

(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8月2日(02.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/157682 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 63/181 (2006.01) C09D 167/02 (2006.01)
B65D 23/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/045868
- (22) 国際出願日: 2023年12月21日(21.12.2023)
- (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 2023-010494 2023年1月26日(26.01.2023) 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). 杉本 幹太(SUGIMOTO, Kanta); 〒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). 濱野 栄美(HAMANO, Masami); 〒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). 三上 忠彦(MIKAMI, Tadahiko); 〒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, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

(54) 発明の名称: 結晶性ポリエステル樹脂、塗料組成物、塗膜及び金属缶

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a crystalline polyester resin capable of forming a coating film from which hazardous substances such as bisphenol A and formaldehyde have been eliminated due to not containing a curing agent, and having excellent solvent solubility, processability and retort resistance characteristics; and a coating composition, a coating film and a metal can containing the crystalline polyester resin. The crystalline polyester resin comprises a polycarboxylic acid component and a polyhydric alcohol component as copolymer components, contains 4-48 mol% of orthophthalic acid as the polycarboxylic acid component, contains 48 mol% or more of 1,4-butanediol as the polyhydric alcohol component, has less than 40 mol% of ethylene glycol, and has a melting point of 120-160°C.

(57) 要約: 本発明の目的は、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、なおかつ溶剤溶解性、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、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。多価カルボン酸成分と多価アルコール成分を共重合成成分とし、多価カルボン酸成分として、オルトフタル酸を4~48モル%含有し、多価アルコール成分として、1,4-ブタンジオールを48モル%以上含有し、エチレングリコールが40モル%未満であり、かつ融点が120~160°Cである結晶性ポリエステル樹脂。

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、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と、それを含む塗料組成物、ならびに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。

[0004] このような各種人体への悪影響の懸念から、これらの原料を用いない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。

[0005] このような観点から、例えば特許文献1では、結晶性ポリエステルを用いることにより、硬化剤を必要としない缶被覆用樹脂組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2001-234115号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1に記載の缶被覆用樹脂組成物からなる塗膜は、結晶性ポリエステル樹脂と共に非結晶性ポリエステル樹脂を多く含んでいる。これは、結晶性ポリエステルの溶剤溶解性の低さを補うためであるが、一方で耐レトルト性は低下してしまうことが分かった。

[0008] 本発明の目的は、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、なおかつ溶剤溶解性、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、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

[0009] 本発明者らは、結晶性ポリエステル樹脂単独により、得られる塗膜が耐レ

トルト性と同時に加工性を満たし、なおかつ塗料化の際の樹脂の溶剤溶解性も満たすためには、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必要があるとの考えのもと、ポリエステル樹脂の特定の組成及び融点を見出した。すなわち、本発明は以下の構成から成る。

(1) 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、オルトフタル酸を4～48モル%含有し、多価アルコール成分として、1,4-ブタンジオールを48モル%以上含有し、エチレングリコールが40モル%未満であり、かつ融点が120～160℃である結晶性ポリエステル樹脂。

(2) 全多価カルボン酸成分と全多価アルコール成分をそれぞれ100モル%として、各成分の共重合比率(モル%)の値を下記式にあてはめたとき、式の値が95モル%以上140モル%未満となる請求項1に記載の結晶性ポリエステル樹脂。

式：(1,4-ブタンジオール + (a) 成分) - (オルトフタル酸 + (b) 成分 + (c) 成分)

(但し、(a) 成分：環構造を有し該環がベンゼン環の場合はパラ位であるか、該環がナフタレン環の場合は2,6位であるか、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

(b) 成分：環構造を有し、(a) 成分を除くジカルボン酸

(c) 成分：側鎖を有する脂肪族多価アルコール

(a) 成分、(b) 成分、(c) 成分はそれぞれ任意の成分である

)

(3) (1) 又は(2)に記載の結晶性ポリエステル樹脂を含有し、前記結晶性ポリエステル樹脂(固形分)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) (1) 又は(2)に記載の結晶性ポリエステル樹脂を含有する塗膜。

