



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95105757.X

[51]Int.Cl⁶

[43]公开日 1996 年 6 月 19 日

B32B 15/08

[22]申请日 95.4.26

[30]优先权

[32]94.12.16[33]JP[31]334212 / 94

[71]申请人 东丽株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 角谷隆 田中岩 芝辻邦雄
黑目泰一 杉浦靖也 大江涉

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 金属-薄膜层压制品

[57]摘要

被公开的是一种包括金属板和被层压在金属板上的双轴向取向的聚酯基薄膜的金属-薄膜层压制品。此薄膜的取向度是这样被控制的, 当此薄膜厚度用“T”表示和在薄膜的从金属板侧面到薄膜厚度方向 T/2 位置处区域内的薄膜之平均取向度用“X”表示时, 在从金属板侧面到 T/2 位置区域内的薄膜之取向度处于 $X \pm 0.5X$ 的范围内和在非金属板侧面的薄膜之取向度为不小于 2X。当此金属-薄膜层压制品通过撑压等被加工时, 可获得具有卓越的撑压性及卓越的抗冲击性的金属-薄膜层压的产品。

权 利 要 求 书

1. 一种金属—薄膜层压制品，包括：

金属板；和

被层压到所说金属板上的双轴向取向的聚酯基薄膜， 所说薄膜的取向度是这样被控制的，当所说薄膜的厚度用“T”表示和在所说薄膜的从金属板侧面到所说薄膜的厚度方向T/2位置区域内的所说薄膜的平均取向度用“X”表示时，在从金属板侧面到所说的T/2位置区域内的所说薄膜的取向度处于 $X \pm 0.5X$ 的范围内和在非金属板侧面所说薄膜之取向度为不小于 $2X$ 。

2. 根据权利要求1的金属—薄膜层压制品， 其中所说的取向度值 $2X$ 作为通过傅里叶变换红外光谱仪测定的取向度值为不大于2.5。

3. 根据权利要求1的金属—薄膜层压制品， 其中所说的薄膜为包括一层具有熔化峰值温度“ T_A ” (°C)的树脂“A”和一层具有熔化峰值温度“ T_B ” (°C)的树脂“B”的层压薄膜，所说的树脂“B”层被粘合到所说的金属板并且所说的“ T_A ”和所说的“ T_B ”符合方程式 $(T_A - 10 \leq T_B \leq T_A - 1)$ 。

4. 根据权利要求3的金属—薄膜层压制品， 其中所说的树脂“A”含有不超过1.2%重量的二甘醇和不超过50eq/t的羧端基。

5. 根据权利要求3的金属—薄膜层压制品， 其中所说的树脂“A”是由聚对苯二甲酸—间苯二甲酸乙二酯共聚物组成的和所说的树脂“B”是由聚对苯二甲酸—间苯二甲酸乙二酯共聚物组成的。

6. 根据权利要求4或5的金属—薄膜层压制品，其中所说的树脂“B”的二甘醇量和羧端基量分别少于所说的树脂“A”的二甘醇量和羧端基量。

7. 一种制造金属—薄膜层压产品的方法，包括以下步骤：

将双轴向取向的聚酯基薄膜热粘到制造金属—薄膜层压制品用的金属板上以便在热粘后使所说薄膜的热粘侧面的最大取向度成为“OM1”和使所说薄膜的非热粘侧面的最大取向度成为“OS1”；

通过撑压或撑压与压薄按预定形状成型所说的金属—薄膜层压制品以便在成型后使所说薄膜的热粘侧面的最大取向度成为“OM2”和使所说薄膜的非热粘侧面的最大取向度成为“OS2”；和

