

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6727366号
(P6727366)

(45) 発行日 令和2年7月22日 (2020.7.22)

(24) 登録日 令和2年7月2日 (2020.7.2)

(51) Int.Cl.	F I
C 0 8 J 5/18 (2006.01)	C 0 8 J 5/18 C F D
B 2 9 C 55/14 (2006.01)	B 2 9 C 55/14
B 3 2 B 15/09 (2006.01)	B 3 2 B 15/09 A
B 6 5 D 25/14 (2006.01)	B 6 5 D 25/14 A

請求項の数 5 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2019-62050 (P2019-62050)	(73) 特許権者	000004503
(22) 出願日	平成31年3月28日 (2019.3.28)		ユニチカ株式会社
(65) 公開番号	特開2020-41122 (P2020-41122A)		兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地
(43) 公開日	令和2年3月19日 (2020.3.19)	(74) 代理人	110001298
審査請求日	平成31年3月28日 (2019.3.28)		特許業務法人森本国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願2018-166474 (P2018-166474)	(72) 発明者	大葛 貴良
(32) 優先日	平成30年9月6日 (2018.9.6)		京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチ
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		カ株式会社宇治事業所内
早期審査対象出願		(72) 発明者	赤松 謙
			京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチ
			カ株式会社宇治事業所内
		(72) 発明者	浜本 彰子
			京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチ
			カ株式会社宇治事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステルフィルムおよびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリブチレンテレフタレートを主体とするポリエステル (A) と、ポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステル (B) とを含む溶融混練ポリエステル製の、金属板との熱ラミネート処理用のフィルム (ただし、60層以上に多層化したフィルムは除く) であって、

ポリエステル (A) と (B) の質量比 (A/B) が $70/30 \sim 55/45$ であり、フィルム面の4方向 (0° 、 45° 、 90° 、 135°) における、 160°C 、30分の熱処理による乾熱収縮率 (A) がいずれも $4.5 \sim 20\%$ であり、これらの乾熱収縮率の最大値と最小値の差が5%以下であり、

前記4方向における、 200°C 、15分の熱処理による乾熱収縮率 (B) がいずれも $7.8 \sim 40\%$ であり、これらの乾熱収縮率の最大値と最小値の差が5%以下であり、前記4方向における下式にて算出した厚み斑が10%以下であることを特徴とするポリエステルフィルム。

$$\text{厚み斑 (\%)} = (T_{\text{max}} - T_{\text{min}}) / T_{\text{ave}} \times 100$$

T_{max} : ポリエステルフィルム4方向における最大厚み

T_{min} : ポリエステルフィルム4方向における最小厚み

T_{ave} : ポリエステルフィルム4方向における平均厚み

【請求項2】

融点を、 $200 \sim 223^\circ\text{C}$ の範囲と、 $225 \sim 256^\circ\text{C}$ の範囲とに有することを特徴と

する請求項 1 記載のポリエステルフィルム。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 記載のポリエステルフィルムを製造するための方法であって、未延伸シートを、シートの流れ方向に延伸（MD 延伸）し、次いで、巾方向に延伸（TD 延伸）する延伸工程において、

MD 延伸を 2 段以上で行ない、

MD 延伸の各段における延伸倍率の積で表される MD 延伸倍率（X）と、TD 延伸倍率（Y）とを、

延伸倍率比（ X/Y ）が $0.80 \sim 1.10$

面倍率（ $X \times Y$ ）が $12.00 \sim 15.00$

を満たすように延伸することを特徴とするポリエステルフィルムの製造方法。

10

【請求項 4】

請求項 1 または 2 記載のポリエステルフィルムが金属板に積層されてなることを特徴とするラミネート金属板。

【請求項 5】

請求項 4 記載のラミネート金属板が成形されてなる金属容器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリブチレンテレフタレート系樹脂とポリエチレンテレフタレート系樹脂を含有するポリエステルフィルム、およびその製造方法に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

従来、金属缶の内外面には、腐食防止の目的で、熱硬化性樹脂を主成分とする溶剤型の塗料が塗布されていた。しかし、溶剤型塗料は、塗膜を形成するために高温での加熱が必要であり、その時に多量の溶剤が発生するため、作業の安全性および環境の面からも問題があった。そのため、最近では、溶剤を用いない腐食防止法として、熱可塑性樹脂による金属板の被覆が提案され、熱可塑性樹脂の中でも特にポリエステルは、加工性、耐熱性等に優れることから、金属板に被覆するポリエステルの開発が進められている。

【0003】

30

熱可塑性樹脂を金属板に被覆する方法としては、熱可塑性樹脂を溶融させて直接金属上に押出す方法や、熱可塑性樹脂フィルムを直接、または接着剤を介して、金属板に熱圧着する方法がある。中でも、熱可塑性樹脂フィルムを用いる方法は、樹脂の取扱いが容易で作業性に優れ、かつ、樹脂膜厚の均一性にも優れるために有効な手法とされている。また、接着剤を介した方法では環境面やコストの問題があるために、フィルムを直接熱圧着する方法が有利であり、注目されている。

【0004】

熱可塑性樹脂フィルムを被覆した金属缶は、鋼板、アルミ板等の金属板（メッキ等の表面処理を施したものを含む）に熱可塑性樹脂フィルムをラミネートしたラミネート金属板を成形加工して製造される。このような用途に用いられる熱可塑性樹脂フィルムには、金属板との熱ラミネート性が良好であること、缶の成形性に優れていること、つまり、缶の成形時にフィルムの剥離、亀裂、ピンホール等の発生がないこと、缶成形後の印刷、レトルト殺菌処理および長期保存の際に密着性が低下しないこと、内容物の保味保香性に優れること等の数々の特性が同時に要求される。

40

【0005】

このような金属板ラミネート用ポリエステルフィルムの製造においては、熱ラミネート性を付与し、缶の成形性を向上させる目的で、ポリエステルに他の成分を混合したり、ポリエステルを共重合する等、いくつかの方法が提案されている。本発明者らは、先に、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、またはこれを主体とするポリエステル（A）90～45質量%と、ポリエチレンテレフタレート（PET）、またはこれを主体とするポリ

50

エステル（Ｂ）１０～５５質量％とからなる二軸延伸フィルムを提案している。（特許文献１、２）。これらに提案されたフィルムは、結晶化度が高く、かつ比較的低温で熱圧着でき、しかも得られたラミネート金属板は、加工性に優れている。また、レトルト殺菌処理および長時間の保存後においても、フィルムが脆化しないという特徴を有している。

【０００６】

ポリエステルフィルムを金属板に熱ラミネートする方法の一例として、予め１６０～２５０℃まで予熱しておいた金属板と、フィルムとを、ロールによって圧接して熱圧着させた後、室温まで冷却する方法がある。

【０００７】

近年では、缶サイズの大容量化や生産性の向上を目的として、製缶速度の向上や、熱ラミネート機の大形化が進んでおり、例えば、製缶速度の向上に伴い、熱ラミネート温度の高温化が必要とされる場合がある。一方で、エネルギーコストの削減を目的として、熱ラミネート温度の低温化が要望される場合もある。

しかしながら、ポリエステルフィルムは、金属板に熱ラミネートすることができる温度域が狭いため、熱ラミネート温度が高すぎたり、低すぎたりすると、得られるラミネート金属板は、ポリエステルフィルムと金属板との密着性が不十分となることがあり、またレトルト殺菌処理および長時間の保存後において、フィルムの密着性が低下することがあった。

したがって、ポリエステルフィルムには、広範な温度域での熱ラミネートを行えることが必要とされている。つまり、ポリエステルフィルムには、比較的低温から高温までの広範な熱ラミネート温度域において、金属板とフィルムとの密着性に優れたラミネート金属板が得られるとともに、レトルト殺菌処理および長期間保存後も優れた密着性を保持することができる性能が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００８】

