

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年9月14日(14.09.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/155113 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 15/08 (2006.01) *B32B 37/08* (2006.01)
B29C 65/44 (2006.01) *B65D 25/14* (2006.01)
B32B 37/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/009804
- (22) 国際出願日: 2017年3月10日(10.03.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-046897 2016年3月10日(10.03.2016) JP
- (71) 出願人: 新日鐵住金株式会社(NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 門脇 伸生(KADOWAKI Nobuo); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 森 陽一郎(MORI Yoichiro); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 落合 忠昭(OCHIAI Tadaaki); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号

新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 平田 彰彦(HIRATA Akihiko); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 岩切 和史(IWAKIRI Kazushi); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 水谷 知弘(MIZUTANI Tomohiro); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP). 加藤 敏(KATO Satoshi); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内 Tokyo (JP).

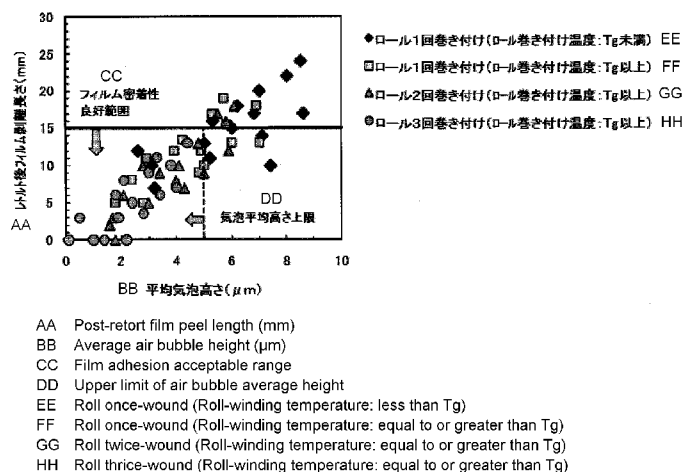
(74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE,

[続葉有]

(54) Title: FILM LAMINATE METAL PLATE HAVING EXCEPTIONAL RETORT ADHESION, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: レトルト密着性に優れたフィルムラミネート金属板およびその製造方法



(57) Abstract: This film laminate metal plate having exceptional retort adhesion is provided with a metal plate, a resin film thermally fused to the surface of the metal plate, and air bubbles included between the metal plate and the resin film. When a 3D analysis image from a laser microscope is used to measure the height of the air bubbles, the average of the three highest air bubble heights is 0-5.0 μm. In a state where a test piece is used that has part of one longitudinal-direction end of the metal plate cut away so as to leave the resin film that is on the side forming the inner-surface side of a container when the film laminate metal plate is machined into at least the container, a 100 g weight is suspended on the one end of the test piece, and the other longitudinal-direction end of the test piece is turned back 180°, when the test piece is subjected to a retort process for 30 minutes at a temperature of 125°C, the length of the resin film that peels away from the metal plate is 15 mm or less.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/155113 A1



SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

このレトルト密着性に優れたフィルムラミネート金属板は、金属板と、前記金属板の表面に熱融着された樹脂フィルムと、前記金属板と前記樹脂フィルムとの間に含まれる気泡とを備え、前記気泡に対して、レーザー顕微鏡の 3D 解析画像を用いて気泡高さを測定したとき、前記気泡高さの高いものから上位 3 個の平均が $0\ \mu\text{m}$ 以上 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下であり、少なくとも容器に加工した際に容器の内面側となる側の前記樹脂フィルムを残して前記金属板の長手方向の一端側の一部を切り取った試験片を用い、前記試験片の前記一端側に $100\ \text{g}$ の錘を吊るし、前記試験片の前記長手方向の他端側に 180° 折り返した状態で、前記試験片に 125°C の温度下で 30 分間レトルト処理を行ったときに、前記樹脂フィルムが前記金属板から剥離した長さが、 $15\ \text{mm}$ 以下である。

明 細 書

発明の名称：

レトルト密着性に優れるフィルムラミネート金属板およびその製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、食品容器用のフィルムラミネート金属板に関し、特にフィルムの剥離長さが小さく、金属板とフィルムの間に存在する気泡のうち、製缶後の缶特性に有害な気泡を低減させるのに有効なフィルムラミネート金属板およびその製造方法に関する。

本願は、2016年3月10日に、日本に出願された特願2016-46897号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] フィルムラミネート金属板においては、食品容器用としてSnを使用しない鋼板（ティンフリースチール、TFS）をベースとした塗装鋼板缶が普及しているが、近年、塗料の原料であるビスフェノールA（以下、BPA）が環境ホルモン物質であるとして、その使用が控えられる傾向にあり、塗料メーカーでは、BPAフリータイプの缶用塗料を開発しつつある。しかしながら、BPAフリー塗料は、従来のBPA塗料に比べて、鋼板密着性が低いことから、現行の塗装缶の内容物全てに対して十分な耐食性を有しているとは言い難く、腐食性の強い内容物に対しては、適用することが難しい。

[0003] 一方、飲料缶を中心に適用が進んでいるフィルムラミネート鋼板は、ポリエステル系フィルムを用いていることから、BPAの問題がなく、近年、食缶用途にも適用が進んでおり、BPAフリータイプの容器材料として注目されている。

[0004] フィルムラミネート金属板の製造は、加熱した金属板の両面に硬質ゴムロールでフィルムを圧着して熱融着させるのが一般的であり、金属板に熱融着されたフィルムは金属板と強固に密着され、非常に高い耐食性を有する特徴があるが、加熱された金属板を高速通板しながら、フィルムをゴムロールで

圧着する際、金属板の凹凸に沿って気泡を巻き込みやすい欠点があった。

[0005] 食品容器に対しては、殺菌をするために、レトルト処理が施される。金属板とフィルムとの間に多くの気泡を巻き込んだ状態のフィルムラミネート金属板では、レトルト処理時に高圧蒸気がフィルムに浸透して気泡部に溜まることにより、フィルムの密着性が低下して、フィルムが剥離しやすくなる。また、腐食性の強い内容物では、気泡部から腐食しやすくなることから、食品容器としてフィルムラミネート金属板の適用範囲を更に拡大するためには、フィルムのレトルト処理後の密着性（以下、レトルト密着性と呼称する場合がある）を向上させるために、フィルムと鋼板との間に存在する有害な気泡を減らす必要があった。

[0006] 樹脂積層鋼板を製造する際の空気巻き込みを防止することを目的として、特許文献1には、樹脂フィルム及び／又は金属箔或いはそれらの予備積層体からなるシートを鋼帯に積層する際に、前記シートと前記鋼帯との間の角度を30～90度に維持しながら前記シートを鋼帯に向けて送給することを特徴とする積層鋼板製造時の空気巻き込み防止方法が示されている。

[0007] 特許文献1の発明で、鋼帯と樹脂フィルムを圧着する際の空気の巻き込みは低減できるが、鋼帯に樹脂フィルムを圧着積層する際に鋼帯と樹脂フィルム間に多少の気泡が入り込むことは避けられず、鋼帯と樹脂フィルム間に残った気泡は、その後の通板工程で排出されないため、特許文献1に示される製造方法だけでは、鋼帯と樹脂フィルム間の気泡を除去するのは困難であった。

[0008] また、特許文献2には、減圧下で金属帯にフィルムをラミネートすることにより、鋼板とフィルム間への気泡巻き込みが低減できることが示されているが、ラミネートロールにフィルムが給装される際に圧着ロールの上流側に位置する空間を減圧すると、減圧空間の外部からラミネートロールとフィルムの間に空気を吸い込みやすくなるので、気泡の巻き込みを避けるのは難しい。

気泡を巻き込んだ状態のまま減圧されると、フィルムの幅方向端部付近の

気泡は抜けやすいため、フィルムの幅方向端部ではラミネートロールとフィルムの密着状態が高くなる。一方、フィルムの幅方向中央部付近に巻き込まれた気泡は、抜け難くなる。また、ラミネートロールと接していないフィルム外面側が減圧されることにより、むしろ、気泡が膨張してしまうため、気泡が膨張した状態のままでフィルムがラミネートロールで圧着されると気泡が破裂し、ピンホールになりやすい欠点がある。

また、高速で連続的にフィルムをラミネートする設備において、圧着ロールの上流側に位置する空間の減圧状態を維持するのは困難であり、現実的な方法とは言い難い。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：日本国特開昭63-233824号公報

特許文献2：日本国特開平7-186353号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、前述の問題を解決し、フィルム密着性に有害な気泡形態を持つ気泡が少ないレトルト密着性に優れたフィルムラミネート金属板を提供し、その製品を容易に製造する方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記の課題を解決するための方法を鋭意検討した。その結果、フィルムの融点以上に加熱した金属板にフィルムをロール圧着後、2秒以内に冷却し、樹脂フィルムのガラス転移点温度（ T_g ）以上、結晶化温度未満の温度でラミネート金属板の通板張力を 20 N/mm^2 以上、 60 N/mm^2 以下として、少なくとも3回以上、ロール1本当たりロール周長比で20%以上、55%以下の長さの範囲で巻きつけて通過させることにより、フィルムと金属板の間に存在する有害な気泡を低減できることを見出した。

ここでいう有害な気泡とは、フィルムラミネート金属板のフィルムと金属

板との間に存在する気泡が、気泡高さのうち高いものから上位 3 個の平均高さが $5\ \mu\text{m}$ 超の気泡である。この有害な気泡を少なくすることにより、ラミネート金属板として必要なレトルト密着性が向上し、製缶後の缶特性に優れたフィルムラミネート金属板が得られることを見出した。

[0012] 本発明は上記の知見に基づいてなされ、その要旨は以下の通りである。

(1) 本発明の一態様に係るレトルト密着性に優れたフィルムラミネート金属板は、金属板と、前記金属板の表面に熱融着された樹脂フィルムと、前記金属板と前記樹脂フィルムとの間に含まれる気泡とを備え、前記気泡に対して、レーザー顕微鏡の 3D 解析画像を用いて気泡高さを測定したとき、前記気泡高さの高いものから上位 3 個の平均が $0\ \mu\text{m}$ 以上 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下であり、容器に加工した際に前記容器の内面側となる側の前記樹脂フィルムを残して前記金属板の長手方向の一端側の一部を切り取った試験片を用い、前記試験片の前記一端側に 100g の錘を吊るし、前記試験片の前記長手方向の他端側に 180° 折り返した状態で、前記試験片に 125°C の温度下で 30 分間レトルト処理を行ったときに、前記樹脂フィルムが前記金属板から剥離した長さが、 15mm 以下である。

[0013] (2) 本発明の一態様に係るレトルト密着性に優れたフィルムラミネート金属板の製造方法は、上記 (1) に記載のフィルムラミネート金属板の製造方法であって、前記樹脂フィルムの融点以上に加熱した前記金属板に、前記樹脂フィルムをフィルムラミネートロールで圧着し、前記圧着後 2.0 秒以内に、前記樹脂フィルムのガラス転移点温度 T_g 以上、かつ、結晶化温度 T_c 未満の温度範囲に冷却し、前記温度範囲内で、通板張力を $20\sim60\text{N}/\text{mm}^2$ として、少なくとも 3 回以上、ロール 1 本当たりロール周長比で $20\sim55\%$ の長さの範囲で巻きつけて通過させる。

[0014] (3) 上記 (2) に記載のレトルト密着性に優れたフィルムラミネート金属板の製造方法において、前記通板張力が、 $40\sim60\text{N}/\text{mm}^2$ であってもよい。

[0015] (4) 上記 (2) 又は (3) に記載のレトルト密着性に優れたフィルムラ

ミネート金属板の製造方法において、前記フィルムラミネート金属板を巻きつける前記ロールの直径の少なくとも1つが、200～600mmの範囲内であってもよい。

発明の効果

[0016] 本発明の上記態様によれば、従来の製造方法に比べて、金属板とフィルムとの間に巻き込んだ気泡のうち、特にレトルト密着性、缶特性に有害な気泡を低減することができるので、レトルト処理後のフィルム剥離長さが小さくなり、密着性が向上し気泡を起因とする腐食が大幅に低減できる。これにより、特に食品容器用のラミネート金属板として、その適用範囲を更に拡大することができるので、その効果は極めて大きい。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]気泡高さとレトルト後フィルム剥離長さの関係を示した図である。

[図2]ロールを1回巻き付けた場合の(Tg以上)フィルムラミネート金属板の気泡分布外観写真例である。フィルムロール圧着後のロール巻き付け回数と気泡発生状態(気泡面積とその発生個数分布)を示す図である。

