

(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2007-44997

(P2007-44997A)

(43) 公開日 平成19年2月22日(2007.2.22)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 3 2 B 27/32 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/32 1 O 1	4 F 1 0 0
<b>B 3 2 B 15/09 (2006.01)</b>	B 3 2 B 15/08 1 O 4 A	
<b>B 3 2 B 27/36 (2006.01)</b>	B 3 2 B 27/36	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2005-231903 (P2005-231903)	(71) 出願人	000001258 J F E スチール株式会社 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号
(22) 出願日	平成17年8月10日 (2005.8.10)	(74) 代理人	100105968 弁理士 落合 憲一郎
		(74) 代理人	100130834 弁理士 森 和弘
		(72) 発明者	安江 良彦 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内
		(72) 発明者	岩佐 浩樹 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属板ラミネート用熱可塑性ポリエステル樹脂フィルムおよびラミネート金属板

(57) 【要約】

【課題】加工性、耐衝撃性、耐食性、密着性、フレーバー性等に加え、高タンパク、高脂質な内容物の取り出し性に優れた金属板ラミネート用樹脂フィルムおよびそれを用いたラミネート金属板を提供する。

【解決手段】カルボン酸から誘導される官能基がカルボン酸換算の質量比率で2~20質量%含有された粒子径が0.1~5μmの粒状のカルボン酸変性ポリオレフィン樹脂が質量比率で3~30質量%含有され、かつ表面の水に対する界面自由エネルギーが30mN/m以上である樹脂層(樹脂層A)を少なくとも片面の表面に有することを特徴とする金属板ラミネート用熱可塑性ポリエステル樹脂フィルム。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

カルボン酸から誘導される官能基がカルボン酸換算の質量比率で2~20質量%含有された粒子径が0.1~5 $\mu$ mの粒状のカルボン酸変性ポリオレフィン樹脂が質量比率で3~30質量%含有され、かつ表面の水に対する界面自由エネルギーが30mN/m以上である樹脂層(樹脂層A)を少なくとも片面の表面に有することを特徴とする金属板ラミネート用熱可塑性ポリエステル樹脂フィルム。

## 【請求項2】

上記樹脂層Aを少なくとも片面の表面に有し、前記樹脂層Aの表面に疎水基を有することを特徴とする請求項1に記載の金属板ラミネート用熱可塑性ポリエステル樹脂フィルム。

10

## 【請求項3】

上記樹脂層Aが、さらにイオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤のうちから選ばれた少なくとも1つを含むことを特徴する請求項1または請求項2に記載の金属板ラミネート用熱可塑性ポリエステル樹脂フィルム。

## 【請求項4】

上記樹脂層Aを少なくとも片面の表面に有し、前記樹脂層Aの表面が疎水性高分子で被覆されていることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか1項に記載の金属板ラミネート用熱可塑性ポリエステル樹脂フィルム。

## 【請求項5】

フィルムの厚さが50 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の金属板ラミネート用熱可塑性ポリエステル樹脂フィルム。

20

## 【請求項6】

金属板の少なくとも一方の表面に、請求項1から請求項5のいずれか1項に記載された金属板ラミネート用熱可塑性ポリエステル樹脂フィルムが、上記樹脂層Aが表面となるように被覆されたことを特徴とするラミネート金属板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、食品缶詰の缶胴および蓋等に用いられる容器用ラミネート金属板用のラミネート用熱可塑性ポリエステル樹脂フィルムおよびそれを用いたラミネート金属板に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

従来より、食缶等の容器に用いられる金属素材であるティンフリースチール(TFS)およびアルミニウム等の金属板には塗装が施されているが、この塗装を施す技術は、焼き付け工程が複雑であるばかりでなく、多大な処理時間を必要としたり、多量の溶剤を排出するという問題を抱えていた。そこで、最近では、熱可塑性のポリエステル系樹脂フィルムを加熱した金属板上にラミネートしたラミネート金属板が使用されるようになっている。

## 【0003】

このような用途に使用されるポリエステル系樹脂フィルムには、以下のような性能が要求される。すなわち、金属板との密着性に優れ、製缶時の加工による伸びや圧縮等の変形がないこと、製缶時の摩擦による劣化や密着性の低下がないこと、製缶後の乾燥、印刷焼付け、レトルト殺菌処理等の加熱によって結晶化したり、劣化して、剥離、収縮、クラック、ピンホール等を生じないこと、金属缶への衝撃によってクラックが発生したり、剥離したりしないこと、各種内容物に接した時に腐食や剥離が生じないこと、白濁しないこと等がある。さらに、缶の内容物の香り成分が樹脂フィルムに吸着したり、樹脂フィルムの溶出や臭いによって内容物の風味がそこなわれないこと(以下、フレーバー性と呼ぶ)も求められる。

40

## 【0004】

例えば、特許文献1には、加工性、耐熱性、耐食性、フレーバー性等の観点から、ポリ

50

エチレンテレフタレート系樹脂で被覆された金属板が、また、特許文献2には、ポリブチレンテレフタレート系樹脂で被覆された金属板が提案されている。さらに、このような金属缶用材料に用いられる被覆用樹脂には、絞りしごき加工に追従し得る優れた加工性が要求されると共に、金属板から剥離しない優れた密着性や、打缶時、缶詰製造時および運搬時の衝撃に耐え得る優れた耐衝撃性も要求されるため、特許文献3や特許文献4には、食品衛生性やフレーバー性を元来備えているポリエチレンテレフタレート系樹脂フィルム of 結晶配向をラミネート技術等で制御することにより、優れた加工性、密着性、および耐衝撃性を備えた樹脂フィルムの製造方法が提案されている。このような技術に開示されている樹脂フィルムは、現状の加工性、密着性および耐衝撃性の要求レベルを満足している。

#### 【0005】

しかしながら、当該分野では、年々、軽量化のために材料の板厚が減少してきており、金属板ラミネート用樹脂はより厳しい加工を受けることになるので、上記のようなポリエチレンテレフタレート系樹脂では、加工性と耐衝撃性を両立させることが困難になる。これは、加工性と耐衝撃性は樹脂層の結晶配向度(面配向)に大きく依存するが、それらの依存性が相反する傾向を有しているためである。すなわち、樹脂層中に配向した結晶が増えると、結晶部分で塑性変形が阻害され加工性が低下する。このため、加工性の観点からは、配向した結晶は少ないほど良いが、この結晶部分は衝撃による割れの進行を食い止める部位として働くため、耐衝撃性の観点からは配向した結晶は多いほど良い。したがって、現状では、加工性と耐衝撃性が許容されるように配向した結晶の量が調節されているが、今後のより厳しい加工に対応するにはこうした結晶量の調整だけでは限界に来ており、新規の高加工性フィルム、およびそれを被覆したラミネート金属板の開発が期待されている。

10

20

#### 【0006】

このようなニーズに対し、ポリエステル系樹脂にポリオレフィン樹脂を混合させ高加工性と優れた耐衝撃性を両立させようという技術が検討されている。例えば、特許文献5や特許文献6には、飽和ポリエステル樹脂とアイオノマー樹脂からなる樹脂フィルムを金属板にラミネートする技術が開示されている。この樹脂フィルムでは、非晶状態でも耐衝撃性を維持できることが示されているが、実際にはアイオノマー樹脂の添加だけでは十分な耐衝撃性が得られず、逆に、ポリエステル樹脂の結晶配向がアイオノマー樹脂の添加により妨げられるため、ポリエステル樹脂が元来持つ機械的強度が低下し、樹脂フィルムが加工時に破断したり、加工後や加熱後に下地金属との密着性が劣化したりする。

