

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年2月1日 (01.02.2007)

PCT

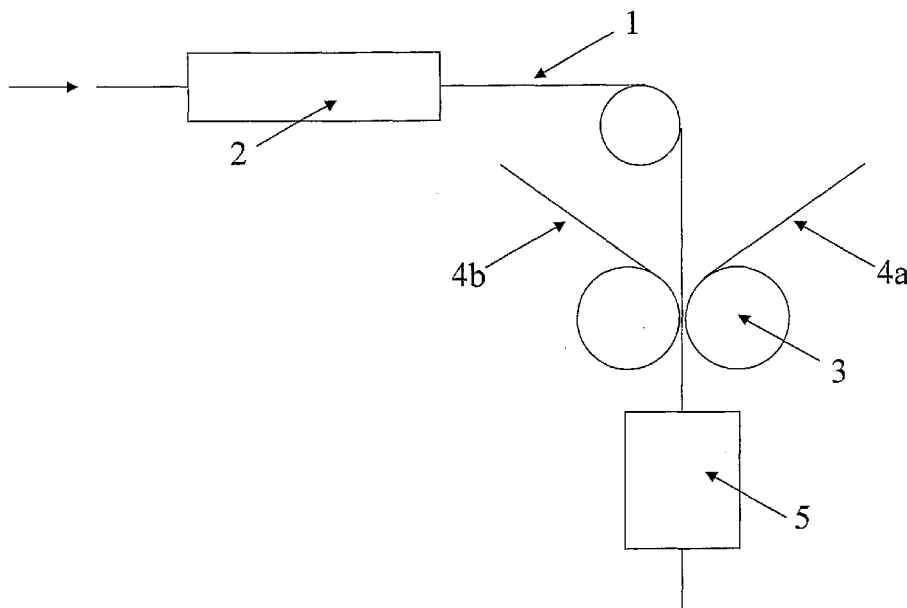
(10) 国際公開番号
WO 2007/013657 A1

- (51) 国際特許分類: **B32B 15/08** (2006.01) **B65D 65/40** (2006.01)
B32B 15/09 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/315242
- (22) 国際出願日: 2006年7月26日 (26.07.2006)
- (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2005-219004 2005年7月28日 (28.07.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): **JFE**
スチール株式会社 (JFE STEEL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3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): 山中 洋一郎
(**YAMANAKA, Yoichiro**) [JP/JP]; 〒1000011 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 知的財産部内 Tokyo (JP). 北川 淳一 (**KITAGAWA, Junichi**) [JP/JP]; 〒1000011 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 知的財産部内 Tokyo (JP). 安江 良彦 (**YASUE, Yoshihiko**) [JP/JP]; 〒1000011 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 知的財産部内 Tokyo (JP). 大島 安秀 (**OSHIMA, Yasuhide**) [JP/JP]; 〒1000011 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 知的財産部内 Tokyo (JP). 久保 啓 (**KUBO, Hiroshi**) [JP/JP]; 〒1000011 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 知的財産部内 Tokyo (JP). 岩佐 浩樹 (**IWASA, Hiroki**) [JP/JP]; 〒1000011 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 知的財産部内 Tokyo (JP). 渡辺 真介 (**WATANABE, Shinsuke**) [JP/JP]; 〒1000011 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 知的財産部内 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: RESIN-COATED METAL PLATE

(54) 発明の名称: 樹脂被覆金属板



(57) Abstract: Disclosed is a resin-coated metal plate which has a resin layer mainly comprising polyester on both sides of the plate. When the plate is formed into a container, the resin that coats the inner surface of the container shows a surface free energy against water of 30 mN/m or higher. The container manufactured from the plate is excellent in content release property even when the content contains a large amount of a protein.

[続葉有]

WO 2007/013657 A1



Tokyo (JP). 中井 克紀 (NAKAI, Katsunori) [JP/JP]; 〒1000011 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 知的財産部内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 落合 憲一郎 (OCHIAI, Kenichiro); 〒1030027 東京都中央区日本橋 2 丁目 1 番 1 0 号 柳屋ビル 7 F JFEテクノリサーチ株式会社 特許出願部内 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, 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

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 樹脂被覆金属板は、容器に成形後に該容器内面を被覆している樹脂の水に対する界面自由エネルギーが 30 mN/m 以上であり、かつポリエステルを主成分とする樹脂層を両面に有する。この樹脂被覆金属板から作られた容器は、タンパク質含有率が高い内容物に対しても内容物取り出し性に優れる。

明 細 書

樹脂被覆金属板

技術分野

本発明は、食品缶詰の缶胴及び蓋等に用いられる樹脂被覆金属板に関する。

背景技術

従来、食缶に用いられるティンフリースチール (TFS) やアルミニウム等の金属板には塗装が施されていた。この塗装方法は、焼き付け工程が複雑であるばかりでなく、多大な処理時間を必要とし、さらには多量の溶剤を排出するという問題を抱えていた。そこで、これらの問題を解決するため、熱可塑性樹脂フィルムを、加熱した金属板に融着させた樹脂被覆金属板が開発され、現在、飲料缶用素材を中心として工業的に広く用いられている。

しかしながら、従来の樹脂被覆金属板を食品缶詰用途に使用すると、内容物が容器内面に強固に付着してしまい、内容物を取り出しにくいという問題があった。この問題は、消費者の購買意欲と密接に関係するため、消費者の購買意欲を維持する上で極めて重要な問題である。にもかかわらず、従来の容器用樹脂被覆金属板は、内容物の取り出し易さの改善に対する検討は極めて少ない。

本発明者らは、さきに、内容物取り出し性の改善策として、特定のワックスを含有するポリエステル樹脂でラミネートされた金属板を特開2001-328204号公報にて提案した。

この技術では、肉、卵、炭水化物あるいはこれらの混合物などのように脂肪分を多く含み、付着性の弱い内容物については、良好な特性を確保でき、一応の成果を得た。

しかしながら、ランチョンミート (luncheon meat) やツナなどのタンパク質の含有率が高い内容物については、その付着性の強さから、良好な内容物取り出し性を確保するには不十分なこともあった。

