

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4764660号
(P4764660)

(45) 発行日 平成23年9月7日(2011.9.7)

(24) 登録日 平成23年6月17日(2011.6.17)

(51) Int.Cl.

F I

C09K 3/10 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/79 (2006.01)
C08G 18/80 (2006.01)

C09K 3/10 D
C08G 18/10
C08G 18/79 A
C08G 18/80

請求項の数 12 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2005-144021 (P2005-144021)
 (22) 出願日 平成17年5月17日(2005.5.17)
 (65) 公開番号 特開2006-321839 (P2006-321839A)
 (43) 公開日 平成18年11月30日(2006.11.30)
 審査請求日 平成20年1月30日(2008.1.30)

(73) 特許権者 000003768
 東洋製罐株式会社
 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号
 (73) 特許権者 000230135
 日本ポリウレタン工業株式会社
 東京都港区芝四丁目1番23号
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100092657
 弁理士 寺崎 史朗
 (72) 発明者 森賀 俊典
 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号 東
 洋製罐株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 缶端シーリング材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

親水基及び炭素数9以上の炭化水素基を含有する潜在イソシアネートプレポリマーと、親水基、炭素数9以上の炭化水素基及び活性水素基を含有するポリウレタンとを含有する水系エマルジョンからなること、を特徴とする缶端シーリング材。

【請求項2】

親水基及び炭素数9以上の炭化水素基を含有する潜在イソシアネートプレポリマーが、ウレトジオン基を少なくとも含有する変性ポリイソシアネートと、親水基を含有するポリオールと、炭素数9以上の炭化水素基を含有するポリオールとを、イソシアネート基過剰の条件で反応させ、更にイソシアネート基をブロック化剤でブロックして得られる、ウレトジオン基、親水基及び炭素数9以上の炭化水素基を少なくとも含有するブロックイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーである、請求項1に記載の缶端シーリング材。

【請求項3】

親水基を含有するポリオールが、非イオン性親水基を含有するポリオールとアニオン親水基を含有するポリエステルポリオールとの混合物である、請求項2に記載の缶端シーリング材。

【請求項4】

ウレトジオン基を少なくとも含有する変性ポリイソシアネートが、ウレトジオン基及びイソシアヌレート基を含有する変性脂肪族ポリイソシアネートである、請求項2又は3に記載の缶端シーリング材。

【請求項 5】

親水基、炭素数 9 以上の炭化水素基及び活性水素基を含有するポリウレタンが、親水基、炭素数 9 以上の炭化水素基及び水酸基を含有する水酸基価 30 ~ 110 mg KOH / g のポリウレタンオリゴマーと、親水基、炭素数 9 以上の炭化水素基及び水酸基を含有する水酸基価 2 mg KOH / g 以上 30 mg KOH / g 未満のポリウレタン樹脂との混合物である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の缶端シーリング材。

【請求項 6】

親水基、炭素数 9 以上の炭化水素基及び水酸基を含有する水酸基価 30 ~ 110 mg KOH / g のポリウレタンオリゴマーが、有機ポリイソシアネートと、親水基を含有するポリオールと、炭素数 9 以上の炭化水素基を含有するポリオールとを、水酸基過剰の条件で反応させて得られる生成物である、請求項 5 に記載の缶端シーリング材。

10

【請求項 7】

有機ポリイソシアネートが、芳香族以外のポリイソシアネートである、請求項 6 に記載の缶端シーリング材。

【請求項 8】

有機ポリイソシアネートが、ウレタン変性した芳香族以外のポリイソシアネートである、請求項 6 に記載の缶端シーリング材。

【請求項 9】

親水基、炭素数 9 以上の炭化水素基及び水酸基を含有する水酸基価 2 mg KOH / g 以上 30 mg KOH / g 未満のポリウレタン樹脂が、有機ポリイソシアネートと、親水基を含有するポリオールと、炭素数 9 以上の炭化水素基を含有するポリオールとを、水酸基過剰の条件で反応させて得られる生成物である、請求項 5 に記載の缶端シーリング材。

20

【請求項 10】

有機ポリイソシアネートが、芳香族ポリイソシアネートである、請求項 9 に記載の缶端シーリング材。

【請求項 11】

親水基を含有するポリオールが、アニオン親水基を含有するポリエステルポリオールである、請求項 6 ~ 10 のいずれか一項に記載の缶端シーリング材。

【請求項 12】

炭素数 9 以上の炭化水素基を含有するポリオールが、ダイマージオールである、請求項 2 ~ 4、6 ~ 11 のいずれか一項に記載の缶端シーリング材。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、缶の製造において周端を巻き締めて缶端接合部を形成する際に使用する、諸物性や耐久性に優れた一液水系のシーリング材に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、金属製の缶は一般に、金属板から缶の胴部、天板及び底板を切り出し、胴部に天板と底板をそれぞれ周端部で二重巻き締めを行って製造している。この周端部での二重巻き締めによって形成される溝の密封を完全にするために、胴部、天板及び底板の巻き締め箇所シーリング材をライニングし、必要に応じて乾燥して、巻き締めを行なっている。

40

従来、このような缶の製造に使用されるシーリング材としては、スチレン - ブタジエンゴムの水性ラテックスをベースとする、ライニング作業性に優れた罐端密封剤組成物（特許文献 1 参照）、密封性のほかに耐熱水スクイズアウト性、フレーバーに優れた、共役ジエンと芳香族ビニル化合物などの缶シーリング材用共重合体ラテックス（特許文献 2 参照）、有機溶剤に対する膨張率、溶出率を著しく低下させた、カルボキシル基を有するスチレン - ブタジエン共重合体、ウレタン樹脂及びフェノール樹脂からなる缶用接着剤（特許文献 3 参照）などが知られている。

