(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5347343号
(P5347343)

(45)発行日　平成25年11月20日(2013.11.20)　(24)登録日　平成25年8月30日(2013.8.30)

| (51)Int.Cl. | | F I | | |
|---|---|---|---|---|
| B32B 15/09 | (2006.01) | B32B | 15/08 | 104A |
| B65D 65/40 | (2006.01) | B65D | 65/40 | D |
| B65D 8/00 | (2006.01) | B65D | 8/00 | A |
| B65D 8/16 | (2006.01) | B65D | 8/16 | |
| B65D 8/04 | (2006.01) | B65D | 8/04 | G |

請求項の数 5　(全 19 頁)

(21)出願番号　特願2008-154773 (P2008-154773)
(22)出願日　平成20年6月13日 (2008.6.13)
(65)公開番号　特開2009-298010 (P2009-298010A)
(43)公開日　平成21年12月24日 (2009.12.24)
審査請求日　平成23年1月28日 (2011.1.28)

(73)特許権者　000001258
ＪＦＥ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
(74)代理人　100126701
弁理士　井上　茂
(74)代理人　100130834
弁理士　森　和弘
(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　ＪＦＥスチール株式会社内
(72)発明者　安江　良彦
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

最終頁に続く

(54)【発明の名称】容器用ポリエステル樹脂被覆金属板

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ポリエステルを主成分とする樹脂層を金属板の両面に有する容器用樹脂被覆金属板であって、該金属板を容器成形した後に容器外面側になる樹脂層は、複層構造のポリエステル樹脂層からなり、該ポリエステル樹脂層のうちの、金属板の上層に形成される密着層は、ブロックフリーイソシアネート化合物を含有し、該ブロックフリーイソシアネート化合物中に含まれるＮＣＯ基のモル数が、前記密着層を形成するポリエステル樹脂層に含まれるＯＨ基のモル数の５．２倍以上１５．０倍以下であることを特徴とする容器用ポリエステル樹脂被覆金属板。

【請求項２】

前記複層構造のポリエステル樹脂層のうちの、前記密着層の上層を形成するポリエステル樹脂層の残存配向度は、２％～３０％であることを特徴とする請求項１に記載の容器用ポリエステル樹脂被覆金属板。

【請求項３】

前記密着層の膜厚が、０．１μm以上３．０μm以下であることを特徴とする請求項１または２に記載の容器用ポリエステル樹脂被覆金属板。

【請求項４】

前記密着層中に着色剤を含むことを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の容器用ポリエステル樹脂被覆金属板。

【請求項５】

前記密着層の上層を形成するポリエステル樹脂層はポリエステルフィルムから形成され、該ポリエステルフィルムは、ポリエステルの構成単位の93質量％以上がエチレンテレフタレート単位及び／またはエチレンナフタレート単位であり、かつ、面積換算平均粒子径が0.005～5.0μｍであり、式（１）に示される相対標準偏差が0.5以下であり、粒子の長径／短径比が1.0～1.2で、モース硬度が7未満である粒子を0.005～10質量％含有することを特徴とする請求項1～４のいずれかに記載の容器用ポリエステル樹脂被覆金属板。

【数１】

$$\sigma = \left(\sum_{i=1}^{n} (Di-D)^2/n\right)^{1/2}/D$$

$$D = \sum_{i=1}^{n} Di/n$$

ただし、σ：相対標準偏差
D：数平均粒子径（μｍ）
Di：粒子径（μｍ）
ｎ：粒子個数（個）

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、例えば、食品缶詰の缶胴及び蓋等に用いられる容器用ポリエステル樹脂被覆金属板に関するものである。

【背景技術】

【０００２】

従来、食缶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）、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、塗装が施されていた。しかし、この塗装を施す工程は、焼き付け処理が煩雑であるばかりでなく、多大な処理時間を要し、さらには多量の溶剤を排出するという問題を抱えていた。

【０００３】

そこで、これらの問題を解決するため、塗装鋼板に替わり、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フィルムラミネート金属板が開発され、現在、食品缶詰用素材として工業的に用いられている。

【０００４】

食品缶詰用素材には、加工性、密着性などの基本特性のほか、２ピース缶用途であれば、深絞り成形性、加工・レトルト後密着性や耐食性、耐衝撃性など、多様な機能が求められる。

フィルムラミネート金属板を多機能化する方法としては、（1）フィルム内に、付加したい機能を有する改質剤を加え、フィルムそのものを多機能化する方法、（2）フィルムは改質せず、フィルム表面に、付加したい機能を有する改質剤もしくは改質剤を含む樹脂を、コーティングする方法、のいずれかが選択される。

【０００５】

上記（１）のフィルムに直接、改質剤を添加する方法は、一定の機能を有するフィルムを大量に生産する場合には、生産効率が高く、収益性の高い方法である。しかし、食品缶詰用途では、缶がバラエティに富み、缶の種類毎に、求められる機能が異なるため、この方法は適切でない。なぜならば、フィルムに付与する機能を変更する毎に、樹脂の押し出し装置や、キャスティングドラム、冷却ロールなどの洗浄が必要であるため、ラインを長時間停止しなければならず、生産効率が著しく低下してしまうためである。

一方、上記（２）のフィルムの表面に、改質剤を含む樹脂をコーティングする方法は、付加機能の変更が容易であるため、食品缶詰の多様なニーズに対応できる。改質剤を含むコ

ーティング液の入ったタンクを、洗浄・交換することで、すばやく機能変更に対応できるからである。

【０００６】

このようなフィルム表面に、改質剤を含む樹脂をコーティングする方法としては、例えば、特許文献1の技術が提案されている。特許文献１は、エポキシ樹脂を主成分とし、メラミン樹脂、ブロックイソシアネート化合物、着色剤を含む樹脂層を、金属板とフィルムとの間に形成したものである。

しかしながら、エポキシ樹脂は、反応性に富み、金属板との密着性に優れるものの、深絞り成形性が劣るという欠点があるため、２ピース缶用素材として使用可能なフィルムを得ることはできない。特許文献１の樹脂被覆金属板を深絞り缶（ＤＲＤ缶）に成形しようとしても、缶高さ方向の伸び変形にエポキシ樹脂が追随することができず素材の変形を拘束してしまい、絞り工程で素材が破断してしまう。

【０００７】

密着性向上を目的として、フィルムに樹脂コーティングを行う技術が、特許文献2～5に記載されている。ポリエステル樹脂とエポキシ樹脂の複合系、もしくはエポキシ樹脂を主成分とする構成であるため、特許文献1に記載の技術と同様、深絞り成形性に難があり、２ピース缶用途には適用できるものではない。また、特許文献２～５に記載されている実施例の中には製缶加工性や深絞り成形性を評価した例が開示されていないことからも、これらの技術が、深絞り加工が要求される２ピース缶用途を考慮していないことが明らかである。

【特許文献１】特開2007－185915号公報

【特許文献２】特開平4－266984号公報

【特許文献３】特開平8－199147号公報

【特許文献４】特開平10－183095号公報

【特許文献５】特開2002－206079号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

本発明は、かかる事情に鑑み、食品缶詰素材に要求される多くの特性に対応可能な、容器用ポリエステル樹脂被覆金属板を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

本発明者らが、課題解決のため鋭意検討した結果、以下の知見を得た。

特定の樹脂構成からなるポリエステル樹脂層を金属板との密着層とし、さらに、密着層の上層にポリエステルフィルムを積層することで、優れた加工性・密着性などの基本特性に加え、深絞り成形性や加工・レトルト後密着性、レトルト処理による樹脂の色調変化（以後、レトルト白化現象と称す）の抑制など、多くの機能を有する容器用ポリエステル樹脂被覆金属板を得ることができる。

【００１０】

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。

［１］ポリエステルを主成分とする樹脂層を金属板の両面に有する容器用樹脂被覆金属板であって、該金属板を容器成形した後に容器外面側になる樹脂層は、複層構造のポリエステル樹脂層からなり、該ポリエステル樹脂層のうちの、金属板の上層に形成される密着層は、ブロックフリーイソシアネート化合物を含有し、該ブロックフリーイソシアネート化合物中に含まれるＮＣＯ基のモル数が、前記密着層を形成するポリエステル樹脂層に含まれるＯＨ基のモル数の０．５倍以上１５．０倍以下であることを特徴とする容器用ポリエステル樹脂被覆金属板。

