

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3769991号  
(P3769991)

(45) 発行日 平成18年4月26日(2006.4.26)

(24) 登録日 平成18年2月17日(2006.2.17)

(51) Int. Cl.

F I

<b>B 3 2 B</b>	<b>27/36</b>	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B	27/36	
<b>B 3 2 B</b>	<b>15/09</b>	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B	15/08	1 O 4 A
<b>C O 8 G</b>	<b>63/183</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 G	63/183	
<b>C O 8 G</b>	<b>63/189</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 G	63/189	
<b>C O 8 L</b>	<b>67/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 8 L	67/02	

請求項の数 10 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-230317  
 (22) 出願日 平成11年8月17日(1999.8.17)  
 (65) 公開番号 特開2000-127322(P2000-127322A)  
 (43) 公開日 平成12年5月9日(2000.5.9)  
 審査請求日 平成16年2月12日(2004.2.12)  
 (31) 優先権主張番号 特願平10-232960  
 (32) 優先日 平成10年8月19日(1998.8.19)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(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  
 (74) 代理人 100091384  
 弁理士 伴 俊光  
 (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  
 (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  
 (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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ラミネート用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2,6-ナフタレンジカルボキシレート単位を0.01~5モル%含有するエチレンテレフタレート単位を主構成成分とするポリエステルAからなるA層の少なくとも片面に、エチレン2,6-ナフタレンジカルボキシレート単位を6~20モル%含有するエチレンテレフタレート単位を主構成成分とするポリエステルBからなるB層が配置される積層フィルムからなることを特徴とするラミネート用ポリエステルフィルム。

【請求項2】

ポリエステルAの融点が246以上である、請求項1に記載のラミネート用ポリエステルフィルム。

【請求項3】

A層に含有する粒子の異形度(粒子の最小長さに対する最大長さの比)が1.1以上である、請求項1または2に記載のラミネート用ポリエステルフィルム。

【請求項4】

B層に含有する遊離のジカルボン酸モノメチルエステル量が5ppm以上である請求項1~3のいずれかに記載のラミネート用ポリエステルフィルム。

【請求項5】

A層に含有する遊離のジカルボン酸モノメチルエステル量が5ppm未満である請求項1~4のいずれかに記載のラミネート用ポリエステルフィルム。

【請求項6】

10

20

A層の両面にB層が配置されてなるB/A/Bの積層構成を有する、請求項1～5のいずれかに記載のラミネート用ポリエステルフィルム。

【請求項7】

ポリエステルAおよび/またはポリエステルBがエチレン2,6-ナフタレンジカルボキシレート単位を共重合してなるポリエステルとエチレン2,6-ナフタレンジカルボキシレート単位を共重合していないポリエステルとを混合してなるポリエステルである請求項1～6のいずれかに記載のラミネート用ポリエステルフィルム。

【請求項8】

金属板にラミネートして使用される請求項1～7のいずれかに記載のラミネート用ポリエステルフィルム。

10

【請求項9】

非金属素材とラミネートして使用される請求項1～7のいずれかに記載のラミネート用ポリエステルフィルム。

【請求項10】

非金属素材が紙、不織布、ガラス、高分子素材である請求項9に記載のラミネート用ポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ラミネート用ポリエステルフィルムに関するものである。さらに詳しくは、金属板などの基材にラミネートした後、成形加工を施して用いられる二軸延伸ポリエステルフィルムであり、成形加工後においても基材との密着性が良好であり、金属缶など容器への成形加工が容易で、さらには味特性にも優れるラミネート用ポリエステルフィルムに関する。

20

【0002】

【従来の技術】

二軸延伸ポリエステルフィルムは優れた耐熱性、機械特性、電気特性を有することから磁気記録材料等のベースフィルムや電気絶縁材料、被覆材料などの工業材料、さらには印刷性、蒸着性に優れることから包装材料にも広く使用されている。

【0003】

近年では、二軸延伸ポリエステルフィルムの用途がますます多様化し、基材と接着剤を介してあるいは直接熱によりラミネートされ成形などを施し使用される用途が開発されている。

30

【0004】

たとえば従来、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ものを塗布し、金属表面を被覆することが広く行われていた。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、食品に接触した際に低分子量成分の溶出量が多いなどの好ましくない問題がある。

