

(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2004-149593

(P2004-149593A)

(43) 公開日 平成16年5月27日(2004.5.27)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 63/91	C08G 63/91	3E062
B65D 23/02	B65D 23/02	4F070
C08F 283/02	C08F 283/02	4J026
C08F 290/14	C08F 290/14	4J027
C08J 3/03	C08J 3/03	4J029
	CFD	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-313969 (P2002-313969)	(71) 出願人	000001409
(22) 出願日	平成14年10月29日 (2002.10.29)		関西ペイント株式会社
			兵庫県尼崎市神崎町33番1号
		(72) 発明者	川村 力
			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	横井 英生
			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	塩田 淳
			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	田中 正一
			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
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性樹脂分散液の製造方法

(57) 【要約】

【課題】アクリル変性ポリエステル樹脂を中和、水分散して得られる貯蔵安定性のよい水性樹脂分散液の製造方法を提供すること。

【解決手段】水酸基含有ポリエステル樹脂(A)の存在下に、カルボキシル基含有不飽和モノマーを含む重合性不飽和ビニルモノマー(B)とエチレン性二重結合含有多塩基酸の酸無水物(C)とを同時に添加しながら重合して得られるアクリル変性ポリエステル樹脂(D)を中和し、水性媒体中に分散してなることを特徴とする水性樹脂分散液の製造方法及び該水性樹脂分散液を用いてなる水性被覆組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水酸基含有ポリエステル樹脂（A）の存在下に、カルボキシル基含有不飽和モノマーを含む重合性不飽和ビニルモノマー（B）とエチレン性二重結合含有多塩基酸の酸無水物（C）とを同時に添加しながら重合して得られるアクリル変性ポリエステル樹脂（D）を中和し、水性媒体中に分散してなることを特徴とする水性樹脂分散液の製造方法。

【請求項 2】

水酸基含有ポリエステル樹脂（A）が、数平均分子量 2,000～100,000、水酸基価が 10～120 mg KOH/g 及びガラス転移温度が 30～80 の範囲内のものである請求項 1 に記載の水性樹脂分散液の製造方法。

10

【請求項 3】

エチレン性二重結合含有多塩基酸の酸無水物（C）が、無水マレイン酸である請求項 1 又は 2 に記載の水性樹脂分散液の製造方法。

【請求項 4】

エチレン性二重結合含有多塩基酸の酸無水物（C）の添加量が、水酸基含有ポリエステル樹脂（A）100 重量部に基いて 0.2～30 重量部の範囲内である請求項 1～3 のいずれか一項に記載の水性樹脂分散液の製造方法。

【請求項 5】

重合性不飽和ビニルモノマー（B）の添加量が、水酸基含有ポリエステル樹脂（A）とエチレン性二重結合含有多塩基酸の酸無水物（C）の合計量 100 重量部に基いて 3～400 重量部の範囲内である請求項 1～4 のいずれか一項に記載の水性樹脂分散液の製造方法。

20

【請求項 6】

アクリル変性ポリエステル樹脂（D）が、酸価 15～100 mg KOH/g の範囲内のものである請求項 1～5 のいずれか一項に記載の水性樹脂分散液の製造方法。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれか一項に記載の水性樹脂分散液の製造方法を用いて得られた水性樹脂分散液の固形分 100 重量部に基いて、レゾール型フェノール樹脂（E）を 1～40 重量部の範囲内で含有してなる水性被覆組成物。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の水性被覆組成物による皮膜が缶の内面となる側に形成されてなる缶。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、貯蔵安定性に優れた水性樹脂分散液の製造方法に関するものであり、該水性樹脂分散液を用いた水性被覆組成物に関するものであり、該水性被覆組成物を缶内面に被覆してなる缶に関するものである。

【0002】

【従来の技術およびその課題】

有機溶剤の揮散による地球環境汚染を回避することができる塗料の開発は現在の最重要課題である。環境汚染の少ない塗料としては、粉体塗料及び水性塗料がまず挙げられるが、粉体塗料は新規な塗装設備が必要であり、従来の塗装設備を利用できる液状塗料である水性塗料のニーズは大きい。しかしながら水性塗料にも有機溶剤以外の環境汚染原因物質を含んでいるものが多い。

40

【0003】

近年、環境ホルモンの疑いがある化学物質の 1 つとしてビスフェノール A が取り上げられたこともあり、ビスフェノール A を含まない水性塗料の開発が望まれている。特に加工性の良好な硬化塗膜を形成することのできるポリエステル樹脂を水性化する検討がさかに行なわれている。

【0004】

50

ポリエステル樹脂の水溶性化技術の 1 方法として、二重結合を有するポリエステル樹脂の存在化でカルボキシル基含有不飽和モノマーを含む重合性不飽和ビニルモノマーをグラフト重合してなるアクリル変性ポリエステルを中和、水性媒体中に分散する方法が開示されている（例えば特許文献 1 など参照）。

