

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6028886号
(P6028886)

(45) 発行日 平成28年11月24日 (2016. 11. 24)

(24) 登録日 平成28年10月28日 (2016. 10. 28)

(51) Int. Cl. F I
B 3 2 B 15/09 (2006. 01) B 3 2 B 15/09 A
B 6 5 D 8/16 (2006. 01) B 6 5 D 8/16

請求項の数 4 (全 24 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2016-550290 (P2016-550290)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成28年3月25日 (2016. 3. 25)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/JP2016/001728</p> <p>審査請求日 平成28年8月17日 (2016. 8. 17)</p> <p>(31) 優先権主張番号 特願2015-64884 (P2015-64884)</p> <p>(32) 優先日 平成27年3月26日 (2015. 3. 26)</p> <p>(33) 優先権主張国 日本国 (JP)</p> <p>早期審査対象出願</p>	<p>(73) 特許権者 000001258 J F E スチール株式会社 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号</p> <p>(74) 代理人 100126701 弁理士 井上 茂</p> <p>(74) 代理人 100130834 弁理士 森 和弘</p> <p>(72) 発明者 山中 洋一郎 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内</p> <p>(72) 発明者 北川 淳一 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 容器用樹脂被覆金属板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属板と、該金属板を容器に成形した際に容器内面となる側に、酸成分とグリコール成分の重合体であるポリエステルを主成分とする複層構造の樹脂層(A)を有し、容器外面となる側に、ポリエステルを主成分とする樹脂層(B)を有する容器用樹脂被覆金属板であって、

i) 前記樹脂層(A)は、ポリエステルの構成単位である酸成分の85mol%以上がテレフタル酸単位であるポリエステルを主成分とし、

ii) 前記樹脂層(A)のうち、容器としたときの内容物と接する最上層の樹脂層(a1)は、ワックス成分を、前記最上層の樹脂層(a1)に対して、0.10~2.0mass%含有し、かつ厚みが、0.5μm以上10μm以下の範囲であり、

iii) 前記樹脂層(a1)表面に対して、ラマン分光法による $3085 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のラマンバンド強度(I_{3085})に対する $2968 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のラマンバンド強度(I_{2968})の比(I_{2968}/I_{3085})が、0.6以上0.9以下であり、

iv) 前記樹脂層(B)は、ポリエチレンテレフタレート又は共重合成分の含有率が15mol%以下の共重合ポリエチレンテレフタレートであるポリエステル(Ⅰ)と、ポリブチレンテレフタレート又は共重合成分の含有率が15mol%以下の共重合ポリブチレンテレフタレートであるポリエステル(Ⅱ)と、を含有し、

前記ポリエステル(Ⅰ)と、前記ポリエステル(Ⅱ)との比率は、mass%基準で、10:90~60:40であり、

10

20

v) 前記樹脂層(B)表面に対して、ラマン分光法による $3085 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のラマンバンド強度(I_{3085})に対する $2968 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のラマンバンド強度(I_{2968})の比(I_{2968}/I_{3085})が、0.8以上1.0以下であることを特徴とする容器用樹脂被覆金属板。

【請求項2】

前記ワックス成分が、カルナウバワックスを含有することを特徴とする請求項1に記載の容器用樹脂被覆金属板。

【請求項3】

前記樹脂層(B)が、少なくとも2層の複層構造であることを特徴とする請求項1または2に記載の容器用樹脂被覆金属板。

10

【請求項4】

前記樹脂層(B)が、少なくとも2層の複層構造であり、金属板と接する層に着色剤を含有し、前記着色剤の含有量が樹脂層(B)の全層に対して、0.1~50mass%であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の容器用樹脂被覆金属板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、食品用缶詰容器の缶胴及び蓋等に用いられる容器用樹脂被覆金属板に関する。

【背景技術】

20

【0002】

従来、食品用缶詰容器に用いられる金属缶用素材であるティンフリースチール(TFS)およびアルミニウム等の金属板には、耐食性・耐久性・耐候性などの向上を目的として、塗装が施されている。しかし、この塗装を施す技術は、焼き付け工程が複雑であるばかりでなく、多大な処理時間を必要とし、さらには多量の溶剤を排出するという問題を抱えている。そこで、これらの問題を解決するため、塗装金属板に替わり、熱可塑性樹脂フィルムを加熱した金属板に積層してなる樹脂被覆金属板が開発され、現在、飲料缶用素材を中心として工業的に広く用いられている。

【0003】

しかしながら、樹脂被覆金属板を食品用缶詰容器に使用すると、容器から内容物を取り出す際に、内容物が容器内面に強固に付着してしまい、内容物を取り出しにくいという問題がある。この問題は、消費者の購買意欲と密接に関係するため、消費者の購買意欲を確保する上で極めて重要な問題である。それにもかかわらず、従来の樹脂被覆金属板は、内容物の取り出し易さ(内容物取り出し性)の改善に対する検討は極めて少ない。

30

【0004】

そこで、本発明者らは、内容物取り出し性を確保すべく鋭意検討を重ね、ポリエステル樹脂中に特定のワックスを添加し、樹脂表面に存在させることで、脂肪分を多く含んだ内容物(肉・卵・炭水化物の混合物など)については、良好な内容物取り出し性を確保することができることとし、特許文献1を出願した。

【0005】

40

また、その後の検討により、容器内面側になる樹脂層表面の、水との界面自由エネルギーを 30 mN/m 以上とすることで、タンパク質の含有率が高く、付着性の強い内容物(ランチョンミートなど)に対しても、優れた内容物取り出し性が得られ、このような表面状態は脂肪酸アミドの添加で達成できることも見出し、特許文献2、3を出願した。脂肪酸アミドの添加効果は、0.5mass(質量)%以上で見られるものの、十分な効果を得るためには少なくとも内容物と接する樹脂層の最上層で5.0mass%以上の添加が必要であることがわかっている。

【0006】

一方、食品用缶詰容器では、缶の内面側での内容物取り出し性に加えて、缶の外面側では、レトルト処理などの高温殺菌処理が施された際に表面が悪影響を受けないことが望ま

50

れる。缶の外面側に、通常のポリエステル樹脂フィルムを熱融着させた樹脂被覆（ラミネート被覆）を適用した場合には、レトルト処理などの高温殺菌処理が施された際、ポリエステル樹脂フィルムが変色する場合があるという課題がある。これは、樹脂層内に微細な気泡が形成され、これら気泡によって光が散乱した結果、白く濁った外観を呈するという現象である。本発明者らは、特許文献4で、容器成形後に容器外面となる側に形成した樹脂層を、エチレンテレフタレートの主たる繰り返し単位とするポリエステルとブチレンテレフタレートの主たる繰り返し単位とするポリエステルを特定の比率で混合したポリエステル組成物とすることで、レトルト殺菌処理後の意匠性を確保した。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0007】

【特許文献1】特開2001-328204号公報

【特許文献2】特開2007-55687号公報

【特許文献3】特開2008-188918号公報

【特許文献4】特開2005-342911号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献1に記載されている技術では、ランチョンミートやツナなどのタンパク質の含有率が高い内容物については、その付着性の強さから良好な内容物取り出し性を確保することが不十分なこともある。

20

【0009】

特許文献2, 3に記載されている技術では、十分な内容物取り出し性を確保しようとすると、樹脂層または樹脂最上層に脂肪酸アミドを5.0mass%以上添加することが必要となり、この場合、樹脂層と金属板、樹脂最上層と下層の樹脂層との密着性が劣化し、容器の成形性を十分に確保できない場合があることがわかった。

【0010】

特許文献4に記載されている技術は、缶外面のレトルト白化現象については確実に抑制できるものの、フィルムの結晶構造については、なんら考慮されていない。そのため、レトルト環境下でのフィルム密着性や、耐食性を確保できない場合があることがわかった。

30

【0011】

また、缶に成形したときの内面側と外面側の両方の性能を兼ね備える方法が見出されていない問題もある。

【0012】

本発明は、上記問題点を解決するためになされたもので、缶内面の優れた内容物取り出し性、缶外面の優れた耐レトルト白化性、缶内外面の密着性・耐食性など、容器用素材に要求される各種特性を安定的に満足することができる容器用樹脂被覆金属板を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

40

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した。その結果、容器用樹脂被覆金属板の、容器成形した後の容器内面側になる樹脂層（A）については、樹脂層（A）のうち、内容物と接する最上層の樹脂層（a1）にワックス成分を添加し、かつ樹脂層（a1）の結晶構造を制御することによって、優れた内容物取り出し性と他の要求特性（密着性、耐食性など）を満足する容器用樹脂被覆金属板が得られることを見出した。また、容器外面側になる樹脂層（B）については、ポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートのブレンド比率を最適化し、かつ結晶構造を制御することで、優れた耐レトルト白化性と他の要求特性（密着性、耐食性など）を満足することを見出した。本発明は、以上の知見に基づきなされたものであり、その要旨は以下の通りである。

【0014】

50

【1】金属板と、該金属板を容器に成形した際に容器内面となる側に、酸成分とグリコール成分の重合体であるポリエステルを主成分とする複層構造の樹脂層（A）を有し、容器外面となる側に、ポリエステルを主成分とする樹脂層（B）を有する容器用樹脂被覆金属板であって、

i) 前記樹脂層（A）は、ポリエステルの構成単位である酸成分の85mol%以上がテレフタル酸単位であるポリエステルを主成分とし、

ii) 前記樹脂層（A）のうち、容器としたときの内容物と接する最上層の樹脂層（a1）は、ワックス成分を、前記最上層の樹脂層（a1）に対して、0.10～2.0mass%含有し、かつ厚みが、0.5μm以上10μm以下の範囲であり、

iii) 前記樹脂層（a1）表面に対して、ラマン分光法による $3085 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のラマンバンド強度（ I_{3085} ）に対する $2968 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のラマンバンド強度（ I_{2968} ）の比（ I_{2968}/I_{3085} ）が、0.6以上0.9以下であり、

iv) 前記樹脂層（B）は、ポリエチレンテレフタレート又は共重合成分の含有率が15mol%以下の共重合ポリエチレンテレフタレートであるポリエステル（I）と、ポリブチレンテレフタレート又は共重合成分の含有率が15mol%以下の共重合ポリブチレンテレフタレートであるポリエステル（II）と、を含有し、

