

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5241048号
(P5241048)

(45) 発行日 平成25年7月17日 (2013. 7. 17)

(24) 登録日 平成25年4月12日 (2013. 4. 12)

(51) Int. Cl.	F I
C09D 167/00 (2006.01)	C O 9 D 167/00
B05D 7/14 (2006.01)	B O 5 D 7/14 F
B05D 7/24 (2006.01)	B O 5 D 7/24 3 O 2 V
B32B 15/09 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 1 O 4 A
B65D 65/42 (2006.01)	B 6 5 D 65/42 C
請求項の数 7 (全 22 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2001-147058 (P2001-147058)	(73) 特許権者	000003768
(22) 出願日	平成13年5月16日 (2001. 5. 16)		東洋製罐グループホールディングス株式会社
(65) 公開番号	特開2002-338881 (P2002-338881A)		東京都品川区東五反田2丁目18番1号
(43) 公開日	平成14年11月27日 (2002. 11. 27)	(74) 代理人	100075177
審査請求日	平成18年5月10日 (2006. 5. 10)		弁理士 小野 尚純
審判番号	不服2010-25999 (P2010-25999/J1)	(74) 代理人	100113217
審判請求日	平成22年11月17日 (2010. 11. 17)		弁理士 奥貫 佐知子
		(72) 発明者	森賀 俊典
			神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町2番地4 東洋製罐グループ総合研究所内
		(72) 発明者	高崎 泰裕
			神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町2番地4 東洋製罐グループ総合研究所内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 金属包装体用塗料及びその塗料を用いた金属包装体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) テレフタル酸を主体とするポリカルボン酸成分と、ポリアルコール成分とから誘導されたポリエステル樹脂60乃至90重量%、(B) 石炭酸及び/またはメタクレゾールを主体とするフェノール類から誘導されたレゾール型フェノール樹脂5乃至30重量%、及び(C) ベンゾグアナミン、或いはベンゾグアナミン及びメラミンから誘導されたアミノ樹脂0.5乃至10重量%から成ることを特徴とする金属包装体用塗料。

【請求項2】

ポリエステル樹脂(A)が、テレフタル酸60乃至100モル%及びテレフタル酸以外のポリカルボン酸0乃至40モル%から成るカルボン酸成分と、脂環族ポリアルコール及び/または側鎖を有するポリアルコール50乃至100モル%及び脂環族ポリアルコール及び/または側鎖を有するポリアルコール以外のポリアルコール0乃至50モル%から成るポリアルコール成分とから誘導されたポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の金属包装体用塗料。

【請求項3】

ポリエステル樹脂(A)が全酸成分及び全アルコール成分に対して0.01乃至3モル%の3官能以上のポリカルボン酸及び/またはポリアルコール成分を含有するものであることを特徴とする請求項1または2に記載の金属包装体用塗料。

【請求項4】

ポリエステル樹脂(A)が10000乃至30000の数平均分子量(Mn)、50以

上のガラス転移点 (T g) 及び 4 . 0 以下の酸価 (m g K O H / g) を有するものであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の金属包装体用塗料。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の塗料で形成された硬化塗膜を備えていることを特徴とする金属包装体。

【請求項 6】

硬化塗膜が 6 0 以上のガラス転移点 (T g) を有することを特徴とする請求項 5 に記載の金属包装体。

【請求項 7】

硬化塗膜の M E K 抽出率が 4 0 重量 % 以下であることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の金属包装体。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1】

本発明は、金属包装体用塗料及びその塗料を用いた金属包装体に関し、より詳細には、ビスフェノール A 及び塩化ビニルを含有せず、耐レトルト性、フレーバー性、密着性、耐食性等の塗膜特性に優れた金属包装体用塗料及び金属包装体に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2】

金属缶、金属蓋、金属キャップ等の金属包装体用塗料は、金属材料の腐食等を防止することを目的として使用され、加工性や金属に対する塗膜密着性等が要求されている。特に内面に使用される塗料は加工性等以外にも内容物の風味やフレーバーを損なうことがないこと、毒性がないこと、塗料成分の溶出がないこと等が要求される。

20

従来、それらの塗料としては、エポキシ - フェノール系塗料、エポキシ - アミノ系塗料、エポキシ - アクリル系塗料等のエポキシ系の溶剤型塗料や水性塗料が広く使用されているが、エポキシ系塗料は環境ホルモンの一つであるビスフェノール A を含有するため、その溶出が懸念される。また製缶用塗料として塩化ビニル系塗料も使用されているが、塩化ビニルには安定剤の問題や焼却時にダイオキシンが発生する問題があり、このような観点からビスフェノール A 及び塩化ビニルを含有しない塗料が望まれている。

【 0 0 0 3】

30

ビスフェノール A 及び塩化ビニルを含有しない製缶用塗料としては、金属との接着性に優れ、焼却時に有毒な成分を発生しないポリエステル系塗料が既に使用されている。例えば、特公昭 6 0 - 3 6 5 4 8 号公報には、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸 8 0 ~ 1 0 0 モル % 及びテレフタル酸以外のジカルボン酸 2 0 ~ 0 モル % から成り、グリコール成分としてプロピレングリコール 6 0 ~ 1 0 0 モル % 及びプロピレングリコール以外のグリコール 4 0 ~ 0 モル % から成る還元粘度 0 . 4 以上のポリエステルであることを特徴とする金属缶内面用コーティング剤が記載されている。

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 4】

上述したような従来使用されているポリエステル系塗料は、優れた加工性を有するものの、ポリエステル樹脂単独のものでは、加熱殺菌時の耐ブリストア性や耐白化性が不十分であり、密着性や耐腐食性にも劣っているという問題がある。

40

従って、本発明の目的は、ビスフェノール A 等の環境ホルモンや焼却時にダイオキシンを発生する塩化ビニル等が含有されておらず、レトルト性、フレーバー性、耐食性等に優れた金属包装体用塗料及びそれを用いた金属包装体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、(A) テレフタル酸を主体とするポリカルボン酸成分と、ポリアルコール成分とから誘導されたポリエステル樹脂 6 0 乃至 9 0 重量 %、(B) 石炭酸及び / ま

50

たはメタクレゾールを主体とするフェノール類から誘導されたレゾール型フェノール樹脂 5 乃至 30 重量%、及び (C) ベンゾグアナミン、或いはベンゾグアナミン及びメラミン から誘導されたアミノ樹脂 0.5 乃至 10 重量% から成ることを特徴とする金属包装体用塗料が提供される。

【0006】

本発明の金属包装体用塗料においては、

(1) ポリエステル樹脂 (A) が、テレフタル酸 60 乃至 100 モル% 及びテレフタル酸以外のポリカルボン酸 0 乃至 40 モル% から成るカルボン酸成分と、脂環族ポリアルコール及び/または側鎖を有するポリアルコール 50 乃至 100 モル% 及び脂環族ポリアルコール及び/または側鎖を有するポリアルコール以外のポリアルコール 0 乃至 50 モル% から成るポリアルコール成分とから誘導されたポリエステル樹脂であること、

10

(2) ポリエステル樹脂 (A) が全酸成分及び全アルコール成分に対して 0.01 乃至 3 モル% の 3 官能以上のポリカルボン酸及び/またはポリアルコール成分を含有するものであること、