［２］前記［１］において、前記複層構造のポリエステル樹脂層のうちの、前記密着層の上層を形成するポリエステル樹脂層の残存配向度は、２％～３０％であることを特徴とする容器用ポリエステル樹脂被覆金属板。

［３］前記［１］または［２］において、前記密着層の膜厚が、０．１μｍ以上３．０μｍ以下であることを特徴とする容器用ポリエステル樹脂被覆金属板。
［４］前記［１］～［３］のいずれかにおいて、前記密着層中に着色剤を含むことを特徴とする容器用ポリエステル樹脂被覆金属板。
［５］前記［１］～［４］のいずれかにおいて、前記密着層の上層を形成するポリエステル樹脂層はポリエステルフィルムから形成され、該ポリエステルフィルムは、ポリエステルの構成単位の93質量％以上がエチレンテレフタレート単位及び／またはエチレンナフタレート単位であり、かつ、面積換算平均粒子径が0.005～5.0μｍであり、式（１）に示される相対標準偏差が0.5以下であり、粒子の長径／短径比が1.0～1.2で、モース硬度が7未満である粒子を0.005～10質量％含有することを特徴とする容器用ポリエステル樹脂被覆金属板。

【００１１】
【数１】

$$\sigma = \left(\sum_{i=1}^{n} (Di-D)^2/n\right)^{1/2}/D$$

$$D = \sum_{i=1}^{n} Di/n$$

ただし、σ：相対標準偏差
D：数平均粒子径（μｍ）
Di：粒子径（μｍ）
n：粒子個数（個）

【発明の効果】
【００１２】
本発明によれば、食品缶詰素材に要求される多くの特性に対応可能な、容器用ポリエステル樹脂被覆金属板が得られる。
そして、食品缶詰に要求される多くの機能を容易に付加できる新たな容器用ポリエステル樹脂被覆金属板として、産業上有益な発明である。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１３】
以下、本発明の容器用ポリエステル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。
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（以下、ＴＦＳと称す）等が最適である。
ＴＦＳ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Ｃｒ換算で、金属クロム層は７０～２００ｍｇ／ｍ$^2$、クロム水酸化物層は１０～３０ｍｇ／ｍ$^2$の範囲とすることが望ましい。
【００１４】
そして、本発明では上記金属板の両面にポリエステルを主成分とする樹脂層を被覆し容器用ポリエステル樹脂被覆金属板とする。ポリエステルを主成分とする樹脂層とは、ポリエステルを５０質量％以上１００質量％以下含む樹脂であり、ポリエステル以外の樹脂を含む場合には、ポリオレフィンなどの樹脂を含有することができる。
【００１５】
次いで、金属板の両面に被覆するポリエステルを主成分とする樹脂層について説明する。
まず、金属板を容器成形した後に容器外面側になる樹脂層について説明する。

容器外面側になる樹脂層は、複層構造のポリエステル樹脂層からなる。
そして、ポリエステル樹脂層のうちの、金属板の上層に形成する密着層は、ポリエステルを主成分とする樹脂層からなり、ブロックフリーイソシアネート化合物を含有し、ブロックフリーイソシアネート化合物中に含まれるＮＣＯ基のモル数が、前記密着層中のポリエステル樹脂層に含まれるＯＨ基のモル数の０．５倍以上１５．０倍以下である。

【００１６】

ポリエステル樹脂層の組成としては、カルボン酸成分としてテレフタル酸、グリコール成分としてエチレングリコールよりなるポリエチレンテレフタレートに代表されるが、他のカルボン酸成分としてイソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸等と、また他のグリコール成分としてジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等と成分を置き換えた共重合樹脂等も含まれる。酸成分として、テレフタル酸は、機械的強度、耐熱性、化学的耐性などから必須であるが、更に、イソフタル酸と共重合させることで、柔軟性、引き裂き強度などが向上する。イソフタル酸成分を、１０．０ｍｏｌ％以上６０．０ｍｏｌ％以下の範囲でテレフタル酸成分と共重合させることで、深絞り成形性、加工後密着性を向上させるよう機能するため、好適である。グリコール成分としては、エチレングリコール、プロパンジオールなどの柔軟性に優れる低Ｔｇ（Ｔｇ＝ガラス転移温度）成分と、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノールなどの環構造を有する剛直な高Ｔｇ成分とを共重合させることが望ましい。強度と柔軟性をバランスできるためである。好適な例としては、酸成分がイソフタル酸１０～３０ｍｏｌ％、テレフタル酸７０～９０ｍｏｌ％で構成され、グリコール成分がエチレングリコール３０～５０ｍｏｌ％、プロパンジオール５０～７０ｍｏｌ％で構成されるポリエステル樹脂を挙げることができる。

【００１７】

密着層に含有するイソシアネート化合物として、本発明では、ブロックフリーイソシアネートを適用する。ブロック化剤を用いないことで、フリーのイソシアネート基は、ポリエステル樹脂の末端の官能基や、基材であるポリエステルフィルムの表面の官能基と、速やかに反応することができる。これにより、熱融着ラミネート法などの、極めて短時間（1秒未満）の熱処理においても、イソシアネート架橋反応による高分子化が可能となる。そして、密着層の強度と加工性を大幅に向上させるとともに、基材フィルムとの強固な密着性を得ることができる。適用するイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、キシリレンイソシアネートなどが挙げられ、中でも、キシリレンイソシアネート化合物が、密着性、耐久性などの観点から、最も好適である。

【００１８】

また、イソシアネート架橋反応によって分子鎖の三次元ネットワークが形成されるため、レトルト白化を効果的に抑制することができる。レトルト白化とは、レトルト殺菌処理中に、樹脂層そのものが白く濁ったように変色する現象であり、缶外面の意匠性を損なわせるため、消費者の購買意欲を減退させうる大きな問題である。発明者らが鋭意検討した結果、缶体を被覆する樹脂層内に水蒸気が浸透することによって、樹脂層の界面及び界面近傍に液胞が形成され、液胞部で光が散乱することが原因であることを新たに見出した。したがって、特性改善のためには、樹脂層の界面及び界面近傍での液胞形成を抑制することが重要である。

【００１９】

樹脂中に侵入した水蒸気は、樹脂中を拡散し、金属板との界面まで到達する。レトルト処理の開始直後は、缶内に充填された内容物が常温に近い状態にあるため、缶の外部か羅内部にかけて温度勾配が生ずる。即ち、樹脂中を拡散する水蒸気は、金属板に近づくにつれて冷却されることになり、該界面及び界面近傍で液化し、凝縮水となって液胞を形成する。液胞がレトルト処理後も界面及び界面近傍に残留することで、光の散乱を招き、樹脂表面が白濁してみえることとなる。したがって、レトルト白化を抑制するためには、界面及び界面近傍における液胞の形成を抑止すればよい。

発明者らが白化現象を鋭意検討した結果、上記イソシアネート架橋反応によるポリエステル分子鎖のネットワークを形成することで、液胞の形成を抑制できることを見出した。ポリエステル分子鎖のネットワークが、水蒸気が界面へ到達するのを抑制するとともに、界面及び界面近傍の樹脂強度及び弾性率が上昇することで、液胞の形成及び成長を抑制することが可能となる。

【００２０】

ここで、ブロックフリーイソシアネート化合物中に含まれるＮＣＯ基（イソシアネート基）のモル数は、密着層を形成するポリエステル樹脂層に含まれるＯＨ基のモル数の０．５倍以上とする必要がある。０．５倍未満のモル数であると、ポリエステル樹脂の末端官能基との架橋反応、もしくはポリエステルフィルム表面の官能基との架橋反応のいずれかが不十分となり、製缶加工時に、フィルムが剥離したり、素材が断裂してしまう場合がある。また、ネットワークの形成が不十分なため、レトルト白化を抑制することもできない。

