

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-284541

(P2007-284541A)

(43) 公開日 平成19年11月1日(2007.11.1)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO9D 163/00 (2006.01)	CO9D 163/00	3E062
CO9D 161/06 (2006.01)	CO9D 161/06	4J038
CO9D 133/02 (2006.01)	CO9D 133/02	
CO9D 5/02 (2006.01)	CO9D 5/02	
CO9D 151/08 (2006.01)	CO9D 151/08	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-112562 (P2006-112562)	(71) 出願人	000001409 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(22) 出願日	平成18年4月14日 (2006.4.14)	(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平
(特許庁注：以下のものは登録商標)		(74) 代理人	100105474 弁理士 本多 弘徳
1. セロテープ		(74) 代理人	100108589 弁理士 市川 利光
		(74) 代理人	100115107 弁理士 高松 猛
		(72) 発明者	松田 英樹 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】折り曲げ加工性、耐水白化性、フレーザー性に優れた塗膜を形成できる缶用塗料組成物を提供すること。

【解決手段】アクリル樹脂変性エポキシ樹脂(A)100質量部に対して、レゾール型フェノール樹脂(B)を0.1~20質量部、下記の特徴を有する酸価100~500mg KOH/gのアクリル系樹脂(C)を0.1~20質量部含有し、該樹脂(A)及び該樹脂(C)が水性媒体中に安定に分散されてなることを特徴とする水性塗料組成物。

アクリル系樹脂(C)：必須成分として酸基含有ラジカル重合性単量体を単量体成分とするビニル共重合体鎖(1)と、必須成分としてカルボキシル基含有ラジカル重合性単量体を単量体成分とするビニル共重合体鎖(2)を有する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アクリル樹脂変性エポキシ樹脂 (A) 100 質量部と、レゾール型フェノール樹脂 (B) 0.1 ~ 20 質量部と、下記の特徴を有する酸価 100 ~ 500 mg KOH / g のアクリル系樹脂 (C) 0.1 ~ 20 質量部とを水性媒体中に分散してなることを特徴とする水性塗料組成物。

アクリル系樹脂 (C) : アクリル酸、イタコン酸、スルホン酸、またはリン酸基含有ラジカル重合性単量体から選ばれる少なくとも 1 種のラジカル重合性単量体を構成成分とするビニル共重合体鎖 (1) と、メタクリル酸を含有する単量体成分を構成成分とするビニル共重合体鎖 (2) を有する

10

【請求項 2】

前記アクリル系樹脂 (C) が、

アクリル酸、イタコン酸、スルホン酸、またはリン酸基含有ラジカル重合性単量体から選ばれる少なくとも 1 種のラジカル重合性単量体 10 ~ 60 質量% とその他のラジカル重合性不飽和単量体 (1) 40 ~ 90 質量% とを単量体成分とするビニル共重合体樹脂 (c1) と、

メタクリル酸 10 ~ 60 質量% とその他のラジカル重合性不飽和単量体 (2) 40 ~ 90 質量% とを単量体成分とするビニル共重合体樹脂 (c2) と、

酸基及びカルボキシル基と反応性を有する相補的反応性基を 1 分子中に 2 個以上有する低分子量化合物 (c3) とを反応せしめてなる重合体である請求項 1 に記載の水性塗料組成物。

20

【請求項 3】

アクリル系樹脂 (C) を構成するビニル共重合体樹脂 (c1) とビニル共重合体樹脂 (c2) と低分子量化合物 (c3) を、ビニル共重合体樹脂 (c1) とビニル共重合体樹脂 (c2) の固形分合計を基準にして、 $\text{ビニル共重合体樹脂 (c1) / ビニル共重合体樹脂 (c2) = 60 / 40 ~ 95 / 5}$ (質量%) であって、かつ $[\text{ビニル共重合体樹脂 (c1) + ビニル共重合体樹脂 (c2)}] / \text{低分子量化合物 (c3)} = 100 / 0.1 ~ 100 / 20$ (質量部) の割合で反応せしめることを特徴とする請求項 2 に記載の水性塗料組成物。

【請求項 4】

低分子量化合物 (c3) が、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ当量 180 ~ 5,000 のエポキシ樹脂、レゾール型フェノール樹脂及びポリカルボジイミド化合物から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 2 又は 3 に記載の水性塗料組成物。

30

【請求項 5】

低分子量化合物 (c3) が、1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ当量 200 ~ 1,000 のエポキシ樹脂である請求項 4 に記載の水性塗料組成物。

【請求項 6】

アクリル樹脂変性エポキシ樹脂 (A) が、数平均分子量が 2,000 ~ 35,000 のビスフェノール型エポキシ樹脂 (a1) とカルボキシル基含有アクリル樹脂 (a2) とをエステル化反応させてなる樹脂又は該ビスフェノール型エポキシ樹脂 (a1) にカルボキシル基含有重合性不飽和単量体 (a3) を含有する重合性不飽和単量体成分をグラフト重合させてなる樹脂である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の水性塗料組成物。

40

【請求項 7】

アクリル樹脂変性エポキシ樹脂 (A) 100 質量部に対して、さらに下記の特徴を有するアニオン性重合体架橋微粒子 (D) を 1 ~ 50 質量部含有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の水性塗料組成物。

アニオン性重合体架橋微粒子 (D) : 水の存在下で、カルボキシル基含有ラジカル重合性単量体 (d1) 2 ~ 30 質量%、多ビニル化合物 (d2) 2 ~ 30 質量% 及びその他のラジカル重合性不飽和単量体 (d3) 40 ~ 96 質量% からなるラジカル重合性不飽和単量体成分を重合反応して製造される酸価 10 ~ 100 mg KOH / g の重合体からなる

50

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の水性塗料組成物が、缶体に塗装されることを目的とすることを特徴とする缶用塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、本発明は、飲料、果実などの食用缶および蓋などの金属缶の構成部材を被覆するのに有用な缶用塗料組成物に関し、得られた塗膜は、折り曲げ加工性、耐水白化性、耐酸密着性、フレーバー性のバランスに優れた塗膜を形成できる。

【背景技術】

10

【0002】

従来から、缶用塗料組成物には、加工性、接着性及び耐食性などの塗膜性能を備えた缶内外面や缶蓋等の缶用塗料組成物が開発されてきた。

従来、アクリル変性エポキシ樹脂に対して、一塩基酸を必須成分として含みホモポリマーのガラス転移点の 0 以下のアクリル系モノマー成分を 40% 以上含むアクリル系樹脂 (D) を添加した水性樹脂分散体に関する発明が知られている (特許文献 1)。

他に、カルボキシル基含有エポキシ樹脂と、カルボキシル基含有アクリル樹脂の水分散液の存在下にエチレン性不飽和単量体を乳化重合してなる酸価 150 ~ 450 mg KOH / g、数平均分子量 2,000 ~ 50,000 のエマルジョン樹脂、が水性媒体中に分散されてなることを特徴とする水性塗料組成物が知られている (特許文献 2)。

20

他に、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂 (A)、レゾール型フェノール樹脂 (B) 及びポリエステル樹脂及びポリビニルブチラル樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の接着性付与樹脂 (C) を含有する水性塗料組成物が知られている (特許文献 3)。

他に、エポキシ樹脂中のエポキシ基の一部を、酸価が 10 ~ 135 mg KOH / g、ガラス転移温度 (Tg) が -20 ~ 20、重量平均分子量が 10,000 ~ 200,000 であるカルボキシル基含有アクリル樹脂及び酸価が 180 ~ 450 mg KOH / g のカルボキシル基含有アクリル樹脂中のカルボキシル基の一部と反応せしめてなるアクリル変性エポキシ樹脂を、塩基性化合物及び水性媒体を含有することを特徴とする水性塗料組成物が知られている (特許文献 4)。

他に、微粒子状自己乳化性エポキシ樹脂を水性媒体中に分散させた水性樹脂組成物に、コアシェル微粒子を分散させることにより密着性、加工性に優れた缶用塗料で、塗膜中に存在するコアシェル微粒子 (島) と微粒子状自己乳化性エポキシ樹脂の重合した部分 (海) と間の相互の密着性を考慮し、塗膜の密着性や加工性の向上した発明がある (特許文献 5)。

30

他に、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂、レゾール型フェノール樹脂及びスチレン共重合体ゴムを含有する水性塗料組成物が知られている (特許文献 6)。しかしながら特許文献 1 ~ 6 に記載の塗料を塗装して得られた塗膜は、折り曲げ加工性、耐水白化性、耐酸密着性、フレーバー性等の全てにおいて満足できるものでない。

【0003】

【特許文献 1】特開平 8 - 302275 号公報

40

【特許文献 2】特開平 9 - 227824 号公報

【特許文献 3】特開平 11 - 343456 号公報

【特許文献 4】特開 2005 - 187679 号公報

【特許文献 5】特開平 9 - 67543 号公報

【特許文献 6】特開平 11 - 263938 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明の目的は、折り曲げ加工性、耐水白化性、フレーバー性に優れた塗膜を形成できる缶用塗料組成物を見出すことである。

50

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂（A）に対して、レゾール型フェノール樹脂（B）、さらに特定のアクリル系樹脂（C）を配合することで、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。すなわち、本発明は下記の水性塗料組成物および缶用塗料組成物を提供するものである。

〔1〕 アクリル樹脂変性エポキシ樹脂（A）100質量部と、レゾール型フェノール樹脂（B）0.1～20質量部と、下記の特徴を有する酸価100～500mg KOH/gのアクリル系樹脂（C）0.1～20質量部とを水性媒体中に分散してなることを特徴とする水性塗料組成物。

アクリル系樹脂（C）：アクリル酸、イタコン酸、スルホン酸、またはリン酸基含有ラジカル重合性単量体から選ばれる少なくとも1種のラジカル重合性単量体を構成成分とするビニル共重合体鎖（1）と、メタクリル酸を含有する単量体成分を構成成分とするビニル共重合体鎖（2）を有する。

〔2〕 前記アクリル系樹脂（C）が、

アクリル酸、イタコン酸、スルホン酸、またはリン酸基含有ラジカル重合性単量体から選ばれる少なくとも1種のラジカル重合性単量体10～60質量%とその他のラジカル重合性不飽和単量体（1）40～90質量%とを単量体成分とするビニル共重合体樹脂（c1）と、

