



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I887347 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：110104007

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 02 月 03 日

(51)Int. Cl. : C09D5/00 (2006.01)

C09D167/00 (2006.01)

(30)優先權：2020/02/03 日本

JP2020-016558

2020/02/03 日本

JP2020-016563

(71)申請人：日商東洋製罐集團控股股份有限公司 (日本) TOYO SEIKAN GROUP HOLDINGS, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：櫻木新 SAKURAGI, ARATA (JP)；柏倉拓也 KASHIWAKURA, TAKUYA (JP)；

張楠 CHOU, NAN (CN)；山本宏美 YAMAMOTO, HIROMI (JP)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 201900788A

JP 2017-226726A

審查人員：吳志明

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：3 共 46 頁

(54)名稱

塗料組成物、塗裝金屬板、以及深沖拉拔罐及其製造方法

(57)摘要

提供一種可製造兼具製罐加工性、基材密合性及抗氣味吸附性之塗裝金屬板及深沖拉拔罐的塗料組成物。

一種塗料組成物，其特徵在於：含有作為主劑樹脂之聚酯樹脂摻合物與硬化劑（C），該聚酯樹脂摻合物含有玻璃轉移溫度高於 40°C 且酸值未達 10mgKOH/g 之聚酯樹脂（A）與玻璃轉移溫度高於 40°C 且酸值在 10mgKOH/g 以上但未達 50mgKOH/g 之聚酯樹脂（B）。或為一種塗料組成物，其特徵在於：含有作為主劑樹脂之玻璃轉移溫度為 60°C 以上的聚酯樹脂、作為硬化劑之可溶酚醛樹脂（resol）型酚樹脂及／或胺基樹脂及作為硬化觸媒之有機磺酸系酸觸媒及／或磷酸系酸觸媒，相對於前述主劑樹脂 100 質量份之硬化觸媒含量未達 0.2 質量份。

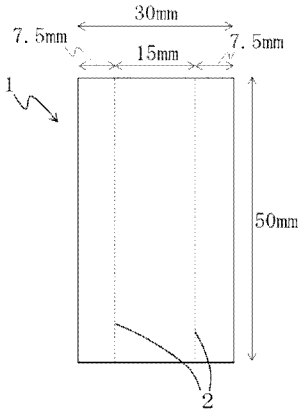
無

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 1:試驗片
- 2:切痕
- 3:切痕
- 4:試驗片上部
- 5:試驗片下部

(a) 評價面



(b) 背面

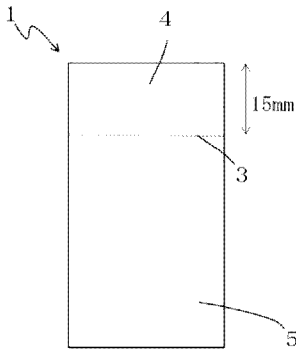


圖1



I887347

【發明摘要】

【中文發明名稱】 塗料組成物、塗裝金屬板、以及深沖拉拔罐及其製造方法

【英文發明名稱】 無

【中文】

提供一種可製造兼具製罐加工性、基材密合性及抗氣味吸附性之塗裝金屬板及深沖拉拔罐的塗料組成物。

一種塗料組成物，其特徵在於：含有作為主劑樹脂之聚酯樹脂摻合物與硬化劑（C），該聚酯樹脂摻合物含有玻璃轉移溫度高於40°C且酸值未達10mgKOH/g之聚酯樹脂（A）與玻璃轉移溫度高於40°C且酸值在10mgKOH/g以上但未達50mgKOH/g之聚酯樹脂（B）。或為一種塗料組成物，其特徵在於：含有作為主劑樹脂之玻璃轉移溫度為60°C以上的聚酯樹脂、作為硬化劑之可溶酚醛樹脂（resol）型酚樹脂及／或胺基樹脂及作為硬化觸媒之有機磺酸系酸觸媒及／或磷酸系酸觸媒，相對於前述主劑樹脂100質量份之硬化觸媒含量未達0.2質量份。

【英文】

無

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1:試驗片

2:切痕

3:切痕

4:試驗片上部

5:試驗片下部

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 塗料組成物、塗裝金屬板、以及深沖拉拔罐及其製造方法

【英文發明名稱】 無

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種塗料組成物及塗布有該塗料組成物之塗裝金屬板。並且關於一種使用有該塗裝金屬板之深沖拉拔罐及其製造方法。

【先前技術】

【0002】 作為製造被廣泛使用於飲料罐等之無縫罐的加工方法，已知有深沖拉拔加工。此深沖拉拔加工為下述加工方法，而以該方法所得到之無縫罐被稱為深沖拉拔罐，該方法係將鋁板或鋼板等金屬板衝壓成圓形，然後施加拉延加工，而成形為由無側面接縫之罐身部與無縫地一體連接於該罐身部之底部構成的圓筒狀杯，接著施加引縮加工（ironing），將容器罐身部薄壁化。

【0003】 作為該深沖拉拔罐之製造方法，例如已知有使用預先被覆有聚對酞酸乙二酯等熱塑性樹脂膜之疊層金屬板作為金屬板的方法。若根據此方法，則當實施深沖拉拔加工時，由於熱塑性樹脂膜具有潤滑功能，故可於不使用液態冷卻劑（水系潤滑劑）之乾燥條件下進行深沖拉拔加工，相較於以往使用液態冷卻劑來進行深沖拉拔加工之情形，具有有助於降低環境負擔之優點。另一方面，此方法所使用之疊層金屬板中的熱塑性樹脂膜，由於為了方便成膜而為一定以上之膜厚，因此有時會於經濟面上成為問題。

【0004】 對於上述方法，提出有藉由對塗裝金屬板進行深沖拉拔加工，來製造深沖拉拔罐之方法（專利文獻1）。若根據該方法，則當對經藉由塗裝而形成

膜（塗膜）之金屬板實施深沖拉拔加工時，由於塗膜具有潤滑功能，故可於乾燥條件下實現深沖拉拔加工。並且藉由使塗膜為薄膜，於經濟面上亦優異。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1]日本專利第3872998號公報

[專利文獻2]日本專利第4091266號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0006】 然而，於上述使用塗裝金屬板之深沖拉拔罐的製造方法中，從塗膜之製罐加工性、基材密合性、內容物之抗氣味吸附性等觀點而言，尚未提出充分滿足性能者。

【0007】 亦即對於深沖拉拔加工，要求在製罐加工中不會產生塗膜缺陷（製罐加工性），且塗膜不會從基材剝離（基材密合性）。

再者，當將內容物填充於藉由如上述之深沖拉拔加工所製造的容器時，內容物所含之萜烯（limonene）等氣味成分（香味成分）吸附於塗膜的情形，由於內容物之味道會改變，故要求罐內表面側之塗膜不會進行該吸附（抗氣味吸附性）。

【0008】 本發明人等為了解決上述課題，而潛心進行了研究。其結果發現，於含有聚酯樹脂與硬化劑、硬化觸媒之塗料組成物中，（1）將酸值不同之聚酯樹脂混合使用，且使各樹脂之玻璃轉移溫度為規定溫度以上，或（2）使用玻璃轉移溫度為規定溫度以上之聚酯樹脂，且將用以促進聚酯樹脂與硬化劑之交聯反應所摻合的硬化觸媒量設為未達規定量，藉此能以高水準兼顧上述課題，而思及本發明。

[解決問題之技術手段]

【0009】 為了達成上述目的，本發明之一實施形態中的塗料組成物其特徵在於：(1) 含有作為主劑樹脂之聚酯樹脂摻合物與硬化劑 (C)，該聚酯樹脂摻合物含有玻璃轉移溫度高於40℃且酸值未達10mgKOH/g之聚酯樹脂 (A) 與玻璃轉移溫度高於40℃且酸值在10mgKOH/g以上但未達50mgKOH/g之聚酯樹脂 (B)。

又，於上述 (1) 中，(2) 較佳為前述聚酯樹脂摻合物之平均酸值超過2.0mgKOH/g但未達16.0mgKOH/g。

並且於上述 (1) 或 (2) 中，(3) 較佳為前述聚酯樹脂摻合物之玻璃轉移溫度為50～120℃。

並且於上述 (1) ～ (3) 之任一項中，(4) 較佳為前述聚酯樹脂摻合物之前述聚酯樹脂 (A) / 聚酯樹脂 (B) 的摻合比例以固形物成分質量比計，為30/70～99/1。

於上述 (1) ～ (4) 之任一項中，(5) 較佳為前述硬化劑 (C) 為可溶酚醛樹脂 (resol) 型酚樹脂。

於上述 (1) ～ (5) 之任一項中，(6) 較佳為相對於主劑樹脂 (聚酯樹脂摻合物) 100質量份，硬化劑 (C) 之含量為5.5質量份以上。

於上述 (1) ～ (6) 之任一項中，(7) 較佳為前述聚酯樹脂 (A) 之數量平均分子量為13,000以上，且前述聚酯樹脂 (B) 之數量平均分子量未達13,000。

為了達成上述目的，本發明之其他實施形態中的塗料組成物其特徵在於：(8) 含有作為主劑樹脂之玻璃轉移溫度為60℃以上的聚酯樹脂、作為硬化劑之可溶酚醛樹脂型酚樹脂及/或胺基樹脂及作為硬化觸媒之有機磺酸系酸觸媒及/或磷酸系酸觸媒，相對於前述主劑樹脂100質量份之硬化觸媒含量未達0.2質量份。

於上述（8）中，（9）較佳為相對於前述主劑樹脂100質量份之硬化觸媒含量在0.1質量份以下。

於上述（8）或（9）中，（10）較佳為前述主劑樹脂之酸值未達20mgKOH／g。

於上述（8）～（10）之任一項中，（11）較佳為相對於前述主劑樹脂100質量份之前述硬化劑含量為4～30質量份。

於上述（1）～（11）之任一項中，（12）較佳為前述塗料組成物為溶劑型塗料組成物。

又，為了達成上述目的，本發明之一實施形態中之塗裝金屬板其特徵在於：（13）於金屬板之至少單面，具有由上述（1）～（12）中任一項記載之塗料組成物形成而成的塗膜。

又，為了達成上述目的，本發明之其他實施形態中的深沖拉拔罐用塗裝金屬板其特徵在於：（14）係由上述（1）～（12）中任一項記載之塗料組成物形成的塗膜形成於金屬板之至少單面的金屬表面上而成。

於上述（14）中，（15）較佳為前述塗膜之180°剝離強度在1N／15mm以上。

本實施形態之深沖拉拔罐，（16）係由上述（13）記載之塗裝金屬板形成者。

又，本實施形態之深沖拉拔罐，（17）係由上述（14）或（15）記載之塗裝金屬板形成者。

於上述（16）或（17）中，（18）較佳為內表面及／或外表面之罐身側壁中央部之前述塗膜厚度為罐底部之前述塗膜厚度的20～75%之厚度。

本實施形態之深沖拉拔罐之製造方法其特徵在於：（19）以25～80%之拉拔率，對上述（13）或（14）或（15）記載之深沖拉拔罐用塗裝金屬板進行深沖拉拔加工來製造。

[發明之效果]

【0010】 根據本發明之塗料組成物，可提供一種兼具製罐加工性、基材密合性、抗氣味吸附性全部之深沖拉拔罐用塗裝金屬板。

【圖式簡單說明】

【0011】

[圖1]用以測定180°剝離強度之說明圖。

[圖2]用以測定180°剝離強度之說明圖。

[圖3]用以測定180°剝離強度之說明圖。

【實施方式】

【0012】 <塗料組成物>

以下，使用實施形態說明本發明之塗料組成物，但本發明並不限定於以下之實施形態。

【0013】 [第1實施形態]

