(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
2016 年 9 月 1 日(01.09.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/136099 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 15/09 (2006.01) *B65D 1/16* (2006.01)
B65D 1/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/085028

(22) 国際出願日: 2015 年 12 月 15 日(15.12.2015)

(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 2015-037571 2015 年 2 月 27 日(27.02.2015) JP

(71) 出願人: ＪＦＥスチール株式会社 (JFE STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目２番３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大島 安秀 (OSHIMA, Yasuhide); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目２番３号 ＪＦＥスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 北川 淳一 (KITAGAWA, Junichi); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目２番３号 ＪＦＥスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 小島 克己 (KOJIMA, Katsumi); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目２番３号 ＪＦＥスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 中村 紀彦 (NAKAMURA, Norihiko); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目２番３号 ＪＦＥスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 中丸 裕樹 (NAKAMARU, Hiroki); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目２番３号 ＪＦＥスチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人酒井国際特許事務所 (SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1000013 東京都千代田区霞が関３丁目８番１号 虎の門三井ビルディング Tokyo (JP).

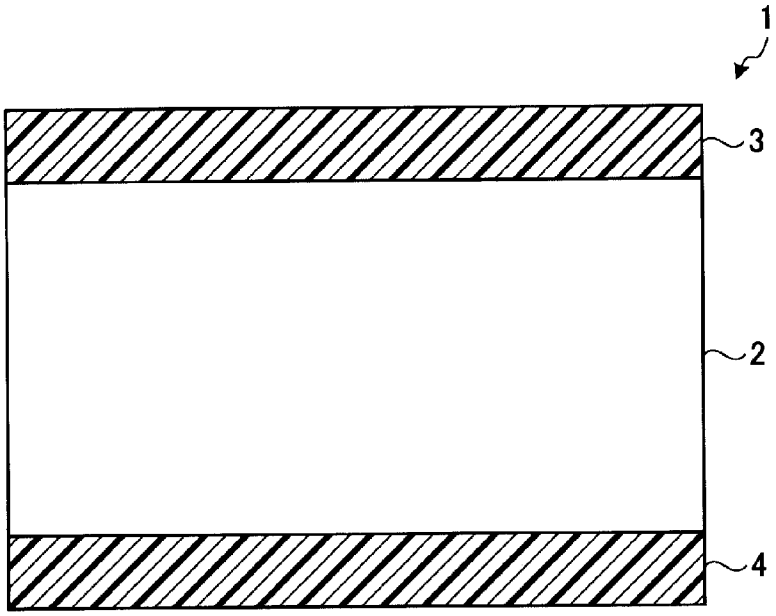
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, 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,

[続葉有]

(54) **Title**: RESIN-COATED METAL PLATE, METHOD FOR PRODUCING RESIN-COATED METAL PLATE, AND METAL CONTAINER

(54) 発明の名称 : 樹脂被膜金属板、樹脂被膜金属板の製造方法、及び金属容器



(57) **Abstract**: This resin-coated metal plate is provided with a resin coating layer on both surfaces of a metal plate, and is characterized in that a resin coating layer, which is positioned on the outer surface side of a container after shaping, is formed of a resin material that has an ethylene terephthalate unit of 97 mol% or more and contains a wax component within the range of from 0.05 PHR to 5 PHR (inclusive), while having a difference between the crystallization enthalpy and the melting enthalpy within the range of from 1 J/g to 20 J/g (inclusive) per unit weight after being provided on the metal plate.

(57) 要約: 本発明に係る樹脂被膜金属板は、金属板の両面に樹脂被膜層を備える樹脂被膜金属板であって、成形加工後に容器の外面側に位置する樹脂被膜層がエチレンテレフタレート単位９７ｍｏｌ％以上であり、且つ、０．０５ＰＨＲ以上５ＰＨＲ以下の範囲内のワックス成分を含有し、金属板に被覆された後の結晶化熱量と融解熱量との差が単位重量当たりに換算して１Ｊ／ｇ以上２０Ｊ／ｇ以下の範囲内にある樹脂材料によって形成されていることを特徴とする。

WO 2016/136099 A1

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)）

明　細　書

発明の名称 ：

樹脂被膜金属板、樹脂被膜金属板の製造方法、及び金属容器

技術分野

[0001] 本発明は、金属板の両面に樹脂被膜層を備える樹脂被膜金属板、樹脂被膜金属板の製造方法、及び金属容器に関する。

背景技術

[0002] 一般に、金属容器は２ピース缶と３ピース缶とに大別される。２ピース缶とは、缶底と一体になった缶体と蓋との２つの部分によって構成される金属容器である。３ピース缶とは、缶胴、上蓋、及び底蓋の３つの部分によって構成される金属容器である。２ピース缶の缶体は、シーム部（溶接部）を有さないために外観が美麗である反面、絞り加工法等で製造されるため、一般に高い加工度が要求される。これに対して、３ピース缶の缶胴は、シーム部を有するために２ピース缶の缶体と比較すると外観が劣るが、高い加工度は必要ではない。２ピース缶の加工においては、金属容器の容量が大きくなるほど加工度が高くなるため、一般に小容量の金属容器に対しては２ピース缶が使用され、大容量の金属容器に対しては３ピース缶が使用される傾向がある。

[0003] ２ピース缶の素材としては、金属板の両面に樹脂被膜層を備える樹脂被膜金属板を素材として、絞り加工法やＤＩ（Draw ＆ Ironing）加工法によって缶体を製造する技術が提案されている（特許文献１～３参照）。また、このような樹脂被膜金属板を成形した缶体の意匠性を高めるため、印刷処理等が可能なように成形加工後に金属容器の外面側に位置する樹脂被膜層に白色顔料を添加する技術も提案されている（特許文献４，５参照）。しかしながら、これらは、比較的加工度の低い食缶等の用途に限られており、２ピース缶の中でも、エアゾール缶等のように缶サイズが大きくて絞りの加工度が高く、缶の高さ方向の延伸度が大きい２ピース缶、すなわち加工度が高い２ピ

ース缶における成形では、被覆した樹脂に成形傷や凹凸等の欠陥が出やすく適用が困難であった。特に意匠性向上のために白色顔料を添加した樹脂を被覆した金属板を成形した缶体においては、外観欠陥が発生しやすく意匠性が大きく低下するため、加工度の高い用途には使用できなかった。このような加工度の高い２ピース缶用材料として、樹脂被膜層の結晶化度を制御することによって成形加工後の熱処理による外観欠陥を抑制する技術が提案されている（特許文献６参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特公平７－１０６３９４号公報

特許文献2：特許第２５２６７２５号公報

特許文献3：特開２００４－１４８３２４号公報

特許文献4：特開平８－１６９０９８号公報

特許文献5：特開２００４－１３０５３６号公報

特許文献6：国際公開第２０１３／０３０９７２号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の発明者らは、樹脂被膜金属板を用いて加工度が高い２ピース缶の缶体に成形し、加工後の樹脂被膜層と金属板との密着性、成形加工後に金属容器の内面側に位置する樹脂被膜層の被覆性、及び成形加工後に金属容器の外面側に位置する表面側の樹脂被膜層の意匠性を高める目的で熱処理を行った結果、表面側の樹脂被膜層に成形傷や微小凹凸等に起因する外観上の欠陥が発生することを知見した。このため、樹脂被膜金属板を用いて加工度が高い２ピース缶の缶体を製造するためには、成形及び熱処理によって外観上の欠陥が発生しないようにする必要がある。

[0006] 本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、その目的は、成形及び熱処理によって外観上の欠陥が発生することを抑制可能な樹脂被膜金属板、樹

脂被膜金属板の製造方法、及び金属容器を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の発明者らは、鋭意研究を重ねてきた結果、成形傷は成形時における工具と樹脂被膜層との間の摺動性不足に起因するものであることを知見した。また、熱処理によって発生する外観上の欠陥は、成形加工の際に発生した樹脂被膜層内の残留応力が熱処理によって緩和されることにより、樹脂被膜層が不均一に変形し、不均一な顔料の分布が形成されるために発生することを知見した。そして、本発明の発明者らは、この知見に基づきさらに研究を重ねた結果、成形傷は樹脂被膜層中にワックスを添加することにより抑制され、また熱処理後の微小凹凸は特定の樹脂組成の樹脂被膜層において結晶化度を制御することにより成形加工後の樹脂被膜層の残留応力を低減することで抑制できるという技術思想を想到するに至った。

[0008] 本発明に係る樹脂被膜金属板は、金属板の両面に樹脂被膜層を備える樹脂被膜金属板であって、成形加工後に容器の外面側に位置する樹脂被膜層が、エチレンテレフタレート単位９７ｍｏｌ％以上の樹脂を主成分とし、且つ、０．０５ＰＨＲ以上５ＰＨＲ以下の範囲内のワックス成分を含有し、金属板に被覆された後の結晶化熱量と融解熱量との差が単位重量当たりに換算して１Ｊ／ｇ以上２０Ｊ／ｇ以下の範囲内にあることを特徴とする。

[0009] 成形加工後に容器の外面側に位置する樹脂被膜層が５ＰＨＲ以上３０ＰＨＲ以下の酸化チタンを含有していることが好ましい。

[0010] 成形加工後に容器の外面側に位置する樹脂被膜層が２層以上の構造を有し、各層の樹脂被膜層がいずれもエチレンテレフタレート単位９７ｍｏｌ％以上の樹脂を主成分とし、最表面から１μｍ以上５μｍ以下のワックス成分を含有する層を有し、ワックスを含有している層での樹脂量に対するワックス量及び樹脂被膜層全体の樹脂量に対するワックス量が共に０．０５ＰＨＲ以上５ＰＨＲ以下の範囲内にあり、金属板に被覆された後の樹脂被膜層の結晶化熱量と融解熱量との差が単位重量当たりに換算して１Ｊ／ｇ以上２０Ｊ／ｇ以下の範囲内にあることが好ましい。

[0011] 成形加工後に容器の外面側に位置する樹脂被膜層が２層以上の構造を有し、各層の樹脂被膜層がいずれもエチレンテレフタレート単位９７ｍｏｌ％以上の樹脂を主成分とし、最表面から１μｍ以上５μｍ以下のワックス成分を含有する層を有し、ワックスを含有している最表面層での樹脂量に対するワックス量及び樹脂被膜層全体の樹脂量に対するワックス量が共に０．０５ＰＨＲ以上５ＰＨＲ以下の範囲内にあり、樹脂被膜層全体の樹脂量に対する酸化チタン量が５ＰＨＲ以上３０ＰＨＲ以下の範囲内にあり、且つ、少なくとも最表面から１μｍの深さまでは、酸化チタン量が２ＰＨＲ以下の範囲内にあり、金属板に被覆された後の樹脂被膜層の結晶化熱量と融解熱量との差が単位重量当たりに換算して１Ｊ／ｇ以上２０Ｊ／ｇ以下の範囲内にあることが好ましい。

[0012] 成形加工後に容器の外面側に位置する樹脂被膜層が最表面層、少なくとも１層の中間層、及び最下層からなる３層以上の構造を有し、各樹脂被膜層がいずれもエチレンテレフタレート単位９７ｍｏｌ％以上の樹脂を主成分とし、最表面及び最下面からそれぞれ１μｍ以上５μｍ以下のワックス成分を含有する層を有し、ワックスを含有している層での樹脂量に対するワックス量及び樹脂被膜層全体の樹脂量に対するワックス量が共に０．０５ＰＨＲ以上５ＰＨＲ以下の範囲内にあり、金属板に被覆された後の樹脂被膜層の結晶化熱量と融解熱量との差が単位重量当たりに換算して１Ｊ／ｇ以上２０Ｊ／ｇ以下の範囲内にあることが好ましい。

[0013] 前記樹脂被膜層全体の樹脂量に対する酸化チタン量が５ＰＨＲ以上３０ＰＨＲ以下の範囲内にあり、且つ、少なくとも最表面から１μｍまでと、最下面から１μｍまでの範囲での酸化チタン量が２ＰＨＲ以下の範囲内にあることが好ましい。

[0014] 成形加工後に容器の内面側に位置する樹脂被膜層が、金属板に被覆された後の結晶化熱量と融解熱量との差が単位重量当たりに換算して１Ｊ／ｇ以上２０Ｊ／ｇ以下の範囲内にある樹脂材料によって形成されていることが好ましい。

