

無延伸ポリエステルフィルムの レトルトブラッシング発生挙動

武永智靖*¹・佐々木康介*²・末永昌巳*³・西田一弘*⁴

Retort Blushing Occurrence Behavior of Non-Oriented Polyester Film

Tomoyasu TAKENAGA, Kousuke SASAKI, Masami SUENAGA, Kazuhiro NISHIDA

Synopsis : Paints used for food cans have problems of BPA and VOC, and the need for switching to film laminated materials is increasing. A major issue of the laminated materials is cost, and the cost equivalent to painted materials is desired. As a technology for inexpensively manufacturing a laminate material, the direct coating method of a molten resin on a metal substrate is known, but since a film obtained by this method becomes a non-oriented polyester film, problems such as poor barrier properties and impact resistance. Particularly, when a non-oriented polyester film is used for the exterior side film of a food can, there is a problem that retort blushing (whitening) occurs on the exterior side of the can during retort treatment owing to insufficient barrier properties against water vapor. We report on the investigation result of retort blushing occurrence behavior of non-oriented polyester film.

Keywords : food can ; retort blushing ; lamination ; non-oriented polyester film ; PET ; PBT ; BPA ; VOC

1. 緒言

飲料缶および食缶に用いられる塗料の中には内分泌攪乱化学物質の疑いがあるBPA (bisphenol A, ビスフェノールA) を含有するものがあり, 特に関心が高い欧米では食品包装容器へのBPAを含む塗料の使用規制や, BPAを含む製品への外装表示の義務化が進められている。また近年, 中国などで大きな社会問題となっている大気汚染の問題から, 塗装工程で排出されるVOC (Volatile Organic Compounds, 揮発性有機化合物) に対しても環境保護の観点から規制の強化が進められている。これらの食品包装容器に係る社会問題を解決できる材料として, 塗料の替りにPET (polyethylene terephthalate) 等のポリエステルフィルムを使用したラミネート材への期待が高まりつつある。ラミネート材の開発で先行する日本では1990年代前半からスチール製の飲料缶へのラミネート材の適用が進められており, すでに安定して大量生産できる生産システムが

構築されている。一方, 海外ではラミネート材の適用は高耐食性が要求されるものなど一部の用途に限定されており, 数量は増加しているものの, 日本のスチール製の飲料缶で経験したような塗装材からラミネート材への全面的な切り替えには至っていない。理由の一番はコストであり, 現状ではラミネート材に切替えることでコスト増となる場合が多く, BPA代替塗料との天秤で採用されない場合が多い。今後, ラミネート材を世界に普及させるためには, 社会問題を解決できる部分を強調しつつ, かつ塗装材に対抗できるコストに抑える必要がある。

東洋製罐グループでは世界に先駆けて飲料缶および食缶用のラミネート材を開発してきたが, 上記コスト増の問題を解決すべくラミネート材の生産プロセスの見直しを行い, 金属板の両面に直接, 溶融樹脂をコーティングする技術を開発した (DEC, Dual co-Extrusion Coating¹⁾)。この生産方法ではフィルムコストの削減および生産性の向上が期待できるが, この方法でコーティングされたポリエステルフィルムはいわゆる無延伸フィルムであるため, 従来

*1 技術研究所 研究部 缶用材料グループ ラミ材料チーム チームリーダー

*2 下松事業所 冷延鋼板工場 ラミネート課 ラミネート係 係長

*3 下松事業所 生産技術部 ラミネート技術グループ グループリーダー

*4 技術研究所 研究部 缶用材料グループ グループリーダー

用いられてきた延伸のポリエステルフィルムに比較してバリア性や耐衝撃性が劣るといふ問題がある。そのため、容器内面に用いるフィルムには用途に応じてポリマーアロイや変性ポリエステルを用いるなどして耐衝撃性を向上させている。また、容器外面に用いるフィルムにはレトルトブラッシング (retort blushing) の対策としてPBT (polybutylene terephthalate) をブレンドしたフィルムを用いている。レトルトブラッシングとはレトルト殺菌後の缶外面に水滴汚れ状の白化が発生する現象であり、程度の悪いものは商品価値を失う (Fig.1)。この白化現象はPETの結晶粒が粗大化するため²⁾、または含水したポリエステルフィルムが加熱され発泡することにより発生すると考えられている。Fig.2はレトルトブラッシングが発生した無延伸ポリエステルフィルムの断面を示しており、水による発泡でスチール基材側に直径2 μ m程度の小さな発泡痕が多数確認され、光の散乱で白く見える。

このレトルトブラッシングへの対策は1993年頃から検討されており、PETにPBTを30~60wt%ブレンドしたフィルムにより改善できることが知られている。これは結晶化速度が速いPBTが結晶核剤として機能することで、レトルト雰囲気下での結晶粒の粗大化が抑制されるため、もしくはレトルト昇温の開始からの短時間でフィルムが結晶化し、水蒸気に対するバリア性が向上するためと考えられている。



Fig.1 Retort blushing of the DRD can.

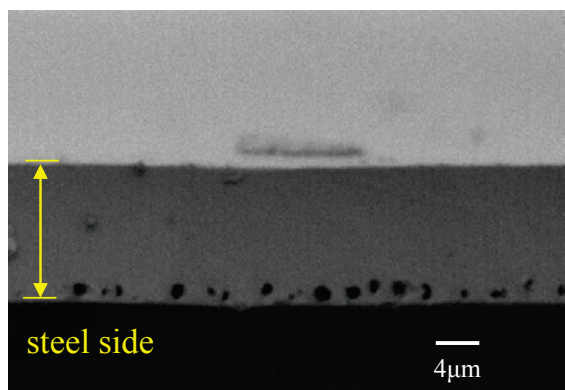


Fig.2 SEM image of the film with retort blushing.

