(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2019-104875
(P2019-104875A)
(43)公開日　令和1年6月27日(2019.6.27)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C08G 63/16	(2006.01)	C08G	63/16	4J029
C09D 167/02	(2006.01)	C09D	167/02	4J038
C09D 161/06	(2006.01)	C09D	161/06	

審査請求 未請求　請求項の数 3　OL　（全 11 頁）

(21)出願番号　特願2017-239637 (P2017-239637)
(22)出願日　平成29年12月14日 (2017.12.14)

(71)出願人　000004503
ユニチカ株式会社
兵庫県尼崎市東本町１丁目５０番地
(71)出願人　000228073
日本エステル株式会社
愛知県岡崎市日名北町４番地１
(72)発明者　天満　悠太
愛知県岡崎市日名北町４番地１　日本エステル株式会社　岡崎工場内
(72)発明者　浅井　文雄
愛知県岡崎市日名北町４番地１　日本エステル株式会社　岡崎工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリエステル樹脂および塗料用樹脂組成物

(57)【要約】　（修正有）
【課題】汎用の有機溶剤に対する溶解性が良好で、かつ金属密着性に優れ、耐レトルト性に優れ、特に食品、飲料缶に適した塗膜を与えるポリエステル樹脂及び塗料用樹脂組成物を提供する。
【解決手段】ジカルボン酸成分とグリコール成分からなるポリエステル樹脂であって、グリコール成分の６０モル％以上が２－メチル－１，３－プロパンジオールであり、酸価が２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、ガラス転移温度が４０℃以上であることを特徴とするポリエステル樹脂。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ジカルボン酸成分とグリコール成分からなるポリエステル樹脂であって、グリコール成分の６０モル％以上が２－メチル－１，３－プロパンジオールであり、酸価が２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、ガラス転移温度が４０℃以上であることを特徴とするポリエステル樹脂。
【請求項２】
請求項１記載のポリエステル樹脂とフェノール樹脂を、質量比（ポリエステル樹脂／フェノール樹脂）７０／３０～９５／５の割合で含有してなることを特徴とする塗料用樹脂組成物
【請求項３】
フェノール樹脂がレゾール型である、請求項２記載の塗料用樹脂組成物