前記ポリエステル（I）と、前記ポリエステル（II）との比率は、mass%基準で、10:90～60:40であり、

v) 前記樹脂層（B）表面に対して、ラマン分光法による $3085 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のラマンバンド強度（ I_{3085} ）に対する $2968 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のラマンバンド強度（ I_{2968} ）の比（ I_{2968}/I_{3085} ）が、0.8以上1.0以下であることを特徴とする容器用樹脂被覆金属板。

【0015】

【2】前記ワックス成分が、カルナウバワックスを含有することを特徴とする前記【1】に記載の容器用樹脂被覆金属板。

【0016】

【3】前記樹脂層（B）が、少なくとも2層の複層構造であることを特徴とする前記【1】または【2】に記載の容器用樹脂被覆金属板。

【0017】

【4】前記樹脂層（B）が、少なくとも2層の複層構造であり、金属板と接する層に着色剤を含有し、前記着色剤の含有量が樹脂層（B）の全層に対して、0.1～50mass%であることを特徴とする前記【1】～【3】のいずれか1つに記載の容器用樹脂被覆金属板。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、種々の内容物に対して優れた内容物取り出し性を有する容器用樹脂被覆金属板が得られる。また、本発明の容器用樹脂被覆金属板は、食品缶詰用素材に要求される多くの特性を、安定的に満足することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】金属板のラミネート装置の要部を示す図である。（実施例1）

【図2】容器用樹脂被覆金属板の断面構造を示す図である。（実施例1）

【図3】缶胴部に付与したクロスカット傷の位置を示す図である。（実施例1）

【図4】人工傷からの最大腐食幅を測定する方法を示す図である。（実施例1）

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明の容器用樹脂被覆金属板について詳細に説明する。まず、本発明で用いる金属板について説明する。

【0021】

本発明の金属板としては、缶用材料として広く使用されているアルミニウム板や軟鋼板

10

20

30

40

50

、また、これらに各種表面処理が施されたもの等を用いることができる。特に、下層が金属クロム、上層がクロム水酸化物からなる二層皮膜を形成させた表面処理鋼板（いわゆる T F S ）などが最適である。

【 0 0 2 2 】

T F S の金属クロム層、クロム水酸化物層の付着量については、特に限定されないが、加工後密着性、耐食性の観点から、何れも C r 換算で、金属クロム層は $70 \sim 200 \text{ mg} / \text{m}^2$ 、クロム水酸化物層は $10 \sim 30 \text{ mg} / \text{m}^2$ の範囲とすることが望ましい。

【 0 0 2 3 】

[容器内面側となる樹脂層 (A) の組成]

本発明では、金属板を容器に成形した際に容器内面となる側に、ポリエステルを主成分とする複層構造の樹脂層 (A) を有する。この樹脂層 (A) は、酸成分 (ジカルボン酸成分) とグリコール (ジオール) 成分が重合されたポリエステルを主成分とし、ポリエステルの構成単位である酸成分の $85 \text{ mol} \%$ 以上がテレフタル酸単位であることを特徴とする。なお、前記主成分とは、樹脂層 (A) に含まれる前記ポリエステルの含有量が、樹脂層 (A) 中の樹脂の総質量に対して、 $80 \text{ mass} \%$ 以上であることを意味する。樹脂層 (A) に含まれる前記ポリエステルの含有量としては、樹脂層 (A) 中の樹脂の総質量に対して、 $85 \text{ mass} \%$ 以上が好ましく、 $90 \text{ mass} \%$ 以上がより好ましく、 $95 \text{ mass} \%$ 以上がさらに好ましく、 $100 \text{ mass} \%$ であってもよい。前記ポリエステルの構成単位である酸成分のうち、テレフタル酸単位以外のものが $15 \text{ mol} \%$ 超であった場合、樹脂の融点が低下し、容器成形時の摩擦熱で樹脂が軟化してしまい、フィルム削れ等の損傷が発生する可能性がある。また、容器成形後のレトルト殺菌処理においても、水蒸気により樹脂層がアタックされ、湿潤環境下での密着性が劣化する懸念がある。

【 0 0 2 4 】

ポリエステルの構成単位である酸成分の $85 \text{ mol} \%$ 以上がテレフタル酸に由来する単位であるが、 $15 \text{ mol} \%$ 以下の範囲内において、テレフタル酸以外の酸成分に由来する単位としてもよい。

【 0 0 2 5 】

テレフタル酸以外の酸成分としては、テレフタル酸以外のジカルボン酸が挙げられる。前記ジカルボン酸としては、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、5 - ナトリウムスルホイソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル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等が挙げられる。また、テレフタル酸以外の酸成分として、p - オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等が用いられてもよい。なお、これらの酸成分は、いずれか 1 種が単独で用いられてもよいし、2 種以上が併用されてもよい。

【 0 0 2 6 】

また、グリコール成分としては、例えば、エチレングリコール、プロパングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコ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、ビスフェノール A、ビスフェノール S 等の芳香族グリコール等が挙げられる。なお、これらのグリコール成分は、いずれか 1 種が単独で用いられてもよいし、2 種以上が併用されてもよい。

【 0 0 2 7 】

[ワックス成分]

また、本発明では、前記樹脂層 (A) は、少なくとも 2 層から構成され、かつ内容物と接する最上層 (最外層) の樹脂層 (a 1) が、ワックス成分を、前記最上層の樹脂層 (a 1) に対して、 $0.10 \sim 2.0 \text{ mass} \%$ 含有することを特徴とする。ワックス成分を添加する目的は、樹脂層 (A) の表面自由エネルギーを低下させることにあり、ワックス成分を添加することにより樹脂層 (A) に内容物が付着し難くなり、内容物取り出し性が向上する。 $0.10 \text{ mass} \%$ 以上に限定した理由は、 $0.10 \text{ mass} \%$ 未満となると、上記効果が乏しくなり、内容物の取り出し性が劣るためである。また、 $2.0 \text{ mass} \%$

10

20

30

40

50

以下に限定した理由は、 $2.0 \text{ mass } \%$ を超えると、フィルム成膜技術的にも困難な領域となり、生産性に乏しくコスト高を招いてしまうためである。

【0028】

なお、ここでいうワックス成分とは、広義のワックス成分を意味し、植物ワックス、動物ワックス、鉱物ワックス、石油ワックスなどの天然ワックスや、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、フィッシュアトロブシュワックス、油脂系合成ワックス(エステル、ケトン類、アミド)、水素化ワックスなどの合成ワックスが該当し、樹脂層(a1)の表面自由エネルギーを低下させる効果が得られる限りにおいて、広く使用できる。なお、ポリエチレンワックスやポリプロピレンワックス及びこれらを2種類以上混合したオレフィンワックスは、他のワックス成分に比べ、分子量が大きく、ワックスであるか樹脂であるかの区別が明確でないものも存在するが、本発明の目的である、表面自由エネルギーの低下が達成できる限りにおいて、本発明で規定するところのワックス成分に含まれるものとする。

10

【0029】

なお、添加するワックス成分としては、天然ワックスが好ましい。天然ワックスのなかでも、エステル基を有する天然ワックスがより好ましい。ワックス成分としては、天然ワックスであるカルナウバワックスが最も好ましい。カルナウバワックスは、長鎖アルキル基を分子内に有し、表面自由エネルギーが低い物質である。そのため、樹脂層(a1)の表面に濃化しやすく、樹脂層(a1)の表面自由エネルギーを低下させる効果が大きい。加えて、エステル基を有するため、ポリエステルとの親和性が高く、樹脂層(a1)の表面に強く固着して、脱離しにくい。そのため、他のワックスに比べ、安定的かつ効果的に、樹脂層の表面自由エネルギーを低下させることができる。カルナウバワックスを含有するポリエステル樹脂は、ポリエステルに所定量のワックス成分を配合した後、通常の製造法により製造できる。

20

【0030】

なお、ワックス成分は、内容物取り出し性以外にも、成形性を向上させる効果も有している。そのため、容器にしたときに外面側となる樹脂層(B)にワックス成分を添加してもよい。樹脂層(B)にワックス成分を添加する場合、樹脂層(B)に対するワックス成分の添加量を $5 \text{ mass } \%$ 以下とすることが好ましい。樹脂層(B)に対するワックス成分の添加量が $5 \text{ mass } \%$ より多い場合、ロール状に巻いた時にワックス成分の転写等が発生して問題となる他、印刷性が劣化する可能性がある。

30

【0031】

[樹脂層(a1)の配向構造]

さらに、前記最上層の樹脂層(a1)は、その表面に対して、ラマン分光法による $3085 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のラマンバンド強度(I_{3085})に対する $2968 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のラマンバンド強度(I_{2968})の比(I_{2968}/I_{3085})が、 0.6 以上 0.9 以下であることを特徴とする。ここで、 $3085 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のラマンバンド強度(I_{3085})および $2968 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のラマンバンド強度(I_{2968})とは、それぞれ、 $3085 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内でのラマンバンドの最も高いピーク高さ、 $2968 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ の範囲内でのラマンバンドの最も高いピーク高さである。

40

【0032】

ラマン分光による $2968 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のラマンバンド強度(I_{2968})は樹脂層表面におけるジオール成分のC-H結合の存在量を反映し、この強度が相対的に大きいと、フィルム表面のポリエステル樹脂鎖の配列がランダム化するため、樹脂層表面は非晶部分が多く存在する状態であると考えられる。ラマン分光による $3085 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のラマンバンド強度(I_{3085})は樹脂層表面のベンゼン環のC-H結合の存在量を反映し、この強度が相対的に大きいと、ベンゼン環等の芳香族環面が、樹脂層の表面方向と平行であり、結晶部分が多く存在する状態であると考えられる。