【 0 0 0 5 】

しかしながら、上記合成手法では、エチレン性不飽和モノマーをグラフト重合中にゲル化が起きやすく、ポリエステル樹脂に導入することのできる二重結合の数を多くすることができない。そのため、上記合成手法で合成したアクリル変性ポリエステル樹脂にはアクリルによる変性がされていないフリーのポリエステル樹脂の比率が多くなり、該アクリル変性ポリエステル樹脂を中和、水分散して得られる水性樹脂分散液の貯蔵安定性が低下し、分散液の増粘、分散樹脂の沈降などの問題が発生した。

10

【 0 0 0 6 】

本発明の目的は、アクリル変性ポリエステル樹脂を中和、水分散して得られる貯蔵安定性のよい水性樹脂分散液の製造方法を提供することである。

【 0 0 0 7 】

【 特 許 文 献 1 】

特開 2 0 0 0 - 3 2 7 7 2 7 号 公 報

【 0 0 0 8 】

【 課 題 を 解 決 す る た め の 手 段 】

本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意研究を行った結果、水酸基含有ポリエステル樹脂の存在下に、カルボキシル基含有不飽和モノマーを含む重合性不飽和ビニルモノマーとエチレン性二重結合含有多塩基酸の酸無水物とを同時に添加しながら重合を行うことにより得られるアクリル変性ポリエステル樹脂を中和し、水性媒体中に分散してなる水性樹脂分散液の貯蔵安定性が極めて優れており、該水性樹脂分散液を用いてなる水性被覆組成物の貯蔵安定性も極めて優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【 0 0 0 9 】

かくして本発明は、水酸基含有ポリエステル樹脂（A）の存在下に、カルボキシル基含有不飽和モノマーを含む重合性不飽和ビニルモノマー（B）とエチレン性二重結合含有多塩基酸の酸無水物（C）とを同時に添加しながら重合して得られるアクリル変性ポリエステル樹脂（D）を中和し、水性媒体中に分散してなることを特徴とする水性樹脂分散液の製造方法を提供することである。

30

【 0 0 1 0 】

また、本発明は、上記製造方法を用いて得られた水性樹脂分散液を用いることを特徴とする水性被覆組成物を提供することである。

【 0 0 1 1 】

さらに、本発明は、上記水性被覆組成物を缶内面に被覆してなる缶を提供することである。

【 0 0 1 2 】

【 発 明 の 実 施 の 形 態 】

本発明の水性樹脂分散液の製造方法は、水酸基含有ポリエステル樹脂（A）の存在下に、カルボキシル基含有不飽和モノマーを含む重合性不飽和ビニルモノマー（B）とエチレン性二重結合含有多塩基酸の酸無水物（C）とを同時に添加しながら重合して得られるアクリル変性ポリエステル樹脂（D）を中和し、水性媒体中に分散して貯蔵安定性に優れた水性樹脂分散液を得るものである。

40

【 0 0 1 3 】

水酸基含有ポリエステル樹脂（A）

本発明の製造方法に用いる水酸基含有ポリエステル樹脂（A）は、主に多塩基酸成分と多価アルコール成分とのエステル化物である。

【 0 0 1 4 】

多塩基酸成分としては、例えば無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒド

50

口無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸などから選ばれる１種以上の二塩基酸が主として用いられ、必要に応じて安息香酸、クロトン酸、p - t - ブチル安息香酸などの一塩基酸、無水トリメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸、無水ピロメリット酸などの３価以上の多塩基酸などが併用される。多塩基酸成分のうち、芳香族ジカルボン酸の占める割合が５０～１００モル％、且つそのうち、テレフタル酸の占める割合が２０～１００モル％であることが塗膜の硬度などの点から好ましい。これらの多塩基酸成分は単独で、あるいは２種以上を混合して使用することができる。

【００１５】

多価アルコール成分としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、１，２ - プロピレングリコール、１，３ - プロパンジオール、２ - メチル - １，３ - プロパンジオール、１，４ - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、３ - メチルペンタンジオール、１，４ - ヘキサジオール、１，６ - ヘキサジオール、１，４ - シクロヘキサンジメタノールなどの二価アルコールが主に用いられ、さらに必要に応じてグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの３価以上の多価アルコールを併用することができる。３価以上の多価アルコールの量としてはアルコール成分中０．５～１５モル％、特に１～１０モル％の範囲内であることが、塗膜性能と樹脂製造安定性の観点から好ましい。これらの多価アルコールは単独で、あるいは２種以上を混合して使用することができる。

【００１６】

両成分のエステル化反応は、公知の方法によって行うことができる。また、エステル化反応において、多塩基酸のかわりに多塩基酸の低級アルキルエステル（例えばメチルエステル、エチルエステルなど）を用い、エステル交換反応を行うことによって得ることができる。両成分のエステル交換反応は、公知の方法によって行うことができる。

【００１７】

上記ポリエステル樹脂（Ａ）は、ガラス転移温度が３０～８０、特に４０～７０の範囲のものであることが硬度と加工性のバランスの点から好ましく、数平均分子量は２，０００～１００，０００、特に４，０００～５０，０００、水酸基価は１０～１２０ｍｇＫＯＨ／ｇ、特に２０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲内のものが加工性、耐レトルト性などの観点から好適である。