本實施形態之塗料組成物其特徵在於：含有主劑樹脂與硬化劑。具體而言，係以聚酯樹脂作為主劑樹脂，藉由硬化劑將前述主劑樹脂交聯，藉此形成具有耐熱性之塗膜。

【0014】 <主劑樹脂>

於本實施形態中，主劑樹脂為含有玻璃轉移溫度高於40℃且酸值未達10mgKOH/g之聚酯樹脂（A）與玻璃轉移溫度高於40℃且酸值在10mgKOH/g以上但未達50mgKOH/g之聚酯樹脂（B）的聚酯樹脂摻合物。此係由於以下之原因。

【0015】 首先，本發明的課題之中，為了兼顧製罐加工性及基材密合性，需要使聚酯樹脂之酸值（羧基量）為規定值。亦即，當樹脂之酸值高的情形時，

由於交聯密度增加，故製罐加工性會降低。另一方面，當樹脂之酸值低的情形時，製罐加工性雖會獲得提升，但基材（例如鋁）表面與樹脂中的羧基之間的酸鹼相互作用卻會降低，故塗膜與基材之密合性會降低。

【0016】 本發明人等為了形成兼具製罐加工性與基材密合性之平衡的塗膜而經嘗試錯誤之結果，如上述將酸值不同之聚酯樹脂加以摻合而製成主劑樹脂。亦即，推測將酸值相對較低之聚酯樹脂（A）與酸值相對較高之聚酯樹脂（B）加以摻合製成主劑樹脂，藉此所形成之塗膜可兼具來自聚酯樹脂（A）之製罐加工性優異的特性與來自聚酯樹脂（B）之基材密合性優異的特性，其結果，可兼顧由單獨之主劑樹脂構成的塗膜難以實現之製罐加工性與基材密合性。

【0017】 為了效率佳地達成上述作用效果，宜使用酸值未達 10mgKOH/g （較佳位於 $0.5\sim 6\text{mgKOH/g}$ ，更佳位於 $1\sim 4\text{mgKOH/g}$ 之範圍）的聚酯樹脂作為聚酯樹脂（A），及使用酸值在 10mgKOH/g 以上但未達 50mgKOH/g （較佳位於 $11\text{mgKOH/g}\sim 40\text{mgKOH/g}$ ，更佳位於 $12\text{mgKOH/g}\sim 25\text{mgKOH/g}$ 之範圍）的聚酯樹脂作為聚酯樹脂（B）。

【0018】 接著關於本發明的課題之中的抗氣味吸附性，經本發明人等反覆實驗之結果，發現樹脂之玻璃轉移溫度與抗氣味吸附性具有關連性。亦即發現當作為主劑樹脂使用之聚酯樹脂（A）及聚酯樹脂（B）的玻璃轉移溫度在規定溫度以上之情形時，可減低內容物所含之香味成分的吸附率。

【0019】 另，關於玻璃轉移溫度與抗氣味吸附性具有關連性之原因，推定如下。亦即，認為當使用玻璃轉移溫度低於規定溫度之聚酯樹脂作為聚酯樹脂（A）及／或聚酯樹脂（B）的情形時，由於樹脂之運動性會變高，故氣味成分容易擴散至塗膜內部，其結果，吸附於塗膜之氣味成分變多。

【0020】 因此，本發明人等認為藉由控制玻璃轉移溫度，可提升抗氣味吸附性，而決定控制本實施形態之聚酯樹脂的玻璃轉移溫度。

【0021】 綜上，於本實施形態中，為了以高度水準兼顧製罐加工性、基材密合性及抗氣味吸附性，而以下述事項作為特徵：為一種聚酯樹脂摻合物，該聚酯樹脂摻合物含有玻璃轉移溫度高於40℃且酸值未達10mgKOH/g之聚酯樹脂（A）與玻璃轉移溫度高於40℃且酸值在10mgKOH/g以上但未達50mgKOH/g之聚酯樹脂（B）。

【0022】 作為本實施形態之主劑樹脂即摻合物，將各聚酯樹脂之酸值與質量分率相乘所得到之值的總和即平均酸值（ AV_{mix} ）之範圍，較佳超過2.0mgKOH/g但未達16.0mgKOH/g，較佳為2.0～12.0mgKOH/g，更佳為2.5～8.0mgKOH/g。當摻合物之平均酸值為2.0mgKOH/g以下的情形時，由於有可能無法確保製造深沖拉拔罐時之塗膜的基材密合性，故不佳。另一方面，當摻合物之平均酸值為16.0mgKOH/g以上的情形時，由於有可能塗膜之製罐加工性會不足，故不佳。

【0023】 作為本實施形態之主劑樹脂即聚酯樹脂之摻合物的玻璃轉移溫度（ Tg_{mix} ），宜為50℃以上，較佳為60℃以上，更佳為60～120℃，再更佳為65～100℃，尤佳為65～90℃之範圍。當摻合物之玻璃轉移溫度低於上述範圍的情形時，由於內容物所含之萜烯等氣味成分（香味成分）容易吸附於製造深沖拉拔罐後之塗膜，故不佳。另一方面，當摻合物之玻璃轉移溫度超過120℃的情形時，由於製罐加工性不足，製罐時會產生塗膜缺陷，故不佳。

【0024】 前述聚酯樹脂（A）及聚酯樹脂（B）之各玻璃轉移溫度，只要如上述般皆超過40℃，則玻璃轉移溫度可不同，亦可相同。

另，摻合物之玻璃轉移溫度可藉由下述式（1）算出。

$$1/Tg_{mix} = (W1/Tg1) + (W2/Tg2) + \dots + (Wm/Tgm) \cdot \cdot \cdot (1)$$

$$W1 + W2 + \dots + Wm = 1$$

式中， Tg_{mix} 表示聚酯樹脂摻合物之玻璃轉移溫度（K）， $Tg1$ 、 $Tg2$ 、...、 Tgm

表示所使用之各聚酯樹脂（聚酯樹脂1、聚酯樹脂2、... 聚酯樹脂m）單質的玻璃轉移溫度（K）。又，W1、W2、...、Wm表示各聚酯樹脂（聚酯樹脂1、聚酯樹脂2、... 聚酯樹脂m）之質量分率。

【0025】 作為玻璃轉移溫度之測定方法，可應用公知方法，例如可使用示差掃描熱量分析儀（DSC），以10°C／分之升溫速度進行。

【0026】 作為本實施形態之主劑樹脂即聚酯樹脂之摻合物中的前述聚酯樹脂（A）／聚酯樹脂（B）之摻合比例，以固形物成分質量比計，宜為30／70～99／1，較佳為40／60～98／2，更佳為50／50～98／2，再更佳為70／30～97／3，尤佳為80／20～95／5之範圍。

【0027】 於本實施形態中，作為玻璃轉移溫度高於40°C且酸值未達10mgKOH／g之聚酯樹脂（A）及玻璃轉移溫度高於40°C且酸值在10mgKOH／g以上但未達50mgKOH／g之聚酯樹脂（B），可選自一般塗料組成物所使用之公知聚酯樹脂。

【0028】 作為構成聚酯樹脂（A）及聚酯樹脂（B）之多元羧酸成分，若作為形成聚酯樹脂之單體成分為通常被用於聚酯樹脂之聚合的單體，則並無特別限定。例如可列舉對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸（orthophthalic acid）、萘二羧酸等芳香族二羧酸；丁二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、二體酸等脂肪族二羧酸；順丁烯二酸（酐）、反丁烯二酸、萜烯－順丁烯二酸加成物等不飽和二羧酸；1,4－環己烷二羧酸、四氫酞酸、六氫間苯二甲酸、1,2－環己烯二羧酸等脂環族二羧酸；1,2,4－苯三甲酸（trimellitic acid）（酐）、焦蜜石酸（酐）、甲環己烯三羧酸等三元以上之多元羧酸等，可從此等之中選擇1種或2種以上使用。上述多元羧酸成分之中，可適用對苯二甲酸、間苯二甲酸、己二酸、癸二酸、1,4－環己烷二羧酸作為構成聚酯樹脂之成分。

【0029】 於本實施形態中，從抗氣味吸附性、耐蝕性或耐蒸煮性（retort

resistance) 等觀點而言，較佳為對苯二甲酸或間苯二甲酸、萘二羧酸等芳香族二羧酸佔構成聚酯樹脂 (A) 及／或聚酯樹脂 (B) 之多元羧酸成分的比例在80莫耳%以上，更佳為80~100莫耳%，再更佳為90~100%。又，亦可以上述芳香族二羧酸之剩餘比例亦即20莫耳%以下之量，含有己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸等碳數大於6之直鏈脂肪族二羧酸，但碳數大於6之直鏈脂肪族二羧酸具有與萘烯等疏水性氣味成分具高親和力，容易吸附的傾向。因此，當使用含有大量碳數大於6之直鏈脂肪族二羧酸（作為構成聚酯樹脂之多元羧酸成分）的聚酯樹脂形成塗膜之情形時，塗膜之氣味吸附性會變差。因此，碳數大於6之直鏈脂肪族二羧酸佔構成聚酯樹脂 (A) 及／或聚酯樹脂 (B) 之多元羧酸成分的比例宜未達20莫耳%，較佳未達10莫耳%，更佳未達7莫耳%，再更佳未達5莫耳%。於聚酯樹脂之摻合物中，碳數大於6之直鏈脂肪族二羧酸佔構成聚酯樹脂之摻合物的全部多元羧酸成分全體之比例宜未達20莫耳%，較佳未達10莫耳%，更佳未達7莫耳%，再更佳未達5莫耳%。

【0030】 作為構成聚酯樹脂 (A) 及聚酯樹脂 (B) 之多元醇成分，並無特別限定，可從乙二醇、丙二醇（1,2-丙二醇）、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、1-甲基-1,8-辛二醇、3-甲基-1,6-己二醇、4-甲基-1,7-庚二醇、4-甲基-1,8-辛二醇、4-丙基-1,8-辛二醇、1,9-壬二醇等脂肪族二醇；二伸乙甘醇、三伸甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚伸丁二醇等醚二醇類；1,4-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、1,2-環己烷二甲醇、三環癸烷二醇（tricyclodecane glycol）類、氫化雙酚類等脂環族多元醇；三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、新戊四醇等三元以上之多元醇等使用1種或組合2種以上使用。於本實施形態中，上述多元醇成分之中，可適用乙二醇、丙二醇、新戊二醇、二伸

乙二醇、1,4-丁二醇、1,4-環己烷二甲醇、2-甲基-1,3-丙二醇作為構成聚酯樹脂之成分。

【0031】 又，於本實施形態中，從抗氣味吸附性之觀點而言，選自乙二醇、丙二醇、新戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-環己烷二甲醇中之至少1種佔構成聚酯樹脂（A）及／或（B）的多元醇成分之比例宜為70莫耳%以上，較佳為80莫耳%以上，更佳為90莫耳%以上。

【0032】 於本實施形態之主劑樹脂中，前述聚酯樹脂（A）之數量平均分子量為13,000以上，且從製罐加工性之觀點而言，較佳為前述聚酯樹脂（B）之數量平均分子量未達13,000。

【0033】 又，作為聚酯樹脂，從製罐加工性或抗凹陷性、塗料化之觀點而言，較佳為非晶性聚酯樹脂。此處所謂非晶性，意指於藉由示差掃描型熱量分析儀之測定中，不顯示出明確之結晶成分的熔點。當為非晶性聚酯樹脂之情形時，相較於結晶性聚酯樹脂，對溶劑之溶解性較為優異，塗料化較容易，且可形成製罐加工性或抗凹陷性優異之塗膜。