特に水蒸気に対するバリア性はレトルトブラッシング抑制のための重要なパラメータだが、溶融押しコーティングされたポリエステルフィルムは無延伸フィルムであり、無配向・非晶状態のためレトルト開始時点のバリア性は低く、延伸のポリエステルフィルムに比べてレトルトブラッシング耐性が劣るといふ課題がある。また、レトルトブラッシングは使用するオートクレーブの昇温速度、熱水や蒸気の当り方、内容物の充填温度の影響などを受けるため、実用化のレベルを判断することは容易ではない。

そこで本報では、まずPBTをブレンドした単層の無延伸ポリエステルフィルムを作製し、昇温速度が異なるオートクレーブを用いてレトルトブラッシングの発生挙動について調査した。また、無延伸ポリエステルフィルムに短時間の熱処理を施し、レトルトブラッシング耐性の改善を検討した。さらに実用化を踏まえて2層構成および3層構成にした無延伸ポリエステルフィルムのレトルトブラッシング耐性を確認した。

2. 実験方法

2.1 実験内容

2.1.1 評価フィルムの作製

レトルトブラッシングの発生挙動に及ぼすPBTのブレンド量の影響を明らかにするために、Table 1に示す5種類の無延伸ポリエステルフィルムを作製した。ベースとなるPET樹脂には安価なPETボトル用のグレードを選択しており、イソフタル酸 (以下IAと略す) を2mol%共重合したPET/IA2樹脂を用いた。このPET/IA2樹脂は固有粘度 (以下IVと略す) が0.83dl/gであり、食品衛生の観点からTi触媒のものを選択した。またブレンドするPBT樹脂には汎用グレードのものから、homo-PBTでIV=1.2dl/gのTi触媒のものを採用した。いずれも単層フィルムとし、膜厚は実用的な厚みとして10 μ mとした。

樹脂の押し出しにはスクリー径D=65mm、スクリー長さL/D=30の2軸押し出機を使用し、予め所定の配合比 (樹脂重量比) にブレンドした樹脂ペレットを押し出機のホッパーに搬送し、260 $^{\circ}$ Cの温度環境でQ/N (吐出量Q (kg/h) /スクリー回転数N (rpm) の比) =1.5の条件で混練し溶融させた。PBTブレンドフィルムの場合、押し出機での溶融混練によりPETとPBTのエステル交換反応が進むと考えられるが、反応性の低いTi触媒の樹脂を用いているため、Q/Nを0.3~3.0の広範囲に変化させてもエステル交換反応はほとんど進まないことを確認しており、本実験ではQ/N=1.5に固定とした。溶融樹脂は250~260 $^{\circ}$ Cの状態にてTダイの先端から吐出させ、キャストロール上で直ちに60 $^{\circ}$ Cまで冷却して巻取りフィルムを作製した。

続いてフィルムを多層構成とした場合のレトルトブラッシングへの影響を確認するために、Table 2に示すNo.7

～9の3種類の無延伸ポリエステルフィルムを作製した。また、同表中No.6のBO (Biaxially oriented, 2軸配向)-homo PETは市販の延伸フィルムであり、比較材として用いた。多層構成の無延伸ポリエステルフィルムのポリエステル樹脂および押し出し条件についてはTable 1に示した単層フィルムと同条件とし、3台の2軸押し出し機と、3層のマルチマニホールドタイプのTダイを使用して、各種フィルムを作製した。

2.1.2 ラミネート鋼板の作製

ラミネート基材には、板厚0.225mmの鋼板をふっ化物添加クロム酸浴中で陰極電解処理し、金属クロム量100～120mg/m²、クロム酸化物量11～13mg/m²の表面処理を施したElectrolytic Chromium/chromium oxide-Coated Steel (以下ECCSと略す)を使用した。

ラミネート鋼板は、Fig.3に示すラミネート装置により作製した。板温260℃に加熱したECCSをライン速度40mpmで通板させ、一対のゴム製のラミネートロールによりフィルムを熱圧着した。この時、ラミネートロールの表面温度は40℃に制御されており、また、熱圧着後には直ちに水冷して無配向・非晶の無延伸ポリエステルフィルムラミネート鋼板を作製した。またTable 2 No.6のBO-

homo PETについては、板温280℃に加熱したECCSにフィルムを熱圧着し、ラミネート後のフィルムのX線回折において、配向指標となる2θ=26°付近に現れる(100)面のピーク強度を原反の時の50%の高さに制御したものを作製した³⁾。

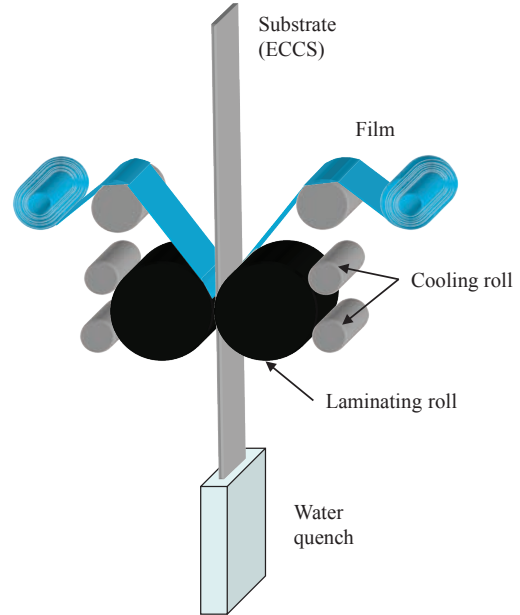


Fig.3 Method of polyester film lamination on ECCS.

