



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0142750
(43) 공개일자 2023년10월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/12 (2006.01) C08G 63/137 (2006.01)
C08G 63/52 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)
C09D 167/02 (2006.01) C09D 5/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 63/12 (2013.01)
C08G 63/137 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7029390
(22) 출원일자(국제) 2022년02월03일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년08월29일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/004240
(87) 국제공개번호 WO 2022/168911
국제공개일자 2022년08월11일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-017774 2021년02월05일 일본(JP)

(71) 출원인
도요보 엠씨 가부시키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1초메 13
반 1고 오사카 우메다 트윈 타워즈 사우스
(72) 발명자
미에다 히로유키
일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보
가부시키가이샤 나이
시메노 가즈야
일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보
가부시키가이샤 나이
미카미 다다히코
일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보
가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 폴리에스테르 수지 조성물, 수분산체, 도료 조성물 및 도막

(57) 요약

[과제] 유해한 아홉가스를 억제할 수 있고, 경화성, 내레토티트성, 가공성 등의 특성이 우수한 도막을 형성 가능한 폴리에스테르 수지 및 폴리에스테르 수지 조성물을 제공하는 것.

[해결수단] 폴리에스테르 수지 (A)를 포함하고, 다음의 (i)~(iii)의 요건을 만족시키는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지 조성물.

(i) 폴리에스테르 수지 (A)의 산가가 100 eq/ton 이상이다.

(ii) 경화제를 실질적으로 함유하지 않는다.

(iii) 폴리에스테르 수지 (A)가, 상기 폴리에스테르 수지 (A)를 구성하는 폴리올 성분으로서, 1급 수산기를 2개 가지며 지환 구조를 갖지 않는 디올 (a)를 갖고, 또한, 지환 구조를 갖는 디올 (b) 및 1개의 1급 수산기와 1개의 2급 수산기를 가지며 지환 구조를 갖지 않는 디올 (c) 중 어느 하나 또는 양방을 갖는다.

(52) CPC특허분류

C08G 63/52 (2013.01)

C08L 67/02 (2013.01)

C09D 167/02 (2013.01)

C09D 5/02 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리에스테르 수지 (A)를 포함하고, 다음의 (i)~(iii)의 요건을 만족시키는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지 조성물.

(i) 폴리에스테르 수지 (A)의 산가가 100 eq/ton 이상이다.

(ii) 경화제를 실질적으로 함유하지 않는다.

(iii) 폴리에스테르 수지 (A)가, 상기 폴리에스테르 수지 (A)를 구성하는 폴리올 성분으로서, 1급 수산기를 2개 가지며 지환 구조를 갖지 않는 디올 (a)를 갖고, 또한, 지환 구조를 갖는 디올 (b) 및 1개의 1급 수산기와 1개의 2급 수산기를 가지며 지환 구조를 갖지 않는 디올 (c) 중 어느 하나 또는 양방을 갖는다.

청구항 2

제1항에 있어서, 폴리에스테르 수지 (A)가 분기 구조를 갖는 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리에스테르 수지 (A)가, 상기 폴리에스테르 수지 (A)를 구성하는 폴리올 성분으로서, 1급 수산기를 2개 가지며 지환 구조를 갖지 않는 디올 (a)를 20~80 몰% 갖고, 또한, 지환 구조를 갖는 디올 (b)를 5~50 몰% 갖거나, 또는 1개의 1급 수산기와 1개의 2급 수산기를 가지며 지환 구조를 갖지 않는 디올 (c)를 5~75 몰% 갖는, 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에스테르 수지 (A)가, 상기 폴리에스테르 수지 (A)를 구성하는 폴리카르복실산 성분으로서, 아디프산, 2,6-나프탈렌디카르복실산 및 1,4-시클로헥산디카르복실산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 갖는, 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에스테르 수지 (A)가, 상기 폴리에스테르 수지 (A)를 구성하는 폴리카르복실산 성분으로서 불포화 디카르복실산 (d)를 갖는, 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 150℃에서 30분간 가열 처리하였을 때의 테트라히드로푸란 불용분이 10 질량% 미만이고, 또한 촉매 (B)를 1종 이상 포함하는, 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 7

제6항에 있어서, 폴리에스테르 수지 (A) 100 질량부에 대하여, 촉매 (B)의 함유량이 0.01~0.5 질량부인, 폴리에스테르 수지 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 폴리에스테르 수지 조성물과, 수성 매체를 포함하는 폴리에스테르 수지 수분산체.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 폴리에스테르 수지 조성물 또는 제8항에 기재된 폴리에스테르 수지 수분산체 중 어느 하나를 함유하는 도료 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 폴리에스테르 수지 조성물을 함유하는 도막.

청구항 11

제10항에 기재된 도막을 갖는 금속캔.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리에스테르 수지 조성물에 관한 것이다. 자세히는 캔용 도료에 적합한 폴리에스테르 수지 조성물에 관한 것으로, 더욱 자세히는 음료나 식품(이하, 합쳐서 음료라고 함)을 수용하는 캔의 내면을 피복하는 데 적합한 폴리에스테르 수지 조성물과, 그것을 포함하는 수분산체, 도료 조성물과, 도막과 그 도막을 갖는 금속캔에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 음료캔, 식품캔 등의 금속캔에는 식품에 의한 금속의 부식 방지(내식성), 내용물의 플레이버, 풍미를 손상시키지 않기(플레이버성) 위해 유기 수지에 의한 코팅이 이루어지고 있다. 이들 코팅에는 가공성, 내식성, 금속 소재에 대한 밀착성, 경화성 등이 요구된다. 또한 용도에 따라서는, 레토르트 살균 등의 고온 고습도 조건 하에 부과되는 경우도 있고, 그와 같은 경우에도, 도막이 금속 소재와의 밀착성을 유지하는 것은 물론, 특히 금속 덮개 등의 외면측에 적용되는 경우에는 도막에 백화가 생기지 않는 것도 요구된다.

[0003] 종래, 상기한 내식성, 플레이버성, 캔의 성형 가공에 견딜 수 있는 도료로서, 에폭시-페놀계 도료, 에폭시-아미노계 도료, 에폭시-아크릴계 도료 등의 에폭시계 도료나, 폴리에스테르-페놀계 도료, 폴리에스테르-아미노계 도료 등의 폴리에스테르계 도료, 및 염화비닐계 도료가 널리 사용되고 있다. 그러나, 최근의 연구로 에폭시 수지의 원료인 비스페놀 A가 에스트로겐 작용이나 태아, 유육아의 뇌에 영향을 부여할 가능성이 있다는 보고가 이루어져 있다. 또한 염화비닐계 도료에 있어서는, 안정제의 문제나 소각 시에 다이옥신이 발생하는 문제가 있다. 페놀 수지나 아미노 수지 등의 원료로서 이용되며, 도료 중에 잔존하는 포름알데히드는, 발암성 등 인체에의 유해성이 있고, 또한 내용물의 플레이버성에 악영향을 부여하는 것이 알려져 있다. 또한 유기 용제를 사용하는 것에 따른 환경 오염이나 작업 환경에의 영향도 염려되고 있다.

[0004] 이러한 각종 인체에의 악영향의 염려로부터, 이들 원료를 이용하지 않는 수성 도료가 시장에서 요망되고 있지만, 캔 용도캔 용도측스러운 성능을 얻을 수 없는 것이 실정이다.

[0005] 이러한 관점에서, 금속 용기 혹은 금속 덮개용의 수지 조성물로서, 에컨대, 에틸렌성 이중 결합을 수지 단부에 갖는 폴리에스테르 수지에 중합성 불포화 모노머 성분을 그래프트 중합하여 이루어지는 아크릴 변성 폴리에스테르 수지와, β -히드록시알킬아미드 가교제가 수성 매체 중에 분산되어 이루어지는 수성 도료 조성물이 제안되어 있다(특허문헌 1).

