

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4655365号  
(P4655365)

(45) 発行日 平成23年3月23日(2011.3.23)

(24) 登録日 平成23年1月7日(2011.1.7)

(51) Int.Cl.	F I		
<b>C08J 5/18</b>	<b>(2006.01)</b>	C08J 5/18	CFD
<b>B29C 55/12</b>	<b>(2006.01)</b>	B29C 55/12	
<b>B32B 27/36</b>	<b>(2006.01)</b>	B32B 27/36	
<b>C08K 3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C08K 3/00	
<b>C08K 3/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C08K 3/08	

請求項の数 7 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-367242 (P2000-367242)	(73) 特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(22) 出願日	平成12年12月1日(2000.12.1)	(72) 発明者	高橋 弘造 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内
(65) 公開番号	特開2001-220453 (P2001-220453A)	(72) 発明者	松井 良輔 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内
(43) 公開日	平成13年8月14日(2001.8.14)	(72) 発明者	木村 将弘 滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内
審査請求日	平成19年11月28日(2007.11.28)	審査官	一宮 里枝
(31) 優先権主張番号	特願平11-344155		
(32) 優先日	平成11年12月3日(1999.12.3)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 成形加工用二軸延伸ポリエステルフィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレンテレフタレート単位および/またはエチレンナフタレート単位を主たる構成成分とするポリエステルからなるフィルムであって

カルナウバワックスを0.1~2重量%、ゲルマニウム元素を0.1~200ppm含有する層を有し、かつ、

該フィルムの融点が180~270、水との接触角が70°~120°、面配向係数が0.08~0.15であることを特徴とする成形加工用二軸延伸ポリエステルフィルム。

【請求項 2】

表面自由エネルギーが20~40mN/mであることを特徴とする請求項1に記載の成形加工用二軸延伸ポリエステルフィルム。 10

【請求項 3】

フィルム中に含まれる無機粒子および/または有機粒子が0.2~5重量%であることを特徴とする請求項1または2に記載の成形加工用二軸延伸ポリエステルフィルム。

【請求項 4】

ゲルマニウム元素を1~200ppm含有し、カルナウバワックスを1~10重量%含有するカルナウバワックスマスターポリエステルを希釈して製造されることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の成形加工用二軸延伸ポリエステルフィルム。

【請求項 5】

2層以上の構成からなる積層フィルムであって、少なくとも片面が請求項1~4のいづ 20

れかに記載のポリエステルフィルムであることを特徴とする成形加工用二軸延伸ポリエステルフィルム。

【請求項 6】

食品包装に使用されることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の成形加工用二軸延伸ポリエステルフィルム。

【請求項 7】

金属板に貼合せられて使用されることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の成形加工用二軸延伸ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、成形加工用二軸延伸ポリエステルフィルム関し、繰返しの使用や成形加工後の使用、水雰囲気での使用後にも優れた離型性を発現し、かつバラツキが小さく、安定した性能を発揮するフィルムに関するものであり、特にスチールやアルミニウム等の金属板にラミネート後、成形加工される金属缶内面用として使用される際に、内容物の非付着性に優れ、耐熱性、加工性を兼ね備えた成形加工用二軸延伸ポリエステルフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリエステルフィルムはその優れた特性から様々な用途に使用されている。しかしながらポリエステル分子骨格から離型性には乏しく、該特性を付与するには離型成分を表面にコートする技術を用いることが一般的である。しかしながら、加工により表面が変形を受けるために性能が低下したり、コート層自体の強度が不足する等の理由で繰返し使用する場合に性能が低下するなどの欠点があった。更には離型層とポリエステル層の接着力が乏しいために、水雰囲気での使用やレトルト、ボイルといった処理後には性能が著しく低下する等の問題もあった。

20

後者についてはプライマー層を設けたり、コート層で 2 成分を触媒等で反応させ解決することが提案されているが、食品用途に使用するには不適であるばかりか、生産性が低下する等の問題があったり、上述のような多様な使用条件下で安定して性能を満足させることは困難であった。また一方、金属缶等の容器は広く世の中に普及し、我々の生活に欠かせないものとなっており、従来、金属缶の缶内面および外面は腐食防止を目的として、エポキシ系、フェノール系などの各種熱硬化性樹脂を溶剤に溶解または分散させた塗料を塗布し、金属表面を被覆することが広く行なわれていた。しかしながら、このような熱硬化性樹脂の被覆方法は、塗料の乾燥に長時間を要し、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がある。

30

【0003】

これらの問題を解決する方法としては、金属缶の材料である鋼板、アルミニウム板あるいは該金属板にメッキなど各種の表面処理を施した金属板にフィルムをラミネートする方法がある。そして、フィルムのラミネート金属板を絞り成形やしごき成形加工して金属缶を製造する場合、フィルムには、次のような特性が要求される。

40

- (1) 金属板へのラミネート性に優れていること。
- (2) 金属板との密着性に優れていること。
- (3) 成形性に優れ、成形後にピンホールなどの欠陥を生じないこと。
- (4) 金属缶に対する衝撃によって、ポリエステルフィルムが剥離したり、クラック、ピンホールが発生したりしないこと。
- (5) 缶の内容物の香り成分がフィルムに吸着したり、フィルムからの溶出物によって内容物の風味がそこなわれないこと（以下、味特性と記載する）。
- (6) 内容物が缶側壁や缶底に強固に付着せず、良好に取出すことができること（以下、非付着性と記載する）。

