



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202248346 A

(43)公開日：中華民國 111 (2022) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：111110236

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 21 日

(51)Int. Cl.：

*C08L67/02 (2006.01)**C09D167/02 (2006.01)**B32B15/09 (2006.01)**B32B33/00 (2006.01)**B65D23/02 (2006.01)**B65D25/14 (2006.01)*

(30)優先權：2021/03/22 日本

2021-047127

(71)申請人：日商東洋紡股份有限公司(日本) TOYOBO CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：三枝弘幸 MIEDA, HIROYUKI (JP)；三上忠彦 MIKAMI, TADAHIKO (JP)；示野勝也 SHIMENO, KATSUYA (JP)

(74)代理人：周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

聚酯樹脂組成物、水分散體、塗料組成物及塗膜

(57)摘要

本發明之課題係提供可抑制有害的散逸氣體，能形成硬化性、耐蒸煮性、加工性等特性優異之塗膜的聚酯樹脂及聚酯樹脂組成物。本發明之解決手段係一種聚酯樹脂組成物，含有酸價為 100eq/ton 以上且未達 500eq/ton 的聚酯樹脂(A)、及酸價為 500eq/ton 以上的聚酯樹脂(B)，令聚酯樹脂(A)與聚酯樹脂(B)之合計固體成分質量為 100 質量份時，聚酯樹脂(A)為 55 質量份以上且 95 質量份以下之範圍，聚酯樹脂(B)為 5 質量份以上且 45 質量份以下之範圍。



【發明摘要】

【中文發明名稱】 聚酯樹脂組成物、水分散體、塗料組成物及塗膜

【中文】

本發明之課題係提供可抑制有害的散逸氣體，能形成硬化性、耐蒸煮性、加工性等特性優異之塗膜的聚酯樹脂及聚酯樹脂組成物。本發明之解決手段係一種聚酯樹脂組成物，含有酸價為100eq/ton以上且未達500eq/ton的聚酯樹脂(A)、及酸價為500eq/ton以上的聚酯樹脂(B)，令聚酯樹脂(A)與聚酯樹脂(B)之合計固體成分質量為100質量份時，聚酯樹脂(A)為55質量份以上且95質量份以下之範圍，聚酯樹脂(B)為5質量份以上且45質量份以下之範圍。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 聚酯樹脂組成物、水分散體、塗料組成物及塗膜

【技術領域】

【0001】

本發明關於聚酯樹脂組成物。詳細而言，係關於適合罐用塗料的聚酯樹脂組成物，更詳細而言，係關於適合用於將盛裝飲料、食品(以下，合稱為飲食品)之罐之內面予以被覆的聚酯樹脂組成物、及含有該組成物之水分散體、塗料組成物、以及塗膜與具有該塗膜的金屬罐。

【先前技術】

【0002】

飲料罐、食品罐等金屬罐，為了防止因食品所致之金屬的腐蝕(耐腐蝕性)、不損及內容物的味道、風味(味道性)，會以有機樹脂進行塗覆。該等塗覆要求加工性、耐腐蝕性、對於金屬素材之密接性、硬化性等。又，取決於用途，也會有在蒸煮殺菌等之高溫高濕度條件下施行塗覆的情況，如此之情況下，不僅要求塗膜要維持與金屬素材之密接性，亦要求尤其使用於金屬蓋等外面側時塗膜不發生白化。

【0003】

作為上述耐腐蝕性、味道性、能耐受罐的成形加工之塗料，以往係廣泛使用環氧-酚系塗料、環氧-胺系塗料、環氧-丙烯酸系塗料等環氧系塗料、聚酯-酚系塗料、聚酯-胺系塗料等聚酯系塗料、及氯乙烯系塗料。但是，最近的研究中

有人報告稱係環氧樹脂之原料的雙酚A可能會影響雌激素作用、胎兒、嬰幼兒的大腦。又，氯乙烯系塗料中，存在穩定劑的問題、焚燒時產生戴奧辛的問題。已知用來作為酚醛樹脂、胺基樹脂等之原料而殘存在塗料中的甲醛，具有致癌性等對人體的有害性，又，會對內容物的味道性產生不良影響。另外，也會有因使用有機溶劑所致之環境污染、對於作業環境之影響的疑慮。

【0004】

考量到如此之對人體的各種不良影響的疑慮，市場上希望有不使用該等原料的水性塗料，但就罐用途而言未能獲得令人滿意的性能乃實情。

【0005】

考量如此之觀點，作為金屬容器或金屬蓋用之樹脂組成物，例如有人提出一種水性塗料組成物，係將使聚合性不飽和單體成分接枝聚合於樹脂端部具有乙烯性雙鍵之聚酯樹脂而成的丙烯酸改性聚酯樹脂、及 β -羥烷基醯胺交聯劑分散在水性介質中而得(專利文獻1)。

【0006】

又，專利文獻2中有人提出由聚酯多元醇、及嵌段聚異氰酸酯硬化劑構成之塗料組成物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1]日本特開2001-81160號公報

[專利文獻2]日本特開2006-169535號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0008】

但是，使用專利文獻1記載之高酸價丙烯酸改性聚酯樹脂時，無法獲得充分的加工性。又， β -羥烷基醯胺交聯劑之未反應物會殘存在塗膜中，且存在硬化性、蒸煮白化性降低的問題。專利文獻2記載之使聚酯與嵌段聚異氰酸酯反應而得之塗膜，存在耐水性差，對內容物進行殺菌時會發生白化的問題。

【0009】

本發明之目的係提供一種聚酯樹脂組成物，藉由在實質上不含硬化劑的情況下使聚酯樹脂硬化，可抑制有害的散逸氣體，並可形成硬化性、耐蒸煮性、加工性等特性優異的塗膜。

[解決課題之手段]

【0010】

本案發明人等針對上述情事進行了各種探討，發現將具有特定量之酸價之聚酯樹脂組合而得的聚酯樹脂組成物，即使實質上不使用硬化劑，亦能僅以加熱處理而使其硬化。另外，本案發明人等發現藉由特定聚酯樹脂之樹脂組成，並控制觸媒量，可獲得硬化性與加工性之平衡優異、不會產生有害的散逸氣體、耐蒸煮性顯著改善的聚酯樹脂塗膜，而完成了本發明。亦即，本發明具有以下之構成。

【0011】

[1]一種聚酯樹脂組成物，含有酸價為100eq/ton以上且未達500eq/ton的聚酯樹脂(A)、及酸價為500eq/ton以上的聚酯樹脂(B)，令聚酯樹脂(A)與聚酯樹脂(B)