[0006] 또한, 특허문헌 2에서는, 폴리에스테르폴리올과, 블록 폴리이소시아네이트 경화제를 포함하는 도료 조성물이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2001-81160호 공보
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 공개 제2006-169535호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, 특허문헌 1에 기재된 고산가의 아크릴 변성 폴리에스테르 수지를 이용한 경우에는, 충분한 가공성을 얻을 수 없었다. 또한, β -히드록시알킬아미드 가교제의 미반응물이 도막 중에 잔존하여, 경화성이나 레토르트 백

화성이 저하하는 문제가 있었다. 특허문헌 2에 기재된 폴리에스테르와 블록 폴리이소시아네이트를 반응시킨 도막은, 내수성이 뒤떨어져, 내용물을 살균할 때에 백화가 발생하는 문제점을 안고 있다.

[0009] 본 발명의 목적은, 경화제를 실질적으로 함유하지 않아도 폴리에스테르 수지 단독으로 경화할 수 있기 때문에, 유해한 아웃가스를 억제할 수 있어, 경화성, 내레토티트성, 가공성 등의 특성이 우수한 도막을 형성 가능한 폴리에스테르 수지 및 폴리에스테르 수지 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은 상기에 대해서 여러 가지 검토한 바, 소정량의 산가 및 특정한 구조를 갖는 폴리에스테르 수지를 함유하는 폴리에스테르 수지 조성물이, 경화제를 실질적으로 사용하지 않고, 폴리에스테르 수지 단독으로 경화할 수 있는 것을 발견하였다. 또한 촉매량을 제어함으로써 경화성과 가공성의 밸런스가 우수하고, 유해한 아웃가스가 발생하지 않는, 내레토티트성이 현저히 개선된 폴리에스테르 수지 도막이 얻어지는 것을 발견하여, 본 발명에 이르렀다. 즉, 본 발명은 이하의 구성을 포함한다.

[0011] [1] 폴리에스테르 수지 (A)를 포함하고, 다음의 (i)~(iii)의 요건을 만족시키는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지 조성물.

[0012] (i) 폴리에스테르 수지 (A)의 산가가 100 eq/ton 이상이다.

[0013] (ii) 경화제를 실질적으로 함유하지 않는다.

[0014] (iii) 폴리에스테르 수지 (A)가, 상기 폴리에스테르 수지 (A)를 구성하는 폴리올 성분으로서, 1급 수산기를 2개 가지며 지환 구조를 갖지 않는 디올 (a)를 갖고, 또한, 지환 구조를 갖는 디올 (b) 및 1개의 1급 수산기와 1개의 2급 수산기를 가지며 지환 구조를 갖지 않는 디올 (c) 중 어느 하나 또는 양방을 갖는다.

[0015] [2] 폴리에스테르 수지 (A)가 분기 구조를 갖는 상기 [1]에 기재된 폴리에스테르 수지 조성물.

[0016] [3] 폴리에스테르 수지 (A)가, 상기 폴리에스테르 수지 (A)를 구성하는 폴리올 성분으로서, 1급 수산기를 2개 가지며 지환 구조를 갖지 않는 디올 (a)를 20~80 몰% 갖고, 또한, 지환 구조를 갖는 디올 (b)를 5~50 몰% 갖거나, 또는 1개의 1급 수산기와 1개의 2급 수산기를 가지며 지환 구조를 갖지 않는 디올 (c)를 5~75 몰% 갖는, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 폴리에스테르 수지 조성물.

[0017] [4] 폴리에스테르 수지 (A)가, 상기 폴리에스테르 수지 (A)를 구성하는 폴리카르복실산 성분으로서, 아디프산, 2,6-나프탈렌디카르복실산 및 1,4-시클로헥산디카르복실산으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 갖는, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 폴리에스테르 수지 조성물.

[0018] [5] 폴리에스테르 수지 (A)가, 상기 폴리에스테르 수지 (A)를 구성하는 폴리카르복실산 성분으로서 불포화디카르복실산 (d)를 갖는, 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 폴리에스테르 수지 조성물.

[0019] [6] 150℃에서 30분간 가열 처리하였을 때의 테트라히드로푸란 불용분이 10 질량% 미만이고, 또한 촉매 (B)를 1종 이상 포함하는, 상기 [1]~[5]에 기재된 폴리에스테르 수지 조성물.

[0020] [7] 폴리에스테르 수지 (A) 100 질량부에 대하여, 촉매 (B)의 함유량이 0.01~0.5 질량부인 상기 [6]에 기재된 폴리에스테르 수지 조성물.

[0021] [8] 상기 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 폴리에스테르 수지 조성물과, 수성 매체를 포함하는 폴리에스테르 수지 수분산체.

[0022] [9] 상기 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 폴리에스테르 수지 조성물 또는 [8]에 기재된 폴리에스테르 수지 수분산체 중 어느 하나를 함유하는 도료 조성물.

[0023] [10] 상기 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 폴리에스테르 수지 조성물을 함유하는 도막.

[0024] [11] 상기 [10]에 기재된 도막을 갖는 금속캔.

발명의 효과

[0025] 본 발명은 경화제에 기인하는 유해한 아웃가스를 발생시키지 않고, 경화성과 가공성의 밸런스가 우수하고, 내레토티트성이 현저히 개선된 폴리에스테르 수지 조성물 및 그 도막을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해서 상세히 설명한다. 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은, 폴리에스테르 수지 (A)를 포함하고, 다음의 (i)~(iii)의 요건을 만족시키는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지 조성물이다.
- [0027] <요건 (i)>
- [0028] 요건 (i)에 대해서 설명한다. 폴리에스테르 수지 (A)의 산가는 100 eq/ton 이상을 가질 필요가 있다. 바람직하게는 200 eq/ton 이상이고, 보다 바람직하게는 250 eq/ton 이상이고, 더욱 바람직하게는 300 eq/ton 이상이다. 상기 미만이면 가교점이 되는 카르복실기가 적기 때문에, 경화성이 저하하는 경우가 있다. 또한, 산가가 상기 미만이면, 240℃로 가열하였을 때에 경화 반응보다 열분해 반응이 우위로 진행되어, 가공성이 저하하는 경우가 있다. 또한, 산가가 상기 하한값 이상을 가짐으로써, 수성 분산화가 용이해진다. 산가의 상한값은 특별히 없지만, 산부가 반응 시의 산성분의 미반응물이나 올리고머량을 적게 하기 위해서는, 1200 eq/ton 이하가 바람직하다.
- [0029] 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 수지 (A)의 산가는, 임의의 방법으로 산가를 부여하는 방법으로서의 중축합 후기에 폴리카르복실산무수물을 부가 반응시키는 방법, 프리폴리머(올리고머)의 단계에서 이것을 고산가로 하고, 이어서 이것을 중축합하여, 산가를 갖는 폴리에스테르 수지를 얻는 방법 등이 있지만, 조작의 용이함, 목표로 하는 산가를 얻기 쉬운 점에서 전자의 부가 반응시키는 방법이 바람직하다.
- [0030] 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 수지 (A)에 산가를 부여하기 위한 분자 내에 폴리카르복실산무수물기를 갖는 화합물 중, 카르복실산모노무수물로서는, 예컨대, 무수프탈산, 무수숙신산, 무수말레산, 무수트리멜리트산, 무수이타콘산, 무수시트라콘산, 5-(2,5-디옥소테트라히드로푸르푸릴-시클로헥센-1,2-디카르복실산 무수물 등의 일 무수물, 헥사히드로무수프탈산, 테트라히드로무수프탈산 등을 들 수 있고, 이들 중에서 1종 또는 그 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 그 중에서도, 범용성, 경제성의 면에서 무수트리멜리트산이 바람직하다.
- [0031] 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 수지 (A)에 산가를 부여하기 위한 분자 내에 폴리카르복실산무수물기를 갖는 화합물 중, 카르복실산폴리무수물로서는, 예컨대, 무수피로멜리트산, 1,2,3,4-부탄테트라카르복실산이무수물, 1,2,3,4-펜탄테트라카르복실산이무수물, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산이무수물, 시클로펜탄테트라카르복실산이무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산이무수물, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산이무수물, 에틸렌글리콜비스트리멜리테이트이무수물, 2,2',3,3'-디페닐테트라카르복실산이무수물, 티오펜-2,3,4,5-테트라카르복실산이무수물, 에틸렌테트라카르복실산이무수물, 4,4'-옥시디프탈산이무수물, 5-(2,5-디옥소테트라히드로-3-푸라닐)-3-메틸-3-시클로헥센-1,2-디카르복실산무수물 등이 있고, 이들 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 그 중에서도, 에틸렌글리콜비스트리멜리테이트이무수물이 바람직하다.
- [0032] 상기 산가를 부여하기 위한 분자 내에 폴리카르복실산무수물기를 갖는 화합물은, 카르복실산모노무수물과 카르복실산폴리무수물을 각각 단독으로 사용할 수도 있고, 병용하여 사용할 수도 있다.
- [0033] <요건 (ii)>
- [0034] 요건 (ii)에 대해서 설명한다. 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은 실질적으로 경화제를 함유하지 않는다. 이 「실질적으로 경화제를 함유하지 않는다」란, 「폴리에스테르 수지 100 질량부(고형분 환산)에 대하여, 경화제 함유량이 1 질량부 미만(고형분 환산)인 것」을 의미한다.
- [0035] 여기서 경화제란, 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 수지 (A)와 반응하여 가교 구조를 형성하는 기지의 경화제를 가리키고, 가교 구조의 형태는, 예컨대, 폴리에스테르 수지 중의 불포화 이중 결합을 라디칼 부가 반응, 양이온 부가 반응, 또는 음이온 부가 반응 등에 의해 반응시켜, 분자간 탄소-탄소 결합을 생성시키는 반응이나, 폴리에스테르 수지 중의 다가 카르복실산기, 다가 알코올기와의 축합 반응, 중부가 반응, 또는 에스테르 교환 반응 등에 의한 분자간 결합의 형성 등을 들 수 있다. 경화제로서는, 예컨대, 페놀 수지, 아미노 수지, 이소시아네이트 화합물, 에폭시 화합물, 또는 β-히드록실아미드 화합물, 불포화 결합 함유 수지 등을 들 수 있다.
- [0036] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물에 있어서, 경화제의 함유량은, 폴리에스테르 수지 (A)(고형분) 100 질량부에 대하여, 1 질량부 미만이다. 0.5 질량부 미만이 보다 바람직하고, 0.1 질량부 미만이 더욱 바람직하고, 경화제를 포함하지 않는 것이 가장 바람직하다. 상기 범위보다 경화제의 함유량이 많은 경우에는, 경제성이 뒤떨어지는 것뿐만 아니라, 경화제끼리의 자기 축합 반응에 의한 가공성 저하, 블록제의 휘발이나 포름알데히드 등의