(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は、所定の組成で構成されているため、硬化剤を含有しなくても、溶剤溶解性、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、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>

本発明の結晶性ポリエステル樹脂は、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はオルトフタル酸を含有する。多価カルボン酸成分の一部にオルトフタル酸を含有することにより、得られる結晶ポリエステル樹脂の対称性を適度に崩すことで溶剤溶解性を向上させることができ、なおかつ、オルト位に位置するそれぞれのカルボン酸から同一方向に主鎖が伸びたポリエステルとなるため、適度な配向を促し結晶性を維持しやすい。そのため、塗膜の耐レトルト性は良好となる。

[0015] 多価カルボン酸成分の合計量を100モル%とした場合、オルトフタル酸の共重合比率は4～48モル%であることが必要であり、好ましくは5～45モル%であり、より好ましくは10～44モル%であり、さらに好ましくは20～43モル%、特に好ましくは30～42モル%である。4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48モル%以下とすることで、得られるポリエステルの結晶性が高くなり、塗膜の耐レトルト性が良好となる。

[0016] 本発明に用いるオルト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。

[0017] 本発明に用いるオルト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ベンゼン環の場合はパラ位にカルボン酸基を有し、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。）を用いることが出来る。（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、テレフタル酸、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。

[0018] 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が高くなり、塗膜の耐レトルト性に優れる。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が特に高いことから、環構造がベンゼン環でありパラ位にカルボン酸基を有するジカルボン酸または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り、さらに好ましくは構造上の立体障害がより小さいことから、環構造がベンゼン環でありパラ位にカルボン酸基を有するジカルボン酸である。

[0019] 多価カルボン酸成分として（a）成分を用いる場合、多価カルボン酸成分中のオルトフタル酸の共重合比率は（a）成分の共重合比率よりも低いことが好ましい。

[0020] 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40～95モル%であることが好ましく、より好ましくは45～90モル%、さらに好ましくは50～80モル%である。40モル%以上とすることで、結晶性が高くなり、塗膜の耐レトルト性が向上する。また、95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良好となる。

[0021] 本発明に用いるオルトフタル酸以外の多価カルボン酸成分は、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。

[0022] (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。

[0023] (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、オルトフタル酸および(b)成分の共重合比率(モル%)の合計は15~50モル%であることが好ましく、より好ましくは20~45モル%、さらに好ましくは30~45モル%である。15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、50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。

[0024] 本発明に用いるオルト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。

[0025] 本発明に用いる多価アルコール成分は1, 4-ブタンジオールを含有する。1, 4-ブタ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。

[0026] 多価アルコール成分の合計量を100モル%とした場合、1, 4-ブタンジオールの共重合比率は48モル%以上であることが必要であり、好ましくは50モル%以上であり、より好ましくは60モル%以上であり、さらに好ましくは70モル%以上であり、特に好ましくは80モル%以上であり、さらに特に好ましくは90モル%以上であり、100モル%であっても差し支えない。48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、耐レトルト性や加工性が良好となる。

[0027] 多価アルコール成分の合計量を100モル%とした場合、エチレングリコールの共重合比率は40モル%未満であることが必要であり、好ましくは30モル%未満であり、より好ましくは20モル%未満であり、さらに好ましくは10モル%未満であり、0モル%であっても差し支えない。40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及び加工性が良好となる。

[0028] 本発明に用いる1, 4-ブタ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-ヘキサンジオール、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-ヘキサンジオール、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。

[0029] (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。

[0030] 本発明に用いる1, 4-ブタンジオール、エチレングリコ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1, 3-プロピレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、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。

[0031] (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溶剤溶解性と耐レトルト性を両立させることができる。

[0032] 本発明に用いる1, 4-ブタン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。

[0033] （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20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。

