

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-297380

(P2005-297380A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl. ⁷		F I	テーマコード (参考)	
B 3 2 B	27/36	B 3 2 B 27/36		3 E 0 6 2
B 3 2 B	15/08	B 3 2 B 15/08	1 O 4 A	3 E 0 8 6
B 6 5 D	25/14	B 6 5 D 25/14	A	4 F 1 0 0
B 6 5 D	65/40	B 6 5 D 65/40	D	

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 40 頁)	
(21) 出願番号 特願2004-117555 (P2004-117555)	(71) 出願人 000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日 平成16年4月13日 (2004.4.13)	(71) 出願人 000208455 大和製罐株式会社 東京都中央区日本橋2丁目1番10号
	(74) 代理人 100091683 弁理士 ▲吉▼川 俊雄
	(72) 発明者 森 邦治 愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東洋紡績株式会社犬山工場内
	(72) 発明者 井坂 勤 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号 東洋紡績株式会社本社内
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属板被覆用積層ポリエステル系フィルム及びその製造方法、積層ポリエステル系フィルム被覆金属板及びその製造方法、及び積層ポリエステル系フィルム被覆金属缶。

(57) 【要約】

【課題】

金属板にラミネートできる部分が広く、材料ロスが少なく、フィルムが破断し難い金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムを提供し、更に、高速・高加工度での絞り・しごき加工が可能な、優れた製缶性を有する積層ポリエステル系フィルム被覆金属板を提供する。

【解決手段】

A層／B層／A層の積層構成であり、A層が融点180℃以上の結晶性ポリエステルからなり、B層がポリエステルと200～2000当量／トンの官能基を有した等価球換算径0.25～2.0μmのオレフィン系ポリマーとを70／30～99／1重量％の割合で混合したポリエステル系樹脂組成物からなり、A層／B層／A層の積層樹脂組成物の溶融樹脂膜を、表面粗さ(Ra)0.2μm以上、4.0μm未満の冷却ロールで固化し、縦方向に一軸延伸して表面粗さ(Ra)0.1μm以下、密度1.360g／cm³以下の金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムを得る。更に該積層フィルムを金属板に被覆して積層ポリエステル系フィルム被覆金属板を得る。

【選択図】

なし。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A 層／B 層／A 層の積層構成であり、A 層が融点 180℃以上の結晶性ポリエステルからなり、B 層がポリエステルと、200～2000 当量／トンの官能基を有し、等価球換算径が 0.25～2.0 μm であるオレフィン系ポリマーとを、70／30～99／1 重量％の割合で混合した、下記式 (I)～(III) を満足するポリエステル系樹脂組成物からなり、A 層／B 層／A 層の積層状態の溶融樹脂膜を、表面粗さ (Ra) が 0.2 μm 以上、4.0 μm 未満の冷却ロールで固化した後、少なくとも縦方向に 1 軸延伸した積層ポリエステル系フィルムであり、該積層ポリエステル系フィルムの表面粗さ (Ra) が 0.1 μm 以下で、且つ、密度が 1.360 g/cm³ 以下であることを特徴とする金属板被覆用積層ポリエステル系フィルム。 10

$$\begin{aligned} \text{〔式〕} \quad & \text{(I)} \quad 1 \leq m \leq 30 \\ & \text{(II)} \quad 0.15 \leq (M_i - M_f) / m \leq 1.0 \\ & \text{(III)} \quad 2 \leq M_f \leq 20 \end{aligned}$$

式中、M_i は結晶性ポリエステルの融点 + 30℃の温度で測定した結晶性ポリエステルのメルトフローレート (MFR、g/10min) を示し、M_f は結晶性ポリエステルとオレフィン系ポリマーの混合物の MFR (g/10min) を示し、m は混合物中のオレフィン系ポリマーの含有量 (重量％) を示す。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のオレフィン系ポリマーが、エチレン結合形成性 α, β-不飽和カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体の少なくとも 1 種以上と炭素数 2～6 のオレフィンの少なくとも 1 種以上とを主たる構成単位とする共重合体、又は前記共重合体と炭素数 2～6 のオレフィンの少なくとも 1 種以上とを主たる構成単位とする重合体とからなる混合体からなることを特徴とする金属板被覆用積層ポリエステル系フィルム。 20

【請求項 3】

請求項 1 に記載のオレフィン系ポリマーが、炭素数 2～6 のオレフィンの少なくとも 1 種以上とを主たる構成単位とする重合体 (a) およびエチレン結合形成性 α, β-不飽和カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体の少なくとも 1 種以上と炭素数 2～6 のオレフィンの少なくとも 1 種以上とを主たる構成単位とする共重合体 (b) とからなる混合体からなることを特徴とする金属板被覆用積層ポリエステル系フィルム。 30

【請求項 4】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムの製造方法であって、A 層／B 層／A 層の積層状態のポリエステル樹脂組成物を T ダイから層状に押し出した溶融膜を、表面粗さ (Ra) が 0.2 μm 以上、4.0 μm 未満の冷却ロールで固化後に少なくとも縦方向に 1 軸延伸することを特徴とする金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムの製造方法。

【請求項 5】

A 層／B 層／A 層の積層構成であり、A 層が融点 180℃以上の結晶性ポリエステルからなり、B 層がポリエステルと、200～2000 当量／トンの官能基を有し、等価球換算径が 0.25～2.0 μm であるオレフィン系ポリマーとを、70／30～99／1 重量％の割合で混合した、下記式 (I)～(III) を満足するポリエステル系樹脂組成物からなり、A 層／B 層／A 層の積層状態の溶融樹脂膜を、表面粗さ (Ra) が 0.2 μm 以上、4.0 μm 未満の冷却ロールで固化した後、少なくとも縦方向に一軸延伸した、表面粗さ (Ra) が 0.1 μm 以下で、且つ、密度が 1.360 g/cm³ 以下である積層ポリエステル系フィルムが、金属板の少なくとも缶の内面側に相当する面に A 層のいずれかの層が金属板と相接して被覆されてなることを特徴とする積層ポリエステル系フィルム被覆金属板。 40

$$\begin{aligned} \text{〔式〕} \quad & \text{(I)} \quad 1 \leq m \leq 30 \\ & \text{(II)} \quad 0.15 \leq (M_i - M_f) / m \leq 1.0 \end{aligned}$$

$$(I I I) \quad 2 \leq M f \leq 20$$

式中、 $M i$ は結晶性ポリエステル熔点 + 30℃の温度で測定した結晶性ポリエステルのメルトフローレート (MFR、 $g/10min$) を示し、 $M f$ は結晶性ポリエステル熔点 + 30℃の温度で測定した結晶性ポリエステルとオレフィン系ポリマーの混合物の MFR ($g/10min$) を示し、 m は混合物中のオレフィン系ポリマーの含有量 (重量%) を示す。

【請求項 6】

請求項 5 に記載のオレフィン系ポリマーが、エチレン結合形成性 α 、 β - 不飽和カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体の少なくとも 1 種以上と炭素数 2 ~ 6 のオレフィンの少なくとも 1 種以上とを主たる構成単位とする共重合体、又は前記共重合体と炭素数 2 ~ 6 のオレフィンの少なくとも 1 種以上とを主たる構成単位とする重合体とからなる混合体からなることを特徴とする積層ポリエステル系フィルム被覆金属板。

10

【請求項 7】

請求項 5 に記載のオレフィン系ポリマーが、炭素数 2 ~ 6 のオレフィンの少なくとも 1 種以上とを主たる構成単位とする重合体 (a) およびエチレン結合形成性 α 、 β - 不飽和カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体の少なくとも 1 種以上と炭素数 2 ~ 6 のオレフィンの少なくとも 1 種以上とを主たる構成単位とする共重合体 (b) とからなる混合体からなることを特徴とする積層ポリエステル系フィルム被覆金属板。

【請求項 8】

A 層 / B 層 / A 層の積層構成であり、A 層が熔点 180℃以上の結晶性ポリエステルからなり、B 層がポリエステルと、200 ~ 2000 当量 / トンの官能基を有し、等価球換算径が 0.25 ~ 2.0 μm であるオレフィン系ポリマーとを、70 / 30 ~ 99 / 1 重量%の割合で混合した、下記式 (I) ~ (I I I) を満足するポリエステル系樹脂組成物からなり、A 層 / B 層 / A 層の溶融樹脂膜から得られる積層ポリエステル系フィルムが被覆された積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であって、T ダイから層状に押し出された A 層 / B 層 / A 層の積層状態の溶融樹脂膜を、表面粗さ (Ra) が 0.2 μm 以上、4.0 μm 未満の冷却ロールで固化し、少なくとも縦方向に 1 軸延伸した後両端部を切断除去して前記積層ポリエステル系フィルムを得る工程と、前記積層ポリエステル系フィルムを加熱された金属板の少なくとも缶の内面側に相当する面に、A 層のいずれかの層が金属板に相接するように被覆し、且つ、フィルム被覆金属板を結晶性ポリエステルの熔点以上まで加熱後急冷してポリエステル系フィルムの密度を 1.360 g/cm^3 以下とする工程よりなることを特徴とする積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法。

20

30

$$[式] \quad (I) \quad 1 \leq m \leq 30$$

$$(I I) \quad 0.15 \leq (M i - M f) / m \leq 1.0$$

$$(I I I) \quad 2 \leq M f \leq 20$$

式中、 $M i$ は結晶性ポリエステルの熔点 + 30℃の温度で測定した結晶性ポリエステルのメルトフローレート (MFR、 $g/10min$) を示し、 $M f$ は結晶性ポリエステルの熔点 + 30℃の温度で測定した結晶性ポリエステルとオレフィン系ポリマーの混合物の MFR ($g/10min$) を示し、 m は混合物中のオレフィン系ポリマーの含有量 (重量%) を示す。

40

【請求項 9】

請求項 8 に記載のオレフィン系ポリマーが、エチレン結合形成性 α 、 β - 不飽和カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体の少なくとも 1 種以上と炭素数 2 ~ 6 のオレフィンの少なくとも 1 種以上とを主たる構成単位とする共重合体、又は前記共重合体と炭素数 2 ~ 6 のオレフィンの少なくとも 1 種以上とを主たる構成単位とする重合体とからなる混合体からなることを特徴とする積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法。

【請求項 10】

請求項 8 に記載のオレフィン系ポリマーが、炭素数 2 ~ 6 のオレフィンの少なくとも 1 種以上とを主たる構成単位とする重合体 (a) およびエチレン結合形成性 α 、 β - 不飽和カ

50

ルボン酸又はそのエステル形成性誘導体の少なくとも１種以上と炭素数２～６のオレフィンの少なくとも１種以上とを主たる構成単位とする共重合体（ｂ）とからなる混合体からなることを特徴とする積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法。

【請求項１１】

請求項５乃至請求項７のいずれかに記載の積層ポリエステル系フィルム被覆金属板から成形して得られる缶であって、少なくとも缶の内面側に被覆されている積層ポリエステル系フィルムの密度が 1.360 g/cm^3 以下であることを特徴とする積層ポリエステル系フィルム被覆金属缶。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【０００１】

本発明は清涼飲料、ビール、缶詰等の金属容器の腐蝕防止を目的として使用される積層ポリエステル系フィルム及びその製造方法、該積層フィルムを金属板にラミネートした積層ポリエステル系フィルム被覆金属板及びその製造方法、そして前記記載の積層ポリエステル系フィルム被覆金属板から成形されて得られる積層ポリエステル系フィルム被覆金属缶に関するものである。

【０００２】

更に詳細には、金属缶を得る一つの手段である、例えば、絞り・しごき加工等の過酷な成形においても製缶性に優れた積層ポリエステル系フィルム及びその製造方法であり、高耐食性で耐デント性に優れた金属缶が得られる積層ポリエステル系フィルム被覆金属板及びその製造方法、良好な耐食性が得られる積層ポリエステル系フィルム被覆金属缶に関するものである。

20

【背景技術】

【０００３】

従来、金属缶の缶内面及び缶外面は腐蝕防止を目的として、エポキシ系、フェノール系等の各種熱硬化性樹脂を溶剤に溶解又は分散させたものを塗布し、金属表面を被覆することが広く行われてきた。しかしながら、この熱硬化性樹脂の被覆方法では塗料の乾燥に長時間を要するため生産性が低下したり、多量の有機溶剤による環境汚染など、好ましくない問題を発生させることが多いという欠点があった。

【０００４】

30

かかる欠点を回避するため、金属板に熱可塑性樹脂を溶融押出法で被覆する方法が開示されている。（例えば、特許文献１参照）。

【０００５】

しかしながら前記方法では、Ｔダイから金属板までの距離を短くすることが困難であり、その結果、両端部の厚みが非常に厚くなるため、厚みが均一な中央部分（実質的に金属板にラミネートできる部分）が狭くなり、かつ切断除去した両端部を再生使用できないため、材料ロスが多くなる、といったラミネート方法であった。

【０００６】

かかる欠点を回避するため、溶融押出後に冷却固化して得たポリエチレンテレフタレート及び／又はポリブチレンテレフタレートの未配向フィルムを加熱された金属板に圧着する方法が開示されている。該方法では、Ｔダイから金属板までの距離を短くすることが可能であり、その結果、厚みが均一な中央部分（実質的に金属板にラミネートできる部分）が前記方法より広がり、かつ切断除去した両端部を再生使用できるため、材料ロスを少なくすることができるラミネート方法であった（例えば、特許文献２参照）。

40

【０００７】

しかしながら、前記方法は両端部を切断除去する際、フィルムが破断し易く、また、高速で製膜した場合、フィルム表面に $50 \mu\text{m}$ を超える凹みが発生し易く、このフィルムをラミネートした場合、凹みに起因した気泡が存在するラミネート金属板となり、製缶時にこの気泡を起点として微細なフィルム破れが発生し易いという欠点があった。

【０００８】

50

また、金属缶の具備すべき重要な特性として、「耐デント性」がある。「耐デント性」とは、打撃や衝撃等の力が加わった場合の、被覆されている塗膜やフィルムにクラックが入ったり、激しい場合は剥離する、といった被膜の損傷の受け易さを示し、耐デント性が良い、とは損傷を受け難いことを示している。

【0009】

具体的な状況事例としては、例えば、内容物が充填・密封された缶を落とした場合、その打撃・衝撃を受けた部位では金属の変形と併せて被覆されている被膜にマイクロクラックが発生し、充填されている内容物の腐食性の程度によっては金属腐食に繋がる、といった問題がある。

【0010】

こうした、耐デント性を改善する目的も含め、絞り・しごき缶用樹脂被覆金属板に用いる樹脂として、ジカルボン酸成分がテレフタル酸50～95モル%とイソフタル酸及び／又はオルソフタル酸50～5モル%、ヒドロキシ成分がエチレングリコールを主成分とする化合物からなる結晶性飽和ポリエステル樹脂75～99重量%とアイオノマー樹脂25～1重量%からなる樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献3参照）。

【0011】

しかしながら、上記樹脂組成物を用いた場合でも、十分な耐デント性が得られないばかりか、アイオノマー樹脂を用いた場合、溶融樹脂膜に金属原子を核とする異物が発生し易く、缶用被覆樹脂として未だ満足されるものではなかった。

【特許文献1】特開昭57-203545号公報

【特許文献2】特開2001-1447号公報

【特許文献3】特開平7-195617号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は前記従来技術の欠点を解消することを目的とするものである。即ち、厚みが均一な中央部分（実質的に金属板にラミネートできる部分）が広く、かつ切断除去した両端部を再生使用できるため材料ロスが少なく、さらに両端部を切断除去する際、フィルムが破断し難く、更に高速で溶融樹脂膜を冷却固化した場合、ロールと接触するフィルム表面に50 μ mを超える凹みが発生し難いため、高速・高加工度での絞り・しごき加工が可能となる。優れた製缶性を有する積層ポリエステル系フィルム被覆金属板を提供することが可能となる。又、得られた金属缶は耐デント性が良好である、といった特徴を有している。従って、本発明は経済的で優れた特徴を有する金属板被覆用積層ポリエステル系フィルム及びその製造方法、積層ポリエステル系フィルム被覆金属板及びその製造方法、積層ポリエステル系フィルム被覆金属缶を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本願の第1の発明は、A層／B層／A層の積層構成であり、A層が融点180℃以上の結晶性ポリエステルからなり、B層がポリエステルと、200～2000当量／トンの官能基を有し、等価球換算径が0.25～2.0 μ mであるオレフィン系ポリマーとを、70／30～99／1重量%の割合で混合した、下記式（I）～（III）を満足するポリエステル系樹脂組成物からなり、A層／B層／A層の積層状態の溶融樹脂膜を、表面粗さ（Ra）が0.2 μ m以上、4.0 μ m未満の冷却ロールで固化した後、少なくとも縦方向に1軸延伸した積層ポリエステル系フィルムであり、該積層ポリエステル系フィルムの表面粗さ（Ra）が0.1 μ m以下で、且つ、密度が1.360g／cm³以下であることを特徴とする金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムである。

〔式〕 （I） $1 \leq m \leq 30$

（II） $0.15 \leq (M_i - M_f) / m \leq 1.0$

（III） $2 \leq M_f \leq 20$

（式中、M_iは結晶性ポリエステルの融点+30℃の温度で測定した結晶性ポリエステル

10

20

30

40

50

のメルトフローレート (MFR、 $g/10min$) を示し、Mf は結晶性ポリエステル
の融点 + 30℃ の温度で測定した結晶性ポリエステルとオレフィン系ポリマーの混合物の MFR ($g/10min$) を示し、m は混合物中のオレフィン系ポリマーの含有量 (重量%) を示す。)

