

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2008年10月2日 (02.10.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/117694 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 63/183 (2006.01) B65D 65/40 (2006.01)
B32B 15/09 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)
B65D 8/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/054885
- (22) 国際出願日: 2008年3月17日 (17.03.2008)
- (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2007-082392 2007年3月27日 (27.03.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋製罐株式会社 (TOYO SEIKAN KAISHA, LTD.) [JP/JP]; 〒1008522 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 船城 裕二 (FUNAGI, Yuji) [JP/JP]; 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町2番地4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP). 大橋 和彰 (OHASHI, Kazuaki) [JP/JP]; 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町2番地4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP). 佐藤 一弘 (SATO, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町2番地4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 小野 尚純, 外 (ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋1丁目1番21号 日本酒造会館 Tokyo (JP).
- (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: POLYESTER RESIN FOR METAL COATING AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 金属板被覆用ポリエステル樹脂及びその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a polyester resin for metal plate coating, which is composed of an acid component mainly composed of terephthalic acid while containing 1-15% by mole of isophthalic acid and 2-10% by mole of a dimer acid, and an alcohol component mainly composed of ethylene glycol. In this polyester resin, the dimer acid contains not less than 20% by mole of aliphatic dimer acid(s) and the molar ratio between the aliphatic dimer acid(s) and alicyclic dimer acid(s) is within the range of from 1:1 to 1:5. Consequently, the polyester resin for metal plate coating is excellent not only in film-forming performance and coating adhesion, but also in dissolution resistance.

(57) 要約: 本発明は、テレフタル酸を主体とし、イソフタル酸1~15モル%及びダイマー酸2~10モル%を含有する酸成分と、エチレングリコールを主体とするアルコール成分から成る金属板被覆用ポリエステル樹脂であって、前記ダイマー酸が脂肪族ダイマー酸を20モル%以上含有し、且つ脂肪族ダイマー酸と脂環族ダイマー酸のモル比が1:1~1:5の範囲であることにより、製膜性、加工密着性に優れていると共に、耐溶出性にも優れた金属板被覆用ポリエステル樹脂を提供することが可能となる。

WO 2008/117694 A1

明 細 書

金属板被覆用ポリエステル樹脂及びその製造方法

技術分野

- [0001] 本発明は金属板被覆用ポリエステル樹脂及びその製造方法に関するものであり、より詳細には、耐衝撃性、加工密着性、耐溶出性に顕著に優れた、樹脂被覆金属板、金属缶、蓋を製造可能な金属板被覆用ポリエステル樹脂及びその製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 従来、金属材料に耐腐食性を付与する手段として、金属表面を樹脂層で被覆することが広く行われており、かかる技術で使用される被覆方法としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂を溶剤に分散させたものを金属表面に塗布する方法や、予め形成されたフィルム、例えば、ポリエステル系、オレフィン系、ポリアミド系のフィルムをイソシアネート系、エポキシ系、フェノール系などのプライマーを介して金属基体と貼り合わせる方法等が知られている。しかしながら、これらの方法では、使用する熱硬化性樹脂やプライマーにビスフェノールAを含有するものがあり、その溶出が懸念されると共に、溶剤使用による塗装作業性、或いはコストの点からこのような手段に代わるものが望まれていた。
- [0003] 熱可塑性樹脂の熱融着性を金属基体と熱可塑性樹脂との貼り合わせに利用することも広く知られており、この方法には、熱可塑性ポリエステル樹脂等の予め形成されたフィルムを金属板に熱接着により貼り合せる方法や、押出された熱可塑性ポリエステル樹脂等の熔融薄膜を金属板に貼り合せる方法が知られている。
- 後者の押出ラミネート法による金属板への貼り合わせ方法は、非常に高速での処理が可能であると共に、製膜に伴う作業やそのためのコストを低減できるという利点が得られるが、一般的なポリエステルを用いた場合には、膜揺れ、脈動などが発生し、安定して均一な膜厚の被覆層を密着性よく金属板上に形成することが困難である。
- [0004] また製缶に用いられる樹脂被覆金属板においては、樹脂被覆金属板を絞り加工、或いは絞り・しごき加工等の過酷な加工にも耐える被膜の加工密着性が必要であると

共に、ベンダー等にも耐え得る耐衝撃性(耐デント性)が要求される。また内容物によってはレトルト殺菌のような高温湿熱条件下に付された場合や、またホットベンダーに付された場合にも満足する耐食性や耐衝撃性が要求されている。

このような特性を有する樹脂被覆金属板としては、熱可塑性樹脂層がポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステルとエチレン系重合体から成り、且つ該樹脂層にトコフェロール乃至その誘導体を0.05乃至3重量%含有することを特徴とする樹脂被覆金属板が提案されている(特許文献1)。

[0005] 上記樹脂被覆金属板は、優れた耐衝撃性及び密着性を保持しながら、良好なフレーバー性を有するものであり、アイオノマー樹脂を配合することにより優れた耐衝撃性が付与されていたが、ポリエステル樹脂にアイオノマー樹脂をブレンドすることにより、条件によってはアイオノマー樹脂の凝集によるブツが発生し、製品の歩留まりが向上できないという新たな技術的課題が生じた。

[0006] このような観点から、本発明者等はアイオノマー樹脂を含有させなくても優れた耐衝撃性を有する金属板被覆用ポリエステル樹脂を提案すべく、ポリエステル樹脂のジカルボン酸成分としてダイマー酸を2~10モル%含有し、重量平均分子量(Mw)が70000~160000の範囲にある金属板被覆用ポリエステル樹脂を提案した(特許文献2)。

[0007] 特許文献1:特開2001-328208号公報

特許文献2:国際公開2006-088212

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 上記ダイマー酸含有ポリエステル樹脂は、優れた製膜性、耐衝撃性、加工密着性を有するものであるが、このポリエステル樹脂を被覆して成る樹脂被覆金属板から成形された金属缶及び蓋は、フレーバー性の点で未だ十分満足するものではなかった。