メタクリル酸10～60質量%とその他のラジカル重合性不飽和単量体（2）40～90質量%とを単量体成分とするビニル共重合体樹脂（c2）と、

酸基及びカルボキシル基と反応性を有する相補的反応性基を1分子中に2個以上有する低分子量化合物（c3）とを反応せしめてなる重合体である上記〔1〕に記載の水性塗料組成物。

〔3〕 アクリル系樹脂（C）を構成するビニル共重合体樹脂（c1）とビニル共重合体樹脂（c2）と低分子量化合物（c3）を、ビニル共重合体樹脂（c1）とビニル共重合体樹脂（c2）の固形分合計を基準にして、 $\text{ビニル共重合体樹脂（c1）} / \text{ビニル共重合体樹脂（c2）} = 60 / 40 \sim 95 / 5$ （質量%）であって、かつ $[\text{ビニル共重合体樹脂（c1）} + \text{ビニル共重合体樹脂（c2）}] / \text{低分子量化合物（c3）} = 100 / 0.1 \sim 100 / 20$ （質量部）の割合で反応せしめることを特徴とする上記〔2〕に記載の水性塗料組成物。

〔4〕 低分子量化合物（c3）が、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ当量180～5,000のエポキシ樹脂、レゾール型フェノール樹脂及びポリカルボジイミド化合物から選ばれる少なくとも1種である上記〔2〕又は〔3〕に記載の水性塗料組成物。

〔5〕 低分子量化合物（c3）が、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ当量200～1,000のエポキシ樹脂である上記〔4〕に記載の水性塗料組成物。

〔6〕 アクリル樹脂変性エポキシ樹脂（A）が、数平均分子量が2,000～35,000のビスフェノール型エポキシ樹脂（a1）とカルボキシル基含有アクリル樹脂（a2）とをエステル化反応させてなる樹脂又は該ビスフェノール型エポキシ樹脂（a1）にカルボキシル基含有重合性不飽和単量体（a3）を含有する重合性不飽和単量体成分をグラフト重合させてなる樹脂である上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の水性塗料組成物。

〔7〕 アクリル樹脂変性エポキシ樹脂（A）100質量部に対して、さらに下記の特徴を有するアニオン性重合体架橋微粒子（D）を1～50質量部含有することを特徴とする上記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の水性塗料組成物。

アニオン性重合体架橋微粒子（D）：水の存在下で、カルボキシル基含有ラジカル重合性単量体（d1）2～30質量%、多ビニル化合物（d2）2～30質量%及びその他のラジカル重合性不飽和単量体（d3）40～96質量%からなるラジカル重合性不飽和単量体成分を重合反応して製造される酸価10～100mg KOH/gの重合体からなる

10

20

30

40

50

〔 8 〕 上記〔 1 〕～〔 7 〕のいずれかに記載の水性塗料組成物が、缶体に塗装されることを目的とすることを特徴とする缶用塗料組成物。

【発明の効果】

【 0 0 0 6 】

本発明によって、折り曲げ加工性、耐水白化性、耐酸密着性が向上したことから耐内容物腐食性が優れ、かつフレーパー性に優れる塗膜を有する金属缶を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 0 7 】

以下に、本発明の缶用塗料組成物について説明する。

〔缶用塗料組成物〕

アクリル樹脂変性エポキシ樹脂（A）：

アクリル樹脂変性エポキシ樹脂（A）は、下記の樹脂（1）、樹脂（2）のいずれであってもよい。

樹脂（1）：ビスフェノール型エポキシ樹脂（a1）〔以下、「エポキシ樹脂（a1）」と略称することがある〕とカルボキシル基含有アクリル樹脂（a2）〔以下、「アクリル樹脂（a2）」と略称することがある〕とをエステル付加反応させてなる樹脂である。樹脂（1）においては、エポキシ樹脂（a1）とアクリル樹脂（a2）とを、例えば有機溶剤溶液中、エステル化触媒の存在下にて加熱することにより容易にエステル付加反応させることができる。

樹脂（2）：ビスフェノール型エポキシ樹脂（a1）にカルボキシル基含有重合性不飽和単量体（a3）を含有する重合性不飽和単量体成分をグラフト重合させてなる樹脂である。樹脂（2）においては、例えば有機溶剤中において、ベンゾイルパーオキサイド等のラジカル発生剤の存在下にて、エポキシ樹脂（a1）に重合性不飽和単量体成分をグラフト重合させることができる。

【 0 0 0 8 】

上記樹脂（1）、樹脂（2）において使用されるビスフェノール型エポキシ樹脂（a1）としては、例えばエピクロルヒドリンとビスフェノールとを、必要に応じてアルカリ触媒などの触媒の存在下に高分子量まで縮合させてなる樹脂、エピクロルヒドリンとビスフェノールとを、必要に応じてアルカリ触媒などの触媒の存在下に、縮合させて低分子量のエポキシ樹脂とし、この低分子量エポキシ樹脂とビスフェノールとを重付加反応させることにより得られた樹脂、及び得られたこれらの樹脂又は上記低分子量エポキシ樹脂に、二塩基酸を反応させてなるエポキシエステル樹脂のいずれであってもよい。

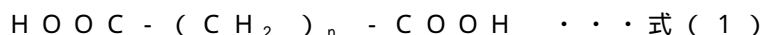
【 0 0 0 9 】

上記ビスフェノールとしては、ビス（4 - ヒドロキシフェニル）メタン〔ビスフェノールF〕、1, 1 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）エタン、2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）プロパン〔ビスフェノールA〕、2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）ブタン〔ビスフェノールB〕、ビス（4 - ヒドロキシフェニル） - 1, 1 - イソブタン、ビス（4 - ヒドロキシ - tert - ブチル - フェニル） - 2, 2 - プロパン、p - （4 - ヒドロキシフェニル）フェノール、オキシビス（4 - ヒドロキシフェニル）、スルホンビス（4 - ヒドロキシフェニル）、4, 4' - ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス（2 - ヒドロキシナフチル）メタンなどを挙げることができ、なかでもビスフェノール

A、ビスフェノールFが好適に使用される。上記ビスフェノール類は、1種で又は2種以上の混合物として使用することができる。

【 0 0 1 0 】

上記エポキシエステル樹脂の製造に用いられる二塩基酸としては、下記式（1）



（式中、nは1～12の整数である。）で示される化合物が好適に用いられ、具体的には、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ヘキサヒドロフタル酸等を例示できる。

【 0 0 1 1 】

10

20

30

40

50

エポキシ樹脂 (a 1) の市販品としては、例えばジャパンエポキシレジン株式会社製のエピコート 1 0 0 7 (エポキシ当量約 1 , 7 0 0 、数平均分子量 (注 1) 約 2 , 9 0 0) 、エピコート 1 0 0 9 (エポキシ当量約 3 , 5 0 0 、数平均分子量約 3 , 7 5 0) 、エピコート 1 0 1 0 (エポキシ当量約 4 , 5 0 0 、数平均分子量約 5 , 5 0 0) ; 旭チバ社製のアラルダイト A E R 6 0 9 9 (エポキシ当量約 3 , 5 0 0 、数平均分子量約 3 , 8 0 0) ; 及び三井化学 (株) 製のエポミック R - 3 0 9 (エポキシ当量約 3 , 5 0 0 、数平均分子量約 3 , 8 0 0) などを挙げるができる。

(注 1) 数平均分子量 : J I S K 0 1 2 4 - 8 3 に準じて行ない、分離カラムに T S K G E L 4 0 0 0 H _x L + G 3 0 0 0 H _x L + G 2 5 0 0 H _x L + G 2 0 0 0 H _x L (東ソー (株式会社製)) を用いて 4 0 で流速 1 . 0 m l / 分、溶離液に G P C 用テトラヒドロフランを用いて、R I 屈折計で得られたクロマトグラムとポリスチレンの検量線から計算により求めた。

10

【 0 0 1 2 】

エポキシ樹脂 (a 1) としては、なかでも数平均分子量が 2 , 0 0 0 ~ 3 5 , 0 0 0 、好ましくは 4 , 0 0 0 ~ 3 0 , 0 0 0 であり、エポキシ当量が 1 , 0 0 0 ~ 1 2 , 0 0 0 好ましくは 3 , 0 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 の範囲のビスフェノール型エポキシ樹脂であることが、得られた塗膜の耐食性から好適である。

前記樹脂 (1) においては、エステル付加反応の際に、エポキシ樹脂 (a 1) 中のエポキシ基にアクリル樹脂 (a 2) 中のカルボキシル基がエステル付加反応するので、エポキシ樹脂 (a 1) 中にエポキシ基が必要であり、エポキシ樹脂 1 分子当りエポキシ基は平均 0 . 5 ~ 2 個、好ましくは 0 . 5 ~ 1 . 6 個の範囲内であるのがよい。一方、前記 (2) においては、グラフト反応がエポキシ樹脂主鎖の水素引き抜きによって起こりグラフト重合反応が進行するので、エポキシ樹脂 (a 1) 中にエポキシ基は実質上存在しなくてもよい。

20

【 0 0 1 3 】

樹脂 (1) において使用されるアクリル樹脂 (a 2) は、カルボキシル基含有重合性不飽和単量体 (a 3) とその他の重合性不飽和単量体 (a 4) とを単量体成分とする共重合体樹脂である。

上記カルボキシル基含有重合性不飽和単量体 (a 3) としては、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸等の単量体が挙げられ、これらは単独もしくは 2 種以上組み合わせて使用することができる。

30

【 0 0 1 4 】

その他の重合性不飽和単量体 (a 4) は、上記カルボキシル基含有重合性不飽和単量体 (a 3) と共重合可能な単量体であればよく、求められる性能に応じて適宜選択して使用することができるものであり、例えば、スチレン、ビニルトルエン、2 - メチルスチレン、t - ブチルスチレン、クロルスチレンなどの芳香族系ビニル単量体 ; アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 n - プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n - , i - 又は t - ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸 2 - エチルヘキシル、アクリル酸 n - オクチル、アクリル酸デシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n - プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸 n - , i - 又は t - ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸 2 - エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸シクロヘキシル等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素数 1 ~ 1 8 のアルキルエステル又はシクロアルキルエステル ; 2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、3 - ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸の C₂ ~ C₈ ヒドロキシアルキルエステル ; N - メチロールアクリルアミド、N - ブトキシメチルアクリルアミド、N - メトキシメチルアクリルアミド、N - メチロールメタクリルアミド、N - ブトキシメチルメタクリル

