

(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
2024年12月19日(19.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/257553 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 63/183 (2006.01) *C09D 167/02* (2006.01)
C09D 5/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/018482
- (22) 国際出願日: 2024年5月20日(20.05.2024)
- (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 2023-097261 2023年6月13日(13.06.2023) JP
- (71) 出願人: 東洋紡エムシー株式会社(**TOYOBO MC CORPORATION**) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 大阪梅田ツインタワーズ・サウス Osaka (JP).
- (72) 発明者: 三枝 弘幸 (**MIEDA, Hiroyuki**); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡エムシー株式会社内 Shiga (JP).
神田 良輔(**KANDA, Ryosuke**); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡エムシー株式会社内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 風早 信昭, 外(**KAZAHAYA, Nobuaki et al.**); 〒5500001 大阪府大阪市西区土佐堀1丁目6番20号 新栄ビル 6階 Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) **Title:** CRYSTALLINE POLYESTER RESIN AQUEOUS DISPERSION, COATING COMPOSITION, COATING FILM, AND METAL CAN

(54) 発明の名称: 結晶性ポリエステル樹脂水分散体、塗料組成物、塗膜及び金属缶

(57) **Abstract:** Provided is a crystalline polyester resin aqueous dispersion which: does not contain a curing agent, and thus eliminates harmful substances such as bisphenol A and formaldehyde; is excellent in solvent solubility, and thus requires a relatively small amount of an organic solvent for use in water dispersion; and also is capable of forming a coating film excellent in processability and properties of retort resistance. Also provided are: a coating composition; a coating film; and a metal can that include the crystalline polyester resin aqueous dispersion. The crystalline polyester resin aqueous dispersion is characterized by comprising a crystalline polyester resin which contains: a polycarboxylic acid component and a polyhydric alcohol component as copolymerization components; as the polyvalent carboxylic acid component, a terephthalic acid at 75 mol % or more; and as the polyhydric alcohol component, 1,6-hexanediol at 55 mol % or more. The crystalline polyester resin has an acid value of 180 eq/ton or more, and has a melting point of 120-160°C.

(57) 要約: 硬化剤を含有しないためビスフェノールAやホルムアルデヒドなどの有害物質を排除し、溶剤溶解性に優れるため水分散体化の際の有機溶剤の使用量が比較的少量であり、なおかつ加工性及び耐レトルト性の特性に優れた塗膜を形成可能な結晶性ポリエステル樹脂水分散体、並びにそれを含む塗料組成物、塗膜及び金属缶を提供する。多価カルボン酸成分と多価アルコール成分を共重合成分とし、多価カルボン酸成分として、テレフタル酸を75モル%以上含有し、多価アルコール成分として、1,6-ヘキサジオールを55モル%以上含有し、酸価が180eq/ton以上、かつ融点が120~160℃である結晶性ポリエステル樹脂を含むことを特徴とする結晶性ポリエステル樹脂水分散体。

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

結晶性ポリエステル樹脂水分散体、塗料組成物、塗膜及び金属缶

技術分野

[0001] 本発明は、結晶性ポリエステル樹脂水分散体に関する。詳しくは缶用塗料に好適な結晶性ポリエステル樹脂水分散体に関し、さらに詳しくは飲料や食品（以下、合わせて飲食料という）を収容する缶を被覆するのに好適な結晶性ポリエステル樹脂水分散体と、それを含む塗料組成物、ならびにその塗料組成物から作られる塗膜とその塗膜を有する金属缶に関する。

背景技術

[0002] 飲料缶、食品缶などの金属缶には食品による金属の腐食防止（耐食性）、内容物のフレーバー、風味を損なわない（フレーバー性）ために有機樹脂によるコーティングがなされている。このコーティングによる塗膜に対して、ボトル缶における口金部の成形工程においては、ネック加工やネジ加工など負荷の高い加工が行われる。よって、塗膜は、このような後加工への耐久性が必要である（加工性）。さらに金属素材に対する密着性、硬化性等も要求される。また用途によっては、レトルト殺菌等の高温高湿度条件下に賦される場合もあり、そのような場合にも、塗膜が金属素材との密着性を維持することはもちろん、塗膜に白化が生じない（耐レトルト性）ことも要求される。

[0003] 従来、上記した耐食性、フレーバー性、缶の成形加工に耐えうる塗料として、エポキシフェノール系塗料、エポキシアミノ系塗料、エポキシアクリル系塗料等のエポキシ系塗料や、ポリエステルフェノール系塗料、ポリエステルアミノ系塗料、ポリエステルイソシアネート系塗料等のポリエステル系塗料、及び塩化ビニル系塗料が広く使用されている。しかし、最近の研究でエポキシ樹脂の原料であるビスフェノールAがエストロゲン作用や胎児、乳幼児の脳に影響を与える可能性があるとの報告がなされている。

また塩化ビニル系塗料においては、安定剤の問題や焼却時にダイオキシンが発生する問題がある。フェノール樹脂やアミノ樹脂等の原料として用いられ、塗料中に残存するホルムアルデヒドは、発ガン性など人体への有害性があり、また内容物のフレーバー性へ悪影響を与えることが知られている。同様に、イソシアネート樹脂についても発ガン性等の人体への有害性が知られている。さらには有機溶剤を使用することによる環境汚染や作業環境への影響も懸念されている。

[0004] このような各種人体への悪影響の懸念から、これら原料を用いない水性塗料が市場から要望されているが、缶用途として満足する性能が得られないのが実情である。また、水性塗料であっても、樹脂を水分散体化する工程において有機溶剤を必要とするが、環境汚染等への影響の懸念から、その使用量は少量で済むものが求められる。

[0005] このような観点から、金属容器或いは金属蓋用の樹脂組成物として、例えば、エチレン性二重結合を樹脂端部に持つポリエステル樹脂に重合性不飽和モノマー成分をグラフト重合してなるアクリル変性ポリエステル樹脂と、 β -ヒドロキシアルキルアミド架橋剤とが水性媒体中に分散されてなる水性塗料組成物が提案されている（特許文献1）。

[0006] 一方、特許文献2では、静電荷像現像用トナーの製造に利用される結晶性ポリエステル樹脂水性分散体の製造方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2020-79393号公報

特許文献2：特開2018-123249号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1に記載の高酸価のアクリル変性ポリエステル樹脂を用いた場合には、十分な加工性を得ることができなかった。加えて、 β

ーヒドロキシアルキルアミド架橋剤の未反応物が塗膜中に残存し、耐レトルト性が低下する問題があった。また、特許文献2に記載の結晶性ポリエステル樹脂は、静電荷像現像用トナーの製造用であり、金属容器或いは金属蓋用の樹脂組成物として使用すると、融点が低いため、耐レトルト性が劣ることが分かった。また、耐レトルト性を向上させるため、結晶性ポリエステル樹脂の融点を高くすると溶剤溶解性が悪化し、結晶性ポリエステル樹脂水分散体を得ることができない問題があった。

