(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
2010 年 2 月 4 日(04.02.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/013655 A1

(51) 国際特許分類:
B65D 8/00 (2006.01) *B65D 8/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/063284

(22) 国際出願日: 2009 年 7 月 24 日(24.07.2009)

(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 2008-195746 2008 年 7 月 30 日(30.07.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋製罐株式会社 (TOYO SEIKAN KAISHA,LTD.) [JP/JP]; 〒1008522 東京都千代田区内幸町１丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高木 直行 (TAKAGI, Naoyuki) [JP/JP]; 〒2300001 神奈川県横浜市鶴見区矢向１－１－７０ 東洋製罐株式会社開発本部内 Kanagawa (JP). 原口 知子 (HARAGUCHI, Tomoko) [JP/JP]; 〒2300001 神奈川県横浜市鶴見区矢向１－１－７０ 東洋製罐株式会社開発本部内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 小野 尚純, 外 (ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋１丁目１番２１号 日本酒造会館 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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

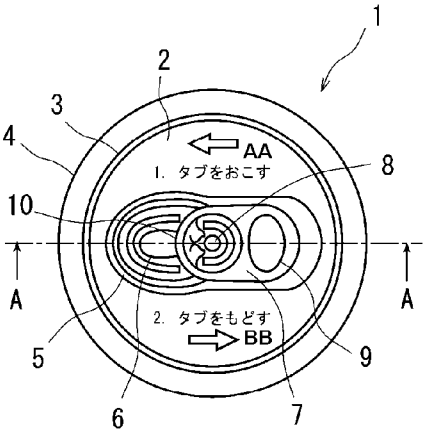
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: ALUMINUM LID PROVIDED WITH COATING FILM COMPOSED OF AQUEOUS COATING MATERIAL

(54) 発明の名称: 水性塗料から成る塗膜が形成されたアルミニウム製蓋

[図1]



AA PULL UP TAB
BB PUSH BACK TAB

(57) **Abstract**: Disclosed is an aluminum lid which is obtained by shaping a coated aluminum base, which has a coating film composed of an aqueous coating material, so that the coating film forms the inner surface of the lid. The important characteristic of the aluminum lid is in that the coating film has a sea-island phase-separated structure wherein dispersion phases composed of a carboxyl group-containing acrylic resin are dispersed in a continuous phase composed of a base resin. Consequently, the aluminum lid is free from the problems of conventional aluminum lids using conventional aqueous coating materials, and thus has excellent corrosion resistance, openability and formability.

(57) 要約: 本発明のアルミニウム製蓋は、水性塗料から成る塗膜が形成されている塗装アルミニウム基板の該塗膜が内面側となるように成形して成り、前記塗膜が、ベース樹脂から成る連続相中にカルボキシル基含有アクリル樹脂から成る分散相が分散する海島相分離構造を形成していることが重要な特徴であり、これにより従来の水性塗料を用いたアルミニウム製蓋が有していた問題を生じることがない、耐食性、開口性及び成形性に優れたアルミニウム製蓋を提供することである。

WO 2010/013655 A1

明　細　書

発明の名称 ：

水性塗料から成る塗膜が形成されたアルミニウム製蓋

技術分野

[0001] 本発明は、シームレス缶や３ピース缶等の缶体に適用されるアルミニウム製蓋に関するものであり、より詳細には、高ガスボリューム内容物や高含塩性内容物に対する耐食性に優れていると共に、開口性にも優れたアルミニウム製蓋に関する。

背景技術

[0002] 従来、炭酸飲料等を内容物とする陽圧缶に用いられる缶蓋の被覆に用いられていた塗料は、一般に、加工性が良好な塩化ビニル樹脂を有機溶剤に分散させ、これを金属板上に塗布した後、溶剤を乾燥させ樹脂分を固化することにより製造されていた。しかしながら近年、環境問題がクローズアップされるようになり、溶剤による揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds 以下「ＶＯＣ」という）発生の低減、作業環境の改善、或いはＶＯＣ燃焼装置に対する負荷の低減などの目的で、塗料に有機溶剤を使わず水を使用する水性塗料の開発・実用化が求められてきている。

[0003] 例えば、下記特許文献１には、特定の共重合エポキシ樹脂と特定のアクリル樹脂から成り、疎水性の高いエポキシ樹脂をアクリル樹脂で取り込み、アクリル樹脂の親水基が表面に露出したコア・シェル構造のエマルジョンを形成することによって水に分散させて成るエポキシ・アクリル系水性塗料を用いてなるアルミニウム製蓋が開示されている。

また下記特許文献２には、亜硫酸を含有するワイン等を充填しても金属缶の腐食を生じない水性塗膜組成物として、水中で自己分散可能なエポキシ樹脂・アクリル樹脂系反応生成物（Ａ）とアクリル樹脂（Ｂ）とアンモニア又は有機アミン（Ｃ）からなる水性塗料組成物が提供されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００６－５１９８４号公報

特許文献2：特開２００５－２９８５９４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上述した従来の水性塗料から成る塗膜が形成されてなるアルミニウム製蓋においては、耐食性、開口性及び成形性の点で充分満足するものではなかった。

すなわち、かかる塗膜が形成されて成るアルミニウム製蓋を、炭酸飲料等を内容物とする陽圧缶に適用した場合には、内容物充填後の内圧による蓋変形と容器保管時の温度変化に起因する内圧変動により、板厚が最も薄く、蓋変形の起点となるセンターパネルラジアス部（以下、ＣＰＲ部ということがある）に塗膜割れによる金属腐食が発生するという問題を生じていた。

また陽圧缶あるいは陰圧缶において、塩分を高濃度で含有する飲料を内容物とする缶に適用した場合には、リベット部において塗膜下の金属が腐食し、塗膜がブリスター状に剥離するという問題があった。

[0006] また、従来の水性塗料から成る塗膜が形成されてなるステイオンタブ蓋（以下、ＳＯＴ蓋ということがある）やイージーオープン蓋（以下、ＥＯ蓋ということがある）においては、開口時に切り裂き部で塗膜が剪断破断せず、周辺の金属基板と塗膜の剥離が起こり、切り裂き予定部の周辺に残留塗膜が発生するフェザリング現象を発生し、開口性に劣るという問題を生じていた。特に陽圧缶に収容される炭酸飲料などは、ｐＨが低く、金属を腐食しやすいことから、加工による塗膜欠陥を防止するために蓋内面の塗膜の厚みを厚くしているため膜切れ性が悪く、フェザリング現象が発生しやすい。

更に、製蓋時の絞り加工、エンボス加工やカール加工等の加工により塗膜の一部が擦り取られて工具に付着したり、周辺に破片が飛び散ることもあり、この工具汚れに起因して蓋の汚れをもたらすという問題を生じる場合があった。

[0007] 従って本発明の目的は、従来の水性塗料を用いたアルミニウム製蓋が有していた上述した問題を生じることがない、耐食性、開口性及び成形性に優れたアルミニウム製蓋を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明によれば、アルミニウム基板の少なくとも一方の面に水性塗料から成る塗膜が形成されている塗装アルミニウム基板を、前記塗膜が内面側となるように成形して成るアルミニウム製蓋において、前記塗膜が、ベース樹脂から成る連続相中にカルボキシル基含有アクリル樹脂から成る分散相が分散する海島相分離構造を形成していることを特徴とするアルミニウム製蓋が提供される。