[0034] 本発明に用いる1，4-ブタ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。

[0035] 本発明における結晶性ポリエステル樹脂の共重合比率（モル%）は、全多価カルボン酸成分と全多価アルコール成分をそれぞれ100モル%として、各成分の共重合比率（モル%）の値を下記式にあてはめたとき、式の値が95モル%以上140モル%未満となることが好ましい。

式：（1，4-ブタンジオール（モル%）＋（a）成分（モル%））－（オルトフタル酸（モル%）＋（b）成分（モル%）＋（c）成分（モル%））

上記の範囲の値とすることで、溶剤溶解性、塗膜の加工性及び耐レトルト性が特に良好な結晶性ポリエステル樹脂となる。前記性能がさらに向上することから、より好ましくは98モル%以上であり、さらに好ましくは100モル%以上であり、とりわけ好ましくは110モル%以上である。135モル%以下がより好ましく、さらに好ましくは130モル%以下であり、とりわけ好ましくは120モル%以下である。

- [0036] 本発明における結晶性ポリエステル樹脂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。
- [0037] 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。
- [0038] 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。
- [0039] 本発明における結晶性ポリエステル樹脂は、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。

[0040] 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全体を100モル%としたとき、好ましくは0.1モル%以上であり、より好ましくは0.5モル%以上であり、さらに好ましくは1モル%以上である。また、好ましくは5モル%以下であり、より好ましくは3モル%以下であり、さらに好ましくは2モル%以下であり、特に好ましくは1.5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。

[0041] 本発明における結晶性ポリエステル樹脂は、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。

[0042] 本発明における結晶性ポリエステル樹脂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。

[0043] 本発明における結晶性ポリエステル樹脂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。

[0044] 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。

[0045] 本発明における結晶性ポリエステル樹脂の酸価は、 400 eq/t 以下であることが好ましく、より好ましくは 300 eq/t 以下であり、さらに好ましくは 200 eq/t 以下であり、 0 eq/t であっても特に差し支えない。前記上限値以下とすることで高分子量化することができるため加工性が良好となる。

[0046] 本発明における結晶性ポリエステル樹脂のスルホン酸金属塩の濃度は 50 eq/t 未満であることが好ましい。より好ましくは 20 eq/t g 以下であり、さらに好ましくは 10 eq/t g 以下であり、特に好ましくは 5 eq/t g である。 50 eq/t g 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。

[0047] 次に本発明の結晶性ポリエステル樹脂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、 $180 \sim 250^\circ\text{C}$ が好ましく、 $200 \sim 250^\circ\text{C}$ 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、 $220 \sim 280^\circ\text{C}$ 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、 $220\sim 280^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $240\sim 275^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。減圧度は、 130 Pa 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 130 Pa 以下に達するまでの減圧時間としては、 $30\sim 180$ 分かけて徐々に減圧することが好ましい。

[0048] 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。

[0049] 本発明における結晶性ポリエステル樹脂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°C 以上が好ましく、 15°C 以上がより好ましい。また加工性の観点から 50°C 以下が好ましく、 40°C 以下がより好ましい。

[0050] 本発明における結晶性ポリエステル樹脂の融点（ T_m ）とは、ポリエステル樹脂に 100°C 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、 $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ まで $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 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の融点（ T_m ）の範囲は $120\sim 160^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $125\sim 155^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $130\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $135\sim 145^{\circ}\text{C}$ である。融点を前記 120°C 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°C 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。

[0051] 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。

- [0052] 本発明の結晶性ポリエステル樹脂の還元粘度は、 $0.2 \sim 0.8 \text{ dl/g}$ が好ましく、 $0.4 \sim 0.8 \text{ dl/g}$ がより好ましく、 $0.6 \sim 0.8 \text{ dl/g}$ がさらに好ましい。還元粘度が 0.2 dl/g 以上では、塗膜の強靱性、加工性が良好となる。一方、還元粘度が 0.8 dl/g 以下とすることで、溶剤溶解性が良好となる。
- [0053] 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及び有機溶剤を含有する。また、結晶性ポリエステル樹脂は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。
- [0054] 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、即ち結晶性ポリエステルの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。
- [0055] 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（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。
- [0056] 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。