本発明は、上記問題点を解決するためになされたもので、タンパク質含有率の高い内容物についても、優れた取り出し性を有する容器用の樹脂被覆金属板を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、容器に成形後に該容器内面を被覆している樹脂の水に対する界面自由エネルギー(interfacial free energy)が 3.0 mN/m 以上であり、かつポリエステルを主成分とする樹脂層を両面に有する樹脂被覆金属板である。なお、この樹脂被覆金属板は、前記ポリエステルを主成分とする樹脂層と金属板の間に、他のポリエステル樹脂層を有するのが好ましい。

また、これらの樹脂被覆金属板は、前記ポリエステルを主成分とする樹脂層が、 $0.5 \sim 40 \text{ mass\%}$ の脂肪酸アミドを含有するのが好ましい。さらに、この脂肪酸アミドが、エチレンビスステアリン酸アミドであるのが特に好ましい。

また、上記のいずれの樹脂被覆金属板は、容器に成形後に該容器外面を被覆している樹脂の表面自由エネルギー(surface free energy)が 25 mN/m 以上であるのが好ましい。

また、本発明は、ポリエステルを主成分とする樹脂層を両面に有する容器用樹脂被覆金属板であって、容器成形後に容器内面側になる樹脂層表面の、水との界面自由エネルギーが、 30 mN/m 以上であることを特徴とする、内容物取り出し性に優れた容器用樹脂被覆金属板である。

図面の簡単な説明

図1は、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）。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

まず、本発明に用いられる金属板としては、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（いわゆるTFS）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も、特に限定されない。ただし、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/m²、クロム水酸化物層は10～30mg/m²の範囲とすることが望ましい。

そして、本発明では上記金属板の両面に樹脂を被覆し樹脂被覆金属板とする。このときの被覆する樹脂についての詳細は、後述する。

さらに樹脂被覆金属板を容器に成形した後に容器内面側になる樹脂層表面の、水との界面自由エネルギーは、30mN/m以上に規定する。当該規定は、本発明において最も重要な要件であり、これにより、ランチョンミートやツナなどの内容物に対しても、優れた取り出し性を確保することが可能となる。この現象の詳細なメカニズムは不明であるが、以下のように推定できる。

蛋白質は、多くの極性基を有するため、樹脂と容易に水素結合を生じてしまうこと、更には樹脂表面に付着したタンパク質を起点として脂質の付着も生じてしまうことが強い付着性の原因と考えられる。

樹脂層表面の水との界面自由エネルギーを一定値以上に増加させることで、内容物と樹脂層との界面に、油膜（油の薄膜）を安定して存在させることが可能となる。

この界面自由エネルギーを30mN/m以上の範囲に制御することで、ランチョンミートなどのタンパク質を多く含む内容物はもちろんのこと、他の内容物についても、優れた取り出し性を得ることができる。この理由の詳細については、明らかでないが、内容物中の成分である脂肪が、樹脂層と内容物との界面に油膜を形成するためと考えている。

より優れた内容物取り出し性を得るためには、水との界面自由エネルギーを40mN/m以上とすることが好ましく、45mN/m以上であれば更に好ましい。

内容物中のタンパク質は、レトルト処理を受けることで、熱変性する。レトルト処理とは、内容物を殺菌するため、内容物を充填した缶を高温の水蒸気などで加熱処理することである。熱変性したタンパク質は、その高次構造が崩れるため、分子

内の親水基と疎水基が、その立体配置を変化させ、親水基はタンパク質の表面に多く分布することとなる。このため、レトルト処理後のタンパク質は、ポリエステルを主成分とする樹脂表面に対し、より付着しやすい状態となる。よって、本発明で規定するポリエステルを主成分とする内面側の樹脂表面は、レトルト処理後でも該界面自由エネルギーが維持されていなければならない。

なお、本発明の樹脂被覆金属板は、金属板に樹脂層を形成した直後の樹脂層表面の水との界面自由エネルギーが30 mN/m未満であっても、容器成形後に該容器内面側の樹脂の該界面自由エネルギーが30 mN/m以上であればよい。例えば、印刷時の加熱やレトルト処理などによって表面が改質され界面自由エネルギーが変化したとしても、本発明で規定する範囲となる樹脂層であれば、優れた内容物取り出し性を有する。

ポリエステルを主成分とする樹脂層の、水との界面自由エネルギーを30 mN/m以上にする技術としては、樹脂層表面に、-CH₃基などの疎水基（親油基とも言う）を導入する技術が好適である。なかでも、長い鎖状構造を有する脂肪酸アミドをポリエステル樹脂内に添加する処理が有効である。脂肪酸アミドは、疎水基を空気の方に向けて配列するのでポリエステル樹脂表面に濃化し、親水基はポリエステル樹脂内部に向けて配列すると思われる。

その結果、ポリエステル樹脂表面が疎水化（親油化）され、かつ樹脂表面に固定化されるため、安定して良好な水との界面自由エネルギーを維持することが期待できる。

ここで、脂肪酸アミドとしては、融点が120℃以上のものが好ましく、より好ましくは130℃以上のものである。これにより、長時間のレトルト殺菌処理においても、ポリエステル樹脂表面に安定して存在することが可能となる。

このような脂肪酸アミドとしては、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、リノール酸アミド、リノレン酸アミドなどやこれらのアルキレンビス誘導体が挙げられる。アルキレンビス脂肪酸アミド類のうちでも、耐熱性、食品安全性の観点から、エチレンビスステアリン酸アミドが特に好適である。

本発明に用いるエチレンビスステアリン酸アミドの添加量は、該ポリエステ

主成分とする樹脂層100重量部に対し、0.5～40mass%、好ましくは、5～30mass%、さらに好ましくは10～25mass%である。エチレンビスステアリン酸アミドの添加量が0.5mass%以上であれば、樹脂層表面における疎水基の存在密度が充分なので、目的とする水との界面自由エネルギーを得ることができる。一方、40mass%以下の方が、エチレンビスステアリン酸アミド自体のポリエステル樹脂表面での固定化に有利になる。エチレンビスステアリン酸アミドが表面に固定化されていれば、例えば、以下に記すような転写防止効果が期待できる。