热处理成型的金属—薄膜层压制以便在热处理后使所说薄膜的热粘侧面的最大取向度成为“OM3”和使所说薄膜的非热粘侧面的最大取向度成为“OS3”，

此处， $0.30 \leq OM1 \leq 0.65$ ， $0.65 \leq OS1 \leq 1.8$ ， $OM1 + 0.02 < OS1$ ，
 $0.35 \leq OM2 \leq 1.2$ ， $0.85 \leq OS2 \leq 2.5$ ， $OM2 + 0.05 \leq OS2$ ，
 $0.40 \leq OM3 \leq 1.6$ ， $1.2 \leq OS3 \leq 5.0$ ， $OM2 + 0.1 \leq OM3$ ，
 $OS2 + 0.2 \leq OS3$ ， $OM3 + 0.10 \leq OS3$ ，

金属—薄膜层压制品

本发明涉及由金属板和双轴向取向的聚酯薄膜形成的金属—薄膜层压制品，更具体地说，本发明涉及由用于与金属层压的聚酯基薄膜和金属板形成的金属—薄膜层压制品，这种金属—薄膜层压制品可通过撑压、撑压与压薄、折叠、弯曲等等方法加工，特别是这种金属—薄膜层压制品适用作各种罐头诸如饮料与食品用罐头的罐体、底和盖。

虽然通常为了金属防锈而进行涂漆，但是现已研制出多种不使用有机溶剂而获得防锈性、特别是用于罐头防锈的方法。例如，现已提出以下几种使用金属—薄膜层压制品的方法：(1)一种方法是将双轴向取向的聚对苯二甲酸乙二酯薄膜通过低熔点聚酯的粘合层层压到金属板上，并使用这种金属—薄膜层压制品作为制造罐头的材料(JP-A-SHO 56-10451、JP-A-HEI 1-192546等等)；(2)一种方法是将无定形或低结晶度芳族聚酯薄膜层压到金属板，并使用这种金属—薄膜层压制品作为制罐头的材料(JP-A-HEI 1-192545, JP-A-HEI 2-57339等等)。(3)一种方法是将低取向的聚对苯二甲酸乙二酯薄膜层压到金属板，并使用这种金属—薄膜层压制品作为制罐头的材料(JP-A-ShO 64-22530等等)。

然而，上述(1)的方法在成型和加工性方面不太理想，上述(2)的方法在防止变味性和防止脆化方面并不令人满意，而上述(3)的

方法在成型和加工性方面分别与(1)的方法相似。因此，这些方法并不具有实际用途。

因而，本发明的目的是提供一种具有卓越的成型和加工性、防止变味性和抗冲击性的金属—薄膜层压制品，并且它适于在实际中使用。

为了实现以上目的，根据本发明的金属—薄膜层压制品包括金属板和被层压在金属板上的双轴向取向的聚酯基薄膜。薄膜的取向度是这样被控制的，当薄膜的厚度用“T”代表和用“X”代表在薄膜的从金属板侧面到薄膜厚度方向T/2位置区域内薄膜的平均取向度时，在从金属板侧面到T/2位置区域内的薄膜取向度处于 $X \pm 0.5X$ 的范围内和在非金属板侧面的薄膜之取向度为不小于 $2X$ 。

于是，通过规定聚酯基薄膜在厚度方向上的取向度能得到具有卓越的撑压等成型和加工性、防止变味性和抗冲击性的金属—薄膜层压制品。

此外，根据本发明的金属—薄膜层压制品的制造方法包括以下步骤：(a)将双轴向取向的聚酯基薄膜热粘到制造金属—薄膜层压制品用的金属板上以便在热粘后使薄膜的热粘侧面的最大取向度成为“OM1”和薄膜的非热粘侧面的最大取向度成为“OS1”；(b)通过撑压或撑压与压薄将此金属—薄膜层压制品成型为预定的形状以致在成型后使薄膜的热粘侧面的最大取向度成为“OM2”和薄膜的非热粘侧面的最大取向度成为“OS2”；和(c)热处理此成型的金属—薄膜层压制品以便使热处理后薄膜的热粘侧面的最大取向度成为“OM3”和薄膜的非热粘侧面的最大取向度成为“OS3”。