【0014】

本願の第2の発明は、上記の金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムの製造方法であって、A層/B層/A層の積層状態のポリエステル樹脂組成物をTダイから層状に押し出した溶融膜を、表面粗さ (Ra) が 0.2 μm 以上、4.0 μm 未満の冷却ロールで固化後に少なくとも縦方向に1軸延伸することの特徴とする金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムの製造方法である。

10

【0015】

本願の第3の発明は、A層/B層/A層の積層構成であり、A層が融点 180℃ 以上の結晶性ポリエステルからなり、B層がポリエステルと、200~2000 当量/トンの官能基を有し、等価球換算径が 0.25~2.0 μm であるオレフィン系ポリマーとを、70/30~99/1 重量%の割合で混合した、前記式 (I)~(III) を満足するポリエステル系樹脂組成物からなり、A層/B層/A層の積層状態の溶融樹脂膜を、表面粗さ (Ra) が 0.2 μm 以上、4.0 μm 未満の冷却ロールで固化した後、少なくとも縦方向に一軸延伸した、表面粗さ (Ra) が 0.1 μm 以下で、且つ、密度が 1.360 g/cm^3 以下である積層ポリエステル系フィルムが、金属板の少なくとも缶の内面側に相当する面にA層のいずれかの層が金属板と相接して被覆されてなることを特徴とする積層ポリエステル系フィルム被覆金属板である。

20

【0016】

本願の第4の発明は、A層/B層/A層の積層構成であり、A層が融点 180℃ 以上の結晶性ポリエステルからなり、B層がポリエステルと、200~2000 当量/トンの官能基を有し、等価球換算径が 0.25~2.0 μm であるオレフィン系ポリマーとを、70/30~99/1 重量%の割合で混合した、前記式 (I)~(III) を満足するポリエステル系樹脂組成物からなり、A層/B層/A層の溶融樹脂膜から得られる積層ポリエステル系フィルムが被覆された積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であって、Tダイから層状に押し出されたA層/B層/A層の積層状態の溶融樹脂膜を、表面粗さ (Ra) が 0.2 μm 以上、4.0 μm 未満の冷却ロールで固化し、少なくとも縦方向に1軸延伸した後両端部を切断除去して前記積層ポリエステル系フィルムを得る工程と、前記積層ポリエステル系フィルムを加熱された金属板の少なくとも缶の内面側に相当する面に、A層のいずれかの層が金属板に相接するように被覆し、且つ、フィルム被覆金属板を結晶性ポリエステルの融点以上まで加熱後急冷してポリエステル系フィルムの密度を 1.360 g/cm^3 以下とする工程よりなることを特徴とする積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法である。

30

【0017】

本願の第5の発明は、前記積層ポリエステル系フィルム被覆金属板から成形して得られる缶であって、少なくとも缶の内面側に被覆されている積層ポリエステル系フィルムの密度が 1.360 g/cm^3 以下であることを特徴とする積層ポリエステル系フィルム被覆金属缶である。

40

【0018】

更に詳細には、前記オレフィン系ポリマーが、エチレン結合形成性 α , β -不飽和カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体の少なくとも1種以上と炭素数 2~6 のオレフィンの少なくとも1種以上とを主たる構成単位とする共重合体、又は前記共重合体と炭素数 2~6 のオレフィンの少なくとも1種以上を主たる構成単位とする重合体とからなる混合体からなるか、若しくは炭素数 2~6 のオレフィンの少なくとも1種以上を主たる構成単位とする重合体 (a) 及びエチレン結合形成性 α , β -不飽和カルボン酸又はそのエステル形成性誘導体の少なくとも1種以上と炭素数 2~6 のオレフィンの少なくとも1種以上とを主たる構成単位とする共重合体 (b) とからなる混合体からなることを特徴とす

50

る。

【発明の効果】

【0019】

本発明による積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法は材料ロスを少なくすることができるため、経済性に優れた製造方法であるばかりでなく、絞り・しごき加工のような過酷な成形を行っても、製缶性に優れた積層ポリエステル系フィルム被覆金属板が得られる製造方法である。

【0020】

更に、本発明によって得られる積層ポリエステル系フィルム被覆金属板を製缶した場合、耐デント性に優れた金属缶が得られるため、極めて有用な金属板被覆用積層ポリエステル系フィルム及びその製造方法、積層ポリエステル系フィルム被覆金属板及びその製造方法、積層ポリエステル系フィルム被覆金属缶であるといえる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明の金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムは、A層／B層／A層の積層構成であり、A層が融点180℃以上の結晶性ポリエステルからなり、B層がポリエステルと、200～2000当量／トンの官能基を有し、等価球換算径が0.25～2.0μmであるオレフィン系ポリマーとを、70／30～99／1重量％の割合で混合した、前記式(I)～(III)を満足するポリエステル系樹脂組成物からなり、A層／B層／A層の積層状態の溶融樹脂膜を、表面粗さ(Ra)が0.2μm以上、4.0μm未満の冷却ロールで固化した後、少なくとも縦方向に1軸延伸した積層ポリエステル系フィルムであり、該積層ポリエステル系フィルムの表面粗さ(Ra)が0.1μm以下で、且つ、密度が1.360g/cm³以下であることが必要である。

20

【0022】

本発明で使用するポリエステルはジカルボン酸成分とグリコール成分からなるポリマーである。

【0023】

ジカルボン酸成分として、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソ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、デカンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、ダイマー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、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸が使用できるが、好ましくは、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸からなる群から選ばれるジカルボン酸及びそれらのエステル誘導体を主として用いることが好ましく、上記のジカルボン酸それらのエステル誘導体を合計で80モル％以上用いることがさらに好ましい。

30

【0024】

それ以外のジカルボン酸及びそれらのエステル誘導体を用いる場合は20モル％以下が好ましく、さらには10モル％以下が好ましい。他のジカルボン酸及びそれらのエステル誘導体の使用量が20モル％を超えるとポリエステルの熱安定性が悪くなり好ましくない。

40

【0025】

また、グリコール成分として、エチレングリコール、プロパングリコール、ブタングリコール、ペンタングリコール、ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールSのエチレンオキサイド付加物等の芳香族グリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が使用できる。このほか少量のアミド結合、ウレタン結合、エーテル結合、カーボネート結合等を含有する化合物を含んでいてもよい。

【0026】

50

ここで、ジオール成分としてはエチレングリコール、1, 4-ブタンジオールを主として用いることが好ましく、エチレングリコール及び／又は1, 4-ブタンジオールを合計80モル%以上とすることがさらに好ましい。それ以外のグリコール成分の使用量が20モル%を超えるとポリエステルの熱安定性が悪くなり好ましくない。

【0027】

本発明ではポリエステルの製造方法については特に限定しない。即ち、エステル交換法又は直接重合法のいずれの方法で製造されたものであっても使用できる。また、分子量を高めるために固相重合法で製造されたものであってもかまわない。さらに、缶に内容物を充填・密封後に実施されるレトルト処理等でのポリエステル樹脂からのオリゴマー量を少なくする点より、減圧下又は、不活性ガス雰囲気下での固相重合法で製造されたオリゴマー含有量が低いポリエステルを使用することは好ましい。

10

【0028】

本発明ではポリエステル製造の重合触媒として酸化アンチモン、酸化ゲルマニウム、チタン化合物等が用いられる。

【0029】

本発明では必要に応じてポリエステルに酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、顔料、帯電防止剤、潤滑剤、結晶核剤、無機又は有機粒子よりなる滑剤等を配合させてもよい。

【0030】

本発明では、A層の結晶性ポリエステルの融点は180℃以上であることが製缶性、特に絞り・しごき加工において、缶の内面側ではパンチの離型性の確保から必要である。ここで、離型性とは、成形加工を行った後のパンチの、缶体からの抜け易さを示し、パンチの離型性が悪いと缶体の開口部近傍で缶胴の挫屈が起こり正規の缶高さが得られない、といったことや、著しく劣る場合は缶体からパンチが抜けず、ラインストップとなる場合が起こる。

20

【0031】

A層の結晶性ポリエステルの融点について更に言えば、缶の内面側のフィルムとして使用する場合は、融点は200℃以上が好ましく、更に好ましくは220℃以上が良い。

【0032】

一方、B層を構成するポリエステル系樹脂組成物におけるポリエステルの融点は、必ずしも180℃以上である必要はなく、任意のものが使用可能だが、A層と同じか若しくは低い方が好ましい。又、B層を構成するポリエステルはA層を構成するポリエステルと同一であっても、異なっているかまわない。

30

【0033】

本発明では、B層を構成するポリエステル系樹脂組成物に使用するオレフィン系ポリマーとして、官能基含有ポリマーを用いることが必要である。

【0034】

官能基含有ポリマーとしてはオレフィンと官能基含有ビニルモノマーの共重合体を挙げることができるが、官能基としては極性を有し、混合するポリエステルとの親和性を高める効果を有する官能基を用いることが好ましく、一例として、カルボキシル基、グリシジル基、酸無水物基等が挙げられる。

40

【0035】

具体的には各種製法及び触媒により製造されたエチレンー(メタ)アクリレート共重合体、エチレンー(メタ)アクリル酸エステル共重合体等のエチレンー α , β -不飽和カルボン酸共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体、エチレンー無水マレイン酸共重合体、アイオノマー等を例示することができる。

【0036】

官能基を含有するオレフィン系ポリマーの、官能基濃度としては、200~2000当量/トン(オレフィン系ポリマー全体の重量1トン中に存在する官能基のモル数)の範囲であることが、フィルムの破断防止、金属板へのラミネート適性確保、製缶性確保、缶体

50

の耐デント性の確保といった特性を兼備させるためには必要である。官能基の含有量が上記の範囲内にあるとき、オレフィン系ポリマーのポリエステル樹脂に対する親和性が適度に増し、オレフィン系ポリマーとポリエステルの分子鎖同士が化学的に相互作用することにより優れた耐衝撃性が発揮されると推察される。

【0037】

オレフィン系ポリマー中の官能基濃度が200当量／トン未満の場合、ポリエステル系フィルムの耐デント性の改良効果が不十分であり、好ましくない。逆にオレフィン系ポリマーの官能基濃度が2000当量／トンを超える場合、本発明の効果をj得るためにはオレフィン系ポリマーの混合量を増やす必要があり、混合量が増えるにしたがって本発明のポリエステル系樹脂組成物の溶融押出時の熱安定性を低下させ、結果としてフィルムの機械的特性や製缶性を低下させる恐れがあるため好ましくない。 10

【0038】

また、官能基を有するビニルモノマーの共重合体として α 、 β -不飽和カルボン酸のカルボン酸基の一部又は全部をNa、K、Li、Zn、Mg、Ca等の金属イオンで中和したアイオノマーを用いる場合は、溶融押出し工程で金属粒子を核とする異物が発生し易いため、金属イオンの総量がオレフィン系ポリマーの総量に対して200ppmを超えないようにすることが好ましい。

【0039】

本発明で使用するオレフィン系ポリマーの好ましい例としては、(1)炭素数2～6のオレフィンとエチレン結合形成性 α 、 β -不飽和カルボン酸との共重合体、(2)炭素数2～6のオレフィンとエチレン結合形成性 α 、 β -不飽和カルボン酸のエステル形成誘導体との共重合体、(3)炭素数2～6のオレフィンとエチレン結合形成性 α 、 β -不飽和カルボン酸との共重合体と炭素数2～6のオレフィンを主たる構成単位とする重合体との混合体、(4)炭素数2～6のオレフィンとエチレン結合形成性 α 、 β -不飽和カルボン酸のエステル形成誘導体との共重合体と炭素数2～6のオレフィンを主たる構成単位とする重合体とからなる混合体が挙げられ、更に好ましくは(5)炭素数2～6のオレフィンを主たる構成単位とする重合体(a)と炭素数2～6のオレフィンとエチレン結合形成性 α 、 β -不飽和カルボン酸との共重合体(b)との混合体、(6)炭素数2～6のオレフィンを主たる構成単位とする重合体(a)と炭素数2～6のオレフィンとエチレン結合形成性 α 、 β -不飽和カルボン酸のエステル形成誘導体との共重合体(b)との混合体が挙げられる。 20 30

【0040】

本発明のオレフィン系ポリマーは、こうしたオレフィン系ポリマーの1種類を単独で用いることもできるが、2種類以上を併用することもできる。

【0041】

炭素数が2～6のオレフィンもしくは炭素数2～6のオレフィンの少なくとも1種以上を主たる構成単位とする重合体の例としては、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体等が挙げられる。

【0042】

炭素数2～6のオレフィンの少なくとも1種以上と α 、 β -不飽和カルボン酸もしくはそのエステル形成誘導体の少なくとも1種以上との共重合体の例としては、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-メチルアクリレート共重合体、エチレン-メチルメタアクリレート共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-ブテン-アクリル酸共重合体等が挙げられる。 40

【0043】

更に、本発明ではポリエステル系フィルムを構成するポリエステル系樹脂組成物に使用するオレフィン系ポリマーのさらなる好適例として、架橋構造及び／又は枝分かれ構造を形成し得るモノマー成分(架橋結合性モノマー及び／又はグラフト結合性モノマー)を各々5重量%未満の範囲で含有するポリマーを例示することができる。 50

【0044】

このようなモノマーとしては2つ以上の付加重合性の反応基をもつ不飽和モノマーがあげられる。

【0045】

架橋結合性モノマーの例としては、ブチレンジアクリレート、ブチレンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン、ビニルアクリレート、ビニルメタクリレート等が挙げられる。好ましくはブチレンジアクリレート、ブチレンジメタクリレートが使用できる。

【0046】

グラフト結合性モノマーの例としては、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、マレイン酸ジアリル、フマル酸ジアリル、イタコン酸ジアリル、マレイン酸モノアリル、フマル酸モノアリル、イタコン酸モノアリル等が使用できる。好ましくはアリルメタクリレート、ジアリルメタクリレートが挙げられる。

10

【0047】

本発明では積層ポリエステル系フィルムを構成するポリエステル系樹脂組成物がその目的を達成するためには、結晶性ポリエステルとオレフィン系ポリマーの混合比は70:30~99:1重量%であることが必要である。オレフィン系ポリマーが1重量%未満の場合、得られた金属缶の耐デント性の改良効果が不十分なため好ましくない。又、オレフィン系ポリマーが30重量%を超える場合、缶内面側の樹脂ではパンチの離型性が悪くなり、好ましくない。

20

【0048】

結晶性ポリエステルとオレフィン系ポリマーの混合比については、パンチの離型性確保及びフィルムの耐デント性確保の両面から、72:28~95:5重量%が、より好ましい範囲である。

【0049】

本発明ではB層を構成するポリエステルに、等価球換算径の平均値として0.25~2.0 μm のオレフィン系ポリマーの微粒子が含有されていることが必要である。例えば、ポリエステルに対してオレフィン系ポリマーは「海」-「島」の関係となっており、ポリエステルの「海」に、オレフィン系ポリマーが「島」状に分散している状態である。

【0050】

このようにオレフィン系ポリマーがポリエステルの微分散することで、フィルムに加わった衝撃エネルギーを吸収する能力を発揮すると同時に、前述した官能基を有することから、オレフィン系ポリマーとポリエステルとの界面での分子間相互作用が増大し、優れた耐衝撃性と密着性が発揮される。

30

【0051】

オレフィン系ポリマーの等価球換算径が、平均値として2.0 μm を超える場合、ポリエステル内での分散状態が粗となるため、含有量を30重量%以上と、多く含有させないと耐衝撃性は確保できず、その結果、オレフィン系ポリマーの特性がより発現してくるため耐熱性が低下し、パンチの離型性の低下や耐カジリ性の低下に繋がり、好ましくない。

【0052】

一方、0.25 μm 未満の場合、耐衝撃性は良好であるが、等価球換算径に見合った特性は得られず、効果は飽和してくる。また、安定的に0.25 μm 未満の微粒子を生産するのが難しいため、生産性の低下に繋がり経済的でない。

40

【0053】

オレフィン系ポリマーの等価球換算径としては、耐衝撃性と生産性との兼ね合いからは、0.3~1.8 μm が好ましく、更には、0.3~1.5 μm が最適である。

【0054】

又、オレフィン系ポリマーの分散径を上記範囲に制御するため、オレフィン系ポリマーの選択例の一つとして、官能基を有さないポリオレフィンと、官能基を含有するポリオレフィンを含む2種類以上のオレフィン系ポリマーの併用が挙げられる。

50

【0055】

具体的な例としては、ポリエチレンとエチレンー（メタ）アクリル酸共重合体の併用、エチレンー α -オレフィン共重合体とエチレンー α -オレフィンー（メタ）アクリル酸共重合体の併用が挙げられる。また、オレフィン系ポリマーの分散粒子径を上記の範囲にするためには、ポリエステルとオレフィン系ポリマーを溶融混合の条件を任意に選択することによって達成することができる。

【0056】

本発明ではB層を構成するポリエステル系樹脂組成物とその目的を達成するためには、下記式（I）～（III）を満足する必要がある。

$$\begin{aligned} \text{〔式〕} \quad & \text{(I)} \quad 1 \leq m \leq 30 \\ & \text{(II)} \quad 0.15 \leq (M_i - M_f) / m \leq 1.0 \\ & \text{(III)} \quad 2 \leq M_f \leq 20 \end{aligned}$$

