

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第6526708号
(P6526708)

(45) 発行日 令和1年6月5日 (2019. 6. 5)

(24) 登録日 令和1年5月17日 (2019. 5. 17)

(51) Int. Cl.	F I
B 3 2 B 15/09 (2006. 01)	B 3 2 B 15/09 Z
B 3 2 B 27/18 (2006. 01)	B 3 2 B 15/09 A
B 3 2 B 15/18 (2006. 01)	B 3 2 B 27/18 Z
	B 3 2 B 15/18

請求項の数 15 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2016-559948 (P2016-559948)	(73) 特許権者	500252006
(86) (22) 出願日	平成27年3月18日 (2015. 3. 18)		タタ、スチール、アイモイデン、ベスローテン、フェンノートシャップ
(65) 公表番号	特表2017-512685 (P2017-512685A)		T A T A S T E E L I J M U I D E N
(43) 公表日	平成29年5月25日 (2017. 5. 25)		B V
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/055614		オランダ国 1 9 5 1、イエーゼット、フェルゼンノールト、ウェンケバフストラート、1
(87) 国際公開番号	W02015/150073	(74) 代理人	100091982
(87) 国際公開日	平成27年10月8日 (2015. 10. 8)		弁理士 永井 浩之
審査請求日	平成30年3月16日 (2018. 3. 16)	(74) 代理人	100091487
(31) 優先権主張番号	14162883. 4		弁理士 中村 行孝
(32) 優先日	平成26年3月31日 (2014. 3. 31)	(74) 代理人	100082991
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 佐藤 泰和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属基材に積層するための多層構造を有するポリエステルフィルム、そのようなポリエステルフィルムを有する金属基材、およびこの金属基材から製造された構成部材を有する容器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属基材 (D) の少なくとも 1 つの面に積層されたポリエステルフィルムを有する金属基材 (D) を含んでなる積層体であって、前記ポリエステルフィルムが、一軸延伸された縦方向配向フィルムであり、前記ポリエステルフィルムが、金属基材 (D) に積層するためのポリエステルコア (B) および 2 つのポリエステルスキン層 (A、C) を含む多層構造を有し、前記ポリエステルスキン層が、各々、有機スリップ添加剤を含み、前記ポリエステルスキン層が、無機微粒子を含まず、各スキン層中のスリップ添加剤の量が、1500ppm超10000ppm未満であり、前記スリップ添加剤が、カルボン酸、カルボン酸エステル、カルボン酸アミド、脂肪酸、脂肪アルコール、脂肪酸アミド、ビス脂肪アミド、アミド系ワックス、天然ワックス、オレフィンワックス、パラフィンワックス、およびこれらのいずれかの組み合わせから成る群より選択される、積層体。

【請求項 2】

前記金属基材が、無錫鋼または金属被覆金属である、請求項 1 に記載の積層体。

【請求項 3】

前記スリップ添加剤が、モンタンワックスを含む、請求項 1 または請求項 2 に記載の積層体。

【請求項 4】

前記外側スキン層中のスリップ添加剤の量および/または種類が、前記内側スキン層中のスリップ添加剤の量および/または種類と異なる、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載

の積層体。

【請求項 5】

両スキン層中のスリップ添加剤の量が、前記対応するスキン層に対して、 $1800 \sim 5000$ ppm の範囲である、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の積層体。

【請求項 6】

前記スキン層 (A) の厚さ : 前記コアの厚さ (B) : 前記スキン層 (C) の厚さとして表される前記フィルムの厚さ比が、 $1 : 2 \sim 8 : 0.5 \sim 4$ の範囲である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の積層体。

【請求項 7】

延伸された状態の前記フィルムが、 $5 \sim 100$ マイクロメートルの範囲の厚さを有する、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の積層体。

【請求項 8】

前記外側スキン層が、PBT および PET を含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の積層体。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の積層体の製造方法であって：

- 各ポリエステル層の対応する成分の混合物を押出機中で熔融し、各熔融ポリエステルまたは混合物を、押出ダイスを通して共押出しすることによってポリエステルフィルムを作製する工程；

- 冷却ロール上へのキャストイング、または 2 つ以上のロール間でのカレンダー処理によって前記フィルムを固化し、それに続いて、

- a. 所望に応じて前記フィルムのエッジ部をトリミングした後、前記フィルムを巻き取り、前記フィルムを巻き出して前記フィルムを一軸延伸ユニットの供給ロールへ送り、前記フィルムを縦方向に延伸し、所望に応じて前記延伸フィルムのエッジ部をトリミングした後、前記フィルムを巻き取るか、または

- b. 所望に応じて前記フィルムのエッジ部をトリミングした後、前記フィルムを一軸延伸ユニットの供給ロールへ直接送り、前記フィルムを縦方向に延伸し、所望に応じて前記延伸フィルムのエッジ部をトリミングした後、前記フィルムを巻き取る、

工程；

- 前記延伸フィルムを、予備加熱した金属基材上へ積層する工程、
- 積層体を、前記フィルムの融点よりも高い温度に少しの間加熱し、続いて急冷し、巻き取る工程、

を含む、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の積層体の製造方法。

【請求項 10】

キャストされた状態で、延伸される前の前記フィルムの厚さが、 $30 \sim 200$ マイクロメートルの範囲である、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記予備加熱金属基材が、 $200 \sim 240$ の間の温度に予備加熱される、請求項 9 または 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記延伸の倍率が、単一パスで $1 : 3 \sim 1 : 5$ の範囲である、請求項 9 ～ 11 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

前記金属基材が、無錫鋼、またはブリキもしくは亜鉛メッキ鋼などの金属被覆金属である、請求項 9 ～ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