【００２１】

一方、ＮＣＯ基のモル数の上限としては、ポリエステル樹脂層に含まれるＯＨ基のモル数に対し、１５．０倍以下とする必要がある。１５．０倍を超える場合、ポリエステル樹脂層の耐水性が低下してしまうため、レトルト処理時等にフィルムが缶から剥離してしまうおそれがあるためである。なお、より好ましくは、５．０倍以上１０．０倍以下の範囲であり、効果的にレトルト処理時のフィルム剥離を抑制することができる。

【００２２】

密着層を形成するポリエステルの熱物性としては、ガラス転移点を５０℃以上８５℃以下の範囲に、軟化点を１００℃以上２００℃以下の範囲であることが望ましい。
樹脂被覆金属板が保管・運搬される際には４０℃程度の温度で長時間保持される可能性があるため、ガラス転移点は５０℃以上であることが必要である。一方、ガラス転移点の上限は85℃に規定する。ガラス転移点が85℃を超えるポリエステルポリマーは、軟化点が上昇してしまい、本発明で規定する軟化点２００℃以下の範囲を維持し難くなるためである。

【００２３】

また、食缶用のレトルト殺菌処理は、１００℃以上の高温で１時間以上に及ぶことがあり、１００℃以上の温度域で耐熱性を有することが求められる。よって、ＪＩＳ　Ｋ２４２５に定める軟化点を１００℃以上、望ましくは１５０℃以上に規定する必要がある。一方、軟化点の上限は、２００℃に規定する。軟化点が２００℃超となると、樹脂の熱流動性が低下してしまい、金属板とのラミネート時や、製缶加工時などの工程で、樹脂の柔軟性が不足することになる。ラミネート時の柔軟性不足は金属板との密着性に影響を及ぼし、製缶加工時の柔軟性不足は缶高さ方向への伸び変形を抑制し、缶胴部を破裂させる原因となる。

【００２４】

密着層を形成するポリエステル樹脂の質量平均分子量は、１００００以上４００００以下が好ましい。望ましくは、１５０００～２００００の範囲である。このような範囲の質量平均分子量を有するポリエステル樹脂は、加工性と強度のバランスに優れ、深絞り成形性及び成形加工後の密着性が良好となる。分子量１００００以上とすることで樹脂の強度がアップし、深絞り成形時に樹脂が断裂することなく変形に追随する。その後のレトルト処理においても、上層に形成したフィルムの熱収縮に対抗して、トリム端等からのデラミを抑制することができる。また、製缶後の耐衝撃性についても、欠陥の発生を抑制し、良好な性能を得ることができようになる。一方、分子量が４００００超となると、樹脂の強度が過大となり、逆に柔軟性を損なうおそれがある。４００００以下とすることで、強度と柔軟性のバランスを維持することができる。

【００２５】

密着層を形成するポリエステル樹脂層の金属板への付着量は、０．１μm以上３．０μm以下の範囲に規定するのが好ましい。０．１μm未満では、金属板表面を均一に被覆する

ことができず、膜厚が不均一になってしまう場合がある。改質剤を添加した場合は、改質剤の付着量が変動することとなり、安定した機能を得ることができず、不適である。一方、３．０μm超とすると、樹脂の凝集力が不十分となり、樹脂層の強度が低下してしまう場合がある。その結果、製缶加工時に、樹脂層が凝集破壊してフィルムが剥離し、そこを起点に缶胴部が断裂してしまうこととなる。よって、付着量は、０．１μm以上３．０μm以下の範囲であることが好ましく、更に好ましくは、０．５μm以上２．５μmの範囲である。

【００２６】

密着層の耐水性を更に向上させるためには、脂肪酸由来の疎水性ポリオール樹脂を５ＰＨＲ以上２０ＰＨＲ以下の範囲で含むことが好ましい。疎水性ポリオール樹脂としては、ダイマー酸系ポリオール、ポリジエン系ポリオール、ポリイソプレン系ポリオール等が挙げられる。中でも、長鎖アルキル基の炭素数20～50のものを適用することで、エステル結合部を水から遮蔽し、レトルト処理等の湿潤環境下におけるフィルム剥離を効果的に防止することができる。

【００２７】

疎水性ポリオール樹脂の添加量は５ＰＨＲ以上２０ＰＨＲ以下であることが望ましい。５ＰＨＲ未満では、十分な耐水性を得ることができず、２０ＰＨＲ超となると、ポリエステル樹脂の表面自由エネルギーが過度に低下するため、ポリエステルフィルム及び金属板との密着性が阻害されてしまう場合がある。５ＰＨＲ以上２０ＰＨＲ以下の範囲に規定することで、耐水性及び密着性の両立が可能となる。更に好ましくは、７ＰＨＲ以上１５ＰＨＲ以下の範囲である。

【００２８】

また、疎水性を阻害しない範囲で、ポリエステルポリオールを添加することができる。この場合、疎水性ポリオールとして、全ポリオール質量の５０％以上の範囲が好適である。ポリエステルポリオールとしては、１、６ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール成分と、マレイン酸、アジピン酸、オレイン酸、これらのダイマー酸等のエステルを用いることができる。特に好ましくは、オレイン酸のダイマー酸を用いたポリエステルポリオールである。

【００２９】

更に、密着層中に、染料、顔料などの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。例えば、黒色顔料として、カーボンブラックを添加することで、下地の金属色を隠蔽するとともに、黒色のもつ高級感を食品缶詰に付与することができる。カーボンブラックの添加量は、５ＰＨＲ以上４０ＰＨＲ以下が望ましい。５ＰＨＲ未満では黒色度が不十分であるとともに下地金属の色調が隠蔽できず、高級感のある意匠性を付与できない場合がある。一方、４０ＰＨＲ超としても、黒色度は変化しないため意匠性の改善効果は得られないばかりか、ポリエステル樹脂の構造が脆弱となるため、製缶加工時に樹脂層が容易に破壊してしまう場合がある。添加量を５ＰＨＲ以上４０ＰＨＲ以下の範囲とすることで、意匠性と他の要求特性との両立が可能となる。

カーボンブラックの粒子径としては、５～５０ｎｍの範囲のものを使用できるが、ポリエステル樹脂中での分散性や発色性を考慮すると、５～３０ｎｍの範囲が好適である。

【００３０】

黒色顔料以外にも、白色顔料を添加することで下地の金属光沢を隠蔽するとともに、印刷面を鮮映化することができ、良好な外観を得ることができる。添加する顔料としては、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、係る観点からは、二酸化チタンなどの無機系顔料を使用できる。着色力が強く、展延性にも富むため、容器成形後も良好な意匠性を確保できるので好適である。二酸化チタンの添加量は、対象樹脂層に対して、５～３０質量％であることが望ましい。５質量％以上であれば、充分な白色度が得られ、良好な意匠性が確保できる。一方、３０質量％を超えて添加しても、白色度が飽和するため、経済上の理由で３０質量％以下とすることが望ましい。より好ましくは、１０～２０質量％の範囲である。なお、着色剤の添加量とは、着色剤を添加した樹脂層に対する割