すなわち、上記金属缶及び蓋をレトルト殺菌のような高温湿熱条件下に賦した場合、アルデヒド成分の溶出により、フレーバー性に劣るものがあることを見出した。

[0009] 従って本発明の目的は、製膜性、加工密着性に優れていると共に、耐溶出性(フレ

一バー性)にも優れた金属板被覆用ポリエステル樹脂を提供することである。

本発明の他の目的は、耐食性、耐衝撃性(耐デント性)、加工密着性、レトルト殺菌後のフレーバー性の諸特性に優れた樹脂被覆金属板及びこの樹脂被覆金属板から成る金属缶及び缶蓋を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明によれば、テレフタル酸を主体とし、イソフタル酸1～15モル%及びダイマー酸2～10モル%を含有する酸成分と、エチレングリコールを主体とするアルコール成分から成る金属板被覆用ポリエステル樹脂であって、前記ダイマー酸が脂肪族ダイマー酸を20モル%以上含有し、且つ脂肪族ダイマー酸と脂環族ダイマー酸のモル比が1:1～1:5の範囲であることを特徴とする金属板被覆用ポリエステル樹脂が提供される。

本発明の金属板被覆用ポリエステル樹脂においては、

1. ダイマー酸が、完全水添品であること、
 2. ガラス転移温度が30～70°Cの範囲、及び185°Cにおける結晶化速度が 0.014sec^{-1} 以下であること、
 3. 重量平均分子量(Mw)が70000～160000の範囲にあること、
- が好適である。

[0011] 本発明によればまた、テレフタル酸を主体とし、イソフタル酸及びダイマー酸を含有する酸成分と、エチレングリコールを主体とするアルコール成分を共重合する工程(I)、テレフタル酸を主体とし、イソフタル酸を含有する酸成分と、エチレングリコールを主体とするアルコール成分を共重合する工程(II)、次いで、前記工程(I)及び(II)により得られたコポリマーをブレンドして成ることを特徴とする、イソフタル酸1～15モル%及びダイマー酸2～10モル%を含有するエチレンテレフタレート共重合体から成る金属板被覆用ポリエステル樹脂の製造方法が提供される。

本発明の金属板被覆用ポリエステル樹脂の製造方法においては、ダイマー酸が、脂肪族ダイマー酸を20モル%以上含有し、且つ脂肪族ダイマー酸と脂環族ダイマー酸のモル比が1:1～1:5の範囲であること、が好適である。

[0012] 本発明によれば更に、上記ポリエステル樹脂から成ることを特徴とする金属板被覆

用ポリエステルフィルムが提供される。

本発明によれば更にまた、上記ポリエステル樹脂からなる被覆を有することを特徴とする樹脂被覆金属板が提供され、この樹脂被覆金属板においては、上記ポリエステル樹脂から成る被覆を下層として、上層としてイソフタル酸を共重合成分として含有するポリエチレンテレフタレートから成る層が形成されていること、が好適である。

本発明によれば、上記樹脂被覆金属板から成ることを特徴とする金属缶又は蓋が提供される。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、脂肪族ダイマー酸を20モル%以上含有し、且つ脂肪族ダイマー酸と脂環族ダイマー酸のモル比が1:1~1:5の範囲にある特定のダイマー酸を共重合成分として使用することにより、耐衝撃性のみならず耐食性、耐溶出性(フレーバー性)にも優れた缶及び缶蓋を成形可能な金属板被覆用ポリエステル樹脂を提供することが可能となる。

また本発明のポリエステル樹脂の製造方法においては、テレフタル酸を主体とし、イソフタル酸及びダイマー酸を含有する酸成分と、エチレングリコールを主体とするアルコール成分を共重合する工程(I)、テレフタル酸を主体とし、イソフタル酸を含有する酸成分と、エチレングリコールを主体とするアルコール成分を共重合する工程(II)、次いで、前記工程(I)及び(II)により得られたコポリマーをブレンドすることにより、他の方法により調製した同一組成のポリエステル樹脂に比して、優れた耐衝撃性、加工密着性、耐溶出性が得られる。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 本発明の金属板被覆用ポリエステル樹脂は、テレフタル酸を主体とし、イソフタル酸1~15モル%及びダイマー酸2~10モル%を含有する酸成分と、エチレングリコールを主体とするアルコール成分から成るポリエステル樹脂において、前記ダイマー酸が、脂肪族ダイマー酸を20モル%以上含有し、且つ脂肪族ダイマー酸と脂環族ダイマー酸のモル比が1:1~1:5の範囲にあることが重要な特徴である。

本発明のポリエステル樹脂の必須成分であるダイマー酸は、分子鎖中に可撓性に富む長いアルキレン鎖を有していることから、かかるダイマー酸を共重合成分とするこ

とにより、ポリエステル樹脂のガラス転移温度が低下して柔軟性が付与され、耐衝撃性を向上することが可能となるのである。その結果、従来の問題点であったアイオノマー樹脂の凝集による歩留まりの低下というような問題を生じることなく、生産性よくフィルム又は樹脂被覆金属板を製造することが可能となるのである。

[0015] 本発明においては、特にダイマー酸の中でも脂肪族ダイマー酸を20モル%以上含有し、且つ脂肪族ダイマー酸と脂環族ダイマー酸のモル比が1:1~1:5の範囲にあることが重要であり、本発明者等は、かかるダイマー酸を共重合成分として使用することにより、上述した耐衝撃性等の効果は勿論、レトルト殺菌後の耐溶出性にも優れていることを見出したのである。

[0016] 本発明のポリエステル樹脂において、ダイマー酸中の脂肪族ダイマー酸量及び脂環族ダイマー酸と芳香族ダイマー酸の量比が臨界的意義を有することは後述する実施例の結果からも明らかである。

すなわち、本発明の要件をすべて満たすポリエステル樹脂においては、製膜性、耐衝撃性(耐デント性)、加工密着性、耐食性、レトルト殺菌後のフレーバー特性(耐溶出性)のすべてについて優れているのに対して(実施例1~7)、ダイマー酸が上記範囲よりも少ない場合には、他の要件を全て満足する場合でも、耐衝撃性に劣っており(比較例2)、またダイマー酸が上記範囲よりも多い場合には、樹脂造粒時に膠着が起き、金属板被覆用樹脂として適したものを得ることができない(比較例3)。

またダイマー酸として、脂肪族ダイマー酸の含有量が20モル%未満で、脂環族ダイマー酸が脂肪族ダイマー酸の5倍よりも多いダイマー酸を用いた場合には、レトルト後の溶出試験においてアルデヒド類が溶出され、フレーバー性に劣っていることが明らかである(比較例4~6)。

[0017] (ポリエステル樹脂)