【００１８】

重合性不飽和ビニルモノマー（Ｂ）

本発明に用いられる重合性不飽和ビニルモノマー（Ｂ）としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸等のカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーを必須成分とし、必要に応じてその他の重合性不飽和ビニルモノマーを用いることができる。その他の重合性不飽和ビニルモノマー成分としては、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、n - ブチル（メタ）アクリレート、i - ブチル（メタ）アクリレート、t - ブチル（メタ）アクリレート、２ - エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸の炭素原子数１～１８のアルキルエステル；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート；スチレン、α - メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル系単量体；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアミル（メタ）アクリレート、ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、該ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート１モルに対してε - カプロラク톤を１～５モル開環付加反応させてなる、水酸基を有するカプロラク톤変性アルキル（メタ）アクリレート等の水酸基含有重合性不飽和単量体；アクリルアミド、メタアクリルアミド、N - メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N - エトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N - n - プロポキシメチル（メタ）アクリルアミ

ド、N - イソプロポキシメチル (メタ) アクリルアミド、N - n - ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N - s e c - ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N - t e r t - ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド等のアクリルアミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、エチレン、ブタジエン等を挙げることができる。

【0019】

本発明において、各化合物の語尾の「(メタ) アクリレート」は「アクリレート又はメタクリレート」を意味する。

【0020】

重合性不飽和ビニルモノマー (B) は、単独または2種以上組み合わせて使用されるが、得られるアクリル変性ポリエステル樹脂 (D) がカルボキシル基の導入により水性化されるものであることから、アクリル変性ポリエステル樹脂 (D) の酸価が15 ~ 100 mg KOH / g、特に20 ~ 80 mg KOH / gの範囲になるようにカルボキシル基含有重合性不飽和モノマーの配合量を調整することが好ましい。

10

【0021】

エチレン性二重結合含有多塩基酸の酸無水物 (C)

本発明の製造方法に用いられるエチレン性二重結合含有多塩基酸の酸無水物 (C) としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸などが挙げられる。これらのエチレン性二重結合を有する多塩基酸の酸無水物は、1種単独でもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

【0022】

アクリル変性ポリエステル樹脂 (D)

前記ポリエステル樹脂 (A) の存在下に重合性不飽和ビニルモノマー (B) とエチレン性二重結合含有多塩基酸の酸無水物 (C) とを同時に添加し、酸無水物のポリエステル樹脂末端水酸基への付加と、重合性不飽和基によるラジカル重合とを同時に進行させることによりアクリル変性ポリエステル樹脂 (D) を得ることができる。具体的には、例えば、反応容器中にポリエステル樹脂 (A)、重合性不飽和ビニルモノマー (B)、エチレン性二重結合含有多塩基酸の酸無水物 (C)、ラジカル開始剤及び必要に応じて連鎖移動剤を添加し、90 ~ 160 で1 ~ 5時間加熱することにより得ることができる。また、発熱が大きく温度が制御しにくい場合には、反応容器中にポリエステル樹脂 (A) だけを先に仕込み、他の原料を時間をかけながら添加してもよい。

30

【0023】

上記重合開始剤としては、有機過酸化物系、アゾ系等のものを使用できる。有機過酸化物系重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、t - ブチルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、ジ - t - ブチルパーオキサイド、t - ブチルパーオキシベンゾエート、t - アミルパーオキシ - 2 - エチルヘキサノエート等が挙げられ、アゾ系重合開始剤としては、例えばアゾビスイソプロチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等が挙げられる。また、上記連鎖移動剤としては、α - メチルスチレンダイマー、メルカプタン類等が挙げられる。

【0024】

エチレン性二重結合含有多塩基酸の酸無水物 (C) の添加量としては、水酸基含有ポリエステル樹脂 (A) 100重量部に基いて0.2 ~ 30重量部、特に1 ~ 20重量部の範囲内であることが、グラフト重合の製造安定性の観点から好ましい。エチレン性二重結合含有多塩基酸の酸無水物 (C) の添加は、重合性不飽和ビニルモノマー (B) に溶解させて添加しても、重合性不飽和ビニルモノマー (B) とは別個に添加してもよい。

40

【0025】

また、重合性不飽和ビニルモノマー (B) の添加量としては、水酸基含有ポリエステル樹脂 (A) とエチレン性二重結合含有多塩基酸の酸無水物 (C) との合計量100重量部に基いて3 ~ 400重量部、特に5 ~ 100重量部の範囲内にあることが好ましい。重合性不飽和ビニルモノマー (B) の添加量が3重量部未満であると得られる皮膜の硬度が低下

50

し、400重量部を超えると皮膜の加工性が低下する。

【0026】

上記のようにして得られるアクリル変性ポリエステル樹脂(D)の酸価は、15~100 mg KOH/g、特に20~80 mg KOH/gの範囲内のものであることが、水性樹脂分散液の貯蔵安定性などの点から好ましい。

【0027】

水性樹脂分散液

上記により合成されたアクリル変性ポリエステル樹脂(D)は、中和、水分散することにより水性樹脂分散液を得ることができる。中和に用いる中和剤としては、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、例えば、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、モルホリン等が挙げられる。中でも特にトリエチルアミン、ジメチルエタノールアミンが好適である。アクリル変性ポリエステル樹脂(D)の中和の程度は、特に限定されるものではないが、樹脂中のカルボキシル基に対して通常0.3~1.0当量中和の範囲であることが望ましい。