[0009] 本発明の目的は、硬化剤を実質的に含有しないためビスフェノールAやホルムアルデヒドなどの有害物質を排除し、溶剤溶解性に優れるため水分散体化の際の有機溶剤の使用量が比較的少量であり、なおかつ加工性及び耐レトルト性の特性に優れた塗膜を形成可能な結晶性ポリエステル樹脂水分散体、並びにそれを含む塗料組成物、塗膜及び金属缶を提供することである。特に、本発明の目的は、結晶性ポリエステル樹脂をベースとする水分散体において、優れた耐レトルト性と溶剤溶解性を両立させたもの、並びにそれを含む塗料組成物、塗膜及び金属缶を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、かかる目的を達成するために鋭意検討した結果、結晶性ポリエステル樹脂の多価カルボン酸成分及び多価アルコール成分としてそれぞれ特定のものを使用することにより、結晶性の高さはある程度維持しつつも、分子の平面性や対称性を部分的に崩すことができ、その結果として、結晶性ポリエステル樹脂水分散体により、得られる塗膜が耐レトルト性と同時に加工性を満たし、なおかつ水分散体化の際の樹脂の溶剤溶解性も満たすことができることを見出した。さらに、結晶性ポリエステル樹脂の酸価及び融点も重要であり、これらを特定の範囲とすることで、耐レトルト性、加工性、及び溶剤溶解性をさらに高いレベルで両立できることを見出した。これらの知見に基づき、本発明者らは、本発明を完成させた。すなわち、本発明は以下の構成から成る。

[1] 下記の結晶性ポリエステル樹脂(A)を含むことを特徴とする結晶性

ポリエステル樹脂水分散体。

結晶性ポリエステル樹脂（A）：多価カルボン酸成分と多価アルコール成分を共重合成分とし、多価カルボン酸成分として、テレフタル酸を75モル%以上含有し、多価アルコール成分として、1,6-ヘキサンジオールを55モル%以上含有し、酸価が180eq/ton以上、かつ融点が120～160℃である結晶性ポリエステル樹脂。

〔2〕前記結晶性ポリエステル樹脂（A）のスルホン酸金属塩の濃度が50eq/ton未満である請求項1に記載の結晶性ポリエステル樹脂水分散体。

〔3〕〔1〕または〔2〕に記載の結晶性ポリエステル樹脂水分散体を含出し、前記水分散体中の結晶性ポリエステル樹脂（A）（固形分）の100質量部に対し、硬化剤含有量が1質量部未満である塗料組成物。

〔4〕〔3〕に記載の塗料組成物から得られる塗膜。

〔5〕〔4〕に記載の塗膜を有する金属缶。

発明の効果

〔0011〕 本発明の結晶性ポリエステル樹脂水分散体は、前記水分散体中の結晶性ポリエステル樹脂が上述のように構成されているため、水分散体化の際の溶剤溶解性に優れ、硬化剤を含有しなくても加工性及び耐レトルト性の特性に優れた塗膜を形成可能であり、ビスフェノールAやホルムアルデヒドなどの有害物質を排除することができる。このため、本発明の結晶性ポリエステル樹脂水分散体は、飲料缶、食品缶用途の塗料組成物、塗膜及び金属缶に好適である。

発明を実施するための形態

〔0012〕 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

〔0013〕 <結晶性ポリエステル樹脂（A）>

本発明の結晶性ポリエステル樹脂（A）は、多価カルボン酸と多価アルコールとの重縮合物によって得ることのできる化学構造からなり、多価カルボン酸と多価アルコールはそれぞれ1種または2種以上の選択された成分から

なるものである。

- [0014] 本発明に用いる多価カルボン酸成分の合計量を100モル%とした場合、テレフタル酸の共重合量は75モル%以上であることが必要であり、好ましくは80モル%以上であり、より好ましくは85モル%以上である。75モル%以上とすることで、得られるポリエステルの結晶性およびガラス転移温度が高くなり、塗膜の耐レトルト性が良好となる。
- [0015] 本発明に用いるテレフタル酸以外の多価カルボン酸成分は特に限定されないが、例えば以下に示す多価カルボン酸又はそれらのエステル、及びそれらの無水物を使用できる。
- [0016] 本発明に用いるテレフタル酸以外の多価カルボン酸成分は、環構造を有し該環がナフタレン環の場合は2, 6位にカルボン酸基を有し、該環がシクロヘキシル環の場合は1, 4位にカルボン酸基を有するジカルボン酸(a) (以下、(a)成分とする。)を用いることができる。(a)成分のカルボン酸基は環構造に直接結合していることが好ましい。(a)成分としては、例えば、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。また、これらを1種または2種以上使用することができる。
- [0017] 本発明に用いる多価カルボン酸成分は、(a)成分を含有することが好ましい。(a)成分を含有することにより、ポリエステル樹脂の結晶性を大きく損なわずに、溶剤溶解性を向上させることができる。また、より好ましくは(a)成分の中でも立体障害が小さく結晶性を特に維持しやすいことから、環構造がナフタレン環であり2, 6位にカルボン酸基を有するジカルボン酸である。
- [0018] 多価カルボン酸成分の合計量を100モル%とした場合、(a)成分の共重合比率(モル%)は5~20モル%であることが好ましく、より好ましくは8~18%、さらに好ましくは10~15モル%である。5モル%以上とすることで、得られるポリエステルの溶剤溶解性が良好となるため、安定した結晶性ポリエステル樹脂水分散体を得ることができる。また、20モル%

以下とすることで、適度なガラス転移温度となり、塗膜の耐レトルト性と加工性を両立させることができる。

[0019] 本発明に用いるテレフタル酸以外の多価カルボン酸成分として、環構造を有し、(a)成分を除くジカルボン酸(b)（以下、(b)成分とする。）が挙げられる。(b)成分の環構造はベンゼン環、フラン環、ナフタレン環、シクロヘキシル環であることが好ましい。(b)成分のカルボン酸基は環構造に直接結合していることが好ましい。(b)成分としては、例えば、イソフタル酸、1,2-ナフタレンジカルボン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸、1,7-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸ナトリウム、2,5-フランジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、ヘキサヒドロフタル酸等が挙げられる。また、これらを1種または2種以上使用することができる。

[0020] (b)成分は任意成分であり、多価カルボン酸成分の合計量を100モル%とした場合、(b)成分の共重合比率は20モル%以下であることが好ましい。より好ましくは15モル%以下、さらに好ましくは10モル%以下であり、0モル%であっても構わない。20モル%以下とすることで、得られるポリエステルの耐レトルト性が良好となる。

[0021] (b)成分を用いる時は、多価カルボン酸成分の合計量を100モル%とした場合、(a)成分および(b)成分の共重合比率(モル%)の合計は5～20モル%であることが好ましく、より好ましくは8～18モル%、さらに好ましくは10～15モル%である。5モル%以上とすることで、得られるポリエステルの溶剤溶解性が向上する。また、20モル%以下とすることで、得られるポリエステルの耐レトルト性が向上する。