【0005】

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

50

物の風味がそこなわれないこと（以下、味特性と記載する）。

【0006】

これらの要求を解決するために多くの提案がなされており、たとえば、特公昭64-22530号公報には特定の密度、面配向係数を有するポリエステルフィルムが開示され、またたとえば、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、特に優れた味特性と著しいひずみが発生するような厳しい加工条件下で使用される用途での成形性を両立することは困難であった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、上記した従来技術の問題点を解消することにより、絞り成形やしごきなどの厳しい成形加工に対応でき、さらに密着性、特にレトルト後の密着性のみならず味特性にも優れたラミネート用ポリエステルフィルムを提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明のラミネート用ポリエステルフィルムは、エチレン2,6-ナフタレンジカルボキシレート単位を0.01~5モル%含有するエチレンテレフタレート単位を主構成成分とするポリエステルAからなるA層の少なくとも片面に、エチレン2,6-ナフタレンジカルボキシレートを6~20モル%含有するエチレンテレフタレート単位を主構成成分とするポリエステルBからなるB層が配置されてなる積層フィルムからなることを特徴とするものである。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明について、望ましい実施の形態とともに詳細に説明する。

本発明のポリエステルフィルムを構成するポリエステルとは、主鎖中の結合にエステル結合を有する高分子の総称であって、通常ジカルボン酸成分とグリコール成分を重縮合反応させることによって得ることができる。ここでジカルボン酸成分としては、たとえばテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、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-ナトリウムスルホンジカルボン酸、フタル酸などの芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸、パラオキシ安息香酸などのオキシカルボン酸などを挙げることができる。また、グリコール成分としては、たとえばエチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族グリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリオキシアルキレングリコール、シクロヘキサジメタノールなど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などの芳香族グリコールなどが挙げられる。

【0010】

本発明におけるポリエステルAは、エチレン2,6-ナフタレンジカルボキシレート単位を0.01~5モル%含有するエチレンテレフタレート単位を主構成成分とするポリエステルとすることが必要である。エチレン2,6-ナフタレンジカルボキシレート単位をかかるとする範囲内とするのは、後述するポリエステルBからなるB層との積層フィルムとした場合の成形性、耐熱性、味特性といった観点から必要である。特に、成形性の観点からエチレン2,6-ナフタレンジカルボキシレート単位をかかるとする範囲内で含有することは成形時の積層界面での破壊を防止する上で重要である。また、味特性の点からはエチレン2,6-ナフタレンジカルボキシレート単位の含有量が0.01~3モル%であるとさらに好ましい。エチレン2,6-ナフタレンジカルボキシレート単位の含有量をかかるとする手法としては、特に限定されるものではないが、たとえばポリエチレンテレフタレート

10

20

30

40

50

を重合する際に2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルをモノマーとして用いる方法や、ポリエチレンテレフタレートとポリエチレン2, 6-ナフタレンジカルボキシレートもしくは、ポリエチレンテレフタレートと2, 6-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を製膜の際にブレンドする方法などが挙げられるが、成形加工した後の耐衝撃性、長期安定性の点からは後者の製膜の際にブレンドする方法が好ましい。また、回収原料を耐熱性、味特性が悪化しない範囲でブレンドしてもよい。

【0011】

また、本発明におけるポリエステルBは、基材との密着性、ラミネート後の成形性の観点から、エチレン2, 6-ナフタレンジカルボキシレート単位を6~20モル%含有するエチレンテレフタレート単位を主構成成分とするポリエステルとすることが必要である。味特性の観点からはエチレン2, 6-ナフタレンジカルボキシレート単位の含有量は好ましくは6~15モル%である。エチレン2, 6-ナフタレンジカルボキシレート単位の含有量をかかるとする手法としては特に限定されるものではないが、たとえばポリエチレンテレフタレートを重合する際に2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルをモノマーとして用いる方法や、ポリエチレンテレフタレートとポリエチレン2, 6-ナフタレンジカルボキシレートを別々に重合し、かかるとする範囲を達成するようにブレンドする方法などが挙げられるが、耐衝撃性、長期安定性の観点から望ましくは後者のブレンドする方法である。

【0012】

本発明のポリエステルAおよび/またはポリエステルBには、味特性、基材との密着性を損ねない範囲で他のジカルボン酸成分および/もしくはグリコール成分を共重合してもよく、ジカルボン酸成分、グリコール成分としては上述のものなどが挙げられる。なお、これらのジカルボン酸成分、グリコール成分は2種以上を併用してもよい。味特性の点ではジフェニルジカルボン酸、5-ナトリウムスルホンジカルボン酸が好ましい。

【0013】

また、本発明の効果を阻害しない限りにおいて、ポリエステルAおよび/またはポリエステルBにトリメリット酸、トリメシン酸、トリメチロールプロパンなどの多官能化合物を共重合してもよい。

【0014】

本発明においては、ポリエステルAは味特性、耐熱性の点から融点が246以上であることが好ましい。さらに好ましくは250以上275以下である。また、ポリエステルAとポリエステルBの融点差が20以内であることが、フィルムの延伸性、基材にラミネートした後の安定性などの観点から好ましい。さらに好ましくは15以内であり、特に好ましくは10以内である。なお、ポリエステルAおよび/またはポリエステルBとして2種以上のポリエステルをブレンドして使用する場合、その融点はブレンド後に示差走査熱量計で複数個融解に伴う吸熱ピークが現れる場合があるが、その場合は高温側のピーク温度を融点とした。