Table 1 Structure of the PBT blend PET films. (NO:Non-oriented)

No.	1	2	3	4	5																		
type	NO-PET・PBT	NO-PET・PBT	NO-PET・PBT	NO-PET・PBT	NO-PET																		
PET resin	PET/IA2	PET/IA2	PET/IA2	PET/IA2	PET/IA2																		
PBT resin	homo PBT	homo PBT	homo PBT	homo PBT	homo PBT																		
PET blend weight	70wt%	60wt%	50wt%	40wt%	100wt%																		
PBT blend weight	30wt%	40wt%	50wt%	60wt%	0wt%																		
thickness	10 μm	10 μm	10 μm	10 μm	10 μm																		
layer	single	single	single	single	single																		
film structure	<table border="1"> <tr> <td>PET/IA2・70wt%</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>homo PBT・30wt%</td> <td></td> </tr> </table>	PET/IA2・70wt%	10	homo PBT・30wt%		<table border="1"> <tr> <td>PET/IA2・60wt%</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>homo PBT・40wt%</td> <td></td> </tr> </table>	PET/IA2・60wt%	10	homo PBT・40wt%		<table border="1"> <tr> <td>PET/IA2・50wt%</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>homo PBT・50wt%</td> <td></td> </tr> </table>	PET/IA2・50wt%	10	homo PBT・50wt%		<table border="1"> <tr> <td>PET/IA2・40wt%</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>homo PBT・60wt%</td> <td></td> </tr> </table>	PET/IA2・40wt%	10	homo PBT・60wt%		<table border="1"> <tr> <td>PET/IA2</td> <td>10</td> </tr> </table>	PET/IA2	10
PET/IA2・70wt%	10																						
homo PBT・30wt%																							
PET/IA2・60wt%	10																						
homo PBT・40wt%																							
PET/IA2・50wt%	10																						
homo PBT・50wt%																							
PET/IA2・40wt%	10																						
homo PBT・60wt%																							
PET/IA2	10																						

Table 2 Structure of BO-homo PET film and NO-multi layer PET films. (BO:Biaxially oriented, NO:Non-oriented)

No.	6	7	8	9																				
type	BO-homo PET	NO-PET・PBT blend	NO-PET・PBT blend	NO-3 layer PET & PBT																				
thickness	12 μm	10 μm	10 μm	20 μm																				
layer	single	double	double	triple																				
film structure	<table border="1"> <tr> <td>BO-homo PET</td> <td>12</td> </tr> </table>	BO-homo PET	12	<table border="1"> <tr> <td>PET/IA2</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>PET/IA2・40wt%</td> <td>8</td> </tr> <tr> <td>homo PBT・60wt%</td> <td></td> </tr> </table>	PET/IA2	2	PET/IA2・40wt%	8	homo PBT・60wt%		<table border="1"> <tr> <td>PET/IA2・40wt%</td> <td>8</td> </tr> <tr> <td>homo PBT・60wt%</td> <td></td> </tr> <tr> <td>PET/IA2</td> <td>2</td> </tr> </table>	PET/IA2・40wt%	8	homo PBT・60wt%		PET/IA2	2	<table border="1"> <tr> <td>PET/IA2</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>homo PBT</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>PET/IA2</td> <td>5</td> </tr> </table>	PET/IA2	5	homo PBT	10	PET/IA2	5
BO-homo PET	12																							
PET/IA2	2																							
PET/IA2・40wt%	8																							
homo PBT・60wt%																								
PET/IA2・40wt%	8																							
homo PBT・60wt%																								
PET/IA2	2																							
PET/IA2	5																							
homo PBT	10																							
PET/IA2	5																							

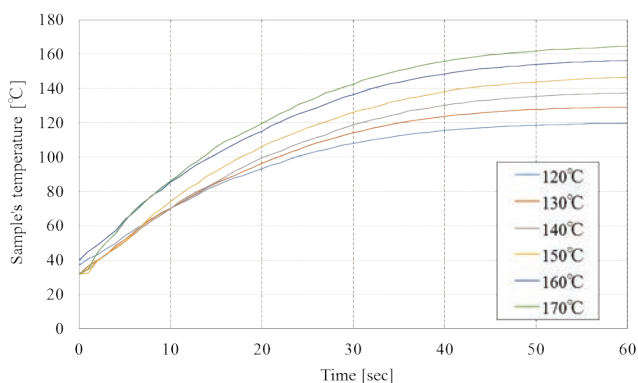


Fig.4 The raising temperature curve of oven.

2.1.3 熱処理条件

レトルトブラッシング対策として、レトルト処理前にオーブン中で熱処理 (heat set) を行い、ポリエステルフィルムを予め結晶化させておく方法を検討した。今回評価した無延伸ポリエステルフィルムは延伸ポリエステルフィルムに比べて水蒸気のバリア性が劣る。そこで作製したラミネート鋼板を120°C~170°Cの温度に設定したオーブンに1分間投入し、予めフィルムを結晶化させた場合の効果を確認した。Fig.4に熱処理に使用したオーブンのサンプル投入後からの昇温カーブを示す。得られた熱処理済みのラミネート鋼板を用いてレトルトブラッシングの評価および影響するフィルム物性の測定を行った。

2.2 評価方法

2.2.1 レトルトブラッシング評価

ラミネート鋼板を直径49mmの円形に打抜き、直径66mm×高さ65mmの金属製のカップの外側の底面に磁石で固定し、カップに20°Cの水道水を200ml入れ、直径5mm

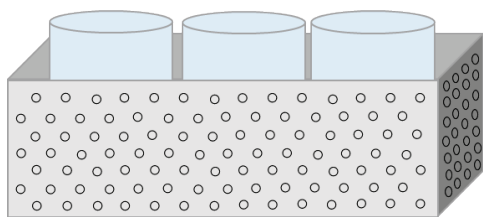


Fig.5 Punching metal container for retort blushing test.

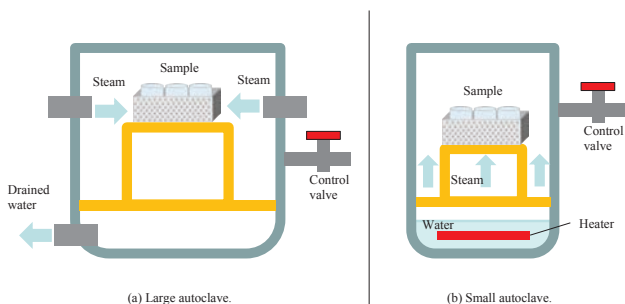


Fig.6 Structure of the autoclave.