之合計固體成分質量為100質量份時，聚酯樹脂(A)為55質量份以上且95質量份以下之範圍，聚酯樹脂(B)為5質量份以上且45質量份以下之範圍。

[2]如前述[1]之聚酯樹脂組成物，實質上不含硬化劑。

[3]如前述[1]或[2]之聚酯樹脂組成物，其中，聚酯樹脂(A)含有具有2個1級羥基且不具有脂環結構的二醇(a)，另含有具有脂環結構的二醇(b)及具有1個1級羥基與1個2級羥基且不具有脂環結構的二醇(c)中之任一者或兩者，作為構成前述聚酯樹脂(A)之多元醇成分。

[4]如前述[1]～[3]之聚酯樹脂組成物，其中，聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)均具有分支結構。

[5]如前述[1]～[4]之聚酯樹脂組成物，其中，聚酯樹脂(A)含有不飽和二羧酸(d)作為構成前述聚酯樹脂(A)之多元羧酸成分。

[6]如前述[1]～[5]之聚酯樹脂組成物，其於150°C加熱處理30分鐘後之四氫呋喃不溶物未達10質量%，並更含有1種以上之觸媒(C)。

[7]如前述[6]之聚酯樹脂組成物，其中，相對於聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)之合計量100質量份，觸媒(C)之含量為0.01～0.5質量份。

[8]一種聚酯樹脂水分散體，含有如前述[1]～[7]之聚酯樹脂組成物、及水性介質。

[9]一種塗料組成物，含有如前述[1]～[7]之聚酯樹脂組成物或如前述[8]之聚酯樹脂水分散體。

[10]一種塗膜，含有如前述[1]～[7]之聚酯樹脂組成物。

[11]一種金屬罐，具有如前述[10]之塗膜。

[發明之效果]

【0012】

本發明可提供不會產生起因於硬化劑之有害的散逸氣體、硬化性與加工性之平衡優異、耐蒸煮性顯著改善的聚酯樹脂組成物及其塗膜。

【實施方式】**【0013】**

以下，針對本發明之實施形態進行詳細地說明。

【0014】**<聚酯樹脂(A)>**

本發明中使用之聚酯樹脂(A)之酸價需為100eq/ton以上。宜為200eq/ton以上，更佳為250eq/ton以上，尤佳為300eq/ton以上。未達上述值的話，由於成為交聯點之羧基較少，故會有硬化性降低的情況。另外，酸價未達上述值的話，則會有加熱至240°C時熱分解反應會優先於硬化反應進行而加工性降低的情況。又，藉由酸價為前述下限值以上，水性分散化會變得容易。為了減少酸加成反應時之酸成分之未反應物、寡聚物量，酸價的上限值係未達500eq/ton。宜為400eq/ton以下。

【0015】

聚酯樹脂(A)之酸價能以任意方法賦予。就賦予酸價的方法而言，有在縮聚合後期使多元羧酸酐進行加成反應的方法、在預聚物(寡聚物)之階段將其製成高酸價，然後將其進行縮聚合而得到具有酸價之聚酯樹脂的方法等，考量操作的容易性、容易獲得目標酸價的方面，宜為前者之使其進行加成反應的方法。

【0016】

用以對聚酯樹脂(A)賦予酸價的在分子內具有多元羧酸酐基之化合物之中，作為羧酸單酐，例如可列舉：鄰苯二甲酸酐、琥珀酸酐、馬來酸酐、偏苯三甲酸酐、伊康酸酐、檸康酸酐、5-(2,5-二側氧基四氫糠基)-3-環己烯-1,2-二羧酸酐等單酐、六氫鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐等，可從該等中選擇1種或1種以上使用。其中，考量泛用性、經濟性的方面，宜為偏苯三甲酸酐。

【0017】

用以對聚酯樹脂(A)賦予酸價的在分子內具有多元羧酸酐基之化合物之中，作為羧酸多酸酐，例如有：焦蜜石酸酐、1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、1,2,3,4-戊烷四羧酸二酐、3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐、環戊烷四羧酸二酐、2,3,6,7-萘四羧酸二酐、1,2,5,6-萘四羧酸二酐、乙二醇雙偏苯三甲酸酯二酐、2,2',3,3'-二苯基四羧酸二酐、噻吩-2,3,4,5-四羧酸二酐、乙烯四羧酸二酐、4,4'-氧二鄰苯二甲酸二酐、5-(2,5-二側氧基四氫-3-呋喃)-3-甲基-3-環己烯-1,2-二羧酸酐等，可從該等中選擇1種或2種以上使用。其中，宜為乙二醇雙偏苯三甲酸酯二酐。

【0018】

用以賦予前述酸價的在分子內具有多元羧酸酐基之化合物，可分別單獨使用羧酸單酸酐與羧酸多酸酐，亦可併用。

【0019】

聚酯樹脂(A)係由多元羧酸成分與多元醇成分構成。作為構成聚酯樹脂(A)之多元醇成分，宜含有具有2個1級羥基且不具有脂環結構的二醇(a)(以下，有時稱為(a)成分)。聚酯樹脂(A)中之具有2個1級羥基且不具有脂環結構的二醇(a)，例如可列舉：乙二醇、1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,4-丁二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、1,6-己

二醇、2-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、1,9-壬二醇等脂肪族二醇；二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亞甲基二醇等聚醚二醇類等，可從該等中選擇1種或1種以上使用。其中，宜使用乙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,6-己二醇。

【0020】

聚酯樹脂(A)中之具有2個1級羥基且不具有脂環結構的二醇(a)之共聚比率，宜為在全部多元醇成分中的20～80莫耳%，更佳為20～60莫耳%，尤佳為20～40莫耳%。為上述範圍內的話，硬化性、耐蒸煮性會變得良好。

【0021】

聚酯樹脂(A)宜含有具有脂環結構的二醇(b)作為多元醇成分。藉由含有具有脂環結構的二醇(b)(以下，有時稱為(b)成分)，容易兼顧加工性與耐蒸煮性。構成聚酯樹脂(A)之具有脂環結構的二醇(b)，例如可列舉：1,2-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇、三環癸烷二醇類、氫化雙酚類等，可從該等中選擇1種或1種以上使用。其中，考量硬化性、加工性、耐蒸煮性的觀點，宜使用1,4-環己烷二甲醇。

【0022】

構成聚酯樹脂(A)之具有脂環結構的二醇(b)之共聚比率，宜為在全部多元醇成分中的5～50莫耳%，更佳為10～40莫耳%，尤佳為20～30莫耳%。為上述範圍內的話，加工性會變得良好。

