(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3876459号

(P3876459)

(45)発行日　平成19年1月31日(2007.1.31)　(24)登録日　平成18年11月10日(2006.11.10)

(51)Int.Cl.		F I		
B32B 27/36	(2006.01)	B32B	27/36	
B32B 15/09	(2006.01)	B32B	15/08	104A
B65D 65/40	(2006.01)	B65D	65/40	E
C08G 63/185	(2006.01)	C08G	63/185	
B29K 67/00	(2006.01)	B29K	67:00	

請求項の数 1　(全 13 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-206056
(22)出願日　平成8年8月5日(1996.8.5)
(65)公開番号　特開平10-44354
(43)公開日　平成10年2月17日(1998.2.17)
審査請求日　平成15年8月4日(2003.8.4)

(73)特許権者　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
(74)代理人　100080791
弁理士　高島　一
(72)発明者　鈴木　慎司
滋賀県大津市堅田２丁目１番１号　東洋紡績株式会社総合研究所内
(72)発明者　小長谷　重次
滋賀県大津市堅田２丁目１番１号　東洋紡績株式会社総合研究所内
(72)発明者　武川　善紀
滋賀県大津市堅田２丁目１番１号　東洋紡績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリエステル系フィルム、ラミネート金属板、その製造方法および金属容器

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（Ａ）層と、（Ａ）層の少なくとも片面に積層された（Ｂ）層とを含有するポリエステル系フィルムであって、

（Ａ）層は、少なくとも１種のポリエステルからなり、かつ（Ａ）層を構成する全ポリエステルについて、全ジカルボン酸成分のうち、７５～９７モル％がテレフタル酸、３～１２モル％がナフタレンジカルボン酸であり、全グリコール成分のうち７５モル％以上がエチレングリコールであり、

（Ｂ）層は、少なくとも１種のポリエステルからなり、かつ（Ｂ）層を構成する全ポリエステルについて、全ジカルボン酸成分のうち、７５～９５モル％がテレフタル酸、５～２５モル％がイソフタル酸であり、全グリコール成分のうち７５モル％以上がエチレングリコールであることを特徴とするポリエステル系フィルム。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属材料に使用されるラミネート用ポリエステル系フィルムに関する。詳しくは、落下、特に硬化性樹脂層を焼き付け塗装した後に落下させても、ラミネートされたフィルムに亀裂が入りにくい金属容器に用いるラミネート用ポリエステル系フィルムに関する。

【０００２】

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】
一般に金属缶は、その少なくとも内面に、防食の目的で熱硬化性樹脂塗料が塗布されている。この塗装は、製缶後にスプレー塗装法等で一缶毎に行われるために能率が悪く、また塗料を高温で焼き付けるために多大なエネルギーが必要である。さらに、有機溶剤の飛散による環境悪化の問題もある。
【０００３】
近年、このような欠点を解消するため、缶を成形する以前に金属板に予め塗料をコーティングしておく技術（プレコート技術）やフィルムをラミネートしておく技術（プレラミネート技術）が開発されつつある。しかし、これらコートやラミネートされた有機樹脂層は、製缶工程において過酷な変形や熱履歴を受けるため、製缶後に欠陥が生じやすい。そのため、十分な耐食性を発揮させるのが困難である。
【０００４】
プレラミネート技術においては、衛生性や保香性の点からポリエチレンテレフタレートを中心としたポリエステル系のフィルムが用いられている。ここで使用されるポリエステル系フィルムは、予め延伸配向されていると、製缶時の変形に追従できず、フィルムに亀裂が入って耐食性が悪化し、それと共に缶の外観も悪いものとなる。これに対して、非晶質無配向であると、該フィルムは製缶時の変形に追従しやすいため製缶後も亀裂ができず、良好な耐食性が得られるが、耐衝撃性が悪く、缶を落下させると亀裂が入りやすく、耐食性を維持できない。特に、熱履歴による脆化が著しく、印刷し、さらに熱硬化性塗料を焼き付けた後や、高温殺菌処理（レトルト処理等）した後の缶は、ラミネートフィルムが脆化している。そのため、衝撃が加わると、容易にフィルムに亀裂が生じる。
【０００５】
そこで、ポリエステル系フィルムの面配向度や結晶化度を低めにコントロールする方法が検討されている。しかし低面配向フィルムであっても、大きな変形を伴う製缶加工を行うと、フィルムに亀裂が発生してしまう。この他に、フィルムを多層化し衝撃を吸収する方法やポリエステル樹脂を改質する方法等も開発されてきたが、未だ上記問題を解決するには至っていない。
【０００６】
本発明の目的は、金属板に積層されたフィルム層が非晶質無配向の状態であっても、耐衝撃性に優れ、特に焼き付け塗装等の熱処理後もフィルムの脆化がなく缶を落下しても亀裂なく良好な耐衝撃性を有し、かつ製缶時の変形に追従することができて製缶後にフィルムに亀裂が入らないような金属容器に用いるラミネート用フィルムを提供することにある。
【０００７】
【課題を解決するための手段】
本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を行った結果、ナフタレンジカルボン酸由来の構成単位を特定量有するポリエステル層と、イソフタル酸由来の構成単位を特定量有するポリエステル層との積層体をラミネートした金属板を用いてなる金属容器が、製缶時の変形に追従することができて製缶後のフィルムの亀裂が少なく、かつ特に焼き付け塗装等の熱処理後に落下させてもフィルムに亀裂が少なく耐衝撃性に優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。
【０００８】
すなわち本発明は、以下の通りである。
(1) （Ａ）層と、（Ａ）層の少なくとも片面に積層された（Ｂ）層とを含有するポリエステル系フィルムであって、
（Ａ）層は、少なくとも１種のポリエステルからなり、かつ（Ａ）層を構成する全ポリエステルについて、全ジカルボン酸成分のうち、７５～９７モル％がテレフタル酸、３～１２モル％がナフタレンジカルボン酸であり、全グリコール成分のうち７５モル％以上がエチレングリコールであり、
（Ｂ）層は、少なくとも１種のポリエステルからなり、かつ（Ｂ）層を構成する全ポリエステルについて、全ジカルボン酸成分のうち、７５～９５モル％がテレフタル酸、５～２

