

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7322870号
(P7322870)

(45)発行日 令和5年8月8日(2023.8.8)

(24)登録日 令和5年7月31日(2023.7.31)

(51)国際特許分類 F I
 C 0 9 D 167/00 (2006.01) C 0 9 D 167/00
 C 0 9 D 7/63 (2018.01) C 0 9 D 7/63
 B 6 5 D 65/42 (2006.01) B 6 5 D 65/42 A

請求項の数 8 (全20頁)

(21)出願番号	特願2020-500276(P2020-500276)	(73)特許権者	000003768 東洋製罐グループホールディングス株式会社 東京都品川区東五反田2丁目18番1号
(86)(22)出願日	平成30年11月13日(2018.11.13)	(74)代理人	110003524 弁理士法人愛宕総合特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2018/042039	(74)代理人	100075177 弁理士 小野 尚純
(87)国際公開番号	WO2019/159453	(74)代理人	100113217 弁理士 奥貫 佐知子
(87)国際公開日	令和1年8月22日(2019.8.22)	(72)発明者	柏倉 拓也 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町2番地4 東洋製罐グループホールディングス株式会社総合研究所内
審査請求日	令和3年10月14日(2021.10.14)	(72)発明者	櫻木 新
(31)優先権主張番号	特願2018-23279(P2018-23279)		
(32)優先日	平成30年2月13日(2018.2.13)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 水性塗料組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸価30mg KOH/g以上70mg KOH/g未満のポリエステル樹脂と、カルボキシル基と架橋反応可能な官能基を有する硬化剤とを含有する水性塗料組成物であって、前記硬化剤が - ヒドロキシアルキルアミド化合物であり、
 前記ポリエステル樹脂が、未アクリル変性ポリエステル樹脂又はアクリル成分の含有量が10質量%未満であるアクリル変性ポリエステル樹脂であることを特徴とする水性塗料組成物。

【請求項2】

前記 - ヒドロキシアルキルアミド化合物が、N, N, N', N' - テトラキス(2 - ヒドロキシエチル)アジポアミド及び/又はN, N, N', N' - テトラキス(2 - ヒドロキシプロピル)アジポアミドである請求項1記載の水性塗料組成物。

【請求項3】

前記ポリエステル樹脂の固形分100質量部に対する前記硬化剤の固形分配合量が1 ~ 20質量部の範囲内である請求項1又は2に記載の水性塗料組成物。

【請求項4】

前記ポリエステル樹脂が、ポリエステル樹脂(A)と該ポリエステル樹脂(A)よりも酸価が低いポリエステル樹脂(B)を含有する混合ポリエステル樹脂であって、前記ポリエステル樹脂(A)と前記ポリエステル樹脂(B)の酸価の差が5mg KOH/g以上であることを特徴とする請求項1記載の水性塗料組成物。

【請求項 5】

前記ポリエステル樹脂(A)の酸価が30～80 mg KOH/g、前記ポリエステル樹脂(B)の酸価が5 mg KOH/g以上30 mg KOH/g未満であり、前記ポリエステル樹脂(A)と前記ポリエステル樹脂(B)の固形分質量比が、(A):(B)=95:5～5:95であることを特徴とする請求項4載の水性塗料組成物。

【請求項 6】

請求項1～5の何れかに記載の水性塗料組成物から成る塗膜を有する塗装金属板。

【請求項 7】

請求項1～5の何れかに記載の水性塗料組成物から成る塗膜を有する金属容器。

【請求項 8】

請求項1～5の何れかに記載の水性塗料組成物から成る塗膜を有する金属蓋。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水性塗料組成物に関するものであり、より詳細には、加工性に優れると共に、硬化性や耐食性等に優れた塗膜を形成可能な水性塗料組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

飲料缶等の金属容器或いは金属蓋に用いられる塗料組成物には、金属容器或いは金属蓋を成形する際の過酷な加工(例えばネックイン加工、ビード加工、スコア加工、リベット加工)にも耐え得る加工性が要求される。その他、用途によっては、なるべく低温及び/又は短時間の焼付けでも硬化するような良好な硬化性(以下、「低温硬化性」ということがある。)を有していることや内容物等による金属基体の腐食を防止し得る耐食性を有していること、内容物のフレーバーを損なうことがないこと、塗料成分の溶出がなく衛生性に優れること、耐レトルト性に優れること等の様々な特性が要求される。さらに、塗装時や焼付け時の有機溶剤の揮散による環境汚染や作業環境などへの影響を考慮する必要もある。

20

【0003】

従来より、金属容器或いは金属蓋等に用いられる塗料組成物として、エポキシフェノール系塗料、エポキシアミノ系塗料、エポキシアクリル系塗料等のエポキシ系塗料が広く使用されているが、エポキシ系塗料はビスフェノールAを原料として製造されるものが多いため、ビスフェノールAを含有しない塗料が望まれている。

30

【0004】

このような観点から、金属容器或いは金属蓋用の塗料組成物として、ビスフェノールAを使用せず、さらには環境汚染や作業環境への影響をも考慮したポリエステル系水性塗料組成物が提案されている。

このようなポリエステル系水性塗料組成物としては、例えば、カルボキシル基を有する芳香族ポリエステル樹脂を主体とするものであって、10～30 mg KOH/gの酸価(AV)と、3,000～10,000の数平均分子量(Mn)とを有するものを用い、これを硬化剤、前記ポリエステル樹脂に対する中和剤、及び共溶剤と組み合わせることを特徴とする硬化性、耐レトルト性に優れた金属包装体用塗料が提案されている(特許文献1)。

40

【0005】

また水性塗料組成物として、例えば、エチレン性二重結合を樹脂端部に持つ数平均分子量2,000～50,000のポリエステル樹脂(A)に、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーを含む重合性不飽和モノマー成分(B)をグラフト重合してなるアクリル変性ポリエステル樹脂(C)と、-ヒドロキシアルキルアミド架橋剤(D)とが水性媒体中に安定に分散されてなる水性塗料組成物が提案されている(特許文献2)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

50

【文献】特許第4228585号
特開2003-26992号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献1のように、硬化剤として自己縮合体を形成するフェノール樹脂を用いた場合には、塗膜内においてフェノール樹脂の自己縮合体に由来する硬く脆いドメインが形成されることから、塗膜の加工性の点で未だ充分満足するものではなかった。

また特許文献2のように、高酸価のアクリル変性ポリエステル樹脂を用いた場合には、硬化剤との反応点（架橋点）が多くなることで硬化性には優れるものの、過酷な加工に耐えることができず、十分な加工性を得ることができなかった。

従って本発明の目的は、加工性に優れると共に、硬化性（低温硬化性）や耐食性等の塗膜性能に優れた塗膜を形成可能なポリエステル樹脂系の水性塗料組成物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、酸価30mg KOH/g以上70mg KOH/g未満のポリエステル樹脂と、カルボキシル基と架橋反応可能な官能基を有する硬化剤とを含有する水性塗料組成物であって、前記硬化剤が -ヒドロキシアルキルアミド化合物であり、前記ポリエステル樹脂が、未アクリル変性ポリエステル樹脂又はアクリル成分の含有量が10質量%未満であるアクリル変性ポリエステル樹脂であることを特徴とする水性塗料組成物が提供される。

本発明の水性塗料組成物においては、

1. 前記 -ヒドロキシアルキルアミド化合物が、N, N, N', N' -テトラキス(2-ヒドロキシエチル)アジポアミド及び/又はN, N, N', N' -テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)アジポアミドであること、