(3) ポリエステル樹脂 (A) が 10000 乃至 30000 の数平均分子量 (Mn)、50 以上のガラス転移点 (Tg) 及び 4.0 以下の酸価 (mg KOH/g) を有するものであること、

が好ましい。

【0007】

本発明によればまた、上記金属包装体用塗料で形成された硬化塗膜を備えていることを特徴とする金属包装体が提供される。

20

本発明の金属包装体においては、

(1) 硬化塗膜が 60 以上のガラス転移点 (Tg) を有すること、

(2) 硬化塗膜の MEK 抽出率が 40 重量% 以下であること、

が好ましい。

【発明の実施形態】

【0008】

本発明の金属包装体用塗料においては、(A) テレフタル酸を主体とするポリカルボン酸成分と、ポリアルコール成分とから誘導されたポリエステル樹脂 60 乃至 90 重量%、(B) 石炭酸及び/またはメタクレゾールを主体とするフェノール類から誘導されたレゾール型フェノール樹脂 5 乃至 30 重量%、及び (C) メラミン及び/又はベンゾグアナミンから誘導されたアミノ樹脂 0.5 乃至 10 重量% から成ることが重要な特徴である。

30

【0009】

ポリエステル樹脂は前述した通り、優れた加工性を有するものであるが、本発明の金属包装体用塗料においては、ポリエステル樹脂 (A) を塗膜のベースとし、主にレゾール型フェノール樹脂の硬化によって塗膜を形成するものである。すなわち、ポリエステル樹脂とレゾール型フェノール樹脂とは実質上非反応性であり、この塗料における樹脂の硬化はレゾール型フェノール樹脂の反応により進行して、塗膜中に相互貫入網目構造 (IPN) の形成を可能にするのである。

40

相互貫入網目構造 (IPN) とは、2 種以上の三次元ポリマーネットワークが共有結合で結ばれることなく、互いに絡み合って形成された構造と定義されるが、本発明では、ポリエステル樹脂を取り込んだ形でレゾール型フェノール樹脂の硬化に伴うネットワークが形成されており、このネットワークに絡んだ形でポリエステル樹脂が貫入しており、この構造が優れた密着性及び加工性を保持しながら、硬化性及び耐レトルト性を向上させる理由と考えられる。

【0010】

また本発明に用いるポリエステル樹脂 (A) は、テレフタル酸を主体とする高いガラス転移点を有するものであり、これにより金属包装体が金属缶である場合には、缶詰製品のレトルト殺菌等の加熱殺菌に必要な耐湿熱性及び耐デント性を向上させることができると共

50

に、腐食性成分に対するバリアー性を向上させて、耐食性を向上させることができるのである。

【0011】

本発明のこのような特徴は、後述する実施例の結果からも明らかである。すなわち、ポリエステル樹脂としてテレフタル酸含有量が45モル%のポリカルボン酸から成るポリエステル樹脂を用いた場合には、ガラス転移点が45と低く(製造例2)、このポリエステル樹脂を用いた場合には、テレフタル酸を主体とするポリカルボン酸から成るポリエステル樹脂を用いた本発明に比して、耐レトルト性、耐デント性に劣っている(比較例7)。

【0012】

また本発明に用いるレゾール型フェノール樹脂(B)は、アルカリ触媒の存在下にフェノール類とホルムアルデヒド乃至その機能誘導体とから誘導される自己硬化型の樹脂であるが、本発明においてはレゾール型フェノール樹脂の中でも特に、フェノール類として石炭酸及びノ又はメタクレゾールを主体とするものを用いることにより、優れた硬化性を得ることができ、しかも耐レトルト性及び耐食性に優れた塗膜を得ることができるのである。

【0013】

本発明のこのような特徴は、後述する実施例の結果からも明らかである。すなわち同じく一価単環フェノールであってもパラクレゾールを主体とするフェノール類から成るレゾール型フェノール樹脂を用いた場合には、石炭酸及びノ又はメタクレゾールを主体とするフェノール類から成るレゾール型フェノール樹脂を用いた本発明に比して、塗膜の硬化性及び耐食性に劣ってしまうのである(比較例8参照)。

更に、レゾール型フェノール樹脂(B)は、5乃至30重量%、特に10乃至25重量%の量で含有されているべきであり、上記範囲よりも多い場合は、フレーバー性、耐食性に劣るようになり(比較例3)、一方上記範囲よりも少ない場合は硬化性、耐レトルト性に劣るようになる(比較例5)。

【0014】

また本発明においては、ベンゾグアナミン及びノ又はメラミンから誘導されるアミノ樹脂(C)を用いることも重要である。すなわち、ベンゾグアナミン及びノ又はメラミンから誘導されるアミノ樹脂(C)を用いることにより、ポリエステル樹脂とレゾール型フェノール樹脂の相溶性を向上すると共に、レゾール型フェノール樹脂と反応し微細な網目構造を形成してポリエステル樹脂を拘束し、レゾール型フェノール樹脂とポリエステル樹脂の相分離を防止して、塗膜中の良好な相互貫入網目構造の形成が可能となり、レトルト殺菌における溶出性を増大させることなく、塗膜の密着性、耐食性を改善することが可能となるのである。

このことは後述する実施例の結果からも明らかである。すなわち、上記アミノ樹脂を配合せず、ポリエステル樹脂とレゾール型フェノール樹脂からのみ成る場合には、アミノ樹脂(C)を含有する場合に比して密着性及び耐食性に劣っている(比較例1参照)。

【0015】

また、このアミノ樹脂(C)は0.5乃至30重量%、特に1乃至10重量%の量で含有されていることも重要であり、上記範囲よりも多い場合には、フレーバー性及び溶出性に劣るようになる(比較例4)。

【0016】

なお、本発明の金属包装体用塗料においては、ポリエステル樹脂(A)及び熱硬化性樹脂(B)(C)の何れか一方の樹脂成分が連続相及び他方の樹脂成分が分散相といったヘテロジェニアスな分散構造をとるのではなく、より均質な分散構造をとっている。すなわち本発明の金属包装体用塗料では、2種以上の三次元ポリマーネットワークが共有結合で結ばれることなく、互いに絡み合っており形成されている相互貫入網目構造(IPN)が塗膜中で形成されていると考えられ、ポリエステル樹脂(A)を取り込んだ形で熱硬化性樹脂(B)及び(C)相互の硬化に伴うネットワークが形成され、このネットワークに絡んだ

10

20

30

40

50

形で熱可塑性ポリエステルが貫入しており、この構造が優れた密着性及び加工性を保持しながら、硬化性及び耐レトルト性を向上させているのである。

【0017】

(ポリエステル樹脂)

本発明において、金属包装体用塗料のベースとなるポリエステル樹脂は、前述した通り、テレフタル酸を主体とするポリカルボン酸成分と、ポリアルコール成分とから誘導されたポリエステル樹脂であることが重要である。

本発明に使用できるテレフタル酸以外のポリカルボン酸としては、イソフタル酸、オルソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸や、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸、また1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸等を挙げるができる。