[0022] 本発明に用いるテレフタル酸以外の多価カルボン酸成分は、(a)成分または(b)成分以外の脂肪族多価カルボン酸、脂環族多価カルボン酸、芳香

族多価カルボン酸等も使用することができる。例えば脂肪族多価カルボン酸としては、フマル酸、アジピン酸、セバシン酸、マロン酸、コハク酸等、脂環族多価カルボン酸や芳香族多価カルボン酸としては三官能以上のものが挙げられる。また、これらを1種または2種以上使用することができる。

[0023] 本発明に用いる多価アルコール成分は1, 6-ヘキサンジオールを含有する。1, 6-ヘキサンジオールの直鎖構造及びアルキル鎖長が、溶剤溶解性、耐レトルト性及び加工性を満足させる結晶性の高さに寄与する。

[0024] 多価アルコール成分の合計量を100モル%とした場合、1, 6-ヘキサンジオールの共重合比率は55モル%以上であることが必要であり、より好ましくは60モル%以上であり、さらに好ましくは65モル%以上であり、特に好ましくは70モル%以上である。55モル%以上とすることで、得られるポリエステルの結晶性が高くなり、耐レトルト性が良好となることに加え、加工性や溶剤溶解性が向上する。また、好ましくは90モル%以下であり、さらに好ましくは80モル%以下である。90モル%以下とすることで、得られるポリエステルの溶剤溶解性が向上し、安定した結晶性ポリエステル樹脂水分散体を得ることができる。

[0025] 本発明に用いる1, 6-ヘキサンジオール以外の多価アルコール成分は特に限定されないが、具体的には側鎖を有する多価アルコール(c) (以下、(c)成分とする。)が挙げられる。(c)成分は側鎖を有するジオールであることが好ましい。(c)成分における側鎖とは、2個の水酸基をつなぐ炭化水素基(炭素鎖)を主鎖とし、該主鎖から枝分かれしている原子または原子団をいう。(c)成分における側鎖は、アルキル基であることが好ましい。前記アルキル基の炭素数が1~50であることが好ましく、より好ましくは2~40であり、さらに好ましくは3~35である。側鎖の数は1であってもよく、2以上であってもよい。5以下が好ましく、より好ましくは4以下、さらに好ましくは3以下である。前記アルキル基は直鎖であってもよいし、側鎖を有してもよい。(c)成分としては、例えば、1, 2-プロピレングリコール、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、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 3-ヘキサジオール、2-メチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-n-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジn-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2-n-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジn-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、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、マンニトール、ソルビトール、ダイマージオール、ポリプロピレングリコール、ペンタエリスリトール等が挙げられる。前記(c)成分は1種または2種以上を使用しても構わない。

[0026] (c)成分は任意成分であり、多価アルコール成分の合計量を100モル%とした場合、(c)成分の共重合比率は20モル%以下であることが好ましい。より好ましくは15モル%以下、さらに好ましくは10モル%以下であり、0モル%であっても構わない。20モル%以下とすることで、得られるポリエステル剤の溶剤溶解性と耐レトルト性を両立させることができる。

[0027] 本発明に用いる1, 6-ヘキサジオール以外の多価アルコール成分として、直鎖構造の多価アルコール(d) (以下、(d)成分とする。)が挙げられる。(d)成分としては、例えばエチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール等が挙げられ、これらを1種または2種以上使用することができる。

[0028] (d)成分は任意成分であり、多価アルコール成分の合計量を100モル%とした場合、(d)成分の共重合比率は40モル%以下であることが好ましい。より好ましくは30モル%以下、さらに好ましくは20モル%以下であり、0モル%であっても構わない。20モル%以下とすることで、得られるポリエステル剤の溶剤溶解性と耐レトルト性を両立させることができる。

[0029] 本発明に用いる1, 6-ヘキサジオール以外の多価アルコール成分とし

て、芳香環骨格または脂環骨格を有する多価アルコール（e）（以下、（e）成分とする。）が挙げられる。（e）成分としては、1，4－シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシノール等が挙げられ、これらを1種または2種以上使用することができる。

[0030] （e）成分は任意成分であり、多価アルコール成分の合計量を100モル%とした場合、（e）成分の共重合比率は30モル%以下であることが好ましく、より好ましくは25モル%以下、さらに好ましくは20モル%以下であり、0モル%であっても差し支えない。30モル%以下とすることで、得られるポリエステルの溶剤溶解性と耐レトルト性を両立させることができる。

[0031] 本発明に用いる1，6－ヘキサンジオール以外の多価アルコール成分として、イソソルビドを使用する場合、その共重合比率は5モル%未満であることが好ましく、より好ましくは1モル%未満であり、イソソルビドを含まないことが最も好ましい。5モル%未満とすることで、得られるポリエステルの溶剤溶解性および耐レトルト性を向上させることができる。

[0032] 本発明における結晶性ポリエステル樹脂（A）を構成する多価カルボン酸成分および多価アルコール成分には、バイオマス資源から誘導された原料を用いることができる。バイオマス資源とは、植物の光合成作用で太陽の光エネルギーがデンプンやセルロースなどの形に変換されて蓄えられたもの、植物体を食べて成育する動物の体や、植物体や動物体を加工してできる製品等が含まれる。この中でも、より好ましいバイオマス資源としては、植物資源であるが、例えば、木材、稲わら、籾殻、米ぬか、古米、とうもろこし、サトウキビ、キャッサバ、サゴヤシ、おから、コーンコブ、タピオカカス、バガス、植物油カス、芋、そば、大豆、油脂、古紙、製紙残渣、水産物残渣、家畜排泄物、下水汚泥、食品廃棄物等が挙げられる。さらに好ましくは、とうもろこし、さとうきび、キャッサバ、サゴヤシである。

[0033] バイオマス資源から誘導された多価カルボン酸原料の具体例としては、例

例えば、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、イタコン酸、テレフタル酸および2, 5-フランジカルボン酸等が挙げられる。これらは単独でも2種以上の混合物としても使用してもよい。

[0034] バイオマス資源から誘導された多価アルコール原料の具体例としては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオールおよび1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。これらは単独でも2種以上の混合物としても使用してもよい。

[0035] 本発明における結晶性ポリエステル樹脂（A）は、分岐構造を有していることが好ましい。分岐構造を有するとは、ポリエステルの主鎖中に分岐構造を有することを言い、ポリエステルにおいて分岐構造を導入するには、ポリエステルの重縮合反応において、多価カルボン酸成分および／または多価アルコール成分の一部として3官能以上の成分を共重合する方法が例として挙げられる。3官能以上の多価カルボン酸成分としては、以下に示す多価カルボン酸又はそれらのエステル、及び多価カルボン酸無水物を使用できる。具体的には、例えばトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸などが挙げられる。3官能以上の多価アルコール成分としては、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、マンニトール、ソルビトール、ペンタエリスリトールなどが挙げられ、これらを1種または2種以上使用することができる。結晶性ポリエステル樹脂（A）が分岐構造を有することにより、得られる塗膜の加工性が良好となる。

