

(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
2016 年 12 月 15 日(15.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/199417 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 63/181 (2006.01) C08L 61/04 (2006.01)
B65D 25/14 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)
B65D 85/72 (2006.01) C09D 161/04 (2006.01)
C08G 63/183 (2006.01) C09D 167/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/002783
- (22) 国際出願日: 2016 年 6 月 8 日(08.06.2016)
- (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 2015-116415 2015 年 6 月 9 日(09.06.2015) JP
特願 2015-116434 2015 年 6 月 9 日(09.06.2015) JP
- (71) 出願人: 東洋インキ S C ホールディングス株式会社(TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋三丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP). トーヨーケム株式会社(TOYOICHEM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048379 東京都中央区京橋二丁目 7 番 1 9 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 翔矢(SATO, Shoya); 〒1048379 東京都中央区京橋二丁目 7 番 1 9 号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 三木 健生(MIKI, Takeo); 〒1048379 東京都中央区京橋二丁目 7 番 1 9 号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 家入 健(IEIRI, Takeshi); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目 3 3 番 8 アサヒビルディング 5 階 響国際特許事務所 Kanagawa (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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: POLYESTER RESIN, RESIN COMPOSITION FOR COATING CANS, CAN LID, COATED CAN AND DRINK CAN

(54) 発明の名称: ポリエステル樹脂、缶被覆用樹脂組成物、缶蓋、被覆缶および飲料缶

(57) Abstract: Provided are: a polyester resin which has excellent content contamination resistance and alkali resistance and is capable of forming a coating film that is not susceptible to workability deterioration over time, and which is suitable for a resin composition for coating cans; and a resin composition for coating cans. A polyester resin according to the present invention is obtained by reacting polycarboxylic acids (A) with polyols (B). This polyester resin contains 15-40 mol% of terephthalic acids and 50-85 mol% of isophthalic acids in 100 mol% of the polycarboxylic acids (A) in total, and contains 10-45 mol% of an alicyclic diol, 40-80 mol% of a linear diol (a) that has 4-6 carbon atoms, while having a primary hydroxyl group at each end and having no side chain, and 5-35 mol% of a diol (b) that has 3-4 carbon atoms, while having one primary hydroxyl group and one secondary hydroxyl group, in 100 mol% of the polyols (B) in total.

(57) 要約: 耐内容物汚染性および耐アルカリ性が優れ、経時後の加工性が低下し難い塗膜を形成できる缶被覆用樹脂組成物に適したポリエステル樹脂、および缶被覆用樹脂組成物を提供する。本発明のポリエステル樹脂は、ポリカルボン酸 (A) とポリオール (B) とを反応させてなるポリエステル樹脂であって、前記ポリカルボン酸 (A) の合計 100 モル%中、テレフタル酸類を 15~40 モル%、イソフタル酸類を 50~85 モル%含み、前記ポリオール (B) の合計 100 モル%中、脂環型ジオールを 10~45 モル%、炭素数 4~6 であり、1 級の水酸基を両末端にそれぞれ有し、側鎖を有しない直鎖状ジオール (a) を 40~80 モル%、炭素数 3~4 であり、1 個の 1 級水酸基および 1 個の 2 級水酸基を有するジオール (b) を 5~35 モル%含む。

WO 2016/199417 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリエステル樹脂、缶被覆用樹脂組成物、缶蓋、被覆缶および飲料缶
技術分野

[0001] 本発明は、ポリエステル樹脂に関する。また、前記ポリエステル樹脂を用いた缶被覆用樹脂組成物、缶蓋、被覆缶および飲料缶に関する。

背景技術

[0002] 従来、ビスフェノール A（以下「B P A」とも表記する）とエピクロルヒドリンとを原料として合成される B P A 型エポキシ樹脂は、耐蒸気殺菌性（耐レトルト性）、加工性、密着性に優れた塗膜を形成できるため、缶の内面および外面を被覆する塗料として広く使用されていた。しかし、B P A に内分泌攪乱作用があるとの研究報告がなされ、環境省が公表した「内分泌攪乱作用を有すると疑われる化学物質」のリスト 67 物質の一つに B P A が挙げられた。これを受けて、缶内面を被覆する塗膜として B P A を使うことが問題になり、B P A 由来の原料を全く用いない缶用塗料が求められるようになった。

[0003] 缶の内面を被覆する塗料には、内容物の風味を損なわない耐フレーバー性、耐腐食性、耐レトルト性が求められる他、缶部材成型時の加工性に優れる塗膜であることが求められる。缶部材の中でも蓋部材は、他の部材と比較して形状の凹凸が多いので、高度な成型加工が施される。このため、蓋部材に形成する塗膜には、特に高度な加工性が要求される。

[0004] これらに加え、缶内容物および缶部材の成形工程に耐え得る耐酸性および耐アルカリ性を満足する塗膜を提供できる塗料が求められる。

[0005] さらに、飲料缶および食料缶の場合、缶に内容物を充填した後、内容物の殺菌を目的として高温でレトルト処理を行う場合がある。この場合、内面塗膜に十分なレトルト耐性が求められる。レトルト耐性が充分でない場合、レトルト処理時に、塗膜中の成分が内容物中に溶出してしまうことになる。ま

た、レトルト処理を行なわない場合であっても、常温保管によって塗膜成分が内容物中に溶出することがある。このため、缶の内面塗膜の成分が、内容物中に溶出しにくい特性が求められる。なお、本明細書では、塗膜中の成分が内容物中へ溶出しにくい特性のことを「耐内容物汚染性」という。耐内容物汚染性は、通常、塗膜から溶出する有機物成分量によって見積られる。溶出する有機物成分量が少ない方が、耐内容物汚染性は良好である。

[0006] 特許文献 1 には、2 種類のポリエステル樹脂を混合した混合ポリエステル樹脂と硬化剤、硬化触媒からなる塗料組成物が開示されている。また、特許文献 2 には、特定のポリアルコールを原料にしたポリエステル樹脂、および硬化剤を含む塗料組成物が開示されている。また、特許文献 3 には、特定のポリアルコールを原料にしたポリエステル樹脂および硬化剤を含む缶内面用塗料組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開 2 0 1 3 - 2 4 9 3 7 6 号公報
特許文献2：特開 2 0 0 4 - 2 9 2 6 6 4 号公報
特許文献3：特開 2 0 0 1 - 1 7 2 5 6 1 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 特許文献 1 の塗料は、ガラス転移温度が高いポリエステル樹脂とガラス転移温度が低いポリエステル樹脂を併用することで、塗膜の経時後の加工性を改良しているが、その反面、耐内容物汚染性および耐アルカリ性が低下する問題がある。また、特許文献 2 の塗料により形成した塗膜は、3 価以上のポリアルコールを特徴とするポリエステル樹脂を使用することで缶の内容物によってダメージを受け難い特性、すなわち耐内容物性を改良したが、耐内容物汚染性が不足する問題がある。また、特許文献 3 の塗料は、耐レトルト性に優れ、経時後の加工性が低下し難い塗膜を提供しているが、硬化剤にアミ

ノ樹脂を使用しているため耐内容物汚染性が不足する問題がある。

[0009] 本発明は、耐内容物汚染性および耐アルカリ性が優れ、さらに経時後の加工性（以下、単に「加工性」という）が低下し難い塗膜を形成できる缶被覆用樹脂組成物に適したポリエステル樹脂、並びにこれを用いた缶被覆用樹脂組成物、缶蓋、被覆缶および飲料缶の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、鋭意検討の結果、以下の態様において上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[1]：ポリカルボン酸（A）とポリオール（B）とを反応させてなるポリエステル樹脂であって、前記ポリカルボン酸（A）の合計100モル%中、テレフタル酸類を15～40モル%、イソフタル酸類を50～85モル%含み、前記ポリオール（B）の合計100モル%中、脂環型ジオールを10～45モル%、炭素数4～6であり、1級の水酸基を両末端にそれぞれ有し、側鎖を有しない直鎖状ジオール（a）を40～80モル%、炭素数3～4であり、1個の1級水酸基および1個の2級水酸基を有するジオール（b）を5～35モル%含むポリエステル樹脂。

[2]：ポリカルボン酸（A）とポリオール（B）とを反応させてなるポリエステル樹脂であって、前記ポリカルボン酸（A）の合計100モル%中、テレフタル酸類を15～50モル%、イソフタル酸類を50～85モル%含み、前記ポリオール（B）の合計100モル%中、炭素数4～6であり、1級の水酸基を両末端にそれぞれ有し、側鎖を有しない直鎖状ジオール（a）を35～70モル%、1級の水酸基を2個有し、側鎖として炭素数1～4のアルキル基を有する分岐型ジオール（c）を10～45モル%、および炭素数2～3のジオール（d）を5～40モル%含むポリエステル樹脂。

[3]：前記脂環型ジオールが、1，4-シクロヘキサジメタノールである[1]に記載のポリエステル樹脂。

[4]：ジオール（b）が、プロピレングリコール、1，2-ブタンジオールおよび1，3-ブタンジオールからなる群より選ばれる1種以上である、

[1] 又は [3] に記載のポリエステル樹脂。

[5] : 直鎖状ジオール (a) を 35 ~ 65 モル%、分岐型ジオール (c) を 10 ~ 40 モル%、およびジオール (d) を 5 ~ 35 モル%含む、[2] に記載のポリエステル樹脂。

[6] : [1] ~ [5] のいずれかに記載のポリエステル樹脂とフェノール樹脂を含んでなる缶被覆用樹脂組成物。

[7] : 缶内面用である、[6] に記載の缶被覆用樹脂組成物。

[8] : [6] 又は [7] に記載の缶被覆用樹脂組成物により、缶蓋用部材の少なくとも一方の面が被覆されてなる缶蓋。

[9] : [6] 又は [7] に記載の缶被覆用樹脂組成物により缶胴部が被覆されてなる被覆缶。

[10] : [8] に記載の缶蓋と、缶胴部材とを具備してなる飲料缶。

[11] : [9] に記載の被覆缶を具備してなる飲料缶。

[12] : ポリカルボン酸 (A) とポリオール (B) とを反応させる工程を含み、

前記ポリカルボン酸 (A) は、当該ポリカルボン酸 (A) 合計 100 モル%中、テレフタル酸類を 15 ~ 40 モル%、イソフタル酸類を 50 ~ 85 モル%用い、