【0015】

本発明では接着性、味特性をより一層向上させるためにポリエステルA、Bいずれも固有粘度は0.6dl/g以上であることが好ましく、0.62dl/g以上であるとさらに好ましく、特に0.65dl/g以上であるとより一層好ましい。固有粘度が0.6dl/g未満ではオリゴマーの溶出により味特性が悪化することがある。

【0016】

本発明のポリエステルの製造するに際しては、従来公知の反応触媒、着色防止剤を使用することができ、反応触媒としてはたと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、ゲルマニウム化合物、アンチモン化合物、チタン化合物など、着色防止剤としては、たとえばリン化合物などを挙げることができるが、特にこれらに限定されるものではない。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、ゲルマニウム化合物またはチタン化合物を添加することが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0017】

このような方法としてたとえば、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ー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を挙げることができる。ゲルマニウム化合物としては、たとえば二酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウム水和物、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など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ート、ゲルマニウム - ナフタレートなど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などのリン酸含有ゲルマニウム化合物、酢酸ゲルマニウムなどを挙げることができる。なか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特に限定されないが、たとえば三酸化アンチモンなどの酸化物、酢酸アンチモンなどが挙げられる。チタン化合物としては特に限定されないが、テトラエチルチタネート、テトラプロチルチタネートなどのアルキルチタネートが好ましく使用される。

10

## 【0018】

たとえば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には、テレフタル酸成分とエチレングリコール成分をエステル交換またはエステル化反応させ、次に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させ、ゲルマニウム元素含有重合体を得る方法が好ましく採用される。さらに好ましい方法としては、得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し、アセトアルデヒドの含有量を減少させ、所定の固有粘度、カルボキシ末端基を得る方法などが挙げられる。

20

## 【0019】

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0.01~3.5重量%、さらに好ましくは0.01~2.5重量%、特に好ましくは0.01~2.0重量%であることが製缶工程での熱処理、製缶後のレトルト処理などの多くの熱履歴を受けても優れた味特性を維持する上で望ましい。このことは200以上での耐酸化分解性が向上するためであると考えられる。さらに公知の酸化防止剤を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ー製造時に添加してもよい。

30

## 【0020】

また、味特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を好ましくは25ppm以下、さらに好ましくは20ppm以下とすることが望ましい。アセトアルデヒドの含有量が25ppmを越えると味特性に劣ることがある。フィルム中のアセトアルデヒドの含有量を25ppm以下にする方法は特に限定されるものではないが、たとえばポリエステルを重縮合反応など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もしくは不活性ガス雰囲気下で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を減圧下あるいは不活性ガス雰囲気下において155以上融点以下の温度で固相重合する方法、ベント式押出機を使用して溶融押出する方法、高分子を溶融押出する際に押出温度を融点+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時間以内で押し出す方法を挙げることができる。

40

## 【0021】

本発明におけるポリエステルフィルムの製造方法としては、特に限定されないが、たとえばポリエステルAおよびポリエステルBを各々必要に応じて乾燥した後、公知の溶融押出機に供給、溶融し固化前に積層させた後、スリット状のダイからシート状またはチューブ状に共押し出し、静電印可などの方式によりキャストイングドラムに密着させ冷却固化し未延伸積層シートを得る。製膜方法としてはチューブラー方式、テンター方式などがあるがフィルムの品質の面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

50

に延伸する、あるいは幅方向に延伸した後長手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。

【0022】

延伸倍率としてはそれぞれの方向に1.6~4.2倍、好ましくは1.7~4.0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。また、延伸速度は1000~200000%/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点以上ガラス転移点+100以下であれば任意の温度とすることができるが、通常は80~170が好ましい。特に好ましくは、縦延伸温度が100~150、横延伸温度が80~150である。

【0023】

さらに二軸延伸の後にフィルムの熱処理を行うが、この熱処理はオープン中、加熱されたロール上など従来公知の任意の方法で行うことができる。熱処理温度は120以上ポリエステルの融点以下の任意の温度とすることができるが、好ましくは150以上ポリエステルの融点-5以下である。また、熱処理時間は任意とすることができるが、通常1~60秒間行うのが好ましい。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て行ってもよい。さらに再延伸を各方向に対して1回以上行ってもよい。

【0024】

本発明では、成形性、特にレトルト後の基材との密着性、成形後の長期安定性さらには味特性に優れたフィルムを得るため、ポリエステルAを主な構成成分とするA層の少なくとも片面にポリエステルBを主な構成成分とするB層を配置してなる積層フィルムとすることが必要である。A層の両側にB層を配置してなるB/A/B型の積層フィルムとすると成形性、長期安定性の観点からさらに好ましい。