10

【0028】

アクリル変性ポリエステル樹脂(D)が分散せしめられる水性媒体は、水のみであってもよいし、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、アクリル変性ポリエステル樹脂(D)の水性媒体中での安定性に支障を来さない有機溶剤である限り、従来公知のものをいずれも使用できる。

20

【0029】

上記有機溶剤としては、アルコール系溶剤、セロソルブ系溶剤、カルピトール系溶剤などが好ましい。具体的には、例えば、n-ブタノール等のアルコール系溶剤；エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のセロソルブ系溶剤；ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のカルピトール系溶剤などを挙げることができる。また、有機溶剤としては、上記以外の水と混合しない不活性有機溶剤もアクリル変性ポリエステル樹脂の水性媒体中での安定性に支障を来さない範囲で使用可能であり、この有機溶剤として、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤などを挙げることができる。本発明の水性樹脂分散液における有機溶剤の量は、環境保護の観点から水性媒体中の50重量%以下の範囲であることが望ましい。

30

【0030】

アクリル変性ポリエステル樹脂(D)を水性媒体中に中和、分散するには、常法によれば良く、例えば中和剤を含有する水性媒体中に攪拌下にアクリル変性ポリエステル樹脂(D)を徐々に添加する方法、アクリル変性ポリエステル樹脂(D)を中和剤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等を挙げることができる。

【0031】

水性被覆組成物

上記水性樹脂分散液に架橋剤及び必要に応じて架橋触媒を配合することにより、熱硬化性の水性被覆組成物を得ることができる。該架橋剤としては、例えばアミノ樹脂、ブロックされていてよいポリイソシアネート化合物、レゾール型フェノール樹脂など通常公知の架橋剤を用いることができるが、缶内面用水性被覆組成物として用いる場合には架橋性、人体への安全性などの観点からレゾール型フェノール樹脂架橋剤(E)を用いるのが好ましい。

40

【0032】

上記レゾール型フェノール樹脂架橋剤(E)は、フェノール類とホルムアルデヒド類とを反応触媒の存在下で加熱して縮合反応させて、メチロール基を導入してなるものであり、導入したメチロール基はアルキルエーテル化されていてもよい。

50

【0033】

上記フェノール樹脂を構成するフェノール成分としては、例えば、*o*-クレゾール、*p*-クレゾール、*p*-tert-ブチルフェノール、*p*-エチルフェノール、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール、*p*-tert-アミノフェノール、*p*-ノニルフェノール、*p*-シクロヘキシルフェノール等の2官能性フェノール類、石炭酸、*m*-クレゾール、*m*-エチルフェノール、3,5-キシレノール、*m*-メトキシフェノール等の3官能性フェノール類、2,4-キシレノール、2,6-キシレノール等の1官能性フェノール類、ビスフェノールB、ビスフェノールF等の4官能性フェノール類等の単独又は2種類以上の組み合わせが挙げられる。ここで、ビスフェノールA型のフェノール樹脂は、ビスフェノールAの溶出の可能性があり使用しないことが望ましい。これらは1種で、又は2種以上混合して使用することができる。

【0034】

フェノール樹脂架橋剤の製造に用いられるホルムアルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド又はトリオキサンなどが挙げられ、1種で、又は2種以上混合して使用することができる。

【0035】

レゾール型フェノール樹脂架橋剤(E)の配合量は、アクリル変性ポリエステル樹脂(D)100重量部に対して、1~40重量部、好ましくは3~20重量部の範囲にあることが適している。レゾール型フェノール樹脂架橋剤(E)の上記配合量が、1重量部未満では架橋反応が十分に行われず、得られる塗膜は、耐水性、塗膜硬度などが劣り、一方、40重量部を超えると得られる塗膜の可撓性が劣る。

【0036】

水性被覆組成物には、さらに必要に応じて着色顔料、光輝性顔料、体質顔料、防錆顔料などの顔料類、はじき防止剤、界面活性剤、消泡剤、レベリング剤、潤滑剤、紫外線吸収剤などの従来公知の塗料用添加剤を添加することができる。

【0037】

本発明の水性被覆組成物の用途は特に限定するものではなく、自動車用、一般工業用、缶外面用、缶内面用などに好適に用いることができるが、食用缶等の缶内面用被覆組成物として特に好適に使用できる。被覆用素材としては、例えば、アルミニウム板、鉄鋼板等の金属板、鉄鋼板の表面に亜鉛、クロム、スズ、アルミニウム等をメッキしたメッキ鋼板、これらの鋼板の表面をクロム酸、リン酸鉄、リン酸亜鉛で化成処理した処理鋼板等の各種金属素材に適用できる。金属素材の表面に該組成物を塗布する手段としては、例えば、ロールコーティング、スプレー塗装、刷毛塗り、吹き付け塗り、浸漬電着等のそれ自体既知の任意の方法を用いることができる。また、塗布膜厚は、通常2~30 μ mの範囲で充分であり、塗膜の焼付けは、一般に、約150~約280、好ましくは約180~約220の温度で、約20~600秒間、好ましくは約30~300秒間行われる。