延伸と巻き取りとの間の前記フィルムに、欠陥検査、ゲージ測定、表面処理（コロナ、火炎、（液体）添加剤または剤の噴霧など）、および / または複数の幅へのスリッティングのうちの 1 つ以上が施される、請求項 9 ～ 13 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の積層体から製造された構成部材を含む容器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属基材上に積層された多層構造を有するポリエステルフィルム、そのようなポリマーフィルムが少なくとも 1 つの面に積層されたそのような金属基材の製造方法、およびこの金属基材から製造された容器パーツに関する。

【背景技術】

【0002】

製缶の技術分野では、金属基材上に薄いポリマーフィルムを被覆または積層することは公知であり、それから、例えば DRD プロセスによって缶が形成される。ポリマーフィルムは、金属基材に腐食保護を与えること、缶に入れられた食品の風味およびその他の感覚刺激特性を維持すること、外側（装飾）層として適用された場合に印刷性を提供することなどの様々な目的を果たし得る。

【0003】

ポリマーフィルムは、典型的には、ポリマーフィルムの「連続」ウェブとして作製され、それは巻き取られてコイルとされる。巻き取り挙動が不良である場合、ウェブの破損、ならびに折れ曲がり、シワ、および折れ目などのその他の欠陥がコイル状フィルムに発生し得る。このような歪みは、このようにコイル状とされたフィルムを損傷させ得るが、また、エアバブル、ブリスター、折れ曲がり、および折れ目などの欠陥を含むべきではないポリマー保護被覆を有する缶などの最終製品の特性にも影響を与え得るものである。

【0004】

薄フィルムの不良な巻き取りに関連する問題、および薄フィルム巻き取りの際のフィルム欠陥の発生は、多くの場合、隣接するフィルム層間の摩擦および／または接着性に伴うものである。これらの問題は、フィルム層間の摩擦および／または接着性が高過ぎる場合に発生する。巻き取り特性を改善するための方法は、互いに重ねて巻き取られるフィルム層間の摩擦の低減および／またはスリップ性の増加に基づく場合が多い。

【0005】

摩擦を低減するための 1 つの広く知られた方法は、ポリマーマトリックス材料に不溶性である微粒子を組込むことによってフィルムの表面粗さを増加させることである。本技術分野では粘着防止剤としても知られるこれらの微粒子の例としては、カオリン、タルク、シリカ、チタニア、アルミナ、架橋（硬化）ポリマー微粒子などが挙げられる。

【0006】

フィルム層間の摩擦を低減するための別の公知の方法は、摩擦係数を低下させるいわゆるスリップ添加剤の使用に基づいている。しかし、これは、典型的には、上記の粘着防止剤と組み合わせて用いられる。

【0007】

欧州特許第 6 9 6 5 0 2 (A1) 号には、ポリエステルベース、ならびにその少なくとも一方の側の面に形成され、コポリエステル組成物ならびに酸化ワックスおよび／または天然ワックスを主として含む混合物から形成された被覆層から構成されるポリエステルフィルムが開示されており、この組成物は、1 重量%以上 ~ 40 重量%未満の量のポリオキシシアルキレングリコール成分を含有する。酸化ワックスは、高級脂肪酸および高級モノアルコールから構成されるエステルであり、ここで、酸素含有基が、エチレン鎖部分の酸化によって導入される。酸化ワックスまたは天然ワックスは、スリップ性および粘着防止特性の改善をもたらすとされている。ワックスの含有量は、30 ~ 0.1 重量%、好ましくは、15 ~ 1 重量%である。被覆層の層厚さは、好ましくは、0.001 ~ 1 マイクロメートル、より好ましくは、0.01 ~ 0.2 マイクロメートルである。欧州特許第 6 9 6 5 0 2 号によると、このフィルムは、磁気記録材料のためのベースフィルム、およびトナーの付着を含む印刷のためのベースフィルムなどの様々な目的に用いることができる。

【0008】

米国特許出願第2010/0068355(A1)号には、基材層、およびその面上にヒートシール性層を含むヒートシール性共押出しコンポジットポリマーフィルムが開示されており、ここで、基材層およびヒートシール性層は、異なるコポリエステル材料をベースとしており、ヒートシール性層は、1つ以上のワックスを含んでいる。ワックスの量は、ヒートシール性層に対して0.1~3重量%の範囲であり、好ましくは、0.5~3、より好ましくは、2以下、典型的には、1~2%である。フィルムは、包装に用いられ得る。

【0009】

米国特許第6652979(B1)号から、金属缶の内側面としての用途のための二軸延伸ポリエステルフィルムが知られており、これは、0.1~2重量%のカルナウバワックスまたはステアリン酸ステアリルを含有する特定のポリエステル組成物を含む。このフィルムは、優れた内容物取り出し性(release properties)(内容物に対する缶の非接着性)を示すとされている。非接着性、取扱い性、および加工性を向上させるために、内部無機粒子または有機粒子を、0.005~10重量%、好ましくは、0.2~5重量%、より好ましくは、0.3~4重量%の量で用いる必要がある。

【0010】

米国特許出願第2006/0210817(A1)号には、缶製造のための樹脂フィルム積層金属シートが開示されている。缶の内側面を形成するための樹脂フィルムは、主成分としてのポリエステル、および内容物取り出し性を考慮して0.1~2.0%のワックスを含む。

【0011】

米国特許出願第2008/0261063(A1)号には、金属シート、下側ポリエステル樹脂層、ならびに内容物取り出し性および缶形成性のための0.1~5.0重量%のオレフィンワックスを含有する上側ポリエステル樹脂層を含む樹脂被覆金属シートが開示されている。