50

【 0 0 0 3 】

しかしながら、充填される内容物の多様化、内容物の品質維持の要望の高度化などに伴って、缶の製造に使用されるシーリング材には、例えば、高い接着強度や膜強度などのほか、耐熱性や耐熔融性、ジエチルカーボネートなどの特殊な極性有機溶剤に対する耐膨潤性などの高度の性能が求められている。

【特許文献 1】特公平 1 - 5 3 3 1 3 号公報

【特許文献 2】特許第 2 6 1 9 3 0 1 号公報

【特許文献 3】特開平 9 - 2 7 9 1 1 2 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【 0 0 0 4 】

本発明の目的は、接着強度、膜強度などの諸物性や、熱、極性有機溶剤などに対する耐久性に優れた一液水系で安定な缶端シーリング材を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 5 】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、イソシアネート成分及び活性水素成分として、分子中に親水基と特定の炭化水素基をそれぞれ導入すると共に、加熱により互いに反応して硬化する基を各々導入して、水系にて安定で一液エマルジョン化しうるようにしたことにより、前記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

すなわち本発明は、次の (1) ~ (1 2) である。

【 0 0 0 6 】

(1) 親水基及び炭素数 9 以上の炭化水素基を含有する潜在イソシアネートプレポリマーと、親水基、炭素数 9 以上の炭化水素基及び活性水素基を含有するポリウレタンとを含有する水系エマルジョンからなること、を特徴とする缶端シーリング材。

【 0 0 0 7 】

(2) 親水基及び炭素数 9 以上の炭化水素基を含有する潜在イソシアネートプレポリマーが、ウレトジオン基を少なくとも含有する変性ポリイソシアネートと、親水基を含有するポリオールと、炭素数 9 以上の炭化水素基を含有するポリオールとを、イソシアネート基過剰の条件で反応させ、更にイソシアネート基をブロック化剤でブロックして得られる、ウレトジオン基、親水基及び炭素数 9 以上の炭化水素基を少なくとも含有するブロックイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーである、前記 (1) の缶端シーリング材。

30

【 0 0 0 8 】

(3) 親水基を含有するポリオールが、非イオン性親水基を含有するポリオールとアニオン親水基を含有するポリエステルポリオールとの混合物である、前記 (2) の缶端シーリング材。

【 0 0 0 9 】

(4) ウレトジオン基を少なくとも含有する変性ポリイソシアネートが、ウレトジオン基及びイソシアヌレート基を含有する変性脂肪族ポリイソシアネートである、前記 (2) 又は (3) の缶端シーリング材。

40

【 0 0 1 0 】

(5) 親水基、炭素数 9 以上の炭化水素基及び活性水素基を含有するポリウレタンが、親水基、炭素数 9 以上の炭化水素基及び水酸基を含有する水酸基価 3 0 ~ 1 1 0 m g K O H / g のポリウレタンオリゴマーと、親水基、炭素数 9 以上の炭化水素基及び水酸基を含有する水酸基価 2 m g K O H / g 以上 3 0 m g K O H / g 未満のポリウレタン樹脂との混合物である、前記 (1) ~ (4) のいずれかの缶端シーリング材。

【 0 0 1 1 】

(6) 親水基、炭素数 9 以上の炭化水素基及び水酸基を含有する水酸基価 3 0 ~ 1 1 0 m g K O H / g のポリウレタンオリゴマーが、有機ポリイソシアネートと、親水基を含有するポリオールと、炭素数 9 以上の炭化水素基を含有するポリオールとを、水酸基過剰の

50

条件で反応させて得られる生成物である、前記(5)の缶端シーリング材。

【0012】

(7) 有機ポリイソシアネートが、芳香族以外のポリイソシアネートである、前記(6)の缶端シーリング材。

【0013】

(8) 有機ポリイソシアネートが、ウレタン変性した芳香族以外のポリイソシアネートである、前記(6)の缶端シーリング材。

【0014】

(9) 親水基、炭素数9以上の炭化水素基及び水酸基を含有する水酸基価2mg KOH/g以上30mg KOH/g未満のポリウレタン樹脂が、有機ポリイソシアネートと、親水基を含有するポリオールと、炭素数9以上の炭化水素基を含有するポリオールとを、水酸基過剰の条件で反応させて得られる生成物である、前記(5)の缶端シーリング材。

【0015】

(10) 有機ポリイソシアネートが、芳香族ポリイソシアネートである、前記(9)の缶端シーリング材。

【0016】

(11) 親水基を含有するポリオールが、アニオン親水基を含有するポリエステルポリオールである、前記(6)～(10)のいずれかの缶端シーリング材。

【0017】

(12) 炭素数9以上の炭化水素基を含有するポリオールが、ダイマージオールである、前記(2)～(11)のいずれかの缶端シーリング材。

【発明の効果】

【0018】

本発明により初めて、接着強度、膜強度などの諸物性や、熱、極性有機溶剤などに対する耐久性に優れた一液水系で安定な缶端シーリング材を提供することが可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明の缶端シーリング材における潜在イソシアネートプレポリマーは、潜在イソシアネート基を有するプレポリマーであり、更に親水基及び炭素数9以上の炭化水素基を少なくとも含有している。潜在イソシアネート基とは、ウレトジオン基、ウレトニイミン基といったイソシアネート基が重合した基や、イソシアネート基をブロック化剤で封鎖したブロックイソシアネート基などの熱により解離してイソシアネート基を生成する基をいう。

この親水基及び炭素数9以上の炭化水素基を含有する潜在イソシアネートプレポリマーとしては、ウレトジオン基、親水基及び炭素数9以上の炭化水素基を含有するブロックイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーが好ましい。このブロックイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーは、ウレトジオン基を少なくとも含有する変性ポリイソシアネートと、親水基を含有するポリオールと、炭素数9以上の炭化水素基を含有するポリオールとを、イソシアネート基過剰の条件で反応させ、更にイソシアネート基をブロック化剤でブロックして得られるものである。