此处, $0.30 \leq OM1 \leq 0.65$, $0.65 \leq OS1 \leq 1.8$, $OM1 + 0.02 < OS1$,
 $0.35 \leq OM2 \leq 1.2$, $0.85 \leq OS2 \leq 2.5$, $OM2 + 0.05 < OS2$,
 $0.40 \leq OM3 \leq 1.6$, $1.2 \leq OS3 \leq 5.0$, $OM2 + 0.1 < OM3$,
 $OS2 + 0.2 \leq OS3$, $OM3 + 0.10 \leq OS3$ 。

在此方法中, 薄膜的热粘侧面和非热粘侧面的最大取向度被控制在热粘后、成型后和热处理后的相应步骤所规定的范围内。通过这样的控制能得到具有卓越的撑压或撑压和压薄时的成型性的金属—薄膜层压制品和具有卓越的抗冲击性和适用作制罐头材料的金属—薄膜层压制品。

本发明的另外的目的、特征和好处通过对本发明的优选实施例的详细说明将得到理解。

根据本发明具有厚度“T”的双轴向取向的聚酯基薄膜既可以是树脂“A”的单层薄膜也可以是树脂“A”和“B”的层压薄膜。树脂“A”和“B”二者均由聚酯基树脂组成, 并且特别优选的树脂“A”和“B”是由聚酯共聚物组成的。尽管没有特别限制, 但是作为这样共聚物的典型例子是以下的树脂。作为共聚物的酸组分, 可提及的有芳族二元酸诸如对苯二酸、间苯二酸和萘二甲酸, 脂族二羧酸诸如己二酸、癸二酸、壬二酸和十二碳二酸, 以及环脂族二羧酸诸如二聚酸和环己烷二羧酸。作为共聚物的醇组分, 可使用脂族二醇诸如乙二醇、二甘醇、丁二醇和己二醇。这样的酸组分和醇组分是通过混合相应组分的至少一种而被使用。例如, 作为优选的共聚物, 可被提及的一种聚酯共聚物含有不少于75 摩尔%的作为酸组分的对苯二酸和不少于85摩尔% 的作为醇组分的乙

二醇。

在本发明中，在聚酯中的乙醛的量优选为不高于0.3%重量，而更优选为不高于30ppm，并且最佳为不高于10ppm。还有，在聚酯中的二甘醇量优选为不超过1.5%重量、更优选为不超过0.85%重量、而最佳为不超过0.65%重量。按照这样的条件，能提高所得的金属—薄膜层压制品的抗冲击强度。此外，如果聚酯中的羧基量不高于50eq/t、优选为不高于40eq/t、更优选为不高于30eq/t的话，在加热所得的金属—薄膜层压制品后抗冲击强度能有所提高。

在本发明中，各种聚合物可被掺合到上述的聚酯树脂中。作为各种聚合物的例子，可使用聚乙烯、聚丙烯、改性聚烯烃诸如离聚物、聚乙烯醇、聚碳酸酯、丙烯酸类树脂、聚酰亚胺、聚酰胺和酰胺基共聚物。

在本发明中，双轴向取向的聚酯基薄膜被层压到制造金属—薄膜层压制品用的金属板上。当薄膜厚度用“T”表示和用“X”代表在薄膜的从金属板侧面到薄膜厚度方向T/2位置区域内薄膜的平均取向度时，在从金属板侧面到T/2位置区域内的薄膜取向度必须处在 $X \pm 0.5X$ 的范围内。同时，在非金属板侧面的薄膜之取向度必须不小于 $2X$ 。

即，从薄膜的厚度方向来看，金属板侧部分的取向度被控制在较低和较均匀的程度，能改进成型和加工性、特别深撑压加工性。将非金属板侧部分的取向度与上述的值相比控制在高得多的程度，能使薄膜表面的抗冲击性和最终使金属—薄膜层压制品表面的抗冲击性大大地提高。结果，能得到既具有卓越的成型加工性又具有卓越的抗冲击性的金属—薄膜层压制品。

作为上述取向度的具体值，取向度“2X”根据傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)测定其值优选为不高于2.5。