40

50

アミドなどのN-置換アクリルアミド系又はN-置換メタクリルアミド系モノマーなどの1種又は2種以上の混合物を挙げることができる。

このその他の重合性不飽和単量体(a4)としては、特にスチレン及びアクリル酸エチルの混合物が好ましく、スチレン/アクリル酸エチルの構成質量比が99.9/0.1~40/60、さらには99/1~50/50の範囲内であることが適している。

【0015】

カルボキシル基含有アクリル樹脂(a2)は、単量体の構成比率、種類は特に制限されるものではないが、通常、カルボキシル基含有ラジカル重合性不飽和単量体が15~80質量%、特に20~60質量%であることが好ましく、その他の重合性不飽和単量体(a4)が85~20質量%、特に80~40質量%であることが好ましい。

10

カルボキシル基含有アクリル樹脂(a2)の調製は、例えば、上記した単量体組成を重合開始剤の存在下、有機溶剤中で溶液重合反応することにより容易に行うことができる。カルボキシル基含有アクリル樹脂(a2)は、樹脂酸価が100~400mg KOH/g、数平均分子量(注1参照)が5,000~100,000の範囲内であるのがよい。

【0016】

上記反応は、従来公知の方法で行うことができ、例えば、エポキシ樹脂(a1)とアクリル樹脂(a2)との均一な有機溶剤溶液中にエステル化触媒を配合せしめ、実質的にエポキシ基の全てが消費されるまで、通常、60~130の反応温度にて約1~6時間反応させることによって行うことができる。上記エステル化触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミンなどの第3級アミン類やトリフェニルフォスフィンなどの第4級塩化合物などを挙げることができ、なかでも第3級アミン類が好適である。

20

【0017】

エポキシ樹脂(a1)とアクリル樹脂(a2)との反応系における固形分濃度は、反応系が反応に支障のない粘度範囲内である限り特に限定されるものではない。また、エステル付加反応させる際にエステル化触媒を使用する場合には、その使用量はエポキシ樹脂(a1)中のエポキシ基1当量に対して通常、0.1~1当量の範囲で使用するのがよい。

【0018】

エポキシ樹脂(a1)とアクリル樹脂(a2)の含有割合としては特に制限されるものではないが、通常、エポキシ樹脂(a1)が60~90質量%、特に70~85質量%であることが好ましく、アクリル樹脂(a2)が15~30質量%、特に20質量%であることが好ましい。

30

【0019】

アクリル樹脂変性エポキシ樹脂(A)が前記樹脂(2)による樹脂である場合、エポキシ樹脂(a1)にグラフト重合させる重合性不飽和単量体成分は、前記樹脂(1)におけるカルボキシル基含有アクリル樹脂(a2)の製造に用いられる単量体成分であるカルボキシル基含有重合性不飽和単量体(a3)を含有する重合性不飽和単量体成分を挙げることができる。また、該成分は樹脂(1)で用いられるその他の重合性不飽和単量体(a4)をさらに含有してもよい。

【0020】

上記樹脂(2)におけるグラフト重合反応は、従来公知の方法で行うことができ、例えば80~150に加熱されたエポキシ樹脂(a1)の有機溶剤溶液中に、ラジカル発生剤と重合性不飽和単量体成分との均一な混合溶液を徐々に添加し、同温度に1~10時間程度保持することによって行うことができる。上記ラジカル発生剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーベンゾイルオクタノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどを挙げることができる。

40

【0021】

上記樹脂(1)及び樹脂(2)を調製する際の有機溶剤としては、エポキシ樹脂(a1)とアクリル樹脂(a2)又はカルボキシル基含有重合性不飽和単量体(a3)を含有す

50

る重合性不飽和単量体成分とを溶解し、且つこれらの反応生成物であるアクリル樹脂変性エポキシ樹脂(A)を中和、水性化する場合にエマルジョンの形成に支障を来さない有機溶剤である限り、従来公知のものを使用することができる。

上記有機溶媒の具体例としては、イソプロパノール、ブチルアルコール、2-ヒドロキシ-4-メチルペンタン、2-エチルヘキシルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどを挙げることができる。

【0022】

上記樹脂(1)又は樹脂(2)によって得られるアクリル樹脂変性エポキシ樹脂(A)は、カルボキシル基を有し、樹脂酸価が10~160mg KOH/g、さらには20~100mg KOH/gの範囲内であることが水分散性、塗膜性能などの観点から好ましい。

10

【0023】

アクリル樹脂変性エポキシ樹脂(A)は、塩基性化合物で樹脂中のカルボキシル基の少なくとも一部を中和することによって水性媒体中に分散可能となる。

上記カルボキシル基の中和に用いられる塩基性化合物としては、アミン類やアンモニアが好適に使用される。上記アミン類の代表例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのアルキルアミン類；ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、アミノメチルプロパノールなどのアルカノールアミン類；モルホリンなどの環状アミン類などを挙げることができる。アクリル樹脂変性エポキシ樹脂(A)の中和程度は、特に限定されるものではないが、樹脂(A)中のカルボキシル基に対して通常0.1~2.0当量中和の範囲であることが好ましい。

20

【0024】

上記水性媒体は、水のみであってもよいが、水と有機溶剤との混合物であってもよい。この有機溶剤としては、従来公知のものをいずれも使用でき、前記アクリル樹脂変性エポキシ樹脂(A)製造の際に使用できる有機溶剤として挙げたものを好適に使用することができる。本発明の缶用塗料組成物における有機溶剤の量は、缶用塗料組成物の樹脂固形分に対して、環境保護の観点などから20質量%以下の範囲であることが望ましい。

アクリル樹脂変性エポキシ樹脂(A)を水性媒体中に中和、分散するには、常法によればよく、例えば中和剤である塩基性化合物を含有する水性媒体中に攪拌下にアクリル樹脂変性エポキシ樹脂(A)を徐々に添加する方法、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂(A)を塩基性化合物によって中和した後、攪拌下にて、この中和物に水性媒体を添加するか又はこの中和物を水性媒体中に添加する方法などを挙げることができる。

30

【0025】

<レゾール型フェノール樹脂(B)>

本発明の缶用塗料組成物に用いるレゾール型フェノール樹脂(B)であるが、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂(A)及びアクリル樹脂(C)の架橋剤として働くものであり、フェノールやビスフェノールAなどのフェノール類とホルムアルデヒドなどのアルデヒド類とを反応触媒の存在下で縮合反応させて、メチロール基を導入してなるフェノール樹脂、また導入されたメチロール基の一部を炭素原子数6以下のアルコールでアルキルエーテル化したものも包含される。

40

【0026】

レゾール型フェノール樹脂(B)は、数平均分子量(注1)が200~2,000、好ましくは300~1,200の範囲内であり、かつベンゼン核1核当りのメチロール基の平均数が0.3~3.0個、好ましくは0.5~3.0個、さらに好ましくは0.7~3.0個の範囲内であることが適当である。上記レゾール型フェノール樹脂を使用することによって、接着性などの塗膜性能の優れた塗膜を形成することができる。

【0027】

本発明の缶用塗料組成物において、レゾール型フェノール樹脂(B)は、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂(A)の固形分100質量部に対し、0.1~20質量部、好ましくは

50

0.1 ~ 10 質量部の範囲内であることが好適である。さらに必要に応じて、界面活性剤、消泡剤、顔料、ワックス、香料などを適宜含有するものであってもよい。

【0028】

< アクリル系樹脂 (C) >

本発明の缶用塗料組成物は、アクリル系樹脂 (C) を配合することによって、特に耐酸密着性が良好となり、得られた塗膜は、折り曲げ加工性、耐水白化性、耐食性、フレバー性に優れた塗膜を形成することに寄与する。

アクリル系樹脂 (C) は、アクリル酸、イタコン酸、スルホン酸、またはリン酸基含有ラジカル重合性単量体から選ばれる少なくとも1種のラジカル重合性単量体を構成成分とするビニル共重合体鎖 (1) と、メタクリル酸を含有する単量体成分を構成成分とするビニル共重合体鎖 (2) を有するものである。

10

【0029】

ビニル共重合体鎖 (1) :

ビニル共重合体鎖 (1) は、好ましくは、アクリル酸、イタコン酸、スルホン酸、またはリン酸基含有ラジカル重合性単量体から選ばれる少なくとも1種のラジカル重合性単量体 10 ~ 60 質量%、好ましくは 20 ~ 55 質量%、さらに好ましくは 30 ~ 50 質量% と、その他のラジカル重合性不飽和単量体 (1) 40 ~ 90 質量%、好ましくは 45 ~ 80 質量%、さらに好ましくは 50 ~ 70 質量% を単量体成分とする混合物 (1) を、適度な溶媒中にてラジカル重合反応によって得られるビニル共重合体樹脂 (c1) である。

アクリル酸、イタコン酸、スルホン酸、またはリン酸基含有ラジカル重合性単量体から選ばれる少なくとも1種のラジカル重合性単量体が 10 質量% 未満では、密着性が低下し、60 質量% を超えると耐水性を損なうおそれがある。

20

【0030】

スルホン酸基含有ラジカル重合性単量体としては、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸が挙げられる。リン酸基含有ラジカル重合性単量体としては、モノ (2 - ヒドロキシエチルメタクリレート) ホスフェートが挙げられる。

アクリル酸基含有ラジカル重合性単量体としてはアクリル酸が挙げられ、イタコン酸基含有ラジカル重合性単量体としてはイタコン酸が挙げられる。

【0031】

その他のラジカル重合性不飽和単量体 (1) としては、例えばスチレン、 α - メチルスチレン、ビニルトルエン、*p* - クロルスチレン、ビニルピリジン等のビニル芳香族化合物

30

；
例えば 2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、3 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸の $C_2 \sim C_8$ のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート、(ポリ) エチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート等の水酸基含有ラジカル重合性不飽和単量体；これら水酸基含有ラジカル重合性不飽和単量体と ϵ - プロピオラクトン、ジメチルプロピオラクトン、 γ - ブチロラクトン、 ϵ - バレロラクトン、 ϵ - カプロラクトン、 ϵ - カプリロラクトン、 ϵ - ラウロラクトン、 ϵ - カプロラクトン、 ϵ - カプロラクトン等のラクトン類化合物との反応物等、