【0012】

不溶性粒子の形態の粘着防止剤を、スキン層に、またはフィルム全体にわたって用いることは、例えば深絞り作業を含む缶製造においていくつかの欠点を有する。フィルムに含有される粒子は、加工装置の機械工具上に蓄積され得るものであり、その損傷および摩耗を引き起こす可能性がある。粒子はまた、フィルム中に空隙を発生させ得るものでもあり、従って、被覆の機能特性に影響を与える可能性もある。また、粒子のサイズ、分布、および量は、フィルムが押出またはキャストによって、およびさらに何らかの延伸工程によって作製されるかどうかに応じて変動し得るものでもある。

【0013】

有機スリップ添加剤は、無機粘着防止剤よりも高価であり、実際、スリップ添加剤は、典型的には、フィルムの所望される巻取り特性を達成するために、微粒子状粘着防止剤と共に用いられる。スリップ添加剤と粘着防止剤とを組み合わせた使用の例は、例えば、米国特許第4606976(A)号、米国特許第4921670(A)号、および特開2003-225981(A)号に開示されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、金属基材へ積層するための、特に、缶製造用の金属基材へ適用するためのポリエステルフィルムの取り扱い性および加工性を改善することを目的とするものである。

【0015】

本発明のさらなる目的は、その形成性および金属接着特性は維持した状態で、ポリエステルフィルムの巻取り特性を改善することである。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明によると、上記の目的の1つ以上は、金属基材の少なくとも1つの面に積層され

10

20

30

40

50

た、ポリエステルコアおよび２つのポリエステルスキン層を含む多層構造を有するポリエステルフィルムを有する金属基材によって達成され、ここで、ポリエステルスキン層の各々は、有機スリップ添加剤を含み、およびここで、ポリエステルスキン層は、対応するスキン層のポリエステルマトリックス中に不溶性である微粒子を本質的に含まない。誤解を回避するために、金属基材の少なくとも１つの面に積層されたポリエステルフィルムを有する金属基材は、積層体と称される。

【図面の簡単な説明】

【００１７】

【図１】

【発明を実施するための形態】

10

【００１８】

本発明に従うポリエステルフィルムは、少なくとも３層を含む構造を有し（図１参照）、すなわち、２つのスキン層（Ａ、Ｃ）がコア（Ｂ）を挟んでいる。コアは、１つ以上のコア層を含む。各スキン層は、摩擦係数を低減するための１つ以上の有機スリップ添加剤を含む。さらに、スキン層は、対応するポリエステルマトリックスに可溶性ではない微粒子、特に無機粒子を本質的に含まない。言い換えると、スキン層は、無機粒子などの表面粗さを増加させるために一般的に用いられるいかなる微粒子状無機粘着防止剤も有効量で含有しない。従って、本発明は、スキン層中に永続的な微粒子を用いることに伴う上記のリスクを回避するものである。有利には、スリップ性を改善する特性が必要とされるのはポリエステルスキン層だけであることから、ポリエステルコアは、本質的にスリップ添加剤を含まない。従って、コア、または多層コアの場合はコア層のうちの少なくとも１つ、好ましくはコア層のすべては、スリップ性を改善するための有効量で比較的高価なスリップ添加剤を含まない。

20

【００１９】

本発明は、薄ポリエステルフィルムの不良な巻取りおよび取り扱い性の問題を解決するものである。ポリエステルフィルムが続いて金属基材（図１のＤ）に積層されると、ポリエステル被覆金属シート（すなわち、積層体）が得られ、これは、良好なフィルム接着性、非常に優れた成形性、および耐腐食性を有する。

【００２０】

驚くべきことに、本発明者らはさらに、スリップ添加剤を外側および内側スキン層に添加した結果として、殺菌後、積層体から作製される缶のより良好な性能が得られることも見出した。多くの場合、試験した変型例において、本発明に従う積層体から作製された缶は、外側および内側スキン層にスリップ添加剤が添加されていない積層体から作製された缶と比較して、改善された腐食性能を示した。

30

【００２１】

改善された性能というこの驚くべき効果は、製缶および／またはビーディングの過程でのスカuffingおよびその他の損傷の限定に対するスリップ添加剤の有利な効果に帰するものであり、それは、フィルムの多孔度を低減する結果となる。これは、殺菌の間および殺菌後に缶が腐食する可能性を限定することに対して有益であると考えられる。従って、スリップ添加剤の添加は、巻取りおよび取り扱い性能を改善するだけでなく、これらの場合、追加の利点を有する。

40

【００２２】

充填および殺菌の前に、PETポリマーを部分的に結晶化するために缶を１５０～２００までの間の温度に１～３分間加熱することから成る熱処理が用いられ、それは、多くの場合、腐食性能に対して有利な効果を有していたことには留意されたい。ポリエステルフィルムを単純化するという観点からは、外側および内側スキン層の両方に同じ組成ならびに同じスリップ添加剤を用いることが有利ではあるが、組成、ならびに／またはスリップ添加剤の種類および／もしくは量が、外側および内側スキン層で異なっていることには留意されたい。

【００２３】

50

本発明で用いられる有機スリップ添加剤は、有利には、カルボン酸、カルボン酸エステル、カルボン酸アミド、脂肪酸、脂肪アルコール、脂肪酸アミド、ビス脂肪アミド、アミド系ワックス (amidic waxes)、天然ワックス、オレフィンワックス、パラフィンワックス、およびこれらのいずれかの組み合わせから選択される。有機スリップ添加剤のより具体的な例は、モンタンワックス、褐炭および石炭からの抽出物である。一般的に、モンタンワックスは、主として、非グリセリド長鎖カルボン酸エステル (約 60 ~ 70%)、遊離カルボン酸 (約 20 ~ 30%)、ならびに長鎖アルコール、ケトン、炭水化物、および樹脂などの化合物を含む残余分から構成される。

