(19)日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11)国際公開番号
WO2013/111814

発行日　平成27年5月11日(2015.5.11)

(43)国際公開日　平成25年8月1日(2013.8.1)

(51)Int.Cl.		FI	テーマコード（参考）
C09D 167/00	(2006.01)	ＣＯ９Ｄ 167/00	４Ｊ０３８
C09D 161/10	(2006.01)	ＣＯ９Ｄ 161/10	
C09D 7/12	(2006.01)	ＣＯ９Ｄ 7/12	

審査請求 有　予備審査請求 未請求　（全 20 頁）

出願番号	特願2013-555302(P2013-555302)
(21)国際出願番号	PCT/JP2013/051440
(22)国際出願日	平成25年1月24日(2013.1.24)
(31)優先権主張番号	特願2012-15226(P2012-15226)
(32)優先日	平成24年1月27日(2012.1.27)
(33)優先権主張国	日本国(JP)

(71)出願人　000002886
ＤＩＣ株式会社
東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号

(74)代理人　100124970
弁理士　河野　通洋

(72)発明者　伊藤　好樹
日本国東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号　ＤＩＣ株式会社　東京工場内

(72)発明者　大塚　良郁
日本国東京都板橋区坂下三丁目３５番５８号　ＤＩＣ株式会社　東京工場内

Ｆターム(参考)　4J038 DA051 DA052 DD001 DD051 DD061 DD071 DD081 HA386 JC13 KA04 MA07 NA09 PB04 PC02

最終頁に続く

(54)【発明の名称】塗料組成物、これを含有する缶用塗料、及び該缶用塗料を塗装した缶内面被覆用塗装金属材料

(57)【要約】

【課題】　特に飲料缶、食缶等の内面塗料に使用され、加工性低下の原因である塗膜の結晶化を抑えるだけでなく、内部応力の抑制、塗膜の伸びを付与することが出来る塗膜加工性に優れる塗料組成物を提供すること。

【解決手段】　ガラス転移温度（以下Ｔｇ）が０℃以上のポリエステル樹脂（Ａ）とＴｇが０℃未満のポリエステル樹脂（Ｂ）の重量比〔（Ａ）／（Ｂ）〕が９５／５～６０／４０であるポリエステル樹脂組成物１００重量部に対し、レゾール型フェノール樹脂（Ｃ）が１～１００重量部含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物、缶内面被覆用塗装金属材料。

【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ガラス転移温度（以下Ｔｇ）が０℃以上のポリエステル樹脂（Ａ）とＴｇが０℃未満のポリエステル樹脂（Ｂ）の重量比〔（Ａ）／（Ｂ）〕が９５／５～６０／４０であるポリエステル樹脂組成物１００重量部に対し、レゾール型フェノール樹脂（Ｃ）が１～１００重量部含有することを特徴とする塗料組成物。
【請求項２】
さらに、酸性硬化触媒を請求項１の樹脂組成物に対し、０．１～５．０重量部の範囲で含有する塗料組成物。
【請求項３】
ＤＳＣ（示差走査熱量測定：Differential Scanning Calorimetry）測定にて２０℃～８０℃の範囲に塗膜の経時による結晶化由来の吸熱ピークが発現しない請求項１または２に記載の塗料組成物。
【請求項４】
請求項１～３の何れか１つに記載の塗料組成物を含有する缶用塗料。
【請求項５】
金属材料表面に請求項４記載の缶用塗料の塗膜を硬化させた硬化塗膜を有する缶内面被覆用塗装金属材料。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、飲料缶、食缶等の内面用塗料に使用される塗料用樹脂組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
飲料缶、食品缶、蓋の内面には食品による金属の腐食防止（耐食性、耐硫性）、内容物の味、風味を損なわないために有機皮膜が施されている。
【０００３】
従来、内面用塗料としてはビスフェノールＡ型エポキシ樹脂を主樹脂とし、硬化剤にフェノール樹脂を用いた塗料やビニルオルガノゾル系塗料などの有機溶剤型塗料が一般的に使用されてきた。
【０００４】
近年これら塗料から排出される有機溶剤による地球環境汚染、二酸化炭素問題などから有機溶剤型塗料から水性塗料へと置き換えられつつあり、缶内面用水性塗料としてはエポキシ樹脂にアクリル樹脂を反応させたのちにアミンにより中和し水分散させたアクリル変性エポキシ樹脂系の水性塗料が缶胴、缶蓋の内面に用いられている。
【０００５】
しかしながら、最近の研究でエポキシ樹脂の原料であるビスフェノールＡがエストロゲン作用や胎児、乳幼児の脳に影響を与える可能性があるとの報告がなされておりエポキシ樹脂を用いない塗料が望まれている。
【０００６】
一方で、高分子線状ポリエステル樹脂系塗料は、下地である金属材との密着性、塗膜の風味保持性、塗膜硬度に優れるという特徴を持っている。
【０００７】
しかしながら、高分子量ポリエステル樹脂塗料を塗装して得られた塗膜は貯蔵経時でポリエステル樹脂の結晶化により加工性が劣化する傾向があり、焼付け後数日間経時した塗膜は絞り加工や蓋成型等の加工に耐えられないという問題点を抱えている。
【０００８】
従来の技術ではポリエステル樹脂を構成するモノマー成分を規定することで貯蔵経時での加工性劣化を防ぐ方法が開示されているが、この場合使用できるモノマーが制約さるため高分子化した場合には構造的な束縛が生まれる。例えば上下非対称構造を有する特定の