40

例えば、プラクセル FM - 1、プラクセル FM - 2、プラクセル FM - 3、プラクセル FA - 1、プラクセル FA - 2、プラクセル FA - 3 (以上、商品名、ダイセル化学社製、カプロラクトン変性 (メタ) アクリル酸ヒドロキシエステル類) 等；

例えばメチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸の $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル又はシクロアルキルエステル類等；

例えば N - (2 - ヒドロキシエチル) (メタ) アクリルアミド、N - (2 - ヒドロキシ

50

プロピル) (メタ) アクリルアミド、N - (3 - ヒドロキシプロピル) (メタ) アクリルアミド、N - メチル - N - (2 - ヒドロキシエチル) (メタ) アクリルアミド、N - エチル - N - (2 - ヒドロキシエチル) (メタ) アクリルアミド、N - メチル - N - (2 - ヒドロキシプロピル) (メタ) アクリルアミド、N - エチル - N - (2 - ヒドロキシプロピル) (メタ) アクリルアミド、N - メチル - N - (3 - ヒドロキシプロピル) (メタ) アクリルアミド、N - エチル - N - (3 - ヒドロキシプロピル) (メタ) アクリルアミド、N, N - ジ - (2 - ヒドロキシエチル) (メタ) アクリルアミド、N, N - ジ - (2 - ヒドロキシプロピル) (メタ) アクリルアミド等の窒素含有ラジカル重合性不飽和単量体；

例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルメチルジプロポキシシラン、ビニルジメチルプロポキシシラン、 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 - (メタ) アクリロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン等；のアルコキシシリル基含有ラジカル重合性不飽和単量体；ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4 - ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート、グリセリントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、グリセロールアリロキシジ (メタ) アクリレート、1, 1, 1 - トリス (ヒドロキシメチル) エタンジ (メタ) アクリレート、1, 1, 1 - トリス (ヒドロキシメチル) エタントリ (メタ) アクリレート等の多ビニル化合物；等が挙げられる。

【0032】

ビニル共重合体樹脂 (c1) の製造において、アクリル酸、イタコン酸、スルホン酸、またはリン酸基含有ラジカル重合性単量体から選ばれる少なくとも1種のラジカル重合性単量体とその他のラジカル重合性不飽和単量体 (1) を含有する混合物 (1) によるラジカル重合反応は、重合開始剤の存在下、適当な溶媒を用いて行う。反応温度は、通常約 60 ~ 200、好ましくは約 70 ~ 160 で、そして反応時間は通常約 10 時間以下、好ましくは約 0.5 ~ 約 6 時間とする。

【0033】

上記重合開始剤としてはアゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、t - ブチルパーオキシ 2 エチルヘキサノエート (パーブチル O) を用いることができ、配合量は混合物 (1) の合計に対して 0.05 ~ 3 質量%である。

【0034】

上記溶媒としては、例えばトルエン、キシレン、シクロヘキサン、n - ヘキサンなどの炭化水素系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトンなどのケトン系；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド系；メタノール、エタノール、n - プロパノール、iso - プロパノールなどのアルコール系；あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

【0035】

ビニル共重合体鎖 (2)：

ビニル共重合体鎖 (2) は、メタクリル酸 10 ~ 60 質量%、好ましくは 15 ~ 55 質量%、さらに好ましくは 20 ~ 50 質量%、その他のラジカル重合性不飽和単量体 (2) 40 ~ 90 質量%、好ましくは 45 ~ 80 質量%、さらに好ましくは 50 ~ 75 質量% を単量体成分とする混合物 (2) を、適当な溶媒中にてラジカル重合反応によって得られる

ビニル共重合体樹脂(c2)であることが好ましい。メタクリル酸が10質量%未満では、密着性が低下し、60質量%を超えると耐水性を損なうおそれがある。その他のラジカル重合性不飽和単量体(2)としては、ビニル共重合体鎖(1)に使用したものと同様のその他のラジカル重合性不飽和単量体を1種以上選択して用いることができる。

【0036】

ビニル共重合体鎖(2)は、ビニル共重合体鎖(1)で使用した、アクリル酸、イタコン酸、スルホン酸、またはリン酸基含有ラジカル重合性単量体から選ばれる少なくとも1種のラジカル重合性単量体を使用しないことが特徴である。

【0037】

ビニル共重合体樹脂(c2)の製造であるが、メタクリル酸とその他のラジカル重合性不飽和単量体(2)を含有する混合物(2)によるラジカル重合反応は、重合開始剤の存在下、適当な溶媒を用いて行う。反応温度は、通常約60~200、好ましくは約70~160の範囲であり、そして反応時間は通常約10時間以下、好ましくは約0.5~約6時間である。上記重合開始剤および溶媒としては、ビニル共重合体鎖(1)に使用したものと同様の溶媒を適宜選択して用いることができる。

10

【0038】

アクリル系樹脂(C)の製造には、ビニル共重合体樹脂(c1)を合成した後、ビニル共重合体樹脂(c2)を反応させる方法で得ることができる。

より好ましくは、ビニル共重合体樹脂(c1)に、ビニル共重合体樹脂(c2)を添加して攪拌し、後述する低分子量化合物(c3)を加えてアクリル樹脂(C)を得る。

20

【0039】

低分子量化合物(c3)：

アクリル系樹脂(C)は、ビニル共重合体樹脂(c1)とビニル共重合体樹脂(c2)の存在下で、酸基及びカルボキシル基と反応性を有する相補的反応性基を1分子中に2個以上有する低分子量化合物(c3)を反応せしめて得られる重合体であることが好ましい。

低分子量化合物(c3)としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ当量180~5,000、好ましくは200~1000のエポキシ樹脂とレゾール型フェノール樹脂とポリカルボジイミド化合物から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。

30

【0040】

エポキシ樹脂の市販品としては、例えばジャパンエポキシレジン株式会社製のエピコート828(エポキシ当量約180、数平均分子量約360)、エピコート834(エポキシ当量約235、数平均分子量約470)、エピコート1007(エポキシ当量約1,700、数平均分子量約2,900)、エピコート1009(エポキシ当量約3,500、数平均分子量約3,750)、エピコート1010(エポキシ当量約4,500、数平均分子量約5,500)；旭チバ社製のアラルダイトAER6099(エポキシ当量約3,500、数平均分子量約3,800)；及び三井化学(株)製のエポミックR-309(エポキシ当量約3,500、数平均分子量約3,800)などを挙げるができる。

これらの中でも、エポキシ樹脂としては、エピコート828やエピコート834が、ビニル共重合体樹脂(c1)とビニル共重合体樹脂(c2)との反応効率の点からも好ましい。

40

【0041】

レゾール型フェノール樹脂としては、レゾール型フェノール樹脂(B)と同様のものを用いることができ、例えば市販品としては、ショーノールBKS377(昭和高分子社製)が挙げられる。

ポリカルボジイミド化合物としては、ポリイソシアネート化合物を不活性溶媒中でカルボジイミド化触媒の存在下で反応させることにより得ることができる。また、ポリカルボジイミド化合物として、ジシクロヘキシルカルボジイミドのようなジカルボジイミド化合物を用いることもできる。

50

ポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの芳香族、脂環族または脂肪族のジイソシアネート化合物及びそのイソシアヌレート体、及びこれらのイソシアネート化合物の過剰量にエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロルプロパン、ヘキサントリオールなどの低分子活性水素含有化合物を反応させて得られる末端イソシアネート含有化合物を挙げることができる。

【0042】

不活性溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤；ジオキサン等のエーテル系溶剤；その他、ジメチルホルムアミド等の溶剤を使用することができる。ポリイソシアネート化合物のカルボジイミド化を促進する触媒としては、種々のものを使用できるが、1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、3-メチル-1-フェニル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-フェニル-2-ホスホレン-1-スルフィド、1-エチル-2-ホスホレン-1-オキシド、1-エチル-3-メチル-2-ホスホレン-1-オキシドや、これらの相当する異性体、3-ホスホレン類等が良好である。触媒量は、ポリイソシアネート化合物全量に対して0.01~1重量%の範囲内で使用することができる。市販品としては、日清紡社製、カルボジライト(登録商標)シリーズ、例えばカルボジライトV-02、カルボジライトV-04等が挙げられる。

【0043】

アクリル系樹脂(C)の製造において、上記に述べたビニル共重合体樹脂(c1)とビニル共重合体樹脂(c2)と低分子量化合物(c3)を用いてなるラジカル重合反応における反応温度は、通常約60~200、好ましくは約70~160、さらに好ましくは100~130の範囲であり、そして反応時間は通常約10時間以下、好ましくは約0.5~約6時間である。その後、プロピレングリコールn-プロピルエーテル等の有機溶剤で希釈して冷却し、アクリル系樹脂(C)を得る。

ビニル共重合体樹脂(c1)とビニル共重合体樹脂(c2)と低分子量化合物(c3)の反応割合としては、ビニル共重合体樹脂(c1)とビニル共重合体樹脂(c2)と低分子量化合物(c3)を、ビニル共重合体樹脂(c1)とビニル共重合体樹脂(c2)の固

形状分合計を基準にして、

$$\text{ビニル共重合体樹脂}(c1) / \text{ビニル共重合体樹脂}(c2) = 60 / 40 \sim 95 / 5$$
(質量%)、好ましくは75/25~85/15(質量%)であって、

かつ
$$[\text{ビニル共重合体樹脂}(c1) + \text{ビニル共重合体樹脂}(c2)] / \text{低分子量化合物}(c3) = 100 / 0.1 \sim 100 / 20$$
(質量部)、好ましくは100/2~100/10(質量部)であることを特徴とする。この範囲の配合割合とすることによって密着性、耐食性に優れた被膜が得られる。

【0044】

このようにして得たアクリル系樹脂(C)は、酸価100~500mg KOH/g、好ましくは200~480mg KOH/g、さらに好ましくは300~450mg KOH/gである。また、数平均分子量が1,000~25,000、好ましくは2,000~20,000、さらに好ましくは3,000~10,000であることが好ましい。

【0045】

本発明における缶用塗料組成物は、上記により得たアクリル樹脂変性エポキシ樹脂(A)100質量部に対して、アクリル系樹脂(C)を0.1~20質量部、好ましくは1~10質量部、さらに好ましくは2~5質量部含有してなることができる。