【0025】

本発明のフィルムの取扱い性を向上させるために、A層には平均粒子径0.01~10 $\mu$ mの公知の内部粒子や、無機粒子、有機粒子などの外部粒子のなかから任意に選定される1種以上の粒子を0.01~20重量%含有させることが好ましい。粒子濃度が0.01重量%未満であるとフィルムの走行性、巻き性が悪くなることがある。また、粒子の異形度(最小長さに対する最大長さの比)が1.1以上である内部粒子や、無機粒子および/または有機粒子を含有することが金属板加工時の耐摩耗性の観点から好ましく、耐摩耗性の観点から異形度が5.0以上であるとさらに好ましい。また、10 $\mu$ mを越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ることがある。

【0026】

また、フィルムの取り扱い性の点からB層にも平均粒子径0.01~10 $\mu$ mの公知の内部粒子や、無機粒子、有機粒子などの外部粒子の中から任意に選定される1種以上の粒子を0.01~5重量%含有させることが好ましい。粒子濃度が0.01重量%未満であるとフィルムの走行性、巻き性が悪くなることがある。また、10 $\mu$ mを越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ることがある。

【0027】

本発明の粒子の異形度は、フィルム中で観察される粒子の最小長さに対する最大長さの比で表され、後に定義した方法で求められる。ここで粒子の最大長さとは、個々の粒子あるいは一次粒子径より小さい間隔で形成されるものを一つの粒子と見なし、その輪郭に接する最長間隔の平行線間の距離であり、最小長さとは最長間隔の1/2の位置における最大長さに直角方向の粒子長さである。

【0028】

内部粒子の析出方法としては公知の技術を採用できるが、たとえば特開昭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うことができる。

【0029】

無機粒子としては、たとえば湿式および乾式シリカ、ケイ酸アルミ、酸化チタン、炭酸カ

10

20

30

40

50

ルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ、マイカ、カオリン、クレーなど、有機粒子としてはスチレン、シリコン、アクリル酸類、メタクリル酸類、ポリエステル類、ジビニルベンゼンなどを構成成分とする粒子を挙げることができる。なかでも湿式および乾式シリカ、など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、ジビニルベンゼンなどを構成成分とする粒子を挙げることができる。これらの内部粒子、無機粒子、有機粒子は2種以上を併用してもよい。

#### 【0030】

本発明においては基材との密着性の観点から、A/B型の場合、B層のA層側と反対の面を基材に熱ラミネートして使用することが好ましい。A層のB層側と反対の面にラミネートすると、A層中の粒子が結晶化の核となり、ラミネート時や成形時に結晶化が促進され金属板とフィルムの界面で収縮ひずみが発生して破壊が起こり、はく離することがある。

10

#### 【0031】

本発明のフィルムの厚さは基材にラミネートした後の成形性、基材に対する被覆性、耐衝撃性、味特性などの点で、3~40 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、さらに好ましくは5~35 $\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは8~30 $\mu\text{m}$ である。また、A層とB層の積層厚みの比は、積層構成がA/B型の場合30:1~1:5であることが生産性、成形性、長期安定性などの観点から好ましい。より好ましくは25:1~1:1であり、20:1~2:1であればさらに好ましい。また、積層構成がB/A/B型の場合は1:30:1~1:5:1であることが好ましい。

#### 【0032】

本発明の積層フィルムにおいて、B層に含有する遊離のジカルボン酸モノメチルエステルが5ppm以上であることが、レトルト時や成形後の密着力の観点から好ましい。さらに好ましくは8ppm以上50ppm以下である。ここで、ジカルボン酸モノメチルエステルとしては、テレフタル酸モノメチルエステル、2,6-ナフタレンジカルボン酸モノメチルエステル、イソフタル酸モノメチルエステル、フタル酸モノメチルエステル、ジフェニルジカルボン酸モノメチルエステルなどを挙げることができる。ジカルボン酸モノメチルエステルをかかるとする量以上含有させる方法としては特に限定されないが、たとえばポリエステルを製造する際にジカルボン酸成分としてジカルボン酸エステルを使用しグリコール成分とのエステル交換反応によりポリエステルを得る方法を挙げることができる。

20

#### 【0033】

本発明において、A層に含有する遊離のジカルボン酸モノメチルエステルが5ppm未満であることが、容器として内容物、特に飲料を充填した時の溶出性の観点から好ましい。ジカルボン酸モノメチルエステル成分が3ppm以下であるとより好ましい。ジカルボン酸モノメチルエステル量をかかるとする量未満とする方法としては、特に限定されるものではないが、たとえばポリエステルを製造する際にジカルボン酸成分とグリコール成分とのエステル化反応によりポリエステルを得る方法を挙げることができる。