【0034】 關於聚酯樹脂之羥值，雖並不在此限，但較佳為20mgKOH/g以下，更佳為10mgKOH/g以下。

【0035】 <硬化劑>

接著，說明使用於本實施形態之塗料組成物的硬化劑。作為使用於本實施形態之硬化劑（C），從衛生性、硬化性之觀點而言，可適用可溶酚醛樹脂型酚樹脂及／或胺基樹脂。

【0036】 於本實施形態中，作為可溶酚醛樹脂型酚樹脂，為使酚單體與甲醛於鹼性觸媒之存在下反應而得者。例如作為酚單體，可列舉鄰甲酚、對甲酚、對三級丁基酚、對乙基酚、2,3-萘酚、2,5-萘酚、酚、間甲酚、間乙基酚、3,5-萘酚、間甲氧基酚等，此等可使用1種或混合2種以上使用，其中，從硬化性之

觀點而言，作為酚單體，間甲酚較為適合。

又，亦可使用所含有之羥甲基的一部分或全部經以碳數1~12之醇類進行烷基醚化（烷氧基甲基化）者。於本實施形態中，從與主劑樹脂之反應性、相溶性的方面而言，可適用所含有之羥甲基的一部分或全部經以碳數1~12之醇類進行烷基醚化者，尤佳為從間甲酚衍生之可溶酚醛樹脂型酚樹脂（間甲酚系可溶酚醛樹脂型酚樹脂）的羥甲基經以正丁醇進行烷基醚化者。

又，作為上述可溶酚醛樹脂型酚樹脂之數量平均分子量（Mn），適合為500~3,000，較佳為800~2,500之範圍。

【0037】 於本實施形態中，作為胺基樹脂，例如可列舉藉由三聚氰胺、脲、苯胍啉、乙胍啉、固醇胍啉（steroguanamine）、螺胍啉（spiroguanamine）、二氰二胺等胺基成分與甲醛、聚甲醛、乙醛、苯甲醛等醛成分之反應而得到的羥甲基化胺基樹脂。此羥甲基化胺基樹脂之羥甲基經以碳原子數1~6之醇進行烷基醚化者亦包含於上述胺基樹脂。此等可單獨使用或者將2種以上合併使用。從衛生上之觀點而言，尤佳為使用三聚氰胺之羥甲基化胺基樹脂（三聚氰胺樹脂）、使用苯胍啉之羥甲基化胺基樹脂（苯胍啉樹脂）。

【0038】 作為苯胍啉樹脂，較佳為苯胍啉樹脂之羥甲基的一部分或全部經以甲醇、乙醇、正丁醇、異丁醇等醇進行烷基醚化之苯胍啉樹脂，尤佳為經以甲醇進行醚化之甲醚化苯胍啉樹脂、經以丁醇進行丁醚化之丁醚化苯胍啉樹脂或者經以甲醇與丁醇兩者進行醚化之與甲醚、丁醚的混合醚化苯胍啉樹脂。作為上述丁醇，較佳為異丁醇、正丁醇。

【0039】 作為三聚氰胺樹脂，較佳為三聚氰胺樹脂之羥甲基的一部分或全部經以甲醇、乙醇、正丁醇、異丁醇等醇進行烷基醚化之三聚氰胺樹脂，尤佳為經以甲醇進行醚化之甲醚化三聚氰胺樹脂、經以丁醇進行丁醚化之丁醚化三聚氰胺樹脂或者經以甲醇與丁醇兩者進行醚化之與甲醚、丁醚的混合醚化三聚氰

胺樹脂。

【0040】 另，作為本實施形態之塗料組成物所使用的硬化劑(C)，從塗膜之製罐加工性、耐熱性等觀點而言，上述之中，尤佳為可溶酚醛樹脂型酚樹脂。

【0041】 於本實施形態中，作為硬化劑之含量，相對於作為主劑樹脂之聚酯樹脂摻合物100質量份，在5.5質量份以上，較佳在6~40質量份，更佳在7~30質量份，再更佳在8~20質量份。當硬化劑之含量較上述範圍少的情形時，由於硬化性會不足，於成形深沖拉拔罐之情形時，塗膜之耐熱性或耐蒸煮性、耐內容物性、耐蝕性等可能會不足，故不佳。而當硬化劑之含量超過40質量份的情形時，有造成過度硬化，塗膜之製罐加工性或耐衝擊性降低之虞。

【0042】 <硬化觸媒>

為了促進主劑樹脂與硬化劑之交聯反應，較佳於本實施形態之塗料組成物摻合以往公知之硬化觸媒。作為硬化觸媒，可使用塗料組成物所使用之公知硬化觸媒。具體而言，可列舉對甲苯磺酸、十二基苯磺酸、二壬基萘二磺酸、樟腦磺酸、磷酸、烷基磷酸等酸觸媒及此等酸觸媒之胺中和物，可從此等之中使用1種或將2種以上合併使用。作為硬化觸媒，於上述酸觸媒之中，較佳為十二基苯磺酸及其中和物。

【0043】 關於硬化觸媒之含量，宜相對於聚酯樹脂之固形物成分100質量份，以固形物成分之形態為0.01~5.0質量份，較佳為0.02~1.0質量份，更佳為0.03~0.5質量份，再更佳為0.03質量份以上但未達0.3質量份之範圍。又，當使用上述酸觸媒之胺中和物（例如，十二基苯磺酸之胺中和物）作為硬化觸媒的情形時，胺除外之酸觸媒的含量可為上述範圍內。當硬化觸媒之含量較上述範圍少的情形時，無法充分得到藉由摻合硬化觸媒所得到之硬化反應促進效果。另一方面，當硬化觸媒之摻含量較上述範圍多的情形時，無法期望更進一步之效果，且具有塗膜的耐水性劣化之虞。

【0044】 <塗料組成物>

本實施形態之塗料組成物至少含有作為主劑（主成分）之上述特定的聚酯樹脂、作為硬化劑之可溶酚醛樹脂型酚樹脂及／或胺基樹脂、溶劑、視需要之酸觸媒。另，於本實施形態之塗料組成物中，係將塗料組成物中形成塗膜的固體成分（水或溶劑等揮發物質除外之非揮發成分）之中，含量（質量比例）最多的成分定義為主劑（主成分）。

作為本實施形態之塗料組成物的種類，可列舉溶劑型塗料組成物、水性塗料組成物，於本實施形態中，從塗裝性等觀點而言，較佳為溶劑型塗料組成物。

【0045】 <溶劑>

當本實施形態之塗料組成物為溶劑型塗料組成物的情形時，含有上述聚酯樹脂、硬化劑以及作為溶劑之有機溶劑。另，所謂本實施形態中之溶劑型塗料組成物，係定義為主劑樹脂、硬化劑等被溶解於公知有機溶劑的狀態下經塗料化者，塗料組成物中之有機溶劑所占的質量比例為40質量％以上之塗料組成物。

作為前述有機溶劑，可考慮溶解性、蒸發速度等，從甲苯、二甲苯、芳香族系烴化合物、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、異佛酮、甲賽璐蘇、丁賽璐蘇、乙二醇單乙醚乙酸酯、二仲乙甘醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單乙酸酯、甲醇、乙醇、丁醇、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、二仲乙甘醇單丁基醚、溶劑油等選擇1種或2種以上使用。

【0046】 <添加劑>

本實施形態之塗料組成物，亦可進一步於不會損及本發明之目的的範圍，含有公知添加劑。例如可含有潤滑物、顏料、調平劑、消泡劑等。

作為可添加於塗料組成物之潤滑劑並無特別限定，例如可列舉為多元醇化合物與脂肪酸之酯化物的脂肪酸酯蠟、矽系蠟、聚四氟乙烯等氟系蠟、聚乙烯等聚烯烴蠟、石蠟、羊毛脂、褐煤蠟、微晶蠟、棕櫚蠟及矽系化合物、凡士林等。

此等潤滑劑可使用一種，或將二種以上混合使用。

【0047】 [第2實施形態]

接著，藉由下述第2實施形態進一步說明本發明。

本實施形態之塗料組成物，其特徵為含有主劑樹脂、硬化劑及硬化觸媒。具體而言，含有玻璃轉移溫度（ T_g ）為 60°C 以上之聚酯樹脂作為主劑樹脂，含有可溶酚醛樹脂型酚樹脂及／或胺基樹脂作為硬化劑，含有有機磺酸系及／或磷酸系酸觸媒作為硬化觸媒。

【0048】 <主劑樹脂>

於本實施形態中，主劑樹脂其特徵在於：為玻璃轉移溫度為 60°C 以上之聚酯樹脂。其原因如下。

當將內容物填充於藉由如上述之深沖拉拔加工所製造的罐容器時，內容物所含之萘烯等氣味成分（香味成分）吸附於塗膜的情形時，由於內容物之味道會改變，故要求罐內表面側之塗膜不會進行該吸附（抗氣味吸附性）。

當聚酯樹脂之玻璃轉移溫度未達 60°C 的情形時，由於樹脂之運動性會變高，故氣味成分容易擴散至塗膜內部，吸附於塗膜之氣味成分變多，抗氣味吸附性可能降低，且耐蝕性或耐蒸煮性亦可能降低，故不佳。

另，聚酯樹脂之玻璃轉移溫度宜為 60°C 以上，較佳為 $60\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，更佳為高於 65°C 但在 120°C 以下，再更佳為 $67\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，尤佳為 $70\sim 90^{\circ}\text{C}$ 之範圍。

【0049】 於本實施形態中，作為主劑樹脂之聚酯樹脂，亦可為玻璃轉移溫度不同之複數種聚酯樹脂的摻合物。於該情形時，藉由下述式（1）算出之聚酯樹脂摻合物的 $T_{g_{mix}}$ 為 60°C 以上即可，宜較佳為 $60\sim 120^{\circ}\text{C}$ ，更佳為高於 65°C 但在 120°C 以下，再更佳為 $67\sim 100^{\circ}\text{C}$ ，尤佳為 $70\sim 90^{\circ}\text{C}$ 之範圍。

$$1/T_{g_{mix}} = (W1/Tg1) + (W2/Tg2) + \dots + (Wm/Tgm) \cdot \cdot \cdot (1)$$

$$W1 + W2 + \dots + Wm = 1$$

式中， $T_{g_{mix}}$ 表示聚酯樹脂摻合物之玻璃轉移溫度(K)， T_{g1} 、 T_{g2} 、...、 T_{gm} 表示所使用之各聚酯樹脂(聚酯樹脂1、聚酯樹脂2、...聚酯樹脂m)單質的玻璃轉移溫度(K)。又， $W1$ 、 $W2$ 、...、 Wm 表示各聚酯樹脂(聚酯樹脂1、聚酯樹脂2、...聚酯樹脂m)之質量分率。

【0050】 作為玻璃轉移溫度之測定方法，可應用公知方法，例如可使用示差掃描熱量分析儀(DSC)以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 之升溫速度進行。

【0051】 本實施形態的主劑樹脂之聚酯樹脂其酸值宜未達 $20\text{mgKOH}/\text{g}$ 更佳為 $15\text{mgKOH}/\text{g}$ 以下，更佳為 $0.5\sim 11.5\text{mgKOH}/\text{g}$ 之範圍。當聚酯樹脂之酸值為 $20\text{mgKOH}/\text{g}$ 以上的情形時，由於會因與硬化劑之反應點變多而使得塗膜之交聯密度變高，於製造深沖拉拔罐時，可能無法得到較佳之製罐加工性，故不佳。