【0023】

聚酯樹脂(A)宜含有具有1個1級羥基與1個2級羥基且不具有脂環結構的二醇(c)(以下，有時稱為(c)成分)作為多元醇成分。聚酯樹脂(A)中之具有1個1級羥基

與1個2級羥基且不具有脂環結構的二醇(c)，例如可列舉1,2-丙二醇、1,2-丁二醇等，可從該等中選擇1種或1種以上使用。其中，宜使用1,2-丙二醇。

【0024】

聚酯樹脂(A)中之具有1個1級羥基與1個2級羥基且不具有脂環結構的二醇(c)之共聚比率，宜為在全部多元醇成分中的5～75莫耳%，更佳為10～65莫耳%，尤佳為15～50莫耳%。為上述範圍內的話，硬化性、耐蒸煮性會變得良好。

【0025】

聚酯樹脂(A)宜含有前述(a)成分、與(b)成分及(c)成分中之任一者或兩者。據推測由於(a)成分容易形成酯鍵，另一方面，(b)成分及(c)成分，酯鍵相較於(a)成分容易開裂，因此藉由具有(a)成分、與(b)成分或(c)成分，加熱處理時酯鍵之再排列及再鍵結會被促進，THF不溶物會增加，可形成兼具硬化性、柔軟性亦即加工性的塗膜。

【0026】

作為構成聚酯樹脂(A)之多元羧酸成分，可列舉：對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、1,4-萘二羧酸、1,8-萘二羧酸等芳香族二羧酸成分等。該等可單獨使用或將2種以上併用。其中，宜為對苯二甲酸、2,6-萘二羧酸。

【0027】

作為構成聚酯樹脂(A)之其他多元羧酸成分，可列舉脂肪族二羧酸成分、脂環族二羧酸成分。脂肪族二羧酸成分可列舉：琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、二聚酸等。脂環族二羧酸成分可列舉：1,4-環己烷二羧酸、四氫鄰苯二甲酸、六氫間苯二甲酸、1,2-環己烯二羧酸等。可從該等中選

擇1種或2種以上使用。其中，己二酸、1,4-環己烷二羧酸就反應性、經濟性方面係較佳。

【0028】

聚酯樹脂(A)中具有脂肪族二羧酸成分、脂環族二羧酸成分作為構成單元時，它們的共聚比率宜為在多元羧酸成分中的5～40莫耳%。更佳為10～30莫耳%。落在上述範圍外的話，會有聚酯樹脂(A)之玻璃轉移溫度大幅降低且耐蒸煮性降低的情況。

【0029】

作為構成聚酯樹脂(A)之多元羧酸成分，含有不飽和二羧酸(d)作為構成單元亦佳。藉由含有不飽和二羧酸(d)，可利用加熱處理時因不飽和鍵之開裂而致之生成分子間碳-碳鍵的反應來改善硬化性。就前述不飽和二羧酸(d)而言，例如可列舉：富馬酸、馬來酸、伊康酸、檸康酸、2,5-降莖烷二羧酸及四氫鄰苯二甲酸、以及它們的酸酐，該等可使用一種或二種以上。

【0030】

聚酯樹脂(A)中含有不飽和二羧酸(d)作為構成單元時，不飽和二羧酸(d)之共聚比率，宜為在多元羧酸成分中的5～20莫耳%。更佳為10～15莫耳%。藉由為前述範圍內，可兼顧加工性與硬化性。

【0031】

聚酯樹脂(A)宜具有分支結構。具有分支結構係指聚酯之主鏈中具有分支結構，針對在聚酯樹脂(A)中導入分支結構，就示例而言，可列舉在聚酯之縮聚合反應中，將3官能以上之成分作為多元羧酸成分及/或多元醇成分之一部分進行共聚合的方法。作為3官能以上之多元羧酸成分，例如可列舉：偏苯三甲酸、焦蜜

石酸、二苯基酮四羧酸等，作為3官能以上之多元醇，可列舉：甘油、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、甘露醇、山梨醇、新戊四醇、 α -甲基葡萄糖苷等。藉由聚酯樹脂(A)具有分支結構，由於加熱處理時酯鍵之再排列及再鍵結發生時之交聯密度會提升，故THF不溶物會增加而可改善硬化性及加工性。

【0032】

3官能以上之多元羧酸成分的共聚比率，令全部多元羧酸成分為100莫耳%時，宜為0.1莫耳%以上，更佳為0.5莫耳%以上，尤佳為1莫耳%以上。又，宜為7莫耳%以下，更佳為6莫耳%以下，尤佳為5莫耳%以下，特佳為4莫耳%以下。3官能以上之多元醇成分的共聚比率，令全部多元醇成分為100莫耳%時，宜為0.1莫耳%以上，更佳為0.5莫耳%以上，尤佳為1莫耳%以上。又，宜為5莫耳%以下，更佳為3莫耳%以下，尤佳為2莫耳%以下，特佳為1莫耳%以下。多元羧酸成分及多元醇成分分別超過上述值的話，會有聚酯樹脂之可撓性喪失，加工性降低，或聚酯在聚合時發生凝膠化的情況。

【0033】

針對聚酯樹脂(A)之製造方法進行說明。酯化/交換反應中，係將全部單體成分及/或其低聚合物加熱熔融而使其反應。酯化/交換反應溫度宜為180~250°C，為200~250°C更佳。反應時間宜為1.5~10小時，為3小時~6小時更佳。此外，反應時間係定義為從達到所期望之反應溫度直至隨後的縮聚合反應的時間。縮聚合反應中，係於減壓下、以220~280°C之溫度，從酯化反應中獲得之酯化物餾去多元醇成分，並持續進行縮聚合反應直至達到所期望之分子量。縮聚合之反應溫度宜為220~280°C，為240~275°C更佳。減壓度宜為130Pa以下。減壓度

不足的話，會有縮聚合時間變長的傾向而不佳。從大氣壓減壓至130Pa以下的減壓時間，宜歷時30～180分鐘緩慢減壓。

【0034】

酯化/交換反應及縮聚合反應時，視需要可使用鈦酸四丁酯等有機鈦酸化合物、二氧化鋯、氧化銻、辛酸錫等有機錫化合物來實施聚合。考量反應活性的方面，宜為有機鈦酸化合物，考量樹脂著色的方面，宜為二氧化鋯。

【0035】

聚酯樹脂(A)之玻璃轉移溫度，考量耐水性，尤其塗膜之耐蒸煮性的觀點，宜為40℃以上，為60℃以上更佳。玻璃轉移溫度的上限並無特別限定，通常為130℃以下。

【0036】

聚酯樹脂(A)之還原黏度宜為0.2～0.6dl/g，為0.3～0.5dl/g更佳。還原黏度未達0.2dl/g的話，硬化性變得不充分，又，塗膜之強韌性不足，而塗覆於金屬板後會有無法耐受製成罐之成型加工之虞。另一方面，還原黏度超過0.6dl/g的話，熔融黏度、溶液黏度會變高，不僅操作性會降低，還會有由於羥基末端數減少而導致無法充分賦予酸價之虞。