合である。
【００３１】
容器表面に光輝色を望む場合には、アゾ系顔料の使用も好適である。透明性に優れながら着色力が強く、展延性に富むため、容器成形後も光輝色のある外観が得られる。本発明で使用できるアゾ系顔料としては、カラーインデックス（C.I.登録の名称）が、ピグメントイエロー１２、１３、１４、１６、１７、５５、８１、８３、１３９、１８０、１８１のうちの少なくとも１種類を挙げることができる。特に、色調（光輝色）の鮮映性、レトルト殺菌処理環境での耐ブリーディング性（顔料がフィルム表面に析出する現象に対する抑制能）などの観点から、分子量が大きく、ＰＥＴ樹脂への溶解性が乏しい顔料が望ましい。例えば、分子利用が７００以上の、ベンズイミダゾロン構造を有するC.I.ピグメントイエロー１８０がより好ましく用いられる。
アゾ系顔料の添加量は、対象樹脂層に対して、１０～４０ＰＨＲとすることが望ましい。添加量が１０ＰＨＲ以上であれば、発色に優れるので好適である。４０ＰＨＲ以下の方が、透明度が高くなり光輝性に富んだ色調となる。
【００３２】
密着層中に、腐食抑制剤を５ＰＨＲ以上添加することで、樹脂層に欠陥が生じて金属板表面が露出した場合でも、金属の溶出を抑制することができる。腐食抑制剤としては、還元作用を有するアスコルビン酸、トコフェノール、カロテノイドなどの食品安全性が確認されている物質を使用することができる。これらの物質は、樹脂欠陥部において、自身が優先的に酸化することで、金属のアノード溶解を抑制する効果がある。
【００３３】
次に、密着層の上層に形成するポリエステル樹脂層について説明する。
レトルト白化を抑制する技術として、密着層の上層に形成するポリエステル樹脂層の残存配向度を、2%～30%の範囲に制御することも有効である。なお、ここでいう残存配向度とは、Ｘ線回折法により求められた値であって、以下により定義されるものとする。
（1）ラミネート前の配向ポリエステル樹脂（もしくは配向ポリエステルフィルム）及びラミネート後の該樹脂（もしくは該フィルム）について、Ｘ線回折強度を２θ＝20～30°の範囲で測定する。
（2）2θ＝20°、2θ＝30°におけるＸ線回折強度を直線で結びベースラインとする。
（3）2θ＝22～28°近辺にあらわれる最も高いピークの高さをベースラインより測定する。
（4）ラミネート前のフィルムの最も高いピークの高さをＰ１、ラミネート後のフィルムの最も高いピークをＰ２とした時、Ｐ２/Ｐ１×１００を残存配向度（%）とする。
【００３４】
本発明者らが鋭意検討した結果、残存配向度を上昇に伴い、樹脂層内部を透過する水蒸気量が低下することを見出した。残存配向度を2%以上とすることで、金属板との界面に到達する水蒸気量が低減し、前述のイソシアネート添加効果とあわせ、レトルト白化を完全に抑制することができる。残存配向度の上昇とともに、透過水蒸気量は減少傾向となり、耐レトルト白化性は良好となるが、一方、樹脂の柔軟性・伸び特性は、低下する。残存配向度が30%超となると、製缶加工への追随が不十分となり、フィルムの剥離や素材の断裂が生じてしまう。残存配向度を2%～30%の範囲に調整することで、耐レトルト白化性と樹脂の柔軟性、成形性を両立することができる。
【００３５】
また、密着層の上層に形成するポリエステル樹脂層としては、ポリエステルフィルムであることが望ましい。ポリエステルフィルムは、製缶工程での摩耗粉の発生を抑制する点から、エチレンテレフタレート及び／またはエチレンナフタレートを主たる構成成分とすることが望ましい。すなわち、エチレンテレフタレート及び／またはエチレンナフタレートを主たる構成成分とするポリエステルとは、ポリエステルの構成単位の９３質量%以上がエチレンテレフタレート単位及び／またはエチレンナフタレート単位であるポリエステルである。さらに好ましくは９５質量%以上である。金属缶に飲料を長期充填しても味特

性が良好であるので望ましい。
一方、上記特性を損ねない範囲で他のジカルボン酸成分、グリコール成分を共重合してもよく、ジカルボン酸成分としては、例えば、ジフェニルカルボン酸、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肪族ジカルボン酸、ｐ－オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等を挙げることができる。
一方、グリコール成分としては、例えばエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、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指環族グリコール、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、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。なお、これらのジカルボン酸成分、グリコール成分は２種以上を併用してもよい。
また、本発明の効果を阻害しない限りにおいて、トリメリット酸、トリメシン酸、トリメチロールプロパン等の多官能化合物を共重合してもよい。
【００３６】
粒子：面積換算平均粒子径が0.005～5.0μｍであり、式（１）に示される相対標準偏差が0.5以下であり、粒子の長径／短径比が1.0～1.2で、モース硬度が7未満である粒子を0.005～10質量％含有する本発明で用いるポリエステルフィルムにおける粒子とは、組成的には有機、無機を問わず特に制限されるものではない。
耐摩耗性、加工性等の点から面積換算平均粒子径は０．００５～５．０μｍであることが好ましい。さらに好ましくは０．０１～３．０μｍである。
また、耐摩耗性等の点から、下記式（１）に示される相対標準偏差が０．５以下であることが好ましい。さらに好ましくは０．３以下である。
【００３７】
【数１】

$$\sigma = \left(\sum_{i=1}^{n} (Di-D)^2/n\right)^{1/2}/D$$

$$D = \sum_{i=1}^{n} Di/n$$

ただし、σ：相対標準偏差
D：数平均粒子径（μｍ）
Di：粒子径（μｍ）
ｎ：粒子個数（個）

【００３８】
粒子の長径／短径比としては、フィルムに成形したときの突起形状、耐摩耗性などの点から、１．０～１．２であることが好ましい。モース硬度としては、突起硬さ、耐摩耗性などの点から７未満であることが好ましい。そして、これらの効果を十分に発現させるには、上記からなる粒子を０．００５～１０質量％含有することが好ましい。
【００３９】
具体的には、無機粒子として、湿式および乾式シリカ、コロイダルシリカ、ケイ酸アルミニウム、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、マイカ、カオリン、クレー等が挙げられる。中でも、粒子表面の官能基とポリエステルとが反応してカルボン酸金属塩を生成するものが好ましく、具体的には、粒子１ｇに対し、$10^{-5}$ｍｏｌ以上有するものが、ポリエステルとの親和性、耐摩耗性などの点で好ましく、さらには$2\times10^{-5}$ｍｏｌ以上であることが好ましい。

また、有機粒子としては、さまざまな有機高分子粒子を用いることができるが、その種類としては、少なくとも一部がポリエステルに対し不溶の粒子であれば、いかなる組成の粒子でも構わない。また、このような粒子の素材としては、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリメチルメタクリレート、ホルムアルデヒド樹脂、フェノール樹脂、架橋ポリスチレン、シリコーン樹脂などを使用することができるが、耐熱性が高く、かつ粒度分布の均一な粒子が得られやすいビニル系架橋高分子粒子が特に好ましい。

【００４０】

このような無機粒子および有機高分子粒子は、単独で用いても構わないが、２種以上を併用して用いることが好ましく、粒度分布、粒子強度など物性の異なる粒子を組み合わせることにより、さらに機能性の高いポリエステル樹脂を得ることができる。

また、本発明の効果を妨げない範囲において、他の粒子、例えば各種不定形の外部添加型粒子、及び内部析出型粒子、あるいは各種表面処理剤を添加しても構わない。

【００４１】

更に、ポリエステルフィルムが二軸延伸ポリエステルフィルムであると、耐熱性・味特性の観点から、好ましい。二軸延伸の方法としては、同時二軸延伸、逐次二軸延伸のいずれであってもよいが、延伸条件、熱処理条件を特定化し、フィルムの厚さ方向の屈折率が１．５０以上であることが、ラミネート性、成形性を良好とする点で好ましい。さらに厚さ方向屈折率が１．５１以上、特に１．５２以上であると、ラミネート時に多少のばらつきがあっても成形性、耐衝撃性を両立させる上で面配向係数を特定の範囲に制御することが可能となるので好ましい。

【００４２】

また、二軸延伸ポリエステルフィルムは、製缶工程における絞り成形後に、２００～２３０℃程度の熱履歴を受けた後にネック部を加工する際の加工性、耐衝撃性の点で固体高分解能ＮＭＲによる構造解析におけるカルボニル部の緩和時間が２７０ｍｓｅｃ以上であることが好ましい。さらに好ましくは、２８０ｍｓｅｃ以上、特に好ましくは３００ｍｓｅｃ以上である。本発明の効果を妨げない範囲において、他の粒子、例えば各種不定形の外部添加粒子、及び内部析出型粒子、あるいは各種表面処理剤を用いても構わない。

