

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年1月29日(29.01.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/012222 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 15/09 (2006.01) B29K 67/00 (2006.01)
B29C 47/02 (2006.01) B29L 7/00 (2006.01)
B65D 8/16 (2006.01) B29L 9/00 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/069209
- (22) 国際出願日: 2014年7月18日(18.07.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-151407 2013年7月22日(22.07.2013) JP
- (71) 出願人: 東洋鋼板株式会社(TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1028447 東京都千代田区四番町2番地12 Tokyo (JP).
- (71) 出願人(日本についてのみ): 東洋製罐株式会社(TOYO SEIKAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1410022 東京都品川区東五反田2丁目18番1号 Tokyo (JP).
- (71) 出願人(日本を除く全ての指定国について): 東洋製罐グループホールディングス株式会社(TOYO SEIKAN GROUP HOLDINGS, LTD.) [JP/JP]; 〒1418627 東京都品川区東五反田2丁目18番1号 Tokyo (JP).

- (72) 発明者: 河村 悟史(KAWAMURA, Satoshi); 〒7448611 山口県下松市東豊井1302番地 東洋鋼板株式会社下松事業所内 Yamaguchi (JP). 福永 智紀(FUKUNAGA, Tomonori); 〒7448611 山口県下松市東豊井1302番地 東洋鋼板株式会社下松事業所内 Yamaguchi (JP). 笠原 真一(KASAHARA, Shinichi); 〒7448611 山口県下松市東豊井1302番地 東洋鋼板株式会社下松事業所内 Yamaguchi (JP). 内田 正幸(UCHIDA, Masayuki); 〒7448611 山口県下松市東豊井1302番地 東洋鋼板株式会社下松事業所内 Yamaguchi (JP). 池淵 雅志(IKEBUCHI, Masashi); 〒2300001 神奈川県横浜市鶴見区矢向1-1-70 東洋製罐株式会社テクニカル本部内 Kanagawa (JP). 船城 裕二(FUNAGI, Yuji); 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループホールディングス株式会社総合研究所内 Kanagawa (JP). 神崎 敬三(KANZAKI, Keizou); 〒2300001 神奈川県横浜市鶴見区矢向1-1-70 東洋製罐株式会社テクニカル本部内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人太田特許事務所(OHTA PATENT OFFICE); 〒1510053 東京都渋谷区代々木二丁目23番1号 ニューステイトメナービル356 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC-RESIN-COATED METAL SHEET, PROCESS FOR PRODUCING SAME, METALLIC CAN OBTAINED BY PROCESSING SAID ORGANIC-RESIN-COATED METAL SHEET, AND CAN LID

(54) 発明の名称: 有機樹脂被覆金属板、その製造方法、その有機樹脂被覆金属板を加工して成る金属缶、及び、缶蓋

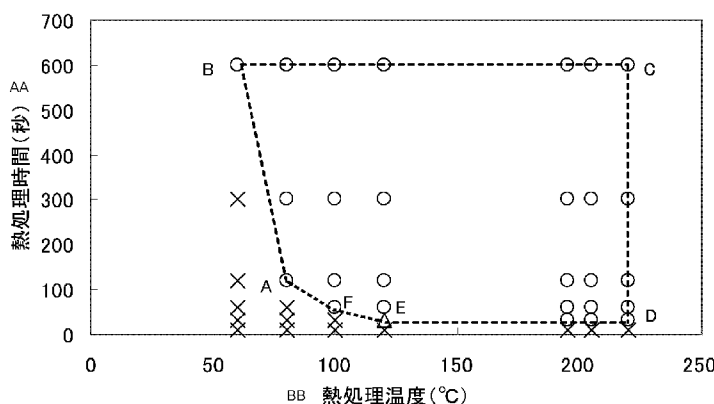


FIG. 5.
AA Heat treatment time (sec)
BB Heat treatment temperature (°C)

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: an organic-resin-coated metal sheet for beverages and foods which has resistance to blushing by retorting and has canmaking properties; a process for producing the metal sheet; a metallic can obtained by processing the organic-resin-coated metal sheet; and a can lid. The organic-resin-coated metal sheet comprises a metal sheet and an unstretched film superposed on at least one surface thereof, and is characterized in that the unstretched film comprises a polyester resin composition obtained by blending a copolyester (I) comprising a poly(ethylene terephthalate) resin as the main component with 20-45 wt% crystalline polyester (II) comprising a poly(butylene terephthalate) resin as the main component.

(57) 要約: 耐レトルトブラッシング性及び製缶性を有する、飲料及び食品用の有機樹脂被覆金属板、その製造方法、その有機樹脂被覆金属板を加工して成る金属缶、及び、缶蓋を提供することを課題とする。金属板の少なくとも片面に未延伸フィルムを積層した有機樹脂被覆金属板であって、前記未延伸フィルムは、ポリエチレンテレフタレート系樹脂を主体とする共重合ポリエステル(I)に、ポリブチレンテレフタレート系樹脂を主体とする結晶性ポリエステル(II)を配合量20~45wt%でブレンドしたポリエステル系樹脂組成物からなることを特徴とする。

ト系樹脂を主体とする結晶性ポリエステル(II)を配合量20~45wt%でブレンドしたポリエステル系樹脂組成物からなることを特徴とする。

WO 2015/012222 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

有機樹脂被覆金属板、その製造方法、その有機樹脂被覆金属板を加工して成る金属缶、及び、缶蓋

技術分野

[0001] 本発明は、有機樹脂被覆金属板、その製造方法、その有機樹脂被覆金属板を加工して成る金属缶、及び、缶蓋に関し、詳しくは、金属缶のレトルト殺菌処理時にレトルトブラッシング（白斑）の発生しない有機樹脂被覆金属板、その製造方法、その有機樹脂被覆金属板を加工して成る金属缶、及び、缶蓋に関する。

背景技術

[0002] 各種飲料及び食品用の金属缶は、通常、缶胴及び天地蓋からなる３ピース金属缶、または缶胴と缶蓋よりなる２ピース缶などのシームレス金属缶として製缶される。

一方、金属缶の腐食を防止するために、従来の塗装に代えて熱可塑性樹脂フィルムを金属板表面に張合わせ被覆された金属板が金属缶に使用されている。この金属缶に使用される熱可塑性樹脂フィルムとしてはポリエステルフィルム、特にポリエチレンテレフタレート系樹脂を主体とした共重合ポリエステルフィルムが使用されている。

これらの金属缶は、コーヒー、紅茶、お茶などの各種飲料及び食品用途に使用される場合、通常１１０～１４０℃のスチームによるレトルト殺菌処理が行われる。このレトルト殺菌処理時に３ピース金属缶の缶蓋およびシームレス２ピース金属缶の缶底部に水滴が付着し、積層時に溶融して非晶状態となったフィルムが該水滴付着部分で結晶化して、レトルトブラッシング（白斑）が発生するという問題が有り、種々検討されて来た。

レトルトブラッシング（白斑）を防止する先行技術としては、例えば、特許文献１（特開平０７－１４５２５２号公報）には、レトルトブラッシング

(白斑)の発生がない金属缶蓋貼合せ被覆透明フィルムとして、結晶化温度が65～130℃、半結晶化時間が100秒以下、二次転移点が40℃以上、かつ融点が260℃以下であるエチレンテレフタレートとブチレンテレフタレートを配合したポリエステル組成物からなる延伸フィルムが記載されている。

特許文献2（特開平07-330924号公報）には、耐レトルト性に優れるフィルムとして、融点が210～245℃、ガラス転移温度が60℃以上のポリエステル99～60重量%と、融点が180～223℃のポリブチレンテレフタレートを主体とするポリエステル1～40重量%のポリエステルフィルムにおいて、遊離モノマーが300ppm以下である金属貼合せ成形加工用延伸ポリエステルフィルムが記載されている。

特許文献3（特開2003-268131号公報）には、金属板とラミネートし、フィルムを融点付近以上に熱処理しても白化しない意匠性に優れるフィルムとして、エチレンテレフタレート10～70重量%と結晶性ポリエステル90～30重量%であり、結晶性ポリエステルがポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）、ポリエチレン-2,6-ナフタレート（PEN）のいずれかであり、降温時の再結晶化ピークの半値幅が0.2以下であるポリエステルフィルムが記載されている。

特許文献4（特開2008-143184号公報）には、フィルムを結晶化処理してもフィルムの白化が発生しない金属缶体及び缶蓋材用のラミネート金属板として、ポリエチレンテレフタレート系樹脂10～70重量%とポリブチレンテレフタレート系樹脂90～30重量%を配合し、2つ以上の融点ピークを有する金属ラミネート板が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平07-145252号公報

特許文献2：特開平07-330924号公報

特許文献3：特開2003-268131号公報

特許文献4：特開2008-143184号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、前記従来技術に記載されたポリエチレンテレフタレート系樹脂とポリブチレンテレフタレート系樹脂を配合したポリエステルフィルムにおいては、多様化している内容物と製缶方法に対応して、レトルト殺菌処理時のレトルトブラッシング（白斑）を防止するのに十分とはいえない。

そこで、本発明は、ポリエチレンテレフタレート系樹脂を主体とする共重合ポリエステルとポリブチレンテレフタレート系樹脂を主体とする結晶性ポリエステルを配合し、エステル交換反応を抑制することにより十分な耐レトルトブラッシング性及び製缶性を有する、飲料及び食品用の有機樹脂被覆金属板、その製造方法、その有機樹脂被覆金属板を加工して成る金属缶、及び、缶蓋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

[0005] (1) 本発明の有機樹脂被覆金属板は、金属板の少なくとも片面に未延伸フィルムを積層した有機樹脂被覆金属板であって、前記未延伸フィルムは、ポリエチレンテレフタレート系樹脂を主体とする共重合ポリエステル(I)に、ポリブチレンテレフタレート系樹脂を主体とする結晶性ポリエステル(II)を配合量20～45wt%でブレンドしたポリエステル系樹脂組成物からなることを特徴とする。

(2) 本発明の有機樹脂被覆金属板は、上記(1)において、前記ポリブチレンテレフタレート系樹脂を主体とする結晶性ポリエステル(II)が、ホモポリエステルであることを特徴とする。

(3) 本発明の有機樹脂被覆金属板は、上記(1)又は(2)において、前記金属板の少なくとも片面に積層した未延伸フィルムの示差走査熱量測定(DSC)の降温時の再結晶化ピークの高さHが、 $0.8\text{ mW} \leq H < 2.0\text{ mW}$ の範囲であることを特徴とする。

(4) 本発明の有機樹脂被覆金属板は、上記(1)～(3)のいずれか1において、前記金属板の少なくとも片面に積層した未延伸フィルムの示差走査熱量測定(DSC)の降温時の再結晶化ピークが、1つのピークを有することを特徴とする。

(5) 本発明の有機樹脂被覆金属板は、上記(1)～(4)のいずれか1において、前記ポリエステル系樹脂組成物からなる未延伸フィルムは、押出機のダイヘッドを通して薄膜の形に押出し、ラミネートロールにより金属板に圧着し熱接着させる押出しコート法により形成されたものであることを特徴とする。

(6) 本発明の有機樹脂被覆金属板は、上記(1)～(5)のいずれか1において、前記ポリエステル系樹脂組成物からなる未延伸フィルムは、その厚みが $5 \sim 15 \mu\text{m}$ であることを特徴とする。

(7) 本発明の金属缶は、上記(1)～(6)のいずれか1の有機樹脂被覆金属板を加工して成ることを特徴とする。

(8) 本発明の缶蓋は、上記(1)～(6)のいずれか1の有機樹脂被覆金属板を加工して成ることを特徴とする。

(9) 本発明の有機樹脂被覆金属板の製造方法は、ポリエチレンテレフタレート系樹脂を主体とする共重合ポリエステル(I)に、ポリブチレンテレフタレート系樹脂を主体とする結晶性ポリエステル(II)を、ブレンドしたポリエステル系樹脂組成物を、押出しコート法により金属板の少なくとも片面に積層する有機樹脂被覆金属板の製造方法であって、

前記樹脂組成物中、結晶性ポリエステル(II)の配合量を $20 \sim 45 \text{ wt} \%$ とし、

押出機内での混練温度が $255^\circ\text{C} \leq \text{混練温度} < 295^\circ\text{C}$ 、

「押出機内での吐出量／押出機スクリュウの回転数」比が $0.8 < Q/N \leq 1.6$ 、

押出機内での滞留時間が $5 \sim 20$ 分、の条件で、

押出機のダイヘッドを通して押出した未延伸フィルムを、ラミネートロール

により金属板の少なくとも片面に圧着させて熱接着することを特徴とする。

ここで、

Q = 押出機での吐出量 (kg/h)

N = 押出機スクリューの回転数 (rpm) である。

(10) 本発明の有機樹脂被覆金属板の製造方法は、上記(9)において、ポリエステル系樹脂組成物を押出機のダイヘッドを通して金属板へ積層した後、かつレトルト殺菌処理を行う前のいずれかの工程において、下記条件の熱処理を行うことを特徴とする。

条件：横軸を熱処理温度(℃)、縦軸を熱処理時間(秒)としたグラフの座標(熱処理温度、熱処理時間)における、A(80℃、120秒)、B(60℃、600秒)、C(220℃、600秒)、D(220℃、30秒)、E(120℃、30秒)、F(100℃、60秒)、A(80℃、120秒)を順に直線で結んで形成された領域内の座標で示される、熱処理の温度と熱処理時間との組み合わせ条件。

発明の効果

[0006] 本発明の有機樹脂被覆金属板、その有機樹脂被覆金属板を加工して成る金属缶、缶蓋は、ポリエチレンテレフタレート系樹脂を主体とする共重合ポリエステルとポリブチレンテレフタレート系樹脂を主体とするポリエステルの所定の配合量でブレンド(配合)したポリエステル系樹脂組成物からなる未延伸フィルムを金属板に積層しているので、レトルト殺菌処理時にレトルトブラッシング(白斑)の発生を抑えることができ、飲料及び食品用として優れた効果を奏する。