30

#### 【0034】

また、フィルム表面にコロナ放電処理などの表面処理を施すことにより、接着性をさらに向上させることはラミネート性、成形性を向上させる上で好ましい。その際、E値としては5~50、好ましくは10~45である。ここで、E値とはコロナ放電処理強度であり、印可電圧(Vp)、印可電流(Ip)、処理速度(S)、処理幅(Wt)の関数であり、 $E = Vp \times Ip / S \times Wt$ で表される。

40

本発明のフィルムには各種コーティングを施してもよく、その塗布化合物、方法、厚みは本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されない。

#### 【0035】

本発明のラミネート用基材としては特に限定されないが、金属素材としては成形の点で鉄やアルミニウムなどを素材とする金属板が好ましい。さらに、鉄を素材とする金属板の場合その表面に接着性や耐腐食性を改良する無機酸化物被膜層、たとえばクロム酸処理、リン酸処理、クロム酸/リン酸処理、電解クロム酸処理、クロメート処理、クロムクロメート処理などで代表される化成処理被膜層を設けてもよい。特に金属クロム換算値でクロム

50

として  $6.5 \sim 150 \text{ mg/m}^2$  のクロム水和酸化物が好ましく、さらに展延性金属メッキ層、たとえばニッケル、スズ、亜鉛、アルミニウム、砲金、真鍮などを設けてもよい。スズメッキの場合  $0.5 \sim 15 \text{ mg/m}^2$ 、ニッケルまたはアルミニウムの場合  $1.8 \sim 20 \text{ g/m}^2$  のメッキ量を有するものが好ましい。一方、非金属素材としては特に限定されるものではないが、紙、不織布、ガラス、高分子素材が最終製品での軽量性の点で好ましい。

#### 【0036】

本発明のラミネート用ポリエステルフィルムは、基材とラミネートした後成形加工される用途、特にツーピース金属缶の缶、胴の被覆用や、紙容器、プラスチック容器などの内面および外面被覆用として良好なラミネート性およびラミネート後の密着性、成形性に優れた特性を有するため、これらの用途に好ましく使用することができる。

10

#### 【0037】

##### 【実施例】

以下実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。なお特性は以下の方法により測定、評価した。また、熱ラミネートする際、A/B型の場合は全てポリエステルBを主な構成成分とするB層のA層側と反対の面を基材と接するように行った。

#### 【0038】

##### (1) ポリエステルの固有粘度

ポリエステルをオルソクロロフェノールに溶解し、25 において測定した。

#### 【0039】

##### (2) ポリエステルの融点

ポリエステルを結晶化させ、示差走査熱量計(パーキン・エルマー社製DSC7型)により、10 /分の昇温速度で測定し融解のピーク温度を融点とした。

20

#### 【0040】

##### (3) 粒子の異形度

フィルム長手方向の断面を透過型電子顕微鏡にて観察し、個々の粒子あるいは一次粒子径より小さい間隔で凝集体(集合体)を形成したものを一つの粒子をみなし、フィルム中に存在する各粒子の最大長さD、最小長さdを求め、その比D/dを算出した。さらに少なくとも100個以上の粒子について値を求めその相加平均を異形度とした。

#### 【0041】

##### (4) 平均粒子径

フィルムの表面から熱可塑性樹脂をプラズマ低温灰化処理法で除去し粒子を露出させる。処理条件は熱可塑性樹脂は灰化されるが粒子はダメージを受けない条件を選択する。これを走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、粒子の画像をイメージアナライザーで処理する。観察箇所を変えて粒子数5,000個以上で次の数値処理を行いそれによって求めた数平均径Dを平均粒径とする。

$$D = \sum D_i / N$$

ここで、 $D_i$ は粒子の円相当径、Nは粒子数である。

なお、内部粒子ではフィルムの切片断面を透過型顕微鏡観察により行ってもよい。

30

#### 【0042】

##### (5) ジカルボン酸モノメチルエステル含有量

積層フィルムよりA層もしくはB層のみを500mg削り取り、これをヘキサフルオロイソプロパノールに溶解させる。これにメタノールを加え濾過した濾液を液体クロマトグラフにかけフィルム中の遊離のジカルボン酸モノメチルエステル量を定量した。

40

#### 【0043】

##### (6) レトルト時密着力

ティンフリースチール鋼板(厚さ0.22mm)を加熱(フィルムの融点~融点+25の範囲の温度で、ラミネート後のフィルムの非金属板側の面の面配向係数が0.02~0.03になる条件)しておき55m/分でフィルムを貼り合わせた後、急冷した。このようにして得たフィルムラミネート鋼板を幅30mmに切り取り、一部についてフィルムを