前記ポリオール (B) は、当該ポリオール (B) 合計 100 モル%中、脂環型ジオールを 10 ~ 45 モル%、炭素数 4 ~ 6 であり、1 級の水酸基を両末端にそれぞれ有し、側鎖を有しない直鎖状ジオール (a) を 40 ~ 80 モル%、炭素数 3 ~ 4 であり、1 個の 1 級水酸基および 1 個の 2 級水酸基を有するジオール (b) を 5 ~ 35 モル%を用いるポリエステルの製造方法。

[13] : ポリカルボン酸 (A) とポリオール (B) とを反応させる工程を含み、

前記ポリカルボン酸 (A) は、当該ポリカルボン酸 (A) 合計 100 モル%中、テレフタル酸類を 15 ~ 50 モル%、イソフタル酸類を 50 ~ 85 モ

ル%用い、

前記ポリオール（B）は、当該ポリオール（B）合計100モル%中、炭素数4～6であり、1級の水酸基を両末端にそれぞれ有し、側鎖を有しない直鎖状ジオール（a）を35～70モル%、1級の水酸基を2個有し、側鎖として炭素数1～4のアルキル基を有する分岐型ジオール（c）を10～45モル%、および炭素数2～3のジオール（d）を5～40モル%用いるポリエステル樹脂の製造方法。

[14]：ポリカルボン酸（A）とポリオール（B）とを反応させてポリエステル樹脂を得る工程、および前記ポリエステル樹脂とフェノール樹脂を混合する工程を含み、

前記ポリカルボン酸（A）は、当該ポリカルボン酸（A）合計100モル%中、テレフタル酸類を15～40モル%、イソフタル酸類を50～85モル%用い、

前記ポリオール（B）は、当該ポリオール（B）合計100モル%中、脂環型ジオールを10～45モル%、炭素数4～6であり、1級の水酸基を両末端にそれぞれ有し、側鎖を有しない直鎖状ジオール（a）を40～80モル%、炭素数3～4であり、1個の1級水酸基および1個の2級水酸基を有するジオール（b）を5～35モル%を用いる缶被覆用樹脂組成物の製造方法。

[15]：ポリカルボン酸（A）とポリオール（B）とを反応させてポリエステル樹脂を得る工程、および前記ポリエステル樹脂とフェノール樹脂を混合する工程を含み、

前記ポリカルボン酸（A）は、当該ポリカルボン酸（A）合計100モル%中、テレフタル酸類を15～50モル%、イソフタル酸類を50～85モル%用い、

前記ポリオール（B）は、当該ポリオール（B）合計100モル%中、炭素数4～6であり、1級の水酸基を両末端にそれぞれ有し、側鎖を有しない直鎖状ジオール（a）を35～70モル%、1級の水酸基を2個有し、側鎖

として炭素数 1～4 のアルキル基を有する分岐型ジオール (c) を 10～45 モル%、および炭素数 2～3 のジオール (d) を 5～40 モル%用いる缶被覆用樹脂組成物の製造方法。

[16] : [14] 又は [15] に記載の缶被覆用樹脂組成物の製造方法により塗料を得、前記塗料を缶被覆用部材の少なくとも一方の面を塗工して被覆膜を得る缶蓋の製造方法。

[17] : [14] 又は [15] に記載の缶被覆用樹脂組成物の製造方法により塗料を得、前記塗料を缶胴部の少なくとも一方の面に塗工して被覆膜を得る被覆缶の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、耐内容物汚染性および耐アルカリ性に優れ、経時後の加工性が低下し難い塗膜を形成できる缶被覆用樹脂組成物に適したポリエステル樹脂、並びにこれを用いた被覆用樹脂組成物、缶蓋、被覆缶および飲料缶を提供できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1A]折り曲げ加工性試験の試験片の作成方法を説明した模式図。

[図1B]折り曲げ加工性試験の試験片の作成方法を説明した模式図。

[図1C]折り曲げ加工性試験の試験片の作成方法を説明した模式図。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明について説明する前に、用語を定義する。ポリカルボン酸 (A) には、カルボキシル基を有する態様の他、ポリカルボン酸中のカルボキシル基が、メタノールやエタノール等のモノアルコールによって一部または全部がエステル化された化合物、およびポリカルボン酸の酸無水物も包含される。

また、本明細書において「テレフタル酸類」とは、テレフタル酸の $[-COOH]$ の H がアルキル基で置換されていてもよいテレフタル酸を意味し、「イソフタル酸類」とは、イソフタル酸の $[-COOH]$ の H がアルキル基で置換されていてもよいイソフタル酸を意味する。

ポリカルボン酸 (A) として、上記のエステル化された化合物を使用する

場合、「ポリカルボン酸（A）のカルボキシル基の数」は、「 —COOH 」と「 —COOR 」（Rは、アルキルアルコールをエステル化に使用した場合であれば、当該エステル化に使用したアルキルアルコールのアルキル基である。）との合算となる。

また、酸無水物基は、2つのカルボキシル基から脱水によって生成するものであるため、本発明においては、酸無水物基1個はカルボキシル基2個に相当するものとする。例えば、無水トリメリット酸は、カルボキシル基3個を有する化合物とみなす。「耐内容物性」は、塗膜が缶の内容物によるダメージを受け難い性質をいう。缶の内容物は、酸性食品、食塩、魚肉、飲料等である。酸性食品は、缶の素材である鉄を腐食し、食塩は鉄を酸化する。また魚肉は微量の硫黄化合物を含むので、硫黄化合物が鉄と反応して缶が黒く変色する。

[0014] 本発明のポリエステル樹脂は、特定のモノマーを含むポリカルボン酸（A）および特定のモノマーを含むポリオール（B）を反応させて得られる。以下、本発明のポリエステル樹脂について詳述する。

[0015] [ポリエステル樹脂（I）]

ポリエステル樹脂（I）は、ポリカルボン酸（A）の合計100モル%中、テレフタル酸類を15～40モル%、イソフタル酸類を50～85モル%用い、ポリオール（B）の合計100モル%中、脂環型ジオールを10～45モル%、炭素数4～6であり、1級の水酸基を両末端にそれぞれ有し、且つ側鎖を有しない直鎖状ジオール（a）（以下、「直鎖状ジオール（a）」ともいう）を40～80モル%、炭素数3～4であり、且つ1個の1級水酸基および1個の2級水酸基を有するジオール（b）（以下、「ジオール（b）」ともいう）を5～35モル%用いる。上記ポリカルボン酸（A）およびポリオール（B）を用いたポリエステル樹脂（I）を缶被覆用樹脂組成物に用いることにより、BPA由来の構成成分を全く含有させずに、耐内容物汚染性および耐アルカリ性に優れ、且つ加工性が低下し難い塗膜を提供できる。テレフタル酸類は15～35モル%がより好ましく、イソフタル酸は55

～85モル%がより好ましい。

[0016] また、ポリエステル樹脂（I）のより好ましい態様は、ポリカルボン酸（A）の合計100モル%中、テレフタル酸類が15～35モル%、イソフタル酸類が55～85モル%であり、且つポリオール（B）の合計100モル%中、脂環型ジオール10～40モル%、直鎖状ジオール（a）40～70モル%、ジオール（b）5～30モル%である。

[0017] ポリカルボン酸（A）として、テレフタル酸類、イソフタル酸類以外の化合物を用いてもよい。好適な例として、芳香族二塩基酸、脂肪族二塩基酸、脂環式二塩基酸および α 、 β -不飽和ジカルボン酸等が例示できる。前記芳香族二塩基酸としては、例えばオルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸およびビフェニルジカルボン酸が挙げられる。前記脂肪族二塩基酸としては、例えばセバシン酸、アジピン酸、コハク酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸およびダイマー酸が挙げられる。前記脂環式二塩基酸としては、例えば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および1,2-シクロヘキサンジカルボン酸が挙げられる。前記 α 、 β -不飽和ジカルボン酸としては、例えば、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸が挙げられる。なお、これらの化合物のアルキルエステルおよび酸無水物も、ポリカルボン酸（A）として使用することができる。

[0018] ポリエステル樹脂（I）中に分岐構造を導入するために、ポリカルボン酸（A）は、二塩基酸に加えて、3官能以上の酸を使用してもよい。その例としては、例えば、（無水）トリメリット酸〔トリメリット酸と無水トリメリット酸とを合わせて「（無水）トリメリット酸」と表記する。以下同様。〕、（無水）ピロメリット酸、およびエチレングリコールビストリメリテート二無水物等が挙げられる。さらに、必要に応じて、1官能の酸を使用してもよい。

[0019] ポリオール（B）は、ポリオール（B）の合計100モル%のうち脂環型ジオールを10～45モル%使用することが重要であり、10～40モル%使用することが好ましい。脂環型とは、シクロアルカン（cycloalkane）に代

表される環式脂肪族炭化水素の総称である。脂環型ジオールとして、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、シクロブタンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘプタンジオール、シクロオクタジオール、シクロプロパンジメタノール、シクロブタンジメタノール、シクロペンタンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)ープロパン、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、メチルトリシクロデカンジメタノール、ペンタシクロペンタデカンジメタノールなどが例示できる。10～45モル%の範囲で脂環型ジオールを用いることにより加工性、耐レトルト性および耐アルカリ性が良好となる。脂環型ジオールの好適例として、1, 4-シクロヘキサンジメタノールがある。

[0020] ポリオール(B)は、ポリオール(B)の合計100モル%のうち炭素数4～6であり、1級の水酸基を両末端にそれぞれ有し、側鎖を有しない直鎖状ジオール(a)を40～80モル%使用することが重要であり、40～70モル%使用することが好ましい。40～80モル%の範囲で直鎖状ジオール(a)を用いることにより加工性、耐内容物汚染性および塗膜の密着性を兼ね備えることができる。直鎖状ジオール(a)としては、直鎖アルキレン基に2つの水酸基が結合したアルカンジオールが好ましく、例えば1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオールが挙げられる。

[0021] ポリオール(B)は、ポリオール(B)の合計100モル%のうち炭素数3～4であり、1個の1級水酸基および1個の2級水酸基を有するジオール(b)を5～35モル%使用することが重要であり、5～30モル%使用することが好ましい。5～35モル%の範囲でジオール(b)を用いることによりポリエステル樹脂の生産安定性、溶剤への溶解性をより向上することができ、且つ耐内容物汚染性および耐アルカリ性に優れる。好適なジオール(b)としては、プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオールおよび1, 3-ブタンジオールが例示できる。