【0033】

したがって、ラマンバンド強度比(I_{2968}/I_{3085})が小さくなると、樹脂層(a1)

50

表面方向に対して、結晶が樹脂層表面に配向した構造となる。一方、ラマンバンド強度比 (I_{2968}/I_{3085}) が大きくなると、樹脂層 (a1) 表面方向に対する結晶の配向度も低下することになる。

【0034】

本発明者らが、鋭意検討した結果、樹脂層 (a1) 表面の、ポリエステル分子鎖の配向構造について、ラマン分光法による $3085 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のラマンバンド強度 (I_{3085}) に対する $2968 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のラマンバンド強度 (I_{2968}) の比 (I_{2968}/I_{3085}) を、0.6以上0.9以下に制御することで、内容物取り出し性が飛躍的に向上することがわかった。この理由を以下に示す。

【0035】

樹脂層 (a1) 内に添加されているカルナウワックスなどのワックス成分の結晶格子は、樹脂層 (a1) の主成分であるポリエステルの分子鎖が結晶配向構造を形成した場合、その分子鎖間距離に比べ大きいいため、結晶配向構造内には存在できない。そのため、ワックス成分は、ポリエステル分子鎖の非配向構造内のみ存在することとなる。樹脂層 (a1) を構成するポリエステル樹脂のガラス転移温度 (T_g) () は約70 であり、この温度以下では、分子鎖の運動が凍結されるため、ワックス成分も非配向構造内に固定化されている。従って、容器成形され、内容物が充填・密閉されるまでの工程においては、樹脂層 (a1) の構造は安定であり、ワックス成分も樹脂層 (a1) 内の非配向構造に留まっている。しかし、レトルト殺菌処理工程において、容器が120~130 程度まで加熱されると、ポリエステル樹脂の非配向構造を構成する分子鎖がブラウン運動を開始し、それに伴って、ワックス成分がポリエステル分子鎖内を動くようになる。ワックス成分は、ポリエステル樹脂に比べ、表面自由エネルギーが低いいため、樹脂層 (a1) の表面に拡散し濃化する。これにより、樹脂層 (a1) の表面自由エネルギーが低下して内容物取り出し性が良好となる。ワックス成分の、樹脂層 (a1) 表面への濃化を促進させることにより、内容物取り出し性は向上する。

【0036】

ワックス成分の表面濃化を促進させるためには、樹脂層 (a1) を構成するポリエステル樹脂の配向構造を制御する必要がある。つまり、樹脂層 (a1) 内のワックス成分が、樹脂層 (a1) 表面に、スムーズに拡散できるような配向構造とする必要がある。本発明者らが検討した結果、樹脂層 (a1) の表面方向に対して、平行に並ぶポリエステル分子鎖数を増加させ配向度をアップさせると、ワックス成分の表面濃化量が著しく低下することがわかった。これは、ワックスの拡散方向に対して、垂直方向にポリエステル分子鎖が並ぶため、あたかも拡散障壁として機能するためである。一方、このように配列したポリエステル分子鎖は、腐食の原因となる塩素イオン、水、酸素などのバリア層としての機能も有する。従って、フィルムの表面方向へのポリエステル分子鎖の配向度は、ワックスの表面濃化を促進させる機能と、腐食因子に対するバリア機能をバランスする範囲に制御する必要がある。

【0037】

以上より、ラマン分光法による $3085 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のラマンバンド強度 (I_{3085}) に対する $2968 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のラマンバンド強度 (I_{2968}) の比 (I_{2968}/I_{3085}) を、0.6以上0.9以下とする。

【0038】

上記範囲とすることで、ワックス成分の表面濃化がスムーズとなり、優れた内容物取り出し性が得られるとともに、腐食因子に対する十分なバリア性を確保することができる。前記ラマンバンド強度比 (I_{2968}/I_{3085}) が、0.9超となると、配向度が不足することで、バリア性が低下してしまい、耐食性劣化の懸念が生じる。逆に、0.6未満となると、配向度が過度となり、ワックス成分の表面濃化が阻害されることで、十分な内容物取り出し性が得られない。前記ラマンバンド強度比 (I_{2968}/I_{3085}) は、0.7以上0.9以下が好ましい。

【0039】

10

20

30

40

50

なお、上述したラマンバンド強度とは、MD方向（樹脂被覆金属板の長手方向と平行な方向）の強度と、TD方向（樹脂被覆金属板の長手方向と垂直な方向）との強度の双方を指し、本発明においては、樹脂層（a1）表面に対して、前記ラマンバンド強度比（ I_{2968}/I_{3085} ）が、MD方向、TD方向ともに0.6以上0.9以下の範囲にはいることが必要である。

【0040】

〔樹脂層（a1）の厚み（平均膜厚）〕

樹脂層（a1）の厚みは、0.5 μm以上10 μm以下の範囲とする。ワックス成分の添加量は、樹脂層（a1）に対して、2.0 mass%以下に限定されるため、樹脂層（a1）の厚みが0.5 μm未満となると、ワックスの含有量そのものが不足し、十分な内容物取り出し性が得られないためである。一方、樹脂層（a1）の厚みが10 μm超となると、樹脂層（a1）の樹脂層（A）に対する比率が過度となり、樹脂層（A）と金属板との密着性や、樹脂層（A）の成形性、耐食性などの機能が低下する懸念がある。よって、樹脂層（a1）の厚みは、0.5 μm以上10 μm以下とする。樹脂層（a1）の厚みとしては、1.0 μm以上5.0 μm以下が好ましい。なお、樹脂層（a1）の厚みの測定方法は、特に限定されないが、SEM観察による測定や、透過型の偏光顕微鏡による樹脂層の断面観察等によって測定することができる。

10

【0041】

〔最上層の樹脂層（a1）の厚み（平均膜厚）を除く前記樹脂層（A）の厚み（平均膜厚）〕

20

樹脂層（A）のうち、樹脂層（a1）を除く樹脂層（a2）の厚みは、5 μm以上20 μm以下とすることが好ましい。前記樹脂層（a2）は、樹脂層（a1）と金属板との間に位置する層である。前記樹脂層（a2）の厚みが5 μm未満であると、樹脂層（a2）が、金属板との密着性を確保しつつ、樹脂層（a1）との界面密着性を保持するだけの樹脂強度を確保できなくなる可能性がある。一方、前記樹脂層（a2）の厚みが20 μmを超えると、飲料缶用素材や食品缶詰用素材に求められる機能に対して、さらなる改善が望めないばかりか、樹脂コストの上昇のみを招いてしまう可能性がある。

【0042】

よって、樹脂層（A）の厚みから最上層の樹脂層（a1）の厚みを除いた樹脂層の厚み、すなわち、樹脂層（a2）の厚みは、5 μm以上20 μm以下とすることが好ましい。樹脂層（a2）の厚みとしては、7 μm以上15 μm以下がより好ましい。なお、樹脂層（a2）の厚みの測定方法は、特に限定されないが、樹脂層（a1）と同様に測定することができる。

30

【0043】

樹脂層（A）としては、最上層（最外層）である樹脂層（a1）と、前記樹脂層（a1）と金属板との間に位置する樹脂層（a2）とが積層された構造が好ましい。また、樹脂層（A）としては、前記樹脂層（a1）がワックス成分を含み、前記樹脂層（a2）がワックス成分を含まない構造が好ましい。また、樹脂層（A）としては、前記樹脂層（A）を構成する各樹脂層が、酸成分とグリコール成分の重合体であるポリエステルを主成分とし、前記ポリエステルの構成単位である酸成分の85 mol%以上がテレフタル酸単位であることが好ましい。なお、上記の層構成は、2層に限るものではなく、上記樹脂層（a2）がさらに複層になっていてもよい。

40

【0044】

〔容器内面側となる樹脂層（A）の結晶構造〕

樹脂層（A）の結晶構造としては、X線回折測定により得られる（100）面の結晶サイズが6.0 nm以下であることが好ましく、より好ましくは5.5 nm以下、更に好ましくは、5.0 nm以下、特に好ましくは4.5 nm以下である。（100）面の結晶サイズが前記の範囲であるとラミネート性がより高められやすくなる。ここで（100）面の結晶サイズは、反射X線回折によりScherrerの式を用いて求められる。6.0 nm以下の（100）面の結晶サイズは、樹脂を構成するポリマーや、添加物、さらに製膜条

50

件、熱処理条件等により決定され、これらを任意に設定することにより達成できる。例えば、熱処理温度を低く、熱処理時間を短くすると良いが、樹脂に要求される特性を満たす範囲でなければならない。なお、上記の結晶サイズの測定方法としては、X線回折測定方法を挙げているが、この方法に限るものではない。

【0045】

[容器外面側となる樹脂層(B)の組成]

容器外面側となる樹脂層(B)の組成としては、ポリエチレンテレフタレートまたは共重合成分の含有率が15mol%以下の共重合ポリエチレンテレフタレートであるポリエステル(I)と、ポリブチレンテレフタレートまたは共重合成分の含有率が15mol%以下の共重合ポリブチレンテレフタレートであるポリエステル(II)とが必須であり、前記ポリエステル(I)と、前記ポリエステル(II)との比率は、mass%基準で、10:90~60:40である。樹脂層(B)は、前記ポリエステル(I)及び前記ポリエステル(II)を主成分とするものである。なお、前記主成分とは、樹脂層(B)に含まれる前記ポリエステル(I)及び前記ポリエステル(II)の合計含有量が、樹脂層(B)中の樹脂の総質量に対して、80mass%以上であることを意味する。前記合計含有量としては、樹脂層(B)中の樹脂の総質量に対して、85mass%以上が好ましく、90mass%以上がより好ましく、95mass%以上がさらに好ましく、100mass%であってもよい。本発明の容器用樹脂被覆金属板は、この構成を有することにより、レトルト殺菌処理時に発生する白化現象を抑制する効果を有する。ポリエステル樹脂を被覆させた金属板を用いて製造した食品缶詰についてレトルト殺菌処理を行なうと、多くの場合、外面側樹脂層が白化する現象が見られる。これは樹脂層内に微細な気泡が形成され、これら気泡によって光が散乱した結果、白く濁った外観を呈するものである。加えて、この樹脂層に形成される気泡は以下のような特徴を有する。まず、これらの気泡は、缶を乾熱環境下で加熱しても形成されない。また、缶に内容物を充填せずに空き缶のままレトルト殺菌処理を行っても気泡は形成されない。気泡は外面樹脂層の厚み方向全域にわたって観察されるわけではなく、鋼板に接している界面近傍において観察される。