本発明の樹脂被覆金属板は、コイル状の巻き取られて運搬・保管されるため、容器成形後に容器内面側となる樹脂表面と、容器成形後に容器外面側となる樹脂表面は、長期にわたって圧着される。この時、樹脂表面に存在する添加剤の表面固定が十分でない場合は、添加剤が互いの樹脂表面に転写し、表面状態を大きく変化させるおそれがある。

エチレンビスステアリン酸アミドが表面に固定されていれば、容器成形後に容器外面側となる面にエチレンビスステアリン酸アミドが転写することがない。したがって、容器成形後に容器外面側となる面の表面自由エネルギーを、本発明で規定する範囲に維持することが可能となる。

本発明で用いる樹脂層の構成としては、複層であることが望ましい。当然のことながら、複層構造とした場合は、内容物と接する上層のポリエステル樹脂層表面の、水との界面自由エネルギーを、30mN/m以上とする必要がある。

また、該複層構造のポリエステル樹脂層の、少なくとも上層のポリエステル樹脂層は、JIS K2425に定める軟化点が130℃以上であることが望ましい。食缶用のレトルト殺菌処理は、120℃以上の高温で1時間以上に及ぶことがあるため、120℃超の耐熱性を有するものが好適である。また、ガラス転移点は、30℃以上であることが望ましい。樹脂被覆金属板が保管や運搬される際、30℃程度の温度で長時間保持される可能性があるためである。

ポリエステル樹脂としては、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ポリエチレンテレフタレートの成分の一部を置き換えた共重合樹脂等も含まれる。

本発明のポリエステル樹脂の重量平均分子量は、5000～40000のものが望ましく、10000～30000のものが特に好ましい。また、共重合体の酸成分としては、イソフタル酸が透明性、引き裂き強度が高く、かつ安全性にも優れるため好ましく、中でもイソフタル酸を22モル%以下の比率で共重合化した共重合ポリエチレンテレフタレートであることが、特に好ましい。イソフタル酸の共重合率が22モル以下の方が、樹脂層の耐熱性維持し易く、レトルト処理などの加熱に対して有利である。

本発明のポリエステル樹脂の厚みは2 μ m以上、100 μ m以下であることが望ましく、更に8 μ m以上50 μ m以下、特に10 μ m以上25 μ m以下の範囲であることが望ましい。また、複層構造とした場合、上層となるポリエステル樹脂層の厚みは、0.5以上5.0 μ m以下の範囲であることが好ましく、更に好ましくは、0.5以上1.5 μ m以下の範囲である。

本発明では、樹脂被覆金属板を容器に成形した後に容器外面側となる樹脂層表面の表面自由エネルギーは、25mN/m以上であるのが好ましい。通常、容器外面には商品名や商標などの印刷が施されるので、インクに対する濡れ性を高くする方が好ましいからである。当該表面自由エネルギー値を有する樹脂層としては、ポリエステルを主成分とする樹脂を用いることができる。ポリエステルを主成分とする樹脂とは、ポリエステルの50mass%以上含む樹脂である。該ポリエステル以外の樹脂としてはポリオレフィンなどを例示できる。

更に、本発明で容器の外側になるポリエステルを主成分とする樹脂層は、着色顔料を添加することで、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、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好ましく、係る観点からは、二酸化チタンなどの無機系顔料やイソインドリノンなどの有機系顔料を使用できる。これらは着色力が強く、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。

特に、本発明で規定する容器成形後に容器外面側となる樹脂層の場合は、二酸化チタンの使用が好ましい。

本発明で規定する樹脂層が複層構造である場合、顔料はそのうちの少なくとも1つの層に添加すればよく、最上層以外の樹脂層に添加することが望ましい。

なお、顔料の添加量については特に規定するものではないが、一般的に、樹脂層に対して、30mass%以上の含有量となると、隠蔽性については飽和するとともに経済的にも不利であるため、30mass%未満の範囲とすることが望ましい。なお、前記顔料の添加量は、顔料を添加した樹脂層に対する割合である。

次に製造方法について説明する。

ポリエステルを主成分とする樹脂層は、例えばダイレクトラミネート製法により形成された無配向層であっても良いが、二軸延伸フィルムを金属板上にラミネートして形成された樹脂層であれば、耐衝撃性と耐食性が向上するため好適である。

また、複層構造の形成方法としては、ダイレクトラミネート製法により複数の樹脂層を共押し出しすることによって、金属板上に直接積層しても良いし、複層構造のポリエステルフィルムを金属板上に融着させる方法でもよい。

次に、ポリエステル樹脂中に脂肪酸アミドを添加する方法を例示する。熔融状態のポリエステル樹脂に脂肪酸アミドを添加し、押し出し成形機で混練後に熔融押出して金属板上に樹脂皮膜を形成する方法。脂肪酸アミドを含む塗液をポリエステルフィルムの製膜時もしくは製膜後に塗布して、最上層に脂肪酸アミドを含有したポリエステル樹脂層を形成させる方法。本発明の目的・用途には、後者の方が望ましい。

なかでも、二軸配向ポリエステルフィルムの製膜時もしくは製膜後に塗布し、加熱乾燥させて塗膜を形成させることにより、行う方法が好ましい。製膜時に塗布する場合は、ドラムキャスト直後、もしくはドラムへキャストした後の縦延伸直後に行うことが好ましい。また、二軸配向ポリエステルフィルムへの塗布においては、グラビアロールコート法が好適であり、塗液塗布後の乾燥条件としては、 $80^{\circ}\text{C}\sim 170^{\circ}\text{C}$ で $20\sim 180$ 秒間、特に $80^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ で $60\sim 120$ 秒間が好ましい。

次に、該フィルムを金属板に熱融着法によってラミネートし、樹脂被覆金属板を製造する方法について述べる。本発明では、例えば、金属板をフィルムの融点を超える温度に加熱し、その両面に樹脂フィルムを圧着ロール（以後ラミネートロールとも称す）を用いて接触させ融着させる方法を用いることができる。

ラミネート条件については、本発明に規定する樹脂層が得られるように適宜設定される。例えば、ラミネート開始時の金属板の温度を少なくともフィルムの融点以上とし、ラミネート時にフィルムがその融点以上の温度で接している時間を $1\sim 20$ msecの範囲とすることが好適である。このような温度と接触時間を達成するためには、高速でのラミネートに加え接着中の冷却も必要である。