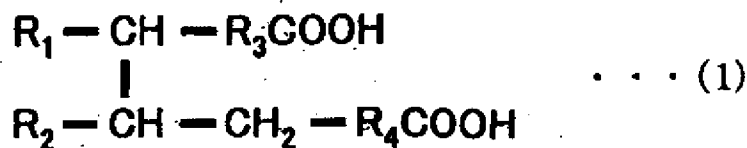
本発明のポリエステル樹脂は、テレフタル酸を主体とし、イソフタル酸1~15モル%及びダイマー酸2~10モル%を含有する酸成分と、エチレングリコールを主体とするアルコール成分から成るポリエステル樹脂において、脂肪族ダイマー酸を20モル%以上、特に20乃至25モル%含有し、且つ脂肪族ダイマー酸と脂環族ダイマー酸のモル比が1:1~1:5の範囲、特に1:2~1:4の範囲にあるダイマー酸を用いることが

重要である。

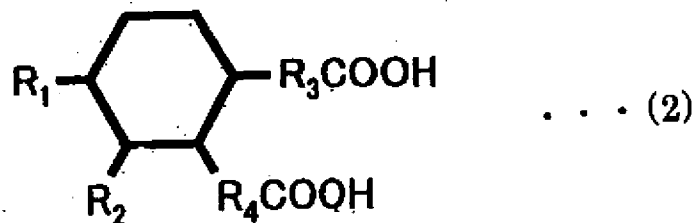
一般にダイマー酸は、不飽和脂肪酸の二量体から成るジカルボン酸であり、不飽和脂肪酸としては炭素数10以上のものが好ましく、特に炭素数が18のオレイン酸、リノール酸、リノレン酸等であることが好ましく、これらを二量化することにより調製される。

すなわち、一般に入手可能なダイマー酸は、菜種油、大豆油、トール油等の植物由来の原料から精製され、不飽和脂肪酸の低重合体からモノマー、トリマー等の副生物を除去することにより得られるものであり、例えば、下記式(1)で示す脂肪族ダイマー酸、下記式(2)で示す脂環族ダイマー酸、及び下記式(3)で示す芳香族ダイマー酸からなっており、本発明に用いるダイマー酸においては、脂肪族ダイマー酸、脂環族ダイマー酸及び芳香族ダイマー酸が上述した組成を満足するように含有されている。

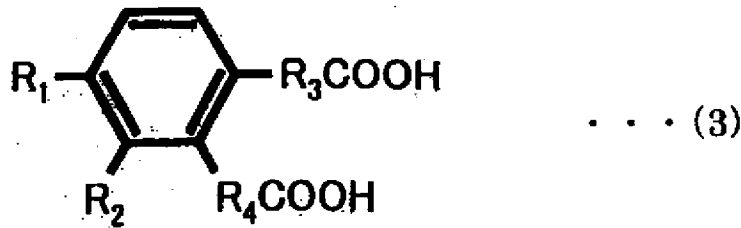
[0018] [化1]



[0019] [化2]



[0020] [化3]



[0021] 尚、本発明においては、上記式(1)～(3)において、 R_1 , R_2 はアルキル基、 R_3 , R_4 はアルキレン基であり、 $R_1 \sim R_4$ の炭素数の合計が28～31の範囲にあることが好適である。

[0022] 本発明に用いるダイマー酸において、脂肪族ダイマー酸が20モル%未満、或いは脂環族ダイマー酸が上記量比を超えて多くなると、耐衝撃性、加工密着性、耐溶出性が損なわれる。一方脂肪族ダイマー酸の含有量が脂環族ダイマー酸よりも多いと、耐加水分解性が低下する。また脂環族ダイマー酸が上記量比を超えて多くなると、耐衝撃性、加工密着性、耐溶出性が損なわれることになる。

またダイマー酸は、通常不飽和結合を有しているが、水素添加して還元したものをを用いることができ、特に完全水添されたダイマー酸を用いることが耐衝撃性の点から望ましい。

[0023] 本発明のポリエステル樹脂においては、ジカルボン酸成分がテレフタル酸を主体、すなわち50モル%以上の量で含有するものであるが、機械的性質や熱的性質からテレフタル酸をジカルボン酸成分の75モル%以上、特に80モル%以上含有していることが好ましい。

また本発明のポリエステル樹脂においては、ジカルボン酸成分としてイソフタル酸を1～15モル%含有していることが好ましい。これにより185℃における結晶化速度が 0.014sec^{-1} 以下となり、樹脂被覆の金属板への密着性を向上させることが可能となる。

[0024] テレフタル酸、ダイマー酸、イソフタル酸以外のジカルボン酸成分としては、ポリエステル樹脂の調製に用いられる従来公知のジカルボン酸、例えば、ナフタレンジカル

ボン酸、p-β-オキシエトキシ安息香酸、ビフェニル-4,4'-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、ピロメリット酸、ヘミメリット酸、1,1,2,2-エタンテトラカルボン酸、1,1,2-エタントリカルボン酸、1,3,5-ペンタントリカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸、ビフェニル-3,4,3',4'-テトラカルボン酸等を挙げることができる。

[0025] 本発明のポリエステル樹脂に使用し得るジオール成分としては、ジオール成分の50%以上、特に80%以上がエチレングリコールであることが、被覆層の機械的性質や熱的性質から好ましく、エチレングリコール以外のジオール成分としては、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、トリメチロールプロパン、1,2,6-ヘキサントリオール、ソルビトール、1,1,4,4-テトラキス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン等を挙げることができる。

[0026] 本発明のポリエステル樹脂には、ビタミンE(トコフェロール)を0.1~2重量%の量で含有することが特に好ましい。ビタミンEはポリエステル樹脂の成形プロセスにおいて、さまざまな熱履歴による分子量低下を防止することが可能となる。

またビタミンE以外にも、それ自体公知の樹脂用配合剤、例えば非晶質シリカ等のアンチブロッキング剤、二酸化チタン(チタン白)等の顔料、抗酸化剤、安定剤、各種帯電防止剤、滑剤等を公知の処方に従って配合することができる。

本発明のポリエステル樹脂は、前述した通り、ジカルボン酸成分としてダイマー酸を2~10モル%含有しているため、ガラス転移温度(T_g)が30~70°Cの範囲にあり、一般的なポリエチレンテレフタレート(T_g=78°C)よりも低いため、耐衝撃性に特に優れている。