【００４３】

本発明の密着層とその上層のポリエステルフィルム（上層）の厚みの合計としては、全体として５μｍ以上１００μｍ以下であることが好ましく、更には８μｍ以上５０μｍ以下、特に１０μｍ以上２５μｍ以下の範囲であることが好ましい。

【００４４】

次に、金属板を容器成形した後に容器内面側になる樹脂層について説明する。

本発明の容器内面側となる樹脂層はポリエステル樹脂からなり、本発明で使用するポリエステル樹脂層として、ポリエステルフィルムであることが望ましい。ポリエステルフィルムとしては、レトルト後の味特性を良好とする点から、エチレンテレフタレート及び／またはエチレンナフタレートを主たる構成成分とすることが望ましい。すなわち、エチレンテレフタレート及び／またはエチレンナフタレートを主たる構成成分とするポリエステルとは、ポリエステルの構成単位の９５質量％以上がエチレンテレフタレート単位及び／またはエチレンナフタレート単位であるポリエステルである。

一方、味特性を損ねない範囲で他のジカルボン酸成分、グリコール成分を共重合してもよく、ジカルボン酸成分としては、例えば、ジフェニルカルボン酸、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肪族ジカルボン酸、ｐ－オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等を挙げることができる。

一方、グリコール成分としては、例えば、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、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指環族グリコール、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、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール

等が挙げられる。なお、これらのジカルボン酸成分、グリコール成分は２種以上を併用してもよい。
また、本発明の効果を阻害しない限りにおいて、トリメリット酸、トリメシン酸、トリメチロールプロパン等の多官能化合物を共重合してもよい。
【００４５】
次に上記からなる容器用ポリエステル樹脂被覆金属板の製造方法について説明する。
本発明の容器用ポリエステル樹脂被覆金属板は、まず、上記からなる密着層をポリエステルフィルムの表面に形成する。次いで、金属板とポリエステルの界面に密着層が存在するように、ポリエステルフィルムを金属板表面にラミネートする。
【００４６】
密着層をフィルム表面に形成する方法について説明する。本発明で規定するポリエステル樹脂を、有機溶剤中に溶解させコーティング液とする。次いで、前記コーティング液を、ポリエステルフィルム成膜時もしくは製膜後に、フィルム表面に塗布し乾燥する。形成方法は特に限定しないが、前述した方法が、本発明の目的・用途に適合しており好ましい。
本発明に規定するポリエステル樹脂を溶解させるための有機溶剤としては、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶剤、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン溶剤、酢酸エチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどのエステル系溶剤などを挙げることができ、これらの1種以上を適宜選定して使用することができる。
また、本発明で規定するブロックフリーイソシアネート化合物や、長鎖アルキル基を側鎖に有する疎水性ポリオール樹脂、着色剤としてカーボンブラック、アゾ系顔料などの添加剤は、有機溶剤中に分散させて使用するのが望ましい。この際、分散剤を併用すると、添加剤の均一性が付与できるため、好適である。
【００４７】
上記により作製したコーティング液を、ポリエステルフィルム成膜時もしくは製膜後に、フィルム表面に塗布し乾燥する。
コーティング液をポリエステルフィルムに塗布する方法としては、ロールコーター方式、ダイコーター方式、グラビア方式、グラビアオフセット方式、スプレー塗布方式など、既知の塗装手段が適用できるが、グラビアロールコート法が最も好適である。コーティング液塗布後の乾燥条件としては、８０℃～１７０℃で２０～１８０秒間、特に８０℃～１２０℃で６０～１２０秒間が好ましい。乾燥後のポリエステル樹脂層の付着量は、本発明に規定する０．１μm以上３．０μm以下の範囲が好ましい。
【００４８】
次に、複層構造となったポリエステルフィルムを金属板表面にラミネートする。
【００４９】
本発明では、例えば、金属板を加熱装置（例えば、図1中、金属帯加熱装置2）にて一定温度以上に昇温し、その表面にポリエステルフィルムを圧着ロール（以後、ラミネートロールと称す）を用いて接触させ熱融着させる方法を用いることができる。このとき、コーティングした面を圧着ロール（以後ラミネートロールと称す）を用いて金属板に接触させ熱融着させることが必要である。以下、ラミネート条件の詳細について記す。
【００５０】
熱融着開始時の金属板の温度は、ポリエステルフィルムの融点もしくは密着樹脂層（ポリエステル樹脂）の軟化点の、いずれか高いほうの値を基準として、＋５℃～＋３０℃の範囲とすることが望ましい。熱融着法によって、金属板－密着樹脂層－ポリエステルフィルムの層間密着性を確保するためには、密着界面における樹脂の熱流動が必要である。金属板の温度を、ポリエステルフィルムの融点もしくは密着樹脂層（ポリエステル樹脂）の軟化点の、いずれか高いほうの値を基準として、＋５℃以上の温度範囲とすることで、各層間における樹脂が熱流動し、界面における濡れが相互に良好となって、優れた密着性を得ることができる。一方、＋３０℃超としても、更なる密着性の改善効果が期待できないことと、フィルムの溶融が過度となり、ラミロール表面の型押しによる表面荒れ、圧着ロ

ールへの溶融物の転写などの問題が生じる懸念があるためである。

【００５１】

ラミネート時にフィルムが受ける熱履歴としては、ポリエステルフィルムの融点もしくは密着樹脂層の軟化点の、いずれか高いほうの温度以上で、相互に接している時間が５ｍｓｅｃ.以上であることが望ましい。界面における濡れが良好となるためである。なお、時間の増加とともに濡れ性は良好となるものの、４０ｍｓｅｃ.超では、ほぼ一定の性能を呈すようになり、効果が認められなくなる。生産性の低下を招く懸念もあるため、４０ｍｓｅｃ以下とすることが望ましい。よって、５～４０ｍｓｅｃの範囲が好適である。

【００５２】

このようなラミネート条件を達成するためには、１５０ｍｐｍ以上の高速操業に加え、熱融着中の冷却も必要である。例えば、図1中ラミネートロール３は内部水冷式であり、冷却水を通過させることで、フィルム及び密着樹脂層が過度に加熱されるのを抑制することができる。更に、冷却水の温度を変化させることで、ポリエステルフィルム及び密着樹脂層の熱履歴をコントロールできるため、好適である。

【００５３】

ラミネートロールの加圧は、面圧として９．８～２９４Ｎ／ｃｍ$^2$（１～３０ｋｇｆ／ｃｍ$^2$）が望ましい。９.８Ｎ／ｃｍ$^2$未満の場合、たとえ熱融着開始時の温度がフィルムの融点＋５℃以上であって、十分な流動性が確保できていたとしても、金属表面に樹脂を押し広げる力が弱いため十分な被覆性が得られず、結果として密着性、耐食性などの性能に影響を及ぼす可能性がある。また、２９４Ｎ／ｃｍ$^2$超となると、ラミネート金属板の性能上は不都合がないものの、ラミネートロールにかかる力が大きく設備的な強度が必要となり装置の大型化を招くため不経済である。よって、ラミネートロールの加圧は、好適には９．８～２９４Ｎ／ｃｍ$^2$である。

【実施例１】

【００５４】

以下、本発明の実施例について説明する。

まず、密着層の上層に形成するポリエステルフィルムを製造する。ジオール成分とジカルボン酸成分を、表１および表２に示す比率にて重合したポリエステル樹脂を乾燥、溶融、押し出しし、冷却ドラム上で冷却固化させ、未延伸フィルムを得た後、二軸延伸・熱固定して、二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