30

#### 【0007】

また、特許文献7や特許文献8には、ポリエステル樹脂、ポリエステルエラストマー、およびアイオノマー樹脂からなる樹脂フィルムを金属板にラミネートして、耐衝撃性を改善できることが示されている。しかし、ポリエステルエラストマーの衝撃力を緩和する能力が低い場合樹脂フィルムの耐衝撃性を向上させる効果はごくわずかであり、また、エラストマーを加えない場合と同様に、加工後や加熱後の下地金属との密着性にも劣っている。

#### 【0008】

以上のような問題を解決するために、本発明者らは、特許文献9において、ある特定量の粒状の変性ポリオレフィン樹脂をポリエステル樹脂に分散させた樹脂フィルムを被覆したラミネート金属板を提案した。この樹脂フィルムは、飛躍的に高い加工性、優れた耐衝撃性とフレーバー性を有し、かつ加工後や加熱後の下地金属との密着性にも優れている。しかも、この樹脂フィルムでは、その樹脂構造が加工条件に関わらず安定的に得られるため、こうした高い性能が安定的に得られ、耐食性等などの特性も十分であること等が確認された。

40

#### 【0009】

このような優れた特性は、カルボン酸から誘導される官能基を特定量含有する粒状の変性ポリオレフィン樹脂がポリエステル樹脂中に分散している時に得られるが、これは、このような官能基組成の変性ポリオレフィン樹脂がポリエステル樹脂中に最も安定的に分散し、しかもその変性ポリオレフィン樹脂自体も機械的物性に優れているためである。

50

## 【0010】

特に、この樹脂フィルムにおいて加工性と耐衝撃性が両立する理由は、以下のように推察される。すなわち、厳しい加工や衝撃により樹脂に破壊力が働く時、ポリエステル樹脂内には亀裂が発生し、それが成長して破壊に至るが、適切な組成と大きさの粒状変性ポリオレフィン樹脂がポリエステル樹脂中に分散されていると、変性ポリオレフィン樹脂による応力緩和により亀裂の進展が抑制され、破壊を抑えることが可能となる。さらに、このような変性ポリオレフィン樹脂とポリエステル樹脂が接する周囲で、ポリエステル樹脂の塑性変形が促進され、破壊に至る応力集中を緩和し、樹脂が破壊しにくくなるという効果も期待される。

## 【0011】

しかし、このようなラミネート金属板を食缶等の容器に使用すると、容器から内容物を取り出す際に、内容物が容器内面に強固に付着し、内容物を取り出しにくいという問題が残った。この問題は、消費者の購買意欲を確保する上で極めて重要な問題であるにもかかわらず、従来の容器用ラミネート金属板では、内容物の取り出し易さの改善に対する検討は全くなされていなかった。そこで、本発明者らは、内容物取り出し性を確保すべく鋭意検討を重ねた結果、特許文献10に開示したように、ポリエステル樹脂中に特定のワックス(カルナウバワックス)を添加し、樹脂表面に存在させることで、脂肪分を多く含んだ内容物(付着性の乏しい内容物：肉・卵・炭水化物の混合物等)に対する取り出し性の改善に成功した。

【特許文献1】特開昭59-232852号公報

【特許文献2】特開平1-180336号公報

【特許文献3】特開平5-269920号公報

【特許文献4】特開平6-320669号公報

【特許文献5】特開平7-195617号公報

【特許文献6】特開平7-195618号公報

【特許文献7】特開平7-290643号公報

【特許文献8】特開平7-290644号公報

【特許文献9】特開2003-226762号公報

【特許文献10】特開2001-328204号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0012】

しかしながら、特許文献10に記載の技術では、付着性の強いツナやコンビーフなどのタンパク質や脂質の含有率が高い内容物に対しては、良好な取り出し性が得られなかった。これは、蛋白質が多く極性基を有するため、樹脂と容易に水素結合を生じてしまうこと、および樹脂表面に付着したタンパク質を起点として脂質の付着も増長させてしまうことによると考えられる。

## 【0013】

本発明は、このような問題を解決するためになされたもので、上述した加工性、耐衝撃性、耐食性、密着性、フレーバー性等に加え、高タンパク、高脂質な内容物の取り出し性に優れた金属板ラミネート用熱可塑性ポリエステル樹脂フィルムおよびそれをを用いたラミネート金属板を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

## 【0014】

本発明者らは、加工性、耐衝撃性、耐食性、密着性、およびフレーバー性に優れた粒状の変性ポリオレフィン樹脂をポリエステル樹脂中に分散させた樹脂フィルムについて、それらの特性を維持しつつ、高タンパク、高脂質な内容物の取り出し性を改善させることを検討した結果、容器として用いられたとき内容物と接する樹脂フィルム表面の水に対する界面自由エネルギーを30mN/m以上となるように制御することが有効であることを見出した。

10

20

30

40

50

## 【0015】

本発明は、このような知見に基づきなされたもので、カルボン酸から誘導される官能基がカルボン酸換算の質量比率で2~20質量%含有された粒子径が0.1~5 $\mu$ mの粒状のカルボン酸変性ポリオレフィン樹脂が質量比率で3~30質量%含有され、かつ表面の水に対する界面自由エネルギーが30mN/m以上である樹脂層(以下、樹脂層Aと呼ぶ)を少なくとも片面の表面に有することを特徴とする金属板ラミネート用熱可塑性ポリエステル樹脂フィルムを提供する。なお、フィルム中で樹脂層A以外の部分の樹脂は、樹脂層Aと同じ樹脂でもよいし、樹脂層Aの樹脂とは異なる熱可塑性ポリエステル樹脂でもよい。

## 【0016】

上記樹脂層Aの表面に疎水基が存在するようにすることが効果的であり、具体的には、樹脂層Aにイオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤のうちから選ばれた少なくとも1つを含有させたり、この樹脂層Aの表面を疎水性高分子で被覆したりすることが有効である。

10

## 【0017】

フィルムの厚さは5~50 $\mu$ mであることが好ましい。また、樹脂層Aの厚さも5~50 $\mu$ mであることが好ましい。

## 【0018】

本発明は、また、上記本発明の金属板ラミネート用熱可塑性ポリエステル樹脂フィルムが、上記樹脂層Aが表面となるように被覆されたラミネート金属板を提供する。

## 【発明の効果】

20

## 【0019】

本発明により、優れた加工性と耐衝撃性を有し、かつタンパク質や脂質の含有率が高い内容物が詰められる容器に好適な金属板ラミネート用熱可塑性ポリエステル樹脂フィルムおよびそれを用いたラミネート金属板を製造できるようになった。本発明のラミネート金属板は、絞り加工等を行う容器、特に食缶容器用として好適である。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0020】

本発明の金属板ラミネート用熱可塑性ポリエステル樹脂フィルムは、カルボン酸から誘導される官能基がカルボン酸換算の質量比率で2~20質量%含有された粒子径が0.1~5 $\mu$ mの粒状のカルボン酸変性ポリオレフィン樹脂が質量比率で3~30質量%含有され、かつ表面の水に対する界面自由エネルギーが30mN/m以上であるポリエステル樹脂層Aを少なくとも片面の表面に有する樹脂フィルムである。なお、上述したように、樹脂層A以外のフィルムの樹脂は、樹脂層Aと同じ樹脂あるいは樹脂層Aの樹脂とは異なる熱可塑性ポリエステル樹脂である。

30

## 【0021】

本発明の熱可塑性ポリエステル樹脂の成分は、酸成分として各種の芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸が、グリコール成分として各種の脂肪族ジオール、芳香族ジオールが任意に共重合されたものが用いられる。

## 【0022】

酸成分としては、具体的には、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、ジフェン酸、ジフェニルエーテルカルボン酸、5-スルホイソフタル酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、アジピン酸、シユウ酸、マロン酸、コハク酸、リンゴ酸、クエン酸、グルタル酸、ダイマー酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカジオン酸、trans-1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などが用いられる。特に、テレフタル酸および/またはイソフタル酸を主成分としたものが、機械的物性とフレーバー性等のバランスの点から好適である。