また、本発明の有機樹脂被覆金属板製造方法によれば、上記ポリエステルの押出機内での混練温度、「押出機内での吐出量/押出機スクリューの回転数」比、滞留時間を制御して押出することによりエステル交換反応を抑制するので、レトルト殺菌処理時にレトルトブラッシングの発生を抑えることができる有機樹脂被覆金属板を製造できる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]ポリエステル系樹脂組成物の示差走査熱量計（DSC）による降温時の再結晶化ピークを示すチャートの模式図である。

[図2]実施例5に用いたポリエステル系樹脂組成物のDSC曲線を示す（ $0.8\text{ mW} \leq H < 2.0\text{ mW}$ で、エステル交換反応が抑制され、レトルトブラッシングが発生しない例である）。

[図3]比較例5に用いたポリエステル系樹脂組成物のDSC曲線を示す（ $H < 0.8\text{ mW}$ で、エステル交換反応が進行し、レトルトブラッシングが発生する例である）。

[図4]比較例8に用いたポリエステル系樹脂組成物のDSC曲線を示す（ $2.0\text{ mW} < H$ で、レトルトブラッシングにならないが、ポリエステル系樹脂組成物の全面が樹脂の結晶化により白濁する例である）。

[図5]有機樹脂被覆金属板、金属缶、缶蓋のレトルトブラッシング発生に関する熱処理温度と時間の関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明の有機樹脂被覆金属板は、金属板の少なくとも片面に未延伸フィルムを積層した有機樹脂被覆金属板であって、前記未延伸フィルムは、ポリエチレンテレフタレート系樹脂を主体とする共重合ポリエステル（I）に、ポリブチレンテレフタレート系樹脂を主体とする結晶性ポリエステル（II）を配合量20～45wt%でブレンドしたポリエステル系樹脂組成物からなることを特徴とする。

[0009] コーヒー、紅茶、お茶などの各種飲料及び食品用途に使用される金属缶は、通常110～140℃のスチームによるレトルト殺菌処理が行われる。

このレトルト殺菌処理時に、3ピース金属缶の缶蓋やシームレス2ピース金属缶の缶底部に水滴が付着し、積層時に溶融して非晶状態となったフィルムが該水滴付着部分で結晶化して、レトルトブラッシング（白斑）が発生するという問題が有る。

このような問題に対して、ポリエチレンテレフタレート系樹脂を主体とする共重合ポリエステルにポリブチレンテレフタレート系樹脂を主体とする結晶性ポリエステルを配合（本明細書中において、「配合」を「ブレンド」という場合がある）することで、結晶性が高いポリブチレンテレフタレートによりレトルト殺菌処理時に発生するレトルトブラッシング（白斑）を抑制することが可能となる。

[0010] また、本発明の有機樹脂被覆金属板は、前記ポリブチレンテレフタレート系樹脂を主体とする結晶性ポリエステル（II）が、ホモポリエステルであることを特徴とする。

ポリブチレンテレフタレート系樹脂を主体とする結晶性ポリエステル（II）は、ジカルボン酸成分とグリコール成分からなるポリマである。

この結晶性ポリエステル（II）はホモポリブチレンテレフタレート（PBT）であることが好ましい。

該ホモポリエステルにその他のジカルボン酸成分及び／又はグリコール成分がさらに共重合した共重合ポリエステルであってもよいが、前記ホモポリエステルは前記共重合ポリエステルよりも結晶化速度が速いため、微細結晶核の形成により、レトルトブラッシングの発生をより抑制することができる。

[0011] また、本発明の有機樹脂被覆金属板は、前記金属板の少なくとも片面に積層した未延伸フィルムの示差走査熱量測定（DSC）の降温時の再結晶化ピークの高さHが、 $0.8 \text{ mW} \leq H < 2.0 \text{ mW}$ の範囲であることを特徴とする。

前記ブレンドしたポリエステル系樹脂組成物のレトルトブラッシング（白斑）を抑制する効果を高めるためには、上記結晶性ポリエステルの配合比以外に、結晶化速度が速く固有粘度が高い結晶性ポリエステルをブレンドすることが重要であり、

さらに、ブレンド時において押出機内でブレンド樹脂（結晶性ポリエステル）のエステル交換反応を極力抑えることも重要である。

エステル交換反応を抑えるためには、押出機内での樹脂の混練温度、混練

時間が重要なパラメータである。

混練温度が高いとエステル交換反応は進みやすく、逆に熱分解が始まり、結果的に分子量が低下してしまう。

また、押出機内での滞留時間が長いほどエステル交換反応が進みやすいので、混練程度を低くすることが重要である。

混練温度は295℃未満が好ましく、より好ましくは255～285℃である。

混練温度が295℃以上になるとエステル交換反応が進みやすく、レトルトブラッシング（白斑）が発生しやすくなる。

255℃未満では、ブレンド樹脂が十分に溶融せず、押出機内の圧力が高くなり、混練自体が困難となる。

[0012] 混練の程度は、押出機での吐出量 Q （kg/h）と押出機スクリュウの回転数 N （rpm）の比である Q/N が、0.8を超えることが好ましく、より好ましくは $1.0 \leq Q/N \leq 1.6$ である。

また、ブレンド樹脂の押出機内での滞留時間は5～20分が好ましい。
上記の混練温度及び Q/N と滞留時間による混練程度を満足する場合、エステル交換反応の進み具合を示す尺度となると考えられる H 、すなわち、ブレンドされたポリエステル系樹脂組成物のDSC降温時の再結晶化ピークの高さ H が0.8mW以上となり、レトルトブラッシング（白斑）の発生を防止することが可能となる。

[0013] また、本発明の有機樹脂被覆金属板は、前記金属板の少なくとも片面に積層した未延伸フィルムの示差走査熱量測定（DSC）の降温時の再結晶化ピークが、1つのピークを有することを特徴とする。

シームレス金属缶を成形するためには、成形工程において、特にフランジング工程でのフランジ部でのポリエステル系樹脂組成物の剥離（デラミ）を防止することが必要であり、このためにはポリエステル系樹脂組成物の適度の混練が必要となる。

レトルトブラッシング（白斑）の発生を防止するためには、混練温度及び

混練程度を低くすることが必要であるが、混練温度及び混練程度を低くし過ぎた場合、シームレス金属缶のフランジ部でデラミが生じる場合がある。特に、絞り成形、絞り再絞り成形、ストレッチドロー成形、ストレッチアイアニング成形、絞りしごき成形などの厳しい成形加工を行ったシームレス金属缶にフランジング加工を施した場合、フランジ部でデラミが生じ易い。

ポリエチレンテレフタレート系樹脂とポリブチレンテレフタレート系樹脂とが混練時に均一に混合されないと、このようなデラミが発生するものと考えられる。

均一に混合されたかどうかは混練条件だけでは掴み難いが、混練時に均一に混合することが出来ていない場合、示差走査熱量測定（DSC）における降温時の再結晶化ピークが2つのピークとなって現れる。このため、ネックング加工が可能な混練状態として、示差走査熱量測定（DSC）における降温時の再結晶化ピークが1つのピークを有することが重要である。

[0014] また、本発明の有機樹脂被覆金属板は、前記ポリエステル系樹脂組成物からなる未延伸フィルムが、押出機のダイヘッド（Tダイ）を通して薄膜の形に押し出し、ラミネートロールにより金属板に圧着し熱接着させる押し出しコート法により形成されたものであることを特徴とする。

ポリエステル系樹脂組成物をシームレス金属缶となる缶外面側に積層することで、レトルト殺菌処理時に、シームレス金属缶の缶底、缶蓋の表面に発生するレトルトブラッシング（白斑）を防止することができる。

[0015] また、押し出しコート法により、より薄膜のポリエステル系樹脂組成物からなる未延伸フィルムを金属板に積層することができる。

また、本発明の有機樹脂被覆金属板は、前記ポリエステル系樹脂組成物からなる未延伸フィルムの厚みが5～15 μm であることを特徴とする。

ポリエステル系樹脂組成物の厚みを15 μm 以下とすることで、製缶、製蓋時のブランキング及びトリミング時のヘアを抑制し、下地金属の金属色による意匠性を保つことができる。

さらに、積層するポリエステル系樹脂組成物は薄膜の未延伸フィルムであ

るために、絞り成形、絞り再絞り成形、ストレッチドロー成形、ストレッチアイアニング成形、絞りしごき成形などの厳しい成形方法によりシームレス金属缶を得ることが可能になる。

また、シームレス金属缶外面側に積層されるポリエステル系樹脂組成物の厚みは、貯蔵時の錆に耐えうるだけの膜厚で良く、より薄膜化できるためにコストダウンが可能となる。

[0016] 以下、本発明の有機樹脂被覆金属板及び有機樹脂被覆金属板の製造方法について詳細に説明する。

[0017] (金属板)

本発明の有機樹脂被覆金属板においては、未延伸フィルムを積層する基材(原板という場合がある)としての金属板として、各種表面処理鋼板やアルミニウム板及びアルミニウム合金板等の軽金属板を使用することができる。

表面処理鋼板としては、従来から金属缶用鋼板に使用されているアルミキルド鋼や低炭素鋼等の成分系の鋼板が問題なく使用できる。

鋼板の厚みや調質度は、使用目的に適したグレードを選択すればよく、冷延鋼板を焼鈍後二次冷間圧延し、錫めっき、ニッケルめっき、亜鉛めっき、電解クロム酸処理、クロム酸処理、アルミやジルコニウムを用いたノンクロム処理などの、一種または二種以上を行ったものを用いることができる。

軽金属板としては、所謂金属缶用に使用されているアルミニウム板およびアルミニウム合金板が使用される。

アルミニウム合金板としては、金属缶胴材としてはA3000系(Al-Mn系)が、缶蓋材としてはA5000系(Al-Mg系)を使用することができる。

また、原板の厚みや調質度は、使用目的に適したグレードを選択することができる。

[0018] (ポリエチレンテレフタレート系樹脂)

本発明の有機樹脂被覆金属板においては、上記金属板の少なくとも片面に、ポリエチレンテレフタレート系樹脂を主体とする共重合ポリエステル(1

）とポリブチレンテレフタレート系樹脂を主体とする結晶性ポリエステル（I）とを配合したポリエステル系樹脂組成物を積層する。

次に、ポリエチレンテレフタレート系樹脂を主体とする共重合ポリエステル（I）について説明する。

ポリエチレンテレフタレート（PET）系樹脂を主体とする共重合ポリエステル（I）は、ポリエステル成分の80モル%以上がエチレンテレフタレートであるポリエステルのいう。

共重合ポリエステル（I）はジカルボン酸成分とグリコール成分からなるポリマであり、テレフタル酸以外の酸成分としては、イソフタル酸（IA）、オルソフタル酸、 p - β -オキシエトキシ安息香酸、ナフタレン2,6-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、トリメリット酸及びピロメリット酸から成る群より選ばれた少なくとも一種を配合することが好ましい。

[0019] また、グリコール成分は、エチレングリコールのみからなることが好適であるが、本発明の本質を損なわない範囲で、それ以外のグリコール成分、例えば、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキシレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等の一種又は二種以上を含んでもよい。

酸成分としてイソフタル酸添加による共重合化がより好適であり、イソフタル酸は7～15モル%の添加がより好ましい。

缶蓋成形あるいは絞りしごき缶等のシームレス金属缶の缶胴成形を行うためには、ブレンド樹脂がこれらの成形加工に追従し金属板との密着力を有する必要がある、このためには、イソフタル酸7モル%以上が必要である。

イソフタル酸を増加させるとより容易に成形加工に追従できるが、樹脂の結晶化速度が遅くなりレトルトブラッシングの原因になるため、15モル%以下がより好ましい。

このため上記共重合ポリエステル（I）の融点は好ましくは210～230℃とすることが好ましい。

[0020]（ポリブチレンテレフタレート系樹脂）

次に、ポリブチレンテレフタレート系樹脂を主体とする結晶性ポリエステル（II）について説明する。

ポリブチレンテレフタレート系樹脂を主体とする結晶性ポリエステル（II）は、ジカルボン酸成分とグリコール成分からなるポリマである。

この結晶性ポリエステル（II）はホモポリブチレンテレフタレート（PBT）であることが好ましいが、該ホモポリブチレンテレフタレートにその他のジカルボン酸成分及び／又はグリコール成分がさらに共重合した共重合ポリエステルであってもよい。

テレフタル酸以外の酸成分としては、イソフタル酸、オルソフタル酸、 β -オキシエトキシ安息香酸、ナフタレン2,6-ジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、トリメリット酸及びピロメリット酸から成る群より選ばれた酸の少なくとも一種が好ましい。

また、グリコール成分は、ブチレングリコールのみからなることが好適であるが、本発明の本質を損なわない範囲内で、ブチレングリコール以外のジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1,6-ヘキシレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等の一種又は二種以上を含有していてもよい。

該結晶性ポリエステル（II）の融点は好ましくは215～225℃である。

また、該結晶性ポリエステル（II）の固有粘度（IV）は0.6～1.3が好ましく、1.1～1.3であることがより好ましい。

0.6未満では樹脂が柔らかくなり、製缶工程で外面削れが発生する。1

、 3 を超えると固有粘度が高すぎ製膜自体が困難となる。

[0021] (ポリエステル系樹脂組成物)

次に、共重合ポリエステル (I) と結晶性ポリエステル (II) とをブレンドしたポリエステル系樹脂組成物について説明する。

本実施形態では、少なくとも片面に積層されたポリエステル系樹脂組成物が、ポリエチレンテレフタレート系樹脂を主体とする共重合ポリエステル (I) に、ポリブチレンテレフタレート系樹脂を主体とする結晶性ポリエステル (II) をブレンドしたポリエステル系樹脂組成物であって、前記樹脂組成物中、結晶性ポリエステル (II) の配合量が 20 ~ 45 wt % であることを特徴とする。

結晶性ポリエステル (II) の配合量が 20 wt % 未満では、ポリブチレンテレフタレートを主体とする結晶性ポリエステルの結晶化速度が遅いためレトルトブラッシングが発生する。