２価アルコールを含有させる方法や、分岐した構造を持たせることによりポリエステル樹脂の結晶化を防ぐ発明が成されているが、分岐の高いモノマーを添加することで高分子量化できず加工性の低下に繋がる（例えば、特許文献１）。

【０００９】

また、貯蔵経時での加工性の低下を回避すべく特定のモノマー（１，４－ブタンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール）を一定量以上含有させる発明がなされているが不充分であった（例えば、特許文献２）。

【００１０】

【特許文献１】特開２００２－２０１４１１

【特許文献２】特開２００４－３４６１３１

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１１】

本発明の課題は、特に飲料缶、食缶等の内面塗料に使用され、加工性低下の原因である塗膜の結晶化を抑えるだけでなく、内部応力の抑制、塗膜の伸びを付与することが出来る塗膜加工性に優れる塗料組成物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１２】

本発明者らは、主となるポリエステル樹脂の組成を規定せずに、低ガラス転移温度(Ｔｇ)のポリエステル樹脂を添加することで主となるポリエステル樹脂の高分子量化も可能であり、かつ低Ｔｇ成分を添加することで塗膜に伸びを付与することが出来、より高い加工性を付与することが可能な塗料組成物を見出し本発明に至った。

【００１３】

すなわち本発明は、Tgが０℃以上のポリエステル樹脂（Ａ）とＴｇが０℃未満のポリエステル樹脂（Ｂ）の比〔（Ａ）／（Ｂ）〕（重量比）が９５／５～６０／４０のポリエステル樹脂組成物１００重量部に対し、レゾール型フェノール樹脂（Ｃ）が１～１００重量部含有することを特徴とする塗料組成物、該塗料組成物を含有する缶用塗料、該缶用塗料の塗膜を硬化させた硬化塗膜を有する缶内面被覆用塗装金属材料を提供する。

【発明の効果】

【００１４】

本発明により、低Ｔｇポリエステル樹脂を必須とし併用することで、飲料缶内面用塗膜としての性質を損なわず従来技術よりポリエステル樹脂／フェノール樹脂系塗膜で課題であった経時による加工性の低下を克服した塗料組成物を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１５】

次に、本発明で使用する塗料組成物に関して説明する。

【００１６】

本発明の塗料組成物に用いるポリエステル樹脂（Ａ）は、加工性が良好な点から、数平均分子量が１，０００以上が好ましく、塗料化時の粘度が高くなりすぎず適切な塗装が可能なことから数平均分子量１００，０００であることが好ましく、さらに６，０００～３０，０００であることが好ましい。

また、ガラス転移温度は、０℃～１００℃であることが好ましく、より好ましくは、１０～９０℃であり、更に好ましくは３０～９０℃である。ガラス転移温度が０℃より低いポリエステル樹脂を主樹脂として使用すると水蒸気、酸素等のバリアー性が劣るために塗膜の耐食性が劣り、またブロッキング性も劣るようになる。一方、ガラス転移温度が１００℃より高いと、塗膜が硬くなり加工性が悪くなる。

【００１７】

ポリエステル樹脂（Ａ）は、多塩基酸成分と多価アルコール成分とをエステル化反応させたものであればよい。多塩基酸成分としては、例えば、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、フマル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー

酸などの１種以上の二塩基酸及び、これらの酸の低級アルキルエステル化物が主として用いられ、必要に応じて、安息香酸、クロトン酸、ｐ－ｔ－ブチル安息香酸などの一塩基酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸、無水ピロメリット酸などの３価以上の多塩基酸などが併用される。

【００１８】

多価アルコール成分としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、３－メチルペンタンジオール、１，４－ヘキサンジオール、１，６－ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノールなどの二価アルコールが主に用いられ、さらに必要に応じてグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの３価以上の多価アルコールを併用することができる。これらの多価アルコールは単独で、又は２種以上を混合して使用することが出来る。

【００１９】

市販品としては、例えば、東洋紡績（株）社製のバイロン３００、同５００、同５６０、同６００、同６３０、同６５０、同６７０、バイロンＧＫ１３０、同１４０、同１５０、同１９０、同３３０、同５９０、同６８０、同７８０、同８１０、同８９０、同２００、同２２６、同２４０、同２４５、同２７０、同２８０、同２９０、同２９６、同６６０、同８８５、バイロンＧＫ２５０、同３６０、同６４０、同８８０、ユニチカ（株）社製エリーテルＵＥ－３２２０、同３５００、同３２１０、同３２１５、同３２１６、同３６２０、同３２４０、同３２５０、同３３００、同ＵＥ－３２００、同９２００、同３２０１、同３２０３、同３３５０、同３３７０、同３３８０、同３６００、同３９８０、同３６６０、同３６９０、同９６００、同９８００、東亞合成（株）社製アロンメルトＰＥＳ－３１０、同３１８、同３３４、同３１６、同３６０などが挙げられる。