【0052】 另，當主劑樹脂為摻合有2種以上之聚酯樹脂的摻合物之情形時，將各聚酯樹脂之酸值與質量分率相乘所得到之值的總和作為摻合物之平均酸值(AV_{mix})，其平均酸值在上述酸值範圍內即可。

【0053】 於本實施形態中，作為構成主劑樹脂即聚酯樹脂之多元羧酸成分，例如可列舉對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、萘二羧酸等芳香族二羧酸；丁二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、二體酸等脂肪族二羧酸；順丁烯二酸(酐)、反丁烯二酸、萜烯-順丁烯二酸加成物等不飽和二羧酸；1,4-環己烷二羧酸、四氫酞酸、六氫間苯二甲酸、1,2-環己烯二羧酸等脂環族二羧酸；1,2,4-苯三甲酸(酐)、焦蜜石酸(酐)、甲環己烯三羧酸等三元以上之多元羧酸等，可從此等之中選擇1種或2種以上使用。

【0054】 於本實施形態中，從抗氣味吸附性、耐蝕性或耐蒸煮性等觀點而言，對苯二甲酸或間苯二甲酸、萘二羧酸等芳香族二羧酸佔構成聚酯樹脂之多元羧酸成分的比例，較佳為80莫耳%以上，更佳為80~100莫耳%，尤佳為90~100

莫耳%。

又，亦可以上述芳香族二羧酸之剩餘比例亦即20莫耳%以下之量，含有己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸等碳數大於6之直鏈脂肪族二羧酸，但碳數大於6之直鏈脂肪族二羧酸具有與萘烯等疏水性氣味成分具高親和力，容易吸附的傾向。因此，當使用含有大量碳數大於6之直鏈脂肪族二羧酸（作為構成聚酯樹脂之多元羧酸成分）的聚酯樹脂形成塗膜之情形時，塗膜之氣味吸附性會變差。因此，碳數大於6之直鏈脂肪族二羧酸佔構成聚酯樹脂之多元羧酸成分的比例，宜未達20莫耳%，較佳未達10莫耳%，更佳未達7莫耳%，再更佳未達5莫耳%。

【0055】 另，當聚酯樹脂為摻合有2種以上之聚酯樹脂的摻合物之情形時，碳數大於6之直鏈脂肪族二羧酸佔構成聚酯樹脂摻合物之全部多元羧酸成分全體的比例，宜未達20莫耳%，較佳未達10莫耳%，更佳未達7莫耳%，再更佳未達5莫耳%。

【0056】 另一方面，作為構成聚酯樹脂之多元醇成分，並無特別限定，可從乙二醇、丙二醇（1,2-丙二醇）、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、1-甲基-1,8-辛二醇、3-甲基-1,6-己二醇、4-甲基-1,7-庚二醇、4-甲基-1,8-辛二醇、4-丙基-1,8-辛二醇、1,9-壬二醇等脂肪族二醇；二伸乙甘醇、三伸甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚伸丁二醇等醚二醇類；1,4-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、1,2-環己烷二甲醇、三環癸烷二醇類、氫化雙酚類等脂環族多元醇；三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、新戊四醇等三元以上之多元醇等使用1種或組合2種以上使用。

【0057】 於本實施形態中，上述多元醇成分之中，可適用乙二醇、丙二醇、新戊二醇、二伸乙甘醇、1,4-丁二醇、1,4-環己烷二甲醇、2-甲基-1,3-丙

二醇作為構成聚酯樹脂之成分。尤其從抗氣味吸附性之觀點而言，選自乙二醇、丙二醇、新戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-環己烷二甲醇中之至少1種佔構成聚酯樹脂之多元醇成分的比例宜為70莫耳%以上，較佳為80莫耳%以上，更佳為90莫耳%以上。

【0058】 聚酯樹脂之數量平均分子量（ M_n ）雖並不在此限定，但從製罐加工性之觀點而言，宜較佳為1,000～100,000，尤佳為3,000～50,000，再更佳為5,000～20,000之範圍。若小於上述範圍，則有時塗膜會變脆，製罐加工性差，若大於上述範圍，則有塗料穩定性降低之虞。

【0059】 又，作為聚酯樹脂，從製罐加工性或抗凹陷性、塗料化之觀點而言，較佳為非晶性聚酯樹脂。此處，所謂非晶性，意指於藉由示差掃描型熱量分析儀之測定下，不顯示出明確之結晶成分的熔點。當為非晶性聚酯樹脂之情形時，相較於結晶性聚酯樹脂，對溶劑之溶解性優異，容易塗料化，且可形成製罐加工性或抗凹陷性優異之塗膜。

【0060】 關於聚酯樹脂之羥值，雖並不在此限，但較佳為20mgKOH/g以下，更佳為10mgKOH/g以下。

【0061】 <硬化劑>

接著，說明使用於本實施形態之塗料組成物的硬化劑。作為使用於本實施形態之硬化劑，從衛生性、硬化性之觀點而言，可適用可溶酚醛樹脂型酚樹脂及／或胺基樹脂。

【0062】 於本實施形態中，作為可溶酚醛樹脂型酚樹脂，為使酚單體與甲醛於鹼性觸媒之存在下反應而得者。例如作為酚單體，可列舉鄰甲酚、對甲酚、對三級丁基酚、對乙基酚、2,3-萘酚、2,5-萘酚、酚、間甲酚、間乙基酚、3,5-萘酚、間甲氧基酚等，此等可使用1種，或混合2種以上使用，其中，從硬化性之觀點而言，作為酚單體，間甲酚較為適合。

又，亦可使用所含有之羥甲基的一部分或全部經以碳數1~12之醇類進行烷基醚化（烷氧基甲基化）者。於本實施形態中，從與主劑樹脂之反應性、相溶性的方面而言，可適用所含有之羥甲基的一部分或全部經以碳數1~12之醇類進行烷基醚化者，尤佳為從間甲酚衍生之可溶酚醛樹脂型酚樹脂（間甲酚系可溶酚醛樹脂型酚樹脂）的羥甲基經以正丁醇進行烷基醚化者。

又，作為上述可溶酚醛樹脂型酚樹脂之數量平均分子量（ M_n ），適合為500~3,000，較佳為800~2,500之範圍。

【0063】 於本實施形態中，作為胺基樹脂，例如可列舉藉由三聚氰胺、脲、苯胍啉、乙胍啉、固醇胍啉、螺胍啉、二氰二胺等胺基成分與甲醛、聚甲醛、乙醛、苯甲醛等醛成分之反應而得到的羥甲基化胺基樹脂。此羥甲基化胺基樹脂之羥甲基經以碳原子數1~6之醇進行烷基醚化者亦包含於上述胺基樹脂。此等可單獨使用或者將2種以上合併使用。從衛生上之觀點而言，較佳為使用三聚氰胺之羥甲基化胺基樹脂（三聚氰胺樹脂）、使用苯胍啉之羥甲基化胺基樹脂（苯胍啉樹脂）。

【0064】 作為苯胍啉樹脂，較佳為苯胍啉樹脂之羥甲基的一部分或全部經以甲醇、乙醇、正丁醇、異丁醇等醇進行烷基醚化之苯胍啉樹脂，尤佳為經以甲醇進行醚化之甲醚化苯胍啉樹脂、經以丁醇進行丁醚化之丁醚化苯胍啉樹脂或者經以甲醇與丁醇兩者進行醚化之與甲醚、丁醚的混合醚化苯胍啉樹脂。作為上述丁醇，較佳為異丁醇、正丁醇。

【0065】 作為三聚氰胺樹脂，較佳為三聚氰胺樹脂之羥甲基的一部分或全部經以甲醇、乙醇、正丁醇、異丁醇等醇進行烷基醚化之三聚氰胺樹脂，尤佳為經以甲醇進行醚化之甲醚化三聚氰胺樹脂、經以丁醇進行丁醚化之丁醚化三聚氰胺樹脂，或者經以甲醇與丁醇兩者進行醚化之與甲醚、丁醚的混合醚化三聚氰胺樹脂。

【0066】 於本實施形態中，作為硬化劑之含量，相對於為主劑樹脂之聚酯樹脂100質量份，在3質量份以上，較佳為3～50質量份，更佳為4～30質量份，再更佳為6～20質量份。當硬化劑之含量較上述範圍少的情形時，由於硬化性會不足，於成形深沖拉拔罐之情形時，塗膜之耐熱性或耐蒸煮性、耐內容物性、耐蝕性等可能會不足，故不佳。而當硬化劑之含量超過50質量份的情形時，有造成過度硬化，塗膜之製罐加工性或耐衝擊性降低之虞。

【0067】 <硬化觸媒>

於本實施形態之塗料組成物，可摻合用以促進主劑樹脂與硬化劑之交聯反應的硬化觸媒。作為硬化觸媒，可列舉酸觸媒。

具體而言，可列舉有機磺酸系及／或磷酸系酸觸媒。作為有機磺酸系酸觸媒，可列舉對甲苯磺酸、十二基苯磺酸、二壬基萘二磺酸或此等之胺中和物等酸觸媒。另一方面，作為磷酸系酸觸媒，可使用磷酸、烷基磷酸或此等之胺中和物等。

可從此等之中使用1種或將2種以上合併使用。於上述酸觸媒之中，較佳為十二基苯磺酸及其胺中和物。

【0068】 本實施形態之塗料組成物，其特徵在於：相對於為主劑樹脂之聚酯樹脂100質量份，硬化觸媒之含量以固形物成分之形態未達0.2質量份，較佳為0.1質量份以下，再更佳為0.03～0.1質量份。另，於本實施形態中，當硬化觸媒為上述酸觸媒之胺中和物（例如十二基苯磺酸之胺中和物）的情形時，胺除外之酸觸媒的含量可為上述範圍內。

【0069】 該原因如下。亦即，於塗裝金屬板中，基材（例如鋁）表面與塗膜之密合性很大程度上歸因於聚酯樹脂所含的羧基與基材之間的酸鹼相互作用。因此，在原理上，聚酯樹脂中之羧基多（亦即聚酯樹脂之酸值越高），基材密合性較高。然而，若聚酯樹脂之酸值高於規定數值，則有塗膜之交聯密度變高，

因此而使得製罐加工性不足之虞。

因此，於本實施形態中，即使在使用與高酸值聚酯樹脂相比具有基材密合性低之傾向的低酸值聚酯樹脂之情形時，為了賦予足夠之基材密合性，亦將硬化觸媒之含量限定於上述範圍。

【0070】 以往，當使含有聚酯樹脂與硬化劑之塗料組成物中的硬化觸媒含量為少量之情形時，雖認為樹脂之硬化性會降低，但從未特別著眼於硬化觸媒之摻合量。亦即，以往關於硬化觸媒之含量會影響硬化性以外之要素此一見解，該行業者並不曉得。

於本實施形態中，已確認若於含有聚酯樹脂與硬化劑之塗料組成物中使酸觸媒之含量為少量，則塗膜之基材密合性會獲得提升。

其原因，本發明人等推測係由於在酸觸媒（例如十二基苯磺酸）中之磺酸基與基材（例如鋁）之間引起酸鹼相互作用，而使得酸觸媒局部存在於塗膜與基材之邊界。又推測其結果，塗膜中之聚酯樹脂與基材的密合性降低。另，即便是硬化觸媒為有機磺酸系酸觸媒以外之情形，在可與基材引起酸鹼相互作用之酸觸媒（例如，磷酸系酸觸媒）中，上述推測亦成立。