【0020】

ウレトジオン基を少なくとも含有する変性ポリイソシアネートは、有機ポリイソシアネートをウレトジオン化触媒などを使用して重合させて得られる。このうち、ウレトジオン基を少なくとも含有する変性ポリイソシアネートとしては、有機ポリイソシアネートをウレトジオン化触媒を使用して重合させて得られる、ウレトジオン基(主)とイソシアヌレート基(副)を含有する変性イソシアネートが特に好ましい。

この有機ポリイソシアネートとしては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4'-トルエンジイソシアネート、2,6'-トルエンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシ

10

20

30

40

50

アネート、1, 2 - フェニレンジイソシアネート、1, 3 - フェニレンジイソシアネート、1, 4 - フェニレンジイソシアネート、1, 4 - ナフタレンジイソシアネート、1, 5 - ナフタレンジイソシアネート、3, 3 - ジメトキシジフェニル - 4, 4 - ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、1, 6 - ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4 - テトラメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、o - キシレンジイソシアネート、m - キシレンジイソシアネート、p - キシレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の芳香脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素添加トルエンジイソシアネート、水素添加キシレンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート等が挙げられる。また、これら有機ジイソシアネートのアダクト変性体（ウレタン変性体）、ピュレット変性体、イソシアヌレート変性体、カルボジイミド変性体等も使用できる。更に、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネート、クルードトルエンジイソシアネート等のポリイソシアネートも使用できる。

10

これらは単独で又は2種以上を混合して使用することができる。

これらの有機ポリイソシアネートのうちで、脂肪族ジイソシアネートが好ましい。

【0021】

親水基を含有するポリオールは、分子中にカチオン親水基、アニオン親水基などのイオン性親水基や非イオン性親水基を含有するポリオールである。具体的には例えば、分子中にカチオン親水基を含有するポリオール、分子中にアニオン親水基を含有するポリオール、分子中に非イオン性親水基を含有するポリオール、及びこれらの任意の2種以上の混合物が挙げられる。これらのうち、非イオン性親水基を含有するポリオールとアニオン親水基を含有するポリエステルポリオールとの混合物が好ましい。

20

【0022】

分子中にカチオン親水基を含有するポリオールは、例えば、カチオン親水基形成性基を含有するポリオールと酸性中和剤或いは四級化剤とから好適に形成される。すなわち、カチオン親水基は、三級アミノ基等のようなカチオン親水基形成性基と、酸性中和剤或いは四級化剤とからなる。

カチオン親水基形成性基を含有するポリオールとしては、例えば、N, N - ジメチルエタノールアミン、N, N - ジエチルエタノールアミン、N, N - ジブロピルエタノールアミン、N, N - ジフェニルエタノールアミン、N - メチル - N - エチルエタノールアミン、N - メチル - N - フェニルエタノールアミン、N, N - ジメチルプロパノールアミン、N - メチル - N - エチルプロパノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、N - エチルジエタノールアミン、N - メチルジブロパノールアミン、N - フェニルジエタノールアミン、N - フェニルジブロパノールアミン、N - ヒドロキシエチル - N - ヒドロキシブロピル - メチルアミン、N, N - ジヒドロキシエチルピペラジン、トリエタノールアミン、トリスイソプロパノールアミン、N - メチル - ビス(3 - アミノプロピル)アミン、N - メチル - ビス(2 - アミノプロピル)アミンが挙げられる。また、アンモニア、メチルアミンのような第一アミンや、ジメチルアミンのような第二アミンにアルキレンオキシドを付加させたものも使用できる。

30

カチオン親水基を形成するための酸性中和剤としては、例えば、塩酸、酢酸、プロピオン酸、乳酸、シアノ酢酸、リン酸、硫酸等の無機酸や有機酸が挙げられる。四級化剤としては、例えば、硫酸ジメチル、塩化ベンジル、プロモアセトアミド、クロロアセトアミド、又は、臭化エチル、臭化ブロピル、臭化ブチル等のハロゲン化アルキルが挙げられる。

40

なお、これらのカチオン親水基形成性基を含有するポリオールや酸性中和剤或いは四級化剤はそれぞれ、単独で或いは2種以上混合して用いてもよい。

【0023】

分子中にアニオン親水基を含有するポリオールは、例えば、アニオン親水基形成性基を含有するポリオールと塩基性中和剤とから好適に形成される。すなわち、アニオン親水基は、カルボン酸、スルホン酸、リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、チオスルホン酸等のようなアニオン親水基形成性基と、塩基性中和剤とからなる。

50

アニオン親水基形成性基を含有するポリオールとしては、例えば、 α -ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシコハク酸、ジヒドロキシコハク酸、 α -ヒドロキシプロパン-1,2,3-トリカルボン酸、ヒドロキシ酢酸、 α -ヒドロキシ酪酸、ヒドロキシステアリン酸、リシノール酸、リシノエライジン酸、リシノステアロール酸、サリチル酸、マンデル酸等、オレイン酸、リシノール酸、リノール酸等の不飽和脂肪酸をヒドロキシル化したヒドロキシ脂肪酸、又は、2,2-ジメチロールプロピオン酸、2,2-ジメチロール酪酸、2,2-ジメチロール吉草酸等のカルボン酸含有ポリオール、5-スルホイソフタル酸骨格を導入したポリエステルポリオール、水やカルボキシル基を有する活性水素化合物を開始剤としたポリカプロラクトン、ポリエステルポリオールとカルボキシル基を有する活性水素化合物とのエステル交換物、ポリカーボネートポリオールとカルボキシル基を有する活性水素化合物とのエステル交換物が挙げられる。