５モル％がイソフタル酸であり、全グリコール成分のうち７５モル％以上がエチレングリコールであることを特徴とするポリエステル系フィルムである。

【００１２】

【発明の実施の形態】

本発明のポリエステル系フィルムは、（Ａ）層と、（Ａ）層の少なくとも片面に積層された（Ｂ）層とを含有するポリエステル系フィルムであり、金属板にラミネートされない（Ａ）層中にナフタレンジカルボン由来の構成単位が特定量あるため、耐衝撃性が良好である。このポリエステル系フィルムが（Ａ）層のみの場合、これを用いたラミネート金属板の製缶後の接着性に劣るため、熱硬化性樹脂の焼き付け工程等の熱処理を行うと、缶側面のトリム部でフィルムの剥離が観測される。この剥離を防止するために製缶後でも接着性が良好となるように（Ｂ）層を設けた。（Ｂ）層中にイソフタル由来の構成単位が特定量あるため、金属板との接着性が良好となる。

【００１３】

（Ａ）層は、少なくとも１種のポリエステルからなり、かつ（Ａ）層を構成する全ポリエステルについて、全ジカルボン酸成分のうち、７５～９７モル％がテレフタル酸、３～１２モル％がナフタレンジカルボン酸であり、全グリコール成分のうち７５モル％以上がエチレングリコールである。

【００１４】

ナフタレンジカルボン酸としては、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等が挙げられ、２，６－ナフタレンジカルボン酸が経済的に入手しやすい点から好ましい。

【００１５】

（Ａ）層を構成する全ポリエステルについて、全ジカルボン酸成分中のテレフタル酸が７５モル％未満の場合、（Ａ）層を構成するポリエステルの融点が下がり、得られるポリエステル系フィルムをラミネートした金属板を製缶した金属容器の熱硬化性樹脂の焼き付け塗装等の熱処理に対する耐熱性が悪い。逆に９７モル％を超える場合、製缶加工時のフィルムの追従性が悪い。全ジカルボン酸成分中のテレフタル酸は、好ましくは８５～９５モル％、より好ましくは９２～９５モル％である。

【００１６】

また、（Ａ）層を構成する全ポリエステルについて、全ジカルボン酸成分中のナフタレンジカルボン酸が３モル％未満の場合、得られるポリエステル系フィルムの耐衝撃性が悪く、従ってこのようなフィルムをラミネートした金属板を製缶して得た金属容器を落下させるとフィルムに亀裂が入る。逆に、１２モル％を超える場合、経済的でなく、また得られるポリエステル系フィルムを、金属板への積層の際に前もって２軸延伸した時の製膜性が悪く、さらに（Ａ）層のガラス転移温度が上がるため、製缶加工温度が低いと製缶加工時のフィルムの追従性が悪い。全ジカルボン酸成分中のナフタレンジカルボン酸は、好ましくは５～１０モル％、より好ましくは５～８モル％である。