【0046】

以上の特徴から、レトルト殺菌処理に伴う外面樹脂層の気泡の形成は、以下のメカニズムによって起こると考えられる。レトルト殺菌処理開始当初から缶は高温水蒸気にさらされ、水蒸気の一部は外面側フィルムの内部へと浸入し、鋼板との界面近傍まで到達する。レトルト殺菌処理開始当初、外面樹脂と鋼板との界面近傍は内容物によって内面から冷却されているので、界面に侵入した水蒸気は凝縮水となる。次いで、レトルト殺菌処理の時間経過とともに、内容物の温度も上昇し、鋼板との界面の凝縮水は再気化する。気化した水蒸気は再び樹脂層を通過して外へ排出されるが、このときの凝縮水の跡が気泡になると推定される。

【0047】

したがってレトルト殺菌処理時に缶外面樹脂層に気泡が形成されず、白化を抑制するには、外面ポリエステル樹脂層に関して、レトルト殺菌処理の熱で速やかに非晶性ポリエステル層を結晶化させ、非晶層の強度を高めることが有効である。具体的にはポリエステル樹脂層(フィルム)の最短半結晶化時間を100秒以下とすることが好ましい。ここで、フィルムの最短半結晶化時間とは、フィルムを構成するポリマー(樹脂)の結晶化が生じる温度範囲での半結晶化時間のうち、該温度範囲の中で最も短かった半結晶化時間のことである。半結晶化時間が短いことは熱結晶化速度が速いことを意味し、最短半結晶化時間が100秒以下であれば、気泡の形成を有効に防ぐことが可能となり、白化を抑制できる。最短半結晶化時間が100秒超の場合、白化現象を抑制することが難しい場合がある。樹脂の結晶化速度が遅いため、レトルト殺菌処理時の熱で非晶ポリエステルの結晶化が十分に進まず、気泡形成を抑制できるほどの強度上昇が得られないためである。

【0048】

半結晶化時間は、ポリマー結晶化速度測定装置を用いて、脱偏光強度法により測定する。本願では、コタキ製作所(株)製、MK-801型のポリマー結晶化速度測定装置を用

10

20

30

40

50

い、試料（試料重量：8 mg）を、直交した偏光板の間に置き、該装置に組み込まれた融解炉で、樹脂の最高融点 + 50 の温度で窒素中で1分間加熱後、直ちに試料を移動させて、結晶化浴中に浸漬し、10秒以内に試料温度を平衡な測定温度になるようにして測定を開始した。直交した偏光板の間に置いた試料の結晶化に伴い増加する光学異方性結晶成分による透過光を各試料温度で測定し、下記のアブラミ（Avrami）の式を用いて結晶化度が1/2となる時間を半結晶化時間として算出し、各試料温度での値の中で最も短い時間を最短半結晶化時間とした。

【0049】

なお、ここでの最高融点とは、複数の成分が混在する場合に複数の融点を示す場合には、そのうちで最も高い温度のことを示す。測定で求める場合は、例えば、示差走査熱量測定を行えばよい。本願では、示差走査熱量計（TA Instruments社製DSC Q100型）により20 /分の昇温速度で測定し、得られた1つあるいは2つ以上の吸熱ピークの温度（吸熱ピークの最大深さを示す温度）のうち最高の温度を最高融点とした。

10

【0050】

【数1】

$$1 - X_c = \text{Exp}(-kt^n)$$

X_c : 結晶化度、 k : 結晶化速度定数
 n : アブラミ指数、 t : 時間(秒)

$$1 - X_c = \frac{(I_t - I_g)}{(I_0 - I_g)}$$

I_0 : 脱偏光透過強度 (始点)
 I_t : 脱偏光透過強度 (t秒後)
 I_g : 脱偏光透過強度 (終点)

20

【0051】

この脱偏光強度法は、新実験化学講座（丸善）および高分子化学Vol.29、No.323、P.139およびVol.29、No.325、P.336（高分子学会）にも記載されているように、早い結晶化速度を測定する時、有効な方法である。

【0052】

なお、試料が熱平衡に達するまでの時間を考慮し、結晶化浴中に試料を移動して10秒経過した時点をも $t = 0$ 秒として測定した。 $t = 0$ 秒で測定した脱偏光透過強度 I_0 、 $\text{Log } t$ に対して脱偏光透過強度をプロットして結晶化温度曲線が直線になりはじめた点の脱偏光透過強度を I_g とした。

30

【0053】

100秒以下の最短半結晶化時間を有する樹脂層（B）を得る具体的な方策としては、樹脂層（B）の組成を、ポリエチレンテレフタレートまたは共重合成分の含有率が15 mol %以下の共重合ポリエチレンテレフタレートであるポリエステル（I）と、ポリブチレンテレフタレートまたは共重合成分の含有率が15 mol %以下の共重合ポリブチレンテレフタレートであるポリエステル（II）を混合し、かつ、前記ポリエステル（I）と前記ポリエステル（II）との比率を、mass %基準で、10 : 90 ~ 60 : 40とすることが挙げられる。前記ポリエステル（I）と前記ポリエステル（II）との比率としては、mass %基準で、10 : 90 ~ 50 : 50が好ましい。

40

【0054】

前記ポリエステル（I）と前記ポリエステル（II）の合計質量に対する、前記ポリエステル（I）の比率が60 mass %超であり、ポリエステル（II）の比率が40 mass %未満である場合、レトルト殺菌処理時にフィルム内部の気泡形成を抑制できず、樹脂層（B）が白化し意匠性が大きく劣化してしまう。

【0055】

一方、前記ポリエステル（I）と前記ポリエステル（II）の合計質量に対する、ポリエステル（I）の比率が10 mass %未満であり、ポリエステル（II）の比率が90

50

mass%超である場合、レトルト殺菌処理時の白化現象は抑制できるものの、樹脂層(B)の弾性率が過度に低下するため、搬送時や成形加工時に樹脂層に疵が付き易くなる。また、樹脂コストの観点からも高価になりすぎるため実用に適さない。

【0056】

前記ポリエチレンテレフタレートは、テレフタル酸成分とエチレングリコール成分とを縮合反応させたものである。また、前記共重合ポリエチレンテレフタレートは、テレフタル酸成分とエチレングリコール成分と、これらの成分以外の共重合成分とを共重合させたものである。前記共重合ポリエチレンテレフタレート中の、前記共重合成分の含有率(前記共重合成分に由来する構成単位)が15mol%以下であれば、本発明の効果は損なわれない。前記共重合成分は、酸成分でもアルコール成分でもよい。前記酸成分としては、
10 イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボ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等が例示できる。また、前記アルコール成分と
しては、ブタンジオール、ヘキサジオール等の脂肪族ジオール、シクロヘキサジメタ
ノール等の脂環族ジオール等が例示できる。これらの共重合成分は、いずれか1種が単
独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。共重合成分の種類にもよるが、結
果としてポリマー(ポリエステル(I))の融点が、210~256 であることが好ま
しく、215~256 であることがより好ましく、220~256 であることがさら
に好ましい。前記ポリマーの融点が210 未満では耐熱性が劣る可能性があり、前記ポ
リマーの融点が256 を超えるとポリマーの結晶性が大きすぎて成形加工性が損なわれ
る可能性がある。
20

【0057】

前記ポリブチレンテレフタレートは、テレフタル酸成分と1,4-ブタンジオール成分とを縮合重合反応させたものである。また、前記共重合ポリブチレンテレフタレートは、
テレフタル酸成分と1,4-ブタンジオール成分と、これらの成分以外の共重合成分とを
共重合させたものである。前記共重合ポリブチレンテレフタレート中の、前記共重合成分
の含有率(前記共重合成分に由来する構成単位)が15mol%以下であれば、本発明の
効果は損なわれない。前記共重合成分は、酸成分でもアルコール成分でもよい。前記酸成
分としては、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸
、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボ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等が例示できる。これらの中
では、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸またはアジピン酸が好ましい。また、
前記アルコール成分としては、エチレングリコール、ヘキサジオール等の脂肪族ジオ
ール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオール等が例示できる。これらの共重合
成分を用いる場合は、いずれか1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。
共重合成分の種類にもよるが、結果としてポリマー(ポリエステル(II))の融点が1
80 以上であることが好ましく、200 以上であることがより好ましく、210 以
上であることがさらに好ましい。前記ポリマーの融点が180 未満では結晶性が低く、
結果として耐熱性が低下する可能性がある。また、ポリエチレンテレフタレートとポリ
ブチレンテレフタレートの融点差から、ポリエステル(II)の融点は、通常、ポリ
エステル(I)の融点より低い、ポリエステル(II)の融点はポリエステル(I)の融点以
下であることが好ましい。
30
40

【0058】

ポリエステル(I)の固有粘度は、0.50~0.80であることが好ましく、0.54~0.70であることがさらに好ましく、0.57~0.65であることが特に好ましい。ポリエステル(I)の固有粘度が0.50未満では実用に供することのできる機械的強度を有した樹脂膜が得られない場合があり、一方、ポリエステル(I)の固有粘度が0.80を超えると成形加工性が損なわれる場合がある。また、ポリエステル(II)の固有粘度は、0.60~2.00であることが好ましく、0.80~1.70であることがさらに好ましく、0.85~1.50であることが特に好ましい。ポリエステル(II)