2. 前記ポリエステル樹脂の固形分100質量部に対する前記硬化剤の固形分配合量が1~20質量部の範囲内であること、

3. 前記ポリエステル樹脂が、ポリエステル樹脂(A)と該ポリエステル樹脂(A)よりも酸価が低いポリエステル樹脂(B)を含有する混合ポリエステル樹脂であって、前記ポリエステル樹脂(A)と前記ポリエステル樹脂(B)の酸価の差が5mg KOH/g以上であること、

4. 前記ポリエステル樹脂(A)の酸価が30~80mg KOH/g、前記ポリエステル樹脂(B)の酸価が5mg KOH/g以上30mg KOH/g未満であり、前記ポリエステル樹脂(A)と前記ポリエステル樹脂(B)の固形分質量比が、(A):(B)=95:5~5:95であること、

が好適である。

【0009】

また本発明によれば更に、金属板の少なくとも片面に、上記水性塗料組成物から成る塗膜を有する塗装金属板が提供される。

本発明によれば更に、上記水性塗料組成物から成る塗膜を有する金属容器又は金属蓋が提供される。

【発明の効果】

【0010】

本発明者等は、ポリエステル系水性塗料組成物から形成される塗膜の加工性の向上について鋭意検討した結果、主剤（主成分）として特定のポリエステル樹脂、及び特定の硬化剤（架橋剤）を用いることにより、過酷な加工にも耐え得る優れた加工性を有する塗膜を形成できることを見出した。また、本発明の水性塗料組成物から形成される塗膜は、比較的低温及び/又は短時間の焼付けでも十分な硬化度が得られる優れた硬化性、及び優れた耐食性をも有しているため、飲料缶等の金属容器或いは金属蓋に用いられる塗料組成物と

10

20

30

40

50

して好適に用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

(ポリエステル樹脂)

本発明の水性塗料組成物において、主剤(主成分)となるポリエステル樹脂は、酸価が30 mg KOH/g以上70 mg KOH/g未満、好ましくは30~60 mg KOH/g、より好ましくは30~45 mg KOH/gの範囲にあることが、優れた加工性と硬化性を両立する上で重要である。

すなわち本発明においては、主剤(主成分)となるポリエステル樹脂が適度なカルボキシル基量を有することが、硬化性と加工性を兼ね備える上で重要になる。上記範囲よりも酸価が低い場合には、酸価が上記範囲である場合と比べて硬化剤(- ヒドロキシアルキルアミド化合物等)との架橋点となるカルボキシル基量が少なくなるため硬化性に劣り、十分に硬化させるためには、塗装工程でより高温及び/又はより長時間での焼付けが必要となり、生産性に劣るおそれがある。一方上記範囲よりも酸価が高い場合には、硬化剤との架橋点が多くなることで硬化性には優れるものの、架橋密度が過度に高くなり、加工性が劣るようになる。なお、上記範囲よりも酸価が高い場合においても、硬化剤の配合量を少なくするなど調整すれば架橋密度を低く抑えることは可能であるが、その場合においては、架橋に用いられない遊離のカルボキシル基が塗膜に残存することになるため、塗膜の耐水性に劣るようになり、結果として十分な耐食性が得られない。

【0012】

また本発明において、酸価の異なる2種以上のポリエステル樹脂をブレンドして用いても良く、その場合においては、各々のポリエステル樹脂の酸価と質量分率を乗じて得られた値の総和をブレンド物の平均酸価とし、そのブレンド物の平均酸価が30 mg KOH/g以上70 mg KOH/g未満の範囲内であれば良い。なお、単独の酸価が5 mg KOH/g未満の低酸価ポリエステル樹脂をブレンドして用いる場合においては、全ポリエステル樹脂量(ポリエステル樹脂の総量)に対して、前記低酸価ポリエステル樹脂の比率は50質量%未満、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下とすることが好ましい。前記低酸価ポリエステル樹脂は、硬化剤との反応点となるカルボキシル基が極めて少ないため、より高酸価なポリエステル樹脂とブレンドして平均酸価が上記範囲内になったとしても、前記低酸価ポリエステル樹脂自体は架橋構造に組み込まれにくく、焼付け後も未架橋のまま塗膜に残存する可能性が高い。従って、酸価が5 mg KOH/g未満の低酸価ポリエステル樹脂の全体に占める割合が50質量%以上になると塗膜全体として十分な硬化性を得ることができず、耐レトルト白化性が得られない場合がある。

【0013】

さらに、主剤として用いるポリエステル樹脂としては、ポリエステル樹脂(A)と、該ポリエステル樹脂(A)よりも酸価が低く、ポリエステル樹脂(A)との酸価の差が5 mg KOH/g以上となるポリエステル樹脂(B)を混合した混合ポリエステル樹脂を用いることが、塗膜の加工性及び硬化性を、より高いレベルで両立する上で好ましい。

主剤として比較的酸価が高い、すなわち硬化剤(- ヒドロキシアルキルアミド化合物等)との反応点となるカルボキシル基量が比較的多いポリエステル樹脂(A)のみを使用した場合は、短時間で十分な硬化度が得られやすく、硬化性に優れる反面、得られる塗膜は架橋点密度が高くなりやすく、加工性は劣る傾向にある。一方、主剤として比較的酸価が低い、すなわちカルボキシル基量が比較的少ないポリエステル樹脂(B)のみを使用した場合は、架橋点密度が抑えられ加工性に優れる塗膜を形成しやすい反面、反応点の少なさから架橋反応に時間がかかり、高いレベルまで硬化度が達するためには、焼付けに時間がかかるなど硬化性に劣る傾向にある。これらに対して、ポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)とを混合した混合ポリエステル樹脂を用いた場合、ポリエステル樹脂(A)のみを用いた場合に比して、塗膜全体の加工性が顕著に向上する一方で、硬化性においてはポリエステル樹脂(A)の特性が強く反映され、優れた硬化性を発現でき、単独のポリエステル樹脂のみを用いる場合よりも、より高いレベルで硬化性と加工性を両立す

10

20

30

40

50

ることが可能となる。

【0014】

尚、ポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)の酸価の差は、上記の通り5 mg KOH/g以上、好ましくは5~60 mg KOH/g、より好ましくは10~50 mg KOH/gの範囲にあることが、上述した特性を有する塗膜を形成する上で重要であり、酸価の差が5 mg KOH/g未満では、酸価の異なるポリエステル樹脂を組み合わせることによる上記効果を得ることは難しい。

【0015】

上記効果を効率よく奏するためには、ポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)の酸価の差が5 mg KOH/g以上であることを条件に、ポリエステル樹脂(A)として酸価が30~80 mg KOH/g、特に30~60 mg KOH/g範囲にあるポリエステル樹脂、及びポリエステル樹脂(B)として酸価が5 mg KOH/g以上30 mg KOH/g未満、特に5~25 mg KOH/gの範囲にあるポリエステル樹脂を用いることが好適であり、かかるポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)を、(A):(B)=95:5~5:95、好ましくは90:10~10:90、より好ましくは90:10~30:70、更に好ましくは80:20~50:50の範囲(質量比)となるように混合することが好適である。

尚、本発明においては、下記式(1)で表される、上記ポリエステル樹脂(A)及び(B)を混合して成る混合ポリエステル樹脂の酸価(A_{v mix})が、30 mg KOH/g以上70 mg KOH/g未満の範囲にあることが重要である。

$$A_{v\ mix} = [A_{v\ A} \cdot W_A / (W_A + W_B) + A_{v\ B} \cdot W_B / (W_A + W_B)] \cdots (1)$$