[0036] 3官能以上の多価カルボン酸成分および／または3官能以上の多価アルコール成分は、結晶性ポリエステル樹脂（A）全体を100モル%としたとき、好ましくは0.3モル%以上であり、より好ましくは0.4モル%以上であり、さらに好ましくは0.5モル%以上である。また、好ましくは2モル%以下であり、より好ましくは1.5モル%以下であり、さらに好ましくは1モル%以下であり、特に好ましくは0.8モル%以下である。多価カルボン酸成分および／または多価アルコール成分がそれぞれ上記を超えると結晶

性ポリエステル樹脂（A）の結晶性が低下し、耐レトルト性が悪化、またはポリエステルの重合時にゲル化することがある。

[0037] 本発明における結晶性ポリエステル樹脂（A）は、任意の方法で酸価を付与することができる。酸価を付与する方法としては重縮合後期に分子内に多価カルボン酸無水物基を有する化合物を付加反応させる方法、プレポリマー（オリゴマー）の段階でこれを高酸価とし、次いでこれを重縮合し、酸価を有するポリエステル樹脂を得る方法などがあるが、操作の容易さ、目標とする酸価を得易いことから前者の付加反応させる方法が好ましい。

[0038] 本発明における結晶性ポリエステル樹脂（A）に酸価を付与するための分子内に多価カルボン酸無水物基を有する化合物のうち、カルボン酸モノ無水物としては、たとえば、無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などが挙げられ、これらの中から1種または2種以上を選び使用できる。その中でも、汎用性、経済性の面から無水トリメリット酸が好ましい。

[0039] 本発明における結晶性ポリエステル樹脂（A）に酸価を付与するための分子内に多価カルボン酸無水物基を有する化合物のうち、カルボン酸ポリ無水物としては、たとえば、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-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノ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、エチレングリコールビストリメリテート二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物などがあり、これらの中から1種または2種以上を選び使用できる。その中でも、汎用性、経済性の面からエチレングリコールビストリメリテート二無水物が好ましい。

[0040] 前記の酸価を付与するための分子内に多価カルボン酸無水物基を有する化合物は、カルボン酸モノ無水物とカルボン酸ポリ無水物をそれぞれ単独で使用することもできるし、併用して使用することもできる。

[0041] 本発明における結晶性ポリエステル樹脂（A）の酸価は、 180 eq/t

on以上であることが必要であり、好ましくは200eq/t on以上、より好ましくは220eq/t on以上、さらに好ましくは250eq/t on以上である。前記下限値以上とすることで十分な水分散安定性を確保することができる。酸価の上限値は特にないが、酸付加反応時の酸成分の未反応物やオリゴマー量を少なくするためには、400eq/t on以下が好ましい。

[0042] 本発明における結晶性ポリエステル樹脂（A）のスルホン酸金属塩の濃度は50eq/t on未満であることが好ましい。より好ましくは20eq/t on以下であり、さらに好ましくは10eq/t on以下であり、特に好ましくは5eq/t onである。50eq/t on未満とすることで、得られるポリエステルの親水性が低下し、耐レトルト性が向上する。

[0043] 次に本発明の結晶性ポリエステル樹脂（A）の製造方法について説明する。エステル化／交換反応では、全モノマー成分および／またはその低重合体を加熱熔融して反応させる。エステル化／交換反応温度は、180～250℃が好ましく、200～250℃がより好ましい。反応時間は1.5～10時間が好ましく、3時間～6時間がより好ましい。なお、反応時間は所望の反応温度になってから、つづく重縮合反応までの時間とする。重縮合反応では、減圧下、220～280℃の温度で、エステル化反応で得られたエステル化物から、多価アルコール成分を留去させ、所望の分子量に達するまで重縮合反応を進める。重縮合の反応温度は、220～280℃が好ましく、240～275℃がより好ましい。減圧度は、130Pa以下であることが好ましい。減圧度が不十分だと、重縮合時間が長くなる傾向があるので好ましくない。大気圧から130Pa以下に達するまでの減圧時間としては、30～180分かけて徐々に減圧することが好ましい。

[0044] エステル化／交換反応および重縮合反応の際には、必要に応じて、テトラブチルチタネートなどの有機チタン酸化合物、二酸化ゲルマニウム、酸化アンチモン、オクチル酸スズなどの有機錫化合物を用いて重合をおこなう。反応活性の面では、有機チタン酸化合物が好ましく、樹脂着色の面からは二酸

化ゲルマニウムが好ましい。

[0045] 本発明における結晶性ポリエステル樹脂（A）のガラス転移温度は耐水性、特に塗膜の耐レトルト性の点から10℃以上が好ましく、15℃以上がより好ましい。また加工性の観点から40℃以下が好ましく、35℃以下がより好ましい。

[0046] 本発明における結晶性ポリエステル樹脂（A）の融点（ T_m ）とは、ポリエステル樹脂に100℃で30時間のエージング処理を行った後、示差走査型熱量計（DSC）を用いて、-50～200℃まで20℃/分で昇温し、該昇温過程において、融解熱が最も大きい吸熱ピークの頂点の温度である。本発明における結晶性ポリエステル樹脂（A）の融点（ T_m ）の範囲は120～160℃であり、好ましくは125～155℃、より好ましくは130～150℃、さらに好ましくは135～145℃である。融点を前記120℃以上とすることで、結晶性が良好となり、優れた耐レトルト性を発現することができる。また、融点を160℃以下とすることで、優れた加工性と溶剤溶解性を発現することができる。

[0047] 本発明における結晶性とは、ポリエステル樹脂を前記条件で測定したときに融点（ T_m ）を示すものを指す。また、結晶性が高いとは即ち、ポリエステル樹脂の融点が高いということである。

[0048] 本発明の結晶性ポリエステル樹脂（A）の還元粘度は、0.2～0.8 dl/gが好ましく、0.4～0.8 dl/gがより好ましく、0.6～0.8 dl/gがさらに好ましい。還元粘度が0.2 dl/g以下では、塗膜の強靱性が低下して、加工性が不足するおそれがある。一方、還元粘度が0.8 dl/g以上になると、溶剤溶解性が低下するおそれがある。

[0049] <結晶性ポリエステル樹脂水分散体>

本発明の結晶性ポリエステル樹脂水分散体は、結晶性ポリエステル樹脂（A）を結晶性ポリエステル樹脂（A）が溶解する水溶性有機溶剤に溶解し、必要に応じて塩基性化合物、水を逐次加え分散する方法（a）、結晶性ポリエステル樹脂（A）と水、結晶性ポリエステル樹脂（A）を溶解する水溶性

有機溶剤、必要に応じて塩基性化合物を加え、加熱し分散する方法（b）等により作成することができる。また、有機溶剤を減量したい場合、あるいは完全に除去して水分散体化したい場合は100℃以下の沸点を有する有機溶剤を用いて分散した後、加熱、もしくは減圧下で溶剤を抜き取ることも可能である。結晶性ポリエステル樹脂の場合は、造膜性の点から前者の方法（a）で行うことが好ましい。