【特許文献１】特許３２４７０５３号公報

【特許文献２】特許３７５３５９２号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

本発明は上記のような問題点を解決し、広範な温度域で金属板との熱ラミネート処理を行うことができ、金属板への密着性と製缶性に優れるとともに、レトルト殺菌処理および長期保存後も金属板との密着性に優れたポリエステルフィルムを提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、結晶性が異なる２種以上のポリエステル、すなわちポリブチレンテレフタレート主体のポリエステル（Ａ）とポリエチレンテレフタレート主体のポリエステル（Ｂ）とを特定割合で含む未延伸シートを、特定の方法と倍率で延伸して得られたポリエステルフィルムは、広範な温度域で金属板との熱ラミネート処理を行うことができ、金属板への密着性に優れるとともに、レトルト殺菌処理および長期保存後も金属板との密着性に優れていることを見出し、本発明に到達した。

【００１１】

すなわち、本発明の要旨は次の通りである。

（１）ポリブチレンテレフタレートを主体とするポリエステル（Ａ）と、ポリエチレンテレフタレート主体のポリエステル（Ｂ）とを含む溶融混練ポリエステル製の、金属板との熱ラミネート処理用のフィルム（ただし、６０層以上に多層化したフィルムは除く）であって、

10

20

30

40

50

ポリエステル（Ａ）と（Ｂ）の質量比（Ａ／Ｂ）が 70／30～55／45 であり、フィルム面の 4 方向（0°、45°、90°、135°）における、160℃、30 分の熱処理による乾熱収縮率（Ａ）がいずれも 4.5～20% であり、これらの乾熱収縮率の最大値と最小値の差が 5% 以下であり、前記 4 方向における、200℃、15 分の熱処理による乾熱収縮率（Ｂ）がいずれも 7.8～40% であり、これらの乾熱収縮率の最大値と最小値の差が 5% 以下であり、前記 4 方向における下式にて算出した厚み斑が 10% 以下であることを特徴とするポリエステルフィルム。

$$\text{厚み斑 (\%)} = (T_{\text{max}} - T_{\text{min}}) / T_{\text{ave}} \times 100$$

T_{max} : ポリエステルフィルム 4 方向における最大厚み

T_{min} : ポリエステルフィルム 4 方向における最小厚み

T_{ave} : ポリエステルフィルム 4 方向における平均厚み

（２）融点を、200～223℃の範囲と、225～256℃の範囲とに有することを特徴とする（１）記載のポリエステルフィルム。

（３）上記（１）または（２）記載のポリエステルフィルムを製造するための方法であって、未延伸シートを、シートの流れ方向に延伸（ＭＤ延伸）し、次いで、巾方向に延伸（ＴＤ延伸）する延伸工程において、

ＭＤ延伸を２段以上で行ない、

ＭＤ延伸の各段における延伸倍率の積で表されるＭＤ延伸倍率（Ｘ）と、ＴＤ延伸倍率（Ｙ）とを、

延伸倍率比（Ｘ／Ｙ）が 0.80～1.10

面倍率（Ｘ×Ｙ）が 12.00～15.00

を満たすように延伸することを特徴とするポリエステルフィルムの製造方法。

（４）上記（１）または（２）記載のポリエステルフィルムが金属板に積層されてなることを特徴とするラミネート金属板。

（５）上記（４）記載のラミネート金属板が成形されてなる金属容器。

【発明の効果】

【0012】

本発明のポリエステルフィルムは、特定割合で配合した２種のポリエステル樹脂を含むものであって、0°方向、45°方向、90°方向および135°方向からなる４方向における乾熱収縮率の均一性に優れるとともに、厚みの均一性にも優れている。このため、金属板と熱ラミネートする際の温度域が、比較的低温から比較的高温の広範囲の場合であっても、本発明のポリエステルフィルムは、金属板との密着性に優れ、かつレトルト殺菌処理および長期保存後も金属板との優れた密着性が保持され、熱ラミネート安定性、製缶性に優れている。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のポリエステルフィルムは、ポリブチレンテレフタレートを主体とするポリエステル（Ａ）と、ポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステル（Ｂ）とを含むポリエステルフィルムであって、ポリエステル（Ａ）と（Ｂ）の質量比（Ａ／Ｂ）は、80／20～35／65であることが必要である。

【0014】

本発明におけるポリブチレンテレフタレートを主体とするポリエステル（Ａ）は、ブチレンテレフタレート単位のみからなるホモポリブチレンテレフタレート樹脂に限らず、ブチレンテレフタレート単位を80モル％以上、中でも90モル％以上、さらには95モル％以上含有する共重合体であってもよい。本発明においては、ポリエステル（Ａ）は、ブチレンテレフタレート単位を90モル％以上含有する共重合体であることが好ましく、中でもホモポリブチレンテレフタレートであることが好ましい。ポリエステル（Ａ）は、ブ

チレンテレフタレート単位の含有量が80モル%未満であると、結晶性、特に結晶化速度が低下し、得られるフィルムは、レトルト処理後の密着性やバリアー特性が低下しやすくなる。

【0015】

ポリエステル（A）における共重合成分としては、特に限定されないが、酸成分としてイソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸等のジカルボン酸、4-ヒドロキシ安息香酸、 ϵ -カプロラクトンや乳酸などが挙げられる。

10

また、アルコール成分としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールAやビスフェノールSのエチレンオキシド付加体等が挙げられる。

さらに、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の3官能化合物等を少量用いてもよい。

これらの共重合成分は2種以上併用してもよい。

【0016】

本発明のポリエステルフィルムは、フィルムの耐熱性の観点で、ポリエステル（A）由来の融点が200～223℃の範囲にあることが好ましく、融点が200℃より低いと、フィルムの耐熱性が低下する。

20

【0017】

本発明におけるポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステル（B）は、エチレンテレフタレート単位のみからなるホモポリエチレンテレフタレート樹脂に限らず、エチレンテレフタレート単位を80モル%以上、中でも85～98モル%含有する共重合体であることが好ましい。

ポリエステル（B）における共重合成分としては、酸成分、アルコール成分ともに、ポリエステル（A）の場合と同様の成分を用いることができる。中でも、ポリエステル（B）は、酸成分としてイソフタル酸を含有することが好ましく、酸成分におけるイソフタル酸の含有量は、2～15モル%であることが好ましく、中でも3～10モル%であることがより好ましい。

30

【0018】

イソフタル酸を上記の範囲で共重合したポリエチレンテレフタレートは、熱ラミネートの温度域が拡大し、金属板への密着性が向上する傾向にある。一方、得られるポリエステルフィルムは、厚み斑が拡大しやすい傾向にあるが、後述するような本発明の方法（MD延伸工程を2段以上の多段延伸法で行う方法）で製造することによって、厚み斑を改善することができ、金属板への密着性、製缶性に優れたものとすることができる。

【0019】

本発明のポリエステルフィルムは、ポリエステル（B）由来の融点が225～256℃の範囲にあることが好ましく、230～256℃の範囲にあることがより好ましく、235～256℃の範囲にあることがさらに好ましい。ポリエステル（B）は、融点が225℃未満であると、得られるフィルムは、レトルト処理後に白化や白斑が発生したり、レトルト処理後の密着性が低下する。特に、ポリエステル（B）の融点が225℃以上であると、フィルムは、耐熱性、レトルト処理後および長期保存後の密着性が向上し、また、缶加工時の治具との融着トラブルや、缶胴部の加工途中における破断トラブルの低減に効果がある。