【0004】

50

これらの要求を解決するために、これまで多くの提案がなされており、例えば、特公昭64-22530号公報には、特定の密度と面配向係数を有するポリエステルフィルムが開示され、また、例えば、特開平2-57339号公報には、特定の結晶性を有する共重合ポリエステルフィルムなどが開示されている。しかしながら、これらの提案は、上述のような多岐にわたる要求特性を必ずしも総合的に満足できるものではなく、特に優れたラミネート性、耐衝撃性、耐熱性を示し、更に非付着性が要求される用途でこれらの特性を両立させることは困難であった。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記した従来技術の問題点を解消することにより、繰返しの使用や成形加工後の使用、水雰囲気での使用後にも優れた離型性を発現し、かつバラツキが小さく、安定した性能を発揮し、特にラミネート性、成形加工性、耐衝撃性、および非吸着性に優れた成形加工用二軸延伸ポリエステルフィルムを提供することである。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

この目的に沿う本発明の成形加工用二軸延伸ポリエステルフィルムは、エチレンテレフタレート単位および/またはエチレンナフタレート単位を主たる構成成分とするポリエステルからなるフィルムであって、

カルナウバワックスを0.1~2重量%、ゲルマニウム元素を0.1~200ppm含有する層を有し、かつ、

そのフィルムの融点が180~270、水との接触角が70°~120°、面配向係数が0.08~0.15であることを特徴とする成形加工用二軸延伸ポリエステルフィルムである。

#### 【0007】

また、本発明の成形加工用二軸延伸ポリエステルフィルムの好ましい態様としては、(a)表面自由エネルギーが20~40mN/mであること、(b)ワックス化合物および/またはシリコン化合物を0.1~2重量%含有すること、(c)フィルム中に含まれる無機粒子および/または有機粒子が0.2~5重量%であること、(d)カルナウバワックスを0.1~2重量%、ゲルマニウム元素を0.1~200ppm含有すること、(e)ゲルマニウム元素を1~200ppm含有し、カルナウバワックスを1~10重量%含有するマスター原料を希釈して製造されること、(f)少なくとも片面が上記のポリエステルフィルムからなる2層以上の構成からなる積層フィルムであること、が挙げられ、この成形加工用二軸延伸ポリエステルフィルムは、好適には、包装用途や金属板に貼合せられて使用される。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の成形加工用二軸延伸ポリエステルフィルムは、エチレンテレフタレート単位および/またはエチレンナフタレート単位を主たる構成成分とするポリエステルからなるものである。

#### 【0009】

本発明におけるエチレンテレフタレート単位および/またはエチレンナフタレート単位を主たる構成成分とするポリエステルとは、70モル%以上をエチレンテレフタレート単位および/またはエチレンナフタレート単位とするポリエステルであり、耐熱性、耐衝撃性向上の点から85モル%以上であることが好ましく、さらには95モル%以上であることが好ましい。

#### 【0010】

また、他のジカルボン酸成分および/またはグリコ-ル成分を共重合してもよく、ジカルボン酸成分としては、例えば、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、

10

20

30

40

50

アジピン酸、セバシン酸、ダイマ - 酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキシンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸、p - オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等を使用することができる。一方、グリコ - ル成分としては、例えば、プロパンジオ - ル、ブタンジオ - ル、ペンタンジオ - ル、ヘキサジオ - ル、ネオペンチルグリコ - ル等の脂肪族グリコ - ル、シクロヘキサジメタノ - ル等の脂環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香族グリコール、ジエチレングリコール等が使用できる。なお、これらのジカルボン酸成分、グリコ - ル成分は2種以上を併用することができる。

【0011】

また、本発明の効果을阻害しない限りにおいて、本発明で用いられるポリエステルまたは共重合ポリエステルに、トリメリット酸、トリメシン酸、トリメチロ - ルプロパン等の多官能化合物を共重合することができる。

10

【0012】

本発明で、好ましく共重合される成分は、ブタンジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、セバシン酸、アジピン酸、ダイマー酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の成分である。

【0013】

本発明では、耐熱性および成形性の点から、フィルムの融点が180 ~ 270 であることが必要であり、さらに成形加工後の経時変化を抑制する点から、フィルムの融点が246 ~ 265 であることが好ましく、より好ましくは250 ~ 260 である。

20

【0014】

本発明において、ラミネート性、成形性、および耐衝撃性の観点から、二軸延伸フィルムの面配向係数 ( $f_n$ ) が0.08 ~ 0.15の範囲内であることが必要である。面配向係数がかかる範囲より小さいと耐衝撃性が悪化し、かかる範囲より大きいとラミネート性が悪化し、さらに成形加工性をも悪化させる。耐衝撃性および成形加工性の点からは、面配向係数が0.120 ~ 0.145の範囲内であるとさらに好ましい。

【0015】

本発明の成形加工用二軸延伸ポリエステルフィルムは、ラミネート性と成形性の観点から、フィルム長手方向の屈折率 ( $n_X$ ) と幅方向の屈折率 ( $n_Y$ ) の差 (複屈折:  $n = n_X - n_Y$ ) が、-0.001 ~ -0.050の範囲内であれば好ましく、 $n$  が-0.005 ~ -0.02の範囲であることがより好ましい。

30

【0016】

また、本発明において、離型性、非付着性の点から、水との接触角が70° ~ 120°であることが必要であり、より好ましくは75° ~ 110°、更に好ましくは80° ~ 100°、特に好ましくは85° ~ 100°である。水との接触角が120°を超えると滑りすぎるためフィルムの巻取性、加工性が劣ったりやラミネートでのニップや成形加工における支点が安定しないことがある。

【0017】

また、本発明においては、表面自由エネルギーが20 ~ 40 mN/mであることが、離型性、非付着性を一層向上させる点から好ましく、より好ましくは22 ~ 38 mN/m、25 ~ 35 mN/mである。

40

【0018】

本発明においては、水との接触角や表面自由エネルギーをかかる範囲とするために、ワックス化合物やシリコン化合物を添加することが好ましい。ワックス化合物等の添加量は、0.001 ~ 5重量%が好ましく、より好ましくは0.1 ~ 2重量%、特に好ましくは0.3 ~ 1.5重量%である。ここでワックス化合物としては、例えば、脂肪族カルボン酸化合物と脂肪族アルコール化合物とのエステル化合物や、脂肪族カルボン酸化合物と脂肪族アミン化合物とのアミド化合物などが使用でき、好ましくはワックスを構成する総炭素数が30 ~ 120の化合物が好ましく、より好ましくは40 ~ 100である。このような化合物としては、例えば、ステアシルステアレート、カルナウバワックス、キャンデリ