[0057] 本発明の塗料組成物には、要求特性に合わせて、酸化チタン、シリカなどの公知の無機顔料、リン酸およびそのエステル化物、表面平滑剤、消泡剤、分散剤、潤滑剤、結晶核剤、可塑剤等の公知の添加剤を配合することができる。特に潤滑剤はD I 缶やD R（またはD R D）缶等の成形時に必要とされる塗膜の潤滑性を付与するために重要であり、例えばポリオール化合物と脂肪酸とのエステル化物である脂肪酸エステルワックス、シリコン系ワックス、フッ素系ワックス、ポリエチレンなどのポリオレフィンワックス、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等を好適な潤滑剤の例として挙げることができる。潤滑剤は、1種または2種以上を混合し使用することができる。

[0058] 本発明の塗料組成物に使用する有機溶剤としては、例えばトルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、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、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、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、エチレングリコールモノアセテート、メタノール、エタノール、ブタノール、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、ソルベッソ等が挙げられる。これらから、溶解性、蒸発速度等を考慮して、1種または2種以上を選択し、使用される。

[0059] 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-重合性不飽和カルボン酸共重合体、及びエチレン-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。

[0060] 本発明の結晶性ポリエステル樹脂は、公知の粉砕方法で粉体塗料化することができる。公知の粉砕方法としては、例えば、粉砕法が挙げられる。粉砕法では、本発明のポリエステル樹脂組成物、必要により防錆顔料および添加剤などの混合物を、タンブラーミキサ、ヘンシェルミキサなどの混合機で乾式混合し、混練機によって熔融混練する。混練機としては、例えば、1軸または2軸のエクストルーダ、三本ロール、ラボブラストミルなどの一般的な混練機を使用できる。混練物を冷却固化し、固化物を粗粉砕および微粉砕して粉砕物を得る。粉砕機としては、例えば、超音速ジェット気流を利用して粉砕するジェット式粉砕機、および高速で回転する回転子（ロータ）と固定子（ライナ）との間に形成される空間に固化物を導入して粉砕する衝撃式粉砕機が挙げられる。また、必要により粉砕物に添加剤をさらに加えてもよい。粉砕物を分級して粉体を所望の粒子径および所望の粒径分布に調整して粉体塗料組成物を得ることができる。粉体塗料組成物には有機溶剤は含有しない。分級には、遠心力および風力による分級により過粉砕トナー母粒子を除去できる公知の分級機を使用でき、例えば、旋回式風力分級機（ロータリー式風力分級機）などを使用することができる。

[0061] 本発明の結晶性ポリエステル樹脂は、公知の分散方法で水性媒体中に分散させ、結晶性ポリエステル樹脂水分散体として使用することもできる。公知の方法としては、乳化剤を用いた分散法が挙げられる。

[0062] 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することができる。塗装膜厚は特に限定されるものではないが、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160～260℃の範囲で約1分～2時間の程度であり、さらには約180～240℃の範囲で、約1分～1時間の程度が好ましい。

[0063] 本発明の結晶性ポリエステル樹脂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。

[0064] 本発明の結晶性ポリエステル樹脂は、公知の方法で溶融押出しコートを行うことができる。公知の方法としては、例えば、Ｔダイ法が挙げられる。Ｔダイ法では、本発明の結晶性ポリエステル樹脂、または必要によりその他の樹脂の種類に対応する数の押出機を使用し、ダイを通してポリエステルの押出すとともに、これを金属基体上に押出し、熱接着させることで、押出しコートし、フィルムを形成することができる。溶融押出しコートすることで、ポリエステル樹脂の塗料化工程や乾燥工程を省略することができ、生産性が向上する利点がある。

[0065] 本発明の塗膜とは、基材に結晶性ポリエステル樹脂をコーティングしたものの（基材／結晶性ポリエステル樹脂の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。

