

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 12 月 5 日(05.12.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/180067 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 167/00 (2006.01) *B65D 25/14* (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *C09D 161/06* (2006.01)
B32B 15/09 (2006.01) *C09D 161/20* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/064659
- (22) 国際出願日: 2013 年 5 月 27 日(27.05.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-124819 2012 年 5 月 31 日(31.05.2012) JP
- (71) 出願人: 東洋製罐グループホールディングス株式会社(Toyo Seikan Group Holdings, Ltd.) [JP/JP]; 〒1418627 東京都品川区東五反田 2 丁目 1 8 番 1 号 Tokyo (JP). バルスパーロック株式会社 (VALSPAR ROCK CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1360076 東京都江東区南砂 2-3-7-2 ロックペイントビル 5 F Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高木 直行(TAKAGI, Naoyuki); 〒2300001 神奈川県横浜市鶴見区矢向 1-1-70 東洋製罐株式会社テクニカル本部内 Kanagawa (JP). 神崎 敬三(KANZAKI, Keizou); 〒2300001 神奈川県横浜市鶴見区矢向 1-1-70 東洋製罐株式会社テクニカル本部内 Kanagawa (JP). 佐野 延昭(SANO, Nobuaki); 〒1360076 東京都江東区南砂 2-3-7-2 ロックペイントビル 5 F バルスパーロック株式会社内 Tokyo (JP). 新井 真由美(ARAI, Mayumi); 〒1360076 東京都江東区南砂

2-3-7-2 ロックペイントビル 5 F バルスパーロック株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 小野 尚純, 外(ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋 1 丁目 1 番 2 1 号 日本酒造会館 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COATING COMPOSITION, AND COATED METAL PLATE, METAL CONTAINER AND METAL LID FORMED BY COATING WITH SAID COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 塗料組成物及びこの塗料組成物を塗布して成る塗装金属板、金属容器及び金属蓋

(57) Abstract: The present invention relates to a polyester coating composition used in film formation on a metal coated plate, metal container, metal lid or the like. A mixed polyester resin comprises a polyester resin (A) with an acid value of 2 to 50 mgKOH/g and a glass transition temperature (T_g) of 35 to 100°C, and a polyester resin (B) with an acid value of 0 to 50mgKOH/g and a glass transition temperature (T_g) of -20 to 25°C, and by forming a coating composition comprising said mixed polyester resin containing a cross-linking agent and a curing catalyst, a coating composition can be provided which has with excellent resistance to embrittlement over time, corrosion resistance, scraping resistance, retort resistance, and blocking resistance.

(57) 要約: 本発明は、金属塗装板、金属容器及び金属蓋等の塗膜形成に使用されるポリエステル塗料組成物に関するものであり、酸価が 2~50mgKOH/g、ガラス転移温度 (T_g) が 35~100°C であるポリエステル樹脂 (A) と、酸価 0~50mgKOH/g、ガラス転移温度 (T_g) が -20~25°C であるポリエステル樹脂 (B) を混合した混合ポリエステル樹脂に、架橋剤、硬化触媒を含有して成ることであり、耐経時脆化性、耐食性、耐削れ性、耐レトルト性、耐ブロッキング性に優れた塗料組成物を提供できる。

WO 2013/180067 A1

明 細 書

発明の名称：

塗料組成物及びこの塗料組成物を塗布して成る塗装金属板、金属容器及び金属蓋

技術分野

[0001] 本発明はポリエステル系塗料組成物に関するものであり、より詳細には耐経時脆化性、加工性、耐食性、耐削れ性、耐レトルト性、耐ブロッキング性に優れるポリエステル系塗料組成物及びこの塗料組成物を塗装して成る塗装金属板、金属蓋及び金属容器に関する。

背景技術

[0002] 金属容器或いは金属蓋を保護する有機塗膜は、内容物等により金属基体が腐食することを防止すると共に、金属容器においては、ネックイン加工、ブリード加工、蓋の巻き締め加工等の機械加工を受け、またイーजी・オープン・エンド（以下、「E O E」と表記することがある）等の金属蓋の場合も、スコア加工、リベット加工等の過酷な加工を受けるので、金属容器或いは金属蓋に用いられる塗料組成物には、優れた耐食性と加工性が要求されている。

[0003] このような要求を満足するものとして、従来より、種々のポリエステル系の塗料組成物が提案されている。

例えば、下記特許文献1には、水酸基含有ポリエステル樹脂と特定のフェノール樹脂架橋剤と酸触媒とを所定量配合して成る塗料組成物が提案されており、この塗料は、加工性、と硬度とのバランスに優れ、密着性、硬化性、衛生性及び耐沸騰水性に優れた塗膜を形成できることが記載されている。下記特許文献2及び3には、分子鎖中にペンダント状のカルボキシル基が導入された分子を含むポリエステル樹脂を用いてなる塗料用樹脂組成物が記載されており、特許文献2記載の水系樹脂組成物においては、硬化性、加工性、耐レトルト性、衛生性、スプレー塗装性、水分散性に優れていること、特許

文献3記載の塗料用樹脂組成物においては、金属表面への密着性に特に優れ、かつ高度な加工性と耐食性が満足できることが記載されている。

[0004] またポリエステル系塗料組成物には、塗装後の塗膜の加工性が貯蔵経時において低下するという特有の課題がある。

下記特許文献4には、ポリアルコール成分として2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール及び1,4-シクロヘキサジメタノールを必須成分とする低T_gのポリエステル樹脂と架橋剤を含有するポリエステル樹脂組成物が提案されており、加工性、耐レトルト性、フレーバー性、耐内容物性、フェザリング性、耐硫性を備え、更にはEOE用内面塗料として必要な高度な加工性、フェザリング性を備え持ち、加工性の経時低下を抑制し得ることが記載されている。また下記特許文献5には、高分子ポリエステル樹脂を適度に分岐させると共に、上下非対称の2価アルコール成分を含有する塗料組成物が提案されており、塗装被膜の加工性が経時において低下せず、素材との密着性、硬度、加工性のバランスに優れていることが記載されている。

特許文献4にはポリエステル樹脂のガラス転移温度(T_g)が20～50℃であるものが好ましいとの記載があるが、特許文献5ではガラス転移温度については言及されていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2001-131470号公報