40

## 【0023】

グリコール成分としては、具体的には、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、ネオペンチルグリコー

50

ル、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、trans-1,4-シクロヘキサジメタノール、cis-1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノール類、p-キシレングリコール、ヒドロキノン、2,2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、水添ビスフェノールAなどが用いられる。特に、エチレングリコールおよび/または1,4-ブタンジオールを主成分としたものが、機械的物性とフレーバー性等のバランスの点から好適である。

#### 【0024】

すなわち、テレフタル酸とエチレングリコールが主成分のもの、および/またはテレフタル酸およびイソフタル酸とエチレングリコールが主成分のもの、および/またはテレフタル酸とエチレングリコールおよび1,4-ブタンジオールを主成分とするものが、混合樹脂状態での機械的物性とフレーバー性のバランスの点から特に適する。

10

#### 【0025】

熱可塑性ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレートおよび/またはイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートを主たる基本骨格としたポリエステル樹脂が好適である。ポリエチレンテレフタレートおよび/またはイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートを主たる基本骨格としたポリエステル樹脂とは、ポリエステル樹脂骨格中のエチレングリコールとテレフタル酸のみを構成単位とする部分および/またはエチレングリコールとテレフタル酸とイソフタル酸を構成単位とする部分の合計が90質量%以上を占めているもので、その他の部位で、酸成分が各種の芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸を任意に共重合しても良い。

20

#### 【0026】

本発明に使用するポリエステル樹脂は、ガラス転移温度(Tg)が50~120 であることが好ましい。より好ましくは60~100 である。ガラス転移温度が50 未満の場合は、ポリエステル樹脂の耐熱性が劣るため加工時の温度上昇で傷等が入りやすくなり、一方、ガラス転移温度が120 を超える場合には逆に加工性に劣ることがある。また、低温結晶化温度(Tc)については、通常130~210 、好ましくは140~200 であり、融点(Tm)は、通常210~265 、好ましくは220~260 である。低温結晶化温度が130 未満では、結晶化が起こりやすいためレトルト殺菌処理(120 程度の高温高湿処理のことで、以後「レトルト処理」と呼ぶ。)時等に結晶化が起こりフィルムにクラックが入ったり剥離が生じやすくなる。一方、低温結晶化温度が210 を超えるものはポリエステル樹脂の加工性、耐衝撃性等の機械的強度に劣ることがある。融点が210 未満では加工時の熱で樹脂が劣化し、クラックやピンホールの発生が起こりやすくなる。一方、融点が265 を超えるものは加工時の乾燥、印刷焼付等の加熱処理によって結晶化が進行し、やはりクラックやピンホールの発生が起こりやすくなる。上記ガラス転移温度、低温結晶化温度、結晶融解温度は、示差走査熱量計(DSC)を用いて、サンプル量10mg、昇温速度10 /分の条件で、昇温時の吸熱ピーク温度を測定した値である。

30

#### 【0027】

本発明では、ポリエステル樹脂を構成するジカルボン酸成分において、全テレフタル酸量と全イソフタル酸量の割合がモル比率で97:3~85:15が好ましい。本発明における混合樹脂においては、樹脂中の変性ポリオレフィンがポリエステル樹脂の結晶化を妨げ、加工や加熱等による密着性や耐食性の低下が起こりにくくなるため、変性ポリオレフィン樹脂を含有しない場合に比べて最適な比率はテレフタル酸リッチ側に広がり、イソフタル酸を全く含まないホモエチレンテレフタレート樹脂をポリエステル樹脂として使用することが可能である。さらに、イソフタル酸比率が3モル%共重合化されれば加工、加熱後の密着性が飛躍的に向上する。全テレフタル酸量と全イソフタル酸量の割合が85:15よりイソフタル酸が多くなると融点が低下し、加工時の耐熱性が劣る場合がある。また、特にレトルト処理を行う用途には、熱可塑性ポリエステル樹脂を構成する主たるモノマー成分において、ジカルボン酸がテレフタル酸であり、ジオール成分がエチレングリコールと1,4-ブタンジオールで、両者の割合(ジオール成分において、エチレングリコール量と1,4-ブタンジ

40

50

オール量の割合)がモル比率で20:80~80:20と規定したものが適当である。60:40~30:70の範囲が最も適当である。前記のようなポリオレフィン樹脂を含むポリエステル樹脂においては、樹脂中の変性ポリオレフィン樹脂がポリエステル樹脂の結晶化を妨げるために、特にレトルト処理において、ポリエステル樹脂の強度が不足し凝集破壊が起きやすくなるという問題があった。このような問題に対し、特に結晶化速度の速いポリブチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレートを所定の割合で混合することによりポリエステル樹脂の結晶化が速まり、レトルト処理においても凝集破壊が生じにくくなる。このような効果は、特に樹脂フィルムをラミネートした蓋材において、レトルト処理時に樹脂フィルム中に浸入した水蒸気が樹脂フィルムを凝集破壊して白濁させるという現象の防止において顕著で、前記組成のポリエステル樹脂を使用することによりそのような問題点が解決できる。ポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートの割合がモル比率で80:20よりポリエチレンテレフタレート量が多いと結晶化速度が十分に速まらず上述の効果は期待できない。一方、20:80よりポリブチレンテレフタレート量が多いと融点が低く耐熱性に劣る。

10

20

30

40

50

#### 【0028】

ポリエステル樹脂中に混合されるカルボン酸から誘導される官能基を有する変性ポリオレフィン樹脂は、耐衝撃性を向上させるとともに、加工性、耐熱性等その他の諸特性に悪影響を与えないようにするため、その粒子径が等価球換算計で $0.1\sim 5\mu\text{m}$ の粒子状態で存在させる必要がある。ここで、少なくとも全変性ポリオレフィン樹脂中の質量比率で30%以上のものが等価球換算径で $0.1\sim 5\mu\text{m}$ の粒子径を有していることが好ましい。変性ポリオレフィン樹脂をポリエステル樹脂中に分散させると、粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 以下の非常に細かい粒子から $5\mu\text{m}$ を超える大きな粒子まで幅広い粒子分布が生じるが、粒子径が $0.1\mu\text{m}$ 未満の粒子は混合樹脂の物性に何ら影響を及ぼさないし、粒子径が $5\mu\text{m}$ を超える粒子は混合樹脂の加工性等の物性を改善しない、あるいはむしろ低下させる。物性の低下を抑制するという観点からは、粒子径が $5\mu\text{m}$ を超える粒子の質量比率は1%以下にすることが好ましい。ここで、樹脂フィルム中に分散する変性ポリオレフィン樹脂の粒子径は、アルカリ性の水溶液で表層のポリエステル樹脂をエッチングして変性ポリオレフィン粒子を残し、その長径及び短径を一つ一つ測定し、粒子径(等価球換算)を算出し、その体積比率、1辺 $10\mu\text{m}$ 中のフィルム中の粒子数を求めた。

#### 【0029】

こうした変性ポリオレフィン樹脂の全樹脂中の質量比率は3~30質量%の範囲であることが必要である。変性ポリオレフィン樹脂の質量比率が3質量%未満では耐衝撃性が十分に向上せず、30質量%を超えると加工性や耐熱性等が低下する。

#### 【0030】

変性ポリオレフィン樹脂のガラス転移温度は $0$ 以下が望ましい。より好ましくは $-30$ 以下である。ガラス転移温度が $0$ を超えると耐衝撃性、特に低温の耐衝撃性に劣る。また、変性ポリオレフィン樹脂の室温でのヤング率が $250\text{MPa}$ 以下、破断伸びが $200\%$ 以上であることが望ましい。より望ましくはヤング率が $100\text{MPa}$ 以下、破断伸びが $500\%$ 以上である。変性ポリオレフィン樹脂の分子量は特に限定しないが、数平均分子量で $2\times 10^3$ 以上 $1\times 10^6$ 以下が好ましい。 $2\times 10^3$ 未満や $1\times 10^6$ を超えると機械的物性に劣り、耐衝撃性が低下したり、加工しにくくなる場合がある。