式中、A_{v mix}は混合ポリエステル樹脂の酸価(mg KOH/g)を表わし、A_{v A}、A_{v B}は使用するポリエステル樹脂(A)及び(B)の酸価(mg KOH/g)、W_A、W_Bはポリエステル樹脂(A)及び(B)の質量分率を表わす。

【0016】

本発明においては、酸価の差が5 mg KOH/g以上となる2つのポリエステル樹脂(A)及び(B)のそれぞれが、複数のポリエステル樹脂のブレンド物であってもよい。例えば、ポリエステル樹脂(A)を複数種のポリエステル樹脂を混合して成る混合ポリエステル樹脂(A')とし、この混合ポリエステル樹脂(A')の平均酸価が、ポリエステル樹脂(B)の酸価と5以上の差を有するように設定すればよい。

尚、この混合ポリエステル樹脂(A')、或いは同様に混合ポリエステル樹脂(B')とする場合には、混合ポリエステル樹脂(A')を構成するポリエステル樹脂は、前述したように酸価が30~80 mg KOH/gの範囲内にあるポリエステル樹脂(A)から選択することが好ましく、同様に、混合ポリエステル樹脂(B')を構成するポリエステル樹脂は、前述した酸価が5 mg KOH/g以上30 mg KOH/g未満の範囲内にあるポリエステル樹脂(B)から選択することが望ましい。

【0017】

更に本発明においては、主剤として用いるポリエステル樹脂が、アクリル樹脂で変性していない未アクリル変性ポリエステル樹脂であることが望ましい。

ポリエステル樹脂を主剤とする水性塗料組成物においては、重合性不飽和モノマー(エチレン性不飽和モノマー)をポリエステル樹脂にグラフト重合させる等の方法によりアクリル樹脂で変性したアクリル変性ポリエステル樹脂を用いることが広く提案されているが、アクリル樹脂で変性されたポリエステル樹脂は、形成される塗膜の加工性が劣る傾向にあると共に、その変性のために製造工程数が増え、製造コストも高くなる場合があるため、本発明に用いるポリエステル樹脂としては、アクリル樹脂で変性していないポリエステル樹脂(未アクリル変性ポリエステル樹脂)であることが好ましい。アクリル変性ポリエステル樹脂を用いる場合には、アクリル変性ポリエステル樹脂全体に占めるアクリル樹脂成分(重合性不飽和モノマーの重合体成分)の含有量(質量比率)が10質量%未満であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

本発明においては、上述したような特定の酸価を有し、かつ未アクリル変性であること以外は従来公知の水分散性又は水溶性のポリエステル樹脂を使用することができる。

水分散性又は水溶性のポリエステル樹脂は、親水基を成分として含み、水中に分散又は溶解したポリエステル樹脂であり、これらの親水基成分は、ポリエステル分散体表面に物理吸着されていてもよいが、ポリエステル樹脂骨格中に共重合されていることが特に好ましい。

親水基としては、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホン酸基、又はこれらの誘導体や金属塩、エーテル等であり、これらを分子内に含むことにより水に分散可能な状態で存在することができる。

親水性基を含む成分としては、具体的には無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等のカルボン酸無水物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン等の水酸基含有ポリエーテルモノマー、5 - スルホイソフタル酸、4 - スルホナフタレン - 2 , 7 - ジカルボン酸等のスルホン酸含有モノマーの金属塩、又はアンモニウム塩等を挙げるることができる。

本発明においては、水溶性及び/又は水分散性ポリエステル樹脂として、親水基としてカルボキシル基を有するカルボキシル基含有ポリエステル樹脂を好適に用いることができる。

【 0 0 1 9 】

また、前記親水性基を含むモノマーと組み合わせ、水分散性ポリエステル樹脂を形成するモノマー成分としては、ポリエステル樹脂の重合に通常用いられるモノマーであれば特に限定されるものではない。

ポリエステル樹脂を構成する多価カルボン酸成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、テルペン - マレイン酸付加体などの不飽和ジカルボン酸、1 , 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、1 , 2 - シクロヘキセンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸、(無水)トリメリット酸、(無水)ピロメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸等の3価以上の多価カルボン酸等が挙げられ、これらの中から1種または2種以上を選択し使用できる。

本発明においては、耐食性や耐レトルト性、フレーバー性等の観点からポリエステル樹脂を構成する多価カルボン酸成分に占めるテレフタル酸やイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸の割合が60モル%以上であることが好ましく、特に80%以上であることが好ましい。

【 0 0 2 0 】

ポリエステル樹脂を構成する多価アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール(1, 2 - プロパンジオール)、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、2 - メチル - 1 , 3 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5 - ペタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、3 - メチル - 1 , 5 - ペタンジオール、2 - エチル - 2 - ブチル - 1 , 3 - プロパンジオール、2, 4 - ジエチル - 1 , 5 - ペタンジオール、1 - メチル - 1 , 8 - オクタンジオール、3 - メチル - 1 , 6 - ヘキサンジオール、4 - メチル - 1 , 7 - ヘプタンジオール、4 - メチル - 1 , 8 - オクタンジオール、4 - プロピル - 1 , 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、などの脂肪族グリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のエーテルグリコール類、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、1, 3 - シクロヘキサンジメタノール、1, 2 - シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカングリコール類、水添加ビスフェノール類、などの脂環族ポリア

10

20

30

40

50

ルコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、などの3価以上のポリアルコール等から1種、または2種以上の組合せで使用することができる。

本発明においては、衛生性等の観点から上記の多価アルコール成分の中でも、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコールを、ポリエステル樹脂を構成する成分として好適に用いることができる。

【0021】

カルボキシル基含有ポリエステル樹脂は、上記の多価カルボン酸成分の1種類以上と多価アルコール成分の1種類以上とを重縮合させることや、重縮合後に多価カルボン酸成分、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、無水トリメリット酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等で解重合する方法、また、重縮合後に酸無水物、例えば無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、エチレングリコールビストリメリテート二無水物等を開環付加させること等、公知の方法によって製造することができる。

【0022】

ポリエステル樹脂のガラス転移温度(T_g)は、-30 ~ 120、好ましくは25 ~ 100の範囲にあることが好ましい。上記範囲よりもT_gが高い場合には、形成される塗膜が硬くなるため、加工性が劣るおそれがある。一方上記範囲よりもT_gが低い場合には、塗膜のバリアー性が低下し耐食性や耐レトルト性が劣るようになる。

【0023】

また、本発明においては、T_gの異なる2種以上のポリエステル樹脂をブレンドして用いても良い。T_gの異なるポリエステル樹脂をブレンドすることで、ポリエステル樹脂1種のみを使用した場合に比べ、経時脆化性や耐衝撃性に優れた塗膜を形成できる場合がある。

その場合においても、下記式(2)により算出されるポリエステル樹脂ブレンドのT_{g mix}が上記のT_g範囲にあれば良い。

$$1 / T_{g \text{ mix}} = (W_1 / T_{g_1}) + (W_2 / T_{g_2}) + \dots + (W_m / T_{g_m}) \dots (2)$$

$$W_1 + W_2 + \dots + W_m = 1$$

式中、T_{g mix}はポリエステル樹脂ブレンドのガラス転移温度(K)を表わし、T_{g_1}, T_{g_2}, ..., T_{g_m}は使用する各ポリエステル樹脂(ポリエステル樹脂1, ポリエステル樹脂2, ..., ポリエステル樹脂m)単体のガラス転移温度(K)を表わす。また、W₁, W₂, ..., W_mは各ポリエステル樹脂(ポリエステル樹脂1, ポリエステル樹脂2, ..., ポリエステル樹脂m)の質量分率を表わす。