【0046】

<アニオン性重合体架橋微粒子(D)>

本発明の缶用塗料組成物は、さらに、アニオン性重合体架橋微粒子(D)を配合することができる。アニオン性重合体架橋微粒子(D)は、カルボキシル基含有ラジカル重合性

単量体 (d 1)、多ビニル化合物 (d 2) 及びその他のラジカル重合性不飽和単量体 (d 3) からなるラジカル重合性不飽和単量体から得られた重合体からなる。ここで、各ラジカル重合性不飽和単量体の含有量は、構成するラジカル重合性単量体の固形分合計に対して、カルボキシル基含有ラジカル重合性単量体 (d 1) 2 ~ 30 質量%、好ましくは 5 ~ 15 質量%、多ビニル化合物 (d 2) 2 ~ 30 質量%、好ましくは 5 ~ 15 質量%、その他のラジカル重合性不飽和単量体 (d 3) 40 ~ 96 質量%、好ましくは 70 ~ 90 質量%、である。

【0047】

カルボキシル基含有ラジカル重合性単量体 (d 1) が 2 質量% 未満では、水分散性が不十分となる、また 30 質量% を越えると耐食性を損なうことがある。多ビニル化合物 (d 2) が、2 質量% 未満では耐水白化性が不十分で、30 質量% を越えると粒径が大きくなる為好ましくない。なおアニオン性重合体架橋微粒子 (D) の具体例としては、下記のアニオン性重合体架橋微粒子 (D 1) 又はアニオン性重合体架橋微粒子 (D 2) が挙げられる。

10

【0048】

アニオン性重合体架橋微粒子 (D 1) :

カルボキシル基含有ラジカル重合性単量体 (d 1) 5 質量% 以下、好ましくは 3 質量%、多ビニル化合物 (d 2) 4 ~ 35 質量%、好ましくは 10 ~ 25 質量%、及びその他のラジカル重合性不飽和単量体 (d 3 1) 60 ~ 96 質量%、好ましくは 75 ~ 90 質量% を含有するラジカル重合性単量体の混合物 (3) を水の存在下で、第 1 段階の乳化重合を行って水分散体 (I) を得る。

20

次いで、カルボキシル基含有ラジカル重合性単量体 (d 1) 10 ~ 35 質量%、好ましくは 15 ~ 25 質量% 及びその他のラジカル重合性不飽和単量体 (d 3 2) 65 ~ 90 質量%、好ましくは 75 ~ 85 質量% を含有するラジカル重合性単量体の混合物 (4) を、上記水分散体 (I) 及び水の存在下で、第 2 段階の乳化重合を行って、アニオン性重合体架橋微粒子 (D 1) を得る。

【0049】

混合物 (3) に使用するカルボキシル基含有ラジカル重合性単量体 (d 1) としては、例えば (メタ) アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸等の単量体が挙げられ、これらは単独もしくは 2 種以上組み合わせ使用することができる。

30

上記多ビニル化合物 (d 2) としては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート、グリセリントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジアクリレート、グリセロールアリロキシジ (メタ) アクリレート、1, 1, 1 - トリス (ヒドロキシメチル) エタンジ (メタ) アクリレート、1, 1, 1 - トリス (ヒドロキシメチル) エタントリ (メタ) アクリレート等が挙げられ、これらの中から適宜選択して使用できる。

40

多ビニル化合物 (d 2) としては、分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ当量 180 ~ 1, 000 のエポキシ樹脂とメタクリル酸及び / 又はアクリル酸とを反応させてなる付加物も使用することができる。詳細には、エポキシ樹脂中の官能基 1 モルに対して、メタクリル酸及び / 又はアクリル酸を 0.5 ~ 0.98 モル、好ましくは 0.65 ~ 0.95 モル、さらに好ましくは 0.75 ~ 0.9 モルを、反応温度 60 ~ 150 で 10 分間 ~ 180 分間、付加反応させて得られた付加物である。

【0050】

50

その他のラジカル重合性不飽和単量体 (d 3 1) としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-クロルスチレン、ビニルピリジン等のビニル芳香族化合物；例えば 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸の C₂ ~ C₈ のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の水酸基含有ラジカル重合性不飽和単量体；これら水酸基含有ラジカル重合性不飽和単量体と γ -プロピオラクトン、ジメチルプロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -カプリロラクトン、 γ -ラウロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -カプロラク
 トン等のラクトン類化合物との反応物等、例えば、プラクセル FM-1、プラクセル FM-2、プラクセル FM-3、プラクセル FA-1、プラクセル FA-2、プラクセル FA-3 (以上、商品名、ダイセル化学社製、カプロラクトン変性(メタ)アクリル酸ヒドロキシエステル類)等；例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸の C₁ ~ C₁₈ のアルキル又はシクロアルキルエステル類等；例えば、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシプロピル)(メタ)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシプロピル)(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-(2-ヒドロキシプロピル)(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)(メタ)アクリルアミド、N-エチル-N-(2-ヒドロキシプロピル)(メタ)アクリルアミド、N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-ジ-(2-ヒドロキシプロピル)(メタ)アクリルアミド等の窒素含有ラジカル重合性不飽和単量体；例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルメチルジプロポキシシラン、ビニルジメチルプロポキシシラン、 γ -ブチロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -ブチロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -ブチロイルオキシプロピルジメチルメトキシシラン等；のアルコキシシリル基含有ラジカル重合性不飽和単量体；が挙げられる。

【0051】

カルボキシル基含有ラジカル重合性単量体 (d 1)、多ビニル化合物 (d 2) 及びその他のラジカル重合性不飽和単量体 (d 3 1) を含有するラジカル重合性単量体の混合物 (3) を、乳化剤を用いて乳化重合反応させて水分散体 (I) 製造することができる。その際の反応温度は、通常約 60 ~ 90 °C、好ましくは約 75 ~ 85 °C の範囲であり、そして反応時間は通常約 10 時間以下、好ましくは約 0.5 ~ 約 6 時間である。

【0052】

次いで、水分散体 (I) と混合物 (4) 及び水の存在下で、乳化剤および重合開始剤を用いて第 2 段階以降の乳化重合を行う。混合物 (4) に使用するカルボキシル基含有ラジカル重合性単量体 (d 1) は、混合物 (3) に使用した同様の単量体を少なくとも 1 種類以上を選択して使用できる。

混合物 (4) に使用するその他のラジカル重合性不飽和単量体 (d 3 2) としては、第 1 段階の重合反応に使用した多ビニル化合物 (d 2) とその他のラジカル重合性不飽和単量体 (d 3 1) の中から少なくとも 1 種類以上を選択して使用できる。

【0053】

また、アニオン性重合体架橋微粒子 (D 1) の製造に使用する際の、水分散体 (I) と混合物 (4) の質量比としては、各混合物の合計量を基準にして、水分散体 (I) / 混合

10

20

30

40

50

物(4) = 50 / 50 ~ 90 / 10 (質量比)、好ましくは70 / 30 (質量比) ~ 85 / 15 (質量比)の範囲内で調整することができる。

【0054】

重合開始剤としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムを用いることができ、配合量は0.05 ~ 3質量%、好ましくは0.1 ~ 1.0質量%がよい。

【0055】

なお第1段階の乳化重合反応、第2段階以降の乳化重合反応において使用する乳化剤としては、例えば、アルキルスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸、アルキルリン酸などのナトリウム塩やアンモニウム塩が挙げられる。またこれらアニオン性基とポリオキシエチレン、あるいはポリオキシプロピレン鎖等のノニオン性基を1分子中に有するノニオン性アニオン性乳化剤やこれらアニオン性基と重合性不飽和基を1分子中に有する反応性アニオン性乳化剤；が挙げられる。

10

具体的には、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレート、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等のノニオン性乳化剤；ジメチルアルキルベグダイン類、ジメチルアルキルラウリルベグダイン類、アルキルグリシン類等の両性イオン性乳化剤；が挙げられる。

20

【0056】

上記乳化剤の濃度としては、混合物(3)又は混合物(4)を構成する単量体の合計量に対して、0.1 ~ 20質量%、好ましくは0.5 ~ 10質量%程度が塗膜性能の為に好ましい。第1段階及び第2段階以降の重合反応は、通常水中で、約60 ~ 95、好ましくは約75 ~ 85の温度で1 ~ 5時間程度、好ましくは2 ~ 4時間程度行うことができる。

【0057】

得られたアニオン性重合体架橋微粒子(D1)は、酸価が1 ~ 100 mg KOH / g、好ましくは20 ~ 80 mg KOH / g、さらに好ましくは40 ~ 75 mg KOH / g、平均粒子径(注2)は、0.01 ~ 0.5 μm、好ましくは0.1 ~ 0.35 μm、さらに好ましくは0.10 ~ 0.25 μmである。この範囲であることが、絞りしごき成形加工性、耐水白化性に優れた塗膜を形成する為には好ましい。

30

(注2)平均粒子径：サブミクロン粒子アナライザーN4(商品名、ベックマン・コールター株式会社製、粒度分布測定装置)にて、試料を脱イオン水にて測定に適した濃度に希釈して、常温(20程度)にて測定した。

【0058】

アニオン性重合体架橋微粒子(D2)：

まず、カルボキシル基含有ラジカル重合性単量体(d1)20 ~ 60質量%、好ましくは35 ~ 55質量%、及びその他のラジカル重合性不飽和単量体(d33)40 ~ 80質量%、好ましくは45 ~ 65質量%を含有するラジカル重合性単量体の混合物(5)をラジカル重合反応させて重合体(I)を得る。次いで、多ビニル化合物(d2)4 ~ 33質量%、好ましくは10 ~ 25質量%、及びその他のラジカル重合性不飽和単量体(d34)67 ~ 96質量%、好ましくは75 ~ 90質量%を含有するラジカル重合性単量体の混合物(6)を、上記重合体(I)及び水の存在下で、乳化重合をさせてアニオン性重合体架橋微粒子(D2)を得る。

40

【0059】

重合体(I)の製造に関して、混合物(5)に使用するカルボキシル基含有ラジカル重合性単量体(d1)としては、アニオン性重合体架橋微粒子(D1)の製造に使用したのと同様のカルボキシル基含有ラジカル重合性単量体(d1)が使用でき、例えば(メタ)

50

アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸等の単量体が挙げられ、これらは単独もしくは2種以上組み合わせて使用することができる。

その他のラジカル重合性不飽和単量体(d33)としては、アニオン性重合体架橋微粒子(D1)の製造に使用した多ビニル化合物(d2)とその他のラジカル重合性不飽和単量体(d31)の中から少なくとも1種類以上を適宜選択して使用できる。