[0022] ポリオール（B）には、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で脂環型ジオール、直鎖状ジオール（a）およびジオール（b）以外のポリオールを加えることができる。好適な例として、炭素数2～10の脂肪族ジオール、エーテル結合を有するジオール等の化合物が例示できる。前記炭素数2～10の脂肪族ジオールとしては、例えばエチレングリコール、1，3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1，5-ペンタンジオール、1，9-ノナンジオール、2-メチル-1，3-プロパンジオール、および2-エチル-2-ブチル-1，3-プロパンジオール等が挙げられる。前記エーテル結合を含有するジオールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールおよびポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

[0023] ポリエステル樹脂（I）中に分岐構造を導入するために、ジオールに加えて3官能以上のアルコールを使用してもよい。具体的には、トリメチロールプロパン、グリセリン、トリメチロールエタン、マンニトール、ソルビトール、ペンタエリスリトール、および α -メチルグルコシド等が挙げられる。さらに、必要に応じて、1官能のアルコールを使用してもよい。

[0024] ポリエステル樹脂（I）は、ポリカルボン酸（A）、ポリオール（B）を、高温下で縮合反応等またはエステル交換反応させることにより得ることができる。ポリカルボン酸（A）として酸無水物を用いる場合、一部、付加反応も生じる。反応の終点は、通常、酸価によって判定する。

[0025] ポリカルボン酸（A）とポリオール（B）の配合比は、ポリカルボン酸（A）がエステル化物を含まない場合は、ポリオール（B）中の水酸基の数（ N_B ）とポリカルボン酸（A）中のカルボキシル基の数（ N_A ）との比が $N_B/N_A = 1.10 \sim 1.40$ であることが好ましく、 $1.15 \sim 1.35$ であることがより好ましい。

また、ポリカルボン酸（A）がエステル化物を含む場合は、 $N_B/N_A = 1.10 \sim 2.40$ であることが好ましく、 $1.20 \sim 2.10$ であることがより好ましい。

N_B と N_A との比が上記範囲にあれば、缶被覆用樹脂組成物に使用したときに耐酸性、耐アルカリ性、耐レトルト性および加工性がより優れ、並びに経時で加工性がより低下し難いポリエステル樹脂（I）を得ることができる。

[0026] ポリエステル樹脂（I）の数平均分子量は、5,000～30,000であることが好ましい。数平均分子量がこの範囲にあれば、溶剤への溶解性をより向上することができ、且つ加工性および耐レトルト性がより優れた塗膜を形成することができる。数平均分子量のより好ましい範囲は、8,000～25,000である。なお、本明細書における数平均分子量は、GPC（Gel Permeation Chromatography）による標準ポリスチレン換算の値である。

[0027] ポリエステル樹脂（I）のガラス転移温度は、20～70℃であることが好ましく、25～60℃がより好ましい。ガラス転移温度が20～70℃の範囲にあれば、缶被覆用樹脂組成物に使用したときに耐内容物汚染性、耐アルカリ性、耐レトルト性および加工性がより優れたポリエステル樹脂を得ることができる。

[0028] ポリエステル樹脂（I）は、金属およびプラスチックに対する密着性や硬化剤との反応性を向上させるために、重合反応の終了後あるいは途中においてポリカルボン酸無水物を付加させる方法等により酸価を付与してもよい。酸価の付与に用いられるポリカルボン酸無水物としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、エチレングリコールビストリメリート二無水物等が挙げられる。

[0029] ポリエステル樹脂（I）の酸価は、30mg KOH/g以下であることが好ましく、20mg KOH/gがより好ましい。酸価がこの範囲にあれば、耐内容物汚染性、耐レトルト性、耐酸性および耐アルカリ性がより向上する。なお酸価の下限値は、0mg KOH/gである。

[0030] [ポリエステル樹脂（II）]

[0031] ポリエステル樹脂（II）は、ポリカルボン酸（A）の合計100モル%中、テレフタル酸類を15～50モル%、イソフタル酸類を50～85モル%用い、且つポリオール（B）の合計100モル%中、炭素数4～6であり

、１級の水酸基を両末端にそれぞれ有し、側鎖を有しない直鎖状ジオール（**a**）（ポリエステル樹脂（**I**）と同様、「直鎖状ジオール（**a**）」ともいう）を３５～７０モル％、１級の水酸基を２個有し、側鎖として炭素数１～４のアルキル基を有する分岐型ジオール（**c**）（以下、「分岐型ジオール（**c**）」ともいう。）を１０～４５モル％、および炭素数２～３のジオール（**d**）（以下、「ジオール（**d**）」ともいう）を５～４０モル％用いる。上記ポリカルボン酸（**A**）およびポリオール（**B**）を用いたポリエステル樹脂（**II**）を缶被覆用樹脂組成物に用いることにより、ＢＰＡ由来の構成成分を全く含有させずに、耐内容物汚染性および耐アルカリ性が優れ、且つ加工性が低下し難い塗膜を提供できる。テレフタル酸類は１５～４０モル％がより好ましく、イソフタル酸類は５５～８５モル％がより好ましい。

[0032] また、ポリエステル樹脂（**II**）のより好ましい態様は、ポリカルボン酸（**A**）の合計１００モル％中、テレフタル酸類が１５～４０モル％、イソフタル酸類が５５～８５モル％であり、ポリオール（**B**）の合計１００モル％中、直鎖状ジオール（**a**）３５～６５モル％、分岐型ジオール（**c**）１０～４０モル％、およびジオール（**d**）５～３５モル％である。

[0033] ポリカルボン酸（**A**）として、テレフタル酸類、イソフタル酸類以外の化合物を用いてもよい。好適な例は、ポリエステル樹脂（**I**）と同様の化合物が挙げられる。

[0034] ポリエステル樹脂（**II**）中に分岐構造を導入するために、ポリカルボン酸（**A**）は、二塩基酸に加えて、３官能以上の酸を使用してもよい。３官能以上の酸の具体例は、ポリエステル樹脂（**I**）と同様の化合物が例示できる。

[0035] ポリオール（**B**）は、ポリオール（**B**）の合計１００モル％のうち炭素数４～６であり、１級の水酸基を両末端にそれぞれ有し、側鎖を有しない直鎖状ジオール（**a**）を３５～７０モル％使用することが重要であり、３５～６５モル％使用することが好ましく、３５～６０モル％使用することがより好ましい。３５～７０モル％の範囲で直鎖状ジオール（**a**）を用いることによ

り加工性、耐内容物汚染性および塗膜の密着性が得られる。直鎖状ジオール（a）としては、直鎖アルキレン基に2つの水酸基が結合したアルカンジオールが好ましい。具体例は、ポリエステル樹脂（1）と同様である。

[0036] ポリオール（B）は、ポリオール（B）の合計100モル%のうち1級の水酸基を2個有し、側鎖として炭素数1～4のアルキル基を有する分岐型ジオール（c）を10～45モル%使用することが重要であり、10～40モル%使用することが好ましく、10～35モル%使用することがより好ましい。10～45モル%の分岐型ジオール（c）を用いることにより耐アルカリ性および耐内容物汚染性が得られる。

分岐型ジオール（c）としては、分岐アルキレン基に2つの水酸基が結合した炭素数1～4のアルキル基を有するアルカンジオールが好ましく、例えば、2-メチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、および2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオールが挙げられる。これらの中でも、ネオペンチルグリコールおよび2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオールなどのような、同一の炭素原子上に複数の側鎖が結合している化合物が特に好適である。

[0037] ポリオール（B）は、当該ポリオール（B）合計100モル%のうち炭素数2～3のジオール（d）を5～40モル%使用することが重要であり、5～35モル%使用することが好ましく、5～30モル%使用することがより好ましい。5～40モル%のジオール（d）によりポリエステル樹脂の生産安定性、溶剤への溶解性をより向上させることができ、且つ耐内容物汚染性および耐レトルト性が得られる。好適なジオール（d）としては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオールが挙げられる。

[0038] ポリオール（B）には、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で直鎖状ジオール（a）、分岐型ジオール（c）、およびジオール（d）以外のポリオールを加えることができる。好適な例として、炭素数2～10の脂肪族ジオール、

炭素数 6 ～ 12 の脂環式ジオール、エーテル結合を有するジオールが例示できる。前記炭素数 2 ～ 10 の脂肪族ジオールとしては、例えば、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 9-ノナンジオール等が挙げられる。前記炭素数 6 ～ 12 の脂環式ジオールとしては、例えば、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。前記エーテル結合を含有するジオールの具体例としては、ポリエステル樹脂 (I) で例示した化合物が挙げられる。

[0039] ポリエステル樹脂 (I) 中に分岐構造を導入するために、ジオールに加えて、3 官能以上のアルコールを使用してもよい。具体例は、ポリエステル樹脂 (I) の化合物が挙げられる。

[0040] ポリエステル樹脂 (I) は、ポリカルボン酸 (A)、ポリオール (B) を、高温下で縮合反応等またはエステル交換反応させることにより得ることができる。ポリカルボン酸 (A) として酸無水物を用いる場合、一部、付加反応も生じる。反応の終点は、通常、酸価によって判定する。

[0041] ポリカルボン酸 (A) とポリオール (B) の合成時の好ましい配合比は、ポリカルボン酸 (A) がエステル化物を含まない場合、およびポリカルボン酸 (A) がエステル化物を含む場合ともに、ポリエステル樹脂 (I) で述べた比と同様である。係る配合比にすることにより、缶被覆用樹脂組成物に使用したときに耐酸性、耐アルカリ性、耐レトルト性および加工性がより優れ、並びに経時で加工性がより低下し難いポリエステル樹脂 (I) を得ることができる。

[0042] ポリエステル樹脂 (I) の数平均分子量は、5,000 ～ 30,000 であることが好ましい。数平均分子量がこの範囲にあれば、溶剤への溶解性をより向上することができ、且つ加工性および耐レトルト性がより優れた塗膜を形成することができる。数平均分子量のより好ましい範囲は、8,000 ～ 25,000 である。

[0043] ポリエステル樹脂 (I) のガラス転移温度は、20 ～ 60℃であることが好ましく、25 ～ 55℃がより好ましい。ガラス転移温度が 20 ～ 60℃