[0015] 成形加工後に容器の内面側に位置する樹脂被膜層が、エチレンテレフタレート単位９７ｍｏｌ％以上である樹脂材料によって形成されていることが好ましい。

[0016] 成形加工後に容器の外面側に位置する樹脂被膜層の水との接触角が、成形加工後に８２°以上１００°以下の範囲内にあることが好ましい。

[0017] 本発明に係る樹脂被膜金属板の製造方法は、樹脂被膜層を形成するために、二軸延伸フィルムを使用して、樹脂の融点以上に加熱した金属板の両面にフィルムを熱融着させることを特徴とする。金属板の加熱温度を（樹脂の融点＋５０℃）以下にするとさらに好ましい。

[0018] 本発明に係る金属容器は、本発明に係る樹脂被膜金属板を成形加工することによって形成された金属容器であって、金属容器の外面側に位置する樹脂被膜層の水との接触角が８２°以上１００°以下の範囲内にあることを特徴とする。

発明の効果

[0019] 本発明に係る樹脂被膜金属板、樹脂被膜金属板の製造方法、及び金属容器によれば、成形加工後に容器の外面側に位置する樹脂被膜層の成形傷及び残留応力を低減できるので、成形及び熱処理によって外観上の欠陥が発生することを抑制できる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]図１は、本発明の一実施形態である樹脂被膜金属板の構成を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、図面を参照して、本発明の一実施形態である樹脂被膜金属板について説明する。

[0022] 図１は、本発明の一実施形態である樹脂被膜金属板の構成を示す断面図である。図１に示すように、本発明の一実施形態である樹脂被膜金属板１は、金属板２と、金属板２の一方の面側に形成された樹脂被膜層３と、金属板２の他方の面側に形成された樹脂被膜層４と、を備えている。樹脂被膜層３及

び樹脂被膜層４はそれぞれ、成形加工後に金属容器の外面側及び内面側に位置する。

[0023] 金属板２は、ぶりきやティンフリースチール等の鋼板によって形成されている。ぶりきとしては、０．５～１５ｇ／ｍ^{2}の錫めっき量を有するものを用いるとよい。ティンフリースチールは、付着量５０～２００ｍｇ／ｍ^{2}の金属クロム層と、その上層に金属クロム換算の付着量が３～３０ｍｇ／ｍ^{2}のクロム酸化物層とを有するとよい。鋼板は、目的の形状に成形できるものであれば特にその種類を問わないが、以下に示すような成分や製法のものが望ましい。

[0024] （１）Ｃ（カーボン）量が０．０１～０．１０％程度の低炭素鋼を用い、箱焼鈍で再結晶焼鈍したもの。

（２）Ｃ量が０．０１～０．１０％程度の低炭素鋼を用い、連続焼鈍で再結晶焼鈍したもの。

（３）Ｃ量が０．０１～０．１０％程度の低炭素鋼を用い、連続焼鈍で再結晶焼鈍及び過時効処理したもの。

（４）Ｃ量が０．０１～０．１０％程度の低炭素鋼を用い、箱焼鈍又は連続焼鈍で再結晶焼鈍した後、２次冷間圧延（ＤＲ（Double Reduced）圧延）したもの。

（５）Ｃ量が概ね０．００３％以下程度の極低炭素鋼にＮｂ，Ｔｉ等の固溶したＣを固定する元素を添加したＩＦ（Interstitial Free）鋼を用い、連続焼鈍で再結晶焼鈍したもの。

[0025] 鋼板の機械的特性は、目的の形状に成形できるものであれば特に限定されないが、加工性を損なわず、且つ、十分な缶体強度を保つために、降伏強度ＹＰが２２０ＭＰａ以上５８０ＭＰａ以下程度のものを用いることが望ましい。塑性異方性の指標であるランクフォード（ｒ値）については０．８以上であるものが望ましく、ｒ値の面内異方性Δｒについては、その絶対値が０．７以下であるものが望ましい。鋼板の板厚は、目的の缶の形状や必要となる缶体強度から適宜設定できる。鋼板自体及び缶体のコスト上昇を抑制する

観点から、概ね０．１５～０．４ｍｍ程度の板厚のものを用いることが望ましい。

[0026] なお、上記の特性を達成するための鋼の成分は特に限定されるものではないが、例えば、Ｓｉ，Ｍｎ，Ｐ，Ｓ，ＡＩ，Ｎ等の成分を含有すればよく、Ｓｉの含有量は０．００１～０．１％の範囲内、Ｍｎの含有量は０．０１～０．６％の範囲内、Ｐの含有量は０．００２～０．０５％の範囲内、Ｓの含有量は０．００２～０．０５％の範囲内、ＡＩの含有量は０．００５～０．１００％の範囲内、Ｎの含有量は０．０００５～０．０２０％の範囲内にあることが好ましい。また、Ｂ，Ｃｕ，Ｎｉ，Ｃｒ，Ｍｏ，Ｖ等の他の成分を含有してもよいが、耐食性等を確保する観点から、これら他の成分の含有量は総量で０．０２％以下であることが望ましい。

[0027] 樹脂被膜層３は、エチレンテレフタレート単位が９７ｍｏＩ％以上、好ましくは９８ｍｏＩ％以上の樹脂材料によって形成されている。エチレンテレフタレート単位が９７ｍｏＩ％未満である場合、成形時の工具との摺動で発生する熱により樹脂が軟化するため成形傷が発生しやすくなると共に、熱処理後の表面凹凸が発生しやすくなる。また、樹脂被膜層３は、単層でも２層以上の構造になっていてもよいが、各層中の樹脂はそれぞれエチレンテレフタレート単位が９７ｍｏＩ％以上となるようにする。

[0028] 樹脂被膜層４は、樹脂被膜層３と金属板２の両面にそれぞれ貼り合わせることから、樹脂被膜層３の樹脂と近い温度で溶融すると製造しやすいため、樹脂被膜層３の樹脂と同等の融点であることが好ましく、エチレンテレフタレート単位が９７ｍｏＩ％以上であることが好ましい。また、樹脂被膜層４も、単層でも２層以上の構造になっていてもよいが、各層中の樹脂はそれぞれエチレンテレフタレート単位が９７ｍｏＩ％以上であることが好ましい。

[0029] 樹脂被膜層３，４中の樹脂は、耐熱性や加工性を損なわない範囲で他のジカルボン酸成分、グリコール成分を共重合させてもよい。ここで、樹脂被膜層３の場合は、樹脂中の３ｍｏＩ％未満の範囲内とする。また、樹脂被膜層４の場合も樹脂中の３ｍｏＩ％未満の範囲内とすることが好ましい。ジカル

ボン酸成分としては、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、５－ナトリウムスルホイソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族カルボン酸、ｐ－オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等を例示できる。グリコール成分としては、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＳ等の芳香族グリコール、ジエチレングリコール等を例示できる。なお、これらのジカルボン酸成分及びグリコール成分は２種以上を併用してもよい。

[0030] 樹脂被膜層３，４を形成する樹脂材料は、その製法によって限定されることはない。例えば、（１）テレフタル酸、エチレングリコール、及び共重合成分をエステル化反応させ、次いで得られる反応生成物を重縮合反応させて共重合ポリエステルとする方法や、（２）ジメチルテレフタレート、エチレングリコール、及び共重合成分をエステル交換反応させ、次いで得られる反応生成物を重縮合反応させて共重合ポリエステルとする方法等を利用して、樹脂材料を形成することができる。また、エチレンテレフタレート樹脂とブチレンテレフタレート樹脂等の他の樹脂を混合して樹脂材料を形成してもよい。共重合ポリエステルの製造においては、必要に応じて、蛍光増白剤、酸化防止剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等の添加物を添加してもよい。白色度を向上させる場合には、蛍光増白剤の添加は有効である。このような組成の樹脂をＴダイから溶融押出しして薄膜に成形した後に縦方向及び横方向に延伸して製造する二軸延伸フィルムを用いることが好ましい。

[0031] 金属板２への被覆時に樹脂被膜層３，４をその融点以上の温度とする時間は１～３０ｍｓｅｃの範囲内にすることが望ましい。被覆時の加圧圧力は、特に限定されないが、面圧を９．８～２９４Ｎ（１～３０ｋｇｆ／ｃｍ^2）の

範囲内にすることが望ましい。面圧がこの範囲より小さい場合、金属板２と樹脂被膜層３，４との界面の温度が融点以上であっても、融点以上の温度になっている時間が短時間であるため樹脂被膜層３，４の溶融が不十分となり、樹脂被膜層３，４と金属板２との十分な密着性を得られないことがある。一方、面圧がこの範囲より大きい場合、樹脂被膜層３，４が溶融してロールに接着する溶着が発生することがある。

[0032] 容器の外面側となる樹脂被膜層３は、金属板２に被覆した後の結晶化熱量と融解熱量との差が単位重量当たりに換算して１Ｊ／ｇ以上２０Ｊ／ｇ以下、好ましくは１Ｊ／ｇ以上１５Ｊ／ｇ以下、より好ましくは３Ｊ／ｇ以上１０Ｊ／ｇ以下の範囲内にある樹脂材料によって形成されている。結晶化熱量と融解熱量とは、示差走査熱量測定装置（Differential Scanning Calorimetry : DSC）を用いて測定することができる。結晶化熱量と融解熱量との差は被覆後の樹脂被膜層３の結晶化度の指標となるものである。樹脂被膜層３の結晶化熱量と融解熱量との差が１Ｊ／ｇ未満である場合、成形加工後の残留応力は低減するものの、耐衝撃性が低下し、一定以上の衝撃が加わった場合、樹脂被膜割れが発生する。一方、結晶化熱量と融解熱量との差が２０Ｊ／ｇより大きい場合には、樹脂被膜層３の結晶化度が高くなり、成形加工後の残留応力が大きくなるため、熱処理によって外観上の欠陥が発生する。以上のことより、容器の外面側となる樹脂被膜層３の結晶化熱量と融解熱量との差は、１Ｊ／ｇ以上２０Ｊ／ｇ以下とする。

[0033] 容器の内面側となる樹脂被膜層４は、金属板２に被覆した後の結晶化熱量と融解熱量との差が単位重量当たりに換算して１Ｊ／ｇ以上２０Ｊ／ｇ以下の範囲内にある樹脂材料によって形成されていることが望ましい。結晶化熱量と融解熱量との差が１Ｊ／ｇ未満である場合、成形加工後の耐衝撃性が低下し、一定以上の衝撃が加わった場合、樹脂被膜割れが発生する場合がある。一方、結晶化熱量と融解熱量との差が２０Ｊ／ｇより大きい場合には、樹脂被膜層４の結晶化度が高くなり、成形加工後の残留応力が大きくなる。このため、樹脂被膜層４の割れが発生することによって耐食性が悪化する場合

がある。

[0034] 樹脂被膜層３，４の結晶化度は、被覆前の樹脂被膜層３，４の配向度や融点、及び被覆条件（鋼板加熱温度、被覆時面圧、被覆後の冷却までの時間、被覆後の冷却温度、ライン速度）を調整することによって制御できる。例えば、被覆時の金属板２の加熱温度を高くすることによって、樹脂被膜層３，４の結晶化度を低くすることができる。なお、金属板２の加熱温度は、樹脂被膜層３，４の融点より高くするが、１０～５０℃程度高くすることが好ましい。また、面圧を低下させ、被覆時の加圧による樹脂被膜層３，４の冷却効果を小さくすることにより、樹脂被膜層３，４の結晶化度を低くすることができる。また、被覆後の冷却開始までの時間を短くして、被覆後の冷却過程における樹脂被膜層３，４の結晶化を抑制することにより、樹脂被膜層３，４の結晶化度を低くすることができる。なお、被覆後の冷却開始までの時間は、ラインの長さやライン速度にもよるが、０．５秒～１０秒の範囲である。また、ライン速度を上げることによって、加熱温度が同条件でも樹脂被膜層３，４の結晶化度を低くすることができる。これは、加熱されてから被覆されるまでの放冷等の影響が少なくなるためである。

[0035] 樹脂被膜層３の融点は、２５０℃以上２６５℃以下の範囲内にあり、樹脂被膜層３が２層以上の構造になっている場合は、各層の融点差は１０℃以下であることが望ましく、６℃以下であることがより望ましく、３℃以下であることがさらに望ましい。樹脂被膜層３の融点が２５０℃未満である場合、加工時の表面摺動や金属板２の加工発熱等によって樹脂被膜層３が軟化しやすくなり、樹脂被膜層３の表面に成形傷が発生したり、樹脂破断に至ったりする場合がある。一方、樹脂被膜層３の融点が２６５℃より大きい場合には、樹脂被膜層３の結晶性が高くなり、加工度の高い加工に追随できない可能性がある。また、各層の融点差が１０℃より大きい場合、熱処理による各層の溶融状態が大きく異なるため、不均一な変位（流動）によって外観上の欠陥が発生しやすくなる。