[図3]ロールを3回巻き付けた場合の(Tg以上)フィルムラミネート金属板の気泡分布外観写真例である。

[図4]フィルムラミネート金属板の気泡の断面形状の模式図である。

[図5A]レーザー顕微鏡による気泡の観察結果である。

[図5B]レーザー顕微鏡による気泡の3Dプロファイル画像例である。

[図5C]はレーザー顕微鏡3Dプロファイル画像から、気泡の断面プロファイルを抽出し、気泡高さを解析した例である。

[図6]本発明の一実施形態に係るフィルムラミネート金属板の製造方法を示す模式図である。

[図7]ラミネート金属板の張力とフィルムラミネート金属板の平均気泡高さ(気泡高さの高いものから上位3個の平均高さ)との関係を示した図である。

[図8]ラミネート鋼板のレトルト後フィルム剥離長さと缶壁内面疵付部フィルム剥離長との関係を示した図である。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明の一実施形態に係るフィルムラミネート金属板 10（本実施形態に係るフィルムラミネート金属板）について説明する。

本実施形態に係るフィルムラミネート金属板 10 は、少なくとも容器に加工した際に容器の内面側となる側の樹脂フィルム 5 が、幅 30 mm の 180° フィルム剥離試験片の片側に 100 g の錘を吊るした状態で 125℃・30 分間レトルト処理した後のフィルムの剥離長さが 15 mm 以下であり、かつ、樹脂フィルム 5 と金属板 1 の間に存在する気泡 3 が、レーザー顕微鏡の 3D 解析画像から得られる気泡高さ測定値のうち、当該気泡高さ測定値の高いものから上位 3 個の平均が 0 μm 以上 5.0 μm 以下であることを特徴とする。

これにより、本実施形態に係るフィルムラミネート金属板 10 は、レトルト処理後のフィルム剥離長さが小さくなり、密着性が向上し、気泡を起因とする腐食が大幅に低減できる。

以下、本実施形態に係るフィルムラミネート金属板 10 及びその製造方法を詳細に説明する。

[0019] <金属板 1>

本実施形態に係るフィルムラミネート金属板 10 は、樹脂フィルム 5 をラミネートするための金属板 1 を備える。この金属板 1 は、すずめっき鋼板、ティンフリー鋼板、冷延鋼板、ステンレス鋼板、アルミニウム板、チタン板などいずれでもよく、特に限定されるものではない。しかしながら、食品衛生性、加工性、耐食性、フィルム密着性、材料価格の観点から、すずめっき鋼板、あるいは、ティンフリー鋼板が、好適である。

[0020] 金属板 1 の板厚については、特に限定されるものではない。しかしながら、薄すぎると加工性が低下するので好ましくない。また、厚過ぎると経済的でない上、曲げ加工部でフィルムが割れやすくなる。したがって、これらの点から、金属板 1 の板厚は 0.12 mm 以上 0.40 mm 以下が好ましい。

[0021] 金属板 1 の表面粗さは、特に限定されるものではない。しかしながら金属

板 1 の表面粗さが、J I S B 0 6 0 1 に規定される算術平均粗さ R a で 0. 0 5 μ m 未満の場合、金属板 1 に樹脂フィルム 5 を圧着積層する際に、金属板 1 と樹脂フィルム 5 との間に気泡 3 が入り込むと気泡 3 が抜け難くなる。一方、金属板 1 の表面粗さが平均粗さ R a で 0. 8 μ m を超える場合、金属板 1 に樹脂フィルム 5 を圧着積層する際に、金属板 1 表面の凹凸に沿って気泡を巻き込みやすい。

そのため、金属板 1 の表面粗さは、平均粗さ R a で、0. 0 5 μ m 以上、0. 8 μ m 以下の範囲が好ましい。より好ましくは、0. 1 μ m 以上、0. 6 μ m 以下である。

[0022] 金属板 1 は、前述の金属板 1 の表面に、さらに表面処理を施してもよい。例えば、製缶品の内面側となる金属板 1 表面に、金属板 1 と樹脂フィルム 5 との密着性を向上させることを目的として、C r、Z r、A l、S i、P、T i、C e、W から選ばれる 1 種以上の元素、および、O、および、不可避成分からなる化成処理皮膜（不図示）が形成されていてもよい。上記元素の水酸化物および酸化物からなる化成処理皮膜（不図示）は、水酸基を有しているので、ポリエステル樹脂が持つ水酸基との間に水素結合を作る。そのため、金属板 1 と樹脂フィルム 5 との密着性が向上する。

[0023] C r、Z r、A l、P、T i、C e、W から選ばれる 1 種以上の元素を含む化成処理皮膜（不図示）の形成方法としては、各種元素のフッ化物、硝酸塩、硫酸塩、塩化物、酢酸塩、蟻酸塩、炭酸塩などの水溶液中で電解処理する方法や、浸漬によるエッチング反応を利用する方法などを採用することができる。化成処理の後、水洗あるいは湯洗を行うことにより、上記元素の対イオン種のほとんどは化成処理皮膜（不図示）中から除去されるが、不可避成分として微量残存する場合がある。不可避成分である対イオン種は、化成処理皮膜の特性に影響を及ぼさない範囲であれば、存在していても構わない。

[0024] 金属板 1 は、上記化成処理皮膜（不図示）以外に、シランカップリング剤処理などにより形成された皮膜（不図示）を有していてもよい。シランカッ

プリング剤処理により形成された皮膜（不図示）はS i化合物を含み、金属板1、および、樹脂フィルム5との密着性に優れているので好ましい。

[0025] <樹脂フィルム5>

本実施形態に係るフィルムラミネート金属板10は、金属板1の表面上に樹脂フィルム5を備える。

[0026] 樹脂フィルム5は、ポリエステル系フィルムが、加工性、密着性、耐食性、衛生性、香味保持性に優れるので好ましい。

[0027] ポリエステル系フィルムは、延伸フィルムでも無延伸フィルムでも良く、特に限定されない。しかしながら、延伸フィルムの方が、無延伸フィルムに比べて、耐食性、強度に優れ、かつ、無延伸フィルムに比べて低コストであるので、より好ましい。

[0028] ポリエステル系フィルムを構成する樹脂としては、例えば、エチレンテレフタレート単位を主体とし、エチレンテレフタレート単位以外に共重合成分としてエチレンイソフタレート単位、または、ブチレンテレフタレート単位を含む共重合ポリエステルであってもよく、ポリエチレンテレフタレートとポリエチレンテレフタレート・イソフタレート共重合体、または、ポリエチレンテレフタレート・ブチレンテレフタレート共重合体との混合物であっても構わない。

[0029] エチレンテレフタレート単位とエチレンイソフタレート単位との比率については、エチレンイソフタレート単位がポリエステル系フィルム全体の12m o 1%以下であることが好ましい。ポリエステル系フィルム中のポリエチレンイソフタレート単位の比率が12m o 1%を超える場合、配向層の結晶化度が低くなるので、フィルムの透湿性が増し耐食性が低下する場合がある。

[0030] 樹脂フィルム5は、単層であっても、2層あるいは3層の複層構造であっても良く、複層構造の場合は、各層の樹脂種が異なる構成であっても構わない。

[0031] ポリエステル系樹脂の分子量は、固有粘度（I V）と良い相関があり、分

子量を固有粘度で管理するのが一般的である。そのため、ポリエステルフィルムの分子量に相当する管理値として固有粘度（ IV ）を適正な範囲とすることが好ましい。具体的には、ポリエステル系フィルムの固有粘度（ IV ）が、 0.30 dl/g 以上であれば、樹脂の強度、伸びが高いので好ましい。ここで、固有粘度は、 25°C の α -クロロフェノール溶媒中に樹脂を 0.5% の濃度で溶解させた溶液を用いて測定し、下記（ i ）式によって求められる。

$$\text{固有粘度} = \{ \ln(t/t_0) \} / C \quad (i)$$

なお、式中 C は溶液 100 ml 当たりの樹脂の g 数で表した濃度を、 t_0 は溶媒の流下時間（単位：秒）を、 t は溶液の流下時間（単位：秒）を各々表す。

[0032] 樹脂フィルム5のガラス転移点温度については、内容物へのオリゴマー成分の溶出を防止する点で、 50°C 以上が好ましく、 $60^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ の範囲であることがより好ましい。

樹脂フィルム5の熱収縮率は 15% 以下が好ましい。熱収縮率が 15% を超える場合、製缶後に缶胴部に印刷焼付け処理を行う缶に適用すると、フランジ部でフィルムが剥離する場合があるので好ましくない。また、熱収縮率が 15% を超える場合、高温でレトルト滅菌処理を施す用途に用いられると、レトルト時にフィルム密着性が低下して剥離することがあるので好ましくない。

[0033] 樹脂フィルム5の厚みは、 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。樹脂フィルム5の厚みが $8\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合、内容物によっては耐食性が不十分であり、また、容器等への加工の際に樹脂フィルム5が割れる場合があるため好ましくない。一方、樹脂フィルム5の厚みが $30\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合、金属板1との融着非晶層に比べて、配向層厚が相対的に厚くなるので、成形及びレトルト処理後の収縮力が強くなり、樹脂フィルム5が剥離する場合があるため好ましくない。

[0034] また、樹脂フィルム5の伸びは、 100% 以上であることが好ましい。

樹脂フィルム5の伸びが、100%未満の場合、フィルムラミネート金属板10として缶や缶蓋に加工する際、曲げ半径の小さい部分で樹脂フィルム5の表面が割れる場合がある。このような割れは、特に蓋内面側では腐食発生の起点になるので好ましくない。

[0035] また、ブロッキングを防止する目的で、樹脂フィルム5中にシリカなどの無機粒子を混入分散させてあっても本発明の効果を損なうものではない。

[0036] <フィルムラミネート金属板10>

発明者らが気泡3とフィルム密着性との関係について、鋭意調査したところ、以下のようなことが判明した。図1は平均気泡高さとレトルト後フィルム剥離長さとの関係について、樹脂フィルム5を金属板1にラミネートした後のパスライン搬送ロールに巻き付けた回数の影響を示したものである。

[0037] 特に2対のロールで挟持して圧下をかけなくとも、後述するように、樹脂フィルム5がガラス転移点温度(T_g)以上、かつ、フィルムの結晶化温度(T_c)未満の温度の範囲で、ラミネートした後のパスライン搬送ロールへの巻き付け回数を3回以上とすることで、平均気泡高さを小さく出来、平均気泡高さを小さくすればレトルト後フィルム剥離長さが改善されることが分かった。特に平均気泡高さが $0\mu m$ 以上 $5.0\mu m$ 以下であれば、一般的にフィルム密着性が良好であると判断されるレトルト後フィルム剥離長さ15mm以下を達成することができる。

[0038] ラミネート後のロールに巻き付ける金属板1の温度が、樹脂フィルム5の結晶化温度(T_c)より高いと、結晶化の進展により空気の透過が抑制されるのに加え、高温で樹脂フィルム5の剛性が低くなるため、気泡3内の空気の膨張により、かえって気泡高さが高くなる場合があるので、ロールに巻き付ける板温度の上限温度はフィルムの結晶化温度(T_c)未満が好ましい。また、金属板1に樹脂フィルム5を熱融着させた後のロールに巻き付ける板温度が樹脂フィルム5のガラス転位点温度(T_g)よりも低いと、樹脂が硬くなり、気泡3内の空気が透過しにくくなり、上記同様に気泡3の高さが低くならないので、ロールに巻き付ける板温度の下限温度は樹脂フィルム5の

ガラス転位点温度（ T_g ）以上が好ましい。

[0039] ロールに巻き付ける回数が2回以下の場合、前述のように気泡3中の空気の拡散時間が十分でないため、気泡高さ（気泡高さの高いものから上位3個の平均高さ）の高い気泡3がまだ多く存在するので、ロールへの巻き付け回数は3回以上が好ましい。

[0040] 特に気泡高さが高いものから上位3個の平均が $5.0\mu\text{m}$ 超の場合、気泡高さが高い気泡3が隣接すると、両気泡3の間に水分が浸透して、樹脂フィルム5と金属板1とのレトルト処理後の密着性を著しく低下させるので、好ましくない。さらに気泡3の高さが高くと、製缶時に気泡3の凸部が金型との摺動により損傷して疵などのフィルム欠陥も生じる危険性が大きくなるので、好ましくない。

