

(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  
2024年10月10日(10.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/209846 A1

(51) 国際特許分類:  
B32B 15/09 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/007442

(22) 国際出願日: 2024年2月28日(28.02.2024)

(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 2023-062359 2023年4月6日(06.04.2023) JP

(71) 出願人: J F E 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: 北川 淳一 (KITAGAWA Junichi); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 平口 智也 (HIRAGUCHI Tomonari); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 佐々木 幸一 (SASAKI Koichi); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP). 山中 洋一郎

(YAMANAKA Yoichiro); 〒1000011 東京都千代田区内幸町二丁目2番3号 J F E スチール株式会社 知的財産部内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉 村 憲 司 (SUGIMURA Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号 霞が関コモンゲート西館36階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,

(54) Title: RESIN-COATED METAL PLATE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 樹脂被覆金属板及びその製造方法

(57) Abstract: Provided is a resin-coated metal plate excelling in all of adherence, coverability, impact resistance after a retort treatment, and ease of content removal. The resin-coated metal plate according to the present invention comprises: a metal plate; and a first resin coating layer that is formed on one surface among the front and back surfaces of the metal plate and comprises a biaxially stretched film containing a polyester resin. In addition, the polyester resin contains 90 mol% or more of ethylene terephthalate, and the first resin coating layer has a wax-containing layer that has a peak intensity ratio  $I_{1725}/I_{1615}$ , which is a ratio of a C=O peak intensity of  $1725 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  to a C=C peak intensity of  $1615 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ , of 0.50-0.65 as determined by Raman spectroscopic analysis, has a peak intensity ratio  $I_{1725}/I_{1615}$  of 0.55-0.75 after the resin-coated metal plate has been subjected to a retort treatment at 130°C for 90 minutes, and contains 0.1-2.0 mass% of a wax compound.

(57) 要約: 密着性、被覆性、レトルト処理後の耐衝撃性、及び内容物取り出し性のいずれにも優れる樹脂被覆金属板を提供する。本発明の樹脂被覆金属板は、金属板と、金属板の表裏面のうち片方の面に形成された、ポリエステル樹脂を含む二軸延伸フィルムからなる第1樹脂被覆層と、を有する。そして、ポリエステル樹脂は、エチレンテレフタレートを90mol%以上含み、第1樹脂被覆層は、ラマン分光分析による、 $1725 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のC=Oピーク強度の $1615 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のC=Cピーク強度に対する比であるピーク強度比 $I_{1725}/I_{1615}$ が0.50以上0.65以下であり、樹脂被覆金属板に130°C×90分のレトルト処理を施した後の、ピーク強度比 $I_{1725}/I_{1615}$ が0.55以上0.75以下であり、ワックス化合物を0.1質量%以上2.0質量%以下含有するワックス含有層を有する。



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, ME, 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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

## 明 細 書

発明の名称：樹脂被覆金属板及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、例えば、食品缶詰、飲料缶の缶胴、及び蓋等に用いられる樹脂被覆金属板及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、食品缶詰用素材であるティンフリースチール（ＴＦＳ）及びアルミニウム等の金属板には、耐食性、耐久性、耐候性等の向上を目的として、塗装が施されていた。しかし、この塗装を施す工程は、焼き付け処理が煩雑であるばかりでなく、多大な処理時間を要し、さらには多量の溶剤を排出するという、問題を抱えていた。

[0003] そこで、これらの問題を解決するため、塗装鋼板に替わり、加熱した金属板に熱可塑性樹脂フィルムを圧着してなる樹脂被覆金属板（フィルムラミネート金属板）が開発された。樹脂被覆金属板は、現在、食品缶詰、飲料缶及びエアゾール缶用の素材として工業的に用いられている。

[0004] これらの素材には、密着性及び被覆性などの基本特性のほか、耐衝撃性に関する特性も要求される。そのため、ポリエステル樹脂を含む樹脂被覆層を有する従来の樹脂被覆金属板では、耐衝撃性を改善するために、新たに他成分を添加したり、フィルム厚みを増加させたりしてきた。

[0005] ここで、密着性とは、容器形状に加工するときに樹脂被覆層が剥離しない特性を指し、被覆性とは、ブランクから缶体加工する際に樹脂被覆層にクラックなどが入らず、下地の金属板が露出しない特性を指す。また、耐衝撃性とは、輸送などの衝撃で容器が凹むなどして樹脂被覆層が損傷することのない性能を指す。

[0006] 例えば、特許文献１には、結晶性ポリエチレンテレフタレート／結晶性ポリブチレンテレフタレートからなる結晶性ポリエステル樹脂の樹脂層（１）と、１８０℃以上の融点を有するポリエステル樹脂にオレフィン系ポリマー

を平均粒子径3.0～5.0 $\mu\text{m}$ の粒子状に分散させた樹脂層(11)を積層し、さらに樹脂層(11)の金属板と接着する側に水分散型共重合ポリエステル樹脂からなる樹脂層(111)を積層したフィルムが開示されている。このフィルムを用いれば、金属板との密着性や耐衝撃性は改善される。さらに、このフィルムは多層構成であり、ポリエステル樹脂にオレフィン系ポリマーを分散させているため、密着性及び加工性に優れる。しかしながら、食品等の内容物との接触までは考慮されておらず、内容物取り出し性に劣るところに問題を残していた。

[0007] また、特許文献2では、結晶性が異なる2種以上のポリエステル、すなわちPBT主体のポリエステル(1)とPET主体のポリエステル(11)とを含む少なくとも2種以上のポリエステルを特定割合で配合し、130℃15分間での熱収縮率を特定範囲内に調整したポリエステルフィルムを用いることが提案されている。このポリエステルフィルムは、接着剤層塗工後の乾燥における収縮シワの発生を抑えることができる。また、缶の成形性、特に絞り成形やしごき成形等の成形性に優れ、金属との熱ラミネート性、耐衝撃性、保味保香性にも優れている。しかしながら、融点が200～223℃の範囲にあるPBT主体のポリエステル(1)が質量比で80～40%添加されているため、結晶化速度が速い。これにより、印刷後の塗料焼き付け熱処理によりフィルムの結晶化が過度に進行してフィルムの脆化をまねくことから、加熱後成形性(被覆性)が不十分である。

[0008] 特許文献3には、金属板と、容器成形後に容器の外面側になる前記金属板の表面に形成された第1のポリエステル樹脂層と、容器成形後に容器の内面側になる前記金属板の表面に形成された第2のポリエステル樹脂層と、を備える2ピース缶用ラミネート金属板が開示されている。このラミネート金属板において、前記第1のポリエステル樹脂層は、ポリエチレンテレフタレート又は共重合成分の含有率が6mol%未満である共重合ポリエチレンテレフタレートを30質量%以上60質量%以下、ポリブチレンテレフタレート又は共重合成分の含有率が5mol%未満である共重合ポリブチレンテレフ

タレートを40質量%以上70質量%以下、及びポリオレフィン系ワックスを外割で0.01%以上3.0%以下の割合で含有し、前記第2のポリエステル樹脂層は、共重合成分の含有率が22mol%未満である共重合ポリエチレンテレフタレートであり、前記第1及び第2のポリエステル樹脂層の残存配向度が30%未満である。このラミネート金属板によれば、容器成形後に容器の外面側になる金属板表面に形成されるポリエステル樹脂層は、レトルト白化を抑制することができる。一方、レトルト処理によって過度にフィルムの結晶化が進行してフィルムの脆化をまねくおそれがあり、レトルト後の耐衝撃性を改善する必要があった。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0009] 特許文献1：特開2010-240985号公報

特許文献2：特開2009-221315号公報

特許文献3：特開2014-166856号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0010] 上記したとおり、樹脂被覆金属板は、食品缶詰用素材に要求される密着性及び被覆性に優れることが肝要である。さらに、容器の用途では、容器内に密封した飲料又は食品を加圧、加熱、及び殺菌するレトルト処理が施されるが、このレトルト処理後の耐衝撃性に優れていることも重要になる。さらに、容器の用途では、食品などの内容物が容易に取り出せることが消費者の購買意欲向上につながるため、内容物取り出し性に優れていることも重要になる。

[0011] そこで、本発明は、かかる事情に鑑み、密着性、被覆性、レトルト処理後の耐衝撃性、及び内容物取り出し性のいずれにも優れる樹脂被覆金属板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

[0012] 本発明者らは、上記の課題を解決するための手段について鋭意検討を行った。その結果、金属板にポリエステル樹脂からなる二軸延伸フィルムを被覆してなる樹脂被覆金属板において、以下の条件によって密着性、被覆性、及びレトルト処理後の耐衝撃性に優れることを見出した。すなわち、前記ポリエステル樹脂がエチレンテレフタレートを90mol%以上含むこと、及び、レトルト処理後のラマン分光分析による $1725 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のC=Oピーク強度の $1615 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のC=Cピーク強度に対するピーク強度比 $I_{1725}/I_{1615}$ が特定の範囲にあることである。また、ワックス化合物を所定量含有する層を設けることによって、内容物取り出し性に優れる樹脂被覆金属板を得ることができることも見出した。