[0050] この場合、結晶性ポリエステル樹脂（A）の溶解の際の温度は40～160℃が好ましく、50～140℃がより好ましく、60～130℃がさらに好ましく、70～100℃が最も好ましい。40℃未満では、結晶性ポリエステル樹脂（A）の溶解が不十分になることがあるため、分子鎖同士の絡み合いを解くことが十分にできず、また160℃を超えると、結晶性ポリエステル樹脂（A）の劣化を招く恐れが高まるためである。40～160℃の温度範囲で加熱することにより結晶性ポリエステル樹脂（A）が溶解しうる有機溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、1,2-ヘキサジオール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピ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プロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどが挙げられる。このうち、メチルエチルケトンやブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、2-プロパノールなどが好ましい。

[0051] 結晶性ポリエステル樹脂（A）を100℃以上で溶解した場合は、結晶性ポリエステル樹脂溶液の温度を100℃以下に冷却してから該樹脂溶液を攪拌しながら水及び必要に応じて塩基性化合物を逐次添加して相転換を行うことにより水分散体を得る必要がある。

[0052] 本発明の結晶性ポリエステル樹脂（A）を水分散体化する際に使用する塩

基性化合物としては、塗膜形成時の乾燥や焼付工程で揮散する化合物が好ましく、アンモニアおよび／または沸点が250℃以下の有機アミン化合物等を使用する。好ましくは、例えばトリエチルアミン、N，N－ジエチルエタノールアミン、N，N－ジメチルエタノールアミン、アミノエタノールアミン、N－メチル－N，N－ジエタノールアミン、イソプロピルアミン、イミノビスプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、3－エトキシプロピルアミン、3－ジエチルアミノプロピルアミン、sec－ブチルアミン、プロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、3－メトキシプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、N－メチルモルホリン、N－エチルモルホリン等を挙げることができる。これら塩基性化合物は結晶性ポリエステル樹脂（A）のカルボキシル基に対して、少なくとも部分中和し得る量を必要とし、具体的にはカルボキシル基当量に対して0.5～1.5当量を添加することが望ましい。

[0053] 本発明にかかる結晶性ポリエステル樹脂水分散体の平均粒子径は塗膜外観、保存安定性に大きく影響するので非常に重要であり、30～300nmが好ましい。さらに好ましくは50～250nmであり、特に好ましくは70～200nmである。平均粒子径が300nmを超えると、分散安定性が大きく低下するだけでなく、造膜性も低下するため、得られる皮膜の外観が悪化する。また逆に30nm未満では、造膜性が著しく向上する傾向にはあるが、そのため、分散粒子間での融合や凝集が起こりやすく、結果として増粘や分散不良を起こす可能性が高くなるため好ましくない。

[0054] 本発明の結晶性ポリエステル樹脂水分散体は、10～45質量%の樹脂固形分濃度で作製することが好ましい。より好ましくは15～40質量%であり、さらに好ましくは20～35質量%の範囲である。樹脂固形分濃度が45質量%を超えると、水分散体の粘度が高くなり、また樹脂粒子間の凝集が起こりやすくなるために、分散安定性が大幅に低下する。また10質量%未満では製造面、用途面の双方から、実用的であるとは言い難い。

- [0055] 本発明の塗料組成物は少なくとも、上述の結晶性ポリエステル樹脂水分散体を含有する。また前記水分散体中の結晶性ポリエステル（A）を主剤として含有する。塗料組成物においては、塗料組成物中の塗膜を形成する固形成分（水や有機溶剤などの揮発する物質を除いた不揮発成分）の中で、最も含有量（質量割合）が多い成分を、主剤として定義する。
- [0056] 本発明の塗料組成物は、硬化剤を配合せずとも結晶性ポリエステル樹脂水分散体単独で塗膜を形成することが可能である。そのため、本発明の塗料組成物には実質的に硬化剤を含有しないことが好ましく、即ち水分散体中の結晶性ポリエステル樹脂（A）の100質量部（固形分換算）に対し、硬化剤含有量が1質量部未満（固形分換算）であることが好ましい。
- [0057] 本発明の塗料組成物において、硬化剤の含有量は、結晶性ポリエステル樹脂（A）（固形分）質量100質量部に対して、1質量部未満であることが好ましい。0.5質量部未満がより好ましく、0.1質量部未満が更に好ましく、硬化剤を含まないことが最も好ましい。上記範囲よりも硬化剤の含有量が多い場合には、経済性に劣るだけでなく、硬化剤同士の自己縮合反応による加工性低下、ブロック剤の揮発やホルムアルデヒドなどの有害なアウトガスの発生、また長期保存の安定性に劣るおそれがある。
- [0058] ここで硬化剤とは、ポリエステル樹脂と反応し架橋構造を形成する既知の硬化剤を指し、架橋構造の形態は、例えば、ポリエステル樹脂中の不飽和二重結合をラジカル付加反応、カチオン付加反応、またはアニオン付加反応等によって反応させ、分子間炭素-炭素結合を生成させる反応や、ポリエステル樹脂中の多価カルボン酸基、多価アルコール基との縮合反応、重付加反応、またはエステル交換反応等による分子間結合の形成等が挙げられる。硬化剤としては、例えば、フェノール樹脂、アミノ樹脂、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、または β -ヒドロキシルアミド化合物、不飽和結合含有樹脂などを挙げることができる。
- [0059] 本発明の塗料組成物は、食品や飲料用缶の塗料に最適である。食品や飲料用缶の塗料にするためには、目的に応じて各種の添加剤を配合する場合があ

る。有機溶剤への溶解性向上のための可塑剤、塗布性や塗膜の平滑性、外観を向上させるためのレベリング剤や界面活性剤、塗膜のキズ防止のための潤滑剤、更に着色顔料や場合によっては本発明の結晶性ポリエステル樹脂以外のポリエステル樹脂、ポリエステル樹脂以外の樹脂、例えばアクリル樹脂エマルジョンやポリウレタン樹脂エマルジョンなどを食品衛生性やフレーバー性など本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

[0060] 本発明の塗料組成物には、塗膜の可撓性、密着性付与などの改質を目的としたその他の樹脂を配合することができる。その他の樹脂の例としては、非晶性ポリエステル、結晶性ポリエステル、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塗膜の可撓性および／または密着性を付与できる場合がある。

[0061] 本発明の塗料組成物は、アルミニウムやステンレススチール、ブリキなどの缶用の金属基材にグラビアロールコーターやコンマコーター、スプレー法などによって塗装することができる。膜厚は特に制限はないが通常乾燥膜厚で3～18 μm 、更には5～15 μm の範囲であることが好ましい。塗膜の焼付条件は通常、約180～260℃の範囲で約20秒～1時間の程度であり、さらには約200～240℃の範囲で、約30秒～10分の程度が好ましい。

[0062] 本発明の結晶性ポリエステル樹脂水分散体からなる塗膜は上記範囲で焼き付けを行った後、エージング処理を行うことが好ましい。エージング処理を行うことで塗膜中の結晶化がさらに進み、耐レトルト性が良好となる。