[0027] 本発明のポリエステル樹脂は、後述する実施例に示した方法で測定した固有粘度[η]が0.8~1.2の範囲にあることが好ましい。

また本発明のポリエステル樹脂は、その重量平均分子量(M_w)が70,000~160

, 000、特に70, 000~130, 000の範囲にあることが好ましい。これにより優れた製膜性を得ることができる。すなわち一般的なポリエステル樹脂(ポリエチレンテレフタレート)においては熔融粘度が低いため、高速でキャストフィルム成形や金属基体に押出ラミネートすると、Tダイから出た熔融樹脂膜の幅方向端が揺れる膜揺れという現象や、Tダイから出た熔融樹脂膜が長手方向に膜厚むらを生じる、脈動という現象が生ずる。これに対してポリエステル樹脂が上記範囲の重量平均分子量(Mw)を有することにより、ポリエステル樹脂の熔融混練押出における一般的な条件である260℃及び剪断速度 243sec^{-1} での熔融粘度が6000poise以上を維持しているため上述したような問題を生じることがなく優れた製膜性を有しているのである。

[0028] (ポリエステル樹脂の調製)

本発明においては、テレフタル酸を主体とし、イソフタル酸1~15モル%及びダイマー酸2~10モル%を含有する酸成分と、エチレングリコールを主体とするアルコール成分から成るポリエステル樹脂において、ダイマー酸として特定のものを使用する以外は、従来公知の方法により調製できる。

例えば、テレフタル酸及びダイマー酸含有ポリエステル樹脂(以下、「PET/DA」ということがある)と、テレフタル酸及びイソフタル酸含有ポリエステル樹脂(以下、「PET/IA」ということがある)をそれぞれ別途調製し、これらをブレンドすることもできるし、或いはイソフタル酸、ダイマー酸、テレフタル酸を共重合成分としてすべて含有させて共重合させること、等により調製できるが、本発明においては特に、テレフタル酸を主体とし、イソフタル酸及びダイマー酸を含有する酸成分と、エチレングリコールを主体とするアルコール成分を共重合する工程(I)により得られるイソフタル酸及びダイマー酸含有ポリエステル(以下、「PET/IA/DA」ということがある)と、テレフタル酸を主体とし、イソフタル酸を含有する酸成分と、エチレングリコールを主体とするアルコール成分を共重合する工程(II)により得られる、イソフタル酸含有ポリエステル(以下、「PET/IA」ということがある)をブレンドすることにより調製することが好適である。

[0029] すなわち、上記(I)及び(II)において、PET/IA/DAとPET/IAをそれぞれ調製し、これらをブレンドして成るポリエステル樹脂は、上述したような、PET/DAとPET/IAをそれぞれ別途調製し、これらをブレンドして成るポリエステル樹脂や、或いは

イソフタル酸、ダイマー酸、テレフタル酸を共重合成分として含有させて成るポリエステル樹脂よりも、本発明が有する耐衝撃性、加工密着性、耐溶出性等の点においてより優れた効果を発現することが可能となるのである。

[0030] すなわち、後述する実施例の結果から明らかなように、PET/IA/DAとPET/IAをそれぞれ別途調製し、これをブレンドして成るポリエステル樹脂は、優れた耐衝撃性、加工密着性、耐溶出性の全てにおいて満足する結果が得られているのに対して(実施例1~7)、実施例1と同一組成であっても、PET/DAとPET/IAをブレンドして成るポリエステル樹脂の場合や、或いはダイマー酸、イソフタル酸、テレフタル酸をすべて一緒に共重合して成るポリエステル樹脂の場合には、耐衝撃性が劣っていることが明らかである(比較例8)。

[0031] 本発明のポリエステル樹脂の調製において、上記工程(I)及び(II)は、従来公知の重合方法であってよく、各工程で調製された共重合ポリエステル樹脂をブレンドすることにより、テレフタル酸を主体とし、イソフタル酸1~15モル%及びダイマー酸2~10モル%を含有する酸成分と、エチレングリコールを主体とするアルコール成分から成るポリエステル樹脂となる限り、種々の調製方法を用いることができる。

好適には、工程(I)により調製されるダイマー酸含有ポリエステル樹脂が、本発明のポリエステル樹脂が含有すべきイソフタル酸成分のうち3乃至15モル%のイソフタル酸を含有していることが好ましい。

尚、工程(I)及び(II)により得られたPET/IA/DA及びPET/IAのブレンドは、メルトブレンド、ドライブレンドの何れの方法によって行うこともできる。

[0032] (フィルム)

本発明のポリエステルフィルムは、T-ダイ法や、インフレーション製膜法等の押出成形により成形されるキャストフィルムであることが好ましく、特に押出したフィルムを急冷したキャスト成形法による未延伸のフィルムであることが好ましい。

フィルムの厚みは、用いる用途によっても相違するが、一般に1乃至500 μ m、特に3乃至100 μ mの範囲にあることが好ましい。尚、製缶用の樹脂被覆金属板の被覆には、後述するように3乃至40 μ m、特に5乃至35 μ mの厚みとすることが好ましい。

[0033] (樹脂被覆金属板)

本発明の樹脂被覆金属板に用いる金属板としては、各種表面処理鋼板やアルミニウム等の軽金属板が使用される。表面処理鋼板としては、冷圧延鋼板を焼鈍した後二次冷間圧延し、亜鉛メッキ、錫メッキ、ニッケルメッキ、電解クロム酸処理、クロム酸処理等の表面処理の一種または二種以上行ったものを用いることができる。またアルミニウムメッキ、アルミニウム圧延等を施したアルミニウム被覆鋼板が用いられる。

また軽金属板としては、いわゆる純アルミニウム板の他にアルミニウム合金板が使用される。

金属板の元板厚は、金属の種類、容器の用途或いはサイズによっても相違するが、一般に0.10乃至0.50mmの厚みを有するのがよく、この中でも表面処理鋼板の場合には0.10乃至0.30mmの厚み、軽金属板の場合は0.15乃至0.40mmの厚みを有するのがよい。

[0034] 本発明の樹脂被覆金属板においては、上記ポリエステル樹脂から成るポリエステルフィルムを金属板に熱接着することにより製造することができるが、押出コート法により上記ポリエステル樹脂を直接金属板上に押出フィルムを形成することにより、本発明のポリエステル樹脂から成る被覆を形成することもできる。

押出コート法の場合、樹脂の層の種類に対応する押出機を使用し、ダイを通してポリエステルを押し出すと共に、これを熔融状態で金属基体に押出コートして、熱接着させる。金属基体に対するポリエステルの熱接着は、熔融樹脂組成物層が有する熱量と、金属板が有する熱量とにより行われる。金属板の加熱温度は、一般に90乃至290°C、特に100乃至280°Cの温度が適当である。