根据本发明双轴向取向的聚酯基薄膜可以是树脂“A”和树脂“B”层的层压薄膜。当树脂“A”的熔化峰值温度由“ T_A ”(°C)表示和树脂“B”的熔化峰值温度由“ T_B ”(°C)表示时，最好“ T_A ”和“ T_B ”符合方程式($T_A - 10 \leq T_B \leq T_A - 1$)和树脂“B”层是被粘到金属板上。由此，可以更方便地得到上述性质的取向度。

此处，熔化峰值温度是使用Perkin Elmer Corporation生产的差示扫描量热仪(DSC)以加热温度为10°C/min测定的。树脂“A”可以以少于50%重量、优选为少于20%重量的含量被包含在树脂“B”中。

树脂“A”的二甘醇的量优选为不高于1.2%重量和端羧基的量优选为不高于50eq/t。此外，树脂“B”的二甘醇量和端羧基量分别少于树脂“A”的二甘醇和端羧基量，并且它们最好不高于0.6%重量。按照这样的条件，可进一步提高抗冲击性能。

在本发明中，可向树脂“A”和“B”添加各种润滑剂。就润滑剂的种类来说，既可使用无机润滑剂又可使用有机润滑剂。作为优选的无机润滑剂，能提及的有团聚的二氧化硅、球形二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、碳酸钙、硫酸钡和二氧化锆颗粒。作为有机润滑剂的例子，可提及的硅氧烷、交联的苯乙烯、酰亚胺和酰胺粒子。就其平均粒径来说，可以使用的为不大于2.0 μm ，优选为不大于1.2 μm ，而更优选为不大于0.8 μm 。另一方面，从抗冲击观点考虑，特别优选的是基本上不含粒子的树脂“A”。此外，薄膜的表面糙度之中心线平均高度为不大于10nm，优选为不大于

7nm能得到类似的好处。

尽管根据本发明对生产聚酯基树脂的方法未加特别的限制，但是在金属—薄膜层压制品是被用于罐头或容器的条件下，从防止变味性考虑最好树脂是通过直接聚合合成的。此外，如果通过例如固相聚合法而使醛基量减少的话，防止变味性可被进一步提高。可以使用锑和锆作为聚合催化剂，而从防止变味性考虑更优选使用锆。此外，当需要时，可以添加其他的添加剂，例如抗氧剂、热稳定剂、紫外吸收剂、抗静电剂、着色剂、颜料或增白剂。

根据本发明聚酯基薄膜的厚度优选在2至150 μm ，更优选在8至60 μm ，而特别优选在12至40 μm 的范围内。虽然在层A和B之间的厚度比(层B对层A之比)可优选在1/50至50/1的范围，但特别优选的是1/20至1/3。

根据本发明作为与薄膜一起层压的金属板，可被提及的是白铁皮、无锡钢板或铝板。这些金属板表面可通过适当的无机或有机处理。

在本发明中，当如此制得的金属—薄膜层压制品被成型为金属—薄膜层压产物例如罐头时，最好按以下要求控制在各步骤中的薄膜之取向度。

即，在薄膜被热粘到金属板之后的步骤中，控制薄膜热粘侧面的最大取向度“OM1”和薄膜非热粘侧面的最大取向度“OS1”，以便满足下列的这些方程式：

$$0.3 \leq OM1 \leq 0.65, 0.65 \leq OS1 \leq 1.8, OM1 + 0.02 < OS1$$

在通过，例如，撑压或撑压与压薄而按预定形状成型后的步骤中，控制薄膜热粘侧面的最大取向度“OM2”和薄膜非热粘侧面的最大取向度“OS2”以便满足下列的这些方程式：

$$0.35 \leq OM2 \leq 1.2, 0.85 \leq OS2 \leq 2.5, OM2 + 0.05 < OS2$$

还有，在成型之后将进行热处理，并且此热处理是这样进行的以便薄膜热粘侧面的最大取向度“OM3”和薄膜非热粘侧面的最大取向度OS3满足下列方程式：

$$0.40 \leq OM3 \leq 1.6, 1.2 \leq OS3 \leq 5.0, OM2 + 0.1 < OM3, \\ OS2 + 0.2 \leq OS3, OM3 + 0.10 \leq OS3,$$