【0024】

スリップ添加剤は、一方では、巻取りの問題を低減するのに適し、他方では、ポリエステルフィルムの金属ベース層に対する接着性を維持するのに適する量で提供される。有利には、有機スリップ添加剤の量は、0.15重量%よりも多く、1重量%よりも少ない (1500ppmよりも多く、10000ppmよりも少ない)。有機スリップ添加剤のこの量は、対応するスキン層に対してである。下限の1500ppmよりも少ない場合、巻取り品質は不十分であることが見出された。上限の10000ppmよりも多いスリップ添加剤濃度の場合、一般的に、それ以上の改善は見られない。好ましくは、有機スリップ添加剤の量は、0.18 ~ 0.5重量% (1800 ~ 5000ppm)、より好ましくは、0.2 ~ 0.35重量% (2000 ~ 3500)ppmの範囲である。

【0025】

本発明に従うポリエステルフィルムのポリエステルは、限定されず、その鎖中に複数のエステル結合を有するポリマーである。スキン層自体および/またはコアは、そこに含有されるポリエステルおよび/またはコポリエステルの種類および数に関して、様々であってよい。ポリ (エチレンテレフタレート) (PET) は、様々なフィルム層のためのベースポリエステルの好ましい例である。様々なフィルム層に用いられる具体的なポリエステルは、中でも、フィルムのさらなるまたは最終的用途において所望される機能に依存する。

【0026】

第一のスキン層の厚さ : コアの厚さ : 第二のスキン層の厚さとして表されるフィルムの厚さ比は、有利には、1 : 2 ~ 8 : 0.5 ~ 4の範囲である。

【0027】

以降の説明を参照されたいが、キャストされた状態のフィルムは、好ましくは、30 ~ 200マイクロメートルの範囲の総厚さを有する。一般的に、キャストされた状態のフィルムは、好ましくは縦方向に、一軸延伸を例とする延伸作業に掛けられることになる (本明細書にて、その一般名称である「縦方向配向フィルム」またはMDOフィルムとも称される)。典型的には、延伸倍率は、単一パスで1 : 3 ~ 1 : 5の範囲である。有利には、延伸された状態のフィルムの厚さは、5 ~ 50マイクロメートルなどの5 ~ 100マイクロメートルの範囲であり、好ましくは、10 ~ 40マイクロメートルである。下限の5マイクロメートルより薄いフィルム厚さの場合、取扱いおよびさらなる加工において問題が引き起こされる可能性がある。また、非常に薄いフィルムの機能特性、例えばバリア特性は、不十分である可能性がある。上限よりも厚い場合、追加分の厚さは、さらなる効果を提供しない。スキン層の厚さは、有利には、1 ~ 25マイクロメートルの範囲である。述べたように、好ましい実施形態では、ポリエステルフィルムは、縦方向配向 (MDO) フィルムである。

【0028】

ポリエステルフィルムは、各ポリエステル層の対応する成分の混合物を押出機中で溶融し、各溶融ポリエステルまたは混合物を押出ダイスを通して共押出しすることによって製造されてよい。こうして集合されたフィルムは、例えば冷却ロール上にキャストすることによって、またはカレンダー処理の場合は2つ以上のロールの間で固化される。こうしてキャストされたフィルムは、典型的には、本質的にアモルファス状態のフィルムであり、配向されていない。キャスト後、通常は、フィルムのエッジ部がトリミングされる。次に

、フィルムは、リール上に巻き取られるか、または延伸ユニットの供給ロールに直接送られる。

【0029】

延伸プロセスにおいて、固体ポリエステルフィルムは、適切な延伸ユニットを通して供給される。この延伸ユニットは、一連のロールを含んでよい。まず、フィルムは、例えば1つ以上の加熱ロールにより、延伸に適する温度まで加熱される。次に、フィルムは、延伸プロセスのための入口速度 (V_{in}) を設定する供給ロールへと進む。フィルムは続いて、供給ロールよりも高い速度 (V_{out}) で運転される延伸ロールへと進み、延伸プロセスが完了する。供給ロールと延伸ロールとの間の距離、延伸ギャップは、重要なパラメータであり、これは、最適な延伸プロセスを達成するために変動されてよい。フィルムは続いて、所望に応じて、適切な方法でフィルムのアニーリングおよび/または冷却を行うために用いられてよい1つ以上のアニーリングおよび/または冷却ロールに送られてよい。延伸プロセスのすべてのステージは、明確に定められたフィルム張力レベル下で行われ、それは、個々のロールの適切な速度、温度などを設定することによって制御することができる。

10

【0030】

延伸の完了後、フィルムエッジ部が再度トリミングされてよく、フィルムは、リール上に巻き取られる。延伸と巻取りとの間に、欠陥検査、ゲージ測定、表面処理（コロナ、火炎、（液体）添加剤または剤の噴霧など）、および/または複数の幅へのスリッティングのうちの1つ以上が実施されてよい。

20

【0031】

本発明はまた、本発明に従うポリエステルフィルムを有する金属基材にも関し、このフィルムは、金属基材の少なくとも1つの面に積層されている。

【0032】

金属基材としては、鋼鉄もしくはアルミニウムもしくはアルミニウム合金などの未被覆金属、またはブリキもしくは亜鉛メッキ鋼などの金属被覆金属が用いられてよい。金属基材は、製品性能をさらに向上させるために、および/または金属と本発明のポリエステルフィルムとの間の接着を促進するために、さらなる化成処理層または不動態化層を含んでよい。このさらなる化成処理層または不動態化層は、例えば、酸化クロム、クロム/酸化クロム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、またはホスフェートをベースとするものであってよい。

30

【0033】

本発明はまた、ボディ、エンド、カップ、リング、タブなどの少なくとも1つの構成部材を含み、本発明に従う上記で定める通りの金属基材から製造される物品、特に缶を例とする容器にも関する。容器の例は、例えば、食品缶、飲料缶、およびエアロゾル容器を含む。例えばボディ、エンド、カップ、リング、タブなどのそのような容器の構成部材は、本発明に従う金属基材から作製される。