[0009] 本発明のアルミニウム製蓋においては、

１．カルボキシル基含有アクリル樹脂が、ベース樹脂１００重量部に対して５乃至３０重量部の量で配合されていること、

２．カルボキシル基含有アクリル樹脂が、Ｔｇが－２０乃至２０℃、数平均分子量が２０００乃至１００，０００であること、

３．カルボキシル基含有アクリル樹脂が、塗膜中に０．５μｍ以下の最大粒子径で分散していること、

４．ベース樹脂が、少なくともエポキシ樹脂５０乃至９５重量%、アクリル樹脂４乃至４５重量%、フェノール樹脂０．５乃至５重量%を含む組成であること、

５．塗膜が、厚みが６乃至２０μｍであり、引張り試験での塗膜の破断強度が３０乃至８０ＭＰａであり、且つ破断伸びが３乃至１０%であること、

６．塗膜に、ワックスが、ベース樹脂１００重量部当たり、０．１乃至５重量部の量で配合されていること、

７．アルミニウム基板が、表面にＺｒ含有の有機無機系表面処理層が形成されていること、

８．塗装アルミニウム基板の内表面に、パラフィン系ワックスが塗布されていること、

９．陽圧缶に適用されること、

が好適である。

[0010] 本発明は、アルミニウム基板の少なくとも一方の面に水性塗料から成る塗膜が形成されている塗装アルミニウム基板を、前記塗膜が内面側となるように成形されて成るアルミニウム製蓋において、前記塗膜が、ベース樹脂から成る連続相中にカルボキシル基含有アクリル樹脂から成る分散相が分散する海島相分離構造を形成していることが重要な特徴であり、上記海島相分離構造を有する塗膜は、引っ張り試験での破断強度が３０乃至８０ＭＰａの範囲にあり、且つ破断伸びが３乃至１０%の範囲にある。

従って、ベース樹脂のみから成る塗膜に比して、ガラス転移温度の低いカルボキシル基含有アクリル樹脂から成る島部分の存在により軟質化されているため、ＣＰＲ部等、内圧変化によりクラックが発生しやすい部分においてもクラックの発生を有効に抑制することができ、仮に微細なクラックが発生しても、カルボキシル基含有アクリル樹脂が０．５μｍ以下の微細な島部分として多数存在することにより、この島部分がクラックの進行を阻んで、微細クラックが表面から内部に伝播することを抑制でき、優れた耐食性を発現することが可能となるのである。

特に、高濃度で塩分を含有する飲料や果汁飲料を内容物とする缶の蓋として使用される場合に、リベット部等の強加工により発生する微小クラック部から内容物が侵入してアルミニウム基板の腐食や塗膜界面の剥離が生じるが、本発明においては、このようにクラックの発生及び伝播が有効に抑制されているため、このような内容物に対しても有効に耐食性を向上することが可能となる。

[0011] また塗膜の密着性が向上されていること、及び上記海島相分離構造による塗膜のミシン目効果によって膜切れ性が向上されていることから、イージーオープン蓋におけるスコアの破断開口に際してのフェザリングが防止され、開口性にも優れたものとなる。

更に本発明に用いる水性塗料においてはベース樹脂が、エポキシ樹脂、ア

クリル樹脂及びフェノール樹脂から成ることが好適であり、これによりアルミニウム基板に対する優れた密着性、及び優れた加工性を有することから、上述した海島相分離構造と相俟って、耐食性及び開口性を向上することができると共に、成形加工時の工具汚れ等が有効に防止されており、成形性も向上することが可能となるのである。

発明の効果

[0012] 本発明のアルミニウム製蓋によれば、塩分を高濃度で含有する果汁飲料等、従来の水性塗料から成る塗膜を有するアルミニウム製蓋では腐食を生じていた内容物においても、ＣＰＲ部やリベット加工部に経時による腐食を生じることがなく、陽圧缶、陰圧缶の何れに用いられた場合にも優れた耐食性が発現されている。

また本発明のアルミニウム製蓋は、塗膜密着性に優れていると共に、ベース樹脂中にカルボキシル基含有アクリル樹脂が微分散された海島相分離構造を有しているため、膜切れ性に優れており、ＳＯＴ蓋やＥＯ蓋の開口時のフェザリングの発生が有効に防止され、開口性にも優れている。

更に本発明のアルミニウム製蓋は、塗膜表面の滑り性がよく且つ工具との粘着性が小さいことから耐摩耗性に優れており、成形時の工具汚れや工具汚れに起因する蓋の汚れの発生という問題が生ずることを有効に防止することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明のアルミニウム製蓋の一例の平面図である。

[図2]図１のＡ－Ａ線断面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0014] （水性塗料）

本発明のアルミニウム製蓋に用いられる水性塗料は、ベース樹脂が構成するエマルジョン中にカルボキシル基含有アクリル樹脂が存在し、塗膜にすることにより、ベース樹脂からなる連続相中にカルボキシル基含有アクリル樹脂から成る分散相が分散した海島相分離構造を塗膜中に形成可能なものであ

る。

[0015] ［ベース樹脂］

本発明に用いる水性塗料のベース樹脂としては、エポキシ樹脂を主成分とし、アクリル樹脂及びフェノール樹脂から成ることが好適であり、特にエポキシ樹脂５０乃至９５重量%、アクリル樹脂４乃至４５重量%、フェノール樹脂０．５乃至５重量%の組成からなるものであることが好適であり、更には、より好ましくはエポキシ樹脂７０乃至９０重量%，アクリル樹脂８乃至２５重量%，フェノール樹脂０．５乃至５重量%であることがより好ましい。

これにより水性塗料化を可能にしつつ、優れた密着性及び成形加工性を有する塗膜形成が可能になる。

すなわち上記範囲よりもアクリル樹脂が少ないと水性塗料化が容易でなく、一方上記範囲よりもアクリル樹脂が多いと加工性が低下するおそれがある。また上記範囲よりもフェノール樹脂が少ないと塗膜の密着性が低下し、フェザリングが発生して開口性に劣るおそれがあり、一方上記範囲よりもフェノール樹脂が多いと内部応力の増加によりやはり塗膜の密着性が低下すると共に、硬化しすぎによって加工性が低下するおそれがある。

[0016] ［エポキシ樹脂］

本発明に用いる水性塗料のベース樹脂のエポキシ樹脂としては、従来公知のエポキシ樹脂を用いることができるが、エピクロルヒドリンとビスフェノール化合物とを必要に応じてアルカリ触媒などの触媒の存在下に高分子量まで縮合させてなるエポキシ樹脂、エピクロルヒドリンとビスフェノール化合物とを必要に応じてアルカリ触媒などの触媒の存在下に縮合させてエポキシ樹脂とし、このエポキシ樹脂とビスフェノール化合物とを重付加反応させることにより得られたエポキシ樹脂等を好適に用いることができる。特にビスフェノールＡ型とビスフェノールＦ型エポキシ樹脂とのブレンドあるいは共重合エポキシ樹脂を好適に使用することができる。このときビスフェノールＡ型／ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂の比率は１：３乃至３：１が好まし

く、更には、１：２乃至２：１であることがより好ましい。

[0017] エポキシ樹脂は、数平均分子量が２０００乃至３５，０００、特に、４０００乃至３０，０００の範囲がより好ましく、更には、４，０００乃至２４，０００であることがより好ましい。またエポキシ樹脂は、エポキシ当量が１０００乃至１５，０００の範囲にあるものを好適に使用することができ、６，０００乃至１２，０００の範囲であることがより好ましい。

