

(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
2018年2月8日(08.02.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/025669 A1

(51) 国際特許分類:

C09D 167/00 (2006.01) *C09D 161/06* (2006.01)
B32B 15/09 (2006.01) *C09D 161/12* (2006.01)
B65D 8/04 (2006.01) *C09D 167/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/026501

(22) 国際出願日: 2017年7月21日(21.07.2017)

(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 2016-151613 2016年8月1日(01.08.2016) JP

(71) 出願人: 東洋インキ S C ホールディングス株式会社 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP). トーヨーケム株式会社 (TOYOCEM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP).

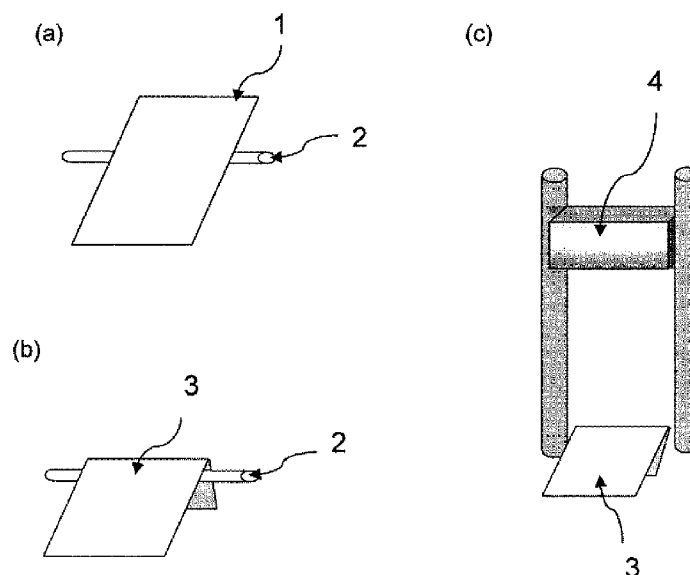
(72) 発明者: 齋藤 瑛 (SAITO, Akira); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 佐藤 翔矢 (SATO, Shoya); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 小澤 歩未 (OZAWA, Ayumi); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目2番1号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 萩原 誠 (HAGIHARA, Makoto); 〒1050014 東京都港区芝一丁目10番11号 コスモ金杉橋ビル4階 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 塗料組成物



(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a coating composition capable of forming coating films which are excellent in terms of low-temperature processability, alkali resistance, and adhesive force on metals. The coating composition comprises a polyester resin (A) having an acid value of 30 mg-KOH/g or less and a glass transition temperature of 30-110 °C, a polyester resin (B) having an acid value of 30 mg-KOH/g or less and a glass transition temperature lower than -20°C, and a phenolic resin (C). The polyester resin (B) is obtained by reacting a polycarboxylic acid (a) with a polyol (b).

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, 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, 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))

(57) 要約: 本発明は、低温での加工性や耐アルカリ性が優れ、さらに金属との接着性に優れる塗膜を形成できる塗料組成物の提供を目的とする。酸価 30 mg KOH/g 以下、ガラス転移温度 $30 \sim 110^\circ\text{C}$ であるポリエステル樹脂 (A)、酸価 30 mg KOH/g 以下、ガラス転移温度 -20°C 未満であるポリエステル樹脂 (B) およびフェノール樹脂 (C) を含む、塗料組成物。なお、ポリエステル樹脂 (B) は、ポリカルボン酸 (a) とポリオール (b) とを反応させて得られる樹脂である。

明 細 書

発明の名称：塗料組成物

技術分野

[0001] 本発明は塗料組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来、ビスフェノール A（以下「B P A」とも表記する）とエピクロルヒドリンとを原料として合成される B P A 型エポキシ樹脂は、耐蒸気殺菌性（耐レトルト性）、加工性、密着性に優れた塗膜を形成できるため缶の内面および外面を被覆する塗料として広く使用されていた。

しかし、B P A は生物の内分泌を攪乱する作用があるとの研究結果が報告され、環境省が公表した「内分泌攪乱作用を有すると疑われる化学物質」のリスト 67 物質の中に挙げられた。これを受けて、缶内面を被覆する塗膜から内容物に B P A が溶出することが問題になった。そこで B P A 由来の原料を全く用いない缶用塗料が求められていた。

[0003] ここで缶の内面を被覆する塗料には、内容物の風味を損なわない耐フレーバー性、耐腐食性、耐レトルト性などの他、缶部材成型時の加工を可能とする、加工性に優れる塗膜を形成できることが求められていた。缶部材の中でも蓋部材は、凹凸が多い形状であり他の部材と比較して高度な成型加工が施されるため、蓋部材に形成する塗膜には、特に高度な加工性が要求される。

