(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4131109号
(P4131109)

(45)発行日　平成20年8月13日(2008.8.13)　(24)登録日　平成20年6月6日(2008.6.6)

(51)Int.Cl.		F I	
C09D 7/12	(2006.01)	C09D 7/12	
C09D 191/00	(2006.01)	C09D 191/00	
C09D 161/28	(2006.01)	C09D 161/28	
C09D 167/00	(2006.01)	C09D 167/00	
C09D 163/00	(2006.01)	C09D 163/00	

請求項の数 9　(全 11 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2002-54694(P2002-54694)
(22)出願日　平成14年2月28日(2002.2.28)
(65)公開番号　特開2003-253195(P2003-253195A)
(43)公開日　平成15年9月10日(2003.9.10)
審査請求日　平成15年9月1日(2003.9.1)

(73)特許権者　000001409
関西ペイント株式会社
兵庫県尼崎市神崎町３３番１号
(74)代理人　100065215
弁理士　三枝　英二
(74)代理人　100076510
弁理士　掛樋　悠路
(74)代理人　100099911
弁理士　関　仁士
(72)発明者　和田　孝之
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　原田　新吾
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】塗料組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
水酸基含有有機樹脂とアミノ樹脂よりなる樹脂組成物（ａ）、カルボキシル基含有有機樹脂とエポキシ基含有有機樹脂よりなる樹脂組成物（ｂ）又はビニル系有機樹脂含有樹脂組成物（ｃ）から選ばれる樹脂組成物（Ａ）の樹脂固形分１００重量部に基いて凝固点１０℃以下の脂肪酸エステルであるヨウ素価１００以下の植物性油脂（Ｂ）を１～１０重量部を配合してなることを特徴とする缶内外面及びキャップ内外面塗装用塗料組成物。
【請求項２】
凝固点１０℃以下の脂肪酸エステルであるヨウ素価１００以下の植物性油脂（Ｂ）がオリブ油、椿油、マカデミアナッツ油、シア油及びメドウフォーム油から選ばれる少なくとも１種の脂肪酸エステルである請求項１に記載の塗料組成物。
【請求項３】
水酸基含有有機樹脂がエポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂から選ばれる少なくとも１種の有機樹脂である請求項１又は２に記載の塗料組成物。
【請求項４】
アミノ樹脂がメラミン樹脂である請求項１～３のいずれか一項に記載の塗料組成物。
【請求項５】
カルボキシル基含有有機樹脂がカルボキシル基含有ポリエステル樹脂である請求項１又は２に記載の塗料組成物。
【請求項６】