[0036] 樹脂被膜層４の融点も樹脂被膜層３との貼り合わせという点から、２５０

℃以上２６５℃以下の範囲内にあり、樹脂被膜層４が２層以上の構造になっている場合は、各層及び樹脂被膜層３の樹脂との融点差は１０℃以下であることが望ましく、６℃以下であることがより望ましく、３℃以下であることがさらに望ましい。また、各層及び樹脂被膜層３の樹脂との融点差が１０℃より大きい場合、熱処理による各層及び樹脂被膜層３の溶融状態が大きく異なるため、不均一な変位（流動）によって欠陥が発生しやすくなる。

[0037] 加工度が高い成形加工を行った際に樹脂被膜層３に成形傷が発生することを抑制するために、樹脂被膜層３にはワックス成分が添加されている。添加するワックス成分は特に限定されないが、有機滑剤が好ましく、ポリエステル樹脂との相溶性が良好なステアリン酸、ステアリン酸エステル、パルミチン酸、パルミチン酸エステル等の脂肪酸や脂肪酸エステル、パラフィン、ポリエチレン等の直鎖脂肪族等が使用可能であるが、特にポリエステル樹脂との相溶性が良好で高融点であるカルナウバワックスを用いることが望ましい。

[0038] ワックス成分の添加量は０．０５ＰＨＲ～５ＰＨＲの範囲内とする。ワックス成分の添加量が０．０５ＰＨＲより少ない場合、潤滑の効果が小さく、成形傷に起因する外観欠陥抑制効果が得られない。一方、ワックス成分の添加量が５ＰＨＲより多い場合には、樹脂被膜層３をロール状に巻いた時にワックス成分の転写等が発生して問題となる他、印刷性が劣化する可能性がある。ワックス成分の添加量は、好ましくは０．１０ＰＨＲ～３ＰＨＲの範囲内、より好ましくは０．２０ＰＨＲ～２ＰＨＲの範囲内である。

[0039] 容器成形加工工程において、樹脂被膜層３が、成形加工や塗装の焼付等で熱履歴を受けると、ワックス成分は表面に析出して摺動性が向上する傾向になるため、樹脂被膜層３全体に対するワックス成分の添加量が０．０５ＰＨＲ～５ＰＨＲであれば、樹脂被膜層３の膜厚方向でのワックス成分の存在位置は限定するものではないが、樹脂被膜層３の最表面層に添加することが好ましく、その場合の最表面層は最表面から１μｍ以上５μｍ以下であることが好ましい。最表面層のワックス成分は摺動性を向上させる効果が高く、最

表面層に添加した方がワックス成分の添加量が少なくても摺動性向上効果が高くなる。また、樹脂被膜層３の最下層に添加することが好ましく、その場合の最下層は最下面から１μｍ以上５μｍ以下であることが好ましい。最下層のワックス成分は加工時に樹脂層と金属板との間の界面で発生する応力を緩和することにより、成形時の樹脂密着性を向上させる効果がある。ワックス成分が添加された最表面層及び最下層の膜厚が１μｍより小さい場合、樹脂被膜層３の成形傷が十分抑制できない場合や成形時の樹脂密着性に劣る場合があり、製造方法によっては樹脂被膜層３の表面の光沢を十分に確保できなくなったりする場合がある。一方、ワックス成分が添加された最表面層及び最下層の膜厚は５μｍより大きくてもよいが、それ以上の改善効果が少なくなってくるため、５μｍ以下とすることが好ましい。

[0040] 本発明に係る樹脂被膜金属板を成形加工することによって形成された金属容器では、金属容器の外面側に位置する樹脂被膜層３の水との接触角が８２°～１００°の範囲内にあることが好ましく、８５°～９５°の範囲内にあることがさらに好ましい。樹脂被膜金属板の製造直後では、通常、加熱時間が短時間であるため、ワックス成分は、当初添加した層に存在している場合が多いが、容器成形加工工程において、樹脂被膜層３が、成形加工や塗装の焼付等で熱履歴を受けると、ワックス成分は表面に析出して摺動性が向上する傾向になる。本発明に規定するワックス成分の添加を行うことにより、本発明に係る樹脂被膜金属板を成形加工することによって形成された金属容器では、金属容器の外面側に位置する樹脂被膜層３の水との接触角が８２°～１００°の範囲内になっており、好適な成形が行われたことがわかる。なお、容器成形前に容器成形後の樹脂被膜層３の水との接触角を推定評価するためには、樹脂被膜層３に熱履歴を与えて冷却後に水との接触角を評価するとよい。熱履歴の条件は特に限定するものではないが、融点－５０℃以上融点＋３０℃以下の温度で３０秒以上保持するとよい。例えば、本発明では、熱風乾燥炉を用い、９０秒で２４０℃に到達するように加熱し、冷風にて強制冷却した後の水との接触角は、成形加工した容器外面側に位置する樹脂被覆

層３の水との接触角とよく相関があることを確認した。また、この最適な水との接触角範囲を表面自由エネルギーの最適範囲で示すと、２７～３３ｍＮ／ｍである。

[0041] 樹脂被膜層４の傷つき防止のために、樹脂被膜層３と同様に樹脂中にワックス成分を添加しても構わない。その場合のワックス成分の添加量も、０．０５ＰＨＲ～５ＰＨＲの範囲内とすることが望ましい。

[0042] 樹脂被膜層３は、印刷処理等の意匠性を高めるための処理が可能なように、白色であることが求められる場合がある。このため、樹脂被膜層３は、５ＰＨＲ以上３０ＰＨＲ以下、好ましくは１０ＰＨＲ以上２５ＰＨＲ以下、より好ましくは１２ＰＨＲ以上２０ＰＨＲ以下の範囲内で酸化チタンを含有していることが望ましい。酸化チタンの含有量が５ＰＨＲ未満である場合、加工後に十分な白色度が確保できない場合がある。一方、酸化チタンの含有量が３０ＰＨＲより多い場合には、加工度が高い成形加工を行った際、金属板２と樹脂被膜層３との密着性や加工性が問題となる場合がある。

[0043] 白色度を確保するためには、樹脂被膜層３全体の樹脂量に対する酸化チタン量が５ＰＨＲ以上３０ＰＨＲ以下の範囲内であり、膜厚が１０μｍ以上であることが好ましい。また、最表面付近の酸化チタン量が高い場合、成形後の表面から脱離しやすくなるため、樹脂被膜層３の最表面から少なくとも１μｍまでの位置での酸化チタン量は２ＰＨＲ以下とすることが好ましい。また、最下面付近の酸化チタン量が高い場合、下地金属との密着性が低下しやすくなるため、最下面から少なくとも１μｍまでの範囲内での酸化チタン量も２ＰＨＲ以下とすることがさらに好ましい。

[0044] 樹脂被膜層３に添加する酸化チタンとしては、特に限定されないが、ルチル型酸化チタンが９０％以上のものを用いることが好ましい。ルチル型酸化チタンが９０％より低い場合、樹脂材料との混合時に酸化チタンの分散性が良くなく、また、樹脂材料の分子量低下を招くことがある。なお、本願実施例及び比較例では、ルチル型酸化チタンを使用した。酸化チタンの添加方法としては、以下の（１）～（３）に示すような各種方法を用いることができ

る。なお、方法（１）を利用して酸化チタンを添加する場合には、酸化チタンをグリコールに分散したスラリーとして反応系に添加することが望ましい。また、酸化チタンを添加した樹脂被膜層３の厚みは、加工後の白色度を確保するために、１０～４０μｍ、好ましくは１２～３５μｍ、より好ましくは１５～２５μｍの範囲内にすることが望ましい。樹脂被膜層３の厚みが１０μｍ未満である場合、加工時に樹脂被膜層３の割れが生じやすくなる。一方、樹脂被膜層３の厚みが４０μｍより大きい場合には、成形による残留応力が大きくなりすぎて密着性が劣る場合があるためである。

[0045] （１）共重合ポリエステル合成時のエステル交換又はエステル化反応の終了前、若しくは重縮合反応開始前に酸化チタンを添加する方法

（２）共重合ポリエステルに添加し、溶融混練する方法

（３）方法（１），（２）において、酸化チタンを多量に添加したマスターペレットを製造し、粒子を含有しない共重合ポリエステルと混練し、所定量の酸化チタンを含有させる方法

[0046] また、酸化チタンとフィルム樹脂との間の密着性を良くするため、酸化チタン表面をシリカやアルミナ等で表面処理することが好ましい。

[0047] 前述したように、樹脂被膜層３，４は、全体が同じ組成である単層でもよく、複層構造であってもよい。また、樹脂被膜層３，４は、単層の場合でも複層の場合でも、合計が１０μｍ以上４０μｍ以下の範囲内であることが好ましい。１０μｍ未満であると、加工時に樹脂被膜層３に割れが生じて被覆性が劣る場合があり、４０μｍ超の場合、成形による残留応力が大きくなりすぎて密着性が劣る場合があるためである。また、樹脂被膜層３，４が所定の構成になっていれば、層の形成方法は限定するものではない。例えば、複数の成分の異なるフィルムを積層してもよいし、複数成分を溶融押し出し法でフィルムに形成してもよい。なお、複数の成分の異なるフィルムをそれぞれ形成してから積層してフィルムを形成する場合は、密着性等の観点から各層の厚みは１μｍ以上であることが好ましいが、フィルムに塗装等の方法で層を形成したり、溶融押し出し等で同時に複数層を形成する場合は、各層の

厚みはさらに薄くしてもよく、また、層が明確に分かれていなくてもよい。

実施例 1

[0048] 金属板として厚さ０．２３ｍｍのＴ３ＣＡ（ＪＩＳ Ｇ ３３０３）、ＴＦＳ（Tin Free Steel、金属Ｃｒ層：１２０ｍｇ／ｍ^2、Ｃｒ酸化物層：金属Ｃｒ換算で１０ｍｇ／ｍ^2）を用い、フィルム熱圧着法を用いて金属板の両面に以下の表１Ａ，１Ｂに示す実施例１～３８及び比較例１～１２の樹脂被膜層を形成した。具体的には、金属板を樹脂被膜層の融点より２０℃高い温度まで加熱した状態で、ニップロールを利用して二軸延伸法で作製したフィルム状の樹脂被膜層を金属板に熱圧着し、次いで５秒以内の水冷によって冷却することにより、金属板の両面に樹脂被膜層を被覆した。なお、成形加工後に容器の外面側に位置する金属板の一方の面側には酸化チタンを含む場合と含まない場合の樹脂被膜層（外面樹脂層）、成形加工後に容器の内面側に位置する金属板のもう一方の面側には酸化チタンを含まない樹脂被膜層（内面樹脂層）を被覆した。また、得られた樹脂被膜金属板について、以下に示す方法を利用して、樹脂被膜層の融点、樹脂被膜層の結晶化熱量、及び樹脂被膜層の融解熱量を測定した。また、外面樹脂層については、その白色度及び熱処理後の水との接触角を測定した。測定結果を以下の表１Ａ，１Ｂに示す。

[0049] （１）樹脂被膜層の融点

示差走査熱量測定装置を用いて１０℃／分の昇温速度、窒素ガス流量５０ｍｌ／分で、室温から２９０℃まで被覆前の樹脂被膜層を昇温したときの吸熱ピークを測定し、２００～２８０℃の間で測定された吸熱ピークのピーク温度を樹脂被膜層の融点とした。

[0050] （２）結晶化熱量及び融解熱量

希釈した塩酸により樹脂被膜金属板の金属表面を溶解して樹脂被膜層を剥離し、剥離した樹脂被膜層を十分に蒸留水で洗浄して乾燥させた。なお、以後、剥離した樹脂被膜層での評価が必要な場合は、本方法を用いた。そして、示差走査熱量測定装置を用いて、１０℃／分の昇温速度、窒素ガス流量５