[0035] 本発明の樹脂被覆金属板においては、樹脂被覆層と金属素材との間にプライマー層を設けることなく、樹脂被覆層を金属素材に接着させることが可能であるが、勿論プライマー層を設けることを除外するものではなく、所望によりプライマー層を設けることも可能である。

本発明の樹脂被覆金属板は、金属板表面、特に容器内面側となる金属表面に上述したポリエステル樹脂から成る被覆層が設けられていることが好ましく、この被覆層の厚みは、3~40 μ m、特に5~35 μ mの厚みで金属表面上に形成されていることが好ましい。

[0036] 本発明の樹脂被覆金属板においては、耐溶出性に優れているため、樹脂被覆金属板を容器としたとき内面側となる側に本発明のポリエステル樹脂から成る被覆層が少なくとも1層設けられていればよいが、勿論、本発明のポリエステル樹脂から成る層を下層(金属板側)とし、フレーバー性に優れた他のポリエステル樹脂からなる上層を形成することもできる。

特にイソフタル酸を共重合成分として含有する共重合ポリエチレンテレフタレートから成る層を上層とする二層構成にすることが望ましい。イソフタル酸の含有量は1~10モル%であることが好ましい。

金属板上に上記二層を形成する際、別途作成されたキャストフィルムを用いる場合には問題ないが、共押出ラミネートする場合には、下層のポリエステル樹脂と上層のポリエステル樹脂の熔融張力の比が、1:1乃至5:1となるように共押出しすることが、高速での押出ラミネートにおいて脈動の発生や押出性の点から望ましい。

また本発明のポリエステル樹脂からなる下層と他のポリエステル樹脂から成る上層の厚みの比が、1:15~15:1の範囲にあることにより、高速での押出ラミネート性とフレーバー性の両方をバランスよく兼ね備えることが可能となる。

[0037] (缶及び蓋)

本発明の缶は、上述した樹脂被覆金属板を本発明のポリエステル樹脂から成る被覆層が缶内面側となるように、従来公知の成形法により製缶することができるが、特に側面継ぎ目のないシームレス缶であることが好ましいことから、絞り加工、絞り・深絞り加工、絞り・しごき加工、絞り・曲げ伸ばし加工・しごき加工等の手段により製造される。その側壁部は、樹脂被覆金属板の絞り・再絞り加工による曲げ伸ばし或いは更にしごき加工により、樹脂被覆金属板の元厚の20乃至95%、特に30乃至85%の厚みとなるように薄肉化されていることが好ましい。

また本発明の蓋も、上述した樹脂被覆金属板を本発明のポリエステル樹脂から成る被覆層が蓋内面側となるように成形する以外は従来公知の蓋の製法により成形することができる。

また蓋の形状も、内容物注出用開口を形成するためのスコア及び開封用のタブが設けられたイージーオープンエンド等の従来公知の缶蓋とすることもできるし、或い

は上述した樹脂被覆金属板を絞り加工等の手段により成形された、頂板部及びスカート部から成るキャップとすることもできる。

実施例

[0038] 本発明を次の例で説明する。

本発明の特性値は以下の測定法による。

[0039] (1)固有粘度

樹脂約200mg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110°Cで溶解し、ウベローデ型粘度計を用いて30°C比粘度を測定した。固有粘度 $[\eta]$ (dl/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(=0.33)

C :濃度(g/100ml)

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]

[0040] (2)分子量測定

樹脂をHFIP/クロロホルム=3/40(V/V)の溶媒に溶解し、GPCにて測定した。このとき、移動相はクロロホルム、カラム温度は40°C、検出はUV(254nm)で行った。ポリスチレンを基準物質として測定し、重量平均分子量 M_w を得た。

[0041] (3)熔融粘度

東洋精機製作所製キャピログラフにて樹脂の熔融粘度を測定し、樹脂温度260°C、剪断速度 243sec^{-1} における熔融粘度を得た。

[0042] (4)ガラス転移温度

樹脂約5mgを示差走査熱量分析装置(DSC)を用いて窒素雰囲気下で0°Cから300°Cまで10°C/分で昇温し、300°Cで1分間保持した後0°Cまで急冷し、再度300°Cまで10°C/分で測定した。2回目の昇温測定より読みとった温度をガラス転移温度とした。

[0043] (5)結晶化速度

樹脂約10mgを示差走査熱量分析装置(DSC)を用いて測定した。測定はまず、30°C/分の昇温速度にて室温から300°Cまで加熱し、5分間保持した後、185°Cまで

急冷し、保持を開始した。等温保持開始後、結晶化による発熱ピークが観測される。このピークトップ時間の逆数を結晶化速度(sec^{-1})として評価した。このとき測定は窒素雰囲気下で行った。

[0044] (6) 平板デントERV試験

樹脂被覆金属板を225°C3分、205°C2分間熱処理した後、125°C30分のレトルト処理を行い、その樹脂被覆金属板を37°Cに保持された水中に1ヵ月間保存した。その後、5°C、湿潤下にて、厚み3mm、硬度50°Cのシリコンゴムに評価すべ被覆面を接触させて、金属板をはさんだ反対側に直径5/8インチの鋼球を置き、1kgのおもりを40mmから落下させて衝撃張り出し加工を行った。

その後、加工部に6.30Vの電圧をかけたときの電流値で、衝撃加工部の樹脂被覆の割れ程度を評価した。

評価結果は、

○: 平均電流値 $\leq 0.1\text{mA}$

×: 平均電流値 $> 0.1\text{mA}$

で示した。

[0045] (7) 缶デント試験

缶に95°Cで蒸留水を充填後、125°C30分のレトルト処理を行い、37°Cの保温庫内にて1ヵ月経時した缶に対して、5°C雰囲気下において、15°の斜面にむけて、高さ50cmから垂直に落下させて、缶底に衝撃を与えた。衝撃付与後、蒸留水を抜き取り、衝撃加工部に6.30Vの電圧をかけたときの電流値で、缶底の加工部における樹脂被覆の割れ程度を評価した。