（式中、 M_i は結晶性ポリエステルの融点+30℃の温度で測定した結晶性ポリエステルのメルトフローレート（MFR、g/10min）を示し、 M_f は結晶性ポリエステルの融点+30℃の温度で測定した結晶性ポリエステルとオレフィン系ポリマーの混合物のMFR（g/10min）を示し、 m は混合物中のオレフィン系ポリマーの含有量（重量%）を示す。）

【0057】

ここでいうメルトフローレート（MFR）とは、JIS K7210に規定された方法で測定した樹脂組成物の溶融特性を示す値であり、この値を上式に示す特定の範囲内に入るように樹脂の種類及び量を設定することによって、金属へのラミネート性と製缶性、得られた金属缶の耐衝撃性を満足させることができる。

【0058】

上式において、 $(M_i - M_f) / m$ の値が0.15未満の場合、又は、 M_f の値が20を超える場合、ポリエステル型フィルムの衝撃エネルギーを吸収する能力が小さく、耐デント性の向上効果が不十分なため好ましくない。

【0059】

又、上式において、 $(M_i - M_f) / m$ の値が1.0を超える場合、又は M_f の値が2未満の場合、オレフィン系ポリマーの混合量を増やすにしたがって溶融樹脂膜を冷却ロールへキャストする際の溶融張力が大きくなりすぎ、安定製膜ができないため好ましくない。

【0060】

本発明ではA層を構成するポリエステルとB層を構成するポリエステル系樹脂組成物（ポリエステルとオレフィン系ポリマーをドライブレンド又は溶融混合して得た組成物）を公知の1軸又は2軸押出機内で溶融させた後、Tダイ内又はTダイ外で合流させ、A層/B層/A層の3層からなる積層溶融樹脂膜を得る。

【0061】

本発明では上記の積層溶融樹脂膜を表面粗さ（Ra）が0.2 μ m以上、4.0 μ m未満の冷却ロールで固化することが必要である。また、冷却ロールの表面形状はスパイラル状の溝に仕上げたもの、ダイヤカット状の溝に仕上げたもの、梨地状に仕上げたもの等が使用できるが、これらのうち、表面を梨地状に仕上げたロールが特に好ましい。

【0062】

ロール表面粗さ（Ra）が0.2 μ m未満の場合、溶融樹脂膜を高速で冷却固化すると50 μ mを超える凹部が冷却ロールと接触するフィルム表面に無数に発生し、このフィルムを少なくとも縦方向に1軸延伸すると凹みが大きくなり、このフィルムをラミネートした場合、凹みに起因した気泡が存在したラミネート金属板となり、製缶時にこの気泡を起点として微細なフィルム破れが発生し易い。逆にロール表面粗さ（Ra）が4.0 μ m以上の場合、梨地模様がフィルムに転写し、このフィルムを金属板にラミネートした場合、フィルムに斑状の外観不良が発生し、このフィルム面を缶外面側で使用した場合、商品価値が低下し、好ましくない。

10

20

30

40

50

【0063】

このとき、ロール表面粗さ（Ra）は0.2 μm 以上、3.5 μm 以下が好ましく、0.2 μm 以上、2.5 μm 以下がさらに好ましい。

【0064】

本発明では冷却固化フィルムの中央部の平均厚みは250 μm 以下であることは延伸性が良好なため好ましい。

【0065】

本発明では積層溶融樹脂を冷却ロールに接触させる際、強制的にエアーを吹き付ける方法又は静電気で密着させる方法を採用することが好ましい。また、強制エアー吹き付け法、静電密着法のいずれにおいても層状樹脂の両端部と中央部を独立させて実施する方法がより好ましい。さらに、積層溶融樹脂が冷却ロールに接触する際、反対側を減圧して随伴流を低減させる方策（例えば、バキュームチャンバー、バキュームボックス等の装置）を併用することがより好ましい。

【0066】

本発明では積層溶融樹脂膜を冷却固化させた後、少なくとも縦方向に1軸延伸することが必要である。ついで両端部を切断除去してポリエステル系フィルムを得る。縦延伸条件としては、フィルムを構成するポリエステルのガラス転移温度以上の温度で縦方向に1.3～6.0倍延伸することが好ましい。縦延伸を実施した場合、フィルムの両端部を切断除去する際、フィルムが破断し難く、かつ生産性を向上することができる。また、フィルムの両端部を切断除去して金属板にラミネートした場合、材料ロスが少なく経済的に好ましい。

【0067】

更に、ポリエステル系フィルムの厚み分布の均一性とポリエステル系フィルムの生産性を向上させるため、縦延伸後に横延伸を実施してもよい。又、必要に応じて緊張下で50℃以上かつポリエステルの融点－20℃の温度で1～20秒間熱処理することが出来る。

【0068】

本発明では、両端部を切断除去して得た樹脂を再使用する場合、再使用率は特に限定しないが、5～50重量%が好ましい。

【0069】

本発明の金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムは、A層／B層／A層の3層構成とすることで、フィルム被覆金属板を用いて絞り・しごき等の加工を経て成形する際の加工条件が厳しくなってもパンチの離型性と耐衝撃性を満足することができ、またフィルムを金属板にラミネートする際にフィルムのカールによる折れ込みを防止することができる。積層ポリエステル系フィルムの厚みは特に限定するものではないが、缶の内面側のフィルムとして使用する場合は、前述したパンチの離型性の確保と耐衝撃性の確保の両方から、A層／B層／A層の総厚みとして10 μm ～50 μm が望ましく、その内、B層の厚みは少なくとも5 μm 以上、フィルム全体の厚み構成は、A層／B層／A層の厚み比率としては金属板と接する側から10／80／10～30／40／30%の範囲であることが好ましい。又、金属板にラミネートする際のフィルムのカールによる折れ込みを防止するために、2つのA層の厚みの差は少ないほど好ましい。

【0070】

総厚みが10 μm 未満の場合や、B層の厚みが5 μm 未満の場合は、フィルムの耐衝撃強度が不足するため、内容物が充填・密封された缶が落下された場合、衝撃を受けた部位のフィルムにマイクロクラックが発生し、充填されている内容物によっては、その部位から金属腐食が起こる場合があり、好ましくない。

【0071】

一方、総厚みが50 μm を超えると、特に、しごき加工における缶胴部の加工度（板厚減少率）が高くなると、パンチ離型性が劣ってくるため、缶胴開口部が挫屈したり、激しい場合はパンチが缶体から抜けない、といった現象が起こる場合があり、好ましくない。

【0072】

10

20

30

40

50

本発明では積層ポリエステル系フィルムの表面粗さ（Ra）が0.1 μm以下であることが製缶性を確保し、得られた缶の商品価値を高めるために必要である。積層ポリエステル系フィルムの表面粗さ（Ra）が0.02～0.1 μmであることが金属板とのラミネート性を確保するために（フィルムのブロッキングによる巻出し性の低下を抑制するために）さらに好ましい。

【0073】

本発明では金属板は特に限定されるものではなく、鋼板、アルミニウム板、アルミニウム合金板が使用される。

【0074】

鋼板は、板厚や引張破断強度等の機械的特性は特に限定されるものではなく、通常製缶用鋼板として使用されているもの、具体的には絞り缶用、絞り・しごき缶用、蓋用のそれぞれの用途に用いられている鋼板が使用される。鋼板表面に施される表面処理も同様で、通称TFS-CTと呼ばれている電解クロム酸処理鋼板、Niめっき皮膜の上層に電解クロム酸処理を施した鋼板等が使用される。 10

【0075】

アルミニウム板やアルミニウム合金板も同様で、板厚や引張破断強度等の機械的特性は特に限定するものでなく、通常製缶用アルミニウム板として使用されているもの、具体的には絞り・しごき缶用、蓋用のそれぞれの用途に用いられているアルミニウム板が使用される。アルミニウム板やアルミニウム合金板の表面処理については、リン酸クロム処理やその他の化成処理が施されたアルミニウム板やアルミニウム合金板が使用される。 20

【0076】

本発明における積層ポリエステル系フィルム被覆金属板では、金属板の少なくとも缶の内面側となる面には、本発明で得られる積層ポリエステル系フィルムをラミネートすることは必須要件ではあるが、缶の外面側となる面には、本発明で得られる積層ポリエステル系フィルムを用いても良く、又は、他のポリエステル系フィルムを用いることも可能である。

【0077】

積層ポリエステル系フィルム被覆金属板を得る方法としては、その一例としては、金属板の両面に本発明の積層ポリエステル系フィルムを被覆する場合は、前記の金属板を板温が積層ポリエステル系フィルムA層のポリエステルの融点-20℃～融点+150℃以下となるよう加熱した後、ラミネートロールを使用して積層ポリエステル系フィルムのA層のいずれかの層が金属板と相接するように金属板の両面に同時ラミネート又は逐次ラミネートする（一次接着）。その後、続けて金属板の板温を積層ポリエステル系フィルムA層のポリエステルの融点+10℃以上～融点+60℃の温度に加熱した後、急冷して得る方法等が採用できる。 30

【0078】

又、金属板の缶の外面に相当する面に、他のポリエステル系フィルムを被覆する場合は、融点の高い方のフィルムを基準にして、金属板の板温を設定すれば良い。

【0079】

金属板にフィルム被覆を行う際の金属板の加熱方法としては、上記一次接着の際は、電気炉中で加熱する方法、熱風を吹き付けて加熱する方法、加熱ロールに接触させて加熱する方法、高周波で誘導加熱する方法等、周知の手段が採用できるが、その後続けて行うポリエステルの融点+10℃以上～融点+60℃の温度に加熱する際は、既に積層ポリエステル系フィルムが被覆（一次接着）されているので、加熱ロールのような接触式の加熱方法は好ましくなく、電気炉中で加熱する方法、熱風を吹き付けて加熱する方法、高周波で誘導加熱する方法等の非接触型加熱方法を採用することが好ましい。 40

【0080】

又、急冷する方法としては、加圧空気（あるいは圧縮空気）や、冷却された加圧空気（あるいは圧縮空気）を吹き付けて冷却する方法、水等に浸漬して冷却する方法の単独もしくは複合で冷却することが可能である。 50

【0081】

本発明では、積層ポリエステル系フィルム被覆金属板に被覆されている積層ポリエステル系フィルムの密度は、成形加工前のフィルムの密度としては 1.360 g/cm^3 以下であることが必要である。

【0082】

密度が 1.360 g/cm^3 以下であることは、金属板に被覆されている積層ポリエステル系フィルムは、非晶質状態もしくは非晶質に極めて近い状態であることを示しており、このことにより、フィルムが絞り・しごき加工に十分に追随でき、得られる缶の内面フィルムの健全性が確保でき、耐食性の優れた絞り・しごき加工缶の成形が達成できる。

【0083】

密度を 1.360 g/cm^3 以下にするためには、前述した一次接着後の金属板の加熱条件と冷却条件が重要である。即ち、積層ポリエステル系フィルムを十分に溶融すること、と冷却速度を十分に確保することが肝要で、特に冷却速度は積層ポリエステル系フィルム表面での熱伝達係数が $0.0005\sim0.005\text{ cal/cm}^2\cdot\text{sec}\cdot^\circ\text{C}$ の条件下で冷却することが重要である。

【0084】

次に、本発明の積層ポリエステル系フィルム被覆金属缶について述べる。

【0085】

本発明の金属缶は絞り・しごき加工によって得られるシームレス缶を基本の缶体とするものである。

【0086】

本発明の缶の具体的例としては、(1)絞り・しごき加工を行った後、開口部を正規の缶高さにトリミングし、次いで開口部を缶胴の径に比べ小径に加工（ネックイン加工）した後、缶蓋が巻締められるようにフランジを加工（フランジ加工）し、形成するシームレス缶、一例としては、ビール缶サイズの場合は、缶胴の外径が呼称211（2インチ+11/16インチ）の缶胴を呼称204（2インチ+4/16インチ）の缶蓋を巻き締められるように缶胴の開口部を絞り加工したシームレス缶、(2)絞り・しごき加工によりシームレス缶を作成し、その後、シームレス缶の開口部を更に絞り加工を行い、肩部成形やキャップで密封できる径まで成形し、更にキャップで閉缶することが出来るようにネジ切り加工を行った、再栓可能なボトル型缶等のシームレス缶、(3)絞り・しごき加工によりシームレス缶を作成し、その後缶底部を絞り加工を行い、肩部成形やキャップが密封できる径まで成形し、更にキャップで閉缶することが出来るようにネジ切り加工を行った、再栓可能なボトル型缶等のシームレス缶、等が挙げられる。

【0087】

本発明における金属缶の、少なくとも缶の内面側に被覆されている積層ポリエステル系フィルムの密度は 1.360 g/cm^3 以下である。

【0088】

密度が 1.360 g/cm^3 以下であるということは、実質的に非晶質状態、あるいは非晶質状態に極めて近い状態であることを意味している。

【0089】

本発明における積層ポリエステル系フィルム被覆金属缶の少なくとも缶の内面側に被覆されている積層ポリエステル系フィルムの密度を 1.360 g/cm^3 以下にする第一の理由は、次工程の成形加工性を確保するためである。

【0090】

即ち、ポリエステル系フィルム被覆金属板を絞り・しごき加工を経て作成されたシームレス缶は、前述したように開口部を更に絞り加工を行い、開口部を缶胴の径に比べ小径に加工（この加工はネックイン加工と呼ばれている）した後、蓋を巻締めるためのフランジ出し加工（この加工はフランジ加工と呼ばれている）をするのが、アルミ製易開缶蓋（イージーオープンエンド、通称EOEと呼ばれている）の低コスト化を図る観点から一般的である。

10

20

30

40

50

【0091】

このネックイン加工及びフランジ加工は、口部の小径化が大きいほど加工が厳しく、この部位でフィルム剥離が起こり易い。ポリエステル系フィルム被覆金属板から絞り・しごき加工を経て形成された缶の被覆フィルムは、その加工の熱履歴によって、再度結晶化している場合があり、そこが起点となって問題が発生し易い。勿論、フィルム剥離が起こった缶は、剥離部が内容物に曝されるため下地金属の腐食に繋がり、製品としては使用できない。

【0092】

こうした問題を回避するためには、被覆されているフィルムの伸び特性と下地金属との密着性が良好である必要があり、そのためには、被覆されているポリエステル系フィルムは実質的に非晶質状態、或いは非晶質状態に極めて近い状態であることが必要で、それは密度を 1.360 g/cm^3 以下にすることで達成される。

【0093】

又、前述した再栓可能なボトル型缶の場合は、成形加工が通常のシームレス缶の加工に比べ、肩成形加工、ネジ切り加工等の、一層厳しい加工を受けることになるため、ポリエステル系フィルムの密度は 1.360 g/cm^3 以下にすることが絶対条件となる。

【0094】

本発明における積層ポリエステル系フィルム被覆金属缶の少なくとも缶の内面側に被覆されている積層ポリエステル系フィルムの密度を 1.360 g/cm^3 以下にする第二の理由は、耐衝撃性の確保である。

【0095】

本発明のように、主に絞り・しごき加工によって製缶される缶の場合、被覆されているポリエステル樹脂もその中に分散しているオレフィン系ポリマーも缶高さ方向に激しく伸ばされた状態になっている。こうした状態では、オレフィン系ポリマーも成形歪みが蓄積されており、衝撃エネルギーを吸収する能力は低下する。

【0096】

従って、再度熱を加えて元の球状に戻すことで歪みは解放され、衝撃エネルギーを吸収する能力は回復する訳であるが、この時ポリエステル樹脂自身を結晶化させないことが重要である。ポリエステル系フィルムの密度を 1.360 g/cm^3 以下にすることで、絞り・しごき加工時に入った歪みは解放され、良好な耐衝撃性が確保される。

【0097】

絞り・しごき加工で得られた金属缶に被覆されているポリエステル系フィルムを実質的に非晶質にし、密度を確実に 1.360 g/cm^3 以下にするには、缶をもう一度ポリエステル系フィルムの融点以上に加熱し再溶融した後、急冷する方法をとることで実現できる。

【0098】

金属缶の加熱により被覆されているポリエステル系フィルムを非晶質にする工程としては、(1) 絞り・しごき加工で得られた金属缶の開口部をトリミングする前に脱脂剤で潤滑剤を脱脂後、少なくともトリミングされる開口部を非晶質にする、(2) 絞り・しごき加工で得られた金属缶を加熱して潤滑剤を揮発させると同時に非晶質にする、(3) トリミング後、シームレス缶であればネック・フランジ加工前に、再栓可能なボトル型缶であればネジ切り加工前に、少なくとも加工該当箇所を非晶質にする、等があり、どの工程で、どのような手段で行うかは設備との関係で適宜選択することができる。

【0099】

積層ポリエステル系フィルム被覆金属缶に被覆されている積層ポリエステル系フィルムの密度を 1.360 g/cm^3 以下にする方法は、前述した積層ポリエステル系フィルム被覆金属板を得る方法と同様に、金属缶の金属板の板温度をポリエステルの融点 $+10^\circ\text{C}$ 以上かつ融点 $+60^\circ\text{C}$ 以下に加熱した後、急冷することで達成できる。