【実施例】

【0034】

以降、2つのスキン層間に配置された少なくとも1つのコアを含む多層ポリエステルフィルムを作製する以下の例によって本発明を説明し、ここで、スリップ添加剤が、フィルムの両スキン層に添加される。

40

【0035】

以下の限定されない例では、ポリエステルフィルムは、3つの一軸押出機を用いたフィルム押出ライン上で作製される。各押出機は、特定のポリエステル組成物（種々のポリエステルのドライブレンドおよび/またはポリエステルベースのマスターバッチとして）を押出機のスロートに供給することができる重力計量供給システム（gravimetric dosing system）を有する。次に、ポリエステルは、フィードブロック、セクタープレート、およびフラット押出ダイスの構成へ送られ、構造A/B/Cの三層フィルムが作製される。多層フィルム構造内の各個別の層の厚さは、各押出機の単位時間あたりの吐出質量（mass

50

output) によって設定される。押出ダイスから押し出される溶融ポリエステルフィルムは、すべての押出機からの合わせた質量流量と組み合わせて、例えば $50 \sim 120 \mu\text{m}$ の厚さのキャストフィルムが作製されるような特定の速度で回転する冷却ロール上へキャストされる。このようにしてキャストされたフィルムは、本質的に非配向性である。このキャストフィルムは、フィルムエッジ部のトリミングを行うスリッティングユニットへと送られ、その幅方向にわたって均一な厚さを有するフィルムが得られる。次に、フィルムは、同一の作業内で、一連の加熱および冷却ローラーから成る延伸装置へと移される。ここでは、フィルムは、約 $70 \sim 90$ (フィルムの組成に応じて異なる) まで加熱され、続いて、 $1:3 \sim 1:5$ の範囲の倍率で縦方向に延伸され、フィルムを冷却するための一連のローラーへと送られる。この延伸プロセスは、縦方向配向または MDO プロセスと称される。次に、フィルムは、オンライン厚さ測定装置および第二のスリッティングユニットを通して送られて、その最終的な所望される幅へのフィルムのトリミングが行われ、巻き取られてコイルとされる。

10

【0036】

以下のポリエステル樹脂が例で用いられる：

- ・PET 1：ポリ(エチレンテレフタレート)コポリマー、約 3 モル%のテレフタル酸モノマー単位がイソフタル酸モノマー単位で置き換えられ、 0.8 dl/g の固有粘度を有する(インドラマ(Indorama)より Ramapet N180 として市販)；

- ・PET 2：ポリ(エチレンテレフタレート)コポリマー、約 30 モル%のエチレングリコールモノマー単位がシクロヘキサジメタノールモノマー単位で置き換えられ、 0.8 dl/g の固有粘度を有する(イーストマン(Eastman)より Eastar 6763 として入手可能)；

20

- ・PET 3：ポリ(ブチレンテレフタレート)ホモポリマー(サビックイノベティブ プラスチックス(Sabic Innovative Plastics)より Valox 315 として入手可能)；

- ・PET 4：PET 1 をベースとするマスターバッチ、Sukano (登録商標) より入手可能、50 重量%の TiO_2 顔料を含有；

- ・Sukano (登録商標) より入手可能であり、モンタンワックスを含有するスリップ添加剤が、マスターバッチの形態で添加される。

【0037】

30

比較例 1 および 2、ならびに発明例 1 ~ 3 (本発明に従う) では、1 つの中央層 B ならびに 2 つのスキン層 A および C から成り、厚さ比 $A:B:C = 1:3:1$ である三層ポリエステルフィルムが作製される。層 A は、PET 1 から本質的に成る。層 B は、PET 1 から成る。層 C は、それぞれ PET 1 および PET 2 の 30/70 混合物(重量基準) から本質的に成る。

【0038】

比較例 1 では、ポリエステルフィルムは、 50 m/分 のキャスト速度で、上記で概説したように作製され、キャストフィルムは、 $1:4$ の比率で延伸されて MDO フィルムが得られ、これは 200 m/分 で巻き取られる。MDO フィルムは、 $15 \mu\text{m}$ の総厚さを有する ($A/B/C = 3/9/3 \mu\text{m}$)。ここで、スキン層 A は、フィルムコイルの外径方向に面し、一方層 C は、コイルの中央方向に面している。層 A は、 1500 ppm のスリップ添加剤を含有する。巻取り品質は非常に不良である。

40

【0039】

巻取り品質の定性的試験は、3 つの主要な因子：1) 巻取り過程での処理挙動、2) 巻き取られたフィルム表面のシワの量、および 3) 巻取りフィルムコイルの「硬さ」に基づく。結果は、以下のように分類される。

- ・「非常に不良」- シワが多く、非常に軟らかいコイル；フィルムが巻き取られている時点であっても、いくつかの問題(コイルが動く、フィルム張力が不安定)に起因して、フィルム作製プロセス全体が不安定となる。

- ・「不十分」- 巻取りの過程では、コイルは適度に良好に見え、フィルムプロセスは安

50

定である；それでも、巻取りフィルムにはシワが存在し、コイルは軟らかく、保存の間にたわみ始める（円形状ではなくなる）；

・「非常に良好」 - 非常に安定な巻取りプロセスの結果、ミラー様のシワのないフィルム表面および非常に硬いコイルが得られ、経時で安定である。

【 0 0 4 0 】

比較例 2 では、ポリエステルフィルムは、50 m / 分のキャストイング速度で作製され、キャストフィルムは、1 : 4 の比率で延伸されて M D O フィルムが得られ、これは 200 m / 分で巻き取られる。M D O フィルムは、15 μ m の総厚さを有する（A / B / C = 3 / 9 / 3 μ m）。フィルムコイルの外側に巻き取られる層 A は、3000 p p m のスリップ添加剤を含有する。巻取り品質は非常に不良である。