【0037】

<聚酯樹脂(B)>

本發明中使用之聚酯樹脂(B)的酸價為500eq/ton以上。更佳為600eq/ton以上，尤佳為800eq/ton以上。藉由使用具有前述值之酸價的聚酯樹脂(B)，可獲得使聚酯樹脂組成物於短時間硬化的效果。酸價低於前述值的話，難以於短時間進行交聯反應，不易獲得因於聚酯樹脂組成物中摻合聚酯樹脂(B)所獲致之效果。

【0038】

對聚酯樹脂(B)賦予酸價的方法，能以與前述聚酯樹脂(A)同樣之方法實施。較佳方法、為了賦予酸價而可較佳地使用之具有多元羧酸酐基之化合物也與聚酯樹脂(A)相同。

【0039】

構成聚酯樹脂(B)之多元醇成分、多元羧酸成分，可使用與前述聚酯樹脂(A)相同之構成成分。較佳構成成分及含量也與聚酯樹脂(A)相同。製造方法也可與製造聚酯樹脂(A)之方法相同地進行來製造。

【0040】

聚酯樹脂(B)宜具有分支結構。導入分支結構的方法可利用與前述聚酯樹脂(A)相同之方法實施。

【0041】

聚酯樹脂(B)之玻璃轉移溫度，考量耐水性，尤其塗膜之耐蒸煮性的觀點，宜為40℃以上，為60℃以上更佳。玻璃轉移溫度的上限並無特別限定，通常為130℃以下。

【0042】

聚酯樹脂(B)之還原黏度宜為0.1～0.3dl/g，為0.15～0.2dl/g更佳。還原黏度未達0.1dl/g的話，加工性會變得不充分，塗膜之強韌性不足，而塗覆於金屬板後會有無法耐受製成罐之成型加工之虞。另一方面，還原黏度超過0.3dl/g的話，熔融黏度、溶液黏度會變高，不僅操作性會降低，還會有由於羥基末端數減少而導致無法充分賦予酸價之虞。

【0043】

本發明中之構成聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)之多元羧酸成分及多元醇成分，可使用衍生自生物質資源的原料。生物質資源，係指包含利用植物的光合作用將太陽的光能轉化為澱粉、纖維素等形式所儲存者、食用植物而生長的動物身體、加工植物體、動物體而得的產品等。其中，更佳的生物質資源為植物資源，例如可列舉：木材、稻草、稻殼、米糠、陳米、玉米、甘蔗、木薯、西米、豆渣、玉米芯、樹薯渣、甘蔗渣、植物油渣、塊莖塊根、蕎麥、黃豆、油脂、廢紙、造紙殘渣、水產品殘渣、家畜排泄物、污水污泥、食品廢棄物等。尤佳為玉米、甘蔗、木薯、西米。

【0044】

<聚酯樹脂組成物>

本發明之聚酯樹脂組成物中，令前述聚酯樹脂(A)與聚酯樹脂(B)之合計固體成分質量為100質量份時，聚酯樹脂(A)為55質量份以上且95質量份以下之範圍。宜為60～90質量份，更佳為70～85質量份。聚酯樹脂(B)為5質量份以上且45質量份以下。宜為7～40質量份，更佳為10～30質量份之範圍係重要。聚酯樹脂(A)比該範圍多，聚酯樹脂(B)比該範圍少時，會有塗膜內部未交聯的聚酯樹脂變多，塗膜整體的硬化性不足之虞。另一方面，聚酯樹脂(A)比該範圍少，聚酯樹脂(B)比該範圍多時，會有容易促進熱分解反應，無法獲得充分的硬化性之虞。

【0045】

本發明之聚酯樹脂組成物，如前述利用聚酯樹脂(B)，即使不摻合硬化劑，亦可藉由加熱處理於短時間使聚酯樹脂組成物硬化。因此，本發明之聚酯樹脂組成物宜實質上不含硬化劑。該「實質上不含硬化劑」，意指「相對於聚酯樹脂之合計100質量份(換算固體成分)，硬化劑含量未達1質量(換算固體成分)」。

此處，硬化劑係指會與本發明之聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)反應並形成交聯結構的已知的硬化劑，交聯結構的形態，例如可列舉：藉由自由基加成反應、陽離子加成反應、或陰離子加成反應等使聚酯樹脂中之不飽和雙鍵進行反應，生成分子間碳-碳鍵的反應、與聚酯樹脂中之多元羧酸基、多元醇基之縮合反應、加成聚合反應、或酯交換反應等所致之分子間鍵結的形成等。作為硬化劑，例如可列舉：酚醛樹脂、胺樹脂、異氰酸酯化合物、環氧化合物、或 β -羥醯胺化合物、含不飽和鍵之樹脂等。

【0046】

本發明之聚酯樹脂組成物中，硬化劑之含量，相對於聚酯樹脂(A)與聚酯樹脂(B)之合計固體成分質量100質量份，宜未達1質量份。未達0.5質量份更佳，未達0.1質量份又更佳，不含硬化劑最佳。硬化劑之含量比上述範圍多時，不僅經濟性差，還會有因硬化劑彼此的自縮合反應所致之加工性降低、封端劑揮發、產生甲醛等有害的散逸氣體、以及長期保存穩定性差之虞。

【0047】

本發明之聚酯樹脂組成物，如前述即使實質上不含硬化劑，亦可於240°C以5分鐘之短時間之加熱處理使其硬化。另一方面，加熱處理前，考量溶劑溶解性、樹脂之凝聚等操作性的觀點，宜盡量不含硬化物。如此之硬化物含量，能以四氫呋喃(THF)不溶物作為指標而得知。

【0048】

本發明之聚酯樹脂組成物，於240°C加熱處理5分鐘後之四氫呋喃不溶物宜為10質量%以上。藉由四氫呋喃(THF)不溶物為10質量%以上，可獲得耐蒸煮性與加工性之平衡優異的聚酯樹脂組成物及其塗膜。THF不溶物宜為30質量%以

上，更佳為50質量%以上，尤佳為70質量%以上。未達10質量%時，硬化性變得不充分，塗膜之強韌性不足，會有耐蒸煮性降低、塗覆於金屬板後無法耐受製成罐之成型加工之虞。

【0049】

另一方面，本發明之聚酯樹脂組成物，於150°C加熱處理30分鐘後之THF不溶物宜未達10質量%。更佳為未達5質量%，尤佳為未達1質量%，為0質量%亦無妨。藉由於約150°C之較低溫之加熱條件下THF不溶物未達前述值，可抑制溶解於溶劑時、製成水分散體時凝聚物的產生。聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)各自亦同樣，於150°C加熱處理30分鐘後之THF不溶物未達前述值較佳。