10

【0018】

ポリアルコールとしては、プロピレングリコール、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,5-ペンタンジオール等の他、1,4-シクロヘキサンジメタノール、p-キシリレングリコール等の脂環族ポリアルコールや、1,2-プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルアルコール、ネオペンチルグリコール等の側鎖を有するポリアルコールを挙げるができる

【0019】

本発明に用いるポリエステル樹脂としては、テレフタル酸60乃至100モル%及びテレフタル酸以外のポリカルボン酸0乃至40モル%から成るカルボン酸成分と、脂環族ポリアルコール及び/又は側鎖を有するポリアルコール50乃至100モル%及び脂環族ポリアルコール及び/又は側鎖を有するポリアルコール以外のポリアルコール0乃至50モル%から成るポリアルコール成分とから誘導されたものであることが特に好ましい。

20

また本発明に用いるポリエステル樹脂においては、全酸成分及び全アルコール成分に対して0.01乃至3モル%、特に0.1乃至2モル%の3官能以上のポリカルボン酸及び/又はポリアルコール成分を含有することが好ましい。3官能以上のポリカルボン酸としては、トリメリット酸乃至その無水物、ピロメリット酸乃至その無水物等を挙げることができ、また3官能以上のポリアルコールとしては、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等を挙げるができる。

30

【0020】

本発明に用いるポリエステル樹脂は、10000乃至30000、特に11000乃至20000の数平均分子量(Mn)、50以上、特に60乃至95のガラス転移点(Tg)、及び4.0以下の酸価(mg KOH/g)を有することが望ましい。

すなわち、ポリエステル樹脂のガラス転移点(Tg)が上記範囲を下回ると、缶詰製品等のレトルト殺菌等の加熱殺菌に必要な耐湿熱性及び耐デント性が低下する傾向があると共に、腐食成分に対するバリアー性が低下し、缶の耐腐食性が不十分なものとなる。

【0021】

また、ポリエステル樹脂の数平均分子量(Mn)が上記範囲を下回ると、上記範囲内にある場合に比して、硬化性、耐レトルト性、加工性、耐デント性、溶出性が低下し、一方、ポリエステル樹脂の数平均分子量が上記範囲を上回ると、上記範囲内にある場合に比して、塗料粘度が著しく高くなり、塗装作業性に劣り、適正な塗膜を形成することが困難になる。

40

更に、ポリエステル樹脂の酸価が上記範囲を上回ると、組み合わせで使用使用するフェノール樹脂及びアミノ樹脂との間に相互貫入網目構造は形成されにくくなり、優れた密着性及び加工性を保持しながら、硬化性、耐レトルト性及び耐デント性を向上させることが困難になる。

ポリエステル樹脂は、エステル交換法や直接エステル化法による通常の高分子量ポリエステルの製造方法により製造される。ただし食品用途を考えた場合には、衛生上問題となる重金属や化合物を触媒、添加剤として使用することは避けるべきである。

50

【0022】

(フェノール樹脂)

フェノール樹脂は、フェノール類とホルムアルデヒド乃至その機能誘導体から誘導される樹脂であるが、本発明においては、フェノール類として石炭酸及びノ又はメタクレゾールを主体とするフェノール類を用いること、及びレゾール型のフェノール樹脂を用いることが重要な特徴である。

本発明において、石炭酸及びノ又はメタクレゾールを主体とするとは、石炭酸及びノ又はメタクレゾールを50%より多く含有すること、可級的には100%近く含有するという意味であり、100%であることは勿論、50%未満の他のフェノール類を含有していてもよい。

10

石炭酸、メタクレゾール以外のフェノール類としては、特に限定されないが、単環1価フェノール類を好適に用いることができ、例えば、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官能性フェノール類；o-クレゾール、p-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、p-tert-アミルフェノール、p-ノニルフェノール、p-フェニルフェノール、p-シクロヘキシルフェノール等の2官能性フェノール；2,4-キシレノール、2,6-キシレノール等の1官能性フェノール類；を挙げることができる。

【0023】

一方、反応に用いるホルムアルデヒドは一般にホルマリン溶液として入手できるものが使用され、一方ホルムアルデヒドの機能誘導体としては、パラホルムアルデヒド、トリオキサなどが挙げられる。

20

【0024】

また、本発明に用いるレゾール型フェノール樹脂は、それ自体公知の方法、すなわち、上述したフェノール類とホルムアルデヒドとを塩基性触媒の存在下に反応させることにより得られる。フェノールに対するアルデヒドの使用量には特に制限はなく、従来レゾール型樹脂の製造に使用されている量比で用いることができ、例えばフェノール類1モル当たり1モル以上、特に2乃至6モルの量比のアルデヒドを好適に用いることができるが、1モルよりも少ないアルデヒドを用いても、6モルよりも多いアルデヒドを用いても特に不都合はない。

30

【0025】

縮合は、一般に適当な反応媒体中、特に水性媒体中で行うのが望ましい。塩基性触媒としては、従来レゾール型樹脂の製造に使用されている塩基性触媒のいずれもが使用でき、就中、アンモニアや、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、塩基性塩化マグネシウム、塩基性酢酸マグネシウム等のアルカリ土類金属等の水酸化物、酸化物或は塩基性塩等が好適に使用される。これらの塩基性触媒は、反応媒体中に触媒量、特に0.01乃至0.5モル%の量で存在させればよい。縮合条件は、特に制限はなく、一般に80乃至130の温度で1乃至10時間程度の加熱を行えばよい。

生成する樹脂はそれ自体公知の手段で精製することができ、例えば、反応生成物たる樹脂分を例えばケトン、アルコール、炭化水素溶媒或はこれらの混合物で反応媒体から抽出分離し、必要により水で洗浄して未反応物を除去し、更に共沸法或は沈降法により水分を除去して、ポリエステル樹脂に混合し得る形のレゾール型フェノール樹脂とすることができる。

40

また、レゾール型フェノール樹脂のメチロール基をアルキルエーテル化したものを用いることができる。アルキルエーテル化に用いられるアルコールとしては、炭素原子数1~4個のアルコールを好適に使用することができ、好適なアルコールの例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等を挙げることができる。

レゾール型フェノール樹脂のアルキルエーテル化は、一般にレゾール型フェノール樹脂

50

、アルコール、酸触媒の存在下に100乃至130の温度で加熱し、縮合水を除きながら1乃至10時間程度の反応を行えばよい。

本発明に用いるフェノール樹脂は、数平均分子量(Mn)が400乃至2000の範囲にあることが好ましい。

特に好適なレゾール型フェノール樹脂は、石炭酸及び/またはm-クレゾール1モルに対し、3乃至6モルの過剰のホルムアルデヒドを反応させ、更にアルキルエーテル化した数平均分子量(Mn)が500乃至1500の範囲、ベンゼン環1核当たりのメチロール基乃至エーテル化メチロール基濃度が1乃至3の範囲、特に1.2乃至2.2の範囲にあるレゾール型フェノール樹脂である。

