポリエステル樹脂フィルム層(B層)の融点(B-Tm)とポリエステル樹脂フィルム層(A層)の融点(A-Tm)の温度差は、(A-Tm)-(B-Tm)として大きくとも25以内、好ましくは20以内、更に好ましくは15以内が、ラミネート適性、更には後述する缶外面用フィルムの密度を $1.360\text{ g/cm}^3$ 以下にする際の加熱処理で、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)のフィルム収縮によるフィルムずれの発生が抑制されるため、好ましい。

30

40

【0062】

ポリエステル樹脂フィルム層(B層)の結晶融解熱(B-Hm)及び/または冷結晶化熱(B-Hc)は、20~45 J/gの範囲である。

前述したように、冷結晶化熱(Hc)が大きいことは結晶化する量が多いことを示し、結晶融解熱(Hm)が大きいことは結晶化した量が多いことを示している。

従って、結晶融解熱(Hm)及び冷結晶化熱(Hc)の大きな、結晶性の高いポリエステル樹脂を適用することは好ましくないが、前述したように結晶性のポリエステル樹脂で結晶融解熱(Hm)及び冷結晶化熱(Hc)の小さな樹脂は、概して軟質であるためパンチの離型性の点で劣る、と言った問題が発生する場合がある。

50

## 【0063】

そこで、本発明では、ポリエステル樹脂フィルム層（B）に適用されるポリエステル樹脂の結晶融解熱（B-Hm）及び冷結晶化熱（B-Hc）は、一方若しくは両方の特性値として20～45 J/gの範囲とする。結晶融解熱（A-Hm）及び冷結晶化熱（A-Hc）の一方若しくは両方の特性値が20 J/g未満では、特に、しごき加工が60缶/分以上の高速の場合や加工度が50%以上の高加工度の場合、パンチの離型性の低下が顕著に現れ、前述した缶体の上部で挫屈する、と言った現象や、激しい場合は全くパンチが抜けない、と言った現象が起こる危険性がより高くなるため、好ましくない。

## 【0064】

一方、結晶融解熱（A-Hm）及び冷結晶化熱（A-Hc）の一方若しくは両方の特性値が45 J/gを超えると、パンチの離型性は良好であるが、結晶性が高くなるためフィルムに微細なクラックが発生し易く、フィルムの健全性を確保することが難しくなる場合があり、好ましくない。本発明では、ポリエステル樹脂フィルム層（B層）に適用されるポリエステル樹脂のガラス転移温度（B-Tg）は45 以上である。

ポリエステル樹脂フィルム層（B層）は、前述したように、主に耐デント性の向上を担うフィルム層であるから、基本的には軟質の樹脂の方が良いことは言うまでもない。

## 【0065】

しかし、いかにポリエステル樹脂フィルム層（A層）が存在しているとは言え、ポリエステル樹脂フィルム層（B層）が軟質過ぎると、特にしごき加工時のパンチの離型性が劣り、高速・高加工度の場合に正常な缶体を得られなかったり、缶がパンチから抜けなかったりすることが発生する場合がある。こうした現象は、勿論、後述するポリエステル樹脂フィルム層（A層）の樹脂のガラス転移温度（A-Tg）の影響や、ポリエステル樹脂フィルム層（A層）及びポリエステル樹脂フィルム層（B層）の結晶性の影響もあるが、ポリエステル樹脂フィルム層（B層）のガラス転移温度（B-Tg）の影響も大きく、ポリエステル樹脂フィルム層（B層）のガラス転移温度（B-Tg）が45 未満では、軟質過ぎてパンチの離型性を確保するのは難しく、好ましくない。

## 【0066】

ポリエステル樹脂フィルム層（B層）のガラス転移温度は、好ましくは48 以上で良好なパンチの離型性を確保できる。

ポリエステル樹脂フィルム層（B層）のガラス転移温度（B-Tg）の上限値は特に限定するものではないが、前述したように、一般的には低温下における衝撃エネルギーを吸収する能力はガラス転移温度が低い方が高いため、ポリエステル樹脂フィルム層（A層）と同様に耐デント性の点からは110 以下が好ましい。

## 【0067】

本発明では、ポリエステル樹脂フィルム層（B層）に適用されるポリエステル樹脂の極限粘度（B-IV）は0.55 dl/g以上である。

前述したように、ポリエステル樹脂フィルムの機械的特性、特にフィルムの衝撃破断強度、と言った機械的特性は、同一樹脂組成の場合、極限粘度（IV）が高い程高いため耐デント性は良好となるが、本発明では、前述したゴム弾性樹脂（R）を含有させることにより、ポリエステル樹脂フィルム層（B）に使用するポリエステル樹脂の極限粘度（B-IV）は、0.55 dl/gまで適用が可能となり、良好な耐デント性が確保される。

## 【0068】

極限粘度（B-IV）が0.55 dl/g未満では、ゴム弾性樹脂（R）が含有されているとは言えポリエステル樹脂フィルム自身の耐デント性が劣り、打撃や衝撃の大きさによっては発生するクラックが大きくまた数も増えるため、ゴム弾性樹脂（R）では吸収できない場合があり、好ましくない。ポリエステル樹脂フィルム層（B層）の極限粘度（B-IV）の上限値は、前述したように、フィルムの衝撃破断強度は極限粘度（IV）が高い程高いため、コーラ、スポーツ飲料のような高腐食性の内容物に対しては、極限粘度（IV）は高めのポリエステル樹脂を適用するのが好ましく、かかる意味からは、ポリエステル樹脂フィルム層（B）に使用するポリエステル樹脂の極限粘度（B-IV）は、好ま

10

20

30

40

50

しくは0.60 dl/g以上、更に好ましくは0.65 dl/g以上が良い。

【0069】

極限粘度(B-IV)の上限値は、特に限定するものではないが、前述したように極限粘度(IV)の高いポリエステル樹脂から製膜することは、生産コストが上がる、と言ったことに繋がるため、生産性との兼ね合いからは、2.00 dl/g以下が好ましい。本発明では、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)に含有する滑剤は特に限定するものではないが、平均粒子径サイズが0.1~0.5 μmの微粒子を0~0.5質量%の範囲で、例えば酸化珪素、酸化アルミ等の滑剤を含有させても、パンチが抜ける際にフィルムを傷つけることはないため、問題はない。

【0070】

ポリエステル樹脂フィルム(FI)のフィルム厚みについて言えば、本発明では、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)の厚みは5~20 μm、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)の厚みは6~25 μm、ポリエステル樹脂フィルム(FI)の総厚みとしては10~40 μmで、且つA層/B層の厚み比は0.4~1.0の範囲が最適である。

成形加工前のラミネート金属板に積層されているフィルム厚みが、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)の厚みが5 μm未満、総厚みとして10 μm未満の場合、加工度によっては成形後にフィルム厚みが3~4 μm程度になる個所が局部的に発生し、フィルムの健全性が確保出来ず耐食性の点で不十分な場合があり好ましくない。また、耐デント性の点でも上記のフィルム厚みでは衝撃エネルギーを十分に吸収出来ず、クラックが発生する場合があります、この点からも好ましくない。

【0071】

一方、ラミネート金属板に積層されているフィルム厚みが、総厚みとして40 μmを超えた場合、耐食性や耐デント性の点では十分に性能を発揮するが、その効果は飽和した状態であり、経済的ではない。勿論、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)とポリエステル樹脂フィルム層(B層)の総厚みは、加工度が小さい場合は総厚みが薄いフィルムが適用でき、加工度が大きい場合は総厚みが厚いフィルムを適用することが望ましい、ことは言うまでもない。

更に、フィルム厚みについて言えば、前述したようにポリエステル樹脂フィルム層(B層)厚みとポリエステル樹脂フィルム層(A層)の厚みの比は、ポリエステル樹脂フィルム層(A)厚み/ポリエステル樹脂フィルム層(B)厚み、として0.4~1.0が最適である。

【0072】

ポリエステル樹脂フィルム層(A層)厚み/ポリエステル樹脂フィルム層(B層)厚みの比が0.4未満では、総厚みが厚くなった場合、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)の特性が大きく発現し、耐デント性は良好であるが、フィルム全体の耐熱性や機械的特性が低下し、パンチの離型性不良に繋がるため好ましくない。

一方、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)厚み/ポリエステル樹脂フィルム層(B層)厚みの比が1.0を超えると、特に総厚みが薄くなった場合、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)の特性が十分に発揮されたとしても、厚み要因の影響を受けるため衝撃破壊強度が小さくなり、その結果耐デント性が低下しフィルムにクラックが発生し耐食性低下に繋がる場合があります好ましくない。

【0073】

ポリエステル樹脂フィルム層(A層)厚み/ポリエステル樹脂フィルム層(B層)厚みの比は、前述したポリエステル樹脂フィルム層(B層)の厚みが6 μm以上、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)との総厚みとしては10~40 μmの範囲内であれば、製缶性と耐デント性の兼備から、0.4~1.0の範囲が最適である。

【0074】

なお、本発明で適用されるポリエステル樹脂フィルム層(A層)及びポリエステル樹脂フィルム層(B層)のポリエステル樹脂は、共に結晶性のポリエステル樹脂を基本樹脂としたもので、その一例としては、酸成分としてテレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタ

10

20

30

40

50

ル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸やアジピン酸、セバシン酸、フマル酸、コハク酸、マレイン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸と、グリコール成分としてエチレングリコール、ブタンジオール、プロパンジオール、ペンタンジオール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコールからなるポリエステル樹脂の共重合体やブレンド物が、前記の融点（ $T_m$ ）、結晶融解熱、冷結晶化熱の限定範囲であれば、適用できる。

#### 【0075】

更に、ポリエステル樹脂フィルム層（A層）及びポリエステル樹脂フィルム層（B層）のポリエステル樹脂は、熱安定化剤及び/又は酸化防止剤を含むものである。ポリエステル樹脂は、製膜時の熱やラミネート時の熱、更にはレトルト殺菌処理時の熱によって、分子内の結合が切断される、と言った、熱分解や熱水分解を起こす樹脂である。特に、熱水による分解は熱分解より速い速度で起こる。

熱分解や熱水分解が起こると、当然、分子量は小さくなり、その結果フィルム自身の機械的特性が低下する。又、結晶化速度も速くなり結晶化し易くなる。

#### 【0076】

このことは、ラミネート金属板の成形性の低下、又、得られた缶体の耐デント性の低下の原因となる。こうした現象を回避するため、本発明では熱安定化剤及び/又は酸化防止剤を含有させたポリエステル樹脂とする。

熱安定化剤としては、特に限定されるものではないが、亜リン酸エステル系安定剤が好適で、その一例としてビス（2，4-ジ-第三ブチル）フェニルホスファイト、ビス（2，4-ジクミルフェニル）ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、等が上げられる。

酸化防止剤としても特に限定されるものではないが、その一例として：テトラキス〔メチレン（3，5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナメート）〕メタン、テトラキス〔メチレン-3-（3，5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン、等が上げられる。

#### 【0077】

含有量としては、熱安定化剤、酸化防止剤の1種又は2種以上を、ポリエステル樹脂100質量部に対して0.01～3質量部の範囲で含有させる。

ポリエステル樹脂100質量部に対して0.01質量部未満では、前述した熱分解や熱水分解を抑制する効果が充分でなく、成形加工でパンチ離型性の低下やフィルムのマイクロクラックが発生する場合や、得られた缶の耐デント性が低下する、と言った現象が現れる場合があり、好ましくない。

#### 【0078】

一方、ポリエステル樹脂100質量部に対して3質量部を超えると、前述した成形加工でパンチ離型性の低下やフィルムのマイクロクラックの発生、又、得られた缶の耐デント性の低下、と言った現象は勿論回避され、良好な成形性や耐デント性は確保されるが、その効果は飽和するだけでなく、フィルムの透明性が局部的に白っぽく濁ると言った現象が現れる場合があり、好ましくない。

本発明では、ポリエステル樹脂には、必要に応じて紫外線吸収剤、可塑剤、顔料、帯電防止剤、潤滑剤、結晶核剤等を配合させることも可能である。

#### 【0079】

本発明におけるポリエステル樹脂（A）及びポリエステル樹脂（B）の製造方法については特に限定しない。即ち、エステル交換法又は直接重合法のいずれの方法で製造されたものであっても使用できる。又、極限粘度（IV）を高めるために固相重合法で製造されたものであってもかまわない。更に、缶に内容物を充填・密封後に実施されるレトルト殺菌処理、パストロ殺菌処理等でのポリエステル樹脂からの溶出オリゴマー量を少なくする点から、減圧固相重合法で製造されたオリゴマー含有量が低いポリエステルを使用することは好ましい。

#### 【0080】

次に、金属板の缶の外面に相当する面に被覆される接着剤及びポリエステル樹脂フィル

10

20

30

40

50

ム（F O）について説明する。

本発明では、ポリエステル樹脂フィルム（F O）は、白色及び／又は有色顔料を20～70質量％含有する接着剤を介して金属板に被覆されている。ポリエステル樹脂フィルム（F O）を、白色顔料及び／又は有色顔料を含有する接着剤を介して金属板に被覆させる理由は、缶体となった場合の、缶外面の色調問題からであることは言うまでもない。

特に、金属素材としてスチールを適用する場合は、缶外面の印刷外観の点で色調、特に白さは大事な要件となる。

#### 【0081】

本発明では、缶外面の色調を確保する手段として、白色顔料及び／又は有色顔料を含有する接着剤を適用する。

本発明では、接着剤に適用される樹脂は特に限定するものではないが、特に、主剤としてポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル-エポキシ共重合樹脂等の樹脂、硬化剤としてメラミン樹脂、イソシアネート樹脂、尿素樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂等の1種又は2種以上を用いた接着剤が、成形加工、特に絞り・しごき加工の点から適している。但し、硬化剤としてフェノール樹脂を用いる場合、フェノール樹脂は発色性の樹脂であるため色調を変える可能性があるため、単独での使用は避け他の樹脂との併用と添加量には十分配慮する必要がある。

#### 【0082】

白色顔料及び／又は有色顔料の含有量としては、接着剤樹脂中に20～70質量％含有させる。

接着剤中に含有させる白色顔料及び／又は有色顔料の含有量と厚みは、隠蔽率に直接関与する要因であるため、印刷外観の確保の点からは重要であるが、同時に、密着性や成形加工による接着剤破壊に繋がる要因でもある。

含有量について言えば、所望する色具合と使用する金属素材によって異なり、スチールを素材とする場合は、スチール素材自身の分光反射率が低いため含有量は多めにする必要があるが、アルミニウムを素材とする場合はアルミニウム自身の分光反射率が高いため、含有量は少なく済むことは言うまでもない。

#### 【0083】

本発明の、含有量が20質量％未満の場合は、金属板がアルミニウムの場合でも色調斑が発生してくるし、素材にスチールを適用した場合、白さが不足し、美しい印刷外観が得られない場合があり、好ましくない。

一方、含有量が70質量％を超えると、樹脂分が少なくなるため密着性の点で問題となり、絞り・しごき加工で缶壁部で接着剤と金属表面の間で界面剥離や接着剤自身の凝集破壊を起こす場合が、特に、高加工度の成形で起こることがあり好ましくない。

#### 【0084】

白色顔料及び／又は有色顔料を含有させた接着剤の厚みは、2～7 $\mu$ mである。接着剤の厚みが2 $\mu$ m未満では、例え白色顔料及び／又は有色顔料の含有量が多くても、やはり前述したように、金属板がアルミニウムの場合でも色調斑が発生してくるし、特に、素材にスチールを適用した場合、白さが不足し、美しい印刷外観が得られない場合があり、好ましくない。一方、接着剤の厚みが7 $\mu$ mを超えると、高加工度の絞り・しごき加工やその後行われるネック加工・フランジ加工で接着剤が凝集破壊を起こし、剥離する場合があります。

#### 【0085】

接着剤中の顔料、特に白色顔料の含有量と接着剤の厚みは、当然使用する素材の金属種によってその適正範囲は異なり、例えば、前述したように分光反射率の高いアルミニウム素材の場合は顔料の含有量は少なく接着剤の厚みも薄くても色調及び外観斑は良好なものが得られるが、分光反射率の低いスチール素材の場合は、顔料の含有量は多く接着剤の厚みも厚めでないと、色調及び外観斑は良好なものが得られ難いことは言うまでもない。

#### 【0086】

又、缶胴部の加工度（板厚減少率）や、更に言えば、外面の印刷デザインや使用するイ

10

20

30

40

50

ンキの色調等によっても、要求される白さは異なってくるので、実務的に選択する必要がある。接着剤中に含有させる白色顔料及び/又は有色顔料としては、酸化チタンの微粒子、酸化アルミニウムの微粒子、炭酸カルシウムの微粒子、硫酸カルシウム等の白色無機顔料や酸化鉄等の有色顔料が適用でき、1種若しくは数種を組み合わせ、所望の色調を得る。なお、例えば、白さが更に必要な場合は、ポリエステル樹脂フィルムと白色顔料及び/又は有色顔料の含有する接着剤の間に白インキ等を補色として介在させる、等の手段を講じることは可能である。

**【0087】**

次に、本発明の金属板の缶の外面側に相当する金属表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム(FO)について述べる。

10

本発明のポリエステル樹脂フィルム被覆金属板は、主に絞り・しごき加工によって製缶される材料である。周知のように、しごき加工は、缶胴部の総板厚よりも小さく設けた、パンチとダイスの間隔(クリアランス)に缶体を通して、ダイスのしごき作用点で缶胴部の壁厚を薄くする、加工方法である。