【0024】

本発明の水性塗料組成物においては、ポリエステル樹脂として、T_gが35 ~ 100のポリエステル樹脂()と、T_gが-30 ~ 25のポリエステル樹脂()を混合して用いることが、塗膜の耐衝撃性の観点から好ましい。その場合の配合比率は質量比で() : () = 98 : 2 ~ 10 : 90、特に95 : 5 ~ 30 : 70であることが好ましい。また、上記式(2)で算出されるガラス転移温度(T_{g mix})が30以上であることが、耐食性や耐レトルト性の観点から好ましい。

【0025】

ポリエステル樹脂の数平均分子量(M_n)はこれに限定されるものではないが、1,000 ~ 100,000、特に1,000 ~ 50,000の範囲にあることが好ましい。上記範囲よりも小さいと塗膜が脆くなり、加工性に劣る場合があり、上記範囲よりも大きいと塗料安定性が低下するおそれがある。

【0026】

ポリエステル樹脂の水酸基価については、これに限定されるものではないが、20 mg KOH / g 以下、より好ましくは10 mg KOH / g 以下であることが好ましい。硬化剤として - ヒドロキシアシルアミド化合物を用いる場合は、ポリエステル樹脂のカルボ

10

20

30

40

50

キシル基とは反応し架橋を形成するが、水酸基とは反応しにくい、或いは反応しないと考えられるため、ポリエステル樹脂の水酸基の大部分は未反応のまま塗膜に残存することとなる。そのため、上記範囲よりも水酸基価が大きい場合は、残存する水酸基が多くなり、耐食性が低下するおそれがある。

【0027】

水分散性又は水溶性のポリエステル樹脂におけるポリエステル樹脂の水性媒体中での平均分散粒子径は10～1,000nm、特に20～500nmの範囲にあることが好ましい。

【0028】

(硬化剤)

本発明においては、主剤であるポリエステル樹脂が有するカルボキシル基と架橋反応可能な官能基を有する特定の硬化剤を用いることが重要な特徴である。

【0029】

一般にポリエステル系塗料組成物の硬化剤として使用されているレゾール型フェノール樹脂やアミノ樹脂は、ポリエステル樹脂の水酸基やカルボキシル基と架橋反応する官能基として、メチロール基、或いはアルキルエーテル化メチロール基を有するが、それらの官能基はポリエステル樹脂に含まれる水酸基やカルボキシル基と反応し架橋を形成する一方で、官能基同士で自己縮合反応起こしやすい。それにより、レゾール型フェノール樹脂、或いはアミノ樹脂の自己縮合体から成る硬く脆いドメインが塗膜内に形成されるため、それが加工性を低下させる要因になる場合がある。また自己縮合反応に硬化剤の反応点(官能基)が消費されてしまうため、十分な硬化性を得るために必要となる硬化剤の量は当然多くなり非効率であると共に、塗膜に含まれる多量の硬化剤の存在が、加工性及び耐衝撃性などの塗膜特性に悪影響を与えるおそれがある。これに対して、自己縮合反応しにくい、或いは自己縮合反応しない官能基を有する硬化剤を使用した場合は、硬く脆い自己縮合体の形成を抑制できると共に、ポリエステル樹脂のカルボキシル基量に対応した最低限の量を配合すれば良いため効率的であると共に、塗膜中の硬化剤量も少なくできる場合があり、結果として加工性及び耐衝撃性に優れた塗膜を形成することができる。

従って上述の理由により、硬化剤としては、ポリエステル樹脂のカルボキシル基と架橋反応可能な官能基として、硬化剤同士の自己縮合反応を誘発しにくい官能基を有する硬化剤が好ましく、そのような硬化剤としては、 β -ヒドロキシアルキルアミド化合物、カルボジイミド基含有化合物(ポリマー)、オキサゾリン基含有化合物(ポリマー)が挙げられ、特に β -ヒドロキシアルキルアミド化合物が好適に使用することができる。

【0030】

前記硬化剤の官能基当量としては、30～600g/eqであることが好ましく、特に40～200g/eqの範囲にあることが好ましい。なお、本発明における官能基当量とは、分子量を硬化剤1分子当たりの官能基数(ここで言う官能基は主剤ポリエステル樹脂のカルボキシル基と架橋反応可能な官能基を指す)で除した値であり、硬化剤の前記官能基1個当たりの分子量を意味する。官能基当量が上記範囲よりも小さいと架橋点間距離を長くとることができないため、塗膜の柔軟性が低下し、加工性が劣るおそれがある。一方で上記範囲よりも大きすぎると硬化性が劣るおそれがある。

【0031】

[β -ヒドロキシアルキルアミド化合物]

本発明の水性塗料組成物においては、カルボキシル基と架橋反応可能な官能基として、 β -ヒドロキシアルキルアミド基を有する β -ヒドロキシアルキルアミド化合物を、硬化剤として好適に用いることができる。

β -ヒドロキシアルキルアミド化合物から成る硬化剤は、前述の通り、硬化剤同士の自己縮合反応による加工性低下を招くおそれがなく、必要最低限の量で十分な硬化性を得ることができるため効率的であると共に、塗膜中の硬化剤量も少なくでき、結果として加工性に優れた塗膜を形成することができる。さらに、フェノール樹脂を用いた場合のように、塗膜が着色するおそれがなく、無色透明な塗膜を形成できるため、外観上優れた塗膜を

10

20

30

40

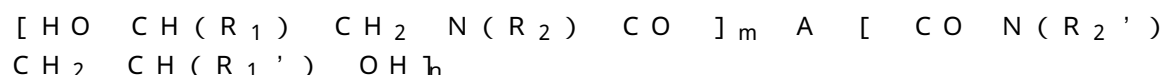
50

形成できる。

【0032】

硬化剤として用いる - ヒドロキシアルキルアミド化合物としては、例えば下記一般式〔I〕で示されるものが挙げられる。

一般式〔I〕；



〔式中、 R_1 および R_1' は水素原子又は炭素数1から5までのアルキル基、 R_2 および R_2' は水素原子又は炭素数1から5までのアルキル基又は一般式〔II〕で示されるもの、 A は多価の有機基、 m は1又は2、 n は0から2 (m と n の合計は少なくとも2である。)を表わす。]

10

【0033】

一般式〔II〕； $HO-CH(R_3)-CH_2$

〔式中、 R_3 は水素原子又は炭素数1から5までのアルキル基を表わす。]

【0034】

前記一般式〔I〕中の A は、脂肪族、脂環族又は芳香族炭化水素であることが好ましく、炭素数2から20の脂肪族、脂環族又は芳香族炭化水素がより好ましく、炭素数4から10の脂肪族炭化水素が更に好ましい。