【００２０】

本発明の塗料組成物に用いるＴgが０℃未満のポリエステル樹脂（Ｂ）の含有量は、５～４０重量部であり、好ましくは１０～３０重量部の範囲であることが好適である。また、ガラス転移温度は、－５～－４０℃であることが好ましく、より好ましくは、－１０～－３０℃である。ガラス転移温度が０℃に近い場合は発明効果が小さくなる傾向にあり、－３０℃より低い場合はハンドリング性が悪くなり、またブロッキング性にも悪影響を与えるようになる。

【００２１】

本発明の塗料組成物に用いるＴｇが０℃以下のポリエステル樹脂（Ｂ）としては、市販品としては、東洋紡績（株）社製のバイロン５１６、同５５０、ＢＸ－１００１、同ＧＭ９００、同ＧＭ９２０、同ＧＭ９１３、同ＧＭ４２０、同ＧＡ１３００、同ＧＡ３２００、同ＧＡ５３００、同ＧＡ５４１０、同ＧＡ６３００、同ＧＡ６４００、東亜合成（株）社製アロンメルトＰＥＳ－１１０Ｈ、同１２０Ｈ、同１４０Ｆ、同３４０などが挙げられる。

【００２２】

レゾール型フェノール樹脂架橋剤（Ｃ）の含有量は、１～１００重量％であり、好ましくは２０～８０重量部の範囲であることが好適である。

【００２３】

本発明の塗料組成物に用いるレゾール型フェノール樹脂架橋剤（Ｃ）としては、例えば、石炭酸、ｍ－クレゾール、ｍ－エチルフェノール、３，５－キシレノール、ｍ－メトキシフェノール等の３官能のフェノール化合物もしくはｐ－クレゾール、ｏ－クレゾール、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール、ｐ－エチルフェノール、２，３－キシレノール、２，５－キシレノール、ｍ－メトキシフェノール等の、各種の２官能性のフェノールと、ホルムアルデヒドとをアルカリ触媒の存在下で合成したものである。これらのフェノール化合物は１種で又は２種以上を混合して使用することができる。又、フェノール樹脂に含有されるメチロール基の一部ないしは全部を、炭素数が１～１２なるアルコール類によってエーテル化した形のものを使用することもできる。

【００２４】
本発明の塗料組成物には、更に硬化反応を促進させる酸触媒（Ｄ）を含有する事ができる。酸触媒（Ｄ）としては、たとえば、リン酸等の無機酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸等の有機酸及びこれらをアミン等でブロックしたものを使用することができる。酸触媒（Ｄ）の含有量は０．１～５重量部であり、好ましくは０．２～３．０重量部の範囲であることが好適である。

【００２５】
本発明の塗料組成物は、特に缶用塗料に好ましく使用できる。更に、アルミニウム、錫メッキ鋼板、あるいは、前処理した金属、更には、スチールの如き、各種の金属素材への被覆用、木材やフィルムの如き他の素材や加工品への被覆剤として用いてもよい。以下、特に缶用塗料としての使用について述べる。

【００２６】
本発明の塗料組成物を用いた塗料に使用し得る溶剤としては、特に制限はないが、たとえばトルエン、キシレン、ソルベッソ＃１００、ソルベッソ＃１５０等の芳香族炭化水素系、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素系、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、ギ酸エチル、プロピオン酸ブチル等のエステル系の各種有機溶剤が挙げられる。また水混和性有機溶剤としてメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系、アセトン、メチルエチルケトン、シクロハキサノン等のケトン系、エチレングリコール（モノ，ジ）メチルエーテル、エチレングリコール（モノ，ジ）エチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、モノブチルエーテル、ジエチレングリコール（モノ，ジ）メチルエーテル、ジエチレングリコール（モノ，ジ）エチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコール（モノ，ジ）メチルエーテル、プロピレングリコール（モノ，ジ）メチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコール（モノ，ジ）メチルエーテル等のグリコールエーテル系の各種有機溶剤が挙げられる。

【００２７】
本発明の塗料組成物を使用した缶用塗料には、種々の滑剤、消泡剤、レベリング剤、滑剤、顔料等を添加することが可能である。また、硬化補助剤として、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、イソシアネート樹脂等の他の硬化剤を併用しても良く、これらは塗料の乾燥条件、焼付け条件、硬化条件により適切なものを併用することが可能である。