**【0088】**

通常、絞り・しごき加工の場合、所望する缶サイズ、例えば350mlのビール缶サイズを得るためには、缶胴部金属板の破断防止から2回若しくは3回のしごき加工、即ち多段しごき加工を行っているのが一般的である。この時、しごき加工で、ポリエステル樹脂は加工時の発熱により結晶化と缶高さ方向へ伸ばされることにより延伸化が同時に起こる。この結果、缶の外面に被覆されているフィルムは成形に追従出来ずダイスの作用点を起

20

**【0089】**

金属板の破断が起こった場合、残骸を取り除く必要があることから、ライン停止となり著しく生産性を低下させる結果となる。また、フィルムが破断しても、缶体としては被膜フィルムの健全性が確保出来ないことから、実用性を有する缶にはならず、不良缶となり歩留まりの低下となり、生産性は低下する。何れにしる好ましくない結果となる。

**【0090】**

フィルムのしごき加工によるカジリ易さは、フィルム側から見ると「耐カジリ性」、と言った特性になるが、缶の外面側に被覆されているフィルムが、しごき加工で「カジリ」が発生するメカニズムは明確になっていないが、発明者らの検討から、フィルムの耐カジリ性は、融点(Tm)、ガラス転移温度(Tg)と言った耐熱性、極限粘度(IV)、フィルム厚み、結晶性等の要因が、「カジリ」の発生に関与しており、特に、高速・高加工度におけるしごき加工で、こうした「カジリ」を回避するためには、上述した要因のバランスが重要である。

30

**【0091】**

本発明ではポリエステル樹脂フィルム(FO)の融点(FO-Tm)は235以上とする。融点(Tm)が235未満では、ポリエステル樹脂フィルムの融点(Tm)が低いため、特に、高速・高加工度の連続成形での、しごき加工時に発生する熱で軟化する程度大きく、ダイスの作用点を通してきれなくなり、カジリが発生する場合があります好ましくない。特に、前述した多段しごき加工の各工程でのしごき加工で、加工度が30%を超えるような加工を行う場合は、ポリエステル樹脂フィルム(FO)の融点(Tm)は240以上が好ましい。

40

**【0092】**

本発明ではポリエステル樹脂フィルム(FO)の融点は特に限定するものではないが、一般に融点の高いポリエステル樹脂は結晶性の強い傾向にあり、次に述べる結晶融解熱(FO-Hm)や冷結晶化熱(FO-Hc)との関係もあることから、一概には限定されるものではないが、大まかには260以下が望ましい。ポリエステル樹脂フィルム(FO)の結晶融解熱(FO-Hm)及び/または冷結晶化熱(FO-Hc)は25~45J/

50

gである。

【0093】

前述したように、結晶融解熱（ $H_m$ ）及び冷結晶化熱（ $H_c$ ）は、共に樹脂の結晶性の強弱を熱量で表したもので、冷結晶化熱（ $H_c$ ）は単位質量当たりの樹脂が熱で結晶化する量を熱量で示したもので、結晶融解熱（ $H_m$ ）は単位質量当たりの樹脂が熱で結晶化したものが融解する量を熱量で示したものである。従って、冷結晶化熱（ $H_c$ ）が大きいことは結晶化する量が多いことを示し、結晶融解熱（ $H_m$ ）が大きいことは結晶化した量が多いことを示している。

【0094】

本発明に使用されるポリエステル樹脂フィルムは結晶性であるが、前述した結晶融解熱（ $H_m$ ）及び冷結晶化熱（ $H_c$ ）の大きい結晶性の強い樹脂では、しごき加工に追従できずカジリ易くなるため好ましくない。しかし、結晶性のポリエステル樹脂で結晶融解熱（ $H_m$ ）及び冷結晶化熱（ $H_c$ ）の小さな樹脂は、概して耐熱性が劣り軟質であるため、こうしたフィルムもまた耐カジリ性の点で劣る、と言った問題が発生する。従って、結晶性のポリエステル樹脂で結晶融解熱（ $H_m$ ）及び冷結晶化熱（ $H_c$ ）の高い樹脂は耐カジリ性の確保に適していないが、しかし、結晶性のポリエステル樹脂で結晶融解熱（ $H_m$ ）及び冷結晶化熱（ $H_c$ ）の小さな樹脂は、概して耐熱性が劣りまた軟質であるため、耐カジリ性の点で劣る、と言った問題が発生する。

【0095】

そこで、本発明では、ポリエステル樹脂フィルム（ $FO$ ）に適用されるポリエステル樹脂の結晶融解熱（ $FO-H_m$ ）及び冷結晶化熱（ $FO-H_c$ ）は、一方若しくは両方の特性値として25～45 J/gの範囲とする。結晶融解熱（ $A-H_m$ ）及び冷結晶化熱（ $A-H_c$ ）の一方若しくは両方の特性値が25 J/g未満の場合、結晶化する量が少ないため成形に追従できる、と言った観点からは有利であるが、耐熱性の点で劣り、かえって耐カジリ性が劣るため好ましくない。

【0096】

特に、しごき加工が60缶/分以上の高速の場合や加工度が50%以上の高加工度の場合、こうした現象が顕著に現れてくる危険性が高い。一方、結晶融解熱（ $A-H_m$ ）及び冷結晶化熱（ $A-H_c$ ）の一方若しくは両方の特性値が45 J/gを超えると、耐熱性と言った観点からは問題ないが、結晶化する量が多いため成形に追従できなくカジリが発生する場合があります、好ましくない。

【0097】

本発明では、ポリエステル樹脂フィルム（ $FO$ ）のガラス転移温度（ $FO-T_g$ ）は65以上である。ガラス転移温度（ $T_g$ ）も耐カジリ性に関わるフィルム特性で、十分に非晶質化されたフィルムのガラス転移温度（ $T_g$ ）とカジリ発生率（成形缶数に対するカジリ発生缶数の割合）とは、関係を示しており、ガラス転移温度（ $T_g$ ）が低いフィルムはカジリ発生率が高い、と言った傾向にある。

【0098】

本発明のように、缶の外面側となるポリエステル樹脂フィルム（ $FO$ ）のガラス転移温度（ $FO-T_g$ ）が65以上であれば、前述した成形速度・加工度の範囲内では、カジリの発生はほとんどなく、良好な成形性を示す。本発明では、ポリエステル樹脂フィルム（ $FO$ ）のガラス転移温度（ $FO-T_g$ ）の上限値は特に限定されるものではないが、ガラス転移温度が高すぎると、カップ成形の際、カップコーナー部のフィルムにマイクロクラックが発生し易くなり、その後のしごき加工でマイクロクラックが増長する危険性があるため、ポリエステル樹脂フィルム（ $FO$ ）のガラス転移温度（ $FO-T_g$ ）は110以下が望ましく、より望ましいのは100以下である。

【0099】

本発明では、ポリエステル樹脂フィルム（ $FO$ ）の極限粘度（ $FO-IV$ ）は、0.58 dl/g以上である。本発明で、ポリエステル樹脂フィルム（ $FO$ ）の極限粘度（ $FO-IV$ ）を0.58 dl/g以上と限定する理由は、次の二点である。

第一は、前述したように、しごき加工は、缶胴部の総壁厚よりも小さく設けた、パンチとダイスの間隔（クリアランス）に缶体を通わせて、ダイスのしごき作用点で缶胴部の壁厚を薄くする、加工方法であるから、ダイスの作用点に掛かる力は、直接外面フィルムに掛かることになる。この時、フィルムの機械的強度、特に厚み方向の強度が小さいと、フィルムは大きく歪みダイスに食い込んだ状態となり、成形に追従出来ないとフィルムがダイスに削られカジリとなる。従って、フィルムの厚み方向の機械的特性は重要で、極限粘度（IV）が高いほど機械的特性も高いためダイスへの食い込みが小さくなる、と考えられる。

#### 【0100】

第二は、前述した、フィルムが成形に追従し易くするためである。ポリエステル樹脂では、極限粘度（IV）が高いほど結晶化がし難いと言った特性を有している。従って、前述したしごき加工の各成形工程における加工熱や摩擦熱によって、ポリエステル樹脂は熱結晶化してくることは、成形に追従し難くなり耐カジリ性が低下してくることになる。

本発明で、極限粘度（IV）をポリエステル樹脂フィルム層（A層）及びポリエステル樹脂フィルム層（B層）、共に0.58 dl/g以上に限定した理由は上記の理由からで、0.58 dl/g以上であれば、良好な耐カジリ性は確保できる。

#### 【0101】

但し、極限粘度（IV）は高いほど、良いと言うものではなく、高すぎると粘性が増し過ぎるため、かえって成形に追従出来ない、と言った現象が起こる場合があり、上限値としては1.50 dl/g以下に留めることが好ましい。従って、ポリエステル樹脂フィルム（F）の極限粘度（IV）の最適範囲は、加工速度・加工度によって異なるが、ポリエステル樹脂フィルム層（A層）及びポリエステル樹脂フィルム層（B層）共に、0.60～1.50 dl/gの範囲が好適である。

#### 【0102】

本発明のポリエステル樹脂フィルム（FO）は、前述した融点（Tm）、結晶融解熱（Hm）、冷結晶化熱（Hc）、ガラス転移温度（Tg）、極限粘度（IV）を本発明の範囲内で、ポリエステル樹脂フィルム層（C層）及びポリエステル樹脂フィルム層（D層）の二層構成のフィルムにすることが最も好ましい。二層構成のフィルムの場合、少なくともポリエステル樹脂フィルム層（C層）は平均粒子径サイズが0.7～5 μmの滑剤が0.7～2.0質量%含有させ、ポリエステル樹脂フィルム層（D層）が金属板に相接して被覆される。

#### 【0103】

滑剤は耐カジリ性向上の補助剤として重要な役割を担うが、内面用フィルムの場合と異なるのは、内面フィルムに含有される滑剤サイズよりも、大き目のサイズのものが、耐カジリ性向上に効果を発揮することである。この理由は、明確になっている訳ではないが、次のように考えている。即ち、前述したように、絞り・しごき加工において、特にしごき加工では、外面フィルムは極めて小さいRを有するリング状の作用面を通過することになるため、ダイスの作用点では極めて高い面圧が掛かることになる。従って、この高い面圧が掛かるダイスの作用面を通過するためには、高い潤滑性が必要となる。

#### 【0104】

このことを裏付ける事例として、カジリが発生したしごき加工工程に、同じラミネート材から得られたラミネート缶体に潤滑油を再塗布してカジリが発生したしごき加工工程で成形した場合、カジリの発生はなく良好な缶体得られる、と言った実験事実を発明者等は見いだしている。

#### 【0105】

本発明の、ポリエステル樹脂フィルム（FO）において、最表層となるポリエステル樹脂フィルム層（C層）に、比較的大きな粒子径サイズの滑剤を含有させることで、耐カジリ性が向上する理由は、滑剤が潤滑性を有するのではなく、しごき加工の中で、フィルム表面に滑剤が突起として現れ、ダイスに接する際にフィルム表面に極々微小な空壁を作るために、摩擦抵抗が低下させ、前述した潤滑剤を塗布した場合と同様な作用を持つためと

10

20

30

40

50

考えている。

【0106】

本発明でポリエステル樹脂フィルム(F0)のポリエステル樹脂フィルム層(C層)に含有させる滑剤は、粒子径サイズとして0.7~5 $\mu$ mである。粒子径が0.7 $\mu$ m未満のサイズでは、耐カジリ性の向上にほとんど効果は見られなく、一方、5 $\mu$ mを超えるサイズの場合は、大きなカジリは発生しないが、滑剤が脱落したことによると思われる、微細な傷が発生するので好ましくない。又、5 $\mu$ mを超えるサイズの場合は、ダイス表面を傷つける場合が希に起こる場合があり、好ましくない。

【0107】

含有量としては、0.7~2.0質量%である。0.7質量%未満では耐カジリ性の向上にほとんど効果は見られなく、一方、2.0質量%を超えると、含有する粒子径のサイズにもよるが、例えば粒子径サイズが5 $\mu$ mを超える滑剤の場合、逆に滑剤が脱落したことによると思われる微細な傷が多数発生することが、高加工度では起こる場合があり、好ましくない。

【0108】

ポリエステル樹脂フィルム層(C層)に含有させる滑剤は、粒子径サイズとして0.9~4.5 $\mu$ mの範囲の滑剤を0.8~2.0質量%の範囲で含有させるのが、最適である。ポリエステル樹脂フィルム層(D層)に含有させる滑剤は、耐カジリ性に直接関与しないため、特に限定するものではないが、金属板との密着性を考えると大きい粒子径サイズの滑剤を多量に含有させることは好ましくなく、粒子径サイズとして0.1~0.5 $\mu$ mの微粒子を0.1~0.5質量%の範囲で含有させる程度に抑えておく方が好ましい。なお、滑剤としては、例えば酸化珪素、酸化アルミ等が代表例としてあるが、滑剤としての硬さ、粒子サイズの均一性から酸化珪素が最適であるが、これらの併用も可能である。

【0109】

ポリエステル樹脂フィルム(F0)の厚みは6~16 $\mu$ mである。6 $\mu$ m未満では、フィルム自体の強度が不十分で、接着剤を塗布する際や金属板に被覆するラミネートの際に皺が入ったりして、良好なラミネート金属板が得られない場合が多く発生するなど、いわゆるハンドリング性に問題が多く、好ましくない。一方、16 $\mu$ mを超えると、上述したハンドリング性の問題はないが耐カジリ性が劣り、特に高速・高加工度のしごき加工でカジリが発生し易くなる。

【0110】

ポリエステル樹脂フィルム層(C層)の厚み及びポリエステル樹脂フィルム層(D層)の厚み、更にはC層とD層のフィルム厚み比については、特に限定していないが、ポリエステル樹脂フィルム層(C層)の厚みは、含有する滑剤の粒子径以上の厚みにすることが好ましく、例えば、含有する滑剤の粒子径が5 $\mu$ mの場合は、ポリエステル樹脂フィルム層(C層)の厚みは5 $\mu$ m以上とすることが好ましい。

【0111】

本発明では、ポリエステル樹脂フィルム層(C層)及びポリエステル樹脂フィルム層(D層)に適用するポリエステル樹脂は、同一組成のポリエステル樹脂でも、異なったポリエステル樹脂でもかまわないが、同一樹脂で二層化することが好ましい。

この理由は、ダイスの作用点を通過する際に掛かる歪みによって、樹脂組成の異なる二層の場合ポリエステル樹脂フィルム層(C層)とポリエステル樹脂フィルム層(D層)の界面で層間剥離が起こる、と言ったことを問題を回避することを目的としたもので、そのためには同一樹脂の方が好ましい。

【0112】

しかし、層間剥離問題が回避できるのであれば、ポリエステル樹脂フィルム層(C層)とポリエステル樹脂フィルム層(D層)とが同一樹脂である必要はなく、広く使用は可能である。本発明では、少なくとも缶の外面側に相当する金属板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム(F0)の密度は、1.360g/cm<sup>3</sup>以下である。前述したように、絞り・しごき加工で起こる外面フィルムのカジリは、熱結晶化による非晶質部の

10

20

30

40

50

減少が変形抵抗を増大させ、その結果加工に追従しなくなるために起こるものである。

このことは、逆に言えば、ラミネート材の段階で結晶化が起こっているフィルムは、カジリが発生し易い状態にある、ことを意味する。

#### 【0113】

かかる意味において、本発明では、少なくとも缶の外側面に相当する金属板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム(FO)の密度は、 $1.360\text{ g/cm}^3$ 以下とする。密度が $1.360\text{ g/cm}^3$ 以下であることは、前述したように、被覆されているフィルムは、非晶質状態もしくは極めて非晶質状態に近い状態であることを示しており、密度を $1.360\text{ g/cm}^3$ 以下にすることで、良好な耐カジリ性を確保することが可能となる。

10

#### 【0114】

次に、本発明の金属板について述べる。

本発明では、金属板として、鋼板、アルミニウム板、アルミニウム合金板が適用される。鋼板は、板厚や引張破断強度等の機械的特性は特に限定するものでなく、通常製缶用鋼板として使用されているもの、具体的には絞り缶用、絞り・しごき缶用、蓋用のそれぞれの用途に用いられている鋼板が適用される。

鋼板表面の施される表面処理も同様で、通称TFS-CTと呼ばれている、鋼板の両面に片面の付着量として金属クロムが $80\sim 150\text{ mg/m}^2$ 、その上層に金属クロム換算で $10\sim 20\text{ mg/m}^2$ の水和酸化クロム皮膜を有する電解クロム酸処理鋼板、鋼板の両面に片面の付着量として $50\sim 1000\text{ mg/m}^2$ 、その上層に金属クロム換算で $10\sim 15\text{ mg/m}^2$ の水和酸化クロム皮膜を有するNiめっき鋼板、鋼板の両面に片面付着量として $20\sim 2000\text{ mg/m}^2$ のNiめっき層、その上層に片面の付着量として $1\sim 100\text{ mg/m}^2$ の有機樹脂を主体とする化成処理皮膜層を有するNi-化成処理鋼板等、幅広く適用される。

20

#### 【0115】

アルミニウム板やアルミニウム合金板も同様で、板厚や引張破断強度等の機械的特性は特に限定するものでなく、通常製缶用アルミニウム板として使用されているもの、具体的には絞り・しごき缶用、蓋用のそれぞれの用途に用いられているアルミニウム板が適用される。アルミニウム板やアルミニウム合金板の表面処理については、アルミニウム板の両面に片面のクロム付着量として $10\sim 60\text{ mg/m}^2$ の化成処理を行ったリン酸クロム処理アルミニウムやその他の化成処理が施されたアルミニウム板やアルミニウム合金板、等、幅広く適用される。本発明のポリエステル樹脂フィルム被覆金属板を得る際のフィルムは、製膜の履歴は問わず、二軸延伸フィルム、一軸延伸フィルム、無配向フィルムの何れでも良い。