[0013] 本発明は、以上の知見に基づきなされたものであり、その要旨は以下のとおりである。

[1] 金属板と、前記金属板の表裏面のうち片方の面に形成された、ポリエステル樹脂を含む二軸延伸フィルムからなる第1樹脂被覆層と、を有する樹脂被覆金属板であって、

前記ポリエステル樹脂は、エチレンテレフタレートを90mol%以上含み、

前記第1樹脂被覆層は、

レーザー偏光面が前記第1樹脂被覆層の厚み方向に対して垂直となるように測定方向を設定して行うラマン分光分析による、 $1725 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のC=Oピーク強度の $1615 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のC=Cピーク強度に対する比であるピーク強度比 $I_{1725}/I_{1615}$ が0.50以上0.65以下であり、

前記樹脂被覆金属板に130℃×90分のレトルト処理を施した後の、前記ピーク強度比 $I_{1725}/I_{1615}$ が0.55以上0.75以下であり、

ワックス化合物を0.1質量%以上2.0質量%以下含有するワックス含有層を有する、

樹脂被覆金属板。

[0014] [2] 前記第1樹脂被覆層は、少なくとも最表層と下層とを含む複層構造

を有し、前記最表層が前記ワックス含有層である、前記〔１〕に記載の樹脂被覆金属板。

[0015] 〔３〕前記金属板の表裏面のうち他方の面に形成された、ポリエステル樹脂を含む第２樹脂被覆層を有し、前記第２樹脂被覆層は、少なくとも最表層と下層とを含む複層構造を有し、前記第２樹脂被覆層の前記最表層を除く層に、着色顔料として二酸化チタン及びジスアゾ系有機顔料のいずれか一方又は両方を含有する、前記〔１〕又は〔２〕に記載の樹脂被覆金属板。

[0016] 〔４〕前記ワックス化合物がカルナウバワックスである、前記〔１〕から〔３〕のいずれか一項に記載の樹脂被覆金属板。

[0017] 〔５〕前記〔１〕から〔４〕のいずれか一項に記載の樹脂被覆金属板の製造方法であって、

以下の（ｉ）～（ｉｉｉ）の条件下で、前記金属板に前記二軸延伸フィルムをラミネートして、前記第１樹脂被覆層を得る工程と、

（ｉ）前記ポリエステル樹脂の融点を $T_m$ （℃）として、ラミネート開始時の前記金属板の表面温度が $T_m$ ℃以上（ $T_m + 40$ ）℃以下であり、

（ｉｉ）前記ポリエステル樹脂のガラス転移点を $T_g$ （℃）として、ラミネートロールの表面温度が $T_g$ ℃以上（ $T_g + 80$ ）℃以下であり、

（ｉｉｉ）前記二軸延伸フィルムと前記ラミネートロールとの接触時間が１０ミリ秒以上３０ミリ秒以下であり、

次いで、前記ラミネートの完了時点から２秒以内に冷却を開始し、前記第１樹脂被覆層の表面温度が（ $T_g - 20$ ）℃以上 $T_g$ ℃以下となるまで冷却を行う工程と、

を有する樹脂被覆金属板の製造方法。

## 発明の効果

[0018] 本発明によれば、密着性、被覆性、レトルト処理後の耐衝撃性、及び内容物取り出し性のいずれにも優れる樹脂被覆金属板を提供することができる。

## 発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の一実施形態による樹脂被覆金属板について詳細に説明する

。まず、本発明の一実施形態で用いる金属板について説明する。

[0020] 金属板としては、缶用材料として広く使用されているアルミニウム板や軟鋼板等を用いることができる。特に、下層が金属クロム、上層がクロム水酸化物からなる二層皮膜を形成させた表面処理鋼板（以下、T F Sと称す）等が最適である。なお、T F Sの皮膜付着量については、特に限定されないが、加工後密着性、耐食性の観点から、二層何れもC r換算で、金属クロム層は70～200mg/m<sup>2</sup>、クロム水酸化物層は10～30mg/m<sup>2</sup>とすることが好ましい。また、金属板の厚みは0.10～0.40mmとすることが好ましい。

[0021] 上記金属板の表裏面のうち片方の面には、ポリエステル樹脂を含む二軸延伸フィルムからなる第1樹脂被覆層を有する。この二軸延伸フィルムからなる第1樹脂被覆層について説明する。

[0022] 第1樹脂被覆層は、ポリエチレンテレフタレートを主成分とするポリエステル樹脂を含む。ポリエチレンテレフタレートを主成分とするとは、ポリエステルの構成単位の90mol%以上がエチレンテレフタレートであることを意味する。ポリエステルの構成単位中のエチレンテレフタレートの含有量は、より好ましくは92mol%以上であり、最も好ましくは100mol%である。エチレンテレフタレート単位が90mol%以上であると、耐熱性が要求される用途に適したものとなる。

[0023] ポリエチレンテレフタレートの酸成分としてのテレフタル酸は、機械的強度、耐熱性、耐食性等の特性確保のため必須である。また、テレフタル酸をイソフタル酸と共重合させることにより、加工性等が向上する。すなわち、イソフタル酸成分をテレフタル酸成分に対し2～10mol%共重合させることにより、深絞り成形性が向上するため、高加工用途では好適である。

[0024] さらに、上記特性を損ねない範囲において、他のジカルボン酸成分及びグリコール成分の一方又は両方を共重合してもよい。ジカルボン酸成分としては、例えば、ジフェニルカルボン酸、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、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸等のオキシカルボン酸等を挙げることができる。また、他のグリコール成分としては、例えば、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式グリコール、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、ポリエチレングリコール等が挙げられる。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。また、本発明の効果を阻害しない限りにおいて、トリメリット酸、トリメシン酸、トリメチロールプロパン等の多官能化合物を共重合してもよい。

[0025] また、第1樹脂被覆層の原料となる樹脂材料は、その製法によって限定されることはない。例えば、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させて共重合ポリエステルとする方法を利用して、樹脂材料を形成できる。また、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を利用して、樹脂材料を形成できる。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、蛍光増白剤の添加が有効である。

[0026] 第1樹脂被覆層は、二軸延伸フィルムからなる樹脂被覆層である。ここで、二軸延伸フィルムを用いるのは、ポリエステル分子をフィルム面内で等方的に配向させることにより、製缶性を向上させることができるためである。また、二軸延伸フィルムは、フィルムの生産性、フィルムの膜厚均一性の点でも有利である。

[0027] 第1樹脂被覆層は、レーザー偏光面が第1樹脂被覆層の厚み方向に対して垂直となるように測定方向を設定して行うラマン分光分析による、1725

$\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のC=Oピーク強度の $1615 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のC=Cピーク強度に対する比であるピーク強度比 $I_{1725}/I_{1615}$ （以下、ピーク強度比 $I_{1725}/I_{1615}$ ともいう）が0.50以上0.65以下であることが重要である。

[0028] すなわち、第1樹脂被覆層のピーク強度比 $I_{1725}/I_{1615}$ が0.50以上0.65以下であることにより、本発明の目的である密着性、被覆性、及びレトルト処理後の耐衝撃性の確保が可能となる。以下、その理由について述べる。

[0029] 上記のピーク強度比 $I_{1725}/I_{1615}$ は、PET分子鎖の配向状態の指標である。このピーク強度比 $I_{1725}/I_{1615}$ が0.50より小さいと、非晶量が増えて分子鎖間の相互作用が小さくなるため、耐衝撃性が悪化する。したがって、ピーク強度比 $I_{1725}/I_{1615}$ は0.50以上とし、0.53以上が好ましい。一方、ピーク強度比 $I_{1725}/I_{1615}$ が0.65を超えると、非晶量が減少して第1樹脂被覆層の柔軟性が低下しクラックが生じる可能性があり、加工後の被覆性（金属板の露出抑制能）が悪化する。したがって、ピーク強度比 $I_{1725}/I_{1615}$ は0.65以下とし、0.63以下が好ましい。

[0030] さらに、樹脂被覆金属板に $130^\circ\text{C} \times 90$ 分のレトルト処理を施した後の第1樹脂被覆層は、レトルト処理後の上述したピーク強度比 $I_{1725}/I_{1615}$ （以下、レトルト処理後ピーク強度比 $I_{1725}/I_{1615}$ ともいう）が、0.55以上0.75以下であることも重要である。なお、レトルト処理の条件は、レトルト殺菌炉内の雰囲気温度を $130^\circ\text{C}$ とし、 $130^\circ\text{C}$ で保持した時間を90分とする。