#### 【0031】

カルボン酸から誘導される官能基はカルボン酸換算の質量比率で2~20質量%、より好ましくは3~12質量%含有される必要がある。この含有量の範囲においてポリエステル樹脂との親和性やポリエステル樹脂中の分散性が最大に高まる。変性ポリオレフィン樹脂がポリエステル樹脂と強い親和性を持つほど衝撃時において異樹脂間の破壊に対する緩和効果が高まり、耐衝撃性が高くなる。また、加工時の変性ポリエステル粒同士の凝集が抑制され、加工条件による性能のばらつきが減少する。このような効果は、官能基のカルボン酸換算の質量比率が2質量%以上で得られ、20質量%を超えるとポリエステル樹脂との親和性が逆に低下し、耐衝撃性が劣る。

## 【0032】

本発明では、粒子径 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ の粒子状態で混合樹脂中に存在する変性ポリオレフィン樹脂の量が混合樹脂中の体積分率で $3\sim 25\text{vol.}\%$ の範囲にあることが好ましい。体積分率が $3\text{vol.}\%$ 未満では耐衝撃性が十分に向上せず、 $25\text{vol.}\%$ を超えると加工性等の性能を低下させる。さらに、混合樹脂中の体積 $1000\mu\text{m}^3$ 当りの粒子径 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ の粒子状態で存在する変性ポリオレフィン樹脂の数は $5\sim 10^5$ 個の範囲が好ましい。より好ましくは $50\sim 10^4$ 個である。5個未満では耐衝撃性が十分に向上せず、 $10^5$ 個を超えると加工性等の性能が低下する。

## 【0033】

本発明のフィルムの厚さは $5\sim 50\mu\text{m}$ であることが好ましい。より好ましくは $10\sim 30\mu\text{m}$ である。厚さが $5\mu\text{m}$ 以上になると耐衝撃性、加工性により優れるが、 $50\mu\text{m}$ を超えるとコストが上昇し、耐衝撃性や加工性の向上効果が飽和する。なお、樹脂層Aの厚さも $5\sim 50\mu\text{m}$ であることが好ましい。

## 【0034】

以下に、変性ポリオレフィン樹脂の製造方法を述べる。カルボン酸から誘導される官能基としては、カルボン酸基、カルボン酸エステル基、カルボン酸イオンの金属塩等があり、これらの官能基を含むモノマーをポリオレフィン樹脂中に共重合、グラフト重合、またはブロック重合することにより、カルボン酸変性ポリオレフィン樹脂が得られる。

## 【0035】

カルボン酸から誘導される官能基を含むモノマーとしては、具体的に、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、マレイン酸モノメチルエステル等の炭素数 $3\sim 8$ の不飽和カルボン酸、およびそれらの酸の全体または一部がナトリウム、カリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム等の $1\sim 2$ 価の金属陽イオンで中和された金属塩が挙げられる。この中和度は $20\sim 80\%$ が好ましく、 $30\sim 70\%$ がより好ましいが、このような中和度の変性ポリオレフィン樹脂から形成される組成物は溶融押出性に優れている。

## 【0036】

カルボン酸エステルとしては、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸 $n$ -プロピル、メタクリル酸 $n$ -プロピル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸イソブチル、アクリル酸 $n$ -ブチル、メタクリル酸 $n$ -ブチル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、マレイン酸モノメチルエステル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、酢酸ビニル、アクリルアミン、アクリルアミド等が挙げられる。

## 【0037】

これらのカルボン酸誘導官能基含有モノマーを、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、イソブテン、イソブチレン、ブタジエン、スチレン、アクリロニトリル等のカルボン酸誘導官能基非含有オレフィンモノマーと共重合させるか、ブロック重合またはグラフト重合させることにより、カルボン酸誘導官能基含有変性ポリオレフィン樹脂が得られる。この中でも、特にカルボン酸基がポリオレフィン樹脂中にグラフト重合または共重合されたものが高い性能を示す。このような変性ポリオレフィン樹脂としては、市販の樹脂も使用可能である。例えば、モディパーA(日本油脂(株)社製)、ニユクレル(三井デュポンポリケミカル(株)社製)、ボンダイン(住友化学工業(株)社製)、アドマー(三井化学(株)社製)、タフテック(旭化成(株)社製)等が挙げられる。

## 【0038】

また、それらのカルボン酸が一部金属塩で中和されたものも使用可能である。このような樹脂では、加工性がやや低下するが、より高い耐衝撃性が得られる。市販の樹脂としては、ハイミラン(三井デュポンポリケミカル(株)社製)等が挙げられる。さらに、カルボン酸変性ポリオレフィン樹脂をポリエステル樹脂中に溶融分散させる時に酸化亜鉛や水酸化カルシウム等を添加すると、変性ポリオレフィン樹脂中のカルボキシル基がそれらの金属イオンで中和され、カルボン酸が一部金属塩で中和されたカルボン酸変性ポリオレフィン

10

20

30

40

50

樹脂がポリエステル樹脂中に分散する構造のものが得られる。

【0039】

変性ポリオレフィン樹脂をポリエステル樹脂中に分散させることにより原料となる樹脂が得られる。分散の方法としては、例えば、2つの樹脂を溶融して混合し、1相になる温度に保った後に2相に分離する温度まで冷却して相分離を利用してポリエステル樹脂相中に変性ポリオレフィン樹脂相を分散させる方法や、2つの樹脂を共通の溶媒に溶解させた後溶媒を蒸発させる方法、あらかじめ1次粒径を $1\mu\text{m}$ 以下に微細化した変性ポリオレフィン樹脂をポリエステル樹脂中で凝集しない温度で溶融させて分散させる方法、あらかじめ1次粒径を $1\mu\text{m}$ 以下に微細化した変性ポリオレフィン樹脂とポリエステル樹脂構成モノマーを含む溶液中においてモノマーを重合させポリエステル樹脂を製造するとともに変性ポリオレフィン樹脂がポリエステル中に分散した状態にする方法、さらに2つの樹脂を溶融混合して機械的なせん断力で変性ポリオレフィン樹脂を微細化する方法等が挙げられる。

10

【0040】

混合、溶融する装置としては、タンブラーブレンダー、ヘンシェルミキサー、V形ブレンダーなどの混合装置や、1軸または2軸の押出機、ニーダー、バンバリーミキサーなどの溶融混合装置が使用できる。その際、混合装置の温度管理や温度変化等の温度制御を通常の混合方法に比べ厳しくしたり、混合時間を通常の混合時間に比べて例えば3~10倍程度長くしたり、混合時の機械的なせん断速度を通常の速度に比べて例えば2~5倍程度速くしたり、あるいはそれらを組み合わせて、例えばタンブラーブレンダーで機械的に混合した後に押出機で溶融混合することにより、熱可塑性ポリエステル樹脂中に粒子径が $0.1\sim 5\mu\text{m}$ の粒状の変性ポリオレフィン樹脂を分散させた混合樹脂が得られる。押出機で溶融混合することで得られた分散性の高い混合樹脂をフィルムに加工することで、より変性ポリオレフィン樹脂の粒径が揃った耐衝撃性等の性能に優れた樹脂フィルムが得られる。このような粒径が揃い、分散性の高い混合樹脂を押出し機で溶融してフィルムに加工することで、フィルムに加工しながら変性ポリオレフィン樹脂を分散させるよりも、はるかに粒状樹脂の粒径分布が狭まり、各種性能に優れたフィルムが得られる。