40

【0020】

本発明のポリエステルフィルムにおいて、ポリエステル（A）とポリエステル（B）の質量比（A/B）は、80/20～35/65であることが必要であり、さらに本発明の

50

効果を十分に得るために、75/25～40/60であることが好ましく、70/30～55/45であることがより好ましい。

ポリエステル(A)とポリエステル(B)の合計質量におけるポリエステル(A)の割合が80質量%を超えると、得られるフィルムは、レトルト処理後の長期保存性能が低下する。一方、ポリエステル(B)の割合が65質量%を超えると、フィルム中の高融点成分の割合が高くなるため、低温での金属ラミネート加工において、フィルムと金属板との密着性、レトルト処理後の長期保存性能が低下する。

特に、ポリエステル(A)の割合が70～55質量%の範囲の場合、ラミネート金属板は、高速で、高次の絞りしごき加工を行う場合の成形加工追随性が良好であり、フィルムは、無理な変形によるボイドの発生による白化現象や、マイクロクラックの発生が無く、かつ金属板との密着性に優れ、得られる缶は、レトルト処理後に長期間保存した場合においても金属板との密着性が良好である。その結果、内面にフィルムを使用した缶は、耐食性がよく、内容物の保護性、保味保香性、フレーバー維持性に優れたものとなる。また、外面にフィルムを使用した缶においては、さびの発生がなく、また印刷図柄の光沢度がよいなど、商品価値の高い製品が得られる。

【0021】

本発明のポリエステルフィルムは、広範な温度域で金属板との熱ラミネート処理を可能とするために、下記(1)～(3)の条件を同時に満足することが必要である。

(1) フィルム面の4方向(0°、45°、90°、135°)における、160℃、30分の熱処理による乾熱収縮率(A)がいずれも20%以下であることが必要であり、5～18%であることが好ましく、10～16%であることがより好ましい。また、これらの乾熱収縮率の最大値と最小値の差が5%以下であることが必要であり、4%以下であることが好ましく、3%以下であることがより好ましい。

(2) 前記4方向における、200℃、15分の熱処理による乾熱収縮率(B)がいずれも40%以下であることが必要であり、10～35%であることが好ましく、15～30%であることがより好ましい。また、これらの乾熱収縮率の最大値と最小値の差が5%以下であることが必要であり、4%以下であることが好ましく、3%以下であることがより好ましい。

(3) 前記4方向における下式にて算出した厚み斑が10%以下であることが必要であり、8%以下であることが好ましく、7%以下であることがより好ましい。

$$\text{厚み斑}(\%) = (T_{\text{max}} - T_{\text{min}}) / T_{\text{ave}} \times 100$$

T_{max} : ポリエステルフィルム4方向における最大厚み

T_{min} : ポリエステルフィルム4方向における最小厚み

T_{ave} : ポリエステルフィルム4方向における平均厚み

上記(1)～(3)の条件が同時に満たされない場合、得られるラミネート金属板は、熱ラミネート時の温度によって、ポリエステルフィルムと金属板との密着性や製缶性が不十分となることがあり、またレトルト処理および長時間の保存後において、金属板との密着性が低下することがある。さらに、ラミネート金属板は、製缶性も低下することがある。なお、フィルム面の4方向とは、任意の一方方向を0°方向とし、その方向に対して時計回りに45°、90°、135°の方向をいう。中でも、フィルムの流れ方向(MD)を0°とすることが好ましい。

【0022】

次に、本発明のポリエステルフィルムの製造方法について説明する。

本発明のフィルムを製造するために用いる原料ポリエステルの極限粘度(IV)は、ポリエステル(A)では0.75～1.6dl/gであることが好ましく、ポリエステル(B)では0.65～1.0dl/gであることが好ましく、熔融混合した後の極限粘度は0.75～1.2dl/gであることが好ましい。

ポリエステルの極限粘度が上記範囲より低いと、ラミネート金属板の高次加工時に、フィルムが破断し、生産性が極端に低下する。特に、容量が大きい缶の製造では、ラミネート金属板を絞りしごき加工する工程において、フィルムは、変形加工度が大きくなるため

、それに追従できず、ボイドが発生したり、クラックが発生し、外部からのわずかな衝撃によってすら、金属板からの剥離やクラックの成長が助長される。

したがって、内面にフィルムを用いた缶では、ボイドやクラックによって、内容物と缶の金属とが直接接触する結果、保味保香性が低下したり、フレーバー性に問題が生じたりする。また、外面にフィルムを用いた缶では、ボイドによりフィルムが白化した部分において、印刷外観が低下する。また、ボイドやクラックによって、長期保存時に缶が腐食する問題が生じるおそれがある。

一方、ポリエステル製の極限粘度が上記範囲を超えると、樹脂を溶融してフィルムを生産する工程において、溶融押出機にかかる負荷が大きくなり、生産速度を犠牲にせざるを得なかったり、押出機中の樹脂の溶融滞留時間が長くなりすぎて、ポリエステル樹脂間の反応が進みすぎ、フィルムの特性の劣化を招き、結果的にラミネート金属板の物性低下をもたらす。また、あまりに極限粘度の高いポリエステルは、重合時間や重合プロセスが長く、コストを押し上げる要因ともなる。

【0023】

原料のポリエステルの重合方法は、特に限定されず、例えば、エステル交換法、直接重合法等が挙げられる。エステル交換触媒としては、Mg、Mn、Zn、Ca、Li、Tiの酸化物、酢酸塩等が挙げられる。また、重縮合触媒としては、Sb、Ti、Ge酸化物、酢酸塩等の化合物が挙げられる。重合後のポリエステルは、モノマーやオリゴマー、副生成物のアセトアルデヒドやテトラヒドロフラン等を含有しているため、減圧もしくは不活性ガス流通下、200℃以上の温度で固相重合することが好ましい。

【0024】

ポリエステルの重合においては、必要に応じ、添加剤、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等を添加することができる。酸化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物等が挙げられ、熱安定剤としては、例えばリン系化合物等が挙げられ、紫外線吸収剤としては、例えばベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系の化合物等が挙げられる。また、ポリエステル(A)と(B)との反応を抑制するために、従来知られている反応抑制剤のリン系化合物を重合前、重合中、重合後に添加することが好ましく、固相重合前の溶融重合終了時に添加することがより好ましい。

【0025】

本発明のポリエステルフィルムは、ポリエステル(A)とポリエステル(B)を含む溶融混練物を、シート状に成形して、未延伸シートを得るシート成形工程の後に、未延伸シートを、シートの流れ方向に延伸(MD延伸)し、次いで、巾方向に延伸(TD延伸)する延伸工程によって製造することができる。

【0026】

シート成形工程では、ポリエステル(A)とポリエステル(B)を含む溶融混練物を、シート状に成形することにより未延伸シートを得る。

溶融混練物の調製は、公知の方法に従って実施すればよい。例えば、加熱装置を備えた押出機に、ポリエステル(A)とポリエステル(B)を含む原料を投入し、所定温度に加熱することによって溶融させる。

溶融混練物の調製にあたり、フィルム製造時や製缶時の工程通過性をよくするため、シリカ、アルミナ、カオリン等の無機滑剤を少量添加して、フィルム表面にスリップ性を付与することが望ましい。さらに、フィルム外観や印刷性を向上させるため、たとえば、シリコン化合物等を含有させることもできる。無機滑剤の添加量は、0.001~0.5質量%であることが好ましく、0.05~0.3質量%であることが好ましい。また、滑剤の機能と併用して、隠蔽性の目的から二酸化チタンを20質量%程度まで添加することもできる。

未延伸シートは、この溶融混練物をTダイにより押し出し、室温以下に温度調節したキャスティングドラム等により冷却固化させることによって、シート状の成形体として得ることができる。