ラミネート時の加圧は特に規定するものではないが、面圧として $9.8\sim 294$ N/cm^2 ($1\sim 30$ kgf/cm^2) が好ましい。 9.8 N/cm^2 以上であれば、十分な密着性が得られる。また、 294 N/cm^2 以下の方が、設備的な強度が少なくて済み経済的である。

実施例 1

以下、本発明の実施例について説明する。

厚さ 0.18 mm、幅 977 mmの冷間圧延鋼板を、焼鈍した後に調質圧延し、次いで脱脂と酸洗をした後、クロムめっきを行い、クロムめっき鋼板（TFS）を製造した。該クロムめっきは、 CrO_3 、 F^- 、 SO_4^{2-} を含むクロムめっき浴で行い、中間リンス後に、 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の付着量とクロム水酸化物の付着

量を、Cr換算でそれぞれ 120 mg/m^2 、 15 mg/m^2 に調整した。

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樹脂樹脂層として、表1-1と表1-2に示す各種樹脂4aを、他方の面に、容器成形後に容器外面側となる樹脂層として表2-1と表2-2に示す各種樹脂4bをそれぞれラミネート（融着）した。その後、金属帯冷却装置5にて水冷を行い、樹脂被覆金属板を製造した。

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 $1\sim 20\text{ msec}$ の範囲内にした。

ここで、フィルムの製造方法について説明する。ジオール成分としてエチレングリコール、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸および/またはイソフタル酸を表1-1、表1-2、表2-1および表2-2に示す比率にて共重合したポリエステル樹脂を、乾燥、熔融、押し出した後、冷却ドラム上で冷却固化させて未延伸フィルムを得た。その後、二軸延伸と熱固定して、二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

続いて、得られたポリエステル樹脂を主成分とする樹脂と脂肪酸アミド及びその他の添加剤を、表1-1、表1-2、表2-1および表2-2に示す重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加えて塗液を作製した。この塗液を、容器成形後容器内面側となるポリエステルフィルムの片側の面に、ロールコーターで塗布した後乾燥した。この工程で乾燥後の樹脂層の厚みも調整した。乾燥温度は、 $80\sim 120^\circ\text{C}$ の範囲とした。

以上の方法で得られた樹脂被覆金属板及び金属板上に有する樹脂層の特性は、下記の(1)～(6)の方法によりそれぞれ測定、評価した。得られた結果を表4に示す。

(1) 水との界面自由エネルギー

該樹脂被覆金属板を容器に成形した後に容器内面側となる樹脂表面に液体を滴下したときの接触角を θ 、該内面側樹脂の表面自由エネルギーの分散力成分を γ_s^d 、

極性力成分を γ_s^h 、また液体の表面自由エネルギーを γ_l 、その分散力成分を γ_l^d 、その極性力成分 γ_l^h とすると、これらは次の関係を満足する。

$$\begin{aligned} \gamma_l (1 + \cos \theta) / 2 &= (\gamma_l^h)^{1/2} \\ &= (\gamma_s^d)^{1/2} * (\gamma_l^d)^{1/2} / (\gamma_l^h)^{1/2} + (\gamma_s^h)^{1/2} \end{aligned}$$

そこで、表面自由エネルギーが既知 (γ_l 、 γ_l^h 、 γ_l^d が既知) の5つの液体 (水、グリセロール、ホルムアミド、エチエングリコール、ジエチレングリコール) を使用し、接触角計 (協和界面科学製 CA-D 型) を用いて、レトルト処理 (130°C、90分間) 前後の、水の樹脂層表面に対する静的接触角を求めた (湿度: 55~65%、温度20°C)。

上記式に前記5液の各々について測定した接触角 θ と各々の液体の γ_l 、 γ_l^h 、 γ_l^d の値を代入して、最小二乗法で、 γ_s^d 、 γ_s^h 及び γ_s を求める。

続いて、水の表面自由エネルギーを γ_w 、 γ_w^h 、 γ_w^d とすると、樹脂層表面における水との界面自由エネルギー γ_{iw} は、次の関係式により求められる。

$$\gamma_{iw} = \gamma_s + \gamma_w - 2 * (\gamma_s^d * \gamma_w^d)^{1/2} - 2 * (\gamma_s^h * \gamma_w^h)^{1/2}$$

なお、樹脂被覆金属板は、予め内容物が充填される直前の状態として、測定に供した。例えば、印刷缶用途であれば、印刷後の加熱処理を施し容器成形を行った後、容器底部などの測定に適する平坦な部分を対象として、測定を行った。

測定に用いた5液の表面自由エネルギー値を表3に示す。

(2) 表面自由エネルギー

該樹脂被覆金属板を容器に成形した後に容器外面側となる樹脂表面に液体を滴下したときの接触角を θ 、該外面側樹脂の表面自由エネルギーの分散力成分を γ_s^d 、極性力成分を γ_s^h 、また液体の表面自由エネルギーを γ_l 、その分散力成分を γ_l^d 、その極性力成分 γ_l^h とすると、これらは次の関係を満足する。

$$\begin{aligned} \gamma_l (1 + \cos \theta) / 2 &= (\gamma_l^h)^{1/2} \\ &= (\gamma_s^d)^{1/2} * (\gamma_l^d)^{1/2} / (\gamma_l^h)^{1/2} + (\gamma_s^h)^{1/2} \end{aligned}$$

そこで、表面自由エネルギーが既知 (γ_l 、 γ_l^h 、 γ_l^d が既知) の5つの液体 (水、グリセロール、ホルムアミド、エチエングリコール、ジエチレングリコール)

を使用し、接触角計（協和界面科学製CA-D型）を用いて、レトルト処理（130℃、90分間）前後の、水の樹脂層表面に対する静的接触角を求めた（湿度：55～65%、温度20℃）。

上記式に前記5液の各々について測定した接触角 θ と各々の液体の γ_l 、 γ_l^h 、 γ_l^d の値を代入して、最小二乗法で、 γ_s^d 、 γ_s^h を求め、 γ_s （= $\gamma_s^d + \gamma_s^h$ ）を算出した。