評価結果は、

○: 平均電流値 $\leq 3\text{mA}$

×: 平均電流値 $> 3\text{mA}$

で示した。

[0046] (8) 圧延加工後密着性

基材にフィルムとの密着性が比較的低いクロム酸リン酸処理アルミニウム合金(5021材)を用いて、片面が表2に示す樹脂で被覆された樹脂被覆金属板を作成し、圧延

機により相当ひずみ80%になるように圧延を行った。次いで、樹脂被覆面1インチ四方中に10×10マスの切り込みを入れ、切り込み面に工業用強力粘着テープを密着させ、勢いよくテープを剥離したときの金属板上のフィルム残存率(%)で密着性を評価した。

評価結果は、

○:平均フィルム残存率 \geq 50%

×:平均フィルム残存率 $<$ 50%

で示した。

[0047] (9)レトルト耐食性

缶に95°Cで蒸留水を充填後、125°C30分のレトルト処理を行い、室温に戻し蒸留水を抜き取り、評価が金属缶である場合は缶内面、蓋である場合は蓋内面の腐食状態を観察した。

評価結果は、

○:腐食が全く認められない。

×:腐食等の異常が認められる。

で示した。

[0048] (10)レトルトフレーバー性

缶に超純水を充填後、125°C30分のレトルト処理を行い、室温に戻し缶内の水の脂肪族アルデヒド類の溶出量をP&T-GC/MSにて測定した。

評価結果は、

○:脂肪族アルデヒド類の総溶出量 \leq 4ppb

×:脂肪族アルデヒド類の総溶出量 $>$ 4ppb

で示した。

[0049] (実施例1)

2台の押出機および2層Tダイを用いて、下層側の押出機には表1中の樹脂Bと樹脂MをB:M=66.7%:33.3%の割合でブレンドしたものを供給して熔融混練し、表層側の押出機には表1中の樹脂Lを供給して熔融混練し、下層24 μ m、表層4 μ mとなるようにTダイから押し出した。これを冷却ロールにて冷却してフィルムとし、巻

き取ったものをキャストフィルムとした。

つぎに、このキャストフィルムをTFS鋼板(板厚:0.18mm、金属クロム量:120mg/m²、クロム水和酸化物量:15mg/m²)の片面に、もう一方の面には顔料として二酸化チタンを20重量%配合したポリエステル樹脂から成るキャストフィルムを同時に熱ラミネートし、直ちに水冷を行って樹脂被覆金属板を得た。この時、ラミネート前の金属板の温度はポリエステル樹脂の融点より15°C高く設定した。また、ラミネートロール温度は150°C、通板速度は40m/minで行った。

さらに、この樹脂被覆金属板にワックス系潤滑剤を塗布し、直径166mmの円盤を打ち抜き、前述の下層及び表層樹脂被覆面が内面側となるように絞り加工を行い、浅絞りカップを得た。ついで、この浅絞りカップに再絞り・しごき加工を行い、シームレスカップを得た。

このシームレスカップの諸特性は以下の通りであった。

カップ径:66mm

カップ高さ:128mm

元板厚に対する側壁部の厚み:50%

このシームレスカップを常法に従って底成形を行い、ポリエステル樹脂のT_m-10°C、3分の熱処理を行い、カップを冷却後、開口端縁部のトリミング、外面印刷、焼き付け乾燥、ネック加工を行い、350mlのシームレス缶を得た。

[0050] (実施例2)

下層側の押出機に表1中の樹脂Dと樹脂MをD:M=71.0%:29.0%の割合でブレンドして供給して得たキャストフィルムを内面側に用いた以外は、実施例1と同様に樹脂被覆金属板、シームレス缶を得た。

[0051] (実施例3)

下層側の押出機に表1中の樹脂Dと樹脂LをD:L=71.0%:29.0%の割合でブレンドして供給して得たキャストフィルムを内面側に用いた以外は、実施例1と同様に樹脂被覆金属板、シームレス缶を得た。

[0052] (実施例4)

押出コート設備を備えた押出機に表1中の樹脂Eと樹脂MをE:M=71.0%:29.

0%の割合でブレンドして供給し、板厚0.235mmのアルミニウム合金(A5182材)の片面に押出ラミネートし、樹脂の厚さが20 μ mの樹脂被覆金属板を得た。

この際、ラミネート前のアルミニウム合金板の温度を樹脂の融点よりも30 $^{\circ}$ C低く設定した。また、ラミネートロール温度は90 $^{\circ}$ C、通板速度は40m/minとした。

つぎに、この樹脂被覆金属板を樹脂被覆面が蓋の内面側となるように直径68.7mmの蓋を打ち抜き、次いで蓋の外表面側に部分開口型のスコア加工(幅:22mm、スコア残厚:110 μ m、スコア幅:20 μ m)、リベット加工ならびに開封用タブの取り付けを行い、SOT蓋(ステイオンタブ蓋)を作製した。

[0053] (実施例5)

2台の押出機および2層Tダイを用いて、下層側の押出機に表1中の樹脂Eと樹脂MをE:M=50.0%:50.0%の割合でブレンドしたものを供給して熔融混練し、表層側の押出機に表1中の樹脂Lを供給して熔融混練し、下層12 μ m、表層4 μ mとなるようにTダイから押し出した。これを冷却ロールにて冷却して得られたフィルムを巻き取り、キャストフィルムとした。

つぎに、このキャストフィルムをアルミニウム合金板(板厚:0.28mm、A3104材、クロム酸/リン酸表面処理)の片面に、もう一方の面には樹脂Mから成るキャストフィルムを同時に熱ラミネートし、直ちに水冷を行って樹脂被覆金属板を得た。この時、ラミネート前の金属板の温度はポリエステル樹脂の融点より15 $^{\circ}$ C高く設定した。また、ラミネートロール温度は150 $^{\circ}$ C、通板速度は40m/minで行った。

さらに、この樹脂被覆金属板にワックス系潤滑剤を塗布し、直径152mmの円盤を打ち抜き、前述の下層及び表層樹脂被覆面が内面側となるように絞り加工を行い、浅絞りカップを得た。ついで、この浅絞りカップにしごき加工を行い、シームレスカップを得た。

このシームレスカップの諸特性は以下の通りであった。

カップ径:66mm

カップ高さ:127mm

元板厚に対する側壁部の厚み:45%

このシームレスカップを常法に従ってドローイング成形を行い、ポリエステル樹脂のT

m-10°C、3分の熱処理を行い、カップを放冷後、開口端縁部のトリミング、曲面印刷、焼き付け乾燥、ネック加工、フランジ加工等を行い、350mlのシームレス缶を得た。