10

また、後述の長鎖ポリオール類、低分子ポリオール類等と、ポリカルボン酸無水物とを反応させて得られるカルボキシル基を含有するハーフエステル混合物も使用可能である。特に、無水ピロメリット酸等の二無水物にポリオールを付加させた場合、2個のカルボン酸が生成するため、ポリエステルポリオールの分子鎖中にアニオン親水基形成性基を導入できることになる。

これらのうち、スルホン酸(塩)基含有ポリオールが好ましい。

アニオン親水基を形成するための塩基性中和剤としては、例えば、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、モノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-アミノ-2-エチル-1-プロパノール、ピリジン等の有機アミン類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ類、アンモニアが挙げられる。なお、この中で好ましいものは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ類である。

20

なお、これらのアニオン親水基形成性基を含有するポリオールや塩基性中和剤はそれぞれ、単独で或いは2種以上混合して用いてもよい。

【0024】

分子中に非イオン性親水基を含有するポリオールとしては、ポリ(オキシアルキレン)エーテルアルコール、ポリ(オキシアルキレン)脂肪酸エステルアルコール等が好適に挙げられる。非イオン性親水基は、樹脂の主鎖や側鎖に導入されたオキシアルキレン基の繰り返し単位の部分である。

30

ポリ(オキシアルキレン)エーテルアルコールは、開始剤にアルキレンオキサイドを付加重合させて得られる。この開始剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、n-ブタノール、シクロヘキサノール、フェノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、アニリン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールが挙げられる。これらのうちでは、エチレングリコールのように分子量が小さいものが好ましい。アルキレンオキサイドとしては、例えば、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドが挙げられる。なお、アルキレンオキサイドの一部に、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン、ブチルグリシジルエーテル等のエポキシ基を有する化合物を用いてもよい。

40

また、ポリ(オキシアルキレン)脂肪酸エステルアルコールの製造に用いられる脂肪酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸が挙げられる。

これらはいずれもそれぞれ単独で又は2種以上混合して使用してもよい。

なお、前述の原料に存在するポリエーテル鎖には、3~300個、特に5~200個のオキシエチレン基を有し、かつオキシエチレン基を50モル%以上、特に60モル%以上を有するものが好ましい。

【0025】

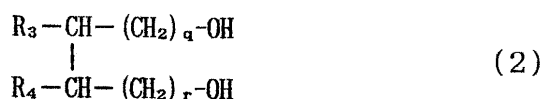
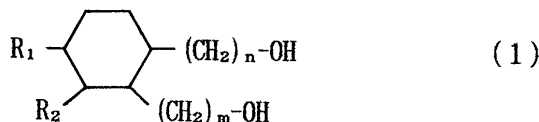
炭素数9以上の炭化水素基を含有するポリオールは、疎水性を向上させてジエチルカーボネートなどの極性有機溶剤に対する耐膨潤性を付与するためのものであり、代表例とし

50

てダイマージオールを挙げることとができる。そのため、このポリオールの炭化水素基は 18 以上、更に 30 以上であることが好ましい。

ダイマージオールは、不飽和脂肪酸を重合して得られる二量体成分（一般にはダイマー酸と称されるもの）を水素化したグリコールである。その具体例としては、以下の一般式（1）及び（2）で表される化合物の混合物を主成分として含有するものを示すことができる。

【化 1】



一般式（1）中、 R_1 及び R_2 はいずれもアルキル基であり、かつ R_1 および R_2 に含有される各炭素数ならびに n および m との合計が 30 であるとの条件を満足するものであることを示す。また一般式（2）中、 R_3 及び R_4 はいずれもアルキル基であり、かつ R_3 および R_4 に含有される各炭素数ならびに q および r との合計が 34 であるとの条件を満足するものであることを示す。

【0026】

本発明における潜在イソシアネートプレポリマーの製造の際には更に、前記以外の長鎖ポリオールや低分子ポリオール、低分子ポリアミン、低分子アミノアルコール等のその他の活性水素化合物を併用することができる。これらはいずれもそれぞれ単独で又は 2 種以上混合して使用することができる。

この長鎖ポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリオレフィンポリオール、動植物系ポリオール又はこれらのコポリオール等が挙げられる。

【0027】

本発明における潜在イソシアネートプレポリマーにおけるカチオン親水基、アニオン親水基などのイオン性親水基と非イオン性親水基の導入量は、次の通りである。

アニオン親水基或いはカチオン親水基の導入量は、プレポリマーに対して、0.001 ~ 1.0 mmol / g であることが好ましく、特に 0.003 ~ 0.1 mmol / g が好ましい。

非イオン性親水基（好適にはエチレンオキサイドユニット）の導入量は、プレポリマーに対して、0.1 ~ 40 質量%であることが好ましく、特に 0.5 ~ 30 質量%が好ましい。

【0028】

本発明における潜在イソシアネートプレポリマーを製造するためのイソシアネートプレポリマーは、好適には例えば、ウレトジオン基を少なくとも含有する変性ポリイソシアネートと、親水基を含有するポリオールと、炭素数 9 以上の炭化水素基を含有するポリオールとを、イソシアネート基過剰の条件、好ましくは $\text{NCO} / \text{水酸基} = 1.1 / 1 \sim 2.0 / 1$ （当量比）で順次あるいは同時に反応させて製造することができる。同時に反応させる方法が、製造工程が少なくなるので好ましい。

ウレトジオン基を少なくとも含有する変性ポリイソシアネートと（ブロック化剤以外の）活性水素基含有化合物との反応における温度は、0 ~ 100 が好ましく、更には 20