[0031] すなわち、第1樹脂被覆層は、レトルト処理により加熱されて結晶化する。そのため、PET分子鎖の配向状態の指標であるピーク強度比 $I_{1725}/I_{1615}$ もレトルト処理により変化する。レトルト処理後ピーク強度比 $I_{1725}/I_{1615}$ が0.55より小さいと非晶量が多くなり、分子鎖間の相互作用が小さくなるため、耐衝撃性が低下する。したがって、レトルト処理後ピーク強度比 $I_{1725}/I_{1615}$ は0.55以上とし、0.58以上が好ましい。一方、レトルト処理後ピーク強度比 $I_{1725}/I_{1615}$ が0.75を超えると、非晶量

が減少して脆化するため、密着性及び被覆性が得られない。したがって、レトルト処理後ピーク強度比  $I_{1725}/I_{1615}$  は 0.75 以下とし、0.72 以下が好ましい。

[0032] ピーク強度比  $I_{1725}/I_{1615}$  及びレトルト処理後ピーク強度比  $I_{1725}/I_{1615}$  は、以下の方法で測定することができる。株式会社堀場製作所製ラマン分光分析装置 LabRAM HR を用いて、励起光源：半導体レーザー ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ )、顕微鏡倍率： $\times 100$ 、アパーチャ： $25 \mu\text{m}\phi$  として測定を行う。レーザー偏光面が、樹脂被覆層の厚み方向に対して垂直になる方向を測定方向として、 $1725 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  の  $\text{C}=\text{O}$  ピーク強度の  $1615 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$  の  $\text{C}=\text{C}$  ピーク強度に対する比であるピーク強度比  $I_{1725}/I_{1615}$  を求める。ここで、金属板と樹脂被覆層の境界を起点 ( $0 \mu\text{m}$ ) とし、起点から樹脂被覆層の厚み方向に沿って  $1 \mu\text{m}$  毎に樹脂被覆層のライン分析を行う。各測定によって得られたピーク強度比  $I_{1725}/I_{1615}$  のうち最も小さい値をピーク強度比  $I_{1725}/I_{1615}$  の最小値とし、当該ピーク強度比のうち最も大きい値をピーク強度比  $I_{1725}/I_{1615}$  の最大値とする。また、樹脂被覆金属板に  $130^\circ\text{C} \times 90$  分のレトルト処理を施した後に、同様の方法でレトルト処理後ピーク強度比  $I_{1725}/I_{1615}$  を求める。なお、前述したレトルト処理前後のピーク強度比  $I_{1725}/I_{1615}$  の上限及び下限については、測定結果の最小値が下限以上であり、測定結果の最大値が上限以下であることとする。

[0033] また、第1樹脂被覆層は、複層構造として、層ごとに機能をもたせてもよい。例えば、最表層（上層）及び下層の2層構造や、最表層（上層）、中間層（主層）、及び最下層（下層）の少なくとも3層からなる構造を有していてもよい。好ましくは、3層以下である。複層構造として各層に機能をもたせる例としては、最表層にワックスを含有させて第1樹脂被覆層全体としてのワックス量を少なく抑え、効果的にワックスによる加工性を制御することが挙げられる。また、複層構造で中間層に顔料を多めに添加することにより、加工性等を確保しつつ、第1樹脂被覆層全体としての色調を制御すること

も考えられる。このような場合、最表層及び最下層の膜厚は、 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $1.5\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。一方、最表層及び最下層の膜厚は、 $5.0\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $4.0\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。また、中間層の膜厚は、 $6\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $8\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。一方、中間層の膜厚は、 $30\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $25\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $20\ \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。層としての白色度と加工性を両立させるためには、最表層及び最下層は、 $0\%$ 以上 $2\%$ 以下の二酸化チタンを含有し、中間層は、 $10\%$ 以上 $30\%$ 以下の二酸化チタンを含有するとよい。

[0034] 第1樹脂被覆層は、ワックス化合物を $0.1\sim 2.0$ 質量%含有するワックス含有層を有するものとする。第1樹脂被覆層が単層である場合は、第1樹脂被覆層のワックス化合物の含有量を $0.1\sim 2.0$ 質量%とする。特に、一方の面を例えば容器成形加工後に内面とする場合に、第1樹脂被覆層が少なくとも最表層と下層とを含む複層構造を有し、内容物と接する最表層をワックス含有層とすることが好ましい。この時、最表層の全量に対して、ワックス化合物を $0.1\sim 2.0$ 質量%含有させることが好ましい。ワックス化合物を添加する目的は、容器内面側になる第1樹脂被覆層の表面自由エネルギーを低下させることにあり、ワックス化合物を添加することにより第1樹脂被覆層に内容物が付着し難くなり、内容物取り出し性が向上する。ワックス化合物の添加量を $0.10$ 質量%以上に限定した理由は、 $0.10$ 質量%未満になると、上記効果が乏しくなり、内容物の取り出し性が劣るためである。また、 $2.0$ 質量%以下に限定した理由は、 $2.0$ 質量%を超えると、第1樹脂被覆層が有する複層間の密着性が劣化する可能性が高く、また、第1樹脂被覆層の成膜そのものが困難となり、生産性が劣化してしまうためである。

[0035] 添加するワックス化合物の成分としては、有機滑剤又は無機滑剤が使用可能であるが、中でも植物蠟の一つであって天然ワックスであるカルナウバワ

ックスが好適である。カルナウバワックスを含有するポリエステル樹脂は、ポリエステルに所定量のワックスを配合した後、通常の製造法により製造できる。なお、樹脂被覆層のワックス含有量は、ポリエステル樹脂へのワックスの添加量と同じ値になる。

[0036] さらに、第1樹脂被覆層は、その固有粘度（ $IV$ ）が、 $0.50\text{ dl/g}$ 以上であることが好ましく、 $0.52\text{ dl/g}$ 以上がより好ましく、 $0.55\text{ dl/g}$ 以上がさらに好ましい。一方、第1樹脂被覆層は、その固有粘度（ $IV$ ）が、 $0.90\text{ dl/g}$ 以下であることが好ましく、 $0.80\text{ dl/g}$ 以下がより好ましく、 $0.75\text{ dl/g}$ 以下がさらに好ましい。第1樹脂被覆層の固有粘度が $0.50\text{ dl/g}$ 以上であれば、第1樹脂被覆層の分子量が高く、十分な機械的強度が確保できる。一方、第1樹脂被覆層の固有粘度が $0.90\text{ dl/g}$ 以下であれば、優れた成膜性が得られる。なお、第1樹脂被覆層の固有粘度（ $IV$ ）は、重合条件（重合触媒量、重合温度、重合時間等）の制御や溶融重合の後にさらに窒素等の不活性雰囲気下や真空下での固相重合法等によって調整できる。

[0037] また、金属板の表裏面のいずれか他方の面には、ポリエステル樹脂を含む第2樹脂被覆層を有することが好ましい。特に、他方の面における第2樹脂被覆層は、少なくとも最表層と下層とを含む複層構造を有することが好ましい。そして、この第2樹脂被覆層の最表層を除く層に、着色顔料として二酸化チタン及びジスアゾ系有機顔料のいずれか一方又は両方を含有することが好ましい。

[0038] なお、第2樹脂被覆層においても複層数は特に限定されないが、最表層（上層）及び下層の2層構造や、最表層（上層）、中間層（主層）、及び最下層（下層）の少なくとも3層からなる構造を有していてもよい。好ましくは、3層以下である。3層以下とすることによって、製膜コストを抑えることができる。

[0039] 第2樹脂被覆層においても、最表層及び最下層の膜厚は、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上がさらに好ま

しい。一方、最表層及び最下層の膜厚は、 $5.0\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $4.0\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $3.0\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。また、中間層の膜厚は、 $6\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $8\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。一方、中間層の膜厚は、 $30\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $25\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

[0040] 例えば、他方の面を容器成形後に外面とする場合、第2樹脂被覆層は、成形後や印刷処理時の意匠性を高めるため、金色や白色であることが求められる場合がある。光輝性のある金色の発色を与えるために、着色顔料としてジスアゾ系有機顔料を含有することが好ましい。ジスアゾ系有機顔料は、黄色を呈するが、透明性を有するため、金属板の光沢を利用して、効率よく金色の光輝色を得ることを可能とする。

[0041] 一般的に、透明度の高い着色を施す方法として油溶性染料を用いる方法が知られている。しかしながら、これらの欠点の一つとして移行性（着色された樹脂からの色材の溶出）が挙げられる。これは、油溶性染料が被着色樹脂中に溶解しているため、レトルト殺菌処理のような熱履歴を受けると、樹脂被覆層表面へ浮き出す現象（ブリーディング）である。しかし、ジスアゾ系有機顔料は、一般的に粒子として樹脂中に存在するため、移行性を大幅に抑制することができる。