０ｍｌ／分で－５０℃から２９０℃まで樹脂被膜層を昇温したときの発熱ピーク及び吸熱ピークを測定し、１００～２００℃の間で観測された発熱ピークの面積から結晶化熱量を算出し、２００℃～２８０℃の間で観測された吸熱ピークの面積から融解熱量を算出した。なお、外面樹脂層については、酸化チタンの含有量を除いた重量を樹脂量として、樹脂単位重量当たりの結晶化熱量及び融解熱量を算出した。

[0051] （３）白色度

分光色差計を用いて樹脂被膜金属板の樹脂被膜層３の白色度をＪＩＳ　Ｚ８７２２に示される方法で評価した。測定面積は３０ｍｍφ、測定光源をＣ条件、測定光源に対して２°視野の観察条件で測定したハンター（Ｈｕｎｔｅｒ）Ｌａｂ値のＬ値を白色度とした。なお、Ｌ値が７５以上の場合に白色被膜として好適である。

[0052] （４）熱処理後の水との接触角

熱風乾燥炉を用いて、金属板温度が２４０℃になるまで９０秒で加熱して、冷風にて強制冷却した後に、接触角計（協和界面科学（株）製ＣＡ－ＤＴ型）を用いて、水の樹脂被膜層３に対する静的接触角を測定した。

[0053]

[表1A]

(表1A)

	外面樹脂層											
	ポリエステル成分		TiO_2量 (PHR)	添加WAX		膜厚 (μm)	融点 (℃)	熱量分析			白色度	水との接触角 (°)
	主成分(mol%)	他成分(mol%)		種類	量 (PHR)			結晶化熱量 (J/g)	融解熱量 (J/g)	熱量差 (J/g)		
実施例1	エチレンテレフタレート100	−	20	カルナウバ	1.0	20	260	32	42	10	84	90
実施例2	エチレンテレフタレート99	エチレンイソフタレート1	20	カルナウバ	1.0	20	254	32	40	8	84	90
実施例3	エチレンテレフタレート97	エチレンイソフタレート3	20	カルナウバ	1.0	20	250	31	37	6	84	89
実施例4	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	1.0	20	255	32	39	7	84	90
実施例5	エチレンテレフタレート97	ジエチレンテレフタレート3	20	カルナウバ	1.0	20	253	31	38	7	84	90
実施例6	エチレンテレフタレート97	シクロヘキサンジメチレンフタレート3	20	カルナウバ	1.0	20	250	31	36	5	84	90
実施例7	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	20	255	32	39	7	55	90
実施例8	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	5	カルナウバ	1.0	20	255	32	39	7	75	90
実施例9	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	10	カルナウバ	1.0	20	255	32	39	7	80	90
実施例10	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	25	カルナウバ	1.0	20	255	32	39	7	87	89
実施例11	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	30	カルナウバ	1.0	20	255	32	39	7	88	88
実施例12	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	0.05	20	255	32	39	7	84	80
実施例13	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	0.10	20	255	32	39	7	84	81
実施例14	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	0.2	20	255	32	39	7	84	82
実施例15	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	2	20	255	32	39	7	84	95
実施例16	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	5	20	255	32	39	7	84	98
実施例17	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	ポリエチレン	0.5	20	255	32	39	7	84	85
実施例18	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	ポリエチレン	2	20	255	32	39	7	84	95
実施例19	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	1.0	10	255	32	39	7	84	90
実施例20	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	1.0	30	255	32	39	7	84	90
実施例21	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	1.0	20	255	38	39	1	84	89
実施例22	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	1.0	20	255	36	39	3	84	90
実施例23	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	1.0	20	255	34	39	5	84	90
実施例24	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	1.0	20	255	29	39	10	84	90
実施例25	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	1.0	20	255	27	39	12	84	90
実施例26	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	1.0	20	255	24	39	15	84	90
実施例27	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	1.0	20	255	19	39	20	84	90
実施例28	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	1.0	20	255	32	39	7	84	90
実施例29	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	1.0	20	255	32	39	7	84	90
実施例30	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	1.0	20	255	32	39	7	84	90
実施例31	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	1.0	20	255	32	39	7	84	90
実施例32	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	1.0	20	255	32	39	7	84	90
実施例33	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	1.0	20	255	32	39	7	84	90
実施例34	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	1.0	20	255	32	39	7	84	90
実施例35	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	1.0	20	255	32	39	7	84	90
実施例36	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	1.0	20	255	32	39	7	84	90
実施例37	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	1.0	20	255	32	39	7	84	90
実施例38	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	1.0	20	255	32	39	7	84	90
比較例1	エチレンテレフタレート96	エチレンイソフタレート4	20	カルナウバ	1.0	20	246	32	39	7	84	89
比較例2	エチレンテレフタレート92	エチレンイソフタレート8	20	カルナウバ	1.0	20	230	32	39	7	84	88
比較例3	エチレンテレフタレート94	シクロヘキサンジメチレンフタレート6	20	カルナウバ	1.0	20	248	32	39	7	84	89
比較例4	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20			20	255	32	39	7	84	77
比較例5	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	0.02	20	255	32	39	7	84	79
比較例6	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	1.0	20	255	18	39	21	84	90
比較例7	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	1.0	20	255	13	39	26	84	90
比較例8	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	1.0	20	255	3	39	36	84	90
比較例9	エチレンテレフタレート98	エチレンイソフタレート2	20	カルナウバ	1.0	20	255	16	38	22	84	90
比較例10	エチレンテレフタレート98	エチレンイソフタレート2	20	カルナウバ	1.0	20	255	10	38	28	84	90
比較例11	エチレンテレフタレート98	エチレンイソフタレート2	20	カルナウバ	1.0	20	255	2	38	36	84	90
比較例12	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	カルナウバ	1.0	20	255	39	39	0	84	88

[0054]

[表1B]

(表1B)

	内面樹脂層								
	ポリエステル成分		添加WAX		膜厚(μm)	融点(℃)	熱量分析		
	主成分(mol%)	他成分(mol%)	種類	量(PHR)			結晶化熱量(J/g)	融解熱量(J/g)	熱量差(J/g)
実施例1	エチレンテレフタレート100				20	260	32	42	10
実施例2	エチレンテレフタレート99	エチレンイソフタレート1			20	254	32	40	8
実施例3	エチレンテレフタレート97	エチレンイソフタレート3			20	250	31	37	6
実施例4	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例5	エチレンテレフタレート97	ジエチレンテレフタレート3			20	253	31	38	7
実施例6	エチレンテレフタレート97	シクロヘキサンジメチレンフタレート3			20	250	31	36	5
実施例7	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例8	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例9	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例10	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例11	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例12	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例13	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例14	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例15	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例16	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例17	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例18	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例19	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例20	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例21	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	38	39	1
実施例22	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	36	39	3
実施例23	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	34	39	5
実施例24	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	29	39	10
実施例25	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	27	39	12
実施例26	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	24	39	15
実施例27	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	19	39	20
実施例28	エチレンテレフタレート96	エチレンイソフタレート4			20	246	37	39	2
実施例29	エチレンテレフタレート92	エチレンイソフタレート8			20	230	38	39	1
実施例30	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	カルナウバ	0.05	20	255	32	39	7
実施例31	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	カルナウバ	0.5	20	255	32	39	7
実施例32	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			10	255	32	39	7
実施例33	エチレンテレフタレート99	エチレンイソフタレート1			30	254	32	39	7
実施例34	エチレンテレフタレート99	シクロヘキサンジメチレンフタレート1			20	254	38	39	1
実施例35	エチレンテレフタレート99	シクロヘキサンジメチレンフタレート1			20	254	27	39	12
実施例36	エチレンテレフタレート99	エチレンイソフタレート10			20	228	19	39	20
実施例37	エチレンテレフタレート99	シクロヘキサンジメチレンフタレート1			20	254	39	39	0
実施例38	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	15	39	24
比較例1	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
比較例2	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
比較例3	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
比較例4	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
比較例5	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
比較例6	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	18	39	21
比較例7	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	13	39	26
比較例8	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	3	39	36
比較例9	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	16	38	22
比較例10	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	10	38	28
比較例11	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	2	38	36
比較例12	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	39	39	0

[0055] 〔評価〕

表１Ａ，１Ｂに記載の樹脂被膜金属板について、以下に示す方法を利用してその成形性、外観、耐食性、加工後密着性、及び耐衝撃性を評価した。評価結果を以下の表２に示す。表２に示すように、実施例１～３８の樹脂被膜金属板では、成形性及び外観の評点は「◎◎◎」「◎◎」「◎」又は「○」であったのに対して、比較例１～１１の樹脂被膜金属板では、成形性及び外観の評点は「△」「×」であった。ここで、表１Ａ，１Ｂを参照すると、実施例１～３８の樹脂被膜金属板では、外面樹脂層がエチレンテレフタレート単位９７ｍｏｌ％以上であり、且つ、０．０５ＰＨＲ以上５ＰＨＲ以下の範囲内のワックス成分を含有し、金属板に被覆された後の結晶化熱量と融解熱量との差が単位重量当たりに換算して１Ｊ／ｇ以上２０Ｊ／ｇ以下の樹脂材料によって形成されている。これに対して、比較例１～１１の樹脂被膜金属板では、樹脂組成、ワックス成分、又は外面樹脂層の結晶化熱量と融解熱量との差のいずれかが異なり、また比較例１２の樹脂被膜金属板では、外面樹脂層は結晶化熱量と融解熱量との差が単位重量当たりに換算して０Ｊ／ｇの樹脂材料によって形成されている。

[0056] （１）成形性

表１Ａ，１Ｂに記載の樹脂被膜金属板に直径１２３ｍｍの円板を打ち抜き、絞り比１．７で浅絞り缶を成形した。次に、この浅絞り缶に対し、絞り比１．４で再絞り加工及びＤＩ加工を行い、深絞り缶を成形した。このようにして得られた深絞り缶を、その後の印刷、焼き付けの熱履歴を模擬するために、熱風乾燥炉を用いて缶体温度が２５０℃になるまで２分間で加熱した後、冷風にて強制冷却した。そして、成形後に樹脂被膜表面の成形傷を目視で観察し、以下に示す基準に従って評点をつけた。

評点「◎◎◎」：フィルムの成形傷が全く観察されない場合。

評点「◎◎」：フィルムの成形傷が缶フランジ部分から１ｍｍ以内の高さ位置に発生した場合。

評点「◎」：フィルムの成形傷が缶フランジ部分から１ｍｍを超えて３ｍｍ以内の高さ位置に発生した場合。

評点「○」：フィルムの成形傷が缶フランジ部分から３ｍｍを超えて５ｍｍ以内の高さ位置に発生した場合。

評点「△」：フィルムの成形傷が缶フランジ部分から５ｍｍを超えて１０ｍｍ以内の高さ位置に発生した場合。

評点「×」：フィルムの成形傷が缶フランジ部分から１０ｍｍを超えた高さ位置まで発生した場合。

[0057]（２）外観

表１Ａ，１Ｂに記載の樹脂被膜金属板に、直径１５８ｍｍの円板を打ち抜き、絞り比１．７で浅絞り缶を得た。次いで、この浅絞り缶に対し、絞り比１．５で再絞り加工を行い、深絞り缶を成形した。このようにして得られた深絞り缶を、その後の印刷、焼き付けの熱履歴を模擬するために、熱風乾燥炉を用いて缶体温度が２５０℃になるまで２分間で加熱した後、冷風にて強制冷却した。冷却後の外面フィルムの状態を目視で観察し、以下に示す基準に従って評点をつけた。

評点「◎◎◎」：表面凹凸の欠陥が全く観察されない場合。

評点「◎◎」：表面凹凸の欠陥が缶フランジ部分から１ｍｍ以内の高さ位置に発生した場合。

評点「◎」：表面凹凸の欠陥が缶フランジ部分から１ｍｍを超えて２ｍｍ以内の高さ位置に発生した場合。

評点「○」：表面凹凸の欠陥が缶フランジ部分から２ｍｍを超えて３ｍｍ以内の高さ位置に発生した場合。

評点「△」：表面凹凸の欠陥が缶フランジ部分から３ｍｍを超えて５ｍｍ以内の高さ位置に発生した場合。

評点「×」：表面凹凸の欠陥が缶フランジ部分から５ｍｍを超えた高さ位置で発生した場合。

[0058]（３）耐食性

外観評価において成形及び熱処理を行った深絞り缶の缶フランジ部の樹脂被膜層を削り金属板を露出させた。その後、缶内に５％の食塩水を注入し、

これに白金電極を浸漬させ（浸漬させた位置は缶中央部）、白金電極及び缶のフランジ部（鋼板露出部）をそれぞれ陰極及び陽極として電極間に６Ｖの電圧をかけ、４秒後の電流値を読み取った。そして、１０缶測定後の電流値の平均値を求め、以下に示す基準に従って評点をつけた。