エポキシ基含有有機樹脂がレゾール型エポキシ樹脂である請求項１～２及び５のいずれか一項に記載の塗料組成物。
【請求項７】
ビニル系有機樹脂が、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂から選ばれる少なくとも１種の有機樹脂である請求項１又は２に記載の塗料組成物。
【請求項８】
請求項１～７のいずれか一項に記載の塗料組成物を缶用の金属素材に塗布して得られる塗装金属板。
【請求項９】
請求項１～７のいずれか一項に記載の塗料組成物をキャップの内面となる側に塗布して得られる金属キャップ。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、金属素材との密着性、耐食性及び加工性に優れ、且つ、すべり性及び耐擦り傷性に優れた塗膜を形成し得る缶内外面塗装およびキャップ内外面塗装に特に適した塗料組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術およびその課題】
近年、缶、金属キャップなどは成形加工された缶を後から塗装するのではなく、予め塗装又はフィルムラミネートされた樹脂被覆金属板を後から缶、キャップなどの形状に成形加工することが多くなった。該樹脂被覆金属板は厳しい絞り、しごき加工に耐える必要があり、被覆されている樹脂皮膜は柔軟性や素材との密着性とともによくすべって皮膜に傷が付かないようにすることが求められる。そのため、塗装に用いられる塗料組成物には従来から潤滑性付与剤が添加される。例えば、ポリオレフィンワックス、シリコン系ワックス、フッソ系ワックス、ラノリン系ワックス、モンタンワックス、マイクロクリスタリンワックス、カルナウバろうなどであるが、通常潤滑性付与のために使用されるものは、シリコン系ワックスを除き、常温では固体又はペースト状のものであり、それをそのまま塗料に添加するか、あらかじめ溶剤に分散したものを塗料に添加して用いている（特開平１１－３１５２５１号公報等）。
【０００３】
しかしながら、これらの潤滑性付与剤は一般に塗料に用いられる樹脂に対してはなじみが悪く、添加量の増大とともに潤滑性付与剤の凝集が生じやすくなり、塗料の分離、塗装時のハジキ・ヘコミ、素材との密着性低下といった様々な問題を起こす原因となる。さらに、初期に問題がなくとも、塗料の貯蔵中に潤滑性付与剤が徐々に析出し問題を起こす場合が多々みられる。そのため、添加する潤滑性付与剤の種類、量の選択範囲が制限され、高度のすべり性又は耐擦り傷性を要求される用途への適応は難しい状況にあった。
【０００４】
本発明の目的は、金属との密着性、加工性及び耐食性に優れ、且つ、すべり性及び耐擦り傷性の優れた被膜を得るための塗料組成物を提供することである。
【０００５】
また、該塗料組成物を用いた塗装金属板を提供することである。
【０００６】
【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した結果、特定の樹脂組成物に、凝固点１０℃以下の常温では液体の脂肪酸エステルを組合わせて得られる塗料組成物が上記課題の解決に極めて有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。
【０００７】
すなわち、本発明は、水酸基含有有機樹脂とアミノ樹脂よりなる樹脂組成物（ａ）、カルボキシル基含有有機樹脂とエポキシ基含有有機樹脂よりなる樹脂組成物（ｂ）又はビニル

系有機樹脂含有樹脂組成物（ｃ）から選ばれる樹脂組成物（Ａ）の樹脂固形分１００重量部に基いて凝固点１０℃以下の脂肪酸エステル（Ｂ）を１～１０重量部配合してなることを特徴とする塗料組成物に関する。

【０００８】

また、該塗料組成物を金属素材に塗布して得られる塗装金属板に関する。

【０００９】

さらに、該塗料組成物をキャップの内面となる側に塗布して得られる金属キャップに関する。

【００１０】

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【００１１】

【発明の実施の形態】

本発明の塗料組成物は、樹脂組成物（Ａ）に凝固点１０℃以下の脂肪酸エステル（Ｂ）を添加してなるものである。

【００１２】

樹脂組成物（Ａ）

本発明の（Ａ）成分である樹脂組成物は、水酸基含有有機樹脂とアミノ樹脂よりなる樹脂組成物（ａ）、カルボキシル基含有有機樹脂とエポキシ基含有有機樹脂よりなる樹脂組成物（ｂ）又はビニル系有機樹脂含有樹脂組成物（ｃ）から選ばれるものである。

【００１３】

水酸基含有有機樹脂とアミノ樹脂よりなる樹脂組成物（ａ）

水酸基含有有機樹脂は、１分子中に水酸基を１つ以上含有するものであれば特に限定されるものではないが、中でもエポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂及びアクリル系樹脂が好適である。

【００１４】

上記エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、これらのエポキシ樹脂中のエポキシ基又は水酸基に各種変性剤が反応せしめられた変性エポキシ樹脂などを挙げることができる。

【００１５】

上記ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、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る樹脂のいずれであってもよい。

【００１６】

上記ビスフェノールとしては、例えば、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）、スルホニルビス（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。

【００１７】

ビスフェノール型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、エピコート１００１、同１００４、同１００７、同１００９、同１０１０（以上、いずれもジャパンエポキシレジン社製）、ＡＥＲ６０９７、同６０９９（以上、いずれも旭化成エポキシ社製）、エポミックＲ－３０９（三井化学社製）などを挙げることができる。