【0071】 基於上述推測，本發明人等經反覆實驗之結果，發現當改變摻合於塗料組成物之硬化觸媒量的情形時，即便是使硬化觸媒之含量較以往少的情形，不僅不會對硬化性造成不良影響，對於基材密合性，亦可得到經得起實用化的結果。

亦即，發現即便是聚酯樹脂之酸值低的情形（例如，即便酸值為2.0mgKOH／g以下），藉由使硬化觸媒之含量在規定值以下，亦可抑制基材密合性降低，而思及本發明。

【0072】 <塗料組成物>

本實施形態之塗料組成物至少含有作為主劑（主成分）之上述特定的聚酯樹

脂、作為硬化劑之可溶酚醛樹脂型酚樹脂及／或胺基樹脂、溶劑、酸觸媒。另，於本實施形態之塗料組成物中，係將塗料組成物中形成塗膜的固體成分（水或溶劑等揮發物質除外之非揮發成分）之中，含量（質量比例）最多的成分定義為主劑（主成分）。

作為本實施形態之塗料組成物的種類，可列舉溶劑型塗料組成物、水性塗料組成物，於本實施形態中，從塗裝性等觀點而言，較佳為溶劑型塗料組成物。

【0073】 <溶劑>

當本實施形態之塗料組成物為溶劑型塗料組成物的情形時，含有上述之聚酯樹脂、硬化劑、酸觸媒以及作為溶劑之有機溶劑。另，所謂本實施形態中之溶劑型塗料組成物，係定義為主劑樹脂、硬化劑等被溶解於公知有機溶劑的狀態下經塗料化者，塗料組成物中之有機溶劑所占的質量比例為40質量%以上之塗料組成物。

作為前述有機溶劑，可考慮溶解性、蒸發速度等，從甲苯、二甲苯、芳香族系烴化合物、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、異佛酮、甲賽璐蘇、丁賽璐蘇、乙二醇單乙醚乙酸酯、二伸乙甘醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單乙酸酯、甲醇、乙醇、丁醇、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、二伸乙甘醇單丁基醚、溶劑油等選擇1種或2種以上使用。

【0074】 <添加劑>

本實施形態之塗料組成物，亦可進一步於不會損及本發明之目的的範圍，含有公知添加劑。例如，亦可含有潤滑物、顏料、調平劑、消泡劑等。作為可添加於本實施形態之塗料組成物的潤滑劑，並無特別限定，例如可列舉為多元醇化合物與脂肪酸之酯化物的脂肪酸酯蠟、矽系蠟、聚四氟乙烯等氟系蠟、聚乙烯等聚烯烴蠟、石蠟、羊毛脂、褐煤蠟、微晶蠟、棕櫚蠟及矽系化合物、凡士林等。此等潤滑劑可使用一種，或將二種以上混合使用。

【0075】 <塗裝金屬板>

接著，說明本實施形態之塗裝金屬板。本實施形態之塗裝金屬板於金屬板之至少單面上，較適合地在成為罐內表面之面具有塗膜。更適合地宜在金屬板之兩面上具有塗膜。塗膜可於將上述塗料組成物塗布在金屬板上後，藉由加熱等進行燒附，藉此而形成，較適合地宜於金屬板之金屬表面上形成有塗膜（塗膜形成為直接接觸金屬板）。本實施形態之塗裝金屬板為適於深沖拉拔罐用的金屬板。

【0076】 作為適用於本實施形態之塗裝金屬板的金屬板，例如可列舉熱延伸鋼板、冷軋鋼板、熔融鋅鍍敷鋼板、電解鋅鍍敷鋼板、合金鍍敷鋼板、鋁鋅合金鍍敷鋼板、鋁板、鋁合金板、錫鍍敷鋼板、不銹鋼板、銅板、銅鍍敷鋼板、無錫鋼板、鎳鍍敷鋼板、極薄錫鍍敷鋼板、鉻處理鋼板等。視需要，亦可使用經對此等進行磷酸鉻酸鹽處理、磷酸鋁處理等各種表面處理者。

【0077】 關於本實施形態之塗裝金屬板，作為塗膜之形成方法，可藉由輥塗布機塗裝、噴霧塗裝等公知塗裝方法將上述塗料組成物塗裝於上述金屬板。又，塗裝後，可藉由線圈烘箱等加熱手段進行燒製，藉此得到塗膜。

【0078】 塗料組成物之燒製條件，可根據聚酯樹脂、硬化劑、金屬基材之種類、塗覆量等適當調節，關於上述塗料組成物，為了得到足夠之硬化性，係於燒製溫度為 $150^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ （較佳高於 200°C 但在 320°C 以下）之溫度，以5秒以上（較佳為5秒 $\sim$ 30分鐘，尤佳為5秒 $\sim$ 180秒）之條件使其加熱硬化。

【0079】 塗膜重量並無特別限定，較佳以乾燥、燒製後之塗膜重量計，在 $300\text{mg}/\text{dm}^2$ 以下，較佳為 $20\text{mg}/\text{dm}^2 \sim 200\text{mg}/\text{dm}^2$ ，更佳為 $30\text{mg}/\text{dm}^2 \sim 150\text{mg}/\text{dm}^2$ ，再更佳為 $40\text{mg}/\text{dm}^2 \sim 140\text{mg}/\text{dm}^2$ 之範圍。塗膜重量可根據塗裝金屬板之用途適當決定。塗膜之燒製條件可根據所使用之溶劑或塗裝之金屬材料的種類、厚度、塗裝速度等適當調節。

【0080】 本實施形態之塗裝金屬板，如上述般於金屬板上形成有塗膜，但

為了亦能承受深沖拉拔加工，金屬板與塗膜之間的180°剝離強度較佳為1N／15mm以上。

【0081】 <深沖拉拔罐>

本實施形態之深沖拉拔罐，可使用上述塗料組成物及／或塗裝金屬板，藉由以往公知的深沖拉拔方法而得。另，本實施形態之塗裝金屬板由於成形性或潤滑性優異，因此不僅於使用液態冷卻劑之情形下，且於不使用液態冷卻劑，在乾燥條件下進行成形之情形時，亦可成形深沖拉拔罐。

【0082】 本實施形態之深沖拉拔罐，具體而言，可藉由如以下之製造方法進行成形。

首先較佳於深沖拉拔成形前，將蠟系潤滑劑，例如石蠟系蠟、白色凡士林、棕櫚油、各種天然蠟、聚乙烯蠟等塗布在塗裝金屬板之表面，藉此可於乾燥條件下效率佳地進行深沖拉拔加工。

將塗布有蠟系潤滑劑之塗裝金屬板藉由凹壓/壓製(cupping press)衝壓胚料，藉由拉延加工法，成形拉延杯。於本實施形態中，以下述式(2)定義之拉延比RD宜全體(至深沖拉拔罐)在1.1～2.6之範圍，尤其在1.4～2.6之範圍。若拉延比大於上述範圍，則具有拉延皺褶變大，塗膜發生龜裂，產生金屬外露之虞。

$$RD = D/d \cdots (2)$$

式中，D表示胚料徑，d表示罐身徑。

【0083】 接著，對前述拉延杯進行再拉延，即一階段或數階段之引縮加工。

【0084】 於本實施形態中，以下述式(3)表示之拉拔率R宜在25～80%之範圍，較佳在40～80%，更佳在50～70%之範圍。若拉拔率低於上述範圍，則罐身側壁部無法充分薄壁化，於經濟性之方面上無法充分滿足，另一方面，當拉拔率高於上述範圍之情形時，則有金屬外露之虞。

$$R(\%) = (t_b - t_w) / t_b \times 100 \cdots (3)$$

式中， t_b 表示原本塗裝金屬板之厚度， t_w 表示深沖拉拔罐之罐身側壁中央部的厚度。

【0085】 又，於本實施形態之深沖拉拔罐，罐身側壁中央部（最薄壁化之部分）之厚度宜為罐底（中央部）之厚度的20～75%，較佳為20～60%，更佳為30～50%之厚度。又，當藉由深沖拉拔加工從塗裝金屬板成形深沖拉拔罐之情形時，位於罐身部之塗膜的厚度係因加工而與金屬基材同樣薄。因此，罐身側壁中央部之塗膜的厚度宜為製罐時幾乎未受到薄壁化之罐底中央部之塗膜厚度的20～75%，較佳為20～60%，更佳為30～50%之厚度。

【0086】 依慣用方法，對所得之深沖拉拔罐進行底部之拱凸（doming）成形及開口端緣之修邊加工。然後視需求，實施一階段或者多階段之縮頸（neck in）加工，再進行凸緣加工，而製成捲封用罐。又，成形深沖拉拔罐後，可使其上部變形而製成瓶狀，亦可將底部切下，安裝其他之罐端而製成瓶狀。

[實施例]

【0087】 以下，使用實施例進一步詳細地說明，但本發明並不限定於以下之實施例。另，於實施例、比較例中，僅顯示為「份」者係表示「質量份」。

【0088】 （實施例1）

[內表面用塗料組成物之製備]

使用聚酯樹脂（A）－（a）（非晶性聚酯樹脂，酸值：2mgKOH/g， T_g ：80℃， M_n ＝18,000，單體組成：對苯二甲酸成分／間苯二甲酸成分／乙二醇成分／丙二醇成分＝38／12／17／33mol%）作為聚酯樹脂（A），使用聚酯樹脂（B）－（a）（非晶性聚酯樹脂，酸值：22mgKOH/g， T_g ：82℃， M_n ＝6,000，單體組成：對苯二甲酸成分／1,2,4－苯三甲酸成分／乙二醇成分／丙二醇成分＝49／1／12／38mol%）作為聚酯樹脂（B），而硬化劑則使用羥甲基經以正丁醇進行烷基醚化之間甲酚系可溶酚醛樹脂型酚樹脂（經醚化之羥甲基的比例：90莫耳

%， $M_n=1,600$ ），並使用十二基苯磺酸（胺中和物）作為硬化觸媒。

【0089】 將聚酯樹脂（A）－（a）及聚酯樹脂（B）－（a）溶解於甲基乙基酮／溶劑油＝50／50（質量比）之混合溶劑，得到固形物成分30質量％之聚酯樹脂（A）－（a）溶液及聚酯樹脂（B）－（a）溶液。以甲基乙基酮將可溶酚醛樹脂型酚樹脂之正丁醇溶液（固形物成分50質量％）加以稀釋，得到固形物成分30質量％之可溶酚醛樹脂型酚樹脂溶液。以2－二甲基胺基乙醇對十二基苯磺酸進行胺中和後，使之溶解於異丙醇，得到十二基苯磺酸之固形物成分為30質量％的酸觸媒溶液。

【0090】 接著，使用聚酯樹脂（A）－（a）溶液300份（固形物成分90份）、聚酯樹脂（B）－（a）溶液33份（固形物成分10份）、可溶酚醛樹脂型酚樹脂溶液33份（固形物成分10份）、酸觸媒溶液0.66份（酸觸媒固形物成分0.20份），製備塗料組成物[固形物成分濃度：約30質量％，固形物成分摻合比：聚酯樹脂（A）－（a）／聚酯樹脂（B）－（a）／硬化劑／酸觸媒（十二基苯磺酸）＝90／10／10／0.2]。

【0091】 [外表面用塗料組成物之製備]

使用聚酯樹脂（A）－（a）作為聚酯樹脂（A），使用聚酯樹脂（B）－（a）作為聚酯樹脂（B），硬化劑則使用胺基樹脂（甲醚化三聚氰胺樹脂），並使用十二基苯磺酸（胺中和物）作為硬化觸媒。