また、結晶性ポリエステル (II) の配合量が少ないため、共重合ポリエステル (I) の影響により金属缶搬送時のアブレーションが発生し易くなる。

結晶性ポリエステル (II) の配合量を増すにつれ結晶化速度が速くなり、微細結晶核の発生により、よりレトルトブラッシングの発生が抑制される。

45 wt % を超える配合は結晶性ポリエステル (II) の結晶化速度が速すぎるために、粗大結晶粒が成長するために、ポリエステル系樹脂組成物の全面が白濁する。

よって、共重合ポリエステル (I) に対して、結晶性ポリエステル (II) を 20 ~ 45 wt % の範囲でブレンドする。

前記ブレンド物 (共重合ポリエステル (I) に対して、結晶性ポリエステル (II) を 20 ~ 45 wt % の範囲でブレンドしたポリエステル系樹脂組成物) のレトルトブラッシング (白斑) を抑制する効果を高めるためには、上記配合比以外に、結晶化速度が速く、固有粘度が高い結晶性ポリエステルをブレンドすることが重要であり、結晶性ポリエステル (II) はホモポリブチレンテレフタレート (PBT) であることが好ましい。

また、結晶性ポリエステル（II）の固有粘度（ IV ）は $0.6 \sim 1.3$ とすることが好ましい。

さらに、ブレンド時の押出機内でブレンド樹脂のエステル交換反応を極力抑えることが、さらに重要である。

[0022] エステル交換反応を抑制する方法としては、ブレンドする共重合ポリエステル（I）と結晶性ポリエステル（II）のチップを押出機に投入する前に混合し、かかる混合チップを押出機に投入して溶融・混合する方法や、共重合ポリエステル（I）のチップと結晶性ポリエステル（II）のチップとを混合せずに、それぞれ別々の押出機に投入して溶融し、これら別々の押出機で溶融した共重合ポリエステル（I）と結晶性ポリエステル（II）をダイから押出す前に混合してダイに導き、溶融・混合する方法などがあり、いずれの方法を用いてもよいが、エステル交換反応を抑えるためには、押出機での混練時の温度、時間が重要なパラメータである。

混練温度が高いとエステル交換反応は進みやすく、逆に熱分解が始まり、結果的に分子量が低下してしまう。

押出機内での滞留時間が長いほどエステル交換反応が進みやすく、吐出量と混練時間を制御することにより、混練程度を低くすることが重要である。

混練温度は $255^{\circ}\text{C} \leq \text{混練温度} < 295^{\circ}\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $255 \sim 285^{\circ}\text{C}$ である。

混練温度が 295°C 以上になるとエステル交換反応が進み、レトルトブラッシング（白斑）が発生する。 255°C 未満では、ブレンド樹脂が十分に溶融せず、押出機内の圧力が高くなり、混練自体が困難となる。

[0023] 混練の程度は、更に押出機内での樹脂の滞留時間と「押出機内での吐出量／押出機スクリュウの回転数」比で変わってくる。

混練の程度としては、吐出量 Q （ Kg/h ）と押出機スクリュウの回転数 N （ rpm ）の比である Q/N 比が、 0.8 を超えることが好ましく、より好ましくは $1.0 \leq Q/N < 1.6$ である。

また、ブレンド樹脂の押出機内での滞留時間は $5 \sim 20$ 分が好ましい。

Q/N比がこの範囲を下回ると混練程度が高くなり過ぎ、Q/Nがこの範囲を上回ると混練程度が低くなり過ぎる。また、ブレンド樹脂の押出機内での滞留時間がこの範囲を下回ると混練程度が低くなり過ぎ、この範囲を上回ると混練程度が高くなり過ぎる。

混練程度が高くなり過ぎるとエステル交換反応が進み、レトルトブラッシング（白斑）が発生しやすくなり、逆に混練程度が低いと程、エステル交換反応が抑制されレトルトブラッシング（白斑）の防止に効果的となる。しかし、混練の程度が低過ぎると、配合された樹脂が混練時に均一に混合されなくなり、缶胴のネッキング加工時に剥離（デラミ）が生じる場合がある。

このため、上記の適正範囲で混練温度、混練程度を管理することによって、レトルトブラッシングを防止することはできるが、缶胴の成形性も含めると十分とは言えない。

[0024] そこで、本発明では、示差走査熱量計（DSC）により求められるポリエステル系樹脂組成物の再結晶化ピークから、配合された樹脂の混練によるレトルトブラッシングに対する適切なエステル交換反応の進み具合及び配合樹脂の均一性を検知することとした。

すなわち、エステル交換反応の進み具合を示す尺度となると考えられる再結晶化ピークの高さH、すなわち、ブレンドされたポリエステル系樹脂組成物のDSC降温時の再結晶化ピークの高さHを $0.8\text{ mW} \leq H < 2.0\text{ mW}$ の範囲すなわち 0.8 mW 以上、 2.0 mW 未満とすることが好ましく、この範囲内にすることによりレトルトブラッシング（白斑）の発生を防止することができる。

この範囲では、PBTの微細結晶核が生成するためレトルトブラッシングが発生しないものと考えられる。

0.8 mW 未満では、結晶性樹脂であるPBTとPETのエステル交換反応が進行するためPBTの結晶核生成速度が低下し、レトルトブラッシングが発生する。

また、エステル交換反応の進行によりポリエステル系樹脂組成物が伸び易

くなり、フィルムのヘアが発生するおそれがある。

2. 0 mW以上では、結晶性樹脂であるPBTの結晶化速度が速すぎるため粗大結晶化し、フィルム全面の白濁による外観不良が発生する。

よって、レトルトブラッシング（白斑）の発生を防止するためには、上記で説明したように、混練温度及び混練程度を低くすることが必要であるが、混練温度及び混練程度を低くし過ぎた場合、金属缶搬送時のアブレーション、シームレス金属缶のフランジ部でポリエステル系樹脂組成物のデラミが生じるおそれがある。

[0025] 特に、絞り成形、絞り再絞り成形、ストレッチドロー成形、ストレッチアイニング成形、絞りしごき成形などの厳しい成形加工を行ったシームレス金属缶にフランジング加工を施した場合、フランジ部でデラミが生じ易い。

このようなポリエステル系樹脂組成物のデラミは、レトルトブラッシングの発生を抑制するために混練温度及び混練程度を低くした場合に生じ易く、ポリエチレンテレフタレート系樹脂とポリブチレンテレフタレート系樹脂が混練時に均一に混合されていないことが原因と考えられる。

均一に混合されたかどうかは混練条件だけでは掴み難いが、この場合、混練時の混合が不均一なために、示差走査熱量測定（DSC）における降温時の再結晶化ピークが2つのピークとなって現れることから検知できる。

また、結晶性ポリエステル（II）の配合量が増すにつれ結晶化速度が速くなり結晶化により密着力が低下する。

さらに、ポリブチレンテレフタレート系樹脂である結晶性ポリエステル（I）は、ガラス転移点（ T_g ）が低く、結晶性ポリエステル（II）の配合量の増加によりポリエステル系樹脂組成物は伸び易い状態となる。

ホモポリブチレンテレフタレート（PBT）のガラス転移点（ T_g ）は35℃付近である。

このため、結晶性ポリエステル（II）の配合量が45wt%を超える配合、結晶化速度が速すぎるためにさらに密着力が低下するとともに、結晶性ポリエステル（II）のガラス転移点（ T_g ）が低いために、ブランキング及び

トリミング時のフィルムのヘアあるいはフィルムの切断不良が発生するとともに、フランジ部のデラミ、インキの密着不良が発生する。

[0026] (ポリエステル系樹脂組成物の金属板への積層)

本発明の有機樹脂被覆金属板は、各種表面処理鋼板やアルミニウム合金板等の少なくとも片面に上記のポリエステル系樹脂組成物からなるフィルムを積層被覆することにより得られる。

積層被覆する方法としては、押出機のダイヘッド（Ｔダイ）を通して薄膜の形に押し出し、直接ラミネートロールにより直接金属板に圧着し熱接着させる押し出しコート法、あるいは押出機のダイヘッド（Ｔダイ）を通して薄膜の形に押し出し、一旦フィルム状に巻き取った後にラミネートロールにより金属板に圧着し熱接着させる方法のいずれの方法を用いてもよいが、薄膜化、生産性、ハンドリング性において押し出しコート法が望ましい。

[0027] 押し出しコート法によりポリエステル系樹脂組成物を金属板上へ直接押し出すことで、より薄膜の未延伸フィルムを金属板へ積層することができる。

シームレス金属缶において缶外面に透明フィルムを用いる場合は、下地金属の金属色が意匠性として重要であり、ポリエステル系樹脂組成物からなる未延伸フィルムの厚みを $5 \sim 15 \mu\text{m}$ とすることが望ましい。

$15 \mu\text{m}$ を超えると、ポリエステル系樹脂組成物の厚みの効果により、下地金属の金属色による意匠性を阻害し、製缶あるいは製蓋時のブランクを打抜く場合及び缶胴のトリミング時に樹脂によるヘアが顕著に発生する。

$5 \mu\text{m}$ 未満では押出機による未延伸フィルムへの製膜時の厚みの制御や製膜自体が困難となる。

よって、基材の金属色による意匠性を阻害せず、ブランピング及びトリミング時のヘアを抑制するためには、未延伸フィルムの厚さは $5 \sim 15 \mu\text{m}$ とすることが望ましく、 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ とすることがより好ましい。

[0028] (金属缶の作製)

次に、本発明の有機樹脂被覆金属板を加工して成る金属缶について説明する。

本発明の有機樹脂被覆金属板を加工して成る金属缶は、上記のようにして得られた有機樹脂被覆金属板を、絞り成形、絞り再絞り成形、ストレッチドロー成形、ストレッチアイアニング成形、絞りしごき成形等の各種成形方法によって作製することができる。

成形された缶は、成形直後にトリミング加工に付される。トリミング加工はそれぞれ回転する缶胴内側カッターと缶胴外側カッターで缶胴を挟んで缶胴上部を剪断切断することにより行われる。トリミング加工後、少なくとも一段の熱処理に付し、加工により生じたフィルムの残留歪みを除去し、加工の際用いた滑剤を表面から揮散させ、さらに缶胴外面に印刷インキを塗布して印刷し、その外面側に仕上げニスを塗布したのち、キュアリングオーブンで160～220℃で30秒～15分の焼付けを行って焼付け硬化させる。熱処理後の缶は急冷或いは放冷した後、所望により、ダイネック加工による一段或いは多段形状あるいはロール加工やダイネック加工によるスムーズ形状のネックイン加工に付し、フランジ加工を行って、缶蓋蓋巻締用のシームレス金属缶体とする。

また、本発明の金属缶においては、公知の熱硬化性ホワイトコート、熱硬化性インキ、熱硬化性仕上げニスをを用いることができ、上述したように、これらは缶胴に塗布されたのち焼付けオーブンで焼き付けされ硬化される。

[0029] (缶蓋の作製)

次に、本発明の有機樹脂被覆金属板を加工して成る缶蓋について説明する。

本発明の缶蓋は、上記のようにして得られた有機樹脂被覆金属板を、各種用途での缶種に応じた蓋形状、缶蓋径で作製することができる。

また、所望により、缶蓋外面側に熱硬化性仕上げニスを塗布したのち、キュアリングオーブンで160～220℃で30秒～15分の焼付けを行って焼付け硬化させる。

[0030] (有機樹脂被覆金属板、金属缶、缶蓋の熱処理)

ポリエステル系樹脂組成物を押出機のダイヘッドを通して金属板へ積層し

た後、かつレトルト殺菌処理を行う前のいずれかの工程で熱処理を行うことによって、レトルトブラッシングを防止する効果が増す。

上記熱処理を行う条件は、後述する実施例に示すように、熱処理の温度と時間の関係が図6に示す範囲内にあることが好ましい。

すなわち、横軸を熱処理温度（℃）、縦軸を熱処理時間（秒）としたグラフの座標（熱処理温度、熱処理時間）において、A（80℃、120秒）、B（60℃、600秒）、C（220℃、600秒）、D（220℃、30秒）、E（120℃、30秒）、F（100℃、60秒）、A（80℃、120秒）を順に直線で結んで形成された領域内で境界直線上も含む座標である。

また、上記熱処理は、ポリエステル系樹脂組成物を押出機のダイヘッドを通して金属板へ積層した後で、かつレトルト殺菌処理を行う前であればいずれの工程で行っても良い例えば、ポリエステル系樹脂組成物を金属板上へ直接押し出す積層工程、ポリエステル系樹脂組成物が金属板上に押し出された有機樹脂被覆金属板を金属缶へ加工する工程又は缶蓋へ加工する工程のいずれの工程で上記範囲内の熱処理を行っても良い。

上記熱処理の温度と時間の関係が上記範囲内であれば、PBTの微細結晶核が生成し、レトルト殺菌処理中に缶底あるいは缶蓋に付着する水滴によって発生するレトルトブラッシングを抑制する効果がある。

実施例

[0031] 以下、本発明について、実施例及び比較例を用いて具体的に説明する。

<実施例1>

実施例1においては、下記のようにして有機樹脂被覆金属板を作製し、再結晶ピーク温度（ T_c ）、再結晶ピーク高さ（H）を測定した。

また、作製した缶胴用の有機樹脂被覆金属板を絞リーしごき加工法によって金属缶を作製するとともに、缶蓋用の有機樹脂被覆金属板を用いて缶蓋を作製して、缶胴、缶蓋のレトルトブラッシング及び缶胴フランジ部のデラミの状態を評価した。

[0032] (金属板)

缶胴用の金属板としては、J I S A 3 0 0 4 P H 1 9 材、板厚 0. 3 mm の A l - M n 系アルミニウム合金板を使用した。

缶蓋用の金属板としては、電解クロム酸処理を施した、板厚 0. 2 5 mm の表面処理冷延鋼板 (T F S) を使用した。

[0033] (ポリエステル系樹脂組成物)

ポリエチレンテレフタレート系樹脂としては、ポリエステル成分の 1 2 モル % がイソフタル酸であり、固有粘度 (IV) が 0. 9 である共重合ポリエステル (I) を用いた。

ポリブチレンテレフタレート系樹脂としては、ホモポリブチレンテレフタレート (P B T) であり、固有粘度 (IV) が 1. 1 7 である結晶性ポリエステル (II) を用いた。