【0026】

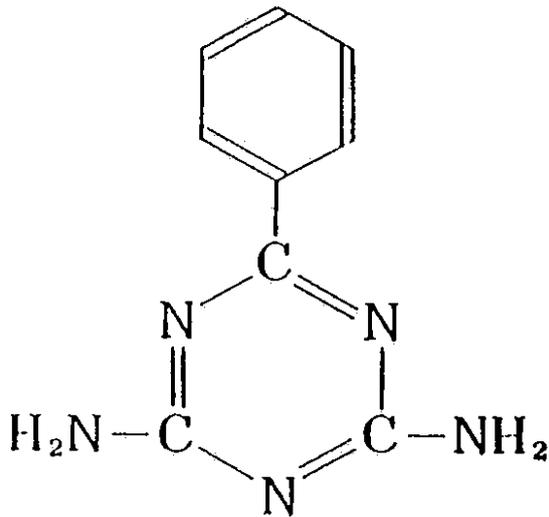
(アミノ樹脂)

本発明においては、上記ポリエステル樹脂(A)及びフェノール樹脂(B)と組み合わせて、メラミン及び/又はベンゾグアナミンから誘導されたアミノ樹脂(C)を用いる。

【0027】

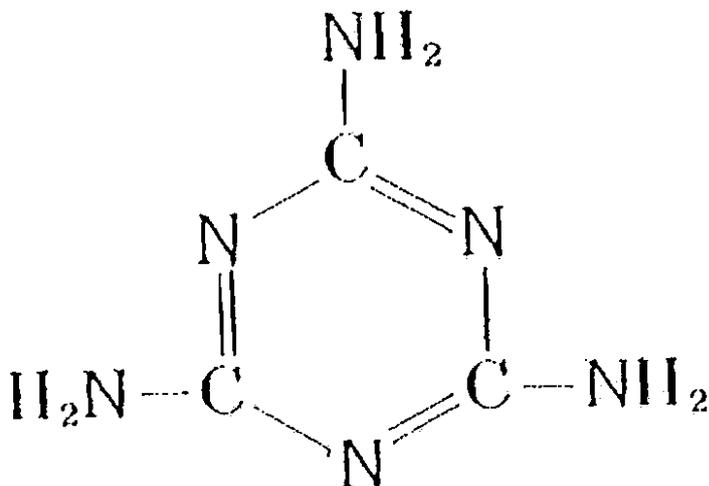
本発明に用いるアミノ樹脂は、下記式(1)

【化1】



の化合物或いは、下記式(2)

【化2】



の化合物と、ホルムアルデヒドとを縮合させることにより得られた樹脂が使用され、特にメタノール、エタノール、n-ブタノール、iso-ブタノール等で、エーテル化したエー

10

20

30

40

50

テル化アミノ樹脂が好適に使用される。これらのアミノ樹脂はメタノール、ブタノール、キシロール等の溶媒中に溶解させた溶液の形で市販されており、この溶液を添加して塗料の形成に用いる。

【0028】

本発明においてアミノ樹脂としては、ベンゾグアナミン樹脂或いはメラミン樹脂を単独で用いてもよいし、またベンゾグアナミン樹脂とメラミン樹脂をブレンドして用いることもできるが、特にベンゾグアナミン樹脂を必須の成分とすることが好ましい。

またアミノ樹脂としては、樹脂100グラム当り、塩基性窒素原子濃度が7乃至15グラム原子、特に8乃至13グラム原子で、メチロール基及びエーテル化メチロール基の濃度が0.5乃至1.5ミリモル、特に0.7乃至1.2ミリモルの範囲内にあるものが、前記特性の点で好都合である。

【0029】

(酸触媒)

本発明の金属包装体用塗料では、上述したように、配合したレゾール型フェノール樹脂(B)及びアミノ樹脂(C)が硬化してネットワークを形成していることが重要である。この硬化の目的で、塗料には酸触媒を配合することが好ましい。酸触媒が配合されていることにより、硬化性、耐レトルト性等の塗膜性能を焼付け条件に左右されることなく向上させることが可能となる。

酸触媒の配合量は塗膜物性に大きな影響を与え、好適には樹脂成分100重量部当たり0.01乃至0.7重量部、特に0.1乃至0.5重量部の量で含有することが望ましい。酸触媒の量が上記範囲を下回ると、塗膜の耐腐食性や耐熱性が不十分であり、一方酸触媒の量が上記範囲を上回ると、やはり耐腐食性が低下したり、塗膜の加工性が低下したりする傾向がある。

【0030】

熱硬化性樹脂の硬化のための酸触媒としては、それ自体公知の酸触媒が使用され、例えばリン酸等の無機酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、トルエンシルホン酸等の有機酸が使用される。勿論、これらは単独でも或いは2種以上の組合せでも使用することができる。

また、アミン中和物の形で使用してもよい。

【0031】

(滑剤)

また本発明の金属包装体用塗料においては、上記成分に加えて滑剤が樹脂成分当り0.5乃至3重量部、特に1乃至2重量部の量で配合されていることが好ましい。滑剤を配合することにより、塗膜表面の動摩擦係数を低くすることができ、加工時の塗膜の傷付きを有効に防止することが可能となる。

塗膜の動摩擦係数を低下させるために配合すべき滑剤としては、(イ)流動、天然または合成パラフィン、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、塩素化ポリエチレンワックス、カルナバワックス等の炭化水素系のもの、(ロ)ステアリン酸、ラウリン酸等の高級脂肪酸のエステルから成る脂肪酸系のもの、(ハ)ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、エシル酸アミド、メチレンビスステアロアミド、エチレンビスステアロアミド等の脂肪酸モノアミド系またはビスアミド系のもの、(ニ)ブチルステアレート、硬化ヒマシ油、エチレングリコールモノステアレート等のエステル系のもの、(ホ)セチルアルコール、ステアリルアルコール等のアルコール系のもの、(ヘ)ステアリン酸鉛、ステアリン酸カルシウム等の金属石ケンおよび(ト)それらの混合系等を挙げることができるが、特にラノリン、カルナバワックス等を好適に用いることができる。

【0032】

(溶剤)

本発明の金属包装体用塗料は、溶剤型の塗料として用いることが望ましい。

溶剤は樹脂成分100重量部当たり180乃至400重量部の量で含有して成ることが好ましい。即ち、溶剤の量が上記範囲を下回ると、塗装作業性が低下したり、或いは密着性や耐腐食性に優れた塗膜を形成させることが困難となる。一方、溶剤の量が上記範囲を

10

20

30

40

50

上回ると、十分な厚みの塗膜を形成させることが難しくなり、また多量の溶媒を必要とし、塗料の焼き付けにも熱エネルギーを多く必要とするため、経済的に好ましくない。

溶剤としては、前述した樹脂成分を溶解可能なものであれば、それ自体公知の任意のものを用いることができる。以下のものを好適に使用することができるが、勿論この例に限定されない。

イソプロピルアルコール（IPA）、酢酸イソブチル、n-ブタノール、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル（GIP）、メトキシプロピルアセテート、シクロヘキサノン、ソルベツソ100、DBE（二塩基酸エステル）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（BDG）、ブチルジグリコールアセテート等の溶剤で沸点の異なるものを多種混合して使用する。

10

本発明においては、塗膜にピンホール等の塗膜欠陥が生じないように、沸点の異なる2種以上の溶剤を混合して用いるのが特に好ましい。

【0033】

（塗料）

本発明の塗料は、前記各成分を含有してなる。この塗料中の各成分の含有比率は前述した範囲にあることが好ましい。

塗料粘度としては、#4フォード・カップ粘度（25）で20乃至150秒の範囲が好適である。塗料粘度が20秒を下回ると塗装面でのたれ、たるみ、ハジキ等の塗装欠陥の発生が顕著となる。150秒を越えて高粘度となる場合は、塗装後のフローが悪化し、平滑な塗面が得られ難くなる。