【００２８】
本発明の塗料組成物を使用した缶用塗料は、エアースプレー、エアレススプレーまたは静電スプレーの如き、各種のスプレー塗装、浸漬塗装、ロールコーター塗装、グラビアコーターならびに電着塗装等公知の手段により、鋼板、缶用アルミニウム板等の金属基材やＰＥＴペットフィルム等の塗料として塗装することが出来る。塗布量は、乾燥塗膜厚では、０．１～２０μｍ程度が好ましい。

【００２９】
また、本発明の樹脂組成物は、缶用塗料として使用する場合には、１００～２８０℃、１秒～３０分間なる範囲内で焼付けされることが好ましく、この範囲であると性能良好な硬化塗膜を形成することで缶内面被覆用塗装金属材料を得ることが出来る。

【実施例】

【００３０】
次に実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものでは無い。以下において、特に断りのない限りは、「部」、「％」は、すべて「重量部」、「重量％」を意味するものとする。

【００３１】
〔実施合成例１〕
酸成分として、テレフタル酸１０６部、イソフタル酸２２５部、無水トリメリット酸４

部、多価アルコール成分として２－メチル－１，３－ブタンジオール１４３部、１，４－ブタンジオール８６部、１，４－シクロヘキサンジメタノール９２部、チタンテトラブトキシド０．１３部をフラスコに仕込み、４時間かけて２２０℃まで徐々に昇温し、水を留出させエステル化を行った。所定量の水を留出させた後、３０分かけて１０ｍｍＨｇまで減圧重合行うとともに温度を２５０℃まで昇温し、更にこのまま１ｍｍＨｇ以下で５０分間後期重合を行った。減圧重合を終了させたのち、樹脂を取り出し数平均分子量２０，０００、酸価１９（ｍｇＫＯＨ／ｇ）、ガラス転移温度３０℃のポリエステル樹脂（Ａ１）を得た。この後、１００℃以下まで冷却し、シクロヘキサノン／ソルベッソ１５０＝５０／５０の混合溶液で希釈し、不揮発分４０％のポリエステル樹脂溶液（樹脂溶液－Ａ１）を得た。

【００３２】

〔ポリエステル溶液の作製〕

東洋紡績(株)社製ポリエステル樹脂ＧＫ－８８０（Ａ２、Ｔｇ：８４℃、Ｍｎ：１８０００）を２００部、ソルベッソー１５０を１５０部、シクロヘキサノン１５０部を４つ口フラスコに入れ、８０℃に加温後２時間保温し樹脂が完全に溶解したのを確認した後室温まで冷却し、ＧＫ－８８０固形分４０％の溶液を得た。（樹脂溶液－Ａ２）同様に東洋紡績(株)社製ＧＫ－３６０（Ａ３、Ｔｇ：５６℃、Ｍｎ：１６０００）の固形分４０％の溶液（樹脂溶液－Ａ３）を得た。

【００３３】

〔低Ｔｇポリエステル溶液の作製〕

東洋紡績(株)社製ポリエステル樹脂ＧＡ６４００（Ｂ１、Ｔｇ：－２０℃）を２００部、ソルベッソー１５０を１５０部、シクロヘキサノン１５０部を４つ口フラスコに入れ、８０℃に加温後２時間保温し樹脂が完全に溶解したのを確認した後室温まで冷却し、ＧＡ６４００固形分４０％の溶液を得た。（樹脂溶液－Ｂ１）
同様にＧＡ５４１０（Ｂ２、Ｔｇ：－３℃）の固形分４０％の溶液（樹脂溶液－Ｂ２）、ＢＸ－１００１（Ｂ３、Tg:－１８℃）の固形分４０％の溶液（樹脂溶液－Ｂ３）を得た。

【００３４】

〔塗料の作製〕

樹脂溶液－Ａ１（固形分　４０％）	５５．０部
樹脂溶液－Ｂ１（固形分　４０％）	６．０部
フェノール樹脂（Ｃ）ＤＩＣ製ＴＤ－２４９５　（固形分　５０％）	９．６部
シクロヘキサノン	１５．０部
ＭＩＢＫ（メチルイソブチルケトン）	１４．３部
酸触媒（Ｄ）ドデシルベンゼンスルホン酸	０．１部
合計	１００．０部

上記比率にて樹脂溶液ならびに溶剤、酸触媒を混合し実施例－１溶液を得た。

【００３５】

〔試験用塗装板の作成〕

厚さが０．２６ｍｍである５１８２材のアルミニウム板上に、乾燥塗膜の重量が７０ｍｇ／ｄｍ^{2}となるように、バーコーターを用いて、各実施例で得られた、それぞれの塗料を塗布し、オーブン通過時間が２３秒でＰＭＴが２５０℃となるオーブン条件にて焼き付けたのち、室温まで冷却して、試験用塗装板とした。

【００３６】

〔初期加工性〕

試験用塗装板を４０ｍｍ×５０ｍｍに切断し、塗膜面が外側になるように折り曲げ試験機にてＶ字に２つ折りにした試験塗板を作成し、この試験片の間に厚さ０．２６ｍｍのアルミニウム板を２枚挟んで試験機に設置し、重さ３ｋｇの錘を高さ５０ｃｍから落下させ試験片を得た。
この試験片の折り曲げ部の外側を、１％食塩水をしみ込ませたスポンジに押し当て試験片