ここで、共重合ポリエステル (I) 及び結晶性ポリエステル (II) の固有粘度 (I V) は、次の様にして求めた。

共重合ポリエステル (I) 及び結晶性ポリエステル (II) のそれぞれの樹脂約 2 0 0 m g をフェノール / 1, 1, 2, 2 - テトラクロロエタン混合溶液 (重量比 1 : 1) に 1 1 0 ° C で溶解し、ウベローデ型粘度計を用いて 3 0 ° C 比粘度を測定した。

固有粘度 $[\eta]$ (d l / g) は下記式により求めた。

$$[\eta] = [(-1 + (1 + 4K' \eta_{sp})^{1/2}) / 2K' C]$$

K' : ハギンズの恒数 (= 0. 3 3)

C : 濃度 (g / 1 0 0 m l)

η_{sp} : 比粘度 [= (溶液の落下時間 - 溶媒の落下時間) / 溶媒の落下時間]

[0034] (ポリエステル系樹脂組成物の熱特性の評価)

得られた有機樹脂被覆金属板の金属部を酸で溶解し、ポリエステル系樹脂組成物を剥離した。得られたポリエステル系樹脂組成物の熱特性を次のように評価した。

ポリエステル系樹脂組成物の融点、再結晶化ピーク及び再結晶化ピークの

高さHは、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製 DSC 6220 型示差走査熱量計 (DSC) を用いて求めた。

剥離した樹脂組成物 5 mg を、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温して、融解ピークによる融点 (T_m) を求め、 290°C で 3 分保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で降温し、再結晶化ピークによる再結晶化温度 (T_c) を求めた。

図 1 は、ポリエステル系樹脂組成物の示差走査熱量計 (DSC) による降温時の再結晶化ピークを示すチャートを簡略化して示した図であり、本発明でいう「再結晶化ピークの高さ」とは、示差走査熱量計 (DSC) で測定されるポリエステル系樹脂組成物の再結晶化ピーク (チャート) 1 におけるベースライン 3 からピークトップ 2 までの高さを H とした。

また、再結晶化ピークが 2 つ現れる場合は、ベースライン 3 からそれぞれのピーク 2 までの高さ H を測定し、それぞれを併記した。

本実施例においては、上記共重合ポリエステル (I) に上記結晶性ポリエステル (II) を 30 wt % 配合したポリエステル系樹脂組成物を、押出機に投入する前に混合し、かかる混合チップを押出機に投入して熔融・混合することによって混練した。

混練条件としては、混練温度を 255°C とし、混練程度は、 $Q/N: 1.0$ 、押出機内での滞留時間が 20 分の通常の混練程度で混練した。

[0035] (有機樹脂被覆金属板)

上記ポリエステル系樹脂組成物を押出機内で混練した後、加熱熔融したポリエステル系樹脂組成物を T ダイから膜状に押出し、缶外面側となる金属板面にプレロールを介して、ラミネートロールでニップし、金属缶用あるいは缶蓋用の上記金属板に積層し、有機樹脂被覆金属板を作製した。

また、缶内面側となる金属板面には、ポリエステル成分の 15 モル % がイソフタル酸であるポリエチレンテレフタレート系共重合樹脂を押出機の T ダイから膜状に押出し、上記積層と同時に金属板に積層した。

[0036] (金属缶)

この有機樹脂被覆金属板にワックス系潤滑剤を塗布し、直径 166 mm の

円盤（ブランク）を打ち抜き、ポリエステル系樹脂組成物を積層した面が缶胴外面側となるように、絞り加工を行い、浅絞りカップを作製した。

次いで、この浅絞りカップにしごき加工を行い、

カップ径：66 mm、

カップ高さ：128 mm、

しごき率（元板厚に対する側壁部の厚みの減少率）：50%

のシームレスカップを作製した。

このシームレスカップを常法に従って缶胴底成形を行い、220℃で60秒間熱処理を行い、続いて開口端部をトリミングした後に、206径ヘネックイン加工、フランジ加工を行い、350 ml用のシームレス2ピース金属缶を作製した。

[0037]（缶蓋）

缶蓋用の金属板として、電解クロム酸処理を施した、板厚0.25 mmの表面処理冷延鋼板（TFS）を使用した。

それ以外は上記缶胴用と同様の方法で有機樹脂被覆金属板を作製し、外面側に仕上げニス塗布し100℃で60秒間乾燥させた後に、ポリエステル系樹脂組成物を積層した面が缶蓋の外面側となるように、206径の缶蓋を作製した。

[0038]（有機樹脂被覆金属板の膜厚測定）

得られた有機樹脂被覆金属板の膜厚を、樹脂表面から電磁膜厚計で測定した。

[0039]（ブランク及びトリミング時のヘア発生及びフィルムの切断状況の評価）

缶蓋のブランク打ち抜き端面及びトリミング加工後の缶胴トリム部端面でのフィルムのヘアの発生及びフィルムの切断状況を、目視観察により次の様に評価した。

○印：ブランク及びトリム部端面にヘアの発生は無く、切断部は良好であり、実用可能。

△印：ブランク及びトリム部端面に1 mm以内のヘアが発生したが、切断部は良好であり、実用可能。

×印：ブランク端面に1 mmを超えるヘアが発生、あるいは、フィルムが切断されず被トリム部がブランクあるいはトリム部端面に付着しており、実用不可。

[0040] (缶胴下部のアブレーションの評価)

トリミング加工後に熱処理を施された金属缶は、冷却された後搬送レーンを通して缶外面の印刷工程へ搬送される。この時缶胴高さ方向の低位置部において、搬送ガイドと金属缶との接触或いは金属缶同士が接触して、外面樹脂被覆がささくれ、ささくれ部に印刷し焼き付けた場合にはささくれ部が熱収縮して印刷インキが抜けて外観不良になるというアブレーションの発生を目視観察し、次の様に評価した。

○：アブレーションの発生はなく、実用可能。

△：アブレーションによる微小な擦れ跡はあるが、実用可能。

×：アブレーションによる擦れ跡が発生し、実用不可。

[0041] (フランジ部のデラミの評価)

フランジ加工後のシームレス2ピース金属缶について、フランジ先端外面樹脂の剥離程度を目視観察し、外面樹脂と金属面との間の密着性を次の様に評価した。

○：剥離なく、実用可能。

△：わずかに剥離があるが、実用可能。

×：明らかな剥離があり、実用不可。

[0042] (缶胴側壁部のインキ密着性の評価)

インキ密着性をデュボン衝撃試験で評価した。

缶胴外面への青色インキのベタ印刷、ニス塗布、焼付け後の樹脂被覆シームレス2ピース金属缶を切り開き、缶胴部を平らに伸ばして試験片とした。得られた試験片を、側壁内面側を上にして缶底部から90 mmの缶高さ位置部分に撃芯が当たるようにデュボン衝撃試験装置にセットした。撃芯は重さ3

00gで先端球の直径が3/8インチであり、高さ50mmから落下させて金属缶外面側が凸になるように加工した。

加工後の缶外面側にセロハンテープ（ニチバン株式会社製）を接着させて引き剥がす操作を2回行った。各缶当たり2カ所でこの測定を行った。2カ所の凸部で青色インキが剥離した合計の面積により、次の様に評価した。

○：剥離面積が20%未満で、実用可能。

△：剥離面積が20%以上、40%未満で、実用可能。

×：剥離面積が40%以上で、実用不可。

[0043]（缶胴側壁部の外観評価）

缶胴側壁部の外観評価として、缶胴成形後に下記レトルト殺菌を行った後、下地金属の金属色を目視観察により次のように評点化した。

○印：下地金属色と変化無く良好で、実用可能。

△印：フィルムにヘイズが若干発生し下地金属色がやや見えにくい、実用可能。

×印：フィルムにヘイズが発生し下地金属色が見えにくく実用不可。

[0044]（レトルトブラッシングの評価）

上記シームレス2ピース金属缶に340mlの水を充填し、上記缶蓋を巻き閉締め、レトルト殺菌処理を施して、缶底及び缶蓋のレトルトブラッシング（白斑）の発生有無を、目視観察により次の様に評価した。

○印：ポリエステル系樹脂組成物にレトルトブラッシング（白斑）の発生無く、実用可能。

△印：ポリエステル系樹脂組成物にレトルトブラッシング（白斑）が若干部分的に発生したが、実用可能。

×印：ポリエステル系樹脂組成物にレトルトブラッシング（白斑）が発生し、実用不可。

××印：ポリエステル系樹脂組成物の全面が樹脂の結晶化により白濁し、実用不可。

ここで、レトルト殺菌処理は次の様にして実施した。

まず、上記シームレス2ピース金属缶に340mlの水を充填し、上記缶蓋を巻締め密封して充填パック缶とした。

次に、得られた充填パック缶を、レトルト釜の中に、缶蓋部分と缶胴底部分の両方の面が評価できるように、正立（巻き締めた缶蓋部側を上側）と倒立（缶胴底部側を上側）の両方で配置し、密封したレトルト釜の中でスチームにより125℃で30分間の加圧加熱殺菌処理を施した。

上記加圧加熱殺菌処理後にレトルト釜の中の充填パック缶を取り出し、水中に浸漬して室温まで冷却した後に、缶蓋部分と缶胴底部分の両方の面でレトルトブラッシングの発生有無を目視評価した。

[0045] （総合評価）

飲料及び食品用の金属缶、缶蓋としての適用性を、種々の缶特性より次の様に総合評価した。

○印：飲料及び食品用の金属缶、缶蓋として適用可能。

×印：飲料及び食品用の金属缶、缶蓋として適用不可。

[0046] 実施例1のポリエステル系樹脂組成物を用いた未延伸フィルムのフィルム物性（膜厚、再結晶化ピーク）の測定結果を、表1に示す。また、表1に、混練温度（℃）、Q/N比、滞留時間（分）などの混練条件を示すとともに、Q/N比、滞留時間（分）の2条件からの相対的指標として混練程度を「高、通常、低」で示した。Q/N比が低く、滞留時間（分）が長い場合を混練程度が高いとした。

ブランキング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、缶胴のアブレーション、フランジ加工部のデラミ、インキの密着性、缶胴側壁部の外観、レトルトブラッシングの評価結果及び総合評価を表2に示す。

表1、2に示すように、缶胴外面の側壁部の概外観は、下地金属の金属色と変化無く良好であった。

混練程度は通常であり、均一に混合されているために再結晶化ピークは1つとなり、フランジ加工部でのデラミは発生しなかった。

ポリエステル（II）のPBT樹脂配合量が30wt%であり、混練温度が低く混練程度が通常であるためエステル交換反応は抑制され、再結晶化ピーク高さHは1.30mWとなり、レトルトブラッシングは観察されず、ブランキング及び缶胴トリミング時のヘアの発生はなく、フィルムの切断状況も良好であり、金属缶搬送時のアブレーションも見られなかった。

また、インキの密着性も良好であった。

[0047] <比較例1>

ポリエチレンテレフタレート系樹脂としては、ポリエステル成分の15モル%がイソフタル酸である共重合ポリエステル（I）を用い、結晶性ポリエステル（II）を10wt%配合した。

それ以外は、実施例1と同様にして有機樹脂被覆金属板を作製し、再結晶化ピークを測定するとともに、シームレス2ピース金属缶、缶蓋を作製して、ブランキング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、缶胴のアブレーション、フランジ加工部のデラミ、インキの密着性、缶胴側壁部の外観及びレトルトブラッシングの発生有無を観察した。

[0048] 比較例1のポリエステル系樹脂組成物を用いた未延伸フィルムのフィルム物性（膜厚、再結晶化ピーク）の測定結果を、表1に示す。

ブランキング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、缶胴のアブレーション、フランジ加工部のデラミ、インキの密着性、缶胴側壁部の外観、レトルトブラッシングの評価結果及び総合評価を表2に示す。

表1、2に示すように、缶胴外面の側壁部の概外観は、下地金属の金属色と変化無く良好であった。

混練程度は通常であり、均一に混合されているために再結晶化ピークは1つとなり、フランジ加工部でのデラミは発生しなかった。

しかし、再結晶化ピーク高さHは0.20mWとなり、結晶性ポリエステル（II）のPBT樹脂配合量が少ないことにより、結晶性樹脂であるPBTとPETのエステル交換反応が進行し、PBTの結晶核生成速度が遅いために

レトルトブラッシングが観察された。

ブランキング及び缶胴トリミング時のヘアは若干発生したが、フィルムの切断状況は良好であった。

結晶性ポリエステル（II）の配合割合が10wt%であり、缶搬送時のアブレーションが発生したが、インキの密着性は良好であった。

[0049] <実施例2>

ポリエステル系樹脂組成物として、固有粘度（IV）が0.69である結晶性ポリエステル（II）を用い、結晶性ポリエステル（II）を20wt%配合した。

また、Q/N：1.6、押出機内での滞留時間が5分の混練程度を低で混練した。

それ以外は、比較例1と同様にして有機樹脂被覆金属板を作製し、再結晶化ピークを測定するとともに、シームレス2ピース金属缶、缶蓋を作製して、ブランキング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、缶胴のアブレーション、フランジ加工部のデラミ、缶胴側壁部の外観及びレトルトブラッシングの発生有無を観察した。

[0050] 実施例2のポリエステル系樹脂組成物を用いた未延伸フィルムのフィルム物性（膜厚、再結晶化ピーク）の測定結果を、表1に示す。

ブランキング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、缶胴のアブレーション、フランジ加工部のデラミ、缶胴側壁部の外観、レトルトブラッシングの評価結果及び総合評価を表2に示す。

表1、2に示すように、缶胴外面の側壁部は、下地金属の金属色と変化無く良好であった。

混練程度は低であるが、均一に混合されているために再結晶化ピークは1つとなり、フランジ加工部でのデラミは発生しなかった。

結晶性ポリエステル（II）のPBT樹脂配合量が20wt%、混練温度、混練程度のいずれも低いためエステル交換反応は抑制され、再結晶化ピーク高さHは1.08mWとなり、レトルトブラッシングは観察されず、ブランキ