20

【0034】

（金属包装体）

本発明の金属包装体用塗料は、例えば、金属素材の表面に塗装し、これを焼き付けすることにより上述した相互貫入網目構造を有する硬化塗膜を金属素材表面に形成することができる。

硬化塗膜における相互貫入網目構造の存在は、MEK抽出率の塗料焼き付け時間依存性で確認することができる。

最も代表的な製缶用熱硬化性塗料であるエポキシ/フェノール系塗料の場合、焼き付け時間が長くなるほどMEK抽出率が減少するという負の相関を示す。これは、焼き付け時間が長くなればなるほど網状化が進行するので当然のことと認められる。

30

これに対して、相互貫入網目構造の塗料では、極めて短時間の焼き付けでMEK抽出率は極小値を示し、この極小値を過ぎるような焼き付け時間では時間の増加と共にMEK抽出率が増大するという正の相関を示すのである。

【0035】

既に指摘したとおり、本発明では、熱可塑性ポリエステル樹脂（A）を取り込んだ形でフェノール樹脂及びアミノ樹脂相互の硬化に伴うネットワークが形成されており、この状態で塗膜全体のMEK抽出率は、かなり低いレベルに抑制されているのであるが、塗料の硬化の際の加熱の程度が過度になると、熱硬化性樹脂のネットワークと熱可塑性ポリエステルとの溶融に伴う相分離が発生し、これによりMEK抽出率が増大するものと認められる。

40

勿論、本発明の塗料では、硬化に必要な時間が極めて短時間でよく、また硬化のためのエネルギーも著しく少なくよく、塗料の焼き付けのための工程を著しく簡略化し、短縮できるという画期的な利点をも有するものである。

また、フェノール樹脂及びアミノ樹脂相互の硬化に伴うネットワークが緻密になるほど、熱硬化性樹脂のネットワークと熱可塑性ポリエステルとの溶融に伴う相分離が起こりにくくなり、焼き付け時間によるMEK抽出率の増大傾向が小さくなる。これにより、広い焼き付け条件範囲で一定性能を示す塗膜が得られるという好ましい性質を示すようになる。

【0036】

本発明の金属包装体用塗料は、例えば、3ピース缶に用いられる製缶用金属板に任意の

50

手段で施すことができる。

塗布量としては10乃至200 mg / dm²、特に30乃至150 mg / dm²の塗膜量となるように塗布することが好ましく、前述した焼付け条件で塗膜を加熱硬化させて、膜厚にして1乃至20 μm、特に3乃至15 μmの範囲にあることが好ましい。

本発明の金属包装体用塗料は、各成分の配合量等によっても相違し、一概に規定できないが、一般的にいて、160乃至300の温度で10秒乃至20分焼き付けることが好ましい。

【0037】

金属板としては各種表面処理鋼板やアルミニウム板が使用される。表面処理鋼板としては、冷圧延鋼板を焼鈍した後二次冷間圧延し、亜鉛メッキ、錫メッキ、ニッケルメッキ、ニッケル錫メッキ、電解クロム酸処理、クロム酸処理等の表面処理の一種または二種以上行ったものを用いることができる。またアルミニウムメッキ、アルミニウム圧着等を施したアルミニウム被覆鋼板が用いられる。

10

アルミニウム板としては、工業用純アルミニウム（#1000系）、アルミニウム・マンガン合金（#3000系）、アルミニウム・マグネシウム合金（#5000系）等が用いられ、リン酸クロメートやリン酸ジルコニウム等の表面処理が施されたアルミニウム板が使用される。

金属板の厚みは、金属の種類、容器の用途或いはサイズによっても相違するが、一般に0.10乃至0.50 mm、特に0.10乃至0.30 mmの厚みを有するのがよい。

【0038】

20

本発明の金属包装体の硬化塗膜は、60以上、特に70以上のガラス転移点を有することが好ましい。

また、後述する方法で求めたMEK抽出率は、40%以下、特に20%以下となっていることが好ましい。

【0039】

上述した本発明の金属包装体用塗料が施された金属包装体としては、金属包装体用塗料が施された塗装金属板を溶接して成る3ピース缶、絞り・深絞り成形、薄肉化絞り成形して成るシームレス缶、絞り・しごき成形後、塗装を行うシームレス缶の従来公知の缶体を挙げることができる。

また、他に内容物注出用開口を形成するためのスコア及び開封用のタブが設けられたイージーオープンエンド、金属キャップ等、従来公知の金属包装体を挙げることができる。

30

【実施例】

【0040】

【実施例】

以下、本発明を実施例を挙げ具体的に説明する。本実施例で用いる「部」は、特に表示のない限りは重量を基準とする。尚、実施例6は参考例である。

【0041】

[ポリエステル樹脂の製造]

(製造例1～2)

以下のようにして、製造例1（実施例）、製造例2（比較用）の各ポリエステル樹脂を作製した。

40

攪拌機、温度計及び部分環流式冷却器を備えたステンレス製オートクレーブに、原料である多塩基酸類、多価アルコール類、触媒を適宜仕込み、昇温して反応温度210～250、減圧2 mmHg以下、反応時間3～6時間の範囲で調製して各種ポリエステル樹脂を合成した。得られたポリエステル樹脂の樹脂組成、ガラス転移温度（T_g）、数平均分子量（M_n）、酸価を表1に示した。

【0042】

ポリエステル樹脂の組成は、NMRにより決定した。

ポリエステル樹脂および塗膜のT_gは、示差走査熱量計を用いた示差熱分析（DSC）により決定した。この時の測定条件は昇温速度を10 / 分、測定温度域は20～300

50

とした。

ポリエステル樹脂のMnは、GPC（ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー）により決定した。この時の展開溶剤にはクロロホルムを使用し、スチレン標準サンプルによる検量線からスチレン換算のMnを決定した。

ポリエステル樹脂の酸価は、JIS K 0070に規定の方法で行った。サンプルが溶解しない場合には溶媒にジオキサンまたはテトラヒドロフラン等の溶媒を使用した。

【0043】

[レゾール型フェノール樹脂の製造]

(製造例3～5)

以下のようにして、製造例3および4（実施例）、製造例5（比較用）のレゾール型フェノール樹脂を作成した。

原料であるフェノール類に、37%ホルムアルデヒド水溶液および苛性ソーダを適宜加え、50～60℃で3～6時間加熱した。その後n-ブタノールおよび塩酸を適宜加え、60℃で10分間攪拌後静置し、二層に分離したところで下層の水分を除去した。さらに残った有機層を水で洗浄後、n-ブタノールの沸点で2時間煮沸しながら還流し、レゾール型フェノール樹脂を得た。これらのフェノール樹脂の数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)、およびベンゼン1核当たりのメチロール基およびエーテル化メチロール基数を表2に示した。

【0044】

[金属包装体用塗料の試験・評価法]

(MEK抽出率の測定)