エポキシ樹脂は１種類のみならず、数平均分子量及びエポキシ当量の異なるものを２種以上の組合せで用いることもできる。

尚、本願で用いる数平均分子量の測定は、ＪＩＳ Ｋ ０１２４－８３に準じて行い、分離カラムにＴＳＫ ＧＥＬ４０００H_{XL}＋Ｇ３０００H_{XL}＋Ｇ２５００H_{XL}＋Ｇ２０００H_{XL}（東ソー(株)製）を用い、ＲＩ屈折計から得られたクロマトグラムとポリスチレンの検量線から算出したものである。

[0018] ［アクリル樹脂］

本発明に用いる水性塗料のベース樹脂に用いるアクリル樹脂は、ガラス転移温度が０乃至１００℃、特に２０乃至８０℃の範囲にあることが好ましく、上記範囲よりもガラス転移温度が高い場合には、塗膜が硬くなり、塗膜の伸びが不足してクラックが発生し、ＣＰＲ部あるいはリベット部の耐食性を充分に向上することが困難になる。

またアクリル樹脂は、酸価が１６０乃至４００ｍｇＫＯＨ／ｇ、特に１７０乃至３６０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲にあるものを好適に使用することができる。

尚、本願におけるアクリル樹脂のガラス転移温度は、下記式によって算出した。

１／Ｔｇ（Ｋ）＝（Ｗ１／Ｔ１）＋（Ｗ２／Ｔ２）＋・・・

Ｗ１、Ｗ２、：共重合に使用したモノマーそれぞれの質量%

Ｔ１、Ｔ２、：それぞれ単量体のホモポリマーのＴｇ（Ｋ）

なお、Ｔ１、Ｔ２、・・の値は、Polymer Hand Book（4th Edition, J. Brandup編、John Wiley & Sons, Inc.，１９９９年）による値を使用

した。

[0019] アクリル樹脂としては、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸等のカルボキシル基含有重合性不飽和単量体と他の重合性不飽和単量体をラジカル共重合反応して得られるカルボキシル基含有アクリル樹脂を好適に用いることができる。

他の重合性不飽和単量体としては、スチレン、ビニルトルエン、２－メチルスチレン、ｔ－ブチルスチレン、クロルスチレンなどの芳香族系ビニル単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ｎ－プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸２－エチルヘキシル、アクリル酸ｎ－オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ｎ－プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸２－エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数１～１８のアルキルエステル又はシクロアルキルエステル；２－ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、３－ヒドロキシプロピルアクリレート、４－ヒドロキシブチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、３－ヒドロキシプロピルメタクリレート、４－ヒドロキシブチルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸のC_2～C_8ヒドロキシアルキルエステル；Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチルアクリルアミド、Ｎ－メトキシメチルアクリルアミド、Ｎ－メチロールメタクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチルメタクリルアミドなどのＮ－置換アクリルアミド系又はＮ－置換メタクリルアミド系モノマーなどの１種又は２種以上の混合物を挙げることができるが、特に、メタクリル酸、スチレン、メチルメタクリレート及びエチルアクリレートを用いることが好ましい。

[0020] アクリル樹脂は、用いる単量体の種類及び組成は特に制限されないが、好

適には、カルボキシル基含有ラジカル重合性不飽和単量体が２０乃至６０重量%、他の重合性不飽和単量体が４０乃至８０重量%の範囲にあることが望ましい。更には、カルボキシル基含有ラジカル重合性不飽和単量体が２５乃至５０重量%、他の重合性不飽和単量体が７５乃至５０重量%であることがより好ましい。

アクリル樹脂の調製は、上記した単量体組成を従来公知の重合開始剤の存在下、有機溶剤中で溶液重合反応することにより行うことができる。このようにして得られたアクリル樹脂の数平均分子量は、２０００乃至１００，０００、特に５０００乃至３０，０００の範囲にあることが好ましい。

[0021] ［フェノール樹脂］

本発明に用いる水性塗料のベース樹脂に用いるフェノール樹脂は、レゾール型フェノール樹脂又はノボラック型フェノール樹脂のいずれも用いることができるが、特にレゾール型フェノール樹脂を用いることが好ましい。

レゾール型フェノール樹脂としては、フェノールやビスフェノールＡ等のフェノール類とホルムアルデヒド等のアルデヒド類とを反応触媒の存在下で縮合反応させて、メチロール基を導入して成るフェノール樹脂、また導入されたメチロール基の少なくとも一部を炭素原子数６以下のアルコールでアルキルエーテル化したものも包含される。

フェノール樹脂は、数平均分子量が２００乃至２０００の範囲にあり、且つベンゼン核１核当りのエーテル化されてもよいメチロール基の平均数が０．３乃至３．０個の範囲内であることが適当であり、０．７乃至３．０個であることがより好ましい。

[0022] ［カルボキシル基含有アクリル樹脂］

カルボキシル基含有アクリル樹脂は、ガラス転移温度が－２０乃至２０℃、特に－５乃至１５℃の範囲にあることが重要であり、これにより上記ベース樹脂と相溶することなくベース樹脂中に０．５μｍ以下、特に０．０１乃至０．４μｍの最大粒子径で微分散されて、塗膜中に海島相分離構造を発現することが可能となる。

また上記範囲よりもガラス転移温度が低い場合には、塗膜表面の滑り性が低下して、加工中に塗膜削れが発生しやすいため、工具汚れの原因となり、一方上記範囲よりもガラス転移温度が高い場合には、塗膜の伸びが不足し、耐食性を十分に改善することが困難になる。

またカルボキシル基含有アクリル樹脂は、酸価が５乃至１５０ｍｇＫＯＨ／ｇ、特に１５乃至１００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲にあるものを好適に使用することができる。

[0023] カルボキシル基含有アクリル樹脂は、ベース樹脂に含有されるアクリル樹脂について前述したカルボキシル基含有重合性不飽和単量体とその他の重合性不飽和単量体をラジカル共重合反応して得られるカルボキシル基含有アクリル樹脂を使用できる。

カルボキシル基含有アクリル樹脂は、用いる単量体の種類及び組成は特に制限されないが、好適には、カルボキシル基含有ラジカル重合性不飽和単量体が１乃至２０重量%、他の重合性不飽和単量体が８０乃至９９重量%の範囲にあることが望ましい。更には、カルボキシル基含有ラジカル重合性不飽和単量体が３乃至１０重量%、他の重合性不飽和単量体が９０乃至９７重量%の範囲であることがより好ましい。

カルボキシル基含有アクリル樹脂の調製は、例えば、上記した単量体組成を従来公知の重合開始剤の存在下、有機溶剤中で溶液重合反応することにより容易に行うことができ、数平均分子量が２０００乃至１００，０００の範囲内にあることが好ましく、数平均分子量が５０００乃至３０，０００の範囲であることがより好ましい。

[0024] ［水性塗料の調製］

本発明に用いる水性塗料は、ベース樹脂（固形分）１００重量部に対してカルボキシル基含有アクリル樹脂を５乃至３０重量部、特に１５乃至２５重量部の量で用い、これらを均一に有機溶剤中に溶解乃至分散した後、塩基性化合物から成る中和剤で樹脂中のカルボキシル基の少なくとも一部を中和することによって水性媒体中に分散することができ、水性塗料とすることがで