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、食品や飲料用金属缶の内面に塗膜を形成することができるポリエステル樹脂に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
食品や飲料用の金属缶の内面に用いられる塗料は、内容物の風味やフレーバーを損なわないこと、および多種多様の食物による缶材質の腐食を防止することを目的として使用されるものであり、まず毒性のないこと、加熱殺菌（レトルト）処理に耐えること、加工性、接着性に優れること等が要求される。また特に近年では、外因子内分泌かく乱物質（以下、環境ホルモン）を含むビスフェノール型エポキシ樹脂等の物質の使用が避けられつつある。
【０００３】
現在、缶塗料用樹脂として、エポキシ－フェノール系樹脂が現在多く使用されているが、以下の問題を抱えている。
エポキシ－フェノール系樹脂は焼付け温度が高く、焼付け時に発泡等の外観不良を起こし易い。また、先に述べたようにエポキシ樹脂中に含まれるビスフェノールＡが環境ホルモンの疑いがあることから、これに代わる缶内面用塗料の開発が望まれている。
【０００４】
一方、特許文献１や特許文献２には、塗装や焼付けが容易で、金属密着性に優れた樹脂として、ポリエステル系樹脂が提案されている。しかし、近年では食料缶や飲料缶の形態が複雑なものとなり、そのような複雑な加工処理に対しては金属密着性が不足しているために加工性に劣り、さらには沸水または蒸気による加熱処理時における耐レトルト性に劣るものである。そして、これらの問題を解決する方法として特許文献３や特許文献４には、プロピレングリコール、２－メチル－１，３－プロパンジオールを１種以上含有するポリエステルが提案されているが、金属密着性、耐レトルト性等の塗膜性能と汎用の有機溶剤に対する溶解性の全てを満足することはできなかった。
【特許文献１】特公昭６０－４２８２９号
【特許文献２】特公昭６１－３６５４８号
【特許文献３】特開２００１－１０６９６９号
【特許文献４】特開２００１－３１１０４０号
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
本発明は上記のような問題点を解決し、汎用の有機溶剤に対する溶解性が良好で、かつ金属密着性に優れ、耐レトルト性に優れ、特に食品、飲料缶に適した塗膜を与えるポリエステル樹脂及び塗料用樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明者らは、上記した問題を解決するために、鋭意検討を行った結果、特定の組成を満足し、かつ、一定以上の酸価を有することにより、汎用の有機溶剤に対する溶解性が良好で、高い金属密着性、耐レトルト性、耐食性を示すポリエステル樹脂を得ることができることを見出し、本発明に達した。
【０００７】
すなわち、本発明は、以下の（１）～（３）を要旨とするものである。
（１）ジカルボン酸成分とグリコール成分からなるポリエステル樹脂であって、グリコール成分の６０モル％以上が２－メチル－１，３－プロパンジオールであり、酸価が２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、ガラス転移温度が４０℃以上であることを特徴とするポリエステル樹脂。
（２）（１）記載のポリエステル樹脂とフェノール樹脂を、質量比（ポリエステル樹脂／フェノール樹脂）７０／３０～９５／５の割合で含有してなることを特徴とする塗料用樹脂組成物。
（３）フェノール樹脂がレゾール型である、（２）記載のポリエステル樹脂組成物。
【発明の効果】
【０００８】
本発明のポリエステル樹脂は、汎用の有機溶剤への溶解性に優れるとともに、金属密着性、耐レトルト性及び耐食性に優れた塗膜を得ることができ、特に食品、飲料缶の内面塗料として好適に用いることができる。
【発明を実施するための最良の形態】
【０００９】
以下、本発明について詳細に説明する。
本発明のポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分とグリコール成分からなるポリエステル樹脂である。そして、グリコール成分は、６０モル％以上が２－メチル－１，３－プロパンジオールであることが必要であり、中でも６５モル％以上であることが好ましい。
【００１０】
金属への密着性を向上するためには、分子量を高くすることが好ましく、また、耐レトルト性、耐ブロッキング性を向上するには、ガラス転移温度が高い方がよい。更に溶剤溶解性を付与するためには、側鎖を有するモノマーを共重合することが好ましい。これらを考慮し、本発明においては、２－メチル－１，３－プロパンジオールを主体とするポリエステルとするものである。さらに、２－メチル－１，３－プロパンジオールを主体とするポリエステルでは、ガラス転移温度が低下するため、耐レトルト性が劣るものとなる。そこで、２－メチル－１，３－プロパンジオールを主体とするポリエステルにおいて、酸価を上げることで耐レトルト性が向上することを見出し、本発明を完成させた。
【００１１】
グリコール成分のうち、２－メチル－１，３－プロパンジオールが６０モル％未満では、得られるポリエステル樹脂の溶剤溶解性が低下するとともに、塗膜としたときの金属への密着性が低下する。
【００１２】
また、ポリエステル樹脂のガラス転移温度は４０℃以上であることが必要であり、中でも５０℃以上であることが好ましい。ガラス転移温度が４０℃未満であると、耐レトルト性や耐食性が低下する。また、缶内面塗料として用いる場合、フレーバー性が低下しやすくなるため好ましくない。
【００１３】
ポリエステル樹脂の酸価は２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であることが必要であり、中でも２５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であることが好ましい。ポリエステル樹脂の酸価が２０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満の場合には、レトルト処理後の塗膜が白化し、金属への密着性、耐レトルト性、耐食性に劣るものとなる。