【００１７】

さらに、（Ａ）層を構成する全ポリエステルについて、全グリコール成分中のエチレングリコールが７５モル％未満の場合、（Ａ）層を構成するポリエステルの融点が下がり、得られるポリエステル系フィルムをラミネートした金属板を製缶した金属容器の熱硬化性樹脂の焼き付け塗装等の熱処理に対する耐熱性が悪い。全グリコール成分中のエチレングリコールは、好ましくは９０モル％以上、より好ましくは９５モル％以上である。

【００１８】

（Ａ）層を構成する少なくとも１種のポリエステルには、その他のジカルボン酸成分、その他のグリコール成分、オキシカルボン酸、トリカルボン酸を、後述するポリエステル系フィルムの特性を損なわない範囲でさらに含有させてもよい。その他のジカルボン酸としては、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、ダイマー酸、インダンジカルボン酸、イソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、スルホイソフタル酸金属塩等が挙げられる。その他のグリコール成分としては、プロパンジオール、ブタンジオール、

ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、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、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。オキシカルボン酸成分としては、オキシ安息香酸等が挙げられる。トリカルボン酸成分としてはトリメリット酸、トリメチロールプロパン等が挙げられる。

【００１９】

（Ａ）層は、１種のポリエステル、即ちテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、エチレングリコールからなるポリエステルからなるものであってもよく、また、２種以上のポリエステルのブレンド物、例えばポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）とポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）とのブレンド物、であってもよいが、各成分の含有量は上記の範囲であることが必要である。

【００２０】

（Ａ）層を構成するポリエステルは、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸およびエチレングリコールを用い、自体既知の方法により製造される。例えば、エステル交換法や直接重合法で、溶融下に縮重合することにより得ることができる。

【００２１】

ナフタレンジカルボン酸の配合は、テレフタル酸とエチレングリコールの重合初期や重合途中でもよく、また（Ａ）層が２種以上のポリエステルからなる場合には、ナフタレンジカルボン酸を成分とするポリエステルを他のポリエステルとの溶融押出し時に配合してもよい。

【００２２】

また、（Ａ）層を構成するポリエステルの融点は好ましくは２００～２５０℃であり、より好ましくは２１０～２３５℃である。ここで（Ａ）層を構成するポリエステルの融点とは、（Ａ）層を構成するポリエステルが２種以上の場合には、それらのブレンド物の融点をいう。得られるポリエステル系フィルムを金属板に融着したり、溶融したりする際の作業性や省エネルギーの点から２５０℃以下であることが好ましく、かつ得られるポリエステル系フィルムをラミネートした金属板を製缶した金属容器を熱硬化性樹脂の焼き付け塗装するなどの熱処理に対する耐熱性や、得られるポリエステル系フィルムを２軸延伸した時の製膜性が良好となる点から２００℃以上であることが好ましい。

【００２３】

本発明において融点は、示差走査型熱量計（ＤＳＣ）を用い、サンプル量１０ｍｇ、昇温速度２０℃／分で測定した。上記ポリエステルの融点は、主にテレフタル酸とエチレングリコールの配合量によって調整される。

【００２４】

また、（Ａ）層を構成するポリエステルの還元粘度は、好ましくは０．４０～１．０ｄｌ／ｇ、より好ましくは０．５～０．８ｄｌ／ｇである。ここで（Ａ）層を構成するポリエステルの還元粘度とは、（Ａ）層を構成するポリエステルが２種以上の場合には、それらのブレンド物の還元粘度をいう。還元粘度が０．４０ｄｌ／ｇ未満であると、得られるポリエステル系フィルムから製造した金属容器の耐衝撃性が不足しやすくなる傾向がある。還元粘度が１．０ｄｌ／ｇを超えると、原料の重合、フィルムの製膜、ラミネート金属板の製造等のコストが上がる傾向にある。

【００２５】

本発明において還元粘度は、フェノール／テトラクロロエタンの重量比６／４の混合溶媒を用い、溶液濃度０．４ｇ／ｄｌ、温度３０℃で測定した値である。（Ａ）層を構成するポリエステルの還元粘度は、原料の重合時間、固相重合の処理時間等で調整される。

【００２６】

（Ｂ）層は、少なくとも１種のポリエステルからなり、かつ（Ｂ）層を構成する全ポリエステルについて、全ジカルボン酸成分のうち、７５～９５モル％がテレフタル酸、５～２５モル％がイソフタル酸であり、全グリコール成分のうち７５モル％以上がエチレングリコールである。