[0063] 本発明の塗膜とは、基材に結晶性ポリエステル樹脂水分散体をコーティングしたもの（基材／結晶性ポリエステル樹脂水分散体の2層）である。また、その他の樹脂からなる層を結晶性ポリエステル樹脂水分散体層の上下いずれかに重ね合わせた構成をとってもよい。その場合、その他の樹脂からなる層はコーティング層であることを指す。本発明の結晶性ポリエステル樹脂水分散体を、常法に従い、各種基材上に積層すること、およびさらに他の樹脂

層を積層することにより、本発明の塗膜を得ることができる。

[0064] 本発明の金属缶とは、前記塗膜を有する。金属缶は、例えば、飲料缶、缶詰用缶、その蓋、キャップ等に用いることができる金属素材からなる金属板に対し、その片面あるいは両面に、また必要であれば端面にも塗装することにより得ることができる。前記金属素材としては、例えばブリキ、ティンフリースチール、アルミニウム等を挙げることができる。これらの金属素材からなる金属板にはあらかじめリン酸処理、クロム酸クロメート処理、リン酸クロメート処理、その他の防錆処理剤による防食処理、塗膜の密着性向上を目的とした表面処理を施したものを使用しても良い。

実施例

[0065] 以下に実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。種々の特性の評価は下記の方法に従った。単に部とあるのは質量部を示し、%とあるのは質量%を示す。

[0066] <結晶性ポリエステル樹脂（A）>

（1）樹脂組成の測定

結晶性ポリエステル樹脂の試料を、重クロロホルムに溶解し、VARIAN社製 核磁気共鳴（NMR）装置400-MRを用いて、 ^1H -NMR分析を行った。その積分値比より、モル比を求めた。

[0067] （2）還元粘度（単位： dl/g ）の測定

結晶性ポリエステル樹脂の試料0.1gをフェノール／テトラクロロエタン（質量比6／4）の混合溶媒25ccに溶解し、30℃でウペローデ粘度管を用いて測定した。

[0068] （3）融点（ T_m ）およびガラス転移温度（ T_g ）の測定

セイコーインスツルメンツ（株）製の示差走査型熱量計（DSC）DSC-220を用いて測定した。エージング処理条件100℃×30時間として結晶性ポリエステル樹脂のエージング処理を行い、処理後の結晶性ポリエステル樹脂の試料5mgをアルミニウム製の抑え蓋型容器に入れて密封し、窒素ガスを30ml/minで流し、窒素雰囲気下とした後、液体窒素を用い

て -50°C まで冷却し、次いで 200°C まで $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて昇温させた。この過程にて得られる融解熱の最大ピークの頂点の温度を融点（ T_m 、単位： $^{\circ}\text{C}$ ）として求めた。また、前記測定装置を用いて、同条件で 200°C まで昇温した後、 -50°C まで急冷し、再度 200°C まで $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて昇温させた。この過程にて得られる吸熱曲線において、吸熱ピークが出る前のベースラインと、吸熱ピークに向かう接線との交点の温度をガラス転移温度（ T_g 、単位： $^{\circ}\text{C}$ ）とした。

[0069] （４）酸価の測定

結晶性ポリエステル樹脂の試料 0.2 g を 40 ml のクロロホルムに溶解し、 0.01 N の水酸化カリウムエタノール溶液で滴定し、ポリエステル樹脂 10^6 g あたりの当量（ eq/ton ）を求めた。指示薬にはフェノールフタレインを用いた。

[0070] （５）溶剤溶解性の評価

結晶性ポリエステル樹脂 2 g をシクロヘキサノン 8 g に溶解させ、 100°C で 3 時間加温（静置）した時の結晶性ポリエステル樹脂の溶解状態を目視で以下のように判定した。

（判定）

◎：ほぼ全て溶解（ 80% 以上溶解）

○：わずかに溶け残りあり（ 70% 以上溶解）

△：少量の溶け残りあり（ 60% 以上溶解）

×：溶け残りあり（ 50% 未満）

[0071] （６）平均粒子径

ポリエステル樹脂水分散体の平均粒子径を測定した。測定には、レーザー回折・散乱法粒度分布測定装置（ベックマン社製コールターカウンターLS 13 320）を用いた。そして、本装置により粒子分布を体積基準で作製し、平均径の値を平均粒子径とした。

[0072] （７）保存安定性の評価

ポリエステル樹脂水分散体を 25°C で 24 時間静置した後の分散状態を目

視で以下のように判定した。

(判定)

◎：外観変化なし

○：沈降物あり

×：固化している

[0073] <試験片の作製>

ブリキ板（J I S G 3303（2008）S P T E、70mm×150mm×0.3mm）の片面にバーコーターで、結晶性ポリエステル樹脂水分散体を乾燥後の膜厚が $10 \pm 2 \mu\text{m}$ になるように塗装し、焼付条件 $200^{\circ}\text{C} \times 30$ 秒間として焼き付け、次に $80^{\circ}\text{C} \times 1 \text{ h r}$ のエージング処理を行った。これを試験片とした（以下、試験片という）。

[0074] （８）塗膜外観の評価

得られた試験片の塗膜外観を目視で以下のように判定した。

(判定)

◎：ひび割れおよび凝集物の発生なし。

○：ひび割れまたは凝集物が出ている。

△：塗膜が一部剥がれている。

×：塗膜が全体的に剥がれている。

[0075] （９）加工性の評価

得られた試験片を、塗膜が外側となる方向に 180° 折り曲げ加工を施し、折り曲げ部に発生する塗膜の割れについて、通電値を測定することにより評価した。なお、折り曲げ加工は、間に何も挟み込まず（いわゆるOT）に折り曲げた。アルミ板製の電極（幅20mm、奥行き50mm、厚さ0.5mm）の上に1%NaCl水溶液に浸したスポンジ（幅20mm、奥行き50mm、厚さ10mm）を載せたものを用意し、スポンジの20mmの辺と平行になるように試験片の折り曲げ部の中央部付近をスポンジに接触させた。アルミ板電極と試験板の裏面の非塗装部との間に5.0Vの直流電圧をかけ、通電値を測定した。通電値が小さい方が折り曲げ特性が良好であること

を意味する。

(判定)

◎：0.5 mA未満

○：0.5 mA以上1.0 mA未満

△：1.0 mA以上2.0 mA未満

×：2.0 mA以上

[0076] (10) 耐レトルト性の評価

試験片を立ててステンレスカップに入れ、これにイオン交換水を試験片の半分の高さになるまで注ぎ、これをレトルト試験機（トミー工業（株）製 ES-315）の圧力釜の中に設置し、125℃×30分のレトルト処理を行なった。処理後の評価は一般的に塗膜に対してより厳しい条件にさらされることになると思われる蒸気接触部分で行い、硬化膜の白化、ブリスターの状態を目視で以下のように判定した。

(判定)