10

20

30

40

50

～ 90 が好ましい。

反応は、溶融状態、バルク状態、又は必要に応じてポリウレタン工業において常用の親水性溶剤、例えば、エステル系溶剤、ケトン系溶剤、グリコールエーテルエステル系溶剤、エーテル系溶剤、アルコール系溶剤、極性溶剤の1種又は2種以上を混合して用いることができる。

また、反応時には、必要に応じて触媒を用いることができる。具体的には、ジブチルチンジラウレート、ジオクチルチンジラウレート等の有機金属化合物や、トリエチレンジアミンやトリエチルアミン等の有機アミンやその塩等が挙げられる。

なお、イソシアネートプレポリマーの数平均分子量は1,000～50,000、特に3,000～40,000であることが好ましい。数平均分子量が1,000未満の場合は、反応が不十分であるため、必然的に親水基が少なくなり、水に分散しにくくなるという不具合が生じる。また、数平均分子量が50,000を超える場合は、プレポリマー自体の粘度が高くなり、該プレポリマーの取り扱い作業性が悪化し、また、該プレポリマーに含有される(ウレトジオン基を含む)イソシアネート基の減少により、樹脂の強度等の物性が低下する。なお、本発明において、数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィにより屈折率検出器を用いてポリスチレン換算にて測定した値である。

また、イソシアネートプレポリマーの(ウレトジオン基を含む)イソシアネート基(NCO)含量は、固形分100質量%換算で1～30質量%、特に1～25質量%であることが好ましい。

このときの反応装置としては、上記の反応が達成できればいかなる装置でも良く、例えば、攪拌装置の付いた反応釜やニーダー、一軸又は多軸押し出し反応機等の混合混練装置が挙げられる。

【0029】

ブロック化剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ブチルフェノール等のフェノール系化合物、2-ヒドロキシピリジン、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコール、メタノール、エタノール、n-ブタノール、イソブタノール、2-エチルヘキサノール等のアルコール系化合物、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等の活性メチレン系化合物、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等のメルカプタン系化合物、アセトアニリド、酢酸アミド等の酸アミド系化合物、 γ -カプロラクタム、 γ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム等のラクタム系化合物、コハク酸イミド、マレイン酸イミド等の酸イミド系化合物、イミダゾール、2-メチルイミダゾール等のイミダゾール系化合物、尿素、チオ尿素、エチレン尿素等の尿素系化合物、ホルムアミドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトンオキシム、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム系化合物、ジフェニルアニリン、アニリン、カルバゾール、エチレンジイミン、ポリエチレンジイミン等のアミン系化合物が挙げられる。

これらは単独で或いは2種以上を混合して使用することができる。

これらのうち、汎用性、製造の簡易さ及び作業性の点から、ラクタム系化合物が好ましい。

このようなブロック化剤とイソシアネートプレポリマーとの反応は、例えば20～200で、必要に応じて、ウレタン工業で公知ないし常用の不活性溶剤、触媒等を使用して行うことができる。

ブロック化剤は、遊離のイソシアネート基に対して0.5～1.5倍モル量使用するのが好ましい。

【0030】

次に、本発明の缶端シーリング材における活性水素基を含有するポリウレタンは、更に親水基及び炭素数9以上の炭化水素基を少なくとも含有するものである。

この活性水素基を含有するポリウレタンは、缶端シーリング材の膜強度と水への分散性の点から、親水基、炭素数9以上の炭化水素基及び水酸基を含有する水酸基価30～11

10

20

30

40

50

0 mg KOH / g のポリウレタンオリゴマーと、親水基、炭素数 9 以上の炭化水素基及び水酸基を含有する水酸基価 2 mg KOH / g 以上 30 mg KOH / g 未満のポリウレタン樹脂との混合物であることが好ましい。

【0031】

親水基、炭素数 9 以上の炭化水素基及び水酸基を含有する水酸基価 30 ~ 110 mg KOH / g のポリウレタンオリゴマーは、有機ポリイソシアネートと、親水基を含有するポリオールと、炭素数 9 以上の炭化水素基を含有するポリオールとを、水酸基過剰の条件、好ましくは $\text{NCO} / \text{水酸基} = 0.3 / 1 \sim 0.6 / 1$ (当量比) で反応させて得られる生成物であることが好ましい。

有機ポリイソシアネートとしては、前記のウレトジオン基を少なくとも含有する変性ポリイソシアネートの製造に使用される有機ポリイソシアネートはいずれも使用することができるが、芳香族以外のポリイソシアネートが好ましく、更にウレタン変性した芳香族以外のポリイソシアネートが好ましい。

親水基を含有するポリオールとしては、前記のウレトジオン基を少なくとも含有する変性ポリイソシアネートの製造に使用される、親水基を含有するポリオールはいずれも使用することができるが、水への分散性の点で、アニオン親水基を含有するポリエステルポリオールが好ましい。

炭素数 9 以上の炭化水素基を含有するポリオールとしては、前記のウレトジオン基を少なくとも含有する変性ポリイソシアネートの製造に使用される、炭素数 9 以上の炭化水素基を含有するポリオールはいずれも使用することができるが、極性有機溶剤に対する耐膨潤性の点で、ダイマージオールが好ましい。

【0032】

親水基、炭素数 9 以上の炭化水素基及び水酸基を含有する水酸基価 2 mg KOH / g 以上 30 mg KOH / g 未満のポリウレタン樹脂は、有機ポリイソシアネートと、親水基を含有するポリオールと、炭素数 9 以上の炭化水素基を含有するポリオールとを、水酸基過剰の条件、好ましくは $\text{NCO} / \text{水酸基} = 0.75 / 1 \sim 0.95 / 1$ (当量比) で反応させて得られる生成物であることが好ましい。