【００１８】

上記ノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、分子内に多数のエポキシ基を有するフェノールグリオキザール型エポキシ樹脂などを挙げることができる。
ノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、フェノールノボラック型として、エピコート１５２、同１５４（以上、いずれもジャパンエポキシレジン社製）、ＥＰＰＮ－２０１（日本化薬社製）、エポトートＹＤＰＮ－６３８（東都化成社製）などが挙げられ、クレゾールノボラック型として、エピコート１８０Ｓ６５、同１８０Ｈ６５（以上、いずれもジャパンエポキシレジン社製）、ＥＯＣＮ－１０２Ｓ、同－１０３Ｓ、同－１０４Ｓ（以上、いずれも日本化薬社製）、エポトートＹＤＣＮ－７０１、同－７０２、同－７０３、同－７０４（以上、いずれも東都化成社製）などが挙げられ、その他のノボラック型エポキシ樹脂として、エポトートＺＸ－１０７１Ｔ、同ＺＸ－１０１５、同ＺＸ－１２４７、同ＹＤＧ－４１４Ｓ（以上、いずれも東都化成社製）などを挙げることができる。

【００１９】
また、前記変性エポキシ樹脂としては、上記ビスフェノール型エポキシ樹脂又はノボラック型エポキシ樹脂に、例えば、乾性油脂肪酸を反応させたエポキシエステル樹脂、アクリル酸又はメタクリル酸などを含有する重合性不飽和モノマー成分を反応させたエポキシアクリレート樹脂、イソシアネート化合物を反応させたウレタン変性エポキシ樹脂、上記ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂又は上記各種変性エポキシ樹脂中のエポキシ基にアミン化合物を反応させて、アミノ基又は４級アンモニウム塩を導入してなるアミン変性エポキシ樹脂などを挙げることができる。

【００２０】
上記エポキシ樹脂の中でも、塗膜の密着性、加工性などから、好ましくはビスフェノール型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、特に好ましくはビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂が適している。

【００２１】
上記ポリエステル樹脂は、多塩基酸成分と多価アルコール成分とのエステル化物からなるものである。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、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、コハク酸、フマル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、無水マレイン酸、イタコン酸、ダイマー酸などから選ばれる１種以上の二塩基酸及びこれらの酸の低級アルキルエステル化物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、プロピレングリコール、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－ヘキサンジオール、１，６－ヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、水添ビスフェノールＡ、ビスフェノールＡのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールＡのプロピレンオキサイド付加物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。これらの多価アルコールは単独で、又は２種以上を混合して使用することができる。両成分のエステル化又はエステル交換反応は、それ自体既知の方法によって行うことができ、例えば、前記多塩基酸成分と多価アルコール成分とを多塩基酸成分中のカルボキシル基に対して多価アルコール成分中の水酸基が過剰になるようにして１８０～２５０℃程度の温度で重縮合させることによって得ることができる。

【００２２】
また、前記多塩基酸成分と多価アルコール成分とから水酸基を有するポリエステル樹脂を得た後、このポリエステル樹脂の水酸基に、マレイン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸などの多塩基酸を反応させることによって樹脂中にカルボキシル基

を導入したポリエステル樹脂であってもよい。

【００２３】

また、水酸基含有アクリル樹脂は、水酸基含有モノマーとその他のモノマーとを、ラジカル重合開始剤の存在下に溶液重合法等の常法によって共重合させることによって得ることができる。

【００２４】

上記水酸基含有モノマーとしては、例えば２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－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、２－ヒドロキシエチルビニルエーテル、２－ヒドロキシプロピルビニルエーテル、２－ヒドロキシエチルアリルエーテルなどが挙げられ、その他のモノマーとしては例えば、（メタ）アクリル酸などのカルボキシル基含有モノマー；スチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン、α－クロルスチレン等のビニル芳香族化合物；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、ｉ－プロピル（メタ）アクリレート、（ｎ－、ｉ－、ｔ－）ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（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数１～２４のアルキルエステル又はシクロアルキルエステル；酢酸ビニル、塩化ビニル、ビニルエーテル、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどが挙げられ、さらにこれらのモノマーの１種及び／又はそれ以上のモノマーの重合体で、片末端に重合性不飽和基を有する、いわゆるマクロモノマーも共重合可能なモノマーとして挙げることができる。本発明において、「（メタ）アクリレート」は、「アクリレート又はメタアクリレート」を意味する。

【００２５】

水酸基含有有機樹脂の水酸基価としては、５～１００ｍｇＫＯＨ／ｇ、好ましくは１０～５０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲内が硬化性の点から適している。