未延伸シートの平均厚みは、特に限定されないが、一般的には $50 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、 $100 \sim 800 \mu\text{m}$ であることが好ましい。未延伸シートは、平均厚みをこのような範囲内に設定することによって、より効率的に延伸工程を実施することができる。

【0027】

本発明においては、未延伸シートを、シートの流れ方向に延伸するMD延伸と、次いで、巾方向に延伸するTD延伸とからなる延伸工程において、MD延伸を2段以上で行なうことが必要である。

MD延伸の各段における延伸倍率の積で表されるMD延伸倍率(X)と、TD延伸倍率(Y)との比である延伸倍率比(X/Y)の範囲は、 $0.80 \sim 1.10$ であることが必要であり、 $0.85 \sim 1.05$ であることが好ましく、 $0.90 \sim 1.05$ であることがより好ましく、 $0.92 \sim 1.05$ であることが特に好ましい。

10

延伸倍率比(X/Y)の下限は、 0.85 であることが好ましく、 0.90 であることがより好ましく、 0.90 を超えることがさらに好ましく、 0.92 を超えることが特に好ましい。また、延伸倍率比(X/Y)の上限は、 1.05 であることが好ましい。

面倍率($X \times Y$)は、 $12.00 \sim 15.00$ であることが必要であり、 $12.50 \sim 14.50$ であることが好ましい。

【0028】

本発明のポリエステルフィルムの製造方法において、MD延伸工程は、2段以上の多段延伸法であることが必要である。MD延伸は、2個以上のロールの周速差を用いて行われることが一般的であるが、多段延伸法を用いることによって、延伸応力の削減が可能となり、ロールへの負荷が軽減され、また、延伸温度を下げる事が可能となり、ロールへのフィルムの融着や巻きつきを抑制することが可能となることから、フィルムの流れ方向(MD)の厚み斑を低減することが可能となる。フィルムの流れ方向(MD)の厚み斑が低減されたMD延伸後のフィルムを、TD延伸することによって、本発明で規定する4方向における厚み斑を低減することができる。

20

【0029】

多段のMD延伸において、延伸前の未延伸シートは、 $25 \sim 60^\circ\text{C}$ の範囲で予め温調しておくことが好ましい。未延伸シートは、温度が 25°C 未満であると、延伸時に破断することがあり、温度が 60°C を超えると、ロールに巻付く可能性がある。

1段目のMD延伸(MD1延伸)は、延伸温度が $50 \sim 80^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $55 \sim 75^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ であることがさらに好ましい。

30

また、MD1延伸の延伸倍率は、 $1.1 \sim 1.5$ 倍であることが好ましい。延伸倍率が 1.1 倍以下では、延伸効果が現れず、延伸倍率が 1.5 倍を超えると、フィルムは、配向結晶化が著しく進行し、2段階目以降の延伸において応力が高くなり、破断しやすくなる。

【0030】

1段目のMD延伸(MD1延伸)に続いて、2段階目以降のMD延伸(MDn延伸)を行う。

MDn延伸は、延伸温度が $50 \sim 80^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $55 \sim 75^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $55 \sim 70^\circ\text{C}$ であることがさらに好ましい。

40

また、MDn延伸の延伸倍率は、 $1.2 \sim 3.5$ 倍であることが好ましい。

延伸倍率は、n段目の延伸倍率(X_n)よりも $(n+1)$ 段目の延伸倍率(X_{n+1})が高くなるように、段階的に増加させることが好ましく、 (X_{n+1}/X_n) は、 $1.3 \sim 2.8$ 倍であることがより好ましい。

また、この多段延伸において、各段における延伸倍率の積で表されるMD延伸倍率(X)は、 $2.5 \sim 3.8$ 倍であることが好ましく、 $2.8 \sim 3.5$ 倍であることがより好ましい。

【0031】

MD延伸工程におけるフィルムの加熱方法として、加熱ロールにフィルムを通過させる方法や、MD延伸を行うロール間において赤外線加熱する等の公知の方法を、単独もしくは

50

は組み合わせて用いることができる。特に、延伸ロール間において赤外線でフィルムを加熱する方法は、延伸ロールの温度を低下させることができるため、ロールへのフィルムの融着や巻きつきが抑制され、フィルムのMDの厚み斑をより低減することが可能となる。

【0032】

MD延伸されたフィルムは、続いて連続的に、TD延伸される。

TD延伸の温度は、60～100℃であることが好ましく、70～95℃であることがより好ましい。

TD延伸の倍率（Y）は、最終的なフィルムの要求物性に依存し調整されるが、2.7倍以上、さらには3.0倍以上、特に3.6倍以上であることが好ましい。

【0033】

本発明のポリエステルフィルムの製造方法では、延伸倍率比（X/Y）が0.80～1.10となり、面倍率（X×Y）が12.00～15.00となるように延伸することが必要である。上記延伸倍率比や面倍率の範囲のいずれか一方でも満足せずに延伸した場合は、得られるポリエステルフィルムは、4方向の乾熱収縮率のバランスが劣るものとなり、本発明のフィルムを得ることが困難となる。

【0034】

TD延伸されたフィルムは、続いて、フィルムの熱収縮特性等を調整するため、フィルムの幅を連続的に縮める熱弛緩処理を行う。熱弛緩処理は、横延伸倍率の1～10%とすることが好ましい。その後フィルムのTg以下に冷却して二軸延伸フィルムを得る。

延伸後の熱弛緩処理は、フィルムの寸法安定性を付与するために必要な工程であり、その方法として、熱風を吹き付ける方法、赤外線を照射する方法、マイクロ波を照射する方法等の公知の方法を用いることができる。このうち、均一に精度良く加熱できることから熱風を吹き付ける方法が最適である。

熱弛緩処理温度は140～200℃であることが好ましく、150～190℃であることがより好ましく、160～180℃であることがさらに好ましい。熱弛緩処理温度が140℃未満であると、本発明における4方向の乾熱収縮率が大きくなり、本発明のフィルムを得ることが困難となりやすい。また、熱弛緩処理温度が200℃を超えると、金属板との熱ラミネート性が低下し、本発明のフィルムを得ることが困難となりやすい。

【0035】

本発明のポリエステルフィルムには、金属板との熱圧着性およびその後の密着性をさらに向上させる目的で、共押出法やラミネート加工、あるいはコーティング加工により、接着層を設けることができる。接着層の厚みは、乾燥膜厚で1μm以下が好ましい。接着層は、特に限定されないが、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂やこれらの各種変性樹脂からなる熱硬化性樹脂層であることが好ましい。

また、金属板と熱圧着するフィルムの反対側には、金属缶体の外観や印刷性を向上させたり、フィルムの耐熱性や耐レトルト性等を向上させるために、1種もしくは2種以上の樹脂層を設けることができる。これらの層は、共押出法やラミネートあるいはコーティング加工により設けることができる。

【0036】

本発明のラミネート金属板は、上記フィルムが、金属板に直接または接着剤を介して積層されてなるものである。

本発明のフィルムがラミネートされる金属板として、鋼板、アルミ等が挙げられ、クロム酸処理、リン酸処理、電解クロム酸処理、クロメート処理等の化成処理や、ニッケル、スズ、亜鉛、アルミ、砲金、真鍮、その他の各種メッキ処理などを施した金属板を用いることができる。

【0037】

フィルムを金属板にラミネートする方法としては、金属板を予め160～250℃まで予熱しておき、これとフィルムとを、金属板より30℃、さらには50℃以上低く温度制御されたロールによって圧接して熱圧着させた後、室温まで冷却する方法が挙げられ、これによりラミネート金属板を連続的に製造することができる。

金属板の加熱方法としては、ヒーターロール伝熱方式、誘導加熱方式、抵抗加熱方式、熱風伝達方式等が挙げられ、特に、設備費および設備の簡素化の点から、ヒーターロール伝熱方式が好ましい。