10

20

30

40

50

の固有粘度が0.60未満では実用に供することのできる機械的強度を有した樹脂膜が得られない場合がある。ポリエステル(II)の固有粘度の上限については特に限定されないが、ポリエステル(II)及び樹脂膜の生産性の面で2.00以下であることが好ましい。なお、上記の固有粘度の測定方法は、特に限定されるものではないが、例えばASTM D4603に記載の測定方法にて求めることができる。

【0059】

また、容器成形後に、容器外面側になる樹脂層(B)は、単層でも複層でもよいが、合計の厚みとしては、5~20 μm であることが好ましい。樹脂層(B)の厚みが5 μm 未満では、成形時や缶を搬送する際に擦れ等で疵がついた場合、金属面が露出して外観を損なったり、長期保管中に金属露出部を起点に腐食が発生したりする可能性がある。また、樹脂層(B)の厚みを20 μm 超としても、性能上のメリットがなく、いたずらにコストアップを招く可能性がある。

10

【0060】

容器成形後に容器外面側になる樹脂層(B)に着色剤を添加することで、下地の金属板を隠蔽し、樹脂独自の多様な色調を付与できる。また、隠蔽性を完全とせず下地の金属光沢を利用した光輝色の付与も可能であり、優れた意匠性を得ることができる。更に樹脂表面への印刷と異なり、樹脂内に直接着色剤を添加して着色しているため、容器成形工程においても色調が脱落する問題もなく、良好な外観を保持できる。また、一般的に、容器成形後には塗装印刷が施されるが、着色樹脂層を形成することで工程の一部を省略することができ、コストの低減、有機溶剤、二酸化炭素の発生を抑制することができる。添加する着色剤としては顔料が好ましい。顔料としては、容器成形後に優れた意匠性を発揮できることが必要であり、かかる観点からは、二酸化チタンなどの無機系顔料やアントラキノン系、イソインドリノン系、ベンズイミダゾロン系、キノフタロン系、縮合アゾ系などの有機顔料を使用することが好ましい。

20

【0061】

上記着色剤を添加する樹脂層としては、最上層(最外層)でないことが望ましい。上記の顔料は、レトルト殺菌処理時などの熱処理を経ても、樹脂層表面にブリードしにくいという特徴を有するが、顔料が添加された樹脂層の上に、顔料が添加されていない0.5 μm 以上の樹脂層を設けることで、ブリードアウトを確実に抑制することが可能となる。

【0062】

樹脂層(B)としては、最上層(最外層)である樹脂層(b1)と、前記樹脂層(b1)と金属板との間に位置する樹脂層(b2)とが積層された構造が好ましい。また、樹脂層(B)としては、前記樹脂層(b1)が着色剤を含まず、前記樹脂層(b2)が着色剤を含む構造が好ましい。また、樹脂層(B)としては、前記樹脂層(b1)及び前記樹脂層(b2)のそれぞれの樹脂層が、前記ポリエステル(I)及び前記ポリエステル(II)を含むポリエステルを主成分とし、前記ポリエステル(I)と、前記ポリエステル(II)との比率が、mass%基準で、10:90~60:40であることが好ましい。なお、前記樹脂層(b2)は、単層であってもよいし、2層以上の複層であってもよい。

30

【0063】

着色剤の含有量は、樹脂層(B)に対して、0.1~50mass%とすることが望ましい。含有量が0.1mass%未満であると発色が乏しくなる可能性がある。また、50mass%超となると、透明性が乏しくなり光輝性に欠けた色調となってしまう可能性がある。着色剤の含有量は、良好な発色がより得られやすくなる点、透明性、光輝性に優れた色調がより得られやすくなる点から、各樹脂層(樹脂層(b1)、樹脂層(b2)それぞれの樹脂層)に対して、0.1~50mass%とすることが望ましい。

40

【0064】

[樹脂層(B)の配向構造]

さらに、樹脂層(B)表面に対して、ラマン分光法による $3085 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のラマンバンド強度(I_{3085})に対する $2968 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のラマンバンド強度(I_{2968})の比(I_{2968}/I_{3085})が、0.8以上1.0以下であることを特徴とする。

50

【0065】

ラマンバンド強度比が上がり、フィルム内分子鎖の配向度が低減すると、フィルムのバリア性は低下するものの、成形性は向上する。缶外面は、直接内容物と接しないため、高度なバリア性（耐食性）は要求されないが、製缶時には、金型等との接触により大きな負荷が発生するため、高度な成形性が要求される。このため、ラマンバンド強度比（ I_{2968}/I_{3085} ）は、0.8以上とし、DI成形などの過酷な成形にも耐えるようなフィルム構造とする。ただし、缶外面であっても、長期保管期間中に錆が発生する可能性があり、ある程度のバリア性は確保する必要がある。ラマンバンド強度比（ I_{2968}/I_{3085} ）を、1.0以下とすることで、食品用缶詰容器の標準的な保管期間である3年の経時に耐えるフィルム構造とする。なお、上記のラマンバンド強度の測定方法は、特に限定されないが、例えば、樹脂層（a1）と同様にして測定することができる。また、上述したラマンバンド強度とは、MD方向（樹脂被覆金属板の長手方向と平行な方向）の強度と、TD方向（樹脂被覆金属板の長手方向と垂直な方向）の強度の双方を指し、本発明においては、樹脂層（B）表面に対して、前記ラマンバンド強度比（ I_{2968}/I_{3085} ）が、MD方向、TD方向ともに0.8以上1.0以下であることが必要である。

10

【0066】

〔製造方法〕

次に本発明の容器用樹脂被覆金属板の製造方法の一例について説明する。

【0067】

まず、金属板に被覆する樹脂層（A）（B）（フィルムの場合も含む）の製造方法について説明する。

20

【0068】

樹脂層（A）（B）の製造方法については特に限定はしない。例えば、原料となるポリエステル樹脂を必要に応じて乾燥した後、公知の溶融積層押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押し出し、静電印加等の方式によりキャストイングドラムに密着させ冷却固化し未延伸シートを得る。この未延伸シートを長手方向及び幅方向に延伸することにより二軸延伸フィルムを得る。延伸倍率は目的とするフィルムの配向度、強度、弾性率等に応じて任意に設定することができるが、フィルムの品質の点でテンター方式によるものが好ましく、長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する逐次二軸延伸方式、長手方向、幅方向をほぼ同じに延伸していく同時二軸延伸方式が望ましい。

30

【0069】

次に、樹脂層（フィルム）を金属板にラミネートして樹脂被覆金属板を製造する方法について説明する。

【0070】

本発明では、例えば、金属板をフィルムの融点を超える温度まで加熱し、圧着ロール（以後ラミネートロールと称す）を用いてフィルムをその両面に接触させ熱融着させる方法（以後ラミネートと称す）を用いることができる。このとき、容器成形した後に容器内側になるフィルムについては、ワックス成分が添加されていない樹脂層（a2）側を、金属板に接触させ熱融着させる。

【0071】

ラミネート条件については、本発明に規定する樹脂層が得られるように適宜設定される。まず、ラミネート開始時の金属板の表面温度は、金属板と接する樹脂層の融点（ T_m ）（ ）以上とする必要がある。具体的には、金属板の表面温度は、 $T_m \sim T_m + 40$ の範囲に制御することが好ましい。金属板の表面温度を、 T_m 以上とすることで、樹脂層が溶融し金属板との良好な密着性を確保することができる。一方、金属板の表面温度が $T_m + 40$ 超となると、樹脂層の溶融が過度となり、ラミネートロールに樹脂層が付着する懸念があるとともに、表層の樹脂層（a1）の結晶構造を、本発明の規定範囲内に制御することが困難となる。金属板の表面温度としては、 $T_m \sim T_m + 25$ がより好ましく、 $T_m \sim T_m + 15$ がさらに好ましい。

40

【0072】

50

本発明では、樹脂層(A)の最上層である、樹脂層(a1)の配向構造を適正な状態に制御する必要があるが、ラミネートロールの表面温度を調整することで制御することができる。具体的には、樹脂層(a1)と接触するラミネートロールの表面温度を、樹脂層(a1)の $T_g \sim T_g + 80$ の範囲に制御するとよい(なお、前記 T_g は、樹脂層(a1)のガラス転移温度である)。また、樹脂層(B)についても、結晶構造を適正な状態に制御するため、樹脂層(B)と接触するラミネートロールの表面温度を、樹脂層(B)の $T_g + 10 \sim T_g + 110$ の範囲に制御するとよい(なお、前記 T_g は、樹脂層(B)のガラス転移温度である)。

【0073】

ラミネートロールとの接触時間の調整も重要なファクターである。接触時間は、10～20 msecの範囲に制御するとよい。ラミネートロールの表面温度と、接触時間を上記の範囲に調整することで、本発明の規定する樹脂層(a1)の配向構造を実現することができる。

10

【0074】

さらにラミネートを行う前に、樹脂層(A)については、加熱を行うことが好ましい。樹脂層(A)を予め軟化させておくことで、ラミネート時における、樹脂層断面内の温度分布をより均一なものとすることができる。これにより、樹脂層断面内の結晶構造も、金属板との界面から表層に到るまでの構造変化が緩やかなものとなって、より均質な性能を発揮することができることがわかっている。具体的には、ラミネート前の樹脂層(A)の温度を、 $T_g \sim T_g + 30$ の範囲に制御するとよい(なお、前記 T_g は、樹脂層(A)のガラス転移温度である)。

20

【0075】

ラミネート終了後は、すみやかにクエンチを行い、樹脂層の結晶構造を固定する。クエンチまでの時間は、1秒以内に制限することが好ましく、さらに好ましくは、0.7秒以内である。クエンチの水温は、樹脂層(A)の T_g 以下とする。