【0050】

<觸媒(C)>

本發明之聚酯樹脂組成物中宜更含有觸媒(C)。藉由含有觸媒(C)，可促進加熱處理時聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)之自交聯性，並改善硬化性。作為觸媒，例如可列舉：硫酸、對甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、萘磺酸、二壬基萘磺酸、二壬基萘二磺酸、樟腦磺酸、磷酸等酸觸媒、及將該等進行胺封端(添加胺進行部分中和)而得者、二月桂酸二丁基錫等有機錫化合物、四丁氧基鈦等鈦化合物、乙酸鋅等鋅化合物、氯化鈐-THF錯合物等鈐化合物、三氟甲磺酸銦等稀土類化合物，可使用該等中之1種，或併用2種以上。其中，考量與聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)之相容性、衛生性的方面，宜為十二烷基苯磺酸及其中和物。

【0051】

本發明中使用之聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)以及觸媒(C)之摻合比，宜為 $\{(A)+(B)\}/(C)=100/0.01 \sim 0.5$ (質量份)，尤佳為 $100/0.05 \sim 0.4$ (質量份)，最佳為 $100/0.1 \sim 0.3$ (質量份)。藉由為前述範圍內，可改善聚酯樹脂組成物之硬化性。

【0052】

本發明之聚酯樹脂組成物中，觸媒(C)可包含在聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)中，亦可之後添加。考量避免聚酯樹脂聚合時之凝膠化的觀點，觸媒(C)宜在聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)之製造後添加。

【0053】

本發明之聚酯樹脂組成物中，亦可添加自由基聚合抑制劑(D)。主要是為了用來防止在將聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)進行聚合時因不飽和鍵開裂所致之凝膠化，但為了提高聚酯樹脂之儲藏穩定性，亦可在聚合後添加。作為自由基聚合抑制劑(D)，可例示酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、胺系抗氧化劑、硫系抗氧化劑、無機化合物系抗氧化劑等習知者。

【0054】

作為酚系抗氧化劑，可列舉：2,5-二-第三丁基氫醌、4,4'-亞丁基雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、1,1,3-參(2-甲基-4-羥基-5-第三丁基苯基)丁烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)苯、參(3,5-二-第三丁基-4-羥基)異氰尿酸酯等、或它們的衍生物等。

【0055】

作為磷系抗氧化劑，可列舉：亞磷酸三(壬基苯)酯、亞磷酸三苯酯、亞磷酸二苯基異癸酯、亞磷酸三(十八基)酯、亞磷酸十三酯、亞磷酸二苯基癸酯、4,4'-

亞丁基-雙(3-甲基-6-第三丁基苯基二(十三烷基)亞磷酸酯)、二硬脂基-新戊四醇二亞磷酸酯、三硫代亞磷酸三月桂酯等、或它們的衍生物等。

【0056】

作為胺系抗氧化劑，可列舉：苯基-β-萘胺、啡噻吡、N,N'-二苯基-對苯二胺、N,N'-二-β-萘基-對苯二胺、N-環己基-N'-苯基-對苯二胺、醛醇-α-萘胺、2,2,4-三甲基-1,2-二氫喹啉聚合物等、或它們的衍生物等。

【0057】

作為硫系抗氧化劑，可列舉：硫代雙(N-苯基-β-萘胺)、2-巰基苯并噻唑、2-巰基苯并咪唑、二硫化四甲基秋蘭姆、異丙基黃原酸鎳等、或它們的衍生物。

【0058】

作為硝基化合物系抗氧化劑，可列舉：1,3,5-三硝基苯、對亞硝基二苯胺、對亞硝基二甲苯胺、1-氯-3-硝基苯、鄰二硝基苯、間二硝基苯、對二硝基苯、對硝基苯甲酸、硝基苯、2-硝基-5-氰基噻吩等、或它們的衍生物。

【0059】

作為無機化合物系抗氧化劑，可列舉：FeCl₃、Fe(CN)₃、CuCl₂、CoCl₃、Co(ClO₄)₃、Co(NO₃)₃、Co₂(SO₄)₃等。

【0060】

本發明中使用之自由基聚合抑制劑(D)，在上述抗氧化劑中，就熱穩定性的觀點酚系抗氧化劑、胺系抗氧化劑係較佳，熔點為120°C以上且分子量為200以上者更佳，熔點為170°C以上者尤佳。具體而言，為啡噻吡、4,4'-亞丁基雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)等。

【0061】

本發明中使用之聚酯樹脂(A)、自由基聚合抑制劑(D)之摻合比，宜為(A)/(D)=100/0.001~0.5(重量份)，尤佳為100/0.01~0.1(重量份)，最佳為100/0.02~0.08(重量份)。聚酯樹脂(B)及自由基聚合抑制劑(D)之摻合比也與上述相同，藉由為前述範圍內，可抑制聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)製造中之凝膠化。

【0062】

本發明之聚酯樹脂組成物中，可配合要求特性摻合氧化鈦、二氧化矽等習知的無機顏料、磷酸及其酯化物、表面平滑劑、消泡劑、分散劑、潤滑劑等習知的添加劑。尤其潤滑劑對於為了賦予DI罐、DR(或DRD)罐等成形時所需之塗膜潤滑性係重要，例如可列舉係多元醇化合物與脂肪酸之酯化物的脂肪酸酯蠟、矽系蠟、氟系蠟、聚乙烯等聚烯烴蠟、羊毛脂系蠟、褐煤蠟、微晶蠟等作為理想的潤滑劑之示例。潤滑劑可使用1種或將2種以上混合使用。

【0063】

本發明之聚酯樹脂組成物，能以溶解於習知的有機溶劑之狀態進行塗料化。塗料化所使用的有機溶劑，例如可列舉：甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲乙酮、甲基異丁基酮、環己酮、異佛爾酮、甲基賽珞蘇、丁基賽珞蘇、乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單乙酸酯、甲醇、乙醇、丁醇、乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、二乙二醇單丁醚、Solvesso等。可考慮溶解性、蒸發速度等從該等中選擇1種或2種以上使用。

【0064】

本發明之聚酯樹脂組成物，能以習知的粉碎方法進行粉體塗料化。作為習知的粉碎方法，例如可列舉粉碎法。粉碎法中，係將本發明之聚酯樹脂組成物、視需要之防鏽顏料及添加劑等之混合物，利用轉鼓混合機、亨舍爾混合機等混