20

【0041】

滑り性、加工性、耐衝撃性等の向上に効果がある無機粒子としては、乾式法および湿式法で製造されたシリカ、多孔質シリカ、コロイド状シリカ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、スピネル、酸化鉄、リン酸カルシウム等が挙げられる。また、有機粒子あるいは有機高分子粒子としては、ポリスチレン粒子、架橋ポリスチレン粒子、スチレン-アクリル系架橋粒子、アクリル系架橋粒子、スチレン-メタクリル酸系樹脂架橋粒子、メタクリル酸樹脂系架橋粒子などのビニル樹脂系粒子や、シリコーン、ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフェニルエステル、フェノール樹脂等を構成成分とする有機高分子粒子が挙げられる。これら粒子の含有量は特に限定しないが、性能を最大限に発揮するためにはその粒子径を $0.01\sim 5\mu\text{m}$ の範囲にすることが好ましい。より好ましくは $0.1\sim 2.5\mu\text{m}$ の範囲にする。また、それらの粒径分布は鋭く、標準偏差で0.5以下が好ましい。さらに、粒子の形状は真球に近いものが望ましく、長径/短径の比が $1.0\sim 1.2$ であることが望ましい。

30

40

【0042】

過酷な加工に対応するため、樹脂フィルムの機械的物性としては、破断伸びが20%以上、好ましくは50%以上であり、破断強度が $20\text{N}/\text{mm}^2$ 以上であることが望ましい。ここで、樹脂フィルムの破断伸び、破断強度は、通常の引張試験機を用い、 $5\text{mm}\times 60\text{mm}$ の樹脂層をチャック間距離 $30\text{mm}$ にセットし、25 の一定温度下で引張速度 $20\text{mm}/\text{分}$ で引張試験を行い求めることができる。低温での引張特性は、0~5 の一定温度下で同様の引張試験を行うことにより求めることができる。試験のための樹脂サンプルは、樹脂フィルム、ラミネート金属板または加工後の容器いずれから採取しても良い。

【0043】

こうした樹脂フィルムは、通常のポリエステル樹脂に比べると、下地金属との密着性に

50

優れ、高い加工性、優れた耐衝撃性、通常使用するのに十分なフレーバー性を有している  
ので、金属板ラミネート用樹脂フィルムとして好適である。

【0044】

ポリエチレンテレフタレートおよび/またはイソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタ  
レートを主たる基本骨格としたポリエステル樹脂とは、ポリエステル樹脂骨格中のエチレ  
ングリコールとテレフタル酸のみを構成単位とする部分および/またはエチングリコー  
ルとテレフタル酸とイソフタル酸を構成単位とする部分の合計が90質量%以上を占めてい  
るもので、その他の部位で、酸成分が、各種の芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸  
を任意に共重合しても良い。

【0045】

上記のように、上層の混合樹脂層、すなわち樹脂層Aは柔軟で優れた性能を有している  
が、熱履歴や衝撃により樹脂層中に亀裂発生やその伝播が著しく耐食性等の性能が不十分  
な場合には、その下層に(すなわち、金属板側に)、例えば、1層以上のポリエステル樹脂  
等の熱可塑性樹脂を設けることが好ましい。また、高密着性が必要な場合、金属板に接す  
る下層にカルボン酸を含有する変性オレフィン樹脂を設けることが好ましい。

【0046】

この場合、混合樹脂層(上層)と熱可塑性樹脂層(下層)を合わせた複層の樹脂フィルムの  
合計の厚さは50 $\mu$ mの範囲であることが好ましい。より好ましくは10 $\sim$ 30 $\mu$ mである。厚  
さが5 $\mu$ m以上になると耐衝撃性、加工性に優れるが、50 $\mu$ mを超えると樹脂フィルムのコ  
ストが上昇し、耐衝撃性や加工性の向上効果が飽和する。

【0047】

さらに、下層樹脂層と上層樹脂層の厚さ比(下層)/(上層)=1/2 $\sim$ 1/15にすると、加工性  
、耐衝撃性等の機械的物性を著しく向上できる。この厚さ比を1/5 $\sim$ 1/10にすることがよ  
り好適である。上層がこれより厚いと機械的物性が非常に劣り、下層がこれより薄いと製  
造時に長手方向や幅方向で均一な厚さ比が得られず、性能にバラツキが生じる。

【0048】

例えば、下層にポリエステル樹脂を設ける場合、前記ポリエステル樹脂のガラス転移温  
度(Tg)は30 $\sim$ 100 $^{\circ}$ Cが好ましい。より好ましくは50 $\sim$ 80 $^{\circ}$ Cである。ガラス転移温度が30  
未満の場合は、ポリエステル樹脂の耐熱性が劣り加工時の温度上昇で傷等が入りやすくな  
り、100 $^{\circ}$ Cを超えると逆に加工性に劣る。また、低温結晶化温度(Tc)については、通常70  
 $\sim$ 210 $^{\circ}$ Cであるが、好ましくは80 $\sim$ 200 $^{\circ}$ Cであり、融点(Tm)は、通常210 $\sim$ 265 $^{\circ}$ Cであるが、  
好ましくは220 $\sim$ 260 $^{\circ}$ Cである。低温結晶化温度が70 $^{\circ}$ C未満では結晶化が起こりやすくなる  
ためレトルト処理時等に樹脂フィルムにクラックが入ったり、剥離が生じやすくなり、21  
0 $^{\circ}$ Cを超えるとポリエステル樹脂の機械的強度が劣る。融点が210 $^{\circ}$ C未満では加工時の熱で  
樹脂が劣化し、クラックやピンホールの発生が起こりやすくなり、265 $^{\circ}$ Cを超えると加工  
時の乾燥、印刷焼付等の加熱処理によって結晶化が進行し、クラックやピンホールが発生  
しやすくなる。なお、ガラス転移温度、低温結晶化温度、結晶融解温度は、上記した方法  
で測定した値である。

【0049】

上層樹脂層と、ポリエチレンテレフタレートおよび/またはイソフタル酸共重合ポリエ  
チレンテレフタレートを主たる基本骨格とした下層のポリエステル樹脂層を積層させた樹  
脂フィルムは、通常の複層樹脂の押し出し法により得ることができる。すなわち、2つの押  
出し機を用いて、異なる押し出し機に、上層の原料樹脂として、本発明である熱可塑性ポ  
リエステル樹脂中に粒子径が0.1 $\sim$ 5 $\mu$ mの粒状の変性ポリオレフィン樹脂をあらかじめ分散  
させた混合樹脂と、上層の原料樹脂として、ポリエチレンテレフタレートおよび/または  
イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレートを主たる基本骨格としたポリエステル樹  
脂をそれぞれ挿入し、溶融してフィードブロック法やマルチマニユールド法により1つ  
のTダイから積層状態で押し出し、冷却ロール等で冷却して複層樹脂フィルムとした後に金  
属板上にラミネートする方法で、あるいは直接金属板上に溶融樹脂を押し出した後に冷却ロ  
ールで挟み込んでラミネートする直接ラミネート法によりラミネート金属板が製造可能で

10

20

30

40

50

ある。Tダイの方式としては、複数の樹脂の熔融温度を詳細に制御できるマルチマニユールド法で製造するのが特に好ましい。

【0050】

ラミネート金属板を製造する方法については、ポリエステル樹脂の融点-70 ~ 融点+30の範囲に加熱した金属板に、樹脂フィルムを回転するロールを用いて押し付けてラミネートする方法が好ましい。ポリエステル樹脂の融点-70 未満では、金属板との密着力が十分でなく、ポリエステル樹脂の融点+30 を超えると樹脂フィルムがラミネートロールに融着してしまうためである。本発明の樹脂フィルムは、加工性や加熱後の密着性に優れるため、フィルムラミネートにおける製造条件の最適範囲が現行の樹脂の場合よりも大きく広がり、製造管理や品質管理における省力化や安定化が可能となる。

10

【0051】

ラミネートする樹脂フィルムについては、延伸配向した樹脂フィルム、無延伸の樹脂フィルム、いずれも使用可能である。特に、延伸樹脂フィルムを使用する場合は、前述したようにその配向度を熱ラミネート時の温度制御により目標の値に制御する必要がある。