50



残して鋼板のみを切断し、切断した部分に100gの錘を吊し123 35分間のレトルト処理を行った。レトルト後の鋼板からのフィルムの剥離長さで評価を行った。

A級：10mm未満

B級：20mm未満10mm以上

C級：20mm以上

【0044】

(7)味特性

上記ラミネート鋼板のラミネートしたフィルム上にステンレス製の円筒(内断面積：150cm<sup>2</sup>)を被せ、中に精製水200mlを加え密閉し、レトルト釜にて125 15分のレトルト処理を行った。レトルト後、水を4 に一旦冷却し、常温にて濁度の測定を行い以下の基準で評価した。なお、測定に当たっては予め標準物質で検量線を作成した。

10

A級：0.10未満

B級：0.15未満0.10以上

C級：0.15以上

【0045】

(8)長期安定性

上記ラミネート鋼板をしごき成形機、絞り成形機で成形(成形比(最大厚み/最小厚み)=1.55、成形可能温度領域で成形)し缶(直径61mm、高さ122mm)を作成した後、缶の上部を内側に口径を狭めるように加工した。得た缶を125 の加圧蒸気で28分間のレトルト処理を行い、その後で水を充填し、38 密封後40日間放置した。開

20

A級：全く錆の発生が見られない

B級：1mm以下の錆が5個以内発生

C級：錆が多数発生

【0046】

(9)成形性(曲げ加工性)

紙にポリエステルフィルムを両面熱ラミネートし、成形して容器を作成した。折り曲げ加工を行い、飲料パックを作成した。得られたパックの折り曲げ部を観察し下記のように判定した。

A級：フィルムに白化、亀裂がない。

30

B級：フィルムにやや白化が見られるが、亀裂はない。

C級：フィルムに白化、亀裂が見られる。

【0047】

実施例1~7、比較例1~4

実施例1ではポリエステルBとしてポリエチレンテレフタレートに2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルを12モル%共重合したポリエステル(固有粘度、0.68dl/g、融点228 )を使用し、粒子としてコロイダルシリカ粒子(平均粒径1.0ミクロン)を0.15重量%添加した。ポリエステルAとしては非晶質の二酸化ゲルマニウムを重合触媒として使用したポリエチレンテレフタレート(固有粘度0.65dl/g、融点256 )にフィルムの自己回収を模擬するためにポリエステルBに使用した2,6-ナフタレンジカルボン酸12モル%共重合ポリエチレンテレフタレートを20重量%ブレンドして使用した。ポリエステルAには滑剤として凝集シリカ粒子(平均粒径1.2μm)を0.11重量%添加した。これら、ポリエステルAおよびポリエステルBを各々150 で十分に真空乾燥した後、別々の押出機に供給し、口金上部に設置したフィードブロックにてB/A/B層構成となるように積層した後、口金からドラム上に吐出し、未延伸シートを得た。得られた未延伸シートを表2に示した条件で逐次二軸延伸を行い、二軸延伸フィルムを得た。得たフィルムの特性は表3に示したとおりであり、優れた特性を示した。

40

【0048】

実施例2ではポリエステルBとして実施例1で使用した2,6-ナフタレンジカルボン酸12モル%共重合ポリエチレンテレフタレートを使用し、ポリエステルAとして二酸化ゲ

50

ルマニウムを重合触媒として使用したポリエチレンテレフタレート（固有粘度0.66 dl/g、融点256）に自己回収を模擬するためにポリエステルBで使用する2,6-ナフタレンジカルボン酸12モル%共重合ポリエチレンテレフタレートを5重量%ブレンドした物を使用した。なお、滑剤は実施例1と同じものを表1に示したように混率を変更して使用し、表2に示した製膜条件で実施例1と同様に二軸延伸フィルムを得た。得たフィルムの特性は表3に示したとおりであり、優れた特性を有するフィルムであった。

【0049】

実施例3ではポリエステルBとして2,6-ナフタレンジカルボン酸10モル%共重合ポリエチレンテレフタレート（固有粘度0.66 dl/g、融点235）を使用し、ポリエステルAには三酸化アンチモンを重合触媒として使用したイソフタル酸8モル%共重合ポリエチレンテレフタレート（固有粘度0.65 dl/g、融点236）に自己回収を模擬するため2,6-ナフタレンジカルボン酸10モル%共重合ポリエチレンテレフタレートを10重量%ブレンドした物を使用した。滑剤、製膜条件は表1および2に示した通りであり、逐次二軸延伸により二軸延伸フィルムを得た。得たフィルムの特性は表3のとおりであり、優れた特性を示した。

10

【0050】

実施例4ではポリエステルBとして2,6-ナフタレンジカルボン酸18モル%共重合ポリエチレンテレフタレート（固有粘度0.64 dl/g、融点214）を使用し、ポリエステルAには三酸化アンチモンを重合触媒として使用したポリエチレンテレフタレート（固有粘度0.62 dl/g、融点254）に実施例3で使用した2,6-ナフタレンジカルボン酸10モル%共重合ポリエチレンテレフタレートを20重量%ブレンドして使用した。滑剤、製膜条件は表1および2に示した通りである。このようにして二軸延伸後得られたフィルムの評価結果は表3に示したとおりであり、優れた特性を示すことがわかった。