[0004] また、缶内容物の種類、および缶部材の成形工程の関係上、塗膜には耐酸性および耐アルカリ性が必要であり、上記要求物性に加え耐酸性および耐アルカリ性を満足する塗料が求められていた。

[0005] また、飲料缶および食料缶は、その内容物の種類によって、缶に内容物を充填した後、内容物の殺菌を目的として、高温でのレトルト処理が施される場合がある。そのため内面塗膜のレトルト耐性が十分でない場合、このレトルト処理時に、塗膜中の成分が内容物中に溶出してしまうことがあり、衛生上好ましいとはいえない。また、塗膜のレトルト耐性の乏しい場合、レトル

ト処理を行わず、常温で保管されている場合であっても、塗膜成分が内容物中に溶出することがある。このように缶の内面塗膜には、その成分が内容物中へ溶出しにくいという耐性が求められる。なお、本発明では、塗膜中の成分の、内容物中へ溶出しにくい特性のことを「耐内容物汚染性」という。この耐内容物汚染性は、通常、塗膜から溶出する有機物成分量の多少によって見積られる。溶出する有機成分量が少ない方が、耐内容物汚染性は良好である。

[0006] さらに、炭酸飲料を充填する飲料缶は、5℃程度の低温で内容物が充填され蓋が取り付けられた後室温まで戻される。この過程で炭酸が揮発し缶内部の圧力が高くなるので、缶の蓋部分は内部からの圧力により外側へ膨らむ。この後も雰囲気温度の変化により炭酸の充填物からの揮発、充填物への溶解が繰り返され、蓋は凹凸状の変化を繰り返す。これにより蓋は内容物が充填された状態で変形を受けることになり、変形部の腐食が発生しやすい。そこで、この様な圧力による変形を考慮した種々の加工が蓋部分には施される。この種々の加工は、蓋材上の両面に塗膜を設けた後に行われるため、塗料組成物には種々の加工において塗膜欠陥を生じないような高い加工性、内容物充填後に蓋が凹凸状の変化を繰り返しても腐食が発生しないような高い耐食性が要求される。特に昨今の消費者の傾向として、強炭酸で強刺激を訴求する飲料が増えてきており、この高ガス圧力に耐える高い低温加工性が要求される。

[0007] そこで、特許文献1には、ガラス転移温度が35～100℃であるポリエステル樹脂と、ガラス転移温度が-20～25℃であるポリエステル樹脂を混合した混合ポリエステル樹脂と、硬化剤、硬化触媒からなる塗料組成物が開示されている。

[0008] また、特許文献2には、ガラス転移温度が0℃以上のポリエステル樹脂と、ガラス転移温度が0℃未満のポリエステル樹脂を混合した混合ポリエステル樹脂と、レゾール型フェノール樹脂及び酸性硬化触媒からなる塗料組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開 2 0 1 3 - 2 4 9 3 7 6 号公報

特許文献2：国際公開 2 0 1 3 / 1 1 1 8 1 4 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] しかし、特許文献 1 の塗料は、ガラス転移温度が異なる 2 種類のポリエステル樹脂を併用することで、塗膜の経時後の加工性が向上しているが、反面、低温での加工性が低下する問題があった。

また、特許文献 2 の塗料も、ガラス転移温度が異なる 2 種類のポリエステル樹脂を併用することで、塗膜の経時後の加工性が向上しているが、反面、低温での加工性の低下に加え、耐アルカリ性が低下する問題があった。

[0011] 本発明は、低温での加工性や耐アルカリ性が優れ、さらに金属との接着性に優れる塗膜を形成できる塗料組成物の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の塗料組成物は、酸価 3 0 m g K O H / g 以下、ガラス転移温度 3 0 ~ 1 3 0 °C であるポリエステル樹脂 (A)、酸価 3 0 m g K O H / g 以下、ガラス転移温度 - 2 0 °C 未満であるポリエステル樹脂 (B) およびフェノール樹脂 (C) を含む。

発明の効果

[0013] 本発明により、低温での加工性や耐アルカリ性が優れ、さらに金属との接着性に優れる塗膜を形成できる塗料組成物を提供できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1] 折り曲げ加工性試験の試験片の作成方法を説明した模式図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明について説明する前に、用語を定義する。ポリカルボン酸 (a) には、ポリカルボン酸中のカルボキシル基が、メタノールやエタノール等のモ