また、ラミネート後の冷却方法として、水等の冷媒中に浸漬する方法や、冷却ロールと接触させる方法を用いることができる。

【0038】

上記の方法により得られるラミネート金属板は、良好な製缶性を有しているもので、そのまま加工処理を施すことができるが、ポリエステルの融点より10～30℃高い温度で熱処理した後、急冷して、フィルムをアモルファスの状態にすることにより、さらに高い加工性を付与することができる。

10

【0039】

本発明の金属容器は、上記ラミネート金属板が成形されてなるものである。金属容器は、飲食料を充填して使用に供することができ得る形態にまで加工処理が施されたものであり、金属容器の一部分、例えば、巻き締め加工が可能な形状に成形された缶蓋も含まれる。特に、厳しいネックイン加工が施される3ピース缶（3P缶）の缶胴部材や、絞りしごき加工によって製造される2ピース缶（2P缶）の缶胴部材として用いる金属容器の製造において、本発明のフィルムの優れた加工性が発揮される。

本発明の金属容器は、その優れた耐レトルト性、フレーバー性、耐食性から、コーヒー、緑茶、紅茶、ウーロン茶、特に腐食性の高い酸性飲料（果汁飲料）や乳性飲料といった各種加工食品等の内容物を充填する場合に適している。

20

【実施例】

【0040】

次に、実施例によって本発明を具体的に説明する。

実施例および比較例におけるフィルムの原料、および、特性値の測定法は、次の通りである。

【0041】

（原料）

ポリエステル（A）

A-1：ホモポリブチレンテレフタレート（PBT）、IV1.08dl/g、Tm223℃、Ti触媒40ppm含有。

30

A-2：セバシン酸5モル%を共重合したポリブチレンテレフタレート（PBT/PBS5）、IV0.92dl/g、Tm217℃、Ti触媒40ppm含有。

A-3：セバシン酸12モル%を共重合したポリブチレンテレフタレート（PBT/PBS12）、IV0.95dl/g、Tm204℃、Ti触媒40ppm含有。

【0042】

ポリエステル（B）

B-1：ホモポリエチレンテレフタレート（PET）、IV0.75dl/g、Tm255℃、Ge触媒40ppm含有。

B-2：ホモポリエチレンテレフタレート（PET）、IV0.64dl/g、Tm255℃、Sb触媒100ppm含有。

40

B-3：イソフタル酸5モル%を共重合したポリエチレンテレフタレート（PET/PEI5）、IV0.81dl/g、Tm233℃、Sb触媒100ppm含有。

B-4：イソフタル酸8モル%を共重合したポリエチレンテレフタレート（PET/PEI8）、IV0.73dl/g、Tm228℃、Sb触媒100ppm含有。

B-5：イソフタル酸12モル%を共重合したポリエチレンテレフタレート（PET/PEI12）、IV0.65dl/g、Tm219℃、Sb触媒100ppm含有。

B-6：1,4-シクロヘキサジメタノール3.5モル%を共重合したポリエチレンテレフタレート（PET/CHDM）、IV0.78dl/g、Tm240℃、Ge触媒40ppm含有。

【0043】

50

(測定法)

A. フィルム測定位置

フィルムの各物性は、製膜したポリエステルフィルムの巾方向の中央部を測定した。

【0044】

B. 融点 (T_m)

Perkin Elmer社製DSCを用い、20℃/分で昇温時の融点を測定した。測定サンプルとして、フィルムを溶融後、100℃/分以上の速度で急冷して非晶状態としたものを用いた。

【0045】

C. 乾熱収縮率

ポリエステルフィルムを23℃×50%RHで2時間調湿した後、フィルムの流れ方向(MD)を0°方向とし、MDから時計回りに45°方向、90°方向(TD)、135°方向の4方向において、測定方向に100mm、測定方向に対して垂直方向に10mmとなるようにポリエステルフィルムを裁断し、試料(各方向において5枚ずつ)を採取した(調湿1後の試料)。

採取した試料は、160℃、30分間、または200℃、15分間の条件で乾燥空气中に晒した後に、23℃×50%RH環境にて2時間調湿した(調湿2後の試料)。乾熱収縮率は、調湿1後と調湿2後の試料長さを測定し、次式にて算出した。算出された5枚の平均値を採用した。

乾熱収縮率(%) = [(調湿1後の試料長さ - 調湿2後の試料長さ) ÷ 調湿1後の試料長さ] × 100

【0046】

D. 厚み斑

ポリエステルフィルムを23℃×50%RH環境にて2時間調湿した後、フィルムの流れ方向(MD)を0°方向とし、MDから時計回りに45°方向、90°方向(TD)、135°方向の4方向へ厚みゲージ(ハイデンハイン社製 HEIDENHAIN-METRO MT1287)を用いて、それぞれ10mm間隔で厚みを10点ずつ計40点測定した。

厚み斑は、この40点の測定値における最大厚みをT_{max}、最小厚みをT_{min}、平均厚みをT_{ave}とし、次式を用いて算出した。

$$\text{厚み斑}(\%) = (T_{\text{max}} - T_{\text{min}}) / T_{\text{ave}} \times 100$$

【0047】

E. 密着性

設定温度190℃または200℃に加熱した金属ロールと、シリコンゴムロールとの間に、ポリエステルフィルムと厚みが0.21mmのティンフリースチール板とを重ね合わせて、金属ロールにティンフリースチール板が接し、シリコンゴムロールにポリエステルフィルムが接するように供給し、速度20m/分、線圧4.9×10⁴N/mで2秒間加熱接着し、その後、氷水中に浸漬し、冷却してラミネート金属板を得た。

また、金属ロールの設定温度を220℃に設定し、加熱接着時間を1秒間に変更した以外は、上記と同様にして、ラミネート金属板を得た。

得られたラミネート金属板から、幅18mmの短冊状の試験片(長辺がフィルムのMD、短辺がフィルムのTDであり、端部はラミネートせず、ラミネートされた部分がMDに8cm以上確保されるようにする)を10枚切り出した。次に、この試験片のフィルム面に、JIS Z-1522に規定された粘着テープを貼り付け、島津製作所社製オートグラフで、10mm/分の速度で180度剥離試験を行い、その剥離強力を測定した。剥離強力が2.9N以上である場合、ラミネート金属板の剥離界面がポリエステルフィルム/ティンフリースチール板から、ポリエステルフィルムの凝集破壊や引張によるフィルム切断に移行する場合が多く認められたため、2.9Nを本発明における密着性評価の基準とし、2.9N以上の剥離強力を有する試験片の枚数により、ポリエステルフィルムとティンフリースチール板との密着性を評価した。2.9N以上の剥離強力を有する試験片の枚

10

20

30

40

50

数が、実質的には6枚以上であり、8枚以上が好ましく、10枚全てであることがより好ましい。

【0048】

F. 保存試験（50℃、3ヶ月）後の密着性

上記Eで得られたラミネート金属板を、120℃で30分間レトルト処理後、50℃で3ヶ月保存した後、ラミネート金属板から、幅18mmの短冊状の試験片（長辺がフィルムのMD、短辺がフィルムのTD）を10枚切り出し、上記Eと同様に剥離強力を測定した。10枚の試験片のうち、剥離強力が2.9N以上である試験片の枚数によって、保存試験後のポリエステルフィルムとティンフリースチール板との密着性を評価した。

【0049】

G. 製缶性

上記Eで得られたラミネート金属板を、熱風オーブンをを用いて260℃で30秒間の加熱した後、急冷することによって、アモルファス処理した。アモルファス処理したラミネート金属板を、ダイスとポンチを使用し、底面直径65mm、高さ250mmの成形容器に、80ストローク／分の速度で絞りしごき成形を行い、2ピース缶を作成した。