有機ポリイソシアネートとしては、前記のウレトジオン基を少なくとも含有する変性ポリイソシアネートの製造に使用される、有機ポリイソシアネートはいずれも使用することができるが、芳香族ポリイソシアネートが好ましく、更にジフェニルメタンジイソシアネート系ポリイソシアネートが好ましい。

親水基を含有するポリオールとしては、前記のウレトジオン基を少なくとも含有する変性ポリイソシアネートの製造に使用される、親水基を含有するポリオールはいずれも使用することができるが、水への分散性の点で、アニオン親水基を含有するポリエステルポリオールが好ましい。

炭素数 9 以上の炭化水素基を含有するポリオールとしては、前記のウレトジオン基を少なくとも含有する変性ポリイソシアネートの製造に使用される、炭素数 9 以上の炭化水素基を含有するポリオールはいずれも使用することができるが、極性有機溶剤に対する耐膨潤性の点で、ダイマージオールが好ましい。

【0033】

親水基、炭素数 9 以上の炭化水素基及び水酸基を含有する水酸基価 30 ~ 110 mg KOH / g のポリウレタンオリゴマーと親水基、炭素数 9 以上の炭化水素基及び水酸基を含有する水酸基価 2 mg KOH / g 以上 30 mg KOH / g 未満のポリウレタン樹脂の製造はいずれも、イソシアネートプレポリマーの製造条件とほぼ同等の条件で行なうことができる。

【0034】

本発明の缶端シーリング材には更に添加剤を配合することができる。添加剤としては、イソシアネート硬化剤を好適に挙げることができ、更に顔料や染料、固形分、粘度や表面張力の調製のためのイソプロパノールや N - メチルピロリドンのような有機溶剤、ブロッキング防止剤、分散安定剤、揺変剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、消泡剤、増粘剤、分散

10

20

30

40

50

剤、界面活性剤、触媒、フィラー、滑剤、帯電防止剤、可塑剤、充填剤等も挙げられる。

このポリイソシアネート硬化剤としては、前記のウレトジオン基を少なくとも含有する変性ポリイソシアネートの製造に使用される、有機ポリイソシアネートはいずれも使用することができるほか、ウレトジオン変性ポリイソシアネートも使用することができる。

これらは単独で或いは2種以上を混合して使用することができる。

特に膜強度の点から、ウレトジオン変性ポリイソシアネートが好ましく、芳香族ポリイソシアネートから誘導されたウレトジオン変性ポリイソシアネートが更に好ましい。

【0035】

本発明において、親水基、炭素数9以上の炭化水素基及び活性水素基を含有するポリウレタンは、潜在イソシアネートプレポリマー100質量部に対して、50～2000質量部、更には100～1000質量部用いることが好ましい。

10

本発明における親水基、炭素数9以上の炭化水素基及び活性水素基を含有するポリウレタンについて、親水基、炭素数9以上の炭化水素基及び水酸基を含有する水酸基価30～110mg KOH/gのポリウレタンオリゴマーと、親水基、炭素数9以上の炭化水素基及び水酸基を含有する水酸基価2mg KOH/g以上30mgのポリウレタン樹脂との比は、ポリウレタンオリゴマー：ポリウレタン樹脂＝100：50～100：500の範囲であることが好ましい。

また、潜在イソシアネートプレポリマーと親水基、炭素数9以上の炭化水素基及び活性水素基を含有するポリウレタンとイソシアネート硬化剤との配合比は、各種物性の点から、 $\text{NCO}(\text{潜在イソシアネート基とフリーのイソシアネート基との合計})/\text{活性水素} = 0.3/1 \sim 2.0/1$ (当量比)になる様に配合するのが好ましい。活性水素1当量に対してNCOが0.3当量未満では所定の物性が得られないし、2.0当量を超えると硬化速度に問題がある場合があり好ましくない。

20

【0036】

本発明の缶端シーリング材は、まず、2枚の金属板の溝部を形成する表面上に塗布して予備乾燥する。次いで、この2枚の金属板をシーリング材が対向するように一緒に屈曲させて(巻き締めて)、2枚の金属板上のシーリング材が対向した溝部を形成する。更にシーリング材を加熱硬化させて溝部を封止して、金属缶端を形成することができる。

【実施例】

【0037】

30

以下に本発明を実施例により更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定して解釈されるものではない。なお、合成例、実施例及び比較例における「%」は、特に断りのない限り、「質量%」を意味する。

【0038】

〔親水基及び炭素数9以上の炭化水素基含有潜在イソシアネートプレポリマーの合成〕
合成例1

攪拌機、温度計、冷却管及び窒素ガス導入管の付いた容量2,000mlの反応器に、ウレトジオン基及びイソシアヌレート基を含有する変性ヘキサメチレンジイソシアネート(ウレトジオン基含有量＝47%、NCO含量＝22.2%、イソシアヌレート基含有量＝31%)435.4gを仕込み、更にスルホン酸Na含有ヘキサナジペート系ポリエステルジオール(水酸基価＝107mg KOH/g、平均官能基数＝2、スルホン酸Na含有量＝0.4mmol/g)177gとメトキシポリオキシエチレングリコール(数平均分子量＝400、平均官能基数＝1)71gとダイマージオール(コグニス(株)製SOV908)177gと触媒(共同薬品(株)製KS-1010A-1)0.3gと酸化防止剤(チバガイギー社製イルガノックス-1010)3gを仕込み、80～90℃にて3時間反応させて、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを合成した。

40

次いで、この中に、 γ -カプロラクタムを135g仕込み、80℃で3時間反応させて、ブロックイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを合成した。

このブロックイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーは、(ウレトジオン基及びブロックイソシアネート基から発生する)潜在イソシアネート基含量＝2.9mmol/g