30

#### 【0116】

本発明の金属板にポリエステル樹脂フィルムを被覆する方法としては、その例として、缶の内側面となるポリエステル樹脂フィルム(FI)のポリエステル樹脂フィルム層(B層)の融点以上の温度に加熱した金属板の一方の面側に、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)が金属板と相接するように、金属板の他方の面側には、予め白色顔料及び/又は有色顔料を含有する接着剤をポリエステル樹脂フィルム層(D層)に塗布・乾燥したポリエステル樹脂フィルム(FO)を、接着剤が金属板と相接するように供給し、ラミネートロールを用いてフィルムを同時あるいは逐次にラミネートする方法、等の周知の方法で金属板に被覆して一次接着を行った後、続けて一次接着を行ったラミネート金属板の板温を、ポリエステル樹脂フィルム層(FI)の上層にあるポリエステル樹脂フィルム層(A)の融点もしくはポリエステル樹脂フィルム(FO)の、何れかの融点の高い方の融点以上の温度に加熱し、延伸フィルムの場合は配向結晶を十分に壊した後、直ちに水冷または/および圧縮空気を吹き付ける等の方法で急冷して得る方法。

40

#### 【0117】

金属板の一方の面に予め白色顔料及び/又は有色顔料を含有する接着剤をロール塗布その他の方法で塗布し、乾燥させた後、板温を $140$ 以上に上げポリエステル樹脂フィル

50

ム（F O）のポリエステル樹脂フィルム層（D層）が接着剤に接するようにラミネートロールで圧着させて被覆し、引き続き板温をポリエステル樹脂フィルム（F I）のポリエステル樹脂フィルム層（B層）の融点以上の温度上げ、金属板の他の面にラミネートロールでポリエステル樹脂フィルム層（B層）が金属板と相接するように圧着して被覆して一次接着を行った後、続けて一次接着を行ったラミネート金属板の板温を、ポリエステル樹脂フィルム（F I）の上層にあるポリエステル樹脂フィルム層（A層）の融点若しくはポリエステル樹脂フィルム（F O）の融点の何れかの高い方の融点以上の温度に加熱し、延伸フィルムの場合は配向結晶を十分に壊した後、直ちに水冷または／および圧縮空気を吹き付ける等の方法で急冷して得る方法等が適用できる。どの方法を採用するかは所有する設備によって、適宜選択することは言うまでもない。

10

## 【0118】

一次接着を行う際の金属板の加熱方法としては、電気炉中で加熱する方法、熱風による加熱方法、加熱ロールに接触させて加熱する方法、高周波で誘導加熱する方法、等の加熱方法が採用できるが、その後に続けて行うポリエステル樹脂フィルム層（B層）の融点以上、もしくは上記の金属板の他方の面に被覆した任意フィルムの融点以上の温度に板温として金属板を加熱する際は、ポリエステル樹脂フィルムが被覆されているので電気炉中で加熱する方法、熱風による加熱方法、高周波で誘導加熱する方法等の非接触加熱が好ましく、加熱ロールのような接触型加熱方式は採用しない方がよいことは言うまでもない。又、急冷する方法としては圧縮空気や冷却された圧縮空気を吹きかけて冷却する方法、水等に浸漬して冷却する方法の単独もしくは複合で採用することが可能である。

20

## 【0119】

本発明のポリエステル樹脂フィルム（F O）の密度を  $1.360 \text{ g/cm}^3$  以下にするには、一次接着を行った後、続けてポリエステル樹脂フィルム層（C層）の融点以上、若しくはポリエステル樹脂フィルム（F I）の上層フィルムであるポリエステル樹脂フィルム層（A層）の融点以上の温度に板温として金属板を加熱する際、前述した供給するフィルムが二軸延伸フィルム、一軸延伸フィルムの場合、十分に溶融して結晶を破壊すること、更には、冷却の過程で結晶化を起こさせない、ことが肝要である。特に、前述した急冷の条件は重要で、ポリエステル樹脂フィルム表面での熱伝達係数が  $0.0005 \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{sec}$  以上、 $0.005 \text{ cal/cm}^2 \cdot \text{sec}$  未満の条件で冷却することが重要である。急冷する方法としては圧縮空気や冷却された圧縮空気を吹きかけて冷却する方法、水等に浸漬して冷却する方法の単独もしくは複合で採用することが可能である。

30

## 【0120】

次に、本発明の第二であるポリエステル樹脂フィルム被覆金属缶について述べる。

本発明の缶体は、基本は缶胴は前述したように絞り加工や絞り・しごき加工によって得られるシームレス缶である。特に、本発明の缶の具体例としては、（1）絞り・しごき加工を行った後、開口部を正規の缶高さにトリミングした後、開口部を更に絞り加工を行い開口部を缶胴の径に比べ小径に加工（ネックイン加工）した後、缶蓋を巻締められるようにフランジを加工（フランジ加工）し形成するシームレス缶。一例としては、ビール缶サイズの場合は、缶胴の外径が呼称 211（2インチ + 11/16インチ）の缶胴を呼称 204（2インチ + 4/16インチ）の蓋を巻締められるように、缶胴の開口部を絞り加工したシームレス缶。（2）絞り・しごき加工によりシームレス缶作成し、その後、シームレス缶開口部を更に絞り加工を行い、肩部成形やキャップ出来る径にまで成形し、更にキャップで閉缶することが出来るようにネジ切り加工を行った、再栓可能なボトル型缶等のシームレス缶。（3）絞り・しごき加工によりシームレス缶作成し、その後缶底部を絞り加工を行い、肩部成形やキャップ出来る径にまで成形し、更にキャップで閉缶することが出来るようにネジ切り加工を行った、再栓可能なボトル型缶等のシームレス缶。等が上げられる。

40

## 【0121】

従って、本発明のシームレス缶は最終的にどの形状の缶体を得るかによって、前述した

50

数式 1 で示される缶壁部の加工度は異なるが、加工度としては前述した数式 1 の板厚減少率として 30% 以上、70% 未満の範囲が最適である。本発明における金属缶の、少なくとも内面側に被覆されているポリエステル樹脂フィルムの密度は、 $1.360 \text{ g/cm}^3$  以下である。密度が  $1.360 \text{ g/cm}^3$  以下であるということは、前述したように実質的に非晶質状態、或いは非晶質状態に極めて近い状態であることを意味している。本発明における金属缶に被覆されているポリエステルフィルムの密度を、 $1.360 \text{ g/cm}^3$  以下にする理由の第一は、次行程の成形加工性を確保するためである。

#### 【0122】

即ち、ポリエステルフィルム被覆金属板を絞り・しごき加工を経て作成された缶は、前述したように開口部を更に絞り加工を行い、口部の径を缶胴の径に比べ小径に加工（この加工をネックイン加工と呼ばれている）した後、蓋を巻締めるためのフランジ出しを加工（この加工をフランジ加工と呼ばれている）をするのが、アルミ製の易開缶蓋（イージーオープンエンド、通称 EOE と呼ばれている）の低コスト化から一般的である。

10

#### 【0123】

このネックイン加工及びフランジ加工は、口部の小径化が大きいほど加工が厳しく、この部位でフィルム剥離が起こり易い。勿論、フィルム剥離が起こった缶は、剥離部が内容物に曝されるため下地金属の腐食に繋がり、問題となる場合が起こることがある。こうした問題を回避するためには、被覆されているフィルムの伸び特性と下地金属との密着性が良好である必要があり、そのためには、被覆されているポリエステルフィルムは非晶質状態が好ましく、密度を  $1.360 \text{ g/cm}^3$  以下にすることで達成される。

20

#### 【0124】

また、前述した再栓可能なボトル型場合は、成形加工が通常のシームレス缶の加工に比べ、一層厳しい加工を受けることになるため、ポリエステルフィルムの密度は  $1.360 \text{ g/cm}^3$  以下にする必要がある。本発明における金属缶に被覆されているポリエステル樹脂フィルムの密度を、 $1.360 \text{ g/cm}^3$  以下にする理由の第二は、耐デント性を確保することにある。本発明のポリエチレンやエチレン-ブテン共重合体と言ったゴム弾性樹脂（R）は、成形加工前は球状の状態ポリエステル樹脂フィルム層（B層）に分散しているが、しごき加工によって缶高さ方向に激しく伸ばされる。

#### 【0125】

こうした状態ではゴム弾性樹脂（R）も成形歪みが樹脂内に多く蓄積されており、衝撃エネルギーを吸収する能力が落ち、その結果耐デント性の向上効果は低下する。こうした状況を回復させるためには、熱を加えて歪みを開放してやれば良いわけであるが、ポリエステル樹脂の融点以下の温度では、ポリエステル樹脂自身が結晶化してしまい、ポリエステル樹脂自身の衝撃破壊強度を低下させることから、耐デント性はかえって低下させる結果となってしまうことがある。

30

#### 【0126】

そこで、ポリエステル樹脂フィルムの密度を、 $1.360 \text{ g/cm}^3$  以下にする。この状態は、前述したようにポリエステル樹脂は実質的に非晶質状態、或いは非晶質状態に極めて近い状態であり、こうした状態であればゴム弾性樹脂（R）は再度球状となり特性が十分に発揮でき、優れた耐デント性が確保される。絞り・しごき加工で得られた金属缶に被覆されている缶の内面側フィルムであるポリエステル樹脂フィルム（FI）を実質的に非晶質化し、密度を  $1.360 \text{ g/cm}^3$  以下にする方法としては、缶体をポリエステル樹脂フィルム層（A層）の融点以上に加熱し再溶融した後、急冷することで得られる。

40

#### 【0127】

缶体の加熱により被覆されているポリエステル樹脂フィルムを非晶質にする工程としては、（1）絞り・しごき加工で得られた金属缶の開口部をトリミングする前に脱脂剤で成形加工用潤滑剤を脱脂後、少なくともトリミングされる開口部を非晶質にする、（2）絞り・しごき加工で得られた金属缶を加熱して成形加工用潤滑剤を揮散させると同時に非晶質にする、（3）トリミング後、シームレス缶であればネック・フランジ加工前に、再栓可能なボトル型缶であればネジ切り加工前に、少なくとも加工該当個所を非晶質にする、

50

等の工程によって行うことが可能である。どの工程で、どのような手段で行うかは、設備との関係で適宜選択することができる。

【0128】

缶体の加熱方法としては電気炉中で加熱する方法、熱風による加熱方法、高周波で誘導加熱する方法、等の加熱方法が採用できる。従って、金属缶の外面に施す塗装・印刷工程の熱を利用して金属缶を加熱することも可能である。又、急冷する方法としては圧縮空気や冷却された圧縮空気を吹きかけて冷却する方法等が採用できる。また状況によっては水等に浸漬して冷却する方法も可能である。

【実施例】

【0129】

10

以下、実施例にて、本発明の方法の効果を具体的に説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。なお、本実施例で行った評価法は以下の通りである。

(1) ポリエステル樹脂フィルムの融点 (Tm) は、ポリエステルフィルム 10mg を用い、窒素気流中、示差走査熱量計 (DSC) で、10 / 分の昇温速度で発熱・吸熱曲線 (DSC 曲線) を測定したときの、発熱部の積分強度を冷結晶化熱 Hc (J/g)、吸熱部の積分強度を結晶融解熱 Hm (J/g)、融解に伴う吸熱ピークの頂点温度を融点 Tm ( ) とした。

【0130】

(2) ポリエステル樹脂フィルムの密度は、密度勾配管法にて測定した。

(3) ポリエステルの極限粘度 (IV) は、ウベローデ粘度計でオルトクロルフェノール溶液中にポリエステルフィルムを 0.100 ± 0.003g 溶解し、25.0 ± 0.1 で測定した。

20

(4) ゴム弾性樹脂の等価球換算径、分散状態及びビニル重合体の分散状態は、ラミネート材をミクロトームで超薄切片を切り出した後、ルテニウム酸で染色しポリエステル樹脂フィルム中の存在状態を透過顕微鏡で観察して調べた。

【0131】

(5) ポリエステル樹脂フィルム (B) のガラス転移温度は、ポリエステル樹脂フィルム (A) 及びポリエステル樹脂フィルム (B) からなる二層フィルムを作成する際、ポリエステル樹脂フィルム (B) のみの 25 μm 単層フィルムを作成し、各実施例及び各比較例と同一条件でラミネート材作成し、TMA (セイコー電子工業株式会社製の TMA-S S100) で、昇温条件: 5 / 分、荷重: 3g、プローブ: 1mmフラット (石英製) の条件で測定した時のプローブ侵入開始温度 ( ) とした。

30

【0132】

(6) パンチ離型性評価

缶内面のフィルムと加工パンチの離型性は、連続成形缶をランダムに 500 缶抽出し、成形缶上部に起こる缶体の挫屈程度を観察し評価した。

離型性の評価は、次のように評価基準を設定し行った。

- : 缶開口部の挫屈なく良好
- : 軽微な缶開口部の挫屈あるが正規な缶高さは確保可能で実用上問題ない
- ~ : 缶開口部に挫屈があり正規な缶高さを確保するのが難しい缶が散発しており実用性は不可
- : 缶開口部に挫屈があり正規な缶高さを確保するのが難しく実用性は不可
- x : 缶体がパンチから抜けなかったり、抜けても缶開口部に激しい挫屈があり実用性は不可

40

【0133】

(7) 缶外面のフィルムの耐カジリ性は、連続成形缶をランダムに 500 缶抽出し、成形した缶体胴壁部外面のカジリ発生程度を観察して評価した。

- : カジリなく良好
- : 深さを感じない微細なカジリが発生しているが実用上問題ないレベル
- ~ : フィルム表面に浅い線状の軽微なカジリが散発しており実用性は不可

50

- ：フィルム表面に浅いが幅のある軽微なカジリが発生しており実用性は不可
- ×：フィルム表面に深いカジリが発生しており実用性は不可

## 【 0 1 3 4 】

## ( 8 ) 内面フィルムの健全性評価

缶内面の樹脂フィルムの傷付き程度については、1.0%食塩水に界面活性剤を0.1%添加した電解液で、缶体を陽極、陰極を銅線とし印加電圧6Vで3秒後の電流値を測定し、被覆フィルムの健全性の評価とした。

なお、評価はランダムに50缶抽出し、その荷重平均値を表2に示した。

缶内面フィルム健全性は、金属素材が銅板の場合はQTV値の荷重平均値で0.2mA以下を実用レベルとした。

10

(以降、この評価法をQTV試験と称する)

## 【 0 1 3 5 】

## ( 9 ) 耐デント性評価

缶内面のフィルムの耐デント性については、缶にお茶を充填した後125℃で30分オートクレーブ殺菌処理を行った後、4℃の保冷庫に保存し、缶体温度が4℃になった時点で、缶胴部に先端幅が1mmの幅20mmのくさびを置き、荷重500gを5cmの高さからくさびに落下させ、デントを起こさせた。(この方法を缶胴デントと称する)

又、同様に缶体温度が4℃になった時点で、高さ45cmの位置から60°の角度で缶底部を下にして落下させ、デントを起こさせた。(この方法を缶底デントと称する)

耐デント性の評価は、缶胴デント及び缶底デントを行った後、変形した部位以外を絶縁物でシールし、缶体を陽極、陰極を銅線とし印加電圧6Vで30秒後の電流値を測定し、デント部フィルムの健全性の評価とした。

20

なお、評価はランダムに20缶抽出して測定し、その測定値の最も高い数値を表2に示している。耐デント性は、缶胴デント及び缶底デント共、0.03mA以下を実用レベルとした。

(以降、この評価法を耐デント性評価と称する)。

## 【 0 1 3 6 】

## ( 1 0 ) 缶の外側被膜の密着性評価

最終缶体の外面フィルムの剥離状況を肉眼で観察した。

：フィルムの剥離なし

×：フィルムの剥離あり(極僅かでも剥離があると実用性ない)

30

## 【 0 1 3 7 】

## ( 1 1 ) 缶の外側色調評価

最終缶体の外面フィルムの色調を剥離状況を肉眼で観察した。

：色斑がなく、缶胴部のL\*値が75以上で実用性あり

×：色斑があり、若しくは缶胴部のL\*値が75以下で実用性なし

なお、実施例及び比較例で用いたビニル重合体の略語と内容は次の通りである

(1) ビニル重合体A(重合体A)：エチレン-メチルアクリレート・グリシジルメタクリレート重合体

(2) ビニル重合体B(重合体B)：エチレン-酢酸ビニル・グリシジルメタクリレート重合体

40

又、実施例及び比較例で用いた熱安定化剤及び酸化防止剤の内容は次のとおりである

(1) 熱安定化剤：ビス(2,4-ジクミルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト

(2) 酸化防止剤：テトラキス〔メチレン(3,5-ジ-t-ブチルヒドロキシヒドロキシナメート)〕メタン

## 【 0 1 3 8 】

## ( 実施例 1 )

缶の内面用ポリエステル樹脂フィルム(FI)として、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)は、平均粒子径サイズが1.2μmの酸化珪素を0.6質量%、熱安定化剤を0.