유해한 아웃가스의 발생, 또한 장기간 보존의 안정성이 뒤떨어질 우려가 있다.

- [0037] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은, 폴리에스테르 수지 (A)를 포함하고, (i)~(iii)의 요건을 만족시킴으로써, 경화제를 실질적으로 사용하지 않고, 폴리에스테르 수지 단독으로도 경화할 수 있다. 그 때문에, 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은, 폴리에스테르 수지 (A) 이외의 성분을 포함하지 않고, 폴리에스테르 수지 (A) 단독의 양태어도 좋다.
- [0038] <요건 (iii)>
- [0039] 요건 (iii)에 대해서 설명한다. 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 수지 (A)는, 구성하는 폴리를 성분으로서, 1급 수산기를 2개 가지며 지환 구조를 갖지 않는 디올 (a)를 갖고, 또한, 지환 구조를 갖는 디올 (b) 및 1개의 1급 수산기와 1개의 2급 수산기를 가지며 지환 구조를 갖지 않는 디올 (c) 중 어느 하나 또는 양방을 갖는다.(이하, 각 성분을 각각 (a) 성분, (b) 성분, (c) 성분이라고도 하는 경우가 있다.) (a) 성분은 에스테르 결합을 형성하기 쉽고, 한편 (b) 성분 및 (c) 성분은 에스테르 결합이 (a) 성분에 비해 개열하기 쉽기 때문에, (a) 성분과, (b) 성분이나 (c) 성분을 갖고 있음으로써, 가열 처리 시에 에스테르 결합의 재배열 및 재결합이 촉진되어, 경화성, 유연성 즉 가공성을 겸비한 도막을 형성할 수 있다고 추찰된다.
- [0040] 폴리에스테르 수지 (A)에 있어서의 1급 수산기를 2개 가지며 지환 구조를 갖지 않는 디올 (a)는, 예컨대 에틸렌글리콜, 1,3-프로판디올, 2-부틸-2-에틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 네오헨틸글리콜, 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,4-부탄디올, 2,4-디에틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 3-메틸-1,6-헥산디올, 4-메틸-1,7-헵탄디올, 4-메틸-1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올 등의 지방족 글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜 등의 폴리에테르글리콜류 등을 들 수 있고, 이들 중에서 1종 또는 그 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 그 중에서도, 에틸렌글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,6-헥산디올을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0041] 폴리에스테르 수지 (A)에 있어서의, 1급 수산기를 2개 가지며 지환 구조를 갖지 않는 디올 (a)의 공중합 비율은, 전체 폴리를 성분 중 20~80 몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 20~60 몰%이고, 더욱 바람직하게는 20~40 몰%이다. 상기 범위 내이면, 경화성이나 내레토르트성이 양호해진다.
- [0042] 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 수지 (A)는, 폴리를 성분으로서 지환 구조를 갖는 디올 (b)를 갖는 것이 바람직하다. 지환 구조를 갖는 디올 (b)를 가짐으로써, 가공성과 내레토르트성의 양립이 용이해진다. 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 수지 (A)를 구성하는 지환 구조를 갖는 디올 (b)는, 예컨대 1,2-시클로헥산디메탄올, 1,3-시클로헥산디메탄올, 1,4-시클로헥산디메탄올, 트리시클로데칸글리콜류, 수첨가 비스페놀류 등을 들 수 있고, 이들 중에서 1종 또는 그 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 그 중에서도, 경화성, 가공성, 내레토르트성의 점에서, 1,4-시클로헥산디메탄올을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0043] 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 수지 (A)를 구성하는 지환 구조를 갖는 디올 (b)의 공중합 비율은, 전체 폴리를 성분 중 5~50 몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~40 몰%이고, 더욱 바람직하게는 20~30 몰%이다. 상기 범위 내이면, 가공성이 양호해진다.
- [0044] 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 수지 (A)는, 폴리를 성분으로서 1개의 1급 수산기와 1개의 2급 수산기를 가지며 지환 구조를 갖지 않는 디올 (c)를 갖는 것이 바람직하다. 폴리에스테르 수지 (A)에 있어서의 1개의 1급 수산기와 1개의 2급 수산기를 가지며 지환 구조를 갖지 않는 디올 (c)는 예컨대, 1,2-프로필렌글리콜, 1,2-부탄디올 등을 들 수 있고, 이들 중에서 1종 또는 그 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 그 중에서도, 1,2-프로필렌글리콜을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0045] 폴리에스테르 수지 (A)에 있어서의 1개의 1급 수산기와 1개의 2급 수산기를 가지며 지환 구조를 갖지 않는 디올 (c)의 공중합 비율은, 전체 폴리를 성분 중 5~75 몰%가 바람직하고, 보다 바람직하게는 10~65 몰%이고, 더욱 바람직하게는 15~50 몰%이다. 상기 범위 내이면, 경화성이나 내레토르트성이 양호해진다.
- [0046] 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 수지 (A)를 구성하는 폴리카르복실산 성분으로서는, 예컨대, 테레프탈산, 이소프탈산, 오르토프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 1,8-나프탈렌디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산 성분 등을 들 수 있다. 이들을 단독으로 또는 2종 이상 병용할 수 있다. 그 중에서도 테레프탈산이나 2,6-나프탈렌디카르복실산이 바람직하다.
- [0047] 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 수지 (A)를 구성하는 다른 폴리카르복실산 성분으로서는, 예컨대, 지방족 디카르복실산 성분, 지환족 디카르복실산 성분을 들 수 있다. 지방족 디카르복실산 성분으로서는, 숙신산, 글루타

르산, 아디프산, 아젤라산, 세바스산, 도데칸디온산, 다이머산 등을 들 수 있다. 지환족 디카르복실산 성분으로서는, 1,4-시클로헥산디카르복실산, 테트라히드로프탈산, 헥사히드로이소프탈산, 1,2-시클로헥센디카르복실산 등을 들 수 있다. 이들 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 그 중에서도, 아디프산, 1,4-시클로헥산디카르복실산이 반응성이나 경제성의 면에서 바람직하다.