【0052】

本発明の樹脂フィルムにより、従来のポリエステル樹脂では不可能であった押し出しラミネート法によるラミネート金属板が製造が可能になったのは、本発明の樹脂フィルムが実質無配向状態でも十分な性能が得られるためである。

【0053】

本発明の効果を妨げない範囲で、プライマー層を金属板との密着層として設けても良い。本発明のラミネート金属板は、樹脂層と金属板の1次密着性、加工後密着性とも優れたものであるが、より厳しい腐食環境、あるいはより優れた密着性が要求される環境下では、プライマー層を設けて、要求に応じた特性を付与できる。例えば、金属缶として使用する場合、より腐食性の強い内容物を充填すると、樹脂層を通して内容物が金属板との界面に侵入し、金属板を腐食させ、樹脂フィルムとの密着性を劣化させる可能性がある。このような場合、適切なプライマー層を設けることにより樹脂層の剥離を防止できる。

20

【0054】

本発明の金属板ラミネート用熱可塑性ポリエステル樹脂フィルムは、絞り加工やしごき加工によって製造されるツーピース金属缶の内面被覆樹脂フィルムに好適である。また、本発明の樹脂フィルムは、ツーピース缶の蓋部分、あるいはスリーピース缶の胴、蓋、底にも好適である。本発明の樹脂フィルムを被覆したラミネート金属板は、加工性、耐衝撃性、密着性に優れるので、材料の板厚減少が進み、過酷な加工を強いられる薄肉深絞り缶に対しても好適である。

30

【0055】

また、本発明の樹脂フィルムを被覆したラミネート金属板では、レトルト処理時に樹脂フィルムの白濁が起こらないので、樹脂フィルムの白濁防止の要求の強い缶蓋や缶底部、例えばツーピース缶の蓋部材、あるいはスリーピース缶の蓋部材、缶胴部材に好適である。

【0056】

次ぎに内容物の取り出し性について詳述する。上述した本発明のポリエステルを主成分とする樹脂フィルムでは、内容物の取り出し性を向上させるために、容器として用いられたとき内容物と接する樹脂フィルム表面の水に対する界面自由エネルギーを30mN/m以上にすることが必要である。これにより、ツナやコンビーフなどの内容物に対しても、優れた取り出し性が得られる。この現象の詳細なメカニズムは不明であるが、以下のように考えられる。すなわち、樹脂フィルム表面の水に対する界面自由エネルギーを30mN/m以上に制御することで、ツナなどのたんぱく質や脂質を多く含む内容物はもちろんのこと、他の内容物(魚肉、野菜など)についても、樹脂フィルムと内容物との界面に油膜を形成することができる。この油膜が、内容物由来のタンパク質や細胞の吸着を抑止するように働くため、樹脂フィルム表面への内容物付着を抑制するものと考えられる。油膜の形成能は、樹脂フィルム表面の水に対する界面自由エネルギーと相関するため、エネルギー値の増加に伴い、

40

50

取り出し性は良好となる。より優れた内容物取り出し性を得るためには、水に対する界面自由エネルギーを40mN/m以上とすることが好ましく、45mN/m以上であればより好ましい。

【0057】

本発明で規定する樹脂フィルム表面の水に対する界面自由エネルギーは、レトルト処理後も維持されていなければならない。内容物中のタンパク質は、レトルト処理で加熱され、熱変性する。熱変性したタンパク質は、その高次構造が崩れるため、未変性状態では分子鎖の内部に存在していた親水基や疎水基がその立体配置を変化させ、親水基はタンパク質の表面に多く分布することになる。このため、熱変性後のタンパク質は、ポリエステルを主成分とする樹脂フィルム表面に対し、より付着しやすくなる。よって、ポリエステルの主成分とする樹脂フィルム表面は、レトルト処理後も、内容物との界面に油膜を維持している必要がある。

10

【0058】

次に、ポリエステルの主成分とする樹脂フィルムの水に対する界面自由エネルギーを30mN/m以上にする方法としては、樹脂フィルム表面に、-CH基などの親油基を存在させることが好適である。そのための具体的な手段としては、1)プラズマ処理によって、親油基を樹脂フィルム表面に導入する技術、2)樹脂フィルム内へ、界面活性剤などを添加する技術、3)樹脂フィルム表面を、親油性ポリマー等でコーティングする技術、などが挙げられる。

【0059】

1)の技術としては、例えば、電子密度が比較的低い( $10^{-2}$  ~ 10mmHg)低圧ガス下でおこるグロー放電プラズマ(低温プラズマ)処理が挙げられる。活性粒子のエネルギーが高く、寿命も長いことから、ポリエステル樹脂フィルムの性質を損なわずに、表面とその近傍の深さ数1000の表面層のみを変化させることができる。水に対する界面自由エネルギーは、雰囲気中のガス成分を変えることにより調整できる。4フッ化メタン雰囲気中でプラズマ処理を行なうことで、樹脂フィルム表面の水に対する界面自由エネルギーを30mN/m以上に制御できる。

20

【0060】

2)の技術としては、親水基と疎水基をもつ界面活性剤を樹脂フィルム中に添加する方法が挙げられる。これが表面に拡散し、親油基を空気の方に向けて配列する。その結果、表面が親油化され、水に対する界面自由エネルギーを制御できる。界面活性剤としては、イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤のうちから選ばれた少なくとも1つを含むことが望ましい。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、グリセリン脂肪酸エステル系、ソルビタン脂肪酸エステル系、プロピレングリコール脂肪酸エステル系、非イオン性オルガノシリコン界面活性剤などの利用が好適である。また、非極性グループを主鎖・側鎖に有するポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリスチレンなどの適用も好適である。

30

【0061】

3)の技術としては、非極性もしくは極性の小さい高分子などをコーティングする方法が挙げられる。例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素樹脂またはケイ素樹脂などを好適に使用することができるが、樹脂フィルム表面との強固な密着性と容器加工に追従する加工性が求められる。

40

【0062】

上記1)~3)の技術の中から、容器用ラミネート金属板に要求される各種特性および工業性(生産性や経済性)などを考慮して、最適な技術を選択する。2)の技術は、例えば、ポリエステル樹脂中に特定の添加剤を微量に導入することで達成されるため、低コストで生産性を阻害する可能性が小さく、また性能面においてもポリエステル樹脂とほぼ同等のレベルを確保することが容易であるため、好適である。

【0063】

さらに、本発明であるポリエステルの主成分とする樹脂フィルムに着色顔料を添加することで、下地の金属板を隠蔽し、樹脂独自の多様な色調を付与できる。また、隠蔽性を完

50

全とせず下地の金属光沢を利用した光輝色の付与も可能であり、優れた意匠性を与えることができる。樹脂フィルム表面への印刷と異なり、樹脂内に直接顔料を添加して着色しているため、容器加工工程においても色調が脱落する問題もなく、良好な外観を保持できる。

#### 【0064】

添加する顔料としては、容器加工後に優れた意匠性を発揮するという観点から、二酸化チタンなどの無機系顔料や有機系顔料が使用できる。これらは着色力が強く、展延性にも富むため、容器加工後も良好な意匠性が確保されるので好適である。特に、本発明である容器として用いられるとき内容物と接する側に来る樹脂フィルムには、二酸化チタンが望ましい。容器開封後、内容物の色が映えると共に、清潔感を付与できるためである。なお、これら顔料は、着色力や展延性に富み、FDAに認可された安全衛生物質であるため、より好ましい。

10

#### 【0065】

本発明である樹脂フィルムが2層以上の複層構造である場合、顔料はそのうちの少なくとも1つの層に添加されていればよい。

#### 【0066】

なお、顔料の添加量については特に規定しないが、一般的に、樹脂フィルムに対して質量比で30%以上含有させると、隠蔽性については飽和するとともに経済的にも不利となるので、30%未満とする。ここで、顔料の添加量は、顔料を添加した樹脂層(下層に添加した場合は下層)に対する割合である。