合機進行乾式混合，並藉由混練機進行熔融混練。作為混練機，例如可使用單軸或雙軸擠出機、三輥研磨機、Labo Plastomill等一般的混練機。將混練物冷卻固化，並將固化物進行粗粉碎及微粉碎，而獲得粉碎物。作為粉碎機，例如可列舉利用超音速噴射氣流進行粉碎的噴射式粉碎機、及於在高速旋轉之轉子(rotor)與定子(襯管(liner))之間所形成的空間中導入固化物並予以粉碎的衝擊式粉碎機。又，視需要也可進一步在粉碎物中加入添加劑。可將粉碎物分級來將粉體調整成期望之粒徑及期望之粒徑分布而獲得粉體塗料組成物。分級可使用能藉由利用離心力及風力所為之分級來去除過粉碎的調色劑母粒的習知分級機，例如可使用迴旋式風力分級機(旋轉式風力分級機)等。

【0065】

本發明之聚酯樹脂組成物中，可摻合為了賦予塗膜之可撓性、密接性等改質的其他樹脂。作為其他樹脂之示例，可列舉結晶性聚酯、乙烯-聚合性不飽和羧酸共聚物、及乙烯-聚合性羧酸共聚物離子聚合物，藉由摻合選自該等中之至少1種以上之樹脂，會有可賦予塗膜之可撓性及/或密接性的情況。

【0066】

本發明之聚酯樹脂組成物，只要是由可使用於飲料罐、罐頭用罐、其蓋、蓋材等之金屬素材構成的金屬板，則可塗敷在其單面或兩面，視需要也可塗敷在端面。作為前述金屬素材，例如可列舉馬口鐵、無錫鋼、鋁等。也可使用於該等金屬素材所構成之金屬板預先施以了磷酸處理、鉻酸鉻酸鹽處理、磷酸鉻酸鹽處理、利用其他防鏽處理劑所為之防腐蝕處理、為了改善塗膜之密接性之表面處理而得者。

【0067】

可將本發明之聚酯樹脂組成物利用輥塗機塗敷、噴塗塗敷等習知的塗敷方法塗敷於金屬板並進行硬化。塗敷膜厚並無特別限定，以乾燥膜厚計宜為3～18 μm ，更佳為5～15 μm 之範圍。塗膜之烘烤條件通常宜為於約180～260℃之範圍進行約10分鐘～2小時，更佳為於約200～240℃之範圍進行約5分鐘～1小時。

【0068】

<聚酯樹脂水分散體>

本發明之聚酯樹脂組成物也可分散於水性介質中而以聚酯樹脂水分散體的形式使用。

作為將本發明之聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)進行水分散體化的方法，有下列方法：溶解於會溶解聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)之水溶性有機溶劑中，視需要逐次加入鹼性化合物、水並進行分散的方法(a)；加入聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)、水、會溶解聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)之水溶性有機溶劑、視需要之鹼性化合物，進行加熱並分散的方法(b)等。又，欲減少有機溶劑量時，或欲完全去除有機溶劑而進行水分散體化時，也可在使用具有100℃以下之沸點的有機溶劑進行分散後，於加熱、或減壓下去除溶劑。聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)的情況下，考量製膜性的觀點，宜進行前者之方法(a)。

【0069】

此時，聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)溶解時的溫度宜為40～160℃，為50～140℃更佳，為60～120℃尤佳，為70～100℃最佳。係因為未達40℃的話，會有聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)之溶解不充分的情況，故無法充分解開分子鏈彼此間的纏結，又，超過160℃的話，招致聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)劣化的風險會增加。藉由於40～160℃之溫度範圍加熱而可溶解聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)的有

機溶劑，可列舉：甲乙酮、二甲基乙醯胺、二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯烷酮、四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,3-二噁烷、1,3-二氧五環、1,2-己二醇、甲基賽珞蘇、丁基賽珞蘇、乙基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚、三乙二醇單丁醚等。其中，宜為甲乙酮、丁基賽珞蘇、丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚等。

【0070】

於100°C以上溶解聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)時，需將聚酯樹脂溶液之溫度冷卻至100°C以下後，再邊攪拌該樹脂溶液邊逐次添加水及視需要之鹼性化合物，來進行相轉化藉此獲得水分散體。

【0071】

將本發明之聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)進行水分散體化時所使用的鹼性化合物，宜為會在塗膜形成時之乾燥、烘烤步驟中揮發的化合物，係使用氨及/或沸點為250°C以下之有機胺化合物等。理想可列舉例如：三乙胺、N,N-二乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、胺基乙醇胺、N-甲基-N,N-二乙醇胺、異丙胺、亞胺基雙丙胺、乙胺、二乙胺、3-乙氧基丙胺、3-二乙基胺丙胺、第二丁胺、丙胺、甲基胺丙胺、二甲基胺丙胺、甲基亞胺基雙丙胺、3-甲氧基丙胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、咪啉、N-甲基咪啉、N-乙基咪啉等。該等鹼性化合物需為至少可部分中和聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)之羧基的量，具體而言，相對於羧基當量，添加0.5~1.5當量較理想。

【0072】

本發明之聚酯樹脂水分散體之平均粒徑會顯著影響塗膜外觀、保存穩定性，故係非常重要，宜為30~250nm。尤佳為50~200nm，特佳為70~150nm。

平均粒徑超過250nm的話，不僅分散穩定性大幅降低，製膜性也會降低，故獲得之皮膜之外觀惡化。又，反之未達30nm的話，雖有製膜性顯著改善的傾向，但因此容易在分散粒子間產生融合、凝聚，結果發生增黏、分散不良的可能性變高，故不佳。

【0073】

本發明之聚酯樹脂水分散體宜以10～45質量%之樹脂固體成分濃度予以製作。更佳為15～40質量%，尤佳為20～35質量%之範圍。樹脂固體成分濃度超過45質量%的話，水分散體的黏度變高，又，容易發生樹脂粒子間的凝聚，故分散穩定性大幅降低。又，未達10質量%的話，在製造方面、用途方面之雙方面難以稱為實用。

【0074】

本發明之聚酯樹脂水分散體最適合於食品、飲料用罐的內面塗料。為了製成食品、飲料用罐的內面塗料，有時會因應目的而摻合各種添加劑。在不損及食品衛生性、味道性等本發明之目的的範圍內，可摻合用以改善塗布性、塗膜之平滑性、外觀的調平劑、界面活性劑、用以防止塗膜損傷之潤滑劑，進而可摻合著色顏料、視情形之聚酯樹脂(A)及(B)以外之聚酯樹脂、聚酯樹脂(A)及(B)以外之樹脂，例如丙烯酸樹脂乳液、聚胺酯樹脂乳劑等。