特許文献2：特開2003-89746号公報

特許文献3：特開2003-213201号公報

特許文献4：特開2004-346131号公報

特許文献5：特開2002-201411号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記特許文献4記載の塗料組成物のように単にガラス転移温度（ T_g ）を低くしただけでは、塗装後の塗膜の加工性の経時低下（経時脆化）や加工性は向上するものの、耐食性、耐削れ性、耐ブロッキング性、耐レトルト性等の金属容器又は蓋に要求される塗膜性能の全てを十分に満足することはできず、金属容器又は金属蓋に適用可能な塗料組成物として充分満足するものではなかった（比較例13及び14）。

従って本発明の目的は、耐経時脆化性を更に向上するとともに、加工性、耐食性、耐削れ性、耐ブロッキング性、耐レトルト性等の塗膜性能の全てに優れた塗膜が得られる塗料組成物を提供することである。

本発明の他の目的は、優れた塗膜性能を有し、金属容器又は金属蓋の成形に好適に使用可能な塗装金属板を提供することである。

本発明の更に他の目的は、耐食性、耐レトルト性に優れた金属容器又は金属蓋を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明によれば、酸価が2～50mg KOH/g、ガラス転移温度（ T_g ）が35～100℃であるポリエステル樹脂（A）と、酸価0～50mg KOH/g、ガラス転移温度（ T_g ）が-20～25℃であるポリエステル樹脂（B）を混合した混合ポリエステル樹脂に、架橋剤、硬化触媒を含有することを特徴とする塗料組成物が提供される。

本発明の塗料組成物においては、

1. ポリエステル樹脂（A）が、分子内に一つ以上のカルボン酸無水物構造を有する化合物の開環付加反応で樹脂の酸価を与えられたポリエステル樹脂であること、
2. ポリエステル樹脂（A）とポリエステル樹脂（B）の重量比が、（A）：（B）＝99：1～50：50であること、
3. 混合ポリエステル樹脂の、下記式（1）から算出されるガラス転移温度（ T_{gmix} ）が35℃以上であること、

$$1/T_{gmix} = W_a/T_{ga} + W_b/T_{gb} \quad \cdots (1)$$

式中、 $T_{g\text{mix}}$ は混合ポリエステル樹脂のガラス転移温度（K）、 T_{ga} はポリエステル樹脂（A）のガラス転移温度（K）、 T_{gb} はポリエステル樹脂（B）のガラス転移温度（K）、 W_a はポリエステル樹脂（A）の重量分率、 W_b はポリエステル樹脂（B）の重量分率、をそれぞれ示す。

4．架橋剤が、レゾール型フェノール樹脂及び／又はアミノ樹脂から成り、前記ポリエステル樹脂（A）及び（B）の樹脂固形分100重量部に対して、1～30重量部の量で配合されること、

5．硬化触媒が、全樹脂固形分100重量部に対して、0.1～3.0重量部の量で配合されること、

が好適である。

[0008] 本発明によればまた、上記塗料組成物を塗布した塗装金属板が提供される。

本発明の塗装金属板においては、塗料組成物をコイル焼き付けして成ることが好適である。

本発明によれば更に、塗料組成物から成る塗膜が形成されてなる金属容器又は金属蓋が提供される。

発明の効果

[0009] 本発明の塗料組成物が解決しようとする課題の一つである、経時脆化現象の発生の理由は正確に解明されるには至っていないが、本発明者等は次のように推定している。

即ち、硬化直後の塗膜に経時によるエンタルピー緩和によって分子の再配向（平衡状態への移行）が起こることに起因して、塗膜が脆化し、加工性が低下すると考えられる。この経時脆化現象を抑制するには、硬化塗膜の架橋密度を高めて、分子運動を抑制することによりエンタルピー緩和を抑制すること、或いは経時保存温度においても分子運動を継続維持（非平衡状態の維持）することによってエンタルピー緩和を生じさせないようにすること、の二つの方法が考えられる。

しかしながら、前者の方法では、硬化塗膜は初期から十分な加工性が得ら

れず、また後者の方法では、硬化塗膜の経時脆化現象は抑制できるとしても、内容物の耐食性、成形加工時の耐削れ性、塗装金属板の耐ブロッキング性、殺菌処理時の耐レトルト性が十分でなく、何れの方法においても、実使用上十分な塗膜性能が得られないことが解った。

このような観点から、本発明の塗料組成物においては、経時脆化現象の原因である、エンタルピー緩和を妨げるため分子運動を抑制可能な、架橋密度を高めるポリエステル樹脂（A）、及び硬化塗膜の経時保存温度においても分子運動を継続維持可能な、T_gの低いポリエステル樹脂（B）、を組合せて使用することにより、耐経時脆化性、加工性、耐食性、耐削れ性、耐ブロッキング性、耐レトルト性等の塗膜性能の全てが優れた塗膜を形成可能な塗料組成物の発明に至った。

また本発明の塗料組成物を塗布して成る塗装金属板は、上述した優れた塗膜性能を具備しており、金属容器又は金属蓋に好適に使用することができる。

更に本発明の金属容器及び金属蓋は、優れた耐食性、耐レトルト性を有している。

[0010] 本発明の上記効果は後述する実施例の結果からも明らかである。

すなわち、本発明の塗料組成物を用いてなる塗装金属板及び金属蓋は、成形初期及び経時後の何れの場合も加工性に優れ、耐食性、耐レトルト性、耐ブロッキング性、耐削れ性の全てにおいて優れた結果が得られているのに対して（実施例1～20）、本発明の要件を一つでも満たさない場合には、これらの塗膜性能の全てを満たすことはできないことがわかる（比較例1～14）。

尚、実施例及び比較例において、金属蓋においてのみ評価を行っているのは、金属蓋は塗装金属板を加工することにより成形されるのに対して、一般に塗装金属容器は容器を成形した後、塗装を施しており、塗装金属蓋における塗膜の方が加工の程度が大きいことから、缶蓋で良好な評価が得られれば、当然金属容器においても良好な評価が得られるので、金属蓋においてのみ

評価を行っている。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の塗料組成物について、さらに詳細を説明する。

[ポリエステル樹脂 (A)]

本発明の塗料組成物に用いるポリエステル樹脂 (A) は、酸価が $2 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ 、特に $5 \sim 30 \text{ mg KOH/g}$ の範囲にあり、ガラス転移温度 (T_g) が $35 \sim 100^\circ\text{C}$ 、特に $50 \sim 90^\circ\text{C}$ の範囲にある限り、種々のカルボン酸成分及びアルコール成分から成るポリエステル樹脂を用いることができる。