50

7質量部及び酸化防止剤を1.0質量部含む、融点が238の厚み12 $\mu\text{m}$ のフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)は熱安定化剤を0.7質量部、酸化防止剤を1.0質量部、等価球換算径が640nmのポリエチレン粒子を15質量部及びビニル重合体Aを3質量部含む、融点が223の厚み13 $\mu\text{m}$ のフィルム層からなる総厚みが25 $\mu\text{m}$ の二層フィルム(フィルム1)を作成した。

【0139】

又、缶の外面用ポリエステル樹脂フィルム(FO)として、ポリエステル樹脂フィルム層(C層)は、平均粒子径サイズが2.1 $\mu\text{m}$ の酸化珪素を1.0質量%、熱安定化剤を0.7質量部、酸化防止剤を1.0質量部含む、融点が238の厚み5 $\mu\text{m}$ のフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層(D層)は熱安定化剤を0.7質量部、酸化防止剤を1.0質量部含む、融点が238の厚み5 $\mu\text{m}$ のフィルム層からなる総厚みが10 $\mu\text{m}$ の二層フィルムのD層面に、酸化チタンを60質量%含有する厚み6.5 $\mu\text{m}$ の接着剤を塗布・乾燥し、接着剤塗布フィルム(フィルムA)を作成した。フィルムは皺もなく、良好な形状であった。

10

【0140】

こうして得たフィルム1及びフィルムAを用いて、板厚が0.19mmの鋼板の両面に金属クロムが110 $\text{mg}/\text{m}^2$ 、更にその上層に金属クロム換算で18 $\text{mg}/\text{m}^2$ の水和酸化クロム皮膜を有する電解クロム酸処理鋼板(TFS-CT)を加熱ロール(ジャケットロール)で加熱し板温が245で、一方の面にフィルム1のB層が鋼板と相接するように、他方の面にはフィルムAの接着剤層が鋼板と相接するようにラミネートロールで熱圧着し両面に一次接着をした後、続いて鋼板板温を255で3秒間加熱した後35の水中に浸漬して急冷し、ポリエステル樹脂フィルムラミネート鋼板(テスト1)を作成した。

20

【0141】

同様に、缶の内面用ポリエステル樹脂フィルム(FI)として、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)は、平均粒子径サイズが1.2 $\mu\text{m}$ の酸化珪素を0.6質量%、熱安定化剤を0.7質量部及び酸化防止剤を1.0質量部含む、融点が248の厚み12 $\mu\text{m}$ のフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)は熱安定化剤を0.7質量部、酸化防止剤を1.0質量部、等価球換算径が640nmのポリエチレン粒子を15質量部及びビニル重合体Aを3質量部含む、融点が242の厚み13 $\mu\text{m}$ のフィルム層からなる総厚みが25 $\mu\text{m}$ の二層フィルム(フィルム2)を作成した。

30

【0142】

又、缶の外面用ポリエステル樹脂フィルム(FO)として、ポリエステル樹脂フィルム層(C層)は、平均粒子径サイズが2.1 $\mu\text{m}$ の酸化珪素を1.0質量%、熱安定化剤を0.7質量部、酸化防止剤を1.0質量部含む、融点が245の厚み5 $\mu\text{m}$ のフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層(D層)は熱安定化剤を0.7質量部、酸化防止剤を1.0質量部含む、融点が240の厚み5 $\mu\text{m}$ のフィルム層からなる総厚みが10 $\mu\text{m}$ の二層フィルムのD層面に、酸化チタンを60質量%含有する厚み6.5 $\mu\text{m}$ の接着剤を塗布・乾燥し、接着剤塗布フィルム(フィルムB)を作成した。フィルムBは皺もなく、良好な形状であった。こうして得たフィルム2及びフィルムBを前記の電解クロム酸処理鋼板(TFS-CT)を加熱ロール(ジャケットロール)で加熱し板温が255で、前記の方法に準じて鋼板の両面に一次接着を行った後、続いて鋼板板温を260で3秒間加熱した後35の水中に浸漬して急冷し、ポリエステル樹脂フィルムラミネート鋼板(テスト2)を作成した。

40

【0143】

同様に、缶の内面用ポリエステル樹脂フィルム(FI)として、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)は、平均粒子径サイズが1.2 $\mu\text{m}$ の酸化珪素を0.6質量%、熱安定化剤を0.7質量部及び酸化防止剤を1.0質量部含む、融点が251の厚み12 $\mu\text{m}$ のフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)は熱安定化剤を0.7質量部、酸化防止剤を1.0質量部、等価球換算径が640nmのポリエチレン粒子を15質量部及び

50

ビニル重合体 A を 3 質量部含む、融点が 245 の厚み 13  $\mu\text{m}$  のフィルム層からなる総厚みが 25  $\mu\text{m}$  の二層フィルム（フィルム 3）を作成した。

【0144】

又、缶の外面用ポリエステル樹脂フィルム（F0）として、ポリエステル樹脂フィルム層（C層）は、平均粒子径サイズが 2.1  $\mu\text{m}$  の酸化珪素を 1.0 質量%、熱安定化剤を 0.7 質量部、酸化防止剤を 1.0 質量部含む、融点が 251 の厚み 5  $\mu\text{m}$  のフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層（D層）は熱安定化剤を 0.7 質量部、酸化防止剤を 1.0 質量部含む、融点が 245 の厚み 5  $\mu\text{m}$  のフィルム層からなる総厚みが 10  $\mu\text{m}$  の二層フィルムの D 層面に、酸化チタンを 60 質量%含有する厚み 6.5  $\mu\text{m}$  の接着剤を塗布・乾燥し、接着剤塗布フィルム（フィルム C）を作成した。フィルム C は皺もなく、  
10  
良好な形状であった。

【0145】

こうして得たフィルム 3 及びフィルム C を前記の電解クロム酸処理鋼板（TFS-C T）を加熱ロール（ジャケットロール）で加熱し板温が 260 で、前記の方法に準じて鋼板の両面に一次接着を行った後、続いて鋼板板温を 265 で 3 秒間加熱した後 35 の水中に浸漬して急冷し、ポリエステル樹脂フィルムラミネート鋼板（テスト 3）を作成した。テスト 1～テスト 3 で得られたラミネート鋼板のポリエステル樹脂フィルム層（B層）に含有しているゴム弾性樹脂及びビニル重合体の分散状態を観察した結果、テスト 1、  
20  
テスト 2、テスト 3 のポリエチレ粒子は、何れもビニル重合体でほぼカプセル化されていた。

【0146】

なお、缶の内面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層（A層）及びポリエステル樹脂フィルム層（B層）の冷結晶化熱、結晶融解熱、ガラス転移温度、極限粘度等については表 1 に示した。又、缶の外面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層（C層）及びポリエステル樹脂フィルム層（D層）のガラス転移温度、極限粘度、冷結晶化熱、結晶融解熱及び接着剤の詳細は表 2 に、又、  
密度は表 3 に示した。

【0147】

こうして得たテスト 1～テスト 3 のラミネート鋼板の両面に成形用潤滑剤を塗油後、ポリエステル樹脂フィルム（F1）が被覆された面が缶の内面側になるように、80 缶/分の加工速度でカップ絞り加工、再絞り加工及びしごき加工を行って、缶胴部の加工度が 58% の 350 m l ビール缶用サイズのシームレス缶を成形した。得られた成形缶について、  
30  
内面フィルムのパンチの離型性、又、外面フィルムの耐カジリ性を及びフィルムの密着性を調べた。その結果は表 3 に示した。

【0148】

更に、開口部をトリミングし、缶の金属板温度がテスト 1 から得られた缶は 255 になるように、テスト 2 から得られた缶は 260 になるように、テスト 3 から得られた缶は 265 になるように熱風炉中を通過させて加熱した後、直ちに圧縮空気で急冷した後、  
40  
呼称 204 の缶蓋が巻締められるようにネック加工およびフランジ加工を行い、350 m l サイズの缶を作成した。得られた缶の内面側フィルムの密度の測定結果は表 3 に示した。

【0149】

こうして得た、開口部を絞った缶について内面側は QTV 試験、耐デント性を、外面側は外観の色調を調べた。

その結果は表 3 に示した。表 3 から判るように、実施例 1 のテスト 1～テスト 3 のラミネート鋼板は、良好なパンチ離型性や耐カジリ性を示し、密着性も良好で製缶性に優れていることが判る。また、得られる缶の内面側は QTV 値や耐デント性は良好で、外面側の外観も良いことから良質の缶体を得られていることが判る。

【0150】



10

20

30

40

表 2

サンプル No.	外面用ポリエステル樹脂フィルム (F O)										接着剤										
	ポリエステル樹脂の内容容					ポリエステル樹脂フィルム層 (C層)					ポリエステル樹脂フィルム層 (D層)										
	融点 (°C)	冷結晶化熱 (J/g)	結晶融解熱 (J/g)	ガラス転移温度 (°C)	極限度 (dl/g)	熱安定化剤 (質量部)	酸化防止剤	種類	粒子径 (μm)	含有量 (質量%)	融点 (°C)	冷結晶化熱 (J/g)	結晶融解熱 (J/g)	ガラス転移温度 (°C)	密度 (dl/g)	熱安定化剤 (質量部)	酸化防止剤	樹脂組成	顔料種	含有量 (質量%)	厚み (μm)
A	238	25.8	26.1	66	0.65	0.7	1.0				238	25.8	26.1	65	0.65	0.7	1.0	ポリエステル/エポキシ共重合	TiO <sub>2</sub>	60	6.5
B	245	37.4	37.8	71	0.65	0.7	1.0	SiO <sub>2</sub>	2.1	1.0	240	34.5	34.7	70	0.65	0.7	1.0	ポリエステル/エポキシ共重合	TiO <sub>2</sub>	60	6.5
C	251	45.3	45.7	73	0.65	0.7	1.0				245	37.4	37.8	72	0.65	0.7	1.0	ポリエステル/エポキシ共重合			
D	248	38.3	38.4	78	0.62	1.5	なし	SiO <sub>2</sub>	0.8	0.8	248	38.3	38.4	77	0.62	1.5	なし	ポリエステル/エポキシ共重合	TiO <sub>2</sub>	60	6.0
E	248	38.4	38.5	78	0.73	1.5	なし	SiO <sub>2</sub>	4.5	1.7	248	38.4	38.5	78	0.7	1.0	1.0	ポリエステル			
F	248	38.4	38.4	78	0.82	0.7	1.0	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.5	1.0	248	38.4	38.4	78	0.60	0.7	1.0	ポリエステル	TiO <sub>2</sub>	60	6.0
G	248	38.4	38.4	78	0.60	なし	1.5	SiO <sub>2</sub>	4.5	1.0	248	38.3	38.5	78	0.60	なし	1.5	ポリエステル	TiO <sub>2</sub>	25	6.5
H	248	38.3	38.5	78	0.60	なし	1.5	SiO <sub>2</sub>	4.5	1.0	248	38.3	38.5	78	0.60	なし	1.5	ポリエステル	TiO <sub>2</sub>	50	6.0
I	248	38.3	38.4	78	0.67	0.7	1.0	SiO <sub>2</sub>	4.5	1.0	248	38.4	38.4	78	0.60	0.7	1.0	ポリエステル/エポキシ共重合	TiO <sub>2</sub>	65	6.5
J	248	38.4	38.4	78	0.67	0.7	1.0	SiO <sub>2</sub>	4.5	1.0	248	38.4	38.4	78	0.60	0.7	1.0	ポリエステル/エポキシ共重合	TiO <sub>2</sub>	65	6.5
K	230	22.4	22.5	62	0.67	0.7	1.0	SiO <sub>2</sub>	4.5	1.0	230	22.4	22.5	62	0.67	0.7	1.0	ポリエステル	TiO <sub>2</sub>	60	6.5
L	248	38.5	38.5	78	0.55	0.7	1.0	SiO <sub>2</sub>	4.5	1.0	248	38.5	38.5	78	0.54	0.7	1.0	ポリエステル	TiO <sub>2</sub>	65	6.5
M	248	38.3	38.5	78	0.70	0.7	1.0	SiO <sub>2</sub>	4.5	1.0	248	38.3	38.5	78	0.71	0.7	1.0	ポリエステル	TiO <sub>2</sub>	15	8.0
N	248	38.4	38.4	78	0.70	0.7	1.0	SiO <sub>2</sub>	4.5	1.0	248	38.4	38.4	78	0.71	0.7	1.0	ポリエステル	TiO <sub>2</sub>	65	1.5
O	248	38.4	38.5	78	0.65	0.7	1.0	SiO <sub>2</sub>	4.5	0.5	248	38.4	38.5	78	0.65	0.7	1.0	ポリエステル	TiO <sub>2</sub>	75	5.5
P	248	38.4	38.5	78	0.65	0.7	1.0	SiO <sub>2</sub>	4.5	0.5	248	38.4	38.5	78	0.65	0.7	1.0	ポリエステル	TiO <sub>2</sub>	65	6.5
Q	248	38.4	38.5	78	0.65	0.7	1.0	SiO <sub>2</sub>	4.5	0.5	248	38.4	38.5	78	0.65	0.7	1.0	ポリエステル	TiO <sub>2</sub>	75	5.5
R	248	38.4	38.5	78	0.65	0.7	1.0	SiO <sub>2</sub>	4.5	0.5	248	38.4	38.5	78	0.65	0.7	1.0	ポリエステル	TiO <sub>2</sub>	65	6.5

【表 2】

【表 3】

実施例 比較例	テスト No.	金属板	内面用ポリエステル樹脂フィルム (F I)				外面用ポリエステル樹脂フィルム (F O)				フィルムの密度 (g/m <sup>3</sup> )		評価結果							
			フィルム A層厚み (μm)	B層厚み (μm)	総厚み (μm)	A層/ B層 厚み比	フィルム C層厚み (μm)	D層厚み (μm)	総厚み (μm)	ラミネー ト金属板 (外面側)	缶 (内面 側)	パンチ 難型性	缶の内面側		耐カ リ性	密着 性	外観 色調			
													QTV 値 (mV)	耐溶剤性 (mA)				耐溶剤性 (mA)		
実施例 1	1	電解クロム 酸処理鋼板	フィルム1	12	13	25	0.92	フィルムA	5	5	10	1.353	1.353	◎~○	0.184	0.008	0.015	◎	◎	◎
	2		フィルム2	12	13	25	0.92	フィルムB	5	5	10	1.354	1.353	◎	0.126	0.003	0.018	◎	◎	◎
	3		フィルム3	12	13	25	0.92	フィルムC	5	5	10	1.353	1.357	◎	0.155	0.011	0.025	◎	◎	◎
実施例 2	4	Niめっき 鋼板	フィルム4	12	13	25	0.92	フィルムD	5	2	7	1.354	1.355	◎	0.138	0.006	0.020	◎	◎	◎
	5		フィルム5	12	13	25	0.92	フィルムE	5	2	7	1.353	1.354	◎	0.137	0.008	0.025	◎	◎	◎
	6		フィルム6	12	13	25	0.92	フィルムB	5	5	10	1.353	1.353	◎	0.143	0.008	0.013	◎	◎	◎
実施例 3	7	鋼板	フィルム7	12	13	25	0.92	フィルムB	5	5	10	1.356	1.353	◎	0.182	0.002	0.005	◎~○	◎	◎
	8		フィルム8	12	13	25	0.92	フィルムF	6	6	12	1.358	1.355	◎	0.157	0.013	0.028	◎	◎	◎
	9		処理鋼板	フィルム9	12	13	25	0.92	フィルムG	6	6	12	1.356	1.354	◎	0.168	0.014	0.026	◎	◎
実施例 5	10	アルミニウ ム合金板	フィルム10	12	13	25	0.92	フィルムH	8	8	16	1.353	1.345	◎	0.173	0.009	0.012	◎	◎	◎
	11		フィルム11	6	6	12	0.83	フィルムI	8	8	16	1.356	1.354	◎	0.187	0.018	0.028	◎	◎	◎
	12		ム合金板	フィルム12	15	22	37	0.68	フィルムJ	5	3	8	1.357	1.354	◎~○	0.103	0.000	0.002	◎~○	◎
実施例 7	13	電解クロム 酸処理鋼板	フィルム13	6	14	20	0.40	フィルムK	5	3	8	1.354	1.358	◎	0.154	0.012	0.025	◎	◎	◎
	14		フィルム14	12	13	25	0.92	フィルムA	5	5	10	1.355	1.353	◎~△	0.323	0.010	0.015	◎~△	◎	◎
	15		鋼板	フィルム15	12	13	25	0.92	フィルムB	5	5	10	1.354	1.352	◎	0.156	0.026	0.038	◎	◎
比較例 3	16	電解クロム 酸処理鋼板	フィルム16	12	13	25	0.92	フィルムL	5	3	8	1.355	1.353	◎~△	0.587	0.014	0.020	◎	◎	◎
	17		フィルム17	12	13	25	0.92	フィルムK	5	3	8	1.356	1.354	◎	0.156	0.035	0.045	◎	◎	◎
	18		鋼板	フィルム18	12	13	25	0.92	フィルムM	5	3	8	1.353	1.353	◎~△	0.276	0.043	0.067	◎~△	◎
比較例 5	20	電解クロム 酸処理鋼板	フィルム19	15	30	45	0.50	フィルムO	6	6	12	1.355	1.353	◎~△	0.015	0.000	0.000	◎~○	×	×
	21		フィルム2	12	13	25	0.92	フィルムP	6	6	12	1.354	1.353	◎	0.186	0.010	0.015	◎	◎	×
	22		ム合金板	フィルム2	12	13	25	0.92	フィルムQ	5	3	8	1.353	1.354	◎	0.224	0.013	0.018	◎~△	◎
比較例 10	23	Niめっき 鋼板	フィルム2	12	13	25	0.92	フィルムR	5	3	8	1.354	1.353	◎~○	0.317	0.012	0.022	◎~△	◎	◎
	25		フィルム20	3	25	28	0.12	フィルムB	5	5	10	1.353	1.353	△	0.438	0.012	0.027	◎~○	◎	◎
	27		電解クロム 酸処理鋼板	フィルム2	12	13	25	0.92	フィルムB	5	5	10	1.383	1.354	◎	0.325	0.013	0.028	△~×	×