50

ラワックス、ライスワックス、ペンタエリスリトールフルエステル、ベヘニルベヘネート、パルチルミリストート、ステアリルトリグリセリド等の脂肪族エステル等からなる合成あるいは天然ワックス等がポリエステルとの相溶性の点から好ましく挙げられる。また、シリコン化合物としては、主鎖あるいは側鎖にシリコン骨格を有するものなどを使用でき、中でも分子量が50～10,000のシリコン化合物が好ましい。

#### 【0019】

特に、繰返しの使用や成形加工後の使用、水雰囲気での使用後にも優れた離型性、非吸着性を発現させ、包装食品用途等での使用における衛生性を向上させる点から、カルナウバワックスを添加することが好ましく、中でも精製カルナウバワックスを使用することが好ましい。フィルム中におけるカルナウバワックス化合物等の含有量は、0.1～2重量%が好ましく、より好ましくは0.2～0.9重量%、特に好ましくは0.3～0.8重量%である。

10

#### 【0020】

本発明におけるポリエステルにカルナウバワックスを添加含有する方法としては、カルナウバワックスの分散性を向上させ安定した性能を発現させる点やフィルムを製膜する工程での汚れを抑制する点から、下記のような重合工程で添加する方法が好ましい。

(1) ポリエステル重合時にカルナウバワックスを添加する方法。

(2) カルナウバワックスをポリエステルの多量に添加したマスターポリマー(カルナウバワックスマスターポリエステル)を重合によって製造し、このマスターポリマーに、カルナウバワックスを含有しないもしくは、少量(0～0.5重量%)含有するポリエステル(希釈ポリエステル)を所定量混合し、混練する方法。

20

#### 【0021】

本発明において、カルナウバワックスを添加したポリエステルの存在させる場合、特にゲルマニウム触媒を使用して重合することが分散性の向上の点から特に好ましい。その場合、ゲルマニウム元素の割合としては1～200ppm含有していることが好ましく、より好ましくは10～100ppmであり、特に好ましくは20～80ppmである。

#### 【0022】

具体的に上記(2)の方法でフィルムを得る場合、ゲルマニウム元素を1～200ppm、カルナウバワックスを1～10重量%含有するカルナウバワックスマスターポリエステルの、希釈ポリエステルで希釈したポリエステル組成物を用いることが好ましい。(希釈後のポリエステル組成物中に存在する、ゲルマニウム元素とカルナウバワックスの割合範囲は、1～200ppmとなる。)

30

また上記(2)の方法でフィルムを得る場合、カルナウバワックスマスターポリエステルの重合には、上述のとおりゲルマニウム触媒を使用することが好ましいが、希釈ポリエステルの重合はゲルマニウム触媒に限定されるものではない。

#### 【0023】

従って、本発明の成形加工用二軸延伸ポリエステルフィルム中におけるゲルマニウム元素の割合は、ワックスをポリマー中に添加する調整方法やマスターポリマーを使用する方法や複合等のフィルム構成に依存するが、0.1～200ppm含有することが好ましく、より好ましくは1～200ppm、一層好ましくは10～100ppm、特に好ましくは20～80ppmである。

40

#### 【0024】

本発明の成形加工用二軸延伸ポリエステルフィルムのフィルム構成としては、もちろん単層であってもいいが、A/Bの2層、A/B/AあるいはA/B/Cの3層、さらには3層より多層の積層構成であってもよく、積層厚み比も任意に設定することができるが、好ましくはA/Bの2層である。

#### 【0025】

ここで、非鋼板面となるA層が非付着性を発現する層である。積層により非付着性を発現させるA層に、上述のワックス化合物やシリコン化合物の添加、あるいはA層側のみにコーティングを施すことは、非付着面への裏写り抑制や加工性、生産性向上の点から好ま

50

しい。

【0026】

本発明においては、耐熱性と加工後の耐衝撃性の点から、エチレンテレフタレート単位および/またはエチレンナフタレート単位を主たる構成成分とするポリエステルを二軸延伸化することが必要である。二軸延伸の方法としては、インフレーション延伸、同時二軸延伸、あるいは逐次二軸延伸のいずれであってもよいが、同時二軸延伸、あるいは逐次二軸延伸が好ましい。

【0027】

また本発明においては、加工性の点から、100における長手方向と巾方向の平均破断伸度が200～500%であることが好ましく、より好ましくは250～450%である

10

【0028】

また、耐衝撃性と加工性を各方向で均一良好にする上で、100における長手方向の破断伸度と幅方向の破断伸度の差の絶対値が、50%以下であることがさらに好ましく、特に好ましくは40%以下である。さらには、100における長手方向から時計回りに45度傾いた方向の破断伸度と135度傾いた方向の破断伸度の平均が、200～500%以下であることが好ましく、より好ましくは250～450%である。また、100における長手方向の破断伸度と長手方向から時計回りに45度傾いた方向の破断伸度の差の絶対値が50%以下であることが好ましく、特に好ましくは40%以下である。ここで、破断伸度は、テンシロン（引っ張り試験機）を用いて、引っ張り速度500mm/min、幅10mm、試料長50mm、100、65%雰囲気破断伸度（%）を測定したものである。

20

【0029】

本発明では、加工性および耐熱性の点で、ポリエステルの固有粘度が0.4～1.5dl/gが好ましく、さらに好ましくは、0.5～1.3dl/g、特に好ましくは0.6～1.2である。