以上の理由から、樹脂フィルム5と金属板1との間に存在する気泡3の気泡高さを、高いものから上位3個の平均高さ（平均気泡高さ）が $0\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下とするのが好ましい。また、製缶時に金型と樹脂フィルム5の表面とが摺動される際に気泡3の頂点付近が損傷されやすく、気泡3の損傷程度が大きいと、フィルムピンホールとなりやすく、耐食性が悪くなる原因となるので、好ましくない。

なお、上述では、平均気泡高さの下限を $0\mu\text{m}$ 以上としたが、 $2\mu\text{m}$ 以上であれば、実用上好適なレトルト密着性を得ることができる。そのため、平均気泡高さは、 $2\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0041] 図2、図3には実際のフィルムラミネート金属板10で気泡3を観察した結果を示す。

図2に示す樹脂フィルム5のガラス転位点温度（ T_g ）以上でロール1回巻き付けした場合の気泡3の状態に比べて、図3に示す樹脂フィルム5のガラス転位点温度（ T_g ）以上でロールに3回巻き付けした場合の方が、気泡3のサイズおよび個数が減少していることがわかる。

しかしこれらの写真からは、個数が減っているからレトルト後フィルム剥離長さが改善されるであろうことは推定できるが、図1のように平均気泡高

さが小さくなっていることでレトルト後フィルム剥離長さが改善されることは判別できない。

[0042] 平均気泡高さがレトルト後フィルム剥離長さに影響する理由としては、平均気泡高さが大きい気泡3が存在していると、図4の気泡形状断面模式図に示すように、気泡3頂点付近の樹脂フィルム5が薄くなっている部分から気泡3内部に水蒸気が浸透しやすく、気泡3周辺の樹脂フィルム5と金属板1との界面に水分が浸入して、樹脂フィルム5の密着性が低下しやすくなるため、気泡高さも密着性に大きく関わりと推定される。

[0043] ここで、気泡3の高さの測定は、測定の位置による誤差を除くため、幅20cm×縦30cm程度のフィルムラミネート金属板10の試料の中から、任意の3箇所について10mm×10mm程度の試料を切断採取し、各試料の樹脂フィルム面について、倍率200倍（視野：縦0.50mm×横0.705mm）で任意の10視野分（1視野当たり0.3525mm²、10視野総視野面積3.525mm²）程度の画像を撮影し、各々の視野中にある最も高さの高い気泡3について、上述の気泡高さ測定方法で気泡高さを測定し、測定した10視野分について、気泡高さの高い上位3個について、平均値を算出し、平均気泡高さとするのが望ましい。

気泡高さの測定は、レーザー顕微鏡の3Dプロファイル測定機能を使用して、フィルムラミネート金属板10の樹脂フィルム5表面のプロファイルを0.1μm以下の解像度で測定し、画像解析処理により、気泡3表面の断面プロファイルを抽出して気泡3の頂点から気泡3の両端に引いたベースラインに垂線を下ろして、気泡3の頂点からベースラインまでの距離を解析することで測定できる。

測定の概要を図5A～図5Cを用いて説明する。図5Aは気泡3の外観写真例、図5Bは気泡3のレーザー顕微鏡3Dプロファイル画像例、図5Cはレーザー顕微鏡3Dプロファイル画像から気泡3の断面プロファイルを抽出し気泡高さを解析した例である。

[0044] <フィルムラミネート金属板10の製造方法>

平均気泡高さが $0\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下であるフィルムラミネート金属板10の製造方法を以下に詳細に述べる。

- [0045] まず図6にフィルムラミネート金属板10の製造方法の模式図を示す。図6に示すように、例えば、加熱ロール（不図示）で加熱された公知の金属板1の上に樹脂フィルム5を一对のフィルムラミネートロール20によって圧着して樹脂フィルム5を熱融着させ、ついで冷却槽30でフィルムラミネート金属板10を所定の温度まで冷却した後、ロール（第1のロール40、第2のロール50、第3のロール60）に巻き付ける方法が、幅及び長さ方向に均一なフィルム層構造を作り込め、かつ、金属板1と樹脂フィルム5との間に巻き込まれる気泡3を少なくできるので好ましい。
- [0046] 金属板1を加熱する方法については、複数のスチーム等の熱媒体をロール内部に通して加熱するジャケットロール、あるいは、ヒーターを内蔵した加熱ロールに金属板を通板させて加熱させる方法が、金属板幅方向、長さ方向を均一に安定して加熱することができるので特に好ましい。
- [0047] フィルムラミネートロール20としては、フィルムラミネート部で適度なニップ長を確保できるのでゴムロールが好ましい。ゴムロールの材質としては、フッ素ゴム、シリコンゴムなど耐熱性の高いゴムが特に好ましい。
- [0048] 上記方法で樹脂フィルム5を金属板1に熱融着させた後は、ただちに水冷、気水冷却、または冷風等の方法で、フィルムラミネート金属板10をポリエステル系フィルムの結晶化温度より低い温度まで冷却することが好ましいが、前述のように、ガラス転位点温度（ T_g ）より低い温度まで冷却すると、樹脂の分子が熱運動し難くなって樹脂が硬くなり、樹脂フィルム5を金属板1にラミネートする際に金属板1と樹脂フィルム5との間に巻き込まれた気泡3が樹脂フィルム5の分子間を透過して抜け出すことが難しくなるので好ましくない。冷却後の板温度が樹脂フィルム5の結晶化温度（ T_c ）以上の場合、樹脂フィルム5の結晶化が進行して樹脂フィルム5の密度が高くなり、金属板1と樹脂フィルム5との間に巻き込まれた気泡3が抜け難くなるので、好ましくない。

従って、樹脂フィルム5を金属板1に熱融着させた後の冷却は、板温度を樹脂フィルム5のガラス転位点温度（ T_g ）以上、樹脂フィルム5の結晶化温度（ T_c ）未満の温度に保持するのが好ましい。

[0049] 樹脂フィルム5を金属板1に熱融着させてから、樹脂フィルム5のガラス転位点温度（ T_g ）以上、結晶化温度（ T_c ）未満の温度まで冷却する時間は、2.0秒以下であるのが好ましい。ポリエステル系フィルムの場合、樹脂フィルム5を金属板1に熱融着させてから結晶化温度（ T_c ）未満になるまでの時間が2.0秒を超えると、熱融着した溶融非晶相が球晶化し始めるため、フィルム層の気体の拡散速度が遅くなり、金属板1と樹脂フィルム5との間に巻き込まれた気泡3が抜け難くなるので、好ましくない。尚、ここで冷却とは、冷媒を用いた積極的な冷却、および結晶化温度（ T_c ）未満の温度まで2.0秒以下を満足するならば、放冷も含む。

[0050] 本発明では、気泡3を減らすために、前述のように、樹脂フィルム5がガラス転移点温度（ T_g ）以上、かつ、フィルムの結晶化温度（ T_c ）未満の温度の範囲で保持した状態で、当該温度範囲でフィルムラミネート金属板10が通板されるロールに対し、少なくとも3回以上、ロール1本当たりロール周長比で20%以上、55%以下の長さの範囲で巻きつけることを特徴とする。

その理由はフィルムラミネート金属板10の樹脂フィルム5面に圧力を加えるためであるが、フィルムラミネート金属板10の表裏面をロールで挟みこんでフィルム表面を圧下する方法もあるが、ロールとフィルムラミネート金属板10との接触時間が短く、気泡3を拡散させるだけの時間が得られないので好ましくない。さらに設備的に圧下装置を含み大がかりな装置となるので、前述の結晶化温度（ T_c ）未満の温度まで冷却する時間の2.0秒以下や、ガラス転移点温度（ T_g ）以上、かつ、フィルムの結晶化温度（ T_c ）未満の温度範囲を確保することが困難となるため好ましくない。

また、ロール以外の方法として、ホットプレスでフィルムラミネート金属板10の表裏面に圧力を加える方法も考えられるが、高速で移動するフィル

ムラミネート金属板 10 をホットプレスで連続的に挟みこむのは、現実的には困難である。巻きつけ回数も既設ラミネート金属板製造設備の張力仕様からも、一度の巻きつけでフィルムラミネート金属板 10 に必要以上に高い張力をかけることは困難、もしくは相当の設備改造を要することから好ましくない。

簡易に高速通板性を達成することを考慮すると、フィルムラミネート金属板 10 をロールに巻き付けて張力を加える方法が、設備が簡素で、かつラミネート後の通板パスライン確保の観点からも、ガラス転移点温度 (T_g) 以上、かつ、樹脂フィルム 5 の結晶化温度 (T_c) 未満の温度範囲で搬送用ロールとしてロールを配置し、それに巻きつけられることで圧下を確保することが最も好ましい方法である。

[0051] 本発明では、気泡 3 を減らすために、前記温度範囲内で、さらに前述のように、少なくとも 3 回以上、ロール 1 本当たりロール周長比で 20% 以上、55% 以下の長さの範囲で巻きつけて通過させることを特徴とする。少なくとも 3 回以上の根拠は、前述の図 1 に示したとおりである。尚、少なくとも 3 回以上とは、前記温度範囲、前記ロール周長比で少なくとも 3 回、であり、前期温度範囲内であれば、当該 3 回の間に前記ロール周長比を満足せずにフィルムラミネート金属板に接触するパスラインロールが 1 ~ 3 本程度存在しても構わない。

ロール 1 本当たりロール周長比で 20% 以上、55% 以下の長さの範囲で巻きつける点については、金属板 1 とロールとの接触がロール周長の $1/4$ ~ 半周程度がフィルムラミネート金属板 10 に張力をかけた際の気泡 3 の垂直方向からの圧力がかかりやすいため、ロール周長比で 20% 以上、55% 以下の長さの範囲でロールにフィルムラミネート金属板 10 を接触させることが望ましく、かつ、大幅な設備改造を伴わないので好ましいためである。

[0052] なお、フィルムラミネート装置の冷却槽 30 で樹脂フィルム 5 のガラス転位点温度 (T_g) 以上、かつ、樹脂フィルム 5 の結晶化温度未満に冷却されたフィルムラミネート金属板 10 をロールに巻き付ける工程に、フィルムラ

ミネート金属板 10 の温度低下を抑制することを目的として、ロールとロールとの間に加熱炉、または、保温槽を設置してもよい。

[0053] また、ロール表面の材質は、硬質ゴム、セラミックなどの熱伝導度の低いものがフィルムラミネート金属板 10 がロールに巻き付いた際の温度低下が少ないので好ましい。あるいは、フィルムラミネート金属板 10 がロールに巻き付いた際の温度低下を抑制することを目的として、ロール内部を熱媒体あるいはヒーターで加熱してロール表面の温度を制御できるジャケットロールであってもよい。

[0054] さらに、樹脂フィルム 5 の融点以上に加熱した金属板 1 に樹脂フィルム 5 をフィルムラミネートロールで圧着した後、金属板 1 が樹脂フィルム 5 のガラス転移点温度 (T_g) 以上、かつ、結晶化温度 (T_c) 未満の温度の範囲のときに、図 7 に示すように、フィルムラミネート金属板 10 の通板張力を 20 N/mm^2 以上、 60 N/mm^2 以下で 3 回以上ロールに巻きつけることにより、平均気泡高さを安定して $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることができる。

ロールへの巻きつけの際のフィルムラミネート金属板 10 の張力が 20 N/mm^2 未満の場合、フィルムラミネート金属板 10 の板厚方向にかかる圧力が低くなり、気泡 3 が抜け難くなるので、気泡高さのばらつきが大きくなるので、好ましくない。また、フィルムラミネート金属板 10 の張力が 60 N/mm^2 を超えると圧下力が高すぎて、ロールからフィルムラミネート金属板 10 が離れた際に気泡 3 が膨張する場合があります、かえって、気泡高さのばらつきが大きくなるので、好ましくない。尚、より好ましくはフィルムラミネート金属板 10 の通板張力を 40 N/mm^2 以上、 60 N/mm^2 以下とすれば、さらに平均気泡高さが低位安定する。

[0055] これはフィルムラミネート金属板 10 に張力をかけることにより、ロールに巻き付いた部分のフィルムラミネート金属板 10 に対して鉛直方向の圧力がかかり、気泡 3 が上方向から圧迫され、気泡 3 の空気拡散を促進すると同時に気泡 3 が圧迫されて気泡高さが減少するものであり、温度範囲との関係から、フィルムラミネート金属板 10 の通板張力が 40 N/mm^2 以上、 60