表 3

10

20

30

40

【 0 1 5 3 】

( 実施例 2 )

缶の内面用ポリエステル樹脂フィルム ( F I ) として、ポリエステル樹脂フィルム層 ( A 層 ) は平均粒子径サイズが 0 . 8 μ m の酸化珪素を 0 . 8 質量 % 、熱安定化剤を 1 . 5 質量部含む、融点が 2 4 8 の厚み 1 2 μ m のフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム

50

層（B層）は熱安定化剤を1.5質量部、等価球換算径が270nmのエチレン-ブテン共重合体樹脂の粒子を15質量部、ビニル重合体Bを3質量部含む、融点が237の厚み13 $\mu$ mのフィルム層からなる総厚みが25 $\mu$ mの二層フィルム（フィルム4）を作成した。

【0154】

又、缶の外面用ポリエステル樹脂フィルム（FO）として、ポリエステル樹脂フィルム層（C層）は平均粒子径サイズが0.8 $\mu$ mの酸化珪素を0.8質量%、熱安定化剤を1.5質量部含む、融点が248の厚み5 $\mu$ mのフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層（D層）は熱安定化剤1.5質量部含む、融点が248の厚み2 $\mu$ mのフィルム層からなる総厚みが7 $\mu$ mの二層フィルムのD層面に、酸化チタンを60質量%含有する厚み6.0 $\mu$ mの接着剤を塗布・乾燥し、接着剤塗布フィルム（フィルムD）を作成した。フィルムDは皺もなく、良好な形状であった。

10

【0155】

こうして得たフィルム4及びフィルムDを用いて、板厚が0.19mmの鋼板の両面に、片面のNi付着量として600mg/m<sup>2</sup>の上層に金属クロム換算で15mg/m<sup>2</sup>の水和酸化クロム皮膜を有するNiめっき鋼板使用して、実施例1の手順に従って、加熱ロール（ジャケットロール）で加熱し板温250で両面に一次接着した後、続いて鋼板板温を265で3秒間加熱した後35の水中に浸漬して急冷し、ポリエステル樹脂フィルムラミネート鋼板（テスト4）を作成した。

【0156】

20

同様に、缶の内面用ポリエステル樹脂フィルム（FI）として、ポリエステル樹脂フィルム層（A層）は平均粒子径サイズが0.8 $\mu$ mの酸化珪素を0.8質量%、熱安定化剤を1.5質量部含む、融点が248の厚み12 $\mu$ mのフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層（B層）は熱安定化剤を1.5質量部、等価球換算径が1780nmのエチレン-ブテン共重合体樹脂の粒子を15質量部、ビニル重合体Bを3質量部含む、融点が237の厚み13 $\mu$ mのフィルム層からなる総厚みが25 $\mu$ mの二層フィルム（フィルム5）を作成した。

【0157】

又、缶の外面用ポリエステル樹脂フィルム（FO）として、ポリエステル樹脂フィルム層（C層）は平均粒子径サイズが4.5 $\mu$ mの酸化珪素を1.7質量%、熱安定化剤を1.5質量部含む、融点が248の厚み5 $\mu$ mのフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層（D層）は熱安定化剤1.5質量部を含む、融点が248の厚み2 $\mu$ mのフィルム層からなる総厚みが7 $\mu$ mの二層フィルムのD層面に、酸化チタン60質量%含有する厚み6.0 $\mu$ mの接着剤を塗布・乾燥し、接着剤塗布フィルム（フィルムE）を作成した。フィルムEは皺もなく、良好な形状であった。

30

【0158】

こうして得たフィルム5及びフィルムEを、前記のNiめっき鋼板を加熱ロール（ジャケットロール）で加熱し板温が250で、前記の方法に準じて一次接着を行った後、続いて鋼板板温を265で3秒間加熱した後35の水中に浸漬して急冷し、ポリエステル樹脂フィルムラミネート鋼板（テスト5）を作成した。

40

テスト4～テスト5で得られたラミネート鋼板のポリエステル樹脂フィルム層（B層）に含有しているゴム弾性樹脂及びビニル重合体の分散状態を観察した結果、テスト4及びテスト5のエチレン-ブテン共重合体はビニル重合体でほぼカプセル化されていた。

なお、缶の内面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層（A層）及びポリエステル樹脂フィルム層（B層）の冷結晶化熱、結晶融解熱、ガラス転移温度、極限粘度等については表1に示した。

【0159】

又、缶の外面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層（C層）及びポリエステル樹脂フィルム層（D層）のガラス転移温度、極限粘度、冷結晶化熱、結晶融解熱及び接着剤の詳細は表2に、又、密度は表3に示した。

50

こうして得たテスト4～テスト5のラミネート鋼板を実施例1の手順に従って、80缶/分の加工速度で缶胴部の加工度が58%の350mlピール缶用サイズのシームレス缶を成形した。得られた成形缶について、内面フィルムのパンチの離型性、又、外面フィルムについては耐カジリ性を及びフィルムの密着性を調べた。その結果は表3に示した。

#### 【0160】

更に、開口部をトリミングし、缶の金属板温度がテスト4及びテスト5から得られた缶は265になるように熱風炉中を通過させて加熱した後、直ちに圧縮空気で急冷した後、呼称204の缶蓋が巻締められるようにネック加工およびフランジ加工を行い、350mlサイズの缶を作成した。得られた缶の内面側フィルムの密度の測定結果は表3に示した。こうして得た、開口部を絞った缶について内面側はQTV試験、耐デント性を、外面側は外観の色調を調べた。その結果は表3に示した。表3から判るように、実施例2のテスト4及びテスト5のラミネート鋼板は、良好なパンチ離型性や耐カジリ性を示し、密着性も良好で製缶性に優れていることが判る。また、得られた缶の内面側はQTV値や耐デント性は良好で、外面側の外観も良いことから良質の缶体が得られていることが判る。

#### 【0161】

(実施例3)

缶の内面用ポリエステル樹脂フィルム(FI)として、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)は平均粒子径サイズが1.8 $\mu$ mの酸化珪素を0.8質量%、酸化防止剤を1.5質量部含む、融点が246の厚み12 $\mu$ mのフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)は、酸化防止剤1.5質量部、等価球換算径が870nmのポリエチレン粒子を7質量部及びビニル重合体Aを1.5質量部含む、融点が237の厚み13 $\mu$ mのフィルム層からなる総厚みが25 $\mu$ mの二層フィルム(フィルム6)を作成した。

#### 【0162】

缶の内面用ポリエステル樹脂フィルム(FI)として、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)は平均粒子径サイズが1.8 $\mu$ mの酸化珪素を0.8質量%と酸化防止剤を1.5質量部を含む融点が246の厚み12 $\mu$ mのフィルム層とポリエステル樹脂フィルム層(B層)は、酸化防止剤1.5質量部及び等価球換算径が870nmのポリエチレン粒子を3.5質量部とビニル重合体Aを9質量部を含む融点が237の厚み13 $\mu$ mのフィルム層からなる総厚みが25 $\mu$ mの二層フィルム(フィルム7)を作成した。

#### 【0163】

こうして得たフィルム6を用いて、実施例2で使用したNiめっき鋼板を用いて、一方の面にフィルム6を他方の面に実施例1で作成したフィルムBを、実施例1の手順に従って加熱ロール(ジャケットロール)で加熱し板温250で両面に一次接着した後、続いて鋼板板温を260で3秒間加熱した後35の水中に浸漬して急冷し、ポリエステル樹脂フィルムラミネート鋼板(テスト6)を作成した。

同様にして、フィルム7と、フィルムBの組み合わせで、前記の条件で一次接着した後、続いて鋼板板温を260で3秒間加熱した後35の水中に浸漬して急冷し、ポリエステル樹脂フィルムラミネート鋼板(テスト7)を作成した。

#### 【0164】

テスト6～テスト7で得られたラミネート鋼板のポリエステル樹脂フィルム層(B層)に含有しているゴム弾性樹脂及びビニル重合体の分散状態を観察した結果、テスト6及びテスト7のポリエチレン粒子は、共にビニル重合体でほぼカプセル化されていた。

なお、缶の内面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)及びポリエステル樹脂フィルム層(B層)の冷結晶化熱、結晶融解熱、ガラス転移温度、極限粘度等については表1に示した。

#### 【0165】

又、缶の外面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層(C層)及びポリエステル樹脂フィルム層(D層)のガラス転移温度、極限粘度、冷結晶化熱、結晶融解熱及び接着剤の詳細は表2に、又、密度は表3に示した。

こうして得たテスト6及びテスト7のラミネート鋼板を、実施例1の手順に従って、8

10

20

30

40

50

0 缶 / 分の加工速度で缶胴部の加工度が 5 8 % の 3 5 0 m l ビール缶用サイズのシームレス缶を成形した。得られた成形缶について、内面フィルムのパンチの離型性、又、外面フィルムについては耐カジリ性を及びフィルムの密着性を調べた。その結果は表 3 に示した。

【 0 1 6 6 】

更に、開口部をトリミングし、缶の金属板温度がテスト 6 及びテスト 7 から得られた缶は 2 5 0 になるように熱風炉中を通過させて加熱した後、直ちに圧縮空気で急冷した後、呼称 2 0 4 の缶蓋が巻締められるようにネック加工およびフランジ加工を行い、3 5 0 m l サイズの缶を作成した。得られた缶の内面側フィルムの密度の測定結果は表 3 に示した。こうして得た、開口部を絞った缶について内面側は Q T V 試験、耐デント性を、外面側は外観の色調を調べた。その結果は表 3 に示した。

10

【 0 1 6 7 】

表 3 から判るように、実施例 3 のテスト 6 のラミネート鋼板は、良好なパンチ離型性や耐カジリ性を示し、密着性も良好で製缶性に優れていることが判る。また、得られた缶の内面側は Q T V 値や耐デント性は良好で、外面側の外観も良いことから良質の缶体が得られていることが判る。又、テスト 7 のラミネート鋼板は、製缶性についてはパンチ離型性や耐デント性は若干劣るが、共に実用レベルにあり、又得られた缶は内面側の Q T V 値は実用レベルで、耐デント性は非常に良好であった。

【 0 1 6 8 】

( 実施例 4 )

20

缶の内面用ポリエステル樹脂フィルム ( F I ) として、ポリエステル樹脂フィルム層 ( A 層 ) は平均粒子径サイズが 0 . 5  $\mu$  m の酸化珪素と酸化アルミを合わせて 0 . 7 質量 % 、熱安定化剤を 0 . 7 質量部、酸化防止剤を 1 . 0 質量部含む、融点が 2 4 8 の厚み 1 2  $\mu$  m のフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層 ( B 層 ) は熱安定化剤を 0 . 7 質量部、酸化防止剤を 1 . 0 質量部、等価球換算径が 8 7 0 n m のポリエチレン粒子を 1 3 質量部及びビニル重合体 A を 3 質量部含む、融点が 2 3 7 の厚み 1 3  $\mu$  m のフィルム層からなる総厚みが 2 5  $\mu$  m の二層フィルム ( フィルム 8 ) を作成した。

【 0 1 6 9 】

又、缶の外面用ポリエステル樹脂フィルム ( F O ) として、ポリエステル樹脂フィルム層 ( C 層 ) は平均粒子径サイズが 4 . 5  $\mu$  m の酸化珪素と酸化アルミを 1 . 0 質量 % 、熱安定化剤を 0 . 7 質量部、酸化防止剤を 1 . 0 質量部含む、融点が 2 4 8 の厚み 6  $\mu$  m のフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層 ( D 層 ) は熱安定化剤を 0 . 7 質量部、酸化防止剤を 1 . 0 質量部含む、融点が 2 4 8 の厚み 6  $\mu$  m のフィルム層からなる総厚みが 1 2  $\mu$  m の二層フィルムの D 層面に、酸化チタンを 6 0 質量 % 含有する厚み 6 . 0  $\mu$  m の接着剤を塗布・乾燥し、接着剤塗布フィルム ( フィルム F ) を作成した。フィルム F は皺もなく、良好な形状であった。

30

【 0 1 7 0 】

こうして得たフィルム 8 及びフィルム F を用いて、鋼板の両面に片面の付着量として 5 5 0 m g / m<sup>2</sup> の N i めっきを行った後、フェノール樹脂と総合リン酸を含有する化成処理液を塗布・乾燥し、片面の C 付着量として 1 0 m g / m<sup>2</sup> の化成処理を行った N i - 化成処理鋼板を、実施例 1 の手順に従い加熱し、板温が 2 5 5 で一方の面にフィルム 8 を他方の面にフィルム F を一次接着した後、続いて鋼板板温を 2 6 5 で 3 秒間加熱した後 3 5 の水中に浸漬して急冷し、ポリエステル樹脂フィルムラミネート鋼板 ( テスト 8 ) を作成した。

40

【 0 1 7 1 】

同様に、缶の内面用ポリエステル樹脂フィルム ( F I ) として、ポリエステル樹脂フィルム層 ( A 層 ) は、平均粒子径サイズが 0 . 5  $\mu$  m の酸化珪素と酸化アルミを合わせて 1 . 0 質量 % 、熱安定化剤を 0 . 7 質量部、酸化防止剤を 1 . 0 質量部含む融点が 2 4 8 の厚み 1 2  $\mu$  m のフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層 ( B 層 ) は熱安定化剤を 0 . 7 質量部、酸化防止剤を 1 . 0 質量部、等価球換算径が 8 7 0 n m のポリエチレン粒子

50

を1.3質量部及びビニル重合体Aを3質量部含む、融点が237の厚み1.3 $\mu\text{m}$ のフィルム層からなる、総厚みが2.5 $\mu\text{m}$ の二層フィルム(フィルム9)を作成した。

【0172】

又、缶の外面用ポリエステル樹脂フィルム(FO)として、ポリエステル樹脂フィルム層(C層)は平均粒子径サイズが4.5 $\mu\text{m}$ の酸化珪素と酸化アルミを1.0質量%、熱安定化剤を0.7質量部及び酸化防止剤を1.0質量部含む、融点が248の厚み6 $\mu\text{m}$ のフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層(D層)は熱安定化剤を0.7質量部及び酸化防止剤を1.0質量部を含む、融点が248の厚み6 $\mu\text{m}$ のフィルム層からなる総厚みが1.2 $\mu\text{m}$ の二層フィルムのD層面に、酸化チタンを60質量%含有する厚み6.0 $\mu\text{m}$ の接着剤を塗布・乾燥し、接着剤塗布フィルム(フィルムG)を作成した。フィルムGは皺もなく、良好な形状であった。

10

【0173】

こうして得たフィルム9及びフィルムGを用いて、前記のNi-化成処理鋼板を実施例1の手順に従い加熱し、板温が250で一方の面にフィルム9を他方の面にフィルムGを一次接着した後、続いて鋼板板温を265で3秒間加熱した後35の水中に浸漬して急冷し、ポリエステル樹脂フィルムラミネート鋼板(テスト9)を作成した。

テスト8~テスト9で得られたラミネート鋼板のポリエステル樹脂フィルム層(B層)に含有しているゴム弾性樹脂及びビニル重合体の分散状態を観察した結果、テスト8及びテスト9のポリエチレン粒子は、ビニル重合体でほぼカプセル化されていた。

【0174】

20

なお、缶の内面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)及びポリエステル樹脂フィルム層(B層)の冷結晶化熱、結晶融解熱、ガラス転移温度、極限粘度等については表1に示した。又、缶の外面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層(C層)及びポリエステル樹脂フィルム層(D層)のガラス転移温度、極限粘度、冷結晶化熱、結晶融解熱及び接着剤の詳細は表2に、又、密度は表3に示した。

【0175】

なお、缶の内面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)の冷結晶化熱、結晶融解熱、ガラス転移温度、極限粘度、滑剤、熱安定化剤及び酸化防止剤等の詳細及びポリエステル樹脂フィルム層(B層)の冷結晶化熱、結晶融解熱、ガラス転移温度、極限粘度、ゴム弾性樹脂の内容、ビニル重合体の内容等の詳細は表1に示した。

30

【0176】

又、缶の外面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層(C層)のガラス転移温度極限粘度、滑剤、熱安定化剤及び酸化防止剤等の詳細、ポリエステル樹脂フィルム層(D層)ガラス転移温度、極限粘度、熱安定化剤及び酸化防止剤等の詳細、及び接着剤の詳細は表2に、又、密度は表3に示した。こうして得たテスト8及びテスト9のラミネート鋼板を実施例1の手順に従って、80缶/分の加工速度で缶胴部の加工度が58%の350mlビール缶用サイズのシームレス缶を成形した。

【0177】

40

得られた成形缶について、内面フィルムのパンチの離型性、又、外面フィルムについては耐カジリ性を及びフィルムの密着性を調べた。その結果は表3に示した。更に、開口部をトリミングし、缶の金属板温度がテスト8及びテスト9から得られた缶は265になるように、熱風炉中を通過させて加熱した後、直ちに圧縮空気で急冷した後、呼称204の缶蓋が巻締められるようにネック加工およびフランジ加工を行い、350mlサイズの缶を作成した。

【0178】

得られた、缶の内面側フィルムの密度の測定結果は表3に示した。こうして得た、開口部を絞った缶について内面側はQTV試験、耐デント性を、外面側は外観の色調を調べた。その結果は表3に示した。表3から判るように、実施例4のテスト8及びテスト9のラ