得られた2ピース缶に120℃、30分間のレトルト処理を行った後に、1質量%の食塩水を缶内部に満たし、缶体を陽極にして6Vの電圧をかけた時の電流値を測定し、ポリエステルフィルムの欠陥の程度により製缶性を評価した。電流が多く流れるほど欠陥が多いことを示す。電流値の最大値が5mA以下であることが好ましく、4mA以下であることがより好ましく、2.2mA以下であればさらに好ましい。

【0050】

実施例1

ポリエステル（A-1）60質量部とポリエステル（B-1）40質量部、さらに平均粒径2.5μmの凝集シリカ0.08質量%をドライブレンドし、これをTダイを備えた押出機を用いて275℃、滞留時間8分でシート状に押出し、急冷固化して延伸後のフィルムの厚みが12μmとなるように未延伸シートを得た。

次いで、得られた未延伸シートを逐次二軸延伸法にて延伸した。まず、縦延伸機にてMD延伸倍率（X）が3.45倍となるように、1.15倍の倍率で第1段目のMD延伸を行った後、連続的に3.00倍の倍率で第2段目のMD延伸を行った。なお、延伸温度は、第1段目のMD延伸、第2段目のMD延伸ともに70℃で行った。さらに引続き、MD延伸されたフィルムの端部を、テンター式横延伸機のクリップに把持し、TD延伸倍率（Y）が3.70倍となるように延伸した。これらの延伸によって、延伸倍率比（X/Y）は0.93であり、面倍率は（X×Y）は12.77であった。

次いで、熱弛緩処理温度を160℃とし、TDの弛緩率を5.0%として、4秒間の熱弛緩処理を施した後、室温まで冷却してロール状に巻き取り、厚さ12μmのポリエステルフィルムを得た。

【0051】

実施例6～32、比較例1～11、参考例1～4

ポリエステル（A）とポリエステル（B）の種類と質量比を、またシート成形工程、延伸工程および熱弛緩処理工程の条件を、表1、3に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして、ポリエステルフィルムを得た。

【0052】

得られたポリエステルフィルムの特性を表2、4に示した。

【0053】

【表 1】

		ポリエステル		シート 成型工程		延伸工程												熱弛緩 処理 工程	
						MD延伸													
						延伸条件						TD延伸		延伸 倍率比 (X/Y)	面倍率 (X×Y)				
						1段目(MD1)		2段目(MD2)		3段目(MD3)		倍率比				MD 延伸 倍率 (X)	TD 延伸 倍率 (Y)		
A	B	質量比 (A/B)	押出 温度 (°C)	滞留 時間 (分)	温度 (°C)	倍率 (X1)	温度 (°C)	倍率 (X2)	温度 (°C)	倍率 (X3)	X2 /X1	X3 /X2	温度 (°C)	温度 (°C)					
実施例	1	A-1	B-1	60/40	275	8	70	1.15	70	3.00	-	-	2.61	-	85	3.70	0.93	12.77	160
	1	A-1	B-1	75/25	275	8	70	1.15	70	3.00	-	-	2.61	-	85	3.70	0.93	12.77	160
	2	A-1	B-1	50/50	275	8	70	1.15	70	3.20	-	-	2.78	-	85	3.55	1.04	13.06	160
	3	A-1	B-1	40/60	275	8	70	1.25	70	2.80	-	-	2.24	-	85	3.60	0.97	12.60	160
参考例	4	A-1	B-1	35/65	275	8	80	1.15	80	3.00	-	-	2.61	-	85	3.70	0.93	12.77	160
	6	A-1	B-1	60/40	275	8	70	1.15	70	1.50	70	2.00	1.30	1.33	85	3.70	0.93	12.77	160
	7	A-1	B-1	60/40	275	8	70	1.15	70	2.80	-	-	2.43	-	85	3.90	0.83	12.56	160
	8	A-1	B-1	60/40	275	8	70	1.30	70	2.60	-	-	2.00	-	85	3.90	0.87	13.18	160
実施例	9	A-1	B-1	60/40	275	8	70	1.20	70	3.15	-	-	2.63	-	85	3.50	1.08	13.23	160
	10	A-1	B-1	60/40	275	8	70	1.15	70	2.90	-	-	2.52	-	85	3.60	0.93	12.01	160
	11	A-1	B-1	60/40	275	8	70	1.45	70	2.50	-	-	1.72	-	85	3.70	0.98	13.41	160
	12	A-1	B-1	60/40	275	8	70	1.15	70	3.40	-	-	2.96	-	85	3.80	1.03	14.86	160
	13	A-1	B-1	60/40	275	8	70	1.10	70	3.30	-	-	3.00	-	85	3.70	0.98	13.43	160
	14	A-1	B-1	60/40	275	8	70	1.80	70	1.90	-	-	1.06	-	85	3.70	0.92	12.65	160
	15	A-1	B-1	60/40	275	8	70	1.15	70	3.00	-	-	2.61	-	65	3.70	0.93	12.77	160
	16	A-1	B-1	60/40	275	8	70	1.15	70	3.00	-	-	2.61	-	98	3.70	0.93	12.77	160
	17	A-1	B-2	60/40	270	8	70	1.15	70	3.00	-	-	2.61	-	85	3.70	0.93	12.77	140
	18	A-1	B-2	60/40	270	8	70	1.15	70	3.00	-	-	2.61	-	85	3.70	0.93	12.77	150
	19	A-1	B-2	60/40	270	8	70	1.15	70	3.00	-	-	2.61	-	85	3.70	0.93	12.77	180
	20	A-1	B-2	60/40	270	8	70	1.15	70	3.00	-	-	2.61	-	85	3.70	0.93	12.77	200
	21	A-1	B-3	60/40	270	8	70	1.15	70	3.00	-	-	2.61	-	85	3.70	0.93	12.77	160
	22	A-1	B-3	60/40	270	8	70	1.15	70	1.40	70	2.15	1.22	1.54	85	3.70	0.94	12.81	160