の範囲にあれば、缶被覆用樹脂組成物に使用したときに耐内容物汚染性、耐アルカリ性、耐レトルト性および加工性がより優れたポリエステル樹脂（ⅠⅠ）を得ることができる。

[0044] ポリエステル樹脂（ⅠⅠ）は、金属およびプラスチックに対する密着性や硬化剤との反応性を向上させるために、重合反応の終了後あるいは途中において、ポリカルボン酸無水物を付加させる方法等により酸価を付与してもよい。酸価の付与に用いられるポリカルボン酸無水物は、ポリエステル樹脂（Ⅰ）と同様の化合物が例示できる。

[0045] ポリエステル樹脂（ⅠⅠ）の好ましい酸価、より好ましい酸価は、ポリエステル樹脂（Ⅰ）と同様である。酸価が 30 mg KOH/g 以下の範囲にあれば、耐内容物汚染性、耐レトルト性、耐酸性および耐アルカリ性がより向上する。なお酸価の下限値は、 0 mg KOH/g である。

[0046] [缶被覆用樹脂組成物]

ポリエステル樹脂（Ⅰ）およびポリエステル樹脂（ⅠⅠ）（以下、これらをまとめて本発明のポリエステル樹脂ともいう）は、缶被覆用樹脂組成物の樹脂成分として好ましく利用できる。係る缶被覆用樹脂組成物は、塗料の態様として使用することが好ましい。この塗料は、アルミニウム、ブリキ、鉄等の金属缶、上記金属にPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム等のプラスチックフィルムがラミネートされてなるフィルムラミネート金属缶、およびプラスチック缶の缶胴部の塗装用として使用することが好ましい。

また、本発明の缶被覆用樹脂組成物は、フィルムラミネート金属缶における、プラスチックフィルムと金属とを貼り合わせる接着剤の態様としても好ましく利用できる。フィルムラミネート金属缶のプラスチックフィルムの表面には、必要に応じてさらに被覆層を設けてもよい。

上記いずれの態様、すなわち塗料としての利用および／又は接着剤としての利用によっても、本発明の缶被覆用樹脂組成物により、例えば缶胴部が被覆された被覆缶を製造することができる。

[0047] 本発明の缶被覆用樹脂組成物は、本発明のポリエステル樹脂と硬化剤とし

て機能するフェノール樹脂を含む。前記フェノール樹脂は、塗膜を焼付硬化する時にポリエステル樹脂を架橋させるための硬化剤である。なお、フェノール樹脂は、フェノールモノマーと、ホルムアルデヒド等のアルデヒドとの付加縮合反応により合成した樹脂である。

[0048] フェノールモノマーは、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*p*-クレゾール、*p*-*tert*-ブチルフェノール、*p*-フェニルフェノール、*p*-ノニルフェノール、2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノール、*m*-クレゾール、3, 5-キシレノール、レゾルシノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールB、ビスフェノールE、ビスフェノールH、ビスフェノールS、カテコール、およびハイドロキノン等が挙げられる。これらの中でも硬化性および反応性が優れるフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール等が好ましく、*m*-クレゾールがより好ましい。フェノールモノマーは、単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0049] なお、フェノールモノマーは、フェノール性の水酸基に対して、オルト位とパラ位とが反応部位となる。従って、*o*-クレゾール、*p*-クレゾール、*p*-*tert*-ブチルフェノール、*p*-フェニルフェノール、*p*-ノニルフェノール、2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノール等は、1分子中に反応部位が2箇所あるため、当量数が2のフェノールモノマーであり、官能基が2となる。また、フェノール、*m*-クレゾール、3, 5-キシレノール、レゾルシノール等は1分子中に反応部位が3箇所あるため、当量数が3のフェノールモノマーであり官能基が3となる。また、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールB、ビスフェノールE、ビスフェノールH、ビスフェノールS等のビスフェノールや、カテコール、ハイドロキノン等は1分子中に反応部位が4箇所あるため、当量数が4のフェノールモノマーであり、官能基が4となる。当量数が4未満のフェノールモノマーを用いると、分子量が適切なフェノール樹脂を得やすい。そのため、このようなフェノール樹脂を使用した場合、溶剤に対する溶解性が向上し、塗膜表面にフェ

ノール樹脂由来の析出物または凝縮物が生じ難い。

[0050] 前記フェノール樹脂は、*m*-クレゾールとアルデヒドを反応させた樹脂が好ましい。このフェノール樹脂は、ポリエステル樹脂との反応性が高く、硬化性が優れているため耐レトルト性および耐アルカリ性が優れ、加工性が低下し難い塗膜が得られる。

好ましく使用できる市販品としては、例えば、住友ベークライト社製スミライトレジンPR-55317（メタクレゾール系フェノール樹脂、不揮発分濃度50%）、昭和電工社製ショウノールCKS-3898（メタクレゾール系フェノール樹脂、不揮発分濃度50%）等が挙げられる。なお、メタクレゾール系とは、フェノール樹脂の原料に*m*-クレゾールを使用していることを示す。

[0051] 本発明のポリエステル樹脂とフェノール樹脂との質量比は、ポリエステル樹脂／フェノール樹脂＝95／5～75／25であることが好ましく、90／10～85／15がより好ましい。両者の質量比がこの範囲内にあれば、加工性、耐レトルト性等がより向上する。

[0052] 本発明の缶被覆用樹脂組成物は、必要に応じて、製缶工程における塗膜の傷付きを防止する目的で、ワックス等の滑剤、硬化触媒およびレベリング剤等の添加剤、ならびに有機溶剤を配合できる。

ワックスは、カルナバワックス、ラノリンワックス、パーム油、キャンデリラワックス、ライスワックス等の動植物系ワックス；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム等の石油系ワックス；ポリオレフィンワックス、テフロン（登録商標）ワックス等の合成ワックス等が挙げられる。

硬化触媒は、例えばドデシルベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、硫酸、およびリン酸化合物ならびにこれらの中和物等が挙げられる。

[0053] 本発明の缶被覆用樹脂組成物は、缶の内面および外面を問わずに使用でき

る。缶被覆用樹脂組成物の高度な加工性を活かして缶の内面塗料として使用することが好ましく、特に缶蓋用部材の内面塗料に使用することが好ましい。なお、本発明の缶被覆用樹脂組成物は、缶蓋用部材の外表面塗料にも使用できることはいうまでもない。缶蓋用部材の少なくとも一方の面に缶被覆用樹脂組成物からなる被覆層を設けることにより、本発明の缶蓋が得られる。なお、被覆層は、塗工する面の必要な箇所が被覆されていればよく、全面を被覆しない態様も含む。

さらに、本発明の缶被覆用樹脂組成物は上記特性に加えて、プラスチックフィルムに対する接着性も良好であることから、フィルムラミネート金属缶における、プラスチックフィルムと金属とを貼り合わせるための接着剤としても好ましく使用できる。

[0054] [被覆缶]

本発明の被覆缶は、缶体、およびその缶胴部に前記缶被覆用樹脂組成物で形成してなる被覆層を備えている。被覆缶は、金属またはプラスチックの缶体、さらにはフィルムラミネート金属缶の内面ないし外面に、本発明の缶被覆用樹脂組成物からなる塗料を塗装し、硬化させることで被覆層を形成する。

なお、フィルムラミネート金属缶における、プラスチックフィルムと金属とを貼り合わせる接着剤として使用した場合に形成される接着剤層も、本発明においては、被覆層の範疇に含まれる。被覆層の厚みは、通常0.1～100 μ m程度である。

前記金属は、アルミニウム、錫メッキ鋼板、クロム処理鋼板、ニッケル処理鋼板等の金属板等が好ましい。前記プラスチックの缶体は、ポリオレフィン、ポリエステル等が好ましい。フィルムラミネート金属缶に用いられるプラスチックフィルムとしては、ポリエステル、特にPETが好ましい。

塗料および接着剤として使用するにあたり、塗装方法は、エアースプレー、エアレススプレー、および静電スプレー等のスプレー塗装、ロールコート塗装、浸漬塗装、ならびに電着塗装等の公知の方法を使用できる。

金属に塗装する場合、200～300℃の温度で、10秒～2分間焼き付けることが好ましく、20～40秒間がより好ましい。

[0055] 本発明の被覆缶は、内容物として飲料水、清涼飲料水、コーヒー、お茶、ビール、チューハイ、日本酒、ウイスキー、および水割り等の飲料、ならびに魚肉、畜肉、野菜、果実、油、およびソース等の食品等を収納する用途が好ましいが、エンジンオイル等の食品用途以外のものを収納することもできる。

[0056] 本発明の飲料缶の1つの態様は、本発明の缶蓋と、缶胴部材とを備える。また、本発明の飲料缶の別の態様は、本発明の缶被覆用樹脂組成物によって缶胴部材が被覆されている。

実施例

[0057] 以下に実施例によって、本発明をより具体的に説明する。なお例中、特に断りのない限り「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を表す。また、「Mn」は数平均分子量を、「Mw」は重量平均分子量をそれぞれ表す。また、「ポリカルボン酸(A)」および「ポリオール(B)」は、それぞれ「(A)」および「(B)」と略記することがある。

[0058] (数平均分子量および重量平均分子量の測定条件)

東ソー社製 高速GPC装置 8020シリーズ(テトラヒドロフラン溶媒、カラム温度40℃、ポリスチレン標準)を用いて測定した。具体的には、カラムとして東ソー社製G1000HXL、G2000HXL、G3000HXL、G4000HXLの4本を直列に連結し、流量1.0mL/minにて測定して得られた測定値である。

[0059] (ガラス転移温度(T_g)の測定条件)

示差走査熱量計(DSC)(「DSC6220」 SII社製)を用いて10℃/分の昇温速度で測定した。

[0060] (酸価の測定条件)

ポリエステル樹脂0.2gを20mLのTHF(テトラヒドロフラン)に溶解し、0.1NのKOHエタノール溶液で滴定し、ポリエステル樹脂の酸

価 (mg KOH/g) を求めた。

[0061] まず、本発明のポリエステル樹脂 (I) の製造例および実施例を以下に示す。

[製造例 1 A (エステル交換法)]