評点「◎◎」：電流値０．００１ｍＡ未満

評点「◎」：電流値０．００１ｍＡ以上、０．０１ｍＡ未満

評点「○」：電流値０．０１ｍＡ以上、０．１ｍＡ未満

評点「△」：電流値０．１ｍＡ以上、１．０ｍＡ未満

評点「×」：電流値１．０ｍＡ以上

[0059] （４）加工後密着性

外観評価において成形した深絞り缶の缶胴部からピール試験用のサンプル（幅１５ｍｍ×長さ１２０ｍｍ）を切り出した。切り出したサンプルの長辺側端部から缶外面側の樹脂被膜層を一部剥離し、剥離した樹脂被膜層を樹脂被膜層が剥離された金属板とは反対方向（角度：１８０度）に開き、引張速度３０ｍｍ／ｍｉｎでピール試験を行い、以下に示す基準に従って幅１５ｍｍあたりの密着力を評価した。

評点「◎」：３．０Ｎ／１５ｍｍ以上

評点「○」：２．０Ｎ／１５ｍｍ以上、３．０Ｎ／１５ｍｍ未満

評点「△」：１．０Ｎ／１５ｍｍ以上、２．０Ｎ／１５ｍｍ未満

評点「×」：１．０Ｎ／１５ｍｍ未満

[0060] （５）耐衝撃性

外観評価において成形及び熱処理を行った深絞り缶の缶胴部から衝撃試験用のサンプル（幅８０ｍｍ×長さ８０ｍｍ）を切り出し、缶外面側が凸になるようにして、先端半径６．３５ｍｍ、荷重３００ｇ、高さ１００ｍｍのデュポン衝撃試験を行った（ＪＩＳ　Ｋ　５６００準拠）。そして、凸部側（缶外面側）の衝撃部に５％の食塩水を浸したスポンジを当て、これに白金電極を当てた。白金電極及び衝撃試験サンプル端（鋼板露出部）をそれぞれ陰極及び陽極として電極間に６．２Ｖの電圧をかけて４秒後の電流値を読み取

り、１０缶測定後の平均値を求めた。

評点「◎」：電流値０．０５ｍＡ未満

評点「○」：電流値０．０５ｍＡ以上、０．５ｍＡ未満

評点「△」：電流値０．５ｍＡ以上、５ｍＡ未満

評点「×」：電流値５ｍＡ以上

[0061]

[表2]

(表2)

	成形性	外観	耐食性	加工後密着性	耐衝撃性
実施例1	◎◎	◎	◎	◎	◎
実施例2	◎◎	◎	◎	◎	◎
実施例3	○	○	◎	◎	◎
実施例4	◎◎	◎	◎	◎	◎
実施例5	○	○	◎	◎	◎
実施例6	○	○	◎	◎	◎
実施例7	◎◎	◎	◎	◎	◎
実施例8	◎◎	◎	◎	◎	◎
実施例9	◎◎	◎	◎	◎	◎
実施例10	◎	◎	◎	◎	◎
実施例11	◎	◎	◎	○	○
実施例12	○	◎	◎	◎	◎
実施例13	◎	◎	◎	◎	◎
実施例14	◎◎	◎	◎	◎	◎
実施例15	◎◎	◎	◎	◎	◎
実施例16	◎◎	◎	◎	○	◎
実施例17	◎◎	◎	◎	◎	◎
実施例18	◎◎	◎	◎	◎	◎
実施例19	◎◎	◎	◎	◎	○
実施例20	◎◎	◎	◎	◎	◎
実施例21	◎◎	◎◎	◎	◎	○
実施例22	◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例23	◎◎	◎	◎	◎	◎
実施例24	◎◎	◎	◎	◎	◎
実施例25	◎	◎	◎	◎	◎
実施例26	◎	○	◎	◎	◎
実施例27	○	○	◎	○	◎
実施例28	◎◎	◎	○	◎	◎
実施例29	◎◎	◎	○	◎	◎
実施例30	◎◎	◎	◎	◎	◎
実施例31	◎◎	◎	◎◎	◎	◎
実施例32	◎◎	◎	○	◎	◎
実施例33	◎◎	◎	◎	◎	◎
実施例34	◎◎	◎	◎	◎	◎
実施例35	◎◎	◎	◎	◎	◎
実施例36	◎◎	◎	○	◎	◎
実施例37	◎◎	◎	◎	◎	◎
実施例38	◎◎	◎	○	◎	◎
比較例1	△	△	◎	◎	◎
比較例2	×	×	◎	◎	◎
比較例3	△	△	◎	◎	◎
比較例4	×	○	◎	◎	◎
比較例5	×	○	◎	◎	◎
比較例6	△	△	◎	○	◎
比較例7	×	×	◎	△	◎
比較例8	×	×	◎	×	◎
比較例9	△	△	◎	○	◎
比較例10	×	×	◎	△	◎
比較例11	×	×	◎	×	◎
比較例12	○	◎	◎	◎	×

実施例 2

[0062] 金属板として厚さ０．２３ｍｍのＴ３ＣＡ（ＪＩＳ Ｇ ３３０３）、ＴＦＳ（Tin Free Steel、金属Ｃｒ層：１２０ｍｇ／ｍ^2、Ｃｒ酸化物層：金属Ｃｒ換算で１０ｍｇ／ｍ^2）を用い、フィルム熱圧着法を用いて金属板の両面に以下の表３Ａ～３Ｄに示す実施例１０１～１４１及び比較例１０１～１１２の樹脂被膜層を形成した。具体的には、表３Ａ～３Ｄに示す２層または３層の樹脂被膜層をフィルムとして積層し、金属板を樹脂被膜層の融点（各層の融点が異なる場合は、最も高い層の融点とする）より２０℃高い温度まで加熱した状態で、ニップロールを利用して二軸延伸法で作製したフィルム状の樹脂被膜層を金属板に熱圧着し、次いで５秒以内の水冷によって冷却することにより、金属板の両面に樹脂被膜層を被覆した。なお、成形加工後に容器の外面側に位置する金属板の一方の面側には酸化チタンを含む場合と含まない場合の樹脂被膜層（外面樹脂層）、成形加工後に容器の内面側に位置する金属板のもう一方の面側には酸化チタンを含まない樹脂被膜層（内面樹脂層）を被覆した。また、得られた樹脂被膜金属板について、上記［実施例１］と同じ方法を利用して樹脂被膜層の融点、樹脂被膜層の結晶化熱量、及び樹脂被膜層の融解熱量を測定した。また、外面樹脂層については、その白色度及び熱処理後の水との接触角を測定した。測定結果を以下の表３Ａ～３Ｄに示す。

[0063]

[表3A]

(表3A)

	外面樹脂層						
	最表面層						
	ポリエステル成分		TiO_2量 (PHR)	添加WAX		膜厚 (μm)	融点 (℃)
	主成分(mol%)	他成分(mol%)		種類	量 (PHR)		
実施例101	エチレンテレフタレート100		0	カルナウバ	1.0	2	260
実施例102	エチレンテレフタレート99	エチレンイソフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	254
実施例103	エチレンテレフタレート97	エチレンイソフタレート3	0	カルナウバ	1.0	2	250
実施例104	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例105	エチレンテレフタレート97	ジエチレンテレフタレート3	0	カルナウバ	1.0	2	253
実施例106	エチレンテレフタレート97	シクロヘキサンジメチレンフタレート3	0	カルナウバ	1.0	2	250
実施例107	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例108	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例109	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例110	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例111	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例112	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	0.5	2	255
実施例113	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	2	2	255
実施例114	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	5	2	255
実施例115	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	ポリエチレン	0.5	2	255
実施例116	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	ポリエチレン	2	2	255
実施例117	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	1.0	255
実施例118	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	4	255
実施例119	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例120	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例121	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例122	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例123	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例124	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例125	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例126	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例127	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例128	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例129	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例130	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例131	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例132	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例133	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例134	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例135	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例136	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例137	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例138	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	4	255
実施例139	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	8	255
実施例140	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例141	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	7	255
比較例101	エチレンテレフタレート92	エチレンイソフタレート4	0	カルナウバ	1.0	2	246
比較例102	エチレンテレフタレート96	エチレンイソフタレート8	0	カルナウバ	1.0	2	230
比較例103	エチレンテレフタレート94	シクロヘキサンジメチレンフタレート6	0	カルナウバ	1.0	2	248
比較例104	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0			2	255
比較例105	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	0.2	2	255
比較例106	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
比較例107	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
比較例108	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
比較例109	エチレンテレフタレート98	エチレンイソフタレート2	0	カルナウバ	1.0	2	255
比較例110	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	0.5	255
比較例111	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
比較例112	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255

[0064] [表3B]

(表3B)

	外面樹脂層 中間層 ポリエステル成分		TiO_2量(PHR)	膜厚(μm)	融点(℃)
	主成分(mol%)	他成分(mol%)			
実施例101	エチレンテレフタレート100		20	16	260
実施例102	エチレンテレフタレート99	エチレンイソフタレート1	20	16	254
実施例103	エチレンテレフタレート97	エチレンイソフタレート3	20	16	250
実施例104	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例105	エチレンテレフタレート97	ジエチレンテレフタレート3	20	16	253
実施例106	エチレンテレフタレート97	シクロヘキサンジメチレンフタレート3	20	16	250
実施例107	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	16	255
実施例108	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	7	16	255
実施例109	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	15	16	255
実施例110	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	25	16	255
実施例111	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	30	16	255
実施例112	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例113	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例114	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例115	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例116	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	18	255
実施例117	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	12	255
実施例118	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例119	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例120	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例121	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例122	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例123	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例124	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例125	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例126	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例127	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例128	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例129	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例130	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例131	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例132	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例133	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例134	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例135	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例136	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例137	エチレンテレフタレート99				
実施例138	エチレンテレフタレート99				
実施例139	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	4	255
実施例140	エチレンテレフタレート97	エチレンイソフタレート3	20	16	250
実施例141	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	6	255
比較例101	エチレンテレフタレート96	エチレンイソフタレート4	20	16	246
比較例102	エチレンテレフタレート92	エチレンイソフタレート8	20	16	230
比較例103	エチレンテレフタレート94	シクロヘキサンジメチレンフタレート6	20	16	248
比較例104	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
比較例105	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
比較例106	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
比較例107	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
比較例108	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
比較例109	エチレンテレフタレート98	エチレンイソフタレート2	20	16	255
比較例110	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	19	255
比較例111	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
比較例112	エチレンテレフタレート91	エチレンイソフタレート8	20	16	230

[0065] [表3C]

(表3C)