[0042] 黄色顔料としては、ジスアゾ系有機顔料の適用が好ましく、中でもC.I. Pigment Yellow180の使用が特に好適である。これはFDA（Food and Drug Administration：アメリカ食品医薬品局）登録済みの顔料であり、安全性に優れることと、優れた色調を得ることができるためである。添加量としては、顔料を添加した層の全量に対して、 $0.1$ 質量%以上 $20.0$ 質量%以下が好ましい。 $0.1$ 質量%未満であると、発色が乏しく、好ましい色調が得られない。逆に、 $20.0$ 質量%超となると、樹脂の透明性が乏しくなり、光輝色に欠けた色調となる可能性がある。顔料の粒子径としては、 $1\mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。 $1\mu\text{m}$ 以上であるとポリエステル樹脂の透明性が失われる可能性があるため、好ましくない。また、分散剤として、ステアリン

酸マグネシウムなどの高級脂肪酸金属塩を用いことができる。分散剤を用いると、より均一かつ透明性の高い色調を得ることができる。なお、樹脂被覆層の顔料含有量は、ポリエステル樹脂への顔料の添加量と同じ値になる。

[0043] 黄色顔料以外でも、白色顔料を添加することで、下地の金属光沢を隠蔽するとともに、印刷面を鮮映化することができ、良好な外観を得ることができる。添加する顔料としては、容器成形後に優れた意匠性を発揮できることが必要であり、かかる観点から、二酸化チタンの使用が好適である。着色力が強く、展延性にも富むため、容器成形後も良好な意匠性を確保できるので好適である。添加量としては、顔料を添加した層の全量に対して、10.0質量%以上30.0質量%以下が好ましい。10.0質量%未満であると、発色が乏しく、好ましい色調が得られない。逆に、30.0質量%超となると、樹脂被覆層の柔軟性が損なわれ、容器成形に追従できなくなる場合がある。

[0044] 以上の樹脂被覆金属板を容器として用いる場合は、上記の一方の面が容器の内面側に、かつ他方の面が容器の外側になるように成形を行って使用に供すればよい。

[0045] [製造方法]

次に、本発明の一実施形態に係る樹脂被覆金属板の製造方法について説明する。樹脂被覆金属板の製造方法は、金属板に二軸延伸フィルムをラミネートして、第1樹脂被覆層を得る工程と、ラミネートの完了時点から2秒以内に冷却を開始し、第1樹脂被覆層の表面温度が $(T_g - 20)^\circ\text{C}$ 以上 $T_g^\circ\text{C}$ 以下となるまで冷却を行う工程と、を有する。まず、金属板にラミネートする二軸延伸フィルムを得る方法について、二軸延伸フィルムが複層構造を有する例を説明する。以下、製造方法の一例を示す。

[0046] 複層構造の各層の素材となる、各ポリエステル樹脂を必要に応じて乾燥した後、公知の溶融積層押出機に供給する。該押出機に設置したスリット状のダイからポリエステル樹脂をシート状に共押出しをして、静電印加等の方式によりキャストイングドラムに密着させ冷却固化し未延伸シートを得る。こ

の未延伸シートをフィルムの長手方向及び幅方向に延伸することにより二軸延伸フィルムを得る。延伸倍率は目的とするフィルムの配向度、強度、弾性率等に応じて任意に設定することができる。延伸方法は、フィルムの品質の点でテンター方式によるものが好ましく、長手方向に延伸した後、幅方向に延伸する逐次二軸延伸方式及び、長手方向、幅方向をほぼ同時に延伸する同時二軸延伸方式のいずれかが好ましい。

[0047] 次に、二軸延伸フィルムを金属板に被覆して樹脂被覆金属板を製造する方法について説明する。本発明では、金属板を二軸延伸フィルムの融点を超える温度まで加熱し、圧着ロール（以下、ラミネートロールと称す）を用いてフィルムをその片面又は両面に接触させ熱融着させる方法（以下、ラミネートと称す）を用いることができる。

[0048] ラミネート条件については、本発明に規定する樹脂被覆層が得られるように適宜設定される。まず、ポリエステル樹脂の融点を  $T_m$  (°C) として、ラミネート開始時の金属板の表面温度は  $T_m$  °C 以上とする必要がある。具体的には、金属板の表面温度を  $T_m$  °C 以上 ( $T_m + 40$ ) °C 以下に制御する必要がある。金属板の表面温度を  $T_m$  °C 以上とすることで、二軸延伸フィルムが溶融し金属板表面上を濡らすことにより、金属板との良好な密着性を確保することができる。一方、金属板の表面温度が ( $T_m + 40$ ) °C 超えとなると、二軸延伸フィルムの溶融が過度となり、ラミネートロールに二軸延伸フィルムが付着する懸念がある。また、第1樹脂被覆層の結晶構造（ピーク強度比）を、本発明の規定範囲内に制御することが困難となる。金属板の表面温度は、( $T_m + 25$ ) °C 以下が好ましく、( $T_m + 15$ ) °C 以下がより好ましい。なお、二軸延伸フィルムが複層である場合、二軸延伸フィルム全体の融点を  $T_m$  (°C) とする。

[0049] さらに、樹脂層の結晶構造（ピーク強度比）を適正な状態に制御するために、ラミネートロールの表面温度についても調整する必要がある。具体的には、ポリエステル樹脂のガラス転移点を  $T_g$  (°C) として、ラミネートロールの表面温度を  $T_g$  °C 以上 ( $T_g + 80$ ) °C 以下に制御する必要がある。ラ

ミネートロールの表面温度を  $T_g$  °C 以上とすることで、二軸延伸フィルムが溶融し金属板表面上を濡らすことにより、金属板との良好な密着性を確保することができる。一方、ラミネートロールの表面温度が  $(T_g + 80)$  °C 超えである場合、二軸延伸フィルムの溶融が過度となり、ラミネートロールに二軸延伸フィルムが付着する懸念がある。また、第1樹脂被覆層の結晶構造（ピーク強度比）を、本発明の規定範囲内に制御することが困難となる。ラミネートロールの表面温度は、 $(T_g + 40)$  °C 以下が好ましく、 $(T_g + 20)$  °C 以下がより好ましい。なお、二軸延伸フィルムが複層である場合、二軸延伸フィルム全体のガラス転移点を  $T_g$  (°C) とする。

[0050] なお、ガラス転移点  $T_g$  (°C) 及び融点  $T_m$  (°C) は、以下の条件で二軸延伸フィルム又は樹脂被覆金属板の樹脂被覆層を熱分析することにより測定できる。

測定装置：株式会社TAインスツルメント製DSC Q100

測定温度範囲：−50°C〜290°C

昇温速度：10°C/min

雰囲気：窒素雰囲気、流量50mL/min

[0051] さらに、二軸延伸フィルムとラミネートロールとの接触時間の調整も重要なファクターである。接触時間は、10ミリ秒以上30ミリ秒以下に制御する必要がある。二軸延伸フィルムとラミネートロールとの接触時間を上記の範囲に調整することで、本発明の規定する樹脂の結晶構造を実現することができる。

[0052] なお、金属板に樹脂層のラミネートを行う前に、二軸延伸フィルムについては加熱を行うことが好ましい。二軸延伸フィルムを加熱して予め軟化させておくことで、ラミネート時における、二軸延伸フィルム断面内の温度分布をより均一なものとすることができる。これにより、第1樹脂被覆層の結晶構造も、金属板との界面から表層に到るまでの構造変化が緩やかなものとなって、より均質な性能を発揮することができる。具体的には、ラミネート前の二軸延伸フィルムの温度を、 $T_g$  °C 以上  $(T_g + 30)$  °C 以下に調整する

ことが好ましい。

[0053] 上記のラミネート終了後は、すみやかに冷却（クエンチ）を行い、樹脂層の結晶構造を固定する必要がある。冷却開始時間は、ラミネート完了時点から2秒以内に制限する必要がある、好ましくは、1秒以内である。一方、冷却開始時間は概ね0.5秒以上となる。冷却は、第1樹脂被覆層の表面温度が $(T_g - 20)^\circ\text{C}$ 以上 $T_g^\circ\text{C}$ 以下となるまで冷却を行う。すなわち、冷却停止温度を $(T_g - 20)^\circ\text{C}$ 以上 $T_g^\circ\text{C}$ 以下とする。具体的には、ラミネート直後の樹脂被覆金属板に水冷却を施し、その際の水温を $(T_g - 20)^\circ\text{C}$ 以上 $T_g^\circ\text{C}$ 以下に制御し、第1樹脂被覆層の表面温度が当該温度域に到達するまで冷却すればよい。ここで、水冷却とは、樹脂被覆金属板に水を接触させて冷却することを指し、ミスト式、スプレー式、水槽への投入などが挙げられる。

[0054] 第2樹脂被覆層についても、上述した第1樹脂被覆層と同様の方法により得ることができる。これにより、一方の面に第1樹脂被覆層、他方の面に第2樹脂被覆層が形成された樹脂被覆金属板を製造することができる。