【0060】

混合物(5)を用いたラジカル重合反応は、重合開始剤を用い、適当な溶媒中で、約90～約170、好ましくは約100～約150の温度で1～5時間程度、好ましくは2～4時間程度行って、重合体(I)を得ることができる。

上記反応に用いる溶媒としては、例えばトルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサンなどの炭化水素系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトンなどのケトン系；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド系；メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノールなどのアルコール系；あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

【0061】

重合開始剤としては、アゾビスイソプロモニトリル(AIBN)、t-ブチルパーオキシ2エチルヘキサノエート(パーブチルO)などを用いることができる。

【0062】

次いで、多ビニル化合物(d2)4～33質量%、好ましくは5～25質量%及びその他のラジカル重合性不飽和単量体(d34)67～96質量%、好ましくは60～90質量%を含有する混合物(6)を用いて、上記重合体(I)と水の存在下で、乳化重合反応を行う。

上記多ビニル化合物(d2)としては、アニオン性重合体架橋微粒子(D1)の製造に使用したのと同様の単量体を1種以上選択して使用できる。その他のラジカル重合性不飽和単量体(d34)としては、その他のラジカル重合性不飽和単量体(d31)とカルボキシル基含有ラジカル重合性単量体(d1)の中から少なくとも1種類以上を適宜選択して使用できる。

反応に際しては、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、およびアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、t-ブチルパーオキシ2エチルヘキサノエート(パーブチルO)などの重合開始剤、レドックス系の開始剤を用いることもできる。

【0063】

また、アニオン性重合体架橋微粒子(D2)の製造に使用する際の、重合体(I)と混合物(6)の質量比としては、各混合物の合計量を基準にして、重合体(I)/混合物(6)=25/75～85/15(質量比)、好ましくは60/40(質量比)～80/20(質量比)の範囲内で調整することができる。

【0064】

上記重合開始剤の濃度としては、混合物(6)又は重合体(I)を構成する単量体の合計量に対して、0.05～3質量%、好ましくは0.1～10質量%である。

上記乳化剤の濃度としては、混合物(6)又は重合体(I)構成する単量体の合計量に対して、0.3～3質量%、好ましくは0.5～2質量%程度が塗膜性能の為に好ましい。また、条件を選べば乳化剤なしでの粒子化も可能である。

【0065】

なお重合体(I)と水の存在下で、混合物(6)を用いてなる乳化重合反応における反応温度は、通常約60～95、好ましくは約75～85の範囲であり、そして反応時間は通常約10時間以下、好ましくは約0.5～約6時間である。

【0066】

得られたアニオン性重合体架橋微粒子(D2)は、酸価が10～120mg KOH/g、好ましくは30～100mg KOH/g、さらに好ましくは50～90mg KOH/gである。平均粒子径(注2)は、0.05～1.0μm、好ましくは0.10～0.50

10

20

30

40

50

μm 、さらに好ましくは $0.10 \sim 0.30 \mu\text{m}$ である。この範囲であることが、絞りしごき成形加工性、耐水白化性に優れた塗膜を形成する為には好ましい。

【0067】

本発明の缶用塗料組成物中、上記に述べたアニオン性重合体架橋微粒子(D1)又はアニオン性重合体架橋微粒子(D2)を塗料中に配合することによって、さらに、折り曲げ加工性、耐水白化性及びフレーバー性のバランスに優れた塗膜が得られる。

本缶用塗料組成物中に配合されるアニオン性重合体架橋微粒子(D1)又はアニオン性重合体架橋微粒子(D2)の配合量は、アクリル樹脂変性エポキシ樹脂(A)100質量部当り、1~50質量部、好ましくは5~30質量部の範囲内が適当である。1質量部未満では、折り曲げ加工性、耐水白化性、フレーバー性等の塗膜性能の向上に効果がなく、

10

【0068】

本発明の缶用塗料組成物は、種々の基材に適用することができ、例えばアルミニウム板、鋼板、ブリキ板等の無処理の又は表面処理した金属板、及びこれらの金属板にエポキシ系、ビニル系などのプライマーを塗装した金属板など、これらの金属板を缶などに加工したものを挙げることができる。

【0069】

本発明の缶用塗料組成物を基材に塗装する方法としては、公知の各種の方法、例えばロールコート塗装、スプレー塗装、浸漬塗装や電着塗装等が適用できる。なかでもロールコート塗装もしくはスプレー塗装が好ましい。塗膜厚は用途によって適宜選定すればよいが、通常 $3 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度が好ましい。塗装した塗膜の乾燥条件としては、通常、素材到達最高温度が $120 \sim 300$ となる条件で10秒~30分間、好ましくは $200 \sim 280$ で15秒間~10分間の範囲内であることがよい。

20

【0070】

また、本発明の缶用塗料組成物を塗装して得られた塗膜断面は、直径 $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05 \sim 0.35 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.08 \sim 0.15 \mu\text{m}$ の島部とした海島構造(図1参照)を形成することが特徴で、このような海島構造を形成することによって、折り曲げ加工性の向上に寄与しているものと考えられる。

【実施例】

30

【0071】

本発明を実施例により、さらに具体的に説明する。以下、「部」及び「%」はそれぞれ「質量部」及び「質量%」を意味する。

【0072】

[アクリル樹脂変性エポキシ樹脂(A)の製造(製造例1~3)]

製造例1 : エポキシ樹脂溶液の製造(a1)

還流管、温度計、攪拌機を装着した四つ口フラスコにエピコート828EL(注3)558部、ビスフェノールA 329部、テトラブチルアンモニウムブロマイド 0.6部を仕込み、窒素気流下で 160 にて反応を行った。反応はエポキシ当量で追跡し、約5時間反応することにより数平均分子量約11,000、エポキシ当量約8,000のビス

40

フェノールA型エポキシ樹脂を得た。
(注3)エピコート828EL: ジャパンエポキシレジジン社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量約190、分子量約350

【0073】

製造例2 : カルボキシル基含有アクリル樹脂溶液の製造(a2)

還流管、温度計、滴下ロート、攪拌機を装着した四つ口フラスコにn-ブタノール 882部を仕込み、「メタクリル酸 180部、スチレン240部、アクリル酸エチル180部、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 18部」の混合物を窒素気流下で 100 に加熱し、滴下ロートから約3時間を要して滴下し、滴下後さらに同温度にて2時間攪拌を続け、次いで冷却して固形分40%のアクリル樹脂溶液を得た。得られた

50

樹脂（固形分）は、樹脂酸価 196 mg KOH / g、数平均分子量約 19,000 を有していた。

【0074】

製造例 3：アクリル変性エポキシ樹脂分散体の製造（A）

還流管、温度計、攪拌機を装着した四つ口フラスコに、製造例 1 で得たビスフェノール A 型エポキシ樹脂 80 部（固形分）、製造例 2 で得た 40% アクリル樹脂溶液 50 部（固形分 20 部）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル 33 部を加えて 100 に加熱して溶解させた後、N, N - ジメチルアミノエタノール 2 部を加えて約 2 時間反応を行った後、N, N - ジメチルアミノエタノール 3 部を加えて 20 分反応を継続した。その後、脱イオン水 165 部を 1 時間かけて滴下し水分散を行い、酸価 34 mg KOH / g、固形分 30% のアクリル変性エポキシ樹脂分散体を得た。

10

【0075】

[レゾール型フェノール樹脂（B）の製造]

製造例 4：レゾール型フェノール樹脂溶液の製造

還流管、温度計、攪拌機を装着した四つ口フラスコに、フェノール 188 部、37% ホルムアルデヒド水溶液 324 部をフラスコに仕込み、50 に加熱し内容物を均一に溶解した。次に、酢酸亜鉛を添加、混合して系内の pH を 5.0 に調整した後、90 に加熱し 5 時間反応を行った。ついで 50 に冷却し、32% 水酸化カルシウム水分散液をゆっくり添加し、pH を 8.5 に調整した後、50 で 4 時間反応を行った。

反応終了後、20% 塩酸で pH を 4.5 に調整した後、キシレン / n - ブタノール / シクロヘキサン = 1 / 2 / 1（質量比）の混合溶剤で樹脂分の抽出を行い、触媒、中和塩を除去し、ついで減圧下で共沸脱水し、固形分 60% の淡黄色で透明なレゾール型フェノール樹脂溶液を得た。

20

【0076】

[アクリル系樹脂（C）の製造（製造例 5 ~ 10）]

製造例 5

温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器、及び滴下装置を備えた反応容器にプロピレングリコール n - プロピルエーテル 70 部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、100 に昇温した。

その後、単量体混合物（メチルメタクリレート 20 部、2 エチルヘキシルアクリレート 30 部、アクリル酸 50 部）と重合開始剤溶液（t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 8 部、プロピレングリコール n - プロピルエーテル 50 部の混合液）を 4 時間かけて定量ポンプで反応器内に滴下し、滴下終了後 0.5 時間、熟成を行った。続いて、重合開始剤溶液（t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 0.5 部、プロピレングリコール n - プロピルエーテル 30 部の混合液）を 0.5 時間滴下し、2 時間熟成を行った。その後、60 まで冷却し、100 メッシュのナイロクロスでろ過、排出し、固形分 40%、酸価 390 mg KOH / g、数平均分子量 4,000 のアクリル系樹脂（c1）を得た。該アクリル系樹脂（c1）中に、樹脂（c2）（注 4）を 100 で添加した。

30

（注 4）樹脂（c2）：

温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器、及び滴下装置を備えた反応容器にプロピレングリコール n - プロピルエーテル 70 部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、100 に昇温した。その後、単量体混合物（メタクリル酸 50 部、エチルアクリレート 30 部、スチレン 20 部）と重合開始剤溶液（t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 8 部、プロピレングリコール n - プロピルエーテル 50 部の混合液）を 4 時間かけて定量ポンプで反応器内に滴下し、滴下終了後 0.5 時間、熟成を行った。続いて、重合開始剤溶液（t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 0.5 部、プロピレングリコール n - プロピルエーテル 30 部の混合液）を 0.5 時間滴下し、2 時間熟成を行った。その後、60 まで冷却し、100 メッシュのナイロクロスでろ過、排出し、固形分 40%、酸価 326 mg KOH / g、数平均分子量 4,000 の樹脂（c2）を得た。