	外面樹脂層												
	最下層					全層							
	ポリエステル成分		TiO_2量 (PHR)	膜厚 (μm)	融点 (℃)	全層 WAX量 (PHR)	全層 TiO_2量 (PHR)	合計 膜厚 (μm)	熱量分析			白色度	水との接触角 (°)
	主成分(mol%)	他成分(mol%)							結晶化熱量 (J/g)	融解熱量 (J/g)	熱量差 (J/g)		
実施例101	エチレンテレフタレート100		0	2	260	0.10	16	20	32	42	10	82	90
実施例102	エチレンテレフタレート99	エチレンイソフタレート1	0	2	254	0.10	16	20	32	40	8	82	90
実施例103	エチレンテレフタレート97	エチレンイソフタレート3	0	2	250	0.10	16	20	31	37	6	82	89
実施例104	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	16	20	32	39	7	82	90
実施例105	エチレンテレフタレート97	ジエチレンテレフタレート3	0	2	253	0.10	16	20	31	38	7	82	90
実施例106	エチレンテレフタレート97	シクロヘキサンジメチレンフタレート3	0	2	250	0.10	16	20	31	36	5	82	90
実施例107	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	0	20	32	39	7	55	90
実施例108	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	5.6	20	32	39	7	76	90
実施例109	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	12	20	32	39	7	80	90
実施例110	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	20	20	32	39	7	84	90
実施例111	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	24	20	32	39	7	86	90
実施例112	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.05	16	20	32	39	7	82	85
実施例113	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.2	16	20	32	39	7	82	95
実施例114	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.5	16	20	32	39	7	82	98
実施例115	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.05	16	20	32	39	7	82	85
実施例116	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.2	16	20	32	39	7	82	95
実施例117	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.05	18	20	32	39	7	82	90
実施例118	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.2	132	20	32	39	7	82	90
実施例119	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	1	255	0.10	16	20	38	39	7	82	89
実施例120	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	4	255	0.10	16	20	36	39	7	82	90
実施例121	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	16	20	34	39	1	82	90
実施例122	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	16	20	29	39	3	82	90
実施例123	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	16	20	27	39	5	82	90
実施例124	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	16	20	24	39	10	82	90
実施例125	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	16	20	19	39	12	82	90
実施例126	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	16	20	32	39	15	82	90
実施例127	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	16	20	32	39	20	82	90
実施例128	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	16	20	32	39	7	82	90
実施例129	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	16	20	32	39	7	82	90
実施例130	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	16	20	32	39	7	82	90
実施例131	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	16	20	32	39	7	82	90
実施例132	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	16	20	32	39	7	82	90
実施例133	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	16	20	32	39	7	82	90
実施例134	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	16	20	32	39	7	82	90
実施例135	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	16	20	32	39	7	82	90
実施例136	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	16	20	32	39	7	82	90
実施例137	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	2	255	0.10	18	20	32	39	7	82	90
実施例138	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	2	255	0.2	16	20	32	39	7	82	90
実施例139	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.4	4	20	32	39	7	72	90
実施例140	エチレンテレフタレート97	ジエチレンテレフタレート1	0	2	253	0.10	16	20	36	39	7	82	90
実施例141	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.35	6	20	32	39	7	72	90
比較例101	エチレンテレフタレート96	エチレンイソフタレート4	0	18	246	0.10	16	20	32	39	7	82	89
比較例102	エチレンテレフタレート92	エチレンイソフタレート8	0	16	230	0.10	16	20	32	39	7	82	88
比較例103	エチレンテレフタレート94	シクロヘキサンジメチレンフタレート6	0	2	248	0.10	16	20	32	39	7	82	89
比較例104	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0	16	20	32	39	7	82	77
比較例105	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.02	16	20	32	39	7	82	79
比較例106	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	16	20	18	39	21	82	90
比較例107	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	16	20	13	39	26	82	90
比較例108	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	16	20	3	39	36	82	90
比較例109	エチレンテレフタレート98	エチレンイソフタレート2	0	2	255	0.10	16	20	16	38	22	82	90
比較例110	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	0.8	255	0.025	19	20	32	39	7	84	83
比較例111	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	5	255	0.10	16	20	39	39	0	82	88
比較例112	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	2	255	0.10	16	20	38	39	7	82	90

[0066] [表3D]

(表3D)

	内面樹脂層								
	全層								
	ポリエステル成分		添加WAX		膜厚(μm)	融点(℃)	熱量分析		
	主成分(mol%)	他成分(mol%)	種類	量(PHR)			結晶化熱量(J/g)	融解熱量(J/g)	熱量差(J/g)
実施例101	エチレンテレフタレート100				20	260	32	42	10
実施例102	エチレンテレフタレート99	エチレンイソフタレート1			20	254	32	40	8
実施例103	エチレンテレフタレート97	エチレンイソフタレート3			20	250	31	37	6
実施例104	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例105	エチレンテレフタレート97	ジエチレンテレフタレート3			20	253	31	38	7
実施例106	エチレンテレフタレート97	シクロヘキサンジメチレンフタレート3			20	250	31	36	5
実施例107	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例108	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例109	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例110	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例111	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例112	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例113	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例114	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例115	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例116	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例117	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例118	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例119	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	38	39	1
実施例120	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	36	39	3
実施例121	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	34	39	5
実施例122	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	29	39	10
実施例123	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	27	39	12
実施例124	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	24	39	15
実施例125	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	19	39	20
実施例126	エチレンテレフタレート96	ジエチレンテレフタレート1			20	255	37	39	2
実施例127	エチレンテレフタレート92	ジエチレンテレフタレート1			20	246	38	39	1
実施例128	エチレンテレフタレート96	エチレンイソフタレート4			20	230	32	39	7
実施例129	エチレンテレフタレート96	エチレンイソフタレート8	カルナウバ	0.05	20	255	32	39	7
実施例130	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	カルナウバ	0.5	20	255	32	39	7
実施例131	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			10	255	32	39	7
実施例132	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			30	255	32	39	1
実施例133	エチレンテレフタレート99	エチレンイソフタレート1			20	254	38	39	12
実施例134	エチレンテレフタレート99	シクロヘキサンジメチレンフタレート1			20	254	27	39	20
実施例135	エチレンテレフタレート99	シクロヘキサンジメチレンフタレート1			20	254	19	39	0
実施例136	エチレンテレフタレート99	エチレンイソフタレート10			20	258	39	39	24
実施例137	エチレンテレフタレート99	シクロヘキサンジメチレンフタレート1			20	254	15	39	7
実施例138	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例139	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例140	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例141	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
比較例101	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
比較例102	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
比較例103	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
比較例104	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
比較例105	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
比較例106	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	18	39	21
比較例107	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	13	39	26
比較例108	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	3	39	36
比較例109	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	16	39	22
比較例110	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
比較例111	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	39	39	0
比較例112	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7

[0067] 〔評価〕

上記表３Ａ～３Ｄに記載の樹脂被膜金属板について、上記［実施例１］と同じ方法を利用してその成形性、外観、耐食性、加工後密着性、及び耐衝撃性を評価した。評価結果を以下の表４に示す。表４に示すように、実施例１０１～１４１の樹脂被膜金属板では、成形性及び外観の評点は「◎◎◎」「◎◎」「◎」又は「○」であったのに対して、比較例１０１～１１０，１１２の樹脂被膜金属板では、成形性及び外観の評点は「○」「△」「×」であった。ここで、表３Ａ～３Ｄを参照すると、実施例１０１～１４１の樹脂被膜金属板では、外面樹脂層が２層以上の構造を有し、最表面層の膜厚が１μｍ以上であり、各層の樹脂被膜層がいずれもエチレンテレフタレート単位９７ｍｏｌ％以上であり、最表面層が０．０５ＰＨＲ以上５ＰＨＲ以下の範囲内のワックス成分を含有し、且つ、ワックス成分量を樹脂被膜全体の樹脂量に対して換算すると０．０５ＰＨＲ以上５ＰＨＲ以下であり、金属板に被覆された後の樹脂被膜層の結晶化熱量と融解熱量との差が単位重量当たりに換算して１Ｊ／ｇ以上２０Ｊ／ｇ以下の範囲内にある樹脂材料によって形成されている。これに対して、比較例１０１～１１０，１１２の樹脂被膜金属板では、樹脂組成、ワックス成分、又は外面樹脂層の結晶化熱量と融解熱量との差のいずれかが異なり、また比較例１１１の樹脂被膜金属板では、外面樹脂層は結晶化熱量と融解熱量との差が単位重量当たりに換算して０Ｊ／ｇの樹脂材料によって形成されている。

[0068]

[表4]

(表4)

	成形性	外観	耐食性	加工後密着性	耐衝撃性
実施例101	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例102	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例103	◎	◎	◎	◎	◎
実施例104	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例105	◎	◎	◎	◎	◎
実施例106	◎	◎	◎	◎	◎
実施例107	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例108	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例109	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例110	◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例111	◎◎	◎◎	◎	○	○
実施例112	◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例113	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例114	◎◎◎	◎◎	◎	○	◎
実施例115	◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例116	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例117	◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例118	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例119	◎◎◎	◎◎◎	◎	◎	○
実施例120	◎◎◎	◎◎◎	◎	◎	◎
実施例121	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例122	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例123	◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例124	◎◎	◎	◎	◎	◎
実施例125	◎	○	◎	○	◎
実施例126	◎◎◎	◎◎	○	◎	◎
実施例127	◎◎◎	◎◎	○	◎	◎
実施例128	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例129	◎◎◎	◎◎	◎◎	◎	◎
実施例130	◎◎◎	◎◎	○	◎	◎
実施例131	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例132	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例133	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例134	◎◎◎	◎◎	○	◎	◎
実施例135	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例136	◎◎◎	◎◎	○	◎	◎
実施例137	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例138	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例139	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例140	◎	◎	◎	◎	◎
実施例141	◎◎	◎◎	◎	◎	◎
比較例101	△	△	◎	◎	◎
比較例102	×	×	◎	◎	◎
比較例103	△	△	◎	◎	◎
比較例104	×	○	◎	◎	◎
比較例105	△	○	◎	◎	◎
比較例106	△	△	◎	○	◎
比較例107	×	×	◎	△	◎
比較例108	×	×	◎	×	◎
比較例109	△	△	◎	○	◎
比較例110	△	○	◎	◎	◎
比較例111	○	◎	◎	◎	×
比較例112	△	×	◎	◎	◎

実施例 3

[0069] 金属板として厚さ０．２３ｍｍのＴ３ＣＡ（ＪＩＳ Ｇ ３３０３）、ＴＦＳ（Tin Free Steel、金属Ｃｒ層：１２０ｍｇ／ｍ^2、Ｃｒ酸化物層：金属Ｃｒ換算で１０ｍｇ／ｍ^2）を用い、フィルム熱圧着法を用いて金属板の両面に以下の表５Ａ～５Ｅに示す実施例２０１～２３７及び比較例２０１～２１１の樹脂被膜層を形成した。具体的には、表５Ａ～５Ｅに示す構成にフィルムを積層し、金属板を樹脂被膜層の融点（各層の融点が異なる場合は、最も高い層の融点とする）より２０℃高い温度まで加熱した状態で、ニップロールを利用して二軸延伸法で作製したフィルム状の樹脂被膜層を金属板に熱圧着し、次いで５秒以内の水冷によって冷却することにより、金属板の両面に樹脂被膜層を被覆した。なお、成形加工後に容器の外面側に位置する金属板の表面側には酸化チタンを含む場合と含まない場合の樹脂被膜層（外面樹脂層）、成形加工後に容器の内面側に位置する金属板の裏面側には酸化チタンを含まない樹脂被膜層（内面樹脂層）を被覆した。また、得られた樹脂被膜金属板について、上記［実施例１］及び［実施例２］と同じ方法を利用して樹脂被膜層の融点、樹脂被膜層の結晶化熱量、及び樹脂被膜層の融解熱量を測定した。また、外面樹脂層については、その白色度及び熱処理後の水との接触角を測定した。測定結果を以下の表５Ａ～５Ｅに示す。

[0070]

[表5A]

(表5A)

	外面樹脂層						
	最表面層						
	ポリエステル成分		TiO_2量 (PHR)	添加WAX		膜厚 (μm)	融点 (℃)
	主成分(mol%)	他成分(mol%)		種類	量 (PHR)		
実施例201	エチレンテレフタレート100		0	カルナウバ	1.0	2	260
実施例202	エチレンテレフタレート99	エチレンイソフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	254
実施例203	エチレンテレフタレート97	エチレンイソフタレート3	0	カルナウバ	1.0	2	250
実施例204	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例205	エチレンテレフタレート97	ジエチレンテレフタレート3	0	カルナウバ	1.0	2	253
実施例206	エチレンテレフタレート97	シクロヘキサンジメチレンフタレート3	0	カルナウバ	1.0	2	250
実施例207	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例208	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例209	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例210	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例211	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例212	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	0.5	2	255
実施例213	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	2	2	255
実施例214	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	5	2	255
実施例215	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	ポリエチレン	0.5	2	255
実施例216	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	ポリエチレン	2	2	255
実施例217	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	1	255
実施例218	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	4	255
実施例219	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例220	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例221	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例222	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例223	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例224	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例225	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例226	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例227	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例228	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例229	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例230	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例231	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例232	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例233	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例234	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例235	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例236	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例237	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	8	255
比較例201	エチレンテレフタレート96	エチレンイソフタレート4	0	カルナウバ	1.0	2	246
比較例202	エチレンテレフタレート92	エチレンイソフタレート8	0	カルナウバ	1.0	2	230
比較例203	エチレンテレフタレート94	シクロヘキサンジメチレンフタレート6	0	カルナウバ	1.0	2	248
比較例204	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0			2	255
比較例205	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	0.2	2	255
比較例206	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
比較例207	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
比較例208	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
比較例209	エチレンテレフタレート98	エチレンイソフタレート2	0	カルナウバ	1.0	2	255
比較例210	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	0.4	255
比較例211	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255