金属包装体用塗料の硬化性評価として、MEK抽出率を測定した。アルミニウム板（缶蓋用5052、板厚0.30mm）に各実施例のポリエステル塗料を、パーコート塗装法により塗膜量60mg/dm²となるように塗装し、205℃で10分間焼付けた。この塗装板を切り出してサンプルとし、重量測定後(W1)、塗膜2cm²当たり1mlのMEK（メチルエチルケトン）を用い、沸点で1時間の抽出を行った。抽出後の塗装板を130℃、1時間の条件で乾燥し、抽出後の塗装板の重量(W2)を測定した。さらに塗膜を濃硫酸による分解法で剥離し、板の重量(W3)を測定した。塗装板のMEK抽出率は、以下の式で求められる。

$$(\text{MEK抽出率}\%) = (W1 - W2) / (W1 - W3) * 100$$

評価 : 20%未満、 : 20～40%、x : 40%以上

【0045】

(耐レトルト性の評価)

作製したポリエステル塗料の耐レトルト性を評価した。各実施例の塗料をぶりき（めっき量#25規格）表面にパーコートで塗装し、205℃、10分間で焼付け、その後、蒸留水中で125℃、30分間のレトルト処理を行った。なお、この時の塗膜量は60mg/dm²とした。レトルト処理後、乾燥させて塗膜の表面状態を目視観察し、白化の程度・プリスターなどの有無について評価した。

評価 : 良好、 : 若干の白化、プリスター、ただれの発生

x : 著しい白化、プリスター、ただれの発生

【0046】

(密着性の評価)

上記レトルト性評価で作製したものと同様の塗装板を用い、蒸留水中で125℃、30分間のレトルト処理を行った。レトルト処理後、乾燥させた塗膜で碁盤目テープ剥離試験を行い、密着性の評価を行った。剥離試験の方法としては、まず塗膜表面にカッターナイフで金属素地に到達するように、直行する縦横11本の平行な直線傷を幅1mm間隔で入れ、合計100個の1mm四方のマスを作成する。その後碁盤目を覆うようにセロハンテープ（3M製スコッチテープ#600）を密着させ、急激に引き剥がし、剥離の見られるマスを数えて評価した。

評価 : 剥離マスの数が10個未満、 : 10～40個、x : 40個以上

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

(フレーバー性の評価)

作製したポリエステル塗料をアルミ箔表面上に、塗膜量が 60 mg/dm^2 となるように塗装し、これをサンプルとして水フレーバー性を評価した。サンプリングしたアルミ塗装箔と蒸留水を用意し、塗布面積：蒸留水が 1 cm^2 : 1 ml となるように耐熱圧ガラス製ボトルに入れ、蓋をした後 125、30 分間のレトルト処理を行った。評価は、このレトルト後の試験水を用い、10 人以上のパネラーによるフレーバー性の官能試験を行い、過半数の回答を持って結果とした。

評価 : 蒸留水と変化なし、 : 蒸留水と比べ、若干の違和感

x : 蒸留水と明らかな違いを感じる

10

【 0 0 4 8 】

(溶出性の評価)

塗膜のレトルト処理による溶出性の評価を行った。前記フレーバー性評価同様、作製したポリエステル塗料をアルミ箔表面上に、塗膜量が 60 mg/dm^2 となるように塗装し、塗布面積：蒸留水が 1 cm^2 : 1 ml となるように耐熱圧ガラス製ボトルに入れ、蓋をした後レトルト釜中で 125、30 分間加熱殺菌した。評価はレトルト後の蒸留水をサンプルとし、過マンガン酸カリウム消費量を測定することで行った。なお、この測定は厚生省告示第 20 号で指定の方法で行った。

評価 : 5 ppm 未満、 : 5 ~ 10 ppm、x : 10 ppm 以上

20

【 0 0 4 9 】

(耐食性)

作製したポリエステル塗料を TNS 板 (東洋鋼板 (株) 製、錫 - ニッケルメッキ鋼板、板厚 0.18 mm) に塗装し、耐食性の評価を行った。評価方法は、まず塗装板にカッターナイフを用いて、金属素地に到達するような互いに直行する傷を付与した。これを蒸留水中で、37、2 週間保存し、塗膜下腐食を腐食の進行幅で評価した。

評価 : 塗膜下腐食 1 mm 未満

: 塗膜下腐食 2 mm 未満

x : 塗膜下腐食 2 mm 以上

【 0 0 5 0 】

(耐衝撃性 (デント性) の評価)

前記にて耐食性評価に使用した TNS 塗装板をサンプルとして、塗膜の耐衝撃性 (デント性) を評価した。評価方法としては、このサンプルを蒸留水中で 125、30 分間のレトルト処理を行い、その後 25 の湿潤雰囲気中において、このサンプルの塗装面を下側にして、荷重 1 kg、直径 1/2 inch の鉄球を高さ 4 cm から落下させ、デント傷を付与する。その後塗装面のデント傷部分に電圧 6 V で 5 秒間通電し、5 秒後の電流値を測定した。

評価 : 5 mA 未満、 : 5 ~ 40 mA、x : 40 mA 以上

30

【 0 0 5 1 】

(折曲げ加工性の評価)

前記同様 TNS 板にポリエステル塗料を塗装し、この塗装板をサンプルとして折曲げ加工性を評価した。このサンプルの塗装面を外側になるように塗装板を折り曲げ、塗装板と同板厚の板を 2 枚挟んだ後、2 kg の錘を 50 cm の高さから落下させ、180 度の折り曲げ加工を行った (2T 折曲げ加工試験)。加工部 1 cm 幅に電圧 6 V で 4 秒間通電し、4 秒後の電流値を測定した。

評価 : 5 mA 未満、 : 5 ~ 40 mA、x : 40 mA 以上

40

【 0 0 5 2 】

(実施例 1)

表 1 に詳細を示すポリエステル樹脂 (製造例 1) 80 部と、表 2 に詳細を示すフェノール樹脂 (製造例 3) 15 部、さらにマイコート 106 (三井サイテック社製ベンゾグアナミン樹脂) 5 部を用意し、シクロヘキサノンおよびソルベッソ 100 の混合溶剤に溶解し

50

た。さらに酸触媒としてドデシルベンゼンスルホン酸を0.3部、滑剤としてラノリン1.5部を混合して、金属包装体用塗料を調整した。混合溶剤は、塗料中の固形分濃度が25%となるように量を調整した。

この塗料を用いて、上記に示す各塗膜評価を実施した。その結果、硬化性評価はMEK抽出率10.4%、レトルト性評価は白化、ただれ等無く良好な表面状態であった。密着性評価は剥離0%、フレーバー性評価は問題なし、溶出性評価は3.2ppmの溶出量、耐食性良好、耐デント性は0.33mA、加工性評価は0.15mAという良好な結果が得られた。

また以下に述べる実施例2~6、及び比較例1~8において、作製した塗料の組成一覧を実施例1と併せて表3に示した。さらに、それぞれにおける各塗膜性能評価結果を表4

10

【0053】

(実施例2)

製造例1で得たポリエステル樹脂80部と、製造例4で得たフェノール樹脂15部、マイコート106(三井サイテック社製ベンゾグアナミン樹脂)5部を用意し、実施例1と同様に金属包装体用塗料を作製した(表3参照)。