（3）内容物取り出し性

絞り成形機を用いて、ラミネート金属板を、ブランク径：100mm、絞り比（成形前径／成形後径）：1.88でカップ成形した。続いて、ランチョンミート用の塩漬け肉（固形分中のタンパク質比率：50%以上）をカップ内に充填し、蓋を巻き締めた後、レトルト処理（130℃、90分間）を行った。その後、蓋を取り外し、カップを逆さまにして内容物を取り出した時に、カップ内側に残存する内容物の程度を観察することにより、内容物の取り出し易さの程度を評価した。

（評点について）

- ：カップをさかさまにしただけで（手で振ることなく）内容物を取り出せ、取り出し後のカップ内面を肉眼で観察した際、付着物がほとんど確認できない状態になるもの。
- △：カップをさかさまにしただけではカップ内側に内容物が残存するが、カップを上下に振動させる（手でカップを振るなどの動作をする）と、内容物を取り出せる。取り出し後のカップ内面を肉眼で観察した際、付着物がほとんど確認できない状態になるもの。
- ×：カップを上下に振動させる（手でカップを振るなどの動作をする）だけでは、内容物を取り出し難い。上下に振動させるスピードを極端に増すか、もしくはスプーンなどの器具を用いて内容物を強制的に取り出した後、カップ内面を肉眼で観察した際、付着物が明らかに確認できる状態になるもの。

（4）成形性

被覆金属板にワックス塗布後、直径179mmの円板を打ち抜き、絞り比1.80で浅絞り缶を得た。次いで、この浅絞り缶に対し、絞り比2.20で再絞り加工を行った。この後、常法に従いドローミング成形を行った後、トリミングし、次いでネックインーフランジ加工を施し、深絞り缶に成形した。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
- ×：缶が破洞し、成形不可能

(5) 転写性 (表面自由エネルギーの安定性)

該樹脂被覆金属板の、容器に成形した後に容器内面側となる樹脂表面と、容器に成形した後に容器外面側となる樹脂表面を接触させ、 100 kg/cm^2 の荷重を負荷したまま、試験環境を 50°C 一定に保ちながら1週間経時させる。その後、容器成形後に容器外面側となる樹脂層表面に対する表面自由エネルギーを測定し、試験開始前の表面自由エネルギーとの差を求めた(湿度:55~65%、温度 20°C)。

(評点について)

- ：表面自由エネルギーの差が、 5 mN/m 未満
- △：表面自由エネルギーの差が、 5 mN/m 以上 10 mN/m 未満
- ×：表面自由エネルギーの差が、 10 mN/m 以上

(6) 印刷適性

該樹脂被覆金属板を容器に成形した後に、容器外面側となる樹脂表面に印刷用インク(東洋インキ製印刷用インキCCST39)を塗布して乾燥させ、塗膜厚 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ となるよう調整した。

その後、塗装面にニチバン(株)製の粘着テープを密着させ、一気に剥離する。10枚試験を行い、テープと一緒にインクが剥がれた試験板の枚数を調査した。

- ：0枚

△：1～3枚

×：4枚以上

表4より、本発明例は、内容物取り出し性に優れ、かつ他の特性も良好である。これに対し、比較例は、いずれかの特性が劣っている。

このように、本発明によれば、ランチオンミートやツナなどのタンパク質含有率が高い内容物が詰められる容器用途に好適な容器用樹脂被覆金属板を得ることができる。

表 1-1

No.	容器内面側に適用した樹脂層										樹脂層表面の水との 界面自由エネルギー (mN/m)			
	上層の樹脂層					下層の樹脂層						添加剤		
	樹脂種類		厚み (μm)	樹脂種類		厚み (μm)	添加層	化合物名	添加量 (mass%)	樹脂種類				
	酸成分*	グリコール成分*		酸成分*	グリコール成分*									
発明例 1	テレフタル酸 (100) イソフタル酸 (0)	エチレングリコール (100)	1.0	テレフタル酸 (90) イソフタル酸 (10)	エチレングリコール (100)	15.0	上層	エチレンビスステアリン酸アミド	20.0		40			
発明例 2	テレフタル酸 (100) イソフタル酸 (0)	エチレングリコール (100)	1.0	テレフタル酸 (88) イソフタル酸 (12)	エチレングリコール (100)	15.0	上層	エチレンビスステアリン酸アミド	10.0		37			
発明例 3	テレフタル酸 (80) イソフタル酸 (20)	エチレングリコール (40) プロパジンオール (60)	1.0	テレフタル酸 (88) イソフタル酸 (12)	エチレングリコール (100)	15.0	上層	エチレンビスステアリン酸アミド	5.0		33			
発明例 4	テレフタル酸 (80) イソフタル酸 (20)	エチレングリコール (40) プロパジンオール (60)	1.0	テレフタル酸 (88) イソフタル酸 (12)	エチレングリコール (100)	15.0	上層	エチレンビスステアリン酸アミド	0.5		30			
発明例 5	テレフタル酸 (80) イソフタル酸 (20)	エチレングリコール (40) プロパジンオール (60)	1.0	テレフタル酸 (88) イソフタル酸 (12)	エチレングリコール (100)	15.0	上層	エチレンビスステアリン酸アミド	30.0		43			
発明例 6	テレフタル酸 (80) イソフタル酸 (20)	エチレングリコール (40) プロパジンオール (60)	1.0	テレフタル酸 (88) イソフタル酸 (12)	エチレングリコール (100)	15.0	上層	エチレンビスステアリン酸アミド	40.0		45			
発明例 7	テレフタル酸 (80) イソフタル酸 (20)	エチレングリコール (40) プロパジンオール (60)	1.0	テレフタル酸 (88) イソフタル酸 (12)	エチレングリコール (100)	15.0	上層	ステアリン酸アミド	20.0		32			
発明例 8	テレフタル酸 (80) イソフタル酸 (20)	エチレングリコール (40) プロパジンオール (60)	1.0	テレフタル酸 (88) イソフタル酸 (12)	エチレングリコール (100)	15.0	上層	エチレンビスオレイン酸アミド	20.0		32			
発明例 9	テレフタル酸 (80) イソフタル酸 (20)	エチレングリコール (40) プロパジンオール (60)	1.5	テレフタル酸 (88) イソフタル酸 (12)	エチレングリコール (100)	15.0	上層	エチレンビスステアリン酸アミド	20.0		41			
発明例 10	テレフタル酸 (80) イソフタル酸 (20)	エチレングリコール (40) プロパジンオール (60)	0.5	テレフタル酸 (88) イソフタル酸 (12)	エチレングリコール (100)	15.0	上層	エチレンビスステアリン酸アミド	20.0		38			