反応容器に、ジメチルテレフタル酸 134.1 部 ((A) 中 19.8 モル%)、プロピレングリコール 52.5 部 ((B) 中 16.5 モル%)、1,4-ブタンジオール 248.8 部 ((B) 中 66.1 モル%)、1,4-シクロヘキサンジメタノール 99.5 部 ((B) 中 16.5 モル%)、トリメチロールプロパン 4.6 部 ((B) 中 0.9 モル%)、酢酸亜鉛 0.1 部、チタンブトキサイド 0.01 部を仕込み、220℃まで徐々に昇温しエステル交換反応を行った。理論量のメタノールを留去させた後、イソフタル酸 413.0 部 ((A) 中 71.3 モル%)、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸 47.5 部 ((A) 中 7.9 モル%) を添加し 3 時間かけて 250℃まで徐々に昇温しエステル化反応を行った。次に、窒素気流下で 230℃まで冷却した後、30 分かけて圧力を 5 mmHg 以下まで下げ、その状態で 3 時間重合反応を行った。この後、樹脂を窒素気流下で 200℃まで冷却し、これに無水トリメリット酸 6.6 部 ((A) 中 1.0 モル%) を添加し、2 時間反応した。以上より、ポリエステル樹脂 (I) を得た。得られた樹脂は、Flexisolv DBE esters (インビスタ社製) /キシレン=1/1 (質量比) の混合溶剤で不揮発分濃度が 40% になるように調整して樹脂ワニスを得た。

上記の重合に使用した各単量体の比率を、表 1 にモル比として表記する。なお、表 1 中の無水トリメリット酸 (酸付加) とは、重合反応の後期に無水トリメリット酸を添加し付加することでポリエステル樹脂に酸価を付与したものであることを表す。

[0062] [製造例 1 B (直接重合法)]

反応容器に、テレフタル酸 115.6 部 ((A) 中 19.8 モル%)、イソフタル酸 416.2 部 ((A) 中 71.3 モル%)、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸 47.9 部 ((A) 中 7.9 モル%)、プロピレングリコ

ール 58.2 部 ((B) 中 17.6 モル%)、1,4-ブタンジオール 257.0 部 ((B) 中 65.6 モル%)、1,4-シクロヘキサジメタノール 100.3 部 ((B) 中 16.0 モル%)、トリメチロールプロパン 4.7 部 ((B) 中 0.8 モル%)、チタンブトキサイド 0.01 部を重合反応器に仕込み、窒素雰囲気下で 250℃まで徐々に昇温し、6 時間かけてエステル化反応を行った。次に、窒素気流下で 230℃まで冷却した後、30 分かけて圧力を 5 mmHg 以下まで下げ、その状態で 2 時間重合反応を行った。この後、樹脂を窒素気流下で 200℃まで冷却し、これに無水トリメリット酸 6.6 部 ((A) 中 1.0 モル%) を添加し、2 時間反応した。以上より、ポリエステル樹脂 (I) を得た。得られた樹脂は、Flexisolv DBE esters (インビスタ社製) / キシレン = 1 / 1 (質量比) の混合溶剤で不揮発分濃度が 40% になるように調整して樹脂ワニスを得た。

[0063] [製造例 1C ~ 1H]

製造例 1B の原料を、それぞれ表 1 に示す原料に変更した以外は、製造例 1B と同様に行うことでポリエステル樹脂を合成し、それぞれ製造例 1C ~ 1H の樹脂ワニスを得た。

[0064] [製造例 1I (直接重合法)]

反応容器に、テレフタル酸 146.1 部 ((A) 中 25.0 モル%)、イソフタル酸 368.3 部 ((A) 中 63.0 モル%)、セバシン酸 14.2 部 ((A) 中 2.0 モル%)、1,4-シクロヘキサジカルボン酸 60.6 部 ((B) 中 10.0 モル%)、プロピレングリコール 53.5 部 ((B) 中 16.6 モル%)、1,4-ブタンジオール 253.5 部 ((B) 中 66.4 モル%)、1,4-シクロヘキサジメタノール 101.4 部 ((B) 中 16.6 モル%)、トリメチロールプロパン 2.4 部 ((B) 中 0.4 モル%)、チタンブトキサイド 0.01 部を重合反応器に仕込み、窒素雰囲気下で 250℃まで徐々に昇温し、6 時間かけてエステル化反応を行った。次に、窒素気流下で 230℃まで冷却した後、30 分かけて圧力を 5 mmHg 以下まで下げ、その状態で 2 時間重合反応を行い、ポリエステル樹脂 (I

）を得た。得られた樹脂は、Flexisolv DBE esters（インビスタ社製）／キシレン＝１／１（質量比）の混合溶剤で不揮発分濃度が４０％になるように調整して樹脂ワニスを得た。

[0065] [比較製造例 1 J、1 K、1 M、1 O、1 P、1 Q]

製造例 B の原料を、それぞれ表 1 に示す原料に変更した以外は、製造例 B と同様に行うことでポリエステル樹脂を合成し、それぞれ比較製造例 1 J、1 K、1 M、1 O、1 P、1 Q の樹脂ワニスを得た。

[0066] [比較製造例 1 L、1 N、1 R]

製造例 1 I の原料を、それぞれ表 1 に示す原料に変更した以外は、製造例 1 I と同様に行うことでポリエステル樹脂を合成し、それぞれ比較製造例 1 L、1 N、1 R の樹脂ワニスを得た。

[0067] [実施例 1－1]

製造例 1 A で得られたポリエステル樹脂ワニス 483.4 部、フェノール樹脂としてスミライトレジン PR-55317（メタクレゾール系フェノール樹脂、不揮発分濃度 50％の n-ブタノール溶液、住友ベークライト社製）43.1 部、溶剤として、Flexisolv DBE esters（インビスタ社製）153.2 部、キシレン 191.0 部、ブチルセロソルブ 23.6 部、n-ブタノール 28.4 部、シクロヘキサノン 76.8 部を混合し、硬化触媒としてドデシルベンゼンスルホン酸 0.5 部を添加し、不揮発分濃度 21.5％の塗料（缶被覆用樹脂組成物）を得た。表 2 に、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、硬化触媒の配合量（部）を示す。

[0068] [実施例 1－2～1－9]

製造例 1 A で得られたポリエステル樹脂ワニスを、それぞれ製造例 1 B、1 C、1 D、1 E、1 F、1 G、1 H、1 I で得られたポリエステル樹脂ワニスに変更した以外は、実施例 1－1 と同様に行ない、それぞれ塗料を得た。

[0069] [実施例 1－10]

製造例 1 A で得られたポリエステル樹脂ワニス 483.4 部の代わりに製造

例 1 B で得られたポリエステル樹脂ワニス 4 2 9 . 8 部、スミライトレジ
ン P R - 5 5 3 1 7 (メタクレゾール系フェノール樹脂、不揮発分濃度 5 0 %
の n - ブタノール溶液、住友ベークライト社製) 4 3 . 1 部の替わりに 8 6
. 0 部、キシレン 1 9 1 . 0 部の替わりに 2 0 1 . 7 部を用いた以外は、実
施例 1 - 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0070] [実施例 1 - 1 1]

製造例 1 A で得られたポリエステル樹脂ワニス 4 8 3 . 4 部の替わりに製造
例 1 B で得られたポリエステル樹脂ワニス 4 9 9 . 7 部、スミライトレジ
ン P R - 5 5 3 1 7 (メタクレゾール系フェノール樹脂、不揮発分濃度 5 0 %
の n - ブタノール溶液、住友ベークライト社製) 4 3 . 1 部の替わりに 3 0
. 1 部、キシレン 1 9 1 . 0 部の替わりに 1 8 7 . 7 部を用いた以外は、実
施例 1 - 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0071] [比較例 1 - 1 2 ~ 1 - 2 0]

製造例 1 A で得られたポリエステル樹脂ワニスの替わりに、それぞれ比較
製造例 1 J、1 K、1 L、1 M、1 N、1 O、1 P、1 Q、1 R で得られた
ポリエステル樹脂ワニスに変更した以外は、実施例 1 - 1 と同様に行ない、
それぞれ塗料を得た。

[0072] [比較例 1 - 2 1]

製造例 1 A で得られたポリエステル樹脂ワニス 4 8 3 . 4 部の替わりに製造
例 1 J で得られたポリエステル樹脂ワニス 3 7 6 . 1 部、スミライトレジ
ン P R - 5 5 3 1 7 (メタクレゾール系フェノール樹脂、不揮発分濃度 5 0 %
の n - ブタノール溶液、住友ベークライト社製) 4 3 . 1 部の替わりに 1 2
8 . 9 部、キシレン 1 9 1 . 0 部の替わりに 2 1 2 . 5 部を用いた以外は、
実施例 1 - 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0073] [比較例 1 - 2 2]

製造例 1 A で得られたポリエステル樹脂ワニス 4 8 3 . 4 部の替わりに製造
例 1 J で得られたポリエステル樹脂ワニス 5 2 1 . 2 部、スミライトレジ
ン P R - 5 5 3 1 7 (メタクレゾール系フェノール樹脂、不揮発分濃度 5 0 %

のn-ブタノール溶液、住友ベークライト社製) 43.1部の替わりに12.9部、キシレン191.0部の替わりに183.4部を用いた以外は、実施例1-1と同様に行ない塗料を得た。

[0074] 次に、本発明のポリエステル樹脂(II)の製造例および実施例を以下に示す。

[製造例2A(エステル交換法)]

反応容器に、ジメチルテレフタル酸194.2部((A)中27.7モル%)、エチレングリコール66.5部((B)中24.8モル%)、ネオペンチルグリコール111.5部((B)中24.8モル%)、1,4-ブタンジオール193.1部((B)中49.6モル%)、トリメチロールプロパン4.8部((B)0.8モル%)、酢酸亜鉛0.1部、チタンブトキサイド0.01部を仕込み、220℃まで徐々に昇温し、エステル交換反応を行った。理論量のメタノールを留去させた後、イソフタル酸415.4部((A)中69.3モル%)、セバシン酸14.4部((A)中2.0モル%)を添加し、3時間かけて250℃まで徐々に昇温し、エステル化反応を行った。次に、30分かけて圧力を5mmHg以下まで下げ、その状態で3時間重合反応を行った。この後、窒素気流下で200℃まで冷却し、これに無水トリメリット酸6.8部((A)中1モル%)を添加し、2時間反応した。以上より、ポリエステル樹脂(II)を得た。得られた樹脂は、Flexisolv D BE esters(インビスタ社製)/キシレン=1/1(質量比)の混合溶剤で不揮発分濃度が40%になるように調整して樹脂ワニスを得た。