【0076】

なお、本発明では、樹脂をフィルムに成形して、金属板に被覆するのが好ましい製造プロセスである。樹脂をフィルムに成形せずに、樹脂を溶融し、金属板表面に被覆する溶融押出しラミネーションによっては、本発明の規定する結晶構造は達成できない場合もある。

30

【0077】

本発明では、樹脂層(A)(B)の夫々が上述した所望の構造になるように、(A)(B)毎に最適の温度条件等を採用して樹脂被覆金属板を製造することができる。

【実施例1】

【0078】

以下、本発明の実施例について説明する。

【0079】

(金属板の製造方法)

冷間圧延、焼鈍、調質圧延を施した厚さ0.18 mm×幅977 mmからなる帯状の鋼板に、脱脂、酸洗後、クロムめっきを行い、クロムめっき鋼板(TFS)を製造した。クロムめっきは、 CrO_3 、 F^- 、 SO_4^{2-} を含むクロムめっき浴でクロムめっき、中間リンス後、 CrO_3 、 F^- を含む化成処理液で電解した。その際、電解条件(電流密度・電気量等)を調整して金属クロム付着量とクロム水酸化物付着量を、Cr換算でそれぞれ120 mg/m²、15 mg/m²に調整した。

40

【0080】

(容器内面側の樹脂被覆用フィルムの製造方法)

表1に示す樹脂層(a1)の酸成分とグリコール成分を表1に示す比率(mol%)で重合して得たポリエステル樹脂に、表1に示すワックス成分を添加して樹脂組成物(樹脂層(a1)の原料)を調整した。また、表1に示す樹脂層(a2)の酸成分とグリコール成分を表1に示す比率(mol%)で重合してポリエステル樹脂を得、このポリエステル樹

50

脂からなる樹脂組成物（樹脂層（a2）の原料）を調整した。そして、それぞれの樹脂組成物を、常法に従い、共押出した後、冷却ドラム上で冷却固化させ、未延伸フィルムを得た。このフィルムを、二軸延伸・熱固定して、二軸延伸ポリエステルフィルム（樹脂層（A））を得た。

【0081】

（容器外面側の樹脂被覆用フィルムの製造方法）

表2に示す樹脂層（b1）のポリエステル（I）とポリエステル（II）を表2に示す質量比率で混合して樹脂組成物（樹脂層（b1）の原料）を調整した（ただし、表2のNo22～26は、ポリエステル（I）またはポリエステル（II）のみからなる樹脂組成物である）。また、表2に示す樹脂層（b2）のポリエステル（I）とポリエステル（II）を表2に示す質量比率で混合して混合物を得、この混合物に表2に示す着色剤を添加した樹脂組成物（樹脂層（b2）の原料）を調整した（ただし、樹脂層（B）が着色剤を含まない場合、前記樹脂組成物には着色剤を添加していない。また、表2のNo21～26は、ポリエステル（I）に着色剤を添加した樹脂組成物である）。そして、それぞれの樹脂組成物を、熔融・乾燥させ、Tダイより共押出した後、冷却ドラム上で冷却固化させ、樹脂層（b1）と樹脂層（b2）が積層された未延伸フィルムを得た後、二軸延伸・熱固定して、二軸延伸ポリエステルフィルム（樹脂層（B））を得た。なお、表2において、PETはポリエチレンテレフタレートを示し、PBTはポリブチレンテレフタレートを示す。また、表2において、共重合PET1は、共重合体中のイソフタル酸の含有率が4.0mol%の共重合ポリエチレンテレフタレート（共重合PET）を示し、共重合PET2は、共重合体中のイソフタル酸の含有率が5.2mol%の共重合PETを示し、共重合PET3は、共重合体中のイソフタル酸の含有率が12mol%の共重合PETを示し、共重合PET4は、共重合体中のイソフタル酸の含有率が20mol%の共重合PETを示し、共重合PET5は、共重合体中のイソフタル酸の含有率が6.5mol%の共重合PETを示す。表2において、共重合PBT1は、共重合体中のイソフタル酸の含有率が6.0mol%の共重合ポリブチレンテレフタレート（共重合PBT）を示し、共重合PBT2は、共重合体中のイソフタル酸の含有率が7.8mol%の共重合PBTを示し、共重合PBT3は、共重合体中のイソフタル酸の含有率が6.5mol%の共重合PBTを示す。

【0082】

（容器用樹脂被覆金属板の製造方法）

図1に示す金属帯のラミネート装置を用い、前記で得たクロムめっき鋼板1を金属帯加熱装置2で加熱し、ラミネートロール3a、3bで前記クロムめっき鋼板1の一方の面に、容器成形した後に容器内面側になるポリエステルフィルム（樹脂層（A））をラミネート（熱融着）するとともに、他方の面に容器外面側になるポリエステルフィルム（樹脂層（B））をラミネート（熱融着）した。

【0083】

樹脂層（A）および樹脂層（B）を金属板にラミネートする際に、金属板の表面温度は、樹脂層（A）を構成する樹脂層（a1）および樹脂層（B）を構成する樹脂層（b1）の $T_m \sim T_m + 40$ の範囲に制御した。また、ラミネートロール3aの表面温度は、樹脂層（a1）の $T_g \sim T_g + 80$ の範囲とし、ラミネートロール3bの表面温度は、樹脂層（B）の $T_g + 10 \sim T_g + 110$ の範囲とし、金属板との接触時間は、10～20msecの範囲とした。ラミネートロール3a、3bは、内部水冷式であり、ロール内に冷却水を循環させることで、フィルム接着中の温度制御を図った。ラミネート前の樹脂層の温度は、樹脂層（a1）の $T_g \sim T_g + 30$ の範囲とし、樹脂層断面内の温度分布の均一化を図った。その後、金属帯冷却装置5にて水冷（クエンチ）を行い、容器用樹脂被覆金属板を製造した。製造条件を、表3に示す。以上より製造された容器用樹脂被覆金属板の断面構造を図2に示す。各樹脂層の厚みは、透過型の偏光顕微鏡による樹脂層の断面観察によって測定した。

【0084】

【表 1】

No.	缶内面側：樹脂層(a1) (上層)				缶内面側：樹脂層(a2) (下層)			
	樹脂種類		ワックス化合物 含有量 (mass%)	種類	ラマンバンド強度比 (I ₂₈₆₆ /I ₃₀₆₆)		樹脂種類	厚み (μm)
	酸成分(mol%)	グリコールエーテル(mol%)			MD方向	TD方向		
1	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	0.8	カルナウハ`ワックス	0.80	0.75	エチレングリコール(100)	12.0
2	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	0.7	カルナウハ`ワックス	0.82	0.78	エチレングリコール(100)	12.0
3	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	0.9	カルナウハ`ワックス	0.85	0.82	エチレングリコール(100)	12.0
4	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	0.8	カルナウハ`ワックス	0.87	0.83	エチレングリコール(100)	12.0
5	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(50) ブチレングリコール(50)	0.8	カルナウハ`ワックス	0.89	0.85	エチレングリコール(50) ブチレングリコール(50)	12.0
6	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	0.7	カルナウハ`ワックス	0.82	0.78	エチレングリコール(100)	12.0
7	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	0.8	カルナウハ`ワックス	0.90	0.85	エチレングリコール(100)	12.0
8	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	0.8	カルナウハ`ワックス	0.80	0.75	エチレングリコール(100)	12.0
9	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	0.8	カルナウハ`ワックス	0.70	0.62	エチレングリコール(100)	12.0
10	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	0.2	カルナウハ`ワックス	0.82	0.78	エチレングリコール(100)	12.0
11	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	1.8	カルナウハ`ワックス	0.80	0.75	エチレングリコール(100)	12.0
12	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	1.2	カルナウハ`ワックス	0.75	0.67	エチレングリコール(100)	14.3
13	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	0.7	カルナウハ`ワックス	0.80	0.75	エチレングリコール(100)	7.0
14	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	1.0	ホ`ジエチレングリコール	0.78	0.74	エチレングリコール(100)	12.0
15	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	1.5	ホ`ジエチレングリコール	0.80	0.75	エチレングリコール(100)	12.0
16	テレフタル酸(90) イソフタル酸(10)	エチレングリコール(100)	0.9	カルナウハ`ワックス	0.88	0.84	テレフタル酸(90) イソフタル酸(10)	12.0
17	テレフタル酸(87) イソフタル酸(13)	エチレングリコール(100)	0.8	カルナウハ`ワックス	0.90	0.86	テレフタル酸(87) イソフタル酸(13)	12.0
18	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	0.8	カルナウハ`ワックス	0.80	0.75	テレフタル酸(87) イソフタル酸(13)	12.0
19	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(60) ブチレングリコール(40)	0.7	カルナウハ`ワックス	0.86	0.83	エチレングリコール(60) ブチレングリコール(40)	12.0
20	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	0.9	カルナウハ`ワックス	0.80	0.75	エチレングリコール(100)	12.0
21	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	0.05	カルナウハ`ワックス	0.80	0.75	エチレングリコール(100)	12.0
22	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	1.2	カルナウハ`ワックス	0.96	0.95	エチレングリコール(100)	12.0
23	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	1.2	カルナウハ`ワックス	0.54	0.52	エチレングリコール(100)	12.0
24	テレフタル酸(88) イソフタル酸(12)	エチレングリコール(100)	1.2	カルナウハ`ワックス	0.85	0.82	テレフタル酸(88) イソフタル酸(12)	14.9
25	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	1.2	カルナウハ`ワックス	0.82	0.78	エチレングリコール(100)	3.0
26	テレフタル酸(80) イソフタル酸(20)	エチレングリコール(100)	0.8	カルナウハ`ワックス	0.42	0.40	テレフタル酸(80) イソフタル酸(20)	12.0