[0055] なお、本明細書に記載されていない工程及び条件については、定法を使用することができる。

## 実施例

[0056] 以下、本発明の実施例について説明する。

### （金属板の製造方法）

冷間圧延、焼鈍、調質圧延を施した厚さ0.22mm及び幅977mmからなる鋼板を用い、脱脂、酸洗後、クロムめっきを行い、クロムめっき鋼板（TFS）を製造した。クロムめっきは、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ を含むめっき浴中で電解めっきを行い、中間リンス後、 $\text{CrO}_3$ 、 $\text{F}^-$ を含む化成処理液中で化成処理を行った。化成処理の際、電解条件（電流密度・電気量等）を調整して金属クロム付着量及びクロム水酸化物付着量を、Cr換算でそれぞれ120mg/m<sup>2</sup>及び15mg/m<sup>2</sup>とした。

[0057] （樹脂被覆用フィルムの製造方法）

表 1-1 に示す樹脂組成のポリエステル樹脂を用意し、表 1-1 に示す量のワックスを添加し、常法に従い乾燥・溶融させ、Tダイより共押出した後、冷却ドラム上で冷却固化させ、未延伸フィルムを得た。得られた未延伸フィルムを二軸延伸・熱固定して、二軸延伸フィルムを得た。なお、比較例 3 の容器内面側用の樹脂においては、ワックスは添加しなかった。

[0058] 得られた二軸延伸フィルムについて、上述した方法で熱分析を行い、ガラス転移点  $T_g$  (°C) 及び融点  $T_m$  (°C) を調べた。結果を表 1-1 に示す。

[0059] 表 1-2 に示す樹脂組成のポリエステル樹脂を用意し、表 1-2 に示す量の着色顔料を添加し、上述した方法により二軸延伸フィルムを得た。得られた二軸延伸フィルムの融点を表 1-2 に示す。

[0060]

[表1-1]

| 区分    | 第1樹脂被覆層(容器内面側用) |            |                 |                  |           |            |                  |           |            |        |     |              |
|-------|-----------------|------------|-----------------|------------------|-----------|------------|------------------|-----------|------------|--------|-----|--------------|
|       | 樹脂被覆層全体         |            |                 | 最表層              |           |            | 下層               |           |            | ワックス   |     |              |
|       | 構造              | 厚み<br>[μm] | ガラス転移点Tg<br>[℃] | 樹脂組成<br>[mol%]   | 融点<br>[℃] | 厚み<br>[μm] | 樹脂組成<br>[mol%]   | 融点<br>[℃] | 厚み<br>[μm] | 種類     | 添加層 | 添加量<br>[質量%] |
|       |                 |            |                 |                  |           |            |                  |           |            |        |     |              |
| 発明例1  | 単層              | 15.0       | 78              | —                | —         | —          | PET 100          | 255       | 15.0       | ステアリン酸 | 下層  | 0.9          |
| 発明例2  | 単層              | 15.0       | 78              | —                | —         | —          | PET 100          | 255       | 15.0       | ステアリン酸 | 下層  | 0.9          |
| 発明例3  | 二層              | 15.0       | 78              | PET 100          | 255       | 2.5        | PET 100          | 255       | 12.5       | ステアリン酸 | 最表層 | 0.9          |
| 発明例4  | 二層              | 15.0       | 78              | PET 100          | 255       | 2.5        | PET 100          | 255       | 12.5       | ステアリン酸 | 最表層 | 0.9          |
| 発明例5  | 二層              | 15.0       | 78              | PET 100          | 255       | 2.5        | PET 100          | 255       | 12.5       | カルナウバ  | 最表層 | 0.1          |
| 発明例6  | 二層              | 15.0       | 78              | PET 100          | 255       | 2.5        | PET 100          | 255       | 12.5       | カルナウバ  | 最表層 | 2.0          |
| 発明例7  | 二層              | 15.0       | 78              | PET 100          | 255       | 2.5        | PET 100          | 255       | 12.5       | カルナウバ  | 最表層 | 0.9          |
| 発明例8  | 二層              | 15.0       | 78              | PET 100          | 255       | 2.5        | PET 100          | 255       | 12.5       | カルナウバ  | 最表層 | 0.9          |
| 発明例9  | 二層              | 15.0       | 78              | PET 100          | 255       | 2.5        | PET 100          | 255       | 12.5       | カルナウバ  | 最表層 | 0.9          |
| 発明例10 | 二層              | 15.0       | 78              | PET 100          | 255       | 1.0        | PET 100          | 255       | 14.0       | カルナウバ  | 最表層 | 0.9          |
| 発明例11 | 二層              | 15.0       | 78              | PET 100          | 255       | 5.0        | PET 100          | 255       | 10.0       | カルナウバ  | 最表層 | 0.9          |
| 発明例12 | 二層              | 15.0       | 78              | PET 100          | 255       | 2.5        | PET 100          | 255       | 12.5       | カルナウバ  | 最表層 | 0.9          |
| 発明例13 | 二層              | 15.0       | 78              | PET 100          | 255       | 2.5        | PET 100          | 255       | 12.5       | カルナウバ  | 最表層 | 0.9          |
| 発明例14 | 二層              | 16.0       | 74              | PET 90<br>PEI 10 | 230       | 2.0        | PET 90<br>PEI 10 | 230       | 14.0       | カルナウバ  | 最表層 | 0.9          |
| 発明例15 | 二層              | 16.0       | 75              | PET 95<br>PEI 5  | 240       | 2.0        | PET 95<br>PEI 5  | 240       | 14.0       | カルナウバ  | 最表層 | 0.9          |
| 比較例1  | 二層              | 15.0       | 78              | PET 100          | 255       | 2.5        | PET 100          | 255       | 12.5       | カルナウバ  | 最表層 | 0.9          |
| 比較例2  | 二層              | 15.0       | 78              | PET 100          | 255       | 2.5        | PET 100          | 255       | 12.5       | カルナウバ  | 最表層 | 0.9          |
| 比較例3  | 二層              | 15.0       | 78              | PET 100          | 255       | 2.5        | PET 100          | 255       | 12.5       | —      | —   | 0.0          |
| 比較例4  | 二層              | 15.0       | 78              | PET 100          | 255       | 2.5        | PET 100          | 255       | 12.5       | ステアリン酸 | 最表層 | 0.9          |
| 比較例5  | 二層              | 15.0       | 78              | PET 100          | 255       | 2.5        | PET 100          | 255       | 12.5       | ステアリン酸 | 最表層 | 0.9          |
| 比較例6  | 二層              | 15.0       | 78              | PET 100          | 255       | 2.5        | PET 100          | 255       | 12.5       | ステアリン酸 | 最表層 | 0.9          |
| 比較例7  | 二層              | 15.0       | 78              | PET 100          | 255       | 2.5        | PET 100          | 255       | 12.5       | ステアリン酸 | 最表層 | 0.9          |
| 比較例8  | 二層              | 15.0       | 78              | PET 100          | 255       | 2.5        | PET 100          | 255       | 12.5       | ステアリン酸 | 最表層 | 0.9          |
| 比較例9  | 二層              | 15.0       | 78              | PET 100          | 255       | 2.5        | PET 100          | 255       | 12.5       | ステアリン酸 | 最表層 | 0.9          |
| 比較例10 | 二層              | 15.0       | 78              | PET 100          | 255       | 2.5        | PET 100          | 255       | 12.5       | ステアリン酸 | 最表層 | 0.9          |

表1-1

[表1-2]