10

【 0 0 4 1 】

発明例 1 では、ポリエステルフィルムは、50 m / 分のキャストイング速度で作製され、キャストフィルムは、1 : 4 の比率で延伸されて M D O フィルムが得られ、これは 200 m / 分で巻き取られる。M D O フィルムは、20 μ m の総厚さを有する（A / B / C = 4 / 12 / 4 μ m）。層 A および層 C の両方が、3000 p p m のスリップ添加剤を含有する。巻取り品質は非常に良好である。この例は、一方のスキン層ではなく、フィルムの両方のスキン層にスリップ添加剤を添加することによって、巻取り品質が大きく改善されることを示している。

【 0 0 4 2 】

発明例 2 では、ポリエステルフィルムは、35 m / 分のキャストイング速度で作製され、キャストフィルムは、1 : 4 の比率で延伸されて M D O フィルムが得られ、これは 140 m / 分で巻き取られる。M D O フィルムは、30 μ m の総厚さを有する（A / B / C = 6 / 18 / 6 μ m）。層 A および層 C の両方が、2250 p p m のスリップ添加剤を含有する。巻取り品質は非常に良好である。

20

【 0 0 4 3 】

発明例 3 では、ポリエステルフィルムは、50 m / 分のキャストイング速度で作製され、キャストフィルムは、延伸を行うことなく、直接巻き取られる。フィルムは、60 μ m の総厚さを有する（A / B / C = 12 / 36 / 12 μ m）。層 A および層 C の両方が、3000 p p m のスリップ添加剤を含有する。巻取り品質は非常に良好である。

【 0 0 4 4 】

巻取りフィルムは、次に、巻出しステーション、M D O 延伸ユニット、および巻取り機から成る別の設備へと運ばれる。非配向キャストフィルムが 7 日間にわたって作製された後、このユニットを用いて、フィルムは 1 : 4 の延伸比率で延伸され、15 μ m の最終厚さの M D O フィルムが得られる。巻取り品質は非常に良好である。

30

【 0 0 4 5 】

この例は、両方のスキン層にスリップ添加剤を添加することが（発明例 1 で用いた量と同じ量）、非配向キャストフィルムの作製時、ならびに別のプロセスでの M D O 延伸および巻取り時の両方において、有益な効果を有することを示している。

【 0 0 4 6 】

比較例 3、4、および 5、ならびに発明例 4 では、1 つの中央層 B ならびに 2 つのスキン層 A および C から成り、厚さ比 A : B : C = 1 : 3 : 1 である三層ポリエステルフィルムが作製される。すべての層は、それぞれ P E T 1 および P E T 3 の 75 / 25 混合物（重量基準）から本質的に成る。

40

【 0 0 4 7 】

比較例 3 では、ポリエステルフィルムは、50 m / 分のキャストイング速度で作製され、キャストフィルムは、1 : 4 の比率で延伸されて M D O フィルムが得られ、これは 200 m / 分で巻き取られる。M D O フィルムは、15 μ m の総厚さを有する（A / B / C = 3 / 9 / 3 μ m）。層のいずれにもスリップ添加剤は添加されない。巻取り品質は非常に不良である。

【 0 0 4 8 】

50

比較例 4 では、ポリエステルフィルムは、50 m / 分のキャストイング速度で作製され、キャストフィルムは、1 : 4 の比率で延伸されて MDO フィルムが得られ、これは 200 m / 分で巻き取られる。MDO フィルムは、15 μ m の総厚さを有する (A / B / C = 3 / 9 / 3 μ m)。フィルムコイルの外側に巻き取られる層 A は、3000 ppm のスリップ添加剤を含有する。巻取り品質は非常に不良である。

【0049】

比較例 5 では、ポリエステルフィルムは、50 m / 分のキャストイング速度で作製され、キャストフィルムは、1 : 4 の比率で延伸されて MDO フィルムが得られ、これは 200 m / 分で巻き取られる。MDO フィルムは、15 μ m の総厚さを有する (A / B / C = 3 / 9 / 3 μ m)。層 A および層 C の両方が、1500 ppm のスリップ添加剤を含有する。巻取り品質は不十分である。

10

【0050】

発明例 4 では、ポリエステルフィルムは、50 m / 分のキャストイング速度で作製され、キャストフィルムは、1 : 4 の比率で延伸されて MDO フィルムが得られ、これは 200 m / 分で巻き取られる。MDO フィルムは、15 μ m の総厚さを有する (A / B / C = 3 / 9 / 3 μ m)。層 A および層 C の両方が、3000 ppm のスリップ添加剤を含有する。巻取り品質は非常に良好である。

【0051】

比較例 6 では、1 つの中央層 B ならびに 2 つのスキン層 A および C から成り、厚さ比 A : B : C = 1 : 3 : 1 である三層ポリエステルフィルムが作製される。スキン層 A および C は、本質的に PET 1 から成る。中央層は、それぞれ PET 1 および PET 4 の 67 / 33 混合物 (重量基準) から成る。ポリエステルフィルムは、50 m / 分のキャストイング速度で作製され、キャストフィルムは、1 : 4 の比率で延伸されて MDO フィルムが得られ、これは 200 m / 分で巻き取られる。MDO フィルムは、18 μ m の総厚さを有する。フィルムコイルの外側に巻き取られる層 A は、7500 ppm のスリップ添加剤を含有する。巻取り品質は適度であり、長さが数キロメートルのコイルを作製することができる。しかし、作製の直後、コイルはたわみ始め、円形状ではなくなる。これをさらなる処理に用いることはできない。従って、巻取りプロセスおよび得られるコイルの全体としての品質は、不十分であると判断される。