【0092】 與上述內表面用塗料組成物之製備同樣方式得到固形物成分30質量％之聚酯樹脂（A）－（a）溶液及聚酯樹脂（B）－（a）溶液、十二基苯磺酸之酸觸媒溶液。以甲基乙基酮將甲醚化三聚氰胺樹脂（固形物成分100質量％）加以稀釋，得到固形物成分30質量％之甲醚化三聚氰胺樹脂溶液。接著，使用聚酯樹脂（A）－（a）溶液300份（固形物成分90份）、聚酯樹脂（B）－（a）溶液33份（固形物成分10份）、甲基化三聚氰胺樹脂溶液20份（固形物成分6份）、酸

觸媒溶液0.66份（固形物成分0.20份），製備塗料組成物[固形物成分濃度：約30質量%，固形物成分摻合比：聚酯樹脂（A）－（a）／聚酯樹脂（B）－（a）／硬化劑／酸觸媒（十二基苯磺酸）＝90／10／6／0.2]。

【0093】 另，聚酯樹脂之下述測定項目係依照以下之方法。

（1）聚酯樹脂之數量平均分子量的測定

藉由凝膠滲透層析法（GPC），使用標準聚苯乙烯之校準曲線進行測定。

【0094】 （2）玻璃轉移溫度之測定

使用示差掃描熱量分析儀（DSC），以10℃／分之升溫速度進行測定。

【0095】 （3）酸值之測定

依照JIS 0070之中和滴定法的試驗方法，將4g聚酯樹脂溶解於20mL氯仿，以0.1N之KOH乙醇溶液進行滴定，求出樹脂酸值（mgKOH／g）。指示劑係使用酚酞。

【0096】 （4）單體組成之測定

將聚酯樹脂之固形物30mg溶解於重氯仿0.6mL，進行¹H－NMR測定，從峰強度求出單體組成比。另，不計極微量之成分（相對於全部單體成分，未達1莫耳％），決定組成比。

【0097】 從上述內表面用塗料組成物、外表面用塗料組成物製作塗裝金屬板及使用其之深沖拉拔罐，並進行後述之各項評價。

【0098】 （5）塗裝金屬板之製成

使用磷酸鉻酸鹽系表面處理鋁板（3104合金，板厚：0.27mm，表面處理皮膜中之鉻重量：20mg／m²）作為金屬板，首先於成形後在成為外表面側之面，藉由棒塗布機（bar coater），以乾燥、燒製後之塗膜重量成為40mg／dm²的方式塗裝外表面用塗料組成物，於120℃進行乾燥60秒。然後，於相反側之內表面側之面，藉由棒塗布機，以乾燥、燒製後之塗膜重量成為90mg／dm²的方式塗裝內

表面用塗料組成物，於250℃（烘箱之爐內溫度）進行燒製30秒，藉此而製成。

【0099】 塗裝金屬板之評價係依照以下之方法。

（6）基材密合性評價（180°剝離試驗）

如圖1（a）所示，從以上述方式製作之塗裝金屬板，以金屬基材之壓延（輥痕）方向成為長邊的方式，切下高度50mm寬度30mm之短條狀試驗片1。使用截切刀，於距評價面兩端7.5mm之位置，劃出2道如從短條狀之前端垂直地到達金屬基材m之基質的與長邊方向大致平行之切痕2。另，2道切痕2間之寬度相當於15mm。接著於評價面之背側，在距短條狀之長邊的前端15mm之位置，與寬度方向平行地劃出切痕3（圖1（b））。接著使用金屬用剪刀等，從試驗片下部5朝試驗片上部4沿著切痕2到達切痕3為止劃出裂縫6（圖2）。以殘留裂縫6之兩側的端部1b且將切痕3作為起點使評價面之塗膜8成為內側的方式，將裂縫6之間的試驗片之端部1a彎折，沿著切痕3僅於2道切痕2之間在寬度方向上將基材m切斷。此時，於剝離強度之評價部7中，評價面之塗膜8在未被切斷下，以連接於經切斷分離之金屬板各個部位的狀態殘留著（圖3（b））。另一方面，背面之塗膜9則是沿著切痕3被切斷。使用剝離試驗機，於23℃下，以拉伸速度5mm/min進行180°剝離（peel）試驗，測定剝離強度（180°剝離強度）。

【0100】 關於測定部之塗膜因180°剝離試驗而被均一地剝離的情形時之剝離強度，係讀取距離測定開始部5～10mm（開始測定後1～2分鐘）之強度穩定的區域之平均值。

【0101】 又，以目視觀察將塗膜8從基材m強制剝離後之評價部7，當評價部7之塗膜8全面地從基材剝離，於剝離後之基材m未殘留塗膜8的情形時，評價為塗膜發生界面剝離，而當塗膜從基材m剝離前，塗膜8已斷裂的情形時，則評價為塗膜凝聚破裂。

評價結果係以下述表示。

- ◎：為界面剝離，剝離強度在5.0N／15mm以上 或者 凝聚破裂
- ：為界面剝離，剝離強度未達5.0N／15mm 在1.0N／15mm以上
- ×：為界面剝離，剝離強度未達1.0N／15mm

【0102】 (7) 塗膜之硬化性評價 (MEK萃取試驗)

以與上述同樣之方法製作僅形成有內表面側之塗膜的塗裝金屬板，從所得之塗裝金屬板切下5cm×5cm尺寸之試驗片，測定試驗片之質量 (W1) 後，使用200mL之MEK (甲基乙基酮)，將試驗片浸漬於沸騰之MEK (80℃回流下) 1小時，於沸點進行1小時之MEK萃取。以MEK將萃取後之試驗片清洗後，於120℃乾燥1分鐘，測定萃取後之試驗片的質量 (W2)。並且以利用濃硫酸之分解法對塗膜進行脫膜，測定試驗片之質量 (W3)。表示塗裝金屬板之塗膜其硬化程度的MEK萃取率，可藉由下述式 (5) 求得。

$$\text{MEK萃取率}\% = 100 \times (W1 - W2) / (W1 - W3) \cdots (5)$$

評價結果係以下述表示。

- ◎：未達10%
- ：10%以上但未達20%
- △：20%以上但未達30%
- ×：30%以上

【0103】 (8) 深沖拉拔罐之製成

於以上述方法製成之塗裝金屬板的兩面塗敷石蠟後，衝壓成直徑142mm之圓形，施加拉延加工，製得淺拉延杯。接著，對此淺拉延杯，於乾燥條件下進行再拉延加工、引縮加工 (3階段)、拱凸加工，得到深沖拉拔罐 (罐徑：約66mm，高度：約130mm，全體拉延比：2.15，拉拔率：64%，罐身側壁中央部厚度：罐底中央部厚度之38.5%)。

【0104】 (9) 製罐加工性評價 (罐身ERV試驗)

於以上述方法製成之深沖拉拔罐其罐底的外表面側形成金屬外露部，將罐體連接於罐內塗膜完整性測定儀（enamel rater）之陽極，另一方面將1%食鹽水360mL注入罐內，將罐內塗膜完整性測定儀之陰極浸在裝滿罐內的食鹽水，於室溫下測定施加6.30V之電壓4秒後的電流值（ERV）。於此種測定中，電流流出越多，越表示作為絕緣體之塗膜層存在缺陷，罐內表面之金屬外露。

評價結果係以下述表示。

◎：電流值未達50mA

○：電流值在50mA以上但未達100mA

△：電流值在100mA以上但未達300mA

×：電流值在300mA以上

【0105】（10）加工密合性評價

觀察以上述方法製成之深沖拉拔罐的開口端，以目視觀察開口端附近之塗膜的剝離程度，來評價製罐加工時之密合性（加工密合性）。

評價結果：

○：於開口端附近未確認到塗膜剝離。

×：於開口端附近確認到塗膜剝離。

【0106】（11）抗氣味吸附性評價（氣味吸附試驗）

以距離藉上述方法製作之深沖拉拔罐的罐底高8.0cm之位置為中心，切下2.5cm×5.0cm大小之試驗片，以砂紙（sandpaper）研削外表面側之塗膜，並進行清洗、乾燥。製備含有萘烯2ppm之5%乙醇水溶液作為樣板氣味試驗溶液。於附襯墊之玻璃瓶（杜蘭瓶（Duran bottle））放入樣板氣味試驗溶液，浸漬試驗片並加以密閉，於30℃保存2星期。將試驗片從玻璃瓶取出，水洗後，將水滴去除，浸漬於二乙基醚50mL，並加以密封，於室溫保存一晝夜。以濃縮裝置將萃取液加以濃縮，然後進行GC-MS分析（氣相層析法質量分析）。從由GC-MS分析所

得到之來自萆烯的成分波峰，藉由校準曲線求出吸附量，藉由下述式（6）求出相對於萆烯裝入量之比率，來作為萆烯吸附率（％）。

$$\text{萆烯吸附率（％）} = \text{萆烯吸附量} / \text{萆烯裝入量} \times 100 \cdots (6)$$

評價結果係以下述表示。

○：萆烯吸附率未達2％

×：萆烯吸附率在2％以上

【0107】 （實施例2～13，比較例1～5）

如表1所示，除了改變聚酯樹脂之種類、硬化劑之種類、固形物成分摻合比來製備內表面用塗料組成物以外，其餘皆以與實施例1同樣方式進行，並進行評價。將結果表示於表1。另，作為聚酯樹脂（A），除了前述聚酯樹脂之外，還使用聚酯樹脂（A）－（b）（非晶性聚酯樹脂，酸值：2mgKOH／g，Tg：84℃，Mn＝18,000，單體組成：對苯二甲酸成分／乙二醇成分／丙二醇成分＝50／14／36mol％）、聚酯樹脂（A）－（c）（非晶性聚酯樹脂，酸值：2mgKOH／g，Tg：65℃，Mn＝20,000，單體組成：對苯二甲酸成分／間苯二甲酸成分／乙二醇成分／新戊二醇成分／二伸乙甘醇成分＝25／25／22／27／1mol％）、聚酯樹脂（A）－（d）（酸值：3mgKOH／g，Tg：40℃，Mn＝15,000，單體組成：對苯二甲酸成分／間苯二甲酸成分／癸二酸成分／乙二醇成分／丙二醇成分／新戊二醇成分／1,4－丁二醇成分＝25／20／5／16／14／3／17mol％），又，作為聚酯樹脂（B），係使用聚酯樹脂（B）－（b）（非晶性聚酯樹脂，酸值：14mgKOH／g，Tg：55℃，Mn＝12,000）、聚酯樹脂（B）－（c）（非晶性聚酯樹脂，酸值：36mgKOH／g，Tg：80℃，Mn＝5,000）、聚酯樹脂（B）－（d）（非晶性聚酯樹脂，酸值：45mgKOH／g，Tg：46℃，Mn＝3,000）、聚酯樹脂（B）－（e）（非晶性聚酯樹脂，酸值：12mgKOH／g，Tg：16℃，Mn＝11,000）、聚酯樹脂（B）－（f）（酸值：11mgKOH／g，Tg：－25℃，Mn＝17,000，單體組成：對苯二甲酸成分／間

苯二甲酸成分／癸二酸成分／1,4－丁二醇成分＝14／17／19／50mol％)。

又，作為硬化劑，除了上述可溶酚醛樹脂型酚樹脂之外，還使用胺基樹脂(甲醚化苯脈吡樹脂)。

【0108】 [表1]