上記の重合に使用した各単量体の比率を、表3にモル比として表記する。なお、表3中の無水トリメリット酸(酸付加)とは、重合反応の後期に無水トリメリット酸を添加し付加することでポリエステル樹脂に酸価を付与したものであることを表す。

[0075] [製造例2B(直接重合法)]

反応容器に、テレフタル酸169.1部((A)中27.7モル%)、イソフタル酸422.7部((A)中69.3モル%)、セバシン酸14.7

部（（A）中2.0モル％）、エチレングリコール72.2部（（B）中25.6モル％）、ネオペンチルグリコール113.5部（（B）中24.0モル％）、1,4-ブタンジオール203.0部（（B）中49.6モル％）、トリメチロールプロパン4.9部（（B）中0.8モル％）、チタンブトキサイド0.01部を重合反応器に仕込み、窒素雰囲気下で250℃まで徐々に昇温し、6時間かけてエステル化反応を行った。次に、30分かけて圧力を5 mmHg以下まで下げ、その状態で2時間重合反応を行った。この後、樹脂を窒素気流下で200℃まで冷却し、これに無水トリメリット酸6.9部（（A）中1.0モル％）を添加し、2時間反応した。以上より、ポリエステル樹脂（I1）を得た。得られた樹脂は、Flexisolv DBE esters（インビスタ社製）／キシレン＝1／1（質量比）の混合溶剤で不揮発分濃度が40％になるように調整して樹脂ワニスを得た。

[0076] [製造例2C～2H]

製造例2Bの原料を、それぞれ表3に示す原料に変更した以外は、製造例2Bと同様に行うことでポリエステル樹脂を合成し、それぞれ製造例2C～2Hの樹脂ワニスを得た。

[0077] [製造例2I（直接重合法）]

反応容器に、テレフタル酸154.6部（（A）中25.0モル％）、イソフタル酸439.2部（（A）中71.0モル％）、セバシン酸30.1部（（A）中4.0モル％）、エチレングリコール69.3部（（B）中24.8モル％）、2-メチル-1,3-プロパンジオール100.6部（（B）中24.8モル％）、1,4-ブタンジオール201.2部（（B）中49.6モル％）、トリメチロールプロパン5.0部（（B）中0.8モル％）、チタンブトキサイド0.01部を重合反応器に仕込み、窒素雰囲気下で250℃まで徐々に昇温し、6時間かけてエステル化反応を行った。次に、30分かけて圧力を5 mmHg以下まで下げ、その状態で2時間重合反応を行い、ポリエステル樹脂（I1）を得た。得られた樹脂は、Flexisolv DBE esters（インビスタ社製）／キシレン＝1／1（質量比）の混合溶剤で不

揮発分濃度が40%になるように調整して樹脂ワニスを得た。

[0078] [比較製造例2J、2K、2M、2O、2P、2Q]

製造例2Bの原料を、それぞれ表3に示す原料に変更した以外は、製造例2Bと同様に行うことでポリエステル樹脂を合成し、それぞれ比較製造例2J、2K、2M、2O、2P、2Qの樹脂ワニスを得た。

[0079] [比較製造例2L、2N、2R]

製造例2Iの原料を、それぞれ表3に示す原料に変更した以外は、製造例2Iと同様に行うことでポリエステル樹脂を合成し、それぞれ比較製造例2L、2N、2Rの樹脂ワニスを得た。

[0080] [実施例2-1]

製造例2Aで得られたポリエステル樹脂ワニス483.4部、フェノール樹脂としてスミライトレジンPR-55317（メタクレゾール系フェノール樹脂、不揮発分濃度50%のn-ブタノール溶液、住友ベークライト社製）43.1部、溶剤としてFlexisolv DBE esters（インビスタ社製）153.2部、キシレン191.0部、ブチルセロソルブ23.6部、n-ブタノール28.4部、シクロヘキサノン76.8部を混合し、硬化触媒としてドデシルベンゼンスルホン酸0.5部を添加し、不揮発分濃度21.5%の塗料（缶被覆用樹脂組成物）を得た。表4に、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、硬化触媒の配合量（部）を示す。

[0081] [実施例2-2～2-9]

製造例2Aで得られたポリエステル樹脂ワニスを、それぞれ製造例2B、2C、2D、2E、2F、2G、2H、2Iで得られたポリエステル樹脂ワニスに変更した以外は、実施例2-1と同様に行ない、それぞれ塗料を得た。

[0082] [実施例2-10]

製造例2Aで得られたポリエステル樹脂ワニス483.4部の代わりに製造例Bで得られたポリエステル樹脂ワニス429.8部、スミライトレジンPR-55317 43.1部の代わりに86.0部、キシレン191.0部の

替わりに 201.7 部を用いた以外は、実施例 2-1 と同様に行ない塗料を得た。

[0083] [実施例 2-11]

製造例 2A で得られたポリエステル樹脂ワニス 483.4 部の替わりに製造例 2B で得られたポリエステル樹脂ワニス 499.7 部、スミライトレジン PR-55317 43.1 部の替わりに 30.1 部、キシレン 191.0 部の替わりに 187.7 部を用いた以外は、実施例 2-1 と同様に行ない塗料を得た。

[0084] [比較例 2-12~2-20]

製造例 2A で得られたポリエステル樹脂ワニスの替わりに、それぞれ比較製造例 2J、2K、2L、2M、2N、2O、2P、2Q、2R で得られたポリエステル樹脂ワニスに変更した以外は、実施例 2-1 と同様に行ない、それぞれ塗料を得た。

[0085] [比較例 2-21]

製造例 2A で得られたポリエステル樹脂ワニス 483.4 部の替わりに製造例 2J で得られたポリエステル樹脂ワニス 376.1 部、スミライトレジン PR-55317 43.1 部の替わりに 128.9 部、キシレン 191.0 部の替わりに 212.5 部を用いた以外は、実施例 2-1 と同様に行ない塗料を得た。

[0086] [比較例 2-22]

製造例 2A で得られたポリエステル樹脂ワニス 483.4 部の替わりに製造例 2J で得られたポリエステル樹脂ワニス 521.2 部、スミライトレジン PR-55317 43.1 部の替わりに 12.9 部、キシレン 191.0 部の替わりに 183.4 部を用いた以外は、実施例 2-1 と同様に行ない塗料を得た。

[0087] [テストパネルの作製]

実施例 1-1~1-11、2-1~2-11 および比較例 1-12~1-22、2-12~2-22 で得られた塗料を、それぞれ、厚さ 0.26 mm

のアルミ板上に乾燥重量が $80 \text{ mg} / \text{dm}^2$ となるようにバーコーターで塗装し、次いで第1ゾーンの温度が 286°C 、第2ゾーンの温度が 326°C である2連型のコンベアーオープンで24秒で通過させて乾燥・硬化することで塗膜を備えたテストパネルを作製した。得られたテストパネルを下記の通り評価した。

[0088] <折り曲げ加工性試験>

テストパネルを幅 30 mm 縦 50 mm の大きさに準備した。次いで、図1Aに示す通りテストパネル1の塗膜を外側にして、縦長さ 30 mm の位置に直径 3 mm の丸棒2を添えた。次に、図1Bに示す通り丸棒2に沿ってテストパネル2を2つ折りにして試験片3を作製した。この2つ折りにした試験片3の間に厚さ 0.26 mm のアルミ板（省略）を2枚挟み、図1Cに示す通り幅 $15 \text{ cm} \times$ 高さ $5 \text{ cm} \times$ 奥行き 5 cm の直方体状の 1 kg のおもり4を高さ 40 cm から試験片3の折り曲げ部に落下させて完全に折り曲げた。次いで、アルミ板を取り除いた上で、試験片3の折り曲げ部を濃度 1% の食塩水中に浸漬させた。次いで、試験片3の、食塩水中に浸漬されていない平面部の金属部分と、食塩水との間を $6.0 \text{ V} \times 6$ 秒間通電させて、その電流値を測定した。塗膜の加工性が乏しい場合、折り曲げ加工部の塗膜がひび割れて、下地の金属板が露出して導電性が高まるため、電流値が高くなる。下記評価基準にて評価した。

A⁺ : 5 mA 未満（良好）

A : 5 mA 以上 10 mA 未満（使用可）

B : 10 mA 以上 20 mA 未満（使用不可）

B⁻ : 20 mA 以上（不良）

[0089] <開口性試験>

テストパネルを縦 $50 \text{ mm} \times$ 横 50 mm の大きさに準備した。プレス機を使用してテストパネルの塗装面に飲料缶で一般的なステイオンタブ開口部の形状に型を成形し試料とした。次いで、同試料の無塗装面の側から、開口部の形状に沿ってアルミニウム板を引き剥がし、その開口部を顕微鏡で拡大し

目視判定した。開口性が不良であると、塗膜が開口部の周辺部に残存しやすくなり、開口部内にはみ出す幅が大きくなる。開口性が良好であるとは、塗膜が開口部内にまったくはみ出さないか、あるいは、はみ出したとしても、そのはみ出し幅がごくわずかである状態をいう。具体的な判定方法としては、はみ出ている塗膜の幅を測定し、下記評価基準にて評価した。

A⁺：はみ出ている塗膜の最大幅が100 μm未満（良好）

A：はみ出ている塗膜の最大幅が100 μm以上、200 μm未満（使用可）

B：はみ出ている塗膜の最大幅が200 μm以上、400 μm未満（使用不可）

B⁻：はみ出ている塗膜の最大幅が400 μm以上（不良）

[0090] ＜耐レトルト性試験＞

テストパネルを水に浸漬したまま、レトルト釜で125℃－30分間レトルト処理を行い、塗膜の外観について目視で下記評価基準にて評価した。

A⁺：未処理の塗膜と変化なし（良好）

A：ごく薄く白化（使用可）

B：やや白化（使用不可）

B⁻：著しく白化（不良）

[0091] 耐腐食性を耐酸性試験および耐アルカリ性試験で評価した。

＜耐酸性試験＞

クエン酸を2質量%含むpH2程度の水溶液にテストパネルを浸漬したまま、レトルト釜で125℃－30分間レトルト処理を行い、塗膜の外観について目視で下記評価基準にて評価した。

A⁺：未処理の塗膜と変化なし（良好）

A：ごく薄く白化（使用可）

B：やや白化（使用不可）

B⁻：著しく白化（不良）

[0092] ＜耐アルカリ性試験＞

水酸化ナトリウムを使用してpH 12に調整した水溶液にテストパネルを浸漬したまま、レトルト釜で125℃－30分間レトルト処理を行い、塗膜の外観について目視で下記評価基準にて評価した。