本発明においてポリエステル樹脂 (A) の酸価は、上記範囲にあることが重要であり、これにより金属基材との密着性を高め、加工性の向上に寄与する。特に基材との密着が上がると腐食誘因物質 (塩類や酸) が金属に到達しにくくなり、優れた耐食性を示すことが可能になる。また、架橋密度を高め硬化塗膜の経時によるエンタルピー緩和による塗膜脆化を抑制することに寄与する。酸価が上記範囲よりも小さい場合には、基材との密着性が十分に得られず加工性、耐食性の両立が困難となる場合があり、また、架橋密度が高まり難く硬化塗膜の経時脆化を抑制する効果が十分に得られない場合がある。酸価が上記範囲よりも大きい場合には、塗膜の耐水性が低下する場合がある。

またポリエステル樹脂 (A) のガラス転移温度 (T_g) が、上記範囲よりも小さいと、耐ブロッキング性が劣る場合がある。また上記範囲よりも T_g が高いと塗料組成物の溶剤への溶解性に劣る場合がある。

[0012] ポリエステル樹脂 (A) に使用されるカルボン酸成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、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、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、ドデセニル無水コハク酸、テルペンマレイン酸付加体などの不飽和ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸

、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、1, 2-シクロヘキセンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸、(無水)トリメリト酸、(無水)ピロメリト酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸等の3価以上のカルボン酸、4, 4'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-ペンタン酸、4-モノ(4'-ヒドロキシフェニル)-ペンタン酸、p-ヒドロキシ安息香酸などのモノカルボン酸等が挙げられ、これらの中から1種または2種以上を任意に選択し使用できる。

[0013] ポリエステル樹脂(A)に使用されるアルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール(1, 2-プロパンジオール)、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、1-メチル-1, 8-オクタンジオール、3-メチル-1, 6-ヘキサジオール、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、1, 9-ノナンジオール等の脂肪族グリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のエーテルグリコール類、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカングリコール類、水添加ビスフェノール類等の脂環族ポリアルコール等、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール等の3価以上のポリアルコール等を挙げることができ、これらの中から1種、又は2種以上を任意に選択し使用できる。

[0014] 本発明に用いるポリエステル樹脂(A)においては、塗膜の架橋密度を高め、経時脆化現象の原因である、エンタルピー緩和を妨げるため分子運動を抑制するという観点から、分子鎖途中にカルボキシル基がペンダント状に導

入された分子を含むことが特に好ましい。

このようなポリエステルを得る方法としては、これに限定されないが、例えば特開 2003-213201 号公報に記載された、分子内に一つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物の開環付加反応を挙げることができる。

このように、分子内に一つ以上のカルボン酸無水物構造を有する化合物の開環付加反応で樹脂酸価を与えられたポリエステル樹脂 (A) は、その開環付加反応に使用する全カルボン酸無水物を 100 モル%としたとき、その使用するカルボン酸無水物のうち 10 モル%以上は分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物であることが好ましい。

分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物はポリエステル樹脂末端のみならず、樹脂分子鎖中にカルボキシル基を修飾可能である。カルボキシル基を樹脂分子鎖中に修飾することで、分子量に制限無く酸価を付与することが可能となる。また、カルボキシル基間分子量が低いためか基材密着性が更に向上しており、耐食性に一段と優れた塗膜を得ることができる。

[0015] 分子内に一つ以上のカルボン酸無水物構造を有する化合物の開環付加反応としては公知技術による合成方法によることができ、上記特開 2003-213201 号公報に記載されたように、(1) カルボン酸無水物を付加する前のポリエステル樹脂が目標の分子量 ($M_n = 3,000 \sim 100,000$) に達した直後、溶融している状態 ($150 \sim 280^\circ\text{C}$) にカルボン酸無水物を必要量添加する方法、(2) ポリエステル樹脂が目標の分子量未満 ($M_n < 3,000$) の段階でカルボン酸無水物を添加し、窒素雰囲気下で分子量を目標まで上げる方法、(3) 酸を付加していないポリエステル樹脂とカルボン酸無水物を溶融押し出し装置で混練、およびバッチで溶融後に酸付加する方法等が挙げられる。

[0016] 分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物としては、例えば、無水ピロメリット酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ペンタンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカル

ボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビストリメリテート二無水物、2, 3, 2', 3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、エチレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物等があり、これらの中から1種、または2種以上を選び使用できる。これらのうちエチレングリコールビストリメリテート二無水物が経済性、耐候性及び反応制御の面で好ましい。

[0017] 分子内に二つ以上のカルボン酸無水物基を有する化合物と併用し得るカルボン酸一無水物化合物としては、例えば無水フタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水トリメリト酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等の一無水物、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等が挙げられ、これらから一種、また二種以上を選択し使用できる。これらのうち無水フタル酸と無水トリメリト酸が汎用性の上で好ましい。

[0018] 本発明に使用されるポリエステル樹脂(A)の数平均分子量は3,000~100,000であり、好ましくは8,000~50,000、より好ましくは10,000~30,000の範囲にあることが望ましい。数平均分子量が3,000未満であると塗膜が脆くなり、加工性が劣る場合がある。100,000を超えると塗装作業性が低下する場合がある。

[0019] [ポリエステル樹脂(B)]

本発明の塗料組成物に用いるポリエステル樹脂(B)は、酸価が0~50 mg KOH/g、特に0~20 mg KOH/gの範囲にあり、ガラス転移温度(T_g)が-20~25℃、特に0~15℃の範囲にある限り、種々のカルボン酸成分及びアルコール成分から成るポリエステル樹脂を用いることができる。酸価は上記範囲にあることが重要であり、上記範囲より大きい場合、塗膜の耐水性が低下する場合がある。ガラス転移温度(T_g)は上記範囲に

あることが重要であり、上記範囲より大きい場合、十分な耐経時脆化性が得られない。また、上記範囲より小さい場合、耐食性、耐ブロッキング性、耐レトルト性が不十分となることがある。

カルボン酸成分及びアルコール成分としては、ポリエステル樹脂（Ａ）について例示したカルボン酸成分及びアルコール成分を用いることができる。

本発明においてポリエステル樹脂（Ｂ）は、上記アルコール成分の中でも、２－メチルー１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオールおよび１，４－シクロヘキサンジメタノールを含有することが好適である。

[0020] 本発明に使用されるポリエステル樹脂（Ｂ）の数平均分子量は、ポリエステル樹脂（Ａ）と同様に、３，０００～１００，０００の範囲であり、好ましくは８，０００～５０，０００、より好ましくは１０，０００～３０，０００の範囲にあることが望ましい。ポリエステル樹脂の数平均分子量が３，０００未満であると塗膜が脆くなり、加工性が劣る場合があり、１００，０００を越えると塗装作業性が低下する場合がある。