【００５５】

【表１】

| No. | 密着層のポリエステル樹脂組成 | | | | | | | ポリエステルフィルム（上層）の樹脂組成 | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 樹脂種類 | | 厚み | イソシアネート化合物 | | 着色顔料 | | 樹脂種類 | | 粒子 | | | | | 厚み |
| | 酸成分* | グリコール成分* | （μm） | 種類 | NCO基モル数／OH基モル数 | 種類 | 添加量（PHR） | 酸成分 | グリコール成分 | 種類 | 面積平均粒子径（μm） | 添加量（質量%） | 相対標準偏差σ | 長径／短径 | モース硬度 | （μm） |
| 発明例1 | テレフタル酸（82）<br>イソフタル酸（18） | エチレングリコール（50）<br>プロパンジオール（50） | 1.0 | ヘキサメチレン<br>ジイソシアネート | 8.0 | カーボンブラック | 20.0 | テレフタル酸（88）<br>イソフタル酸（12） | エチレングリコール（100） | 珪酸アルミ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 5 | 15.0 |
| 発明例2 | テレフタル酸（82）<br>イソフタル酸（18） | エチレングリコール（50）<br>プロパンジオール（50） | 0.7 | ヘキサメチレン<br>ジイソシアネート | 6.4 | カーボンブラック | 18.0 | テレフタル酸（88）<br>イソフタル酸（12） | エチレングリコール（100） | 珪酸アルミ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 5 | 15.0 |
| 発明例3 | テレフタル酸（82）<br>イソフタル酸（18） | エチレングリコール（50）<br>プロパンジオール（50） | 1.5 | キシリレン<br>ジイソシアネート | 5.2 | カーボンブラック | 22.0 | テレフタル酸（88）<br>イソフタル酸（12） | エチレングリコール（100） | シリカ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 6 | 15.0 |
| 発明例4 | テレフタル酸（82）<br>イソフタル酸（18） | エチレングリコール（50）<br>プロパンジオール（50） | 3.0 | キシリレン<br>ジイソシアネート | 11.6 | カーボンブラック | 23.0 | テレフタル酸（88）<br>イソフタル酸（12） | エチレングリコール（100） | シリカ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 6 | 15.0 |
| 発明例5 | テレフタル酸（75）<br>イソフタル酸（25） | エチレングリコール（40）<br>プロパンジオール（60） | 4.5 | メチルシクロヘキサン<br>ジイソシアネート | 8.2 | 二酸化チタン | 25.0 | テレフタル酸（100） | エチレングリコール（100） | シリカ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 6 | 15.0 |
| 発明例6 | テレフタル酸（80）<br>イソフタル酸（20） | エチレングリコール（60）<br>プロパンジオール（40） | 2.8 | メチルシクロヘキサン<br>ジイソシアネート | 14.0 | － | － | テレフタル酸（100） | エチレングリコール（100） | 珪酸アルミ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 5 | 15.0 |
| 参考例7 | テレフタル酸（80）<br>イソフタル酸（20） | エチレングリコール（50）<br>ネオペンチルグリコール（50） | 2.0 | キシリレン<br>ジイソシアネート | 4.3 | カーボンブラック | 20.0 | テレフタル酸（100） | エチレングリコール（100） | 珪酸アルミ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 5 | 15.0 |
| 参考例8 | テレフタル酸（76）<br>イソフタル酸（24） | エチレングリコール（40）<br>プロパンジオール（60） | 1.0 | キシリレン<br>ジイソシアネート | 2.2 | カーボンブラック | 20.0 | テレフタル酸（100） | エチレングリコール（100） | 炭酸カルシウム | 0.6 | 0.3 | 0.25 | 1.33 | 5 | 15.0 |
| 参考例9 | テレフタル酸（76）<br>イソフタル酸（24） | エチレングリコール（40）<br>プロパンジオール（60） | 1.2 | キシリレン<br>ジイソシアネート | 0.8 | カーボンブラック | 18.0 | テレフタル酸（100） | エチレングリコール（100） | 炭酸カルシウム | 0.6 | 0.3 | 0.25 | 1.33 | 5 | 15.0 |
| 発明例10 | テレフタル酸（76）<br>イソフタル酸（24） | エチレングリコール（40）<br>プロパンジオール（60） | 3.0 | キシリレン<br>ジイソシアネート | 8.2 | カーボンブラック | 25.0 | テレフタル酸（100） | エチレングリコール（100） | 珪酸アルミ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 5 | 15.0 |
| 発明例11 | テレフタル酸（76）<br>イソフタル酸（24） | エチレングリコール（40）<br>プロパンジオール（60） | 0.4 | メチルシクロヘキサン<br>ジイソシアネート | 5.6 | カーボンブラック | 20.0 | テレフタル酸（88）<br>イソフタル酸（12） | エチレングリコール（100） | 珪酸アルミ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 5 | 15.0 |
| 発明例12 | テレフタル酸（80）<br>イソフタル酸（20） | エチレングリコール（50）<br>ネオペンチルグリコール（50） | 1.0 | キシリレン<br>ジイソシアネート | 7.8 | カーボンブラック | 20.0 | テレフタル酸（100） | エチレングリコール（100） | 珪酸アルミ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 5 | 15.0 |
| 発明例13 | テレフタル酸（82）<br>イソフタル酸（18） | エチレングリコール（50）<br>プロパンジオール（50） | 1.0 | キシリレン<br>ジイソシアネート | 10.2 | カーボンブラック | 20.0 | テレフタル酸（100） | エチレングリコール（100） | カリオン | 1.2 | 0.3 | 0.32 | 1.35 | 5 | 15.0 |
| 発明例14 | テレフタル酸（80）<br>イソフタル酸（20） | エチレングリコール（60）<br>プロパンジオール（40） | 1.0 | キシリレン<br>ジイソシアネート | 9.6 | カーボンブラック | 25.0 | テレフタル酸（100） | エチレングリコール（100） | 珪酸アルミ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 5 | 15.0 |
| 参考例15 | テレフタル酸（76）<br>イソフタル酸（24） | エチレングリコール（40）<br>プロパンジオール（60） | 1.2 | キシリレン<br>ジイソシアネート | 1.8 | － | － | テレフタル酸（100） | エチレングリコール（100） | 珪酸アルミ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 5 | 15.0 |
| 比較例1 | テレフタル酸（82）<br>イソフタル酸（18） | エチレングリコール（50）<br>プロパンジオール（50） | 1.0 | － | － | カーボンブラック | 20.0 | テレフタル酸（88）<br>イソフタル酸（12） | エチレングリコール（100） | 珪酸アルミ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 5 | 15.0 |
| 比較例2 | ポリプロピレン | | 1.5 | － | － | カーボンブラック | 20.0 | テレフタル酸（88）<br>イソフタル酸（12） | エチレングリコール（100） | 珪酸アルミ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 5 | 15.0 |
| 比較例3 | テレフタル酸（82）<br>イソフタル酸（18） | エチレングリコール（50）<br>プロパンジオール（50） | 1.5 | フェノール系<br>ブロックイソシアネート | 2.5 | カーボンブラック | 20.0 | テレフタル酸（100） | エチレングリコール（100） | シリカ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 6 | 15.0 |
| 比較例4 | テレフタル酸（82）<br>イソフタル酸（18） | エチレングリコール（50）<br>プロパンジオール（50） | 1.0 | キシリレン<br>ジイソシアネート | 9.6 | カーボンブラック | 20.0 | ポリプロピレン | | － | － | － | － | － | － | 15.0 |
| 比較例5 | テレフタル酸（82）<br>イソフタル酸（18） | エチレングリコール（50）<br>プロパンジオール（50） | 1.2 | カプロラクタム系<br>ブロックイソシアネート | 5.2 | カーボンブラック | 25.0 | テレフタル酸（100） | エチレングリコール（100） | シリカ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 6 | 15.0 |