【0030】

本発明において、フィルムの密度が1.35～1.41g/cm<sup>3</sup>であることが、加工性を良好にする点で好ましく、特に好ましくは1.36～1.4g/cm<sup>3</sup>である。密度が低すぎると、しわなどにより成形性を悪化し、密度が高すぎると加工性にばらつきを生じることとなる。

30

【0031】

本発明の成形加工用二軸延伸ポリエステルフィルムを構成するポリエステルを製造する際には、反応触媒を使用することができる。反応触媒としては、例えば、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、亜鉛化合物、鉛化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、アルミニウム化合物、アンチモン化合物、チタン化合物等、着色防止剤としては例えばリン化合物等を使用することができ、好ましくは、通常ポリエステルの製造が完結する以前の任意の段階において、重合触媒としてアンチモン化合物またはゲルマニウム化合物、チタン化合物を添加することが好ましい。このような方法としては、例えば、ゲルマニウム化合物を例にすると、ゲルマニウム化合物粉体をそのまま添加する方法や、あるいは特公昭54-22234号公報に記載されているように、ポリエステルの出発原料であるグリコ-ル成分中にゲルマニウム化合物を溶解させて添加する方法等を挙げることができる。ゲルマニウム化合物としては、例えば、二酸化ゲルマニウム、結晶水含有水酸化ゲルマニウム、あるいはゲルマニウムテトラメトキシド、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラプロトキシド、ゲルマニウムエチレングリコキシド等のゲルマニウムアルコキシド化合物、ゲルマニウムフェノレ-ト、ゲルマニウム-ナフトレ-ト等のゲルマニウムフェノキシド化合物、リン酸ゲルマニウム、亜リン酸ゲルマニウム等のリン含有ゲルマニウム化合物、酢酸ゲルマニウム等を使用することができる。中でも二酸化ゲルマニウムが好ましい。アンチモン化合物としては、例えば、三酸化アンチモンなどのアンチモン酸化物、酢酸アンチモンなどが使用できる。チタン化合物としては、テトラエチルチタ

40

50

ネート、テトラブチルチタネートなどのアルキルチタネート化合物などが好ましく使用される。次に、ポリエチレンテレフタレートを製造する際に、ゲルマニウム化合物として二酸化ゲルマニウムを添加する場合で説明する。テレフタル酸成分とエチレングリコールをエステル交換またはエステル化反応せしめ、次いで二酸化ゲルマニウム、リン化合物を添加し、引き続き高温、減圧下で一定のジエチレングリコール含有量になるまで重縮合反応せしめ、ゲルマニウム元素含有重合体を得る。さらに、好ましくは得られた重合体をその融点以下の温度において減圧下または不活性ガス雰囲気下で固相重合反応せしめ、アセトアルデヒドの含有量を減少させ、所定の固有粘度、カルボキシル末端基を得る方法等を挙げることができる。

**【0032】**

本発明では、ワックスとの相溶性を向上させる点から、ポリエステルのカルボキシル末端基量が30～55当量/トンであることが好ましく、より好ましくは35～50当量/トン、特に好ましくは40～48当量/トンである。

**【0033】**

また、本発明におけるポリエステルは、好ましくはジエチレングリコール成分量が0.01～4重量%、さらに好ましくは0.01～3重量%、特に好ましくは0.01～2重量%であることが衛生性、経時後や加工で熱履歴を受けても良好な衛生性を維持する上で望ましい。さらに、酸化防止剤を0.0001～1重量%添加してもよい。また、特性を損ねない範囲でジエチレングリコールをポリマ製造時に添加してもよい。

**【0034】**

また、衛生性を良好にする上で、フィルム中のアセトアルデヒドの含有量は、好ましくは30ppm以下、さらに好ましくは25ppm以下、特に好ましくは20ppm以下が望ましい。フィルム中のアセトアルデヒドの含有量を30ppm以下とする方法は、例えば、ポリエステルを重縮反応等で製造する際の熱分解によって生じるアセトアルデヒドを除去するため、ポリエステルを減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下において、ポリエステルの融点以下の温度で熱処理する方法、好ましくはポリエステルの減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下において150以上、融点以下の温度で固相重合する方法、真空ベント式押出機を使用して溶融押出する方法、ポリマを溶融押出する際に押出温度を高融点ポリマ側の融点+30以内、好ましくは融点+25以内で、短時間、好ましくは平均滞留時間1時間以内で押出す方法等により実施することができる。

**【0035】**

本発明における成形加工用二軸延伸ポリエステルの製造方法としては、例えば、各ポリエステルを必要に応じて乾燥した後、公知の溶融押出機に供給し、スリット状のダイからシート状に押出し、静電印加などの方式によりキャストドラムに密着させ、冷却固化して未延伸シートを得る。延伸方式としては、同時二軸または逐次二軸延伸のいずれでもよいが、該未延伸シートをフィルムの長手方向および幅方向に延伸、熱処理して、目的とする面配向度のフィルムを得る。好ましくはフィルムの品質の点でテンター方式によるものが好ましく、長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する逐次二軸延伸方式、長手方向、幅方向をほぼ同時に延伸していく同時二軸延伸方式が望ましい。延伸倍率としては、それぞれの方向に1.5～4.0倍、好ましくは1.8～4.0倍である。長手方向、幅方向の延伸倍率はどちらを大きくしてもよく、同一としてもよい。

**【0036】**

また、延伸速度は1,000%/分～200,000%/分であることが望ましく、延伸温度は、ポリエステルのガラス転移温度以上ガラス転移温度+80以下であれば任意の温度とすることができるが、通常は80～150が望ましい。更に、二軸延伸の後にフィルムの熱処理を行なうが、この熱処理はオープン中、加熱されたロール上等、従来公知の任意の方法で行なうことができる。熱処理温度は通常120以上245以下の任意の温度とすることができるが、好ましくは120～240である。また、熱処理時間は任意とすることができるが、通常1～60秒間行なうことが望ましい。熱処理は、フィルムをその長手方向および/または幅方向に弛緩させつつ行なってもよい。さらに、再延伸