【００２７】
（Ｂ）層を構成する全ポリエステルについて、全ジカルボン酸成分中のテレフタル酸が７５モル％未満の場合、（Ｂ）層を構成するポリエステルの融点が下がり、得られるポリエステル系フィルムをラミネートした金属板の製缶後の熱硬化性樹脂の焼き付け塗装等の熱処理に対する耐熱性が悪い。逆に９５モル％を超える場合、得られるポリエステル系フィルムと金属板との接着性が悪く、ラミネート金属板作成時や製缶後の熱硬化性樹脂の焼き付け塗装等の熱処理時にフィルムの剥離が生じる。全ジカルボン酸成分中のテレフタル酸は、好ましくは７８～９０モル％、より好ましくは８２～８５モル％である。
【００２８】
また、（Ｂ）層を構成する全ポリエステルについて、全ジカルボン酸成分中のイソフタル酸が５モル％未満の場合、得られるポリエステル系フィルムの金属板との接着性が悪く、ラミネート金属板作成時や製缶後の熱硬化性樹脂の焼き付け塗装等の熱処理時にフィルムの剥離が生じる。逆に、２５モル％を超える場合、ラミネート金属板に融着後、溶融する際に、フィルムが収縮したり、気泡が発生する。全ジカルボン酸成分中のイソフタル酸は、好ましくは１０～２２モル％、より好ましくは１５～１８モル％である。
【００２９】
さらに、（Ｂ）層を構成する全ポリエステルについて、全グリコール成分中のエチレングリコールが７５モル％未満の場合、（Ｂ）層を構成するポリエステルの融点が下がり、得られるポリエステル系フィルムをラミネートした金属板の製缶後の熱硬化性樹脂の焼き付け塗装等の熱処理に対する耐熱性が悪い。グリコール成分中のエチレングリコールは、好ましくは９０モル％以上、より好ましくは９５モル％以上である。
【００３０】
（Ｂ）層を構成する少なくとも１種のポリエステルには、その他のジカルボン酸成分、その他のグリコール成分、オキシカルボン酸、トリカルボン酸を、後述するポリエステル系フィルムの特性を損なわない範囲でさらに含有させてもよい。その他のジカルボン酸としては、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、ダイマー酸、インダンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、スルホイソフタル酸金属塩等が挙げられる。その他のグリコール成分としては、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、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、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。オキシカルボン酸成分としては、オキシ安息香酸等が挙げられる。トリカルボン酸成分としてはトリメリット酸、トリメチロールプロパン等が挙げられる。
【００３１】
（Ｂ）層は、１種のポリエステル、即ちテレフタル酸、イソフタル酸、エチレングリコールからなるポリエステルからなるものであってもよく、また、２種以上のポリエステルのブレンド物、例えばポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）とポリエチレンイソフタレート（ＰＥＩ）とのブレンド物、であってもよいが、各成分の含有量は上記の範囲であることが必要である。
【００３２】
（Ｂ）層を構成するポリエステルは、テレフタル酸、イソフタル酸およびエチレングリコールを用い、自体既知の方法により製造される。例えば、エステル交換法や直接重合法で、溶融下に縮重合することにより得ることができる。
【００３３】
イソフタル酸の配合は、テレフタル酸とエチレングリコールの重合初期や重合途中でもよく、また（Ｂ）層が２種以上のポリエステルからなる場合には、イソフタル酸を成分とするポリエステルを他のポリエステルとの溶融押出し時に配合してもよい。
【００３４】
また、（Ｂ）層を構成するポリエステルの融点は好ましくは１７５～２５０℃であり、より好ましくは１９０～２３０℃である。ここで（Ｂ）層を構成するポリエステルの融点と

は、（Ｂ）層を構成するポリエステルが２種以上の場合には、それらのブレンド物の融点をいう。得られるポリエステル系フィルムを金属板に融着したり、溶融したりする際の作業性や省エネルギーの点から２５０℃以下であることが好ましく、かつ得られるポリエステル系フィルムを金属板に融着後、溶融する際に、フィルムが収縮したり、気泡が発生したりすることがないように１７５℃以上であることが好ましい。上記ポリエステルの融点は、主にテレフタル酸とエチレングリコールの配合量によって調整される。