[0021] ポリエステル樹脂（Ｂ）については市販されているものからも適宜選ぶことができる。例えばバイロン３００（東洋紡、分子量（ M_n ）２３，０００、酸価２以下、 T_g ７℃）、バイロン５１６（東洋紡、分子量（ M_n ）３０，０００、酸価２以下、 T_g １７℃）、バイロン５６０（東洋紡、分子量（ M_n ）１９，０００、酸価２以下、 T_g ７℃）、バイロン６３０（東洋紡、分子量（ M_n ）２３，０００、酸価２以下、 T_g ７℃）、バイロンＧＫ１８０（東洋紡、分子量（ M_n ）１０，０００、酸価５、 T_g ０℃）、バイロンＧＫ３３０（東洋紡、分子量（ M_n ）１７，０００、酸価２以下、 T_g １６℃）、エリーテルＵＥ－３２２３（ユニチカ、分子量（ M_n ）２１，０００、酸価１、 T_g １℃）などがある。

[0022] [架橋剤]

本発明においては、架橋剤としてレゾール型フェノール樹脂及び／又はアミノ樹脂を用いることが好ましい。

レゾール型フェノール樹脂としては、例えばフェノールモノマーとしては

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、フェノール、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が挙げられ、これらは1種または2種以上を混合して使用でき、これらフェノールモノマーとホルムアルデヒドとをアルカリ触媒の存在下で反応させたものである。また含有するメチロール基の一部ないしは全部を炭素数1～12なるアルコール類でエーテル化したものも使用出来る。その中でも、メタクレゾール樹脂が好ましい。例えば、住友デュレズ（株）製のスミライトレジンPR-53893A（固形分50%）、昭和電工（株）製CKS-3898（固形分50%）等の市販品を用いることができる。

[0023] アミノ樹脂としては、例えば、尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂等を用いることができ、より具体的には、メチル化尿素樹脂、メチルエーテル化尿素樹脂、ブチルエーテル化尿素樹脂、メチルエーテルとブチルエーテルの混合エーテル化尿素樹脂；メチロール化メラミン樹脂、メチルエーテル化メラミン樹脂、ブチルエーテル化メラミン樹脂、メチルエーテルとブチルエーテルの混合エーテル化メラミン樹脂等のメラミン樹脂；メチロール化ベンゾグアナミン樹脂、メチルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂、ブチルエーテル化ベンゾグアナミン樹脂、メチルエーテルとブチルエーテルの混合エーテル化ベンゾグアナミン樹脂等を挙げることができる。

市販品としては、例えば、日本サイテックインダストリーズ（株）製のサイメル303（固形分100%）、サイメル235（固形分100%）、マイコート506（固形分100%）、サイメル1123（固形分100%）、UFR65（固形分100%）、UFR300（固形分60%）等を用いることができる。

[0024] [硬化触媒]

本発明においては、硬化触媒を用いることにより、架橋反応が促進され、より緻密な架橋を低温、短時間で効率よく行うことが可能になる。

硬化触媒としてはp-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、カンファースルホン酸等の有機スルホン酸化合物、およびこれらのアミン中和体など、リン酸化合物等を使用することができる。

市販されているものでは、NACURE 4054J（リン酸、KING INDUSTRIES製、）、NACURE 5076（ドデシルベンゼンスルホン酸、KING INDUSTRIES製）、サイキャット4040（芳香族スルホン酸、日本サイテックインダストリーズ製）、サイキャット4050（アミンブロック芳香族スルホン酸、日本サイテックインダストリーズ製）、サイキャット600（芳香族スルホン酸、日本サイテックインダストリーズ製）、サイキャット602（アミンブロック芳香族スルホン酸、日本サイテックインダストリーズ製）等を用いることができる。

[0025] [塗料組成物]

本発明の塗料組成物は、前述したポリエステル樹脂（A）及びポリエステル樹脂（B）を混合した混合ポリエステル樹脂に、架橋剤、硬化触媒を含有してなるものである。

ポリエステル樹脂（A）とポリエステル樹脂（B）の配合割合は、重量比で（A）：（B）＝99：1～50：50、特に98：2～70：30であることが好ましい。T_gの低いポリエステル樹脂（B）の比率が1以下になると耐経時脆化性が著しく低下し、塗装板の経時後加工性は初期の加工性を維持できなくなり、また比率50以上になると耐ブロッキング性が低下し、実使用上問題となる場合がある。

また本発明の塗料組成物においては、ポリエステル樹脂（A）及びポリエステル樹脂（B）を混合した混合ポリエステル樹脂の、前記式（1）で算出されるガラス転移温度が35℃以上、特に40～80℃の範囲にあることが望ましい。上記範囲よりもT_gが小さいと、耐ブロッキング性が劣るようになる。また缶内面塗料として用いる場合には、フレーバー性を必要とするため40℃以上のT_gであることが好ましい。また塗料組成物の溶剤への溶解性等の観点から、上限は80℃以下であることが好ましい。

[0026] 架橋剤は、ポリエステル樹脂（Ａ）及びポリエステル樹脂（Ｂ）を混合した混合ポリエステル樹脂の樹脂分１００重量部に対して１～３０重量部、特に５～２０重量部の範囲にあることが好適である。架橋剤の添加量が１重量部未満の場合、硬化性が不十分となり、耐経時脆化性、加工性、耐内容物性、耐レトルト性、耐ブロッキング性が劣る場合がある。また添加量が３０重量部よりも多い場合、硬化が進みすぎ加工性が不十分となる場合がある。

また硬化触媒は、混合ポリエステル樹脂の樹脂分及び架橋剤等のその他の樹脂分を含む全樹脂固形分１００重量部に対して、０．１～３．０重量部、特に０．１～２．０重量部の範囲にあることが好適である。上記範囲よりも硬化触媒の配合量が少ない場合には、硬化触媒を配合することにより得られる硬化反応を促進する効果が充分得られず、その一方上記範囲よりも硬化触媒の配合量が多い場合には、硬化促進効果が大きく加工性が不十分となる場合がある。