10

20

30

40

50

を各方向に対して1回以上行なってもよく、その後熱処理を行っても良い。

【0037】

また、本発明の成形加工用二軸延伸ポリエステルフィルムの非付着性、取扱い性や加工性を向上させるために、フィルム中に内部粒子、無機粒子、有機粒子を使用することが重要であり、特にフィルム中に含まれる無機粒子および/または有機粒子が0.2~5重量%であることが好ましく、より好ましくは0.3~4重量%である。中でも平均粒子径0.01~10 $\mu\text{m}$ の無機粒子および/または有機粒子などのいわゆる外部粒子を使用することが好ましい。特に平均粒子径0.1~5 $\mu\text{m}$ の無機粒子および/または有機粒子が缶内面に使用されるフィルム中に添加されていることが好ましい。内部粒子の析出方法としては、例えば特開昭48-61556号公報、特開昭51-12860号公報、特開昭53-41355号公報、特開昭54-90397号公報などに記載の技術が挙げられる。さらに特開昭55-20496号公報、特開昭59-204617号公報などの他の粒子との併用も行なうことができる。

10

【0038】

10 $\mu\text{m}$ を超える平均粒子径を有する粒子を使用すると、フィルムの欠陥が生じ易くなるので好ましくない。無機粒子および/または有機粒子としては、例えば、湿式および乾式シリカ、コロイダルシリカ、珪酸アルミ、酸化チタン、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、マイカ、カオリン、クレ-等の無機粒子およびスチレン、シリコン、アクリル酸類等を構成成分とする有機粒子等を挙げることができる。なかでも、湿式および乾式コロイド状シリカ、アルミナ等の無機粒子およびスチレン、シリコン、アクリル酸、メタクリル酸、ポリエステル、ジビニルベンゼン等を構成成分とする有機粒子等を挙げることができる。これらの内部粒子、無機粒子および/または有機粒子は二種以上を併用してもよい。さらに、密着性の点からは、中心線平均粗さ $R_a$ は、好ましくは0.005~0.1 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは0.008~0.05 $\mu\text{m}$ である。さらに、最大粗さ $R_t$ との比 $R_t/R_a$ が1~100、好ましくは5~50であると高速製缶性が向上する。

20

【0039】

また、一方の面で接着力が必要となる場合、コロナ放電処理などの表面処理を施すことにより接着性を向上させることも可能であり、その際のコロナ放電処理強度としては5~50 $\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ が好ましく、より好ましくは10~45 $\text{W}\cdot\text{min}/\text{m}^2$ である。

30

【0040】

発明の成形加工用二軸延伸ポリエステルフィルムには、帯電防止剤、熱安定剤、酸化防止剤、結晶核剤、耐候剤、紫外線吸収剤などの添加剤を本発明の目的を損なわない程度において用いることができる。また、エンボス加工、サンドマット加工などの表面凹凸加工、あるいはコロナ放電処理、プラズマ処理、アルカリ処理などの表面処理を必要に応じて施してもよい。さらに、本発明のフィルムに易接着処理剤、帯電防止剤、水蒸気・ガスバリア剤(ポリ塩化ビニリデンなど)、離型剤、粘着剤、接着剤、難燃剤、紫外線吸収剤、マット化剤、顔料、染料などのコーティングや印刷を行なってもよく、アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化珪素、パラジウムなどの金属やその化合物を遮光、水蒸気・ガスバリア、表面導電性、赤外線反射などの目的で真空蒸着してもよく、その目的、方法については上記に限定されない。

40

【0041】

本発明の成形加工用二軸延伸ポリエステルフィルムは、成形加工用に好適に使用することができ、例えば、金属板や紙などに貼合せ、加工される容器用途に好適である。特に、蛋白質(例えば、肉や卵)を含む食品を保存するための金属板貼合せ成形加工用フィルムとして好適に使用することができる。

【0042】

〔物性、特性の測定、評価方法〕

以下に、本発明の説明、あるいは後述の実施例の説明に用いた各物性、特性の測定、および評価方法について説明する。

50

## 【 0 0 4 3 】

## ( 1 ) 融点 ( T m )

融点は、(示差走査型熱量計 D S C 2 (パーキンエルマー社製)を用いて測定した。サンプル 1 0 m g を窒素気流下で 2 8 0 、5 分間溶融保持し、次いで液体窒素で急冷した。得られたサンプルを 1 0 / 分の速度で昇温する過程で、結晶融解に基づく吸熱ピーク温度を融点 ( T m ) とした。

## 【 0 0 4 4 】

## ( 2 ) カルボキシル末端基量

フィルムをオルトクレゾール/クロロホルム (重量比 7 / 3 ) に 9 5 で溶解し、アルカリで電位差測定して求めた。

10

## 【 0 0 4 5 】

## ( 3 ) 固有粘度

ポリエステルをオルソクロロフェノールに溶解し、2 5 において測定した。

## 【 0 0 4 6 】

## ( 4 ) フィルム伸度 - I

フィルムの伸度を、A S T M - D - 8 8 2 - 8 1 ( A 法 ) に準じて 1 0 0 で測定し、下記により加工性を判定した。A 級と B 級が合格である。

A 級 : 長手方向と巾方向の平均破断伸度が 3 0 0 ~ 5 0 0 %

B 級 : 長手方向と巾方向の平均破断伸度が 2 0 0 ~ 3 0 0 %

C 級 : 長手方向と巾方向の平均破断伸度が 0 ~ 2 0 0 % 。

20

## 【 0 0 4 7 】

## ( 5 ) フィルム伸度 - II

フィルムの伸度を、A S T M - D - 8 8 2 - 8 1 ( A 法 ) に準じて 1 0 0 で測定し、下記により加工性を判定した。A 級と B 級が合格である。耐衝撃性の指標となる。