[0066] 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

[0067] 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。

[0068] ＜結晶性ポリエステル樹脂＞

(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。

[0069] (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 0.1 g 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 25 cc に溶解し、 30°C でウベローデ粘度管を用いて測定した。

[0070] (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 $100^\circ\text{C} \times 30$ 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 5 mg 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 30 ml/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°C/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°C/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。

[0071] (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。

[0072] (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

℃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）

[0073] ＜結晶性ポリエステル樹脂塗料組成物の作製＞

結晶性ポリエステル樹脂100質量部（固形分）をシクロヘキサノンに溶解し、結晶性ポリエステル樹脂塗料組成物（固形分約10質量%）を得た。

[0074] ＜試験片の作製＞

ブリキ板（JIS G 3303（2008）SPT 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塗料組成物を乾燥後の膜厚が $10 \pm 2 \mu\text{m}$ になるように塗装し、焼付条件200℃×30秒間として焼き付け、これを試験片とした（以下、試験片という）。

[0075] （6）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] (7) 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の合成例（1）

2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル105質量部、1,2-プロピレングリコール130質量部、1,4-ブタンジオール505質量部、1,4-シクロヘキサンジメタノール150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、エステル交換反応を行った。次いで、160℃まで降温し、テレフタル酸535質量部、イソフタル酸70質量部、オルトフタル酸35質量部を投入し、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。目標分子量に達したら、これを取り出し結晶性ポリエステル樹脂（合成例（１））を得た。得られた結晶性ポリエステル樹脂の還元粘度は 0.75 dl/g 、ガラス転移温度（ T_g ）は 40°C 、結晶融点（ T_m ）は 135°C 、酸価は 3 eq/t であった。

[0078] 合成例（２）～（１５）

合成例（１）と同様に合成例（３）、（４）、（５）、（１０）、（１３）、（１４）、（１５）はエステル交換法にて、但し仕込み組成を変更して、樹脂組成が表１に示されるようなポリエステル樹脂を製造した。上記以外の合成例では直接重合法（合成例（１）におけるエステル交換反応の工程を省略）にて、樹脂組成が表１に示されるようなポリエステル樹脂を製造した。

[0079]

[表1]

		合 成 例															
樹脂組成	多価カルボン酸成分 (モル%)	(a)成分	テレフタル酸														
		2, 6-ナフタレンジカルボン酸															
		その他成分	アジピン酸														
		(b)成分	イソフタル酸														
		必須成分	オルトフタル酸														
		分岐成分	無水トリメリット酸														
		後付加	無水トリメリット酸														
		エチレンジグリコールビストリメリテート二無水物															
		必須成分	1, 4-ブタンジオール														
		その他成分	エチレンジグリコール														
多価アルコール成分 (モル%)	(c)成分	1, 2-プロピレンジグリコール															
	(e)成分	1, 4-シクロヘキサジメタノール															
	式 (1, 4-ブタンジオール + (a)成分) - (オルトフタル酸 + (b)成分 + (c)成分)																
	還元粘度 (dl/g)																
		樹脂特性															
		酸価 (eq/ton)															
		T _g (°C)															
		T _m (°C)															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
		75	55	80	65	75	49	59	59	59	75	55	40	80	80	70	
		10		5	10	5					10			5	5	10	
							10										
		10			15						15	45				10	
		5	45	15	10	20	40	40	40	40			60	15	15	10	
							1	1	1	1							
									1								
									1								
									1								
		60	100	50	80	70	100	100	100	80	60	100	100	45	55	90	
						30									45		
		10		20							10			25			
		30		30	20					20	30			30		10	
		120	110	100	130	130	109	119	119	99	120	110	80	90	125	150	
		0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.60	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	
		3	3	3	3	3	3	3	240	3	3	3	3	3	3	3	
		40	10	40	35	40	10	15	15	30	40	10	10	40	45	35	
		135	125	125	155	140	150	145	140	135	125	-	110	115	135	165	