[0048] 폴리에스테르 수지 (A)에 있어서 지방족 디카르복실산 성분, 지환족 디카르복실산 성분을 구성 단위에 갖는 경우, 이들의 공중합 비율은 폴리카르복실산 성분 중 5~40 몰%가 바람직하다. 보다 바람직하게는 10~30 몰%이다. 상기 범위를 벗어나면 폴리에스테르 수지 (A)의 유리 전이 온도가 크게 저하하고, 내레토티트성이 저하하는 경우가 있다.

[0049] 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 수지 (A)를 구성하는 폴리카르복실산 성분으로서, 불포화디카르복실산 (d)를 구성 단위로서 포함하는 것도 바람직하다. 불포화디카르복실산 (d)를 가짐으로써, 가열 처리 시에 불포화 결합의 개열에 의한 분자간 탄소-탄소 결합을 생성시키는 반응에 의해, 경화성을 향상시킬 수 있다. 상기 불포화디카르복실산 (d)로서는, 예컨대 푸마르산, 말레산, 이타콘산, 시트라콘산, 2,5-노르보르난디카르복실산 및 테트라히드로프탈산과 이들의 산무수물을 들 수 있고, 이들을 1종 또는 2종 이상 사용할 수 있다.

[0050] 폴리에스테르 수지 (A)에 있어서 불포화디카르복실산 (d)를 구성 단위에 갖는 경우, 불포화디카르복실산 (d)의 공중합 비율은 폴리카르복실산 성분 중 5~20 몰%가 바람직하다. 보다 바람직하게는 10~15 몰%이다. 상기 범위 내임으로써, 가공성과 경화성을 양립시킬 수 있다.

[0051] 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 수지 (A)는, 분기 구조를 갖고 있는 것이 바람직하다. 분기 구조를 갖는다는 것은, 폴리에스테르의 주쇄 중에 분기 구조를 갖는 것을 말하고, 폴리에스테르 수지 (A)에 있어서 분기 구조를 도입하기 위해서는, 폴리에스테르의 중축합 반응에 있어서, 폴리카르복실산 성분 및/또는 폴리올 성분의 일부로서 3작용 이상의 성분을 공중합하는 방법을 예로서 들 수 있다. 3작용 이상의 폴리카르복실산 성분으로서, 예컨대 트리멜리트산, 피로멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산 등을 들 수 있고, 3작용 이상의 폴리올로서는 글리세린, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 만니톨, 소르비톨, 펜타에리트리톨, α -메틸글루코시드 등을 들 수 있다. 폴리에스테르 수지 (A)가 분기 구조를 가짐으로써, 가열 처리 시에 에스테르 결합의 재배열 및 재결합이 일어났을 때의 가교 밀도가 오르기 때문에, 경화성 및 가공성을 향상시킬 수 있다.

[0052] 3작용 이상의 폴리카르복실산 성분의 공중합 비율은, 전체 폴리카르복실산 성분을 100 몰%로 하였을 때, 바람직하게는 0.1 몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 0.5 몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 1 몰% 이상이다. 또한, 바람직하게는 7 몰% 이하이고, 보다 바람직하게는 6 몰% 이하이고, 더욱 바람직하게는 5 몰% 이하이고, 특히 바람직하게는 4 몰% 이하이다. 3작용 이상의 폴리올 성분의 공중합 비율은, 전체 폴리올 성분을 100 몰%로 하였을 때, 바람직하게는 0.1 몰% 이상이고, 보다 바람직하게는 0.5 몰% 이상이고, 더욱 바람직하게는 1 몰% 이상이다. 또한, 바람직하게는 5 몰% 이하이고, 보다 바람직하게는 3 몰% 이하이고, 더욱 바람직하게는 2 몰% 이하이고, 특히 바람직하게는 1 몰% 이하이다. 폴리카르복실산 성분 및 폴리올 성분이 각각 상기를 넘으면 폴리에스테르 수지의 가요성이 상실되어 가공성이 저하, 또는 폴리에스테르의 중합 시에 겔화하는 경우가 있다.

[0053] 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 수지 (A)를 구성하는 폴리카르복실산 성분 및 폴리올 성분에는, 바이오매스 자원으로부터 유도된 원료를 이용할 수 있다. 바이오매스 자원이란, 식물의 광합성 작용으로 태양의 광에너지가 전분이나 셀룰로오스 등의 형태로 변환되어 축적된 것, 식물체를 먹어 성육하는 동물의 몸이나, 식물체나 동물체를 가공하여 이루어지는 제품 등이 포함된다. 이 중에서도, 보다 바람직한 바이오매스 자원으로서, 식물 자원이지만, 예컨대, 목재, 볏짚, 길거, 쌀겨, 목은 쌀, 옥수수, 사탕수수, 카사바, 사고야자, 비지, 옥수수 속대, 타피오카 찌꺼기, 버게스, 식물유 찌꺼기, 감자, 메밀, 대두, 유지, 파지, 제지 잔사, 수산물 잔사, 가축 배설물, 하수 오니, 식품 폐기물 등을 들 수 있다. 더욱 바람직하게는, 옥수수, 사탕수수, 카사바, 사고야자이다.

[0054] 다음에 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 수지 (A)의 제조 방법에 대해서 설명한다. 에스테르화/교환 반응에서는, 전체 모노머 성분 및/또는 그 저중합체를 가열 용융하여 반응시킨다. 에스테르화/교환 반응 온도는, 180~250℃가 바람직하고, 200~250℃가 보다 바람직하다. 반응 시간은 1.5~10시간이 바람직하고, 3시간~6시간이 보다 바람직하다. 또한, 반응 시간은 원하는 반응 온도가 되고 나서, 계속되는 중축합 반응까지의 시간으로 한다. 중축합 반응에서는, 감압 하, 220~280℃의 온도에서, 에스테르화 반응으로 얻어진 에스테르화물로부터, 폴리올 성분을 증류 제거시켜, 원하는 분자량에 달할 때까지 중축합 반응을 진행시킨다. 중축합의 반응 온도는, 220~280℃가 바람직하고, 240~275℃가 보다 바람직하다. 감압도는, 130 Pa 이하인 것이 바람직하다. 감압도가 불충분하면, 중축합 시간이 길어지는 경향이 있기 때문에 바람직하지 못하다. 대기압으로부터 130 Pa 이하에 달

하기까지의 감압 시간으로서는, 30~180분에 걸쳐 서서히 감압하는 것이 바람직하다.