【００１４】
ポリエステル樹脂を構成するグリコール成分のうち、２－メチル－１，３－プロパンジオール以外のものとしては、エチレングリコール、１，２－プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、２－エチル－２－ブチルプロパンジオール、３－メチル１，５－ペンタンジオール、３－エチル－１，５－ペンタンジオール、３－メチル－１，６－ヘキサンジオール、４－メチル－１，７－ヘプタンジオール、４－メチル－１，８－オクタンジオール、４－プロピル－１，８－オクタンジオール等が挙げられ、中でもエチレングリコールが好ましい。
【００１５】
本発明において、ポリエステル樹脂を構成するジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、水添ダイマー酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、非水添ダイマー酸、トリメリット酸等が挙げられる。中でもテレフタル酸が好ましい。
【００１６】
本発明のポリエステル樹脂を製造する方法は、特に制限されるものではなく、上記したジカルボン酸成分とグリコール成分とを用い、直接エステル化やエステル交換法等の溶融重縮合による従来の製造方法によって製造することができる。
【００１７】
例えば、ジカルボン酸成分、グリコール成分及び重縮合触媒を一括して反応器に仕込み、系内の空気を排出し、窒素置換する。その後、温度を通常２００～２６０℃になるまで昇温し、撹拌しながら３～４時間エステル化反応を行う。エステル化反応終了後、温度を通常２２０～２６０℃まで昇温し、さらに系内を減圧にし、さらに真空下（５ｈＰａ以下）で重縮合反応を行う。反応時間は製造するポリエステル樹脂の種類によって異なるが、通常４～６時間である。重縮合反応終了後、系内に窒素を封入し、減圧を解除した後、得られた樹脂を払出す方式が挙げられる。
【００１８】
重縮合触媒としては、スズ、チタン、アンチモン、ゲルマニウム、コバルト等の金属化合物が好適である。
【００１９】
この際、樹脂に酸価を付与する方法としては、重縮合後期に多価カルボン酸無水物を付加する解重合方法、プレポリマーの段階でこれを高酸価とし、次いで重縮合反応を行い、高酸価の樹脂を得る方法、別に得られた高酸価の樹脂と混合する方法などがあるが、操作の容易さから解重合方法を採用することが好ましい。
【００２０】
このような解重合方法での酸付加に用いられる多価カルボン酸無水物としては、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ヘキサヒドロフタル酸などが挙げられる。好ましくは無水トリメリット酸である。
【００２１】
ポリエステル樹脂の極限粘度は０．２０以上であることが好ましく、中でも好ましくは０．２２以上である。極限粘度が０．２０未満である場合には、得られる塗膜が脆くなり、金属への密着性に劣るものとなるため好ましくない。
【００２２】
次に、本発明の塗料用樹脂組成物について説明する。本発明の塗料用樹脂組成物は、本発明のポリエステル樹脂とフェノール樹脂とを含むものであり、ポリエステル樹脂とフェノール樹脂は、質量比（ポリエステル樹脂／フェノール樹脂）７０／３０～９５／５の割合で含まれることが好ましく、中でも、８０／２０～９０／１０であることが好ましい。フェノール樹脂の割合が上記範囲よりも少ない場合は、得られる塗料用樹脂組成物の耐レトルト性や耐食性が低下する。一方、フェノール樹脂の割合が上記範囲よりも多い場合は

、得られる塗料用樹脂組成物は金属への密着性に劣るものとなる。

【００２３】

フェノール樹脂には、ノボラック型とレゾール型があるが、本発明の塗料用樹脂組成物で用いるフェノール樹脂としては、レゾール型のものを使用することが好ましい。レゾール型のフェノール樹脂の具体例としては、アイカＳＤＫフェノール社製のショウノールを用いることができる。

【００２４】

本発明の塗料用樹脂組成物は、有機溶剤に溶解して使用することが好ましく、使用できる有機溶剤としては、ポリエステル樹脂とフェノール樹脂をともに溶解するものであればよい。

【００２５】

使用可能な有機溶剤を具体的に例示すると、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系の溶剤、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、１，２－ジクロロエタン、１，１，２，２－テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ｏ－ジクロロベンゼン、ｍ－ジクロロベンゼン、ｐ－ジクロロベンゼン等の塩素系の溶剤、酢酸エチル、γ－ブチロラクトン等のエステル系の溶剤、イソホロン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系の溶剤、ジエチルエーテル、ブチルセルソルブ、エチルセルソルブ、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン等のエーテル系の溶剤、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール系の溶剤、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、ソルベッソ１００、ソルベッソ１５０等の脂肪族炭化水素系の溶剤等が挙げられる。

これらは単独で使用することもできるが複数種以上を混合して使用することもできる。この中で好適に用いられるものとして、シクロヘキサノンやシクロヘキサノンとソルベッソ１００の混合溶剤、トルエンとメチルエチルケトンの混合溶剤、酢酸エチル等が挙げられる。