N/m^2 以下の範囲において、平均気泡高さがより低くなり、かつ、そのばらつきがより少なくなることが分かる。

[0056] 少なくとも3回以上巻き付けて通過させるロールの直径についてであるが、フィルムラミネート金属板10を巻きつけるロールの直径が200mm未満の場合、フィルムラミネート金属板10がロールに接している時間が短く、気泡3が抜け難くなるので好ましくない。また、ロールの直径が600mmを超えるとロールに接しているフィルムラミネート金属板10の面積が増えるため、板厚方向にかかる単位面積当たりの圧力が小さくなり、気泡3が抜け難くなるので好ましくない。

[0057] このように、ラミネート後のパスラインを確保しつつ、適正な温度範囲で適度なロール周長比と巻きつけ回数の確保を行うことで、さらに好ましくは適当な張力を確保することで、気泡3内の空気分子が樹脂フィルム5中に拡散し、徐々に小さくなっていき、その際、フィルムラミネート金属板10の樹脂フィルム5面に力学的に圧力を加えられ、気泡3内の空気分子の樹脂フィルム5中への拡散が促進され気泡3の体積が小さくなり、気泡3の個数が少なくなることと併せて、個々の気泡高さが低くなるので、樹脂フィルム5のレトルト密着性が向上するので、好ましい。

[0058] 尚、以上の説明で用いたレトルト後フィルム剥離長さ15mm以下が一般的に必要な根拠を図8に示す。レトルト後フィルム剥離長さが15mm以下であれば、缶壁疵付部のフィルム剥離長さ0mmを確保できるからである。レトルト後フィルム剥離長さは、以下のようにして測定する。

容器に加工した際に容器の内面側となる側の樹脂フィルム5を残して金属板1の長手方向の一端側の一部を切り取り、幅30mmの試験片を作製する。試験片の一端側に100gの錘を吊るし、試験片の長手方向の他端側に180°折り返す。この状態で、試験片に対して125℃の温度下で30分間レトルト処理を施す。レトルト処理を施した後、樹脂フィルム5が金属板1から剥離した長さを測定する。

実施例

[0059] 本発明の食品容器用フィルムラミネート金属板について、実施例を挙げて具体的に説明する。ただし、実施例における条件は、本発明の実施可能性及び効果を確認するために採用した一条件例であり、本発明は、下記実施例に限定されるものではない。本発明の要旨を逸脱せず、本発明の目的を達成する限りにおいて、趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能である。よって、本発明は、種々の条件を採用し得、それらは何れも本発明の技術的特徴に含まれる。

[0060] 実施例、比較例を通じ、表1に示す金属板に、表2に示す樹脂フィルムを表3に示す条件で金属板にラミネートしたフィルムラミネート金属板を、未焼付けのまま、および、焼付け処理した後、幅30mmの180°フィルム剥離試験片を作製して片側に100gの錘を吊るした状態で125℃・30分間レトルト処理した後のフィルムの剥離長さを測定した。

[0061] 缶体成形品の評価は、同フィルムラミネート金属板をDRD製缶した後、缶内面ERV値を測定することにより、フィルムの損傷程度を測定した。また、DRD製缶した缶内に食品模擬液（3%食塩水溶液）を入れて125℃で90分間のレトルト処理を行い、缶内面側の点錆発生有無を確認した。具体的には以下の通りである。

[0062] 1. 金属板

表1に示すM1～M5の金属板を用いた。金属板がめっき鋼板、または化成処理鋼板である場合、その内容も以下に示した。

M1～M5は、厚さ0.20mm、表面粗度 $R_a = 0.3 \mu m$ の金属板を5%水酸化ナトリウム水溶液中で陰極電解処理してアルカリ脱脂した金属板である。M1は、鋼板表面に金属クロム層（80mg/m²）、クロム水和酸化物層（10mg/m²）があるティンフリー鋼板である。M2は、リフロー処理したすずめっき鋼板であり、鋼板側からSn-Fe合金層（1.3g/m²）、純Sn層（1.5g/m²）、クロム水和酸化物層（10mg/m²）がある、所謂ブリキ鋼板である。M3は、リフロー処理したすずめっき鋼板であり、鋼板側からSn-Fe合金層（1.3g/m²）、Sn層（1.5g

／ m^2)、 ZrO_2 (Zr 量 $5\text{ mg}/\text{m}^2$) を主体とするクロメートフリータイプの化成処理皮膜を有するクロメートフリー Sn めっき鋼板である。M4は、リフロー処理したすずめっき鋼板であり、鋼板側から Sn-Fe 合金層 ($1.3\text{ g}/\text{m}^2$)、 Sn 層 ($1.5\text{ g}/\text{m}^2$)、 TiO_2 (Ti 量 $5\text{ mg}/\text{m}^2$) を主体とするクロメートフリータイプの化成処理皮膜を有するクロメートフリー Sn めっき鋼板である。M5は、アルミニウム合金板 (A5052) 上に ZrO_2 (Zr 量 $5\text{ mg}/\text{m}^2$) の皮膜層を形成させたクロメートフリータイプの化成処理皮膜を有するクロメートフリータイプのアルミニウム板である。

[0063]

[表1]

記号	金属板	厚み (mm)	めっき種、 めっき量	化成処理皮膜		
				処理内容	皮膜種	付着量 (mg/m ²)
M 1	鋼板	0.20	金属Cr : 80mg/m ²	無水Cr酸陰極電解処理 (ティンフリースタイル)	Cr酸化・水酸化物	10
M 2	鋼板	0.20	Sn-Fe合金 : 1.3g/m ² 純Sn : 1.5g/m ²	無水Cr酸陰極電解処理	Cr酸化・水酸化物	8
M 3	鋼板	0.20	Sn-Fe合金 : 1.3g/m ² 金属Sn : 1.5g/m ²	フッ化Zr陰極電解処理	Zr酸化・水酸化物	5
M 4	鋼板	0.20	Sn-Fe合金 : 1.3g/m ² 金属Sn : 1.5g/m ²	フッ化Ti陰極電解処理	Ti酸化・水酸化物	5
M 5	アルミニウム (A5052)	0.20	なし	フッ化Zr陰極電解処理	Zr酸化・水酸化物	5

[0064] 2. 樹脂フィルム

表2に示すP1～P16のポリエステルフィルムを用いた。

ポリエステルフィルムとしては、P1～P5に示すポリエチレンテレフタレート（PET）の2軸延伸フィルム、P6～P10に示すポリエチレンテレフタレートとポリエチレンイソフタレートの共重合体（イソフタレートが12mol%）の2軸延伸フィルム（IA-PET）、P10～P15に示す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との共重合体（PET-PBT）、P16に示すポリエチレンテレフタレートとポリエチレンイソフタレートの共重合体（イソフタレートが12mol%）の2軸延伸フィルム（IA-PET）を用いた。

[0065]

[表2]

記号	種類	固有粘度 IV	ガラス転位点温度 T _g (°C)	結晶化温度 T _c (°C)	融点 T _m (°C)	熱収縮率 (%)	厚み (μm)	伸び (%)
P 1	延伸クリアHOM0-PETフィルム	0.60	70	150	257	10	8	110
P 2	延伸クリアHOM0-PETフィルム	0.60	70	150	257	10	18	160
P 3	延伸クリアHOM0-PETフィルム	0.60	70	150	257	10	30	180
P 4	延伸クリアHOM0-PETフィルム	0.60	70	150	257	10	6	100
P 5	延伸クリアHOM0-PETフィルム	0.60	70	150	257	10	35	180
P 6	延伸クリアIA(12mol%)-PET	0.60	68	125	228	5	8	150
P 7	延伸クリアIA(12mol%)-PET	0.60	68	125	228	5	19	180
P 8	延伸クリアIA(12mol%)-PET	0.60	68	125	228	5	30	190
P 9	延伸クリアIA(12mol%)-PET	0.60	68	125	228	5	6	120
P 1 0	延伸クリアIA(12mol%)-PET	0.60	68	125	228	5	35	200
P 1 1	延伸クリアPET-PBT(50質量%)	0.60	65	150	224	5	8	110
P 1 2	延伸クリアPET-PBT(50質量%)	0.60	65	150	224	5	20	130
P 1 3	延伸クリアPET-PBT(50質量%)	0.60	65	150	224	5	30	150
P 1 4	延伸クリアPET-PBT(50質量%)	0.60	65	150	224	5	6	100
P 1 5	延伸クリアPET-PBT(50質量%)	0.60	65	150	224	5	35	150
P 1 6	延伸ホワイトIA(12mol%)-PET	0.60	68	125	228	5	13	110

[0066] ポリエステル系フィルムのガラス転位点温度（ T_g ）、および、結晶化温度（ T_c ）は、フィルムを示差走査型熱量計で熱分析した際の吸熱ピーク、および、発熱ピークの温度によって求めた。より詳細には、株式会社日立ハイテクサイエンス社製DSC7030で、アルミパンに封入したフィルム8mgを昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温して測定した。

[0067] ポリエステル系フィルムの伸びの測定は以下の方法で行った。

フィルムを $10\text{mm} \times 70\text{mm}$ に切断し、その両端の 20mm 部分にセロハンテープを貼って補強し、引張試験片を作製した。引張試験は、引張試験機のチャック間距離を 30mm に設定してから、チャック部に薄膜試験片の両端のつかみ部 20mm をチャックに挟んで固定し、 $20\text{mm}/\text{分}$ の測定で行った。伸びの計算は、薄膜試験片が破断したときのチャックの移動距離を元のチャック間距離の 30mm で割り、その値を百分率表示する方法とした。

[0068] 3. フィルムラミネート方法

フィルムのラミネート方法としては、専用のフィルムラミネート装置によった。フィルムラミネート装置は、金属帶給装装置、金属板加熱用の金属製加熱ロールと、表裏面のフィルム給装装置、耐熱ゴム製ラミネートロール（金属製加熱バックアップロールによりゴムロール表面温度を制御）、冷却用水槽、通板用ロール（通板パスの変更により冷却後のフィルムラミネート金属板のロールへの巻き付きを1本～4本に変更可能）、および、フィルムラミネート金属板の巻き取り装置を備えており、板幅 300mm の金属帯を連続通板してフィルムラミネート金属帯を作製することができる装置である。フィルムラミネート装置の構成概略は前述の図6に示したとおりである。

[0069] フィルムラミネート金属板の製造は、金属帶給装装置から給装される金属板を金属板加熱用の加熱ロールを通して所定温度まで加熱した後、フィルムラミネートロールに金属板が給装されると同時に、表裏面用のフィルムがフィルム給装装置から給装されて金属板表面にラミネートロールでロール圧着された後、冷却槽で温水冷却され、複数本の通板用ロールに円弧状に巻きつ

きながら通板方向を変え、巻き取り装置によって巻き取ることによって行った。通板用ロール直径、通板ロールへのフィルム巻き量（ロール周長比）、および、フィルムラミネート後のラミネート金属板の張力の条件を表3に示す。

[0070]

[表3]

水準	ラミネート後の通板用ロールの直径、および、フィルム巻き量（ロール周長比）								フィルムラミネート金属板の張力 (N/mm ²)
	第1のロール		第2のロール		第3のロール		第4のロール		
	ロール直径	フィルム巻き量	ロール直径	フィルム巻き量	ロール直径	フィルム巻き量	ロール直径	フィルム巻き量	
R 1	400mm	37.5%	400mm	25%	400mm	25%	400mm	25%	40
R 2	400mm	37.5%	200mm	25%	200mm	25%	200mm	25%	15
R 3	400mm	37.5%	200mm	25%	200mm	25%	200mm	25%	20
R 4	400mm	37.5%	200mm	25%	200mm	25%	200mm	25%	60
R 5	400mm	37.5%	200mm	25%	200mm	25%	200mm	25%	65
R 6	400mm	37.5%	600mm	25%	600mm	25%	600mm	25%	15
R 7	400mm	37.5%	600mm	25%	600mm	25%	600mm	25%	20
R 8	400mm	37.5%	600mm	25%	600mm	25%	600mm	25%	60
R 9	400mm	37.5%	600mm	25%	600mm	25%	600mm	25%	65
R 10	400mm	37.5%	400mm	20%	400mm	20%	400mm	20%	40
R 11	400mm	37.5%	400mm	55%	400mm	55%	400mm	55%	40
R 12	400mm	37.5%	180mm	25%	180mm	25%	180mm	25%	40
R 13	400mm	37.5%	650mm	25%	650mm	25%	650mm	25%	40
R 14	400mm	37.5%	400mm	25%	400mm	25%	なし	なし	40
R 15	400mm	37.5%	400mm	25%	なし	なし	なし	なし	40
R 16	400mm	37.5%	なし	なし	なし	なし	なし	なし	40