に６Ｖ×３秒間通電させＳＥＮＣＯＮ製エナメルレーター（通電試験機）を用い電流値を測定した。次に示すような４段階によって評価した。
◎………電流値が１ｍＡ未満である
○………電流値が１ｍＡ以上～５ｍＡ未満である
△………電流値が５ｍＡ以上～１０ｍＡ未満である
×………電流値が１０ｍＡ以上である。
【００３７】
〔経時加工性〕
試験用塗装板作成後、直ちに塗装板を４０℃恒温庫に入れ１５日間ならびに３０日間貯蔵経時させた後、初期加工性と同一の試験方法にて評価を実施した。
【００３８】
〔密着性〕
試験用塗装板に形成された塗膜に、カッターで１×１ｍｍの碁盤目を１００個作成し、この試料片を１２５℃で３０分間熱水処理した。その後碁盤目部分に、粘着テープを貼ったのち、粘着テープを急速に剥離し、塗膜の剥離状態を観察し、次に示すような４段階によって評価した。
◎………剥離が全くない
○………全体の１～２％が剥離した
△………全体の３～１０％が剥離した
×………全体の１１～１００％が剥離した。
【００３９】
〔ＫＭｎＯ４消費量〕
１００ミリリットルの精製水中に、１６０ｃｍ^{2}なる上記試験用塗装版を浸漬し、１２５℃で０．５時間の熱水処理を行ったのちの、過マンガン酸カリウム消費量を測定し、次に示すような４段階によって評価した。
◎………消費量が３ｐｐｍ未満である
○………消費量が３ｐｐｍ以上～５ｐｐｍ未満である
△………消費量が５ｐｐｍ以上～１０ｐｐｍ未満である
×………消費量が１０ｐｐｍ以上である。
【００４０】
〔開口性〕
製蓋加工せしめた蓋を１００℃で１０分間熱水処理した後、蓋のタブを引き上げ、開口した際の開口部内面塗膜の膜残り幅を、次に示すような４段階によって評価した。
◎………膜残り幅が０．２ｍｍ未満である
○………膜残り幅が０．２ｍｍ以上～０．４ｍｍ未満である
△………膜残り幅が０．４ｍｍ以上～０．６ｍｍ未満である
×………膜残り幅が０．６ｍｍ以上である
【００４１】
〔耐レトルト性〕
試験用塗装板を立ててビーカーに入れ、これにイオン交換水を試験片の半分の高さまで入れる。これを圧力釜に入れ、１２５℃×３０分間のレトルト処理を行い、目視にて評価を行う。
◎………良好
○………わずかに白化はあるがブリスターはない
△………若干の白化または若干のブリスターあり
×………白化またはブリスターあり
【００４２】
〔２次的加工耐食性〕
試験液を低温で３５０ｍｌの缶に充填後、上記製蓋加工した蓋を巻き締め、６０℃に一度加温した後一ヶ月間３７℃で保存する。その後２０缶を開缶して蓋の内面側を観察して腐

食の有無を、次に示すような４段階によって評価した。試験液は０．５％クエン酸＋０．５％食塩水溶液を用いた。

◎………全ての蓋に腐食が全く見られない

○………一部の蓋に小さな腐食が見られる場合がある

△………全ての蓋に小さな腐食が必ず見られる

×………全ての蓋に多くの腐食が見られ

【００４３】

〔フレーバー試験〕

上記アルミ板に、乾燥塗膜の重量が７０ｍｇ／ｄｍ^{2}となるように、内外面共バーコーターを用いて塗料を塗布し、同条件で焼き付けし、試験用塗装板とした。５００ｍｌのガラスビンに表面積が５００ｃｍ^{2}の試験用塗装板とスポーツドリンクを低温で充填後、７５℃に一度加温し、遮光して一ヶ月間３７℃で保存した。比較対照用に塗装板を入れないブランクも用意した。スポーツドリンクのフレーバー保持性を次に示すような４段階によって評価した。

◎………比較対照と比べて差が見られない

○………比較対照と比べて僅かにフレーバーの劣化が見られる

△………比較対照と比べてフレーバーの劣化が見られる

×………比較対照と比べて著しくフレーバーの劣化が見られる。

【００４４】

〔ＤＳＣ測定〕

（株）マック・サイエンス社製ＤＳＣ測定器（示差走査熱量測定：Ｄｉｆｆｅｒｅｎｔｉａｌ　Ｓｃａｎｎｉｎｇ　Ｃａｌｏｒｉｍｅｔｒｙ）にて塗膜のＤＳＣを測定。乾燥塗膜を４０℃にて３０日間貯蔵経時させた後に２度続けて測定し、両者のチャートが同じか否かの評価を行う。これは塗膜の結晶化が進行した場合、加熱により結晶構造が崩れ１回目の測定で発現したピークが２回目には発現しなくなるためである。