【0100】

金属缶の加熱方法としては電気炉中で加熱する方法、熱風による加熱方法、高周波で誘

10

20

30

40

50

導加熱する方法、等の加熱方法が採用できる。従って、金属缶の外面に施す塗装・印刷工程の熱を利用して金属缶を加熱することも可能である。

【0101】

又、急冷する方法としては加圧空気（あるいは圧縮空気）や冷却された加圧空気（あるいは圧縮空気）を吹きかけて冷却する方法等が採用できる。又、状況によっては水等に浸漬して冷却する方法も可能である。

【実施例】

【0102】

以下実施例をもとに本発明を説明する。

【0103】

〔評価方法〕

（１）ポリエステルの融点

フィルム１～２５のポリエステル系フィルム１０ｍｇを用い、窒素気流中、示差走査型熱量計（ＤＳＣ）を用いて１０℃／分の昇温速度で発熱・吸熱曲線（ＤＳＣ曲線）を測定したときの、融解に伴う吸熱ピークの頂点温度を融点Ｔ_m（℃）とした。

（２）ポリエステルの極限粘度（ＩＶ）

フィルム１～２５のポリエステル系フィルムをオルトクロルフェノール中に溶解し、２５℃で測定した値（ｄｌ／ｇ）である。

（３）メルトフローレート

a. ポリエステルのメルトフローレート（Ｍｉ）

JIS K7210の方法に従い、（１）の方法で求めたポリエステルの融点より３０℃高い温度にバレル内温度を設定した溶融指数測定装置（MELT INDEXER、東洋精機製）で、オリフィス径２．０９mm、加重２．１６kgfの条件で測定したときの測定値を用いた。

b. ポリエステル系樹脂組成物のメルトフローレート（Ｍｆ）

ポリエステルとオレフィン系ポリマーをペレット状態でドライ混合したものを押出機に投入して２７０℃で溶融混合して得られたペレット状物を、JIS K7210の方法に従い、（１）の方法で求めたポリエステルの融点より３０℃高い温度にバレル内温度を設定した溶融指数測定装置（MELT INDEXER、東洋精機製）で、オリフィス径２．０９mm、加重２．１６kgfの条件で測定したときの測定値を用いた。

（４）冷却ロールの表面粗さ（Ｒ_a）

JIS B0601（１９８２）にしたがって測定した。

（５）ポリエステル系フィルムの表面粗さ（Ｒ_a）

１０ｃｍ×１０ｃｍに切り出したフィルム１～２５のポリエステル系フィルムを目視観察してキャスト時に冷却ロールに接したフィルム表面に５０μｍを超える凹みがないものを評価価値ありとして下記の方法で評価した。なお、２０回測定の平均値をもって表面粗さ（Ｒ_a）とした。

a. 測定装置：（株）小坂研究所製 ET-30HK

b. 触診先端半径：０．５μｍ

c. 触診荷重：５ｍｇ

d. 測定長：１ｍｍ

e. カットオフ値：０．０８ｍｍ

（６）オレフィン系ポリマー中の官能基濃度

オレフィンＡ～Ｇのオレフィン系ポリマーをクロロホルム－ｄ／トリフルオロ酢酸の混合溶媒に溶解し、¹H-NMRスペクトル分析によりオレフィン系ポリマーの分子構造及び官能基濃度（モル％）を求め、これを重量換算し、オレフィン系ポリマー１トン当たりの官能基の含有量（モル当量）を算出した。

（７）オレフィン系ポリマーの平均等価球換算径

成形加工に供する前のフィルム１～２５のポリエステル系フィルムを断面方向にミクロトームで切り出した薄切片を、酸化ルテニウムで染色したのち室温で１０分間保持し、次

10

20

30

40

50

いでカーボン蒸着して透過型電子顕微鏡で観察した。分散粒子の平均等価球換算径は画像解析装置（東洋紡績製、V10）を用いて加重平均により求めた。

（８）缶内面フィルムのパンチの離型性

缶内面フィルムと加工パンチの離型性は、実施例１～１３、比較例１～６、８、９で得られた連続成形缶をランダムに５００缶抽出し、成形缶上部に起こる缶体の挫屈程度を観察し評価した。評価は以下の評価基準を設定して行った。

◎：缶開口部の挫屈なく良好

○：缶開口部に軽微の挫屈はあるが正規の缶高さは確保可能で実用上問題なし

△：缶開口部に挫屈があり正規の缶高さを確保するのが難しく実用性なし

×：缶体がパンチから抜けない、若しくは抜けても缶開口部に激しい挫屈があり実用性なし 10

（９）缶内面フィルムの健全性評価（QTV試験）

最終製品となる缶の内面フィルムの健全性については、実施例１～１３、比較例１～３、６、８、９で得られた連続成形缶を用い、１．０％食塩水に界面活性剤を０．１％添加した電解液３５０ｍｌを缶内に注入し、注入した電解液中に銅製棒電極を挿入して、缶体を陽極、銅製棒電極を陰極として印加電圧６Ｖで３秒後の電流値（QTV値）を測定し、被覆フィルムの健全性の評価とした。（以降、この評価方法をQTV試験と称する。）評価はランダムに５０缶抽出し、電流値の加重平均値を次の評価基準とした。

◎：０～０．２ｍＡ／缶 未満で健全性は良好

○：０．２～０．５ｍＡ／缶 未満で実用レベル 20

△：０．５～２ｍＡ／缶 未満で実用レベルにない

×：２ｍＡ／缶 以上で健全性は劣り実用レベルにない

（１０）耐デント性

最終製品となる缶の内面フィルムの耐デント性については、実施例１～１３、比較例３、６、８、９で得られた連続成形缶を用い、缶にお茶を３５０ｍｌ入れ缶蓋で密封し、１２５℃で３０分間レトルト殺菌を行った後４℃の保冷庫で保存し、缶体温度が４℃になった時点で高さ４５ｃｍの位置から６０°の角度で缶底部を下にして落下させデントを起こさせた。

続いて、開缶して内容物のお茶を除いた後、７％の希塩酸を満たし３８℃で３日後のデント部の腐食状況を観察した。評価基準は以下のとおり設定した。 30

○：デント部に腐蝕はなく良好で実用性あり

×：デント部で腐蝕発生し実用性なし

【０１０４】

[実施例・比較例に用いたポリエステル、オレフィン系ポリマーの略号と内容]

（１）PET：ポリエチレンテレフタレート。

投入口、温度計、圧力計及び精留塔付留出管、攪拌翼を備えた反応装置にテレフタル酸１００重量部に対して、エチレングリコール８２重量部（エチレングリコール／テレフタル酸のモル比＝２．２）、酸成分に対して酸化ゲルマニウムをGe元素として０．０５モル％、酢酸マグネシウムをMg元素として０．０５モル％、そして、平均粒径１．３μmの無定形シリカ粒子０．２３重量部を仕込み、攪拌しながら窒素を導入し系内の圧力を０．３MPaに保ち、温度２３０℃～２５０℃で生成する水を系外に留去しながらエステル化反応を行った。反応終了後、２５０℃にて、リン酸トリメチルをP量として０．０４モル％加え、昇温しながら徐々に減圧し、２７５℃、１．０hPa以下の真空下で重縮合反応を行い、得られた極限粘度０．７３のポリエチレンテレフタレート。 40

（２）PET-I：ポリエチレンテレフタレート・イソフタレート（エチレンイソフタレートの繰り返し単位１０モル％）。

テレフタル酸９０重量部、イソフタル酸１０重量部を用いた以外はポリエチレンテレフタレート（PET）の製造方法と同様な方法により製造し、得られた極限粘度０．７５のポリエチレンテレフタレート・イソフタレート。

（３）PET-II：ポリエチレンテレフタレート・イソフタレート（エチレンイソフタ 50

レート（繰返し単位 8 モル %）。

テレフタル酸 92 重量部、イソフタル酸 8 重量部を用いた以外はポリエチレンテレフタレート（PET）の製造方法と同様な方法により製造し、得られた極限粘度 0.75 のポリエチレンテレフタレート・イソフタレート。

（４）CO-PES：テレフタル酸とエチレングリコール／シクロヘキサジメタノール（70／30 モル %）との共重合ポリエステル。

（５）オレフィン A：低密度ポリエチレン（住友化学社製、スミカセン G401：商品名）。

（６）オレフィン B：エチレン－アクリル酸共重合体（ダウ・ケミカル社製、プリマコール 3440：商品名）

（７）オレフィン C：エチレン－メタクリル酸共重合体（三井デュポンポリケミカル社製、ニュクレル N1108C：商品名）

（８）オレフィン D：エチレン－エチルアクリレート共重合体（三井デュポンポリケミカル社製、エバフレックス A712：商品名）

（９）オレフィン E：エチレン－1－ブテン共重合体（日本合成ゴム社製、EBM2041P：商品名）

（１０）オレフィン F：スチレン－エチレン／ブチレン－スチレンブロック共重合体（旭化成社製、タフテック M1913：商品名）

（１１）オレフィン G：エチレン－メチルアクリレート共重合体（イーストマンケミカル社製、EMAC2260）

【0105】

[実施例 1]

A 層原料として PET／PET-I = 50／50（重量 %）を用い、B 層原料として PET-I／オレフィン A／オレフィン B = 88／6／6（重量 %）を 2 軸ベント式押出機を用いて 270℃で予備混合して得たポリエステル系樹脂組成物を用いた。

次いで、A 層原料と B 層原料を 100℃で 24 時間乾燥した後、それぞれ単軸押出機を用いて 270℃で溶融させた後、A 層／B 層／A 層の 3 層となるよう T ダイ内で合流させ、表面粗さ（Ra）が 1.1 μm の梨地状の冷却ロール（周速 80 m／分）へ層状にキャストし、T ダイと冷却ロールとの間隔 2 cm、中央部と両端部は別々の装置で静電密着させ（中央部：4.5 kV、両端部：6 kV の直流電源を印加）冷却固化させた後、予熱温度 80℃、延伸温度 100℃で縦方向に 4 倍延伸して、A 層／B 層／A 層の総厚みが 16 μm（A 層 = 4 μm／B 層 = 8 μm／A 層 = 4 μm）の積層ポリエステル系フィルム（フィルム 1）及び A 層／B 層／A 層の総厚みが 24 μm（A 層 = 6 μm／B 層 = 12 μm／A 層 = 6 μm）の積層ポリエステル系フィルム（フィルム 2）を作成した。

フィルム 1、フィルム 2 の各 B 層に用いたポリエステル系樹脂組成物の MFR は表 1 に示した。

得られたフィルム 1 及びフィルム 2 は、共に両端部のフィルム割れや外観不良もなく、良好であった。

なお、得られたフィルム 1 及びフィルム 2 の表面粗さは表 1 に示したが、フィルムの表面粗さは小さく平滑なものが得られていた。

次いで、片面のクロム換算の付着量が 15 mg／m² のリン酸クロム酸処理施した板厚が 0.28 mm の 3004 系アルミニウム合金板を、加熱ロールで板温度 255℃に加熱し、片面にフィルム 1 を、もう一方の面に融点が 245℃で厚みが 16 μm の単層ポリエステルフィルム（フィルム A、後述する缶の成形時に必要なフィルムで実施例及び比較例とは無関係であるため、評価の対象外。以降同様）を同時圧着した後、更に板温度として 265℃に加熱した後、水中に浸漬して急冷し、積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム板（テスト 1）を作成した。

同様に、フィルム 2 と前記のフィルム A の組み合わせで積層ポリエステル系フィルム被覆金属板（テスト 2）を作成した。

得られた積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板に被覆されている、フィ

10

20

30

40

50

ルム 1 及びフィルム 2 の融点、オレフィン系ポリマーの内容等については表 1 に示した。

こうして得た積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板、テスト 1 及びテスト 2 の両面に加工用潤滑剤を塗布後、それぞれフィルム 1 被覆面及びフィルム 2 被覆面が缶の内面側となるように、100 缶／分の速度でカップ絞り加工、再絞り加工及びしごき加工を行って、缶壁部の加工度が 62% の 350 ml 缶用シームレス缶を作成した。

得られた缶について、内面側のパンチの離型性を調べた。結果は表 2 に示した。

更に、前記の缶の開口部をトリミングした後、金属板温度が 265℃ になるように加熱後、直ちに急冷し、積層ポリエステル系フィルムを非晶質にした後、204 缶蓋が巻締められるようにネックイン加工及びフランジ加工を行い、350 ml サイズ缶を製造した。得られた缶の内面に被覆されているフィルム 1 及びフィルム 2 は共に剥離はなく、良好な缶が得られた。なお、缶内面側フィルムの密度の測定結果は表 2 に示した。

10

こうして得られた缶の内面側について、QTV 試験及び耐デント性の評価を行った。

結果は表 2 に示した。

表 2 から判るように、本実施例であるテスト 1 及びテスト 2 は、製缶性に優れた積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であり、耐デント性が優れた金属缶が得られる表面平滑性に優れた金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムであり、積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であるといえる。

【0106】

[実施例 2]

A 層原料として PET/PET-I = 50/50 (重量%) を用い、B 層原料として PET-I/Oレフィン A/Oレフィン B = 94/3/3 (重量%) を 2 軸ベント式押出機を用いて 270℃ で予備混合して得たポリエステル系樹脂組成物を用いた。

20

次いで、A 層原料と B 層原料を 100℃ で 24 時間乾燥した後、それぞれ単軸押出機を用いて 270℃ で溶融させた後、A 層/B 層/A 層の 3 層となるよう T ダイ内で合流させ、表面粗さ (Ra) が 1.1 μm の梨地状の冷却ロール (周速 80 m/分) へ層状にキャストし、T ダイと冷却ロールとの間隔 2 cm、中央部と両端部は別々の装置で静電密着させ (中央部: 4.5 kV、両端部: 6 kV の直流電源を印加) 冷却固化させた後、予熱温度 80℃、延伸温度 100℃ で縦方向に 4 倍延伸して、A 層/B 層/A 層の総厚みが 24 μm (A 層 = 6 μm/B 層 = 12 μm/A 層 = 6 μm) の積層ポリエステル系フィルム (フィルム 3) を作成した。

30

同様にして、A 層原料として PET/PET-I = 50/50 (重量%) を用い、B 層原料として PET-I/Oレフィン A/Oレフィン B = 86/7/7 (重量%) を 2 軸ベント式押出機を用いて 270℃ で予備混合して得たポリエステル系樹脂組成物を用いて、前記条件で製膜を行い、A 層/B 層/A 層の総厚みが 24 μm (A 層 = 6 μm/B 層 = 12 μm/A 層 = 6 μm) の積層ポリエステル系フィルム (フィルム 4) を作成した。

同様にして、A 層原料として PET/PET-I = 50/50 (重量%) を用い、B 層原料として PET-I/Oレフィン A/Oレフィン B = 72/14/14 (重量%) を 2 軸ベント式押出機を用いて 270℃ で予備混合して得たポリエステル系樹脂組成物を用いて、前記条件で製膜を行い、A 層/B 層/A 層の総厚みが 24 μm (A 層 = 6 μm/B 層 = 12 μm/A 層 = 6 μm) の積層ポリエステル系フィルム (フィルム 5) を作成した。

40

フィルム 3、フィルム 4 及びフィルム 5 の、各 B 層に用いたポリエステル系樹脂組成物の MFR は表 1 に示した。

得られたフィルム 3、フィルム 4、及びフィルム 5 は、いずれも両端部のフィルム割れや外観不良もなく、良好であった。

なお、得られたフィルム 3、フィルム 4 及びフィルム 5 の表面粗さは表 1 に示したが、いずれのフィルムの表面粗さは小さく平滑なものが得られていた。

次いで、実施例 1 で使用したアルミニウム合金板を、加熱ロールで板温度 255℃ に加熱し、片面にフィルム 3 を、もう一方の面に実施例 1 で使用したフィルム A を同時圧着した後、更に板温度として 265℃ に加熱した後、水中に浸漬して急冷し、積層ポリエス

50

ル系フィルム被覆アルミニウム板（テスト3）を作成した。

同様に、フィルム4と前記のフィルムAの組み合わせで積層ポリエステル系フィルム被覆金属板（テスト4）を作成した。

同様に、フィルム5と前記のフィルムAの組み合わせで積層ポリエステル系フィルム被覆金属板（テスト5）を作成した。

得られた積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板に被覆されている、フィルム3、フィルム4及びフィルム5の融点、オレフィン系ポリマーの内容等については表1に示した。

こうして得た、テスト3～テスト5の積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板の両面に加工用潤滑剤を塗布後、それぞれフィルム3被覆面、フィルム4被覆面、フィルム5被覆面が缶の内面側となるように、100缶／分の速度でカップ絞り加工、再絞り加工及びしごき加工を行って、缶壁部の加工度が62%の350ml缶用シームレス缶を作成した。

得られた缶について、内面側のパンチの離型性を調べた。結果は表2に示した。

更に、前記の缶の開口部をトリミングした後、金属板温度が265℃になるように加熱後、直ちに急冷し、積層ポリエステル系フィルムを非晶質にした後、204缶蓋が巻締められるようにネックイン加工及びフランジ加工を行い、350mlサイズ缶を製造した。得られた缶の内面に被覆されているフィルム3、フィルム4及びフィルム5は、いずれも剥離はなく良好な缶が得られた。なお、缶内面側フィルムの密度の測定結果は表2に示した。