50

、炭素数9以上の炭化水素基含有率 = 17.7%、スルホン酸Na含有量 = 0.071 mmol/gであった。

このブロックイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーをA-1と称する。

【0039】

このA-1は、樹脂分30%のエマルジョンにして液性の変化を観察したとき、10日間以上肉眼観察では変化が見られなかった。

一方、前記イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを樹脂分30%のエマルジョンにして液性の変化を観察したとき、8時間経過後には相分離を生じ、肉眼でゲル状物が観察された。

【0040】

〔親水基、炭素数9以上の炭化水素基及び水酸基含有ポリウレタンオリゴマーの合成〕
合成例2

合成例1と同様の反応器に、ウレタン変性ヘキサメチレンジイソシアネート（日本ポリウレタン工業（株）製コロネット2612、NCO含量 = 17.5%）274gを仕込み、更にスルホン酸Na含有ヘキサジアジペート系ポリエステルジオール（水酸基価 = 107 mg KOH/g、平均官能基数 = 2、スルホン酸Na含有量 = 0.4 mmol/g）218gとダイマージオール（コグニス（株）製SOV908）508gと触媒（共同薬品（株）製KS-1010A-1）0.5gを仕込み、80～90℃にて3時間反応させて、ポリウレタン（オリゴマー）ポリオールを合成した。

このポリウレタン（オリゴマー）ポリオールは、水酸基価 = 61.7 mg KOH/g、炭素数9以上の炭化水素基含有率 = 50.8%、スルホン酸Na含有量 = 0.087 mmol/gであった。

このポリウレタン（オリゴマー）ポリオールをB-1と称する。

【0041】

〔親水基、炭素数9以上の炭化水素基及び水酸基含有ポリウレタン樹脂の合成〕
合成例3

合成例1と同様の反応器に、4,4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート（日本ポリウレタン工業（株）製MDI、NCO含量 = 33.6%）231gを仕込み、更にスルホン酸Na含有ヘキサジアジペート系ポリエステルジオール（水酸基価 = 107 mg KOH/g、平均官能基数 = 2、スルホン酸Na含有量 = 0.4 mmol/g）416gとダイマージオール（コグニス（株）製SOV908）416gを仕込み、80～90℃にて3時間反応させて、ポリウレタン（樹脂）ポリオールを合成した。

このポリウレタン（樹脂）ポリオールは、水酸基価 = 2.5 mg KOH/g、炭素数9以上の炭化水素基含有率 = 39.1%、スルホン酸Na含有量 = 0.157 mmol/gであった。

このポリウレタン（樹脂）ポリオールをC-1と称する。

【0042】

〔親水基含有潜在イソシアネートプレポリマーの合成〕

合成例4

攪拌機、温度計、冷却管及び窒素ガス導入管の付いた容量2,000mlの反応器に、ウレトジオン基及びイソシアヌレート基を含有する変性ヘキサメチレンジイソシアネート（ウレトジオン基含有量 = 47%、NCO含量 = 22.2%、イソシアヌレート基含有量 = 31%）574gを仕込み、更にスルホン酸Na含有ヘキサジアジペート系ポリエステルジオール（水酸基価 = 107 mg KOH/g、平均官能基数 = 2、スルホン酸Na含有量 = 0.4 mmol/g）751gとメトキシポリオキシエチレングリコール（数平均分子量 = 400、平均官能基数 = 1）101gと触媒（共同薬品（株）製KS-1010A-1）0.3gと酸化防止剤（チバガイギー社製イルガノックス-1010）3gを仕込み、80～90℃にて3時間反応させて、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを合成した。

次いで、この中に、ε-カプロラクタムを162.5g仕込み、80℃で3時間反応さ

10

20

30

40

50

せて、ブロックイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを合成した。

このブロックイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーは、(ウレトジオン基及びブロックイソシアネート基から発生する)潜在イソシアネート基含量 = 2.30 mmol/g 、スルホン酸Na含有量 = 0.189 mmol/g であった。

このブロックイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーをA-2と称する。

【0043】

〔親水基及び水酸基含有ポリウレタンオリゴマーの合成〕

合成例 5

合成例1と同様の反応器に、ウレタン変性ヘキサメチレンジイソシアネート(日本ポリウレタン工業(株)製コロネート2612、NCO含量 = 17.5%) 186gを仕込み、更にスルホン酸Na含有ヘキサアジペート系ポリエステルジオール(水酸基価 = 107 mg KOH/g 、平均官能基数 = 2、スルホン酸Na含有量 = 0.4 mmol/g) 814gと触媒(共同薬品(株)製KS-1010A-1) 0.5gを仕込み、80~90にて3時間反応させて、ポリウレタン(オリゴマー)ポリオールを合成した。

このポリウレタン(オリゴマー)ポリオールは、水酸基価 = 43.7 mg KOH/g 、スルホン酸Na含有量 = 0.326 mmol/g であった。

このポリウレタン(オリゴマー)ポリオールをB-2と称する。

【0044】

〔親水基及び水酸基含有ポリウレタン樹脂の合成〕

合成例 6

合成例1と同様の反応器に、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(日本ポリウレタン工業(株)製MDI、NCO含量 = 33.6%) 100gを仕込み、更にスルホン酸Na含有ヘキサアジペート系ポリエステルジオール(水酸基価 = 107 mg KOH/g 、平均官能基数 = 2、スルホン酸Na含有量 = 0.4 mmol/g) 837gを仕込み、80~90にて3時間反応させて、ポリウレタン(樹脂)ポリオールを合成した。