○・・・・・１回目と２回目のピークが同じ

×・・・・・１回目と２回目のピークが異なる

【００４５】

〔内部応力測定〕

ＦＳＢ法（参考文献：色材協会誌、７０〔１０〕、６５０－６５５（１９９７））にて内部応力を測定。これは、塗膜の結晶化が進行した場合に内部応力が発生するためである。なお、乾燥後の塗膜重量は２００ｍｇ／ｄｍ^{2}にて試験を実施した。

○・・・・・乾燥塗膜を３０日間貯蔵経時後に内部応力が発生しない

×・・・・・乾燥塗膜を３０日間貯蔵経時後に内部応力が発生

【００４６】

表１－１、表１－２に実施例１～８に記載の塗料組成、および評価結果を示す。

【００４７】

【表１】

表１－１

ポリエステル樹脂溶液組成（重量部）		実施例 1	2	3	4	5
ポリエステル樹脂Ａ	Ａ１	90			95	70
	Ａ２		90			
	Ａ３			90		
ポリエステル樹脂Ｂ	Ｂ１	10	10	10	5	30
	Ｂ２					
	Ｂ３					
フェノール樹脂	Ｃ	20	20	20	20	20
酸触媒	Ｄ	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
評価項目	初期加工性	◎	◎	◎	◎	◎
	15日経過加工性	◎	◎	◎	◎	◎
	30日経過加工性	◎	◎	◎	○	◎
	密着性	◎	◎	◎	◎	◎
	$KMnO_4$消費量	◎	◎	◎	◎	◎
	開口性	◎	◎	◎	◎	○
	耐ﾚﾄﾙﾄ性	◎	○	◎	◎	◎
	耐食性	○	○	○	○	○
	フレーバー	◎	◎	◎	◎	○
	ＤＳＣ	○	○	○	○	○
	内部応力	○	○	○	○	○

【００４８】

【表２】

表１－２

ポリエステル樹脂溶液組成 (重量部)		実施例 6	 7	 8	 9
ポリエステル樹脂A	Ａ１	90	90	90	90
	Ａ２				
	Ａ３				
ポリエステル樹脂B	Ｂ１			10	10
	Ｂ２	10			
	Ｂ３		10		
フェノール樹脂	Ｃ	20	20	15	30
酸触媒	Ｄ	0.4	0.4	0.4	0.4
評価項目	初期加工性	◎	◎	◎	◎
	15日経過加工性	◎	◎	◎	◎
	30日経過加工性	○	◎	◎	○
	密着性	◎	◎	◎	◎
	KMn0$_4$消費量	◎	◎	◎	○
	開口性	◎	◎	○	◎
	耐ﾚﾄﾙﾄ性	◎	◎	○	◎
	耐食性	○	○	○	◎
	フレーバー	◎	◎	◎	○
	ＤＳＣ	○	○	○	○
	内部応力	○	○	○	○

【００４９】

表２に比較例１～４に記載の塗料組成、および評価結果を示す。

【００５０】

【表３】

表２

ポリエステル樹脂溶液組成		比較例			
（重量部）		1	2	3	4
ポリエステル樹脂Ａ	Ａ１	100	100		
	Ａ２			100	
	Ａ３				100
ポリエステル樹脂Ｂ	Ｂ１				
	Ｂ２				
	Ｂ３				
フェノール樹脂	Ｃ	45	20	20	20
酸触媒	Ｄ	0.4	0.4	0.4	0.4
評価項目	初期加工性	◎	◎	◎	◎
	15日経過加工性	△	△	△	△
	30日経過加工性	×	×	×	×
	密着性	◎	◎	◎	◎
	$KMnO_4$ 消費量	◎	◎	◎	◎
	開口性	○	◎	◎	◎
	耐ﾚﾄﾙﾄ性	○	◎	○	◎
	耐食性	○	○	○	○
	フレーバー	◎	◎	◎	◎
	ＤＳＣ	×	×	×	×
	内部応力	×	×	×	×

【００５１】

実施例の結果において、実施例１～９では、初期～１５日ならびに３０日間貯蔵経時加工性を含めた全般の評価項目について良好である事を確認した。

【００５２】

比較例１～４では、１５日経過加工性の評価テストではＥＲＶが△レベルまで低下し、さらに３０日経過加工性の評価テストでは×レベルの加工性に悪化することを確認した。

【産業上の利用可能性】

【００５３】

本発明の樹脂組成物は、エストロゲン作用等の点で人体に悪影響を及ぼす可能性のあるビスフェノールＡを含有せずして、加工性、塗膜硬度、硬化性が良好で更に耐レトルト性、耐食性、及び内容物保持性に優れる各種缶用の塗料として広く活用できる。

【手続補正書】

【提出日】平成26年7月10日(2014.7.10)