こうして得られた缶の内面側について、QTV試験及び耐デント性の評価を行った。

結果は表2に示した。

表2から判るように、本実施例であるテスト3、テスト4及びテスト5は、製缶性に優れた積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であり、耐デント性が優れた金属缶が得られる表面平滑性に優れた金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムであり、積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であるといえる。

【0107】

[実施例3]

A層原料としてPET/PET-I=50/50（重量%）を用い、B層原料としてPET-I/OレフィンA/OレフィンB=88/6/6（重量%）を用いて、実施例1の手順に従い、ポリエステル系樹脂組成物を得た。次いで、実施例1の手順に従い、表面粗さ（Ra）が0.5μmの梨地状の冷却ロールを用いた以外は実施例1同じ条件で、A層/B層/A層の総厚みが24μm（A層=6μm/B層=12μm/A層=6μm）の積層ポリエステル系フィルム（フィルム6）を作成した。

フィルム6のB層に用いたポリエステル系樹脂組成物のMFRは表1に示した。

得られたフィルム6は両端部のフィルム割れや外観不良もなく、良好であった。

なお、得られたフィルム6の表面粗さは表1に示したが、フィルムの表面粗さは小さく平滑なものが得られていた。

次いで、実施例1で使用したアルミニウム合金板を、加熱ロールで板温度255℃に加熱し、片面にフィルム6を、もう一方の面に実施例1で使用したフィルムAを同時圧着した後、更に板温度として265℃に加熱した後、水中に浸漬して急冷し、積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム板（テスト6）を作成した。

得られた積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板に被覆されている、フィルム6の融点、オレフィン系ポリマーの内容等については表1に示した。

こうして得た、テスト6の積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板の両面に加工用潤滑剤を塗布後、フィルム6被覆面が缶の内面側となるように、100缶／分の速度でカップ絞り加工、再絞り加工及びしごき加工を行って、缶壁部の加工度が62%の350ml缶用シームレス缶を作成した。

得られた缶について、内面側のパンチの離型性を調べた。結果は表2に示した。

更に、前記の缶の開口部をトリミングした後、金属板温度が265℃となるように加熱

後、直ちに急冷し、積層ポリエステル系フィルムを非晶質にした後、204缶蓋が巻締められるようにネックイン加工及びフランジ加工を行い、350mlサイズ缶を製造した。得られた缶の内面に被覆されているフィルム6の剥離はなく、良好な缶が得られた。なお、缶内面側フィルムの密度の測定結果は表2に示した。

こうして得られた缶の内面側について、QTV試験及び耐デント性の評価を行った。

結果は表2に示した。

表2から判るように、本実施例であるテスト6は、製缶性に優れた積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であり、耐デント性が優れた金属缶が得られる表面平滑性に優れた金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムであり、積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であるといえる。

10

【0108】

[実施例4]

実施例3で使用したA層の原料及びB層の原料を用いて、実施例1の手順に従い、ポリエステル系樹脂組成物を得て、の表面粗さ(Ra)が $3.5\mu\text{m}$ の梨地状の冷却ロールを用いた以外は実施例1同じ条件で、A層/B層/A層の総厚みが $24\mu\text{m}$ (A層= $6\mu\text{m}$ /B層= $12\mu\text{m}$ /A層= $6\mu\text{m}$)の積層ポリエステル系フィルム(フィルム7)を作成した。

フィルム7のB層に用いたポリエステル系樹脂組成物のMFRは表1に示した。

得られたフィルム7は両端部のフィルム割れや外観不良もなく、良好であった。

なお、得られたフィルム7の表面粗さは表1に示したが、フィルムの表面粗さは小さく平滑なものが得られていた。

20

次いで、実施例1で使用したアルミニウム合金板を、加熱ロールで板温度 255°C に加熱し、片面にフィルム7を、もう一方の面に実施例1で使用したフィルムAを同時圧着した後、更に板温度として 265°C に加熱した後、水中に浸漬して急冷し、積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム板(テスト7)を作成した。

得られた積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板に被覆されている、フィルム7の融点、オレフィン系ポリマーの内容等については表1に示した。

こうして得た、テスト7の積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板の両面に加工用潤滑剤を塗布後、フィルム7被覆面が缶の内面側となるように、100缶/分の速度でカップ絞り加工、再絞り加工及びしごき加工を行って、缶壁部の加工度が62%の350ml缶用シームレス缶を作成した。

30

得られた缶について、内面側のパンチの離型性を調べた。結果は表2に示した。

更に、前記の缶の開口部をトリミングした後、金属板温度が 265°C となるように加熱後、直ちに急冷し、積層ポリエステル系フィルムを非晶質にした後、204缶蓋が巻締められるようにネックイン加工及びフランジ加工を行い、350mlサイズ缶を製造した。得られた缶の内面に被覆されているフィルム7の剥離はなく、良好な缶が得られた。

なお、缶内面側フィルムの密度の測定結果は表2に示した。

こうして得られた缶の内面側について、QTV試験及び耐デント性の評価を行った。

結果は表2に示した。

表2から判るように、本実施例であるテスト7は、製缶性に優れた積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であり、耐デント性が優れた金属缶が得られる表面平滑性に優れた金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムであり、積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であるといえる。

40

【0109】

[実施例5]

A層原料としてPET/PET-I I = 39/61(重量%)を用い、B層原料としてPET-I I/オレフィンA/オレフィンC = 88/6/6(重量%)を2軸ベント式押出機を用いて 270°C で予備混合して得たポリエステル系樹脂組成物を用いた。

次いで、A層原料とB層原料を 100°C で24時間乾燥した後、それぞれ単軸押出機を用いて 270°C で溶融させた後、A層/B層/A層の3層となるようTダイ内で合流させ

50

、表面粗さ (Ra) が $1.1 \mu\text{m}$ の梨地状の冷却ロール (周速 $80 \text{ m}/\text{分}$) へ層状にキャストし、Tダイと冷却ロールとの間隔 2 cm 、中央部と両端部は別々の装置で静電密着させ (中央部: 4.5 kV 、両端部: 6 kV の直流電源を印加) 冷却固化させた後、予熱温度 80°C 、延伸温度 100°C で縦方向に3倍延伸して、A層/B層/A層の総厚みが $24 \mu\text{m}$ (A層 = $6 \mu\text{m}$ /B層 = $12 \mu\text{m}$ /A層 = $6 \mu\text{m}$) の積層ポリエステル系フィルム (フィルム8) を作成した。

フィルム8のB層に用いたポリエステル系樹脂組成物のMFRは表1に示した。

得られたフィルム8は両端部のフィルム割れや外観不良もなく、良好であった。

なお、得られたフィルム8の表面粗さは表1に示したが、フィルムの表面粗さは小さく平滑なものが得られていた。

10

次いで、実施例1で使用したアルミニウム合金板を、加熱ロールで板温度 255°C に加熱し、片面にフィルム8を、もう一方の面に実施例1で使用したフィルムAを同時圧着した後、更に板温度として 265°C に加熱した後、水中に浸漬して急冷し、積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム板 (テスト8) を得た。

得られた積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板に被覆されている、フィルム8の融点、オレフィン系ポリマーの内容等については表1に示した。

こうして得た、テスト8の積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板の両面に加工用潤滑剤を塗布後、フィルム8被覆面が缶の内面側となるように、 $100 \text{ 缶}/\text{分}$ の速度でカップ絞り加工、再絞り加工及びしごき加工を行って、缶壁部の加工度が 62% の 350 ml 缶用シームレス缶を作成した。

20

得られた缶について、内面側のパンチの離型性を調べた。結果は表2に示した。

更に、前記の缶の開口部をトリミングした後、金属板温度が 265°C となるように加熱後、直ちに急冷し、積層ポリエステル系フィルムを非晶質にした後、 204 缶 が巻締められるようにネックイン加工及びフランジ加工を行い、 350 ml サイズ缶を製造した。

得られた缶の内面に被覆されているフィルム8の剥離はなく、良好な缶が得られた。

なお、缶内面側フィルムの密度の測定結果は表2に示した。

こうして得られた缶の内面側について、QTV試験及び耐デント性の評価を行った。

結果は表2に示した。

表2から判るように、本実施例であるテスト8は、製缶性に優れた積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であり、耐デント性が優れた金属缶が得られる表面平滑性に優れた金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムであり、積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であるといえる。

30

【0110】

[実施例6]

A層原料としてPET/PET-III = $39/61$ (重量%) を用い、B層原料としてPET-III/オレフィンA/オレフィンD = $88/6/6$ (重量%) を2軸ベント式押出機を用いて 270°C で予備混合して得たポリエステル系樹脂組成物を用いた。

次いで、A層原料とB層原料を 100°C で24時間乾燥した後、それぞれ単軸押出機を用いて 270°C で溶融させた後、A層/B層/A層の3層となるようTダイ内で合流させ、表面粗さ (Ra) が $1.1 \mu\text{m}$ の梨地状の冷却ロール (周速 $80 \text{ m}/\text{分}$) へ層状にキャストし、Tダイと冷却ロールとの間隔 2 cm 、中央部と両端部は別々の装置で静電密着させ (中央部: 4.5 kV 、両端部: 6 kV の直流電源を印加) 冷却固化させた後、予熱温度 80°C 、延伸温度 100°C で縦方向に4倍延伸して、A層/B層/A層の総厚みが $24 \mu\text{m}$ (A層 = $6 \mu\text{m}$ /B層 = $12 \mu\text{m}$ /A層 = $6 \mu\text{m}$) の積層ポリエステル系フィルム (フィルム9) を作成した。

40

フィルム9のB層に用いたポリエステル系樹脂組成物のMFRは表1に示した。

得られたフィルム9は両端部のフィルム割れや外観不良もなく、良好であった。

なお、得られたフィルム9の表面粗さは表1に示したが、フィルムの表面粗さは小さく平滑なものが得られていた。

次いで、実施例1で使用したアルミニウム合金板を、加熱ロールで板温度 255°C に加

50

熱し、片面にフィルム9を、もう一方の面に実施例1で使用したフィルムAを同時圧着した後、更に板温度として265℃に加熱した後、水中に浸漬して急冷し、積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム板（テスト9）を得た。

得られた積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板に被覆されている、フィルム9の融点、オレフィン系ポリマーの内容等については表1に示した。

こうして得た、テスト9の積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板の両面に加工用潤滑剤を塗布後、フィルム9被覆面が缶の内面側となるように、100缶／分の速度でカップ絞り加工、再絞り加工及びしごき加工を行って、缶壁部の加工度が62%の350ml缶用シームレス缶を作成した。

得られた缶について、内面側のパンチの離型性を調べた。結果は表2に示した。

10

更に、前記の缶の開口部をトリミングした後、金属板温度が265℃となるように加熱後、直ちに急冷し、積層ポリエステル系フィルムを非晶質にした後、204缶蓋が巻締められるようにネックイン加工及びフランジ加工を行い、350mlサイズ缶を製造した。

得られた缶の内面に被覆されているフィルム9の剥離はなく、良好な缶が得られた。

なお、缶内面側フィルムの密度の測定結果は表2に示した。

こうして得られた缶の内面側について、QTV試験及び耐デント性の評価を行った。

結果は表2に示した。

表2から判るように、本実施例であるテスト9は、製缶性に優れた積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であり、耐デント性が優れた金属缶が得られる表面平滑性に優れた金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムであり、積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であるといえる。

20

【0111】

[実施例7]

A層原料としてPET/PET-I I = 39/61（重量%）を用い、B層原料としてPET-I I /オレフィンB/オレフィンE = 88/6/6（重量%）を2軸ベント式押出機を用いて270℃で予備混合して得たポリエステル系樹脂組成物を用いた。

次いで、A層原料とB層原料を100℃で24時間乾燥した後、それぞれ単軸押出機を用いて270℃で溶融させた後、A層/B層/A層の3層となるようTダイ内で合流させ、表面粗さ（Ra）が1.1μmの梨地状の冷却ロール（周速80m／分）へ層状にキャストし、Tダイと冷却ロールとの間隔2cm、中央部と両端部は別々の装置で静電密着させ（中央部：4.5kV、両端部：6kVの直流電源を印加）冷却固化させた後、予熱温度80℃、延伸温度100℃で縦方向に4倍延伸して、A層/B層/A層の総厚みが24μm（A層=6μm/B層=12μm/A層=6μm）の積層ポリエステル系フィルム（フィルム10）を作成した。

30

フィルム10のB層に用いたポリエステル系樹脂組成物のMFRは表1に示した。

得られたフィルム10は両端部のフィルム割れや外観不良もなく、良好であった。

なお、得られたフィルム10の表面粗さは表1に示したが、フィルムの表面粗さは小さく平滑なものが得られていた。

次いで、実施例1で使用したアルミニウム合金板を、加熱ロールで板温度255℃に加熱し、片面にフィルム10を、もう一方の面に実施例1で使用したフィルムAを同時圧着した後、更に板温度として265℃に加熱した後、水中に浸漬して急冷し、積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム板（テスト10）を得た。

40

得られた積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板に被覆されている、フィルム10の融点、オレフィン系ポリマーの内容等については表1に示した。

こうして得た、テスト10の積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板の両面に加工用潤滑剤を塗布後、フィルム10被覆面が缶の内面側となるように、100缶／分の速度でカップ絞り加工、再絞り加工及びしごき加工を行って、缶壁部の加工度が62%の350ml缶用シームレス缶を作成した。

得られた缶について、内面側のパンチの離型性を調べた。結果は表2に示した。

更に、前記の缶の開口部をトリミングした後、金属板温度が265℃となるように加熱

50

後、直ちに急冷し、積層ポリエステル系フィルムを非晶質にした後、204缶蓋が巻締められるようにネックイン加工及びフランジ加工を行い、350mlサイズ缶を製造した。得られた缶の内面に被覆されているフィルム10の剥離はなく、良好な缶が得られた。なお、缶内面側フィルムの密度の測定結果は表2に示した。

こうして得られた缶の内面側について、QTV試験及び耐デント性の評価を行った。

結果は表2に示した。

表2から判るように、本実施例であるテスト10は、製缶性に優れた積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であり、耐デント性が優れた金属缶が得られる表面平滑性に優れた金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムであり、積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であるといえる。

10

【0112】

[実施例8]

A層原料としてPET-I Iを用い、B層原料としてPET-I / オレフィンA / オレフィンB = 88 / 6 / 6 (重量%) を2軸ベント式押出機を用いて270℃で予備混合して得たポリエステル系樹脂組成物を用いた。

次いで、A層原料とB層原料を100℃で24時間乾燥した後、それぞれ単軸押出機を用いて270℃で溶融させた後、A層/B層/A層の3層となるようTダイ内で合流させ、表面粗さ(Ra)が1.1μmの梨地状の冷却ロール(周速80m/分)へ層状にキャストし、Tダイと冷却ロールとの間隔2cm、中央部と両端部は別々の装置で静電密着させ(中央部: 4.5kV、両端部: 6kVの直流電源を印加)冷却固化させた後、予熱温度80℃、延伸温度100℃で縦方向に4倍延伸して、A層/B層/A層の総厚みが24μm (A層=6μm/B層=12μm/A層=6μm) の積層ポリエステル系フィルム(フィルム11)を作成した。

20

フィルム11のB層に用いたポリエステル系樹脂組成物のMFRは表1に示した。

得られたフィルム11は両端部のフィルム割れや外観不良もなく、良好であった。

なお、得られたフィルム11の表面粗さは表1に示したが、フィルムの表面粗さは小さく平滑なものが得られていた。

次いで、実施例1で使用したアルミニウム合金板を、加熱ロールで板温度245℃に加熱し、片面にフィルム11を、もう一方の面に融点が232℃で厚みが16μmの単層ポリエステルフィルム(フィルムB、後述する缶の成形時に必要なフィルムで実施例及び比較例とは無関係であるため、評価の対象外。以降同様)を同時圧着した後、更に板温度として250℃に加熱した後、水中に浸漬して急冷し、積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム板(テスト11)を得た。

30

得られた積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板に被覆されている、フィルム11の融点、オレフィン系ポリマーの内容等については表1に示した。

こうして得た、テスト11の積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板の両面に加工用潤滑剤を塗布後、フィルム11被覆面が缶の内面側となるように、100缶/分の速度でカップ絞り加工、再絞り加工及びしごき加工を行って、缶壁部の加工度が62%の350ml缶用シームレス缶を作成した。

得られた缶について、内面側のパンチの離型性を調べた。結果は表2に示した。

40

更に、前記の缶の開口部をトリミングした後、金属板温度が265℃となるように加熱後、直ちに急冷し、積層ポリエステル系フィルムを非晶質にした後、204缶蓋が巻締められるようにネックイン加工及びフランジ加工を行い、350mlサイズ缶を製造した。

得られた缶の内面に被覆されているフィルム11の剥離はなく、良好な缶が得られた。なお、缶内面側フィルムの密度の測定結果は表2に示した。

こうして得られた缶の内面側について、QTV試験及び耐デント性の評価を行った。

結果は表2に示した。

表2から判るように、本実施例であるテスト11は、製缶性に優れた積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であり、耐デント性が優れた金属缶が得られる表面平滑性に優れた金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムであり、積層ポリエステル系フィル

50

ム被覆金属板の製造方法であるといえる。

【0113】

[実施例9]

A層原料としてPET/PET-I = 50/50 (重量%) を用い、B層原料としてPET/PET-I/オレフィンA/オレフィンB = 44/44/6/6 (重量%) を2軸ベント式押出機を用いて270℃で予備混合して得たポリエステル系樹脂組成物を用いた。