【００２６】

上記水酸基含有有機樹脂と組み合わせるアミノ樹脂としては、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ステログアナミン、スピログアナミン、ジシアンジアミド等のアミノ成分とアルデヒドとの反応によって得られるメチロール化アミノ樹脂があげられる。アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンツアルデヒド等がある。また、このメチロール化アミノ樹脂を適当なアルコールによってエーテル化したものも使用でき、エーテル化に用いられるアルコールの例としてはメチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、ｉ－プロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｉ－ブチルアルコール、２－エチルブタノール、２－エチルヘキサノールなどが挙げられる。アミノ樹脂としては、なかでもメチロール基の少なくとも一部をアルキルエーテル化したメチロール化メラミン樹脂が好適である。

【００２７】

また、硬化性促進のため、りん酸、スルホン酸化合物、スルホン酸化合物のアミン中和物などの硬化促進剤を配合してもよい。

【００２８】

アミノ樹脂の配合量は、水酸基含有有機樹脂の固形分量１００重量部に基いて、３～５０重量部、好ましくは５～３０重量部の範囲内が硬化性の点から適している。

【００２９】

カルボキシル基含有有機樹脂とエポキシ基含有有機樹脂よりなる樹脂組成物（ｂ）

カルボキシル基含有有機樹脂は、１分子中にカルボキシル基を１つ以上含有するものであれば特に限定されるものではないが、中でもポリエステル系樹脂及びアクリル系樹脂が好適である。

【００３０】

上記カルボキシル基含有ポリエステル樹脂は、前記水酸基含有ポリエステル樹脂の項で挙

げた多塩基酸成分と多価アルコール成分とを、多価アルコール成分中の水酸基に対し多塩基酸成分中のカルボキシル基が過剰になるようにして重縮合させることによって得ることができる。また、水酸基を有するポリエステル樹脂を得た後、このポリエステル樹脂の水酸基に、マレイン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸などの多塩基酸を反応させることによっても得ることができる。

【００３１】

上記カルボキシル基含有アクリル樹脂は、カルボキシル基含有モノマーとその他のモノマーとを、ラジカル重合開始剤の存在下に溶液重合法等の常法によって共重合させることによって得ることができる。共重合に用いるモノマーは、前記水酸基含有アクリル樹脂の項で挙げたモノマー類を使用することができる。

【００３２】

カルボキシル基含有有機樹脂の酸価は５～１７０ｍｇＫＯＨ／ｇ、好ましくは２０～８０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲内が硬化性の点から適している。

【００３３】

エポキシ基含有有機樹脂は前記水酸基含有有機樹脂の説明で挙げたエポキシ樹脂を用いることができ、中でもレゾール型エポキシ樹脂が好適である。

【００３４】

エポキシ基含有有機樹脂のエポキシ当量は１５０～５，０００、好ましくは３００～２，０００程度が硬化性の点から適している。

【００３５】

また、硬化性促進のため、塩化コリン、ニコチン酸アミド、モルホリンなどの硬化触媒を添加するのが好ましい。

【００３６】

エポキシ基含有有機樹脂とカルボキシル基含有有機樹脂との配合割合は、カルボキシル基含有有機樹脂中のカルボキシル基／エポキシ基含有有機樹脂中のエポキシ基の当量比が通常、０．５／１～２／１、好ましくは０．７／１～１．５／１の範囲内が硬化性の点から適している。

【００３７】

ビニル系有機樹脂含有樹脂組成物（ｃ）

ビニル系有機樹脂としては、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル－マレイン酸共重合樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル－（メタ）アクリル酸－（メタ）アクリル酸エステル共重合樹脂、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。

【００３８】

上記塩化ビニル樹脂は、塩化ビニルのホモポリマーであり、平均重合度が１，０００～１，８００程度のいわゆる塩化ビニルペーストレジンを用いることが好適であり、市販品として例えば三菱化学社製のビニカＰ－４４０などを挙げることができる。