20

【0051】

実施例5ではポリエステルBとして2,6-ナフタレンジカルボン酸12モル%共重合ポリエチレンテレフタレート（固有粘度0.69 dl/g、融点228）を使用し、ポリエステルAとして2,6-ナフタレンジカルボン酸1モル%共重合ポリエチレンテレフタレート（固有粘度0.68 dl/g、融点253）を使用して、表1および2の条件で逐次二軸延伸を行い、二軸延伸フィルムを得た。表3に示したように、得たフィルムの特性は優れたものであった。

30

【0052】

実施例6ではポリエステルBとして2,6-ナフタレンジカルボン酸10モル%共重合ポリエチレンテレフタレートを使用し、ポリエステルAとして実施例3で使用したイソフタル酸8モル%共重合ポリエチレンテレフタレートに2,6-ナフタレンジカルボン酸10モル%共重合ポリエチレンテレフタレートを20重量%ブレンドして滑剤として凝集シリカ（平均粒径0.8 μm）を使用し表2に示した製膜条件で他の実施例と同様に二軸延伸フィルムを得た。得たフィルムの評価結果は表3の通りであり、優れた特性を示した。

【0053】

実施例7ではポリエステルAとして非晶質の二酸化ゲルマニウムを重合触媒として使用したポリエチレンテレフタレート（固有粘度0.65 dl/g、融点254）と2,6-ナフタレンジカルボン酸8モル%共重合ポリエチレンテレフタレート（固有粘度0.68 dl/g、融点237）を50重量%ずつブレンドした物を使用した。一方、ポリエステルBとしてポリエステルAと同じポリエチレンテレフタレート30重量%に2,6-ナフタレンジカルボン酸18モル%共重合ポリエチレンテレフタレート（固有粘度0.69 dl/g、融点215）を70重量%ブレンドした物を使用した。ポリエステルAおよびBを実施例1と同様に各々十分に真空乾燥した後、別々の押出機に供給し口金上部で積層後、口金からキャストドラム上に吐出し、未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムをリニアモーター方式の同時二軸延伸機で、温度105にて延伸倍率3.0倍に同時二軸延伸し190にて3秒間弛緩熱処理（弛緩率3%）して厚さ18 μmのフィルム

40

50

を得た。このフィルムを評価したところ表3のように優れた特性を示した。

【0054】

比較例1ではイソフタル酸14モル%共重合ポリエチレンテレフタレートを使用し、表2に示した製膜条件で逐次二軸を行い延伸フィルムを得た。フィルムの特性は表3に示した通り劣っていた。

【0055】

比較例2ではポリエチレンテレフタレート(固有粘度0.65dl/g、融点256)を単独で使用し、表2に示した製膜条件で二軸延伸フィルムを得た。フィルムの特性は表3に示した通り劣っていた。

【0056】

比較例3ではポリエステルAとして2,6-ナフタレンジカルボン酸12モル%共重合ポリエチレンテレフタレートを、ポリエステルBとして2,6-ナフタレンジカルボン酸22モル%共重合ポリエチレンテレフタレートを使用し二軸延伸フィルムを得た。その特性は表3に示したように劣っていた。

【0057】

比較例4ではポリエステルAに二酸化ゲルマニウムを重合触媒として使用したポリエチレンテレフタレート(固有粘度0.62dl/g、融点251)に実施例3で使用した2,6-ナフタレンジカルボン酸10モル%共重合ポリエチレンテレフタレートを30重量%ブレンドした物を使用した。一方、ポリエステルBは比較例1で使用した2,6-ナフタレンジカルボン酸22モル%共重合ポリエチレンテレフタレートを使用した。得たフィルム特性は表3に示した通り劣っていた。