【手続補正１】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項１】

ガラス転移温度（以下Ｔｇ）が０℃以上のポリエステル樹脂（Ａ）とＴｇが０℃未満の

ポリエステル樹脂（Ｂ）の重量比〔（Ａ）／（Ｂ）〕が９５／５～６０／４０であるポリエステル樹脂組成物１００重量部に対し、レゾール型フェノール樹脂（Ｃ）が１～１００重量部含有し、さらに、酸性硬化触媒を樹脂組成物に対し、０．１～５．０重量部の範囲で含有することを特徴とする塗料組成物。

【請求項２】

ＤＳＣ（示差走査熱量測定：Differential Scanning Calorimetry）測定にて２０℃～８０℃の範囲に塗膜の経時による結晶化由来の吸熱ピークが発現しない請求項１に記載の印刷インキ。

【請求項３】

請求項１又は2に記載の塗料組成物を含有する缶用塗料。

【請求項４】

金属材料表面に請求項３記載の缶用塗料の塗膜を硬化させた硬化塗膜を有する缶内面被覆用塗装金属材料。

【手続補正書】

【提出日】平成26年9月19日(2014.9.19)

【手続補正１】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項１】

ガラス転移温度（以下Ｔｇ）が３０～９０℃のポリエステル樹脂（Ａ）とＴｇが－１０～－３０℃のポリエステル樹脂（Ｂ）の重量比〔（Ａ）／（Ｂ）〕が９０／１０～６０／４０であるポリエステル樹脂組成物１００重量部に対し、レゾール型フェノール樹脂（Ｃ）が１～３０重量部含有し、さらに、酸性硬化触媒を樹脂組成物に対し、０．１～５．０重量部の範囲で含有することを特徴とする塗料組成物。

【請求項２】

ＤＳＣ（示差走査熱量測定：Differential Scanning Calorimetry）測定にて２０℃～８０℃の範囲に塗膜の経時による結晶化由来の吸熱ピークが発現しない請求項１に記載の印刷インキ。

【請求項３】

請求項１又は２に記載の塗料組成物を含有する缶用塗料。

【請求項４】

金属材料表面に請求項３記載の缶用塗料の塗膜を硬化させた硬化塗膜を有する缶内面被覆用塗装金属材料。

【手続補正２】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００４６

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００４６】

表１に実施例１～３及び５を、表２に実施例７及び８の塗料組成、及び評価結果を示す。

【手続補正３】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００４７

【補正方法】変更

【補正の内容】

【００４７】

【表１】

〔表１〕ポリエステル樹脂溶液組成（重量部）		実施例			
		1	2	3	5
ポリエステル樹脂Ａ	Ａ－１	９０			７０
	Ａ－２		９０		
	Ａ－３			９０	
ポリエステル樹脂Ｂ	Ｂ－１	１０	１０	１０	３０
	Ｂ－２				
	Ｂ－３				
フェノール樹脂	Ｃ	２０	２０	２０	２０
酸触媒	Ｄ	０．３	０．３	０．３	０．３
評価項目	初期加工性	◎	◎	◎	◎
	15日経過加工性	◎	◎	◎	◎
	30日経過加工性	◎	◎	◎	◎
	密着性	◎	◎	◎	◎
	$KMnO_4$消費量	◎	◎	◎	◎
	開口性	◎	◎	◎	○
	耐レトルト性	◎	○	◎	◎
	耐食性	○	○	○	○
	フレーバー	◎	◎	◎	○
	ＤＳＣ測定	○	○	○	○
	内部応力	○	○	○	○

【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４８】

【表２】

〔表２〕ポリエステル樹脂溶液組成（重量部）		実施例	
		７	８
ポリエステル樹脂Ａ	Ａ－１	９０	９０
	Ａ－２		
	Ａ－３		
ポリエステル樹脂Ｂ	Ｂ－１		１０
	Ｂ－２		
	Ｂ－３	１０	
フェノール樹脂	Ｃ	２０	１５
酸触媒	Ｄ	０．３	０．３
評価項目	初期加工性	◎	◎
	15日経過加工性	◎	◎
	30日経過加工性	◎	◎
	密着性	◎	◎
	$KMnO_4$消費量	◎	◎
	開口性	◎	○
	耐レトルト性	◎	○
	耐食性	○	○
	フレーバー	◎	◎
	ＤＳＣ測定	○	○
	内部応力	○	○

【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００４９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００４９】
表３に比較例１～７の塗料組成、および評価結果を示す。
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００５０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００５０】

【表３】

〔表３〕ポリエステル樹脂溶液組成（重量部）		比較例 1	2	3	4	5	6	7
ポリエステル樹脂Ａ	Ａ－１	100	100			95	90	90
	Ａ－２			100				
	Ａ－３				100	5		
ポリエステル樹脂Ｂ	Ｂ－１							10
	Ｂ－２						10	
	Ｂ－３							
フェノール樹脂	Ｃ	45	20	20	20	20	20	30
酸触媒	Ｄ	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
評価項目	初期加工性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	１５日経過加工性	△	△	△	△	◎	◎	◎
	３０日経過加工性	×	×	×	×	○	○	○
	密着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	$KMnO_4$消費量	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
	開口性	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐ﾚﾄﾙﾄ性	○	◎	○	◎	◎	◎	◎
	耐食性	○	○	○	○	○	○	◎
	フレーバー	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
	ＤＳＣ測定値	×	×	×	×	○	○	○
	内部応力	×	×	×	×	○	○	○