| 区分    | 第2樹脂被覆層(容器外面側用) |            |                  |           |            |                  |           |            |                  |           |            |                        |     |              |
|-------|-----------------|------------|------------------|-----------|------------|------------------|-----------|------------|------------------|-----------|------------|------------------------|-----|--------------|
|       | 樹脂被覆層           |            | 最表層              |           |            | 中間層              |           |            | 下層               |           | 着色顔料       |                        |     |              |
|       | 構造              | 厚み<br>[μm] | 樹脂組成<br>[mol%]   | 融点<br>[℃] | 厚み<br>[μm] | 樹脂組成<br>[mol%]   | 融点<br>[℃] | 厚み<br>[μm] | 樹脂組成<br>[mol%]   | 融点<br>[℃] | 厚み<br>[μm] | 種類                     | 添加層 | 添加量<br>[質量%] |
|       |                 |            |                  |           |            |                  |           |            |                  |           |            |                        |     |              |
| 発明例1  | 単層              | 12.0       | —                | —         | —          | PET 100          | 255       | 12         | —                | —         | —          | C.I. Pigment Yellow180 | 中間層 | 2.0          |
| 発明例2  | 単層              | 12.0       | —                | —         | —          | PET 100          | 255       | 12         | —                | —         | —          | C.I. Pigment Yellow180 | 中間層 | 2.0          |
| 発明例3  | 単層              | 12.0       | —                | —         | —          | PET 100          | 255       | 12         | —                | —         | —          | C.I. Pigment Yellow180 | 中間層 | 2.0          |
| 発明例4  | 単層              | 12.0       | —                | —         | —          | PET 100          | 255       | 12         | —                | —         | —          | C.I. Pigment Yellow180 | 中間層 | 2.0          |
| 発明例5  | 単層              | 12.0       | —                | —         | —          | PET 100          | 255       | 12         | —                | —         | —          | C.I. Pigment Yellow180 | 中間層 | 2.0          |
| 発明例6  | 単層              | 12.0       | —                | —         | —          | PET 100          | 255       | 12         | —                | —         | —          | C.I. Pigment Yellow180 | 中間層 | 2.0          |
| 発明例7  | 二層              | 12.0       | PET 100          | 255       | 2          | PET 100          | 255       | 10         | —                | —         | —          | C.I. Pigment Yellow180 | 中間層 | 2.0          |
| 発明例8  | 二層              | 12.0       | PET 100          | 255       | 2          | PET 100          | 255       | 10         | —                | —         | —          | C.I. Pigment Yellow180 | 中間層 | 2.0          |
| 発明例9  | 二層              | 12.0       | PET 100          | 255       | 2          | PET 100          | 255       | 10         | —                | —         | —          | C.I. Pigment Yellow180 | 中間層 | 0.1          |
| 発明例10 | 二層              | 12.0       | PET 100          | 255       | 2          | PET 100          | 255       | 10         | —                | —         | —          | C.I. Pigment Yellow180 | 中間層 | 5.0          |
| 発明例11 | 二層              | 12.0       | PET 100          | 255       | 2          | PET 100          | 255       | 10         | —                | —         | —          | C.I. Pigment Yellow180 | 中間層 | 5.0          |
| 発明例12 | 二層              | 12.0       | PET 100          | 255       | 2          | PET 100          | 255       | 10         | —                | —         | —          | C.I. Pigment Yellow180 | 中間層 | 2.0          |
| 発明例13 | 二層              | 12.0       | PET 100          | 255       | 2          | PET 100          | 255       | 10         | —                | —         | —          | C.I. Pigment Yellow180 | 中間層 | 2.0          |
| 発明例14 | 三層              | 14.0       | PET 90<br>PEI 10 | 230       | 2          | PET 90<br>PEI 10 | 230       | 10         | PET 90<br>PEI 10 | 230       | 2          | 二酸化チタン                 | 中間層 | 20.0         |
| 発明例15 | 三層              | 14.0       | PET 95<br>PEI 5  | 240       | 2          | PET 95<br>PEI 5  | 230       | 10         | PET 95<br>PEI 5  | 240       | 2          | 二酸化チタン                 | 中間層 | 20.0         |
| 比較例1  | 二層              | 12.0       | PET 100          | 255       | 2          | PET 100          | 255       | 10         | —                | —         | —          | C.I. Pigment Yellow180 | 中間層 | 2.0          |
| 比較例2  | 二層              | 12.0       | PET 100          | 255       | 2          | PET 100          | 255       | 10         | —                | —         | —          | C.I. Pigment Yellow180 | 中間層 | 2.0          |
| 比較例3  | 二層              | 12.0       | PET 100          | 255       | 2          | PET 100          | 255       | 10         | —                | —         | —          | C.I. Pigment Yellow180 | 中間層 | 2.0          |
| 比較例4  | 二層              | 12.0       | PET 100          | 255       | 2          | PET 100          | 255       | 10         | —                | —         | —          | C.I. Pigment Yellow180 | 中間層 | 2.0          |
| 比較例5  | 二層              | 12.0       | PET 100          | 255       | 2          | PET 100          | 255       | 10         | —                | —         | —          | C.I. Pigment Yellow180 | 中間層 | 2.0          |
| 比較例6  | 二層              | 12.0       | PET 100          | 255       | 2          | PET 100          | 255       | 10         | —                | —         | —          | C.I. Pigment Yellow180 | 中間層 | 2.0          |
| 比較例7  | 二層              | 12.0       | PET 100          | 255       | 2          | PET 100          | 255       | 10         | —                | —         | —          | C.I. Pigment Yellow180 | 中間層 | 2.0          |
| 比較例8  | 二層              | 12.0       | PET 100          | 255       | 2          | PET 100          | 255       | 10         | —                | —         | —          | C.I. Pigment Yellow180 | 中間層 | 2.0          |
| 比較例9  | 二層              | 12.0       | PET 100          | 255       | 2          | PET 100          | 255       | 10         | —                | —         | —          | C.I. Pigment Yellow180 | 中間層 | 2.0          |
| 比較例10 | 二層              | 12.0       | PET 100          | 255       | 2          | PET 100          | 255       | 10         | —                | —         | —          | C.I. Pigment Yellow180 | 中間層 | 2.0          |

表1-2

[0062] (樹脂被覆金属板の製造方法)

熱圧着式のラミネート装置を用い、表2に示す条件に従って、前記クロムめっき鋼板に二軸延伸フィルムのラミネートを行い、その後冷却した。すなわち、クロムめっき鋼板の表裏面の一方の面に、容器内面側用の二軸延伸フィルムをラミネートして第1樹脂被覆層とし、クロムめっき鋼板の表裏面の他方の面に、容器外面側用の二軸延伸フィルムをラミネートして第2樹脂被覆層とした。

[0063] ラミネートロールは、内部水冷式であり、ロール内に冷却水を循環させることで、フィルム接着中の温度制御を図った。ラミネート前の二軸延伸フィルムの温度は、二軸延伸フィルムのガラス転移点を $T_g$  (°C)として、 $T_g$  °C以上 ( $T_g + 30$ ) °C以下とし、二軸延伸フィルム断面内の温度分布の均一化を図った。その後、金属帯冷却装置にて水冷を行い、樹脂被覆金属板を製造した。

[0064] (樹脂被覆金属板の評価)

以上より得られた樹脂被覆金属板に対して、以下に示す方法で特性を評価した。また、第1樹脂被覆層に対して、上述した方法でレトルト処理前後でのピーク強度比  $I_{1725}/I_{1615}$  を求めた。表2に評価結果を示す。

[0065] [密着性]

樹脂被覆金属板から、長手方向に120mm及び幅方向に30mmのサイズで試験片を切り出し、切り出した試験片の缶内面側（一方の面）の長辺側端部から第1樹脂被覆層を一部剥離した。剥離した第1樹脂被覆層を、第1樹脂被覆層が剥離されたクロムめっき鋼板とは反対方向（角度：180°）に開き、引張試験機で引張速度30mm/minでピール試験を行い、幅15mmあたりの密着力を評価した。なお、評価対象は、缶内面側のフィルムである。この密着力が5N/15mm以上であれば、絞り加工のような強加工を施してもフィルムと金属板との間の密着は保たれる。一方、密着力が5N/15mm未満になると、絞りしごき加工のような、さらに加工が強い条件によっては第1樹脂被覆層が剥離する可能性がある。

## [0066] [密着性の評価基準]

◎：8 N／15 mm以上

○：5 N／15 mm以上8 N／15 mm未満

△：2 N／15 mm以上5 N／15 mm未満

×：2 N／15 mm未満

## [0067] [被覆性]

以下の方法で、樹脂被覆金属板から缶を作製し、第1樹脂被覆層の被覆性を評価した。樹脂被覆金属板の両面にワックスを塗布した後、直径165 mmの円板を打抜き、絞り比1.50で浅絞り缶を得た。次いで、この浅絞り缶に対し、絞り比1.80及び2.00で再絞り加工を行った。得られた缶の内面側の上端部の第1樹脂被覆層を一部削って、金属板（クロムめっき鋼板）の表面を露出させた。その後、缶の開口部から10 mm下の位置における金属板の長手方向（MD）と幅方向（TD）に対して、電解液（1質量%のNaCl水溶液）を含んだ直径約8 mmのスポンジを置いた。このスポンジに白金電極を接触させて陰極とし、缶体の上端部（金属板露出部）を陽極とした。続いて、白金電極と缶体に6.2 Vの電圧を印荷し、4秒後の電流値を測定した。

[0068] この電流値が小さいほど、金属板の露出が少なく、第1樹脂被覆層は被覆性に優れているといえる。具体的には、電流値が0.1 mA未満であれば、金属板を第1樹脂被覆層が十分被覆しているため、サーモンや調味料など一般的な食品用の缶として用いた場合にも腐食が抑制できる。一方、電流値が0.1 mA以上になると、第1樹脂被覆層による金属板の被覆が十分でないため、サーモンや調味料など一般的な食品用の缶として用いた場合にも腐食が抑制できない懸念がある。

## [0069] [被覆性の評価基準]

◎：電流値：0.01 mA未満

○：電流値：0.01 mA以上0.1 mA未満

△：電流値：0.1 mA以上1 mA未満

×：電流値：1 mA 以上

[0070] [レトルト処理後の耐衝撃性（耐衝撃性）]