【００２６】

また、本発明の塗料用樹脂組成物中には、本発明の特性を損なわない範囲で、ポリエステル樹脂とフェノール樹脂以外の樹脂を含有していてもよく、例えばアルキド樹脂、ウレタン樹脂、ビスフェノール構造を有しないエポキシ樹脂、アクリル樹脂変性オレフィン樹脂、セルロース誘導体等を併用することができる。更に必要に応じて、硬化反応を促進させる反応触媒、ハジキ防止剤、レベリング剤、消泡剤、ワキ防止剤、レオロジーコントロール剤、顔料分散剤、滑剤、離型剤等を併用することができる。

【００２７】

本発明の塗料用樹脂組成物中におけるポリエステル樹脂の固形分濃度は、１０質量％以上であることが好ましく、１５～５０質量％の範囲とすることがより好ましい。固形分濃度が１０質量％未満である場合には、分厚い塗膜を形成することが困難になるばかりでなく、塗料中の有機溶剤の比率が高くなり、塗膜を形成する際の溶剤留去に時間を要し、生産性が低下するといった問題が生じる。

【００２８】

本発明の塗料用樹脂組成物は、ディップコート法、はけ塗り法、ロールコート法、スプレーコート法、グラビアコート法、カーテンフローコート法、各種印刷法等により、金属板に均一に塗布される。

【００２９】

次に、本発明の塗料用樹脂組成物を塗布する金属板について説明する。

【００３０】

塗布用機材である金属板としては、シート状又は帯状の鋼板、アルミニウム板、あるいはそれらの表面に種々のメッキ処理や化成処理を施したものが挙げられる。

【００３１】

そして、塗料用樹脂組成物を金属板上に塗布後、焼き付けることで金属表面にコート層を形成することができる。塗膜の厚みは０．２～１００μｍとすることが好ましく、１～

２０μｍとするのがより好ましい。０．２μｍ未満の厚みでは、缶成形工程で塗膜が破損（剥離、亀裂）し、耐食性、フレーバー性の劣った缶しか得られない。一方、１００μｍを超える厚みでは、塗料に用いられる有機溶剤が残留する恐れがあったり、有機溶剤を完全に除去できたとしても、溶剤留去工程に時間がかかったりするなど生産性が低下する問題が生じる。

【００３２】

焼付工程は、温度１８０～２５０℃で５～６０分の範囲で行うことが好ましく、７～２０分の範囲で行うことがより好ましい。温度が１８０℃未満で焼付けた場合には、有機溶剤の除去が不完全になり、硬化反応が十分に進行しないため、耐食性の劣った缶しか得られない。一方、温度２５０℃を超える温度で焼付けた場合には、硬化剤との反応は十分に進行するが、ポリエステル樹脂が熱分解することがある。また、焼付時間が７分未満である場合には、有機溶剤の除去が不完全になり、硬化反応が十分に進行せず、耐食性の劣った缶しか得られない。一方、焼付時間が６０分を超える場合には生産性が低下する。

【００３３】

このようにして得られた樹脂被膜が形成された金属板を用いることにより、耐熱性に優れ、レトルト処理のような高温処理が可能で、過酷な加工処理を施してもピンホールやミクロクラック等の欠陥が生じることが無く、しかも耐食性や耐衝撃性に優れた金属缶体を製造することができる。

【００３４】

上記のようにして得られた塗膜を有する金属板は２ピース缶の缶胴や上蓋、３ピース缶の缶胴や底蓋材等加工性が必要な部材として用いることができる。

【実施例】

【００３５】

次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

各測定、評価項目は下記の方法で実施した。

（１）ポリエステル樹脂組成の測定

得られたポリエステル樹脂を重水素化トリフロロ酢酸と重水素化クロロホルムを容積比１１：１の混合溶媒に溶解させ、日本電子社製ＪＮＭ－ＥＣＺ－４００Ｒ型ＮＭＲ装置にて１Ｈ－ＮＭＲを測定し、得られたチャートの各成分のプロトンのピークの積分強度から、共重合量を求め組成を決定した。

（２）ポリエステル樹脂の極限粘度（[η]）の測定

得られたポリエステル樹脂をフェノールと四塩化エタンとの等重量混合物を溶媒として、温度２０℃で測定した。

（３）ポリエステル樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）の測定

得られたポリエステル樹脂を、示差走査熱量測定装置（パーキンエルマー社製、ＤＳＣ７）を用い、昇温速度２０℃／ｍｉｎで測定して求めた。

（４）ポリエステル樹脂の酸価の測定

得られたポリエステル樹脂０．５ｇを秤量し、２５ｍｌの１，４－ジオキサンに完全に溶解し、指示薬としてクレゾールレッドを数滴添加した。得られた溶液を濃度０．１ｍｏｌ／ｌのＫＯＨメタノール溶液で滴定した。中和に消費されたＫＯＨのｍｇ数を樹脂１ｇあたりの量に換算した値を酸価として求めた。