本発明の塗料組成物には、滑剤、消泡剤、レベリング剤、顔料等の従来公知の添加剤を公知の処方で添加することが可能である。

[0027] 本発明の塗料組成物は、前述したポリエステル樹脂（Ａ）及び（Ｂ）、架橋剤、硬化触媒を公知の有機溶剤に溶解した状態で使用することができる。使用する有機溶剤としてはトルエン、キシレン、ソルベッソなどの芳香族系炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチル、二塩基酸エステル等のエステル類、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、イソホロン等のケトン類、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトールなどエーテルアルコール類、ジアセトンアルコール等のアルコールケトン類、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、アミルアルコール、*n*-ヘキサノール等のアルコール類が挙げられ、溶解性、塗装作業性等を考慮して選択される。

また本発明の塗料組成物においては、従来公知の方法により水性化して水性塗料組成物として使用することもでき、例えば、前述したポリエステル樹脂（Ａ）及び（Ｂ）、架橋剤、硬化触媒と共に、アンモニアや有機アミン化合物等の塩基性化合物、水、或いは更に有機溶剤を配合して水性塗料組成物

とする。

[0028] 本発明の塗料組成物には、本発明の塗料組成物の優れた特徴を損なわない範囲において、塗膜の可撓性、密着性付与などの改質を目的として、その他の樹脂を更に使用することができる。その他の樹脂としてはエチレンー重合性不飽和カルボン酸共重合体、及びエチレンー重合性カルボン酸共重合体アイオノマー、非水系ポリエステル樹脂等を挙げることができ、これらから選ばれる少なくとも1種以上の樹脂を配合することにより効果的に塗膜の可撓性、密着性を付与できることがある。

[0029] [塗装金属板]

本発明の塗装金属板は、本発明の塗料組成物を金属板に塗装することにより得られる。

使用し得る金属板としては、例えば、熱延伸鋼板、冷延鋼板、溶融亜鉛メッキ鋼板、電気亜鉛メッキ鋼板、合金メッキ鋼板、アルミニウム亜鉛合金メッキ鋼板、アルミニウム板、スズメッキ鋼板、ステンレス鋼板、銅板、銅メッキ鋼板、ティンフリースチール、ニッケルメッキ鋼板、極薄スズメッキ鋼板、クロム処理鋼板などが挙げられ、必要に応じてこれらに各種表面処理、並びにプライマー処理を行ったものが使用される。

[0030] 本発明の塗装金属板は、本発明の塗料組成物を、ロールコーター塗装、スプレー塗装などの公知の塗装方法によって金属板に塗装し、コイルオーブン等の加熱手段によって焼き付けることにより得ることができる。本発明の塗料組成物は、硬化塗膜の経時脆化が有効に抑制されているため、高温短時間で焼き付けされ、特に経時脆化が生じやすいコイル焼き付けにより塗膜形成する際に効果的に使用することができる。

塗膜の厚みは特に限定されないが、乾燥膜厚で3～18 μ m、更には3～12 μ mの範囲であることが好ましい。乾燥膜厚は塗装金属板の用途により適宜決められる。塗膜の焼き付け条件は使用したポリエステル樹脂、架橋剤の種類、使用した溶剤や塗装する金属材料の種類、厚さ、塗装速度などにより適宜調節される。

[0031] [金属容器及び金属蓋]

本発明の金属容器は、金属容器の内面及び／又は外面に本発明の塗料組成物から成る塗膜が形成されてなるものであり、本発明の塗料組成物は特に耐食性、フレーバー性等に優れているので、金属容器の少なくとも内面に本発明の塗料組成物から成る塗膜が形成されていることが望ましい。

塗膜を形成する金属容器としては、従来公知の金属容器を全て用いることができ、これに限定されないが、側面継ぎ目を有するスリーピース缶、シームレス缶（ツーピース缶）等を挙げることができる。

本発明の金属容器は、前述した塗装金属板から容器を成形することもできるが、シームレス缶のような過酷な加工により成形される金属容器の場合には、予め成形された金属容器に本発明の塗料組成物を施すことによって成形することもできる。

[0032] また本発明の金属蓋は、前述した本発明の塗装金属板から、従来公知の任意の製蓋法によって成形することができる。一般的には、ステイ・オン・タブタイプのイージーオープン缶蓋やフルオープンタイプのイージーオープン缶蓋として成形される。

実施例

[0033] 以下実施例を挙げて、本発明を具体的に説明する。実施例において単に部とあるものは重量部を示す。

各測定項目は以下の方法に従った。

[0034] (1) ポリエステル樹脂の数平均分子量の測定

ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって標準ポリスチレンの検量線を用いて測定した。

[0035] (2) ガラス転移温度の測定

示差走査熱量計（DSC）を用いて20℃／分の昇温速度で測定した。

[0036] (3) 酸価の測定

ポリエステル0.2gを20mlのクロロホルムに溶解し、0.1NのKOHエタノール溶液で滴定し、樹脂酸価（mg KOH/g）を求めた。指示薬

はフェノールフタレインを用いた。

[0037] (4) 試験塗装板の作成

実施例、比較例の各塗料組成物を厚さ 0.28 mm の #5182 アルミニウム板にバーコーターで乾燥塗膜重量 100 mg / 100 cm² 塗装し、コイルオーブンで焼き付ける。焼き付け条件はアルミニウム板到達最高温度 (PMT) 260℃、全焼き付け時間 (TOT) 28 秒である。得られた塗装板は下記の試験方法に基づいて各種試験を行った。

[0038] (4) - 1 耐経時脆化性

耐経時脆化性は初期加工性と経時加工性を評価した。

・加工性

試験塗装板をアルミニウム板の圧延方向が長辺となるように 3 × 5 cm の大きさに切り出す。この試験片の塗装面が外になるように短辺に平行に折り曲げる。25℃の雰囲気下で折り曲げ部の内側に 0.28 mm のアルミニウム板を 2 枚挟み、ハゼ折タイプデュポン衝撃試験器を用い衝撃屈曲させる。衝撃屈曲させる接触面が平らな鉄の錘の重さは 3.5 kg で、これを高さは 12.5 cm から落下させる。この折り曲げられた先端部分の 2 cm 幅の電流値 (mA) を 1% 塩化ナトリウム水溶液に浸漬したスポンジに接触させ、電圧 6.2 V をかけ 4 秒後に測定した。