A 級 : 長手方向と巾方向の平均破断伸度の差が 0 ~ 5 0 %

B 級 : 長手方向と巾方向の平均破断伸度が 5 0 ~ 1 0 0 %

C 級 : 長手方向と巾方向の平均破断伸度が 1 0 0 % 以上。

## 【 0 0 4 8 】

## ( 6 ) フィルム伸度 - III

フィルムの伸度を、A S T M - D - 8 8 2 - 8 1 ( A 法 ) に準じて 1 0 0 で測定し、下記により加工性を判定した。A 級と B 級が合格である。

30

A 級 : 長手方向から時計回りに 4 5 度傾いた方向の破断伸度と 1 3 5 度傾いた方向の平均破断伸度が 3 0 0 ~ 5 0 0 %

B 級 : 長手方向から時計回りに 4 5 度傾いた方向の破断伸度と 1 3 5 度傾いた方向の平均破断伸度が 2 0 0 ~ 3 0 0 %

C 級 : 長手方向から時計回りに 4 5 度傾いた方向の破断伸度と 1 3 5 度傾いた方向の平均破断伸度が 0 ~ 2 0 0 % 。

## 【 0 0 4 9 】

## ( 7 ) 水との接触角

公知の方法により、測定液として水を使用し、接触角計 (協和界面科学 (株) 製 C A - D 型) を用いて、水のフィルム表面に対する静的接触角を求めた。

40

## 【 0 0 5 0 】

## ( 8 ) 表面自由エネルギー

公知の方法により、測定液としては、水、エチレングリコール、ホルムアミドの 3 種類を使用し、接触角計 (協和界面科学 (株) 製 C A - D 型) を用いて各液体のフィルム表面に対する静的接触角を求めた。それぞれの液体について 1 0 回測定し、その平均接触角 ( ) と測定液 ( j ) の表面張力の各成分を下式にそれぞれ代入し、3 つの式からなる連立方程式を L、 +、 - について解いた。

$$\begin{aligned} & ( L \quad j L ) 1 / 2 + 2 ( \quad + \quad j - ) 1 / 2 + 2 ( \quad j + \quad - ) 1 / 2 \\ & = ( 1 + \cos ) [ \quad j L + 2 ( \quad j + \quad j - ) 1 / 2 ] / 2 \end{aligned}$$

50

$$\begin{aligned} \left( \text{ただし、} \right. & \left. = L + 2 \left( \begin{matrix} + \\ - \end{matrix} \right) 1 / 2 \right. \\ j & = j L + 2 \left( \begin{matrix} j + \\ j - \end{matrix} \right) 1 / 2 \end{aligned}$$

ここで、 $\gamma$ 、 $L$ 、 $\gamma_+$ 、 $\gamma_-$ は、それぞれフィルム表面の表面自由エネルギー、長距離間力項、ルイス酸パラメーター、ルイス塩基パラメーターを示し、また、 $\gamma_j$ 、 $\gamma_j L$ 、 $\gamma_{j+}$ 、 $\gamma_{j-}$ は、それぞれ用いた測定液の表面自由エネルギー、長距離間力項、ルイス酸パラメーター、ルイス塩基パラメーターを示す。

また、ここで用いた各液体の表面張力は、O s s ("fundamentals of Adhesion", L. H. Lee(Ed.), p153, Plenum ess, New York (1991).) によって提案された値を使用した。

#### 【 0 0 5 1 】

##### ( 9 ) 面配向係数

面配向係数は、ナトリウムD線（波長589nm）を光源として、アッペ屈折計を用いて測定した。長手方向、幅方向、厚み方向の屈折率（ $N_x$ 、 $N_y$ 、 $N_z$ ）から得られる面配向係数  $f_n = (N_x + N_y) / 2 - N_z$  を計算して求めた。

#### 【 0 0 5 2 】

##### ( 1 0 ) 加工性

フィルムの融点+30℃に加熱したTFS鋼板（厚さ0.2mm）に70m/分でラミネート後、50℃の水槽で急冷した。該ラミネート鋼板をリダクション率20%で成形し、得られた缶の様子により下記のように加工性を判定した。

A級：フィルムに白化、亀裂、重なり皺がない。

B級：フィルムに重なり皺や少しの白化が見られるが、亀裂はない。

C級：フィルムに白化、亀裂、重なり皺が見られる。

#### 【 0 0 5 3 】

##### ( 1 1 ) 離型性

フィルムに20×50mmのセロハンテープを貼り付け、引き剥がした後の表面自由エネルギー $S_f2$ を測定し、もとのフィルムの表面自由エネルギー $S_f1$ との差 $S_f$ （mN/m）により、下記のとおり判定した。

A 級：0～1

B 級：1～2

C 級：2～3

D 級：3～5

E 級：5を超える。

#### 【 0 0 5 4 】

##### ( 1 2 ) 剥離性

高さ30mm、巾200mm×200mmで金型を150℃に加熱し転写インモールド成形を行ない、下記のとおり判定した。

#### 【 0 0 5 5 】

○：金型に全く粘着せず、スムーズにとれる。

#### 【 0 0 5 6 】

×：金型に粘着する部分がある。

#### 【 0 0 5 7 】

##### ( 1 3 ) 非付着性

非付着性は、フィルムを、卵と肉と小麦粉を3：2：1に混合した内容物を詰めたピーカーに入れた後、125℃、30分レトルトし、取出して、フィルムへの付着量を下記に従い判定した。