			Tg [℃]	酸值 [mgKOH／g]	數量平均 分子量	實施例													比較例				
						1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3	4	5
內表面用 塗料組成物 摻合組成	聚酯樹脂 (A)	(A)－(a)	80	2	18,000	90	70	50	30	90	70	90	70			90	90	90	100		75	80	
		(A)－(b)	84	2	18,000									90									
		(A)－(c)	65	2	20,000										90								
		(A)－(d)	40	3	15,000																		90
	聚酯樹脂 (B)	(B)－(a)	82	22	6,000	10	30	50	70			10	30	10	10			10		100			10
		(B)－(b)	55	14	12,000					10	30												
		(B)－(c)	80	36	5,000										10								
		(B)－(d)	46	45	3,000											10							
		(B)－(e)	16	12	11,000																25		
		(B)－(f)	-25	11	17,000																	20	
	聚酯樹脂摻合物 特性值		AV _{mix} [mgKOH／g]			4.0	8.0	12.0	16.0	3.2	5.6	4.0	8.0	4.0	4.0	5.4	6.3	4.0	2.0	22.0	4.5	3.8	4.9
			Tg _{mix} [℃]			80	81	81	81	77	72	80	81	84	67	80	76	80	80	82	61	52	44
	硬化劑		可溶酚醛樹脂型酚樹脂			10	10	10	10	10	10	20	5.5	10	10	10	10		10	10	10	10	10
			苯胍吡樹脂															15					
	硬化觸媒		十二基苯磺酸			0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
評價	基材密合性				◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	○	◎	
	硬化性				◎	○	○	○	◎	◎	◎	△	◎	○	○	△	○	◎	△	◎	◎	○	
	製罐加工性				◎	◎	○	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	◎	×	◎	◎	◎	
	加工密合性				○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	
	抗氣味吸附性				○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	未評價	×	×	×

【0109】 （實施例14）**[內表面塗料組成物之製備]**

使用聚酯樹脂（a）（非晶性聚酯樹脂，酸值： 2mgKOH/g ， T_g ： 80°C ， $M_n = 18,000$ ，單體組成：對苯二甲酸成分／間苯二甲酸／乙二醇成分／丙二醇成分＝ $38/12/17/33\text{mol}\%$ ）作為主劑樹脂，使用羥甲基經以正丁醇進行烷基醚化之間甲酚系可溶酚醛樹脂型酚樹脂（經醚化之羥甲基的比例： $90\text{莫耳}\%$ ， $M_n = 1,200$ ）作為硬化劑，並使用十二基苯磺酸（胺中和物）作為硬化觸媒（酸觸媒）。

【0110】 將聚酯樹脂（a）溶解於甲基乙基酮／溶劑油＝ $50/50$ （質量比）之混合溶劑，得到固形物成分 $30\text{質量}\%$ 之聚酯樹脂（a）溶液。以甲基乙基酮將可溶酚醛樹脂型酚樹脂之正丁醇溶液（固形物成分 $50\text{質量}\%$ ）加以稀釋，得到固形物成分 $30\text{質量}\%$ 之可溶酚醛樹脂型酚樹脂溶液。以2－二甲基胺基乙醇對十二基苯磺酸進行胺中和後，溶解於異丙醇，得到十二基苯磺酸之固形物成分為 $30\text{質量}\%$ 的酸觸媒溶液。

【0111】 接著，使用聚酯樹脂（a）溶液 333份 （固形物成分 100份 ）、可溶酚醛樹脂型酚樹脂溶液 33份 （固形物成分 10份 ）、酸觸媒溶液 0.33份 （固形物成分 0.10份 ），製備塗料組成物[固形物成分濃度：約 $30\text{質量}\%$ ，固形物成分摻合比：聚酯樹脂（a）／硬化劑／酸觸媒（十二基苯磺酸）＝ $100/10/0.1$ （質量比）]。

【0112】 [外表面用塗料組成物之製備]

使用聚酯樹脂（a）作為聚酯樹脂，使用胺基樹脂（甲醚化三聚氰胺樹脂）作為硬化劑，並使用十二基苯磺酸（胺中和物）作為硬化觸媒（酸觸媒）。

【0113】 與上述內表面用塗料組成物之製備同樣方式，得到固形物成分 $30\text{質量}\%$ 之聚酯樹脂（a）溶液、十二基苯磺酸之酸觸媒溶液。以甲基乙基酮將胺基樹脂加以稀釋，得到固形物成分 $30\text{質量}\%$ 之胺基樹脂溶液。接著，使用聚酯樹脂（a）溶液 333份 （固形物成分 100份 ）、胺基樹脂溶液 20份 （固形物成分 6份 ）、

酸觸媒溶液0.33份（固形物成分0.10份），製備塗料組成物[固形物成分濃度：約30質量%，固形物成分摻合比：聚酯樹脂（a）／硬化劑／酸觸媒（十二基苯磺酸）＝100／6／0.1（質量比）]。

【0114】 聚酯樹脂之下述測定項目係依照以下之方法。

（1）聚酯樹脂之數量平均分子量的測定

藉由凝膠滲透層析法（GPC），使用標準聚苯乙烯之校準曲線進行測定。

【0115】 （2）玻璃轉移溫度之測定

使用示差掃描熱量分析儀（DSC），以10℃／分之升溫速度進行測定。

【0116】 （3）酸值之測定

依照JIS 0070之中和滴定法的試驗方法，將4g聚酯樹脂溶解於20ml氯仿，以0.1N之KOH乙醇溶液進行滴定，求出樹脂酸值（mgKOH/g）。指示劑係使用酚酞。

【0117】 （4）單體組成之測定

將聚酯樹脂之固形物30mg溶解於重氯仿0.6mL，進行¹H－NMR測定，從峰強度求出單體組成比。另，不計極微量之成分（相對於全部單體成分，未達1莫耳％），決定組成比。

【0118】 從上述內表面用塗料組成物、外表面用塗料組成物製作塗裝金屬板及使用其之深沖拉拔罐，並進行後述之各項評價。

【0119】 [塗裝金屬板之製成]

使用磷酸鉻酸鹽系表面處理鋁板（3104合金，板厚：0.27mm，表面處理皮膜中之鉻重量：20mg／m²）作為金屬板，首先於成形後在成為外表面側之面，藉由棒塗布機，以乾燥、燒製後之塗膜重量成為40mg／dm²的方式塗裝外表面用塗料組成物，於120℃進行乾燥60秒。然後，於相反側之內表面側之面，藉由棒塗布機，以乾燥、燒製後之塗膜重量成為90mg／dm²的方式塗裝內表面用塗料組成物，於250℃（烘箱之爐內溫度）進行燒製30秒，藉此而製成。

【0120】 塗裝金屬板之評價係依照以下之方法。

(5) 基材密合性評價 (180°剝離試驗)

如圖1(a)所示，從以上述方式製作之塗裝金屬板，以金屬基材之壓延（軋痕）方向成為長邊的方式，切下高度50mm寬度30mm之短條狀試驗片1。使用截切刀，於距評價面兩端7.5mm之位置，劃出2道如從短條狀之前端垂直地到達金屬基材m之基質的與長邊方向大致平行之切痕2。另，2道切痕2間之寬度相當於15mm。接著於評價面之背側，在距短條狀之長邊的前端15mm之位置，與寬度方向平行地劃出切痕3（圖1(b)）。接著使用金屬用剪刀等，從試驗片下部5朝試驗片上部4沿著切痕2到達切痕3為止劃出裂縫6（圖2）。以殘留裂縫6之兩側的端部1b且將切痕3作為起點使評價面之塗膜8成為內側的方式，將裂縫6之間的試驗片之端部1a彎折，沿著切痕3僅於2道切痕2之間在寬度方向上將基材m切斷。此時，於剝離強度之評價部7中，評價面之塗膜8在未被切斷下，以連接於經切斷分離之金屬板各個部位的狀態殘留著（圖3(b)）。另一方面，背面之塗膜9則是沿著切痕3被切斷。使用拉伸試驗機（島津製作所股份有限公司製「Autograph AG-IS」），於23℃下，以拉伸速度5mm/min進行180°剝離（peel）試驗，測定剝離強度（peel strength）。

【0121】 關於測定部之塗膜因180°剝離試驗而被均一地剝離的情形時之剝離強度，係讀取距離測定開始部5～10mm（開始測定後1～2分鐘）之強度穩定的區域之平均值。

【0122】 以目視觀察將塗膜8從基材m強制剝離後之評價部7，當評價部7之塗膜8全面地從基材剝離，於剝離後之基材m未殘留塗膜8的情形時，評價為塗膜發生界面剝離，而當塗膜8與基材m之密合性高，從基材m剝離前，塗膜8已斷裂的情形時，則評價為塗膜凝聚破裂。

評價結果係以下述表示。

- ◎：為界面剝離，剝離強度在2.0N／15mm以上 或者 凝聚破裂
- ：為界面剝離，剝離強度未達2.0N／15mm 在1.0N／15mm以上
- △：為界面剝離，剝離強度未達1.0N／15mm 在0.5N／15mm以上
- ×：為界面剝離，剝離強度未達0.5N／15mm

【0123】 (6) 塗膜之硬化性評價 (MEK萃取試驗)

以與上述同樣之方法製作僅形成有內表面側之塗膜的塗裝金屬板，從所得之塗裝金屬板切下5cm×5cm尺寸之試驗片，測定試驗片之質量 (W1) 後，使用200mL之MEK (甲基乙基酮)，將試驗片浸漬於沸騰之MEK (80℃回流下) 1小時，於沸點進行1小時之MEK萃取。以MEK將萃取後之試驗片清洗後，於120℃乾燥1分鐘，測定萃取後之試驗片的質量 (W2)。並且以利用濃硫酸之分解法對塗膜進行脫膜，測定試驗片之質量 (W3)。表示塗裝金屬板之塗膜其硬化度的MEK萃取率，可藉由下述式 (5) 求得。

$$\text{MEK萃取率}\% = 100 \times (W1 - W2) / (W1 - W3) \cdots (5)$$

評價結果係以下述表示。

- ◎：未達10%
- ：10%以上但未達20%
- △：20%以上但未達30%
- ×：30%以上

【0124】 (7) 深沖拉拔罐之製作

於以上述方法製成之塗裝金屬板的兩面塗敷石蠟後，衝壓成直徑142mm之圓形，製得淺拉延杯。接著，對此淺拉延杯，於乾燥條件下進行再拉延加工、引縮加工 (3階段)、拱凸加工，得到深沖拉拔罐 (罐徑：66mm，高度：約130mm，全體拉延比：2.15，拉拔率：64%，罐身側壁中央部厚度：罐底中央部厚度之38.5%)。

【0125】 (8) 製罐加工性評價 (罐身ERV試驗)

於以上述方法製成之深沖拉拔罐其罐底的外表面側形成金屬外露部，將罐體連接於罐內塗膜完整性測定儀之陽極，另一方面將1%食鹽水360mL注入罐內，將罐內塗膜完整性測定儀之陰極浸在裝滿罐內的食鹽水，於室溫下測定施加6.30V之電壓4秒後的電流值。於此種測定中，電流流出越多，越表示為絕緣體之塗膜層存在缺陷，罐內表面之金屬外露。

評價結果係以下述表示。

◎：電流值未達50mA

○：電流值在50mA以上但未達100mA

△：電流值在100mA以上但未達300mA

×：電流值在300mA以上

【0126】 (9) 加工密合性評價

觀察以上述方法製成之深沖拉拔罐的開口端，以目視觀察開口端附近之塗膜的剝離程度，來評價製罐加工時之密合性 (加工密合性)。

評價結果係以下述表示。

○：於開口端附近，未確認到塗膜剝離。

×：於開口端附近，確認到塗膜剝離。

【0127】 (10) 抗氣味吸附性評價 (氣味吸附試驗)