[0071] フィルムラミネート金属板の構成およびフィルムラミネート条件（金属板にフィルムをラミネートする際の金属板の温度、ラミネートロールの表面温度、冷却までの時間、冷却水温）を表4及び5に記載した。冷却槽出側でのラミネート金属板の表面温度、および、ロール巻き付け回数と各ロール通過直後ラミネート金属板の表面温度、ガラス転移点温度（ T_g ）以上、結晶化温度（ T_c ）未満かどうかをGood（ガラス転移点温度（ T_g ）以上、結晶化温度（ T_c ）未満の場合）又はBad（ガラス転移点温度（ T_g ）以上、結晶化温度（ T_c ）未満から外れている場合）で表6及び7示した。

[0072]

[表4]

実験 No.	フィルムラミネート金属板構成					フィルムラミネート条件			
	金属板	評価面フィルム			反対面 フィルム	ラミネート 時金属板温 度 (T1)	ラミネート ロール表面 温度 (T2)	フィルム ロール圧着 後から冷却 までの時間 (秒)	冷却水温
		フィルム	ガラス転 移点温度 (Tg) (°C)	結晶化温 度 (Tc) (°C)					
1	M 1	P 2	70	150	P 1 6	285°C	110°C	1.0	85°C
2	M 1	P 2	70	150	P 1 6	275°C	110°C	1.0	85°C
3	M 1	P 2	70	150	P 1 6	270°C	110°C	1.0	85°C
4	M 1	P 2	70	150	P 1 6	260°C	110°C	1.0	85°C
5	M 1	P 2	70	150	P 1 6	285°C	110°C	1.0	85°C
6	M 1	P 2	70	150	P 1 6	280°C	110°C	1.0	85°C
7	M 1	P 2	70	150	P 1 6	280°C	110°C	1.0	85°C
8	M 1	P 2	70	150	P 1 6	280°C	110°C	1.0	85°C
9	M 1	P 2	70	150	P 1 6	280°C	110°C	1.0	85°C
10	M 1	P 2	70	150	P 1 6	280°C	110°C	1.0	85°C
11	M 1	P 2	70	150	P 1 6	280°C	110°C	1.0	85°C
12	M 1	P 2	70	150	P 1 6	280°C	110°C	1.0	85°C
13	M 1	P 2	70	150	P 1 6	280°C	110°C	1.0	85°C
14	M 1	P 2	70	150	P 1 6	280°C	110°C	1.0	85°C
15	M 1	P 2	70	150	P 1 6	280°C	110°C	1.0	85°C
16	M 1	P 2	70	150	P 1 6	280°C	110°C	1.0	85°C
17	M 1	P 2	70	150	P 1 6	280°C	110°C	2.0	85°C
18	M 1	P 2	70	150	P 1 6	280°C	110°C	2.2	85°C
19	M 1	P 1	70	150	P 1 6	280°C	110°C	1.0	85°C
20	M 1	P 3	70	150	P 1 6	280°C	110°C	1.0	85°C
21	M 1	P 4	70	150	P 1 6	280°C	110°C	1.0	85°C
22	M 1	P 5	70	150	P 1 6	280°C	110°C	1.0	85°C
23	M 1	P 2	70	150	P 1 6	280°C	110°C	1.0	85°C
24	M 1	P 2	70	150	P 1 6	280°C	110°C	1.0	85°C
25	M 1	P 2	70	150	P 1 6	280°C	110°C	1.0	85°C
26	M 1	P 7	68	125	P 1 6	270°C	110°C	1.0	85°C
27	M 1	P 7	68	125	P 1 6	240°C	110°C	1.0	85°C
28	M 1	P 7	68	125	P 1 6	255°C	110°C	1.0	85°C
29	M 1	P 7	68	125	P 1 6	255°C	110°C	1.0	85°C
30	M 1	P 7	68	125	P 1 6	255°C	110°C	1.0	85°C
31	M 1	P 7	68	125	P 1 6	255°C	110°C	1.0	85°C
32	M 1	P 7	68	125	P 1 6	255°C	110°C	1.0	85°C
33	M 1	P 7	68	125	P 1 6	255°C	110°C	1.0	85°C
34	M 1	P 7	68	125	P 1 6	255°C	110°C	1.0	85°C
35	M 1	P 7	68	125	P 1 6	255°C	110°C	1.0	85°C
36	M 1	P 7	68	125	P 1 6	255°C	110°C	1.0	85°C
37	M 1	P 7	68	125	P 1 6	255°C	110°C	1.0	85°C
38	M 1	P 7	68	125	P 1 6	255°C	110°C	1.0	85°C
39	M 1	P 7	68	125	P 1 6	255°C	110°C	1.0	85°C
40	M 1	P 7	68	125	P 1 6	255°C	110°C	2.0	85°C
41	M 1	P 7	68	125	P 1 6	255°C	110°C	2.2	85°C
42	M 1	P 6	68	125	P 1 6	255°C	110°C	1.0	85°C
43	M 1	P 8	68	125	P 1 6	255°C	110°C	1.0	85°C
44	M 1	P 9	68	125	P 1 6	255°C	110°C	1.0	85°C
45	M 1	P 1 0	68	125	P 1 6	255°C	110°C	1.0	85°C
46	M 1	P 7	68	125	P 1 6	255°C	110°C	1.0	85°C
47	M 1	P 7	68	125	P 1 6	255°C	110°C	1.0	85°C
48	M 1	P 7	68	125	P 1 6	255°C	110°C	1.0	85°C

[0073]

[表5]

実験 No.	フィルムラミネート金属板構成					フィルムラミネート条件			
	金属板	評価面フィルム			反対面 フィルム	ラミネート 時金属板温 度 (T1)	ラミネート ロール表面 温度 (T 2)	フィルム ロール圧着 後から冷却 までの時間 (秒)	冷却水温
		フィルム	ガラス転 移点温度 (Tg) (°C)	結晶化温 度 (Tc) (°C)					
49	M 1	P 1 2	65	150	P 1 6	265°C	100°C	1.0	85°C
50	M 1	P 1 2	65	150	P 1 6	280°C	100°C	1.0	85°C
51	M 1	P 1 2	65	150	P 1 6	235°C	100°C	1.0	85°C
52	M 1	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
53	M 1	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
54	M 1	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
55	M 1	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
56	M 1	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
57	M 1	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
58	M 1	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
59	M 1	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
60	M 1	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
61	M 1	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
62	M 1	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
63	M 1	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
64	M 1	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	2.0	85°C
65	M 1	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	2.2	85°C
66	M 1	P 1 1	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
67	M 1	P 1 3	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
68	M 1	P 1 4	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
69	M 1	P 1 5	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
70	M 1	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
71	M 1	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
72	M 1	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
73	M 2	P 2	70	150	P 1 6	285°C	110°C	1.0	85°C
74	M 3	P 2	70	150	P 1 6	285°C	110°C	1.0	85°C
75	M 4	P 2	70	150	P 1 6	285°C	110°C	1.0	85°C
76	M 5	P 2	70	150	P 1 6	285°C	110°C	1.0	85°C
77	M 2	P 2	70	150	P 1 6	285°C	110°C	2.0	85°C
78	M 2	P 2	70	150	P 1 6	285°C	110°C	2.2	85°C
79	M 2	P 2	70	150	P 1 6	285°C	110°C	1.0	85°C
80	M 2	P 2	70	150	P 1 6	285°C	110°C	1.0	85°C
81	M 2	P 2	70	150	P 1 6	285°C	110°C	1.0	85°C
82	M 2	P 7	68	125	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
83	M 3	P 7	68	125	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
84	M 4	P 7	68	125	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
85	M 5	P 7	68	125	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
86	M 3	P 7	68	125	P 1 6	255°C	100°C	2.0	85°C
87	M 3	P 7	68	125	P 1 6	255°C	100°C	2.2	85°C
88	M 3	P 7	68	125	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
89	M 3	P 7	68	125	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
90	M 3	P 7	68	125	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
91	M 2	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
92	M 3	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
93	M 4	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
94	M 5	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
95	M 5	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	2.0	85°C
96	M 5	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	2.2	85°C
97	M 5	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
98	M 5	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C
99	M 5	P 1 2	65	150	P 1 6	255°C	100°C	1.0	85°C

[0074] [表6]

実験 No.	フィルムラミネート後のロール巻き付け条件									
	ラミネート後の 通板用ロール 条件	ロール巻き 付け回数	ロール通過後のラミネート金属板表面温度 (°C)							
			第1のロール		第2のロール		第3のロール		第4のロール	
			ロール通過直 後板温 (°C)	ガラス転移 点温度 (Tg) 以上、結晶 化温度 (Tc) 未満かどうか	ロール通過直 後板温 (°C)	ガラス転移 点温度 (Tg) 以上、結晶 化温度 (Tc) 未満かどうか	ロール通過直 後板温 (°C)	ガラス転移 点温度 (Tg) 以上、結晶 化温度 (Tc) 未満かどうか	ロール通過直 後板温 (°C)	ガラス転移 点温度 (Tg) 以上、結晶 化温度 (Tc) 未満かどうか
1	R 1	4	125	Good	110	Good	95	Good	80	Good
2	R 1	4	115	Good	100	Good	85	Good	70	Good
3	R 1	4	110	Good	95	Good	80	Good	65	Bad
4	R 1	4	95	Good	80	Good	65	Bad	60	Bad
5	R 2	4	120	Good	115	Good	90	Good	75	Good
6	R 3	4	120	Good	110	Good	95	Good	80	Good
7	R 4	4	120	Good	110	Good	95	Good	80	Good
8	R 5	4	115	Good	105	Good	90	Good	75	Good
9	R 6	4	110	Good	100	Good	85	Good	70	Good
10	R 7	4	110	Good	100	Good	85	Good	75	Good
11	R 8	4	105	Good	95	Good	80	Good	70	Good
12	R 9	4	95	Good	85	Good	70	Good	60	Bad
13	R 1 0	4	120	Good	115	Good	90	Good	75	Good
14	R 1 1	4	115	Good	110	Good	85	Good	70	Good
15	R 1 2	4	120	Good	115	Good	90	Good	75	Good
16	R 1 3	4	110	Good	105	Good	80	Good	60	Bad
17	R 1	4	125	Good	110	Good	95	Good	80	Good
18	R 1	4	125	Good	110	Good	95	Good	80	Good
19	R 1	4	125	Good	110	Good	95	Good	80	Good
20	R 1	4	125	Good	110	Good	95	Good	80	Good
21	R 1	4	125	Good	110	Good	95	Good	80	Good
22	R 1	4	125	Good	110	Good	95	Good	80	Good
23	R 1 4	3	120	Good	110	Good	95	Good	なし	
24	R 1 5	2	120	Good	110	Good	なし		なし	
25	R 1 6	1	120	Good	なし		なし		なし	
26	R 1	4	115	Good	100	Good	85	Good	70	Good
27	R 1	4	80	Good	65	Bad	50	Bad	45	Bad
28	R 2	4	90	Good	75	Good	60	Bad	50	Bad
29	R 3	4	100	Good	85	Good	70	Good	60	Bad
30	R 4	4	98	Good	83	Good	68	Good	58	Bad
31	R 5	4	95	Good	80	Good	65	Bad	55	Bad
32	R 6	4	90	Good	75	Good	60	Bad	50	Bad
33	R 7	4	100	Good	85	Good	70	Good	60	Bad
34	R 8	4	95	Good	83	Good	68	Good	60	Bad
35	R 9	4	90	Good	80	Good	65	Bad	60	Bad
36	R 1 0	4	105	Good	90	Good	75	Good	65	Bad
37	R 1 1	4	90	Good	75	Good	70	Good	50	Bad
38	R 1 2	4	100	Good	85	Good	70	Good	60	Bad
39	R 1 3	4	90	Good	75	Good	70	Good	60	Bad
40	R 1	4	95	Good	80	Good	70	Good	65	Bad
41	R 1	4	95	Good	80	Good	70	Good	65	Bad
42	R 1	4	100	Good	85	Good	70	Good	60	Bad
43	R 1	4	100	Good	85	Good	70	Good	60	Bad
44	R 1	4	100	Good	85	Good	70	Good	60	Bad
45	R 1	4	100	Good	85	Good	70	Good	60	Bad
46	R 1 4	3	100	Good	85	Good	70	Good	なし	
47	R 1 5	2	100	Good	85	Good	なし		なし	
48	R 1 6	1	100	Good	なし		なし		なし	