前記一般式〔I〕における m と n の合計は、2又は3又は4であることが好ましい。

【0035】

20

上記一般式〔I〕で示されるもの中でも、硬化剤として用いる - ヒドロキシアルキルアミド化合物としては、特に N, N, N', N' -テトラキス(2-ヒドロキシエチル)アジポアミド〔CAS: 6334-25-4、分子量: 約320、1分子当たりの官能基数: 4、官能基当量(理論値): 約80 g/eq、製品例: EMS-GRILTECH社製 Primid XL552〕や N, N, N', N' -テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)アジポアミド〔CAS: 57843-53-5、分子量: 約376、1分子当たりの官能基数: 4、官能基当量(理論値): 約95 g/eq、製品例: EMS-GRILTECH社製 Primid QM1260〕が好ましい。これらの中でも、硬化性や耐レトルト性の観点から N, N, N', N' -テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)アジポアミドを用いることがより好ましい。 N, N, N', N' -テトラキス(2-ヒドロキシエチル)アジポアミドに比べて、 N, N, N', N' -テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)アジポアミドの方が、ポリエステル樹脂との反応性が高く、硬化性に優れると共に、より緻密な架橋構造を形成することで、レトルト時にも塗膜が白化しにくく、耐レトルト性に優れた塗膜を形成することができる。

30

【0036】

〔カルボジイミド基含有化合物〕

硬化剤として用いるカルボジイミド基含有化合物としては、例えば、分子中にカルボジイミド基を有する樹脂を用いることができ、具体的には例えば、日清紡ケミカル株式会社製「カルボジライトV-02」、「カルボジライトV-02-L2」、「カルボジライトV-04」、「カルボジライトE-01」、「カルボジライトE-02」等を挙げることができる。

40

【0037】

〔オキサゾリン基含有化合物〕

硬化剤として用いるオキサゾリン基含有化合物としては、例えばオキサゾリン誘導体を含むモノマー組成物を重合させた水溶性重合体が挙げられ、そのようなオキサゾリン誘導体としては、例えば、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン等が挙げられる。また、オキサゾリン誘導体を含むモノマー組成物に含まれるオキサゾリ

50

ン誘導体以外のモノマーとしては、オキサゾリン誘導体と共重合し、かつ、オキサゾリン基に対して不活性な化合物であればよく、特に限定されるものではない。オキサゾリン基含有重合体中において、オキサゾリン誘導体に由来する構造単位が占める割合としては、5質量%以上であることが好ましい。具体的には、株式会社日本触媒製エポクロスWS-300 [数平均分子量：約4万、官能基(オキサゾリン)当量：約130g/eq]、エポクロスWS-700 [数平均分子量：約2万、官能基(オキサゾリン)当量：約220g/eq]が挙げられる。

【0038】

硬化剤(固形分)は、ポリエステル樹脂(固形分)100質量部に対して、1~20質量部、好ましくは3~15質量部、より好ましくは4~10質量部で配合するのが望ましい。上記範囲よりも硬化剤の配合量が少ない場合には、十分な硬化性を得ることができず、一方上記範囲よりも硬化剤の配合量が多い場合には、ポリエステル樹脂のカルボキシル基量に対して、硬化剤の官能基が大過剰になった場合に、硬化剤1分子が2分子以上のポリエステル樹脂と反応することが困難になり、結果として架橋形成に不備が生じ、かえって硬化性が低下する場合がある。また長期保存の安定性に劣るおそれがある。

10

硬化剤として -ヒドロキシアシルアミド化合物を使用する場合、ポリエステル樹脂のカルボキシル基量に対する -ヒドロキシアシルアミド基由来の水酸基量(OH基/COOH基モル比)としては、0.3~3.0倍当量、好ましくは0.5~2.5倍当量、より好ましくは0.7~2.0倍当量の範囲にあることが望ましい。

【0039】

(水性塗料組成物)

本発明の水性塗料組成物は、少なくとも主剤(主成分)として上述した特定のポリエステル樹脂及び硬化剤、並びに水性媒体を含有する。尚、本発明の水性塗料組成物においては、水性塗料組成物中の塗膜を形成する固形成分(水や溶剤などの揮発する物質を除いた不揮発成分)の中で、最も含有量(質量割合)が多い成分のことを、主剤(主成分)として定義する。尚、塗膜を形成する固形成分とは、塗装後の焼付けにより、塗膜として連続層を形成する成分のことを意味し、連続層を形成しない成分、例えば無機顔料、無機粒子(フィラー)等は、これに該当しない。

20

【0040】

(水性媒体)

水性媒体としては、公知の水性塗料組成物と同様に、水、或いは水とアルコールや多価アルコール、その誘導体等の有機溶剤を混合したものを水性媒体として用いることができる。

30

有機溶剤を用いる場合には、水性塗料組成物中の水性媒体全体に対して、1~45質量%の量で含有することが好ましく、特に5~30質量%の量で含有することが好ましい。上記範囲で溶剤を含有することにより、製膜性能が向上する。

このような有機溶媒としては、両親媒性を有するものが好ましく、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、エチレングリコール、メチルエチルケトン、ブチルセロソルブ、カルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メチル3-メトキシブタノールなどが挙げられる。

40

【0041】

(塩基性化合物)

本発明の水性塗料組成物において、ポリエステル樹脂の水分散性を向上させるために、ポリエステル樹脂のカルボキシル基を中和可能な塩基性化合物が含有されていることが好ましい。塩基性化合物としては塗膜形成時の焼付で揮散する化合物、すなわち、アンモニア及び/又は沸点が250以下の有機アミン化合物などが好ましい。

50

具体的には、トリメチルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン等のアルキルアミン類、2-ジメチルアミノエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミノメチルプロパノール、ジメチルアミノメチルプロパノール等アルコールアミン類等が使用される。またエチレンジアミン、ジエチレントリアミン等多価アミンも使用できる。更に、分岐鎖アルキル基を有するアミンや複素環アミンも好適に使用される。分岐鎖アルキル基を有するアミンとしては、イソプロピルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、イソアミルアミン等の炭素数3~6、特に炭素数3~4の分岐鎖アルキルアミンが使用される。複素環アミンとしては、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン等の1個の窒素原子を含む飽和複素環アミンが使用される。

本発明においては、上記の中でもトリエチルアミン、又は2-ジメチルアミノエタノールを好適に使用することができ、その使用量は、カルボキシル基に対して0.5~1.5当量で用いるのがよい。

【0042】

(潤滑剤)

本発明の水性塗料組成物には、必要に応じ潤滑剤を含有することができる。ポリエステル樹脂100質量部に対し、潤滑剤0.1質量部~10質量部を加えることが好ましい。潤滑剤を加えることにより、缶蓋等の成形加工時の塗膜の傷付きを抑制でき、また成形加工時の塗膜の滑り性を向上させることができる。

【0043】

本発明の水性塗料組成物に加えることのできる潤滑剤としては、例えば、ポリオール化合物と脂肪酸とのエステル化物である脂肪酸エステルワックス、シリコン系ワックス、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系ワックス、ポリエチレンなどのポリオレフィンワックス、ラノリン系ワックス、モンタンワックス、マイクロクリスタリンワックス、カルナバろう、およびシリコン系化合物、などを挙げることができる。これらの潤滑剤は一種、または二種以上を混合し使用できる。

【0044】

(その他)

本発明の水性塗料組成物には、上記成分の他、従来より塗料組成物に配合されている、レベリング剤、顔料、消泡剤等を従来公知の処方に従って添加することもできる。また、本発明の目的を損なわない範囲で、ポリエステル樹脂と併せてその他の樹脂成分が含まれていても良く、例えばポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリオレフィン系樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニル-酢酸ビニル共重合樹脂、ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルエチルエーテル、ポリアクリルアミド、アクリルアミド系化合物、ポリエチレンイミン、澱粉、アラビアガム、メチルセルロース等の水分散或いは水溶性樹脂が含まれていても良い。