この塗料を用いて、実施例1同様、各塗膜評価を実施した。その結果を表4にまとめて示したが、いずれも良好であった。

【0054】

(実施例3)

製造例1で得たポリエステル樹脂70部と、製造例3で得たフェノール樹脂10部、製造例4で得たフェノール樹脂15部、マイコート106(三井サイテック社製ベンゾグアナミン樹脂)5部を用意し、実施例1と同様に金属包装体用塗料を作製した(表3参照)。

20

この塗料を用いて、実施例1同様、各塗膜評価を実施した。その結果を表4にまとめて示したが、いずれも良好であった。

【0055】

(実施例4)

製造例1で得たポリエステル樹脂80部と、製造例3で得たフェノール樹脂10部、マイコート106(三井サイテック社製ベンゾグアナミン樹脂)4部およびマイコート508(三井サイテック社製メラミン樹脂)1部を用意し、実施例1と同様に金属包装体用塗料を作製した(表3参照)。

30

この塗料を用いて、実施例1同様、各塗膜評価を実施した。その結果を表4にまとめて示したが、いずれも良好であった。

【0056】

(実施例5)

製造例1で得たポリエステル樹脂85部と、製造例3で得たフェノール樹脂14部、マイコート106(三井サイテック社製ベンゾグアナミン樹脂)1部を用意し、実施例1と同様に金属包装体用塗料を作製した(表3参照)。

この塗料を用いて、実施例1同様、各塗膜評価を実施した。その結果を表4にまとめて示したが、いずれも良好であった。

40

【0057】

(実施例6)

製造例1で得たポリエステル樹脂85部と、製造例3で得たフェノール樹脂14部、マイコート508(三井サイテック社製メラミン樹脂)1部を用意し、実施例1と同様に金属包装体用塗料を作製した(表3参照)。

この塗料を用いて、実施例1同様、各塗膜評価を実施した。その結果を表4にまとめて示したが、いずれも良好であった。

【0058】

(比較例1)

50

表 1 に示したポリエステル樹脂（製造例 1）80 部と、表 2 に示したフェノール樹脂（製造例 3）20 部を用意し、シクロヘキサノンおよびソルベッソ 100 の混合溶剤に溶解した。さらに酸触媒としてドデシルベンゼンスルホン酸を 0.3 部、滑剤としてラノリン 1.5 部を混合して、ポリエステル塗料を調整した。なお混合溶剤は、塗料中の固形分濃度が 25% となるように量を調整した。

この比較例 1 は、ポリエステル樹脂とフェノール樹脂の組成は適切であるが、アミノ樹脂を含有していない場合の例である。各塗膜性能評価の結果、密着性および耐食性が劣るようになった。この結果を実施例と合わせて表 4 に示した。

【0059】

（比較例 2）

製造例 1 で得たポリエステル樹脂 90 部と、マイコート 106（三井サイテック社製ベンゾグアナミン樹脂）10 部を用意し、実施例 1 と同様にポリエステル塗料を作製した（表 3 参照）。比較例 2 はポリエステル樹脂とアミノ樹脂の組成は適切であるが、フェノール樹脂を含有していない場合の例である。各塗膜性能評価の結果、有機系溶出量が増加し、フレーバー性、耐レトルト性が劣るようになった。この結果を実施例と合わせて表 4 に示した。

【0060】

（比較例 3）

製造例 1 で得たポリエステル樹脂 60 部と、製造例 3 で得たフェノール樹脂 35 部、そしてマイコート 106（三井サイテック社製ベンゾグアナミン樹脂）5 部を用意し、実施例 1 と同様にポリエステル塗料を作製した（表 3 参照）。比較例 3 はポリエステル樹脂とアミノ樹脂の組成は適切であるが、フェノール樹脂が適正量を越えて多く含有する場合の例である。各塗膜性能評価の結果、密着性および耐食性が劣るようになった。この結果を実施例と合わせて表 4 に示した。

【0061】

（比較例 4）

製造例 1 で得たポリエステル樹脂 60 部と、製造例 3 で得たフェノール樹脂 25 部、そしてマイコート 106（三井サイテック社製ベンゾグアナミン樹脂）15 部を用意し、実施例 1 と同様にポリエステル塗料を作製した（表 3 参照）。比較例 4 はポリエステル樹脂とフェノール樹脂の組成は適切であるが、アミノ樹脂が適正量を越えて多く含有する場合の例である。各塗膜性能評価の結果、フレーバー性が劣り、溶出量が増大した。この結果を実施例と合わせて表 4 に示した。

【0062】

（比較例 5）

製造例 1 で得たポリエステル樹脂 95 部と、製造例 3 で得たフェノール樹脂 4 部、そしてマイコート 106（三井サイテック社製ベンゾグアナミン樹脂）1 部を用意し、実施例 1 と同様にポリエステル塗料を作製した（表 3 参照）。比較例 5 はポリエステル樹脂が適正量を越えて多く含有し、フェノール樹脂が適正量よりも少なくなった場合の例である。各塗膜性能評価の結果、硬化性および耐レトルト性が劣るようになった。この結果を実施例と合わせて表 4 に示した。

【0063】

（比較例 6）

製造例 1 で得たポリエステル樹脂 55 部と、製造例 4 で得たフェノール樹脂 35 部、そしてマイコート 106（三井サイテック社製ベンゾグアナミン樹脂）15 部を用意し、実施例 1 と同様にポリエステル塗料を作製した（表 3 参照）。比較例 6 はポリエステル樹脂が適正量よりも含有量が少なく、フェノール樹脂を適正量を越えて多く含有し、さらにアミノ樹脂も適正量を越えて多く含有する場合の例である。各塗膜性能評価の結果、密着性、フレーバー性および溶出性が劣るようになった。この結果を実施例と合わせて表 4 に示した。

【0064】

10

20

30

40

50

(比較例 7)

製造例 2 で得たポリエステル樹脂 80 部と、製造例 3 で得たフェノール樹脂 15 部、そしてマイコート 106 (三井サイテック社製ベンゾグアナミン樹脂) 5 部を用意し、実施例 1 と同様にポリエステル塗料を作製した (表 3 参照)。比較例 7 はポリエステル樹脂の成分構成を、カルボン酸成分をテレフタル酸 45 モル%、イソフタル酸成分 55 モル%、ポリアルコール成分を 1, 2 - プロピレングリコール 50 モル%、エチレングリコール 50 モル%、および 3 官能以上の成分をトリメチロールプロパン 1 モル%とした場合の例である。ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂の組成は適正量にしている。各塗膜性能評価の結果、ポリエステル樹脂中のテレフタル酸成分が低下した結果、耐レトルト性、耐食性、耐デント性が劣るようになった。この結果を実施例と合わせて表 4 に示した。

10

【0065】

(比較例 8)

製造例 1 で得たポリエステル樹脂 80 部と、製造例 5 で得たフェノール樹脂 15 部、そしてマイコート 106 (三井サイテック社製ベンゾグアナミン樹脂) 5 部を用意し、実施例 1 と同様にポリエステル塗料を作製した (表 3 参照)。比較例 8 は p - クレゾールを原料としたフェノール樹脂を用い、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂の組成は適正量にした場合の例である。各塗膜性能評価の結果、硬化性および耐食性が劣るようになった。この結果を実施例と合わせて表 4 に示した。