- [0055] 에스테르화/교환 반응 및 중축합 반응 시는, 필요에 따라, 테트라부틸티타네이트 등의 유기 티탄산화합물, 이산화게르마늄, 산화안티몬, 옥틸산주석 등의 유기 주석 화합물을 이용하여 중합한다. 반응 활성의 면에서는, 유기 티탄산 화합물이 바람직하고, 수지 착색의 면에서는 이산화게르마늄이 바람직하다.
- [0056] 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 수지 (A)의 유리 전이 온도는 내수성, 특히 도막의 내레토티트성의 점에서 40℃ 이상이 바람직하고, 60℃ 이상이 보다 바람직하다. 유리 전이 온도의 상한은 특별히는 없지만 통상 130℃ 이하이다.
- [0057] 본 발명에 있어서의 폴리에스테르 수지 (A)의 환원 점도는, 0.2~0.6 dl/g이 바람직하고, 0.3~0.5 dl/g이 보다 바람직하다. 환원 점도가 0.2 dl/g 이하에서는 경화성이 불충분해지고, 또한 도막의 강인성이 부족하여, 금속판에 코팅한 후의 캔으로의 성형 가공에 견디지 못할 우려가 있다. 한편, 환원 점도가 0.6 dl/g 이상이 되면 용융 점도나 용액 점도가 높아져, 작업성이 저하하는 것뿐만 아니라, 수산기 말단수의 감소로부터 산가를 충분히 부여할 수 없게 될 우려가 있다.
- [0058] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은, 상기한 바와 같이 경화제를 실질적으로 함유하지 않아도, 240℃에서 1시간 가열 처리함에 의해 경화시키는 것이 가능하다. 한편, 가열 처리 전에는, 용제 용해성이나 수지의 응집 등의 핸들링의 관점에서, 경화물이 되도록 포함되지 않는 것이 바람직하다. 이러한 경화물 함유량은, 테트라히드로푸란(THF) 불용분을 지표로 하여 알 수 있다.
- [0059] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은, 240℃에서 1시간 가열 처리하였을 때의 테트라히드로푸란 불용분이 10 질량% 이상인 것이 바람직하다. 테트라히드로푸란(THF) 불용분이 10 질량% 이상임으로써, 내레토티트성과 가공성의 밸런스가 우수한 폴리에스테르 수지 조성물 및 그 도막이 얻어진다. THF 불용분은 바람직하게는 30 질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 50 질량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 70 질량%이다. 10 질량% 미만에서는 경화성이 불충분해지고, 도막의 강인성이 부족하여, 내레토티트성의 저하나 금속판에 코팅한 후의 캔으로의 성형 가공에 견디지 못할 우려가 있다.
- [0060] 한편, 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은, 150℃에서 30분간 가열 처리하였을 때의 THF 불용분이 10 질량% 미만인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 5 질량% 미만, 더욱 바람직하게는 1 질량% 미만이고, 0 질량%여도 무방하다. 150℃ 정도의 비교적 저온인 가열 조건 하에서는 THF 불용분이 상기 값 미만임으로써, 용제에의 용해성이나, 수분산체로 하였을 때의 응집물의 발생을 억제할 수 있다.
- [0061] <축매 (B)>
- [0062] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물에는, 또한 축매 (B)를 함유하는 것이 바람직하다. 축매 (B)를 함유함으로써, 폴리에스테르 수지 (A)의 가열 처리 시의 자기 가교성을 촉진시키고, 경화성을 향상시킬 수 있다. 축매로서는, 예컨대 황산, p-톨루엔술폰산, 도데실벤젠술폰산, 나프탈렌술폰산, 디노닐나프탈렌술폰산, 디노닐나프탈렌디술폰산, 장뇌술폰산, 인산 등의 산축매 및 이들을 아민 블록(아민을 첨가하여 일부 중화)한 것, 디부틸주석디라우릴레이트 등의 유기 주석 화합물, 티탄테트라부톡시드 등의 티탄 화합물, 아세트산아연 등의 아연 화합물, 염화하프늄·THF 착체 등의 하프늄 화합물, 스칸듐트리플레이트 등의 희토류 화합물을 들 수 있고, 이들 중에서 1종, 또는 2종 이상을 병용할 수 있다. 그 중에서도 폴리에스테르 수지 (A)와의 상용성, 위생성의 면에서 도데실벤젠술폰산, 및 이 중화물이 바람직하다.
- [0063] 본 발명에서 이용되는 폴리에스테르 수지 (A) 및 축매 (B)의 배합비는, (A)/(B)=100/0.01~0.5(질량비)가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 100/0.05~0.4(질량비)이고, 가장 바람직하게는 100/0.1~0.3(질량비)이다. 상기 범위 내임으로써, 폴리에스테르 수지 조성물의 경화성을 향상시킬 수 있다.
- [0064] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물에 있어서, 축매 (B)는 폴리에스테르 수지 (A)에 포함되어 있어도 좋고, 나중에 첨가하여도 좋다. 폴리에스테르 수지 (A) 중합 시의 겔화를 회피하는 관점에서, 축매 (B)는 폴리에스테르 수지 (A)의 제조 후에 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0065] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물에는 라디칼 중합 금지제 (C)를 첨가하여도 좋다. 주로는 폴리에스테르 수지 (A)를 중합할 때에 불포화 결합 개열에 의한 겔화 방지를 위해 이용되는 것이지만, 폴리에스테르 수지 (A)의 저장 안정성을 높이기 위해 중합 후에 첨가하여도 좋다. 라디칼 중합 금지제 (C)로서는 페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 아민계 산화 방지제, 유허계 산화 방지제, 무기 화합물계 산화 방지제 등 공지의 것을 예시할 수 있다.

- [0066] 페놀계 산화 방지제로서는, 2,5-디-*t*-부틸히드로퀴논, 4,4'-부틸리덴비스(3-메틸-6-*t*-부틸페놀), 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-*t*-부틸페닐)부탄, 1,3,5-트리스-메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 트리스(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)이소시아누레이트 등, 또는 이들의 유도체 등을 들 수 있다.
- [0067] 인계 산화 방지제로서는, 트리(노닐페닐)포스파이트, 트리페닐포스파이트, 디페닐이소데실포스파이트, 트리옥타데실포스파이트, 트리데실포스파이트, 디페닐데실포스파이트, 4,4'-부틸리덴-비스(3-메틸-6-*t*-부틸페닐디트리데실포스파이트), 디스테아릴-펜타에리트리톨디포스파이트, 트리라우릴트리티오포스파이트 등, 또는 이들의 유도체 등을 들 수 있다.
- [0068] 아민계 산화 방지제로서는, 페닐-베타-나프틸아민, 페노티아진, N,N'-디페닐-*p*-페닐렌디아민, N,N'-디-베타나프틸-*p*-페닐렌디아민, N-시클로헥실-N'-페닐-*p*-페닐렌디아민, 알돌-알파-나프틸아민, 2,2,4-트리메틸-1,2-디하이드로퀴놀린폴리머 등, 또는 이들의 유도체 등을 들 수 있다.
- [0069] 유황계 산화 방지제로서는, 티오비스(N-페닐-베타-나프틸아민, 2-메르캅토벤조티아졸, 2-메르캅토벤조이미다졸, 테트라메틸티우람디설파이드, 니켈이소프로필크산테이트 등, 또는 이들의 유도체를 들 수 있다.
- [0070] 니트로 화합물계 산화 방지제로서는, 1,3,5-트리니트로벤젠, *p*-니트로소디페닐아민, *p*-니트로소디메틸아닐린, 1-클로로-3-니트로벤젠, *o*-디니트로벤젠, *m*-디니트로벤젠, *p*-디니트로벤젠, *p*-니트로안식향산, 니트로벤젠, 2-니트로-5-시아노티오펜 등, 또는 이들의 유도체를 들 수 있다.
- [0071] 무기 화합물계 산화 방지제로서는, FeCl₃, Fe(CN)₃, CuCl₂, CoCl₃, Co(ClO₄)₃, Co(NO₃)₃, Co₂(SO₄)₃ 등을 들 수 있다.
- [0072] 본 발명에 이용하는 라디칼 중합 금지제 (C)로서는, 상기 산화 방지제 중에서, 페놀계 산화 방지제, 아민계 산화 방지제가 열안정성의 점에서 바람직하고, 용점이 120℃ 이상이며 분자량이 200 이상인 것이 보다 바람직하고, 용점이 170℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 구체적으로는, 페노티아진, 4,4'-부틸리덴비스(3-메틸-6-*t*-부틸페놀) 등이다.
- [0073] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물에 있어서의 폴리에스테르 수지 (A) 및 라디칼 중합 금지제 (C)의 배합비는, (A)/(C)=100/0.001~0.5(질량비)가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 100/0.01~0.1(질량비)이고, 가장 바람직하게는 100/0.02~0.08(질량비)이다. 상기 범위 내임으로써, 폴리에스테르 수지 (A) 제조 중의 겔화를 억제할 수 있다.
- [0074] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물에는, 요구 특성에 맞추어, 산화티탄, 실리카 등의 공지의 무기 안료, 인산 및 그 에스테르화물, 표면 평활제, 소포제, 분산제, 윤활제 등의 공지의 첨가제를 배합할 수 있다. 특히 윤활제는 DI캔이나 DR(또는 DRD)캔 등의 성형 시에 필요로 되는 도막의 윤활성을 부여하기 위해 중요하고, 예컨대 폴리에틸렌 화합물과 지방산의 에스테르화물인 지방산에스테르 왁스, 실리콘계 왁스, 불소계 왁스, 폴리에틸렌 등의 폴리에틸렌 왁스, 라놀린계 왁스, 몬탄 왁스, 마이크로크리스탈린 왁스 등을 적합한 윤활제의 예로서 들 수 있다. 윤활제는, 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0075] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은, 공지의 유기 용제에 용해된 상태로 도료화할 수 있다. 도료화에 사용하는 유기 용제로서는, 예컨대 톨루엔, 크실렌, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, 이소포론, 메틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노아세테이트, 메탄올, 에탄올, 부탄올, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 솔베소 등을 들 수 있다. 이들로부터, 용해성, 증발 속도 등을 고려하여, 1종 또는 2종 이상을 선택하여, 사용된다.
- [0076] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은, 공지의 분쇄 방법으로 분쇄 도료화할 수 있다. 공지의 분쇄 방법으로서, 예컨대, 분쇄법을 들 수 있다. 분쇄법으로서, 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물, 필요에 따라 방청 안료 및 첨가제 등의 혼합물을, 텀블러 믹서, 헨셀 믹서 등의 혼합기로 건식 혼합하고, 혼련기에 의해 용융 혼련한다. 혼련기로서는, 예컨대, 1축 또는 2축의 익스트루더, 삼분롤, 라보 플라스틱밀(Labo Plastomill) 등의 일반적인 혼련기를 사용할 수 있다. 혼련물을 냉각 고화하고, 고화물을 조분쇄 및 미분쇄하여 분쇄물을 얻는다. 분쇄기로서는, 예컨대, 초음속 제트 기류를 이용하여 분쇄하는 제트식 분쇄기, 및 고속으로 회전하는 회전자(로터)와 고정자(라이너) 사이에 형성되는 공간에 고화물을 도입하여 분쇄하는 충격식 분쇄기를 들 수 있다. 또한, 필요에 따라 분쇄물에 첨가제를 더 부가하여도 좋다. 분쇄물을 분급하여 분체를 원하는 입자경 및 원하는 입경 분포로 조정하여 분체 도료 조성물을 얻을 수 있다. 분급에는, 원심력 및 풍력에 의한 분급에 의해 과분쇄 토너