40

50

次いで、エピコート 834（ジャパンエポキシレジン社製、エポキシ樹脂、低分子量化合物（c3）に相当）5部を添加し、130 に昇温し、3時間熟成した。その後、プロピレングリコール n - プロピルエーテルで希釈し、60 まで冷却し、100メッシュのナイロクロスでろ過、排出し、固形分 40%、酸価 347 mg KOH / g のアクリル系樹脂 No. 1 を得た。

【0077】

製造例 6 ~ 10

使用する単量体を表 1 の配合内容とする以外は、製造例 5 と同様にして、アクリル系樹脂 No. 2 ~ No. 6 を得た。

【0078】

【表 1】

表1

		製造例5	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9	製造例10	
アクリル系樹脂		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	
配 合	樹脂 (c1)	アクリル酸	50	50	50	30	50	50
		モノ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)ホスフェート				20		
		メチルメタクリレート	20	20	20	20	20	10
		2-エチルヘキシルアクリレート	30	30.0	30	30	30	40
	樹脂 (c2)	メタクリル酸	50	50	50	50	50	50
		エチルアクリレート	30	30	30	30	30	30
		スチレン	20	20	20	20	20	20
	化合物 (c3)	エピコート834	5	15	5	5		5
		ショーノールBKS-377F(注5)					10	
	C1/C2/C3		80/20/5	80/20/15	70/30/5	80/20/5	80/20/10	80/20/5
特 数	固形分	%	40	40	40	40	40	40
	酸価	mgKOH/g	347	294	342	376	340	333
	数平均分子量	(注1参照)	4500	6000	4500	5000	6500	4500

配合における数値は、質量部を表す

【0079】

(注5) ショーノール B K S - 3 7 7 F : 昭和高分子社製、商品名、レゾール型フェノール樹脂、固形分 50%

【0080】

比較製造例 1 (特開平 8 - 3 0 2 2 7 5 号公報に準ずる)

温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器、及び滴下装置を備えた反応容器にプロピレングリコール n - プロピルエーテルを 70 部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、100 に昇温した。

その後、単量体混合物（アクリル酸 10 部、メチルメタクリレート 40 部、エチルアクリレート 50 部）と重合開始剤溶液（t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 8 部、プロピレングリコール n プロピルエーテル 50 部の混合液）を 4 時間かけて定量ポンプで反応器内に滴下し、滴下終了後 0.5 時間、熟成を行った。続いて、重合開始剤溶液（t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 0.5 部、プロピレングリコール n - プロピルエーテル 30 部の混合液）を 0.5 時間滴下し、2 時間熟成を行った。その後、60 まで冷却し、100メッシュのナイロクロスでろ過、排出し、固形分 40%、酸価 78 mg KOH / g、数平均分子量 3,500 のアクリル系樹脂 No. 7 を得た。

【0081】

比較製造例 2

10

20

30

40

50

温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器、及び滴下装置を備えた反応容器にプロピレングリコールn-プロピルエーテル70部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、100に昇温した。

その後、単量体混合物（アクリル酸50部、メチルメタクリレート20部、エチルアクリレート30部）と重合開始剤溶液（t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート8部、プロピレングリコールn-プロピルエーテル50部の混合液）を4時間かけて定量ポンプで反応器内に滴下し、滴下終了後0.5時間、熟成を行った。続いて、重合開始剤溶液（t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.5部、プロピレングリコールn-プロピルエーテル30部の混合液）を0.5時間滴下し、2時間熟成を行った。その後、60まで冷却し、100メッシュのナイロクロスでろ過、排出し、固形分40%、酸価390mgKOH/g、数平均分子量4,000のアクリル系樹脂を得た（樹脂(c1)に相当）。次いで、上記反応容器中に、製造例5と同様にして得た樹脂(c2)（注4）を100で添加した。

10

次に、エピコート834（ジャパンエポキシレジン社製、エポキシ樹脂、低分子量化合物(c3)に相当）を5部を添加し、130に昇温し、3時間熟成した。その後、プロピレングリコールn-プロピルエーテルで希釈し、60まで冷却し、100メッシュのナイロクロスでろ過、排出し、固形分40%、酸価330mgKOH/g、数平均分子量4,500のアクリル系樹脂No.8を得た。

【0082】

比較製造例3～6

20

使用する単量体を表2の配合内容とする以外は、比較製造例2と同様にして、アクリル系樹脂No.9～No.12を得た。

【0083】

【表2】

表2

			比較製造例1	比較製造例2	比較製造例3	比較製造例4	比較製造例5	比較製造例6
アクリル系樹脂			No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11	No. 12
配合	樹脂 (c1)	アクリル酸	10	50	50	50	5	70
		メタクリル酸						
		モノ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)ホスフェート						
		メチルメタクリレート	40	20	20	20	45	10
		エチルアクリレート	50	30	30	30.0	50	20
	樹脂 (c2)	メタクリル酸		50	50	50	50	75
		エチルアクリレート		30	30	30	30	15
		スチレン		20	20	20	20	10
	化合物 (c3)	エピコート834		5	5	15	5	5
		シヨールBKS-377F(注5)						
C1/C2/C3			100/0/0	50/50/5	30/70/5	80/20/30	80/20/5	80/20/5
特 数	固形分	%	40	40	40	40	40	40
	酸価	mgKOH/g	78	330	317	222	80	502
	数平均分子量	(注1参照)	3500	4500	4500	50000	5000	5500

30

40

配合における数値は、質量部を表す

【0084】

(注5) シヨールBKS-377F：昭和高分子社製、商品名、レゾール型フェノール樹脂

【0085】

50

[アニオン性重合体架橋微粒子 (D) の製造]

製造例 1 1 : アニオン性重合体架橋微粒子 (D 1) の製造

温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器、及び滴下装置を備えた反応容器に脱イオン水 150 部、「Newcol 562SF」(注6) 0.5 部(固形分)を仕込み、窒素気流中で攪拌混合し、85 に昇温した。

次いで、下記の「単量体混合物 1」のうちの 1%と、「2%過硫酸アンモニウム水溶液」5.2 部とを反応容器内に導入し 20 分間 85 で保持した。その後、残りのモノマー乳化物、及び過硫酸アンモニウム水溶液を 3 時間かけて定量ポンプで反応器内に滴下し、滴下終了後 2 時間、熟成を行った。30 まで冷却し、100メッシュのナイロクロスでろ過、排出し、平均粒子径(注2) 0.1 μm、固形分 25%、酸価 65 mg KOH / g のアニオン性重合体架橋微粒子 (D 1) を得た。

10

「単量体混合物 1」

脱イオン水	135 部
スチレン	30 部
エチルアクリレート	50 部
メタクリル酸	10 部
エチレングリコールジメタクリレート	10 部

「Newcol 562SF」(注6) 1 部(固形分)

「2%過硫酸アンモニウム水溶液」

過硫酸アンモニウム	0.2 部
脱イオン水	10 部

20

(注6) Newcol 562SF : 日本乳化剤株式会社製、商品名、ポリオキシエチレンアルキルベンゼンスルホン酸アンモニウム、有効成分 60%

【0086】

製造例 1 2 : アニオン性重合体架橋微粒子 (D 2) の製造

温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応容器にエチレングリコールモノヘキシルエーテル 95 部、n-ブタノール 32 部を仕込み、窒素気流中で攪拌混合して 100 に昇温した。

次いで、単量体混合物(メタクリル酸 50 部、スチレン 45 部、エチルアクリレート 5 部)と重合開始剤(パーブチルO 2 部、n-ブタノール 10 部)溶液を同時に 3 時間かけて滴下し、滴下終了後、30 分間熟成した。その後、重合開始剤溶液(パーブチルO 0.4 部、n-ブタノール 10 部)を 30 分間滴下し、2 時間熟成した後、n-ブタノール 63 部で希釈して固形分 32%、酸価 326 mg KOH / mg、重量平均分子量 37,000 の重合体 No. 1 を得た。

30

次いで、温度計、サーモスタット、攪拌器、還流冷却器を備えた反応容器に、上記重合体 No. 1 を 25 部(固形分)をジメチルエタノールアミン 3.88 部で中和した後、15 分間攪拌した後、脱イオン水を 250 部加えた。

その後 30 以下で、脱イオン水中に下記の「モノマー混合物」を加えて乳化物とし、反応容器中に約 1 時間かけて滴下した。次いで、85 まで昇温して窒素雰囲気下、重合開始剤水溶液(過硫酸アンモニウム 0.2 部、脱イオン水 22 部)を 1 時間滴下した後、2 時間熟成した。その後、30 まで冷却し、100メッシュのナイロクロスでろ過、排出し、脱イオン水で調整して固形分 20% のアニオン性重合体架橋微粒子 (D 2) を得た。アニオン性重合体架橋微粒子 (D 2) は、酸価 82 mg KOH / g 平均粒子径 0.18 μm であった。

40

「モノマー混合物」

脱イオン水	75 部
エチレングリコールジメタクリレート	7.5 部
エチルアクリレート	37.5 部
スチレン	30 部
(注6) Newcol 562SF	0.75 部

50

【0087】

実施例1：缶用塗料組成物の製造

製造例3で得た固形分30%のアクリル変性エポキシ樹脂分散体100部(固形分)に、レゾール型フェノール樹脂溶液1.7部(固形分)、予めジメチルエタノールアミンで酸の等モル量を中和した製造例5で得たアクリル系樹脂No.1を5部(固形分)を加え約30分間攪拌した後、脱イオン水を徐々に加えて調整し、固形分25%の缶用塗料No.1を得た。

【0088】

実施例2~9

表3の配合内容とする以外は、実施例1と同様にして、固形分25%の缶用塗料No.2~No.10を得た。

【0089】

【表3】

表3

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	
缶用塗料		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	
配 合	(A) アクリル変性エポキシ樹脂分散体	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	(B) レゾール型フェノール樹脂溶液	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	
	(C) アクリル系樹脂	No.1(酸価347)	5						5	5	1
		No.2(酸価294)		5							
		No.3(酸価342)			5						
		No.4(酸価376)				5					
		No.5(酸価340)					5				
		No.6(酸価333)						5			
	(D) アニオン性重合体微粒子	(D1)							20		
		(D2)								20	
塗膜断面観察(μm) (注7)		海島構造なし	海島構造なし	海島構造なし	海島構造なし	海島構造なし	海島構造なし	0.2	0.2	海島構造なし	
塗 膜 性 能	Tバンド折り曲げ加工性 (注8)	○	○	○	○	○	○	◎	○	◎	
	Tバンド折り曲げ加工部レトルト密着性 (注9)	○	○	○	○	○	○	◎	◎	○	
	耐レトルト白化性 (注10)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	耐酸性 (注11)	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	
	加工後の耐食性 (注12)	○	○	○	○	○	○	◎	◎	○	
	フレーバー性 (注13)	○	○	○	○	○	○	◎	◎	○	