* 括弧内の数字は、モル比率 (%)

表 1-2

No.	容器内面側に適用した樹脂層										樹脂層表面の水との界面自由エネルギー (mN/m)			
	上層の樹脂層					下層の樹脂層						添加剤		
	樹脂種類		厚み (μm)	樹脂種類		厚み (μm)	添加層	化合物名	添加量 (mass%)					
	酸成分*	グリコール成分*		酸成分*	グリコール成分*									
発明例 11	テレフタル酸 (80) イソフタル酸 (20)	エチレングリコール (40) ジエチレングリコール (10) プロパングリコール (50)	1.0	テレフタル酸 (88) イソフタル酸 (12)	エチレングリコール (100)	20.0	上層	エチレンビスステアリン酸アミド*	20.0		40			
発明例 12	テレフタル酸 (80) イソフタル酸 (20)	エチレングリコール (40) プロパングリコール (60)	1.0	テレフタル酸 (85) イソフタル酸 (15)	ジエチレングリコール (5)	15.0	上層	エチレンビスステアリン酸アミド*	30.0		43			
発明例 13	テレフタル酸 (100)	エチレングリコール (100)	1.0	テレフタル酸 (100)	エチレングリコール (100)	15.0	上層	エチレンビスステアリン酸アミド*	20.0		40			
発明例 14	テレフタル酸 (80) イソフタル酸 (20)	エチレングリコール (40) プロパングリコール (60)	2.0	テレフタル酸 (100)	エチレングリコール (100)	15.0	上層	エチレンビスステアリン酸アミド*	20.0		40			
比較例 1	テレフタル酸 (100)	エチレングリコール (100)	1.0	テレフタル酸 (90) イソフタル酸 (10)	エチレングリコール (100)	15.0	上層	エチレンビスステアリン酸アミド*	0.1		22			
比較例 2	テレフタル酸 (100)	エチレングリコール (100)	1.0	テレフタル酸 (90) イソフタル酸 (10)	エチレングリコール (100)	15.0	上層	パラフィンワックス	1.0		25			
比較例 3	テレフタル酸 (100)	エチレングリコール (100)	1.0	テレフタル酸 (90) イソフタル酸 (10)	エチレングリコール (100)	15.0	—	—	—		21			
比較例 4	テレフタル酸 (100)	エチレングリコール (100)	1.0	テレフタル酸 (100)	エチレングリコール (100)	15.0	上層	ポリプロピレンワックス	2.0		26			
比較例 5	テレフタル酸 (100)	エチレングリコール (100)	2.0	テレフタル酸 (100)	エチレングリコール (100)	15.0	上層	ポリエチレンワックス	2.0		26			

* 括弧内の数字は、モル比率 (%)

表2-1

No.	容器外面側に適用した樹脂層										樹脂層表面の 表面自由エネルギー (mN/m)			
	上層の樹脂層					下層の樹脂層						添加剤		
	樹脂種類		厚み (μ m)	樹脂種類		厚み (μ m)	添加層	化合物名	添加量 (mass%)	樹脂種類				
	酸成分*	グリコール成分*		酸成分*	グリコール成分*					酸成分*		グリコール成分*		
発明例 1	テレフタル酸(100) イソフタル酸(12)	エチレングリコール(100)	5.0	エチレングリコール(100)	テレフタル酸(90) イソフタル酸(10)	7.0	下層	二酸化チタン	20.0		35			
発明例 2	テレフタル酸(88) イソフタル酸(12)	エチレングリコール(100)	3.0	エチレングリコール(100)	テレフタル酸(88) イソフタル酸(12)	10.0	下層	二酸化チタン	20.0		35			
発明例 3	テレフタル酸(88) イソフタル酸(12)	エチレングリコール(100)	3.0	エチレングリコール(100)	テレフタル酸(88) イソフタル酸(12)	10.0	下層	二酸化チタン	10.0		35			
発明例 4	テレフタル酸(88) イソフタル酸(12)	エチレングリコール(100)	3.0	エチレングリコール(100)	テレフタル酸(88) イソフタル酸(12)	10.0	下層	二酸化チタン	15.0		34			
発明例 5	テレフタル酸(88) イソフタル酸(12)	エチレングリコール(100)	3.0	エチレングリコール(100)	テレフタル酸(88) イソフタル酸(12)	10.0	下層	二酸化チタン	5.0		36			
発明例 6	テレフタル酸(88) イソフタル酸(12)	エチレングリコール(100)	3.0	エチレングリコール(100)	テレフタル酸(88) イソフタル酸(12)	10.0	下層	-	-		35			
発明例 7	テレフタル酸(88) イソフタル酸(12)	エチレングリコール(100)	3.0	エチレングリコール(100)	テレフタル酸(88) イソフタル酸(12)	10.0	下層	インソインドリノン	1.0		34			
発明例 8	テレフタル酸(88) イソフタル酸(12)	エチレングリコール(100)	3.0	エチレングリコール(100)	テレフタル酸(88) イソフタル酸(12)	10.0	下層	インソインドリノン	0.5		35			
発明例 9	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	1.0	エチレングリコール(100)	テレフタル酸(88) イソフタル酸(12)	11.0	下層	二酸化チタン	20.0		35			
発明例 10	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	1.0	エチレングリコール(100)	テレフタル酸(88) イソフタル酸(12)	11.0	下層	二酸化チタン	20.0		35			

* 括弧内の数字は、モル比率(%)