次いで、A層原料とB層原料を100℃で24時間乾燥した後、それぞれ単軸押出機を用いて270℃で溶融させた後、A層/B層/A層の3層となるようTダイ内で合流させ、表面粗さ(Ra)が1.1μmの梨地状の冷却ロール(周速80m/分)へ層状にキャストし、Tダイと冷却ロールとの間隔2cm、中央部と両端部は別々の装置で静電密着させ(中央部:4.5kV、両端部:6kVの直流電源を印加)冷却固化させた後、予熱温度80℃、延伸温度100℃で縦方向に4倍延伸して、A層/B層/A層の総厚みが30μm(A層=10μm/B層=20μm/A層=10μm)の積層ポリエステル系フィルム(フィルム12)を作成した。 10

フィルム12のB層に用いたポリエステル系樹脂組成物のMFRは表1に示した。

得られたフィルム12は両端部のフィルム割れや外観不良もなく、良好であった。

なお、得られたフィルム12の表面粗さは表1に示したが、フィルムの表面粗さは小さく平滑なものが得られていた。

次いで、加熱ロールで板温度260℃に加熱した板厚が0.19mmの電解クロム酸処理鋼板(片面の金属クロム付着量が110mg/m²、その上層の水和酸化クロム付着量が金属クロム換算で15mg/m²)の片面にフィルム12を、もう一方の面に実施例1で使用したフィルムAを同時圧着した後、更に板温度として265℃に加熱した後、水中に浸漬して急冷し、積層ポリエステル系フィルム被覆鋼板(テスト12)を得た。 20

得られた積層ポリエステル系フィルム被覆鋼板に被覆されている、フィルム12の融点、オレフィン系ポリマーの内容等については表1に示した。

こうして得た、テスト12の積層ポリエステル系フィルム被覆鋼板の両面に加工用潤滑剤を塗布後、フィルム12被覆面が缶の内面側となるように、90缶/分の速度でカップ絞り加工、再絞り加工及びしごき加工を行って、缶壁部の加工度が52%の350mm缶用シームレス缶を作成した。 30

得られた缶について、内面側のパンチの離型性を調べた。結果は表2に示した。

更に、前記の缶の開口部をトリミングした後、金属板温度が265℃となるように加熱後、直ちに急冷し、積層ポリエステル系フィルムを非晶質にした後、204缶蓋が巻締められるようにネックイン加工及びフランジ加工を行い、350mmサイズ缶を製造した。

得られた缶の内面に被覆されているフィルム12の剥離はなく、良好な缶が得られた。

なお、缶内面側フィルムの密度の測定結果は表2に示した。

こうして得られた缶の内面側について、QTV試験及び耐デント性の評価を行った。

結果は表2に示した。

表2から判るように、本実施例であるテスト12は、製缶性に優れた積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であり、耐デント性が優れた金属缶が得られる表面平滑性に優れた金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムであり、積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であるといえる。 40

【0114】

[実施例10]

A層原料としてPET/PET-III = 39/61 (重量%) を用い、B層原料としてPET-III/オレフィンB = 88/12 (重量%) を2軸ベント式押出機を用いて270℃で予備混合して得たポリエステル系樹脂組成物を用いた。

次いで、A層原料とB層原料を100℃で24時間乾燥した後、それぞれ単軸押出機を用いて270℃で溶融させた後、A層/B層/A層の3層となるようTダイ内で合流させ、表面粗さ(Ra)が1.1μmの梨地状の冷却ロール(周速80m/分)へ層状にキャストし、Tダイと冷却ロールとの間隔2cm、中央部と両端部は別々の装置で静電密着させ(中央部:4.5kV、両端部:6kVの直流電源を印加)冷却固化させた後、予熱温度80℃、延伸温度100℃で縦方向に4倍延伸して、A層/B層/A層の総厚みが30μm(A層=10μm/B層=20μm/A層=10μm)の積層ポリエステル系フィルム(フィルム12)を作成した。 50

ストし、Tダイと冷却ロールとの間隔2 cm、中央部と両端部は別々の装置で静電密着させ（中央部：4.5 kV、両端部：6 kVの直流電源を印加）冷却固化させた後、予熱温度80℃、延伸温度100℃で縦方向に4倍延伸して、A層／B層／A層の総厚みが24 μm（A層＝5 μm／B層＝14 μm／A層＝5 μm）の積層ポリエステル系フィルム（フィルム13）を作成した。

フィルム13のB層に用いたポリエステル系樹脂組成物のMFRは表1に示した。

得られたフィルム13は両端部のフィルム割れや外観不良もなく、良好であった。

なお、得られたフィルム13の表面粗さは表1に示したが、フィルムの表面粗さは小さく平滑なものが得られていた。

次いで、実施例9で使用した電解クロム酸処理鋼板を加熱ロールで板温度255℃に加熱し、片面にフィルム13を、もう一方の面に実施例1で使用したフィルムAを同時圧着し、更に板温度として265℃に加熱した後、水中に浸漬して急冷し、ポリエステル系フィルム被覆鋼板（テスト13）を得た。 10

得られた積層ポリエステル系フィルム被覆鋼板に被覆されている、フィルム13の融点、オレフィン系ポリマーの内容等については表1に示した。

こうして得た、テスト13の積層ポリエステル系フィルム被覆鋼板の両面に加工用潤滑剤を塗布後、フィルム13被覆面が缶の内面側となるように、90缶／分の速度でカップ絞り加工、再絞り加工及びしごき加工を行って、缶壁部の加工度が52%の350 ml缶用シームレス缶を作成した。

得られた缶について、内面側のパンチの離型性を調べた。結果は表2に示した。 20

更に、前記の缶の開口部をトリミングした後、金属板温度が265℃となるように加熱後、直ちに急冷し、積層ポリエステル系フィルムを非晶質にした後、204缶蓋が巻締められるようにネックイン加工及びフランジ加工を行い、350 mlサイズ缶を製造した。

得られた缶の内面に被覆されているフィルム13の剥離はなく、良好な缶が得られた。

なお、缶内面側フィルムの密度の測定結果は表2に示した。

こうして得られた缶の内面側について、QTV試験及び耐デント性の評価を行った。

結果は表2に示した。

表2から判るように、本実施例であるテスト13は、製缶性に優れた積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であり、耐デント性が優れた金属缶が得られる表面平滑性に優れた金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムであり、積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であるといえる。 30

【0115】

[実施例11]

A層原料としてPET／PET－II＝39／61（重量％）を用い、B層原料としてPET－II／オレフィンA／オレフィンB＝88／10／2（重量％）を2軸ベント式押出機を用いて270℃で予備混合して得たポリエステル系樹脂組成物を用いた。

次いで、A層原料とB層原料を100℃で24時間乾燥した後、それぞれ単軸押出機を用いて270℃で溶融させた後、A層／B層／A層の3層となるようTダイ内で合流させ、表面粗さ（Ra）が1.1 μmの梨地状の冷却ロール（周速80 m／分）へ層状にキャストし、Tダイと冷却ロールとの間隔2 cm、中央部と両端部は別々の装置で静電密着させ（中央部：4.5 kV、両端部：6 kVの直流電源を印加）冷却固化させた後、予熱温度80℃、延伸温度100℃で縦方向に4倍延伸して、A層／B層／A層の総厚みが24 μm（A層＝6 μm／B層＝12 μm／A層＝6 μm）の積層ポリエステル系フィルム（フィルム14）を作成した。 40

フィルム14のB層に用いたポリエステル系樹脂組成物のMFRは表1に示した。

得られたフィルム14は両端部のフィルム割れや外観不良もなく、良好であった。

なお、得られたフィルム14の表面粗さは表1に示したが、フィルムの表面粗さは小さく平滑なものが得られていた。

次いで、実施例1で使用したアルミニウム合金板を加熱ロールで板温度255℃に加熱し、片面にフィルム14を、もう一方の面に実施例1で使用したフィルムAを同時圧着し 50

、更に板温度として265℃に加熱した後、水中に浸漬して急冷し、積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板（テスト14）を得た。

得られた積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板に被覆されている、フィルム14の融点、オレフィン系ポリマーの内容等については表1に示した。

こうして得た、テスト14の積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板の両面に加工用潤滑剤を塗布後、フィルム14被覆面が缶の内面側となるように、100缶／分の速度でカップ絞り加工、再絞り加工及びしごき加工を行って、缶壁部の加工度が62%の350ml缶用シームレス缶を作成した。

得られた缶について、内面側のパンチの離型性を調べた。結果は表2に示した。

更に、前記の缶の開口部をトリミングした後、金属板温度が265℃となるように加熱後、直ちに急冷し、積層ポリエステル系フィルムを非晶質にした後、204缶蓋が巻締められるようにネックイン加工及びフランジ加工を行い、350mlサイズ缶を製造した。

得られた缶の内面に被覆されているフィルム14の剥離はなく、良好な缶が得られた。なお、缶内面側フィルムの密度の測定結果は表2に示した。

こうして得られた缶の内面側について、QTV試験及び耐デント性の評価を行った。

結果は表2に示した。

表2から判るように、本実施例であるテスト14は、製缶性に優れた積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であり、耐デント性が優れた金属缶が得られる表面平滑性に優れた金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムであり、積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であるといえる。

【0116】

[実施例12]

A層原料としてPET/PET-I I = 39/61（重量%）を用い、B層原料としてPET-I I /オレフィンA/オレフィンB = 90/3/7（重量%）を2軸ベント式押出機を用いて270℃で予備混合して得たポリエステル系樹脂組成物を用いた。

次いで、A層原料とB層原料を100℃で24時間乾燥した後、それぞれ単軸押出機を用いて270℃で溶融させた後、A層/B層/A層の3層となるようTダイ内で合流させ、表面粗さ（Ra）が1.1μmの梨地状の冷却ロール（周速80m／分）へ層状にキャストし、Tダイと冷却ロールとの間隔2cm、中央部と両端部は別々の装置で静電密着させ（中央部：4.5kV、両端部：6kVの直流電源を印加）冷却固化させた後、予熱温度80℃、延伸温度100℃で縦方向に4倍延伸して、A層/B層/A層の総厚みが24μm（A層=6μm/B層=12μm/A層=6μm）の積層ポリエステル系フィルム（フィルム15）を作成した。

フィルム15のB層に用いたポリエステル系樹脂組成物のMFRは表1に示した。

得られたフィルム15は両端部のフィルム割れや外観不良もなく、良好であった。

なお、得られたフィルム15の表面粗さは表1に示したが、フィルムの表面粗さは小さく平滑なものが得られていた。

次いで、実施例1で使用したアルミニウム合金板を加熱ロールで板温度255℃に加熱し、片面にフィルム15を、もう一方の面に実施例1で使用したフィルムAを同時圧着し、更に板温度として265℃に加熱した後、水中に浸漬して急冷し、積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板（テスト15）を得た。

得られた積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板に被覆されている、フィルム15の融点、オレフィン系ポリマーの内容等については表1に示した。

こうして得た、テスト15の積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板の両面に加工用潤滑剤を塗布後、フィルム15被覆面が缶の内面側となるように、100缶／分の速度でカップ絞り加工、再絞り加工及びしごき加工を行って、缶壁部の加工度が62%の350ml缶用シームレス缶を作成した。

得られた缶について、内面側のパンチの離型性を調べた。結果は表2に示した。

更に、前記の缶の開口部をトリミングした後、金属板温度が265℃となるように加熱後、直ちに急冷し、積層ポリエステル系フィルムを非晶質にした後、204缶蓋が巻締め

られるようにネックイン加工及びフランジ加工を行い、350mlサイズ缶を製造した。得られた缶の内面に被覆されているフィルム15の剥離はなく、良好な缶が得られた。なお、缶内面側フィルムの密度の測定結果は表2に示した。

こうして得られた缶の内面側について、QTV試験及び耐デント性の評価を行った。結果は表2に示した。

表2から判るように、本実施例であるテスト15は、製缶性に優れた積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であり、耐デント性が優れた金属缶が得られる表面平滑性に優れた金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムであり、積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であるといえる。

【0117】

10

[実施例13]

A層原料としてPET/PET-I=50/50(重量%)を用い、B層原料としてPET-I/オレフィンA/オレフィンB=88/6/6(重量%)を2軸ベント式押出機を用いて270℃で予備混合して得たポリエステル系樹脂組成物を用いた。

次いで、A層原料とB層原料を100℃で24時間乾燥した後、それぞれ単軸押出機を用いて270℃で熔融させた後、A層/B層/A層の3層となるようTダイ内で合流させ、表面粗さ(Ra)が2.4μmの梨地状の冷却ロール(周速80m/分)へ層状にキャストし、Tダイと冷却ロールとの間隔2cm、中央部と両端部は別々の装置で静電密着させ(中央部:4.5kV、両端部:6kVの直流電源を印加)冷却固化させた後、予熱温度80℃、延伸温度100℃で縦方向に4倍延伸して、A層/B層/A層の総厚みが24μm(A層=6μm/B層=12μm/A層=6μm)の積層ポリエステル系フィルム(フィルム16)を作成した。

20

フィルム16のB層に用いたポリエステル系樹脂組成物のMFRは表1に示した。

得られたフィルム16は両端部のフィルム割れや外観不良もなく、良好であった。

なお、得られたフィルム16の表面粗さは表1に示したが、フィルムの表面粗さは小さく平滑なものが得られていた。

次いで、実施例1で使用したアルミニウム合金板を加熱ロールで板温度255℃に加熱し、片面にフィルム16を、もう一方の面に実施例1で使用したフィルムAを同時圧着し、更に板温度として265℃に加熱した後、水中に浸漬して急冷し、積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板(テスト16)を得た。

30

得られた積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板に被覆されている、フィルム16の融点、オレフィン系ポリマーの内容等については表1に示した。

こうして得た、テスト16の積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板の両面に加工用潤滑剤を塗布後、フィルム16被覆面が缶の内面側となるように、100缶/分の速度でカップ絞り加工、再絞り加工及びしごき加工を行って、缶壁部の加工度が62%の350ml缶用シームレス缶を作成した。

得られた缶について、内面側のパンチの離型性を調べた。結果は表2に示した。

更に、前記の缶の開口部をトリミングした後、金属板温度が265℃となるように加熱後、直ちに急冷し、積層ポリエステル系フィルムを非晶質にした後、204缶蓋が巻締められるようにネックイン加工及びフランジ加工を行い、350mlサイズ缶を製造した。得られた缶の内面に被覆されているフィルム16の剥離はなく、良好な缶が得られた。なお、缶内面側フィルムの密度の測定結果は表2に示した。

40

こうして得られた缶の内面側について、QTV試験及び耐デント性の評価を行った。

結果は表2に示した。

表2から判るように、本実施例であるテスト16は、製缶性に優れた積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であり、耐デント性が優れた金属缶が得られる表面平滑性に優れた金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムであり、積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法であるといえる。

【0118】

[比較例1]

50

実施例 1 で使用した A 層の原料及び B 層の原料を用いて、実施例 1 の手順に従い、ポリエステル系樹脂組成物を得て、表面粗さ (Ra) が $0.05\text{ }\mu\text{m}$ の鏡面状の冷却ロールを用いた以外は実施例 1 と同じ条件で、A 層/B 層/A 層の総厚みが $24\text{ }\mu\text{m}$ (A 層 = $6\text{ }\mu\text{m}$ / B 層 = $12\text{ }\mu\text{m}$ / A 層 = $6\text{ }\mu\text{m}$) の積層ポリエステル系フィルム (フィルム 17) を作成した。

フィルム 17 の B 層に用いたポリエステル系樹脂組成物の MFR は表 1 に示した。

得られたフィルム 17 は両端部のフィルム割れは見られなかったが、フィルム表面には冷却ロールで固化する際の気泡巻き込みによる $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上の凹みが見られ、外観は良くないものであった。従って、得られたフィルム 17 の表面粗さの測定は行わなかった。

次いで、実施例 1 で使用したアルミニウム合金板を加熱ロールで板温度 255°C に加熱し、片面にフィルム 17 を、もう一方の面に実施例 1 で使用したフィルム A を同時圧着し、更に板温度として 265°C に加熱した後、水中に浸漬して急冷し、積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板 (テスト 17) を得た。 10

得られた積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板に被覆されている、フィルム 17 の融点、オレフィン系ポリマーの内容等については表 1 に示した。

こうして得たテスト 17 の積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板の両面に加工用潤滑剤を塗布後、フィルム 17 被覆面が缶の内面側となるように、 $100\text{ }\mu\text{m}$ / 分の速度でカップ絞り加工、再絞り加工及びしごき加工を行って、缶壁部の加工度が 62% の 350 ml 缶用シームレス缶を作成した。

得られた缶について、内面側のパンチの離型性を調べた。結果は表 2 に示した。 20

更に、前記の缶の開口部をトリミングした後、金属板温度が 265°C になるように加熱後、直ちに急冷し、ポリエステル系フィルムを非晶質にした後、 $204\text{ }\mu\text{m}$ 蓋が巻締められるようにネックイン加工及びフランジ加工を行い、 350 ml サイズ缶を製造した。