【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００５１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００５１】
実施例では、初期加工時から１５日間、ならびに３０日間貯蔵経過後の経時加工性になんら劣化が認められず、全般の評価項目について良好である事を確認した。
【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００５２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００５２】
比較例１～７では、実施例と比較し３０日間貯蔵経時加工性が劣る他、全ての評価項目が満足するに至らなかった。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/051440

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D167/00(2006.01)i, *C09D7/12*(2006.01)i, *C09D161/10*(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)
C09D167/00, C09D7/12, C09D161/10

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 Y	JP 2006-37014 A (Nippon Ester Co., Ltd.), 09 February 2006 (09.02.2006), claims 1, 2; paragraphs [0001], [0027], [0030], [0035], [0040]; example 3; comparative examples 1, 4 (Family: none)	1,3-5 2
A	JP 10-340732 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 22 December 1998 (22.12.1998), paragraph [0029] (Family: none)	1-5
Y	JP 2004-2671 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 08 January 2004 (08.01.2004), claims 1, 8; paragraphs [0045], [0046] (Family: none)	2

[X] 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 16 April, 2013 (16.04.13)	Date of mailing of the international search report 07 May, 2013 (07.05.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/051440

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-307604 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 23 October 2002 (23.10.2002), claims 1, 2; paragraph [0038] (Family: none)	2
Y	JP 2006-124497 A (Toyobo Co., Ltd.), 18 May 2006 (18.05.2006), claim 1; paragraphs [0040], [0041] (Family: none)	2
Y	JP 2005-126635 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 19 May 2005 (19.05.2005), claims 1, 5; paragraph [0029] (Family: none)	2
A	JP 2009-221316 A (Unitika Ltd.), 01 October 2009 (01.10.2009), claims 1 to 6; paragraphs [0015], [0018]; example 5 (Family: none)	1-5
A	JP 2006-501108 A (Valspar Sourcing, Inc.), 12 January 2006 (12.01.2006), claims 1 to 25; examples 1 to 9 & US 2012/0135151 A1 & EP 2128209 A1 & WO 2004/013240 A1	1-5
A	JP 2004-210844 A (JFE Steel Corp.), 29 July 2004 (29.07.2004), claims 1 to 5; examples 1 to 10 (Family: none)	1-5

国際調査報告	国際出願番号 ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５１４４０

Ａ． 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl. C09D167/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D161/10(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. C09D167/00, C09D7/12, C09D161/10

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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 Y	JP 2006-37014 A（日本エステル株式会社）2006.02.09, 請求項１、２、段落【０００１】、【００２７】、【００３０】、【００３５】、【００４０】、実施例３、比較例１、比較例４（ファミリーなし）	1,3-5 2
A	JP 10-340732 A（株式会社豊田中央研究所）1998.12.22, 段落【００２９】（ファミリーなし）	1-5
Y	JP 2004-2671 A（関西ペイント株式会社）2004.01.08, 請求項１、８、段落【００４５】、【００４６】（ファミリーなし）	2

☑ 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
１６．０４．２０１３	０７．０５．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員） 4V 4511
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	増永 淳司 電話番号 ０３－３５８１－１１０１ 内線 ３４８３

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２００９年７月）

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５１４４０

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
Ｙ	JP 2002-307604 A（関西ペイント株式会社）2002.10.23，請求項１、２、段落【００３８】（ファミリーなし）	2
Ｙ	JP 2006-124497 A（東洋紡績株式会社）2006.05.18，請求項１、段落【００４０】、【００４１】（ファミリーなし）	2
Ｙ	JP 2005-126635 A（大日本インキ株式会社）2005.05.19，請求項１、５、段落【００２９】（ファミリーなし）	2
Ａ	JP 2009-221316 A（ユニチカ株式会社）2009.10.01，請求項１－６、段落【００１５】、【００１８】、実施例５（ファミリーなし）	1-5
Ａ	JP 2006-501108 A（バルスパー　ソーシング，インコーポレイティド）2006.01.12，請求項１－２５、例１－９ & US 2012/0135151 A1 & EP 2128209 A1 & WO 2004/013240 A1	1-5
Ａ	JP 2004-210844 A（ＪＦＥスチール株式会社）2004.07.29，請求項１－５、実施例１－１０（ファミリーなし）	1-5

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,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,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

（注）この公表は、国際事務局（ＷＩＰＯ）により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願（日本語実用新案登録出願）の国際公開の効果は、特許法第１８４条の１０第１項(実用新案法第４８条の１３第２項）により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。