樹脂被覆金属板の両面にワックスを塗布した後、直径165 mmの円盤を打抜き、絞り比1.50で浅絞り缶を製缶した。その後、この浅絞り缶に対し、絞り比1.80及び2.00で再絞り加工を行った。この絞り缶に対して、130℃×90分のレトルト処理を行った。その後、缶胴中央部内面側に対してデント試験（圧子1/4インチ、錘1000 g、落下高さ100 mm）を行い、缶内面側のデント部の耐衝撃性を評価した。すなわち、缶上部内面側の第1樹脂被覆層を一部削って、金属板表面を露出させた。その後、缶内面のデント部に電解液（1質量%のNaCl水溶液）を含んだ直径約8 mmのスポンジを置いた。このスポンジに白金電極を接触させて陰極とし、缶体の上端部（金属板露出部）を陽極とした。続いて、白金電極と缶体に6.2 Vの電圧を印荷し、4秒後の電流値を測定した。この電流値による評価は上記した被覆性の評価基準と同じであるが、電流値が小さいほど、輸送中などに缶と異物が衝突して缶体が凹んでも表面欠陥が生じ難く、耐衝撃性に優れているといえる。具体的には、電流値が0.1 mA未満であれば、異物と衝突しても表面欠陥が生じ難い。一方、電流値が0.1 mA以上になると、異物と衝突することで表面欠陥が生じ、腐食の起点となる懸念がある。

[0071] [耐衝撃性の評価基準]

◎：電流値：0.01 mA未満

○：電流値：0.01 mA以上0.1 mA未満

△：電流値：0.1 mA以上1 mA未満

×：電流値：1 mA以上

[0072] [内容物取り出し性]

ラミネート後の樹脂被覆金属板を、絞り成形機を用いた絞り工程にて、ブランク径：100 mm、絞り比（成形前径／成形後径）：1.88で成形してカップを得た。続いて、ランチョンミート用の塩漬け肉（固形分中のたんぱく質含有率：60質量%）をカップ内に充填し、蓋を巻き締めた後、レト

ルト殺菌処理（１３０℃、９０分間）を行った。その後、蓋を取り外し、カップを逆さまにして内容物を取り出したときに、カップ内側に残存する内容物の程度を観察することにより、内容物の取り出し易さの程度を評価した。

[0073]      [取り出し性の評価基準]

◎：カップを逆さまにただけで（手で振ることなく）内容物を取り出せ、取り出し後のカップ内面を肉眼で観察した際、付着物が殆ど確認できない状態になるもの。

○：カップを逆さまにただけではカップ内側に内容物が残存するが、カップを上下に振動させる（手でカップを振るなどの動作をする）と、内容物を取り出せる。取り出し後のカップ内面を肉眼で観察した際、付着物が殆ど確認できない状態になるもの。

×：カップを上下に振動させる（手でカップを振るなどの動作をする）だけでは、内容物を取り出し難い。上下に振動させるスピードを極端に増すか、もしくはスプーンなどの器具を用いて内容物を強制的に取り出した後、カップ内面を肉眼で観察した際、付着物が明らかに確認できる状態になるもの。

[0074]

[表2]

| 区分    | ラミネート条件                     |                          |                            | 冷却条件                         |                    | ラミネートピーク強度比(第1樹脂被覆層) |      |                                      |      | 評価結果 |     |      |             |     |
|-------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------|------------------------------|--------------------|----------------------|------|--------------------------------------|------|------|-----|------|-------------|-----|
|       | ラミネート開始時<br>金属板表面温度<br>[°C] | ラミネートロール<br>表面温度<br>[°C] | ラミネートロール<br>接触時間<br>[msec] | ラミネート後<br>冷却開始までの時間<br>[sec] | 冷却停止<br>温度<br>[°C] | レトルト前                |      | レトルト後                                |      | 密着性  | 被覆性 | 耐衝撃性 | 内容物<br>取出し性 |     |
|       |                             |                          |                            |                              |                    | 最大値                  | 最小値  | I <sub>1725</sub> ／I <sub>1615</sub> | 最大値  |      |     |      |             | 最小値 |
|       |                             |                          |                            |                              |                    |                      |      |                                      |      |      |     |      |             |     |
| 発明例1  | 280                         | 110                      | 20                         | 1                            | 75                 | 0.60                 | 0.50 | 0.68                                 | 0.55 | ◎    | ◎   | ◎    | ◎           |     |
| 発明例2  | 260                         | 110                      | 20                         | 1                            | 75                 | 0.65                 | 0.58 | 0.75                                 | 0.69 | ◎    | ◎   | ◎    | ◎           |     |
| 発明例3  | 275                         | 110                      | 20                         | 1                            | 75                 | 0.61                 | 0.53 | 0.70                                 | 0.58 | ◎    | ◎   | ◎    | ◎           |     |
| 発明例4  | 275                         | 110                      | 20                         | 1                            | 75                 | 0.61                 | 0.53 | 0.70                                 | 0.58 | ◎    | ◎   | ◎    | ◎           |     |
| 発明例5  | 275                         | 110                      | 20                         | 1                            | 75                 | 0.61                 | 0.53 | 0.70                                 | 0.58 | ◎    | ◎   | ◎    | ◎           |     |
| 発明例6  | 275                         | 110                      | 20                         | 1                            | 75                 | 0.61                 | 0.53 | 0.70                                 | 0.58 | ◎    | ◎   | ◎    | ◎           |     |
| 発明例7  | 270                         | 110                      | 20                         | 1                            | 75                 | 0.63                 | 0.55 | 0.72                                 | 0.61 | ◎    | ◎   | ◎    | ◎           |     |
| 発明例8  | 270                         | 110                      | 20                         | 1                            | 75                 | 0.63                 | 0.55 | 0.72                                 | 0.61 | ◎    | ◎   | ◎    | ◎           |     |
| 発明例9  | 270                         | 110                      | 20                         | 1                            | 75                 | 0.63                 | 0.55 | 0.72                                 | 0.61 | ◎    | ◎   | ◎    | ◎           |     |
| 発明例10 | 270                         | 110                      | 20                         | 1                            | 75                 | 0.63                 | 0.55 | 0.72                                 | 0.61 | ◎    | ◎   | ◎    | ◎           |     |
| 発明例11 | 270                         | 110                      | 20                         | 1                            | 75                 | 0.63                 | 0.55 | 0.72                                 | 0.61 | ◎    | ◎   | ◎    | ◎           |     |
| 発明例12 | 270                         | 110                      | 20                         | 1                            | 65                 | 0.64                 | 0.56 | 0.74                                 | 0.70 | ◎    | ◎   | ◎    | ◎           |     |
| 発明例13 | 270                         | 110                      | 20                         | 1                            | 55                 | 0.65                 | 0.57 | 0.75                                 | 0.71 | ◎    | ◎   | ◎    | ◎           |     |
| 発明例14 | 250                         | 90                       | 20                         | 1                            | 70                 | 0.61                 | 0.52 | 0.65                                 | 0.56 | ◎    | ◎   | ◎    | ◎           |     |
| 発明例15 | 255                         | 90                       | 20                         | 1                            | 70                 | 0.63                 | 0.56 | 0.71                                 | 0.60 | ◎    | ◎   | ◎    | ◎           |     |
| 比較例1  | 290                         | 110                      | 20                         | 1                            | 80                 | 0.55                 | 0.48 | 0.61                                 | 0.54 | ◎    | ◎   | ×    | ◎           |     |
| 比較例2  | 255                         | 110                      | 20                         | 1                            | 50                 | 0.66                 | 0.60 | 0.77                                 | 0.71 | ×    | ×   | ◎    | ◎           |     |
| 比較例3  | 275                         | 110                      | 20                         | 1                            | 75                 | 0.61                 | 0.53 | 0.70                                 | 0.58 | ◎    | ◎   | ◎    | ×           |     |
| 比較例4  | 275                         | 160                      | 20                         | 1                            | 75                 | 0.48                 | 0.43 | 0.54                                 | 0.48 | ◎    | ◎   | ×    | ◎           |     |
| 比較例5  | 275                         | 60                       | 20                         | 1                            | 75                 | 0.67                 | 0.61 | 0.79                                 | 0.72 | ×    | ×   | ◎    | ◎           |     |
| 比較例6  | 275                         | 110                      | 5                          | 1                            | 75                 | 0.68                 | 0.62 | 0.79                                 | 0.73 | ×    | ×   | ◎    | ◎           |     |
| 比較例7  | 275                         | 110                      | 35                         | 1                            | 75                 | 0.57                 | 0.50 | 0.60                                 | 0.53 | ◎    | ◎   | ×    | ◎           |     |
| 比較例8  | 275                         | 110                      | 20                         | 3                            | 75                 | 0.65                 | 0.60 | 0.77                                 | 0.71 | ×    | ×   | ◎    | ◎           |     |
| 比較例9  | 250                         | 110                      | 20                         | 1                            | 44                 | 0.72                 | 0.66 | 0.83                                 | 0.77 | ×    | ×   | ◎    | ◎           |     |
| 比較例10 | 300                         | 110                      | 20                         | 1                            | 88                 | 0.45                 | 0.44 | 0.51                                 | 0.49 | ◎    | ◎   | ×    | ◎           |     |