모입자를 제거할 수 있는 공지의 분급기를 사용할 수 있고, 예컨대, 선회식 풍력 분급기(로터리식 풍력 분급기) 등을 사용할 수 있다.

[0077] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물에는, 도막의 가요성, 밀착성 부여 등의 개질을 목적으로 한 그 외의 수지를 배합할 수 있다. 그 외의 수지의 예로서는, 비정성 폴리에스테르, 결정성 폴리에스테르, 에틸렌-중합성 불포화 카르복실산 공중합체, 및 에틸렌-중합성 카르복실산 공중합체 아이오노머를 들 수 있고, 이들로부터 선택되는 적어도 1종 이상의 수지를 배합함으로써 도막의 가요성 및/또는 밀착성을 부여할 수 있는 경우가 있다.

[0078] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은, 음료캔, 통조림용 캔, 그 덮개, 캡 등에 이용할 수 있는 금속 소재를 포함하는 금속판이면, 그 편면 혹은 양면에, 또한 필요하다면 단부면에도 도장할 수 있다. 상기 금속 소재로서는, 예컨대 생철, 티ن 프리 스틸, 알루미늄 등을 들 수 있다. 이들 금속 소재를 포함하는 금속판에는 미리 인산 처리, 크롬산크로메이트 처리, 인산크로메이트 처리, 그 외의 방청 처리제에 의한 방식 처리, 도막의 밀착성 향상을 목적으로 한 표면 처리를 실시한 것을 사용하여도 좋다.

[0079] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물을 롤코터 도장, 스프레이 도장 등의 공지의 도장 방법에 의해 금속판에 도장하여 경화할 수 있다. 도장 막두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 건조 막두께로 3~18 μm , 또한 5~15 μm 의 범위인 것이 바람직하다. 도막의 베이킹 조건은 통상, 약 180~260℃의 범위에서 약 10분~2시간의 정도이고, 또한 약 200~240℃의 범위에서, 약 5분~1시간의 정도가 바람직하다.

[0080] <폴리에스테르 수지 수분산체>

[0081] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은, 수성 매체 중에 분산시켜, 폴리에스테르 수지 수분산체로서 사용할 수도 있다.

[0082] 본 발명에 이용되는 폴리에스테르 수지 (A)를 수분산체화하는 방법으로서, 폴리에스테르 수지 (A)를 폴리에스테르 수지 (A)가 용해되는 수용성 유기 용제에 용해하고, 필요에 따라 염기성 화합물, 물을 축차 부가하여 분산하는 방법 (a), 폴리에스테르 수지 (A)와 물, 폴리에스테르 수지 (A)를 용해하는 수용성 유기 용제, 필요에 따라 염기성 화합물을 부가하고, 가열하여 분산하는 방법 (b) 등이 있다. 또한, 유기 용제를 감량하고자 하는 경우, 혹은 완전히 제거하여 수분산체화하고자 하는 경우는 100℃ 이하의 비점을 갖는 유기 용제를 이용하여 분산한 후, 가열, 혹은 감압 하에서 용제를 추출하는 것도 가능하다. 폴리에스테르 수지 (A)의 경우는, 조막성(造膜性)의 점에서 전자의 방법 (a)로 행하는 것이 바람직하다.

[0083] 이 경우, 폴리에스테르 수지 (A)의 용해 시의 온도는 40~160℃가 바람직하고, 50~140℃가 보다 바람직하고, 60~120℃가 더욱 바람직하고, 70~100℃가 가장 바람직하다. 40℃ 미만에서는, 폴리에스테르 수지 (A)의 용해가 불충분해지는 경우가 있기 때문에, 분자쇄끼리의 얽힘을 푸는 것을 충분히 할 수 없고, 또한 160℃를 넘으면, 폴리에스테르 수지 (A)의 열화를 초래할 우려가 높아지기 때문이다. 40~160℃의 온도 범위에서 가열함으로써 폴리에스테르 수지 (A)가 용해할 수 있는 유기 용제로서는, 메틸에틸케톤, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 1,3-디옥산, 1,3-디옥솔란, 1,2-헥산디올, 메틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 에틸카르비톨, 부틸카르비톨, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노부틸에테르 등을 들 수 있다. 이 중, 메틸에틸케톤이나 부틸셀로솔브, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르 등이 바람직하다.

[0084] 폴리에스테르 수지 (A)를 100℃ 이상에서 용해한 경우는, 폴리에스테르 수지 용액의 온도를 100℃ 이하로 냉각하고 나서 상기 수지 용액을 교반하면서 물 및 필요에 따라 염기성 화합물을 축차 첨가하여 상전환을 행함으로써 수분산체를 얻을 필요가 있다.

[0085] 본 발명의 폴리에스테르 수지 (A)를 수분산체화할 때에 사용하는 염기성 화합물로서는, 도막 형성 시의 건조나 베이킹 공정에서 휘산하는 화합물이 바람직하고, 암모니아 및/또는 비점이 250℃ 이하인 유기 아민 화합물 등을 사용한다. 바람직하게는, 예컨대 트리에틸아민, N,N-디에틸에탄올아민, N,N-디메틸에탄올아민, 아미노에탄올아민, N-메틸-N,N-디에탄올아민, 이소프로필아민, 이미노비스프로필아민, 에틸아민, 디에틸아민, 3-에톡시프로필아민, 3-디에틸아미노프로필아민, sec-부틸아민, 프로필아민, 메틸아미노프로필아민, 디메틸아미노프로필아민, 메틸이미노비스프로필아민, 3-메톡시프로필아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 모르폴린, N-메틸모르폴린, N-에틸모르폴린 등을 들 수 있다. 이들 염기성 화합물은 폴리에스테르 수지 (A)의 카르복실기에 대하여, 적어도 부분 중화할 수 있는 양을 필요로 하고, 구체적으로는 카르복실기 당량에 대하여 0.5~1.5 당량을 첨가하는 것이 바람직하다.