【0038】

缶用途の場合、金属素材を缶状に加工した後に缶に塗装しても、また、予め平板に塗装した後に缶状に加工してもよい。

【0039】

【実施例】

以下、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより一層具体的に説明する。各例中、部及び%は、原則として、重量基準である。

【0040】

ポリエステル樹脂(A)の製造

製造例1

エチレングリコール58.9部、トリメチロールプロパン6.8部、1,4-シクロヘキサジカルボン酸34.4部、テレフタル酸56.4部、イソフタル酸66.4部及び重合触媒を仕込み、加熱、攪拌して、生成する水を除去しながらエステル化反応を行い、数平均分子量3,000、Tg40、水酸基価50mg KOH/g及び酸価0.5mg K

OH / g 以下のポリエステル樹脂を得た。得られた樹脂をシクロヘキサノンにて希釈して固形分 60 % のポリエステル樹脂溶液 (A - 1) を得た。

【0041】

製造例 2

エチレングリコール 58.9 部、トリメチロールプロパン 6.8 部、1,4-シクロヘキサジカルボン酸 34.4 部、テレフタル酸 51.5 部、イソフタル酸 66.4 部及び重合触媒を仕込み、加熱、攪拌して、生成する水を除去しながらエステル化反応を行い、数平均分子量 2,000、Tg 40、水酸基価 70 mg KOH / g 及び酸価 0.5 mg KOH / g 以下のポリエステル樹脂を得た。得られた樹脂をシクロヘキサノンにて希釈して固形分 60 % のポリエステル樹脂溶液 (A - 2) を得た。

10

【0042】

製造例 3

エチレングリコール 58.9 部、トリメチロールプロパン 6.8 部、1,4-シクロヘキサジカルボン酸 8.6 部、テレフタル酸 58.1 部、イソフタル酸 89.6 部及び重合触媒を仕込み、加熱、攪拌して、生成する水を除去しながらエステル化反応を行い、数平均分子量 3,000、Tg 50、水酸基価 50 mg KOH / g 及び酸価 0.5 mg KOH / g 以下のポリエステル樹脂を得た。得られた樹脂をシクロヘキサノンにて希釈して固形分 60 % のポリエステル樹脂溶液 (A - 3) を得た。

【0043】

水性樹脂分散液

20

実施例 1

反応容器に製造例 1 で得られたポリエステル樹脂溶液 (A - 1) 900 部を配合して 130 まで加温した後、130 に保持しながらメタクリル酸 135 部、スチレン 135 部、エチルアクリレート 270 部、過酸化ベンゾイル 22 部及びシクロヘキサノン 700 部の混合溶液を 4 時間かけて滴下し、同時に無水マレイン酸 55 部を上記混合溶液滴下 15 分前、滴下後 1 時間後、2 時間後及び 3 時間後の 4 回に分けて反応容器に添加して重合を行った後 80 まで冷却し、アクリル変性ポリエステル樹脂溶液を得た。樹脂の酸価は 105 mg KOH / g であった。該アクリル変性ポリエステル樹脂溶液にトリエチルアミン 80 部を添加して中和した後、激しく攪拌しながら脱イオン水 3,400 部を 1 時間掛けて添加し、固形分 20 % の水性樹脂分散液 (B - 1) を得た。

30

【0044】

実施例 2

反応容器に製造例 2 で得られたポリエステル樹脂溶液 (A - 2) 900 部を配合して 130 まで加温した後、130 に保持しながらメタクリル酸 135 部、スチレン 135 部、エチルアクリレート 270 部、過酸化ベンゾイル 22 部及びシクロヘキサノン 700 部の混合溶液を 4 時間かけて滴下し、同時に無水マレイン酸 55 部を上記混合溶液滴下 15 分前、滴下後 1 時間後、2 時間後及び 3 時間後の 4 回に分けて反応容器に添加して重合を行った後 80 まで冷却し、アクリル変性ポリエステル樹脂溶液を得た。樹脂の酸価は 105 mg KOH / g であった。該アクリル変性ポリエステル樹脂溶液にトリエチルアミン 80 部を添加して中和した後、激しく攪拌しながら脱イオン水 3,400 部を 1 時間掛けて添加し、固形分 20 % の水性樹脂分散液 (B - 2) を得た

40

実施例 3

反応容器に製造例 3 で得られたポリエステル樹脂溶液 (A - 3) 900 部を配合して 130 まで加温した後、130 に保持しながらメタクリル酸 135 部、スチレン 135 部、エチルアクリレート 270 部、過酸化ベンゾイル 22 部及びシクロヘキサノン 700 部の混合溶液を 4 時間かけて滴下し、同時に無水マレイン酸 55 部を上記混合溶液滴下 15 分前、滴下後 1 時間後、2 時間後及び 3 時間後の 4 回に分けて反応容器に添加して重合を行った後 80 まで冷却し、アクリル変性ポリエステル樹脂溶液を得た。樹脂の酸価は 105 mg KOH / g であった。該アクリル変性ポリエステル樹脂溶液にトリエチルアミン 80 部を添加して中和した後、激しく攪拌しながら脱イオン水 3,400 部を 1 時間掛け