得られた缶の内面に被覆されているフィルム 17 の剥離はなく、良好な缶が得られた。なお、缶内面側フィルムの密度の測定結果は表 2 に示した。

こうして得られた缶の内面側について、QTV 試験を行った。結果は表 2 に示した。

なお、耐デント性については表 2 から判るように QTV 試験の結果が著しく劣り、実用レベルにないため評価しなかった。

表 2 及び上記の記載から判るように、比較例 1 であるテスト 17 は、フィルム被覆金属板の外観が悪く (気泡が発生しており)、製缶した際、内面側及び外面側で気泡を起点としたフィルム破れが発生したため、金属板被覆用積層ポリエステル系フィルム、金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムの製造方法、積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法として好ましくない。 30

【0119】

[比較例 2]

実施例 1 で使用した A 層の原料及び B 層の原料を用いて、実施例 1 の手順に従い、ポリエステル系樹脂組成物を得て、の表面粗さ (Ra) が $4.3\text{ }\mu\text{m}$ の梨地状の冷却ロールを用いた以外は実施例 1 と同じ条件で、A 層/B 層/A 層の総厚みが $24\text{ }\mu\text{m}$ (A 層 = $6\text{ }\mu\text{m}$ / B 層 = $12\text{ }\mu\text{m}$ / A 層 = $6\text{ }\mu\text{m}$) の積層ポリエステル系フィルム (フィルム 18) を作成した。 40

フィルム 18 の B 層に用いたポリエステル系樹脂組成物の MFR は表 1 に示した。

得られたフィルム 18 は両端部のフィルム割れは見られなかったが、フィルム表面には冷却ロールで固化する際のロール模様が転写し、外観は良くないものであった。従って、得られたフィルム 18 の表面粗さは測定しなかった。

次いで、実施例 1 で使用したアルミニウム合金板を加熱ロールで板温度 255°C に加熱し、片面にフィルム 18 を、もう一方の面に実施例 1 で使用したフィルム A を同時圧着し、更に板温度として 265°C に加熱した後、水中に浸漬して急冷し、積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板 (テスト 18) を得た。

得られた積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板に被覆されている、フィルム 18 の融点、オレフィン系ポリマーの内容等については表 1 に示した。 50

こうして得たテスト18の積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板の両面に加工用潤滑剤を塗布後、フィルム18被覆面が缶の内面側となるように、100缶/分の速度でカップ絞り加工、再絞り加工及びしごき加工を行って、缶壁部の加工度が62%の350mm缶用シームレス缶を作成した。

得られた缶について、内面側のパンチの離型性を調べた。結果は表2に示した。

更に、前記の缶の開口部をトリミングした後、金属板温度が265℃になるように加熱後、直ちに急冷し、ポリエステル系フィルムを非晶質にした後、204缶蓋が巻締められるようにネックイン加工及びフランジ加工を行い、350mmサイズ缶を製造した。

得られた缶の内面に被覆されているフィルム18の剥離はなかった。

なお、缶内面側フィルムの密度の測定結果は表2に示した。

10

こうして得られた缶の内面側について、QTV試験を行った。結果は表2に示した。

なお、耐デント性については表2から判るようにQTV試験の結果が著しく劣り、実用レベルにないため評価しなかった。

表2及び上記の記載から判るように、比較例2であるテスト18は、ラミネート金属板は、梨地の跡型が斑状に広がるなど、外観の悪いものであった。また、得られた金属缶の内面側で梨地の跡型に起因したゾウリ状の斑が発生し、金属缶の商品価値が低下するだけでなく、内面フィルムの健全性も劣ったものであるため、金属板被覆用積層ポリエステル系フィルム、金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムの製造方法、積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法として好ましくない。

【0120】

20

[比較例3]

A層原料としてPET/PET-II=39/61(重量%)を用い、B層原料としてPET-II単体(オレフィン系ポリマー無添加)を用いて、A層原料とB層原料を100℃で24時間乾燥した後、それぞれ単軸押出機を用いて270℃で熔融させた後、A層/B層/A層の3層となるようTダイ内で合流させ、表面粗さ(Ra)が1.1μmの梨地状の冷却ロール(周速80m/分)へ層状にキャストし、Tダイと冷却ロールとの間隔2cm、中央部と両端部は別々の装置で静電密着させ(中央部:4.5kV、両端部:6kVの直流電源を印加)冷却固化させた後、予熱温度80℃、延伸温度100℃で縦方向に4倍延伸して、A層/B層/A層の総厚みが24μm(A層=6μm/B層=12μm/A層=6μm)の積層ポリエステル系フィルム(フィルム19)を作成した。

30

同様に、A層原料としてPET/PET-I=50/50(重量%)を用い、B層原料としてPET/PET-I=50/50(重量%、オレフィン系ポリマー無添加)を用いて、フィルム19と同様にA層/B層/A層の総厚みが24μm(A層=6μm/B層=12μm/A層=6μm)の積層ポリエステル系フィルム(フィルム20)を作成した。

フィルム19及びフィルム20の各B層に用いたポリエステル系樹脂組成物のMFRは表1に示した。

得られたフィルム19及びフィルム20は両端部のフィルム割れは見られず、外観も良好なものであった。

得られたフィルム19及びフィルム20の表面粗さは表1に示したが、フィルム19及びフィルム20共に表面粗さは小さく平滑なものが得られていた。

40

次いで、実施例1で使用したアルミニウム合金板を加熱ロールで板温度255℃に加熱し、片面にフィルム19を、もう一方の面に実施例1で使用したフィルムAを同時圧着し、更に板温度として265℃に加熱した後、水中に浸漬して急冷し、積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板(テスト19)を得た。

又、同様にして、実施例8で使用した電解クロム酸処理鋼板を加熱ロールで板温度260℃に加熱し、片面にフィルム20を、もう一方の面に実施例8で使用したフィルムBを同時圧着し、更に板温度として265℃に加熱した後、水中に浸漬して急冷し、積層ポリエステル系フィルム被覆鋼板(テスト20)を得た。

得られた積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板に被覆されているフィル

50

ム 19 及び積層ポリエステル系フィルム被覆鋼板に被覆されているフィルム 20 の融点は表 1 に示した。なお、オレフィン系ポリマーの内容等については添加されていないので測定しなかった。

こうして得たテスト 19 の積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板及びテスト 20 の積層ポリエステル系フィルム被覆鋼板の両面に加工用潤滑剤を塗布後、それぞれフィルム 19 被覆面及びフィルム 20 被覆面が缶の内面側となるように、テスト 19 の積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板は、100 缶／分の速度でカップ絞り加工、再絞り加工及びしごき加工を行って、缶壁部の加工度が 62 % の 350 mm 缶用シームレス缶を作成した。同様に、テスト 20 の積層ポリエステル系フィルム被覆鋼板は、90 缶／分の速度で加工度が 52 % の 350 mm 缶用シームレス缶を作成した。

10

得られた缶について、内面側のパンチの離型性を調べた。結果は表 2 に示した。

更に、前記の缶の開口部をトリミングした後、テスト 19 及びテスト 20 から得られた缶の金属板温度が 265 °C になるように加熱後、直ちに急冷し、積層ポリエステル系フィルムを非晶質にした後、204 缶蓋が巻締められるようにネックイン加工及びフランジ加工を行い、350 mm サイズ缶を製造した。

得られた缶の内面に被覆されたフィルム 19 及びフィルム 20 は共に剥離はなく、良好な缶が得られた。なお、缶内面側フィルムの密度の測定結果は表 2 に示した。

こうして得られた缶の内面側について、QTV 試験及び耐デント性の評価を行った。

結果は表 2 に示した。

表 2 から判るように、比較例 3 のテスト 19 及びテスト 20 共に、得られた金属缶の耐デント性が劣るため、金属板被覆用積層ポリエステル系フィルム、積層ポリエステル系フィルム被覆金属缶としては好ましくない。

20

【0121】

[比較例 4]

A 層原料として CO-PES 単体を用い、B 層原料として PET-I / オレフィン A / オレフィン B = 88 / 6 / 6 (重量%) を 2 軸ベント式押出機を用いて 270 °C で予備混合して得たポリエステル系樹脂組成物を用いた。

次いで、A 層原料と B 層原料を 100 °C で 24 時間乾燥した後、それぞれ単軸押出機を用いて 270 °C で溶融させた後、A 層 / B 層 / A 層の 3 層となるよう T ダイ内で合流させ、表面粗さ (Ra) が 1.1 µm の梨地状の冷却ロール (周速 80 m / 分) へ層状にキャストし、T ダイと冷却ロールとの間隔 2 cm、中央部と両端部は別々の装置で静電密着させ (中央部: 4.5 kV、両端部: 6 kV の直流電源を印加) 冷却固化させた後、予熱温度 80 °C、延伸温度 100 °C で縦方向に 4 倍延伸して、A 層 / B 層 / A 層の総厚みが 24 µm (A 層 = 6 µm / B 層 = 12 µm / A 層 = 6 µm) の積層ポリエステル系フィルム (フィルム 21) を作成した。

30

フィルム 21 の B 層に用いたポリエステル系樹脂組成物の MFR は表 1 に示した。

得られたフィルム 21 は両端部のフィルム割れは見られず、外観も良好なものであった。

得られたフィルム 21 の表面粗さは表 1 に示したが、フィルムの表面粗さは小さく平滑なものが得られていた。

40

次いで、実施例 1 で使用したアルミニウム合金板を加熱ロールで板温度 245 °C に加熱し、片面にフィルム 21 を、もう一方の面に実施例 8 で使用したフィルム B を同時圧着し、更に板温度として 255 °C に加熱した後、水中に浸漬して急冷し、積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板 (テスト 21) を得た。

得られた積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板に被覆されている、フィルム 21 の融点、オレフィン系ポリマーの内容等については表 1 に示した。

こうして得たテスト 21 の積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板の両面に加工用潤滑剤を塗布後、フィルム 21 被覆面が缶の内面側となるように、100 缶／分の速度でカップ絞り加工、再絞り加工及びしごき加工を行って、缶壁部の加工度が 62 % の 350 mm 缶用シームレス缶を作成した。

50

得られた缶について、内面側のパンチの離型性を調べた。結果は表 2 に示した。

表 2 に示したように、テスト 2 1 から成形された缶は、内面フィルムのパンチ離型性が劣り、パンチが缶体から抜けない状態が散発したり、抜けても缶体の開口部が挫屈して、正規の缶高さが得られない状態の缶が多発した。従って、以降の評価は行わなかった。

表 2 及び上記の記載から判るように、比較例 4 であるテスト 2 1 は、製缶時に缶内面でパンチの離型性不良が発生したため、金属板被覆用積層ポリエステル系フィルム、金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムの製造方法、積層ポリエステル系フィルム被覆金属板の製造方法として好ましくない。

【0122】

[比較例 5]

A 層原料として PET/PET-III = 39/61 (重量%) を用い、B 層原料として PET-III/オレフィン A/オレフィン B = 65/15/20 (重量%) を 2 軸ベント式押出機を用いて 270℃ で予備混合して得たポリエステル系樹脂組成物を用いた。

次いで、A 層原料と B 層原料を 100℃ で 24 時間乾燥した後、それぞれ単軸押出機を用いて 270℃ で溶融させた後、A 層/B 層/A 層の 3 層となるよう T ダイ内で合流させ、表面粗さ (Ra) が 1.1 μm の梨地状の冷却ロール (周速 80 m/分) へ層状にキャストし、T ダイと冷却ロールとの間隔 2 cm、中央部と両端部は別々の装置で静電密着させ (中央部: 4.5 kV、両端部: 6 kV の直流電源を印加) 冷却固化させた後、予熱温度 80℃、延伸温度 100℃ で縦方向に 4 倍延伸して、A 層/B 層/A 層の総厚みが 24 μm (A 層 = 6 μm/B 層 = 12 μm/A 層 = 6 μm) の積層ポリエステル系フィルム (フィルム 22) を作成した。

フィルム 22 の B 層に用いたポリエステル系樹脂組成物の MFR は表 1 に示した。

得られたフィルム 22 は両端部のフィルム割れや外観不良もなく、良好であった。

得られたフィルム 22 の表面粗さは表 1 に示したが、フィルムの表面粗さは小さく平滑なものが得られていた。

次いで、実施例 1 で使用したアルミニウム合金板を加熱ロールで板温度 255℃ に加熱し、片面にフィルム 22 を、もう一方の面に実施例 1 で使用したフィルム A を同時圧着し、更に板温度として 265℃ に加熱した後、水中に浸漬して急冷し、積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板 (テスト 22) を得た。

得られた積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板に被覆されている、フィルム 22 の融点、オレフィン系ポリマーの内容等については表 1 に示した。

こうして得た、テスト 22 の積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板の両面に加工用潤滑剤を塗布後、フィルム 22 被覆面が缶の内面側となるように、100 缶/分の速度でカップ絞り加工、再絞り加工及びしごき加工を行って、缶壁部の加工度が 62% の 350 ml 缶用シームレス缶を作成した。

得られた缶について、内面側のパンチの離型性を調べた。結果は表 2 に示した。

表 2 に示したように、テスト 22 から成形された缶は、内面フィルムのパンチ離型性が劣り、正規の缶高さが得られない状態が散発し、実用レベルにはなかった。

従って、以降の評価は行わなかった。

表 2 から判るように、比較例 5 であるテスト 22 は、製缶時に缶内面でパンチの離型性不良が発生したため、金属板被覆用積層ポリエステル系フィルム、積層ポリエステル系フィルム被覆金属板として好ましくない。

【0123】

[比較例 6]

A 層原料として PET/PET-III = 39/61 (重量%) を用い、B 層原料として PET-III/オレフィン A = 88/12 (重量%) を 2 軸ベント式押出機を用いて 270℃ で予備混合して得たポリエステル系樹脂組成物を用いた。

次いで、A 層原料と B 層原料を 100℃ で 24 時間乾燥した後、それぞれ単軸押出機を用いて 270℃ で溶融させた後、A 層/B 層/A 層の 3 層となるよう T ダイ内で合流させ、表面粗さ (Ra) が 1.1 μm の梨地状の冷却ロール (周速 80 m/分) へ層状にキャ

10

20

30

40

50

ストし、Tダイと冷却ロールとの間隔2 cm、中央部と両端部は別々の装置で静電密着させ（中央部：4.5 kV、両端部：6 kVの直流電源を印加）冷却固化させた後、予熱温度80℃、延伸温度100℃で縦方向に4倍延伸して、A層／B層／A層の総厚みが24 μm（A層＝6 μm／B層＝12 μm／A層＝6 μm）の積層ポリエステル系フィルム（フィルム23）を作成した。

フィルム23のB層に用いたポリエステル系樹脂組成物のMFRは表1に示した。

得られたフィルム23は両端部のフィルム割れや外観不良もなく、良好であった。

得られたフィルム23の表面粗さは表1に示したが、フィルムの表面粗さは小さく平滑なものが得られていた。

次いで、実施例9で使用した電解クロム酸処理鋼板を加熱ロールで板温度255℃に加熱し、片面にフィルム23を、もう一方の面に実施例1で使用したフィルムAを同時圧着し、更に板温度として265℃に加熱した後、水中に浸漬して急冷し、積層ポリエステル系フィルム被覆鋼板（テスト23）を得た。 10

得られた積層ポリエステル系フィルム被覆鋼板に被覆されている、フィルム23の融点、オレフィン系ポリマーの内容等については表1に示した。

こうして得た、テスト23の積層ポリエステル系フィルム被覆鋼板の両面に加工用潤滑剤を塗布後、フィルム23被覆面が缶の内面側となるように、80缶／分の速度でカップ絞り加工、再絞り加工及びしごき加工を行って、缶壁部の加工度が52%の350 ml缶用シームレス缶を作成した。

得られた缶について、内面側のパンチの離型性を調べた。結果は表2に示した。 20

更に、前記の缶の開口部をトリミングした後、金属板温度が265℃になるように加熱後、直ちに急冷し、積層ポリエステル系フィルムを非晶質にした後、204缶蓋が巻締められるようにネックイン加工及びフランジ加工を行い、350 mlサイズ缶を製造した。

得られた缶の内面に被覆されているフィルム23の剥離はなかった。

なお、缶内面側フィルムの密度の測定結果は表2に示した。

こうして得られた缶の内面側について、QTV試験及び耐デント性の評価を行った。

結果は表2に示した。

表2から判るように、比較例6のテスト23は、製缶時に缶内面のパンチの離型性が劣り、その影響で内面フィルムの健全性も劣ったものとなっている。又、得られた缶の内面フィルムの耐デント性も劣っており、金属板被覆用積層ポリエステル系フィルム、金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムの製造方法、積層ポリエステル系フィルム被覆金属板として好ましくない。 30

【0124】

[比較例7]

A層原料としてPET／PET-I I＝39／61（重量％）を用い、B層原料としてPET-I I／オレフィンF＝90／10（重量％）を2軸ベント式押出機を用いて270℃で予備混合して得たポリエステル系樹脂組成物を用いた。

次いで、A層原料とB層原料を100℃で24時間乾燥した後、それぞれ単軸押出機を用いて270℃で溶融させた後、A層／B層／A層の3層となるようTダイ内で合流させ、表面粗さ（Ra）が1.1 μmの梨地状の冷却ロール（周速80 m／分）へ層状にキャストし、Tダイと冷却ロールとの間隔2 cm、中央部と両端部は別々の装置で静電密着させ（中央部：4.5 kV、両端部：6 kVの直流電源を印加）冷却固化させた後、予熱温度80℃、延伸温度100℃で縦方向に延伸して積層ポリエステル系フィルム（フィルム24）を作成しようと試みたが、無延伸樹脂シートを得る段階で、B層の吐出が不安定となり、安定的に積層フィルムの製膜できなかったため、フィルム24は得られなかった。従って、フィルム被覆金属板を得ることができず、テスト24は実施していない。 40