【表 2】

ポリエステルフィルムの特性																									
厚み		乾熱収縮率 (%)												融点 (°C)		密着性 (剥離強力2.9N以上の試験片枚数)								製缶性 (電流値、mA)	
		160°C×30min						200°C×15min																	
平均値 (μm)	厚み斑 (%)	MD	45°	TD	135°	最大-最少	MD	45°	TD	135°	最大-最少	A/B		190°C	200°C	220°C	190°C	200°C	220°C	190°C	200°C	220°C			
実施例	1	12.34	3.5	15.0	15.1	14.8	14.8	0.3	27.1	27.2	26.4	27.6	1.2	220/250	10	10	10	10	10	10	2.1	0.9	0.8		
	1	12.31	5.2	17.0	15.0	13.5	15.5	3.5	31.5	29.2	28.8	28.9	2.7	217/248	10	10	10	8	8	8	2.8	2.5	2.2		
	2	11.55	3.5	15.8	15.1	13.8	14.4	2.0	27.8	26.3	25.3	26.6	2.5	220/250	10	10	10	9	10	9	1.8	1.1	1.5		
参考例	3	12.08	3.6	15.2	14.6	14.0	14.8	1.2	26.8	25.0	24.8	25.4	2.0	220/250	10	10	10	9	10	10	2.0	1.0	0.8		
	4	12.32	3.2	15.8	15.3	13.3	15.0	2.5	22.9	21.5	20.8	21.8	2.1	221/253	8	8	10	8	10	8	4.3	3.8	1.5		
	6	12.42	2.3	15.0	14.7	14.5	14.8	0.5	27.3	27.2	26.3	27.5	1.2	220/250	10	10	10	10	10	10	0.6	0.6	0.5		
実施例	7	11.31	7.8	13.8	15.3	17.3	15.6	3.5	26.5	28.0	31.0	28.3	4.5	220/250	9	10	8	10	8	10	2.3	1.1	3.3		
	8	12.23	3.2	14.3	15.2	17.0	14.9	2.7	25.3	27.5	28.5	27.3	3.2	220/250	10	10	10	10	10	9	1.3	1.2	1.7		
	9	12.12	3.4	18.7	15.3	13.9	15.8	4.8	32.1	30.3	27.8	30.3	4.3	220/250	9	9	9	9	9	9	3.5	1.7	4.8		
	10	12.12	8.9	15.6	14.8	13.8	15.1	1.8	24.1	22.2	20.8	22.5	3.3	220/250	8	9	10	8	9	10	3.8	3.2	1.8		
	11	11.95	2.8	16.0	15.3	14.1	15.0	1.9	28.0	27.0	26.2	27.3	1.8	220/250	10	10	10	10	10	10	2.3	0.8	1.0		
	12	12.05	5.3	19.2	17.8	15.3	17.6	3.9	36.3	34.8	31.5	34.0	4.8	220/250	10	10	10	8	10	8	3.3	1.5	4.2		
	13	11.95	7.8	15.4	14.8	14.2	15.0	1.2	30.2	29.2	27.0	29.6	3.2	220/250	8	10	10	8	10	10	3.2	1.6	1.8		
	14	12.34	7.3	15.3	15.1	14.8	15.0	0.5	27.4	27.0	26.2	26.9	1.2	220/250	8	10	10	8	10	10	3.8	1.7	1.6		
	15	11.93	7.8	15.2	14.8	14.8	15.0	0.4	26.9	28.0	26.5	28.1	1.6	220/250	8	9	9	8	9	9	4.8	4.3	3.8		
	16	12.03	7.1	15.1	15.0	14.4	15.1	0.7	27.0	27.1	26.6	27.4	0.8	220/250	8	9	9	8	9	9	4.2	3.2	2.4		
	17	12.34	3.4	19.3	18.6	16.1	18.2	3.2	38.0	36.2	34.4	36.9	3.6	220/250	8	8	8	8	8	8	4.2	3.8	3.2		
	18	12.04	3.8	18.1	17.1	15.3	16.9	2.8	33.2	32.1	30.4	31.8	2.8	220/250	10	10	9	10	10	9	1.9	1.5	3.5		
	19	11.89	4.3	13.4	12.2	11.2	12.8	2.2	17.2	16.4	15.6	16.5	1.6	220/250	10	10	10	10	10	10	1.9	1.5	1.5		
	20	12.34	4.2	7.1	5.5	4.5	5.2	2.6	9.8	8.4	7.8	8.5	2.0	220/250	8	9	8	8	9	8	3.5	3.0	1.5		
21	12.54	6.2	17.3	17.0	16.2	16.7	1.1	33.1	32.2	31.2	31.9	1.9	217/230	9	10	10	8	8	8	3.4	1.7	2.1			
22	12.07	2.5	17.2	17.1	16.0	16.7	1.2	32.9	32.5	30.8	32.0	2.1	217/230	10	10	10	10	10	10	0.7	0.7	0.8			

【表 3】

	ポリエステル		シート 成型工程		延伸工程												熱弛緩 処理 工程			
					MD延伸															
					TD延伸															
					延伸 倍率比 (X/Y)															
	種類	質量比 (A/B)	押出 温度 (°C)	滞留 時間 (分)	延伸条件						MD 延伸 倍率 (X)	温度 (°C)	TD 延伸 倍率 (Y)	面 倍率 (X×Y)	温度 (°C)					
1段目(MD1)					2段目(MD2)		3段目(MD3)		倍率比											
A	B	温度 (°C)	倍率 (X1)	温度 (°C)	倍率 (X2)	温度 (°C)	倍率 (X3)	X2 /X1	X3 /X2											
実施例	23	A-1	B-4	60/40	260	8	70	1.15	70	3.00	-	-	2.61	-	3.45	85	3.70	0.93	12.77	160
	24	A-1	B-4	60/40	260	8	70	1.15	70	1.50	70	2.00	1.30	1.33	3.45	85	3.70	0.93	12.77	160
	25	A-1	B-4	60/40	260	8	70	1.10	70	3.30	-	-	3.00	-	3.63	85	3.70	0.98	13.43	160
	26	A-1	B-4	60/40	260	8	70	1.80	70	1.90	-	-	1.06	-	3.42	85	3.70	0.92	12.65	160
	27	A-1	B-5	60/40	260	5	70	1.15	70	3.00	-	-	2.61	-	3.45	85	3.70	0.93	12.77	160
	28	A-1	B-5	60/40	260	5	70	1.10	70	1.60	70	1.95	1.45	1.22	3.43	85	3.70	0.93	12.70	160
	29	A-1	B-5	60/40	280	15	70	1.15	70	3.00	-	-	2.61	-	3.45	85	3.70	0.93	12.77	160
	30	A-1	B-6	60/40	260	8	70	1.15	70	3.00	-	-	2.61	-	3.45	85	3.70	0.93	12.77	160
	31	A-2	B-1	60/40	275	8	70	1.15	70	3.00	-	-	2.61	-	3.45	85	3.70	0.93	12.77	160
	32	A-3	B-1	60/40	280	8	70	1.15	70	3.00	-	-	2.61	-	3.45	85	3.70	0.93	12.77	160
	1	A-1	B-1	85/15	275	8	70	1.15	70	3.00	-	-	2.61	-	3.45	85	3.70	0.93	12.77	160
比較例	2	A-1	B-1	30/70	275	8	85	1.15	85	3.00	-	-	2.61	-	3.45	95	3.70	0.93	12.77	160
	3	A-1	B-1	60/40	275	8	70	3.45	-	-	-	-	-	-	3.45	85	3.70	0.93	12.77	160
	4	A-1	B-1	60/40	275	8	70	1.15	70	2.50	-	-	2.17	-	2.88	85	4.20	0.68	12.08	160
	5	A-1	B-1	60/40	275	8	70	1.20	70	2.90	-	-	2.42	-	3.48	85	4.50	0.77	15.66	160
	6	A-1	B-1	60/40	275	8	70	1.20	70	2.50	-	-	2.08	-	3.00	85	3.80	0.79	11.40	160
	7	A-1	B-1	60/40	275	8	70	1.10	70	3.80	-	-	3.45	-	4.18	85	3.70	1.13	15.47	160
	8	A-1	B-1	60/40	275	8	70	1.20	70	3.00	-	-	2.50	-	3.60	85	3.00	1.20	10.80	160
	9	A-1	B-1	60/40	275	8	70	1.15	70	3.60	-	-	3.13	-	4.14	85	3.20	1.29	13.25	160
	10	A-1	B-1	60/40	275	8	70	1.30	70	2.40	-	-	1.85	-	3.12	85	3.50	0.89	10.92	160
	11	A-1	B-1	60/40	275	8	70	1.50	70	2.60	-	-	1.73	-	3.90	85	4.20	0.93	16.38	160