ング及び缶胴トリミング時のヘアの発生はなく、フィルムの切断状況も良好であった。

結晶性ポリエステル（II）の固有粘度（IV）が0.69であるため、缶搬送時のアブレーションが若干発生した。

[0051] <実施例3>

ポリエステル系樹脂組成物として、固有粘度（IV）が0.87である結晶性ポリエステル（II）を用いたこと以外は、実施例2と同様にして有機樹脂被覆金属板を作製し、再結晶化ピークを測定するとともに、シームレス2ピース金属缶、缶蓋を作製して、ブランキング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、缶胴のアブレーション、フランジ加工部のデラミ、缶胴側壁部の外観及びレトルトブラッシングの発生有無を観察した。

[0052] 実施例3のポリエステル系樹脂組成物を用いた未延伸フィルムのフィルム物性（膜厚、再結晶化ピーク）の測定結果を、表1に示す。

ブランキング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、缶胴のアブレーション、フランジ加工部のデラミ、缶胴側壁部の外観、レトルトブラッシングの評価結果及び総合評価を表2に示す。

表1、2に示すように、缶胴外面の側壁部は、下地金属の金属色と変化無く良好であった。

混練程度は低であるが、均一に混合されているために再結晶化ピークは1つとなり、フランジ加工部でのデラミは発生しなかった。

結晶性ポリエステル（II）のPBT樹脂配合量が20wt%であり、混練温度、混練程度のいずれも低いためエステル交換反応は抑制され、再結晶化ピーク高さHは1.08mWとなり、レトルトブラッシングは観察されず、ブランキング及び缶胴トリミング時のヘアの発生はなく、フィルムの切断状況も良好であった。

結晶性ポリエステル（II）の固有粘度（IV）が0.87であるため、缶搬送時のアブレーションが若干発生した。

[0053] <実施例 4>

ポリエステル系樹脂組成物として、固有粘度（IV）が 1.17 である結晶性ポリエステル（II）を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして有機樹脂被覆金属板を作製し、再結晶化ピークを測定するとともに、シームレス 2 ピース金属缶、缶蓋を作製して、ブランキング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、缶胴のアブレーション、フランジ加工部のデラミ、インキの密着性、缶胴側壁部の外観及びレトルトブラッシングの発生有無を観察した。

[0054] 実施例 4 のポリエステル系樹脂組成物を用いた未延伸フィルムのフィルム物性（膜厚、再結晶化ピーク）の測定結果を、表 1 に示す。

ブランキング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、缶胴のアブレーション、フランジ加工部のデラミ、インキの密着性、缶胴側壁部の外観、レトルトブラッシングの評価結果及び総合評価を表 2 に示す。

表 1、2 に示すように、缶胴外面の側壁部は、下地金属の金属色と変化無く良好であった。

混練程度は低であるが、均一に混合されているために再結晶化ピークは 1 つとなり、フランジ加工部でのデラミは発生しなかった。

結晶性ポリエステル（II）の PBT 樹脂配合量が 20 wt % であり、混練温度、混練程度のいずれも低いためエステル交換反応は抑制され、再結晶化ピーク高さ H は 1.14 mW となり、レトルトブラッシングは観察されず、ブランキング及び缶胴トリミング時のヘアの発生はなく、フィルムの切断状況も良好であり、缶搬送時のアブレーションも見られなかった。

また、インキの密着性も良好であった。

[0055] <実施例 5>

ポリエステル系樹脂組成物の混練温度を 270℃とし、混練程度は、Q/N : 1.0、押出機内での滞留時間が 20 分の混練程度を通常の条件で混練したこと以外は、実施例 4 と同様にして有機樹脂被覆金属板を作製し、再結晶

化ピークを測定するとともに、シームレス2ピース金属缶、缶蓋を作製して、ブランキング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、フランジ加工部のデラミ、缶胴側壁部の外観及びレトルトブラッシングの発生有無を観察した。

[0056] 実施例5のポリエステル系樹脂組成物を用いた未延伸フィルムのフィルム物性（膜厚、再結晶化ピーク）の測定結果を、表1、図2に示す。

ブランキング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、フランジ加工部のデラミ、缶胴側壁部の外観、レトルトブラッシングの評価結果及び総合評価を表2に示す。

表1、2、図2に示すように、缶胴外面の側壁部は、下地金属の金属色と変化無く良好であった。

混練程度は通常であり、均一に混合されているために再結晶化ピークは1つとなり、フランジ加工部でのデラミは発生しなかった。

結晶性ポリエステル（II）のPBT樹脂配合量が20wt%であり、混練温度、混練程度のいずれも通常であるためエステル交換反応は抑制され、再結晶化ピーク高さHは0.90mWとなり、レトルトブラッシングは観察されず、ブランキング時のヘアの発生はなく、フィルムの切断状況も良好であった。

[0057] <比較例2>

ポリエステル系樹脂組成物の混練温度を295℃としたこと以外は、実施例5と同様にして有機樹脂被覆金属板を作製し、再結晶化ピークを測定するとともに、シームレス2ピース金属缶、缶蓋を作製して、ブランキング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、フランジ加工部のデラミ、缶胴側壁部の外観及びレトルトブラッシングの発生有無を観察した。

[0058] 比較例2のポリエステル系樹脂組成物を用いた未延伸フィルムのフィルム物性（膜厚、再結晶化ピーク）の測定結果を、表1に示す。

ブランキング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、フランジ加工部のデラミ、缶胴側壁部の外観、レトルトブラッシングの評価結果及び総合評

価を表 2 に示す。

表 1、2 に示すように、缶胴外面の側壁部は、下地金属の金属色と変化無く良好であった。

混練程度は通常であり、均一に混合されているために再結晶化ピークは 1 つとなり、フランジ加工部でのデラミは発生しなかった。

しかし、混練温度が高いためエステル交換反応が進み、再結晶化ピーク高さ H は 0.50 mW となり、レトルトブラッシングが観察され、ブランキング時のヘアも若干発生した。

[0059] <実施例 6>

ポリエステル系樹脂組成物として、固有粘度 (IV) が 1.30 である結晶性ポリエステル (II) を用いたこと以外は、実施例 2 と同様にして有機樹脂被覆金属板を作製し、再結晶化ピークを測定するとともに、シームレス 2 ピース金属缶、缶蓋を作製して、ブランキング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、フランジ加工部のデラミ、缶胴側壁部の外観及びレトルトブラッシングの発生有無を観察した。

[0060] 実施例 6 のポリエステル系樹脂組成物を用いた未延伸フィルムのフィルム物性 (膜厚、再結晶化ピーク) の測定結果を、表 1 に示す。

ブランキング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、フランジ加工部のデラミ、缶胴側壁部の外観、レトルトブラッシングの評価結果及び総合評価を表 2 に示す。

表 1、2 に示すように、缶胴外面の側壁部は、下地金属の金属色と変化無く良好であった。

混練程度は低であるが、均一に混合されているために再結晶化ピークは 1 つとなり、フランジ加工部でのデラミは発生しなかった。

結晶性ポリエステル (II) の PBT 樹脂配合量が 20 wt % であり、混練温度、混練程度のいずれも低いためエステル交換反応は抑制され、再結晶化ピーク高さ H は 1.10 mW となり、レトルトブラッシングは観察されず、ブランキング時のヘアの発生はなく、フィルムの切断状況も良好であった。

[0061] <実施例 7>

ポリエステル系樹脂組成物として、結晶性ポリエステル (II) を 30 wt % 配合したこと、ポリエステル系樹脂組成物の混練程度を、 $Q/N : 1.0$ 、押出機内での滞留時間が 20 分の混練程度を通常の条件で混練したこと以外は、実施例 4 と同様にして有機樹脂被覆金属板を作製し、再結晶化ピークを測定するとともに、シームレス 2 ピース金属缶、缶蓋を作製して、ブランキング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、缶胴のアブレーション、フランジ加工部のデラミ、インキの密着性、缶胴側壁部の外観及びレトルトブラッシングの発生有無を観察した。

[0062] 実施例 7 のポリエステル系樹脂組成物を用いた未延伸フィルムのフィルム物性（膜厚、再結晶化ピーク）の測定結果を、表 1 に示す。

ブランキング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、缶胴のアブレーション、フランジ加工部のデラミ、インキの密着性、缶胴側壁部の外観、レトルトブラッシングの評価結果及び総合評価を表 2 に示す。

表 1、2 に示すように、缶胴外面の側壁部は、下地金属の金属色と変化無く良好であった。

混練程度は通常であり、均一に混合されているために再結晶化ピークは 1 つとなり、フランジ加工部でのデラミは発生しなかった。

また、結晶性ポリエステル (II) の PBT 樹脂配合量が 30 wt % であり、混練温度が低く、混練程度は通常であるためエステル交換反応は抑制され、再結晶化ピーク高さ H は 1.10 mW となり、レトルトブラッシングは観察されず、ブランキング及び缶胴トリミング時のヘアの発生はなく、フィルムの切断状況も良好であり、缶搬送時のアブレーションも見られなかった。

また、インキの密着性も良好であった。

[0063] <実施例 8>

ポリエステル系樹脂組成物の混練温度を 270℃としたこと以外は、実施例 7 と同様にして有機樹脂被覆金属板を作製し、再結晶化ピークを測定すると

ともに、シームレス2ピース金属缶、缶蓋を作製して、ブランキング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、缶胴のアブレーション、フランジ加工部のデラミ、インキの密着性、缶胴側壁部の外観及びレトルトブラッシングの発生有無を観察した。

[0064] 実施例8のポリエステル系樹脂組成物を用いた未延伸フィルムのフィルム物性（膜厚、再結晶化ピーク）の測定結果を、表1に示す。

ブランキング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、缶胴のアブレーション、フランジ加工部のデラミ、インキの密着性、缶胴側壁部の外観、レトルトブラッシングの評価結果及び総合評価を表2に示す。

表1、2に示すように、缶胴外面の側壁部は、下地金属の金属色と変化無く良好であった。

混練程度は通常であり、均一に混合されているために再結晶化ピークは1つとなり、フランジ加工部でのデラミは発生しなかった。

結晶性ポリエステル（II）のPBT樹脂配合量が30wt%であり、混練温度、混練程度のいずれも通常であるためエステル交換反応は抑制され、再結晶化ピーク高さHは1.00mWとなり、レトルトブラッシングは観察されず、ブランキング及び缶胴トリミング時のヘアの発生はなく、フィルムの切断状況も良好であり、缶搬送時のアブレーションも見られなかった。

また、インキの密着性も良好であった。

[0065] <比較例4>

ポリエステル系樹脂組成物の混練程度を、Q/N：0.8、押出機内での滞留時間が20分の混練程度を高い条件で混練したこと以外は、実施例8と同様にして有機樹脂被覆金属板を作製し、再結晶化ピークを測定するとともに、シームレス2ピース金属缶、缶蓋を作製して、ブランキング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、フランジ加工部のデラミ、缶胴側壁部の外観及びレトルトブラッシングの発生有無及び缶胴側壁部の外観を観察した。

[0066] 比較例4のポリエステル系樹脂組成物を用いた未延伸フィルムのフィルム物

性（膜厚、再結晶化ピーク）の測定結果を、表 1 に示す。

ブランキング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、フランジ加工部のデラミ、缶胴側壁部の外観、レトルトブラッシングの評価結果及び総合評価を表 2 に示す。

表 1、2 に示すように、缶胴外面の側壁部は、下地金属の金属色と変化無く良好であった。

混練程度は高であり、均一に混合されているために再結晶化ピークは 1 つとなり、フランジ加工部でのデラミは発生しなかった。

しかし、混練程度が高であるためエステル交換反応が進み、再結晶化ピーク高さ H は 0.70 mW となり、レトルトブラッシングが観察され、ブランキング時のヘアも若干発生した。

[0067] <比較例 5>

ポリエステル系樹脂組成物の混練温度を 295℃としたこと以外は、実施例 8 と同様にして有機樹脂被覆金属板を作製し、再結晶化ピークを測定するとともに、シームレス 2 ピース金属缶、缶蓋を作製して、ブランキング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、フランジ加工部のデラミ、缶胴側壁部の外観及びレトルトブラッシングの発生有無を観察した。

[0068] 比較例 5 のポリエステル系樹脂組成物を用いた未延伸フィルムのフィルム物性（膜厚、再結晶化ピーク）の測定結果を、表 1、図 3 に示す。

ブランキング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、フランジ加工部のデラミ、缶胴側壁部の外観、レトルトブラッシングの評価結果及び総合評価を表 2 に示す。

表 1、2、図 3 に示すように、缶胴外面の側壁部は、下地金属の金属色と変化無く良好であった。

混練程度は通常であり、均一に混合されているために再結晶化ピークは 1 つとなり、フランジ加工部でのデラミは発生しなかった。

しかし、混練温度が 295℃と高温であるためエステル交換反応が進み、再結晶化ピーク高さ H は 0.40 mW となり、レトルトブラッシングが観察さ

れ、ブランク時のヘアも若干発生した。

[0069] <実施例 9>

ポリエステル系樹脂組成物として、固有粘度（IV）が 1.30 であるポリエステル（II）を用いたこと以外は、実施例 8 と同様にして有機樹脂被覆金属板を作製し、再結晶化ピークを測定するとともに、シームレス 2 ピース金属缶、缶蓋を作製して、ブランク及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、缶胴のアブレーション、フランジ加工部のデラミ、インキの密着性、缶胴側壁部の外観及びレトルトブラッシングの発生有無を観察した。

[0070] 実施例 9 のポリエステル系樹脂組成物を用いた未延伸フィルムのフィルム物性（膜厚、再結晶化ピーク）の測定結果を、表 1 に示す。

ブランク及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、缶胴のアブレーション、フランジ加工部のデラミ、インキの密着性、缶胴側壁部の外観、レトルトブラッシングの評価結果及び総合評価を表 2 に示す。

表 1、2 に示すように、缶胴外面の側壁部は、下地金属の金属色と変化無く良好であった。

混練程度は通常であり、均一に混合されているために再結晶化ピークは 1 つとなり、フランジ加工部でのデラミは発生しなかった。

結晶性ポリエステル（II）の PBT 樹脂配合量が 30 wt % であり、混練温度、混練程度のいずれも通常であるためエステル交換反応は抑制され、再結晶化ピーク高さ H は 0.80 mW となり、レトルトブラッシングは観察されず、ブランク及び缶胴トリミング時のヘアの発生はなく、フィルムの切断状況も良好であり、缶搬送時のアブレーションも見られなかった。