【 0 0 8 5 】

10

20

30

40

【表 2】

No.	在外面側：樹脂層(b1)(上層)				在外面側：樹脂層(b2)(下層)				厚み (μm)
	樹脂種類		ラマンバンド強度比 (I ₉₈₀ /I ₈₀₀) [※]		樹脂種類		着色染料		
	ポリエステル(D)(質量部)	PBT(50)	MD方向	TD方向	ポリエステル(D)(質量部)	PBT(50)	種類	含有量(mass%)	
1	PET(50)	PBT(50)	0.90	0.90	ポリエステル(D)(質量部)	PBT(50)	イソトリアゾロ-	0.8	9.0
2	PET(50)	PBT(50)	0.90	0.90	ポリエステル(D)(質量部)	PBT(50)	イソトリアゾロ-	0.7	9.0
3	PET(50)	PBT(50)	0.90	0.90	ポリエステル(D)(質量部)	PBT(50)	イソトリアゾロ-	0.9	9.0
4	PET(50)	PBT(50)	0.90	0.90	ポリエステル(D)(質量部)	PBT(50)	イソトリアゾロ-	0.8	9.0
5	PET(10)	PBT(90)	0.94	0.92	ポリエステル(D)(質量部)	PBT(10)	イソトリアゾロ-	0.8	9.0
6	PET(40)	PBT(60)	0.90	0.90	ポリエステル(D)(質量部)	PBT(40)	イソトリアゾロ-	0.7	9.0
7	PET(40)	PBT(60)	0.90	0.90	ポリエステル(D)(質量部)	PBT(40)	イソトリアゾロ-	0.8	10.0
8	PET(40)	PBT(60)	0.90	0.90	ポリエステル(D)(質量部)	PBT(40)	-	-	9.0
9	PET(40)	PBT(60)	0.85	0.82	ポリエステル(D)(質量部)	PBT(40)	イソトリアゾロ-	0.8	9.0
10	PET(40)	PBT(60)	0.90	0.90	ポリエステル(D)(質量部)	PBT(40)	ヘキサメタゾロ-	0.8	9.0
11	PET(40)	PBT(60)	0.92	0.91	ポリエステル(D)(質量部)	PBT(40)	ヘキサメタゾロ-	0.8	9.0
12	PET(40)	PBT(60)	0.90	0.90	ポリエステル(D)(質量部)	PBT(40)	ヘキサメタゾロ-	0.8	11.3
13	PET(40)	PBT(60)	0.90	0.90	ポリエステル(D)(質量部)	PBT(40)	ヘキサメタゾロ-	0.8	4.0
14	PET(40)	PBT(60)	0.90	0.90	ポリエステル(D)(質量部)	PBT(40)	イソトリアゾロ-	0.8	9.0
15	PET(40)	PBT(60)	0.90	0.90	ポリエステル(D)(質量部)	PBT(40)	イソトリアゾロ-	0.8	9.0
16	共重合PET1(40)	共重合PBT1(60)	0.92	0.91	共重合PET1(40)	共重合PBT1(60)	-	-	9.0
17	共重合PET2(40)	共重合PBT2(60)	0.93	0.92	共重合PET2(40)	共重合PBT2(60)	-	-	9.0
18	PET(40)	PBT(60)	0.90	0.90	共重合PET5(50)	共重合PBT3(50)	-	-	9.0
19	PET(60)	PBT(40)	0.90	0.90	PBT(60)	PBT(40)	-	-	9.0
20	PET(40)	PBT(60)	0.90	0.90	PBT(40)	PBT(60)	-	-	9.0
21	PET(40)	PBT(60)	0.90	0.90	PBT(100)	PBT(100)	イソトリアゾロ-	0.8	9.0
22	-	PBT(100)	1.05	1.00	PET(100)	PET(100)	イソトリアゾロ-	0.8	9.0
23	PET(100)	-	0.72	0.68	PET(100)	PET(100)	イソトリアゾロ-	0.8	9.0
24	共重合PET3(100)	-	0.90	0.90	共重合PET3(100)	共重合PET3(100)	イソトリアゾロ-	0.8	11.9
25	PET(100)	-	0.90	0.90	PET(100)	PET(100)	イソトリアゾロ-	0.8	3.0
26	共重合PET4(100)	-	0.95	0.93	共重合PET4(100)	共重合PET4(100)	イソトリアゾロ-	0.8	9.0

※PET:エチレンテレフタレート、共重合PET1:イソフタル酸を4.0mol%含有する共重合PET、共重合PET2:イソフタル酸を5.2mol%含有する共重合PET、共重合PET3:イソフタル酸を12mol%含有する共重合PET、共重合PET4:イソフタル酸を20mol%含有する共重合PET、共重合PET5:イソフタル酸を6.5mol%含有する共重合PET、PBT:ポリアクリルテレフタレート、共重合PBT1:イソフタル酸を6.0mol%含有する共重合PBT、共重合PBT2:イソフタル酸を7.8mol%含有する共重合PBT、共重合PBT3:イソフタル酸を6.5mol%含有する共重合PBT、共重合PBT4:イソフタル酸を6.5mol%含有する共重合PBT

【 0 0 8 6 】

【表 3】

No.	ラミネート時				ラミネート終了後	
	金属板の表面温度(°C)	ラミネートロール(3a)の表面温度(°C)	ラミネートロール(3b)の表面温度(°C)	ラミネートロールとの接触時間(ms)	クエンチまでの時間(s)	クエンチ水温(°C)
1	269	120	100	13	0.6	60
2	271	120	100	13	0.6	60
3	273	120	100	13	0.6	60
4	275	120	100	13	0.6	60
5	288	80	70	13	0.6	60
6	271	120	80	13	0.6	60
7	279	120	80	13	0.6	60
8	269	120	80	13	0.6	60
9	267	120	80	13	0.6	60
10	271	120	80	13	0.6	60
11	269	120	80	13	0.6	60
12	270	120	80	13	0.6	60
13	270	120	80	13	0.7	60
14	269	110	80	13	0.6	60
15	269	120	80	15	0.6	60
16	258	120	80	15	0.6	60
17	259	120	80	13	0.6	60
18	270	120	100	15	0.6	60
19	269	120	110	13	0.6	60
20	269	120	110	13	0.6	60
21	269	120	120	13	0.6	60
22	283	120	80	15	0.6	60
23	264	100	100	13	0.6	60
24	255	100	120	13	0.6	60
25	271	120	100	13	0.6	60
26	250	120	120	15	0.6	60

10

20

30

【0087】

(容器用樹脂被覆金属板の評価)

以上より得られた樹脂被覆金属板及び金属板上に有する樹脂層に対して以下の特性を測定、評価した。測定方法および評価方法を、下記に示す。

【0088】

(1) ラマン分光法によるラマンバンド強度比 (I_{2968}/I_{3085}) 測定

樹脂層 (a1) 表面及び樹脂層 (B) 表面に対して、樹脂被覆金属板の長手方向と平行な方向 (MD)、樹脂被覆金属板の長手方向と垂直な方向 (TD) について、レーザーラマンによる $2968 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のラマンバンドと $3085 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のラマンバンドの各々のラマンスペクトルを測定し、それぞれの範囲内 ($2968 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $3085 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$) での最も高いピーク高さをそれぞれのラマンバンド強度とし、下記式によりラマンバンド強度比を求めた。

$$I = I_{2968} / I_{3085}$$

I_{2968} : $2968 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のラマンバンド強度

I_{3085} : $3085 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のラマンバンド強度

(測定条件)

40

50

励起光源：半導体レーザー（ $\lambda = 530 \text{ nm}$ ）

顕微鏡倍率： $\times 100$

アパーチャ： $25 \mu\text{m}$

長手方向（MD）：レーザー偏光面が樹脂被覆金属板の長手方向と平行になるようにレーザー光を入射。

幅方向（TD）：レーザー偏光面が樹脂被覆金属板の長手方向と垂直になるようにレーザー光を入射。

【0089】

（2）内容物取り出し性

絞り成形機を用いて、樹脂被覆金属板を、絞り工程で、ブランク径： 100 mm 、絞り比（成形前径 / 成形後径）： 1.88 でカップ成形した。続いて、ランチオンミート用の塩漬け肉（固形分中のたんぱく質含有率： $60 \text{ mass}\%$ ）をカップ内に充填し、蓋を巻き締めた後、レトルト殺菌処理（ 130°C 、 90 分間）を行なった。その後、蓋を取り外し、カップを逆さまにして内容物を取り出した時に、カップ内側に残存する内容物の程度を観察することにより、内容物の取り出し易さの程度を評価した。

（評点について）

：カップをさかさまにただけで（手で振ることなく）内容物を取り出せ、取り出し後のカップ内面を肉眼で観察した際、付着物が殆ど確認できない状態になるもの。

：カップをさかさまにただけではカップ内側に内容物が残存するが、カップを上下に振動させる（手でカップを振るなどの動作をする）と、内容物を取り出せる。取り出し後のカップ内面を肉眼で観察した際、付着物が殆ど確認できない状態になるもの。

×：カップを上下に振動させる（手でカップを振るなどの動作をする）だけでは、内容物を取り出し難い。上下に振動させるスピードを極端に増すか、もしくはスプーンなどの器具を用いて内容物を強制的に取り出した後、カップ内面を肉眼で観察した際、付着物が明らかに確認できる状態になるもの。

【0090】

（3）成形性評価（缶の成形性およびフィルムの加工状態）

樹脂被覆金属板にワックス塗布後、直径 165 mm の円板を打ち抜き、絞り比 1.70 で浅絞り缶を得た。次いで、この絞り缶に対し、絞り比 1.90 及び 2.10 で再絞り加工を行った。この後、常法に従いドローミング成形を行った後、トリミングし、次いでネックイン-フランジ加工を施し深絞り缶を成形した。このようにして得た深絞り缶のネックイン部に着目し、缶の成形性およびフィルムの加工状態を目視観察した。下記評点で、及びを成形性評価で合格とした。