20

【0052】

以下の表 1 では、フィルム層構造およびスリップ添加剤量および巻取り品質を具体的に示して上記例を要約する。

30

【0053】

【表 1】

表 1. 比較例 1～6 および発明例 1～4 の概要

例 (層)	層厚さ(μm)			スリップ添加剤の量(ppm)			巻取り品質
	A	B	C	A	B	C	
C.E.1	3	9	3	1500	0	0	非常に不良
C.E.2	3	9	3	3000	0	0	非常に不良
Inv.Ex1	4	12	4	3000	0	3000	非常に良好
Inv.Ex2	6	18	6	2250	0	2250	非常に良好
Inv.Ex3a	12	36	12	3000	0	3000	非常に良好
Inv.Ex3b	3	9	3	3000	0	3000	非常に良好
C.E.3	3	9	3	0	0	0	非常に不良
C.E.4	3	9	3	3000	0	0	非常に不良
C.E.5	3	9	3	1500	0	1500	不充分
Inv.Ex4	3	9	3	3000	0	3000	非常に良好
C.E.6	3.6	10.8	3.6	7500	0	0	不充分

C. E. = 比較例

I n v. E x = 本発明に従う例

【 0 0 5 4 】

以下の限定されない例では、本発明に従う積層体の良好な製品性能が実証される。1つの中央層Bならびに2つのスキン層AおよびCから成る三層構造を有する様々なフィルムが作製された。層AおよびBは、PET1から本質的に成る。層Cは、それぞれPET1およびPET2の30/70混合物(重量基準)から本質的に成る。

【 0 0 5 5 】

発明例5では、フィルムは、20 μm の総厚さを有し、個々の層厚さは、A:B:C=4:12:4 μm である。フィルムは、統合キャストフィルム/MDOプロセスに従って作製され、両スキン層AおよびCに3000ppmのスリップ添加剤を有する。このフィルムは、フィルムIIと称される。

【 0 0 5 6 】

発明例6では、フィルムは、30 μm の総厚さを有し、個々の層厚さは、A:B:C=4:22:4 μm である。フィルムは、統合キャストフィルム/MDOプロセスに従って作製され、両スキン層AおよびCに3000ppmのスリップ添加剤を有する。このフィルムは、フィルムIVと称される。

【 0 0 5 7 】

比較例7では、フィルムは、20 μm の総厚さを有し、個々の層厚さは、A:B:C=4:12:4 μm である。フィルムは、いずれの層にもスリップ添加剤をまったく含有していない。それは、発明例3の記述に類似する別々のフィルムキャストイングおよびMDO延伸による2段階法によって作製される。このフィルムは、フィルムIと称される。

【 0 0 5 8 】

比較例8では、フィルムは、30 μm の総厚さを有し、個々の層厚さは、A:B:C=6:18:6 μm である。フィルムは、いずれの層にもスリップ添加剤をまったく含有していない。それは、発明例3の記述に類似する別々のフィルムキャストイングおよびMDO延伸による2段階法によって作製される。このフィルムは、フィルムIIIと称される。

【 0 0 5 9 】

10

20

30

40

【表 2】

例 (層)	フィルム	層厚さ(μm)			スリップ添加剤の量(ppm)		
		A	B	C	A	B	C
Inv.Ex5	フィルムⅡ	4	12	4	3000	0	3000
Inv.Ex6	フィルムⅣ	4	22	4	3000	0	3000
C.E.7	フィルムⅠ	4	12	4	0	0	0
C.E.8	フィルムⅢ	6	18	6	0	0	0

【0060】

10

鋼鉄上の被覆としてのフィルムの性能を研究するために、フィルムは、200～240の間の温度に、好ましくは、200～220の間の温度に予備加熱した無錫鋼帯上に積層された。積層プロセスは、おおよそ国際公開第2012/146654(A1)号の記載の通りに行われる。積層工程後、ポリエステル被覆鋼板は、フィルムの融点よりも高い温度に少しの間加熱され、続いて急冷され、巻き取られる。フィルムの積層はすべて、フィルムの層Cが金属基材と接触する層であるように行われる(図1参照)。鋼板の両方の面がポリエステルフィルムで被覆され、ここで、試験されるべきフィルムとは反対側の鋼帯面にあるフィルムの組成は、本試験に関係しないことには留意されたい。

【0061】

ポリエステル被覆板の性能を評価するために、このポリエステル被覆物から缶が作製される。缶は、試験されるべきフィルムが缶の内側となるように形成される。

20

【0062】

発明例5および比較例7では、缶は、絞り再絞り(DRD)プロセスによって作製される。缶を作製するために、直径180mmの円形状ブランクがポリエステル被覆鋼板から切り出され、まずカップを絞り、次に最終缶直径および高さへと再絞りすることによる2つの連続する再絞り工程によって、直径66mm、高さ約90mmの缶へと形成される。

【0063】

幅15mm、長さ80mmのストリップを、試験検体の長辺が缶の高さ方向に対して平行となるように缶壁から切り出して、このDRD缶における被覆接着性の試験が行われる。次に、缶壁の上部から開始し、25mm/分のクロスヘッド速度で作動されるインスト

30

ロン引張試験機を用いて、180°の角度で被覆が剥離される。10mm～30mmの間の剥離範囲で発生する平均剥離力が、剥離力と見なされる。

【0064】

フィルムⅠから作製された缶の場合、5つの試験片から得られた平均剥離力は、4.8Nであり、標準偏差は0.4Nである。フィルムⅡから作製された缶の場合、5つの試験片から得られた平均剥離力は、4.4Nであり、標準偏差は0.3Nである。従って、これら2つのフィルム間に、剥離力の有意差は存在しない(95%信頼区間に基づく)。