[0075]

[表7]

実験 N o .	フィルムラミネート後のロール巻き付け条件									
	ラミネート後の 適板用ロール 条件	ロール巻き 付け回数	ロール通過後のラミネート金属板表面温度 (°C)							
			第1のロール		第2のロール		第3のロール		第4のロール	
			ロール通過直 後板温 (°C)	ガラス転移 点温度 (Tg) 以上、結晶 化温度 (Tc) 未満かどうか	ロール通過直 後板温 (°C)	ガラス転移 点温度 (Tg) 以上、結晶 化温度 (Tc) 未満かどうか	ロール通過直 後板温 (°C)	ガラス転移 点温度 (Tg) 以上、結晶 化温度 (Tc) 未満かどうか	ロール通過直 後板温 (°C)	ガラス転移 点温度 (Tg) 以上、結晶 化温度 (Tc) 未満かどうか
49	R 1	4	110	Good	95	Good	80	Good	65	Good
50	R 1	4	130	Good	115	Good	100	Good	85	Good
51	R 1	4	75	Good	<u>62</u>	<u>Bad</u>	<u>50</u>	<u>Bad</u>	45	Bad
52	<u>R 2</u>	4	90	Good	75	Good	<u>60</u>	<u>Bad</u>	50	Bad
53	R 3	4	100	Good	85	Good	70	Good	60	Bad
54	R 4	4	98	Good	83	Good	68	Good	58	Bad
55	<u>R 5</u>	4	95	Good	80	Good	65	Good	55	Bad
56	<u>R 6</u>	4	90	Good	75	Good	<u>60</u>	<u>Bad</u>	50	Bad
57	R 7	4	100	Good	85	Good	70	Good	60	Bad
58	R 8	4	95	Good	83	Good	68	Good	60	Bad
59	<u>R 9</u>	4	90	Good	80	Good	65	Good	60	Bad
60	R 1 0	4	105	Good	90	Good	75	Good	65	Good
61	R 1 1	4	90	Good	75	Good	65	Good	50	Bad
62	R 1 2	4	100	Good	85	Good	70	Good	60	Bad
63	R 1 3	4	90	Good	75	Good	65	Good	60	Bad
64	R 1	4	95	Good	80	Good	70	Good	65	Good
65	R 1	4	95	Good	80	Good	70	Good	65	Good
66	R 1	4	100	Good	85	Good	70	Good	60	Bad
67	R 1	4	100	Good	85	Good	70	Good	60	Bad
68	R 1	4	100	Good	85	Good	70	Good	60	Bad
69	R 1	4	100	Good	85	Good	70	Good	60	Bad
70	R 1 4	3	100	Good	85	Good	70	Good	なし	
71	<u>R 1 5</u>	<u>2</u>	100	Good	85	Good	なし		なし	
72	<u>R 1 6</u>	1	100	Good	なし		なし		なし	
73	R 1	4	125	Good	110	Good	95	Good	80	Good
74	R 1	4	125	Good	110	Good	95	Good	80	Good
75	R 1	4	125	Good	110	Good	95	Good	80	Good
76	R 1	4	110	Good	95	Good	80	Good	65	Bad
77	R 1	4	125	Good	110	Good	95	Good	80	Good
78	R 1	4	125	Good	110	Good	95	Good	80	Good
79	R 1 4	3	125	Good	110	Good	95	Good	なし	
80	<u>R 1 5</u>	2	125	Good	110	Good	なし		なし	
81	<u>R 1 6</u>	1	125	Good	なし		なし		なし	
82	R 1	4	100	Good	85	Good	70	Good	60	Bad
83	R 1	4	100	Good	85	Good	70	Good	60	Bad
84	R 1	4	100	Good	85	Good	70	Good	60	Bad
85	R 1	4	85	Good	<u>60</u>	<u>Bad</u>	55	Bad	50	Bad
86	R 1	4	100	Good	85	Good	70	Good	60	Bad
87	R 1	4	100	Good	85	Good	70	Good	60	Bad
88	R 1 4	3	100	Good	85	Good	70	Good	なし	
89	<u>R 1 5</u>	<u>2</u>	100	Good	85	Good	なし		なし	
90	<u>R 1 6</u>	1	100	Good	なし		なし		なし	
91	R 1	4	100	Good	85	Good	70	Good	60	Bad
92	R 1	4	100	Good	85	Good	70	Good	60	Bad
93	R 1	4	100	Good	85	Good	70	Good	60	Bad
94	R 1	4	85	Good	<u>60</u>	<u>Bad</u>	<u>55</u>	<u>Bad</u>	50	Bad
95	R 1	4	100	Good	85	Good	70	Good	60	Bad
96	R 1	4	100	Good	85	Good	70	Good	60	Bad
97	R 1 4	3	100	Good	85	Good	70	Good	なし	
98	R 1 5	2	100	Good	85	Good	なし		なし	
99	R 1 6	1	100	Good	なし		なし		なし	

[0076] 4. 気泡高さ測定方法

フィルムラミネート金属板のフィルムと金属板の間の気泡の測定は、以下

の方法によって測定した。

幅20cm×縦30cmのラミネート鋼板試料の中から、任意の3箇所について10mm×10mmの試料を切断採取し、各試料のフィルム面をレーザー顕微鏡（株式会社キーエンス製レーザー顕微鏡VK-8710、演算機VK-8700）を用いて倍率200倍（視野：縦0.50mm×横0.705mm）で任意の10視野分の画像を撮影し画像解析ソフトで気泡の高さを測定した。

気泡の高さは気泡部レーザー顕微鏡3Dプロファイル画像（例：図5B）から気泡部のフィルム表面の断面プロファイルを抽出（例：図5C）し、気泡の両端に相当する部分を直線で結んだ線をベースラインとして、気泡の最も高い点からベースラインに垂線を下ろした時の長さを測定して気泡高さとし、3試料の中の最も高い気泡高さのものから上位3個分について、気泡の平均高さを計算し、作製したフィルムラミネート金属板の平均気泡高さとした。

[0077] 6. フィルム密着性評価方法

フィルムラミネート金属板のフィルム密着性を評価する方法は以下の通りである。

まず、フィルムラミネート金属板を幅30mm長さ150mmに切断し、試験片の端に錘を吊るすための穴を打抜き加工して開け、次に試験片の穴を開けた側から50mm長さ位置に専用のスリット加工装置でフィルム密着性を測定するフィルムだけ残して反対面のフィルムと金属板をスリット加工して切断する。

次いで、スリット切断した試験片の50mm長さの側を残ったフィルム側に180°折り返し、フィルム密着性評価用の試験片とした。

フィルムの密着性は、フィルム密着性評価用試験片の穴を開けていない側を専用の固定治具に垂直に立てて固定してから、180°に折り曲げた側の穴に100gの錘を吊るし、錘を吊るした状態の試験片を固定治具ごとレトルト釜の中に入れ、125℃・30分間レトルト処理し、フィルムが剥離

した長さを測定することによって評価した。

[0078] 7. フィルム密着性良否判定基準

フィルムラミネート金属板のフィルム密着性の判定は前記のフィルム密着性評価方法、すなわち、幅30mmの180°フィルム剥離試験片の片側に100gの錘を吊るした状態で125℃・30分間レトルト処理した後のフィルムの剥離長さで評価した。

[0079] 評価は、以下の基準によって判定し、2～4を合格、1を不合格と判定した。

4 : 0 mm $\leq$ 剥離長さ $\leq$ 5 mm

3 : 5 mm < 剥離長さ $\leq$ 10 mm

2 : 10 mm < 剥離長さ $\leq$ 15 mm

1 : 15 mm < 剥離長さ

[0080] 8. 缶体成形

フィルムラミネート金属板を打ち抜きプレスで直径155mmの円板に打ち抜き、つぎに評価用の樹脂フィルムが内面になるようにカップングプレスにより浅絞りカップを得、次いでこの浅絞りカップをさらに深絞り成形し、フランジ部を打抜き切除して、最終的に直径83mm、カップ高さ46mmの缶体（DRD缶）を得た。

[0081] 9. 缶体成形品フィルム健全性評価

缶体に成形した缶のレトルト後のフィルムの健全性を以下の方法で行った。

DRD製缶した缶をヘキサンで洗浄してワックスを溶解除去した後、缶内に水道水を入れ、レトルト（125℃・30分）処理した後、缶内面のフィルムの健全性をERV試験によって評価した。

ERV試験は、缶の被膜の健全性を缶内に1%食塩水と界面活性剤（日産化学製ラピゾール）を0.2g/l添加したERV試験液を入れて、缶側外面側金属板とERV試験液の間の電気の導通を調べることにより、缶内面の健全性を評価する方法であり、一般に1mA以下程度であれば、缶として被

膜の健全性が保たれていると判断される。

[0082] 10. 缶体成形品フィルム健全性判定基準

直径83mm、カップ高さ46mmに成形した缶体（DRD缶）のERV測定は、日亜計測工業有限会社製のデジタルエナメルレーター（型式：NDE-1200）を用い、缶の外面側のフィルムを紙やすりで除去してデジタルエナメルレーターの正極のクリップを接続し、缶内のERV試験液中に、デジタルエナメルレーターの負極の端子棒を浸漬させ、デジタルエナメルレーターで正負極間に6.3Vの電圧をかけた時に流れる電流値を測定することによって行った。

[0083] 評価は以下の基準によって判定し、2～4を合格、1を不合格と判定した。

4 : $0\text{ mA} \leq \text{ERV} \leq 0.1\text{ mA}$

3 : $0.1\text{ mA} < \text{ERV} \leq 0.5\text{ mA}$

2 : $0.5\text{ mA} < \text{ERV} \leq 1\text{ mA}$

1 : $1\text{ mA} < \text{ERV}$

[0084] 11. 耐食性評価試験

得られたDRD缶に食品模擬液（3%食塩水溶液）を入れて125℃で90分間のレトルト処理を行った。レトルト処理後、缶内面側に腐食が発生していないかどうか以下の基準で目視判定し、3を合格、2、1を不合格とした。

3 : 腐食が全く発生していない

2 : フィルム剥離していないが、缶内面に点錆が発生していた

1 : 缶壁に斑点状のフィルム浮きが発生し、錆が発生していた

[0085] これらの評価結果をフィルムラミネート金属板の構成、フィルムラミネート条件とともに表8及び9に示す。

[0086]

[表8]

実験 No.	平均気泡高さ（気泡高さの高い方から3個の平均値） （ μm ）	フィルム密着性 および DRD缶特性判定結果			発明例 比較例 区分
		フィルム剥 離試験	DRD缶ERV	DRD缶 耐腐食性	
1	0.5	4	4	3	発明例
2	1.5	4	4	3	発明例
3	3.0	2	2	3	発明例
4	<u>5.5</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	比較例
5	<u>6.0</u>	3	2	<u>2</u>	比較例
6	1.0	4	4	3	発明例
7	1.0	4	4	3	発明例
8	<u>6.0</u>	3	2	<u>2</u>	比較例
9	<u>6.0</u>	2	<u>1</u>	<u>1</u>	比較例
10	2.0	4	4	3	発明例
11	1.0	4	4	3	発明例
12	<u>5.5</u>	2	<u>1</u>	<u>1</u>	比較例
13	3.5	4	3	3	発明例
14	4.0	4	3	3	発明例
15	3.8	4	3	3	発明例
16	4.8	3	2	3	発明例
17	2.0	3	3	3	発明例
18	<u>5.2</u>	2	2	<u>2</u>	比較例
19	0.3	4	4	3	発明例
20	0.5	4	4	3	発明例
21	1.0	3	3	3	発明例
22	1.0	4	4	3	発明例
23	4.0	4	3	3	発明例
24	<u>7.0</u>	2	<u>1</u>	<u>1</u>	比較例
25	<u>7.5</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	比較例
26	0.5	4	4	3	発明例
27	<u>6.3</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	比較例
28	<u>7.2</u>	2	2	<u>1</u>	比較例
29	2.0	4	4	3	発明例
30	4.0	4	4	3	発明例
31	<u>5.8</u>	2	2	<u>1</u>	比較例
32	<u>6.0</u>	2	2	<u>1</u>	比較例
33	2.0	4	4	3	発明例
34	3.0	3	3	3	発明例
35	<u>5.5</u>	2	2	<u>2</u>	比較例
36	3.8	3	3	3	発明例
37	4.3	3	3	3	発明例
38	4.0	3	3	3	発明例
39	4.5	3	3	3	発明例
40	2.2	3	3	3	発明例
41	<u>5.2</u>	3	2	<u>2</u>	比較例
42	0.8	4	4	3	発明例
43	0.5	4	4	3	発明例
44	2.3	3	3	3	発明例
45	2.0	4	4	3	発明例
46	3.2	4	3	3	発明例
47	<u>6.0</u>	2	<u>1</u>	<u>1</u>	比較例
48	<u>7.2</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	比較例