50

ミネート鋼板は、良好なパンチ離型性や耐カジリ性を示し、密着性も良好で製缶性に優れていることが判る。また、得られた缶の内面側はQ T V値や耐デント性は良好で、外面側の外観も良いことから良質の缶体が得られていることが判る。

【0179】

(実施例5)

缶の内面用ポリエステル樹脂フィルム(FI)として、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)は平均粒子径サイズが0.5 μmの酸化珪素を0.7質量%、熱安定化剤を0.7質量部及び酸化防止剤を1.0質量部含む、融点が248の厚み12 μmのフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)は熱安定化剤を0.7質量部、酸化防止剤を1.0質量部、等価球換算径が730 nmのポリエチレン粒子を15質量部及びビニル重合体Aを3質量部含む、融点が222 / 232の厚み13 μmのフィルム層からなる、総厚みが25 μmの二層フィルム(フィルム10)を作成した。

10

【0180】

又、缶の外面用ポリエステル樹脂フィルム(FO)として、ポリエステル樹脂フィルム層(C層)は平均粒子径サイズが4.5 μmの酸化珪素を1.0質量%、酸化防止剤を1.5質量部含む、融点が248の厚み8 μmのフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層(D層)は酸化防止剤を1.5質量部含む、融点が248の厚み8 μmのフィルム層からなる総厚みが16 μmの二層フィルムのD層面に、酸化チタンと炭酸カルシウムを合わせて25質量%含有する厚み6.5 μmの接着剤を塗布・乾燥し、接着剤塗布フィルム(フィルムH)を作成した。フィルムHは皺もなく、良好な形状であった。

20

【0181】

こうして得たフィルム10及びフィルムHを用いて、片面の金属クロム換算として12 mg/m<sup>2</sup>の付着量を有するリン酸クロム系化成処理が施された板厚が0.28 mmの3004系アルミニウム合金板を、実施例1の手順に従い加熱し、板温が250で一次接着した後、続いてアルミニウム合金板板温を265で3秒間加熱した後35の水中に浸漬して急冷し、ポリエステル樹脂フィルムラミネートアルミニウム合金板(テスト10)を作成した。

【0182】

テスト10で得られたラミネートアルミニウム合金板のポリエステル樹脂フィルム層(B層)に含有しているゴム弾性樹脂及びビニル重合体の分散状態を観察した結果、テスト10のポリエチレン粒子はビニル重合体でほぼカプセル化されていた。

30

なお、缶の内面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)及びポリエステル樹脂フィルム層(B層)の冷結晶化熱、結晶融解熱、ガラス転移温度、極限粘度等については表1に示した。

【0183】

又、缶の外面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層(C層)及びポリエステル樹脂フィルム層(D層)のガラス転移温度極限粘度、冷結晶化熱、結晶融解熱及び接着剤の詳細は表2に、又、密度は表3に示した。

こうして得たテスト10ラミネートアルミニウム合金板のポリエステル樹脂フィルム(FI)面が缶の内面側になるように、100缶/分の加工速度でカップ絞り加工、再絞り加工及びしごき加工を行って、缶胴部の加工度が62%の350 mlビール缶用サイズのシームレス缶を成形した。

40

【0184】

得られた成形缶について、内面フィルムのパンチの離型性、又、外面フィルムについては耐カジリ性を及びフィルムの密着性を調べた。その結果は表3に示した。更に、開口部をトリミングし、缶の金属板温度が265になるように、熱風炉中を通過させて加熱した後、直ちに圧縮空気急冷した後、呼称204の缶蓋が巻締められるようにネック加工およびフランジ加工を行い、350 mlサイズ缶を作成した。

【0185】

得られた缶の内面側フィルムの密度の測定結果は表3に示した。こうして得た、開口部

50

を絞った缶について内面側はQ T V 試験、耐デント性を、外面側は外観の色調を調べた。その結果は表3に示した。表3から判るように、実施例5のテスト10のラミネートアルミニウム合金板は、良好なパンチ離型性や耐カジリ性を示し、密着性も良好で製缶性に優れていることが判る。また、得られた缶の内面側はQ T V 値や耐デント性は良好で、外面側の外観も良いことから良質の缶体が得られていることが判る。

**【0186】**

(実施例6)

缶の内面用ポリエステル樹脂フィルム(FI)として、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)は、平均粒子径サイズが0.5 $\mu$ mの酸化珪素を0.7質量%、熱安定化剤を0.7質量部及び酸化防止剤を0.8質量部含む、融点が248の厚み6 $\mu$ mのフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)は熱安定化剤を0.7質量部、酸化防止剤を0.8質量部及び等価球換算径が870nmのポリエチレン粒子を13質量部及びビニル重合体Aを3質量部を含む、融点が237の厚み6 $\mu$ mのフィルム層からなる総厚みが12 $\mu$ mの二層フィルム(フィルム11)を作成した。

10

**【0187】**

又、缶の外面用ポリエステル樹脂フィルム(FO)として、ポリエステル樹脂フィルム層(C層)は平均粒子径サイズが4.5 $\mu$ mの酸化珪素を1.0質量%、酸化防止剤を1.5質量部含む、融点が248の厚み8 $\mu$ mのフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層(D層)は酸化防止剤を1.5質量部含む、融点が248の厚み8 $\mu$ mのフィルム層からなる総厚みが16 $\mu$ mの二層フィルムのD層面に、酸化チタンと炭酸カルシウムを合わせて50質量%含有する厚み6.0 $\mu$ mの接着剤を塗布・乾燥し、接着剤塗布フィルム(フィルムI)を作成した。フィルムIは皺もなく、良好な形状であった。

20

**【0188】**

こうして得たフィルム11及びフィルムIを用いて、実施例5で使用したアルミニウム合金板を用いて、実施例1の手順に従って加熱し、板温が250で一次接着した後、続いてアルミニウム合金板板温を265で3秒間加熱した後35の水中に浸漬して急冷し、ポリエステル樹脂フィルムラミネートアルミニウム合金板(テスト11)を作成した。

**【0189】**

缶の内面用ポリエステル樹脂フィルム(FI)として、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)は平均粒子径サイズが0.5 $\mu$ mの酸化珪素を0.7質量%、熱安定化剤を0.7質量部及び酸化防止剤を0.8質量部含む、融点が248の厚み15 $\mu$ mのフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)は熱安定化剤を0.7質量部、酸化防止剤を0.8質量部、等価球換算径が870nmのポリエチレン粒子を13質量部及びビニル重合体Aを3質量部含む、融点が237の厚み22 $\mu$ mのフィルム層からなる総厚みが37 $\mu$ mの二層フィルム(フィルム12)を作成した。

30

**【0190】**

又、缶の外面用ポリエステル樹脂フィルム(FO)として、ポリエステル樹脂フィルム層(C層)は平均粒子径サイズが4.5 $\mu$ mの酸化珪素を1.0質量%、熱安定化剤を0.7質量部及び酸化防止剤を1.0質量部含む、融点が248の厚み5 $\mu$ mのフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層(D層)は熱安定化剤を0.7質量部及び酸化防止剤を1.0質量部含む、融点が248の厚み3 $\mu$ mのフィルム層からなる総厚みが8 $\mu$ mの二層フィルムのD層面に、酸化チタンを65質量%含有する厚み3.0 $\mu$ mの接着剤を塗布・乾燥し、接着剤塗布フィルム(フィルムJ)を作成した。フィルムJは皺もなく、良好な形状であった。

40

**【0191】**

こうして得たフィルム12及びフィルムJを用いて、前記のアルミニウム合金板に前記の条件で一次接着した後、続いてアルミニウム合金板板温を265で3秒間加熱した後35の水中に浸漬して急冷し、ポリエステル樹脂フィルムラミネートアルミニウム合金板(テスト12)を作成した。テスト11及びテスト12で得られたラミネートアルミニウム合金板の、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)に含有しているゴム弾性樹脂及びビ

50

ニル重合体の分散状態を観察した結果、テスト 1 1 及びテスト 1 2 のポリエチレン粒子はビニル重合体でほぼカプセル化されていた。

【 0 1 9 2 】

なお、缶の内面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層（A層）及びポリエステル樹脂フィルム層（B層）の冷結晶化熱、結晶融解熱、ガラス転移温度、極限粘度等については表 1 に示した。又、缶の外面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層（C層）及びポリエステル樹脂フィルム層（D層）のガラス転移温度、極限粘度、冷結晶化熱、結晶融解熱及び接着剤の詳細は表 2 に、又、密度は表 3 に示した。

【 0 1 9 3 】

こうして得たテスト 1 1 及びテスト 1 2 ラミネートアルミニウム合金板のポリエステル樹脂フィルム（F I）面が缶の内面側になるように、テスト 1 1 については 1 2 0 缶 / 分の加工速度でカップ絞り加工、再絞り加工及びしごき加工を行って、缶胴部の加工度が 5 5 % の 3 5 0 m l ビール缶用サイズのシームレス缶を、又、テスト 1 2 については 1 0 0 缶 / 分の加工速度でカップ絞り加工、再絞り加工及びしごき加工を行って、缶壁部の加工度が 6 2 % の 3 5 0 m l ビール缶用サイズのシームレス缶をそれぞれ成形した。

【 0 1 9 4 】

得られたテスト 1 1 及びテスト 1 2 の成形缶について、内面フィルムのパンチの離型性、又、外面フィルムについては耐カジリ性を及びフィルムの密着性を調べた。その結果は表 3 に示した。更に、開口部をトリミングし、缶の金属板温度が 2 6 0 になるように、熱風炉中を通過させて加熱した後、直ちに圧縮空気で急冷した後、呼称 2 0 4 の缶蓋が巻締められるようにネック加工およびフランジ加工を行い、3 5 0 m l サイズ缶を作成した。

【 0 1 9 5 】

得られた缶の内面側フィルムの密度の測定結果は表 3 に示した。こうして得た、開口部を絞った缶について内面側は Q T V 試験、耐デント性を、外面側は外観の色調を調べた。その結果は表 3 に示した。表 3 から判るように、実施例 6 のテスト 1 1 のラミネートアルミニウム合金板は、良好なパンチ離型性や耐カジリ性を示し、密着性も良好で製缶性に優れていることが判る。また、得られた缶の内面側は Q T V 値や耐デント性は内面フィルム厚みが薄い分若干劣るが、アルミニウム素材であることから実用性は十分に確保している缶体が得られていることが判る。又、テスト 1 2 のラミネートアルミニウム合金板は、内面フィルムが厚い分、製缶性についてはパンチ離型性及び耐カジリは若干劣るが実用レベルにあり、密着性も良好であった。又得られた缶は内面側の Q T V 値は実用レベルで、耐デント性は非常に良好であった。

【 0 1 9 6 】

（実施例 7）

缶の内面用ポリエステル樹脂フィルム（F I）として、ポリエステル樹脂フィルム層（A層）は平均粒子径サイズが 0 . 5  $\mu$  m の酸化珪素を 0 . 7 質量%、熱安定化剤を 0 . 7 質量部及び酸化防止剤を 1 . 0 質量部含む、融点が 2 5 5 の厚み 6  $\mu$  m のフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層（B層）は熱安定化剤を 0 . 7 質量部、酸化防止剤を 1 . 0 質量部、等価球換算径が 6 8 0 n m のポリエチレン粒子を 2 0 質量部及びビニル重合体 A を 4 質量部含む、融点が 2 4 3 の厚み 1 4  $\mu$  m のフィルム層からなる総厚みが 2 0  $\mu$  m の二層フィルム（フィルム 1 3）を作成した。

【 0 1 9 7 】

又、缶の外面用ポリエステル樹脂フィルム（F O）として、ポリエステル樹脂フィルム層（C層）は平均粒子径サイズが 4 . 5  $\mu$  m の酸化珪素を 1 . 0 質量%、熱安定化剤を 0 . 7 質量部及び酸化防止剤を 1 . 0 質量部含む、融点が 2 4 8 の厚み 5  $\mu$  m のフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層（D層）は熱安定化剤を 0 . 7 質量部及び酸化防止剤を 1 . 0 質量部含む、融点が 2 4 8 の厚み 3  $\mu$  m のフィルム層からなる総厚みが 8  $\mu$  m の二層フィルムの D 層面に、酸化チタンを 6 5 質量%含有する厚み 6 . 5  $\mu$  m の接着剤を

10

20

30

40

50

塗布・乾燥し、接着剤塗布フィルム（フィルムK）を作成した。フィルムKは皺もなく、良好な形状であった。

【0198】

こうして得たフィルム13及びフィルムKを用いて、実施例1で使用した電解クロム酸鋼板を用いて、一方の面にフィルム7を他方の面にフィルムFを、実施例1の手順に従い加熱し、板温が255で一次接着した後、続いて鋼板板温を270で3秒間加熱した後35の水中に浸漬して急冷し、ポリエステル樹脂フィルムラミネート鋼板（テスト13）を作成した。

テスト13で得られたラミネート鋼板のポリエステル樹脂フィルム層（B層）に含有しているゴム弾性樹脂及びビニル重合体の分散状態を観察した結果、テスト13のポリエチレン粒子はビニル重合体でほぼカプセル化されていた。

10

【0199】

なお、缶の内面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層（A層）及びポリエステル樹脂フィルム層（B層）の冷結晶化熱、結晶融解熱、ガラス転移温度、極限粘度については表1に示した。

又、缶の外面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層（C層）及びポリエステル樹脂フィルム層（D層）のガラス転移温度、極限粘度、冷結晶化熱、結晶融解熱及び接着剤の詳細は表2に、又、密度は表3に示した。

【0200】

こうして得たテスト13のラミネート鋼板を実施例1の手順に従って、80缶/分の加工速度で缶胴部の加工度が58%の350mlピール缶用サイズのシームレス缶を成形した。得られた成形缶について、内面フィルムのパンチの離型性、又、外面フィルムについては耐カジリ性を及びフィルムの密着性を調べた。その結果は表3に示した。

20

【0201】

更に、開口部をトリミングし、缶の金属板温度が280になるように熱風炉中を通過させて加熱した後、直ちに圧縮空気で急冷した後、呼称204の缶蓋が巻締められるようにネック加工およびフランジ加工を行い、350mlサイズの缶を作成した。得られた缶の内面側フィルムの密度の測定結果は表3に示した。こうして得た、正規の缶について内面側はQTV試験、耐デント性を、外面側は外観の色調を調べた。その結果は表3に示した。表3から判るように、実施例7のテスト13のラミネート鋼板は、良好なパンチ離型性や耐カジリ性を示し、密着性も良好で製缶性に優れていることが判る。また、得られる缶は内面側はQTV値や耐デント性は良好で、外面側の外観も良いことから良質の缶体が得られていることが判る。

30

【0202】

（比較例1）

缶の内面用ポリエステル樹脂フィルム（FI）として、ポリエステル樹脂フィルム層（A層）は平均粒子径サイズが1.2 $\mu$ mの酸化珪素を0.7質量%、熱安定化剤を0.7質量部、酸化防止剤を1.0質量部含む、融点が230、極限粘度0.73dl/gの厚み12 $\mu$ mのフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層（B層）は熱安定化剤を0.7質量部、酸化防止剤を1.0質量部及び等価球換算径が680nmのポリエチレン粒子を20質量部とビニル重合体Aを4質量部含む融点が228の厚み13 $\mu$ mのフィルム層からなる総厚みが25 $\mu$ mの二層フィルム（フィルム14）を作成した。

40

【0203】

こうして得たフィルム14と実施例1で使用したフィルムAを、実施例2で使用したNiめっき鋼板を用いて、一方の面にフィルム14を他方の面にフィルムAを、実施例1の手順に従い加熱し、板温が240で一次接着した後、続いて鋼板板温を245で3秒間加熱した後35の水中に浸漬して急冷し、ポリエステル樹脂フィルムラミネート鋼板（テスト14）を作成した。

テスト14で得られたラミネート鋼板のポリエステル樹脂フィルム層（B層）に含有しているゴム弾性樹脂及びビニル重合体の分散状態を観察した結果、テスト14のポリエチ

50

レン粒子はビニル重合体でほぼカプセル化されていた。

【0204】

なお、缶の内面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層（A層）及びポリエステル樹脂フィルム層（B層）の冷結晶化熱、結晶融解熱、ガラス転移温度、極限粘度については表1に示した。

又、缶の外面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層（C層）及びポリエステル樹脂フィルム層（D層）のガラス転移温度、極限粘度、冷結晶化熱、結晶融解熱及び接着剤の詳細は表2に、又、密度は表3に示した。

こうして得たテスト14のラミネート鋼板を実施例1の手順に従って、80缶/分の加工速度で缶胴部の加工度が58%の350mlビール缶用サイズのシームレス缶を成形した。

10

【0205】

得られた缶について、内面フィルムのパンチの離型性、又、外面フィルムについては耐カジリ性を及びフィルムの密着性を調べた。その結果は表3に示した。更に、開口部をトリミングし、缶の金属板温度が245℃になるように熱風炉中を通過させて加熱した後、直ちに圧縮空気で急冷した後、呼称204の缶蓋が巻締められるようにネック加工およびフランジ加工を行い、350mlサイズの缶を作成した。得られた缶の内面側フィルムの密度の測定結果は表3に示した。こうして得た、開口部を絞った缶について内面側はQTV試験、耐デント性、外面側は外観の色調を調べた。その結果は表3に示した。

【0206】

20

表3から判るように、比較例1のテスト14のラミネート鋼板は、パンチ離型性が実施例に比べ劣り、正規の缶体を得られる確率が低く、製缶性の点で実用性に問題がある。又、内面フィルムのパンチ離型性が劣ることの影響で、耐カジリ性も劣っていた。外面フィルムの密着性は良好であった。又、得られた缶は、内面側はフィルムに縦傷が入っている缶体多く、QTV値が実施例に比べ高めであった。耐デント性は良好で、外面側の外観も良好であった。