【0058】

【表1】

10

20

	A層						B層					
	ポリエステル A	ENDC含有率 (wt%)	固有粘度 (dl/g)	融点 (°C)	粒子	粒子濃度 (重量%)	ポリエステル B	ENDC含有率 (wt%)	固有粘度 (dl/g)	融点 (°C)	粒子	粒子濃度 (重量%)
実施例 1	PET PET/N <sup>1,2</sup>	2	0.65 0.68	256 228	凝集 シカ	0.12	PET/N <sup>1,2</sup>	12	0.68	228	コロイド シカ	0.15
実施例 2	PET PET/N <sup>1,2</sup>	1	0.66 0.68	256 228	凝集 シカ	0.10	PET/N <sup>1,2</sup>	12	0.68	228	コロイド シカ	0.12
実施例 3	PET/I <sup>8</sup> PET/N <sup>1,0</sup>	1	0.65 0.66	236 235	コロイド シカ	0.10	PET/N <sup>1,0</sup>	10	0.66	235	凝集 シカ	0.12
実施例 4	PET PET/N <sup>1,0</sup>	2	0.62 0.66	254 235	凝集 シカ	0.15	PET/N <sup>1,8</sup>	18	0.64	214	コロイド シカ	0.10
実施例 5	PET/N <sup>1</sup>	1	0.68	253	凝集 シカ	0.12	PET/N <sup>1,2</sup>	12	0.69	228	凝集 シカ	0.15
実施例 6	PET/I <sup>8</sup> PET/N <sup>1,0</sup>	2	0.65 0.66	236 235	凝集 シカ	0.10	PET/N <sup>1,0</sup>	10	0.64	234	凝集 シカ	0.15
実施例 7	PET PET/N <sup>8</sup>	4	0.65 0.68	254 237	凝集 シカ	0.08	PET PET/N <sup>1,8</sup>	13	0.65 0.69	254 215	コロイド シカ	0.10
比較例 1	PET/I <sup>1,4</sup>	0	0.69	222	凝集 シカ	0.15	-	-	-	-	-	-
比較例 2	PET	0	0.65	256	コロイド シカ	0.10	-	-	-	-	-	-
比較例 3	PET/N <sup>1,2</sup>	12	0.67	228	凝集 シカ	0.12	PET/N <sup>2,2</sup>	22	0.64	204	凝集 シカ	0.10
比較例 4	PET PET/N <sup>1,0</sup>	3	0.62 0.66	251 235	コロイド シカ	0.10	PET/N <sup>2,2</sup>	22	0.64	204	コロイド シカ	0.10

【 0 0 5 9 】

【 表 2 】

	縦延伸温度 ℃	縦延伸倍率	横予熱温度 ℃	横延伸温度 ℃	横延伸倍率	熱処理温度 ℃	熱処理時間 秒	リラックス %	厚み μm	構成	積層比 B/A(/B)
実施例 1	115	3.0	80	107	3.2	195	10	5	25	B/A/B	1/4/1
実施例 2	118	3.2	80	105	3.1	192	10	3	25	B/A	1/5
実施例 3	112	3.2	80	103	3.0	195	10	5	25	B/A	1/4
実施例 4	114	3.1	80	107	3.3	200	7	5	20	B/A	1/5
実施例 5	114	3.0	80	102	3.0	198	7	7	20	B/A	1/5
実施例 6	118	3.1	80	104	3.1	195	8	7	25	B/A/B	1/4/1
実施例 7	105	3.0	80	105	3.0	190	3	3	18	B/A	2/4
比較例 1	105	3.2	80	105	3.2	192	10	5	25	単層	-
比較例 2	110	3.4	80	107	3.5	190	15	4	20	単層	-
比較例 3	114	3.0	80	107	3.2	195	10	5	25	B/A	1/4
比較例 4	115	3.1	80	105	3.2	195	10	5	20	B/A	1/5

10

20

【 0 0 6 0 】

【 表 3 】

	フィルム特性				缶特性			
	A層		B層		レトルト密着力	味特性	長期安定性	成形性 (曲げ加工)
	粒子異形度	MMT含有量 ppm	粒子異形度	MMT含有量 ppm				
実施例 1	9	2.2	1	7.3	A	A	A	A
実施例 2	13	2.9	1	7.3	A	A	A	A
実施例 3	1	3.1	12	9.2	A	B	A	B
実施例 4	12	0.8	1	1.9	B	B	A	A
実施例 5	11	5.2	11	1.3	B	A	B	A
実施例 6	12	8.6	14	8.8	A	B	A	A
実施例 7	12	3.5	1	5.8	A	A	A	A
比較例 1	13	0.4	-	-	B	C	B	B
比較例 2	1	0	-	-	A	A	C	C
比較例 3	11	5.6	12	0	B	C	C	C
比較例 4	1	1.6	1	11.2	B	B	C	C

## 【 0 0 6 1 】

なお、上記表中の略号は以下の通りである。

E N D C : エチレン 2 , 6 - ナフタレンジカルボキシレート

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 ( 数字は共重合モル% )

P E T / N \* : 2 , 6 - 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 ( 数字は共重合モル% )

M M T : ジカルボン酸モノメチルエステル

## 【 0 0 6 2 】

## 【 発明の効果 】

本発明によれば、ラミネート用ポリエステルフィルムの構造とそれを構成する樹脂の特性を制御することにより、優れた成形性とレトルト後の基材との密着性、さらには優れた味特性を得ることができる。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
C 0 8 J 5/18 (2006.01) C 0 8 J 5/18 C F D

審査官 佐野 健治

(56) 参考文献 特開平 0 7 - 0 0 1 6 9 4 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 2 4 9 7 5 5 ( J P , A )

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B32B 27/36  
B32B 15/09  
C08G 63/183  
C08G 63/189  
C08L 67/02  
C08J 5/18 C F D