表2-2

No.	容器外面側に適用した樹脂層										樹脂層表面の 表面自由エネルギー (mN/m)			
	上層の樹脂層					下層の樹脂層						添加剤		
	樹脂種類		厚み (μm)	樹脂種類		厚み (μm)	添加層	化合物名	添加量 (mass%)					
	酸成分*	グリコール成分*		酸成分*	グリコール成分*									
発明例 11	テレフタル酸(88) イソフタル酸(12)	エチレングリコール(100)	3.0	テレフタル酸(88) イソフタル酸(12)	エチレングリコール(100)	10.0	下層	二酸化チタン	20.0		35			
発明例 12	テレフタル酸(85) イソフタル酸(15)	エチレングリコール(100)	3.0	テレフタル酸(88) イソフタル酸(15)	エチレングリコール(100)	10.0	下層	二酸化チタン	20.0		35			
発明例 13	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	5.0	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	8.0	下層	イソインドリノン	0.8		35			
発明例 14	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	3.0	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	10.0	下層	二酸化チタン	15.0		35			
比較例 1	テレフタル酸(90) イソフタル酸(10)	エチレングリコール(100)	2.0	テレフタル酸(90) イソフタル酸(10)	エチレングリコール(100)	10.0	上層	エチレンビスアクリル酸アミド	20.0		18			
比較例 2	テレフタル酸(90) イソフタル酸(10)	エチレングリコール(100)	2.0	テレフタル酸(90) イソフタル酸(10)	エチレングリコール(100)	10.0	上層	二酸化チタン	20.0		35			
比較例 3	テレフタル酸(90) イソフタル酸(10)	エチレングリコール(100)	2.0	テレフタル酸(90) イソフタル酸(10)	エチレングリコール(100)	10.0	上層	二酸化チタン	20.0		35			
比較例 4	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	3.0	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	9.0	—	—	—		35			
比較例 5	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	9.0	テレフタル酸(100)	エチレングリコール(100)	3.0	—	—	—		35			

* 括弧内の数字は、モル比率(%)

表3

	γ_{ld} (mN/m)	γ_{lh} (mN/m)	γ_l (mN/m)
水	21.5	50.3	71.8
グリセロール	34.0	30.0	64.0
ホルムアミド	39.5	18.7	58.2
エチレングリコール	32.8	15.2	48.0
ジエチレングリコール	38.1	6.7	44.8

表4

No.	内容物取り出し性	成形性	転写性	印刷適性
発明例 1	○	○	○	○
発明例 2	○	○	○	○
発明例 3	○	○	○	○
発明例 4	△	○	○	○
発明例 5	○	○	○	○
発明例 6	○	○	△	○
発明例 7	△	○	○	○
発明例 8	△	○	○	○
発明例 9	○	○	○	○
発明例 10	○	○	○	○
発明例 11	○	○	○	○
発明例 12	○	○	○	○
発明例 13	○	△	○	○
発明例 14	○	△	○	○
比較例 1	×	○	○	×
比較例 2	×	○	×	○
比較例 3	×	○	○	○
比較例 4	×	×	×	○
比較例 5	×	×	×	○