きる。

中和の方法としては、水性媒体中に、アクリル変性エポキシ樹脂を撹拌下で徐々に添加する方法、アクリル変性エポキシ樹脂を塩基性化合物によって中和した後、撹拌下で、この中和物に水性媒体を添加するか又はこの中和物を水性媒体中に添加する方法等、従来公知の方法により水性塗料とすることができる。

水性媒体としては、水、或いはメタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルキルアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のグリコールエーテルエステル類や、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン等の親水性有機溶剤と水との混合物を挙げることができる。

[0025] 本発明の水性塗料には、塗膜中にワックスが配合されていることが好ましく、特にワックスが、ベース樹脂１００重量部当たり０．１乃至５重量部の量で配合されていることが、工具汚れを有効に防止する上で好適であり、０．５乃至２重量部であることがより好ましい。配合するワックスとしては、カルナバワックス、ラノリンが挙げられ、カルナバワックスもしくはカルナバワックスとラノリンの混合物が特に好ましい。

また水性塗料には、必要に応じて、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂などの架橋剤樹脂、界面活性剤、消泡剤、顔料、香料などを適宜加えることもできる。

[0026] （アルミニウム基板）

本発明に用いるアルミニウム基板としては、純アルミニウム或いはアルミニウム合金から成るアルミニウム板を使用することができる。アルミニウム板の表面処理としては、リン酸クロメート処理層を好適に使用できるが、より好適にはＺｒ（ジルコニウム）含有の有機無機系表面処理層が形成されているアルミニウム基板であることが望ましく、これらによりアルミニウム基板の耐食性を向上させることができる。

Ｚｒ（ジルコニウム）含有の有機無機系表面処理層の有機物質としては、これに限定されないが、水溶性フェノール樹脂からから成るものが好適であり、平均膜厚が５～５００ｎｍ、炭素重量換算膜厚で３～１００ｍｇ／ｍ^{2}の範囲にあることが好ましい。

[0027] アルミニウム基板の厚みは０．１５乃至０．４０ｍｍ、特に０．２０乃至０．３０ｍｍの厚みのものを使用することが望ましく、上記範囲よりも厚い場合には、材料コスト的に不利であると共に、空き缶重量の軽減という要求を満たすことが困難となる。また上記範囲よりも薄い場合には、耐圧性や蓋の変形の点で不満足となる。また陽圧缶用途の場合、その引っ張り強度は３００ＭＰａ以上、耐力（永久伸び０．２％の時の強度）は２３０ＭＰａ以上であることが、厚みを小さくしながら、耐圧力を大きくする点で好ましい。

[0028] （塗装アルミニウム基板）

本発明のアルミニウム製蓋においては、前述したアルミニウム基板の少なくとも缶内面側となる面に上述した水性塗料から成る塗膜を形成した塗装アルミニウム基板を用いるが、陽圧缶用途の場合は塗膜の形成の際、塗膜の膜厚が６乃至２０μｍ、特に９乃至１５μｍの範囲となるように、塗工することが好ましい。上記範囲よりも膜厚が薄い場合には、上記範囲内にある場合に比して満足する耐食性を得ることができず、一方上記範囲よりも膜厚が厚いと、膜切れ性が悪くなって開口性が阻害されるおそれがある。

水性塗料のアルミニウム基板への塗装方法としては、特に制限はなく、従来公知の塗装方法、例えば、スプレー塗装、ロールコーター塗装、浸漬塗装等の何れの方法によっても塗装することができる。また塗膜の焼付条件としては、一般的には１２０乃至３００℃で１０秒乃至３０分間の範囲内であることが好ましい。

本発明においては、更に加工性を向上させるために少なくとも蓋内面となる塗膜表面に、パラフィン系ワックスが０．１乃至１．０ｇ／ｍ^{2}の量で塗布されていることが好ましく、０．１５乃至０．５ｇ／ｍ^{2}であることがより好ましい。

[0029] （蓋形状）

本発明のアルミニウム製蓋は、前述した蓋素材を使用する点を除けば、それ自体公知の成形法で成形することができる。すなわち、塗装アルミニウム基板或いはコイルを所定の形状及び寸法に打ち抜き、次いでプレス型で蓋の形に成形することができる。

図１及び図２に、本発明のアルミニウム製蓋の一例であるステイオンタブタイプのイージーオープン蓋（ＳＯＴ蓋）を示す。この蓋１は中央パネル部２、強化環状溝３及び最外周の巻締部４から成っている。中央パネル部２には、スコア５で囲まれた開口予定部６が有り、また開封用タブ７がリベット８を介して固着されている。開封用タブ７は把持用リング９と押込用先端１０と、リベット固定用舌片１１を備えており、押込用先端１０が開口予定部６と重なるように取り付けてある。強化環状溝３は、中央パネル部２からセンターパネルラジアス（ＣＰＲ）部１２を介して、内壁部１３、ラジアス部１４及び外壁部(チャックウォール)１５からなっており、この外壁部１５はシーミングパネル部１６及びカール部１７に接続されている。シーミングパネル部１６及びカール部１７の裏側は溝１８になっており、この溝１８には、密封用組成物（図示せず）がライニングされ、缶胴フランジ(図示せず)との間に二重巻締による密封が行なわれることになる。

[0030] 図１及び図２に示したステイオンタブタイプのイージーオープン蓋について説明すると、プレス型により蓋の形に成形された蓋材の密封用溝へのコンパウンドのライニング及び乾燥によるライニング工程を経て、リベットを形成し、スコア刻設工程で蓋の外面側から金属素材の途中に達するようにスコアの刻設を行い、次いでリベットにタブを取付けた後、リベットを鋲打ちすることによるタブ取り付けを行うことによりイージーオープン蓋が作成される。

図１及び図２に示したアルミニウム製蓋の具体例は所謂パーシャルオープンタイプのＳＯＴ蓋であるが、勿論、フルオープンタイプのＥＯ蓋にも適用可能である。

また本発明のアルミニウム製蓋は、耐食性、開口性及び成形性に優れているため、特に高濃度で塩分を含有しかつ比較的ｐＨの低いトマトジュースのような飲料や加工食品、果汁飲料等を収納する缶に有効に適用することができる。また、ガスボリュームが高くかつ比較的ｐＨの低い炭酸飲料を収納する缶に有効に適用することができる。

実施例

[0031] 本発明を以下の実施例、比較例で更に説明する。

尚、本願において、カルボキシル基含有アクリル樹脂、塗膜中ワックスなどの樹脂成分の混合にあたっては、ベース樹脂を１００部とした場合の混合割合を重量比率で表したものである。

[0032] （ベース樹脂の調製）

ベース樹脂用として、次のように、エポキシ樹脂溶液、アクリル樹脂溶液、フェノール樹脂溶液を調製した。

[0033] ［エポキシ樹脂溶液の調製］

窒素気流下において、混合溶剤（n-ブタノール，ブチルセロソルブ）３００重量部に、ビスフェノールＡ／Ｆ混合型エポキシ樹脂　エピコート４２５０（ＪＥＲ株式会社製）５００重量部を溶解させて固形分６２．５％のエポキシ樹脂溶液（ａ）を得た。

[0034] ［アクリル樹脂溶液の調製］

４つ口フラスコにジエチレングリコールモノブチルエーテル１１３７部を仕込み、窒素気流下で１００℃に加熱して、下記「モノマー混合物」およびｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート２５部を３時間で滴下し、滴下後１時間熟成し重合させ、固形分４６．３％のアクリル樹脂溶液（ｂ）を得た。