の穴が多数開いたSUS製のパンチングメタル容器に入れた (Fig.5)。レトルトブラッシングはラミネート鋼板に直接蒸気が当たる場所で発生するため、直接蒸気が当たる場所と当たらない場所を作ることにより、レトルトブラッシングの発生状況を確認し易くすることを目的としてパンチングメタル容器を用いた。

レトルト処理にはFig.6に示す2種類のオートクレーブを用いた。(a)は大型のオートクレーブで、蒸気を直接、釜に送るタイプのため昇温速度は極めて速い。(b)は小型のオートクレーブで予め釜底に溜めた水をヒーターで蒸発させるタイプのため初期の昇温カーブは緩やかである。Fig.7に評価に使用したオートクレーブの昇温カーブを示す。

オートクレーブに上述した状態のSUS製のパンチングメタル容器を入れ、125°Cに昇温し10分間保持した後、冷却してサンプルを取り出した。取り出したサンプルのレトルトブラッシングの程度に応じてTable 3に示す5段階の評点で評価した。

2.2.2 フィルムのTgおよびTcの測定

DSC (示差走査熱量計) を用いて各種ポリエステルフィルムのTg (ガラス転移点) およびTc (結晶化温度) を測定した。測定にはPerkin ELMER製のDSC 8500を使用し、30°Cから280°Cまで10°C/minの昇温測定 (1st scan) を行い、その後、急冷によりフィルムをアモルファス状態にして、再び30°Cから280°Cまで10°C/minの昇温測定 (2nd scan) を行った。TgおよびTcの値には2nd scanの値を用いた。なお、試料量は10mgとした。

2.2.3 WVTR (水蒸気透過度, Water Vapor Transmission Rate) の測定

PETフィルムの結晶化度との関係性を調査するため、厚さ20μmの結晶化度の異なるhomo-PETフィルムサンプルを準備し、WVTRを測定した。測定はGTRテック(株)製 差圧式ガス透過率測定システム (GTR-30XATR) を用い、差

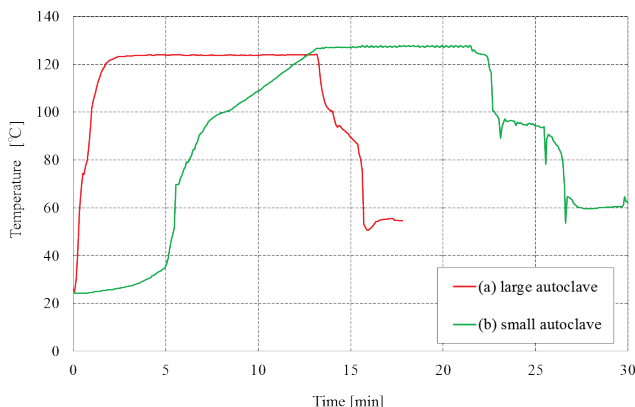
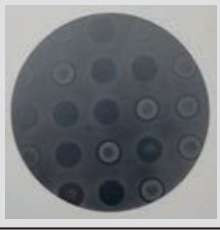
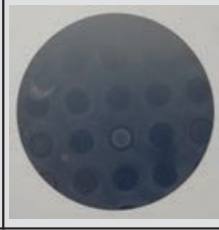

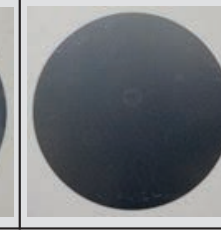


Fig.7 Comparison of the temperature rising curve.

Table 3 Judgment score of retort blushing test.

judgment	bad	←	→	good
score	1	2	3	5
transfer	all	3/4	1/2	none
photo				

圧式定常法により行った。なお、ガスの体積は23°C, 1.0atmを基準とした。

2.2.4 X線回折強度の測定

ラミネート鋼板への熱処理影響や、レトルト処理中の各種ポリエステルフィルムの結晶化度を把握するため、X線回折強度の測定を行った。X線回折装置にはRigaku製RINT-2500を使用し、X線管球のターゲットには銅 (K α X線, 波長 $\lambda=0.1542\text{nm}$)を用い、管電圧:40kV, 管電流:200mA, 測定ステップ:0.02°, 計数時間0.6秒, 測定角度 $2\theta=10\sim30^\circ$ の条件で測定した。得られたX線回折強度パターンに対し、加重平均法で平滑化処理を行い、さらにSonneveld-Visser法を用いてバックグラウンドを除去し、各々の回折面のピーク強度を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 単層のPBTブレンドフィルムの評価

3.1.1 TgおよびTcに及ぼすPBTブレンド量の影響

Fig.8に作製した単層のPBTブレンドフィルム (Table 1 No.1~No.4) のPBTブレンド量とTgおよびTcの関係を

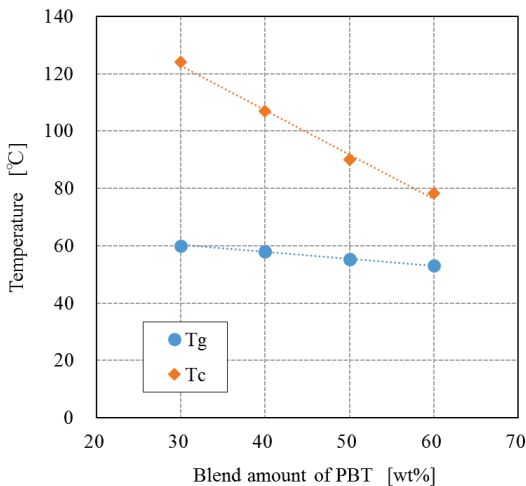


Fig.8 Relationship between blend amount of PBT and Tg or Tc.