*括弧内の数字は、モル比率（%）

【００５６】

10 20 30 40 50

【表２】

| No. | 密着層のポリエステル樹脂組成 | | | | | | | ポリエステルフィルム(上層)の樹脂組成 | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 樹脂種類 | | 厚み | イソシアネート化合物 | | 着色顔料 | | 樹脂種類 | | 残存配向度 | 粒子 | | | | | 厚み |
| | 酸成分* | ｸﾞﾘｺｰﾙ成分* | (μm) | 種類 | NCO基モル数／OH基モル数 | 種類 | 添加量(PHR) | 酸成分 | グリコール成分 | (%) | 種類 | 面積平均粒子径(μm) | 添加量(質量%) | 相対標準偏差σ | 長径／短径 | モース硬度 | (μm) |
| 発明例1 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(82)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(18) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(50)<br>ﾌﾟﾛﾊﾟﾝｼﾞｵｰﾙ(50) | 1.0 | ヘキサメチレン<br>ジイソシアネート | 8.0 | カーボンブラック | 20.0 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(88)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(12) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(100) | 10 | 珪酸アルミ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 5 | 12.0 |
| 発明例2 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(82)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(18) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(50)<br>ﾌﾟﾛﾊﾟﾝｼﾞｵｰﾙ(50) | 0.7 | ヘキサメチレン<br>ジイソシアネート | 6.4 | カーボンブラック | 18.0 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(88)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(12) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(100) | 5 | 珪酸アルミ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 5 | 12.0 |
| 発明例3 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(82)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(18) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(50)<br>ﾌﾟﾛﾊﾟﾝｼﾞｵｰﾙ(50) | 1.5 | キシリレン<br>ジイソシアネート | 5.2 | カーボンブラック | 22.0 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(88)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(12) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(100) | 7 | シリカ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 6 | 12.0 |
| 発明例4 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(82)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(18) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(50)<br>ﾌﾟﾛﾊﾟﾝｼﾞｵｰﾙ(50) | 3.0 | キシリレン<br>ジイソシアネート | 11.6 | カーボンブラック | 23.0 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(88)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(12) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(100) | 15 | シリカ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 6 | 12.0 |
| 発明例5 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(75)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(25) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(40)<br>ﾌﾟﾛﾊﾟﾝｼﾞｵｰﾙ(60) | 4.5 | メチルシクロヘキサン<br>ジイソシアネート | 8.2 | アゾ系顔料1* | 18.0 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(100) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(100) | 8 | シリカ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 6 | 12.0 |
| 発明例6 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(80)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(20) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(60)<br>ﾌﾟﾛﾊﾟﾝｼﾞｵｰﾙ(40) | 1.5 | メチルシクロヘキサン<br>ジイソシアネート | 14.0 | アゾ系顔料2* | 20.0 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(100) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(100) | 25 | 珪酸アルミ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 5 | 12.0 |
| 参考例7 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(80)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(20) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(50)<br>ﾈｵﾍﾟﾝﾁﾙｸﾞﾘｺｰﾙ(50) | 2.0 | キシリレン<br>ジイソシアネート | 4.3 | カーボンブラック | 20.0 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(100) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(100) | 0 | 珪酸アルミ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 5 | 12.0 |
| 参考例8 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(76)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(24) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(40)<br>ﾌﾟﾛﾊﾟﾝｼﾞｵｰﾙ(60) | 1.0 | キシリレン<br>ジイソシアネート | 2.2 | カーボンブラック | 20.0 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(100) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(100) | 1.5 | 炭酸カルシウム | 0.6 | 0.3 | 0.25 | 1.33 | 5 | 12.0 |
| 参考例9 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(76)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(24) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(40)<br>ﾌﾟﾛﾊﾟﾝｼﾞｵｰﾙ(60) | 1.2 | キシリレン<br>ジイソシアネート | 0.8 | カーボンブラック | 18.0 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(100) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(100) | 15 | 炭酸カルシウム | 0.6 | 0.3 | 0.25 | 1.33 | 5 | 12.0 |
| 発明例10 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(76)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(24) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(40)<br>ﾌﾟﾛﾊﾟﾝｼﾞｵｰﾙ(60) | 0.5 | メチルシクロヘキサン<br>ジイソシアネート | 8.2 | カーボンブラック | 25.0 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(100) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(100) | 20 | 珪酸アルミ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 5 | 12.0 |
| 発明例11 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(76)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(24) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(40)<br>ﾌﾟﾛﾊﾟﾝｼﾞｵｰﾙ(60) | 1.0 | メチルシクロヘキサン<br>ジイソシアネート | 5.6 | カーボンブラック | 20.0 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(88)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(12) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(100) | 35 | 珪酸アルミ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 5 | 12.0 |
| 発明例12 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(80)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(20) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(50)<br>ﾈｵﾍﾟﾝﾁﾙｸﾞﾘｺｰﾙ(50) | 1.0 | キシリレン<br>ジイソシアネート | 7.8 | カーボンブラック | 20.0 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(100) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(100) | 2 | 珪酸アルミ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 5 | 12.0 |
| 発明例13 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(82)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(18) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(50)<br>ﾌﾟﾛﾊﾟﾝｼﾞｵｰﾙ(50) | 1.0 | キシリレン<br>ジイソシアネート | 10.2 | アゾ系顔料3* | 15.0 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(100) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(100) | 28 | カリオン | 1.2 | 0.3 | 0.32 | 1.35 | 5 | 12.0 |
| 発明例14 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(80)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(20) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(60)<br>ﾌﾟﾛﾊﾟﾝｼﾞｵｰﾙ(40) | 1.0 | キシリレン<br>ジイソシアネート | 9.6 | アゾ系顔料4* | 20.0 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(100) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(100) | 18 | 珪酸アルミ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 5 | 12.0 |
| 参考例15 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(76)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(24) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(40)<br>ﾌﾟﾛﾊﾟﾝｼﾞｵｰﾙ(60) | 1.2 | キシリレン<br>ジイソシアネート | 1.8 | - | - | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(100) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(100) | 6 | 珪酸アルミ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 5 | 12.0 |
| 比較例1 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(80)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(20) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(60)<br>ﾌﾟﾛﾊﾟﾝｼﾞｵｰﾙ(40) | 1.0 | - | - | カーボンブラック | 20.0 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(88)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(12) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(100) | 10 | 珪酸アルミ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 5 | 12.0 |
| 比較例2 | ポリプロピレン | | 1.5 | メチルシクロヘキサン<br>ジイソシアネート | 1.2 | カーボンブラック | 20.0 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(88)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(12) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(100) | 8 | 珪酸アルミ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 5 | 12.0 |
| 比較例3 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(82)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(18) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(50)<br>ﾌﾟﾛﾊﾟﾝｼﾞｵｰﾙ(50) | 1.5 | フェノール系<br>ブロックイソシアネート | 2.5 | カーボンブラック | 20.0 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(100) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(100) | 5 | シリカ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 6 | 12.0 |
| 比較例4 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(82)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(18) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(50)<br>ﾌﾟﾛﾊﾟﾝｼﾞｵｰﾙ(50) | 1.0 | キシリレン<br>ジイソシアネート | 9.6 | カーボンブラック | 20.0 | ポリプロピレン | | - | - | - | - | - | - | - | 12.0 |
| 比較例5 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(82)<br>ｲｿﾌﾀﾙ酸(18) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(50)<br>ﾌﾟﾛﾊﾟﾝｼﾞｵｰﾙ(50) | 1.2 | カプロラクタム系<br>ブロックイソシアネート | 5.2 | カーボンブラック | 25.0 | ﾃﾚﾌﾀﾙ酸(100) | ｴﾁﾚﾝｸﾞﾘｺｰﾙ(100) | | シリカ | 0.2 | 0.3 | 0.1 | 1.01 | 6 | 12.0 |

*括弧内の数字は、モル比率(%)

アゾ系顔料1 ： ピグメントイエロー180
アゾ系顔料2 ： ピグメントイエロー83
アゾ系顔料3 ： ピグメントイエロー139
アゾ系顔料4 ： ピグメントイエロー55

【００５７】

10 20 30 40 50

次いで、密着層を上記にて作製したポリエステルフィルムの表面に形成する。ポリエステル樹脂を主成分とする樹脂とイソシアネート化合物などの各種添加剤を、表１および表２に示す質量比にてトルエンとメチルエチルケトンの混合溶媒中に溶解してコーティング液を作製した。このコーティング液を前記にて得られたポリエステルフィルムの片側の面に、グラビアロールコーターで用いて塗布・乾燥し、乾燥後の樹脂層の付着量を調整した。乾燥温度は、８０～１２０℃の範囲とした。なお、表1は容器内面側となる樹脂層成分を示し、表2では容器外面側となる樹脂層の成分を示す。