【００３５】

また、（Ｂ）層を構成するポリエステルの還元粘度は、好ましくは０．４０～１．０ｄｌ／ｇ、より好ましくは０．５～０．８ｄｌ／ｇである。ここで（Ｂ）層を構成するポリエステルの還元粘度とは、（Ｂ）層を構成するポリエステルが２種以上の場合には、それらのブレンド物の還元粘度をいう。還元粘度が０．４０ｄｌ／ｇ未満であると、得られるポリエステル系フィルムをラミネートした金属板の製缶後の焼き付け塗装等の熱処理時の接着性が不足しやすくなる傾向がある。還元粘度が１．０ｄｌ／ｇを超えると、原料の重合、フィルムの製膜、ラミネート金属板の製造等のコストが上がる傾向にある。

【００３６】

（Ｂ）層を構成するポリエステルの還元粘度は、原料の重合時間、固相重合の処理時間等で調整される。

【００３７】

本発明のポリエステル系フィルムの厚みは、好ましくは８～５０μｍ、より好ましくは１０～２０μｍであり、このうち、（Ａ）層の厚さは、好ましくは１～４９μｍ、より好ましくは５～１８μｍであり、（Ｂ）層の厚さは、好ましくは０．５～２０μｍ、より好ましくは１～５μｍである。（Ｂ）層の厚さが０．５μｍ未満の場合、ポリエステル系フィルムをアルミ板にラミネートする際の接着力が弱く、溶融時にフィルムが剥離し、逆に２０μｍを超える場合、ポリエステル系フィルムをアルミ板にラミネートし溶融する際に、フィルムが収縮してしまい好ましくない。

【００３８】

本発明のポリエステル系フィルムは、必要に応じ、例えば白色顔料、滑剤、ブロッキング防止剤、熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、耐光剤、耐衝撃性改良剤等の公知の添加剤が配合されていてもよく、これらの添加剤は、（Ａ）層、（Ｂ）層のどちらに配合されていてもよい。

【００３９】

本発明のラミネート金属板は、上記ポリエステル系フィルムの（Ｂ）層を介して金属板の少なくとも片面に積層されてなるものであり、積層されたポリエステル系フィルム層が非晶質無配向の状態であることが好ましい。

【００４０】

該金属板の材料は、特に限定されず、例えば鉄、鋼、ブリキ、ティンフリースチール、黄銅、銅、アルミニウム、アルミニウム合金等が挙げられる。

【００４１】

本発明に用いられる金属板は、表面処理が施されていてもよい。表面処理としては、電気化学的処理、無機化学的処理、有機化学的処理等があり、例えばクロメート処理、リン酸クロメート処理、ジンククロメート処理、アルマイト処理等が挙げられる。

【００４２】

また上記ポリエステル系フィルムにも、接着性や濡れ性を良くするために必要に応じてコロナ処理、コーティング処理、火炎処理等が施されていてもよい。

【００４３】

金属板の少なくとも片面とは、製缶後の缶内面側または缶外面側または内外両面いずれであってもかまわない。特に耐食性が強く要求される缶内面側に上記ポリエステル系フィルムを積層することが好ましい。

【００４４】

本発明のラミネート金属板の製造方法、即ちポリエステル系フィルムの金属板への積層方

法は、後述するラミネート金属板の製缶加工工程での製缶時の変形に追従することができるように、積層されたポリエステル系フィルム層が非晶質無配向となるような方法が好ましい。このような方法としては、例えば（１）２軸延伸したフィルムを金属板に融着または接着した後、溶融し急冷して固化する方法、（２）未延伸フィルムを融着または接着する方法、（３）押出しラミネート方式で直接金属板に融着する方法が挙げられる。特に（１）の方法が、厚み斑の少ない薄いフィルムを金属板に積層できることから好ましく、厚み斑の少ないラミネート金属板は、特に後述する絞りしごき加工に好適である。

【００４５】

上記（１）の方法において、２軸延伸フィルムを金属板へ融着または接着する方法としては、上記ポリエステル系フィルムの接着層である（Ｂ）層の軟化点以上に加熱された金属板にフィルムを圧着する方法等が挙げられる。金属板に積層された該ポリエステル系フィルムは２軸配向性を残しているので、さらに該ポリエステル系フィルムを完全に溶融させて配向を無くした後、急冷して固化すると非晶質無配向のポリエステル層が得られる。

【００４６】

該フィルムを完全に溶融するための加熱方法としては、熱風加熱、ロール加熱、通電加熱、誘電加熱、高周波加熱等が挙げられる。例えば、熱風加熱の場合、通常フィルムの融点～融点＋４０℃で１５～１２０秒間、好ましくは融点＋５～融点＋２０℃で３０～６０秒間加熱される。

【００４７】

また、急冷して固化する方法としては水中浸漬、冷風吹き付け等の方法が挙げられる。ここで、急冷とは溶融フィルムが固化する際に結晶が生成するのを防止するのに十分な冷却速度を持つ冷却操作であり、その冷却速度は通常１０℃／秒以上、好ましくは５０℃／秒以上である。