示す。TgについてはPBT量30wt%~60wt%の範囲でPBTブレンド量の増加に伴い約7°C低下し、PBT量60wt%品のTgは53°Cとなった。このTgの低下は製缶工程におけるフィルムの切れ性の悪化や缶の抜け性の悪化に影響すると考えられる。次にTcについてはPBT量30wt%~60wt%の範囲でPBT量の増加に伴い約47°C低下し、PBT量60wt%品のTcは78°Cとなった。このTcの大幅な低下はポリエステルフィルムの結晶化速度の向上を意味し、PET中に分散したPBTが結晶核剤として機能するためと考えられる。

3.1.2 レトルトブラッシング評価

Fig.9に2種類の昇温カーブの異なるオートクレーブを用いたレトルトブラッシング評価の結果を示す。ラミネート鋼板には熱処理無しのものを用いた。レトルトブラッシングの耐性はPBTのブレンド量に比例して向上する傾向となっており、ポリエステルフィルムの結晶化速度を速くするほどレトルトブラッシングの耐性は向上する。また、オートクレーブの昇温カーブの影響については、レトルト開始直後の昇温速度が速い大型のオートクレーブの方が苛酷な評価となっており、許容できる4点以上のレトルトブラッシング耐性を得るにはPBT量を60wt%までブレンドする必要がある。一方で、レトルト開始直後の昇温速度が遅い小

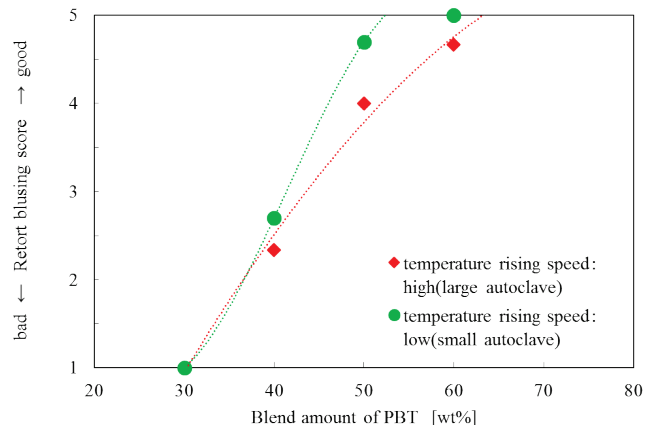


Fig.9 Relationship between blend amount of PBT and retort blushing score.

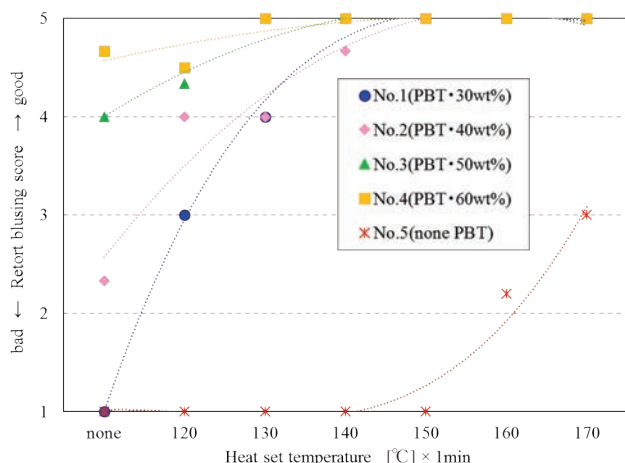


Fig.10 Relationship between heat set temperature and retort blushing score.

型のオートクレーブではPBT量50wt%以上で許容できる4点以上のレトルトブラッシング耐性を確保できる。

Fig.10に予めオーブンで熱処理した無延伸ポリエステルフィルムラミネート鋼板のレトルトブラッシング評価の結果を示す。評価には昇温速度が速いFig.6 (a)の大型のオートクレーブを用いた。PBTをブレンドしていないPET/IA2の単層フィルム (Table 1 No.5) は160°C×1分間の熱処理までレトルトブラッシングに対する効果は見られず、170°C×1分間の熱処理でも完全に解消することはできなかった。一方でPBTをブレンドした単層フィルムでは120°C×1分間の熱処理から大幅な改善効果が見られ、140°C以上の熱処理で許容できる4点以上のレトルトブラッシング耐性を確保できることが分かった。無延伸ポリエステルのレトルト処理前の熱処理については、PBT量30wt%であってもPBTブレンドの効果は非常に大きいと言える。

3. 1. 3 PBTブレンドフィルムの結晶化挙動

ポリエステルフィルムの結晶化状態とレトルトブラッシング耐性との相関を確認するため、熱処理無しの無延伸ポリエステルフィルム (Table 1) ラミネート鋼板を大型のオートクレーブに投入し、昇温開始からオートクレーブ内の温度が105°Cに到達した時点で直ちにサンプルを取り出し、取り出したサンプルのX線回折強度を測定した。同様に110°C, 115°C, 120°C, 125°C到達時点のサンプルについてもX線回折強度を測定し、レトルト処理中のポリエステルの結晶化度を調査した。Fig.11に代表的なものとしてPBTブレンド量30wt%と60wt%のサンプル、PBTをブレンドしていないPET/IA2のサンプルの105°Cおよび125°C到達時点のX線回折強度パターンを示す。PBT量60wt%のサンプルは105°C到達時点で各回折面に弱いピークが確認され、ある程度の結晶化が確認できるが、他のサンプルはほとんど結晶化しておらず、回折面のピーク強度