◎：良好（白化、ブリスターともになし）

○：わずかに白化はあるがブリスターはない

△：若干の白化および／または若干のブリスターがある

×：著しい白化および／または著しいブリスターがある

[0077] 結晶性ポリエステル樹脂（a）の合成

テレフタル酸650質量部、1,6-ヘキサンジオール870質量部、1,4-シクロヘキサンジメタノール50質量部、触媒としてテトラ-n-ブチルチタネート（以下、TBTと略記する場合がある）0.4質量部（全酸成分に対して0.03モル%）を3L四つ口フラスコに仕込み、3時間かけて240℃まで徐々に昇温しながら、エステル化反応を行った。エステル化反応終了後、系内を徐々に減圧していき、1時間かけて10mmHgまで減圧重合を行うとともに温度を250℃まで昇温し、さらに1mmHg以下の真空下で90分間後期重合を行なった。重縮合反応終了後、窒素雰囲気下で210℃に冷却し、次いで無水トリメリット酸を所定量投入し、窒素雰囲気

下、220℃、30分攪拌を継続することで実施した。反応終了後、これを取り出し結晶性ポリエステル樹脂（a）を得た。得られた結晶性ポリエステル樹脂（a）の還元粘度は0.60dl/g、ガラス転移温度（T_g）は15℃、結晶融点（T_m）は155℃、酸価は220eq/tonであった。

[0078] 結晶性ポリエステル樹脂（b）～（x）の合成

結晶性ポリエステル樹脂（a）の合成と同様に、結晶性ポリエステル樹脂（b）～（f）、（n）～（u）、（x）は直接エステル化法にて、結晶性ポリエステル樹脂（g）～（m）、（v）～（w）はエステル交換法にて、但し仕込み組成を変更して、表1に示されるような樹脂組成で、それぞれ製造した。

[0079] 各結晶性ポリエステル樹脂の組成と特性を表1に示す。

[表1]

結晶性ポリエステル樹脂の種類		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n	o	p	q	r	s	t	u	v	w	x
樹脂組成	多価カルボン酸成分 (モル%)	必須成分	100	100	100	100	50	50	89	89	90	90	90	80	80	100	100	100	100	100	100	100	90	70	70
		(a)成分						10	10	10	10	9	8	20	20								10	30	30
		1, 4-シクロヘキサジカルボン酸																	100						
		(b)成分											1	2											
		イソフタル酸																							
	多価アルコール成分 (モル%)	必須成分	3	3	3	3	3	3	1	1	2.5	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	3
		(c)成分																							
		分岐成分																							
		後付加																							
		無水トリメリット酸																							
樹脂特性	多価アルコール成分 (モル%)	必須成分	90	70	50	50	60	100	70	70	70	70	70	90	90	100			90	60	50	50	70	90	90
		(o)成分			10															20					
		エチレングリコール				10												90				50	20		
		(d)成分															90								
		1, 4-ブタンジオール															90								
	樹脂特性	必須成分	10	30	30	30	30		30	30	30	30	30	10	10		10	10	10	20		30	30	10	10
		(e)成分																							
		還元粘度 (dl/g)	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.90	0.90	0.50	0.50	0.50	0.50
		粘度 (eq/ton)	220	220	220	220	220	220	220	220	190	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	170	220	220
		スルホン酸金属塩濃度 (eq/ton)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	37	74	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
		Tg (°C)	15	30	40	30	25	20	35	35	35	35	35	45	5	10	5	40	15	40	30	30	35	55	-3
		Tm (°C)	155	145	125	135	135	145	135	135	135	135	135	145	145	165	75	215	120	115	155	145	135	140	140

[0080] 実施例 1 ～ 1 4、比較例 1 ～ 1 0

得られた結晶性ポリエステル樹脂（a）～（n）、（o）～（x）を使用して溶剤溶解性の評価を実施した。それぞれの評価結果を表 2、表 3 に示す。

[0081] [表2]

項目		実施例													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
結晶性ポリエステル樹脂	種類	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n
	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
溶剤溶解性の評価		○	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0082] [表3]

項目		比較例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
結晶性ポリエステル樹脂	種類	o	p	q	r	s	t	u	v	w	x
	質量部	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
溶剤溶解性の評価		×	◎	×	◎	○	×	△	◎	◎	◎

[0083] 結晶性ポリエステル樹脂水分散体（B－1）の製造

以下の手順に従い、結晶性ポリエステル樹脂（a）の水分散化を行った。攪拌機、コンデンサー、温度計を具備した反応容器に結晶性ポリエステル樹脂（a）20質量部、シクロヘキサノン10質量部を仕込み、130℃にて2時間かけて樹脂を溶解した。溶解後に100℃まで降温し、2－プロパノール5質量部、ジメチルアミノエタノール0.5質量部を投入し30分攪拌を行った。次いで温水65部を投入し、1時間攪拌を行った。攪拌速度は200rpmとした。その後内温を室温まで降温し、結晶性ポリエステル樹脂水分散体（B－1）を得た。

[0084] 結晶性ポリエステル樹脂水分散体（B－2）～（B－14）、（B－15）～（B－24）の製造

結晶性ポリエステル樹脂水分散体（B－1）の製造と同様にして、結晶性ポリエステル樹脂（b）～（n）、（o）～（x）をそれぞれ使用して、結晶性ポリエステル樹脂水分散体（B－2）～（B－14）、（B－15）～（B－24）を得た。

[0085] 実施例 1 5 ～ 2 8、比較例 1 1 ～ 2 0

得られた結晶性ポリエステル樹脂水分散体（B－1）～（B－14）、（B－15）～（B－24）を使用して各種特性評価を実施した。それぞれの評価結果を表4、表5に示す。

[0086] [表4]

項目		実施例													
		15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
結晶性ポリエステル水分散体	結晶性ポリエステル水分散体の種類	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10	B-11	B-12	B-13	B-14
	結晶性ポリエステル樹脂の種類	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l	m	n
	質量部	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	シクロヘキサノン（質量部）	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	2-プロパノール（質量部）	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
物性	水（質量部）	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	平均粒子径（nm）	250	220	240	240	240	240	200	200	200	240	200	200	200	200
評価	保存安定性	○	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
	塗膜外観	○	◎	○	○	○	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
	加工性	◎	◎	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎
	耐レトルト性	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	△

[0087] [表5]

項目		比較例									
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
結晶性ポリエステル水分散体	結晶性ポリエステル水分散体の種類	B-15	B-16	B-17	B-18	B-19	B-20	B-21	B-22	B-23	B-24
	結晶性ポリエステル樹脂の種類	a	p	q	r	s	t	u	v	w	x
	質量部	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	シクロヘキサノン（質量部）	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	2-プロパノール（質量部）	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
物性	水（質量部）	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
	平均粒子径（nm）	分散不良	200	分散不良	200	240	分散不良	分散不良	分散不良	200	200
評価	保存安定性	-	◎	-	◎	○	-	-	-	◎	◎
	塗膜外観	-	◎	-	◎	○	-	-	-	◎	◎
	加工性	-	◎	-	×	○	-	-	-	×	◎
	耐レトルト性	-	×	-	△	×	-	-	-	◎	×