「モノマー混合物」

メタクリル酸２７０部

スチレン１８０部

アクリル酸エチル５５０部

[0035] ［フェノール樹脂溶液の調製］

窒素気流下において、ビスフェノールＡ１３２部、ｐ－クレゾール３３部および３７％ホルマリン８８部を４つ口フラスコ中で８０℃３０分加熱攪拌して溶解させた。ついで、発熱に注意しながら、２５％アンモニア水１０部を３０分で滴下した後、８０℃を維持したまま３時間の反応を行った。反応終了後、酢酸ブチル１１８部とｎ－ブタノール１１８部を加え、攪拌し樹脂分を溶解させ、温度を９０～１１０℃で加熱還流させながら３時間で脱水し、固形分４０．５％、数平均分子量１５００、のフェノール樹脂溶液（ｃ）を得た。

[0036] （カルボキシル基含有アクリル樹脂の調製）

４つ口フラスコに、プロピレングリコールモノプロピルエーテル４７０部を仕込み、窒素気流下で１２０℃に加熱し、下記「モノマー混合物」およびｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート１３部を３時間で滴下し、滴下後１時間熟成した。

＜モノマー混合物＞

メタクリル酸５０部

スチレン３５０部

アクリル酸エチル３５０部

アクリル酸ブチル２５０部

次いで、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート５部とプロピレングリコールモノプロピルエーテル５０部との混合溶液を３０分間かけて滴下し、滴下後２時間熟成した。次いで、プロピレングリコールモノプロピルエーテル１１６４部、ｎ－ブタノール６３１部を加え、固形分３０％のカルボキシル基含有アクリル樹脂（ｄ－１）を得た。

[0037] （水性塗料の調製）

上記で調製したエポキシ樹脂溶液（ａ）１３６部を窒素気流下で、１２０℃に加温した。これにアクリル樹脂（ｂ）３３部、カルボキシル基含有アクリル樹脂溶液（ｄ－１）６７部、７５％過酸化ベンゾイル０．７部およびブ

チルカルビトール５部を６０分かけて滴下した。滴下終了後、さらに１２０℃にて混合溶液を攪拌し、６０分間反応を継続した。その後、前記のフェノール樹脂溶液（ｃ）５部を加え、均一に溶解した後、ジメチルエタノールアミン５部を添加した。

アミン添加後加熱を停止して、５分間で１１０℃まで温度を下げて、次いで蒸留水１００部を６０℃以下になるように添加し、固形分が３４．７％となる水性塗料中間物を得た。

これに、カルナバワックス水分散体（岐阜セラック製；ハイディスパー８３１１、固形分３０％）３．３部を加え、３０分攪拌した後、蒸留水２７部を添加し、固形分３２．０％の水性塗料（ｃ－１）を得た。

[0038] （塗装アルミニウム基板の作製）

板厚０．２６ｍｍの５１８２アルミニウム合金コイルに上記の水性塗料（ｃ－１）を、内面側となる面には乾燥塗膜として１１μｍの膜厚となるように、外面側となる面には乾燥塗膜として３μｍとなるようにコイルコートした後、アルミ基板のピーク温度が２６０℃で全加熱時間が２５秒となるようにガスオーブンで塗膜を焼付け、塗装アルミニウムコイルを得た。

[0039] （ＳＯＴ蓋の作製）

前記塗装アルミニウムコイルを使用し、シェル（開封用タブ取付け前の蓋をシェルと呼称する）成形機にて、強化環状溝のラジアス部の中央パネルからの深さが２．５ｍｍ、およびラジアス部の曲率半径が０．５０ｍｍである２０６径シェルを成形した。これにリベット加工、蓋外面側からスコア加工（スコア残存厚み９５μｍ）、および開封用タブの取付けを行い、ＳＯＴ蓋を作製した。

[0040] （塗膜物性の評価）

前記で作製した塗装アルミニウムコイルのアルミニウムを希塩酸にて溶解し、得られたフリーフィルムを用いて下記の評価を行った。

[0041] ［塗膜厚み］

上記で得られたフリーフィルムの厚みを、電子マイクロメータ（アンリツ

（株）製Ｋ３５１Ｃ）を用いて実測した。

[0042] ［塗膜の機械特性］

得られたフリーフィルムで５ｍｍ幅×２０ｍｍ長さ（測定部）の試験片を作製し、歪み－応力特性を測定した。

＜測定条件＞　引張速度：５ｍｍ／分

測定機器：Ａ＆Ｄ社製テンシロンＲＴＧ－１３１０

測定環境：２３℃－５０ＲＨ％

[0043] ［塗膜中のカルボキシル基含有アクリル樹脂粒子径］

得られたフリーフィルムをエポキシ樹脂で包埋し、液体窒素による冷却を行いながらミクロトームで塗膜切片を作製し、塗膜断面を走査電子顕微鏡により観察し、塗膜中に分散しているカルボキシル基含有アクリル樹脂ｎ＝１００の粒子の最大粒子径を求めた。

[0044] （ＳＯＴ蓋での評価）

前記で得られたＳＯＴ蓋について、下記評価を実施した。

［ＣＰＲ部耐食性］

３５０ｇ用スチール製薄肉化ストレッチドロー缶と上記で得られた塗装アルミニウム蓋（ＳＯＴ蓋）を用いて、市販のコーラ（日本コカ・コーラ株式会社製）をガスボリューム３．７５、内容量３４５ｇ、液温５℃の条件で、缶内酸素量が２ｍｌ以下になるように二重巻締して充填し、ウォーマ処理（４０℃－１０分）を実施した。得られたサンプルを３７℃の恒温室で、ＳＯＴ蓋を下にした状態で６ヶ月間経時後、ＳＯＴ蓋を取り外し、蓋内面のＣＰＲ部を観察した。観察は実体顕微鏡を用いて、ｎ＝１０枚ずつ行った。

ＣＰＲ部腐食の評価にあたり、ＣＰＲ部全周長さに対しての「腐食しているＣＰＲ部の総長さ」の割合（％）を個々の蓋毎に求め、ｎ＝１０枚の平均値を計算し、次の基準で評価した。評点のうち、◎、○、△が実用適性を有するレベルである。

◎：腐食が５％未満

○：腐食が５％以上～１０％未満

△：腐食が１０％以上～２５％未満

×：腐食が、２５％以上

[0045] ［リベット部耐食性］

３５０ｇ用スチール製溶接缶と上記で得られた塗装アルミニウム蓋（ＳＯＴ蓋）を用いて、市販のトマトジュース（カゴメ株式会社製、塩分濃度０．３％）を９５℃で二重巻締して充填し、ＳＯＴ蓋を下にした状態で、３７℃で３ヶ月間保管したのち、ＳＯＴ蓋を取り外し、蓋内面のリベット部を観察した。観察は実体顕微鏡を用いて、ｎ＝１０枚ずつ行った。評点づけは以下の様に行った。評点のうち、◎、○、△が実用適性を有するレベルである。