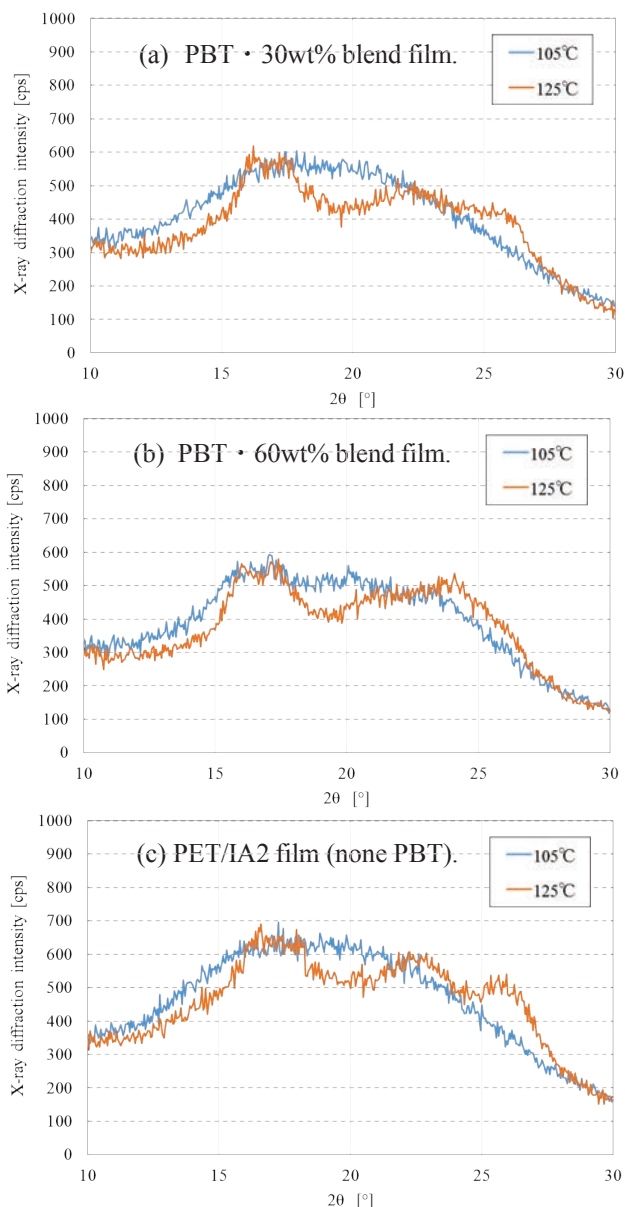


Fig.11 X-ray diffraction intensity of PBT blend film and PET/IA2 film when autoclave temperature reached 105°C and 125°C.

は確認されなかった。一方、125°C到達時点ではいずれのサンプルにおいても各回折面に強いピークが確認でき、105°Cから125°Cに上昇するまでの極短時間 (4分程度) でポリエステルの結晶化が進んだと考えられる。

Fig.12に得られたX線回折強度パターンから (010) 面のピーク強度を求めた結果を示す。今回、(010) 面のピーク強度をフィルムの結晶化度の指標として用いた。理由はPETとPBTの (010) 面の2θ位置が重なるためであり、ブレンド量が異なるPBTブレンドフィルムの結晶化度を比較する際の指標になると考えたからである。PBT量60wt%のフィルムはオートクレーブ内の温度が105°Cに到達した時点で結晶化しているが、他のフィルムはPBT量に応じて、即ち、フィルムの結晶化速度に応じて結晶化して行くことが分かる。また、PET/IA2の単層フィルムは結晶化速度が

無延伸ポリエステルフィルムのレトルトブラッシング発生挙動

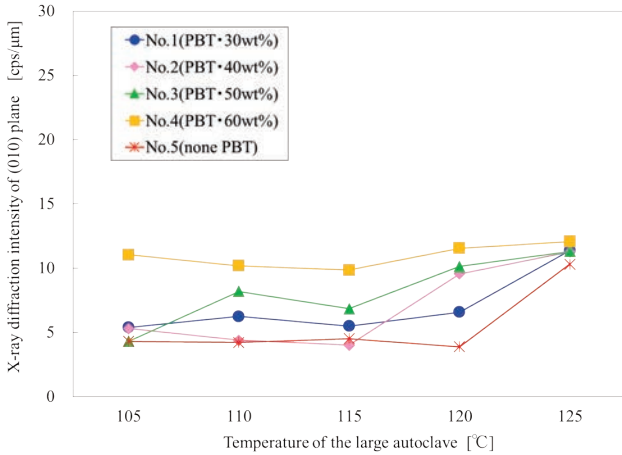


Fig.12 Relationship between temperature of the large autoclave and x-ray diffraction intensity of (010) plane.

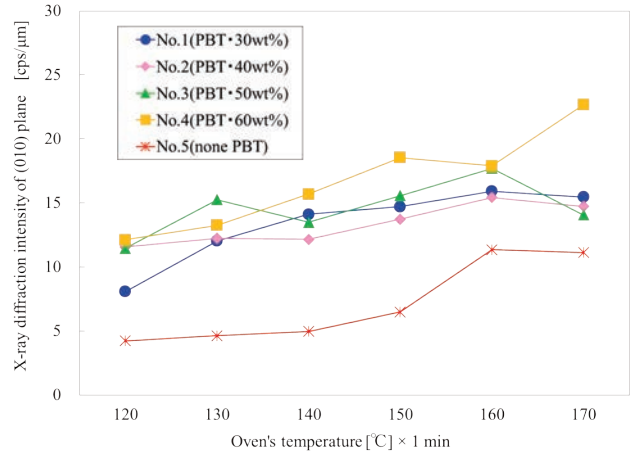


Fig.13 Relationship between heat set temperature and x-ray diffraction intensity of (010) plane.