ノアルコールによってエステル化された化合物、およびポリカルボン酸の酸無水物も包含される。

ポリカルボン酸（a）として、上記のエステル化された化合物を使用する場合、「ポリカルボン酸（a）のカルボキシル基の数」は、「 $-\text{COOH}$ 」と「 $-\text{COOR}$ 」（Rは、アルキルアルコールをエステル化に使用した場合であれば、当該エステル化に使用したアルキルアルコールのアルキル基である。）との合算となる。

また、酸無水物基は、2つのカルボキシル基から脱水によって生成するものであるため、本発明において酸無水物基1個はカルボキシル基2個に相当するものとする。例えば、無水トリメリット酸は、カルボキシル基3個を有する化合物とする。

耐内容物性は、塗膜が缶の内容物によりダメージを受け難い性質をいい、缶の内面に影響を及ぼす主な内容物は、酸性食品、食塩、魚肉等である。酸性食品は、缶の素材である鉄を腐食し、食塩は鉄を酸化する。また魚肉は微量の硫黄化合物を含むところ、硫黄化合物が鉄と反応して缶が黒く変色する。

また、「塗膜」と「被覆層」は、同義語である。

[0016] 本発明の塗料組成物は、ポリエステル樹脂（A）、ポリエステル樹脂（B）、およびフェノール樹脂（C）を含む。ポリエステル樹脂（A）を含むことで、塗膜の耐内容物汚染性が向上する。また、ポリエステル樹脂（B）を含むことで、塗膜の低温加工性、ならびに金属との接着力、ならびに耐アルカリ性が向上する。

[0017] 本発明においてポリエステル樹脂（A）は、ポリカルボン酸（a）およびポリオール（b）を反応させて合成する。

[0018] ポリカルボン酸（a）としては、芳香族二塩基酸、脂肪族二塩基酸、脂環式二塩基酸および α 、 β -不飽和二塩基酸、その他の二塩基酸ならびにこれらの酸無水物、ならびにこれらのアルキルエステル等が好ましい。なお、上記二塩基酸のアルキルエステルは、アルキル基の炭素数1～3であることが合

成反応上好ましい。

芳香族二塩基酸は、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、およびビフェニルジカルボン酸等が挙げられる。

脂肪族二塩基酸は、例えばコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、およびダイマー酸等が挙げられる。

脂環式二塩基酸は、例えば1, 4-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、および1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。

α 、 β -不飽和二塩基酸は、例えばフマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等が挙げられる。

その他の二塩基酸として、例えば2, 5-ノルボルネンジカルボン酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸などが挙げられる。

ポリカルボン酸 (a) は、単独または2種類以上を併用できる。

[0019] また、ポリエステル樹脂 (A) は、直鎖構造のみならず分岐構造であってもよい。ポリエステル樹脂 (A) を分岐構造にするには、例えば、二塩基酸と3官能以上の酸を併用する方法が挙げられる。3官能以上の酸は、例えば、(無水)トリメリット酸〔トリメリット酸と無水トリメリット酸とをあわせて「(無水)トリメリット酸」と表記する。以下同様。〕、(無水)ピロメリット酸、およびエチレングリコールビストリメリテート二無水物等が挙げられる。

[0020] 3官能以上の酸は、ポリカルボン酸 (a) の合成100モル%中、0.1～10モル%使用することが好ましい

[0021] また、ポリカルボン酸 (a) は、一塩基酸を併用できる。一塩基酸は、例えば安息香酸等が挙げられる。

[0022] ポリオール (b) としては、炭素数2～10の脂肪族ジオール、炭素数6～12の脂環式ジオール、エーテル結合を含有するジオール、その他のポリオール等が好ましい。

炭素数2～10の脂肪族ジオールとしては、例えばエチレングリコール、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、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール等が挙げられる。

炭素数6～12の脂環式ジオールとしては、例えば1,2-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、1,4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。

エーテル結合を含有するジオールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、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が挙げられる。

その他のポリオールとしては、例えばトリシクロデカングリコール類、水添ビスフェノール類等の脂環族ポリアルコールなどが挙げられる。

ポリオール(b)は、単独または2種類以上を併用できる。

[0023] ポリエステル樹脂(A)を分岐構造にするため3官能以上の酸を使用する方法以外に、ジオールと3官能以上のアルコールを併用する方法が挙げられる。3官能以上のアルコールは、例えば、トリメチロールプロパン、グリセリン、トリメチロールエタン、マンニトール、ソルビトール、ペンタエリスリトール、および α -メチルグルコシド等が挙げられる。