[0054] (実施例6)

下層側の押出機に表1中の樹脂Cと樹脂LをC:L=80.0%:20.0%の割合でブレンドして供給して得たキャストフィルムを内面側に用いた以外は、実施例1と同様に樹脂被覆金属板、シームレス缶を得た。

[0055] (実施例7)

下層側の押出機に表1中の樹脂Eと樹脂MをE:M=50.0%:49.5%の割合でブレンドし、ビタミンEを0.5%供給して得たキャストフィルムを内面側に用いた以外は、実施例5と同様に樹脂被覆金属板、シームレス缶を得た。

[0056] (比較例1)

下層側の押出機に表1中の樹脂Lを供給して得たキャストフィルムを内面側に用いた以外は、実施例1と同様に樹脂被覆金属板、シームレス缶を得た。

[0057] (比較例2)

下層側の押出機に表1中の樹脂Fを供給して得たキャストフィルムを内面側に用いた以外は、実施例1と同様に樹脂被覆金属板、シームレス缶を得た。

[0058] (比較例3)

下層側の押出機に表1中の樹脂Gを供給した以外は実施例1と同様にキャストフィルムを得た。

[0059] (比較例4)

下層側の押出機に表1中の樹脂Iと樹脂MをI:M=66.7%:33.3%の割合でブレンドし供給して得たキャストフィルムを内面側に用いた以外は、実施例1と同様に樹脂被覆金属板、シームレス缶を得た。

[0060] (比較例5)

下層側の押出機に表1中の樹脂Jと樹脂LをJ:L=66.7%:33.3%の割合でブレンドし供給して得たキャストフィルムを内面側に用いた以外は、実施例1と同様に樹脂被覆金属板、シームレス缶を得た。

[0061] (比較例6)

下層側の押出機に表1中の樹脂Kと樹脂LをK:L=66.7%:33.3%の割合でブレンドし供給して得たキャストフィルムを内面側に用いた以外は、実施例1と同様に樹脂被覆金属板、シームレス缶を得た。

[0062] (比較例7)

下層側の押出機に表1中の樹脂Hを供給した以外は実施例1と同様にキャストフィルムを得た。

[0063] (比較例8)

下層側の押出機に表1中の樹脂Aを供給して得たキャストフィルムを内面側に用いた以外は、実施例1と同様に樹脂被覆金属板、シームレス缶を得た。

[0064] [表1]

	ダイマー酸 量[mo l%]	イソフタル 酸量[mo l%]	ダイマー酸中の脂 肪族ダイマー酸の 含有割合 [mo l%]	脂肪族ダイマー酸 と脂環族ダイマー 酸のモル比	ダイマー酸の 水添の有無	固有粘度 [dl/g]	分子量Mw	熔融粘度 [po lse]	ガラス転移 温度[°C]	結晶化速度 [sec-1]
樹脂A	5.0	10.0	23	1:2.8	有	1.12	127000	10100	47	0.001以下
樹脂B	7.5	7.5	23	1:2.8	有	1.15	125000	10500	40	0.001以下
樹脂C	7.5	0.0	23	1:2.8	有	1.17	123000	10800	41	0.020
樹脂D	7.0	6.0	23	1:2.8	有	1.00	100000	8300	45	0.001以下
樹脂E	7.0	12.0	23	1:2.8	有	0.98	106000	7700	44	0.001以下
樹脂F	1.0	5.0	23	1:2.8	有	1.09	117000	11100	68	0.001
樹脂G	12.0	5.0	23	1:2.8	有	0.77	87000	1300	24	0.001
樹脂H	5.0	5.0	23	1:2.8	有	0.83	68000	4700	49	0.001
樹脂I	7.5	7.5	13	1:5.8	有	1.06	136000	8000	41	0.001以下
樹脂J	7.5	0.0	13	1:5.8	部分	1.14	139000	8000	40	0.021
樹脂K	7.5	0.0	13	1:5.8	無	1.19	149000	9500	39	0.018
樹脂L	0.0	5.0	-	-	-	0.90	77000	9000	78	0.003
樹脂M	0.0	15.0	-	-	-	0.90	77000	9800	74	0.001以下

[0065] [表2]

	下層成分	ダイマール酸量 [mol%]	イソフタル酸量 [mol%]	製膜性	分子量Mw	ガラス転移温度 [°C]	結晶化速度 [sec-1]	基材	成形	耐デント性 (平板)	耐デント性 (缶)	密着性	耐食性	フラーバー性
実施例 1	樹脂 B : 66.7% 樹脂 M : 33.3%	5.0	10.0	良好	95000	48	0.001以下	TFS	缶	○	○	○	○	○
実施例 2	樹脂 D : 71.0% 樹脂 M : 29.0%	5.0	8.6	良好	79000	48	0.001以下	TFS	缶	○	○	○	○	○
実施例 3	樹脂 D : 71.0% 樹脂 L : 29.0%	5.0	5.7	良好	76000	49	0.001	TFS	缶	○	○	○	○	○
実施例 4	樹脂 E : 71.0% 樹脂 M : 29.0%	5.0	12.9	良好	82000	48	0.001以下	Al	蓋	○	○	○	○	○
実施例 5	樹脂 E : 50.0% 樹脂 M : 50.0%	3.5	13.5	良好	78000	54	0.001以下	Al	缶	○	○	○	○	○
実施例 6	樹脂 C : 80% 樹脂 L : 20%	6.0	1.0	良好	72000	46	0.005	TFS	缶	○	○	○	○	○
実施例 7	樹脂 E : 50.0% 樹脂 M : 49.5% ピタミン E : 0.5%	3.5	13.5	良好	78000	55	0.001以下	Al	缶	○	○	○	○	○

[0066] [表3]