【００３６】

（５）溶剤溶解性

得られたポリエステル樹脂をシクロヘキサノンに溶解し、３０質量％とした後、２５℃で１週間放置した後の溶解安定性を溶解性として評価した。

○：良好、×：白濁、固化あるいは不溶

（６）金属密着性

得られた塗装金属板をＪＩＳ　Ｋ５４００－８．５（付着性－碁盤目試験）に基づき試験を実施した。

○：剥がれ無し、×：剥がれ有り

（７）耐レトルト性
得られた塗装金属板を蒸留水に浸漬し、レトルト処理機にて、１２５℃、３０分間処理した後、塗膜の色相Ｌ値を測定した。
○：Ｌ値＜５０、×：Ｌ値≧５０
（８）耐食性
得られた塗装金属板を用い、塗膜の素地に達するようにクロスカットを入れたのちに、その金属板を３週間３５℃、５％ＮａＣＬ水溶液にて塩水噴霧処理を行った。試験後の金属板について目視にて下記の基準に基づき評価を実施した。
○：カット部から錆幅が片側２ｍｍ未満
△：カット部から錆幅が片側２ｍｍ以上で５ｍｍ未満
×：カット部から錆幅が片側５ｍｍ以上

【００３７】
実施例１
（ポリエステル樹脂の作製）
テレフタル酸８７．２重量部、エチレングリコール４４．０重量部をエステル化反応器に仕込み、常法により、エステル化反応を行った。得られたポリエステルオリゴマーを重合反応器に移送し、２－メチル－１，３－プロパンジオールを９６．６重量部、テトラブチルチタネートを０．１重量部投入した後、反応系内を６０分かけて０．４ｈＰａとなるまで徐々に減圧し、その後、温度２６０℃で４時間の重縮合反応を行なった。重縮合反応終了後、無水トリメリット酸を９．０重量部添加し、２６０℃で２時間解重合反応を行ったのち、ポリエステル樹脂を得た。
（塗料用樹脂組成物の作製）
得られたポリエステル樹脂をシクロヘキサノンに溶解し、固形分濃度が３０質量％の溶液を調製した。硬化剤としてフェノール樹脂（アイカＳＤＫフェノール社製、ショウノール　ＰＣ－ＴＳ－４９０）をポリエステル樹脂／フェノール樹脂＝９０／１０（質量比）で混合し、塗料用樹脂組成物を得た。
（塗装金属板の作製）
得られた塗料用樹脂組成物をアルミ鋼板（Ａ５０５２Ｐ、１ｍｍ×７０ｍｍ×１５０ｍｍ）上にコーター（スリット幅：１００μｍ）を用い、塗膜が１０～２０μｍになるように塗布し、常温にて風乾した。その後、２１５℃に調節した熱風循環型のオーブン内で７分間乾燥と焼付を行い、１０μｍの塗膜が形成された塗装金属板を得た。

【００３８】
実施例２～４、比較例１～４
テレフタル酸、エチレングリコール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、無水トリメリット酸の添加量を変更し、表１に示す組成のポリエステル樹脂となるようにした以外は実施例１と同様にしてポリエステル樹脂を得た。
得られたポリエステル樹脂を用いた以外は、実施例１と同様にして塗料用樹脂組成物を作製し、塗装金属板を作製した。

【００３９】
比較例５
２－メチル－１，３－プロパンジオールの代わりに１，２－プロパンジオールに変更し、表１に示す組成のポリエステル樹脂となるようにした以外は実施例１と同様にしてポリエステル樹脂を得た。
得られたポリエステル樹脂を用いた以外は、実施例１と同様にして塗料用樹脂組成物を作製し、塗装金属板を作製した。

【００４０】
実施例５～６、比較例６
ジカルボン酸成分として、アジピン酸またはセバシン酸を使用し、表１に示す組成のポリエステル樹脂となるようにした以外は実施例１と同様にしてポリエステル樹脂を得た。
得られたポリエステル樹脂を用いた以外は、実施例１と同様にして塗料用樹脂組成物を作