A⁺：未処理の塗膜と変化なし（良好）

A：ごく薄く白化（使用可）

B：やや白化（使用不可）

B⁻：著しく白化（不良）

[0093] ＜耐内容物汚染性試験＞

レトルト釜にテストパネルを投入し水中に浸漬させた。次いで、125℃－30分間レトルト処理を行った。テストパネルの面積（すわなち塗膜の面積）と水との比率は、テストパネル100cm²に対して、水が100mLとなるようにした。レトルト処理後の水を「TOC-L CPH」（島津製作所社製）を使用して分析し、全有機炭素（TOC）量を測定した。なお、TOC量とは、水中に存在する有機物の総量を有機物中の炭素量で示したものである。下記評価基準にて評価した。

A⁺：1ppm未満（良好）

A：1ppm以上1.5ppm未満（使用可）

B：1.5ppm以上2ppm未満（使用不可）

B⁻：2ppm以上（不良）

[0094] ＜経時加工性試験＞

テストパネルを37℃の恒温槽中に60日間静置後、上記折り曲げ加工性の試験と同様にしてパネルを加工し、電流値を測定した。次いで、上記折り曲げ加工性の試験で得られた電流値と、パネル経時後の電流値の差（パネル経時後の電流値－パネル経時前の電流値）を求めて経時加工性を評価した。下記評価基準にて評価した。

A⁺：1mA未満（良好）

A：1mA以上5mA未満（使用可）

B：5mA以上10mA未満（使用不可）

B- : 10 mA以上 (不良)

[0095] 表 2、4 に、各塗料組成物の物性評価結果を示す。

[0096]

[表1]

		製造例												比較製造例					
		1A	1B	1C	1D	1E	1F	1G	1H	1I	1J	1K	1L	1M	1N	1O	1P	1Q	1R
樹脂合成時の仕込みモル比	ポリカーボン酸	ジメチルテレフタル酸																	
		テレフタル酸	20																
		イソフタル酸		20	30	28	30	35	30	25	20	20	20	30	65	30	100	40	20
		フェニル酸	72	72	80	70	69	60	65	63	80	60	80	69		55		50	80
		セバシン酸				2			5	2					35			10	
		アジピン酸						5								15			
		CHDA *1	8	8						10		20							
		無水トリメリット酸				1								1					
		無水トリメリット酸 (酸付加)	1	1	1	1	1	1	3		1	1	1	1	1	1	1	6	
		脂環型ジオール	20	20	20	35	20	25	20	20	20	20		35			10	20	40
ポリオール	直鎖状ジオール(a)	1, 4-ブタンジオール	80	82	75	60	80	70	80	80	35	70				40		70	55
		プロピレングリコール	20	22	25		22		20	20					90		80		
		1, 2-ブタンジオール				29													
	ジオール(b)	1, 3-ブタンジオール					25	25											
		2-メチル-1,3-ブタンジオール					20				20		110	65		80	30		25
		エチレングリコール									40	30		20	30			30	
	その他のポリオール	TMP *3	1	1	1	1	1	1	1	0.5	1	1	1			1	0.5	1	1
		仕込み時の N _B / N _A 比	1.22	1.26	1.22	1.26	1.25	1.22	1.22	1.21	1.17	1.22	1.12	1.20	1.20	1.22	1.21	1.22	1.22
	数平均分子量		15,000	16,000	14,000	15,000	16,000	17,000	18,000	16,000	17,000	11,000	19,000	19,000	19,000	15,000	14,000	15,000	5,000
	樹脂酸価 [mgKOH/g]		6	7	6	7	8	5	6	18	2	11	1	7	1	7	6	41	16
	T _g [°C]		34	35	51	48	28	26	30	26	54	29	55	60	6	28	70	24	41

* 1 : 1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、* 2 : 1, 4-シクロヘキサジメタノール、* 3 : トリメチロールプロパン

[0097] [表2]

項目	配合組成 固形質量比					塗膜性能						
	ポリエステル樹脂		硬化剤		硬化触媒	折り曲げ加工性	開口性	耐レトルト性	耐酸性	耐アルカリ性	耐内容物汚染性	経時加工性
	樹脂種	配合量	PR-55317 *1	DDBSA *2								
実施例	1-1	1A	90	10	0.2	A ⁺	A ⁺	A ⁺	A ⁺	A ⁺	A ⁺	A ⁺
	1-2	1B	90	10	0.2	A ⁺	A ⁺	A ⁺	A ⁺	A ⁺	A ⁺	A ⁺
	1-3	1C	90	10	0.2	A ⁺	A ⁺	A ⁺	A ⁺	A ⁺	A ⁺	A
	1-4	1D	90	10	0.2	A	A	A ⁺	A ⁺	A ⁺	A ⁺	A
	1-5	1E	90	10	0.2	A ⁺	A ⁺	A ⁺	A	A	A ⁺	A ⁺
	1-6	1F	90	10	0.2	A ⁺	A	A ⁺	A	A	A ⁺	A
	1-7	1G	90	10	0.2	A ⁺	A ⁺	A	A	A	A	A ⁺
	1-8	1H	90	10	0.2	A	A ⁺	A ⁺	A	A	A	A ⁺
	1-9	1I	90	10	0.2	A	A ⁺	A	A	A	A	A ⁺
	1-10	1B	80	20	0.2	A	A	A ⁺	A ⁺	A ⁺	A ⁺	A
	1-11	1B	93	7	0.2	A ⁺	A ⁺	A	A	A	A	A ⁺
比較例	1-12	1J	90	10	0.2	A ⁺	B	A	A	B ⁻	A	B
	1-13	1K	90	10	0.2	A	A	A	B	B ⁻	A	B
	1-14	1L	90	10	0.2	A	B	A	B	B	A ⁺	B ⁻
	1-15	1M	90	10	0.2	A	B ⁻	A	B	B	A	B ⁻
	1-16	1N	90	10	0.2	A	A	B	B	B ⁻	A ⁺	A ⁺
	1-17	1O	90	10	0.2	A	B ⁻	A	B	B	B	A
	1-18	1P	90	10	0.2	A	B ⁻	A	B	B ⁻	A	B ⁻
	1-19	1Q	90	10	0.2	B	A	B ⁻	B ⁻	B ⁻	B ⁻	A
	1-20	1R	90	10	0.2	B ⁻	A	B	B ⁻	B ⁻	B	B ⁻
	1-21	1J	70	30	0.2	B ⁻	B ⁻	A	A	B	A ⁺	A
	1-22	1J	97	3	0.2	B	B	B	B ⁻	B ⁻	B ⁻	B
*1 住友ベークライト社製メタクレゾール系レゾール型フェノール樹脂												
*2 ドデシルベンゼンスルホン酸												

[0098]

[表3]

製造例													比較製造例												
2A	2B	2C	2D	2E	2F	2G	2H	2I	2J	2K	2L	2M	2N	2O	2P	2Q	2R								
樹脂合成時の仕込みモデル比																									
ポリオール	ジメチルテレフタル酸			28																					
	テレフタル酸				28																				
	イソフタル酸			70	70	73	71	60	80	69	80	60	69	55		50	80								
	セバシン酸			2	2			4					35		10										
	アジピン酸						2	2					15												
	CHDA *1					5				20															
	無水トリメリット酸						1					1													
	無水トリメリット酸 (酸付加)			1	1	1	1	1	3	1	1		1	1	1	6									
	直鎖 ジオール(a)			60	62	60	60	50	70	61	60	35	70		40	70	55								
	分岐型 ジオール(c)								30	32	30	20		65			25								
ポリオール	ネオペンチルグリコール			30	30	30	25	20						80	30										
	エチレングリコール			30	32	35	22	30		35	40	30	20	30		30									
	プロピレングリコール							15	25					90	80										
	CHDM *2						20	30	20			20	20		10	20	40								
その他の ポリオール			1	1	1		1	1	1	1	1		1	0.5	1	1	1								
仕込み時の N ₆ / N ₄ 比			1.22	1.26	1.27	1.29	1.22	1.22	1.27	1.30	1.22	1.17	1.22	1.12	1.20	1.22	1.22	1.22							
数平均分子量			16,000	17,000	14,000	16,000	15,000	18,000	14,000	17,000	9,000	17,000	11,000	18,000	13,000	16,000	5,000								
樹脂酸価 [mgKOH/g]			6	5	6	7	6	8	5	18	2	7	11	7	5	41	16								
T _g [°C]			32	31	37	45	52	50	32	34	26	54	29	60	72	24	41								

* 1 : 1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、* 2 : 1, 4-シクロヘキサジメタノール、* 3 : トリメチロールプロパン

[表4]

項目		配合組成 固形質量比				塗膜性能						
		ポリエステル樹脂		硬化剤		折り曲げ加工性	開口性	耐レトルト性	耐酸性	耐アルカリ性	耐内容物汚染性	経時加工性
		樹脂種	配合量	PR-55317 *1	DDBSA *2							
実施例	2-1	2A	90	10	0.2	A+	A+	A+	A+	A+	A+	A+
	2-2	2B	90	10	0.2	A+	A+	A+	A+	A+	A+	A+
	2-3	2C	90	10	0.2	A+	A+	A+	A+	A+	A+	A+
	2-4	2D	90	10	0.2	A	A+	A+	A+	A+	A+	A
	2-5	2E	90	10	0.2	A	A	A+	A+	A+	A+	A
	2-6	2F	90	10	0.2	A+	A	A+	A+	A	A+	A
	2-7	2G	90	10	0.2	A	A	A+	A	A	A	A+
	2-8	2H	90	10	0.2	A	A+	A	A	A	A	A+
	2-9	2I	90	10	0.2	A	A+	A	A	A	A	A+
	2-10	2B	80	20	0.2	A	A	A+	A+	A+	A+	A
	2-11	2B	93	7	0.2	A+	A+	A	A	A	A+	A+
比較例	2-12	2J	90	10	0.2	A+	B	A	A	B-	A	B
	2-13	2K	90	10	0.2	A	A	A	B	B-	A	B
	2-14	2L	90	10	0.2	A	B	A	B	B	A+	B-
	2-15	2M	90	10	0.2	A	B-	A	B	B	A	B-
	2-16	2N	90	10	0.2	A	A	B	B	B-	A+	A+
	2-17	2O	90	10	0.2	B	B-	A	B	B	B	A
	2-18	2P	90	10	0.2	A	B-	A	B	B-	A	B-
	2-19	2Q	90	10	0.2	B	A	B-	B-	B-	B-	A
	2-20	2R	90	10	0.2	B-	A	B	B-	B-	B	B-
	2-21	2J	70	30	0.2	B-	B-	A	A	B	A+	A
	2-22	2J	97	3	0.2	B	B	B	B-	B-	B-	B