A 級：0～5%

B 級：5～10%

C 級：10～20%

D 級：20～50%

E 級：50～100%

#### 【 0 0 5 8 】

## 【実施例】

以下、実施例によって本発明を説明する。

## 【0059】

(参考例 1) ポリエステルとして、凝集シリカ粒子を含有するエチレングリコールスラリーを 190 で 2 時間熱処理した後、エステル化反応終了後にスラリーを添加し、重縮合反応を行ない、ステアリルステアレート系ワックス化合物を 0.8 重量% 添加したポリエチレングリコラート(三酸化アンチモン触媒、固有粘度 0.65、ジエチレングリコール 2.8 モル%) のチップ A を製造した。本チップを所定量計量後、180 3 時間真空乾燥して単軸押出機に供給し、通常の口金から吐出後、静電印加(7 kV) しながら鏡面冷却ドラムにて冷却固化してステアリルステアレート系 WAX 化合物 0.5 重量% 含有する未延伸フィルムを得た(ドラム回転速度 40 m/分)。この未延伸フィルムを、温度 105 にて長手方向に 2.8 倍延伸、40 に冷却後、温度 115 で 5 秒予熱後に同温度で幅方向に 2.8 倍延伸した後、180 にてリラックス 5%、5 秒間熱処理し、2 軸延伸された厚さ 16 μm の表 2 に示すポリエステルフィルムを得た。表 2 に示すとおり、良好な特性を発現することを確認した。

10

## 【0060】

(実施例 2、参考例 2) 表 1 に示すポリエステルを使用して、表 2 に示す内容で、押出機 I (A 層) と押出機 II (B 層) で各ポリエステル溶融して、口金直前で積層し、参考例 1 の延伸条件を変更し表 2 の特性を示す積層二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。

## 【0061】

(参考例 3、比較例 4) 表 1、2 に従い、ポリマー組成、延伸条件を変更して参考例 1 と同様にして二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。

20

## 【0062】

## (実施例 6)

表 1、表 2 に従い、ポリマー a、b の両チップを所定量計量後、180 で 3 時間真空乾燥して押出機 I (A 層) と押出機 II (B 層) に供給し、通常の口金から吐出後、静電印加(7 kV) しながら鏡面冷却ドラムにて冷却固化して未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを、温度 105 にて長手方向に 3.4 倍延伸、幅方向に 3.2 倍、同時二軸延伸した後、210 にてリラックス 5%、5 秒間熱処理し、2 軸延伸された厚さ 15 μm の表 2 に示すポリエステルフィルムを得た。表 2 に示すとおり、優れた特性を発現することを確認した。

30

## 【0063】

(実施例 7 ~ 9) 表 3、表 4 に従い、ポリマー組成、延伸条件を変更して参考例 1 と同様に二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。表 4 に示すとおり、優れた特性を発現することを確認した。

## 【0064】

(比較例 1 ~ 3) ポリエステルの種類と添加剤を表 3、表 4 のとおり変更し、参考例 1 と同様にして製膜し、フィルムを得た。表 4 のとおり比較例 1 ~ 3 のフィルムは、加工性、離型性、剥離性、非吸着性のいずれの特性においても劣っていた。

## 【0065】

## 【表 1】

40

【表1】

		参考例1	実施例2	参考例2	参考例3	比較例4	実施例6	
ポリマ - a	組成	PET	PET	PET	PET	PET/N (5モル)	PET	
	重合 触媒	種類	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
		濃度(ppm)	Sb: 200	Ge: 45	Sb: 100	Sb: 150	Sb: 300	Sb: 180
	粒子	種類	凝集シリカ	球状シリカ	凝集シリカ	凝集シリカ	凝集シリカ	凝集シリカ
		平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	0.6	0.4	1.5	1.5	2.5	1.4
		濃度(%)	0.04	0.3	0.15	0.2	0.14	0.1
	粒子	種類	凝集シリカ	球状シリカ		珪酸アルミ		
		平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	1.2	2.5		0.2		
		濃度(%)	0.06	0.15		0.5		
	添加 剤	種類	ステアリス テアレート	カルナウハッ クス	シリコン系 化合物	ステアリン酸 カルシウム	カルナウハッ クス	
		濃度(%)	0.8	0.5	0.4	0.5	0.5	
	ポリマ - b	組成		PET	PET/I (5モル)			PET
重合 触媒		種類					GeO <sub>2</sub>	
		濃度(ppm)					Ge: 40	
粒子		種類		球状シリカ	凝集シリカ			
		平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )		1.4	1.5			
		濃度(%)		0.08	0.1			
添加 剤		種類					カルナウハッ クス	
		濃度(%)					2.0	

10

20

30

【 0 0 6 6 】

【 表 2 】

【表2】

		参考例1	実施例2	参考例2	参考例3	比較例4	実施例6	
A層	ホリマーa/ホリマーb	10/0	10/0	10/0	10/0	10/0	5/5	
	ポリエステル	PET	PET	PET	PET	PET/N (5%)	PET	
	融点(°C)	254	254	254	254	247	254	
	粒子	種類	凝集シカ	球状シカ	凝集シカ	凝集シカ	凝集シカ	凝集シカ
		平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	0.6	0.4	1.5	1.5	2.5	1.5
		濃度(%)	0.04	0.3	0.15	0.2	0.14	0.05
	粒子	種類	凝集シカ	球状シカ		珪酸アルミ		
		平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	1.2	2.5		0.2		
		濃度(%)	0.06	0.15		0.5		
	添加剤	種類	スチアリス テレート	カルナウハ ックス	シリコン系 化合物	スチアリン酸 カルシウム	カルナウハワ ックス	カルナウハワ ックス
		濃度(%)	0.8	0.5	0.4	0.5	0.5	1.0
	Ge濃度(ppm)	0	45	0	0	0	10	
	厚み	16	2	2	16	18	3	
B層	ホリマーa/ホリマーb		0/10	0/10			10/0	
	ポリエステル		PET	PET/I (5%)			PET	
	融点(°C)		254	247			254	
	粒子	種類		球状シカ	凝集シカ			凝集シカ
		平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )		1.4	1.5			1.4
		濃度(%)		0.08	0.1			0.1
	添加剤	種類						
		濃度(%)						
	Ge濃度(ppm)		45	0			0	
	厚み		14	14			12	
	フィルム中のGe濃度(ppm)	0	45	0	0	0	2	
	水との接触角(°)	82	89	83	73	88	92	
	表面自由エネルギー	38	36	39.5	42	37	33	
カルボキシル末端基量(等量/トン)	38	39	35	32	34	43		
固有粘度(dI/g)	0.63	0.64	0.65	0.66	0.64	0.6		
鋼板へのラミネート面		B層	B層					
弾性率(GPa)	2.7	3.2	3.0	3.4	2.7	3.3		
伸度 (%)	伸度-I	A	B	A	B	A	B	
	伸度-II	A	A	B	A	A	B	
	伸度-III	A	B	A	B	A	B	
面配向係数	0.125	0.147	0.135	0.145	0.119	0.15		
$\Delta n$	-0.007	-0.002	-0.015	+0.005	-0.012	-0.008		
加工性	A	B	A	B	A	B		
離型性	B	A	C	B	B	A		
剥離性	C	B	B	B	B	A		
非吸着性	A	AA	B	A	A	AA		