【0065】

ポリエステル被覆材料の腐食性能は、Boelen et al. により"Product performance of polymer coated packaging steel, study of the mechanism of defect growth in cans", Progress in Organic Coatings 50 (2004), 40-46に詳細に述べられるいわゆる塩水殺菌試験(saline sterilization test)によって研究される。DRD缶(変型例あたり約10個)は、3.6重量%のNaClを含有する水道水で4分の3まで満たされる。蓋がされた後、缶は、121で60分間殺菌される。殺菌の直後に缶が開けられて水道水でリンスされ、検査される。被覆の目視検査および以下の4つに分類された欠陥の数のカウントによって評価が行われる:

40

A: 点腐食

B: 層間剥離先端(delamination front)を伴う点腐食

C: 白色ブリストー

D: 腐食を伴う褐色ブリストー、3cm未満のサイズ

50

【 0 0 6 6 】

データは、 $Sa = (1 * \#A + 5 * \#B + 20 * \#C + 100 * \#D) / \text{評価した缶の総数}$ 、として定義されるSa数（塩水数）によって評価され、ここで、 $\#A$ 、 $\#B$ 、 $\#C$ 、および $\#D$ は、評価した缶で観察されたすべてのA、B、C、およびD欠陥の数である。重み付け因子は、欠陥の重症度を反映しており、点錆（A欠陥）は、サイズの大きい褐色ブリスト（D欠陥）よりも重要度は明らかに低い。サイズが3cmよりも大きいD欠陥が存在する場合、腐食の度合いは、腐食した缶壁のパーセントとして表されることには留意されたい。この場合、Sa数の算出は行われない。出願者の一般的な経験に基づいて、 $Sa < 20$ である場合、一般的食品包装用途に対する被覆の腐食性能は充分である。

【 0 0 6 7 】

フィルムIおよびフィルムIIをベースとして作製された缶の結果を以下に示す。両方の場合共に、塩水殺菌試験後に見出される欠陥の量は非常に少なく、Saスコアは、限界値である $Sa = 20$ よりもかなり低い。両方の被覆共に、殺菌性能は非常に良好である。

【 0 0 6 8 】

【表 3】

被覆	缶数	#A	#B	#C	#D	Sa
フィルムI	10	3	0	0	0	0.3
フィルムII	10	1	2	0	0	1.1

【 0 0 6 9 】

結論として、この殺菌試験における乾燥接着性および腐食性能についての実験結果によって実証されるように、本発明に従って三層被覆の両スキン層にスリップ添加剤を用いることは、例えば包装用途用の鋼鉄への被覆としてのフィルムの性能に対して負の影響を与えない。

【 0 0 7 0 】

発明例6および比較例8では、0.288mm厚さおよびTH340テンパー（TH340 temper）の無錫鋼包装鋼基材上に、ポリエステルフィルムが積層される。缶は、いわゆる絞り壁しごき（Drawing and Wall Ironing）（DWI）プロセスによって、50%のしごき壁板厚減少率（wall ironing reduction）（薄肉化）を特徴とする直径73mmの缶に形成された。缶壁にビードが形成される。缶の腐食性能は、上記で概説した塩水殺菌試験によって研究された。缶は、3.6重量%のNaClを含有する水道水で満たされ、121で90分間殺菌された。殺菌の直後に缶が開けられて水道水でリンスされ、検査された。缶は、ビード付き缶壁上の腐食の度合いに基づいて、「不良」缶、「普通」缶、および「良好」缶に分けられる。不良缶では、缶壁面の10%超が腐食している。普通缶は、A、B、C、またはD分類の1個以上の独立した欠陥を示すが、D分類の欠陥は2個以下である。缶壁のこれらの独立した欠陥の外側は腐食していない。良好缶では、缶壁は、A分類の欠陥しか示さず、発生率は、缶あたり10個未満である。結果を以下に示す。

【 0 0 7 1 】

【表 4】

例/フィルムの種類	不良缶数	普通缶数	良好缶数
CE8/フィルムIII	2/10 (表面の10~20%が腐食)	3/10 (C欠陥、≤2個のD欠陥)	5/10 (≤10個のA欠陥)
IE6/フィルムIV	0/10	0/10	10/10 (≤1個のA欠陥)

【 0 0 7 2 】

本発明に従う積層体は、不良缶または普通缶をまったく示さず、良好缶のみであり、従って、比較例8からの積層体よりも非常に良好な腐食性能を示している。

【図 1】

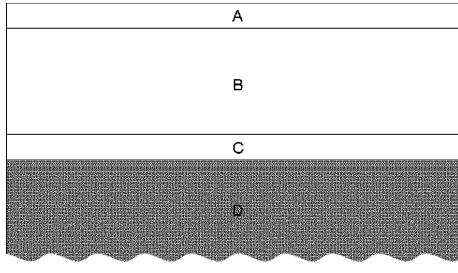


Figure 1

フロントページの続き

(74)代理人 100105153

弁理士 朝倉 悟

(74)代理人 100120617

弁理士 浅野 真理

(74)代理人 100152423

弁理士 小島 一真

(72)発明者 ヤン、ポール、ペニング

オランダ国1970、セーアー、エイマイデン、ピーオー、ボックス、10000-38.37、
タタ、スティー、ネダーランド、テクノロジー、ベスローテン、フェンノートシャップ-グループ、
インテレクチュアル、プロパティー、サービスズ

(72)発明者 ハンス、パティアシナ

オランダ国1970、セーアー、エイマイデン、ピーオー、ボックス、10000-38.37、
タタ、スティー、ネダーランド、テクノロジー、ベスローテン、フェンノートシャップ-グループ、
インテレクチュアル、プロパティー、サービスズ

審査官 斎藤 克也

(56)参考文献 特開2005-138505(JP,A)

特表2014-518781(JP,A)

特表2006-520274(JP,A)

特開2006-027256(JP,A)

国際公開第2005/115744(WO,A1)

特開2006-281761(JP,A)

特開平09-272191(JP,A)

特開平10-226031(JP,A)

特開平08-156210(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00