50

て添加し、固形分 20% の水性樹脂分散液 (B - 3) を得た。

【0045】

実施例 4

反応容器に製造例 1 で得られたポリエステル樹脂溶液 (A - 1) 900 部を配合して 130 まで加温した後、130 に保持しながらメタクリル酸 135 部、スチレン 135 部、エチルアクリレート 270 部、過酸化ベンゾイル 22 部及びシクロヘキサノン 700 部の混合溶液を 4 時間かけて滴下し、同時に無水マレイン酸 30 部を上記混合溶液滴下 15 分前、滴下後 1 時間後、2 時間後及び 3 時間後の 4 回に分けて反応容器に添加して重合を行った後 80 まで冷却し、アクリル変性ポリエステル樹脂溶液を得た。樹脂の酸価は 95 mg KOH / g であった。該アクリル変性ポリエステル樹脂溶液にトリエチルアミン 80 部を添加して中和した後、激しく攪拌しながら脱イオン水 3,300 部を 1 時間掛けて添加し、固形分 20% の水性樹脂分散液 (B - 4) を得た。

10

【0046】

実施例 5

反応容器に製造例 1 で得られたポリエステル樹脂溶液 (A - 1) 900 部を配合して 130 まで加温した後、130 に保持しながらメタクリル酸 67.5 部、スチレン 67.5 部、エチルアクリレート 135 部、過酸化ベンゾイル 11 部及びシクロヘキサノン 500 部の混合溶液を 4 時間かけて滴下し、同時に無水マレイン酸 55 部を上記混合溶液滴下 15 分前、滴下後 1 時間後、2 時間後及び 3 時間後の 4 回に分けて反応容器に添加して重合を行った後 80 まで冷却し、アクリル変性ポリエステル樹脂溶液を得た。樹脂の酸価は 85 mg KOH / g であった。該アクリル変性ポリエステル樹脂溶液にトリエチルアミン 80 部を添加して中和した後、激しく攪拌しながら脱イオン水 2,520 部を 1 時間掛けて添加し、固形分 20% の水性樹脂分散液 (B - 5) を得た。

20

【0047】

比較例 1

エチレングリコール 58.9 部、トリメチロールプロパン 6.8 部、1,4 - シクロヘキサジカルボン酸 34.4 部、テレフタル酸 56.4 部、イソフタル酸 66.4 部及び重合触媒を仕込み、加熱、攪拌して、生成する水を除去しながらエステル化反応を行い、酸価が 0.5 mg KOH / g 以下になったところで冷却し、シクロヘキサノン 50.0 及び、無水マレイン酸 10.5 部を加え、150 にて 3 時間保持した。次いで、シクロヘキサノン 80.0 部を加えて固形分 60% のポリエステル樹脂溶液 (A - 4) を得た。樹脂の数平均分子量は 3,200、水酸基価は 18.2 mg KOH / g であった。

30

【0048】

上記のポリエステル樹脂溶液 (A - 4) 900 部に、メタクリル酸 135 部、スチレン 135 部、エチルアクリレート 270 部、過酸化ベンゾイル 22 部及びエチレングリコールモノブチルエーテル 720 部を仕込み、90 にて 3 時間保持し、アクリル変性ポリエステル樹脂溶液を得た。樹脂の酸価は 95 mg KOH / g であった。該アクリル変性ポリエステル樹脂溶液にトリエチルアミン 80 部を添加して中和した後、激しく攪拌しながら脱イオン水 3,200 部を 1 時間掛けて添加し、固形分 20% の水性樹脂分散液 (B - 6) を得た。

40

【0049】

比較例 2

エチレングリコール 58.9 部、トリメチロールプロパン 6.8 部、1,4 - シクロヘキサジカルボン酸 31.0 部、テレフタル酸 49.8 部、イソフタル酸 59.8 部、無水マレイン酸 9.8 部、及び重合触媒を仕込み、加熱、攪拌して、生成する水を除去しながらエステル化反応を行い、数平均分子量 3,000、Tg 40、水酸基価 50 mg KOH / g 及び、酸価 0.5 mg KOH / g 以下のポリエステル樹脂を得た。得られた樹脂をシクロヘキサノンにて希釈して固形分 60% のポリエステル樹脂溶液 (A - 5) を得た。上記のポリエステル樹脂溶液 (A - 5) 900 部に、メタクリル酸 135 部、スチレン 135 部、エチルアクリレート 270 部、過酸化ベンゾイル 22 部及びエチレングリコール

50

モノブチルエーテル 720 部を仕込み、90 にて 3 時間保持し、アクリル変性ポリエステル樹脂溶液を得た。樹脂の酸価は 80 mg KOH / g であった。該アクリル変性ポリエステル樹脂溶液にトリエチルアミン 80 部を添加して中和した後、激しく攪拌しながら脱イオン水 3,200 部を 1 時間掛けて添加し、固形分 20 % の水性樹脂分散液 (B - 7) を得た。