20

#### 【0067】

次に、本発明の樹脂フィルムを金属板にラミネートしてラミネート金属板を製造する方法について説明する。前述のように、押出した樹脂を直接金属板にラミネートする製造法を適用できるが、一般にはラミネート装置により製造される。本発明では、例えば、金属板をフィルムの融点を超える温度に加熱し、その両面に樹脂フィルムを圧着ロール(以後、ラミネートロールと称す)を用いて接触させ熱融着させる方法を用いることができる。

#### 【0068】

金属板としては、缶用材料として広く使用されているアルミニウム板や軟鋼板等を用いることができ、特に下層に金属クロム、上層にクロム水酸化物からなる2層皮膜を形成させた表面処理鋼板(いわゆるTFS)等が最適である。TFSの金属クロム層、クロム水酸化物層の付着量についても、特に限定しないが、加工後の密着性や耐食性の観点から、いずれもCr換算で、金属クロム層は70~200mg/m<sup>2</sup>、クロム水酸化物層は10~30mg/m<sup>2</sup>とすることが望ましい。

30

#### 【0069】

本発明であるラミネート金属板の製造方法では、樹脂をフィルムに成形して金属板に樹脂層Aが表面となるように被覆することを原則としているが、樹脂層の規定が本発明の範囲内であれば、樹脂フィルムに成形せずに、樹脂を溶融し、金属板表面に樹脂層Aが表面となるように被覆する溶融押しラミネーション法を適用することも可能である。

#### 【実施例1】

#### 【0070】

厚さ0.18mm、幅977mmの冷延鋼板を脱脂、酸洗後、CrO<sub>3</sub>、F<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を含むクロムめっき浴でクロムめっきを行い、中間リンス後、CrO<sub>3</sub>、F<sup>-</sup>を含む化成処理液で電解してクロムめっき鋼板(TFS)を製造した。その際、電解条件(電流密度、電気量等)を調整して金属クロム付着量とクロム水酸化物付着量を、Cr換算でそれぞれ120mg/m<sup>2</sup>、15mg/m<sup>2</sup>に調整した。次いで、図1に示す金属帯のラミネート装置を用い、上記のクロムめっき鋼板1を金属帯加熱装置2で加熱し、ラミネートロール3で、クロムめっき鋼帯1の一方の面に、容器として用いられたとき内容物と接する側に来る樹脂フィルム4aとして、また、他方の面に、容器として用いられたとき容器外面側に来る樹脂フィルム4bとして、表1に示す各種樹脂フィルムをラミネート(熱融着)し、ラミネート金属板(発明例1~15、比較例1~3)を製造した。

40

50

## 【0071】

発明例1~15でラミネートされた樹脂フィルムは単層構造であり、種々の添加剤が導入されている。発明例13の樹脂フィルムには、シリコンアクリレート系グラフトポリマーが、発明例45については、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)が、発明例67については、ポリメチルペンテン(TPX)が添加されている。なお、その添加量を変えて水に対する界面自由エネルギーが調整されている。発明例8~9では、樹脂フィルム表面に、プラズマ装置内に4フッ化メタンガスを充填し、高周波電力を印加して低温プラズマが照射されている。発明例10~15では、樹脂フィルム表面が疎水性高分子で被覆されている。すなわち、発明例1011ではポリテトラフルオロエチレンで、発明例1213ではテトラメチルジシロキサンで、発明例1415ではヘキサメチルジシロキサンで、樹脂フィルム表面が被覆され

10

## 【0072】

一方、比較例1~3も単層構造であるが、比較例1では、樹脂フィルム表面がコロナ放電処理されている。比較例2~3では、ポリエステル樹脂フィルムは何の処理も受けていない。

## 【0073】

こうした各ラミネート金属板に被覆された樹脂フィルムの水に対する界面自由エネルギー、内容物取り出し性、および加工性について、下記の方法により調査した。

## 【0074】

## (1)水に対する界面自由エネルギー

ラミネート金属板の表面に液体を滴下したときの接触角を $\theta$ 、ラミネート金属板の界面自由エネルギーの分散力成分を $\gamma^d$ 、極性力成分を $\gamma^h$ 、液体の界面自由エネルギーを $\gamma_l$ 、その分散力成分を $\gamma_l^d$ 、その極性力成分 $\gamma_l^h$ とすると、これらは次の関係式を満足する。

20

$$\gamma_l \times (1 + \cos \theta) / 2 \times (\gamma_l^h)^{1/2} = (\gamma^d)^{1/2} \times (\gamma_l^d)^{1/2} / (\gamma_l^h)^{1/2} + (\gamma^h)^{1/2}$$

そこで、界面自由エネルギーが既知( $\gamma_l$ 、 $\gamma_l^h$ 、 $\gamma_l^d$ が既知)の5つの液体(水、グリセロール、ホルムアミド、エチエングリコール、ジメチルグリコール)を使用し、接触角計(協和界面科学(株)製CA-D型)を用いて、レトルト処理(130℃、90分間)前後の、水の樹脂フィルム表面に対する静的接触角 $\theta$ を求め(湿度:55~65%、温度20℃)、上記の関係式に代入して、最小二乗法で $\gamma^d$ 、 $\gamma^h$ および $\gamma$ を求める。

30

## 【0075】

次いで、水の界面自由エネルギーを $\gamma_w$ 、 $\gamma_w^h$ 、 $\gamma_w^d$ とすると、樹脂フィルム表面における水に対する界面自由エネルギー $\gamma_w$ は、次の関係式により求められる。

$$\gamma_w = \gamma + \gamma_w - 2 \times (\gamma^d \times \gamma_w^d) - 2 \times (\gamma^h \times \gamma_w^h)$$

## (2)内容物取り出し性

ラミネート金属板からブランク径:100mmの円板を打ち抜き、絞り加工機を用いて絞り比(加工前径/加工後径):1.88でカップを作製した。次いで、コンビーフ用の塩漬け肉をカップ内に充填し、蓋を巻き締めた後、レトルト処理(130℃、90分間)を行なった。その後、蓋を取り外し、カップを逆さまにして内容物を取り出した時に、カップ内側に残存する内容物の程度を観察し、以下の評価を行った。

40

○:カップを逆さまにしただけで(手で振ることなく)内容物が取り出せ、取り出し後のカップ内面には付着物がない。

△:カップを逆さまにしただけではカップ内側に内容物が残存するが、手で2、3回振るとカップ内面に付着物がなくなる。

×:手で2、3回振っても内容物の取り出しが困難。

## 【0076】

## (3)加工性

ラミネート金属板にワックス塗布後、直径179mmの円板を打ち抜き、絞り比1.80で浅絞り缶を作製した。次いで、この絞り缶に対し、絞り比:2.20で再絞り加工を行い、常法に

50

よりドーミング加工を行った後、トリミングし、ネックイン-フランジ加工を施して深絞り缶を作製した。このようにして得た深絞り缶のネックイン部に着目し、樹脂フィルムの損傷程度を目視観察して、以下の評価を行った。

:加工後の樹脂フィルムに損傷が認められない。

:加工可能であるが、部分的に樹脂フィルムに損傷が認められる。

×:缶が破損し、加工が不可能。

【0077】

結果を表1に示す。発明例1~15のラミネート金属板に被覆された樹脂フィルムは、いずれも水に対する界面自由エネルギーが30mN/m以上であり、内容物取り出し性に優れ、フィルムの損傷がなく、加工性も良好である。これに対し、比較例1~3の樹脂フィルムは、い