【００４８】

ここで、２軸延伸フィルムは、公知の方法で製膜、延伸することにより製造される。例えば、（１）（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を別々の押出機によって溶融押出しし、これをフィードブロック方式やマルチマニホールド型のＴダイより合流させた後に冷却ドラム上にＴダイからキャストする。冷却固化されたシートをロール式延伸機で縦方向に延伸した後、テンター式延伸機で横方向に延伸する方法（逐次２軸延伸法）、（２）上記の冷却固化されたシートをテンター式同時二軸延伸機で縦横同時に延伸する方法（同時２軸延伸法）等が挙げられる。

【００４９】

上述したように、本発明のラミネート金属板においては、積層されたポリエステル系フィルム層は、非晶質無配向の状態であることが好ましく、このことにより、ラミネート金属板の製缶加工工程でのフィルムの追従性が良好となり、製缶後にもフィルムに亀裂が入らない。本発明において、非晶質とは、フィルムの密度が１．３５ｇ／ｃｍ^3 以下である結晶化度の低いフィルムを意味する。無配向とは、屈折率から求めた面配向係数が０．０１以下であるフィルムを意味する。フィルムの密度測定は、四塩化炭素とヘプタンの密度勾配管を用いて行われる。

【００５０】

面配向係数は、偏光板付き屈折率計を用い、ラミネート金属板からポリエステル系フィルムを剥がし、このフィルムの流れ方向、幅方向および厚み方向の屈折率（Ｎｘ、ＮｙおよびＮｚ）を測定し、下式より求めた。封入液はジヨードメタン、光源はナトリウムランプである。

面配向係数＝（Ｎｘ＋Ｎｙ）／２－Ｎｚ

【００５１】

ポリエステル系フィルムの非晶質無配向は、上述のように、溶融状態のフィルムを固化する際の冷却速度を１０℃／秒以上、好ましくは５０℃／秒以上にすることによって調整される。

【００５２】

本発明の金属容器は、上記ラミネート金属板を用いて成形されてなり、例えば蓋、胴および底が別々のスリーピース缶、底と一体となった缶胴および蓋からなるツーピース缶等に成形される。ツーピース缶としては、例えば絞り法により作られる浅絞り缶、絞り再絞り法により作られる再絞り缶、絞り引っ張り曲げ伸ばし法により作られる薄肉化絞り缶、絞りしごき法（ＤＩ法）により作られる絞りしごき缶（ＤＩ缶）が挙げられる。

【００５３】

例えば、絞りしごき法（ＤＩ法）、すなわち金属板をブランクに打ち抜き、絞りダイとパンチ間で絞り加工を行ってカップを形成し、該カップの缶胴壁をカップ内に挿入されたパンチとカップ外周に設けられたしごきリングの間の、板厚より小さい間隙をしごき通過させしごき加工することにより、缶胴壁を徐々に薄肉化させると同時に高い缶体に成形する方法等により成形される。配向したフィルムが積層されている場合、加工時の大きな変形に追従できない等の問題が生じ易く、金属板がアルミニウムの場合には特に生じやすいので、このＤＩ方法により製缶する場合には、積層されたポリエステル系フィルム層が非晶質無配向であるラミネート金属板は特に好適である。

【００５４】

本発明の金属容器は、表面の耐擦傷性を上げるために、少なくとも１層の熱硬化性樹脂層が常法により形成されていてもよい。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂等が挙げられる。例えば、熱硬化性のトップクリア塗料等が焼き付け塗装されていてもよい。この熱硬化性樹脂層は、金属容器の内側、外側、両側のいずれに形成されていてもよい。

【００５５】

【実施例】

以下、実施例にて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、以下の実施例、比較例における物性の評価方法は以下の通りである。

【００５６】

（１）融点

（Ａ）層または（Ｂ）層を構成するポリエステルを結晶化させる。（Ａ）層または（Ｂ）層を構成するポリエステルが２種以上である場合にはそのブレンド物を結晶化させる。これを理学電機社製外熱型の示差走査型熱量計（ＤＳＣ）を用い、サンプル量１０ｍｇ、昇温速度２０℃／分で測定した。ここで、融解の吸熱ピーク温度を融点とした。

【００５７】

（２）還元粘度

フェノール／テトラクロロエタンの重量比６／４の混合溶媒を用い、（Ａ）層または（Ｂ）層を構成するポリエステルを溶液濃度０．４ｇ／ｄｌとなるように溶解させる。（Ａ）層または（Ｂ）層を構成するポリエステルが２種以上である場合にはそのブレンド物を溶解させる。次いでウベローデ型粘度管を用いて温度３０℃で測定した。