[0071]

[表5B]

(表5B)

	外面樹脂層 中間層 ポリエステル成分		TiO_2量 (PHR)	膜厚 (μm)	融点 (℃)
	主成分(mol%)	他成分(mol%)			
実施例201	エチレンテレフタレート100		20	16	260
実施例202	エチレンテレフタレート99	エチレンイソフタレート1	20	16	254
実施例203	エチレンテレフタレート97	エチレンイソフタレート3	20	16	250
実施例204	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例205	エチレンテレフタレート97	ジエチレンテレフタレート3	20	16	253
実施例206	エチレンテレフタレート97	シクロヘキサンジメチレンフタレート3	20	16	250
実施例207	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	16	255
実施例208	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	7	16	255
実施例209	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	25	16	255
実施例210	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	30	16	255
実施例211	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例212	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例213	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例214	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例215	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例216	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例217	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	18	255
実施例218	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	12	255
実施例219	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例220	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例221	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例222	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例223	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例224	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例225	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例226	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例227	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例228	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例229	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例230	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例231	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例232	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例233	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例234	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例235	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例236	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
実施例237	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	4	255
比較例201	エチレンテレフタレート96	エチレンイソフタレート4	20	16	246
比較例202	エチレンテレフタレート92	エチレンイソフタレート8	20	16	230
比較例203	エチレンテレフタレート94	シクロヘキサンジメチレンフタレート6	20	16	248
比較例204	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
比較例205	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
比較例206	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
比較例207	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
比較例208	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255
比較例209	エチレンテレフタレート98	エチレンイソフタレート2	20	16	255
比較例210	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	19	255
比較例211	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	20	16	255

[0072]

[表5C]

(表5C)

	外面樹脂層						
	最下層						
	ポリエステル成分		TiO_2量 (PHR)	添加WAX		膜厚 (μm)	融点 (℃)
	主成分(mol%)	他成分(mol%)		種類	量 (PHR)		
実施例201	エチレンテレフタレート100		0	カルナウバ	1.0	2	260
実施例202	エチレンテレフタレート99	エチレンイソフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	254
実施例203	エチレンテレフタレート97	エチレンイソフタレート3	0	カルナウバ	1.0	2	250
実施例204	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例205	エチレンテレフタレート97	ジエチレンテレフタレート3	0	カルナウバ	1.0	2	253
実施例206	エチレンテレフタレート97	シクロヘキサンジメチレンフタレート3	0	カルナウバ	1.0	2	250
実施例207	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例208	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例209	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例210	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例211	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例212	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	0.5	2	255
実施例213	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	2	2	255
実施例214	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	5	2	255
実施例215	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	ポリエチレン	0.5	2	255
実施例216	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	ポリエチレン	2	2	255
実施例217	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例218	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例219	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	1	255
実施例220	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	4	255
実施例221	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例222	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例223	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例224	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例225	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例226	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例227	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例228	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例229	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例230	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例231	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例232	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例233	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例234	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例235	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例236	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
実施例237	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	8	255
比較例201	エチレンテレフタレート96	エチレンイソフタレート4	0	カルナウバ	1.0	2	246
比較例202	エチレンテレフタレート92	エチレンイソフタレート8	0	カルナウバ	1.0	2	230
比較例203	エチレンテレフタレート94	シクロヘキサンジメチレンフタレート6	0	カルナウバ	1.0	2	248
比較例204	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0			2	255
比較例205	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	0.2	2	255
比較例206	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
比較例207	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
比較例208	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255
比較例209	エチレンテレフタレート98	エチレンイソフタレート2	0	カルナウバ	1.0	2	255
比較例210	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	0.4	255
比較例211	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	0	カルナウバ	1.0	2	255

[0073]

[表5D]

(表5D)

	外面樹脂層							
	全層							
				熱量分析				
	全層WAX量(PHR)	全層TiO_2量(PHR)	合計膜厚(μm)	結晶化熱量(J/g)	融解熱量(J/g)	熱量差(J/g)	白色度	水との接触角(°)
実施例201	0.2	16	20	32	42	10	82	90
実施例202	0.2	16	20	32	40	8	82	90
実施例203	0.2	16	20	31	37	6	82	89
実施例204	0.2	16	20	32	39	7	82	90
実施例205	0.2	16	20	31	38	7	82	90
実施例206	0.2	16	20	31	36	5	82	90
実施例207	0.2	0	20	32	39	7	55	90
実施例208	0.2	5.6	20	32	39	7	76	90
実施例209	0.2	12	20	32	39	7	82	90
実施例210	0.2	20	20	32	39	7	80	90
実施例211	0.2	24	20	32	39	7	84	90
実施例212	0.10	16	20	32	39	7	86	85
実施例213	0.4	16	20	32	39	7	82	95
実施例214	1.0	16	20	32	39	7	82	98
実施例215	0.10	16	20	32	39	7	82	85
実施例216	0.4	16	20	32	39	7	82	95
実施例217	0.10	16	20	32	39	7	82	90
実施例218	0.4	18	20	32	39	7	82	90
実施例219	0.2	12	20	32	39	7	82	89
実施例220	0.2	16	20	32	39	7	82	90
実施例221	0.2	16	20	38	39	1	82	90
実施例222	0.2	16	20	36	39	3	82	90
実施例223	0.2	16	20	34	39	5	82	90
実施例224	0.2	16	20	29	39	10	82	90
実施例225	0.2	16	20	27	39	12	82	90
実施例226	0.2	16	20	24	39	15	82	90
実施例227	0.2	16	20	19	39	20	82	90
実施例228	0.2	16	20	32	39	7	82	90
実施例229	0.2	16	20	32	39	7	82	90
実施例230	0.2	16	20	32	39	7	82	90
実施例231	0.2	16	20	32	39	7	82	90
実施例232	0.2	16	20	32	39	7	82	90
実施例233	0.2	16	20	32	39	7	82	90
実施例234	0.2	16	20	32	39	7	82	90
実施例235	0.2	16	20	32	39	7	82	90
実施例236	0.2	16	20	32	39	7	82	90
実施例237	0.8	4	20	32	39	7	72	90
比較例201	0.2	16	20	32	39	7	82	89
比較例202	0.2	16	20	32	39	7	82	88
比較例203	0.2	16	20	32	39	7	82	89
比較例204	0.0	16	20	32	39	7	82	77
比較例205	0.04	16	20	32	39	7	82	79
比較例206	0.2	16	20	18	39	21	82	90
比較例207	0.2	16	20	13	39	26	82	90
比較例208	0.2	16	20	3	39	36	82	90
比較例209	0.2	16	20	16	38	22	82	90
比較例210	0.04	19	20	32	39	7	84	83
比較例211	0.2	16	20	39	39	0	82	88

[0074]

[表5E]

(表5E)

	内面樹脂層								
	全層								
	ポリエステル成分		添加WAX		膜厚(μm)	融点(℃)	熱量分析		
	主成分(mol%)	他成分(mol%)	種類	量(PHR)			結晶化熱量(J/g)	融解熱量(J/g)	熱量差(J/g)
実施例201	エチレンテレフタレート100				20	260	32	42	10
実施例202	エチレンテレフタレート99	エチレンイソフタレート1			20	254	32	40	8
実施例203	エチレンテレフタレート97	エチレンイソフタレート3			20	250	31	37	6
実施例204	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例205	エチレンテレフタレート97	ジエチレンテレフタレート3			20	253	31	38	7
実施例206	エチレンテレフタレート97	シクロヘキサンジメチレンフタレート3			20	250	31	36	5
実施例207	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例208	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例209	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例210	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例211	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例212	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例213	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例214	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例215	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例216	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例217	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例218	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
実施例219	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	38	39	1
実施例220	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	36	39	3
実施例221	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	34	39	5
実施例222	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	29	39	10
実施例223	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	27	39	12
実施例224	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	24	39	15
実施例225	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	19	39	20
実施例226	エチレンテレフタレート96	エチレンイソフタレート4			20	246	37	39	2
実施例227	エチレンテレフタレート92	エチレンイソフタレート8			20	230	38	39	1
実施例228	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	カルナウバ	0.05	20	255	32	39	7
実施例229	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1	カルナウバ	0.5	20	255	32	39	7
実施例230	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			10	255	32	39	7
実施例231	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			30	255	32	39	7
実施例232	エチレンテレフタレート99	エチレンイソフタレート1			20	255	38	39	1
実施例233	エチレンテレフタレート99	シクロヘキサンジメチレンフタレート1			20	254	27	39	12
実施例234	エチレンテレフタレート99	シクロヘキサンジメチレンフタレート1			20	254	19	39	20
実施例235	エチレンテレフタレート99	エチレンイソフタレート10			20	254	39	39	0
実施例236	エチレンテレフタレート99	シクロヘキサンジメチレンフタレート1			20	228	15	39	24
実施例237	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	254	32	39	7
比較例201	エチレンテレフタレート96	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
比較例202	エチレンテレフタレート96	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
比較例203	エチレンテレフタレート94	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
比較例204	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
比較例205	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
比較例206	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	18	39	21
比較例207	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	13	39	26
比較例208	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	3	39	36
比較例209	エチレンテレフタレート98	ジエチレンテレフタレート1			20	255	16	39	22
比較例210	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	32	39	7
比較例211	エチレンテレフタレート99	ジエチレンテレフタレート1			20	255	39	39	7

[0075] 〔評価〕

上記表５Ａ～５Ｅに記載の樹脂被膜金属板について、上記［実施例１］及び［実施例２］と同じ方法を利用してその成形性、外観、耐食性、加工後密着性、及び耐衝撃性を評価した。評価結果を以下の表６に示す。表６に示すように、実施例２０１～２３７の樹脂被膜金属板では、成形性及び外観の評

点は「◎◎◎」「◎◎」「◎」又は「○」であったのに対して、比較例２０１～２１０の樹脂被膜金属板では、成形性及び外観の評点は「◎」「○」「△」「×」であった。ここで、表５Ａ～５Ｅを参照すると、実施例２０１～２３７の樹脂被膜金属板では、外面樹脂層が最表面層、中間層、及び最下層からなる３層構造を有し、３層の樹脂被膜層がいずれもエチレンテレフタレート単位９７ｍｏｌ％以上であり、最表面及び最下面からそれぞれ１μｍ以上５μｍ以下のワックス成分を含有する層を有し、ワックスを含有している層での樹脂量に対するワックス量及び樹脂被膜層全体の樹脂量に対するワックス量が共に０．０５ＰＨＲ以上５ＰＨＲ以下の範囲内であり、金属板に被覆された後の樹脂被膜層の結晶化熱量と融解熱量との差が単位重量当たりに換算して１Ｊ／ｇ以上２０Ｊ／ｇ以下の範囲内にある樹脂材料によって形成されている。これに対して、比較例２０１～２１０の樹脂被膜金属板では、樹脂組成、ワックス成分、又は外面樹脂層の結晶化熱量と融解熱量との差のいずれかが異なり、また比較例２１１の樹脂被膜金属板では、外面樹脂層は結晶化熱量と融解熱量との差が単位重量当たりに換算して０Ｊ／ｇの樹脂材料によって形成されている。

[0076]

[表6]

(表6)

	成形性	外観	耐食性	加工後密着性	耐衝撃性
実施例201	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例202	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例203	◎	◎	◎	◎	◎
実施例204	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例205	◎	◎	◎	◎	◎
実施例206	◎	◎	◎	◎	◎
実施例207	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例208	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例209	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例210	◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例211	◎◎	◎◎	◎	○	○
実施例212	◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例213	◎◎◎	◎◎◎	◎	◎	◎
実施例214	◎◎◎	◎◎◎	◎	○	◎
実施例215	◎◎	◎◎◎	◎	◎	◎
実施例216	◎◎◎	◎◎◎	◎	◎	◎
実施例217	◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例218	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例219	◎◎◎	◎◎◎	◎	◎	○
実施例220	◎◎◎	◎◎◎	◎	◎	◎
実施例221	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例222	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例223	◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例224	◎◎	◎	◎	◎	◎
実施例225	◎	○	◎	○	◎
実施例226	◎◎◎	◎◎	○	◎	◎
実施例227	◎◎◎	◎◎	○	◎	◎
実施例228	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例229	◎◎◎	◎◎	◎◎	◎	◎
実施例230	◎◎◎	◎◎	○	◎	◎
実施例231	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例232	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例233	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例234	◎◎◎	◎◎	○	◎	◎
実施例235	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
実施例236	◎◎◎	◎◎	○	◎	◎
実施例237	◎◎◎	◎◎	◎	◎	◎
比較例201	△	△	◎	◎	◎
比較例202	×	×	◎	◎	◎
比較例203	△	△	◎	◎	◎
比較例204	×	○	◎	◎	◎
比較例205	△	○	◎	◎	◎
比較例206	△	△	◎	○	◎
比較例207	×	×	◎	△	◎
比較例208	×	×	◎	×	◎
比較例209	△	△	◎	○	◎
比較例210	△	◎	◎	◎	◎
比較例211	○	◎	◎	◎	×