また、インキの密着性も良好であった。

[0071] <実施例 10>

ポリエステル系樹脂組成物として、結晶性ポリエステル（II）を 40 wt % 配合したこと、ポリエステル系樹脂組成物の混練程度を、Q/N : 1.0、

押出機内での滞留時間が20分の混練程度を通常の条件で混練したこと以外は、実施例4と同様にして有機樹脂被覆金属板を作製し、再結晶化ピークを測定するとともに、シームレス2ピース金属缶、缶蓋を作製して、ブランキング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、缶胴のアブレーション、フランジ加工部のデラミ、インキの密着性、缶胴側壁部の外観及びレトルトブラッシングの発生有無を観察した。

[0072] 実施例10のポリエステル系樹脂組成物を用いた未延伸フィルムのフィルム物性（膜厚、再結晶化ピーク）の測定結果を、表1に示す。

ブランキング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、缶胴のアブレーション、フランジ加工部のデラミ、インキの密着性、缶胴側壁部の外観、レトルトブラッシングの評価結果及び総合評価を表2に示す。

表1、2に示すように、缶胴外面の側壁部は、下地金属の金属色と変化無く良好であった。

混練程度は通常であり、均一に混合されているために再結晶化ピークは1つとなり、フランジ加工部でのデラミは発生しなかった。

結晶性ポリエステル（II）のPBT樹脂配合量が40wt%であり、混練温度が低く、混練程度は通常であるためエステル交換反応は抑制され、再結晶化ピーク高さHは1.20mWとなり、レトルトブラッシングは観察されず、ブランキング及び缶胴トリミング時のヘアの発生はなく、フィルムの切断状況も良好であり、缶搬送時のアブレーションも見られなかった。

また、インキの密着性も良好であった。

[0073] <実施例11>

ポリエステル系樹脂組成物の混練温度を270℃としたこと以外は、実施例10と同様にして有機樹脂被覆金属板を作製し、再結晶化ピークを測定するとともに、シームレス2ピース金属缶、缶蓋を作製して、ブランキング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、フランジ加工部のデラミ、缶胴側壁部の外観及びレトルトブラッシングの発生有無を観察した。

[0074] 実施例 1 1 のポリエステル系樹脂組成物を用いた未延伸フィルムのフィルム物性（膜厚、再結晶化ピーク）の測定結果を、表 1 に示す。

ブランキング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、フランジ加工部のデラミ、缶胴側壁部の外観、レトルトブラッシングの評価結果及び総合評価を表 2 に示す。

表 1、2 に示すように、缶胴外面の側壁部は、下地金属の金属色と変化無く良好であった。

混練程度は通常であり、均一に混合されているために再結晶化ピークは 1 つとなり、フランジ加工部でのデラミは発生しなかった。

結晶性ポリエステル（II）の P B T 樹脂配合量が 4 0 w t % であり、混練温度、混練程度のいずれも通常であるためエステル交換反応は抑制され、再結晶化ピーク高さ H は 1 . 3 0 m W となり、レトルトブラッシングは観察されず、ブランキング時のヘアの発生はなく、フィルムの切断状況も良好であった。

[0075] <実施例 1 2>

ポリエステル系樹脂組成物の混練温度を 2 8 5 °C としたこと以外は、実施例 1 1 と同様にして有機樹脂被覆金属板を作製し、再結晶化ピークを測定するとともに、シームレス 2 ピース金属缶、缶蓋を作製して、ブランキング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、缶胴のアブレーション、フランジ加工部のデラミ、インキの密着性、缶胴側壁部の外観及びレトルトブラッシングの発生有無を観察した。

[0076] 実施例 1 2 のポリエステル系樹脂組成物を用いた未延伸フィルムのフィルム物性（膜厚、再結晶化ピーク）の測定結果を、表 1 に示す。

ブランキング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、缶胴のアブレーション、フランジ加工部のデラミ、インキの密着性、缶胴側壁部の外観、レトルトブラッシングの評価結果及び総合評価を表 2 に示す。

表 1、2 に示すように、缶胴外面の側壁部は、下地金属の金属色と変化無く

良好であった。

混練程度は通常であり、均一に混合されているために再結晶化ピークは1つとなり、フランジ加工部でのデラミは発生しなかった。

結晶性ポリエステル (II) のPBT樹脂配合量が40wt%であり、混練温度285℃、混練程度は通常であるためエステル交換反応は抑制され、再結晶化ピーク高さHは0.85mWとなり、レトルトブラッシングは観察されず、ブランキング及び缶胴トリミング時のヘアの発生はなく、フィルムの切断状況も良好であり、缶搬送時のアブレーションも見られなかった。

また、インキの密着性も良好であった。

[0077] <実施例13>

ポリエステル系樹脂組成物として、結晶性ポリエステル (II) を45wt%配合したこと以外は、実施例11と同様にして有機樹脂被覆金属板を作製し、再結晶化ピークを測定するとともに、シームレス2ピース金属缶、缶蓋を作製して、ブランキング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、フランジ加工部のデラミ、缶胴側壁部の外観及びレトルトブラッシングの発生有無を観察した。

[0078] 実施例13のポリエステル系樹脂組成物を用いた未延伸フィルムのフィルム物性（膜厚、再結晶化ピーク）の測定結果を、表1に示す。

ブランキング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、フランジ加工部のデラミ、缶胴側壁部の外観、レトルトブラッシングの評価結果及び総合評価を表2に示す。

表1、2に示すように、缶胴外面の側壁部は、下地金属の金属色と変化無く良好であった。

混練程度は通常であり、均一に混合されているために再結晶化ピークは1つとなり、フランジ加工部でのデラミは発生しなかった。

結晶性ポリエステル (II) のPBT樹脂配合量が45wt%であり、混練温度、混練程度のいずれも通常であるためエステル交換反応は抑制され、再結晶化ピーク高さHは1.05mWとなり、レトルトブラッシングは観察され

ず、ブランクング及び缶胴トリミング時のヘアの発生はなく、フィルムの切断状況も良好であった。

[0079] <比較例 7>

ポリエステル系樹脂組成物として、結晶性ポリエステル (II) を 50 wt % 配合したこと以外は、実施例 10 と同様にして有機樹脂被覆金属板を作製し、再結晶化ピークを測定するとともに、シームレス 2 ピース金属缶、缶蓋を作製して、ブランクング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、フランジ加工部のデラミ、缶胴側壁部の外観及びレトルトブラッシングの発生有無を観察した。

[0080] 比較例 7 のポリエステル系樹脂組成物を用いた未延伸フィルムのフィルム物性 (膜厚、再結晶化ピーク) の測定結果を、表 1 に示す。

ブランクング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、フランジ加工部のデラミ、缶胴側壁部の外観、レトルトブラッシングの評価結果及び総合評価を表 2 に示す。

表 1、2 に示すように、缶胴外面の側壁部の概観は、結晶性ポリエステル (I) の PBT 樹脂の結晶化速度が速いため、フィルムにヘイズが若干発生し金属色が減少した。

混練程度は通常であり、均一に混合されているために再結晶化ピークは 1 つであったが、結晶性ポリエステル (II) の PBT 樹脂配合量が多すぎるため、密着力が低下し、フランジ加工部でのデラミがわずかに発生した。

また、結晶性ポリエステル (II) の PBT 樹脂配合量が 50 wt % であるため、再結晶化ピーク高さ H は 2.00 mW であるが、結晶性樹脂である PBT の結晶化速度が速すぎるため粗大結晶化し、フィルム全面の白濁が発生した。

ブランクング時のヘアの発生はなく、フィルムの切断状況も良好であったが、缶胴トリミング時に若干ヘアが発生した。

[0081] <比較例 8>

ポリエステル系樹脂組成物として、結晶性ポリエステル (II) を 60 wt %

配合したこと以外は、実施例 10と同様にして有機樹脂被覆金属板を作製し、再結晶化ピークを測定するとともに、シームレス 2 ピース金属缶、缶蓋を作製して、ブランクング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、フランジ加工部のデラミ、缶胴側壁部の外観及びレトルトブラッシングの発生有無を観察した。

[0082] 比較例 8 のポリエステル系樹脂組成物を用いた未延伸フィルムのフィルム物性（膜厚、再結晶化ピーク）の測定結果を、表 1、図 5 に示す。

ブランクング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、フランジ加工部のデラミ、缶胴側壁部の外観、レトルトブラッシングの評価結果及び総合評価を表 2 に示す。

表 1、2、図 5 に示すように、缶胴外面の側壁部の概観は、ポリエステル（I）の P B T 樹脂の結晶化速度が速いため、フィルムにヘイズが若干発生し金属色が減少した。

混練程度は通常であり、均一に混合されているために再結晶化ピークは 1 つであったが、結晶性ポリエステル（II）の P B T 樹脂配合量が多すぎるため、密着力が低下し、フランジ加工部で明らかなデラミが発生した。

また、結晶性ポリエステル（II）の P B T 樹脂配合量が 60 w t % であるため、再結晶化ピーク高さ H は 2.10 mW であるが、結晶性樹脂である P B T の結晶化速度が速すぎるため粗大結晶化し、フィルム全面の白濁が発生した。

ブランクング時に若干のヘアが発生し、缶胴トリミング時にヘアが発生するとともにフィルムが切断されず被トリム部が缶胴に付着している部分が有った。

[0083] <比較例 9>

ポリエステル系樹脂組成物として、結晶性ポリエステル（II）を 70 w t % 配合したこと以外は、実施例 10と同様にして有機樹脂被覆金属板を作製し、再結晶化ピークを測定するとともに、シームレス 2 ピース金属缶、缶蓋を作製して、ブランクング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィル

ムの切断状況、缶胴のアブレーション、フランジ加工部のデラミ、インキの密着性、缶胴側壁部の外観及びレトルトブラッシングの発生有無を観察した。

[0084] 比較例 9 のポリエステル系樹脂組成物を用いた未延伸フィルムのフィルム物性（膜厚、再結晶化ピーク）の測定結果を、表 1 に示す。

ブランキング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、缶胴のアブレーション、フランジ加工部のデラミ、インキの密着性、缶胴側壁部の外観、レトルトブラッシングの評価結果及び総合評価を表 2 に示す。

表 1、2 に示すように、缶胴外面の側壁部の概観は、ポリエステル（II）の P B T 樹脂の結晶化速度が速いため、フィルムにヘイズが若干発生し金属色が減少した。

混練程度は通常であり、均一に混合されているために再結晶化ピークは 1 つであったが、結晶性ポリエステル（II）の P B T 樹脂配合量が多すぎるため、密着力が低下し、フランジ加工部で明らかなデラミが発生した。

また、結晶性ポリエステル（II）の P B T 樹脂配合量が 7 0 w t % であるため、再結晶化ピーク高さ H は 2 . 7 0 m W であるが、結晶性樹脂である P B T の結晶化速度が速すぎるため粗大結晶化し、フィルム全面の白濁が発生した。

ブランキング及び缶胴トリミング時にヘアが発生するとともにフィルムが切断されず被トリム部が缶胴に付着している部分が有った。

[0085] <比較例 1 0>

ポリエステル系樹脂組成物として、結晶性ポリエステル（II）を 8 0 w t % 配合したこと以外は、実施例 1 0 と同様にして有機樹脂被覆金属板を作製し、再結晶化ピークを測定するとともに、シームレス 2 ピース金属缶、缶蓋を作製して、ブランキング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、缶胴のアブレーション、フランジ加工部のデラミ、インキの密着性、缶胴側壁部の外観及びレトルトブラッシングの発生有無を観察した。

。

[0086] 比較例 10 のポリエステル系樹脂組成物を用いた未延伸フィルムのフィルム物性（膜厚、再結晶化ピーク）の測定結果を、表 1 に示す。

ブランキング及び缶胴トリミング時のフィルムのヘア及びフィルムの切断状況、缶胴のアブレーション、フランジ加工部のデラミ、インキの密着性、缶胴側壁部の外観、レトルトブラッシングの評価結果及び総合評価を表 2 に示す。

表 1、2 に示すように、缶胴外面の側壁部の概観は、ポリエステル（II）の PBT 樹脂の結晶化速度が速いため、フィルムにヘイズが若干発生し金属色が減少した。

混練程度は通常であり、均一に混合されているために再結晶化ピークは 1 つであったが、結晶性ポリエステル（II）の PBT 樹脂配合量が多すぎるため、密着力が低下し、フランジ加工部で明らかなデラミが発生した。

また、結晶性ポリエステル（II）の PBT 樹脂配合量が 80 wt % であるため、再結晶化ピーク高さ H は 3.20 mW であるが、結晶性樹脂である PBT の結晶化速度が速すぎるため粗大結晶化し、フィルム全面の白濁が発生した。

ブランキング及び缶胴トリミング時にヘアが発生するとともにフィルムが切断されず被トリム部が缶胴に付着している部分が有った。

[0087] <実施例 14～41、比較例 11～25>

実施例 14～41、比較例 11～25 においては、有機樹脂被覆金属板を表 3 に示す熱処理条件（温度、時間）で熱処理を行ったこと以外は実施例 11 と同様にして有機樹脂被覆金属板を作製し、再結晶化ピークを測定するとともに、缶蓋を作製して、レトルトブラッシングの発生有無を観察した。

実施例 14～41、比較例 11～25 のポリエステル系樹脂組成物を用いた未延伸フィルムのフィルム物性（膜厚、再結晶化ピーク）の測定結果、レトルトブラッシングの評価結果を表 3、図 6 に示す。

表 3、図 6 に示すように、実施例 14～41 では、熱処理の温度と時間の関

係が図6のA（80℃、120秒）、B（60℃、600秒）、C（220℃、600秒）、D（220℃、30秒）、E（120℃、30秒）、F（100℃、60秒）、A（80℃、120秒）を順に直線で結んで形成された領域内の範囲で行うことにより、レトルトブラッシング（白斑）が発生しないか、あるいは若干部分的に発生しても実用可能範囲内であった。

比較例11～25では、図6のA（80℃、120秒）、B（60℃、600秒）、C（220℃、600秒）、D（220℃、30秒）、E（120℃、30秒）、F（100℃、60秒）、A（80℃、120秒）を順に直線で結んで形成された領域外で熱処理を行い、レトルトブラッシング（白斑）が発生した。