【００５８】

（３）密度

ラミネート金属板から剥がしたポリエステル系フィルムの（Ａ）層と（Ｂ）層から削り出した微細片について、それぞれ四塩化炭素とヘプタンの密度勾配管を用いて測定した。

【００５９】

（４）面配向係数

アタゴ社製偏光板付きの屈折率計を用い、ラミネート金属板から剥がしたポリエステル系フィルムの流れ方向、幅方向および厚み方向の屈折率（それぞれ、Ｎｘ、ＮｙおよびＮｚ）を測定し、下式から面配向係数を求めた。封入液はジヨードメタンを、光源はナトリウムランプを使用した。

面配向係数＝（Ｎｘ＋Ｎｙ）／２－Ｎｚ

【００６０】

（５）製造直後の缶のＥＲＶ

作製したＤＩ缶に３５０ｍｌの１重量％食塩水を満たし、エナメルレーターでＥＲＶ（エナメルレイティング値）を測定した。電圧は直流６ボルト、缶底外側に金属露出部を作りそこを陽極に接続し、通電時間３０秒で、３０秒後の電流値を測定した。ＥＲＶ値測定において、電流がたくさん流れるほど絶縁体であるフィルムに欠陥が存在し、金属が露出しているため腐食が起こりやすく、製缶直後のＥＲＶ値は２０ｍＡ以下が望ましい。

【００６１】

（６）落下衝撃後の缶のＥＲＶ

作製したＤＩ缶を焼き付け処理条件に対応する２００℃、１５分間の熱処理を行った後、水３５０ｍｌを満たし、缶底を下向きにして１ｍの高さより落下させた後、水を除去して（５）と同様にして食塩水を満たしてＥＲＶを測定した。熱処理前の缶の落下衝撃後のＥＲＶ値は２０ｍＡ以下が望ましい。

【００６２】

実施例１～３、比較例１～５

（２軸延伸フィルムの作製）

（Ａ）層を構成するポリエステルとして、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）とポリエチレン－２，６－ナフタレート（ＰＥＮ）を、表１に示す割合でブレンドして、真空乾燥して水分量を０．０１重量％以下とした。このブレンド物について、融点および還元粘度を測定した。フィルムのブロッキング防止と滑り性付与のために、平均粒径が２．０μｍのシリカゲル微粉末を（Ａ）層中に０．５重量％含有するように添加し、分散させた。

（Ｂ）層を構成するポリエステルとして、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）とポリエチレンイソフタレート（ＰＥＩ）を、表１に示す割合でブレンドして、真空乾燥して水分量を０．０１重量％以下とした。このブレンド物について、融点および還元粘度を測定した。フィルムのブロッキング防止と滑り性付与のために、平均粒径が２．０μｍのシリカゲル微粉末を（Ｂ）層中に０．５重量％含有するように添加し、分散させた。

（Ａ）層のポリエステルのブレンド物と（Ｂ）層のポリエステルのブレンド物を、それぞれ別々の押出機によって２８０℃で溶融押出しし、これをフィードブロック方式のＴダイによって合流させた後、３０℃の冷却ドラム上にＴダイからキャストし、未延伸シートを得た。該シートを、直ちにロール式延伸機で縦方向に８５℃で３．３倍延伸し、更にテンター式延伸機で横方向に９５℃で３．５倍延伸した。さらに該フィルムを、１０％緩和させつつ（融点－３５）℃で熱固定し、厚さ１７μｍの延伸フィルムを得た。この延伸フィルムの（Ａ）層と（Ｂ）層の厚みの比を調べるために、（Ａ）層に酸化チタン粉末を少量添加して着色したサンプルを作製し、フィルム断面を観察してそれぞれの厚みを測定し、その比を算出した。

【００６３】

（ラミネート金属板の作製）

厚み０．３ｍｍ、幅２０ｃｍのリン酸クロメート処理されたアルミニウム板の両面に、上記２軸延伸フィルムを（Ｂ）層を介してロールラミネーターで融着させた。ここで、アルミニウム板は室温で供給し、ゴムロール温度は１８０～２５０℃、通過速度は２５～１００ｃｍ／分、ゲージ圧力は６ｋｇ／ｃｍ^2 とした。