産業上の利用可能性

[0077] 本発明によれば、成形及び熱処理によって外観上の欠陥が発生することを抑制可能な樹脂被膜金属板、樹脂被膜金属板の製造方法、及び金属容器を提供することができる。

符号の説明

[0078] １　樹脂被膜金属板

２　金属板

３，４　樹脂被膜層

請求の範囲

[請求項1] 金属板の両面に樹脂被膜層を備える樹脂被膜金属板であって、成形加工後に容器の外面側に位置する樹脂被膜層がエチレンテレフタレート単位９７ｍｏｌ％以上の樹脂を主成分とし、且つ、０．０５ＰＨＲ以上５ＰＨＲ以下の範囲内のワックス成分を含有し、金属板に被覆された後の結晶化熱量と融解熱量との差が単位重量当たりに換算して１Ｊ／ｇ以上２０Ｊ／ｇ以下の範囲内にあることを特徴とする樹脂被膜金属板。

[請求項2] 成形加工後に容器の外面側に位置する樹脂被膜層が５ＰＨＲ以上３０ＰＨＲ以下の酸化チタンを含有することを特徴とする請求項１に記載の樹脂被膜金属板。

[請求項3] 成形加工後に容器の外面側に位置する樹脂被膜層が２層以上の構造を有し、各層の樹脂被膜層がいずれもエチレンテレフタレート単位９７ｍｏｌ％以上の樹脂を主成分とし、最表面から１μｍ以上５μｍ以下のワックス成分を含有する層を有し、ワックスを含有している層での樹脂量に対するワックス量及び樹脂被膜層全体の樹脂量に対するワックス量が共に０．０５ＰＨＲ以上５ＰＨＲ以下の範囲内にあり、金属板に被覆された後の樹脂被膜層の結晶化熱量と融解熱量との差が単位重量当たりに換算して１Ｊ／ｇ以上２０Ｊ／ｇ以下の範囲内にある樹脂材料によって形成されていることを特徴とする請求項１に記載の樹脂被膜金属板。

[請求項4] 成形加工後に容器の外面側に位置する樹脂被膜層が２層以上の構造を有し、各層の樹脂被膜層がいずれもエチレンテレフタレート単位９７ｍｏｌ％以上の樹脂を主成分とし、最表面から１μｍ以上５μｍ以下のワックス成分を含有する層を有し、ワックスを含有している最表面層での樹脂量に対するワックス量及び樹脂被膜層全体の樹脂量に対するワックス量が共に０．０５ＰＨＲ以上５ＰＨＲ以下の範囲内にあり、樹脂被膜層全体の樹脂量に対する酸化チタン量が５ＰＨＲ以上３

０ＰＨＲ以下の範囲内にあり、且つ、少なくとも最表面から１μｍの深さまでは、酸化チタン量が２ＰＨＲ以下の範囲内にあり、金属板に被覆された後の樹脂被膜層の結晶化熱量と融解熱量との差が単位重量当たりに換算して１Ｊ／ｇ以上２０Ｊ／ｇ以下の範囲内にあることを特徴とする請求項１～３のうち、いずれか１項に記載の樹脂被膜金属板。

[請求項5] 成形加工後に容器の外面側に位置する樹脂被膜層が最表面層、少なくとも１層の中間層、及び最下層からなる３層以上の構造を有し、各樹脂被膜層がいずれもエチレンテレフタレート単位９７ｍｏｌ％以上の樹脂を主成分とし、最表面及び最下面からそれぞれ１μｍ以上５μｍ以下のワックス成分を含有する層を有し、ワックスを含有している層での樹脂量に対するワックス量及び樹脂被膜層全体の樹脂量に対するワックス量が共に０．０５ＰＨＲ以上５ＰＨＲ以下の範囲内にあり、金属板に被覆された後の樹脂被膜層の結晶化熱量と融解熱量との差が単位重量当たりに換算して１Ｊ／ｇ以上２０Ｊ／ｇ以下の範囲内にあることを特徴とする請求項１又は３に記載の樹脂被膜金属板。

[請求項6] 前記樹脂被膜層全体の樹脂量に対する酸化チタン量が５ＰＨＲ以上３０ＰＨＲ以下の範囲内にあり、且つ、少なくとも最表面から１μｍまでと、最下面から１μｍまでの範囲での酸化チタン量が２ＰＨＲ以下の範囲内にあることを特徴とする請求項１～５のうち、いずれか１項に記載の樹脂被膜金属板。

[請求項7] 成形加工後に容器の内面側に位置する樹脂被膜層が、金属板に被覆された後の結晶化熱量と融解熱量との差が単位重量当たりに換算して１Ｊ／ｇ以上２０Ｊ／ｇ以下の範囲内にある樹脂材料によって形成されていることを特徴とする請求項１～６のうち、いずれか１項に記載の樹脂被膜金属板。

[請求項8] 成形加工後に容器の内面側に位置する樹脂被膜層が、エチレンテレフタレート単位９７ｍｏｌ％以上である樹脂材料によって形成されて

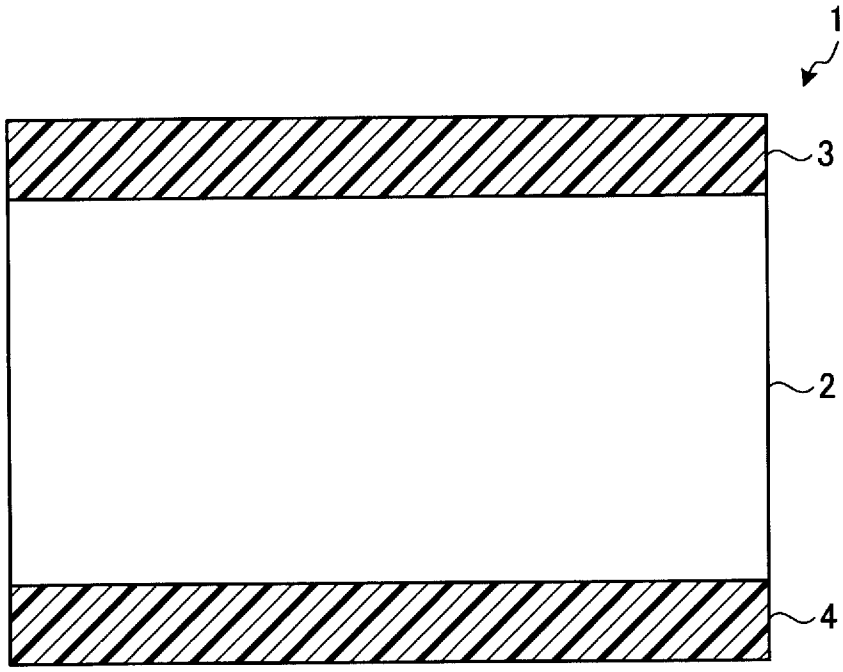
いることを特徴とする請求項１～７のうち、いずれか１項に記載の樹脂被膜金属板。

[請求項9] 成形加工後に容器の外面側に位置する樹脂被膜層の水との接触角が、成形加工後に８２°以上１００°以下の範囲内にあることを特徴とする請求項１～８のうち、いずれか１項に記載の樹脂被膜金属板。

[請求項10] 請求項１～９のうち、いずれか１項に記載の樹脂被膜金属板の製造方法であって、二軸延伸フィルムを、樹脂の融点以上に加熱した金属板の両面に熱融着させることを特徴とする樹脂被膜金属板の製造方法。

[請求項11] 請求項１～９のうち、いずれか１項に記載の樹脂被膜金属板を成形加工することによって形成された金属容器であって、金属容器の外面側に位置する樹脂被膜層の水との接触角が８２°以上１００°以下の範囲内にあることを特徴とする金属容器。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/085028

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B15/09(2006.01)i, *B65D1/00*(2006.01)i, *B65D1/16*(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)
B32B1/00-43/00, B65D1/00, B65D1/16, C08J5/00-5/02;5/12-5/22,
B29C55/00-55/30

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X	WO 2013/030972 A1 (JFE Steel Corp.), 07 March 2013 (07.03.2013), entire text; particularly, claims; paragraphs [0017] to [0021], [0024] to [0031]; examples; fig. 1, 2 & JP 2013-830972 A & US 2014/0162055 A1 claims; paragraphs [0023] to [0027], [0031] to [0039]; examples; fig. 1, 2 & EP 2752291 A1 & CA 2845765 A & CN 103781626 A	1-11
X	JP 2014-008739 A (JFE Steel Corp.), 20 January 2014 (20.01.2014), entire text; particularly, claims; paragraphs [0018], [0031] to [0041]; fig. 1, 2 (Family: none)	1-11

☒ 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
"T" 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	Date of mailing of the international search report
03 March 2016 (03.03.16)	15 March 2016 (15.03.16)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/085028

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2014-144576 A (JFE Steel Corp.), 14 August 2014 (14.08.2014), entire text; particularly, claims; paragraphs [0018], [0030] to [0046]; fig. 1, 2 (Family: none)	1-11
A	JP 2004-168365 A (Nippon Steel Corp.), 17 June 2004 (17.06.2004), entire text; particularly, claims; examples (Family: none)	1-11
A	JP 2001-220453 A (Toray Industries, Inc.), 14 August 2001 (14.08.2001), entire text; particularly, claims; examples & US 6652979 B1 claims; examples & US 2004/0219316 A1 & WO 2001/040357 A1 & EP 1174457 A1 & DE 60016911 D & DE 60016911 T & CA 2360825 A & AT 285435 T & CN 1327462 A	1-11
A	JP 2002-264258 A (NKK Corp.), 18 September 2002 (18.09.2002), entire text; particularly, claims; paragraphs [0011], [0032] & US 2005/0260417 A1 & US 2006/0147733 A1 & WO 2002/072346 A1 & EP 1380413 A1 & CA 2440334 A	1-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０８５０２８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B15/09(2006.01)i, B65D1/00(2006.01)i, B65D1/16(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.　B32B1/00-43/00, B65D1/00, B65D1/16, C08J5/00-5/02;5/12-5/22, B29C55/00-55/30

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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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
X	WO 2013/030972 A1（ＪＦＥスチール株式会社）2013.03.07, 文献全体、特に請求の範囲、段落[0017]－[0021]、[0024]－[0031]、実施例、[図1]、[図2] & JP 2013-830972 A & US 2014/0162055 A1,Claims,[0023]-[0027],[0031]-[0039],EXAMPLES,Fig.1,Fig2 & EP 2752291 A1 & CA 2845765 A & CN 103781626 A	１－１１
X	JP 2014-008739 A（ＪＦＥスチール株式会社）2014.01.20, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0018】、【0031】－【0041】、【図１】、【図２】（ファミリーなし）	１－１１

☑　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	国際調査報告の発送日
０３．０３．２０１６	１５．０３．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｓ　３９７３
大村　博一
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

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
X	JP 2014-144576 A（ＪＦＥスチール株式会社）2014.08.14, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0018】、【0030】－【0046】、【図１】、【図２】（ファミリーなし）	１－１１
A	JP 2004-168365 A（新日本製鐵株式会社）2004.06.17, 文献全体、特に特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	１－１１
A	JP 2001-220453 A（東レ株式会社）2001.08.14, 文献全体、特に特許請求の範囲、実施例 & US 6652979 B1,Claims,EXAMPLES & US 2004/0219316 A1 & WO 2001/040357 A1 & EP 1174457 A1 & DE 60016911 D & DE 60016911 T & CA 2360825 A & AT 285435 T & CN 1327462 A	１－１１
A	JP 2002-264258 A（日本鋼管株式会社）2002.09.18, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0011】、【0032】 & US 2005/0260417 A1 & US 2006/0147733 A1 & WO 2002/072346 A1 & EP 1380413 A1 & CA 2440334 A	１－１１