【００５８】

金属板としては、クロムめっき鋼板を用いた。厚さ０．１８ｍｍ、幅９７７ｍｍの冷間圧延、焼鈍、調質圧延を施した鋼板を、脱脂、酸洗後、クロムめっきを行い製造した。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１２０ｍｇ／ｍ$^2$、１５ｍｇ／ｍ$^2$に調整した。

【００５９】

次いで、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３で前記クロムめっき鋼帯１の一方の面に、容器成形後に容器内面側になるポリエステルフィルムとして、表１から作製したフィルム４ａをラミネート（熱融着）し、他方の面に、容器成形後に容器外面側となるポリエステルフィルムとして、表２から作製したフィルム４ｂをラミネート（熱融着）した。その後、金属帯冷却装置５にて水冷を行い、ポリエステル樹脂被覆金属板を製造した。図2に、ポリエステル樹脂被覆金属板の断面構造を示す。

ラミネートロール３は内部水冷式とし、ラミネート中に冷却水を強制循環し、フィルム接着中の冷却を行った。樹脂フィルムを金属板にラミネートする際に、金属板に接する界面のフィルム温度がフィルムの融点以上になる時間を１～２０ｍｓｅｃの範囲内にした。

【００６０】

以上の方法で得られた容器用ポリエステル樹脂被覆金属板及び金属板上に有する樹脂層の特性について、下記の（１）～（６）の方法によりそれぞれ測定、評価した。

【００６１】

（１）粒径比、面積換算平均粒子径、数平均粒子径、粒子径の測定及び相対標準偏差σの計算

粒子をポリエステルに配合し、０．２μｍの厚みの超薄片にカッティング後、透過型電子顕微鏡で、少なくとも５０個の粒子について観察し粒子径の測定を行なった。相対標準偏差σ、数平均粒子径の計算式は下記の通りである。

【００６２】

【数１】

$$\sigma = \left(\sum_{i=1}^{n} (Di-D)^2/n\right)^{1/2}/D$$

$$D = \sum_{i=1}^{n} Di/n$$

ただし、σ：相対標準偏差
D：数平均粒子径（μｍ）
Di：粒子径（μｍ）
ｎ：粒子個数（個）

【００６３】

（２）モース硬度の測定

ダイアモンド・砥石などで平滑な平面に仕上げた順位にある標準鉱石を用意する。各々の面を合わせ、その間に、粒子を挟んで擦り動かし、下位の基準鉱石にキズがつき、上位の基準鉱石にキズがつかない場合、その粒子の硬さは両基準鉱石の中間にあるものとした。

【００６４】

（３）成形性

上述の製法にて作製したポリエステル樹脂被覆金属板にワックスを塗布後、直径２００ｍｍの円板を打ち抜き、絞り比２．００で浅絞り缶を得た。次いで、この絞り缶に対し、絞り比２．２０で加工し、更に、絞り比２.５０となるよう、再度、絞り加工を行った。この後、常法に従いド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、フィルムの損傷程度を目視観察した。

（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

○：成形後フィルムに損傷が認められないが、部分的に白化が認められる状態

△：成形可能であるが、部分的にフィルム損傷が認められる状態

×：缶が破胴し、成形不可能

（４）成形後密着性

上記（３）の成形性評価で成形可能（○以上）であった缶を対象とした。缶の内部に水道水を充填した後、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、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する。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。

（評点）

◎：１０.０（Ｎ）／１５（ｍｍ）以上

○：５．０（Ｎ）／１５（ｍｍ）以上１０．０（Ｎ）／１５（ｍｍ）未満

×：５．０（Ｎ）／１５（ｍｍ）未満

（５）耐レトルト白化性

上記（３）の成形性評価で成形可能（○以上）であった缶を対象とした。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レトルト殺菌炉の中に配置し、125℃で90分間、レトルト処理を行った。処理後、缶底部外面の外観変化を目視で観察した。

（評点について）

◎：外観変化なし

○：外観にかすかな曇り発生

×：外観が白濁（白化発生）

××：外観が顕著に白濁（顕著な白化発生）

以上により得られた結果を表３および表４に示す。

【００６５】

【表３】

| No. | 成形性 | 成形後密着性 |
|---|---|---|
| 発明例1 | ◎ | ◎ |
| 発明例2 | ◎ | ◎ |
| 発明例3 | ◎ | ◎ |
| 発明例4 | ◎ | ○ |
| 発明例5 | ◎ | ○ |
| 発明例6 | ○ | ○ |
| 参考例7 | ◎ | ◎ |
| 参考例8 | ◎ | ◎ |
| 参考例9 | ◎ | ○ |
| 発明例10 | ◎ | ◎ |
| 発明例11 | ◎ | ○ |
| 発明例12 | ◎ | ◎ |
| 発明例13 | ◎ | ◎ |
| 発明例14 | ◎ | ◎ |
| 参考例15 | ◎ | ◎ |
| 比較例1 | × | ― |
| 比較例2 | × | ― |
| 比較例3 | △ | × |
| 比較例4 | × | ― |
| 比較例5 | ○ | × |

【００６６】

【表４】

| No. | 成形性 | 成形後密着性 | 耐レトルト白化性 |
|---|---|---|---|
| 発明例1 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 発明例2 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 発明例3 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 発明例4 | ◎ | ○ | ◎ |
| 発明例5 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 発明例6 | ○ | ○ | ◎ |
| 参考例7 | ◎ | ◎ | ○ |
| 参考例8 | ◎ | ◎ | ○ |
| 参考例9 | ◎ | ○ | ○ |
| 発明例10 | ◎ | ○ | ◎ |
| 発明例11 | ○ | ○ | ◎ |
| 発明例12 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 発明例13 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 発明例14 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 参考例15 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 比較例1 | × | ― | × |
| 比較例2 | × | ― | ― |
| 比較例3 | △ | × | × |
| 比較例4 | × | ― | ― |
| 比較例5 | ○ | × | × |

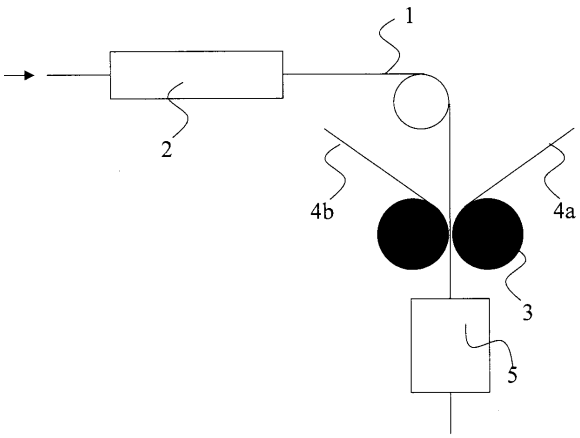
【００６７】

表３、表４より、本発明例は、容器用素材に要求される成形性、成形後密着性、耐レトルト白化性について、良好な性能を有することがわかる。これに対し、本発明の範囲を外れる比較例は、いずれかの特性が劣っている。

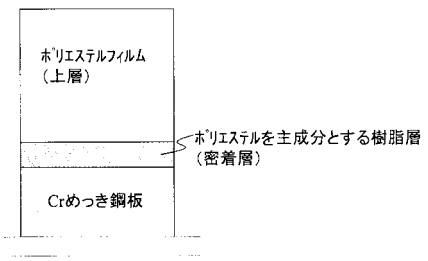
【産業上の利用可能性】

【００６８】
食品缶詰の缶胴及び蓋等を中心に、容器用途、包装用途として好適な素材である。
【図面の簡単な説明】
【００６９】
【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】樹脂被覆金属板の断面構造を示す図である。（実施例１）
【符号の説明】
【００７０】
１　金属板（クロムめっき鋼板）
２　金属帯加熱装置
３　ラミネートロール
４ａ、４ｂ　フィルム
５　金属帯冷却装置

【図１】




【図２】



フロントページの続き

(72)発明者　岩佐　浩樹
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

審査官　佐藤　健史

(56)参考文献　特開２００２－２６４２５９（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０２６７４９（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－２３３８７３（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－３４２９１１（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－１８１９１４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ３２Ｂ１／００～４３／００