【0045】

本発明の水性塗料組成物においては、ポリエステル樹脂が固形分として5~55質量%の量で含有されていることが好適である。上記範囲よりも樹脂固形分が少ない場合には、適正な塗膜量を確保することができず、被覆性が劣るようになる。一方、上記範囲よりも樹脂固形分が多い場合には、塗料の安定性や作業性、塗装性が低下するおそれがある、塗膜量が過剰になり、焼き付け時にワキが発生するおそれがある。

【0046】

本発明の水性塗料組成物は、ロールコーター塗装、スプレー塗装、ディップ塗装などの公知の塗装方法によって金属板又は予め成形された金属容器に塗装し、コイルオープン等の加熱手段によって焼き付けることにより使用することができる。

本発明の水性塗料組成物の焼き付け条件は、ポリエステル樹脂、硬化剤、金属基材の種類、塗工量等によって適宜調節されるが、本発明の水性塗料組成物は、十分な硬化性を得るために、温度が150~320、好ましくは180~300で5秒~30分間、好ましくは8秒~180秒間の条件で加熱硬化させることが好ましい。

10

20

30

40

50

また形成する塗膜の膜厚は、乾燥膜厚で30 μm未満、好ましくは0.5 ~ 20 μm、より好ましくは1 μm ~ 15 μm、更に好ましくは1 μm以上10 μm未満の範囲にあることが好適である。上記範囲よりも膜厚が厚い場合は、経済性に劣ると共に、塗膜を十分に硬化させるために必要となる焼き付け時間が長くなり、生産性に劣るおそれがある。一方上記範囲よりも膜厚が薄い場合は、塗膜の被覆性が劣るおそれがある。

【0047】

(塗装金属板)

本発明の水性塗料組成物を、ロールコーター塗装、スプレー塗装、ディップ塗装などの公知の塗装方法によって金属板に塗装し、オープン等の加熱手段によって焼き付けることにより塗装金属板を得ることができる。

金属板としては、これに限定されないが、例えば、熱延伸鋼板、冷延鋼板、溶融亜鉛メッキ鋼板、電気亜鉛メッキ鋼板、合金メッキ鋼板、アルミニウム亜鉛合金メッキ鋼板、アルミニウム板、スズメッキ鋼板、ステンレス鋼板、銅板、銅メッキ鋼板、ティンフリースチール、ニッケルメッキ鋼板、極薄スズメッキ鋼板、クロム処理鋼板などが挙げられ、必要に応じてこれらに各種表面処理、例えばリン酸クロメート処理やジルコニウム系の化成処理等を行ったものが使用できる。

また、上記塗装金属板の塗膜上に更に、有機樹脂被覆層としてポリエステル樹脂フィルム等の熱可塑性樹脂フィルムをラミネートし、有機樹脂被覆塗装金属板を形成することもできる。

【0048】

(塗装金属容器)

金属容器の内面及び/又は外面に本発明の水性塗料組成物から成る塗膜を形成することで塗装金属容器を得ることができる。本発明の水性塗料組成物は特に加工性、耐食性に優れているので、金属容器の少なくとも内面に本発明の塗料組成物から成る塗膜が形成されていることが望ましい。

塗膜を形成する金属容器としては、従来公知の金属容器を全て用いることができ、これに限定されないが、側面継ぎ目を有するスリーピース缶、シームレス缶(ツーピース缶)を挙げることができる。

塗装金属容器は、前述した塗装金属板から成形することで得ることもできるが、シームレス缶のような過酷な加工により成形される金属容器の場合には、予め成形された金属容器に本発明の水性塗料組成物をスプレー塗装等の方法により施すことによって得ることが好ましい。また前述の塗装金属板上に有機樹脂被覆層を形成した有機樹脂被覆塗装金属板からシームレス缶等の金属容器に成形することもできる。

【0049】

(塗装金属蓋)

本発明の水性塗料組成物を塗装した前述の塗装金属板から、従来公知の任意の製蓋法によって成形することで塗装金属蓋を得ることができ、例えばステイ・オン・タブタイプのイージーオープン缶蓋やフルオープンタイプのイージーオープン缶蓋用として利用できる。

【実施例】

【0050】

以下実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。実施例において単に部とあるものは質量部を示す。

各種未アクリル変性ポリエステル樹脂の各測定項目は以下の方法に従った。

【0051】

(数平均分子量の測定)

ポリエステル樹脂の固形物を用いて、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によって標準ポリスチレンの検量線を用いて測定した。

(ガラス転移温度の測定)

ポリエステル樹脂の固形物を用いて、示差走査熱量計(DSC)によって20 /分の昇温速度で測定した。

10

20

30

40

50

(酸価の測定)

ポリエステル樹脂の固形物 0.2 g を 20 ml のクロロホルムに溶解し、0.1 N の KOH エタノール溶液で滴定し、樹脂酸価 (mg KOH / g) を求めた。指示薬はフェノールフタレインを用いた。ポリエステル樹脂が溶解しない場合には、溶媒にテトラヒドロフラン等の溶媒を用いた。

(モノマー組成の測定)

ポリエステル樹脂の固形物 30 mg を重クロロホルム 0.6 ml に溶解させ、¹H-NMR 測定し、ピーク強度からモノマー組成比を求めた。尚、ごく微量な成分 (全モノマー成分に対して 1 モル%未満) は除き、組成比を決定した。

【0052】

(塗装金属板の作成)

実施例、比較例、参考例の各水性塗料組成物を、リン酸クロメート系表面処理アルミニウム板 (3104 合金、板厚: 0.28 mm、表面処理皮膜中のクロム重量: 20 mg / m²) にパーコーターで、焼き付け後の塗膜厚みが所定の膜厚となるように塗装し、所定の焼付け温度及び時間で、オープン焼付けし、塗装金属板を作製した。なお塗装条件としては、表 1 ~ 3 に示す通りであり、実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 2、参考例 1 ~ 2 においては焼き付け温度 (オープン炉内温度) を 200 °C、焼付け時間を 90 秒、焼付け後の乾燥塗膜厚みを 1.5 μm とした。実施例 6 ~ 15、比較例 3 ~ 6、参考例 3 ~ 6 においては焼き付け温度 (オープン炉内温度) を 250 °C、焼付け時間を 60 秒、焼付け後の乾燥塗膜厚みを 9.0 μm とした。得られた塗装金属板は下記の評価方法に基づいて各種評価を行った。

【0053】

(硬化性)

塗装金属板の硬化性は MEK 抽出率で評価した。塗装金属板から 5 cm × 5 cm サイズの試験片を切り出し、サンプルの質量測定後 (W1)、200 ml の MEK (メチルエチルケトン) を使い、80 °C 還流下で 1 時間の抽出を行った。抽出後の塗装板を 130 °C × 1 時間の条件で乾燥し、抽出後のサンプルの質量 (W2) を測定した。さらに塗膜を濃硫酸による分解法で剥離し、サンプルの質量 (W3) を測定した。塗装板の MEK 抽出率は下記式 (3) で求められる。

$$\text{MEK 抽出率} \% = 100 \times (W1 - W2) / (W1 - W3) \cdots (3)$$

【0054】

表 1 (実施例 1 ~ 5、比較例 1 ~ 2、参考例 1 ~ 2) の評価基準は次の通りである。

- : 15% 未満
- : 15% 以上 25% 未満
- : 25% 以上 40% 未満
- ×: 40% 以上

表 2 (実施例 6 ~ 10、比較例 3 ~ 6、参考例 3) の評価基準は次の通りである。

- : 10% 未満
- : 10% 以上 15% 未満
- : 15% 以上 20% 未満
- ×: 20% 以上

表 3 (実施例 11 ~ 15、参考例 4 ~ 6) の評価基準は次の通りである。

- A: 10% 未満
- B: 10% 以上 20% 未満
- C: 20% 以上

【0055】

(加工性)