*1 住友ベークライト社製メタクレゾール系レゾール型フェノール樹脂

*2 ドデシルベンゼンスルホン酸

産業上の利用可能性

[0100] 本発明のポリエステル樹脂は、缶被覆用樹脂組成物として好適に用いられる。また、本発明の缶被覆用樹脂組成物は、塗料として好適に用いられる。また、缶被覆用樹脂組成物から形成した被覆膜は、缶蓋、被覆缶および飲料

缶をはじめとする各種用途の被覆膜として好適である。また、缶被覆用樹脂組成物は接着剤層に好適に用いられる。接着する被着体は特に限定されないが、金属とプラスチック、金属同士あるいはプラスチック同士の接着が好適であり、積層体の接合等に好適である。

[0101] この出願は、2015年6月9日に提出された日本出願特願2015-116415、日本出願特願2015-116434を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

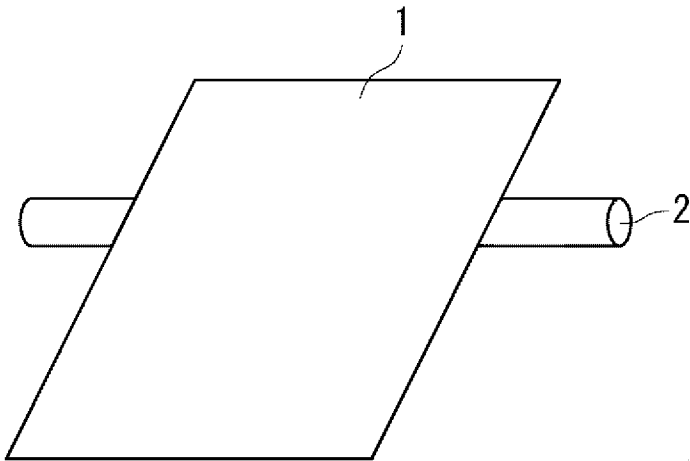
符号の説明

[0102] 1 テストパネル
2 丸棒
3 試験片
4 おもり

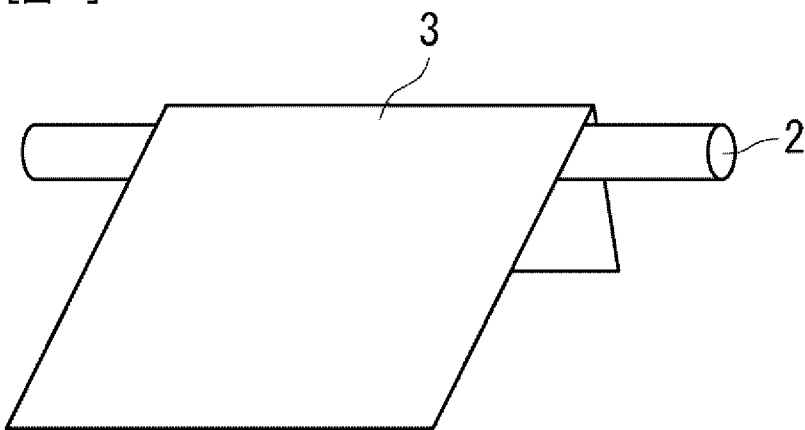
請求の範囲

- [請求項1] ポリカルボン酸（A）とポリオール（B）とを反応させてなるポリエステル樹脂であって、
- 前記ポリカルボン酸（A）の合計100モル%中、
- テレフタル酸類を15～40モル%、イソフタル酸類を50～85モル%含み、
- 前記ポリオール（B）の合計100モル%中、
- 脂環型ジオールを10～45モル%、
- 炭素数4～6であり、1級の水酸基を両末端にそれぞれ有し、側鎖を有しない直鎖状ジオール（a）を40～80モル%、
- 炭素数3～4であり、1個の1級水酸基および1個の2級水酸基を有するジオール（b）を5～35モル%含むポリエステル樹脂。
- [請求項2] 前記脂環型ジオールが、1，4-シクロヘキサンジメタノールである、請求項1記載のポリエステル樹脂。
- [請求項3] ジオール（b）が、プロピレングリコール、1，2-ブタンジオールおよび1，3-ブタンジオールからなる群より選ばれる1種以上である、請求項1または2記載のポリエステル樹脂。
- [請求項4] 請求項1～3いずれか記載のポリエステル樹脂とフェノール樹脂を含んでなる缶被覆用樹脂組成物。
- [請求項5] 缶内面用である請求項4記載の缶被覆用樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項4または5記載の缶被覆用樹脂組成物により缶蓋用部材の少なくとも一方の面が被覆されてなる缶蓋。
- [請求項7] 請求項6記載の缶蓋と缶胴部材とを具備してなる飲料缶。
- [請求項8] 請求項4または5記載の缶被覆用樹脂組成物により缶胴部が被覆されてなる被覆缶。
- [請求項9] 請求項8記載の被覆缶を具備してなる飲料缶。

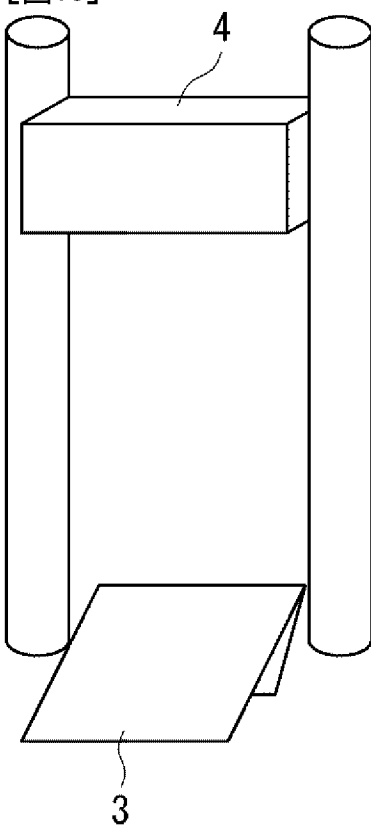
[図1A]



[図1B]



[図1C]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/002783

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G63/181(2006.01)i, B65D25/14(2006.01)i, B65D85/72(2006.01)i,
C08G63/183(2006.01)i, C08L61/04(2006.01)i, C08L67/02(2006.01)i,
C09D161/04(2006.01)i, C09D167/02(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)

C08G63/181-63/189, B32B15/09, C09D161/04-161/16, C09D167/02

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-348362 A (Nippon Ester Co., Ltd.), 04 December 2002 (04.12.2002), claims; paragraphs [0001], [0009], [0022]; example 4 (Family: none)	1-9
E, X	JP 5958726 B1 (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd., Toyochem Co., Ltd.), 02 August 2016 (02.08.2016), claims; paragraphs [0013], [0043] to [0047]; preparation example A-4; example 4 & WO 2016/125445 A1 & JP 2016-145276 A	1-9

☒ 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
23 August 2016 (23.08.16)

Date of mailing of the international search report
06 September 2016 (06.09.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/002783

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2015-193835 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 05 November 2015 (05.11.2015), claims; paragraphs [0009], [0035] to [0037]; preparation example H & WO 2015/147145 A1	1-9
A	JP 54-148031 A (Toyobo Co., Ltd., Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 19 November 1979 (19.11.1979), (Family: none)	1-9
A	JP 2004-346131 A (Toyobo Co., Ltd.), 09 December 2004 (09.12.2004), (Family: none)	1-9
A	JP 5-94044 A (Toyobo Co., Ltd.), 16 April 1993 (16.04.1993), (Family: none)	1-9
A	JP 2002-338880 A (Unitika Ltd.), 27 November 2002 (27.11.2002), (Family: none)	1-9
A	JP 2006-124497 A (Toyobo Co., Ltd.), 18 May 2006 (18.05.2006), (Family: none)	1-9
A	WO 2013/111814 A1 (DIC Corp.), 01 August 2013 (01.08.2013), & US 2015/0034522 A1 & EP 2808367 A1 & CN 104080867 A	1-9
A	JP 2003-82076 A (Unitika Ltd.), 19 March 2003 (19.03.2003), (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G63/181(2006.01)i, B65D25/14(2006.01)i, B65D85/72(2006.01)i, C08G63/183(2006.01)i, C08L61/04(2006.01)i, C08L67/02(2006.01)i, C09D161/04(2006.01)i, C09D167/02(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. C08G63/181-63/189, B32B15/09, C09D161/04-161/16, C09D167/02

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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	JP 2002-348362 A (日本エステル株式会社) 2002.12.04, 特許請求の範囲, [0001], [0009], [0022], 実施例4 (ファミリーなし)	1-9
E, X	JP 5958726 B1 (東洋インキSCホールディングス株式会社, トーヨーケム株式会社) 2016.08.02, 特許請求の範囲, [0013], [0043]-[0047], 製造例A-4, 実施例4 & WO 2016/125445 A1 & JP 2016-145276 A	1-9

☑ 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

23.08.2016

国際調査報告の発送日

06.09.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
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)

内田 靖恵

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9553

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
P, X	JP 2015-193835 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2015. 11. 05, 特許請求の範囲, [0009], [0035]-[0037], 製造例 H & WO 2015/147145 A1	1-9
A	JP 54-148031 A (東洋紡績株式会社, 東洋製罐株式会社) 1979. 11. 19 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2004-346131 A (東洋紡績株式会社) 2004. 12. 09 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 5-94044 A (東洋紡績株式会社) 1993. 04. 16 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2002-338880 A (ユニチカ株式会社) 2002. 11. 27 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2006-124497 A (東洋紡績株式会社) 2006. 05. 18 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2013/111814 A1 (D I C 株式会社) 2013. 08. 01 & US 2015/0034522 A1 & EP 2808367 A1 & CN 104080867 A	1-9
A	JP 2003-82076 A (ユニチカ株式会社) 2003. 03. 19 (ファミリーなし)	1-9