【００６４】

次いで、２軸延伸フィルムを融着させたアルミニウム板を、熱風オーブン中で２００～２７０℃、３０～９０秒加熱し、フィルムを完全に溶融させた。これをオーブンより取り出し、５秒以内に１５～２５℃の水に漬け、フィルムを固化させてラミネート金属板を得た。このラミネート金属板から剥がしたポリエステル系フィルムについて密度および面配向係数を測定した。

【００６５】

（ＤＩ缶の作製）

上記ラミネート金属板を直径１５０ｍｍの円に切り出し、絞りしごき加工して、直径６６ｍｍ、高さ１２５ｍｍ、壁面の厚み０．１２ｍｍのＤＩ缶を作製した。

【００６６】

ラミネート金属板に積層されたポリエステル系フィルムの特性と、これを用いてなるＤＩ缶の特性を表１に示す。

【００６７】

【表１】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
A層	ポリマー組成	PET/PEN	PET/PEI	PET/PEN	PET/PEN		PET/PEN	PET/PEN	PET/PEN
	モル分率	90/10	95/5	95/5	90/10		90/10	98/2	90/10
	融点（℃）	232	245	245	232		232	251	232
	密度(g/ml)	1.339	1.337	1.337	1.339		1.339	1.335	1.339
	還元粘度(dl/g)	0.6	0.65	0.65	0.6		0.6	0.66	0.6
B層	ポリマー組成	PET/PEI	PET/PEI	PET/PEI		PET/PEI	PET/PEI	PET/PEI	PET/PEI
	モル分率	85/15	85/15	90/10		85/15	96/4	90/10	70/30
	融点（℃）	228	228	236		228	255	236	172
	密度(g/ml)	1.333	1.333	1.335		1.333	1.337	1.335	1.33
	還元粘度(dl/g)	0.58	0.58	0.6		0.58	0.62	0.6	0.55
フィルム全体	面配向係数	0	0	0	0	0	0	0	0
	A／B厚み比	60/40	60/40	60/40			60/40	60/40	60/40
ラミネート板	接着性	○	○	○	○	○	剥離、収縮	○	収縮、気泡
DI缶の特性	製缶後ERV(mA)	0.1	0.3	0.5	20	0.1	≧100	3.2	44
	落下後ERV(mA)	7	11	13	35	≧100	≧100	≧100	91
外観					トリム剥離		トリム剥離		

【００６８】

表１より、実施例１～３で得られた缶は、フィルムに欠陥が少なく、ＥＲＶ値が低い。ま

た、焼き付け塗装に相当する熱履歴を受けた後でも、トリム部に剥離がなく、落下衝撃を加えてもＥＲＶ値は低く、フィルムに亀裂や欠陥ができにくい。
一方、（Ａ）層のみの比較例１は、熱処理後の缶にトリム部に剥離が見られた。（Ｂ）層のみの比較例２および（Ａ）層中のナフタレンジカルボン酸の配合量が少ない比較例４は、熱処理後に缶に落下衝撃を加えた場合のＥＲＶ値が高く、焼き付け塗装等の熱処理後の缶の耐衝撃性が劣ると考えられる。
また、（Ｂ）層中のイソフタル酸の配合量が少ない比較例３は、接着層の融点が高いために、ラミネート金属板作製時にフィルムが剥離、収縮してしまいきれいなラミネート金属板が得られなかった。
また、（Ｂ）層中のイソフタル酸の配合量が多い比較例５は、接着層の融点が低いために、ラミネート金属板作製時のフィルムの溶融の際に、フィルムの収縮が大きく、また気泡が発生したために製缶直後のＥＲＶが高かった。

【００６９】

【発明の効果】

本発明によれば、製缶加工性に優れ、かつ耐衝撃性、耐食性に優れた金属容器に用いるラミネート用フィルムを提供することができる。特に、焼き付け塗装やレトルト処理等の熱処理による脆化が起こりにくく、フィルムの亀裂等の発生が抑制できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI	
Ｂ２９Ｌ	*7/00*	*(2006.01)*	Ｂ２９Ｌ	7:00
Ｂ２９Ｌ	*9/00*	*(2006.01)*	Ｂ２９Ｌ	9:00

(72)発明者　大橋　英人
滋賀県大津市堅田２丁目１番１号　東洋紡績株式会社総合研究所内
(72)発明者　濱野　明人
滋賀県大津市堅田２丁目１番１号　東洋紡績株式会社総合研究所内

審査官　深草　祐一

(56)参考文献　特開平０７－２８５２０６（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－１０８６５０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５３－０５０２５７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B32B 1/00-43/00
B29C 55/00-55/30,61/00-61/10
B29C 63/00-65/82
B65D 65/00-65/46