フィルム24のB層に用いたポリエステル系樹脂組成物のMFRは表1に示した。

比較例7は、上記の記載から判るように、製膜性に問題があるため、金属板被覆用積層ポリエステル系フィルム、金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムの製造方法として好ましくない。

【0125】

[比較例8]

A層原料としてPET/PET-I I = 39/61 (重量%)を用い、B層原料としてPET-I I /オレフィンG = 90/10 (重量%)を2軸ベント式押出機を用いて270℃で予備混合して得たポリエステル系樹脂組成物を用いた。

次いで、A層原料とB層原料を100℃で24時間乾燥した後、それぞれ単軸押出機を用いて270℃で熔融させた後、A層/B層/A層の3層となるようTダイ内で合流させ、表面粗さ(Ra)が1.1μmの梨地状の冷却ロール(周速80m/分)へ層状にキャストし、Tダイと冷却ロールとの間隔2cm、中央部と両端部は別々の装置で静電密着させ(中央部:4.5kV、両端部:6kVの直流電源を印加)冷却固化させた後、予熱温度80℃、延伸温度100℃で縦方向に4倍延伸して、A層/B層/A層の総厚みが24μm(A層=6μm/B層=12μm/A層=6μm)の積層ポリエステル系フィルム(フィルム25)を作成した。

フィルム25のB層に用いたポリエステル系樹脂組成物のMFRは表1に示した。

フィルム25は得られたが、無延伸樹脂シートを得る際、B層に使用した樹脂の熱特性の低下により、熔融樹脂膜がゆれる現象が起こり、得られたフィルムには斑が生じるなど、フィルム外観の良好なものは得られなかった。

得られたフィルム25の表面粗さは表1に示したが、フィルムの表面粗さは小さく平滑なものが得られていた。

次いで、実施例1で使用したアルミニウム合金板を加熱ロールで板温度250℃に加熱し、片面にフィルム25を、もう一方の面に実施例1で使用したフィルムAを同時圧着し、更に板温度として265℃に加熱した後、水中に浸漬して急冷し、積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板(テスト25)を得た。

得られた積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板に被覆されている、フィルム25の融点、オレフィン系ポリマーの内容等については表1に示した。

こうして得たテスト25の積層ポリエステル系フィルム被覆アルミニウム合金板の両面に加工用潤滑剤を塗布後、フィルム25被覆面が缶の内面側となるように、100缶/分の速度でカップ絞り加工、再絞り加工及びしごき加工を行って、缶壁部の加工度が62%の350ml缶用シームレス缶を作成した。

得られた缶について、内面側のパンチの離型性を調べた。結果は表2に示した。

更に、前記の缶の開口部をトリミングした後、金属板温度が255℃になるように加熱後、直ちに急冷し、積層ポリエステル系フィルムを非晶質にした後、204缶蓋が巻締められるようにネックイン加工及びフランジ加工を行い、350mlサイズ缶を製造した。

得られた缶の内面に被覆されているフィルム25の剥離はなかった。缶内面側フィルムの密度の測定結果は表2に示した。

こうして得られた缶の内面側について、QTV試験及び耐デント性の評価を行った。

結果は表2に示した。

表2から判るように、比較例8であるテスト25の方法は、製缶時に缶の内面はパンチの離型性が劣り、その影響で内面フィルムの健全性も劣ったものとなっている。又、得られた金属缶の耐デント性も劣っており、金属板被覆用積層ポリエステル系フィルム、金属板被覆用積層ポリエステル系フィルムの製造方法、積層ポリエステル系フィルム被覆金属板、ポリエステル系フィルム被覆金属缶として好ましくない。

【0126】

[比較例9]

実施例2のテスト4から得た、缶壁部の加工度が62%の350mlサイズのシームレス缶を用いて、開口部をトリミングした後、缶を金属板温度が240℃になるように加熱して、その後急冷した。次いで、204缶蓋が巻締められるようにネックイン加工及びフランジ加工を行い、350mlサイズ缶(テスト26)を製造した。

得られた缶の内面フィルムには若干剥離が見られ、缶としては劣ったものであった。缶内面側フィルムの密度の測定結果は表2に示した。

10

20

30

40

50

こうして得られた缶の内面側について、Q T V試験及び耐デント性の評価を行った。
結果は表2に示した。

表2から判るように、比較例9であるテスト26は、Q T V試験の結果が劣り（反応箇所はネックイン加工部）、又、耐デント性も著しく劣っているため積層ポリエステル系フィルム被覆金属缶としては好ましくない。

【0127】

【表1】

	A層		B層									製膜条件			フィルム 表面 粗さ (μm)
	ポリエステルの内容		ポリエステルの内容		オレフィン系ポリマーの内容				メルトフローレート			キャスト 周速 (m/分)	冷却 ロール 表面 粗さ (μm)	延 伸 倍 率	
	樹脂組成	融点 (℃)	樹脂組成	融点 (℃)	オレフィン系 ポリマーの 種類	含有 量 (重 量%)	官能 基量 (当量 /トン)	等価 球 換算 径 (μm)	Mi	Mf	(Mi-Mf) /m				
フィルム 1	PET/PET-I =50%/50%	246	PET-I	228	オレフィンA(6%) /オレフィンB(6%)	12	694	0.78	15	9	0.50	80	1.1	4.0	0.03
フィルム 2	PET/PET-I =50%/50%	246	PET-I	228	オレフィンA(6%) /オレフィンB(6%)	12	694	0.78	15	9	0.50	80	1.1	4.0	0.03
フィルム 3	PET/PET-I =50%/50%	246	PET-I I	235	オレフィンA(3%) /オレフィンB(3%)	6	694	0.83	15	9	0.50	80	1.1	4.0	0.03
フィルム 4	PET/PET-I =50%/50%	246	PET-I I	235	オレフィンA(7%) /オレフィンB(7%)	14	694	0.83	15	9	0.50	80	1.1	4.0	0.03
フィルム 5	PET/PET-I =50%/50%	246	PET-I I	235	オレフィンA(14%) /オレフィンB(14%)	28	694	0.83	15	9	0.50	80	1.1	4.0	0.03
フィルム 6	PET/PET-I =50%/50%	246	PET-I I	235	オレフィンA(6%) /オレフィンB(6%)	12	694	0.81	15	9	0.50	80	0.5	4.0	0.02
フィルム 7	PET/PET-I =50%/50%	246	PET-I I	235	オレフィンA(6%) /オレフィンB(6%)	12	694	0.81	15	9	0.50	80	3.5	4.0	0.05
フィルム 8	PET/PET-I I =39%/61%	246	PET-I I	235	オレフィンA(6%) /オレフィンC (6%)	12	639	1.02	15	11	0.33	80	1.1	3.0	0.03
フィルム 9	PET/PET-I I =39%/61%	246	PET-I I	235	オレフィンA(6%) /オレフィンD (6%)	12	650	1.13	15	12	0.25	80	1.1	4.0	0.03

10

20

30

40

50

	A層		B層									製膜条件			フィルム 表面 粗さ (μm)
	ポリエステルの内容		ポリエステルの内容		オレフィン系ポリマーの内容				メルトフローレート			キャスト 周速 (m/ 分)	冷却 ロール 表面 粗さ (μm)	延 伸 倍 率	
	樹脂組成	融点 ($^{\circ}\text{C}$)	樹脂組成	融点 ($^{\circ}\text{C}$)	オレフィン系 ポリマーの 種類	含有 量 (重 量%)	官能 基量 (当量 /トン)	等価 球 換算 径 (μm)	Mi	Mf	(Mi-Mf) /m				
フィルム 10	PET/PET-I I =39%/61%	246	PET-I I	235	オレフィンB(6%) /オレフィンE(6%)	12	694	0.72	15	9	0.50	80	1.1	4.0	0.03
フィルム 11	PET-I I	235	PET-I	228	オレフィンA(6%) /オレフィンB(6%)	12	694	0.85	15	9	0.50	80	1.1	4.0	0.03
フィルム 12	PET/PET-I =50%/50%	246	PET/PET-I =44%/44%	246	オレフィンA(6%) /オレフィンB(6%)	12	694	0.82	15	9	0.50	80	1.1	4.0	0.03
フィルム 13	PET/PET-I I =39%/61%	246	PET-I I	235	オレフィンB(12%)	12	1389	0.35	15	9	0.50	80	1.1	4.0	0.03
フィルム 14	PET/PET-I I =39%/61%	246	PET-I I	235	オレフィンA(10%) /オレフィンB(2%)	12	278	1.75	15	13	0.17	80	1.1	4.0	0.03
フィルム 15	PET/PET-I I =39%/61%	246	PET-I I	235	オレフィンA(3%) /オレフィンB(7%)	10	972	0.65	15	13	0.17	80	1.1	4.0	0.03
フィルム 16	PET/PET-I =50%/50%	246	PET-I	228	オレフィンA(6%) /オレフィンB(6%)	12	694	0.78	15	9	0.50	80	2.4	4.0	0.04
フィルム 17	PET/PET-I =50%/50%	246	PET-I	228	オレフィンA(6%) /オレフィンB(6%)	12	694	0.78	15	9	0.50	80	0.05	4.0	*1
フィルム 18	PET/PET-I =50%/50%	246	PET-I	228	オレフィンA(6%) /オレフィンB(6%)	12	694	0.78	15	9	0.50	80	4.3	4.0	*2

10

20

30

40

50

	A層		B層									製膜条件			フィルム 表面 粗さ (μm)
	ポリエステルの内容		ポリエステルの内容		オレフィン系ポリマーの内容				メルトフローレート			キャスト 周速 ($\text{m}/\text{分}$)	冷却 ロール 表面 粗さ (μm)	延 伸 倍 率	
	樹脂組成	融点 ($^{\circ}\text{C}$)	樹脂組成	融点 ($^{\circ}\text{C}$)	オレフィン系 ポリマーの 種類	含有 量 (重 量%)	官能 基量 (当量 /トン)	等価 球 換算 径 (μm)	Mi	Mf	(Mi-Mf) /m				
フィルム 19	PET/PET-I I =39%/61%	246	PET-I I	235	なし	0	-	-	15	15	0	80	1.1	4.0	0.03
フィルム 20	PET/PET-I =50%/50%	246	PET/PET-I =50%/50%	246	なし	0	-	-	15	15	0	80	1.1	4.0	0.03
フィルム 21	CO-PET	*3	PET-I	228	オレフィンA(6%) /オレフィンB(6%)	12	694	0.81	15	9	0.50	80	1.1	4.0	0.03
フィルム 22	PET/PET-I I =39%/61%	246	PET-I I	235	オレフィンA(15%) /オレフィンB(20%)	35	794	0.64	15	3	0.34	80	1.1	4.0	0.03
フィルム 23	PET/PET-I I =39%/61%	246	PET-I I	235	オレフィンA(12%)	12	0	3.25	15	16	-0.08	80	1.1	4.0	0.03
フィルム 24	PET/PET-I I =39%/61%	246	PET-I I	235	オレフィンF(10%)	10	0	0.30	15	4	1.10	製膜不可			
フィルム 25	PET/PET-I I =39%/61%	246	PET-I I	235	オレフィンG(10%)	10	2790	0.20	15	6	0.90	80	1.1	4.0	0.03

*1 無延伸フィルムの表面に50 μm 以上の凹み発生

*2 無延伸フィルムの表面に梨地跡発生

*3 非晶質のため融点ピークなし

【 0 1 2 8 】

【 表 2 】

実施例 ／ 比較例	テストNo	金属板	缶外面 フィルム No	内面フィルムの詳細と評価結果								
				フィルム No	厚み (μm)				フィルム 密度 (g/cm ³)	パンチ 離型性	フィルム 健全性 (QTV試験)	耐溶剤性
					A層	B層	A層	総厚 み				
実施例 1	テスト 1	アルミニウム合金板	フィルムA	フィルム 1	4	8	4	16	1.355	◎	○	○
	テスト 2	アルミニウム合金板	フィルムA	フィルム 2	6	12	6	24	1.353	◎～○	◎	○
実施例 2	テスト 3	アルミニウム合金板	フィルムA	フィルム 3	6	12	6	24	1.354	◎	◎	○
	テスト 4	アルミニウム合金板	フィルムA	フィルム 4	6	12	6	24	1.355	◎～○	◎	○
	テスト 5	アルミニウム合金板	フィルムA	フィルム 5	6	12	6	24	1.353	○	◎	○
実施例 3	テスト 6	アルミニウム合金板	フィルムA	フィルム 6	6	12	6	24	1.353	◎～○	◎	○
実施例 4	テスト 7	アルミニウム合金板	フィルムA	フィルム 7	6	12	6	24	1.354	◎～○	◎	○
実施例 5	テスト 8	アルミニウム合金板	フィルムA	フィルム 8	6	12	6	24	1.355	◎～○	◎	○
実施例 6	テスト 9	アルミニウム合金板	フィルムA	フィルム 9	6	12	6	24	1.355	◎～○	◎	○
実施例 7	テスト10	アルミニウム合金板	フィルムA	フィルム10	6	12	6	24	1.356	○	◎	○
実施例 8	テスト11	アルミニウム合金板	フィルムB	フィルム11	6	12	6	24	1.355	◎～○	◎	○
実施例 9	テスト12	電解クロム酸 処理鋼板	フィルムA	フィルム12	10	20	10	30	1.354	◎～○	◎	○
実施例10	テスト13	電解クロム酸 処理鋼板	フィルムA	フィルム13	5	14	5	24	1.353	○	◎	○
実施例11	テスト14	アルミニウム合金板	フィルムA	フィルム14	6	12	6	24	1.355	◎～○	◎	○
実施例12	テスト15	アルミニウム合金板	フィルムA	フィルム15	6	12	6	24	1.354	◎	◎	○
実施例13	テスト16	アルミニウム合金板	フィルムA	フィルム16	6	12	6	24	1.355	◎～○	○	○

10

20

30

40

50

実施例 ／ 比較例	テストNo	金属板	缶外面 フィルム No	内面フィルムの詳細と評価結果								
				フィルム No	厚み (μm)				フィルム 密度 (g/cm ³)	パンチ 離型性	フィルム 健全性 (QTV試験)	耐デント性
					A層	B層	A層	総厚 み				
比較例 1	テスト17	アルミニウム合金板	フィルムA	フィルム17	6	12	6	24	1.353	◎～○	×	評価せず
比較例 2	テスト18	アルミニウム合金板	フィルムA	フィルム18	6	12	6	24	1.357	◎～○	△	評価せず
比較例 3	テスト19	アルミニウム合金板	フィルムA	フィルム19	6	12	6	24	1.356	◎	◎	×
	テスト20	電解クロム酸 処理鋼板	フィルムB	フィルム20	6	12	6	24	1.358	◎	○	×
比較例 4	テスト21	アルミニウム合金板	フィルムB	フィルム21	6	12	6	24	1.352	×	評価せず	
比較例 5	テスト22	アルミニウム合金板	フィルムA	フィルム22	6	12	6	24	1.354	△	評価せず	
比較例 6	テスト23	電解クロム酸 処理鋼板	フィルムA	フィルム23	6	12	6	24	1.353	△	△	×
比較例 7	テスト24	—	フィルムA	フィルム24	フィルム製膜不可でフィルム被覆金属板が作成できなかったため評価せず							
比較例 8	テスト25	アルミニウム合金板	フィルムA	フィルム25	6	12	6	24	1.353	△	△	×
比較例 9	テスト26	アルミニウム合金板	フィルムA	フィルム 4	6	12	6	24	1.386	◎～○	◎	×

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【0129】

本発明の積層ポリエステル型フィルム被覆金属板の製造方法は、材料ロスを少なくすることができるため、経済的に優れた製造方法であるばかりでなく、製缶性（特に、缶内面フィルムと加工パンチの離型性）に優れた積層ポリエステル系フィルム被覆金属板が得られる製造方法である。本発明によって得られる、積層ポリエステル系フィルム被覆金属板を製缶した場合、金属缶の耐デント性が良好なため、極めて有用な金属被覆用積層ポリエステル系フィルム及びその製造方法、積層ポリエステル系フィルム被覆金属板及びその製造方法、及び積層ポリエステル系フィルム被覆金属缶であるといえる。

フロントページの続き

- (72)発明者 藤田 裕久
大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号 東洋紡績株式会社本社内
- (72)発明者 大橋 英人
愛知県犬山市大字木津字前畑344番地 東洋紡績株式会社犬山工場内
- (72)発明者 林 知彦
福岡県北九州市戸畑区大字戸畑255-15 大和製罐株式会社新戸畑工場内
- (72)発明者 高尾 幸博
東京都中央区日本橋2丁目1番10号 大和製罐株式会社内

Fターム(参考) 3E062 AA04 AB02 AC03 JA01 JA07 JB11 JC07 JD03
3E086 AB01 AD30 BA04 BA15 BB90 CA11 DA08
4F100 AB01D AB10 AK03B AK03J AK03K AK41A AK41B AK41C AK62B AK70B
AK71B AL05B BA03 BA04 BA06 BA07 BA10A BA10C EH202 EJ193
EJ373 GB16 JA04A JA04C JA06A JA06C JA11A JA11C JK06 JK15
YY00A YY00C