[0086] 본 발명에 따른 폴리에스테르 수지 수분산체의 평균 입자경은 도막 외관, 보존 안정성에 크게 영향을 끼치기 때

문에 매우 중요하고, 30~250 nm가 바람직하다. 더욱 바람직하게는 50~200 nm이고, 특히 바람직하게는 70~150 nm이다. 평균 입자경이 250 nm를 넘으면, 분산 안정성이 크게 저하할 뿐만 아니라, 조막성도 저하하기 때문에, 얻어지는 피막의 외관이 악화한다. 또한 반대로 30 nm 미만에서는, 조막성이 현저히 향상하는 경향은 있지만, 그 때문에, 분산 입자간에서의 융합이나 응집이 발생하기 쉽고, 결과로서 증점이나 분산 불량을 일으킬 가능성이 높아지기 때문에 바람직하지 못하다.

[0087] 본 발명의 폴리에스테르 수지 수분산체는, 10~45 질량%의 수지 고형분 농도로 제작하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 15~40 질량%이고, 더욱 바람직하게는 20~35 질량%의 범위이다. 수지 고형분 농도가 45 질량%를 넘으면, 수분산체의 점도가 높아지고, 또한 수지 입자간의 응집이 발생하기 쉬워지기 때문에, 분산 안정성이 대폭 저하한다. 또한 10 질량% 미만에서는 제조면, 용도면의 쌍방에서, 실용적이라고는 하기 어렵다.

[0088] 본 발명의 폴리에스테르 수지 수분산체는, 식품이나 음료용 캔의 내면 도료에 알맞다. 식품이나 음료용 캔의 내면 도료로 하기 위해서는, 목적에 따라 각종 첨가제를 배합하는 경우가 있다. 도포성이나 도막의 평활성, 외관을 향상시키기 위한 레벨링제나 계면 활성제, 도막의 흠집 방지를 위한 윤활제, 또한 착색 안료나 경우에 따라서는 폴리에스테르 수지 (A) 이외의 폴리에스테르 수지, 폴리에스테르 수지 이외의 수지, 예컨대 아크릴 수지에멀전이나 폴리우레탄 수지 에멀전 등을 식품 위생성이나 플레이버성 등 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 배합할 수 있다.

[0089] 본 발명의 폴리에스테르 수지 수분산체를 이용한 도료는, 알루미늄이나 스테인레스 스틸, 생철 등의 캔용의 금속 기재에 그라비아 롤 코터나 콤팩트 코터, 스프레이법 등에 의해 도장할 수 있다. 막두께는 특별히 제한은 없지만 통상 건조 막두께로 3~18 μm , 또한 5~15 μm 의 범위인 것이 바람직하다. 도막의 베이킹 조건은 통상, 약 180~260℃의 범위에서 약 10분~2시간의 정도이고, 또한 약 200~240℃의 범위에서, 약 5분~1시간의 정도가 바람직하다.

[0090] 실시예

[0091] 이하에 실시예에 의해 본 발명을 더욱 자세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것이 아니다. 여러 가지 특성의 평가는 하기의 방법에 따랐다. 단순히 부로 되어 있는 것은 질량부를 나타내고, %로 되어 있는 것은 질량%를 나타낸다.

[0092] <폴리에스테르 수지 (A)>

[0093] (1) 수지 조성의 측정

[0094] 폴리에스테르 수지 (A)의 시료를, 중클로로포름에 용해하고, VARIAN사 제조 핵자기 공명(NMR) 장치 400-MR을 이용하여, ¹H-NMR 분석을 행하였다. 그 적분값비로부터, 몰비를 구하였다.

[0095] (2) 환원 점도(단위: dl/g)의 측정

[0096] 폴리에스테르 수지 (A)의 시료 0.1 g을 페놀/테트라클로로에탄(질량비 6/4)의 혼합 용매 25 cc에 용해하고, 30℃에서 측정하였다.

[0097] (3) 유리 전이 온도(Tg)의 측정

[0098] 시차 주사형 열량계(SII사, DSC-200)에 의해 측정하였다. 폴리에스테르 수지 (A)의 시료 5 mg을 알루미늄체의 누름 덮개형 용기에 넣어 밀봉하고, 액체 질소를 이용하여 -50℃까지 냉각하고, 이어서 150℃까지 20℃/분으로 승온시켰다. 이 과정에서 얻어지는 흡열 곡선에 있어서, 흡열 피크가 나타나기 전의 베이스 라인과, 흡열 피크를 향하는 접선의 교점의 온도를 갖고, 유리 전이 온도(Tg, 단위: ℃)로 하였다.

[0099] (4) 산가의 측정

[0100] 폴리에스테르 수지 (A)의 시료 0.2 g을 40 ml의 클로로포름에 용해하고, 0.01 N의 수산화칼륨에탄올 용액으로 적정하여, 폴리에스테르 수지 10⁶ g당의 당량(eq/ton)을 구하였다. 지시약에는 페놀프탈레인을 이용하였다.

[0101] <폴리에스테르 수지 조성물의 제작>

[0102] 폴리에스테르 수지 (A) 100 질량부(고형분)를 시클로헥사논/솔베소 150=1/1(질량비)로 도장에 알맞은 점도가 되도록 용해하였다. 표 2 및 표 3의 배합에 따라, 폴리에스테르 수지 조성물(고형분 약 35 질량%)을 얻었다.

[0103] (5) THF 불용분의 측정

- [0104] 240℃에서 1시간 가열 처리하였을 때의 THF 불용분은, 동박 상에 폴리에스테르 수지 조성물을 건조 후의 두께가 10 μm 가 되도록 도포하고, 240℃, 1시간으로 열을 가하여, 세로 10 cm, 가로 2.5 cm의 크기로 한 샘플의 THF 침지전 질량을 (X), 60 ml의 THF에 25℃, 1시간 침지한 후, 100℃, 10분 건조시킨 후의 샘플의 질량을 THF 침지후 질량 (Y)로 하여, 하기 식에 따라 구하였다.
- [0105] $\text{THF 불용분(질량\%)} = \left[\frac{\{(Y) - \text{동박 질량}\}}{\{(X) - \text{동박 질량}\}} \right] \times 100$
- [0106] 또한, 150℃에서 30분간 가열 처리하였을 때의 THF 불용분은, 온도를 150℃로 하여, 30분간 가열한 것 이외에는 상기와 동일하게 하여 구하였다.
- [0107] <시험편의 제작>
- [0108] 생철판(JIS G 3303(2008) SPTE, 70 mm×150 mm×0.3 mm)의 편면에 바 코터로, 폴리에스테르 수지 조성물을 건조 후의 막 두께가 $10 \pm 2 \mu\text{m}$ 가 되도록 도장하고, 베이킹 조건 240℃(PMT: 기재 도달 최고 온도)×1시간으로 하여 경화 베이킹을 행하고, 이것을 시험편으로 하였다(이하, 시험편이라고 함).
- [0109] (6) 가공성의 평가
- [0110] 얻어진 시험편을, 경화막이 외측이 되는 방향으로 180° 절곡 가공을 실시하고, 절곡부에 발생하는 경화막의 균열에 대해서, 통전값을 측정함으로써 평가하였다. 또한, 절곡 가공은, 사이에 아무것도 끼우지 않고(소위 0 T) 절곡하였다. 알루미늄판제의 전극(폭 20 mm, 안길이 50 mm, 두께 0.5 mm) 상에 1% NaCl 수용액에 침지한 스폰지(폭 20 mm, 안길이 50 mm, 두께 10 mm)를 얹은 것을 준비하고, 스폰지의 20 mm의 변과 평행해지도록 시험편의 절곡부의 중앙부 부근을 스폰지에 접촉시켰다. 알루미늄판 전극과 시험편의 이면의 비도장부 사이에 5.0 V의 직류 전압을 가하여, 통전값을 측정하였다. 통전값이 작은 쪽이 절곡 특성이 양호한 것을 의미한다.
- [0111] (판정)
- [0112] ◎: 0.5 mA 미만
- [0113] ○: 0.5 mA 이상 1.0 mA 미만
- [0114] △: 1.0 mA 이상 2.0 mA 미만
- [0115] ×: 2.0 mA 이상
- [0116] (7) 경화성의 평가
- [0117] 시험편의 경화막면에, 메틸에틸케톤을 적신 거즈 펠트를 1 cm² 접촉하도록 압박하여, 500 g의 하중을 가하여 러빙 시험을 행하였다. 경화막이 박리되기까지의 횟수(1왕복을 1회로 함)를, 이하의 기준으로 평가하였다.
- [0118] (판정)
- [0119] ◎: 50회 이상이어도 도막이 박리되지 않고, 경화막에 변화가 보이지 않았다
- [0120] ○: 25~49회로 경화막이 박리되고, 생철판이 노출되었다
- [0121] △: 16~24회로 경화막이 박리되고, 생철판이 노출되었다
- [0122] ×: 15회 이하로 경화막이 박리되고, 생철판이 노출되었다
- [0123] (8) 내레토르트성의 평가
- [0124] 시험편을 세워 스테인레스컵에 넣고, 이것에 이온 교환수를 시험편의 절반의 높이가 될 때까지 붓고, 이것을 레토르트 시험기(도미고교(주) 제조 ES-315)의 압력 포트의 안에 설치하고, 125℃×30분의 레토르트 처리를 행하였다. 처리 후의 평가는 일반적으로 경화막에 대하여 보다 엄격한 조건에 노출되게 된다고 생각되는 증기 접촉 부분에서 행하고, 경화막의 백화, 블리스터의 상태를 육안으로 보아 이하와 같이 판정하였다.
- [0125] (판정)
- [0126] ◎: 양호(백화, 블리스터 모두 없음)
- [0127] ○: 약간 백화는 있지만 블리스터는 없음
- [0128] △: 약간의 백화 및/또는 약간의 블리스터가 있음