[0088] 上記の表の特性評価から明らかなように、実施例1～14の結晶性ポリエステル樹脂の溶剤溶解性は、優れているか、又は良好であった。また、実施例1～14の結晶性ポリエステル樹脂をそれぞれ使用した実施例15～28の結晶性ポリエステル樹脂水分散体は、その保存安定性、塗膜にしたときの塗膜外観、加工性、耐レトルト性が優れているか、又は良好であった。

[0089] 一方、比較例1の結晶性ポリエステル樹脂は、融点が高いため、溶剤溶解性に劣り、比較例11ではそれを使用して水分散体とすることができなかった。比較例2では1，6-ヘキサンジオールに代わって1，7-ヘプタンジオールを用いることで結晶性ポリエステル樹脂の融点が低くなり、比較例12ではそれを使用して水分散体を作成したが、塗膜にしたときの耐レトルト性が著しく劣った。比較例3では1，6-ヘキサンジオールに代わって1，

4-ブタンジオールを用いたため結晶性ポリエステル樹脂の融点が高くなり、溶剤溶解性に劣り、比較例13ではそれを使用して水分散体とすることができなかった。比較例4ではテレフタル酸の代わりにイソフタル酸を用いたため、恐らく結晶性ポリエステル樹脂の主鎖が必要以上に屈曲し、比較例14ではそれを使用した水分散体の塗膜の加工性が著しく劣った。比較例5では結晶性ポリエステル樹脂の融点が低いため、比較例15ではそれを使用した水分散体の塗膜の耐レトルト性が著しく劣った。比較例6、7では多価アルコール成分中の1,6-ヘキサンジオールの共重合比率が少なく、溶剤溶解性に劣り、比較例16、17ではそれらを使用して水分散体とすることができなかった。比較例8では結晶性ポリエステル樹脂の酸価が低いため、比較例18ではそれらを使用して水分散体とすることができなかった。比較例9では結晶性ポリエステル樹脂のテレフタル酸の含有量が少なく、ガラス転移温度が高くなったため、比較例19ではそれを使用した水分散体の塗膜の加工性が著しく劣った。比較例10では結晶性ポリエステル樹脂のテレフタル酸の含有量が少なく、ガラス転移温度が低くなったため、比較例20ではそれを使用した水分散体の塗膜の耐レトルト性が著しく劣った。

産業上の利用可能性

[0090] 本発明の結晶性ポリエステル樹脂は、溶剤溶解性に優れ、これを使用した水分散体は、塗膜にすると塗膜外観、加工性、耐レトルト性に優れており、食品および飲料用金属缶等に塗装される塗料の主剤として好適である。

請求の範囲

- [請求項1] 下記の結晶性ポリエステル樹脂（A）を含むことを特徴とする結晶性ポリエステル樹脂水分散体。
- 結晶性ポリエステル樹脂（A）：多価カルボン酸成分と多価アルコール成分を共重合成分とし、多価カルボン酸成分として、テレフタル酸を75モル％以上含有し、多価アルコール成分として、1,6-ヘキサンジオールを55モル％以上含有し、酸価が180eq／ton以上、かつ融点が120～160℃である結晶性ポリエステル樹脂。
- [請求項2] 前記結晶性ポリエステル樹脂（A）のスルホン酸金属塩の濃度が50eq／ton未満である請求項1に記載の結晶性ポリエステル樹脂水分散体。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の結晶性ポリエステル樹脂水分散体を含有し、前記水分散体中の結晶性ポリエステル樹脂（A）（固形分）の100質量部に対し、硬化剤含有量が1質量部未満である塗料組成物。
- [請求項4] 請求項3に記載の塗料組成物から得られる塗膜。
- [請求項5] 請求項4に記載の塗膜を有する金属缶。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/018482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08G 63/183**(2006.01)i; **C09D 5/02**(2006.01)i; **C09D 167/02**(2006.01)i

FI: C08G63/183; C09D167/02; C09D5/02

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)

C08G63/183; C09D5/02; C09D167/02

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	JP 2007-277497 A (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 25 October 2007 (2007-10-25) entire text	1-5
A	WO 2022/071219 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 07 April 2022 (2022-04-07) entire text	1-5
A	JP 62-068816 A (CIBA GEIGY AG) 28 March 1987 (1987-03-28) entire text	1-5
A	JP 2013-247177 A (GOO CHEMICAL CO., LTD.) 09 December 2013 (2013-12-09) entire text	1-5
A	JP 07-505419 A (BASF AG) 15 June 1995 (1995-06-15) entire text	1-5
A	JP 53-105593 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 13 September 1978 (1978-09-13) entire text	1-5



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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

05 July 2024

Date of mailing of the international search report

23 July 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/018482

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 04-335059 A (TEIJIN LIMITED) 24 November 1992 (1992-11-24) entire text	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/018482

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2007-277497	A	25 October 2007	(Family: none)	
WO	2022/071219	A1	07 April 2022	(Family: none)	
JP	62-068816	A	28 March 1987	US 4713428 A	
				entire text	
				EP 215740 A2	
JP	2013-247177	A	09 December 2013	(Family: none)	
JP	07-505419	A	15 June 1995	US 5494964 A	
				EP 633906 A1	
				KR 10-1995-0700955 A	
JP	53-105593	A	13 September 1978	(Family: none)	
JP	04-335059	A	24 November 1992	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C08G 63/183(2006.01)i; C09D 5/02(2006.01)i; C09D 167/02(2006.01)i
FI: C08G63/183; C09D167/02; C09D5/02

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（IPC））
C08G63/183; C09D5/02; C09D167/02

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 1922 - 1996年
日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年
日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年
日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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	JP 2007-277497 A（東洋紡績株式会社）25.10.2007（2007 - 10 - 25） 全文	1-5
A	WO 2022/071219 A1（東洋紡株式会社）07.04.2022（2022 - 04 - 07） 全文	1-5
A	JP 62-068816 A（チバー・ガイギー アクチエンゲゼルシャフト）28.03.1987（1987 - 03 - 28） 全文	1-5
A	JP 2013-247177 A（互応化学工業株式会社）09.12.2013（2013 - 12 - 09） 全文	1-5
A	JP 07-505419 A（ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト）15.06.1995（1995 - 06 - 15） 全文	1-5
A	JP 53-105593 A（日本合成化学工業株式会社）13.09.1978（1978 - 09 - 13） 全文	1-5

☒ 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
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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
05.07.2024

国際調査報告の発送日
23.07.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

▲高▼村 憲司 4J 8376

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

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	JP 04-335059 A (帝人株式会社) 24, 11, 1992 (1992 - 11 - 24) 全文	1-5

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/018482

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2007-277497	A	25.10.2007	(ファミリーなし)			
WO	2022/071219	A1	07.04.2022	(ファミリーなし)			
JP	62-068816	A	28.03.1987	US	4713428	A	
				全文			
				EP	215740	A2	
JP	2013-247177	A	09.12.2013	(ファミリーなし)			
JP	07-505419	A	15.06.1995	US	5494964	A	
				EP	633906	A1	
				KR	10-1995-0700955	A	
JP	53-105593	A	13.09.1978	(ファミリーなし)			
JP	04-335059	A	24.11.1992	(ファミリーなし)			