◎：腐食発生なし

○：連続しない腐食（微小なブリスタ）が３点以内

△：連続しない腐食（微小なブリスタ）が１０点以内。

×：連続した腐食となっており、目視で容易に確認できるもの

[0046] ［フェザリング性］

３５０ｇ用スチール製薄肉化ストレッチドロー缶と上記で得られた塗装アルミニウム蓋（ＳＯＴ蓋）を用いて、コーラ（日本コカ・コーラ株式会社製）をガスボリューム３．７５、内容量３４５ｇ、液温５℃の条件で、缶内酸素量が２ｍｌ以下になるように二重巻締して充填し、ウォーマ処理（４０℃－１０分）を実施した。

室温（２５℃）にて２４時間経過した後、ＳＯＴ蓋を指で開口し、押し込んだ開口片のスコアからのはみ出した塗膜のはみだし幅を測定した。個々の蓋でのはみ出し幅最大値をｎ＝２０枚について測定し、２０枚での平均値を計算し、次の基準で評価した。評点のうち、◎、○、△が実用適性を有するレベルである。

◎：膜残り幅が 平均０．２ｍｍ未満のもの

○：膜残り幅が 平均０．２ｍｍ以上～平均０．５ｍｍ未満のもの

△：膜残り幅が 平均０．５ｍｍ以上～平均１．０ｍｍ未満のもの

×：膜残り幅が 平均１．０ｍｍ以上のもの

[0047] （成形性（汚れ堆積））

シェル成形機の成形工具を清掃したのちシェル成形を行い、５０，０００ストローク後に、蓋内面と接触するシワ抑え工具の表面状態を確認し、シェル端部の内面塗膜による工具汚れの発生程度を次の基準で評価した。評点のうち、◎、○、△が実用適性を有するレベルである。

◎：まったく汚れが認められない

○：金型表面に粉状の汚れが認められるが、乾拭きで容易に除去可能

△：金型表面に粉状の汚れが認められるが、溶剤で容易に除去可能

×：黒色の粘性付着物が認められる

[0048] （総合評価）

総合評価としては、ＣＰＲ部耐食性、リベット部耐食性、フェザリング性、成形性（汚れ堆積）の評点の中で、最も悪い評点を総合評点とした。

[0049] （実施例１）

上記の様にして、水性塗料（ｃ－１）からなるＳＯＴ蓋を作製して、評価した。水性塗料の組成、膜厚、水性塗膜の機械特性、ＳＯＴ蓋評価結果を表２に示した。

ＣＰＲ部耐食性は◎、リベット部耐食性は◎、フェザリング性は◎、成形性（汚れ堆積）は◎であり、総合評価は◎であった。

[0050] （実施例２）

水性塗料（ｃ－１）の調製において、カルボキシル基含有アクリル樹脂溶液（ｄ－１）の添加量を１７重量部とした他は水性塗料（ｃ－１）と同様にして、固形分３２．５％の水性塗料（ｃ－２）を得た。水性塗料（ｃ－１）の代わりに水性塗料（ｃ－２）を使用した以外は実施例１と同様にしてＳＯＴ蓋を作製した。

ＣＰＲ部耐食性は○、リベット部耐食性は◎、フェザリング性は○、成形性（汚れ堆積）は◎であり、総合評価は○であった。

[0051] （実施例３）

水性塗料（ｃ－１）の調製において、カルボキシル基含有アクリル樹脂溶

液（ｄ－１）の添加量を１００重量部とした他は水性塗料（ｃ－１）と同様にして、固形分３２．１%の水性塗料（ｃ－３）を得た。水性塗料（ｃ－１）の代わりに水性塗料（ｃ－３）を使用した以外は実施例１と同様にしてＳＯＴ蓋を作製した。

ＣＰＲ部耐食性は◎、リベット部耐食性は○、フェザリング性は○、成形性（汚れ堆積）は○であり、総合評価は○であった。

[0052] （実施例４）

カルボキシル基含有アクリル樹脂（ｄ－１）の調製における組成を表１のｄ－２のようにしてカルボキシル基含有アクリル樹脂（ｄ－２）を調整し、それを用いた以外は水性塗料（ｃ－１）と同様にして、固形分３２．０%の水性塗料（ｃ－４）を得た。水性塗料（ｃ－１）の代わりに水性塗料（ｃ－４）を使用した以外は実施例１と同様にしてＳＯＴ蓋を作製した。

ＣＰＲ部耐食性は◎、リベット部耐食性は○、フェザリング性は○、成形性（汚れ堆積）は△であり、総合評価は△であった。

[0053] [表1]

	d－1	d－2	d－3
メタクリル酸	５０	５０	５０
アクリル酸エチル	３５０	２００	２５０
スチレン	３５０	５００	２００
アクリル酸ブチル	２５０	２５０	５００
Ｔｇ	３℃	２０℃	－２０℃

（モノマー配合比：単位は重量部）

[0054] （実施例５）

カルボキシル基含有アクリル樹脂（ｄ－１）の調製における組成を表１のｄ－３のようにしてカルボキシル基含有アクリル樹脂（ｄ－３）を調整し、それを用いた以外は水性塗料（ｃ－１）と同様にして、固形分３２．０%の

水性塗料（ｃ－５）を得た。水性塗料（ｃ－１）の代わりに水性塗料（ｃ－５）を使用した以外は実施例１と同様にしてＳＯＴ蓋を作製した。

ＣＰＲ部耐食性は△、リベット部耐食性は○、フェザリング性は○、成形性（汚れ堆積）は○であり、総合評価は△であった。

[0055]（実施例６）

カルボキシル基含有アクリル樹脂（ｄ－１）の調製において、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート５部とプロピレングリコールモノプロピルエーテル５０部との混合溶液の滴下時間を１０分とし、滴下後の熟成を１時間とした以外は水性塗料（ｃ－１）と同様とし、固形分３２．０％の水性塗料（ｃ－６）を得た。水性塗料（ｃ－１）の代わりに水性塗料（ｃ－６）を使用した以外は実施例１と同様にしてＳＯＴ蓋を作製した。

ＣＰＲ部耐食性は○、リベット部耐食性は○、フェザリング性は○、成形性（汚れ堆積）は○であり、総合評価は○であった。

[0056]（実施例７）

カルボキシル基含有アクリル樹脂（ｄ－１）の調製において、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート５部とプロピレングリコールモノプロピルエーテル５０部との混合溶液の滴下時間を１２０分とし、滴下後の熟成を４時間とした他は水性塗料（ｃ－１）と同様とし、固形分３２．０％の水性塗料（ｃ－７）を得た。水性塗料（ｃ－１）の代わりに水性塗料（ｃ－７）を使用した以外は実施例１と同様にしてＳＯＴ蓋を作製した。

ＣＰＲ部耐食性は◎、リベット部耐食性は○、フェザリング性は○、成形性（汚れ堆積）は○であり、総合評価は○であった。

[0057]（実施例８）

実施例１の水性塗料（ｃ－１）の調製において、７５％過酸化ベンゾイル０．７部およびブチルカルビトール５部を滴下後、さらに１２０℃にて混合溶液を攪拌し、１０分間反応を継続した以外は水性塗料（ｃ－１）と同様とし固形分３２．０％の水性塗料（ｃ－８）を得た。水性塗料（ｃ－１）の代わりに水性塗料（ｃ－８）を使用した以外は実施例１と同様にしてＳＯＴ蓋