以距離藉上述方法製作之深沖拉拔罐的罐底高8.0cm之位置為中心，切下2.5cm×5cm大小之試驗片，以砂紙 (sandpaper) 研削外表面側之塗膜，並進行清洗、乾燥。製備含有萘烯2ppm之5%乙醇水溶液作為樣板氣味試驗溶液。於附襯墊之玻璃瓶 (杜蘭瓶) 放入樣板氣味試驗溶液，浸漬試驗片並加以密閉，於30℃保存2星期。將試驗片從玻璃瓶取出，水洗後，將水滴去除，浸漬於二乙基醚50mL，並加以密封，於室溫保存一晝夜。以濃縮裝置將萃取液加以濃縮，然後進行GC

—MS分析（氣相層析法質量分析）。從由GC—MS分析所得到之來自萆烯的成分波峰，藉由校準曲線求出吸附量，藉由下述式（6）求出相對於萆烯裝入量之比率，來作為萆烯吸附率（%）。

$$\text{萆烯吸附率（\%）} = \text{萆烯吸附量} / \text{萆烯裝入量} \times 100 \cdots (6)$$

評價結果係以下述表示。

○：萆烯吸附率未達2%

×：萆烯吸附率在2%以上

【0128】（實施例15～22，比較例6～8）

如表2所示，除了改變聚酯樹脂之種類及固形物成分摻合比、酸觸媒條件來製備內表面用塗料組成物以外，其餘皆以與實施例14同樣方式進行，並進行評價。將結果表示於表2。另，作為聚酯樹脂，除了前述聚酯樹脂之外，還使用聚酯樹脂（b）（非晶性聚酯樹脂，酸值：22mgKOH/g，T_g：82℃，M_n=6,000，單體組成：對苯二甲酸成分／1,2,4-苯三甲酸成分／乙二醇成分／丙二醇成分=49／1／12／38mol%）、聚酯樹脂（c）（酸值：2mgKOH/g，T_g：84℃，M_n=18,000，單體組成：對苯二甲酸成分／乙二醇成分／丙二醇成分=50／14／36mol%）、聚酯樹脂（d）（酸值：11mgKOH/g，T_g：-25℃，M_n=17,000，單體組成：對苯二甲酸成分／間苯二甲酸成分／癸二酸成分／1,4-丁二醇成分=14／17／19／50mol%）、聚酯樹脂（e）（酸值：3mgKOH/g，T_g：40℃，M_n=15,000，單體組成：對苯二甲酸成分／間苯二甲酸成分／癸二酸成分／乙二醇成分／丙二醇成分／新戊二醇成分／1,4-丁二醇成分=25／20／5／16／14／3／17mol%）。

【0129】 [表2]

		Tg [°C]	酸值 [mgKOH／g]	數量平均 分子量	實施例									比較例		
					14	15	16	17	18	19	20	21	22	6	7	8
內表面用 塗料組成物 摻合組成	聚酯樹脂（a）	80	2	18,000	100	90	70	50	30		100	100	94	100	80	
	聚酯樹脂（b）	82	22	6,000		10	30	50	70							
	聚酯樹脂（c）	84	2	18,000						100						
	聚酯樹脂（d）	-25	11	17,000									6		20	
	聚酯樹脂（e）	40	3	15,000												100
	聚酯樹脂 摻合物特性值	AV _{mix} [mgKOH／g]			2.0	4.0	8.0	12.0	16.0	2.0	2.0	2.0	2.5	2.0	3.8	3.0
		Tg _{mix} [°C]			80	80	81	81	81	84	80	80	71	80	52	40
	硬化劑	可溶酚醛樹脂型酚樹脂			10	10	10	10	10	10	15	20	10	10	10	10
	硬化觸媒	十二基苯磺酸			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1	0.1
評價	基材密合性				○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎	×	◎	◎
	硬化性				◎	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	製罐加工性				◎	◎	◎	○	△	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎
	加工密合性				○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○
	抗氣味吸附性				○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

【0130】 使用有本發明之塗料組成物的塗裝金屬板及使用其之深沖拉拔罐很明顯地兼具製罐加工性、基材密合性、抗氣味吸附性之所有特性。

[產業上之可利用性]

【0131】 本發明可維持高度之加工性，且同時可於考慮環境之金屬加工的領域中適當地使用。

【符號說明】

【0132】

1:試驗片

1a:端部

1b:端部

2:切痕

3:切痕

4:試驗片上部

5:試驗片下部

6:裂縫

7:評價部

8:塗膜（評價面）

9:塗膜

m:金屬基材

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種塗料組成物，含有作為主劑樹脂之聚酯樹脂摻合物與硬化劑（C），該聚酯樹脂摻合物含有玻璃轉移溫度高於40°C且酸值未達10mgKOH/g之聚酯樹脂（A）與玻璃轉移溫度高於40°C且酸值在10mgKOH/g以上但未達50mgKOH/g之聚酯樹脂（B），

該硬化劑（C）為可溶酚醛樹脂（resol）型酚樹脂及／或胺基樹脂。

【請求項2】如請求項1之塗料組成物，其中，該聚酯樹脂摻合物之平均酸值超過2.0mgKOH/g但未達16.0mgKOH/g。

【請求項3】如請求項1或2之塗料組成物，其中，該聚酯樹脂摻合物之玻璃轉移溫度為50～120°C。

【請求項4】如請求項1或2之塗料組成物，其中，於該聚酯樹脂摻合物中，該聚酯樹脂（A）／聚酯樹脂（B）之摻合比例以固形物成分質量比計，為30／70～99／1。

【請求項5】如請求項1或2之塗料組成物，其中，該硬化劑（C）為可溶酚醛樹脂型酚樹脂。

【請求項6】如請求項1或2之塗料組成物，其中，相對於主劑樹脂（聚酯樹脂摻合物）100質量份，硬化劑（C）之含量為5.5質量份以上。

【請求項7】如請求項1或2之塗料組成物，其中，該聚酯樹脂（A）之數量平均分子量為13,000以上，且該聚酯樹脂（B）之數量平均分子量未達13,000。

【請求項8】一種塗料組成物，含有作為主劑樹脂之玻璃轉移溫度為67～120°C的聚酯樹脂、作為硬化劑之可溶酚醛樹脂型酚樹脂及／或胺基樹脂及作為硬化觸媒之有機磺酸系酸觸媒及／或磷酸系酸觸媒，相對於該主劑樹脂100質量份之硬化觸媒含量未達0.2質量份。

【請求項9】如請求項8之塗料組成物，其中，相對於該主劑樹脂100質量份

之硬化觸媒含量在0.1質量份以下。

【請求項10】如請求項8或9之塗料組成物，其中，該主劑樹脂之酸值未達20mgKOH/g。

【請求項11】如請求項8或9之塗料組成物，其中，相對於該主劑樹脂100質量份之該硬化劑含量為4～30質量份。

【請求項12】如請求項1、2、8或9之塗料組成物，其中，該塗料組成物為溶劑型塗料組成物。

【請求項13】一種塗裝金屬板，於金屬板之至少單面，具有由請求項1至12中任一項之塗料組成物形成而成的塗膜。

【請求項14】一種深沖拉拔罐用塗裝金屬板，係由請求項1至12中任一項之塗料組成物形成的塗膜形成於金屬板之至少單面的金屬表面上而成。

【請求項15】如請求項14之深沖拉拔罐用塗裝金屬板，其中，該塗膜之180°剝離強度在1N/15mm以上。

【請求項16】一種深沖拉拔罐，係對請求項13之塗裝金屬板進行深沖拉拔加工而得。

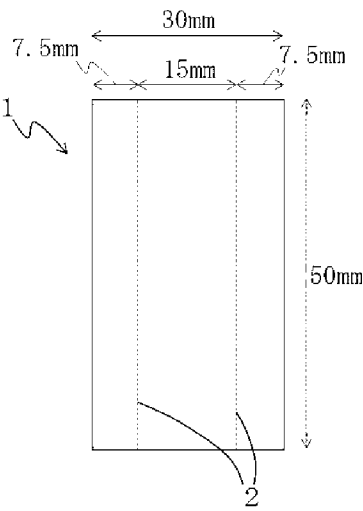
【請求項17】一種深沖拉拔罐，係由請求項14或15之深沖拉拔罐用塗裝金屬板形成。

【請求項18】如請求項16或17之深沖拉拔罐，其內表面及／或外表面之罐身側壁中央部的該塗膜厚度為罐底部之該塗膜厚度的20～75%之厚度。

【請求項19】一種深沖拉拔罐之製造方法，係以25～80%之拉拔率，對請求項13至15中任一項之深沖拉拔罐用塗裝金屬板進行深沖拉拔加工來製造。

【發明圖式】

(a) 評價面



(b) 背面

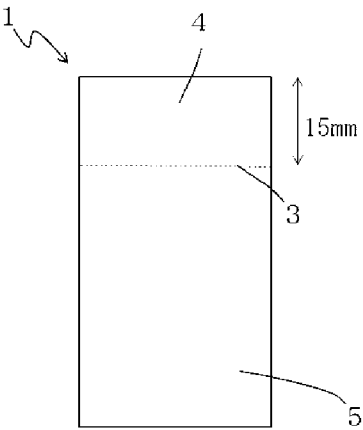


圖1

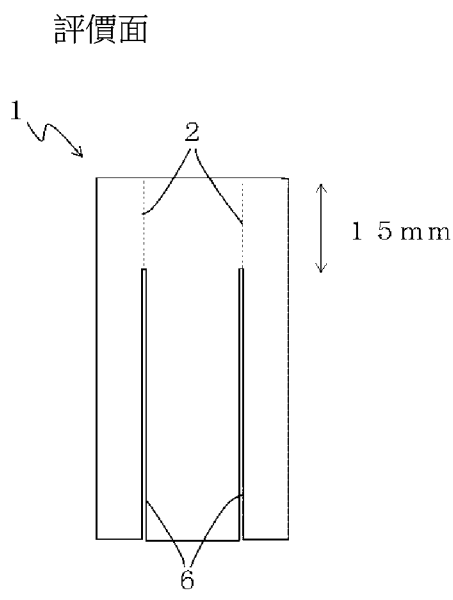
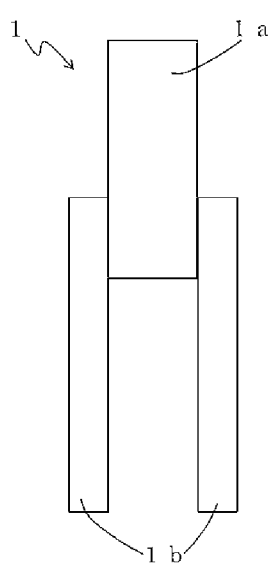


圖2

(a) 評價面



(b) 側面

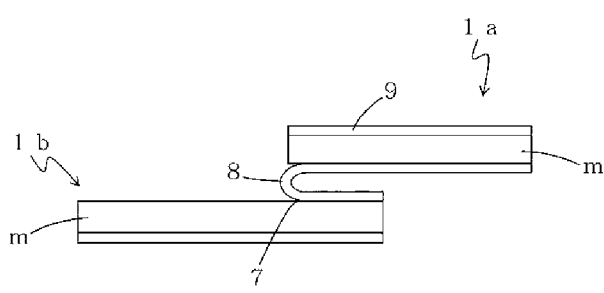


圖3