塗装金属板を、アルミニウム板の圧延方向が長辺となるように 3.5 × 3 cm の大きさに切り出し、この試験片の塗装面が外になるように短辺に平行に折り曲げた。折り曲げ部の内側に、スペーサーとして板厚 0.28 mm のアルミニウム板を所定枚数 (実施例 1 ~

10

20

30

40

50

10及び比較例1～6、参考例1～3ではアルミニウム板2枚、実施例11～15及び参考例4～6ではアルミニウム板1枚)挟み、25の雰囲気下でハゼ折タイプデュポン衝撃試験器を用い衝撃屈曲させ、折り曲げ加工を行った。衝撃屈曲させる接触面が平らな鉄の錘の重さは3kgで、これを高さは40cmから落下させ、この折り曲げられた先端部分の2cm幅の電流値(mA)を1%塩化ナトリウム水溶液に浸漬したスポンジに接触させ、電圧6.3Vをかけ4秒後に測定した。

【0056】

表1(実施例1～5、比較例1～2、参考例1～2)の評価基準は次の通りである。

- : 5mA未満
- : 5mA以上10mA未満
- : 10mA以上30mA未満
- x: 30mA以上

10

表2(実施例6～10、比較例3～6、参考例3)の評価基準は次の通りである。

- : 1mA未満
- : 1mA以上3mA未満
- : 3mA以上10mA未満
- x: 10mA以上

表3(実施例11～15、参考例4～6)の評価基準は次の通りである。

- A: 1mA未満
- B: 1mA以上3mA未満
- C: 3mA以上

20

【0057】

(耐食性)

塗装金属板から5cm×5cmサイズの試験片を切り出した後、試験片を、缶内容物擬似液であるモデル液に浸漬し、腐食の程度を下記基準により目視で評価した。浸漬条件は、50で14日間とした。試験に用いたモデル液は、食塩を0.2%とし、これにクエン酸を加えてpHが2.5となるよう調製したものをを用いた。結果を表1に示す。評価基準は以下の通りである。

- : 腐食なし
- : 一部分に腐食あり
- x: 大部分に腐食あり

30

【0058】

[水性塗料組成物の調製]

(実施例1)

ポリエステル樹脂としてポリエステル樹脂a(未アクリル変性ポリエステル樹脂、酸価: 36mg KOH/g、Tg: 80、Mn=5,000、モノマー組成: テレフタル酸成分/エチレングリコール成分/プロピレングリコール成分=50/14/36mol%)、硬化剤として用いる-ヒドロキシアルキルアミド化合物として、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)アジボアミド(EMS-GRIETECH社製PrimidQM1260;表中「-ヒドロキシアルキルアミドA」と表記)を用いた。ポリエステル樹脂aの水分散液(固形分濃度: 30質量%)を333部(固形分100部)、予めイオン交換水を用いて調製しておいた-ヒドロキシアルキルアミド化合物の水溶液(固形分濃度: 10質量%)を50部(固形分5部)、2-プロパノール150部、イオン交換水517部をガラス容器内に入れて10分間攪拌し、固形分濃度10質量%、固形分配合比がポリエステル樹脂/硬化剤=100/5(質量比)の水性塗料組成物を得た。

40

【0059】

(実施例2～5、比較例1～2)

表1に示すように各種ポリエステル樹脂(すべて未アクリル変性ポリエステル樹脂)に変更、或いは、固形分配合比となるように変更した以外は、実施例1と同様に水性塗料組

50

成物を調製した。ポリエステル樹脂としては、上述のもの以外に、ポリエステル樹脂 b (未アクリル変性、酸価：31 mg KOH / g、Tg：40、Mn = 5,000)、ポリエステル樹脂 c (未アクリル変性、酸価：17 mg KOH / g、Tg：40、Mn = 8,500、モノマー組成：テレフタル酸成分 / イソフタル酸成分 / アジピン酸 / エチレングリコール成分 / ネオペンチルグリコール成分 = 28 / 15 / 7 / 25 / 25 mol%)、ポリエステル樹脂 d (未アクリル変性、酸価：75 mg KOH / g、Tg：80、Mn = 3,000) を用いた。なお、実施例 5 において、 β -ヒドロキシアルキルアミド化合物として N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)アジポアミド (EMS-GRI L T E C H 社製 Primid XL552; 表中「 β -ヒドロキシアルキルアミド B」と表記) を用いた。

10

【0060】

(参考例 1)

ポリエステル樹脂として、アクリル樹脂で変性したアクリル変性ポリエステル樹脂であるポリエステル樹脂 e (Tg：50、酸価：30 mg KOH / g、アクリル成分の含有率：40 質量%) を用いた以外は、実施例 1 と同様に水性塗料組成物を調製した。

【0061】

(参考例 2)

ポリエステル樹脂として、ポリエステル樹脂 a、硬化剤としてレゾール型フェノール樹脂を用いた。レゾール型フェノール樹脂としては、メチロール基をブチルエーテル化したメタクレゾール系フェノール樹脂 (エーテル化されたメチロール基の割合：90 モル%、Mn = 1,600) を用いた。ポリエステル樹脂 a の水分散液 333 部 (固形分 100 部)、上記レゾール型フェノール樹脂の n-ブタノール溶液 30 部 (固形分 15 部)、ドデシルベンゼンスルホン酸 1 部 (硬化触媒)、トリエチルアミン 0.3 部、2-プロパノール 200 部、イオン交換水 635 部を用いて水性塗料組成物 (固形分濃度：約 10 質量%、固形分配合比：ポリエステル樹脂 / 硬化剤 = 100 / 15) を調製した。なお、ドデシルベンゼンスルホン酸としては、東京化成工業株式会社製「ドデシルベンゼンスルホン酸 (ソフト型) (混合物)」を用いた。

20

【0062】

(実施例 6)

ポリエステル樹脂としてポリエステル樹脂 a、硬化剤の β -ヒドロキシアルキルアミド化合物として、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)アジポアミド [EMS-GRI L T E C H 社製 Primid QM1260; 表中「 β -ヒドロキシアルキルアミド A」と表記] を用いた。ポリエステル樹脂 a の水分散液 (樹脂固形分濃度：30 質量%、2-プロパノール濃度：18 wt%) を 333 部 (固形分 100 部)、予めイオン交換水を用いて調整しておいた β -ヒドロキシアルキルアミド化合物の水溶液 (固形分濃度：30 質量%) を 16.7 部 (固形分 5 部) をガラス容器内に入れて 10 分間攪拌し、固形分濃度 30 質量%、固形分配合比がポリエステル樹脂 / 硬化剤 = 100 / 5 (質量比) の水性塗料組成物を得た。

30

【0063】

(実施例 7 ~ 10、比較例 3 ~ 6)

表 2 に示すように各種ポリエステル樹脂 (すべて未アクリル変性) に変更、或いは、固形分配合比となるように変更した以外は、実施例 6 と同様に水性塗料組成物を調製した。