【0075】

使用了本發明之聚酯樹脂水分散體的塗料，可利用輪轉凹輥塗機、逗點式塗佈機(comma coater)、噴塗法等塗敷在鋁、不銹鋼、馬口鐵等罐用金屬基材。膜厚並無特別限制，通常以乾燥膜厚計宜為3～18 μ m，更佳為5～15 μ m之範圍。

塗膜之烘烤條件通常宜為於約180～260℃之範圍進行約10分鐘～2小時，更佳為於約200～240℃之範圍進行約5分鐘～1小時。

[實施例]

【0076】

以下利用實施例針對本發明進行更詳細地說明，但本發明不限定於該等實施例。各種特性的評價係依下列方法進行。簡稱為「份」者係表示質量份，簡稱為「%」者係表示質量%。

【0077】

<聚酯樹脂>

(1)樹脂組成的測定

將聚酯樹脂之試樣溶解於氘代氯仿中，使用VARIAN公司製核磁共振(NMR)裝置400-MR進行¹H-NMR分析。由其積分值比求出莫耳比。

【0078】

(2)還原黏度(單位：dl/g)的測定

將聚酯樹脂之試樣0.1g溶解在酚/四氯乙烷(質量比6/4)之混合溶劑25cc中，於30℃進行測定。

【0079】

(3)玻璃轉移溫度(T_g)的測定

利用差示掃描型熱量計(SII公司、DSC-200)進行測定。將聚酯樹脂之試樣5mg放入鋁製塞蓋型容器中並密封，使用液態氮冷卻至-50℃，然後以20℃/分鐘升溫至150℃。以於該過程獲得之吸熱曲線中，係取吸熱峰部出現前之基線與朝向吸熱峰部之切線的交點的溫度，作為玻璃轉移溫度(T_g、單位：℃)。

【0080】**(4)酸價的測定**

將聚酯樹脂之試樣0.2g溶解於40ml之氯仿中，利用0.01N之氫氧化鉀乙醇溶液進行滴定，求出每10⁶g之聚酯樹脂的當量(eq/ton)。指示劑係使用酚酞。

【0081】**<聚酯樹脂組成物的製作>**

將聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)之合計100重量份(固體成分)以及觸媒(C)溶解於環己酮/Solvesso-150=1/1(重量比)中，以使其成為適合塗敷的黏度。依照表2及表3之摻配，獲得聚酯樹脂組成物(固體成分約35質量%)。

【0082】**(5)THF不溶物的測定**

於240°C加熱處理5分鐘後之THF不溶物，係在銅箔上塗布聚酯樹脂組成物，以使乾燥後之厚度成為10μm，於240°C加熱5分鐘，製成縱向10cm、橫向2.5cm之大小的樣品，將該樣品之THF浸漬前質量定義為(X)，將於60ml之THF中在25°C浸漬1小時後並於100°C乾燥10分鐘後的樣品質量定義為THF浸漬後質量(Y)，並依下式求出。

$$\text{THF不溶物(質量\%)} = \{[(Y) - \text{銅箔質量}] / [(X) - \text{銅箔質量}]\} \times 100$$

又，於150°C加熱處理30分鐘後之THF不溶物，係將溫度設定為150°C，並進行30分鐘加熱，除此以外，與上述同樣地求出。

【0083】**<試驗片的製作>**

利用棒塗機於馬口鐵板(JIS G 3303(2008) SPTE、70mm×150mm×0.3mm)之單面塗敷聚酯樹脂組成物，以使乾燥後之膜厚成為 $10\pm 2\mu\text{m}$ ，以 240°C (PMT：基材到達最高溫度)×5分鐘之烘烤條件進行硬化烘烤，將其作為試驗片(以下，稱為試驗片)。

【0084】

(6)加工性的評價

將獲得之試驗片沿硬化膜成為外側之方向進行 180° 彎折加工，針對於彎折部產生的硬化膜裂痕測定通電值藉此來進行評價。此外，彎折加工係於其間未夾入任何物(所謂的0T)的情況下進行彎折。準備於鋁板製電極(寬度20mm、深度50mm、厚度0.5mm)上放置浸漬有1%NaCl水溶液的海綿(寬度20mm、深度50mm、厚度10mm)而成者，以與海綿之20mm邊呈平行的方式使試驗片之彎折部的中央部附近與海綿接觸。在鋁板電極與試驗板背面之非塗敷部之間施加5.0V之直流電壓，測定通電值。通電值越小，意味著彎折特性越良好。

(判定)

◎：未達0.5mA

○：0.5mA以上且未達1.0mA

△：1.0mA以上且未達2.0mA

×：2.0mA以上

【0085】

(7)硬化性的評價

將浸漬有甲乙酮之紗布氈推壓至試驗片之硬化膜面，以使其接觸 1cm^2 ，施加500g之荷重，進行摩擦試驗。依下列基準評價直至硬化膜剝落為止的次數(一次往返定義為一次)。

(判定)

◎：即使50次以上，塗膜仍未剝落，於硬化膜未觀察到變化。

○：25～49次時硬化膜剝落，馬口鐵板暴露。

△：16～24次時硬化膜剝落，馬口鐵板暴露。

×：15次以下時硬化膜剝落，馬口鐵板暴露。

【0086】

(8)耐蒸煮性的評價

將試驗片豎著放入不銹鋼杯中，於其中注入離子交換水直至成為試驗片的一半高度，將其設置在蒸煮試驗機(TOMY INDUSTRIES(股)製 ES-315)之壓力釜中，進行 $125^{\circ}\text{C}\times 30$ 分鐘之蒸煮處理。處理後之評價係在據認為會暴露於比一般針對硬化膜而言更嚴苛之條件下的蒸氣接觸部分實施，以目視如下述般判定硬化膜之白化、起泡的狀態。

(判定)

◎：良好(無白化以及起泡)

○：有些微白化，但無起泡。

△：有一些白化及/或一些起泡。

×：有顯著白化及/或顯著起泡。

【0087】

聚酯樹脂(A)之合成例(a)

將對苯二甲酸二甲酯740質量份、2,6-萘二羧酸二甲酯100重量份、偏苯三甲酸酐8質量份、乙二醇190質量份、1,2-丙二醇330質量份、1,4-環己烷二甲醇190質量份、作為觸媒之鈦酸四正丁酯(以下，有時簡稱為TBT)0.4質量份(相對於全部酸成分為0.03莫耳%)加入3L四口燒瓶中，邊歷時3小時緩慢升溫至230°C邊進行酯化反應。然後，將系內緩慢減壓，歷時1小時減壓至10mmHg並進行聚合，同時將溫度升溫至250°C，進一步，於1mmHg以下之真空下進行50分鐘後期聚合。當達到目標分子量後將其在氮氣環境下冷卻至210°C。然後，投入偏苯三甲酸酐26質量份，於氮氣環境下、200~230°C繼續攪拌30分鐘。將其取出而獲得本發明之聚酯樹脂(合成例(a))。獲得之聚酯樹脂的還原黏度為0.36dl/g，玻璃轉移溫度(Tg)為65°C，酸價為300eq/t。