【００３９】

上記ビニル系有機樹脂の１種又は２種以上の混合物に、必要に応じて、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチルなどの一般的な塩化ビニル樹脂用可塑剤、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、フェノールアルデヒド樹脂、アミノ樹脂などを添加して有機溶剤中に分散又は溶解させることによりビニル系有機樹脂含有樹脂組成物（ｃ）を得ることができる。

【００４０】

凝固点１０℃以下の脂肪酸エステル（Ｂ）

本発明組成物における（Ｂ）成分である脂肪酸エステルは、得られる被膜の潤滑性を向上させる目的で配合されるものであり、凝固点１０℃以下、特に０℃以下の脂肪酸エステルが好ましい。

【００４１】

脂肪酸エステルとは、ポリオール化合物と脂肪酸とのエステル化物を意味する。この内、

凝固点１０℃以下の常温で液状の脂肪酸エステルは、上記（ａ）、（ｂ）及び（ｃ）から選択される樹脂組成物（Ａ）に添加しても貯蔵安定性、塗装作業性、金属との密着性などへの悪影響が少なく、かつ、得られる皮膜の潤滑性を上げる効果が特に大きい。

【００４２】

凝固点１０℃以下の脂肪酸エステル（Ｂ）としては、例えばオリブ油、椿油、マカデミアナッツ油、シア油、メドウフォーム油などを挙げることができる。その中でも、酸化による変質の少ないもの、臭気のできるだけ少ないもの等を考慮して選択することができるが、安全性が確認されているという点から、天然に存在する植物性又は動物性の油が特に食缶用などに適している。酸化されにくいという点からは、脂肪酸エステル中の不飽和二重結合含有量の目安となるヨウ素価が小さいものが好ましく、一般に不乾性油と呼ばれるヨウ素価が１００以下、好ましくは５０以下のものが適している。また、臭気の点からは植物性油が適しており、さらにそれらのよく精製されたものであることがより好ましい。酸化されにくく臭気の少ない代表的な植物性油としては、例えば、精製オリブ油、精製椿油等を挙げることができる。

【００４３】

凝固点１０℃以下の脂肪酸エステル（Ｂ）の添加量としては、樹脂組成物（Ａ）１００重量部に基いて、１～１０重量部、好ましくは２～５重量部の範囲内にあることが適している。

【００４４】

また、凝固点１０℃以下の脂肪酸エステル（Ｂ）と組合わせて従来から用いられている潤滑性付与剤を用いることもできる。例えば、シリコン系ワックス、フッ素系ワックス、ポリオレフィン系ワックス、ラノリン系ワックス、モンタンワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、カルナウバろう等が挙げられ、中でもラノリン系ワックス、マイクロクリスタリンワックス及びカルナウバろうが好ましい。これらのワックスは種類、添加量によっては前記したごとく塗料の分離、塗装時の塗面異常、被膜の密着性低下等種々の問題が発生するため、あらかじめよく確認してから使用することが必要である。

【００４５】

本発明塗料組成物は、樹脂組成物（Ａ）及び凝固点１０℃以下の脂肪酸エステル（Ｂ）を必須成分とするものであるが、塗装性の観点などから、通常、溶剤が配合される。本発明組成物は、さらに必要に応じて硬化触媒、着色顔料、体質顔料、防錆顔料、凝集防止剤、レベリング剤、消泡剤、紫外線吸収剤などの従来公知の塗料用添加剤を配合することができる。

【００４６】

上記溶剤としては、上記成分（Ａ）及び（Ｂ）などの各成分を溶解ないし分散できるものが使用でき、具体的には、例えば、トルエン、キシレン、高沸点石油系炭化水素などの炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどのエステル系溶剤、メタノール、エタノール、ブタノールなどのアルコール系溶剤、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ブチルエーテルなどのエーテルアルコール系溶剤などを挙げることができ、これらは単独で、あるいは２種以上を混合して使用することができる。

【００４７】

本発明塗料組成物は、例えば、金属板、プラスチック、ガラス板などの種々の被塗物に塗装することができるが、特に金属板上又は金属板を加工した缶又はキャップの外面及び／又は内面に塗装し、焼き付けることによって缶又はキャップ被覆用として適した塗膜を形成することができる。