[0080] 得られた結晶性ポリエステル樹脂を使用して結晶性ポリエステル樹脂塗料組成物を作成し、溶剤溶解性、加工性および耐レトルト性の評価を実施した。

[0081] [表2]

項目		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
樹脂	結晶性ポリエステル樹脂(合成例No.)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	結晶性ポリエステル樹脂(質量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
評価	溶剤溶解性	△	◎	◎	△	○	○	◎	◎	◎
	加工性	◎	◎	◎	△	○	◎	◎	◎	◎
	耐レトルト性	◎	○	○	◎	◎	○	◎	◎	◎

[0082] [表3]

項目		比較例					
		1	2	3	4	5	6
樹脂	結晶性ポリエステル樹脂(合成例No.)	10	11	12	13	14	15
	結晶性ポリエステル樹脂(質量部)	100	100	100	100	100	100
評価	溶剤溶解性	×	◎	◎	◎	×	×
	加工性	◎	◎	◎	◎	×	×
	耐レトルト性	○	×	×	×	◎	◎

[0083] 表2で明らかなように、実施例1～9の本発明の結晶性ポリエステル樹脂から得られる塗膜は、その溶剤溶解性、加工性、耐レトルト性のいずれもが優れている。一方、表3で示されるように比較例1～2では結晶性ポリエステル樹脂が多価カルボン酸成分としてオルトフタル酸を有していないため溶剤溶解性に劣った。比較例3では多価カルボン酸成分中のオルトフタル酸の共重合比率が多く、融点が低下したため、耐レトルト性に劣った。比較例4では多価アルコール成分中の1, 4ブタンジオールの共重合比率が少なく、融点が低下したため、耐レトルト性に劣った。比較例5では、多価アルコール成分中のエチレングリコールの共重合比率が多く、溶剤溶解性および加工性が劣った。比較例6では結晶性ポリエステル樹脂の融点が高いため、溶剤溶解性と加工性が劣った。

産業上の利用可能性

[0084] 本発明品は、溶剤溶解性、加工性、耐レトルト性に優れた結晶性ポリエステル樹脂、これを含有する塗料組成物、塗膜であり、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] 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、オルトフタル酸を4～48モル%含有し、多価アルコール成分として、1,4-ブタンジオールを48モル%以上含有し、エチレングリコールが40モル%未満であり、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] 全多価カルボン酸成分と全多価アルコール成分をそれぞれ100モル%として、各成分の共重合比率（モル%）の値を下記式にあてはめたとき、式の値が95モル%以上140モル%未満となる請求項1に記載の結晶性ポリエステル樹脂。
- 式：（1,4-ブタンジオール＋（a）成分）－（オルトフタル酸＋（b）成分＋（c）成分）
- （但し、（a）成分：環構造を有し該環がベンゼン環の場合はパラ位であるか、該環がナフタレン環の場合は2,6位であるか、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
- （b）成分：環構造を有し、（a）成分を除くジカルボン酸
- （c）成分：側鎖を有する脂肪族多価アルコール
- （a）成分、（b）成分、（c）成分はそれぞれ任意の成分である）
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の結晶性ポリエステル樹脂を含有し、前記結晶性ポリエステル樹脂（固形分）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1又は2に記載の結晶性ポリエステル樹脂を含有する塗膜。
- [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/JP2023/045868

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08G 63/181**(2006.01)i; **B65D 23/08**(2006.01)i; **C09D 167/02**(2006.01)i

FI: C08G63/181; C09D167/02; B65D23/08 Z

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)