を作製した。塗膜中のカルボキシル基含有アクリル樹脂の最大粒子径は、０．５μｍであった。

ＣＰＲ部耐食性は○、リベット部耐食性は△、フェザリング性は○、成形性（汚れ堆積）は○であり、総合評価は△であった。

[0058] （実施例９）

実施例１の水性塗料（ｃ－１）の調製において、７５％過酸化ベンゾイル０．７部およびブチルカルビトール５部を滴下後、さらに１２０℃にて混合溶液を攪拌し、１２０分間反応を継続した以外は水性塗料（ｃ－１）と同様にして固形分３２．０％の水性塗料（ｃ－９）を得た。水性塗料（ｃ－１）の代わりに水性塗料（ｃ－９）を使用した以外は実施例１と同様にしてＳＯＴ蓋を作製した。塗膜中のカルボキシル基含有アクリル樹脂の最大粒子径は、０．０５μｍであった。

ＣＰＲ部耐食性は○、リベット部耐食性は○、フェザリング性は○、成形性（汚れ堆積）は○であり、総合評価は○であった。

[0059] （実施例１０）

水性塗料（ｃ－１）の調製において、ハイディスパー８３１１の添加量を０．３３部とした他は水性塗料（ｃ－１）と同様とし、固形分３２．０％の水性塗料（ｃ－１０）を得た。水性塗料（ｃ－１）の代わりに水性塗料（ｃ－１０）を使用した以外は実施例１と同様にしてＳＯＴ蓋を作製した。

ＣＰＲ部耐食性は◎、リベット部耐食性は○、フェザリング性は◎、成形性（汚れ堆積）は△であり、総合評価は△であった。

[0060] （実施例１１）

水性塗料（ｃ－１）の調製において、ハイディスパー８３１１の添加量を１６．７部とした他は水性塗料（ｃ－１）と同様とし、固形分３２．１％の水性塗料（ｃ－１１）を得た。水性塗料（ｃ－１）の代わりに水性塗料（ｃ－１１）を使用した以外は実施例１と同様にしてＳＯＴ蓋を作製した。

ＣＰＲ部耐食性は◎、リベット部耐食性は◎、フェザリング性は◎、成形性（汚れ堆積）は△であり、総合評価は△であった。

[0061] （実施例１２）

実施例１において、塗装コイルの作製時の塗膜厚みを６μｍとした以外は実施例１と同様にしてＳＯＴ蓋を作製した。

ＣＰＲ部耐食性は△、リベット部耐食性は△、フェザリング性は◎、成形性（汚れ堆積）は○であり、総合評価は△であった。

[0062] （実施例１３）

実施例１において、塗装コイル作製時の塗膜厚みを２０μｍとした以外は実施例１と同様にしてＳＯＴ蓋を作製した。

ＣＰＲ部耐食性は◎、リベット部耐食性は○、フェザリング性は△、成形性（汚れ堆積）は○であり、総合評価は△であった。

[0063] （実施例１４）

実施例１において、コイル塗装後にパラフィン系ワックス（＃１４グラマーワックス：東洋インキ製造（株）製）を蓋内面側に０．４ｇ／ｍ^{2}となるように塗布した以外は実施例１と同様にしてＳＯＴ蓋を作製した。

ＣＰＲ部耐食性は◎、リベット部耐食性は◎、フェザリング性は◎、成形性（汚れ堆積）は△であり、総合評価は△であった。

[0064] （比較例１）

水性塗料（ｃ－１）の調整において、カルボキシル基含有アクリル樹脂溶液（ｄ）を添加しない他は実施例１と同様にして、固形分３２．７％の水性塗料（ｒ－１）を得た。水性塗料（ｃ－１）の代わりに水性塗料（ｒ－１）を使用した以外は実施例１と同様にしてＳＯＴ蓋を作製した。

ＣＰＲ部耐食性は×、リベット部耐食性は○、フェザリング性は×、成形性（汚れ堆積）は◎であり、総合評価は×であった。

[0065]

[表2]

	ベース樹脂	カルボキシル基含有アクリル樹脂				ワックス(%)	膜厚(μm)	機械特性		評価				その他
	エポキシ/アクリル/フェノール配合比(%)	配合比(%)	Tg(℃)	分子量	粒子径(μm)			破断強度(MPa)	破断伸び(%)	CPR部耐食性	リベット部耐食性	フェザリング性	成形性汚れ堆積	総合評価	
実施例1	83/15/2	20	0	16000	0.2	1.0	11	70	7	◎	◎	◎	◎	◎	
実施例2	↑	5	↑	↑	↑	↑	↑	75	3	○	◎	○	◎	○	
実施例3	↑	30	↑	↑	↑	↑	↑	60	10	◎	○	○	○	○	
実施例4	↑	20	-20	↑	↑	↑	↑	65	8	◎	○	○	△	△	
実施例5	↑	↑	20	↑	↑	↑	↑	75	6	△	○	○	○	△	
実施例6	↑	↑	0	2000	↑	↑	↑	70	5	○	○	○	○	○	
実施例7	↑	↑	↑	100000	↑	↑	↑	70	7	◎	○	○	○	○	
実施例8	↑	↑	↑	16000	0.5	↑	↑	70	7	○	△	○	○	△	
実施例9	↑	↓	↑	↓	0.05	↑	↑	75	7.5	○	○	○	○	○	
実施例10	↑	↑	↑	↑	0.2	0.1	↑	70	6.5	◎	○	◎	△	△	
実施例11	↑	↑	↑	↑	↑	5.0	↑	70	7	◎	◎	◎	△	△	
実施例12	↑	↑	↑	↑	↑	1.0	6	70	7	△	△	◎	○	△	
実施例13	↑	↑	↑	↑	↑	↑	20	70	7	◎	○	△	○	△	
実施例14	↑	↑	↑	↑	↑	↑	11	70	7	◎	◎	◎	△	△	ワックス塗布
比較例1	↑	なし				↑	↑	85	2.8	×	○	×	◎	×	

産業上の利用可能性

[0066] 本発明のアルミニウム製蓋は、耐食性に優れているため、特に高濃度で塩分を含有しかつ比較的ｐＨの低いトマトジュースのような飲料や加工食品、果汁飲料等を収納する缶に有効に適用することができる。また、陽圧缶、陰圧缶の何れにも好適に適用でき、ガスボリュームが高くかつ比較的ｐＨの低い炭酸飲料を収納する缶にも有効に適用することができる。

更に本発明のアルミニウム製蓋は、塗膜密着性に優れていると共に、ベース樹脂中にカルボキシル基含有アクリル樹脂が微分散された海島相分離構造を有しているため、膜切れ性がよく、開口時のフェザリングの発生が有効に防止されており、ＳＯＴ蓋やＥＯ蓋として有効に利用できる。

符号の説明

[0067] １　イージーオープン蓋、２　中央パネル部、３　強化環状溝３、４　巻締め部、５　スコア、６　開口予定部、７　開封用タブ、８　リベット、９　把持用リング、１０　押込用先端、１１　リベット固定用舌片、１２　センターパネルラジアス（ＣＰＲ）部、１３　内壁部、１４　ラジアス部、１５　外壁部(チャックウォール)、１６　シーミングパネル部、１７　カール部、１８　溝。

請求の範囲

[請求項1] アルミニウム基板の少なくとも一方の面に水性塗料から成る塗膜が形成されている塗装アルミニウム基板を、前記塗膜が内面側となるように成形して成るアルミニウム製蓋において、