【００４８】

上記缶又はキャップに用いる金属板としては、飲料缶、缶詰用缶、キャップ等に用いるこ

とができる金属板であればいずれも使用することができ、例えば、アルミニウム板、ティンフリースチール板、ブリキ板等を挙げることができる。

【００４９】

本発明塗料組成物は、ロールコータ塗装、スプレー塗装等の公知の塗装方法によって塗装することができ、塗装膜厚は特に限定されるものではないが、乾燥膜厚で１～２０μｍ程度が好ましい。塗膜の焼付け条件は、通常、金属板であれば、最高到達温度が約９０～３００℃の温度となる条件で約１５秒～約１５分間程度である。

【００５０】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。なお、以下、「部」及び「％」はいずれも重量基準によるものとする。

【００５１】

樹脂組成物の製造

製造例１

バイロンＧＫ－３３０（東洋紡績社製、ポリエステル樹脂、数平均分子量２２，０００、水酸基価４．５ＫＯＨ／ｇ、酸価１．５ｍｇＫＯＨ／ｇ、Ｔｇ点１６℃）を混合溶剤ａ（ソルベッソ１５０[エッソ石油社製高沸点芳香族炭化水素系溶剤]／シクロヘキサノン＝７０／３０）にて希釈して固形分４０％のポリエステル樹脂溶液Ａ１を得た。

【００５２】

製造例２

バイロンＧＫ－８８０（東洋紡績社製、ポリエステル樹脂、数平均分子量２２０００、水酸基価４．５ＫＯＨ／ｇ、酸価１．０ｍｇＫＯＨ／ｇ、Ｔｇ点８４℃）を混合溶剤ａにて希釈して固形分４０％のポリエステル樹脂溶液Ａ２を得た。

【００５３】

製造例３

Ｐ－４４０（三菱化学社製、ポリ塩化ビニル樹脂、重合度１，５００）を混合溶剤ｂ（ソルベッソ１５０／ブチルセロソルブ＝５０／５０）にて分散して固形分４５％のビニル樹脂溶液Ａ３を得た。

【００５４】

製造例４

テレフタル酸２４部、イソフタル酸６７部、エチレングリコール４２部、１，３－ブタンジオール２４部、及び触媒としてジブチル錫ジオキシドを仕込み、加熱、撹拌し、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３，８００、酸価３６．９ｍｇＫＯＨ／ｇの樹脂を得た。得られた樹脂を混合溶液ａにて希釈して固形分４０％のポリエステル樹脂溶液Ａ４を得た。

【００５５】

製造例５

ＡＲＡＬＤＩＴＥ　ＥＣＮ１２９９（旭チバ社製、エポキシ樹脂、エポキシ当量２３０）を混合溶剤ａにて溶解して固形分４０％のエポキシ樹脂溶液Ａ５を得た。

【００５６】

実施例１

製造例１で得たポリエステル樹脂溶液Ａ１を２５３部にサイメル３０３（三井サイテック社製、メチルエーテル化メラミン樹脂）１６部、エピコート１５４（油化シェルエポキシ社製、ノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量１７９）８部及びＮａｃｕｒｅ５９２５（米国、キングインダストリイズ社製、ドデシルベンゼンスルホン酸のアミン中和物である酸触媒、有効成分２５％）０．５部を混合し、混合溶剤ａを加えて固形分３０％の塗料を得た。

【００５７】

実施例２～１１及び比較例１～５

後記表１に示す配合とする以外は実施例１と同様に行い、固形分３０％の各塗料を得た。

なお、表１における樹脂配合量は、固形分表示による。

【００５８】

試験塗装板の作成

実施例及び比較例で得た塗料を厚さ０．２４ｍｍの＃３１０５アルミニウム板に乾燥膜厚が４μｍとなるように塗装し、風速３ｍ／秒の熱風で素材到達最高温度（ＰＭＴ）が２００℃となる条件で１０分間焼き付けて各試験塗板を得た。得られた各試験塗板について下記の試験方法に基づいて試験を行った。試験結果を後記表１に示す。