【0207】

（比較例2）

缶の内面用ポリエステル樹脂フィルム（FI）として、ポリエステル樹脂フィルム層（A層）は平均粒子径サイズが0.5μmの酸化珪素を0.7質量%、熱安定化剤を0.7質量部及び酸化防止剤を1.0質量部含む、融点が248℃の厚み12μmのフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層（B層）は熱安定化剤を0.7質量部、酸化防止剤を1.0質量部、等価球換算径が2400nmのポリエチレン粒子を13質量部及びビニル重合体Aを3質量部含む、融点が237℃の厚み13μmのフィルム層からなる総厚みが25μmの二層フィルム（フィルム15）を作成した。

30

【0208】

こうして得たフィルム15と実施例1で使用したフィルムBを、実施例2で使用したNiめっき鋼板を用いて、一方の面にフィルム15を他方の面にフィルムBを、実施例1の手順に従い加熱し、板温が250℃で一次接着した後、続いて鋼板板温を265℃で3秒間加熱した後35℃の水中に浸漬して急冷し、ポリエステル樹脂フィルムラミネート鋼板（テスト15）を作成した。

40

テスト15で得られたラミネート鋼板のポリエステル樹脂フィルム層（B層）に含有しているゴム弾性樹脂及びビニル重合体の分散状態を観察した結果、テスト15のポリエチレン粒子はビニル重合体でほぼカプセル化されていた。

【0209】

なお、缶の内面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層（A層）及びポリエステル樹脂フィルム層（B層）の冷結晶化熱、結晶融解熱、ガラス転移温度、極限粘度については表1に示した。又、缶の外面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層（C層）及びポリエステル樹脂フィルム層（D層）のガラス転移温度、極限粘度、冷結晶化熱、結晶融解熱及び接着剤の詳細は表2に、又

50

、密度は表 3 に示した。

こうして得たテスト 15 のラミネート鋼板を実施例 1 の手順に従って、80 缶 / 分の加工速度で缶胴部の加工度が 58 % の 350 ml ビール缶用サイズのシームレス缶を成形した。

#### 【 0 2 1 0 】

得られた成形缶について、内面フィルムのパンチの離型性、又、外面フィルムについては耐カジリ性を及びフィルムの密着性を調べた。その結果は表 3 に示した。

更に、開口部をトリミングし、缶の金属板温度が 265 になるように熱風炉中を通過させて加熱した後、直ちに圧縮空気で急冷した後、呼称 204 の缶蓋が巻締められるようにネック加工およびフランジ加工を行い、350 ml サイズの缶を作成した。得られた缶の内面側フィルムの密度の測定結果は表 3 に示した。

#### 【 0 2 1 1 】

こうして得た、開口部を絞った缶について内面側は QTV 試験、耐デント性を、外面側は外観の色調を調べた。その結果は表 3 に示した。表 3 から判るように、比較例 2 のテスト 15 のラミネート鋼板は、パンチ離型性及び耐カジリ性は共に良好で製缶性は問題なかった。また、外面フィルムの密着性は良好であった。得られた缶は、QTV 値は実施例と大差なく良好であったが、耐デント性は実施例に比べ劣っており実用レベルにはなかった。

#### 【 0 2 1 2 】

( 比較例 3 )

缶の内面用ポリエステル樹脂フィルム ( FI ) として、ポリエステル樹脂フィルム層 ( A 層 ) は平均粒子径サイズが 1.8  $\mu\text{m}$  の酸化珪素を 1.0 質量 %、熱安定化剤を 0.7 質量部及び酸化防止剤を 1.0 質量部含む、融点が 248 の厚み 12  $\mu\text{m}$  のフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層 ( B 層 ) は熱安定化剤を 0.7 質量部、酸化防止剤を 1.0 質量部及び等価球換算径が 730 nm のポリエチレン粒子を 45 質量部及びビニル重合体 A を 10 質量部含む、融点が 237 の厚み 13  $\mu\text{m}$  のフィルム層からなる総厚みが 25  $\mu\text{m}$  の二層フィルム ( フィルム 16 ) を作成した。

#### 【 0 2 1 3 】

又、缶の外面用ポリエステル樹脂フィルム ( FO ) として、ポリエステル樹脂フィルム層 ( C 層 ) は平均粒子径サイズが 4.5  $\mu\text{m}$  の酸化珪素を 1.0 質量 %、熱安定化剤を 0.7 質量部及び酸化防止剤を 1.0 質量部含む、融点が 230 の厚み 5  $\mu\text{m}$  のフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層 ( D 層 ) は熱安定化剤を 0.7 質量部及び酸化防止剤を 1.0 質量部含む、融点が 230 の厚み 3  $\mu\text{m}$  のフィルム層からなる総厚みが 8  $\mu\text{m}$  の二層フィルムの D 層面に、酸化チタンを 60 質量 % 含有する厚み 6.5  $\mu\text{m}$  の接着剤を塗布・乾燥し、接着剤塗布フィルム ( フィルム L ) を作成した。フィルム L は皺もなく、良好な形状であった。

#### 【 0 2 1 4 】

こうして得たフィルム 16 とフィルム L を用いて、実施例 1 で使用した電解クロム酸処理鋼板を用いて、一方の面にフィルム 16 を他方の面にフィルム L を、実施例 1 の手順に従い加熱し、板温が 250 で一次接着した後、続いて鋼板板温を 265 で 3 秒間加熱した後 35 の水中に浸漬して急冷し、ポリエステル樹脂フィルムラミネート鋼板 ( テスト 16 ) を作成した。

テスト 16 で得られたラミネート鋼板のポリエステル樹脂フィルム層 ( B 層 ) に含有しているゴム弾性樹脂及びビニル重合体の分散状態を観察した結果、テスト 16 のポリエチレン粒子はビニル重合体でほぼカプセル化されていた。

#### 【 0 2 1 5 】

なお、缶の内面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層 ( A 層 ) 及びポリエステル樹脂フィルム層 ( B 層 ) の冷結晶化熱、結晶融解熱、ガラス転移温度、極限粘度については表 1 に示した。又、缶の外面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層 ( C 層 ) 及びポリエステル樹脂フィルム層 ( D 層

10

20

30

40

50

)のガラス転移温度、極限粘度、冷結晶化熱、結晶融解熱及び接着剤の詳細は表2に、又、密度は表3に示した。

こうして得たテスト16のラミネート鋼板を実施例1の手順に従って、80缶/分の加工速度で缶胴部の加工度が58%の350mlビール缶用サイズのシームレス缶を成形した。

#### 【0216】

得られた成形缶について、内面フィルムのパンチの離型性、又、外面フィルムについては耐カジリ性を及びフィルムの密着性を調べた。その結果は表3に示した。更に、開口部をトリミングし、缶の金属板温度が265になるように熱風炉中を通過させて加熱した後、直ちに圧縮空気で急冷した後、呼称204の缶蓋が巻締められるようにネック加工およびフランジ加工を行い、350mlサイズの缶を作成した。得られた缶の内面側フィルムの密度の測定結果は表3に示した。こうして得た、開口部を絞った缶について内面側はQTV試験、耐デント性、外面側は外観の色調を調べた。その結果は表3に示した。

10

#### 【0217】

表3から判るように、比較例3のテスト16のラミネート鋼板は、パンチ離型性の実施例に比べ劣り、正規の缶体を得られる確率が低く、製缶性の点で実用性に問題がある。又、内面フィルムのパンチ離型性が劣ることの影響で、耐カジリ性も劣っていた。外面フィルムの密着性は良好であった。又、得られた缶は、内面側はフィルムに縦傷が入っている缶体多く、QTV値が実施例に比べ高めであった。耐デント性は良好で、缶の外面側の外観も良好であった。

20

#### 【0218】

(比較例4)

缶の内面用ポリエステル樹脂フィルム(FI)として、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)は平均粒子径サイズが0.5 $\mu$ mの酸化珪素を0.7質量%、熱安定化剤を0.7質量部及び酸化防止剤を1.0質量部含む融点が248の厚み12 $\mu$ mのフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)は熱安定化剤を0.7質量部、酸化防止剤を1.0質量部、等価球換算径が730nmのポリエチレン粒子を20質量部及びビニル重合体Aを4質量部含む、融点が237の厚み13 $\mu$ mのフィルム層からなる、総厚みが25 $\mu$ mの二層フィルム(フィルム17)を作成した。

#### 【0219】

こうして得たフィルム17と実施例7で使用したフィルムKを、実施例2で使用したNiめっき鋼板を用いて、一方の面にフィルム17を他方の面にフィルムKを、実施例1の手順に従い加熱し、板温が250で一次接着した後、続いて鋼板板温を265で3秒間加熱した後35の水中に浸漬して急冷し、ポリエステル樹脂フィルムラミネート鋼板(テスト17)を作成した。

30

テスト17で得られたラミネート鋼板のポリエステル樹脂フィルム層(B層)に含有しているゴム弾性樹脂及びビニル重合体の分散状態を観察した結果、テスト17のポリエチレン粒子はビニル重合体でほぼカプセル化されていた。

#### 【0220】

なお、缶の内面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)及びポリエステル樹脂フィルム層(B層)の冷結晶化熱、結晶融解熱、ガラス転移温度、極限粘度については表1に示した。又、缶の外面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層(C層)及びポリエステル樹脂フィルム層(D層)のガラス転移温度、極限粘度、冷結晶化熱、結晶融解熱及び接着剤の詳細は表2に、又、密度は表3に示した。

40

こうして得たテスト17のラミネート鋼板を実施例1の手順に従って、80缶/分の加工速度で缶胴部の加工度が58%の350mlビール缶用サイズのシームレス缶を成形した。

#### 【0221】

得られた成形缶について、内面フィルムのパンチの離型性、又、外面フィルムについて

50

は耐カジリ性を及びフィルムの密着性を調べた。その結果は表3に示した。更に、開口部をトリミングし、缶の金属板温度が265になるように熱風炉中を通過させて加熱した後、直ちに圧縮空気で急冷した後、呼称204の缶蓋が巻締められるようにネック加工およびフランジ加工を行い、350mlサイズの缶を作成した。得られた缶の内面側フィルムの密度の測定結果は表3に示した。こうして得た、開口部を絞った缶について内面側はQTV試験、耐デント性、外面側は外観の色調を調べた。その結果は表3に示した。

【0222】

表3から判るように、比較例4のテスト17のラミネート鋼板は、パンチ離型性及び耐カジリ性等の製缶性は実施例と同様に良好であった。又、外面フィルムの密着性は良好であった。しかし、得られた缶は、QTV値は実施例と差はなく良好であったが、耐デント性は実施例に比べ劣り、実用レベルにはなかった。缶の外面側の外観は良好であった。

10

【0223】

(比較例5)

缶の内面用ポリエステル樹脂フィルム(FI)として、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)は平均粒子径サイズが0.2μmの酸化珪素を0.3質量%、熱安定化剤を0.7質量部及び酸化防止剤を1.0質量部含む、融点が238の厚み12μmのフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)は熱安定化剤を0.7質量部、酸化防止剤を1.0質量部、等価球換算径が730nmのポリエチレンの粒子を3質量部及びビニル重合体Aを0.7質量部含む、融点が223の厚み13μmのフィルム層からなる、総厚みが25μmの二層フィルム(フィルム18)を作成した。

20

【0224】

又、缶の外面用ポリエステル樹脂フィルム(FO)として、ポリエステル樹脂フィルム層(C層)は平均粒子径サイズが4.5μmの酸化珪素を1.0質量%、熱安定化剤を0.7質量部及び酸化防止剤を1.0質量部含む融点が248の厚み5μmのフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層(D層)は熱安定化剤を0.7質量部及び酸化防止剤を1.0質量部含む、融点が248の厚み3μmのフィルム層からなる総厚みが8μmの二層フィルムのD層面に、酸化チタンを65質量%含有する厚み6.5μmの接着剤を塗布・乾燥し、接着剤塗布フィルム(フィルムM)を作成した。フィルムMは皺もなく、良好な形状であった。

【0225】

こうして得たフィルム18とフィルムMを用いて、実施例2で使用したNiめっき鋼板を用いて、一方の面にフィルム18を他方の面にフィルムMを、実施例1の手順に従い加熱し、板温が250で一次接着した後、続いて鋼板板温を265で3秒間加熱した後35の水中に浸漬して急冷し、ポリエステル樹脂フィルムラミネート鋼板(テスト18)を作成した。

30

テスト18で得られたラミネート鋼板のポリエステル樹脂フィルム層(B層)に含有しているゴム弾性樹脂及びビニル重合体の分散状態を観察した結果、テスト18のポリエチレン粒子はビニル重合体でほぼカプセル化されていた。

【0226】

なお、缶の内面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)及びポリエステル樹脂フィルム層(B層)の冷結晶化熱、結晶融解熱、ガラス転移温度、極限粘度については表1に示した。又、缶の外面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層(C層)及びポリエステル樹脂フィルム層(D層)のガラス転移温度、極限粘度、冷結晶化熱、結晶融解熱及び接着剤の詳細は表2に、又、密度は表3に示した。

40

こうして得たテスト18のラミネート鋼板を実施例1の手順に従って、80缶/分の加工速度で缶胴部の加工度が58%の350mlビール缶用サイズのシームレス缶を成形した。

【0227】

得られた成形缶について、内面フィルムのパンチの離型性、又、外面フィルムについて

50

は耐カジリ性を及びフィルムの密着性を調べた。その結果は表3に示した。更に、開口部をトリミングし、缶の金属板温度が265になるように熱風炉中を通過させて加熱した後、直ちに圧縮空気で急冷した後、呼称204の缶蓋が巻締められるようにネック加工およびフランジ加工を行い、350mmサイズの缶を作成した。得られた缶の内面側フィルムの密度の測定結果は表3に示した。こうして得た、開口部を絞った缶について内面側はQTV試験、耐デント性、外面側は外観の色調を調べた。その結果は表3に示した。

【0228】

表3から判るように、比較例5のテスト18のラミネート鋼板は、パンチ離型性が実施例に比べ劣り、その影響で耐カジリ性も実施例のに比べ劣っていた。外面フィルムの密着性は良好であった。得られた缶は、内面フィルムに若干傷付きが見られ、その結果QTV値が実施例に比べ若干劣り実用レベルにはなかった。又、耐デント性も実施例に比べ劣り、実用レベルにはなかった。缶の外面側の外観は良好であった。

10

【0234】

(比較例7)

缶の内面用ポリエステル樹脂フィルム(FI)として、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)は平均粒子径サイズが0.5μmの酸化珪素を0.6質量%、熱安定化剤を0.7質量部及び酸化防止剤を1.0質量部含む、融点が251の厚み16μmのフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層(B層)は熱安定化剤を0.7質量部、酸化防止剤を1.0質量部、等価球換算径が730nmのポリエチレン粒子を15質量部及びビニル重合体Aを3質量部含む、融点が242の厚み30μmのフィルム層からなる総厚みが45μmの二層フィルム(フィルム19)を作成した。

20

【0235】

又、缶の外面用ポリエステル樹脂フィルム(FO)として、ポリエステル樹脂フィルム層(C層)は平均粒子径サイズが4.5μmの酸化珪素を1.0質量%、熱安定化剤を0.7質量部及び酸化防止剤を1.0質量部含む、融点が248の厚み6μmのフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層(D層)は熱安定化剤を0.7質量部及び酸化防止剤を1.0質量部を含む、融点が248の厚み6μmのフィルム層からなる総厚みが12μmの二層フィルムのD層面に、酸化チタンを15質量%含有する厚み8.0μmの接着剤を塗布・乾燥し、接着剤塗布フィルム(フィルム0)を作成した。フィルム0は皺もなく、良好な形状であった。

30

【0236】

こうして得たフィルム19とフィルム0を用いて、実施例1で使用した電解クロム酸処理鋼板を用いて、一方の面にフィルム19を他方の面にフィルム0を、実施例1の手順に従い加熱し、板温が260で一次接着した後、続いて鋼板板温を265で3秒間加熱した後35の水中に浸漬して急冷し、ポリエステル樹脂フィルムラミネート鋼板(テスト20)を作成した。

テスト20で得られたラミネート鋼板のポリエステル樹脂フィルム層(B層)に含有しているゴム弾性樹脂及びビニル重合体の分散状態を観察した結果、テスト20のポリエチレン粒子はビニル重合体でほぼカプセル化されていた。

【0237】

40

なお、缶の内面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)及びポリエステル樹脂フィルム層(B層)の冷結晶化熱、結晶融解熱、ガラス転移温度、極限粘度については表1に示した。又、缶の外面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層(C層)及びポリエステル樹脂フィルム層(D層)のガラス転移温度、極限粘度、冷結晶化熱、結晶融解熱及び接着剤の詳細は表2に、又、密度は表3に示した。こうして得たテスト20のラミネート鋼板を、実施例1の手順に従って、80缶/分の加工速度で缶胴部の加工度が58%の350mmサイズのビール缶を成形した。

【0238】

得られた成形缶について、内面フィルムのパンチの離型性、又、外面フィルムについて

50

は耐カジリ性を及びフィルムの密着性を調べた。その結果は表3に示した。更に、開口部をトリミングし、缶の金属板温度が265 になるように熱風炉中を通過させて加熱した後、直ちに圧縮空気で急冷した後、呼称204の缶蓋が巻締められるようにネック加工およびフランジ加工を行い、350mlサイズ缶を作成した。得られた缶の内面側フィルムの密度の測定結果は表3に示した。こうして得た、開口部を絞った缶について内面側はQTV試験、耐デント性を、外面側は外観の色調を調べた。その結果は表3に示した。