	下層成分	ダイマー酸量 [mol%]	イソフタル酸量 [mol%]	親膜性	分子量 M _w	ガラス転移温度 [°C]	結晶化速度 [sec ⁻¹]	基材	成形	耐デント性 (平板)	耐デント性 (缶)	密着性	耐食性	フレーザーバー性
比較例 1	樹脂 L : 100%	0.0	5.0	良好	67000	73	0.001	TFS	缶	×	×	○	×	○
比較例 2	樹脂 F : 100%	1.0	5.0	良好	78000	68	0.001	TFS	缶	×	×	○	×	○
比較例 3	樹脂 G : 100%	12.0	5.0	不良	57000	24	0.001	-	-	-	-	-	-	-
比較例 4	樹脂 I : 66.7% 樹脂 M : 33.3%	5.0	10.0	良好	100000	48	0.001以下	TFS	缶	○	○	○	○	×
比較例 5	樹脂 J : 66.7% 樹脂 L : 33.3%	5.0	1.7	良好	102000	49	0.011	TFS	缶	○	×	×	×	×
比較例 6	樹脂 K : 66.7% 樹脂 L : 33.3%	5.0	1.7	良好	105000	49	0.012	TFS	缶	×	×	×	×	×
比較例 7	樹脂 H : 100%	5.0	5.0	不良	58000	49	0.001	-	-	-	-	-	-	-
比較例 8	樹脂 A : 100%	5.0	10.0	良好	104000	47	0.001以下	TFS	缶	×	×	○	○	○

[0067] 表2に示すように、実施例1～7において製膜性は良好であり、これを被覆した樹脂被覆金属板は平板デントERV試験における耐デント性、および圧延加工後の樹脂密着性に優れ、さらにこの樹脂被覆金属板を成形して得られるシームレス缶、缶蓋は耐デント性、耐食性及びフレーバー性に優れていることは明らかである。

一方、表3から明らかなように比較例1、2は耐デント性及び耐食性が劣り、比較例4～6はフレーバー性が劣り、比較例8は耐デント性が劣ることが明らかである。また、比較例3、7においては、製膜性が著しく劣り、その後の評価に進むことができなかった。

請求の範囲

- [1] テレフタル酸を主体とし、イソフタル酸1～15モル%及びダイマー酸2～10モル%を含有する酸成分と、エチレングリコールを主体とするアルコール成分から成る金属板被覆用ポリエステル樹脂であって、前記ダイマー酸が脂肪族ダイマー酸を20モル%以上含有し、且つ脂肪族ダイマー酸と脂環族ダイマー酸のモル比が1:1～1:5の範囲であることを特徴とする金属板被覆用ポリエステル樹脂。
- [2] 前記ダイマー酸が、完全水添品である請求項1記載の金属板被覆用ポリエステル樹脂。
- [3] ガラス転移温度が30～70°Cの範囲、及び185°Cにおける結晶化速度が 0.014sec^{-1} 以下である請求項1記載の金属板被覆用ポリエステル樹脂。
- [4] 重量平均分子量(Mw)が70000～160000の範囲にある請求項1記載の金属板被覆用ポリエステル樹脂。
- [5] テレフタル酸を主体とし、イソフタル酸及びダイマー酸を含有する酸成分と、エチレングリコールを主体とするアルコール成分を共重合する工程(I)、テレフタル酸を主体とし、イソフタル酸を含有する酸成分と、エチレングリコールを主体とするアルコール成分を共重合する工程(II)、次いで、前記工程(I)及び(II)により得られたコポリマーをブレンドして成ることを特徴とする、請求項1記載の金属板被覆用ポリエステル樹脂の製造方法。
- [6] 前記ダイマー酸が、脂肪族ダイマー酸を20モル%以上含有し、且つ脂肪族ダイマー酸と脂環族ダイマー酸のモル比が1:1～1:5の範囲である請求項5記載の金属板被覆用ポリエステル樹脂の製造方法。
- [7] 請求項1記載のポリエステル樹脂から成ることを特徴とする金属板被覆用ポリエステルフィルム。
- [8] 請求項1記載のポリエステル樹脂からなる被覆を有することを特徴とする樹脂被覆金属板。
- [9] 前記ポリエステル樹脂から成る被覆を下層として、上層としてイソフタル酸を共重合成分として含有するポリエチレンテレフタレートから成る層が形成されている請求項7記載の樹脂被覆金属板。

- [10] 請求項8記載の樹脂被覆金属板から成ることを特徴とする金属缶。
- [11] 請求項9記載の樹脂被覆金属板から成ることを特徴とする金属缶。
- [12] 請求項8記載の樹脂被覆金属板から成ることを特徴とする蓋。
- [13] 請求項8記載の樹脂被覆金属板から成ることを特徴とする蓋。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/054885

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G63/183(2006.01) i, B32B15/09(2006.01) i, B65D8/16(2006.01) i, B65D65/40(2006.01) i, C08L67/02(2006.01) i

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)
C08G63/00-63/91, B32B15/09, B65D8/16, B65D65/40, C08L67/00-67/08

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	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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	WO 2006/088212 A1 (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 24 August, 2006 (24.08.06), Claims; page 5, line 10 to page 10, line 1; examples & EP 1849813 A1	1-13
A	JP 2001-347605 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 18 December, 2001 (18.12.01), Claims; Par. Nos. [0013] to [0017]; examples (Family: none)	1-13
A	JP 2006-265325 A (Toray Industries, Inc.), 05 October, 2006 (05.10.06), Claims; Par. Nos. [0013] to [0025]; examples (Family: none)	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 10 April, 2008 (10.04.08)	Date of mailing of the international search report 22 April, 2008 (22.04.08)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/054885

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-329056 A (Toyobo Co., Ltd.), 27 November, 2001 (27.11.01), Claims; Par. Nos. [0013] to [0016]; examples (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G63/183(2006.01)i, B32B15/09(2006.01)i, B65D8/16(2006.01)i, B65D65/40(2006.01)i, C08L67/02(2006.01)i

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 (IPC))

Int.Cl. C08G63/00-63/91, B32B15/09, B65D8/16, B65D65/40, C08L67/00-67/08

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008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 請求の範囲の番号
X	WO 2006/088212 A1 (東洋製罐株式会社) 2006.08.24, 特許請求の範囲, 第5頁第10行-第10頁第1行, 実施例 & EP 1849813 A1	1-13
A	JP 2001-347605 A (東洋製罐株式会社) 2001.12.18, 特許請求の範囲, 段落【0013】-【0017】, 実施例 (ファミリーなし)	1-13

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、一般的な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

10.04.2008

国際調査報告の発送日

22.04.2008

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 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)	4 J	9 5 5 2
藤本 保		
電話番号 03-3581-1101 内線 3457		

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 請求の範囲の番号
A	JP 2006-265325 A (東レ株式会社) 2006. 10. 05, 特許請求の範囲, 段落【0013】 - 【0025】, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 13
A	JP 2001-329056 A (東洋紡績株式会社) 2001. 11. 27, 特許請求の範囲, 段落【0013】 - 【0016】, 実施例 (ファミリーなし)	1 - 13