製し、塗装金属板を作製した。

【００４１】

比較例７

実施例１のポリエステル樹脂を用い、硬化剤にメラミン樹脂（三井サイテック社製　サイメル３０３）を用いた以外は、実施例１と同様にして塗料用樹脂組成物を作製し、塗装金属板を作製した。

【００４２】

実施例７～８、比較例８～９

実施例１のポリエステル樹脂を用い、ポリエステル樹脂とフェノール樹脂の質量比を表１のように変更した以外は、実施例１と同様にして塗料用樹脂組成物を作製し、塗装金属板を作製した。

【００４３】

【表１】

		実施例								比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ポリエステル樹脂	樹脂組成（モル%） TPA	96	96	96	97	91	91	96	96	100	99	98	96	97	86	96	96	96
	ADA					5									10			
	SEA						5											
	TMA	4	4	4	3	4	4	4	4	0	1	2	4	3	4	4	4	4
	EG	25	30	35	25	25	25	25	25	25	25	25	45	21	25	25	25	25
	MPD	75	70	65	75	75	75	75	75	75	75	75	55		75	75	75	75
	PG													79				
	極限粘度	0.235	0.224	0.221	0.403	0.232	0.228	0.235	0.235	0.444	0.529	0.479	0.237	0.293	0.242	0.235	0.235	0.235
	ガラス転移温度(℃)	53	53	53	53	44	43	53	53	53	53	53	53	82	33	53	53	53
	酸価(mgKOH／g)	29.8	28.7	28.2	21.1	29.2	28.5	29.8	29.8	0.3	6.4	14.3	28.5	21.1	28.7	29.8	29.8	29.8
塗料用樹脂組成物	ポリエステル樹脂とフェノール樹脂の質量比	90／10	90／10	90／10	90／10	90／10	90／10	85／15	95／5	90／10	90／10	90／10	－	90／10	90／10	8／2 硬化剤：メラミン樹脂	100／0	75／25
	溶解性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○
	アルミ密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	－	○	○	○	○	×
	耐レトルト性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	－	×	×	×	×	○
	耐食性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	－	△	×	○	×	○

TPA:テレフタル酸 ADA:アジピン酸 SES:セバシン酸 TMA:トリメリット酸
EG:エチレングリコール MPD:2－メチル－1，3－プロパンジオール PG:プロパンジオール

【００４４】

表１から明らかなように、実施例１～６のポリエステル樹脂は溶解性が良好であり、また、得られた樹脂組成物は、塗膜としたときのアルミ密着性、耐レトルト性、耐食性も良好であった。さらに、実施例７～８の樹脂組成物も同様に塗膜としたときの性能に優れたものであった。

【００４５】

一方、比較例１～３のポリエステル樹脂は、ポリエステル樹脂の酸価が低かったため、得られた樹脂組成物は、アルミ密着性、耐レトルト性、耐食性に劣るものであった。

比較例４のポリエステル樹脂は、２－メチル－１，３－プロパンジオールの共重合量が少なかったために、溶解性に劣るものであった。このため、フェノール樹脂を含有する樹脂組成物を得ることができなかった。

比較例５のポリエステル樹脂は、２－メチル－１，３－プロパンジオールの代わりにプロピレングリコールを用いたため、得られた樹脂組成物は、耐レトルト性に劣るものであった。

比較例６のポリエステル樹脂は、樹脂のガラス転移温度が低かったため、得られた樹脂組成物は、耐レトルト性、耐食性に劣るものであった。

比較例７の樹脂組成物は、樹脂組成物を得る際に硬化剤としてメラミン樹脂を用いたため、耐レトルト性に劣るものであった。

比較例８の樹脂組成物は、硬化剤を含有していなかったため、耐レトルト性、耐食性に劣るものであった。

比較例９の樹脂組成物は、フェノール樹脂の含有量が多かったため、アルミ密着性に劣るものであった。

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4J029 AA03 AB01 AC01 AC02 AD02 AD07 AE11 BA03 BA07 CA02
CA04 CA05 CA06 CA09 CB04A CB05A CB06A CC05A CD03 GA13
GA14 HA01 HB01
4J038 DA042 DD041 KA06 MA13 NA03 NA12 PB04 PC02