【００５９】

試験方法

塗膜外観：試験塗板の塗膜外観を肉眼で観察した。塗面にハジキ、凹み、曇りなどの塗面異常の認められないものを良好（○）とした。

【００６０】

密着性：ＪＩＳ　Ｋ－５４００　８．５．２（１９９０）碁盤目テープ法に準じて、試験板の塗膜表面にカッターナイフで素地に到達するように、直行する縦横１１本づつの並行な直線を１．５ｍｍ間隔で引いて、１．５ｍｍ×１．５ｍｍのマス目を１００個作成した。その表面にセロハン粘着テープを密着させ、テープを急激に剥離した際のマス目の剥がれ程度を観察し、下記基準で評価した。

○：塗膜の剥離が全く認められない。

△：塗膜が僅かに剥離するが、マス目は９０個以上残存。

×：塗膜がかなり剥離し、マス目の残存数は９０個未満。

【００６１】

加工性：試験塗板をエリクセン社製の深絞り試験器で、３３ｍｍ口径のポンチを用い、ブランク径６０㎜で外面側に塗膜がくるようにしてカップを作った。上記カップを１００℃の沸騰水中に１時間浸漬を行った後、加工側面部について密着性試験を行った。評価基準は下記の通りである。

○：塗膜の剥離が全く認められない。

△：塗膜の剥離が僅かに認められる。

×：著しい塗膜の剥離が認められる。

【００６２】

動摩擦係数：試験塗板の塗膜面について、イーガン　スリップ　テスター　モデル　NO.225-3（スウイング　アルバート　インスツルメント　カンパニー製）[Egan Slip Tester Model No.225-3 (Thwing Albert Instrument Co.製)]を用いて、引っ張り速度１０ｃｍ／分の条件にて動摩擦係数を測定した。動摩擦係数が小さいほど潤滑性は良好である。

【００６３】

【表１】

表1

		実施例											比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5
樹脂配合	ポリエステル樹脂溶液A1	76	76	76	76	76	76	76	76				76	76	76	76	76
	ポリエステル樹脂溶液A2									76							
	ビニル樹脂溶液A3										38						
	ポリエステル樹脂溶液A4											84					
	エポキシ樹脂溶液A5											14					
	サイメル303	16	16	16	16	16	16	16	16	16			16	16	16	16	16
	エピコート154	8	8	8	8	8	8	8	8	8	5		8	8	8	8	8
添加剤配合	Nacure5925	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	VMCC(*1)										50						
	Phenodure PR-401(*2)										7						
	塩化コリン											1					
	オリブ油	2	3	8					3	3	3	3	0.5				
	椿油				3												
	マカデミアナッツ油					3											
	シア油						3										
	メドウフォーム油							3									
	AC-316A(*3)								5								
	ラノリンワックス													3			
	カルナバろうワックス														3		
	パラフィンワックス															3	
	精製マイクロクリスタリンワックス																3
試験結果	塗膜外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	ハジキ	○	○
	密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	加工性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	動摩擦係数	0.029	0.027	0.026	0.027	0.027	0.027	0.025	0.027	0.027	0.027	0.027	0.044	0.050	0.042	0.055	0.040

【００６４】

表１における各注（＊１）～（＊３）の原料は以下の内容のものである。

（＊１）ＶＭＣＣ：ユニオンカーバイド社製、マレイン酸変性塩化ビニル樹脂、分子量１５，０００。

（＊２）ＰｈｅｎｏｄｕｒＰＲ－４０１：ヘキスト社製、ビスフェノールＡタイプフェノール樹脂。

（＊３）ＡＣ－３１６Ａ：アライドケミカル社製、酸化ポリエチレン。

【００６５】

【発明の効果】

本発明の塗料組成物は、加工性、耐食性、密着性に優れ、かつ極めて潤滑性の高い塗膜を形成できる。従って、本発明塗料組成物は、特に、缶内外面、キャップ内外面などの被覆用塗料として適したものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI
C09D 127/06	*(2006.01)*	C09D 127/06
C09D 131/04	*(2006.01)*	C09D 131/04

(72)発明者　早速　裕
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

審査官　木村　敏康

(56)参考文献　特開平０８－２５９８７９（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２４９８５０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C09D 191/00