表2

[0075] 表 2 に示すように、本発明に従う樹脂被覆金属板は、密着性、被覆性、レトルト処理後の耐衝撃性、及び内容物取り出し性に優れている。よって、本発明に従う樹脂被覆金属板は、特に容器用素材として好適の樹脂被覆金属板である。

#### 産業上の利用可能性

[0076] 本発明の容器用樹脂被覆金属板は、食品缶詰、飲料缶の缶胴、及び蓋等の容器用素材として好適に用いることができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 金属板と、前記金属板の表裏面のうち片方の面に形成された、ポリエステル樹脂を含む二軸延伸フィルムからなる第1樹脂被覆層と、を有する樹脂被覆金属板であって、
- 前記ポリエステル樹脂は、エチレンテレフタレートを90mol%以上含み、
- 前記第1樹脂被覆層は、
- レーザー偏光面が前記第1樹脂被覆層の厚み方向に対して垂直となるように測定方向を設定して行うラマン分光分析による、 $1725 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のC=Oピーク強度の $1615 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ のC=Cピーク強度に対する比であるピーク強度比 $I_{1725}/I_{1615}$ が0.50以上0.65以下であり、
- 前記樹脂被覆金属板に130℃×90分のレトルト処理を施した後の、前記ピーク強度比 $I_{1725}/I_{1615}$ が0.55以上0.75以下であり、
- ワックス化合物を0.1質量%以上2.0質量%以下含有するワックス含有層を有する、
- 樹脂被覆金属板。
- [請求項2] 前記第1樹脂被覆層は、少なくとも最表層と下層とを含む複層構造を有し、前記最表層が前記ワックス含有層である、請求項1に記載の樹脂被覆金属板。
- [請求項3] 前記金属板の表裏面のうち他方の面に形成された、ポリエステル樹脂を含む第2樹脂被覆層を有し、前記第2樹脂被覆層は、少なくとも最表層と下層とを含む複層構造を有し、前記第2樹脂被覆層の前記最表層を除く層に、着色顔料として二酸化チタン及びジスアゾ系有機顔料のいずれか一方又は両方を含有する、請求項1又は2に記載の樹脂被覆金属板。
- [請求項4] 前記ワックス化合物がカルナウバワックスである、請求項1から3

のいずれか一項に記載の樹脂被覆金属板。

[請求項5]       請求項1から4のいずれか一項に記載の樹脂被覆金属板の製造方法であって、

以下の(i)～(iii)の条件下で、前記金属板に前記二軸延伸フィルムをラミネートして、前記第1樹脂被覆層を得る工程と、

(i) 前記ポリエステル樹脂の融点を $T_m$  (°C)として、ラミネート開始時の前記金属板の表面温度が $T_m$ °C以上( $T_m + 40$ )°C以下であり、

(ii) 前記ポリエステル樹脂のガラス転移点を $T_g$  (°C)として、ラミネートロールの表面温度が $T_g$ °C以上( $T_g + 80$ )°C以下であり、

(iii) 前記二軸延伸フィルムと前記ラミネートロールとの接触時間が10ミリ秒以上30ミリ秒以下であり、

次いで、前記ラミネートの完了時点から2秒以内に冷却を開始し、前記第1樹脂被覆層の表面温度が( $T_g - 20$ )°C以上 $T_g$ °C以下となるまで冷却を行う工程と、

を有する樹脂被覆金属板の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/007442

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                      |                                                                            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br><b>B32B 15/09</b> (2006.01)i<br>FI: B32B15/09 A<br><br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                      |                                                                            |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>B32B15/09<br><br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996<br>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024<br>Registered utility model specifications of Japan 1996-2024<br>Published registered utility model applications of Japan 1994-2024<br><br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                      |                                                                            |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                      |                                                                            |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                   | Relevant to claim No.                                                      |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | WO 2022/202931 A1 (JFE STEEL CORPORATION) 29 September 2022 (2022-09-29)<br>claims, paragraphs [0031], [0035], [0047], [0052]-[0053] | 1-5                                                                        |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | WO 2015/125461 A1 (JFE STEEL CORPORATION) 27 August 2015 (2015-08-27)<br>paragraph [0080], table 5                                   | 1-5                                                                        |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | WO 2021/131765 A1 (JFE STEEL CORPORATION) 01 July 2021 (2021-07-01)<br>entire text                                                   | 1-5                                                                        |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | WO 2022/202771 A1 (JFE STEEL CORPORATION) 29 September 2022 (2022-09-29)<br>entire text                                              | 1-5                                                                        |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                      |                                                                            |
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p> |                                                                                                                                      |                                                                            |
| Date of the actual completion of the international search<br><b>12 April 2024</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                      | Date of mailing of the international search report<br><b>23 April 2024</b> |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br><b>Japan Patent Office (ISA/JP)<br/>3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915<br/>Japan</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                      | Authorized officer<br><br>Telephone No.                                    |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
Information on patent family members

International application No.  
**PCT/JP2024/007442**

| Patent document<br>cited in search report |             |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s)   |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-------------|----|--------------------------------------|---------------------------|----|--------------------------------------|
| WO                                        | 2022/202931 | A1 | 29 September 2022                    | KR 10-2023-0142770        | A  |                                      |
|                                           |             |    |                                      | CN 116981560              | A  |                                      |
| -----                                     |             |    |                                      |                           |    |                                      |
| WO                                        | 2015/125461 | A1 | 27 August 2015                       | US 2016/0355294           | A1 |                                      |
|                                           |             |    |                                      | paragraph [0173], table 5 |    |                                      |
|                                           |             |    |                                      | EP 3109042                | A1 |                                      |
|                                           |             |    |                                      | CN 106029368              | A  |                                      |
|                                           |             |    |                                      | KR 10-2016-0124196        | A  |                                      |
| -----                                     |             |    |                                      |                           |    |                                      |
| WO                                        | 2021/131765 | A1 | 01 July 2021                         | US 2023/0032654           | A1 |                                      |
|                                           |             |    |                                      | entire text               |    |                                      |
|                                           |             |    |                                      | EP 4082929                | A1 |                                      |
|                                           |             |    |                                      | CN 114845864              | A  |                                      |
| -----                                     |             |    |                                      |                           |    |                                      |
| WO                                        | 2022/202771 | A1 | 29 September 2022                    | EP 4289615                | A1 |                                      |
|                                           |             |    |                                      | KR 10-2023-0142773        | A  |                                      |
|                                           |             |    |                                      | CN 117042958              | A  |                                      |
| -----                                     |             |    |                                      |                           |    |                                      |

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

B32B 15/09(2006.01)i

FI: B32B15/09 A

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））

B32B15/09

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 - 2024年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2024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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | WO 2022/202931 A1（J F E スチール株式会社）29.09.2022（2022 - 09 - 29）<br>請求の範囲, [0031], [0035], [0047], [0052]-[0053] | 1-5            |
| Y               | WO 2015/125461 A1（J F E スチール株式会社）27.08.2015（2015 - 08 - 27）<br>[0080], [表 5]                                | 1-5            |
| A               | WO 2021/131765 A1（J F E スチール株式会社）01.07.2021（2021 - 07 - 01）<br>全文                                           | 1-5            |
| A               | WO 2022/202771 A1（J F E スチール株式会社）29.09.2022（2022 - 09 - 29）<br>全文                                           | 1-5            |

☐ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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抵触するものではなく、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

12. 04. 2024

国際調査報告の発送日

23. 04. 2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

大塚 美咲 4S 1147

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
PCT/JP2024/007442

| 引用文献  |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献        |    | 公表日 |
|-------|-------------|----|------------|--------------------|----|-----|
| WO    | 2022/202931 | A1 | 29.09.2022 | KR 10-2023-0142770 | A  |     |
|       |             |    |            | CN 116981560       | A  |     |
| ----- |             |    |            |                    |    |     |
| WO    | 2015/125461 | A1 | 27.08.2015 | US 2016/0355294    | A1 |     |
|       |             |    |            | [0173], TABLE5     |    |     |
|       |             |    |            | EP 3109042         | A1 |     |
|       |             |    |            | CN 106029368       | A  |     |
|       |             |    |            | KR 10-2016-0124196 | A  |     |
| ----- |             |    |            |                    |    |     |
| WO    | 2021/131765 | A1 | 01.07.2021 | US 2023/0032654    | A1 |     |
|       |             |    |            | 全文                 |    |     |
|       |             |    |            | EP 4082929         | A1 |     |
|       |             |    |            | CN 114845864       | A  |     |
| ----- |             |    |            |                    |    |     |
| WO    | 2022/202771 | A1 | 29.09.2022 | EP 4289615         | A1 |     |
|       |             |    |            | KR 10-2023-0142773 | A  |     |
|       |             |    |            | CN 117042958       | A  |     |
| ----- |             |    |            |                    |    |     |