【0056】

10

20

30

40

【表 4】

ポリエステルフィルムの特性																							
厚み		乾熱収縮率 (%)										融点 (°C)		密着性 (剥離強力2.9N以上の試験片枚数)						製缶性 (電流値、mA)			
		200°C×15min												加工後		保存試験後							
		平均値 (μm)	厚み斑 (%)	MD	45°	TD	135°	最大-最少	MD	45°	TD	135°	最大-最少	A/B	190°C	200°C	220°C	熱ラミネート温度	190°C	200°C	220°C	熱ラミネート温度	
実施例	23	12.43	6.8	16.8	16.2	15.3	16.5	1.5	31.2	30.4	29.8	30.7	1.4	219/226	9	10	9	8	9	8	3.1	2.5	2.3
	24	12.28	2.8	16.5	15.8	15.0	16.0	1.5	31.8	30.8	30.0	30.6	1.8	219/226	10	10	10	10	10	10	0.8	0.8	0.7
	25	11.76	8.2	16.4	15.5	15.0	15.8	1.4	30.8	30.4	29.5	29.9	1.3	219/226	8	10	9	8	9	9	4.1	1.9	2.8
	26	12.32	9.5	16.7	16.1	15.2	16.2	1.5	31.1	30.2	29.3	30.5	1.8	219/226	8	9	9	7	8	8	4.3	3.3	3.0
	27	11.89	7.5	15.8	15.1	14.0	14.9	1.8	30.1	29.2	28.0	29.5	2.1	220/217	9	10	9	7	8	7	4.5	3.3	3.3
	28	11.87	4.3	15.6	14.9	14.2	15.2	1.4	30.3	29.6	28.4	29.5	1.9	220/217	10	10	9	9	9	8	2.3	1.5	1.5
	29	12.34	3.5	16.3	15.1	13.5	14.8	2.8	30.3	28.8	27.4	29.0	2.9	211/208	10	10	10	8	8	8	4.8	4.2	4.0
	30	12.62	7.3	17.5	17.3	16.4	17.0	1.1	34.2	33.2	31.8	33.0	2.4	218/235	9	10	10	9	10	9	2.3	1.8	2.6
	31	18.28	6.4	17.0	15.5	14.9	15.3	2.1	27.1	26.0	25.0	26.3	2.1	214/247	10	10	10	9	10	8	1.0	1.7	3.3
	32	12.03	6.2	16.3	15.3	13.0	15.0	3.3	28.1	26.9	24.3	27.3	3.8	197/249	10	10	9	8	8	7	3.5	3.5	4.8
	1	11.62	7.3	15.5	15.1	14.0	14.8	1.5	25.4	24.8	24.6	25.0	0.8	215/246	10	10	9	4	4	2	1.8	2.1	4.2
比較例	2	12.52	4.2	15.6	13.5	12.5	13.2	3.1	20.8	19.4	18.9	19.8	1.9	223/255	3	6	6	-	3	3	7.2	6.8	4.8
	3	12.08	10.4	14.8	14.2	13.9	14.6	0.9	26.3	25.2	24.6	25.4	1.7	220/250	4	10	7	-	10	7	6.2	2.8	5.2
	4	12.02	9.4	11.4	15.0	19.2	15.3	7.8	21.0	27.3	35.8	26.9	14.8	220/250	6	6	4	5	4	-	5.2	4.3	6.8
	5	11.95	9.6	15.0	18.2	21.3	18.8	6.3	30.2	35.3	40.2	36.2	10.0	220/250	2	2	3	-	-	-	6.7	6.5	5.9
	6	12.35	12.2	12.0	13.3	17.2	13.8	5.2	22.6	24.6	31.3	25.0	8.7	220/250	2	4	2	-	-	-	7.3	6.5	7.7
	7	11.89	4.3	24.8	18.2	14.8	17.9	10.0	39.3	36.8	28.2	35.3	11.1	220/250	6	5	3	6	-	-	4.1	5.9	6.3
	8	12.21	14.2	16.5	14.5	11.2	14.3	5.3	28.4	24.3	20.2	23.8	8.2	220/250	3	4	3	-	-	-	6.3	5.8	6.0
	9	12.15	4.3	23.7	18.0	12.8	18.4	10.9	42.3	35.4	22.3	33.9	20.0	220/250	6	5	1	6	-	-	4.2	5.2	6.9
	10	11.96	11.5	13.3	13.0	12.8	12.5	0.8	24.1	22.9	22.4	23.0	1.7	220/250	3	9	7	-	9	7	5.5	3.2	4.3
	11	12.00	2.1	22.3	19.2	18.2	18.8	4.1	40.3	37.2	35.1	37.0	5.2	220/250	8	7	4	7	6	3.3	2.3	6.0	

実施例 1、6～32 で得られたポリエステルフィルムは、ポリブチレンテレフタレート
を主体とするポリエステル（A）とポリエチレンテレフタレートを主体とするポリエステ
ル（B）の質量比、4 方向の乾熱収縮率、4 方向における乾熱収縮率の最大値と最小値の
差、厚み斑が、本発明で規定する範囲であったため、広い温度域での熱ラミネートが可能
であり、金属板との密着性が優れ、またレトルト処理後に長期保存した場合であっても金
属板との密着性に優れており、製缶性にも優れていた。

特に MD 延伸を 3 段で行った実施例 6、22、24、28 のフィルムは、2 段で行った
実施例 1、21、23、27 のフィルムよりも厚み斑が改善され、保存前後における密着
性、製缶性がさらに向上した。

10

【0058】

一方、比較例 1 のフィルムは、ポリエステル（A）の質量割合が本発明で規定する範囲
を超えていたため、レトルト処理後に長期保存した際の金属板との密着性に劣るものであ
った。

比較例 2 のフィルムは、ポリエステル（B）の質量割合が本発明で規定する範囲を超え
ていたため、熱ラミネート温度が低いと金属板との密着性が低下し、製缶性に劣る場合が
あり、また、レトルト処理後に長期保存した際の金属板との密着性低下が認められた。

比較例 3 の、MD 延伸を 1 段で行なったフィルムは、厚み斑が本発明で規定する範囲を
超え、このため、低温での熱ラミネートにおいて、密着性の低下が認められ、製缶性にお
いては、低温だけでなく高温での熱ラミネートにおいても低下が認められた。

20

比較例 4、9 のフィルムは、延伸倍率比が本発明で規定する範囲を満たさなかったため
、乾熱収縮率の最大値と最小値の差が本発明で規定する範囲を満足できず、このため、熱
ラミネート温度が高いと、密着性、製缶性の低下が認められた。

比較例 5～8 のフィルムは、延伸倍率比に加えて面倍率も本発明で規定する範囲を満た
さなかったため、乾熱収縮率の最大値と最小値の差に加えて 4 方向の乾熱収縮率が本発明
で規定する範囲を満足できないことがあり、このため、密着性、製缶性に劣るものであっ
た。

比較例 10 のフィルムは、面倍率が本発明で規定する範囲を下回っていたため、厚み斑
が本発明で規定する範囲を超え、このため、低温での熱ラミネートにおいて、密着性、製
缶性の低下が認められた。

30

比較例 11 のフィルムは、面倍率が本発明で規定する範囲を超えているため、乾熱収縮
率の最大値と最小値の差が本発明で規定する範囲を超え、このため、熱ラミネート温度が
高いと、密着性、製缶性の低下が認められた。

フロントページの続き

- (72)発明者 芦原 宏
京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ株式会社宇治事業所内
- (72)発明者 荒木 悟郎
京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ株式会社宇治事業所内
- (72)発明者 梶田 暁登
京都府宇治市宇治樋ノ尻31-3 ユニチカ株式会社宇治事業所内

審査官 石塚 寛和

- (56)参考文献 特開2015-131888 (JP, A)
国際公開第2017/126563 (WO, A1)
特開昭61-209128 (JP, A)
特開2009-221315 (JP, A)
特開平09-150492 (JP, A)
特開2004-009599 (JP, A)
国際公開第2017/057773 (WO, A1)
特開2015-189014 (JP, A)
特開2017-066405 (JP, A)
特開2017-226841 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 5/00-5/02、5/12-5/22
B29C 55/00-55/30、61/00-61/10
B32B 1/00-43/00
B65D 23/00-25/56