[0087]

[表9]

実験 No.	平均気泡高さ（気泡高さの高い方から3個の平均値） （ μm ）	フィルム密着性 および DRD缶特性判定結果			発明例 比較例 区分
		フィルム剥 離試験	DRD缶ERV	DRD缶 耐腐食性	
49	1.2	4	4	3	発明例
50	2.8	4	4	3	発明例
51	6.6	1	1	1	比較例
52	6.1	1	1	1	比較例
53	2.7	4	4	3	発明例
54	2.9	4	4	3	発明例
55	5.3	2	2	2	比較例
56	5.5	2	2	2	比較例
57	2.0	4	4	3	発明例
58	3.0	3	3	3	発明例
59	5.6	2	2	2	比較例
60	3.7	3	3	3	発明例
61	4.4	3	2	3	発明例
62	4.5	3	3	3	発明例
63	4.8	3	3	3	発明例
64	2.8	3	3	3	発明例
65	5.2	3	2	2	比較例
66	0.3	4	4	3	発明例
67	0.3	4	4	3	発明例
68	0.8	3	3	3	発明例
69	0.5	4	4	3	発明例
70	3.3	4	3	3	発明例
71	5.8	1	1	1	比較例
72	7.0	1	1	1	比較例
73	0.3	4	4	3	発明例
74	0.3	4	4	3	発明例
75	0.2	4	4	3	発明例
76	0.4	4	4	3	発明例
77	3.0	3	3	3	発明例
78	5.3	3	2	2	比較例
79	3.5	3	3	3	発明例
80	5.6	2	2	2	比較例
81	7.1	1	1	1	比較例
82	2.7	4	4	3	発明例
83	2.3	4	4	3	発明例
84	3.0	4	4	3	発明例
85	6.2	1	1	1	比較例
86	3.8	3	3	3	発明例
87	5.2	3	2	2	比較例
88	4.0	3	3	3	発明例
89	6.0	2	1	1	比較例
90	6.5	1	1	1	比較例
91	3.0	4	4	3	発明例
92	3.2	4	4	3	発明例
93	2.9	4	4	3	発明例
94	5.5	1	1	3	比較例
95	3.0	3	3	3	発明例
96	5.6	1	1	3	比較例
97	4.2	3	3	3	発明例
98	5.8	2	1	3	比較例
99	6.3	1	1	3	比較例

[0088] 実施例および比較例から明らかなように、本発明のフィルムラミネート金属板は、金属板とフィルムの間に製缶後のフィルム密着性および耐食性に悪影響を及ぼす有害な気泡が非常に少なく、優れたレトルト密着性、耐腐食性を有している。

産業上の利用可能性

[0089] 本実施形態に係るフィルムラミネート金属板は、フィルムの平均気泡高さが小さく、レトルト処理後のフィルム剥離長さが小さくなり、密着性が向上し、気泡を起因とする腐食が大幅に低減できるので、食品容器用のフィルムラミネート金属板として極めて有用である。

符号の説明

- [0090]
- | | |
|----|--------------|
| 1 | 金属板 |
| 3 | 気泡 |
| 5 | 樹脂フィルム |
| 10 | フィルムラミネート金属板 |
| 20 | フィルムラミネートロール |
| 30 | 冷却槽 |
| 40 | 第1のロール |
| 50 | 第2のロール |
| 60 | 第3のロール |
| 70 | 第4のロール |

請求の範囲

[請求項1]

金属板と；
前記金属板の表面に熱融着された樹脂フィルムと；
前記金属板と前記樹脂フィルムとの間に含まれる気泡と；
を備え、
前記気泡に対して、レーザー顕微鏡の3D解析画像を用いて気泡高さを測定したとき、前記気泡高さの高いものから上位3個の平均が $0\ \mu\text{m}$ 以上 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下であり、
容器に加工した際に前記容器の内面側となる側の前記樹脂フィルムを残して前記金属板の長手方向の一端側の一部を切り取った試験片を用い、前記試験片の前記一端側に 100g の錘を吊るし、前記試験片の前記長手方向の他端側に 180° 折り返した状態で、前記試験片に 125°C の温度下で30分間レトルト処理を行ったときに、前記樹脂フィルムが前記金属板から剥離した長さが、 15mm 以下であることを特徴とする、レトルト密着性に優れたフィルムラミネート金属板。

[請求項2]

請求項1に記載のレトルト密着性に優れたフィルムラミネート金属板の製造方法であって、
前記樹脂フィルムの融点以上に加熱した前記金属板に、前記樹脂フィルムをフィルムラミネートロールで圧着し、
前記圧着後 2.0 秒以内に、前記樹脂フィルムのガラス転移点温度 T_g 以上、かつ、結晶化温度 T_c 未満の温度範囲に冷却し、
前記温度範囲内で、通板張力を $20\sim60\text{N}/\text{mm}^2$ として、少なくとも3回以上、ロール1本当たりロール周長比で $20\sim55\%$ の長さの範囲で巻きつけて通過させる
ことを特徴とする、レトルト密着性に優れたフィルムラミネート金属板の製造方法。

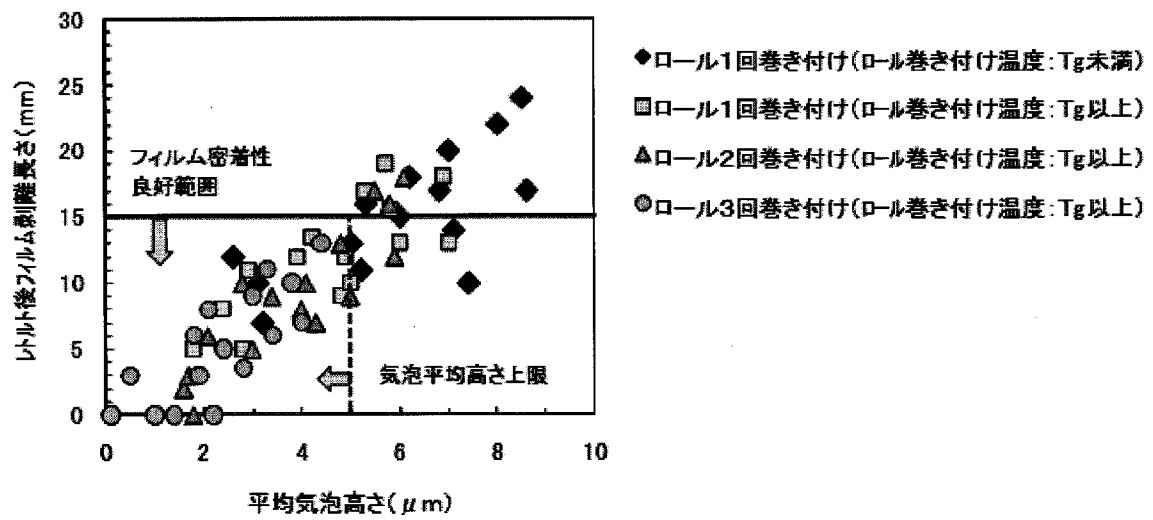
[請求項3]

前記通板張力が、 $40\sim60\text{N}/\text{mm}^2$ である

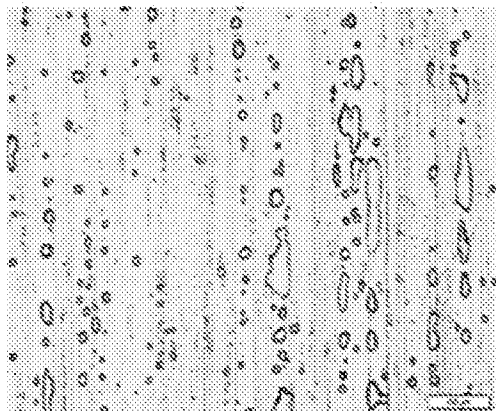
ことを特徴とする、請求項 2 に記載のレトルト密着性に優れたフィルムラミネート金属板の製造方法。

[請求項 4] 前記フィルムラミネート金属板を巻きつける前記ロールの直径の少なくとも 1 つが、200～600 mm の範囲内であることを特徴とする、請求項 2 又は 3 に記載のレトルト密着性に優れたフィルムラミネート金属板の製造方法。

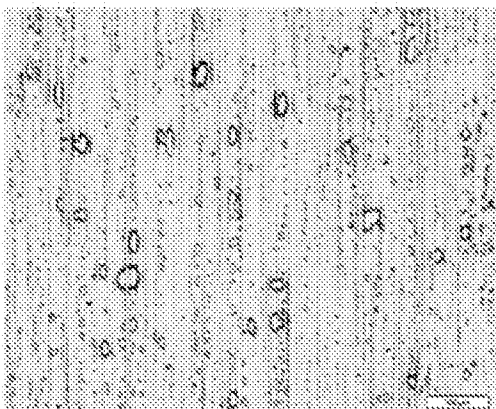
[図1]



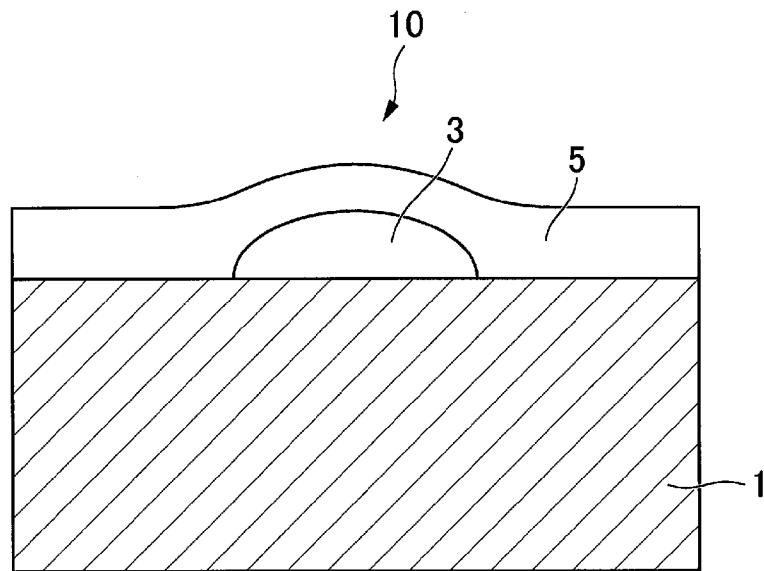
[図2]



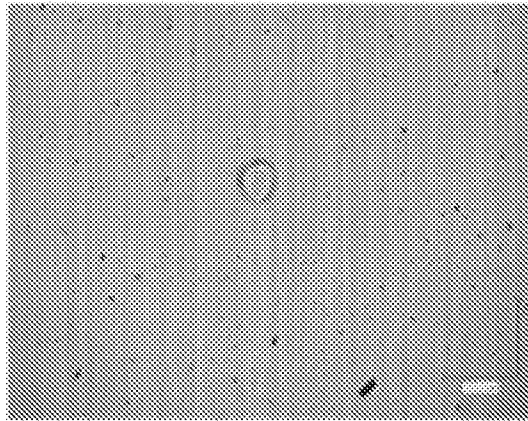
[図3]



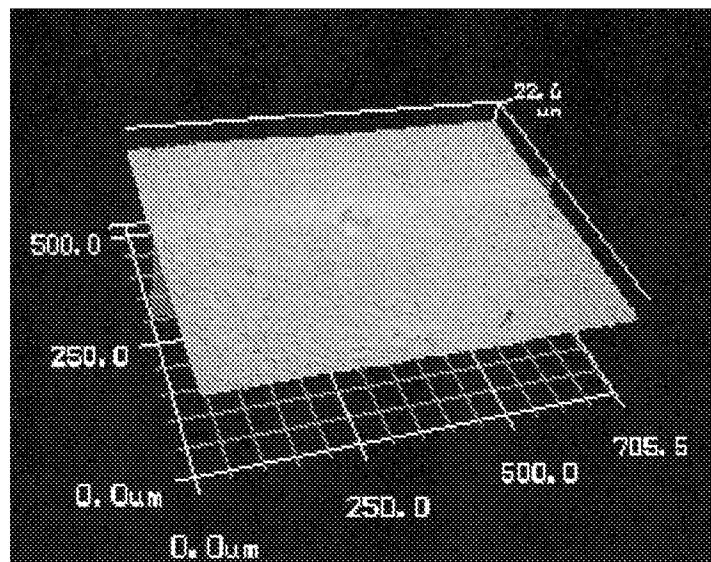
[図4]