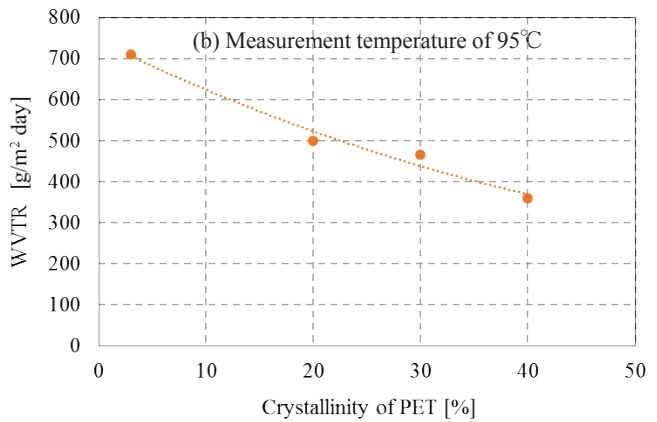
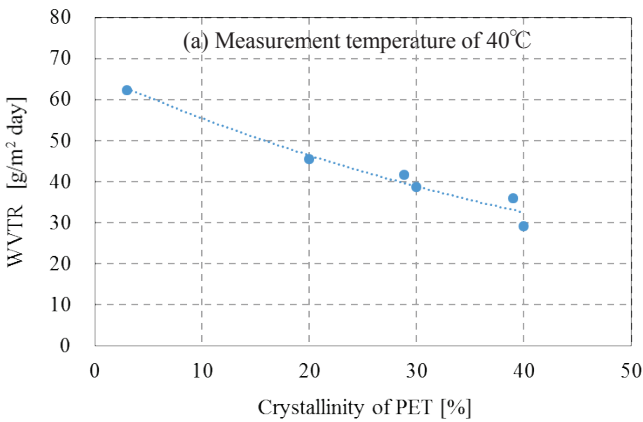


Fig.14 WVTR(Water Vapor Transmission Rate) of PET film. (45%RT, 20μm)

遅いため、120°C到達時点ではあまり結晶化は進んでおらず、120°Cから125°Cに昇温する間で結晶化が進むことが分かった。

同様にオープンで熱処理したラミネート鋼板のX線回折強度パターンを測定して求めた(010)面のピーク強度をFig.13に示す。PBTブレンドの単層フィルムについては、120°C×1分の短時間の熱処理でも結晶化は進んでおり、熱処理温度が高いほどより結晶化する傾向である。一方、PET/IA2の単層フィルムは150°Cまであまり結晶化は進まず、160°C以上で結晶化が進むことが分かる。

3.1.4 レトルトブラッシング発生挙動の考察

レトルトブラッシングは部分的なフィルムの結晶化度、結晶粒径の違いによるものと、フィルム内部に浸透した水分が温度上昇とともに気化し発泡することで発生する場合とが考えられている。無延伸ポリエステルフィルムのレトルトブラッシング発生部の断面には直径2μm程度の発泡痕が多数確認されることから(Fig.2)、発生メカニズムは後者の方と考えられる。特にラミネート鋼板の表面に結露によって水滴が付着してしまうと、その部分の温度が上がり難くなり、またフィルム内部の水分が抜け難くなるため、

局所的に内部発泡が発生し易くなると推測される。パンチングメタルの穴の部分は蒸気が直接、ラミネート鋼板に当たるため初期の段階では結露した状態にあると推測され、特にその部分で内部発泡が発生し、白化すると考えている。このフィルムの内部発泡はラミネート鋼板の表面に結露した水滴が一気に蒸発するタイミングでフィルム内部の圧力が開放され、発泡すると推測される。

PETに結晶化速度の速いPBTをブレンドすると、PBTが結晶核剤として機能するためポリエステルフィルムの結晶化速度が大幅に速くなることが知られている。また、Fig.14に示す結晶化度の異なるPETフィルムのWVTR(水蒸気透過度)の測定結果から分かるように、非晶状態のPETフィルムは40%程度結晶化することで、WVTRは1/2程度にまで減少する。この傾向は95°C環境下でも同様であり、レトルト処理中にフィルムに浸透する水分量はフィルムの結晶化度に依存すると考えられる。延伸のPET・PBTブレンドフィルムは製膜工程で配向・結晶化状態となるため、レトルト処理環境においても水分の浸透が抑制され、内部発泡が発生し難い、即ち、レトルトブラッシングが発生し難いと考えられる。一方、無延伸のPET・PBTブレンドフィルムは無配向・非晶状態のため水蒸気に対するバリ

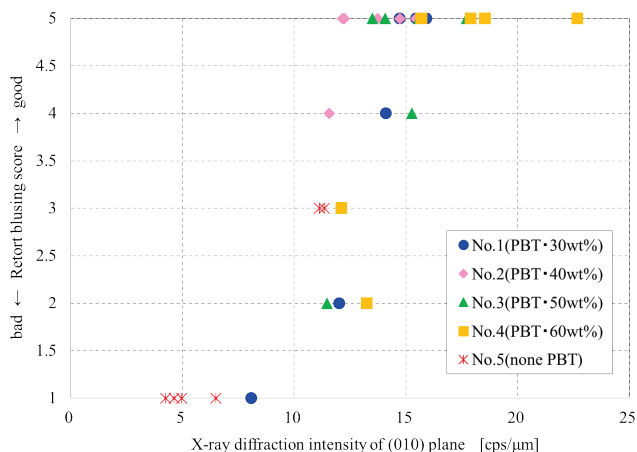


Fig.15 Relationship between x-ray diffraction intensity of (010) plane and retort blushing score.