配合における数値は、質量部(固形分)を

【0090】

比較例1

製造例3で得た固形分30%のアクリル変性エポキシ樹脂分散体100部(固形分)に、レゾール型フェノール樹脂溶液1.7部(固形分)、予めジメチルエタノールアミンで酸の等モル量を中和した比較製造例1で得たアクリル系樹脂No.7を5部(固形分)を加え約30分間攪拌した後、脱イオン水を徐々に加えて調整し、固形分25%の缶用塗料No.11を得た。

【0091】

比較例2~10

表4の配合内容とする以外は、比較例1と同様にして、固形分25%の缶用塗料No.12~No.20を得た。

【0092】

20

30

40

【表 4】

表4

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
缶用塗料		No.11	No.12	No.13	No.14	No.15	No.16	No.17	No.18	No.19	No.20
配 合	(A) アクリル変性エポキシ樹脂分散体	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B) レゾール型フェノール樹脂溶液	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	0.05	25
	アクリル系樹脂No. 1 (酸価347)							0.05	30	5	5
	アクリル系樹脂No. 7 (酸価78)	5									
	アクリル系樹脂No. 8 (酸価330)		5								
	(C) アクリル系樹脂No. 9 (酸価317)			5							
	アクリル系樹脂No. 10 (酸価222)				5						
	アクリル系樹脂No. 11 (酸価80)					5					
	アクリル系樹脂No. 12 (酸価502)						5				
	(D) アニオン性重合体架橋微粒子(D1)										
アニオン性重合体架橋微粒子(D2)											
塗膜断面観察(μm) (注7)		海島構造なし	海島構造なし	海島構造なし	海島構造なし	海島構造なし	海島構造なし	海島構造なし	海島構造なし	海島構造なし	海島構造なし
塗 膜 性 能	Tベンド折り曲げ加工性 (注8)	○	○	○	△	△	×	○	△	○	×
	Tベンド折り曲げ加工部レトルト密着性(注9)	×	△	△	△	△	△	○	×	×	△
	耐レトルト白化性 (注10)	○	○	△	×	△	×	○	×	△	△
	耐酸性 (注11)	×	△	△	△	×	×	×	×	×	○
	加工後の耐食性 (注12)	△	×	△	×	×	×	×	×	×	×
	フレーバー性 (注13)	△	△	△	○	△	△	○	△	○	△

配合における数値は、質量部(固形分)を表す

10

20

【0093】

試験板の作成

上記実施例及び比較例で得た各缶用塗料を、リン酸クロメート処理が施された厚さ0.26mmの#5182アルミニウム板に乾燥塗膜厚が10μmとなるようにスプレー塗装し、200℃で3分間焼付けて硬化させた塗装板とした。性能試験は、下記の試験方法に従って行った。

(注7) 塗膜断面観察(μm)：試験板を切断した塗膜断面を走査型電子顕微鏡(倍率5000倍)で観察し、海島構造を確認できた場合、10μm×10μmの面積範囲において認識できる円状、又は楕円状の島部30個における長手方向の幅(長径)の平均値(μm)を求めた。

30

(注8) Tベンド折り曲げ加工性：

試験塗板を圧延方向に5cm、垂直方向に4cmに切断した後、20℃の室内にて、特殊ハゼ折り型デュポン衝撃試験器を用い、下部を2つ折にした試験塗板の折曲げ部の間に厚さ0.26mmのアルミニウム板を2枚挟み、試験器にセットし、接触面が平らな厚さ1kgの鉄のおもりを高さ50cmから落下させて折曲げ部に衝撃を与えた後、折曲げ先端部に印加電圧6.5Vで6秒間通電し折曲げ先端部20mm幅の電流値(mA)を測定し、下記基準で評価した。

○は、20mA未満

△は、20mA以上、且つ40mA未満

×

は、40mA以上、且つ80mA未満
xは、80mA以上。

40

【0094】

(注9) Tベント折り曲げ加工部レトルト密着性：

試験塗板を圧延方向に5cm、垂直方向に4cmに切断した後、20℃の室内にて、特殊ハゼ折り型デュポン衝撃試験器を用い、下部を2つ折にした試験塗板の折曲げ部の間に厚さ0.26mmのアルミニウム板を2枚挟み、試験器にセットし、接触面が平らな厚さ1kgの鉄のおもりを高さ50cmから落下させて折曲げ部に衝撃を与えた後、その試験片をオートクレーブ中で125℃30分水浸漬した。その後水分をふき取り、加工部をセ

50

ロテープにて剥離試験を行い、その部位に印加電圧 6.5 V で通電し、折り曲げ先端部 20 mm 幅の電流値 (mA) を測定し、下記基準で評価した。

○ は、20 mA 未満

○ は、20 mA 以上、且つ 40 mA 未満

○ は、40 mA 以上、且つ 80 mA 未満

× は、80 mA 以上。

(注 10) 耐レトルト白化性

試験塗板を水に浸漬し、オートクレーブ中で 125℃ で 30 分間処理した塗膜の白化状態を下記基準により評価した。

○ は、全く白化が認められない、

○ は、ごくわずかに白化が認められる、

○ は、少し白化が認められる、

× は、著しく白化が認められる。

10

【0095】

(注 11) 耐酸性

試験塗板をクエン酸及びリンゴ酸各 0.5% の水溶液に浸漬し、オートクレーブ中で 125℃ で 30 分間処理した後、その状態を目視にて下記基準により評価した。

○ は、全く劣化が認められない。

○ は、わずかに剥離やフクレが認められる。

○ は、全体にフクレや剥離は認められる。

× は、全面フクレや全面剥離、あるいは塗膜の脆弱化が著しい

20

(注 12) 加工後の耐食性

上述の T ベンド加工試験と同様に試験片を準備し、同様に折り曲げ加工を行ったものを、クエン酸、リンゴ酸、塩化ナトリウムを各 1% 溶解した混合水溶液に浸漬し、40℃ にて 2 週間貯蔵した後、その折り曲げ加工部の状態を目視にて下記基準により評価した。

○ は、腐食が認められない。

○ は、腐食がわずかに認められる。

○ は、腐食がかなり認められる。

× は、腐食が著しい。

(注 13) フレーバー性

30

各試験板を、脱イオン水中に d-リモネン (香料) 30 mg/l を加えて S-1170 (三菱化学社製、シヨ糖脂肪酸エステル) 1 g/l で分散した液に、35℃ で 1 ヶ月浸漬して貯蔵した。貯蔵後、塗膜に収着した d-リモネン (香料) を測定する為に、ジエチルエーテルに 20 - 1 週間浸漬して抽出し、抽出された d-リモネン (香料) をガスクロマトグラフィーによって測定し、以下の基準で評価した。

○ は、抽出された d-リモネン (香料) が、塗膜重量 120 mg 当たり 0.6 mg 未満

○ は、抽出された d-リモネン (香料) が塗膜重量 120 mg 当たり 0.6 mg 以上で、かつ 1.6 mg 未満

× は、抽出された d-リモネン (香料) が塗膜重量 120 mg 当たり 1.6 mg 以上

40

【産業上の利用可能性】

【0096】

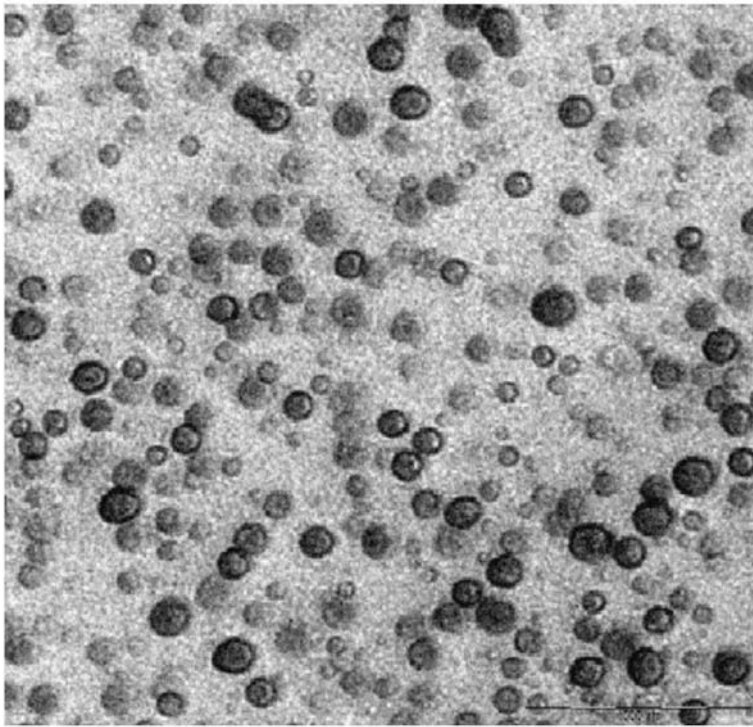
折り曲げ加工性、耐水白化性が向上したことから耐内容物腐食性が優れ、かつフレーバー性に優れる塗膜を有する金属缶を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0097】

【図 1】塗料中に重合体架橋微粒子 (D) を配合し、海島構造を形成する塗膜断面である。

【 図 1 】



1 μ m

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 9 D 201/08	(2006.01)	C 0 9 D	201/08	
B 6 5 D 25/14	(2006.01)	B 6 5 D	25/14	A

- (72)発明者 雑賀 政昭
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
- (72)発明者 稲田 祐一
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
- (72)発明者 堀家 直樹
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
- (72)発明者 野田 純生
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
- (72)発明者 増田 秀樹
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
- (72)発明者 清水 慶一
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
- (72)発明者 原川 浩美
神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

Fターム(参考) 3E062 AA04 AB02 AB14 AC03 JA07 JB23 JC02
4J038 CC022 CC102 CG011 CG061 CG142 CK042 CL001 CP101 CR001 DA042
DB061 DB451 GA03 GA06 GA07 GA09 GA13 GA14 GA15 KA03
KA20 MA08 MA10 PB04 PC02