[0039] 初期加工性：試験塗装板を作成後 8 時間以内に評価した。

経時加工性：試験塗装板を作成後 8 時間以内に 40℃の恒温室に 1 か月保管後初期加工と同様に評価した。

評価基準は次の通りである。

◎ : 0.5 mA 未満

○ : 0.5 mA 以上 1.0 mA 未満

△ : 1.0 mA 以上 3 mA 未満

× : 3 mA 以上

[0040] (4) - 2 耐食性

デュポン衝撃試験器 (衝撃棒 1/4 インチ、錘荷重 300 g を 12.5 cm

から落下させる。)で凸加工した塗装板を内容物疑似液(クエン酸/エタノール/水=5/10/85)に40℃で7日間浸漬し、腐食の程度を目視で評価した。

- ◎：腐食なし
- ：僅かに腐食
- △：少し腐食
- ×：著しい腐食

[0041] (4)－3 耐レトルト性

試験塗装板を水に浸漬し、オートクレーブ中で125℃30分処理後白化性を評価した。

白化性：塗膜の白化状態を目視で評価した。

- ◎：白化なし
- ：僅かに白化
- △：少し白化
- ×：著しく白化

[0042] (4)－4 耐ブロッキング性

8×8cmに切断した塗装板の塗装面と塗装面を合わせ加熱圧着プレス機を用い、50℃の温度で0.36MPaの圧力を2分間掛けた後室温まで冷却し、塗装面と塗装面のブロッキング程度を塗装板端面から垂直に剥がしブロッキング程度を評価した。

- ：ブロッキングしない
- △：少しブロッキングする
- ×：著しくブロッキングする

[0043] (4)－5 耐削れ性

摺動試験機 HEIDON-14DR(新東科学(株)製)を用い、荷重を掛けたボールベアリングで塗膜表面を摺動させ、塗膜が削れアルミニウム基材に達するまでの摺動回数で評価した。直径10mmステンレスボール、摺動スピード6000mm/min、摺動距離10mm、荷重1kg、塗装

板温度 25℃。

◎：1,000回以上

○：500回以上1,000回未満

△：100回以上500回未満

×：100回未満

[0044] (5) 蓋の作成

前記塗装板を使用し、シェル（開封用タブ取付け前の蓋をシェルと呼称する）成形機にて、強化環状溝のラジラス部の中央パネルからの深さが2.5mm、およびラジラス部の曲率半径が0.50mmである206径シェルを成形した。これに蓋外面側からスコア加工（スコア残存厚み95μm）、リベット加工および開封用タブの取付けを行い、蓋を作製した。

(5) - 1 蓋耐経時脆化性

経時加工性：塗装後40℃-1ヶ月保管したものをシェル成形し、コンパウンド塗布後さらに40℃-2週間保管してからエンド成形（スコア加工・タブ取り付け等）を実施した。

前記で得られた蓋について、下記評価を実施した。

塗装直後（RT8時間以内）と1ヶ月保管（40℃）後成形した塗装蓋5個の通電値を測定し、その平均値の差で評価した。通電値の測定条件は電圧6.2Vで4秒通電後の電流値を測定した。

◎：0.2mA以内（数値上昇なし）

○：0.5mA以内（数値上昇なし）

△：1.0mA以内（数値上昇なし）

×：数値上昇あり

[0045] (5) - 2 蓋耐食性

両面PETラミネートティンフリースチールを絞りしごきした350g缶に、内容物としてコカコーラをガスボリューム3.75、内容量345gの条件でコールドパック（液温5℃、缶内エア量2ml以下にする）後、ウォーマー処理（40℃-10分）を実施した。得られたサンプルを37℃の

恒温室に6ヶ月間倒立（蓋を下側にして保管）経時後、開缶し蓋内面を観察した。観察は実体顕微鏡及び金属顕微鏡を用いて行い、蓋内面の腐食点、穿孔部有無を評価した。（各 $n = 5$ 枚）

○：腐食なし，軽微腐食（スコア，リベット以外）

×：穿孔或いは穿孔の可能性有

[0046] (5) - 3 蓋耐レトルト性

両面PETラミネートティンフリースチールを絞りしごきした350g缶に、水340gを充填し内圧が 0.1 kgf/cm^2 となるよう、液体窒素を滴下後にアルミ蓋を巻締めた。この缶に $125^\circ\text{C}-30\text{ min}$ の蒸気・静置レトルト処理を行い加熱終了時点から10分以内に内容液温が 40°C 未満となるように冷却した。

その蓋を取り外して蓋内面の白化状態を評価した。各条件 $n = 3$ 枚。

◎：白化なし

○：僅かに白化

△：少し白化

×：著しく白化

[0047] (5) - 4 蓋耐削れ性

コンバージョンプレスにて各水準50枚連続加工を行い、リベット側壁部の塗膜状態を目視観察し、塗膜ダメージ部については、金属露出の有無を20%硫酸銅水溶液に1分間浸漬しCu析出により判定した。

○：塗膜ダメージなし

△：表面的ダメージあり（金属露出なし）

×：削れ発生（金属露出あり）

[0048] [ポリエステル樹脂（A）の合成]

合成例：ポリエステル樹脂（A）- a

ジメチルテレフタル酸446部、トリメリト酸2.2部、エチレングリコール57部、プロピレングリコール246部、1,4-シクロヘキサジメタノール66部、チタンテトラブトキシド0.2部を3Lの四つ口フラスコ

に仕込み、重合装置を組む。4時間かけて220℃まで徐々に昇温しエステル交換を行なった。これを30分かけて10mmHgまで減圧初期重合を行なうとともに温度を250℃まで昇温し、更にこのまま1mmHg以下で90分間後期重合を行なった。目標分子量に達したらこれを窒素雰囲気下で220℃に冷却した。次いでエチレングリコールビストリメリテート二無水物20部、無水トリメリト酸5部を相次いで投入し、窒素雰囲気下、200～230℃、1時間攪拌を継続した。これを取り出し本発明のポリエステル樹脂(A)－aを得た。T_g、酸価、数平均分子量は表1に示す。

[0049] [ポリエステル樹脂(B)の合成例]

合成例：ポリエステル樹脂(B)－a

テレフタル酸106部、イソフタル酸225部、無水トリメリト酸4部、2－メチルー1，3－プロパンジオール143部、1，4－ブタンジオール86部、1，4－シクロヘキサンジメタノール92部、チタンテトラブトキシ0.13部を2Lの四つ口フラスコに仕込み、4時間かけて220℃まで徐々に昇温し、水を留出させエステル化を行った。所定量の水を留出させた後、30分かけて10mmHgまで減圧初期重合を行うとともに温度を250℃まで昇温し、更にこのまま1mmHg以下で50分間後期重合を行い、減圧重合を止め、樹脂を取り出し本発明のポリエステル樹脂(B)－aを得た。T_g、酸価、数平均分子量は表2に示す。