ア性が低く、多くの水分が内部に含まれてしまうことで、レトルトブラッシングが発生し易いと推測される。従って、無延伸のPET・PBTブレンドフィルムはレトルト開始からの極短時間でレトルトブラッシングが発生しない領域まで結晶化させることが重要となる。

Fig.15に熱処理後のラミネート鋼板の(010)面のピーク強度とレトルトブラッシング評点との関係を示す。PBTのブレンド量に関係無く、ポリエステルフィルムの(010)面のピーク強度、即ちポリエステルフィルムの結晶化度とレトルトブラッシング耐性には強い相関が確認され、(010)面のピーク強度が10~15cps/μmの範囲にしきい値が存在すると考えられる。

3.2 多層フィルム構成の検討と考察

ここまでは単層のPBTブレンド無延伸ポリエステルフィルムについて述べて来たが、実際の生産においてはラミネート時の内外面フィルムのマッチングの問題や、胴材や蓋材等、用途別の要求特性に応じて多層構成とする場合が

想定される。その場合、全ての層にPBTをブレンドすることができず、例えば耐熱性を考慮してPETのみの層をラミネート鋼板の表層に使用したり、密着性を考慮してPET/IAのみの層を基材側の下層に使用したりすることがある。この様な2層もしくは3層構成のフィルムでは、芯層をPBTブレンドの構成にしてもフィルム全体としては十分なレトルトブラッシング耐性を確保できない可能性がある。そこでTable 2に示す各種ポリエステルフィルムのレトルトブラッシング評価を行い、多層構成の無延伸ポリエステルフィルムの各層のレトルトブラッシングに対する影響度を調査した。Fig.16に大型のオートクレーブで評価したレトルトブラッシング評点とレトルトブラッシング発生部のフィルム断面を示す。

先ず一般的な延伸homo-PET (No.6) については、ラミネート時の熱によりスチール基材側にメルト層(無配向・非晶の層)が形成されており⁴⁾、レトルト処理を行うとバリア性および強度が低いメルト層側で水による発泡が起り、レトルトブラッシングが発生する。結果、スチール基材側の面に多数の発泡痕が確認された。

次にPET/IA2にPBTを60wt%ブレンドした層の上もしくは下にPET/IA2のみの層を積層した2層の無延伸ポリエステルフィルムを評価したが、PBT量60wt%の単層フィルムの評価結果 (Fig.9) と比較してレトルトブラッシング耐性は劣る結果となった。特にPET/IA2の層をスチール基材側とした仕様で酷いレトルトブラッシングが確認された。それぞれのフィルム断面を確認したところ、水の発泡痕はいずれもPET/IA2の層で発生しており、特にスチール基材側をPET/IA2層とした場合で多くの発泡痕が確認された。この結果から、レトルトブラッシングに対してはスチール基材側の層のポリエステル樹脂の結晶化度もしくは結晶化速度が重要であることが明らかであるが、フィルム表層側であってもレトルトブラッシング耐性の低下は顕著であり、フィルム設計の際には表層についても十分に樹脂構成

No.	6	7	8	9
type	BO-homo PET	NO-PET・PBT blend	NO-PET・PBT blend	NO-3 layer PET & PBT
thickness	12 μm	10 μm	10 μm	20 μm
layer	single	double	double	triple
retort blushing score	1.0	3.3	1.0	1.7
SEM image				

Fig.16 Result of retort blushing test of homo-PET and multi-layer films, and cross section of the films after retort test. (BO : Biaxially oriented, NO : Non-oriented)

を検討する必要がある。

最後に芯層をPBTとし、表層および下層をPET/IA2とした3層構成の無延伸ポリエステルフィルムを評価したが、この場合ではスチール基材側のPET/IA2の層に多数の発泡痕が確認された。この結果からもスチール基材側の層の重要性は明らかであり、また芯層を結晶化速度の速いPBT単体の層として厚く設計してもレトルトブラッシングは抑制できないことが分かった。

4. 結言

無延伸ポリエステルフィルムのレトルトブラッシング耐性について、特にポリエステルフィルムの結晶化速度、および目標とすべき結晶化度の影響について調査を行った結果、下記の結論を得た。

- (1)無延伸ポリエステルフィルムは配向・結晶を有さないため、水蒸気が透過し易く、またフィルム強度が低いため水による内部発泡が発生し易い。この問題を解決するためには、レトルト処理の開始直後の極短時間、具体的にはラミネート鋼板の表面に結露した水滴が再び蒸発するまでの間に十分な結晶化度を確保することが重要となる。この場合、使用するオートクレーブの昇温速度が速くなるほど無延伸ポリエステルフィルムが結晶化する時間が不足するため、レトルトブラッシングが発生し易くなる点に注意が必要である。
- (2)PBTを30wt%以上ブレンドした無延伸ポリエステルフィルムラミネート鋼板において、レトルト処理前に150°C設定のオーブンで1分程度の熱処理を行えば、十分な結晶化度を確保することができ、レトルトブラッシングは発生し難くなる。製缶工程において短時間の熱処理を行

- うことで無延伸ポリエステルフィルムのレトルトブラッシング耐性の問題を解決することができると考えられる。
- (3)本実験では簡易的にポリエステルフィルムの結晶化度を把握するために、X線回折強度パターンから得られる(010)面の強度ピークを指標に用いることを提案した。X線回折の測定条件に依存するが、本実験の条件ではフィルムの種類に関係無く、(010)面の強度ピークが10~15cps/ μm の範囲にレトルトブラッシングに対する結晶化度のしきい値が存在することが分かった。
 - (4)PBTブレンド層を含む多層構成の無延伸ポリエステルフィルムについて、結晶化速度が遅いPETもしくはPET/IA2などの樹脂層を積層する場合、その層で水が発泡してしまい、レトルトブラッシングが発生する。特にスチール基材側の層に結晶化速度が遅い樹脂を用いると、それ以外の層の結晶化速度に関係無く、レトルトブラッシングは発生してしまう。また、フィルム表層側についても結晶化速度が遅い樹脂を用いることはレトルトブラッシング耐性を低下させる要因となるため、多層構成とする場合には全ての層の結晶化速度を考慮して設計する必要がある。

引用文献

- 1) 只木康文：Packpia, June (2004), 30.
- 2) 南平幸彦, 泉弦, 久保耕司, 村上洋二, 小野正義：WO 95/15993.
- 3) 森田俊一, 岩下寛之, 田中厚夫, 寺内文子：鉄と鋼, 86 (2000), 171.
- 4) 森田俊一, 岩下寛之, 田中厚夫：表面技術, 52 (2001), 298.