由此，根据在热粘后、成型后和热处理后的相应步骤中的最大取向度，能够获得在撑压或撑压和压薄中的良好的加工性和抗冲击性。

其次，将对一种生产薄膜的一般方法和一种层压薄膜到金属板的方法进行说明。然而，本发明并不受以下方法的特别限制。

在以合适的含量将润滑剂添加到具有预定粘度(通常，特性粘度：0.45-1.50)的聚酯基树脂中后，将树脂干燥到含湿量为不大于400ppm、优选为不大于80ppm。使用挤塑机熔融和混合干的原料。在使用具有一个排气口的挤塑机情况时，干燥可被省略，并且各种添加剂可被添加到挤塑机中。当熔融的树脂以片材形式从口模被输出后，将片材在冷却辊上冷却。在温度为60至135°C下对所形

成的片材进行纵向拉伸，拉伸率为2.0至6.0倍。此后对单轴向取向的薄膜在60至140°C的温度下进行横向拉伸、拉伸率为2.0至6.0倍，并且如果需要的话，在松弛的同时对双轴向取向的薄膜进行热处理。特别是，在纵向拉伸前马上冷却薄膜表面(例如，通过冷却空气冷却)，薄膜表面部分在纵向上的取向度(薄膜移动方向)能被提高。

将由此制备的双轴向取向的聚酯基薄膜层压到作为基材而准备的金属板上，例如无锡钢板上。就层压条件而言，例如，将金属板在200至300°C下加热，通过温度为50至150°C的加热辊对薄膜的层压面进行加热，然后将热薄膜层压(热粘)到热金属板上。此后，如果薄膜的非热粘侧面被温度为15至140°C的冷却辊冷却的话，薄膜非热粘侧面的取向度能被进一步提高。另一方面，薄膜的二个表面(例如，树脂“A”表面与树脂“B”表面)的取向度之间的差可通过在拉伸前在至少为一个的与薄膜一个表面接触的辊与至少为一个的与薄膜另一表面接触的辊之间提供温度差来提供。尽管对成型后控制最大取向度的方法没有特别的限制，但由于最大的取向度是由成型时的成型速度、成型压力和大气温度影响的，因此，最大的取向度能被控制在被本发明考虑到这些条件而规定的范围内。

虽然对成型后的热处理也未加以特别的限制，但为了将最大的取向度适当地控制在规定的范围内，一种在温度为150至225°C，优选为以二步进行的为时不超过5分钟、优选为不超过二分钟的热处理薄膜的方法是被期望的。这热处理最好是在被置于温度为约40%RH的大气中为时约30分钟后进行。

还有，虽然热处理后的最大取向度基本上取决于上述的热处理的温度和时间条件，但由于热处理开始前的薄膜条件，即，成型后薄膜的热粘侧面的和非热粘侧面的最大取向度(即，热处理的初始条件)成为影响热处理后最大取向度的因素，因此热处理的温度和时间可由这些初始条件决定。

以下要说明根据本发明的确定本发明的特性和评估这些效果的方法。

(1)取向度:

使用下列的傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)。

测定装置: FTS-15E/D(由Bio Rad Digilab公司生产的FT-IR)

光源: 特定的陶瓷检测器“MCT”

附属装置: Micro-ATR测定附件(由WILKS Corporation 生产)

入射角: 40度

IRE: KRS-5, 使用偏振镜

测定条件: 分辨率: 4cm^{-1}

累积次数: 500次

测定 ν C-O转换带与苯环的吸收率($970\text{cm}^{-1}/790\text{cm}^{-1}$)之比并将此规定为取向度。就厚度方向中央位置处的取向度而言，用天然磨石擦刮薄膜并在通过确定擦刮薄膜厚度而将被测定位置定在中央位置之后，以相似的方式测定取向度。

(2)熔化峰值温度:

使用由Perkin Elmer Corporation 生产的差示扫描量热仪(DSC)在加热速度为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 和10mg试样量的条件下测定熔化峰值温度。