【0050】

水性樹脂分散液の貯蔵安定性試験結果

上記実施例及び比較例で得られた各水性樹脂分散液の貯蔵安定性について以下の試験方法に従って評価した。得られた結果を表 1 に示す。

【0051】

貯蔵安定性：水性樹脂分散液を 20 の恒温室に 4 週間貯蔵した後、液の状態を目視で観察し、下記基準により評価した。

○：液の増粘がほとんどなく、沈降物も見られない。

×：液の著しい増粘及び / 又は沈降物がみられる。

【0052】

【表 1】

	実施例					比較例	
	1	2	3	4	5	1	2
水性樹脂分散液No.	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	×	×

【0053】

水性被覆組成物の製造及び性能試験結果

実施例 6

反応容器に製造例 1 で得られたポリエステル樹脂溶液 (A - 1) 900 部を配合して 130 まで加温した後、130 に保持しながらメタクリル酸 135 部、スチレン 135 部、エチルアクリレート 270 部、過酸化ベンゾイル 22 部及びシクロヘキサノン 700 部の混合溶液を 4 時間かけて滴下し、同時に無水マレイン酸 55 部を上記混合溶液滴下 15 分前、滴下後 1 時間後、2 時間後及び 3 時間後の 4 回に分けて反応容器に添加して重合を行った後 80 まで冷却し、アクリル変性ポリエステル樹脂溶液を得た。樹脂の酸価は 105 mg KOH / g であった。次いで、「ヒタノール 3305 N」(日立化成工業社製、クレゾール / p - t e r t - ブチルフェノール / ホルムアルデヒド型フェノール樹脂溶液、固形分約 42 %) 540 部、「ネイキュア 5225」(米国、キング インダストリーズ社製、商品名、ドデシルベンゼンスルホン酸のアミン中和溶液、ドデシルベンゼンスルホン酸含有量は 25 %) 20 部、およびトリエチルアミン 80 部、を加え約 10 分保持し、激しく攪拌しながら脱イオン水 4,000 部を 1 時間かけて徐々に加え、固形分 20 % の水性被覆組成物 (C - 1) を得た。

【0054】

実施例 7

実施例 6 においてポリエステル樹脂溶液 (A - 1) を製造例 2 で得られたポリエステル樹脂溶液 (A - 2) に替える以外は実施例 6 と同様にして製造を行い、固形分 20 % の水性被覆組成物 (C - 2) を得た。

【0055】

実施例 8

実施例 6 においてポリエステル樹脂溶液 (A - 1) を製造例 3 で得られたポリエステル樹脂溶液 (A - 3) に替える以外は実施例 6 と同様にして製造を行い、固形分 20 % の水性被覆組成物 (C - 3) を得た。

【0056】

比較例 3

実施例 6 においてポリエステル樹脂溶液 (A - 1) を比較例 1 の水性樹脂分散液の製造の

10

20

30

40

50

途中で得られたポリエステル樹脂溶液（A - 4）に替える以外は実施例 6 と同様にして製造を行い、固形分 20 % の水性被覆組成物（C - 4）を得た。

【0057】

比較例 4

反応容器に、エチレングリコールモノブチルエーテル 1,200 部を配合し 100 に昇温し、保持した。この中にメタクリル酸 400 部、スチレン 500 部、エチルアクリレート 100 部、「パーブチル O」（日本油脂社製、過酸化物系重合開始剤）35 部及びエチレングリコールモノブチルエーテル 140 部の混合溶液を 3 時間かけて滴下した。滴下終了後、100 にて 2 時間熟成し、ついで n - ブタノール 570 部を加えて固形分 36 % のカルボキシル基含有アクリル樹脂溶液を得た。得られた樹脂は、数平均分子量約 7,000、樹脂酸価 260 mg KOH / g を有していた。

【0058】

別の反応容器に、「エピコート 828 EL」（油化シェルエポキシ社製、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、エポキシ当量約 190、数平均分子量約 350）1,000 部、ビスフェノール A 556 部、エチレングリコールモノブチルエーテル 172 部及び 50 % テトラメチルアンモニウム水溶液 1.6 部を加え、攪拌下に 140 に昇温し、同温度に 5 時間保持して、高分子量化した固形分 90 % のエポキシ樹脂溶液を得た。得られた樹脂は、エポキシ当量 3,000、数平均分子量 8,000 を有していた。

【0059】

次に、上記エポキシ樹脂溶液 1,000 部に、上記カルボキシル基含有アクリル樹脂溶液 630 部及びエチレングリコールモノブチルエーテル 110 部を加え均一に攪拌混合した後、温度を 85 に下げ、脱イオン水 50 部とジメチルエタノールアミン 60 部を加えて 1 時間保持した。ついで、脱イオン水 2,600 部を 1 時間かけて滴下し、固形分 25 %、粘度 3,000 mPa s、粒子径 180 nm の水性被覆組成物（C - 5）を得た。