【0066】

20

(実施例 7 ~ 9)

製造例 1 と同様にして表 5 に示す製造例 6 ~ 8 の 3 種のポリエステル樹脂を作製した。

製造例 6 ~ 8 の各ポリエステル樹脂 80 部に対し、それぞれ製造例 4 のフェノール樹脂 15 部、さらにマイコート 106 (三井サイテック社製ベンゾグアナミン樹脂) 1 部を用意し、シクロヘキサノンおよびソルベッソ 100 の混合溶剤に溶解した。さらに酸触媒としてドデシルベンゼンスルホン酸を 0.2 部を混合して、実施例 7 ~ 9 の金属包装体用塗料を調整した。混合溶剤は、塗料中の固形分濃度が 25% となるように量を調整した。

この塗料を用いて、実施例 1 同様、各塗膜評価を実施した。その結果を表 4 にまとめて示したが、いずれも良好であった。

これらの塗料を用いて、実施例 1 同様、各塗膜評価を実施した。その結果を表 6 にまとめて示したが、いずれも良好であった。

30

【0067】

(比較例 9)

製造例 1 と同様にして表 5 に示す製造例 9 のポリエステル樹脂を作製した。このポリエステル樹脂 80 部に対し、実施例 7 と同様にしてフェノール樹脂、アミノ樹脂、酸触媒を配合して比較例 9 のポリエステル塗料を調製した。

本比較例で用いたポリエステル樹脂は、テレフタル酸以外のカルボン酸が主体となり、脂環族ポリアルコール及び / または側鎖を有するポリアルコールの含有量が 60 モル%より低くなっている。また、数平均分子量が 10000 より小さく、Tg が 50 未満であった。酸価は 4.0 mg KOH / g を越えて大きい。

40

塗膜性能評価の結果を表 6 に示したが、上記のようなポリエステル樹脂を用いたために硬化性、耐レトルト性、密着性、耐食性、耐デント性、加工性が著しく劣る結果となった。

【0068】

【表 1】

ポリエステル樹脂の製造例

ポリエステル樹脂構成成分 (モル%)		製造例No.	
		1	2
ポリカルボン酸成分	テレフタル酸	100	45
	イソフタル酸		55
ポリアルコール成分	シクロヘキサンジメタノール*	30	
	1,2-プロピレングリコール*	50	50
	エチレングリコール	20	50
3官能以上の成分	トリメチロールプロパン	1	1
Mn		18000	14000
Tg (°C)		85	45
酸価		0.8	1.5

* シクロヘキサンジメタノール：脂環族ポリアルコール、
1,2-プロピレングリコール：側鎖を有するポリアルコール

10

20

【 0 0 6 9 】

【表 2】

フェノール類構成比 (モル%)		製造例No.		
		3	4	5
石炭酸		100		
m-クレゾール			100	
p-クレゾール				100
Mn		900	700	600
Mw		1600	1350	1100
ベンゼン環1核当たりのメチロール基 乃至エーテル化メチロール基		1.6	1.8	1.1

レゾール型フェノール樹脂の製造例

【 0 0 7 0 】

10

20

30

【表 3】

各塗料組成 (重量部)		実施例No.						比較例No.							
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8
ポリエステル樹脂	製造例1	80	80	70	80	85	85	80	90	60	60	95	55		80
	製造例2														
レゾール型フェノール樹脂	製造例3	15		10	15	14	14	20		35	25	4		15	
	製造例4		15	15								35			
	製造例5														15
アミノ樹脂	M106	5	5	5	4	1			10	5	15	1	15	5	5
	M508				1		1								
酸触媒	ドデシルベンゼン スルホン酸	0.3													
滑剤	ラノリン	1.5													

【0071】

10

20

30

40

【表 4】

	実施例No.						比較例No.							
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	7	8
硬化性	○	○	○	○	○	○	△	△	○	○	×	○	○	×
耐レトルト性	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	○	×	○
密着性	○	○	△	○	○	○	×	○	○	○	○	×	△	△
フレーバー性	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	○	×	○	△
溶出性	○	○	○	○	○	○	○	△	△	×	○	×	○	○
耐食性	○	○	○	○	○	○	×	○	×	×	○	○	△	×
耐デント性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×	○
加工性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
塗膜Tg (°C)	88	89	93	89	87	87	85	86	91	93	85	96	52	86

【 0 0 7 2 】

10

20

30

40

【表5】

ポリエステル樹脂の製造例

ポリエステル樹脂構成成分 (モル%)	製造例No.			
	6	7	8	9
ポリカルボン酸成分	80	70	100	40
テレフタル酸				
イソフタル酸	10	30		60
セバシン酸	10			
ポリアルコール成分		60	20	
シクロヘキサジメタノール*				
1,2-プロピレングリコール*	30		60	40
ネオペンチルグリコール*	40			
エチレングリコール			20	60
1,4-ブタンジオール	30	40		
3官能以上の成分	1		1	
トリメチロールプロパン				
トリメリット酸		1		
Mn	15000	19000	13000	7000
Tg (°C)	65	68	73	48
酸価	1.2	2.2	1.9	4.3

* シクロヘキサジメタノール：脂環族ポリアルコール
 1, 2-プロピレングリコール：側鎖を有するポリアルコール
 ネオペンチルグリコール：側鎖を有するポリアルコール

【0073】

【表 6】

各実施例・比較例評価結果

	実施例No.			比較例No.
	7	8	9	9
硬化性	○	○	△	×
耐レトルト性	○	○	○	×
密着性	○	○	△	×
フレーバー性	○	○	○	△
溶出性	○	○	○	△
耐食性	△	○	○	×
耐デント性	○	○	○	×
加工性	○	○	△	×
塗膜Tg (°C)	70	73	75	52

10

20

【発明の効果】

【0074】

本発明の金属包装体用塗料によれば、(A)テレフタル酸を主体とするポリカルボン酸成分と、ポリアルコール成分とから誘導されたポリエステル樹脂 60乃至90重量%、(B)石炭酸及び/またはメタクレゾールを主体とするフェノール類から誘導されたレゾール型フェノール樹脂 5乃至30重量%、及び(C)メラミン及び/またはベンゾグアニジンから誘導されたアミノ樹脂0.5乃至10重量%から成ることにより、ビスフェノールA及び塩化ビニルを含有せず、硬化性、耐レトルト性、フレーバー性、密着性、耐食性、耐デント性、加工性等の塗膜特性に優れた金属包装体用塗料を提供することができた。

30

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I
C 0 9 D 161/06	(2006.01)	C 0 9 D 161/06
C 0 9 D 161/26	(2006.01)	C 0 9 D 161/26
C 0 9 D 161/28	(2006.01)	C 0 9 D 161/28

合議体

審判長 星野 紹英

審判官 小出 直也

審判官 松浦 新司

- (56) 参考文献 特開2001-19876 (JP, A)
特開2001-19877 (JP, A)
特開2002-179996 (JP, A)
特開2001-139913 (JP, A)
特開平6-264042 (JP, A)
特開平10-50143 (JP, A)

- (58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D1/00-201/10