なお、表中における「↑」はその上に記載のデータと同じであることを示す。

[0088]

[表1]

表 1

	ポリエステル(I)				ポリエステル(II)				造膜条件				フィルム物性									
	PET共重合成分		Tm		配合割合		PBT成分		Tm		配合割合		混練程度		Q/N		滞留時間(分)		膜厚		再結晶化ピーク	
	成分	モル%	IV	(°C)	(wt%)	成分	IV	(°C)	(wt%)	成分	IV	(°C)	(wt%)	混練程度	Q/N	滞留時間(分)	(μm)	E-7数	Ts(°C)	H(mW)		
実施例1	IA	12	0.9	215	70	PBT	1.17	220	30	255	通常	1.0	20	通常	1.0	20	10	1	159.3	1.30		
比較例1	IA	15	1	210	90	PBT	1.17	1	10	255	通常	1.0	20	通常	1.0	20	10	1	135.2	0.20		
実施例2	IA	15	1	1	80	PBT	0.89	1	20	255	低	1.6	5	低	1.6	5	10	1	170.7	1.08		
実施例3	IA	15	1	1	80	PBT	0.87	1	20	255	低	1.6	5	低	1.6	5	10	1	167.2	1.08		
実施例4	IA	15	1	1	80	PBT	1.17	1	20	255	低	1.6	5	低	1.6	5	10	1	168.5	1.14		
実施例5	IA	15	1	1	80	PBT	1.17	1	20	270	通常	1.0	20	通常	1.0	20	10	1	155.4	0.90		
比較例2	IA	15	1	1	80	PBT	1.17	1	20	295	通常	1.0	20	通常	1.0	20	10	1	145.2	0.50		
実施例6	IA	15	1	1	80	PBT	1.30	1	20	255	低	1.6	5	低	1.6	5	10	1	167.2	1.10		
実施例7	IA	15	1	1	70	PBT	1.17	1	30	255	通常	1.0	20	通常	1.0	20	10	1	149.6	1.10		
実施例8	IA	15	1	1	70	PBT	1.17	1	30	270	通常	1.0	20	通常	1.0	20	10	1	165.0	1.00		
比較例4	IA	15	1	1	70	PBT	1.17	1	30	270	高	0.8	20	高	0.8	20	10	1	141.3	0.70		
比較例5	IA	15	1	1	70	PBT	1.17	1	30	295	通常	1.0	20	通常	1.0	20	10	1	139.9	0.40		
実施例9	IA	15	1	1	70	PBT	1.30	1	30	270	通常	1.0	20	通常	1.0	20	10	1	153.6	0.80		
実施例10	IA	15	1	1	60	PBT	1.17	1	40	255	通常	1.0	20	通常	1.0	20	10	1	167.6	1.20		
実施例11	IA	15	1	1	60	PBT	1.17	1	40	270	通常	1.0	20	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30		
実施例12	IA	15	1	1	60	PBT	1.17	1	40	285	通常	1.0	20	通常	1.0	20	10	1	156.8	0.85		
実施例13	IA	15	1	1	55	PBT	1.17	1	45	270	通常	1.0	20	通常	1.0	20	10	1	163.2	1.05		
比較例7	IA	15	1	1	50	PBT	1.17	1	50	255	通常	1.0	20	通常	1.0	20	10	1	176.4	2.00		
比較例8	IA	15	1	1	40	PBT	1.17	1	60	255	通常	1.0	20	通常	1.0	20	10	1	180.8	2.10		
比較例9	IA	15	1	1	30	PBT	1.17	1	70	255	通常	1.0	20	通常	1.0	20	10	1	186.3	2.70		
比較例10	IA	15	1	1	20	PBT	1.17	1	80	255	通常	1.0	20	通常	1.0	20	10	1	187.8	3.20		

[0089]

[表2]

表2

	ポリエステル(I)			ポリエステル(II)			物 質 性 質												
	PET基重合成分		IV	Tm (°C)	PBT成分		Tm (°C)	配合割合 (wt%)		ヘア ブランク	トリミング	アブレーション		ガラス ランジ部	インモジュレーション		外観	レットブラッシング	総合評価
	成分	モル%			成分	IV						右側下部	×~△		右側側壁部	右側側壁部			
実施例1	IA	12	0.9	215	PBT	1.17	220	30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	IA	15	1	210	PBT	1.17	1	10	△	△	△	×~△	○	○	○	○	○	○	○
実施例2	IA	15	1	210	PBT	0.89	1	20	○	○	○	△	△	○	○	○	○	○	○
実施例3	IA	15	1	210	PBT	0.87	1	20	○	○	○	△	△	○	○	○	○	○	○
実施例4	IA	15	1	210	PBT	1.17	1	20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例5	IA	15	1	210	PBT	1.17	1	20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例2	IA	15	1	210	PBT	1.17	1	20	△	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例6	IA	15	1	210	PBT	1.30	1	20	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例7	IA	15	1	210	PBT	1.17	1	30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例3	IA	15	1	210	PBT	1.17	1	30	○~△	○~△	○~△	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例8	IA	15	1	210	PBT	1.17	1	30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例4	IA	15	1	210	PBT	1.17	1	30	△	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例9	IA	15	1	210	PBT	1.30	1	30	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例10	IA	15	1	210	PBT	1.17	1	40	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例5	IA	15	1	210	PBT	1.17	1	40	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例11	IA	15	1	210	PBT	1.17	1	40	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例6	IA	15	1	210	PBT	1.17	1	40	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例12	IA	15	1	210	PBT	1.17	1	45	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例7	IA	15	1	210	PBT	1.17	1	50	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例13	IA	15	1	210	PBT	1.17	1	50	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例8	IA	15	1	210	PBT	1.17	1	60	△	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例14	IA	15	1	210	PBT	1.17	1	70	△	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例9	IA	15	1	210	PBT	1.17	1	70	△	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例15	IA	15	1	210	PBT	1.17	1	80	△	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例10	IA	15	1	210	PBT	1.17	1	80	△	△	△	○	○	○	○	○	○	○	○

(注) ○印は未測定

[表3]

表3

	ポリエステル(I)				ポリエステル(II)				混練温度 (℃)	混練条件		フィルム物性			熱処理条件		特性		
	PET共重合成分 成分	モル%	IV	Tm (℃)	配合割合 (wt%)	PBT成分 成分	IV	Tm (℃)		配合割合 (wt%)	混練程度 Q/N	滞留時間(分)	膜厚 (μm)	ビニル数	再結晶化ピーク Tc(℃)	H(mW)		温度 (℃)	時間 (秒)
比較例11	IA	15	0.9	210	60	PBT	1.17	220	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	—	—	×(白班)
比較例12	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	60	10	×(白班)
比較例13	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	30	×(白班)
比較例14	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	60	×(白班)
比較例15	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	120	×(白班)
比較例16	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	300	×(白班)
比較例17	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	600	×(白班)
実施例14	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	80	10	×(白班)
比較例17	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	30	×(白班)
比較例18	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	60	×(白班)
比較例19	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	120	○
実施例15	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	300	○
実施例16	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	600	○
実施例17	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	100	10	×(白班)
比較例20	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	30	×(白班)
比較例21	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	60	○
実施例18	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	120	○
実施例19	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	300	○
実施例20	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	600	○
比較例22	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	120	10	×(白班)
比較例22	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	30	△(若干白班)
実施例23	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	60	○
実施例24	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	120	○
実施例25	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	300	○
実施例26	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	195	10	×(白班)
比較例23	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	30	○
実施例27	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	60	○
実施例28	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	120	○
実施例29	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	300	○
実施例30	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	600	○
実施例31	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	205	10	×(白班)
比較例24	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	30	○
実施例32	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	60	○
実施例33	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	120	○
実施例34	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	300	○
実施例35	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	600	○
実施例36	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	220	10	×(白班)
比較例25	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	30	○
実施例37	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	60	○
実施例38	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	120	○
実施例39	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	300	○
実施例40	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	600	○
実施例41	IA	15	1	1	60	PBT	1	1	40	通常	1.0	20	10	1	172.5	1.30	1	30	○

産業上の利用可能性

[0091] 本発明の有機樹脂被覆金属板、その有機樹脂被覆金属板を加工して成る金属缶、缶蓋は、ポリエチレンテレフタレート系樹脂を主体とする共重合ポリエステル（I）に、ポリブチレンテレフタレート系樹脂を主体とする結晶性ポリエステル（II）をブレンドしたポリエステル系樹脂組成物であって、樹脂組成物中、結晶性ポリエステル（II）の配合量が20～45wt%である未延伸フィルムを、金属板の少なくとも片面に積層したものであるもので、多様化している内容物と製缶方法に対応して、レトルト殺菌処理時のレトルトブラッシング（白斑）を防止することができ、産業上の利用可能性が極めて高い。

符号の説明

- [0092] 1 再結晶化ピーク
2 ピークトップ（頂点）
3 ベースライン
H ベースラインからピークトップまでの高さ

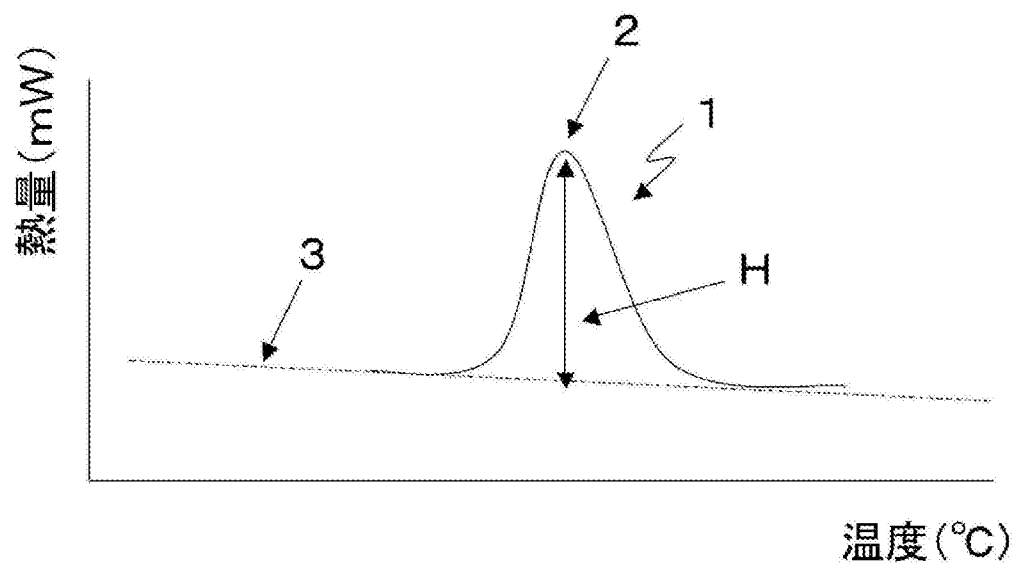
請求の範囲

- [請求項1] 金属板の少なくとも片面に未延伸フィルムを積層した有機樹脂被覆金属板であって、
- 前記未延伸フィルムは、ポリエチレンテレフタレート系樹脂を主体とする共重合ポリエステル（I）に、ポリブチレンテレフタレート系樹脂を主体とする結晶性ポリエステル（II）を配合量20～45wt%でブレンドしたポリエステル系樹脂組成物からなることを特徴とする、有機樹脂被覆金属板。
- [請求項2] 前記ポリブチレンテレフタレート系樹脂を主体とする結晶性ポリエステル（II）が、
- ホモポリエステルであることを特徴とする請求項1記載の有機樹脂被覆金属板。
- [請求項3] 前記金属板の少なくとも片面に積層した未延伸フィルムの示差走査熱量測定（DSC）の降温時の再結晶化ピークの高さHが、
- $0.8\text{ mW} \leq H < 2.0\text{ mW}$ の範囲である請求項1又は2に記載の有機樹脂被覆金属板。
- [請求項4] 前記金属板の少なくとも片面に積層した未延伸フィルムの示差走査熱量測定（DSC）の降温時の再結晶化ピークが、
- 1つのピークを有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の有機樹脂被覆金属板。
- [請求項5] 前記ポリエステル系樹脂組成物からなる未延伸フィルムは、
- 押出機のダイヘッドを通して薄膜の形に押出し、
- ラミネートロールにより金属板に圧着し熱接着させる押出しコート法により形成されたものであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の有機樹脂被覆金属板。
- [請求項6] 前記ポリエステル系樹脂組成物からなる未延伸フィルムは、
- その厚みが5～15 μm であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の有機樹脂被覆金属板。