【0060】

水性被覆組成物の性能試験

上記実施例 6 ~ 8 及び比較例 3 ~ 4 で得られた各水性被覆組成物を、厚さ 0.23 mm の清浄なチンフリースチールに乾燥塗膜厚が 10 μ m 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を用いて、下記試験方法に基いて各種の塗膜性能試験を行った。また、各水性被覆組成物中のビスフェノール A 濃度を測定した。得られた結果を後記表 2 に示す。

【0061】

試験方法

貯蔵安定性：水性被覆組成物を 20 の恒温室に 4 週間貯蔵した後、液の状態を目視で観察し、下記基準により評価した。

- ：液の増粘がほとんどなく、沈降物も見られない。
- ×：液の著しい増粘及び / 又は凝集がみられる。

【0062】

ゲル分率：硬化塗膜をアセトン還流下にて 6 時間溶剤抽出を行ったときの、抽出前の塗膜重量に対する抽出後の非抽出塗膜重量の重量百分率（%）である。

【0063】

素地密着性：2 枚の塗装板（150 mm × 5 mm）の塗膜面を被着面としてナイロンフィルムを挟み込み、これを 200 で 60 秒間加熱し、その後 200 で 30 秒間加圧して上記ナイロンフィルムが両塗膜に融着したものを試験片とした。次に、この試験片の T ピール接着強度を引張り試験機（「オートグラフ AGS - 500 A」、商品名、島津製作所社製）を使用して測定した。引張り条件は、温度 20 で引張り速度 200 mm / 分とした。

【0064】

加工性：塗装板を 40 mm × 50 mm の大きさに切断し、塗膜面が外側になる様に 2 つ折りに折り曲げ、その折り曲げ部に 3 kg の錘を 42 cm の高さから落下させた後、折り曲

げ部分から長さ20mmの幅までの部分を1%塩化ナトリウム水溶液に浸し、6.5Vの電圧で6秒間通電したときの電流値を測定した。この電流値が小さいほど、加工性が良好である。

【0065】

耐食性：塗装板を150mm×70mmの大きさに切断し、塗膜に素地に達するようにクロスカットを入れた後、その塗装板を用いて、3週間塩水噴霧試験を行った。試験後の塗装板について、目視にて下記基準により評価を行った。

○：カット部からの錆幅が片側2mm未満。

：カット部からの錆幅が片側2mm以上で5mm未満。

×：カット部からの錆幅が片側5mm以上。

10

【0066】

耐酸性：裏面及び切断面をシールした塗装板を、10%の塩酸水溶液に20で1週間浸漬した後の塗面について、目視にて下記基準で評価した。

○：異常が認められない。

：白化が少し認められる。

×：著しく白化が認められる。

【0067】

耐アルカリ性：裏面及び切断面をシールした塗装板を、10%の苛性ソーダ水溶液に20で1週間浸漬した後の塗面について、目視にて下記基準で評価した。

○：異常が認められない。

：白化が少し認められる。

×：著しく白化が認められる。

20

【0068】

ビスフェノールA量：各例で得た水性被覆組成物をテトラヒドロフランに溶解し、高速液体クロマトグラフィーにより分析したときの、水性被覆組成物中のビスフェノールAの濃度で評価した。

【0069】

【表2】

	実施例			比較例	
	6	7	8	3	4
貯蔵安定性	○	○	○	×	○
ゲル分率(%)	90	92	89	90	91
素地密着性(kg/5mm)	2.6	2.8	2.5	2.5	2.0
加工性(mA)	0.8	1.1	1.0	1.0	0.5
耐食性	○	○	○	○	○
耐酸性	○	○	○	○	○
耐アルカリ性	○	○	○	○	○
ビスフェノールA量(ppm)	検出されず	検出されず	検出されず	検出されず	40

30

【0070】

【発明の効果】

本発明の製造方法を用いて得られる水性アクリル変性ポリエステル樹脂分散液は、貯蔵安定性に極めて優れており、該水性樹脂分散液を用いて得られる水性被覆組成物もまた貯蔵安定性に優れているだけでなく、それから得られる皮膜は、金属素地への密着性、加工性、耐食性、耐薬品性に極めて優れており、特に缶内面用として有用なものである。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C 0 8 J 3/075

// C 0 8 L 67:00

F I

C 0 8 L 67:00

テーマコード(参考)

F ターム(参考) 3E062 AA04 AB02 AC03 JA01 JA07 JB23 JC02 JD01 JD03 JD06
4F070 AA47 AB08 AB22 AB23 AC40 AC44 AC46 AC86 BA07 CA03
CA14 CB12 DA24 DC13
4J026 AB07 BA20 BA30 BA31 BA35 BA46 BB01 BB02 CA08 DA05
DB02 DB09 DB12 DB15 DB24 DB32 DB40 EA06 FA04 GA06
4J027 AA02 AB06 AB08 BA04 BA05 BA06 BA07 BA08 BA10 BA11
BA12 BA13 BA14 CA06 CA20 CB04 CB09 CC02 CD08
4J029 AA03 AB05 AC05 AD01 AD03 AD07 AE11 BA03 BA04 BA05
BA07 CA04 CA05 CA06 CB04A CB05A CB06A CD03 FB07 FC04
FC05 FC08 FC35 GA13 GA15 GA17 GA23 HA01 HB01 HB06
KH01