(3) 二甘醇量:

使用氮气作为载体气, 将0.5g试样溶于单乙醇胺中, 然后用气相色谱仪以内标准法由面积比确定二甘醇的量。

(4) 羧端基量:

使用“Hiranuma Comtite - 7 Reporting Titrator”和使用氯化银复合电极, 并在仪器注入过饱和的氯化钾溶液, 根据以下方程式测定羧端基量。

$$\text{COOH (eq/t)} = [(A-B) \times C \times F] / S$$

A: NaOH相对于试样的滴定量(ml)

(当量浓度=N/50-NaOH/甲醇)

B: NaOH相对于空白的滴定量(ml)

C: 20 (20=N/50×1/1000×10°)

F: 当量换算因数(通过苯甲酸/甲醇溶液确定)

S: 试样量(g)

(5) 深撑压性(方法A):

在薄膜被层压到热的无锡钢板上后, 通过冷却辊从薄膜侧冷却此层压制品, 此后用水冷却层压制品。在将如此制成的金属—薄膜层压制品切成具有直径为250mm的圆盘后, 使用热成型机以二步法和在85°C和撑压比为1.30 的条件下将此层压制品以薄膜侧为内表面成型成罐头。就由此制得的罐头来说, 通过观察和防锈性试验来进行确定。在防锈性试验中, 将1%NaCl水溶液注到罐头中, 将罐头作为正极并在NaCl水溶液中插入负极, 然后在施加6V 的电压下根据电流值确定防锈性。如果外观正常并且电流不大于 0.25mA的话, 则将其评为“O”; 而其它情况就定为“X”级。

(6) 深撑压性(方法B):

在薄膜被层压到热的无锡钢板上后, 通过冷却辊从薄膜侧冷却此层压制品, 此后用水冷却层压制品。在将如此制成的金属—薄膜层压制品切成直径为250mm的圆盘后, 使用热成型机以二步法和在110°C和撑压比为1.38的条件下(仅在比较例3中, 以二步法和在温度为105°C和撑压比为1.41为条件) 将此层压制品以薄膜侧为内表面成型为罐头。对于由此制得的罐头, 通过观察和防锈性试验来进行确定。在防锈性试验中, 将1% NaCl水溶液注入罐头中, 将罐头作为正极并将负极插入NaCl水溶液中, 并在施加6V 的电压时通过电流值确定防锈性。如果外观正常并且电流不大于0.25mA 的话, 则将其评为“◎”级; 而其它情况就定为“X”。

(7) 抗冲击性(方法A):

在按上述条目(5)撑压和制备的罐头用水注入后, 将罐头封闭。对各为50个的处理前的罐头、在115°C蒸煮1小时的罐头和在218°C下干热处理10分钟的罐头分别进行试验, 试验方法为将各罐头从高度1.2m位置下落到相对于水平面为15°角倾斜的地板上, 然后按以上条目(5)所述的条件测定防锈性。

- 全部的罐头均处于不大于0.25mA范围中并且其平均值为不大于0.1mA的被评为“◎”级;
 - 全部的罐头均处于不大于0.25mA范围中的被评为“○”级
 - 8个或8个以上的罐头处于不大于0.25mA范围中的被评为“△”级;
 - 其余被评为“X”级
- 被评为“◎”, “○”和“△”可以被用于实际应用。

(8) 抗冲击性(方法B):

在按上述条目(5)撑压和制备50只罐头后, 按预定条件对它们进行热处理, 将水注入各罐头中并将它们封闭好。由此准备好50只罐头并将它们在120°C温度下蒸煮一小时, 然后通过以下试验分别对它们进行检测, 该试验是将每只罐头从高度1.0 m位置下落到相对于水平面为15°角倾斜的地板上, 然后按以上条目(5)所述的条件测定防锈性。

- 全部的罐头均处于不大于0.10mA范围中者被评为“⊙”级;
- 全部的罐头均处于不大于0.25mA范围中者被评为“○”级;
- 其余被评为“X”级

被评为“⊙”和“○”级的可以被用于实际应用。

(9) 防止变味性:

将桔子汁和咖啡分别封装在每一制得的罐头中, 并在放置一周后, 确定它们的气味。

- 气味感如同被封装前一样者被评为“○”级
- 气味感如稍为有变者被评为“△”级
- 气味感大大变质者被评为“X”级

实施例和比较实施例:

以下将结合比较例对优选的实施例进行解释。这些实施例和比较实施例的结果被示于表1至4中。

实施例1: 作为树脂“A”, 使用一种其酸组分是由对苯二酸(TPA)和间苯二酸(IPA)组成的和其醇组分是由乙二醇(EG)和二甘醇(DEG)组成的并以0.10%重量添有平均粒径为0.6 μ m的团聚二氧化硅的聚

酯,其特征粘度(IV)为0.72。作为树脂“B”,使用一种其酸组分是由对苯二酸(TPA)和间苯二酸(IPA)组成的和其醇组分是由乙二醇(EG)和二甘醇(DEG)组成的并添加有含量为0.10%重量的平均粒径为 $1.8\mu\text{m}$ 的团聚二氧化硅和含量为0.10%重量的平均粒径为 $0.6\mu\text{m}$ 的团聚二氧化硅的聚酯,其特征粘度(IV)为0.72。

将树脂(A)供入到挤塑机并在 280°C 熔化,熔融的树脂从模头以单层片形成挤出流延到冷却辊上。或者,将树脂(A)和(B)分别供入到不同的挤塑机中并熔融,然后将二种熔化树脂在一模头层压成双层薄膜,层压的片材由模头送出并被流延在冷却辊上。将由此形成的未拉伸片在 102°C 的拉伸温度下以3.0倍的拉伸比进行纵向拉伸。此外,在纵向拉伸之前将二个辊的温度分别调整到 105°C 和 106°C ,然后马上进行拉伸。将由此制成的单轴向取向薄膜引入到拉幅机在 110°C 的拉伸温度下以3.1倍的拉伸比进行横向拉伸。双轴向取向薄膜被冷却后,在 187°C 温度下对薄膜进行热定形,此时在横向上的松弛收缩率为1.0%和在纵向上的松弛收缩率为1.2%。

将如此制成的双轴向取向薄膜层压到无锡的钢板上。该薄膜和金属—薄膜层压制品的特性被示于表1和2中。

在表4中所示的条件下通过深撑压将此金属—薄膜层压制品加工成罐头形状并将相应的最大取向度控制在表3所示的值。

该金属—薄膜层压产品的特性被示于表3中。

实施例2-7、比较例1-3:

按表1、3和4所示变化各条件。制成的薄膜、得到的金属—薄

膜层压制品和金属—薄膜层压的产品之特性被示于表1至3中。

如在表1至4中所示，属于本发明范围中的金属—薄膜层压制品和金属—薄膜层压的产品具有卓越的撑压性、抗冲击性和防止变味性，而不属于本发明范围内的金属—薄膜层压制品和金属—薄膜层压的产品不具有这样卓越的性质、特别是深撑压性和抗冲击性是不能令人满意的。