[0050] 同様にして、カルボン酸無水物は必須とし、その量を変更、及び他のモノマーの種類又は量を変更することにより、表1及び表2に示す酸価とT_gを有するポリエステル樹脂(A)－b～(A)－iを調製した。また、モノマーの種類又は量を変更することにより、表1及び表2に示す酸価とT_gを有するポリエステル樹脂(B)－b～(B)－gを調製した。

[0051]

[表1]

ポリエステル樹脂 (A)	実施例					比較例			
	(A)-a	(A)-b	(A)-c	(A)-d	(A)-e	(A)-f	(A)-g	(A)-h	(A)-i
T _g (°C)	90	40	55	45	50	102	30	53	43
酸価 (mgKOH/g)	16	14	45	5	15	14	18	61	1
数平均分子量	15,000	20,000	8,000	15,000	17,000	18,000	16,000	6,000	22,000

[表2]

ポリエステル樹脂 (B)

	実施例					比較例	
	(B)-a	(B)-b	(B)-c	(B)-d	(B)-e	(B)-f	(B)-g
Tg (°C)	22	-17	5	7	5	-30	3
酸価 (mgKOH/g)	15	10	40	1	15	10	60
数平均分子量	13,000	10,000	8,000	18,000	13,000	10,000	5,000

[0053] [塗料組成物の調製]

まず所定量のポリエステル樹脂 (A)、ポリエステル樹脂 (B)、溶剤を
 コルベンに入れ加温し、100℃以下で良く攪拌しながら溶解した。完全に
 溶解した後ポリエステル樹脂溶液を室温まで冷却し、良く攪拌しながら所定
 の架橋剤、硬化触媒を添加し塗料組成物を調製した。架橋剤は、住友デュレ
 ズ (株) 製スミライトレジンPR-53893A (m-クレゾールレゾール
 型フェノール樹脂) 及び日本サイテックインダストリーズ (株) 製マイコー
 ト506 (ブチル化メラミン樹脂) を、硬化触媒は日本サイテックインダス
 トリーズ (株) 製サイキャット602 (アミンブロックドデシルベンゼンス
 ルホン酸) を使用した。各塗料組成物から塗装金属板及び塗装金属蓋を作製
 し、評価を行った。結果を表3及び表4に示す。

[0054]

[表3]

実施例				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
	Tg (°C)	酸価 (mgKOH/g)	数平均 分子量																				
ポリ エス テル 樹脂	(A)-a	90	16	15,000	90																		
	(A)-b	40	14	20,000	90																		
	(A)-c	55	45	8,000		90																	
	(A)-d	45	5	15,000			90																
	(A)-e	50	15	17,000				90	90	90	90	90	98	80	70	50	90	90	90	90	90	90	90
	(A)-f	102	14	18,000																			
	(A)-g	30	18	16,000																			
	(A)-h	53	61	6,000																			
	(A)-i	43	1	22,000																			
ポリ エス テル 樹脂	(B)-a	22	15	13,000				10								50							
	(B)-b	-17	10	10,000				10															
	(B)-c	5	40	8,000						10													
	(B)-d	7	1	18,000							10												
	(B)-e	5	15	13,000	10	10	10					10	2	20	30		10	10	10	10	10	10	10
	(B)-f	-30	10	10,000																			
	(B)-g	3	60	5,000																			
	Tgmix(°C)																						
	架橋剤																						
硬化触媒	スミライトレジン(PR-53893A)			80	36	49	40	47	42	45	45	45	49	40	35	35	45	45	45	45	45	45	45
	マイコート506			10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	1	30	10	15	0	10	10
	サイキヤット602			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.1	3.0
	耐経時脆化性(初期加工性)	○	◎	○	◎	○	○	◎	○	○	○	○	○	◎	◎	○	○	○	○	○	○	◎	○
	耐経時脆化性(経時加工性)	○	◎	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐食性	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○	◎
	耐レトルト性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐ブロッキング性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐削れ性	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
審 査 評 価	耐経時脆化性(経時加工性)	○	◎	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐食性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐レトルト性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐削れ性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0055]

[表4]

	比較例				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	Tg (°C)	酸価 (mgKOH/g)	数平均 分子量															
ポリエステル樹脂 (A)	(A)-a	90	16	15,000														
	(A)-b	40	14	20,000													100	
	(A)-c	55	45	8,000														
	(A)-d	45	5	15,000														
	(A)-e	50	15	17,000					80	90	90	40	90	90	90	90		
	(A)-f	102	14	18,000	90													
	(A)-g	30	18	16,000		90					10							
	(A)-h	53	61	6,000			90											
	(A)-i	43	1	22,000				90										
ポリエステル樹脂 (B)	(B)-a	22	15	13,000														100
	(B)-b	-17	10	10,000														
	(B)-c	5	40	8,000														
	(B)-d	7	1	18,000														
	(B)-e	5	15	13,000	10	10	10	10				60	10	10	10	10		
	(B)-f	-30	10	10,000					20									
	(B)-g	3	60	5,000						10								
架橋剤 硬化触媒	Tgmix(°C)				89	27	47	39	30	44	48	21	45	45	45	45	-	-
	スミライトレジン(PR-53893A) マイコート506				10	10	10	10	10	10	10	10	35	0	10	10	10	10
塗装板評価	サイキヤット602				1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0	4.0	1.0	1.0
	耐経時脆化性(初期加工性)				◎	◎	△	○	○	△	○	○	△	△	△	△	○	○
	耐経時脆化性(経時加工性)				△	○	△	○	○	△	×	○	△	△	×	△	△	○
	耐食性				○	△	○	△	△	○	○	×	○	×	△	○	○	△
	耐レトルト性				◎	○	△	○	○	△	○	×	○	×	△	○	○	△
	耐ブロッキング性				○	×	○	○	×	○	○	×	○	△	△	○	○	△
基評価	耐削れ性				○	△	○	○	○	○	○	△	○	×	△	○	○	△
	耐経時脆化性(経時加工性)				△	◎	△	○	○	△	×	○	△	△	△	△	△	○
	耐食性				○	×	○	×	×	○	○	×	○	×	×	○	○	△
	耐レトルト性				◎	○	△	○	○	△	○	△	○	×	△	○	○	△
	耐削れ性				○	△	○	○	○	○	○	△	○	×	△	○	○	△

産業上の利用可能性

[0056] 本発明の塗料組成物は、加工性、耐経時脆化性、耐食性、耐削れ性、耐ブロッキング性、耐レトルト性等の塗膜性能の全てに優れており、特に高温短時間で焼き付けを行い、経時脆化が顕著に生じる、コイルオープンでの焼付けを行う塗装金属板に好適に使用することができる。