【0088】

合成例(b)~(k)

與合成例(a)同樣地利用直接聚合法，但變更進料組成，製造樹脂組成如表1所示之本發明之聚酯樹脂(合成例(b)~(k))。

【0089】

[表1]

合成例			聚酯樹脂(A)								聚酯樹脂(B)		
			a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
樹脂組成	羧酸成分 (mol%)	對苯二甲酸	79	79	78	80	89	79	79	79	78	50	50
		2,6-萘二羧酸	10	10	10	10	10	10	10	10	10	50	50
		富馬酸	10	10	10	10		10	10	10	10		
		偏苯三甲酸酐	1	1	2		1	1	1	1	2		
		偏苯三甲酸酐 (後加成)	3	1	5	3	3	3	3	0.6	6	6	8
	多元醇成分 (mol%)	乙二醇	35	35	35	35	35	50		35	35	56	56
		新戊二醇						50				42	42
		1,2-丙二醇	35	35	35	35	35		70	35	35		
		1,4-環己烷二甲醇	30	30	30	30	30		30	30	30		
		三羥甲基丙烷										2	2
樹脂特性	還原黏度(dl/g)		0.36	0.36	0.24	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.18	0.18	0.18
	酸價(eq/ton)		300	120	480	300	300	300	300	70	520	600	800
	Tg(°C)		65	65	65	65	65	60	90	65	65	55	55

【0090】

使用獲得之聚酯樹脂製作聚酯樹脂組成物，並實施加工性、硬化性及耐蒸煮性的評價。聚酯樹脂組成物的摻合、及評價結果示於表2及表3。

【0091】

[表2]

項目			還原黏度 (dl/g)	酸價 (eq/ton)	Tg (°C)	實施例											
						1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
聚酯樹脂組成物(固體重量比)	聚酯樹脂(A)	a	0.36	300	65	85	85	70	92	85	85						
		b	0.36	120	65							85					
		c	0.24	480	65								85				
		d	0.36	300	65									85			
		e	0.36	300	65										85		
		f	0.36	300	60											85	
		g	0.36	300	90												85
		h	0.36	70	65												
	聚酯樹脂(B)	i	0.18	520	65	15	15	30	8								
		j	0.18	600	55					15							
		k	0.18	800	55						15	15	15	15	15	15	15
	觸媒(C)		十二烷基苯磺酸				0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
評價	THF不溶物(質量%) <240°C5分鐘>					60	75	80	50	80	85	50	90	65	65	60	60
	THF不溶物(質量%) <150°C30分鐘>					0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	加工性					◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	○
	硬化性					◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	○	○	○	○
	耐蒸煮性					○	◎	◎	△	◎	◎	△	◎	○	○	△	△

【0092】

[表3]

項目			還原黏度 (dl/g)	酸價 (eq/ton)	Tg (°C)	比較例							
						1	2	3	4	5	6	7	8
聚酯樹脂組成物(固體重量比)	聚酯樹脂(A)	a	0.36	300	65	100	100						30
		b	0.36	120	65			100					
		c	0.24	480	65				100				
		d	0.36	300	65								
		e	0.36	300	65								
		f	0.36	300	60								
		g	0.36	300	90						100		
		h	0.36	70	65					85			
	聚酯樹脂(B)	i	0.18	520	65							100	70
		j	0.18	600	55								
		k	0.18	800	55					15			
	觸媒(C)	十二烷基苯磺酸					0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
評價		THF不溶物(質量%) <240°C5分鐘>				25	40	5	50	30	10	60	70
		THF不溶物(質量%) <150°C30分鐘>				0	0	0	0	0	0	0	0
		加工性				△	△	×	△	×	×	×	×
		硬化性				△	△	×	△	△	×	○	○
		耐蒸煮性				×	×	×	×	×	×	○	○

【0093】

由表2可知，由本發明之使用了聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)之聚酯樹脂組成物獲得的硬化膜(塗膜)，其加工性、硬化性、耐蒸煮性均優異。

[產業上利用性]

【0094】

本發明品為加工性、硬化性、耐蒸煮性優異的聚酯樹脂組成物、及聚酯樹脂水分散體、以及含有該組成物之塗料、塗膜，適合作為塗敷於食品、及飲料用金屬罐等之塗料的主劑。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種聚酯樹脂組成物，含有酸價為100eq/ton以上且未達500eq/ton的聚酯樹脂(A)、及酸價為500eq/ton以上的聚酯樹脂(B)，令聚酯樹脂(A)與聚酯樹脂(B)之合計固體成分質量為100質量份時，聚酯樹脂(A)為55質量份以上且95質量份以下之範圍，聚酯樹脂(B)為5質量份以上且45質量份以下之範圍。

【請求項2】

如請求項1之聚酯樹脂組成物，實質上不含硬化劑。

【請求項3】

如請求項1或2之聚酯樹脂組成物，其中，聚酯樹脂(A)含有具有2個1級羥基且不具有脂環結構的二醇(a)，另含有具有脂環結構的二醇(b)及具有1個1級羥基與1個2級羥基且不具有脂環結構的二醇(c)中之任一者或兩者，作為構成該聚酯樹脂(A)之多元醇成分。

【請求項4】

如請求項1或2之聚酯樹脂組成物，其中，聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)均具有分支結構。

【請求項5】

如請求項1或2之聚酯樹脂組成物，其中，聚酯樹脂(A)含有不飽和二羧酸(d)作為構成該聚酯樹脂(A)之多元羧酸成分。

【請求項6】

如請求項1或2之聚酯樹脂組成物，其於150°C加熱處理30分鐘後之四氫呋喃不溶物未達10質量%，並更含有1種以上之觸媒(C)。

【請求項7】

如請求項6之聚酯樹脂組成物，其中，相對於聚酯樹脂(A)及聚酯樹脂(B)之合計量100質量份，觸媒(C)之含量為0.01～0.5質量份。

【請求項8】

一種聚酯樹脂水分散體，含有如請求項1至7中任一項之聚酯樹脂組成物、及水性介質。

【請求項9】

一種塗料組成物，含有如請求項1至7中任一項之聚酯樹脂組成物或如請求項8之聚酯樹脂水分散體中之任一者。

【請求項10】

一種塗膜，含有如請求項1至7中任一項之聚酯樹脂組成物。

【請求項11】

一種金屬罐，具有如請求項10之塗膜。