10

【0078】

【表 1】

	樹脂種	樹脂厚さ ( $\mu\text{m}$ )	ポリオレフィン樹脂				疎水化処理方法	評価		
			樹脂種	カルボン酸誘導 官能基の 質量比率(%)	Tg ( $^{\circ}\text{C}$ )	全樹脂中 の配合量 (質量%)		界面自由 エネルギー ( $\text{mN/m}$ )	内容物 取り出し性	加工性
発明例1	PET(I12)	15	EM4	7	<-30	15	シリコーンアクリレート系 グラフトポリマー添加	41	○	○
発明例2	PET(I12)	16	EM4	11	<-30	15	シリコーンアクリレート系 グラフトポリマー添加	45	○	○
発明例3	PET(I12)	29	EM4	18	<-30	15	シリコーンアクリレート系 グラフトポリマー添加	43	○	○
発明例4	PET(I12)	12	EM4	8	<-30	15	PTFE	44	○	○
発明例5	PET(I12)	25	EM4	12	<-30	15	PTFE	46	○	○
発明例6	PET(I12)	30	EM4	10	<-30	15	ポリメチルペンテン(TPX)	44	○	○
発明例7	PET(I12)	15	EM4	11	<-30	15	ポリメチルペンテン(TPX)	45	○	○
発明例8	PET(I12)	15	EM4	10	<-30	15	低温プロゾマ処理	37	○	○
発明例9	PET(I12)	25	EM4	8	<-30	15	低温プロゾマ処理	36	○	○
発明例10	PET(I12)	20	EM4	12	<-30	15	ポリテトラフルオロエチレ ン	42	○	○
発明例11	PET(I12)	15	EM4	10	<-30	15	ポリテトラフルオロエチレ ン	43	○	○
発明例12	PET(I12)	35	EM4	9	<-30	15	テトラメチルジシロキサン	45	○	○
発明例13	PET(I12)	15	EM4	8	<-30	15	テトラメチルジシロキサン	51	○	○
発明例14	PET(I12)	25	EM4	10	<-30	15	ヘキサメチルジシロキサン	49	○	○
発明例15	PET(I12)	18	EM4	9	<-30	15	ヘキサメチルジシロキサン	45	○	○
比較例1	PET(I12)	15	EM4	9	<-30	15	コロナ放電	26	X	○
比較例2	PET(I12)	25	EM4	9	<-30	15	無処理	25	X	○
比較例3	PET(I12)	4.5	EM4	9	<-30	15	無処理	25	X	X

(注) 樹脂種 PET-I (12) : テレフタル酸とインフタル酸の比率が88 : 12エチレンフタレート-エチレンインフタレート共重合樹脂  
樹脂種 EM4 : エチレン-メタククリル酸共重合体

## 【実施例 2】

## 【0079】

実施例1と同様なTFSを用い、実施例1と同様な方法で、表2に示す各種樹脂フィルムをラミネートし、ラミネート金属板(発明例1~13、比較例1~4)を製造した。

## 【0080】

発明例1~12でラミネートされた樹脂フィルムは、ポリエステル樹脂の2層構造となって

おり、上層にのみ添加剤が導入されている。添加剤としては、発明例12では、シリコンアクリレート系グラフトポリマーが、発明例3~4では、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)が、発明例56については、ポリメチルペンテン(TPX)が添加されている。なお、その添加量を変えて水に対する界面自由エネルギーが調整されている。発明例7~8では、樹脂フィルム表面に、プラズマ装置内に4フッ化メタンガスを充填し、高周波電力を印加して低温プラズマが照射されている。発明例9~13では、樹脂フィルム表面が疎水性高分子で被覆されている。すなわち、発明例910ではポリテトラフルオロエチレンで、発明例1112ではテトラメチルジシロキサンで、発明例13ではヘキサメチルジシロキサンで、樹脂フィルム表面が被覆されている。

【0081】

一方、比較例1~4でラミネートされた樹脂フィルムも、ポリエステル樹脂の2層構造となっているが、比較例1では、樹脂フィルムに脂肪酸エステルが添加されている。比較例2では、樹脂フィルム表面がコロナ放電処理されている。比較例3~4では、ポリエステル樹脂フィルムは何の処理も受けていない。

【0082】

こうした各ラミネート金属板に被覆された樹脂フィルムの水に対する界面自由エネルギー、内容物取り出し性、および加工性について、実施例1と同様な方法により調査した。

【0083】

結果を表2に示す。発明例1~13のラミネート金属板に被覆された樹脂フィルムは、いずれも水に対する界面自由エネルギーが30mN/m以上であり、内容物取り出し性に優れ、フィルムの損傷がなく、加工性も良好である。これに対し、比較例1~3の樹脂フィルムは、いずれも水に対する界面自由エネルギーが30mN/m未満で、内容物取り出し性、加工性のいずれかの特性に劣っている。

【0084】

10

20

【表 2】

	下層										上層				評価		
	全樹脂フィルム厚さ(μm)	樹脂種	ポリオレフィン樹脂			膜厚(μm)	樹脂種	膜厚(μm)	疎水化処理方法	界面自由エネルギー(mN/m)	内容物取り出し性	加工性					
			樹脂種	カルボン酸誘導官能基の質量比率(%)	Tg(°C)								全樹脂中の配合量の(質量%)				
発明例1	16	PET(112)	EM4	9	<30	15	PET	4	44	○	○						
発明例2	20	PET(112)	EM4	11	<30	15	PET	5	47	○	○						
発明例3	29	PET(112)	EM4	12	<30	15	PET	8	41	○	○						
発明例4	15	PET(112)	EM4	11	<30	15	PET	3	39	○	○						
発明例5	30	PET(112)	EM4	8	<30	15	PET	5	50	○	○						
発明例6	13	PET(112)	EM4	10	<30	15	PET	2	39	○	○						
発明例7	21	PET(112)	EM4	10	<30	15	PET	5	51	○	○						
発明例8	23	PET(112)	EM4	11	<30	15	PET	3	40	○	○						
発明例9	24	PET(112)	EM4	13	<30	15	PET	4	46	○	○						
発明例10	18	PET(112)	EM4	9	<30	15	PET	3	51	○	○						
発明例11	18	PET(112)	EM4	8	<30	15	PET	5	49	○	○						
発明例12	20	PET(112)	EM4	11	<30	15	PET	4	50	○	○						
発明例13	26	PET(112)	EM4	11	<30	15	PET	5	53	○	○						
比較例1	20	PET(112)	EM4	12	<30	15	PET	5	26	△	○						
比較例2	15	PET(112)	EM4	10	<30	15	PET	3	25	X	○						
比較例3	17	PET(112)	EM4	11	<30	15	PET	2	25	X	○						
比較例4	4.8	PET(112)	EM4	11	<30	15	PET	1.3	25	X	X						

(注) 樹脂種 PET-I (12) : テレフタル酸とイソフタル酸の比率が88 : 12エチレンテレフタレート-エチレンイソフタレート共重合樹脂  
樹脂種 EM4 : エチレン-メタクリル酸共重合体

【図面の簡単な説明】

【 0 0 8 5 】

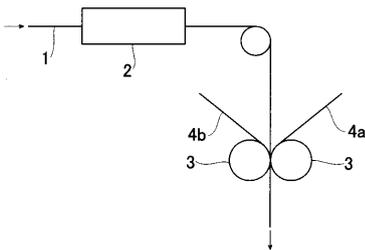
【 図 1 】 金属板のラミネート装置の模式図である。

【 符号の説明 】

【 0 0 8 6 】

- 1 金属板(クロムめっき鋼板)
- 2 金属帯加熱装置
- 3 ラミネートロール
- 4a、4b 樹脂フィルム

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 大島 安秀

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社内

(72)発明者 山中 洋一郎

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社内

(72)発明者 久保 啓

東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 JFEスチール株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AB01C AK41B AK70A BA02 BA03 BA10A BA10C CA18A DA01 DA03

DE01A GB18 GB23 JB01 JB02 JB06A JL01 JL02 YY00A