- [0129] ×: 현저한 백화 및/또는 현저한 블리스터가 있음
- [0130] 폴리에스테르 수지 (A)의 합성예 (a)
- [0131] 테레프탈산디메틸 740 질량부, 2,6-나프탈렌디카르복실산디메틸 100 질량부, 무수트리멜리트산 8 질량부, 에틸렌글리콜 190 질량부, 1,2-프로판디올 330 질량부, 1,4-시클로헥산디메탄올 190 질량부, 촉매로서 테트라-n-부틸티타네이트(이하, TBT로 약기하는 경우가 있음) 0.4 질량부(전체 산성분에 대하여 0.03 몰%)를 3 L 사구 플라스크에 주입하고, 3시간에 걸쳐 230℃까지 서서히 승온하면서, 에스테르화 반응을 행하였다. 이어서, 계 내를 서서히 감압해 가, 1시간에 걸쳐 10 mmHg까지 감압 중합을 행하며 온도를 250℃까지 승온하고, 또한 1 mmHg 이하의 진공 하에서 50분간 후기 중합을 행하였다. 목표 분자량에 달하였다면 이것을 질소 분위기 하에서 210℃로 냉각하였다. 이어서 무수트리멜리트산 26 질량부를 투입하고, 질소 분위기 하, 200~230℃, 30분 교반을 계속하였다. 이것을 추출하여 폴리에스테르 수지(합성예 (a))를 얻었다. 얻어진 폴리에스테르 수지의 환원 점도는 0.33 dl/g, 유리 전이 온도(Tg)는 65℃, 산가는 300 eq/t였다.
- [0132] 합성예 (b)~(t)
- [0133] 합성예 (a)와 동일하게 직접 중합법으로, 단 주입 조성을 변경하여, 수지 조성이 표 1에 나타내는 것 같은 폴리에스테르 수지(합성예 (b)~(t))를 제조하였다.

표 1

합성예		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q	r	s	t
폴리카르복산 성분 성분 (중량%)	테레프탈산	79	79	79	69	79	00	79	79	79	79	79	79	00	09	49	79	79	79	79	79
	2,6-나프탈렌디카르복산	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	50	10	10	10	10	10
	오르토포탈산																				
	아디프산				10																
	푸마르산	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10					10	10	10
	무수트리멜리트산 (순수기)	1	1	1	1	1			1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	에틸렌글리콜	3	3	1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	08	06	3
	예틸렌글리콜	35	35	35	70			35	80	50	20	90	25	35	35	50	50		35	35	30
	1,6-헥산디올					30	40														
	네오펜틸글리콜																50				
수지 조성	1,2-프로판디올	35	35	35		40	59	35	20		30		75	35	35		70	35	35	40	
	1,4-시클로헥산디메탄올	30	30	30	30	30				50	50	20		30	30	50		30	30	30	30
	트리메틸올프로판							30													
	연염 정도 (d/d)	0.33	0.35	0.33	0.35	0.60	0.35	0.35	0.45	0.28	0.50	0.30	0.30	0.35	0.30	0.30	0.40	0.30	0.33	0.33	0.25
수지 특성	산가 (equiv)	300	300	120	290	300	300	310	280	320	320	320	320	300	300	120	300	300	90	70	280
	Tg (°C)	65	65	65	80	45	40	78	90	80	80	70	85	65	75	95	60	90	65	65	65

[0134]

[0135] 얻어진 폴리에스테르 수지를 사용하여 폴리에스테르 수지 조성물을 작성하고, 가공성, 경화성 및 내레토르트성의 평가를 실시하였다. 폴리에스테르 수지 조성물의 배합, 및 평가 결과를 표 2 및 표 3에 나타낸다.

표 2

항목			실시예														
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
평가	폴리에스테르 수지 조성물 (고형 질량비)	수지	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o
		축매	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
				0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3			
			70	90	60	90	90	80	90	80	80	80	80	80	60	45	20
평가	THF 불용분(질량%) <240℃ 1시간>		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	THF 불용분(질량%) <150℃ 30분>		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	가공성		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	△
	경화성		◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○
	내레독트성		○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	○

[0136]

표 3

항목			비교예				
			1	2	3	4	5
폴리에스테르 수지 조성물 (고형 질량비)	수지	폴리에스테르 수지	p 100	q 100	r 100	s 100	t 100
	축매	도데실벤젠술포산					
	경화제	PR-521 (※)					5
평가		THF 불용분(질량%) <240℃ 1시간>	35	30	7	3	80
		THF 불용분(질량%) <150℃ 30분>	0	0	0	0	0
		가공성	○	△	×	×	×
		경화성	△	△	×	×	△
		내레독트성	×	×	×	×	△

(※) PR-521: 페놀 수지 경화제(Allnex사 제조 PHENODUR PR-521)

[0137]

[0138] 표 2로부터 분명한 바와 같이, 본 발명의 폴리에스테르 수지 (A)를 사용한 폴리에스테르 수지 조성물로부터 얻어진 경화막(도막)은, 그 가공성, 경화성, 내레토티트성 모두가 우수하다. 한편, 표 3으로 나타나는 바와 같이 비교예 1에서는 폴리에스테르 수지가 폴리올 성분으로서 (b) 성분, (c) 성분 모두 갖지 않기 때문에, 내레토티트성이 뒤떨어졌다. 비교예 2에서는 폴리에스테르 수지가 폴리올 성분으로서 (a) 성분을 갖지 않아, 내레토티트성이 뒤떨어졌다. 비교예 3, 4에서는 폴리에스테르 수지의 산가가 낮기 때문에 경화성이 불충분해지고, 가공성, 내레토티트성도 뒤떨어졌다. 비교예 5에서는 경화제를 배합하였기 때문에, 가공성이 뒤떨어졌다.

산업상 이용가능성

[0139] 본 발명품은 가공성, 경화성, 내레토티트성이 우수한 폴리에스테르 수지 조성물, 및 폴리에스테르 수지 수분산체와, 이것을 함유하는 도료, 도막이며, 식품, 및 음료용 금속캔 등에 도장되는 도료의 주제로서 적합하다.