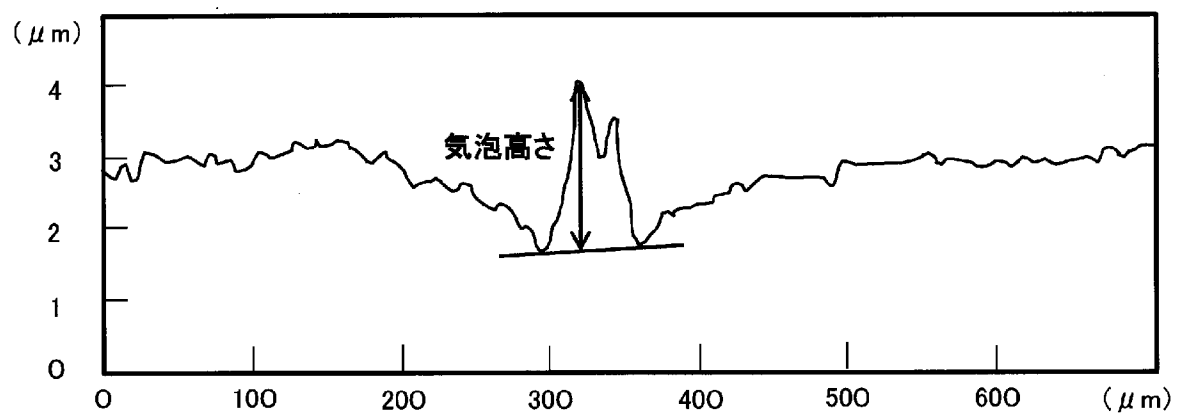
[図5A]



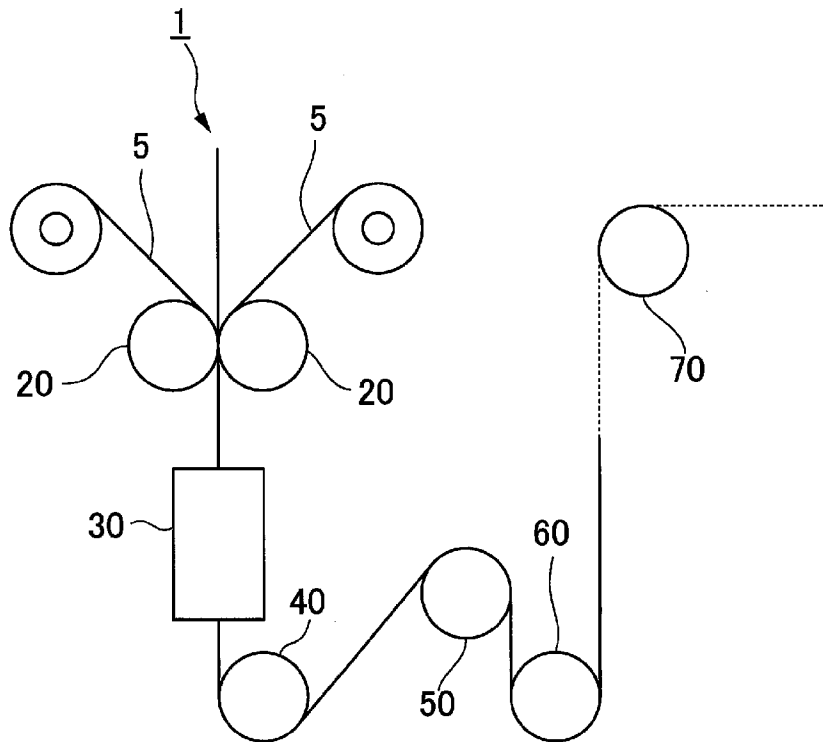
[図5B]



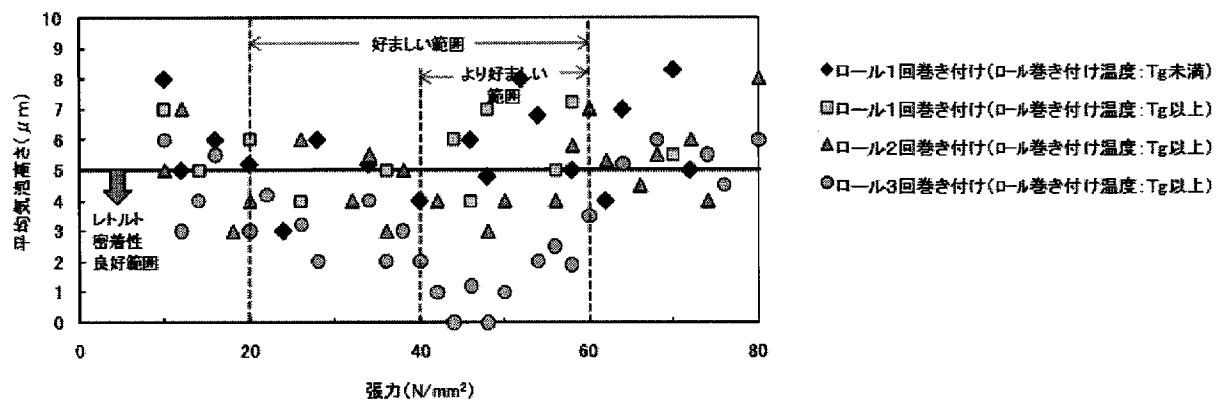
[図5C]



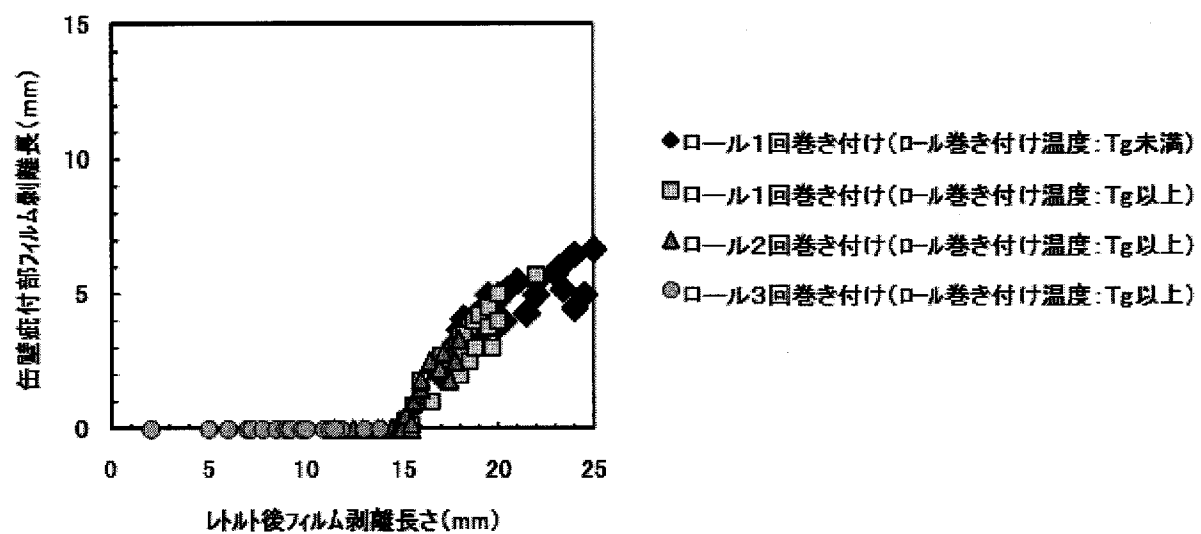
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/009804

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B15/08(2006.01)i, B29C65/44(2006.01)i, B32B37/06(2006.01)i, B32B37/08(2006.01)i, B65D25/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B15/08, B29C65/44, B32B37/06, B32B37/08, B65D25/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-149340 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 08 July 1986 (08.07.1986), claims; examples (Family: none)	1-4
A	JP 2007-245441 A (JFE Steel Corp.), 27 September 2007 (27.09.2007), claims; examples (Family: none)	1-4
A	JP 2004-358660 A (Seiji KAGAWA), 24 December 2004 (24.12.2004), claims; examples (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 May 2017 (08.05.17)

Date of mailing of the international search report
16 May 2017 (16.05.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/009804

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-184262 A (JFE Steel Corp.), 20 August 2009 (20.08.2009), claims; examples & US 2010/0310824 A1 claims; examples & WO 2009/099246 A1 & EP 2241437 A1	1-4
A	JP 2004-237549 A (Daiwa Can Co.), 26 August 2004 (26.08.2004), claims; examples (Family: none)	1-4
A	JP 11-10796 A (Nippon Steel Corp.), 19 January 1999 (19.01.1999), claims; examples (Family: none)	1-4
A	JP 8-90717 A (Kawasaki Steel Corp., Diafoil Hoechst Co., Ltd.), 09 April 1996 (09.04.1996), claims; examples (Family: none)	1-4
A	JP 10-195210 A (Unitika Ltd.), 28 July 1998 (28.07.1998), claims; examples (Family: none)	1-4
A	JP 2000-158583 A (NKK Corp.), 13 June 2000 (13.06.2000), claims; examples (Family: none)	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/009804

Object to be covered by this search:

The film-laminated metal sheet according to the present invention is considered to involve a wide range of embodiments specified only by physical properties.

Meanwhile, it is considered in view of common technical knowledge that the physical properties of a film-laminated metal sheet are closely related to the production process therefor and such relationships are difficult to predict. The embodiments disclosed in the description in the meaning of PCT Article 5 and the embodiments supported by the description in the meaning of PCT Article 6 are limited to film-laminated metal sheets produced by the production process according to claim 2 of the present application. Film-laminated metal sheets satisfying the physical properties in claim 1 of the present application and produced by any production process other than the production process according to claim 2 of the present application are unclear.

Therefore, the invention in claims 1-4 is not fully disclosed as mentioned above. Hence, in this international search report, the film-laminated metal sheet produced by the production process according to claim 2 of the present application was regarded as a subject matter for search.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B15/08(2006.01)i, B29C65/44(2006.01)i, B32B37/06(2006.01)i, B32B37/08(2006.01)i, B65D25/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B15/08, B29C65/44, B32B37/06, B32B37/08, B65D25/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 61-149340 A（東洋鋼板株式会社）1986.07.08, 特許請求の範囲、 実施例（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2007-245441 A（JFEスチール株式会社）2007.09.27, [特許 請求の範囲]、実施例（ファミリーなし）	1-4
A	JP 2004-358660 A（加川 清二）2004.12.24, [特許請求の範囲]、 実施例（ファミリーなし）	1-4

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.05.2017

国際調査報告の発送日

16.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

赤澤 高之

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

4049

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-184262 A (J F E スチール株式会社) 2009. 08. 20, [特許請求の範囲]、実施例 & US 2010/0310824 A1, claims, examples & WO 2009/099246 A1 & EP 2241437 A1	1-4
A	JP 2004-237549 A (大和製罐株式会社) 2004. 08. 26, [特許請求の範囲]、実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 11-10796 A (新日本製鐵株式会社) 1999. 01. 19, [特許請求の範囲]、実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 8-90717 A (川崎製鉄株式会社、ダイアホイルヘキスト株式会社) 1996. 04. 09, [特許請求の範囲]、実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 10-195210 A (ユニチカ株式会社) 1998. 07. 28, [特許請求の範囲]、実施例 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2000-158583 A (日本鋼管株式会社) 2000. 06. 13, [特許請求の範囲]、実施例 (ファミリーなし)	1-4

＜調査対象について＞

本願発明におけるフィルムラミネート金属板は、物性が特定されただけの広範な態様を包含するものと認められる。

一方、技術常識からみて、フィルムラミネート金属板の物性は、その製造方法とも密接に関係するものであり、かかる関係は予測することが困難であるところ、PCT第5条の意味において明細書に開示された態様、及び、同第6条の意味において明細書により裏付けされた態様は、本願請求項2に係る製造方法により製造されたフィルムラミネート金属板のみであり、本願請求項2に係る製造方法以外の製造方法により製造された本願請求項1に係る物性を満たすフィルムラミネート金属板については明らかでない。

したがって、請求項1－4に係る発明は、上述のとおり発明が十分に開示されたものではないため、国際調査報告は、本願請求項2に係る製造方法により製造されたフィルムラミネート金属板について調査対象とした。