（評点について）

：成形後フィルムに損傷が認められない状態。

：成形可能であるが、部分的にフィルムの変色が認められる状態。

：成形可能であるが、缶外面にフィルムの損傷が認められる状態。

×：缶が破洞し、成形不可能。

【0091】

（4）耐レトルト白化性

上記（3）の成形性評価で成形可能（ \circ 、 Δ 及び \square ）であった缶の、底部（缶外面側）を対象とした。缶内に常温の水道水を満たした後、蓋を巻き締めて密閉した。その後、缶底部を下向きにして、蒸気式レトルト殺菌炉の中に配置し、 125°C で 90 分間、レトルト処理を実施した。処理後、缶底部外面の外観変化を観察した。

（評点について）

：外観変化なし。

：外観にかすかな曇りあり。

×：外観が白濁（白化発生）。

【0092】

（5）成形後密着性 1

上記(3)の成形性評価で合格(及び)であった缶を対象とした。缶の内部に、3質量%のNaClと、3質量%のクエン酸ナトリウムを含む混合液を充填した後、蓋を巻き締めて密閉した。続いて、レトルト殺菌処理を130℃、90分間の条件で実施した後、38℃の恒温槽内で、90日間、経時させた。その後、缶を切り開き、缶胴部より、ピール試験用のサンプル(幅15mm、長さ120mm)を切り出した。切り出したサンプルの長辺側端部からフィルムの一部を剥離し、剥離したフィルムを、剥離された方向とは逆方向(角度:180°)に開き、引張試験機を用いて、引張速度30mm/minでピール試験を行い、幅15mmあたりの密着力を評価した。評価対象面は、缶内面の缶胴部である。

(評点について)

: 10.0(N)以上

: 5.0(N)以上、10.0(N)未満

x: 5.0(N)未満

(6)成形後密着性2

上記(3)の成形性評価で合格(及び)であった缶を対象とした。缶胴部よりピール試験用のサンプル(幅15mm、長さ120mm)を切り出した。切り出したサンプルの長辺側端部からフィルムの一部を剥離し、剥離したフィルムを、剥離された方向とは逆方向(角度:180°)に開き、引張試験機を用いて、引張速度30mm/minでピール試験を行い、幅15mmあたりの密着力を評価した。評価対象は、缶外面の缶胴部である。

(評点)

: 10.0(N)以上

: 5.0(N)以上、10.0(N)未満

x: 5.0(N)未満

(7)耐食性1

上記(3)の成形性評価で合格(及び)であった缶を対象とした。缶の内部に、市販のケチャップ(カゴメ(株)製)を充填した後、蓋を巻き締めて密閉した。続いて、レトルト殺菌処理を130℃、90分間の条件で実施した後、38℃の恒温槽内で、90日間、経時させた。その後、内容物(ケチャップ)中に溶出した鉄濃度を計測し、耐食性を評価した。評価対象面は、缶内面の缶胴部である。

(評点について)

: 1質量ppm未満

: 1質量ppm以上10質量ppm未満

x: 10質量ppm以上

(8)耐食性2

上記(3)の成形性評価で合格(及び)であった缶を対象とした。図3に示すように、缶外面の缶胴部2箇所、下地鋼板に達するクロスカット傷を入れた。続いて、クロスカット傷を付与した缶に対し、JIS Z 2371に準拠した塩水噴霧テストを300時間行い、傷部からの片側最大腐食幅を測定した。測定方法を図4に示す。評価対象は、缶外面の缶胴部である。

(評点について)

: 片側最大腐食幅0.5mm未満

: 片側最大腐食幅0.5mm以上~1.0mm未満

x: 片側最大腐食幅1.0mm以上

以上により得られた結果を表4、5に示す。

【0093】

10

20

30

40

【表 4】

No.	内容物取り出し性	成形性	成形後密着性1	耐食性1
1	◎	◎	◎	◎
2	◎	◎	◎	◎
3	◎	◎	◎	◎
4	◎	◎	◎	◎
5	◎	◎	◎	◎
6	◎	◎	◎	◎
7	○	○	○	◎
8	◎	◎	◎	◎
9	◎	◎	◎	○
10	○	◎	◎	◎
11	◎	◎	○	○
12	○	◎	◎	◎
13	◎	○	○	○
14	○	◎	◎	◎
15	○	◎	◎	◎
16	◎	◎	○	○
17	◎	◎	○	○
18	◎	◎	○	○
19	◎	◎	◎	◎
20	◎	◎	◎	◎
21	×	◎	◎	◎
22	◎	◎	×	×
23	×	×	—	—
24	×	◎	◎	◎
25	◎	△	—	—
26	◎	○	×	×

10

20

30

【 0 0 9 4 】

【表 5】

No.	耐レトルト白化性	成形後密着性 ²	耐食性 ²
1	◎	◎	◎
2	◎	◎	◎
3	◎	◎	◎
4	◎	◎	◎
5	◎	◎	○
6	◎	◎	◎
7	◎	◎	◎
8	◎	◎	◎
9	◎	○	◎
10	◎	◎	◎
11	◎	◎	◎
12	◎	◎	◎
13	◎	◎	◎
14	◎	◎	◎
15	◎	◎	◎
16	◎	◎	◎
17	◎	◎	◎
18	◎	◎	◎
19	◎	◎	◎
20	◎	◎	◎
21	×	◎	○
22	×	○	○
23	—	—	—
24	×	○	○
25	×	—	—
26	×	○	○

10

20

30

【0095】

表4、5より、本発明例は、内容物取り出し性に優れ、かつ他の特性も良好である。これに対し、本発明の範囲を外れる比較例は、内容物取り出し性をはじめ、いずれかの特性が劣っている。

【産業上の利用可能性】

【0096】

本発明の容器用樹脂被覆金属板は、優れた内容物取り出し性が要求される容器用途、包装用途として好適である。そして、絞り加工等を行う容器用素材、特に食缶容器用素材として用いることができる。

40

【符号の説明】

【0097】

- 1 金属板（クロムめっき鋼板）
- 2 金属帯加熱装置
- 3 a ラミネートロール（樹脂層（A）と接触）
- 3 b ラミネートロール（樹脂層（B）と接触）
- 4 a 樹脂層（A）
- 4 b 樹脂層（B）

50

5 金属帯冷却装置

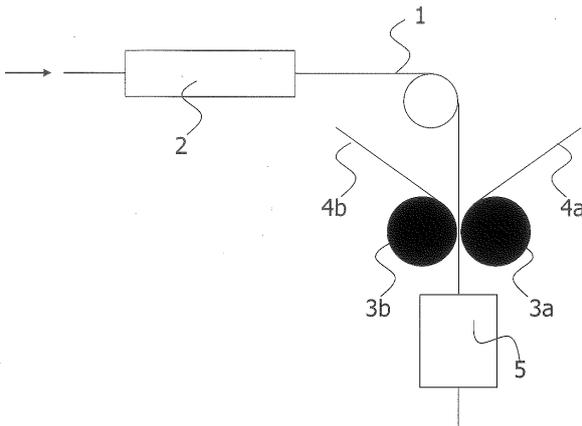
【要約】

優れた内容物取り出し性や各種特性を満足する容器用樹脂被覆金属板の提供。

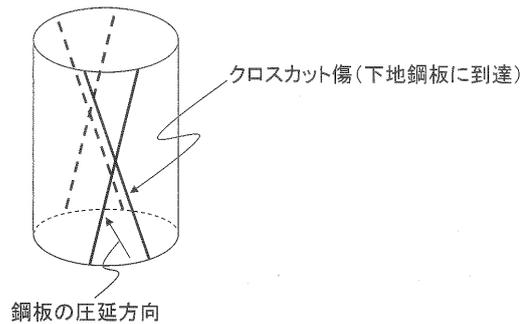
容器に成形した際、容器内面側に複層構造の樹脂層(A)を、外面側に樹脂層(B)を有する。樹脂層(A)はポリエステル構成単位である酸成分の85mol%以上がテレフタル酸単位であるポリエステルを主成分とし、樹脂層(A)のうち、容器としたときの内容物と接する最上層の樹脂層(a1)は、特定量のワックス成分を含有し、特定の厚みであり、樹脂層(a1)表面のラマンバンド強度比(I_{2968} / I_{3085})が0.6~0.9である。樹脂層(B)は、ポリエチレンテレフタレート为主体とするポリエステル(I)、ポリブチレンテレフタレート为主体とするポリエステル(II)を有し、ポリエ

10

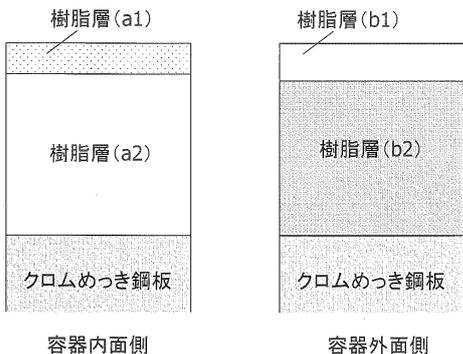
【図1】



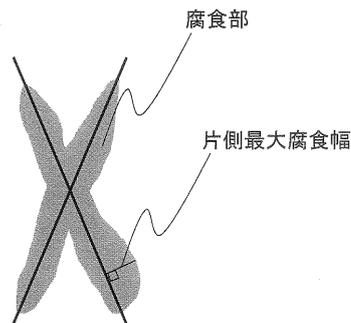
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

- (72)発明者 中丸 裕樹
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社内
- (72)発明者 中村 紀彦
東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社内

審査官 岸 進

- (56)参考文献 特開2006-205575(JP,A)
特開2005-342911(JP,A)
特開2001-328204(JP,A)
特開2003-268131(JP,A)
特開2010-234750(JP,A)
特開2007-253454(JP,A)
特開2005-161621(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00
B65D 6/00 - 13/02
B65D23/00 - 25/56