#### 【0239】

表3から判るように、比較例7のテスト20のラミネート鋼板は、パンチ離型性が実施例に比べ劣り、実用レベルは有していない。外面の耐カジリ性は内面フィルムのパンチ離型性が劣ることの影響で僅か劣ったが、実用レベルは有していた。

又、外面フィルムの密着性も劣り、缶胴部に剥離が見られた。得られた缶は、内面フィルムに極微細な傷付きが僅かに見られたが、QTV値は実用レベルを有していた。耐デント性は良好であった。缶の外面側の外観は、色調が暗いもので色むらも見られ、実用レベルにはなかった。

#### 【0240】

(比較例8)

缶の外面用ポリエステル樹脂フィルム(FO)として、ポリエステル樹脂フィルム層(C層)は平均粒子径サイズが4.5μmの酸化珪素を1.0質量%、熱安定化剤を0.7質量部及び酸化防止剤を1.0質量部含む、融点が248 の厚み6μmのフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層(D層)は熱安定化剤を0.7質量部及び酸化防止剤を1.0質量部含む、融点が248 の厚み6μmのフィルム層からなる総厚みが12μmの二層フィルムのD層面に、酸化チタンを65質量%含有する厚み1.5μmの接着剤を塗布・乾燥し、接着剤塗布フィルム(フィルムP)を作成した。フィルムPは皺もなく、良好な形状であった。

#### 【0241】

こうして得たフィルムPと実施例1で使用したフィルム2を用いて、実施例5で使用したアルミニウム合金板を用いて、一方の面にフィルム2を他方の面にフィルムPを、実施例5の手順に従い加熱し、板温が255 で一次接着した後、続いてアルミニウム合金板板温を265 で3秒間加熱した後35 の水中に浸漬して急冷し、ポリエステル樹脂フィルムラミネート合金板(テスト21)を作成した。

#### 【0242】

テスト21で得られたアルミニウム合金板のポリエステル樹脂フィルム層(B層)に含有しているゴム弾性樹脂及びビニル重合体の分散状態を観察した結果、テスト21のポリエチレン粒子はビニル重合体でほぼカプセル化されていた。

なお、缶の内面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)及びポリエステル樹脂フィルム層(B層)の冷結晶化熱、結晶融解熱、ガラス転移温度、極限粘度については表1に示した。

#### 【0243】

又、缶の外面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層(C層)及びポリエステル樹脂フィルム層(D層)のガラス転移温度極限粘度、冷結晶化熱、結晶融解熱及び接着剤の詳細は表2に、又、密度は表3に示した。

こうして得たテスト21のラミネートアルミニウム合金を実施例1の手順に従って、120缶/分の速度で缶胴部の加工度が55%の350mlビール缶用サイズのシームレス缶を成形した。得られた成形缶について、内面フィルムのパンチの離型性、又、外面フィルムについては耐カジリ性を及びフィルムの密着性を調べた。その結果は表3に示した。

#### 【0244】

更に、開口部をトリミングし、缶の金属板温度が265 になるように熱風炉中を通過させて加熱した後、直ちに圧縮空気で急冷した後、呼称204の缶蓋が巻締められるようにネック加工およびフランジ加工を行い、350mlサイズの缶を作成した。得られた缶の内面側フィルムの密度の測定結果は表3に示した。こうして得た、開口部を絞った缶に

ついて内面側はQ T V試験、耐デント性を、外面側は外観の色調を調べた。

その結果は表3に示した。表3から判るように、比較例8のテスト21のラミネート合金板は、パンチ離型性、耐カジリ性、密着性の何れも問題なく、良好な製缶性を有していた。得られた缶は、Q T V値及び耐デント性は共に良好であった。しかし、缶の外面側の外観は色むらが見られ、実用レベルにはなかった。

【0245】

(比較例9)

缶の外面用ポリエステル樹脂フィルム(F0)として、ポリエステル樹脂フィルム層(C層)は平均粒子径サイズが0.5 $\mu$ mの酸化珪素を2.3質量%、熱安定化剤を0.7質量部及び酸化防止剤を1.0質量部含む、融点が248の厚み5 $\mu$ mのフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層(D層)は熱安定化剤を0.7質量部及び酸化防止剤を1.0質量部含む、融点が248の厚み3 $\mu$ mのフィルム層からなる総厚みが8 $\mu$ mの二層フィルムのD層面に、酸化チタンを75質量%含有する厚み5.5 $\mu$ mの接着剤を塗布・乾燥し、接着剤塗布フィルム(フィルムQ)を作成した。フィルムQは皺もなく、良好な形状であった。

【0246】

こうして得たフィルムQと実施例1で使用したフィルム2を用いて、実施例2で使用したNiめっき鋼板を用いて、一方の面にフィルム2を他方の面にフィルムQを、実施例1の手順に従い加熱し、板温が255で一次接着した後、続いて鋼板板温を265で3秒間加熱した後35の水中に浸漬して急冷し、ポリエステル樹脂フィルムラミネート鋼板(テスト22)を作成した。

【0247】

テスト22で得られたラミネート鋼板のポリエステル樹脂フィルム層(B層)に含有しているゴム弾性樹脂及びビニル重合体の分散状態を観察した結果、テスト22のポリエチレン粒子はビニル重合体でほぼカプセル化されていた。

なお、缶の内面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層(A層)及びポリエステル樹脂フィルム層(B層)の冷結晶化熱、結晶融解熱、ガラス転移温度、極限粘度については表1に示した。

【0248】

又、缶の外面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層(C層)及びポリエステル樹脂フィルム層(D層)のガラス転移温度、極限粘度、冷結晶化熱、結晶融解熱及び接着剤の詳細は表2に、又、密度は表3に示した。

こうして得たテスト22のラミネート鋼板を実施例1の手順に従って、80缶/分の加工速度で缶胴部の加工度が58%の350mlビール缶用サイズのシームレス缶を成形した。得られた成形缶について、内面フィルムのパンチの離型性、又、外面フィルムについては耐カジリ性を及びフィルムの密着性を調べた。その結果は表3に示した。

【0249】

更に、開口部をトリミングし、缶の金属板温度が265になるように熱風炉中を通過させて加熱した後、直ちに圧縮空気で急冷した後、呼称204の缶蓋が巻締められるようにネック加工およびフランジ加工を行い、350mlサイズの缶を作成した。得られた缶の内面側フィルムの密度の測定結果は表3に示した。こうして得た、開口部を絞った缶について内面側はQ T V試験、耐デント性を、外面側は外観の色調を調べた。

【0250】

その結果は表3に示した。表3から判るように、比較例9のテスト22のラミネート鋼板は、耐カジリ性が実施例のに比べ若干劣っており実用性を有するレベルにはなかった。又、外面フィルムの密着性も剥離が起こっており実施例に比べ劣っていた。パンチ離型性は良好であった。得られた缶は、Q T V値、耐デント性は共に良好であったが、缶の外面側は剥離があり実用性は有していなかった。

【0251】

(比較例10)

缶の外面用ポリエステル樹脂フィルム（F O）として、ポリエステル樹脂フィルム層（C層）は平均粒子径サイズが4.5 μmの酸化珪素を0.5質量%、熱安定化剤を0.7質量部及び酸化防止剤を1.0質量部含む、融点が248の厚み5 μmのフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層（D層）は熱安定化剤を0.7質量部及び酸化防止剤を1.0質量部を含む、融点が248の厚み3 μmのフィルム層からなる総厚みが8 μmの二層フィルムのD層面に、酸化チタンを65質量%含有する厚み6.5 μmの接着剤を塗布・乾燥し、接着剤塗布フィルム（フィルムR）を作成した。フィルムRは皺もなく、良好な形状であった。

#### 【0252】

こうして得たフィルムRと実施例1で使用したフィルム2を用いて、実施例2で使用したNiめっき鋼板を用いて、一方の面にフィルム2を他方の面にフィルムQを、実施例1の手順に従い加熱し、板温が255で一次接着した後、続いて鋼板板温を265で3秒間加熱した後35の水中に浸漬して急冷し、ポリエステル樹脂フィルムラミネート鋼板（テスト23）を作成した。

#### 【0253】

テスト23で得られたラミネート鋼板のポリエステル樹脂フィルム層（B層）に含有しているゴム弾性樹脂及びビニル重合体の分散状態を観察した結果、テスト23のポリエチレン粒子はビニル重合体でほぼカプセル化されていた。なお、缶の内面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層（A層）及びポリエステル樹脂フィルム層（B層）の冷結晶化熱、結晶融解熱、ガラス転移温度、極限粘度については表1に示した。

#### 【0254】

又、缶の外面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層（C層）及びポリエステル樹脂フィルム層（D層）のガラス転移温度極限粘度、冷結晶化熱、結晶融解熱及び接着剤の詳細は表2に、又、密度は表3に示した。

こうして得たテスト23のラミネート鋼板を実施例1の手順に従って、80缶/分の加工速度で缶胴部の加工度が58%の350 mlビール缶用サイズのシームレス缶を成形した。得られた成形缶について、内面フィルムのパンチの離型性、又、外面フィルムについては耐カジリ性を及びフィルムの密着性を調べた。その結果は表3に示した。

#### 【0255】

更に、開口部をトリミングし、缶の金属板温度が265になるように熱風炉中を通過させて加熱した後、直ちに圧縮空気で急冷した後、呼称204の缶蓋が巻締められるようにネック加工およびフランジ加工を行い、350 mlサイズの缶を作成した。得られた缶の内面側フィルムの密度の測定結果は表3に示した。こうして得た、開口部を絞った缶について内面側はQTV試験、耐デント性を、外面側は外観の色調を調べた。

#### 【0256】

その結果は表3に示した。表3から判るように、比較例9のテスト23のラミネート鋼板は、耐カジリ性が実施例のに比べ若干劣っており実用性を有するレベルにはなかった。内面フィルムのパンチ離型性は、実施例1のテスト2に比べ僅か劣っていたが実用性は有しているレベルであった。得られた缶は、内面フィルムに極微細な傷付きが僅かに見られ、QTV値は実施例1のテスト2に比べ劣っており、実用性レベルにはなかった。耐デント性は良好であった。又、缶の外面側の外観は良好であった。

#### 【0259】

（比較例12）

缶の内面用ポリエステル樹脂フィルム（FI）として、ポリエステル樹脂フィルム層（A層）は平均粒子径サイズが0.8 μmの酸化珪素を0.8質量%、熱安定化剤を0.7質量部及び酸化防止剤を1.0質量部含む、融点が248の厚み3 μmのフィルム層と、ポリエステル樹脂フィルム層（B層）は熱安定化剤を0.7質量部、酸化防止剤を1.0質量部及び等価球換算径が730 nmのポリエチレン粒子を15質量部及びビニル重合体Aを3質量部含む、融点が237の厚み2.5 μmのフィルム層からなる、総厚みが2

10

20

30

40

50

8 μmの二層フィルム（フィルム20）を作成した。

【0260】

こうして得たフィルム20と実施例1で使用したフィルムBを用いて、実施例2で使用したNiめっき鋼板を用いて、一方の面にフィルム20を他方の面にフィルムBを、実施例1の手順に従い加熱し、板温が255で一次接着した後、続いて鋼板板温を265で3秒間加熱した後35の水中に浸漬して急冷し、ポリエステル樹脂フィルムラミネート鋼板（テスト25）を作成した。

【0261】

テスト25で得られたラミネート鋼板のポリエステル樹脂フィルム層（B層）に含有しているゴム弾性樹脂及びビニル重合体の分散状態を観察した結果、テスト25のポリエチレン粒子はビニル重合体でほぼカプセル化されていた。

10

なお、缶の内面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層（A層）及びポリエステル樹脂フィルム層（B層）の冷結晶化熱、結晶融解熱、ガラス転移温度、極限粘度については表1に示した。

【0262】

又、缶の外面側に相当する鋼板表面に被覆されている、ポリエステル樹脂フィルム層（C層）及びポリエステル樹脂フィルム層（D層）のガラス転移温度、極限粘度、冷結晶化熱、結晶融解熱及び接着剤の詳細は表2に、又、密度は表3に示した。

こうして得たテスト25のラミネート鋼板を実施例1の手順に従って、80缶/分の加工速度で缶胴部の加工度が58%の350mlビール缶用サイズのシームレス缶を成形した。得られた成形缶について、内面フィルムのパンチの離型性、又、外面フィルムについては耐カジリ性を及びフィルムの密着性を調べた。その結果は表3に示した。

20

【0263】

更に、開口部をトリミングし、缶の金属板温度が265になるように熱風炉中を通過させて加熱した後、直ちに圧縮空気で急冷した後、呼称204の缶蓋が巻締められるようにネック加工およびフランジ加工を行い、350mlサイズの缶を作成した。得られた缶の内面側フィルムの密度の測定結果は表3に示した。こうして得た、開口部を絞った缶について内面側はQTV試験、耐デント性を、外面側は外観の色調を調べた。

【0264】

その結果は表3に示した。表3から判るように、比較例12のテスト25のラミネート鋼板は、内面フィルムのパンチ離型性が実施例に比べ劣り、実用性を有するレベルにはなかった。又、外面フィルムの耐カジリ性は、内面フィルムのパンチ離型性不良の影響で、僅かに劣っていたが実用レベルにはあった。得られた缶は、内面フィルムに極微細な傷付きが見られ、QTV値は実施例に比べ劣り、実用性レベルにはなかった。耐デント性は良好であった。又、缶の外面側の外観は良好であった。

30

【0272】

（比較例14）

実施例1のテスト2を得る途中の一次接着をしたラミネート鋼板を用いて、鋼板板温を250で0.5秒加熱した後、空冷してポリエステル樹脂フィルムラミネート鋼板（テスト27）を作成した。テスト27で得られたラミネート鋼板のポリエステル樹脂フィルム層（B層）に含有しているゴム弾性樹脂及びビニル重合体の分散状態を観察した結果、テスト27のポリエチレン粒子はビニル重合体でほぼカプセル化されていた。又、缶の外面側に相当する鋼板表面に被覆されている、フィルムBの密度は表3に示した。

40

【0273】

こうして得たテスト27のラミネート鋼板を実施例1の手順に従って、80缶/分の加工速度で缶胴部の加工度が58%の350mlビール缶用サイズのシームレス缶を成形した。得られた成形缶について、内面フィルムのパンチの離型性、又、外面フィルムについては耐カジリ性を及びフィルムの密着性を調べた。その結果は表3に示した。更に、開口部をトリミングし、缶の金属板温度が265になるように熱風炉中を通過させて加熱した後、直ちに圧縮空気で急冷した後、呼称204の缶蓋が巻締められるようにネック加工

50

およびフランジ加工を行い、350mlサイズの缶を作成した。得られた缶の内面側フィルムの密度の測定結果は表3に示した。

【0274】

こうして得た、開口部を絞った缶について内面側はQTV試験、耐デント性を、外面側は外観の色調を調べた。その結果は表3に示した。表3から判るように、比較例14のテスト27のラミネート鋼板は、内面フィルムのパンチ離型性は良好であったが、外面フィルムの耐カジリ性は実施例に比べ劣っており、実用性は有していなかった。又、外面フィルムの密着性も缶胴部のカップ成形時の缶底コーナー部に当たる位置で特に激しく剥離を起こしており、実用性は有していなかった。得られた缶のQTV値及び耐デント性は実施例と比べて差はなく実用性レベルにあった。又、缶の外面側の外観は、良好であった。

10

【産業上の利用可能性】

【0277】

以上説明したように、本発明のポリエステル樹脂フィルム被覆金属板によって、高速・高加工度の絞り・しごき加工に対し、パンチの離型性に優れ、また外面フィルムのカジリの発生がないシームレス缶の製造が可能になったため、従来の方法に比べ生産性は大幅に向上した。しかも、本発明のポリエステル樹脂フィルム被覆金属板から得られる缶は、内面フィルムの健全性が優れているため、良好な耐食性が得られ、安心して使用できる金属缶が提供できる。

【0278】

更に、本発明のポリエステル樹脂フィルム被覆金属缶は、内容物の充填・密封後、缶体の落下やその他において打撃や衝撃を受けても、内面フィルムの破壊損傷や剥離が低温下や、またレトルト殺菌処理やパスト口殺菌処理と言った熱水処理や温水処理を経た後でも、起こり難くなるため、多様な内容物を充填することが可能となるため、汎用性の高い金属缶が提供できるようになった。更に、ポリエステル樹脂フィルムを白色顔料やその他の顔料を含有する接着剤を介して金属板に被覆することにより、得られる金属缶は白さが十分に確保できることから、印刷外観の美しい金属缶が提供できるようになった。

20

特許出願人 新日本製鐵株式会社 他1名  
代理人 弁理士 椎名 彊 他1

30

## フロントページの続き

- (72)発明者 兼原 稔  
神奈川県相模原市西橋本5 - 5 - 1 大和製罐株式会社内
- (72)発明者 藤重 英治  
神奈川県相模原市西橋本5 - 5 - 1 大和製罐株式会社内
- (72)発明者 林 知彦  
福岡県北九州市戸畑区大字戸畑2 5 5 - 1 5 大和製罐株式会社内
- (72)発明者 西田 浩  
福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内
- (72)発明者 横矢 博一  
福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内
- (72)発明者 立木 光  
福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内

審査官 山本 昌広

- (56)参考文献 特開2001 - 260277 (JP, A)  
特開2003 - 191417 (JP, A)  
国際公開第99 / 27026 (WO, A1)  
特開2002 - 249131 (JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0  
B 6 5 D 1 / 0 0 - 1 / 4 8