表1

	树脂A				树脂B				层压厚度 A/B (μm)	取向度			
	-COOH 端基 (eq/t)	酸组分 (mol%)	醇组分 (mol%)	T _g (°C)	-COOH 端基 (eq/t)	酸组分 (mol%)	醇组分 (mol%)	T _g (°C)		x	在O-T/2 处的最 小x	在O-T/2 处的最 大x	非金属侧面
比较例1	44	TPA : 88 IPA : 12	EG : 98.9 DEG : 1.1	228		无			25/0	0.38	0.33	0.45	0.45
实施例1	44	TPA : 88 IPA : 12	EG : 98.9 DEG : 1.1	228		无			25/0	0.45	0.32	0.60	0.91
实施例2	44	TPA : 88 IPA : 12	EG : 98.9 DEG : 1.1	228		无			25/0	0.38	0.34	0.42	1.5
实施例3	44	TPA : 88 IPA : 12	EG : 98.9 DEG : 1.1	228		无			25/0	0.49	0.35	0.71	1.75
比较例2	44	TPA : 88 IPA : 12	EG : 98.9 DEG : 1.1	228		无			25/0	0.60	0.33	1.02	1.6
实施例4	44	TPA : 88 IPA : 12	EG : 98.9 DEG : 1.1	228	42	TPA : 86 IPA : 14	EG : 99.5 DEG : 0.5	223	20/5	0.36	0.32	0.40	1.1
实施例5	44	TPA : 88 IPA : 12	EG : 98.9 DEG : 1.1	228	42	TPA : 86 IPA : 14	EG : 99.5 DEG : 0.5	223	20/5	0.36	0.32	0.40	1.5
实施例6	44	TPA : 88 IPA : 12	EG : 98.9 DEG : 1.1	228	42	TPA : 86 IPA : 14	EG : 99.5 DEG : 0.5	223	20/5	0.40	0.35	0.44	0.91
实施例7	28	TPA : 88 IPA : 12	EG : 98.9 DEG : 1.1	228		无			25/0	0.40	0.35	0.44	0.92
比较例3	44	TPA : 88 IPA : 12	EG : 98.9 DEG : 1.1	228		无			25/0	0.48	0.37	0.66	2.10

表2

	深撑压性 (方法 A)	抗冲击性 (方法 A)		防止变味性
		处理前	处理后	
比较例1	○	△	×	○
实施例1	○	○	○	○
实施例2	○	○	○	○
实施例3	○	○	○	○
比较例2	×	×	×	○
实施例4	○	○	◎	○
实施例5	○	○	◎	○
实施例6	○	○	○	○
实施例7	○	○	○	○
比较例3	○	○	○	○

表3

	CM1	OS1	QM2	OS2	QM3	OS3	深撑压性 (方法 B)	抗冲击性 (方法 B)	热处理		乙醛含量 (ppm)
									第1步	第2步	
比较例1	0.35	0.49	0.85	1.05	1.51	1.70	○	×	150℃1分钟	220℃1分钟	6
实施例1	0.35	0.78	0.86	1.85	1.52	2.25	○	○	150℃1分钟	215℃1分钟	8
实施例2	0.38	1.58	0.88	2.26	1.55	4.03	○	◎	150℃1分钟	220℃1分钟	6
实施例3	0.36	1.78	0.83	2.30	1.51	4.10	○	○	150℃1分钟	220℃1分钟	6
比较例2	0.51	1.70	0.90	2.0	1.61	2.14	○	×	150℃1分钟	215℃1分钟	7
实施例4	0.35	1.16	0.84	1.93	1.50	2.31	○	○	150℃1分钟	215℃1分钟	6
实施例5	0.35	1.65	0.83	1.91	1.51	2.30	○	◎	150℃1分钟	215℃1分钟	6
实施例6	0.44	0.77	1.0	1.90	1.56	2.28	○	○	150℃1分钟	215℃1分钟	6
实施例7	0.45	0.76	1.0	1.91	1.57	2.28	○	○	150℃1分钟	215℃1分钟	4
比较例3	0.44	2.20	0.77	2.80	1.51	5.11	×	×	150℃1分钟	220℃1分钟	6

表4

	金属板温度 (℃)	冷却温度 (℃)	直到冷却时 时间 (秒)
比较例1	240	60	3
实施例1	240	50	2
实施例2	245	40	1.1
实施例3	255	30	0.5
比较例2	228	50	1.3
实施例4	243	40	1.3
实施例5	243	40	1.1
实施例6	240	50	2
实施例7	240	50	2
比较例3	240	18	0.9

尽管在此处已详细介绍了本发明的若干优选实施方案但发明并不限于此。在不实质性地违背本发明的新的和有利的教导之前提下，熟练技术人员知道如何作出各种改进。因此，此处仅是通过实施例来公开这些实施方案。显然，本发明的范围并不受这些实施例限制而是通过以下的权利要求书来确定。