C08G63/181; B65D23/08; 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.
X	JP 59-78234 A (TOYO SEIKAN KAISHA LTD) 07 May 1984 (1984-05-07) claims, p. 2, lower left column, line 5 to p. 5, lower left column, line 15, p. 5, lower right column, lines 8-20, p. 7, upper left column, line 8 to p. 14, upper left column, line 5	1-5
X	JP 9-12998 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 14 January 1997 (1997-01-14) claims, paragraphs [0006], [0009]-[0010], [0013]-[0027]	1-5
X	JP 2016-155984 A (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 01 September 2016 (2016-09-01) paragraphs [0001], [0027]-[0040]	1, 4-5
A	US 3515628 A (EASTMAN KODAK CO.) 02 June 1970 (1970-06-02) entire text	1-5
A	JP 4-211433 A (POLYPLASTICS CO., LTD.) 03 August 1992 (1992-08-03) 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

07 February 2024

Date of mailing of the international search report

20 February 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/JP2023/045868**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-33921 A (DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) 05 February 1992 (1992-02-05) entire text	1-5
A	JP 2008-501048 A (BASF AG) 17 January 2008 (2008-01-17) entire text	1-5
A	JP 64-11166 A (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) 13 January 1989 (1989-01-13) entire text	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/045868

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	59-78234	A	07 May 1984	US 4500575 A claims, column 2, line 21 to column 6, line 63, column 7, lines 10-25, column 8, line 57 to column 22, line 39	
JP	9-12998	A	14 January 1997	(Family: none)	
JP	2016-155984	A	01 September 2016	(Family: none)	
US	3515628	A	02 June 1970	(Family: none)	
JP	4-211433	A	03 August 1992	(Family: none)	
JP	4-33921	A	05 February 1992	(Family: none)	
JP	2008-501048	A	17 January 2008	US 2009/0281271 A1 entire text WO 2005/118677 A1 EP 1756197 A1 CN 1961023 A	
JP	64-11166	A	13 January 1989	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 63/181(2006.01)i; B65D 23/08(2006.01)i; C09D 167/02(2006.01)i FI: C08G63/181; C09D167/02; B65D23/08 Z		
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）） C08G63/181; B65D23/08; 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
X	JP 59-78234 A（東洋製罐株式会社）07.05.1984（1984-05-07） 特許請求の範囲，第2頁左下欄第5行-第5頁左下欄第15行，第5頁右下欄第8-20 行，第7頁左上欄第8行-第14頁左上欄第5行	1-5
X	JP 9-12998 A（日本合成化学工業株式会社）14.01.1997（1997-01-14） 特許請求の範囲，[0006]，[0009]-[0010]，[0013]-[0027]	1-5
X	JP 2016-155984 A（日立化成株式会社）01.09.2016（2016-09-01） [0001]，[0027]-[0040]	1, 4-5
A	US 3515628 A（EASTMAN KODAK CO.）02.06.1970（1970-06-02） 全文	1-5
A	JP 4-211433 A（ポリプラスチック株式会社）03.08.1992（1992-08-03） 全文	1-5
A	JP 4-33921 A（第一工業製薬株式会社）05.02.1992（1992-02-05） 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、一般的技术水準を示すもの “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 07.02.2024	国際調査報告の発送日 20.02.2024	
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） 飛弾 浩一 4J 5815 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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 2008-501048 A (ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャフト) 17.01.2008 (2008 - 01 - 17) 全文	1-5
A	JP 64-11166 A (東洋紡績株式会社) 13.01.1989 (1989 - 01 - 13) 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/JP2023/045868

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	59-78234	A	07.05.1984	US 4500575 A 特許請求の範囲，第2欄第 21行-第6欄第63行，第7欄第 10-25行，第8欄第57行-第22 欄第39行	
JP	9-12998	A	14.01.1997	(ファミリーなし)	
JP	2016-155984	A	01.09.2016	(ファミリーなし)	
US	3515628	A	02.06.1970	(ファミリーなし)	
JP	4-211433	A	03.08.1992	(ファミリーなし)	
JP	4-33921	A	05.02.1992	(ファミリーなし)	
JP	2008-501048	A	17.01.2008	US 2009/0281271 A1 全文 WO 2005/118677 A1 EP 1756197 A1 CN 1961023 A	
JP	64-11166	A	13.01.1989	(ファミリーなし)	