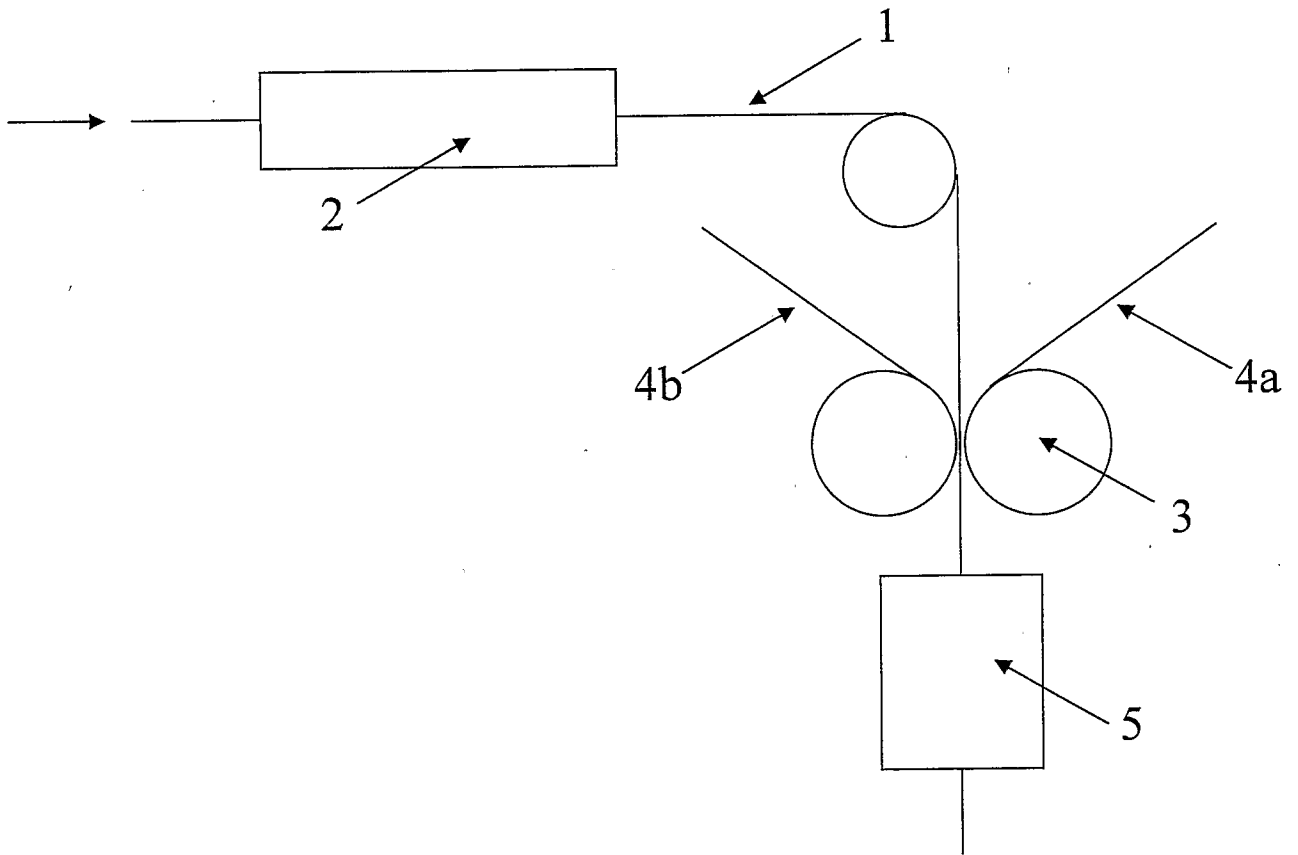
産業上の利用可能性

本発明の樹脂被覆鋼板から作られた容器は、優れた内容物取り出し性を有するので、需要者の購買意欲を損なう事がない。よって、容器用途や包装用途として好適である。

請 求 の 範 囲

1. 容器に成形後に該容器内面を被覆している樹脂の水に対する界面自由エネルギーが 30 mN/m 以上であり、かつポリエステルを主成分とする樹脂層を両面に有する樹脂被覆金属板。
2. 前記ポリエステルを主成分とする樹脂層と金属板の間に、他のポリエステル樹脂層を有する請求項 1 に記載の樹脂被覆金属板。
3. 前記ポリエステルを主成分とする樹脂層が、 $0.5 \sim 40 \text{ mass\%}$ の脂肪酸アミドを含有する請求項 1 に記載の樹脂被覆金属板。
4. 前記脂肪酸アミドが、エチレンビスステアリン酸アミドである請求項 3 に記載の樹脂被覆金属板。
5. 容器に成形後に該容器外面を被覆している樹脂の表面自由エネルギーが 25 mN/m 以上である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の樹脂被覆金属板。
6. ポリエステルを主成分とする樹脂層を両面に有する容器用樹脂被覆金属板であって、容器成形後に容器内面側になる樹脂層表面の、水との界面自由エネルギーが、 30 mN/m 以上であることを特徴とする、内容物取り出し性に優れる容器用樹脂被覆金属板。

図1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/315242

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>B32B15/08(2006.01) i, B32B15/09(2006.01) i, B65D65/40(2006.01) i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>B32B15/08, B32B15/09, B65D65/40</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:33%;"><i>Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td style="width:33%;"><i>1922-1996</i></td> <td style="width:33%;"><i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i></td> <td style="width:33%;"><i>1996-2006</i></td> </tr> <tr> <td><i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1971-2006</i></td> <td><i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1994-2006</i></td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>			<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2006</i>	<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2006</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2006</i>				
<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2006</i>											
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2006</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2006</i>											
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">X</td> <td><i>JP 2001-328204 A (NKK Corp.), 27 November, 2001 (27.11.01), Claims; Par. No. [0047]; examples & EP 1086808 A2 & US 2004/0101698 A1</i></td> <td align="center"><i>1, 2, 5, 6</i></td> </tr> <tr> <td align="center">X</td> <td><i>JP 2004-203905 A (Mitsubishi Polyester Film Corp.), 22 July, 2004 (22.07.04), Claims; Par. Nos. [0016] to [0017], [0027] (Family: none)</i></td> <td align="center"><i>1, 3, 4</i></td> </tr> <tr> <td align="center">X</td> <td><i>JP 2004-188622 A (Mitsubishi Polyester Film Corp.), 08 July, 2004 (08.07.04), Claims; Par. Nos. [0018] to [0019], [0030]; examples (Family: none)</i></td> <td align="center"><i>1-4</i></td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	<i>JP 2001-328204 A (NKK Corp.), 27 November, 2001 (27.11.01), Claims; Par. No. [0047]; examples & EP 1086808 A2 & US 2004/0101698 A1</i>	<i>1, 2, 5, 6</i>	X	<i>JP 2004-203905 A (Mitsubishi Polyester Film Corp.), 22 July, 2004 (22.07.04), Claims; Par. Nos. [0016] to [0017], [0027] (Family: none)</i>	<i>1, 3, 4</i>	X	<i>JP 2004-188622 A (Mitsubishi Polyester Film Corp.), 08 July, 2004 (08.07.04), Claims; Par. Nos. [0018] to [0019], [0030]; examples (Family: none)</i>	<i>1-4</i>
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	<i>JP 2001-328204 A (NKK Corp.), 27 November, 2001 (27.11.01), Claims; Par. No. [0047]; examples & EP 1086808 A2 & US 2004/0101698 A1</i>	<i>1, 2, 5, 6</i>												
X	<i>JP 2004-203905 A (Mitsubishi Polyester Film Corp.), 22 July, 2004 (22.07.04), Claims; Par. Nos. [0016] to [0017], [0027] (Family: none)</i>	<i>1, 3, 4</i>												
X	<i>JP 2004-188622 A (Mitsubishi Polyester Film Corp.), 08 July, 2004 (08.07.04), Claims; Par. Nos. [0018] to [0019], [0030]; examples (Family: none)</i>	<i>1-4</i>												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>										
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>													
<p>Date of the actual completion of the international search <i>05 October, 2006 (05.10.06)</i></p>		<p>Date of mailing of the international search report <i>17 October, 2006 (17.10.06)</i></p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ <i>Japanese Patent Office</i></p>		<p>Authorized officer</p>												
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/315242

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 2005-48043 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 24 February, 2005 (24.02.05), Claims (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. B32B15/08(2006.01)i, B32B15/09(2006.01)i, B65D65/40(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. B32B15/08, B32B15/09, B65D65/40		
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 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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	JP 2001-328204 A(日本鋼管株式会社)2001.11.27 特許請求の範囲、段落【0047】、実施例 & EP 1086808 A2 US 2004/0101698 A1	1, 2, 5, 6
X	JP 2004-203905 A(三菱化学ポリエステルフィルム株式会社) 2004.07.22 特許請求の範囲、段落【0016】～【0017】、【0027】 (ファミリーなし)	1, 3, 4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> 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 05.10.2006	国際調査報告の発送日 17.10.2006	
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) 佐藤 健史 電話番号 03-3581-1101 内線 3474	4S 8933

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	JP 2004-188622 A(三菱化学ポリエステルフィルム株式会社) 2004. 07. 08 特許請求の範囲、段落【0018】～【0019】、【0030】、実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2005-48043 A(東洋製罐株式会社) 2005. 02. 24 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6