前記塗膜が、ベース樹脂から成る連続相中にカルボキシル基含有アクリル樹脂から成る分散相が分散する海島相分離構造を形成していることを特徴とするアルミニウム製蓋。

[請求項2] 前記カルボキシル基含有アクリル樹脂が、ベース樹脂（固形分）１００重量部に対して５乃至３０重量部の量で配合されている請求項１記載のアルミニウム製蓋。

[請求項3] 前記カルボキシル基含有アクリル樹脂が、Ｔｇが－２０乃至２０℃、数平均分子量が２０００乃至１００，０００である請求項１記載のアルミニウム製蓋。

[請求項4] 前記カルボキシル基含有アクリル樹脂が、塗膜中に０．５μｍ以下の最大粒子径で分散している請求項１記載のアルミニウム製蓋。

[請求項5] 前記ベース樹脂が、少なくともエポキシ樹脂５０乃至９５重量%、アクリル樹脂４乃至４５重量%、フェノール樹脂０．５乃至５重量%を含む組成である請求項１記載のアルミニウム製蓋。

[請求項6] 前記塗膜が、厚みが６乃至２０μｍであり、引張り試験での塗膜の破断強度が３０乃至８０ＭＰａであり、且つ破断伸びが３乃至１０%である請求項１記載のアルミニウム製蓋。

[請求項7] 前記塗膜に、ベース樹脂１００重量部当たり、０．１乃至５重量部の量でワックスが配合されている請求項１記載のアルミニウム製蓋。

[請求項8] 前記アルミニウム基板が、表面にＺｒ含有の有機無機系表面処理層が形成されている請求項１記載のアルミニウム製蓋。

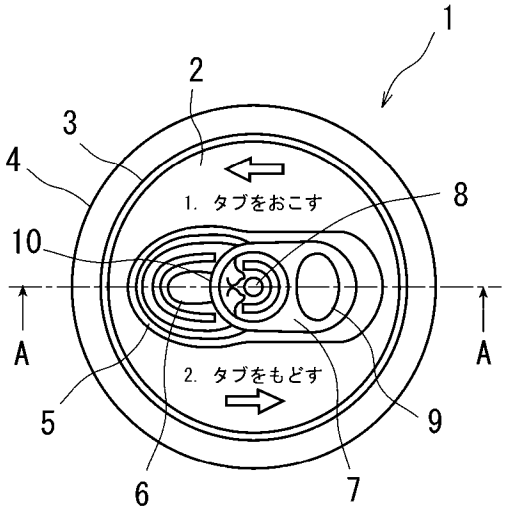
[請求項9] 前記塗装アルミニウム基板の内表面に、パラフィン系ワックスが塗布されていることを特徴とする請求項１記載のアルミニウム製蓋。

[請求項10] 陽圧缶に適用されることを特徴とする請求項１記載のアルミニウム

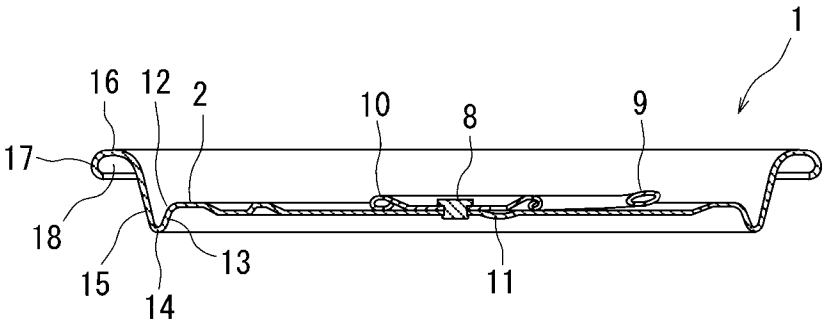
製蓋。

WO 2010/013655 PCT/JP2009/063284

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/063284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B65D8/00(2006.01)i, *B65D8/04*(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)
B65D8/00-22, C09D163/00-10

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 1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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 2007-284541 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 01 November, 2007 (01.11.07), Par. Nos. [0001] to [0006], [0027], [0046], [0067] to [0070], [0072] to [0079], [0085] to [0089] & CN 101054495 A & KR 10-2007-0102435 A	1-5 6-10
Y	JP 06-172698 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 21 June, 1994 (21.06.94), Par. Nos. [0044], [0046] (Family: none)	6
Y	JP 2004-314415 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 11 November, 2004 (11.11.04), Par. No. [0027] (Family: none)	7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 August, 2009 (13.08.09)	25 August, 2009 (25.08.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/063284

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 07-507525 A (CarnaudMetalbox Plc.), 24 August, 1995 (24.08.95), Page 8, lower right column, lines 3 to 6, 23 to 24 & WO 1993/017864 A1 & EP 0629152 A1 & US 5582319 A & CN 1079197 A	8-9
Y	JP 2005-187679 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 14 July, 2005 (14.07.05), Par. No. [0001] & CN 1637090 A & KR 10-2005-0067029 A	10
A	JP 2006-051984 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 23 February, 2006 (23.02.06), (Family: none)	1-10
A	JP 2005-298594 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 27 October, 2005 (27.10.05), (Family: none)	1-10
A	JP 59-038140 B2 (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 13 September, 1984 (13.09.84), & US 4382525 A & GB 2054410 B & FR 2460846 A1	1-10
X Y	JP 2008-001888 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 10 January, 2008 (10.01.08), Par. Nos. [0001] to [0002], [0006] to [0007], [0012] to [0013], [0044], [0102] to [0105], [0107] to [0113], [0118] to [0122] & KR 10-2007-0112734 A & CN 101077957 A	1-5 6-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０６３２８４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B65D8/00(2006.01)i, B65D8/04(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.　B65D8/00-22, C09D163/00-10

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	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９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 2007-284541 A (関西ペイント株式会社) 2007.11.01, 段落【0001】-【0006】, 【0027】, 【0046】, 【0067】-【0070】, 【0072】-【0079】, 【0085】-【0089】 & CN 101054495 A & KR 10-2007-0102435 A	1-5 6-10
Y	JP 06-172698 A (東洋インキ製造株式会社) 1994.06.21, 段落【0044】, 【0046】 (ファミリーなし)	6

☑　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
１３．０８．２００９	２５．０８．２００９

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　３Ｎ　４６５４
田村　耕作
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３３６１

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 2004-314415 A (関西ペイント株式会社) 2004.11.11, 段落【0027】（ファミリーなし）	7
Y	JP 07-507525 A (カーノードメタルボックス　ピーエルシー) 1995.08.24, 第８頁, 右下欄, 第3-6行, 第23-24行 & WO 1993/017864 A1 & EP 0629152 A1 & US 5582319 A & CN 1079197 A	8-9
Y	JP 2005-187679 A (東洋インキ製造株式会社) 2005.07.14, 段落【0001】 & CN 1637090 A & KR 10-2005-0067029 A	10
A	JP 2006-051984 A (東洋製罐株式会社) 2006.02.23, （ファミリーなし）	1-10
A	JP 2005-298594 A (東洋製罐株式会社) 2005.10.27, （ファミリーなし）	1-10
A	JP 59-038140 B2 (東洋製罐株式会社) 1984.09.13, & US 4382525 A & GB 2054410 B & FR 2460846 A1	1-10
X Y	JP 2008-001888 A (関西ペイント株式会社) 2008.01.10, 段落【0001】-【0002】,【0006】-【0007】,【0012】-【0013】,【0044】, 【0102】-【0105】,【0107】-【0113】,【0118】-【0122】 & KR 10-2007-0112734 A & CN 101077957 A	1-5 6-10