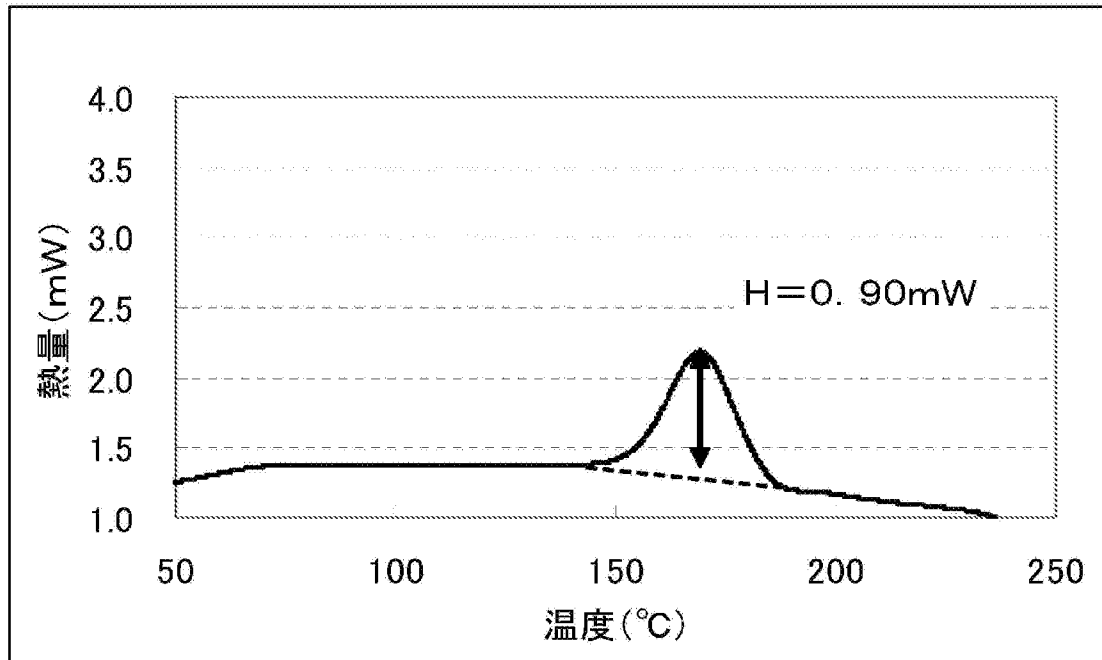
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の有機樹脂被覆金属板を加工して成ることを特徴とする金属缶。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれか1項に記載の有機樹脂被覆金属板を加工して成ることを特徴とする缶蓋。
- [請求項9] ポリエチレンテレフタレート系樹脂を主体とする共重合ポリエステル（I）に、
ポリブチレンテレフタレート系樹脂を主体とする結晶性ポリエステル（II）を、ブレンドしたポリエステル系樹脂組成物を、
押出しコート法により金属板の少なくとも片面に積層する有機樹脂被覆金属板の製造方法であって、
前記樹脂組成物中、結晶性ポリエステル（II）の配合量を20～45 wt %とし、
押出機内での混練温度が $25.5^{\circ}\text{C} \leq \text{混練温度} < 29.5^{\circ}\text{C}$ 、
「押出機内での吐出量／押出機スクリュウの回転数」比が $0.8 < Q / N \leq 1.6$ 、
押出機内での滞留時間が5～20分、
の条件で、
押出機のダイヘッドを通して押出した未延伸フィルムを、ラミネートロールにより金属板の少なくとも片面に圧着させて熱接着することを特徴とする有機樹脂被覆金属板の製造方法。
ここで、
 $Q = \text{押出機での吐出量 (kg/h)}$
 $N = \text{押出機スクリュウの回転数 (rpm)}$
- [請求項10] ポリエステル系樹脂組成物を押出機のダイヘッドを通して金属板へ積層した後、かつレトルト殺菌処理を行う前のいずれかの工程において、下記条件の熱処理を行うことを特徴とする請求項9に記載の有機樹脂被覆金属板の製造方法。
条件：横軸を熱処理温度（℃）、縦軸を熱処理時間（秒）としたグラ

フの座標（熱処理温度、熱処理時間）における、A（80℃、120秒）、B（60℃、600秒）、C（220℃、600秒）、D（220℃、30秒）、E（120℃、30秒）、F（100℃、60秒）、A（80℃、120秒）を順に直線で結んで形成された領域内の座標で示される、熱処理の温度と熱処理時間との組み合わせ条件。

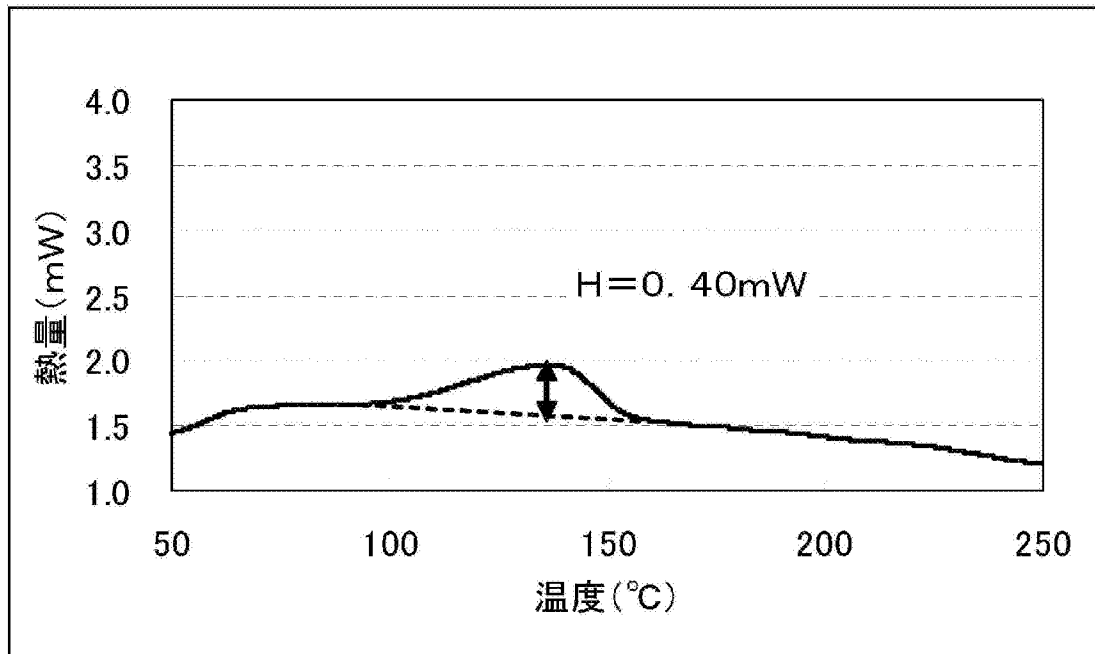
[図1]



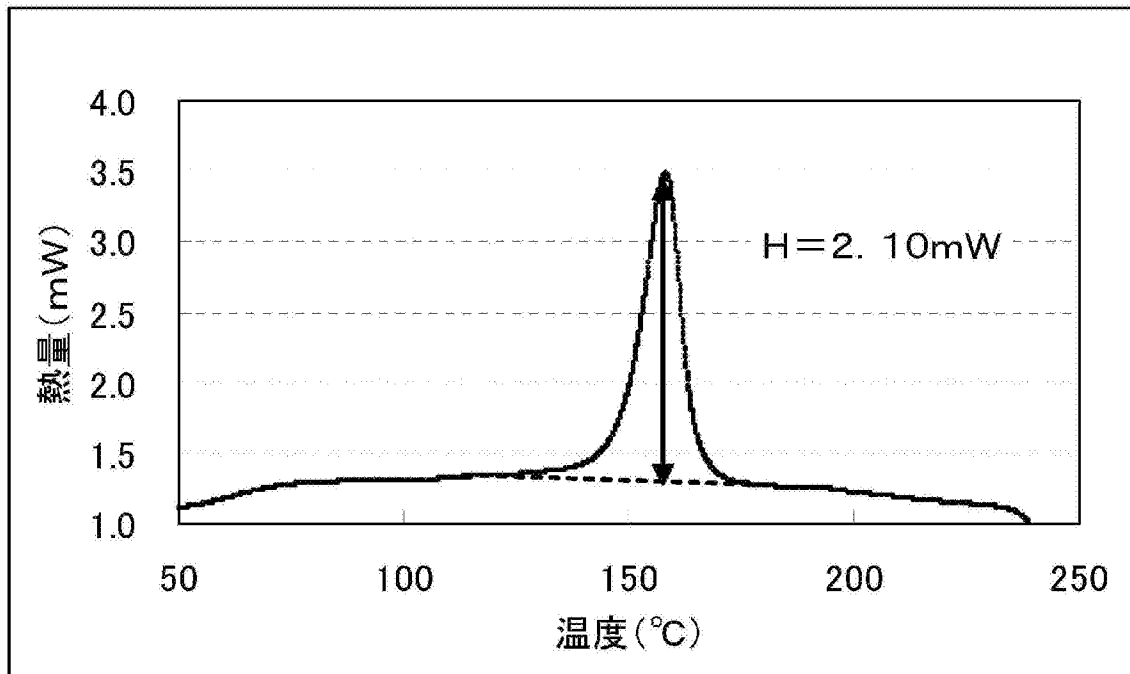
[図2]



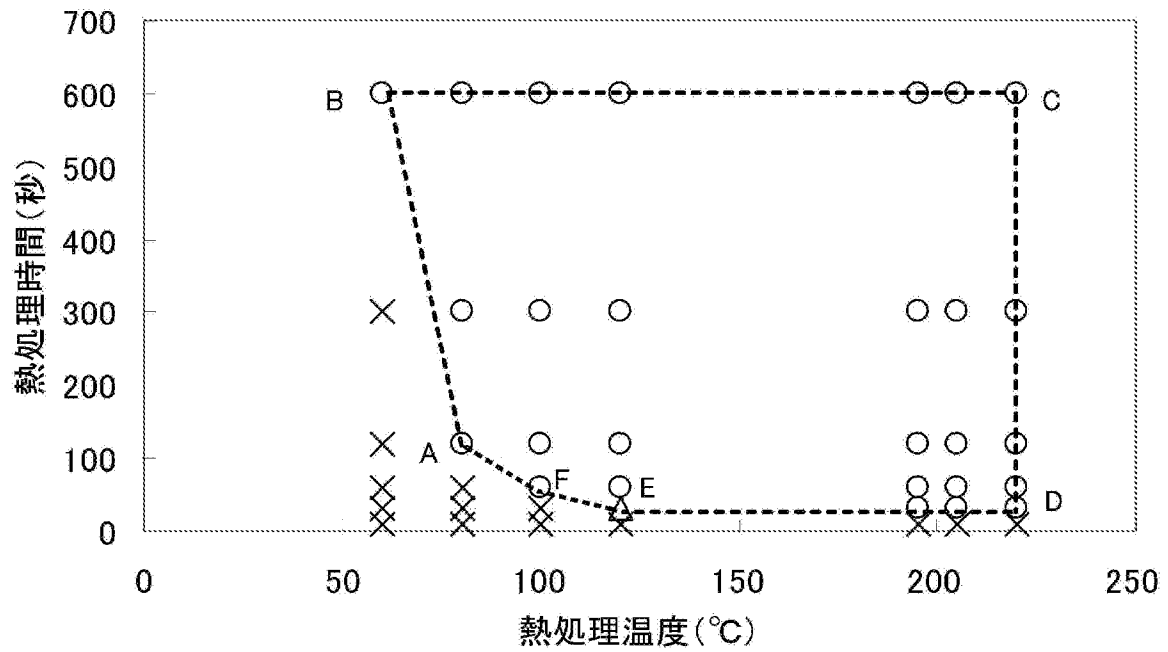
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069209

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B15/09(2006.01)i, B29C47/02(2006.01)i, B65D8/16(2006.01)i, C08L67/02(2006.01)i, B29K67/00(2006.01)n, B29L7/00(2006.01)n, B29L9/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, B29C47/00-47/96, B65D6/00-13/02, C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, C08L67/02, B29K67/00, B29L7/00, B29L9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2005-153320 A (Daiwa Can Co.), 16 June 2005 (16.06.2005), claim 1; paragraphs [0001] to [0002], [0022] to [0024], [0053] to [0054]; examples (Family: none)	1-8 1-10
X Y	JP 2005-153319 A (Daiwa Can Co.), 16 June 2005 (16.06.2005), claim 1; paragraphs [0001] to [0002], [0012], [0023], [0043]; examples (Family: none)	1-8 1-10
Y	JP 2003-213104 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 30 July 2003 (30.07.2003), claim 2; paragraph [0017]; examples (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 October, 2014 (14.10.14)

Date of mailing of the international search report
21 October, 2014 (21.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069209

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-268131 A (Toyobo Co., Ltd.), 25 September 2003 (25.09.2003), claims 1, 2; paragraphs [0018], [0023] to [0024], [0041], [0043]; examples & US 2005/0118442 A1 & EP 1473319 A1 & WO 2003/059996 A1 & CN 1615334 A & KR 10-2004-0095204 A	1-10
Y	JP 2003-026824 A (Unitika Ltd.), 29 January 2003 (29.01.2003), claim 1; paragraphs [0007] to [0008], [0049], [0086] (Family: none)	1-10
Y	JP 2002-173541 A (Toyobo Co., Ltd.), 21 June 2002 (21.06.2002), claim 1; paragraph [0008] & US 2002/0102419 A1 & US 2005/0053796 A1 & EP 1186633 A2	1-10
Y	JP 2003-266519 A (Toyobo Co., Ltd.), 24 September 2003 (24.09.2003), claims; paragraphs [0005] to [0007] (Family: none)	1-10
A	JP 2851468 B2 (Teijin Ltd.), 27 January 1999 (27.01.1999), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B15/09(2006.01)i, B29C47/02(2006.01)i, B65D8/16(2006.01)i, C08L67/02(2006.01)i,
B29K67/00(2006.01)n, B29L7/00(2006.01)n, B29L9/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, B29C47/00-47/96, B65D6/00-13/02, C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, C08L67/02, B29K67/00,
B29L7/00, B29L9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2005-153320 A（大和製罐株式会社）2005.06.16	1-8
Y	請求項 1, 【0001】 - 【0002】, 【0022】 - 【0024】, 【0053】 - 【0054】, 実施例 (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2005-153319 A（大和製罐株式会社）2005.06.16	1-8
Y	請求項 1, 【0001】 - 【0002】, 【0012】, 【0023】, 【0043】, 実施例 (ファミリーなし)	1-10

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 4 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 1 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

岸 進

4 S

3 5 4 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2003-213104 A (東洋鋼板株式会社) 2003. 07. 30 請求項 2, 【0017】, 実施例 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2003-268131 A (東洋紡績株式会社) 2003. 09. 25 請求項 1, 2, 【0018】, 【0023】 - 【0024】, 【0041】, 【0043】, 実施例 & US 2005/0118442 A1 & EP 1473319 A1 & WO 2003/059996 A1 & CN 1615334 A & KR 10-2004-0095204 A	1-10
Y	JP 2003-026824 A (ユニチカ株式会社) 2003. 01. 29 請求項 1, 【0007】 - 【0008】, 【0049】, 【0086】 (ファミリーなし)	1-10
Y	JP 2002-173541 A (東洋紡績株式会社) 2002. 06. 21 請求項 1, 【0008】 & US 2002/0102419 A1 & US 2005/0053796 A1 & EP 1186633 A2	1-10
Y	JP 2003-266519 A (東洋紡績株式会社) 2003. 09. 24 特許請求の範囲, 【0005】 - 【0007】 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2851468 B2 (帝人株式会社) 1999. 01. 27 全文 (ファミリーなし)	1-10