10

20

30

【0067】

【表3】

【表3】

		実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	
ポリマ - a	組成	PET	PET	PET/I (6モル)	PET	PET/S	PEN	
	重合 触媒	種類	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		濃度(ppm)	Sb: 200	Sb: 150	Ge: 45	Sb: 150	Sb: 150	Sb: 350
	粒子	種類	球状シリカ	凝集シリカ	球状シリカ	凝集シリカ	球状シリカ	凝集シリカ
		平均粒径 ( $\mu$ m)	0.9	0.8	1.2	1.4	0.2	0.2
		濃度(%)	0.08	0.12	0.08	0.05	0.08	0.07
	粒子	種類						
		平均粒径 ( $\mu$ m)						
		濃度(%)						
	添加 剤	種類						
		濃度(%)						
ポリマ - b	組成	PET	PET	PET/I (5モル)				
	重合 触媒	種類	GeO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>			
		濃度(ppm)	Ge: 50	Ge: 50	Ge: 45			
	添加 剤	種類	カウノウハ ックス	カルノウハ ックス	カルノウハ ックス			
		濃度(%)	0.7	1	0.5			

10

20

【 0 0 6 8 】

30

【表4】

【表4】

		実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2	比較例3	
A層	ホリマーa/ホリマーb	0/10	7/3	0/10	10/0	10/0	10/0	
	ポリエステル	PET	PET	PET/I	PET	PET/S	PEN	
	融点(°C)	254	254	242	254	222	265	
	粒子	種類		凝集シカ		凝集シカ	球状シカ	凝集シカ
		平均粒径(μm)		0.8		1.4	0.2	0.2
		濃度(%)		0.84		0.05	0.08	0.07
	添加剤	種類	カルナウハワックス	カルナウハワックス	カルナウハワックス			
		濃度(%)	0.7	0.3	0.5			
Ge濃度(ppm)	50	15	45	0		0		
厚み	5	15	1	16		15		
B層	ホリマーa/ホリマーb	10/0		10/0				
	ポリエステル	PET		PET/I				
	融点(°C)	254		242				
	粒子	種類	球状シカ		球状シカ			
		平均粒径(μm)	0.9		0.8			
		濃度(%)	0.08		0.08			
	添加剤	種類						
		濃度(%)						
Ge濃度(ppm)	0		45					
厚み	10		14					
フィルム中のGe濃度(ppm)	17	15	45	0	0	0		
水との接触角(°)	90	85	89	67	64	65		
表面自由エネルギー	34	38	38	45	46	46		
カルボキシル末端基量(等量/トン)	40	34	29	22	35	28		
固有粘度(dl/g)	0.6	0.6	0.58	0.75	0.57	0.62		
鋼板へのラミネート面	B層		B層					
弾性率(GPa)	2.9	3.6	3.1	4.1	2.4	4.9		
伸度(%)	伸度-I	A	B	A	C	B	C	
	伸度-II	A	B	A	C	B	C	
	伸度-III	A	B	A	C	B	C	
面配向係数	0.145	0.15	0.134	0.168	0.078	0.17		
Δn	-0.01	+0.003	-0.015	-0.025	-0.015	-0.025		
加工性	B	B	A	C	B	C		
離型性	A	B	B	E	E	E		
剥離性	A	C	B	D	E	E		
非吸着性	A	B	B	E	E	E		

なお、表中の記号は次のとおりである。

P E T : ポリエチレンテレフタレート

P E T / I : イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート

P E T / S : セバシン酸共重合ポリエチレンテレフタレート

P E T / N : ナフタレンジカルボン酸共重合ポリエチレンテレフタレート

【 0 0 6 9 】

【 発明の効果 】

本発明により、内容物の非付着性に優れ、耐熱性、加工性を兼ね備えた成形加工用二軸延伸ポリエステルフィルムを得ることができる。

【 0 0 7 0 】

この二軸延伸ポリエステルフィルムは、繰返しの使用や成形加工後の使用、水霧囲気での使用後にも優れた離型性を発現し、かつバラツキが小さく、安定した性能を発揮するフィ

10

20

30

40

50

ルムであり、特にスチールやアルミニウム等の金属板にラミネート後、成形加工される金属缶内面用として使用される際に、内容物の非付着性に優れ、耐熱性、加工性を兼ね備えたものである。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
<b>C 0 8 K</b>	<b>5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 K	5/00	
<b>C 0 8 L</b>	<b>67/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 L	67/02	
<b>C 0 8 L</b>	<b>91/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 L	91/06	
<b>B 2 9 K</b>	<b>67/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 9 K	67:00	
<b>B 2 9 L</b>	<b>7/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 9 L	7:00	

(56)参考文献 特開平 0 9 - 2 3 9 8 2 9 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 1 5 1 7 5 2 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08J 5/00- 5/02  
C08J 5/12- 5/22  
C08K 3/00- 13/08  
C08L 1/00-101/14  
B29C 55/00- 55/30  
B32B 27/36