また本発明の塗料組成物から塗膜を有する塗装金属板は、加工性、耐経時脆化性、耐削れ性、耐ブロッキング性に優れており、厳しい加工に賦される、金属容器又は金属蓋の成形に好適に使用することができる。

更に本発明の金属容器又は金属蓋は、優れた耐食性、耐レトルト性、フレーバー性を有することから、腐食性の内容物や、レトルト殺菌が必要な内容物を収納する金属容器に好適に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 酸価が2～50mg KOH/g、ガラス転移温度（ T_g ）が35～100℃であるポリエステル樹脂（A）と、酸価0～50mg KOH/g、ガラス転移温度（ T_g ）が-20～25℃であるポリエステル樹脂（B）を混合した混合ポリエステル樹脂に、架橋剤、硬化触媒を含有することを特徴とする塗料組成物。
- [請求項2] 前記ポリエステル樹脂（A）が、分子内に一つ以上のカルボン酸無水物構造を有する化合物の開環付加反応で樹脂の酸価を与えられたポリエステル樹脂である請求項1記載の塗料組成物。
- [請求項3] 前記ポリエステル樹脂（A）と前記ポリエステル樹脂（B）の重量比が、（A）：（B）＝99：1～50：50である請求項1又は2記載の塗料組成物。
- [請求項4] 前記混合ポリエステル樹脂の、下記式（1）から算出されるガラス転移温度（ T_{gmix} ）が35℃以上である請求項1～3の何れかに記載の塗料組成物。
- $$1/T_{gmix} = W_a/T_{ga} + W_b/T_{gb} \cdots (1)$$
- 式中、 T_{gmix} は混合ポリエステル樹脂のガラス転移温度（K）、 T_{ga} はポリエステル樹脂（A）のガラス転移温度（K）、 T_{gb} はポリエステル樹脂（B）のガラス転移温度（K）、 W_a はポリエステル樹脂（A）の重量分率、 W_b はポリエステル樹脂（B）の重量分率、をそれぞれ示す。
- [請求項5] 前記架橋剤が、レゾール型フェノール樹脂及び／又はアミノ樹脂から成り、前記ポリエステル樹脂（A）及び（B）の樹脂固形分100重量部に対して、1～30重量部の量で配合される請求項1～4の何れかに記載の塗料組成物。
- [請求項6] 前記硬化触媒が、全樹脂固形分100重量部に対して、0.1～3.0重量部の量で配合される請求項1～5の何れかに記載の塗料組成物。

- [請求項7] 請求項 1 ～ 6 の何れかに記載の塗料組成物を塗布した塗装金属板。
- [請求項8] 前記塗料組成物をコイル焼き付けして成る請求項 7 記載の塗装金属板。
- [請求項9] 請求項 1 ～ 6 の何れかに記載の塗料組成物から成る塗膜が形成されてなる金属容器。
- [請求項10] 請求項 1 ～ 6 の何れかに記載の塗料組成物から成る塗膜が形成されてなる金属蓋。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/064659

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D167/00(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B15/09(2006.01)i, B65D25/14(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D161/06(2006.01)i, C09D161/20(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D167/00, B05D7/14, B05D7/24, B32B15/09, B65D25/14, C09D7/12, C09D161/06, C09D161/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/003761 A1 (Cytec Surface Specialties, S.A.), 13 January 2011 (13.01.2011), claims 1 to 15; page 1, lines 35 to 39; page 2, line 33 to page 3, line 3; table 1; examples 1 to 6 & JP 2012-532936 A & US 2012/0107629 A1 & EP 2272927 A1	1-10
A	JP 2006-37014 A (Nippon Ester Co., Ltd.), 09 February 2006 (09.02.2006), claims 1, 2; preparation example of resin; examples 1 to 5 (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 August, 2013 (13.08.13)

Date of mailing of the international search report
27 August, 2013 (27.08.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/064659

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-301137 A (Nippon Ester Co., Ltd.), 21 October 2003 (21.10.2003), claims 1 to 3; paragraph [0016]; table 1; examples 1 to 5 (Family: none)	1-10
A	JP 2006-77118 A (Nippon Ester Co., Ltd.), 23 March 2006 (23.03.2006), claims 1, 2; table 1; examples 1 to 8 (Family: none)	1-10
A	JP 10-130571 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 19 May 1998 (19.05.1998), claims 1 to 3; examples 1 to 6 (Family: none)	1-10
A	JP 2011-16360 A (Valspar Sourcing, Inc.), 27 January 2011 (27.01.2011), claims 1 to 8; examples 1 to 9 & US 2006/0093768 A1 & EP 2128209 A1 & WO 2004/013240 A1	1-10
A	JP 2005-126635 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 19 May 2005 (19.05.2005), claims 1 to 7; preparation examples 1 to 7; examples 1 to 8 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D167/00(2006.01)i, B05D7/14(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B15/09(2006.01)i, B65D25/14(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D161/06(2006.01)i, C09D161/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D167/00, B05D7/14, B05D7/24, B32B15/09, B65D25/14, C09D7/12, C09D161/06, C09D161/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2011/003761 A1 (Cytec Surface Specialties, S.A.) 2011.01.13, 請求項 1-15、第1頁35行目から39行目、第2頁33行目から第3頁3行目、表1、例1-6 & JP 2012-532936 A & US 2012/0107629 A1 & EP 2272927 A1	1-10
A	JP 2006-37014 A (日本エステル株式会社) 2006.02.09, 請求項1、2、樹脂製造例、実施例1-5 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2003-301137 A (日本エステル株式会社) 2003.10.21, 請求項1-3、段落【0016】、表1、実施例1-5 (ファミリーなし)	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 8 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

増永 淳司

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4 V

4 5 1 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-77118 A (日本エステル株式会社) 2006.03.23, 請求項 1、2、表 1、 実施例 1－8 (ファミリーなし)	1－10
A	JP 10-130571 A (関西ペイント株式会社) 1998.05.19, 請求項 1－3、実施例 1－6 (ファミリーなし)	1－10
A	JP 2011-16360 A (バルスパー ソーシング, インコーポレイティド) 2011.01.27, 請求項 1－8、例 1－9 & US 2006/0093768 A1 & EP 2128209 A1 & WO 2004/013240 A1	1－10 1－10
A	JP 2005-126635 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2005.05.19, 請求項 1－ 7、製造例 1－7、実施例 1－8 (ファミリーなし)	