このポリウレタン(樹脂)ポリオールは、水酸基価 = 47.7 mg KOH/g 、スルホン酸Na含有量 = 0.4 mmol/g であった。

このポリウレタン(樹脂)ポリオールをC-2と称する。

【0045】

実施例 1~4 及び比較例 1~3

表1及び2に示す配合で攪拌、混合して、エマルジョン(シーリング材)を調製した。

これらのエマルジョンを用いて、次の性能試験を行った。

これらの結果をまとめて表1及び2に示す。

【0046】

〔性能試験〕

(1) 接着強度の測定

エマルジョンを0.5mm厚のアプリーターを用いてブリキ板($40 \text{ mm} \times 120 \text{ mm} \times 0.03 \text{ mm}$)に常温で均一に塗布した。その後、これをオープンに入れ、90で10分間加熱し乾燥して、試験片を作製した。

試験片を10mm幅にカットし、同幅のブリキ板をはり合わせ、ヒートシールテスター(テスター産業(株)製TP-701-B)を用いて、荷重0.32MPa、200の条件で10分間シールした。シールした試験片をオートグラフ(島津製作所(株)製AG-500D)を用いて、剥離速度300mm/分、 $n=3$ でT字剥離し、接着強度を測定した。

(2) 膜強度の測定

エマルジョンを0.5mm厚のアプリーターを用いてテフロン(登録商標)板上に常温で均一に塗布し、常温で24時間風乾後、150で24時間加熱し、樹脂膜(試験片)を作製した。次いで、試験片について、JIS-K-7312の方法により4号ダンベルを用い、抗張力及び伸びを測定した。

(3) 膨潤度の測定

膜強度の測定におけるのと同様の方法で試験片を作製した。

試験片を 80 のジエチルカーボネート液中に 3 日間浸漬し、試験片の浸漬前後の重量を測定した。膨潤度は、次の計算式より算出した。

$$\text{膨潤度 (\%)} = (\text{浸漬後の試験片の重量} / \text{浸漬前の試験片の重量} - 1) \times 100$$

(4) 流動点の測定

膜強度の測定におけるのと同様の方法で試験片を作製した。

試験片について、オリエンテック(株)製レオバイブロン モデル RHEO-1021、測定機種 DDV-01FP を使用し、-100 ~ +200 の範囲で、等速昇温、測定間隔 2、周波数 35 Hz にて動的引張粘弾性測定を実施した。貯蔵弾性率の測定が不能となる温度を流動点とした。

【0047】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
エマルジョンの組成 (g)				
ブロックイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー				
A-1	9.6	25.8	19.5	35.3
ポリウレタン (オリゴマー) ポリオール				
B-1	25.4	41.1	21.4	33.0
ポリウレタン (樹脂) ポリオール				
C-1	65.0	33.1	59.1	31.2
水	186.0	186.0	186.0	186.0
性能				
接着強度 (N)	60	33	30	40
膜強度				
抗張力 (MPa)	1	7	6	7
伸び (%)	100	400	600	500
膨潤度 (%)	溶解	70	130	15
流動点 (℃)	60	180	160	185

【0048】

【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
エマルジョンの組成 (g)			
ブロックイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー			
A-1	19.5		
A-2		19.5	19.5
ポリウレタン (オリゴマー) ポリオール			
B-1		21.4	
B-2	21.4		21.4
ポリウレタン (樹脂) ポリオール			
C-1		59.1	
C-2	59.1		59.1
水	186.0	186.0	186.0
性能			
接着強度 (N)	9	10	7
膜強度			
抗張力 (MPa)	0.5	1.0	0.5
伸び (%)	50	100	50
膨潤度 (%)	溶解	溶解	溶解
流動点 (°C)	70	80	60

10

20

【0049】

実施例 5

D R (絞り) 缶用ティン・フリー・スチール板 (東洋鋼板 (株) 製ハイ・トップ) から缶の胴部、天板及び底板を切り出し、缶の胴部と天板及び底板とを一緒に屈曲させて溝部を形成するこれらの表面上に、ナチュラル・ロールコートによって実施例 4 のエマルジョン (シーリング材) を塗布して 90 で予備乾燥した。

次いで、缶の胴部と天板及び胴部と底板とを一緒に屈曲 (巻き締め) させ、205 に設定したウイケット搬送式オーブンを 10 分間で通過させ、乾燥、熱硬化を行って、金属缶 (の端接合部) を形成した。

30

この D R 缶体にジエチルカーボネートを充填し、80 で 3 日間保存して、そのシーリング性能を調べたところ、その評価結果は実用上問題のなかった。

【0050】

実施例 6

実施例 5 において、実施例 4 で調製したエマルジョンの代わりに実施例 3 で調製したエマルジョンを用いた以外は同様にして、D R 缶体を作製した。

この D R 缶体にジエチルカーボネートを充填し、80 で 3 日間保存して、そのシーリング性能を調べたところ、その評価結果も実用上問題がなかった。

【0051】

比較例 4

40

実施例 5 において、実施例 4 で調製したエマルジョンの代わりに比較例 1 で調製したエマルジョンを用いた以外は同様にして、D R 缶体を作製した。

この D R 缶体にジエチルカーボネートを充填し、80 で 3 日間保存して、そのシーリング性能を調べたところ、その評価結果は実用上不十分なものであった (漏洩が認められた) 。

フロントページの続き

(72)発明者 横田 博栄

神奈川県横浜市戸塚区秋葉町440番地 日本ポリウレタン工業株式会社総合技術研究所内

審査官 中野 孝一

(56)参考文献 特開2002-193315(JP,A)

特開2002-060727(JP,A)

特開2006-321822(JP,A)

特開平09-279112(JP,A)

特開昭59-145267(JP,A)

特開2001-002911(JP,A)

特開平08-225780(JP,A)

特開昭60-184514(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K3/10-3/12、

C08G18/00-18/87、

C08G71/00-71/04