40

尚、ポリエステル樹脂として、実施例 9 においては、ポリエステル樹脂 f (未アクリル変性、酸価：50 mg KOH / g、Tg：46、Mn = 3,000、モノマー組成：テレフタル酸成分 / イソフタル酸成分 / セバシン酸成分 / トリメリット酸成分 / エチレングリコール成分 / ネオペンチルグリコール成分 / 1,4-ブタンジオール成分 = 36 / 9 / 4 / 1 / 9 / 25 / 16 mol%)、実施例 10 においては、ポリエステル樹脂 g (未アクリル変性、酸価：60 mg KOH / g、Tg：70、Mn = 3,000) を用いた。

【0064】

(参考例 3)

50

ポリエステル樹脂として、アクリル樹脂で変性したアクリル変性ポリエステル樹脂であるポリエステル樹脂 e を用いた以外は、実施例 6 と同様に水性塗料組成物を調製した。

【 0 0 6 5 】

(実施例 1 1)

ポリエステル樹脂 (A) としてポリエステル樹脂 (A) - a (未アクリル変性、酸価：50 mg KOH / g、Tg：46、Mn = 3,000、モノマー組成：テレフタル酸成分 / イソフタル酸成分 / セバシン酸成分 / トリメリット酸成分 / エチレングリコール成分 / ネオペンチルグリコール成分 / 1,4-ブタンジオール成分 / = 36 / 9 / 4 / 1 / 9 / 25 / 16 mol %)、ポリエステル樹脂 (B) としてポリエステル樹脂 (B) - a (未アクリル変性、酸価：23 mg KOH / g、Tg：80、Mn = 8,000、モノマー組成：テレフタル酸成分 / エチレングリコール成分 / プロピレングリコール成分 = 50 / 10 / 40 mol %)、硬化剤の - ヒドロキシアルキルアミド化合物として、N, N', N' - テトラキス (2 - ヒドロキシプロピル) アジポアミド [EMS - GRI L T E C H 社製 Primid QM1260 ; 表中「 - ヒドロキシアルキルアミド A 」と表記] を用いた。ポリエステル樹脂 (A) の水分散液とポリエステル樹脂 (B) の水分散液を固形分質量比で 50 : 50 となるように混合した混合ポリエステル樹脂 (A v m i x : 36.5 mg KOH / g、Tg m i x : 62.1) の水分散液 (固形分濃度：30 質量 %、2 - プロパノール濃度：18 質量 %) を 333 部 (固形分 100 部)、予めイオン交換水を用いて調整しておいた - ヒドロキシアルキルアミド化合物の水溶液 (固形分濃度：30 質量 %) を 24 部 (固形分 8 部) をガラス容器内に入れて 10 分間攪拌し、固形分濃度 30 質量 %、固形分配合比がポリエステル樹脂 / 硬化剤 = 100 / 8 (質量比) の水性塗料組成物を得た。

10

20

【 0 0 6 6 】

(実施例 1 2 ~ 1 5、参考例 4 ~ 6)

表 3 に示すようにポリエステル樹脂の種類、固形分配合比を変えた以外は、実施例 1 1 と同様にして水性塗料組成物を調製した。なお、上述のポリエステル樹脂以外では、ポリエステル樹脂 (A) として、ポリエステル樹脂 (A) - b (未アクリル変性、酸価：36 mg KOH / g、Tg：80、Mn = 5,000、モノマー組成：テレフタル酸成分 / エチレングリコール成分 / プロピレングリコール成分 = 50 / 14 / 36 mol %)、ポリエステル樹脂 (B) として、ポリエステル樹脂 (B) - b (未アクリル変性、酸価：17 mg KOH / g、Tg：40、Mn = 8,500、モノマー組成：テレフタル酸成分 / イソフタル酸成分 / アジピン酸 / エチレングリコール成分 / ネオペンチルグリコール成分 = 28 / 15 / 7 / 25 / 25 mol %)、ポリエステル樹脂 (B) - c (未アクリル変性、酸価：5 mg KOH / g、Tg：52、Mn = 17,000、モノマー組成：テレフタル酸成分 / イソフタル酸成分 / アジピン酸成分 / エチレングリコール成分 / ネオペンチルグリコール成分 = 23 / 23 / 4 / 24 / 26 mol %)、ポリエステル樹脂 (B) - d (未アクリル変性、酸価：11 mg KOH / g、Tg：- 25、Mn = 17,000、モノマー組成：テレフタル酸成分 / イソフタル酸成分 / セバシン酸成分 / 1,4-ブタンジオール成分 = 14 / 17 / 19 / 50 mol %) を用いた。

30

【 0 0 6 7 】

表 1、2、3 に、各水性塗料組成物の組成 (ポリエステル樹脂の種類、硬化剤の種類、固形分配合比) と塗装条件、及び評価結果を示す。

40

【 0 0 6 8 】

50

【 表 3 】

	Tg (°C)	酸価 (mgKOH/g)	Mn	実施例						参考例		
				11	12	13	14	15	4	5	6	
ポリエステル樹脂 (A)	(A)-a	50	3,000	50	50	60			100	100		
	(A)-b	80	5,000				60	80				
	(B)-a	80	8,000	50			40					
	(B)-b	40	17		50							100
ポリエステル樹脂 (B)	(B)-c	52	17,000			40						
	(B)-d	-25	17,000					20				
	酸価差			27	33	45	13	25		-	-	-
	Av _{mix} (mgKOH/g)			36.5	33.5	32	30.8	31		-	-	-
T _{g,mix} (°C)			62.1	43	48.4	80	52.4		-	-	-	
硬化剤	β-ヒドロキシアルキルアミドA			8	8	8	5	5	8	13	8	
塗装条件	焼付け温度(°C)			250	250	250	250	250	250	250	250	250
	焼付け時間(秒)			60	60	60	60	60	60	60	60	60
	膜厚(μm)			9	9	9	9	9	9	9	9	9
評価	硬化性			A	A	B	A	A	A	A	A	C
	加工性			A	B	A	A	A	C	C	C	B

水性塗料組成物配合組成

塗装条件

評価

【産業上の利用可能性】

【0071】

本発明の水性塗料組成物は、優れた加工性を有すると共に、良好な硬化性及び耐食性をも有する塗膜を形成可能であることから、金属缶や缶蓋等の内面塗料又は外面塗料として好適に使用できる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製罐グループホールディングス株式会社総合研究所内

(72)発明者 張 楠

神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製罐グループホールディングス株式会社総合研究所内

(72)発明者 山本 宏美

神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町 2 2 番地 4 東洋製罐グループホールディングス株式会社総合研究所内

審査官 本多 仁

(56)参考文献

特開 2 0 0 3 - 0 2 6 9 9 2 (J P , A)

特開昭 5 1 - 0 1 7 9 7 0 (J P , A)

特開 2 0 0 0 - 2 5 6 5 8 1 (J P , A)

特表 2 0 1 4 - 5 1 4 3 7 0 (J P , A)

国際公開第 2 0 0 7 / 1 2 6 1 0 7 (W O , A 1)

特開 2 0 1 3 - 2 4 9 3 7 6 (J P , A)

特開 2 0 0 8 - 0 0 7 6 2 7 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 6 / 0 5 6 5 1 0 (W O , A 1)

特開 2 0 1 4 - 0 0 5 3 9 9 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

C 0 9 D

B 6 5 D 2 5 / 1 4