また、ポリオール(b)には、モノアルコールを併用できる。

[0024] 3官能以上のアルコールは、ポリカルボン酸(a)の合成100モル%中、0.1～10モル%使用することが好ましい。

[0025] 本発明で用いるポリエステル樹脂(A)は、ポリカルボン酸(a)、およびポリオール(b)を使用して公知の反応で合成できる。合成方法は、高温下、縮合反応またはエステル交換反応等により合成できる。また、ヒドロキシカルボン酸の自己縮合によっても合成できる。なお、ポリカルボン酸(a)に酸無水物を用いる場合、一部、付加反応も生じる。また、反応の終点は

、通常、酸価によって判定する。

[0026] ポリエステル樹脂（A）のガラス転移温度は、30～130℃であり、45～85℃がより好ましい。ガラス転移温度がこの範囲にあれば、耐内容物汚染性および耐アルカリ性が優れ、加工性が経時で低下し難い塗膜を形成できる。

[0027] ポリエステル樹脂（A）の数平均分子量は、5,000～30,000が好ましく、8,000～25,000がより好ましい。数平均分子量がこの範囲にあれば、加工性および耐アルカリ性がより向上し、樹脂の溶剤への溶解性をより向上できるため塗料組成物の塗装性がより向上する。なお、本発明における数平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）による標準ポリスチレン換算の値である。

[0028] ポリエステル樹脂（A）およびポリエステル樹脂（B）は、塗料組成物の金属に対する密着性、ならびに硬化剤との反応性を向上させるために、酸価を有することが好ましい。

[0029] ポリエステル樹脂（A）の酸価は、30mg KOH/g以下であり、15mg KOH/g以下が好ましい。酸価がこの範囲にあれば、耐内容物汚染性および耐アルカリ性が優れ、加工性が経時で低下し難い塗膜を形成できることに加え、耐酸性も向上する。なお酸価の下限値は、0mg KOH/gである。

[0030] ポリエステル樹脂（A）が酸価を有するためには、ポリエステル樹脂（A）の合成にポリカルボン酸無水物を使用することが好ましく、重合反応の終了後あるいは途中においてポリカルボン酸無水物を付加させる方法等により酸価を付与してもよい。

ポリカルボン酸無水物は、例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、エチレングリコールビストリメリテート二無水物等が挙げられる。

[0031] ポリエステル樹脂（A）の市販品は、例えば、東洋紡社製バイロン103、バイロン200、バイロン270、バイロン600、バイロンGK360

、バイロンGK640、バイロンGK880；また、ユニチカ社製エリテールUE3200、エリテールUE3201、エリテールUE3203、エリテールUE3500、エリテールUE3600、エリテールUE3660、エリテールUE9800、エリテールUE9900；

EVONIK社製ダイナポールL205、ダイナポールL206、ダイナポールL208、ダイナポールL912、ダイナポールL952；また、SKケミカル社製スカイボンES100、スカイボンES250、スカイボンES410、スカイボンES660、スカイボンES901、スカイボンES955；等が挙げられる。

[0032] 本発明においてポリエステル樹脂（B）は、ポリエステル樹脂（A）と同様にポリカルボン酸（a）とポリオール（b）との反応物である樹脂である。

ポリエステル樹脂（B）のガラス転移温度は、 -20°C 未満であり、原料として使用するポリカルボン酸（a）およびポリオール（b）の種類を適宜選択することで調整する。

[0033] 本発明で用いるポリエステル樹脂（B）は、ポリカルボン酸（a）とポリオール（b）との反応物である樹脂である。前記ポリカルボン酸（a）の合計100モル%中、芳香族二塩基酸を0%～60モル%、脂肪族二塩基酸を40～100モル%含むことが好ましい。また、前記ポリオール（b）の合計100モル%中、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオールおよび1,6-ヘキサンジオールからなる群より選ばれる1種以上を20～100モル%含むことが好ましく、40～90モル%使用することがより好ましい。40～90モル%使用すると、前述のポリエステル樹脂（A）およびフェノール樹脂（C）と組み合わせることにより、優れた耐内容物汚染性および耐アルカリ性および低温加工性特に優れた塗膜を形成できる。

[0034] ポリエステル樹脂（B）の合成に使用するポリカルボン酸（a）およびポリオール（b）は、ポリエステル樹脂（A）の説明で例示した化合物を使用

でき、同様の方法で合成できる。

[0035] また、ポリエステル樹脂（B）は、ポリエステル樹脂（A）と同様に直鎖構造のみならず分岐構造を有してもよい。分岐させる方法は、ポリエステル樹脂（A）と同様の方法が好ましい。

[0036] ポリエステル樹脂（A）およびポリエステル樹脂（B）のポリカルボン酸（a）とポリオール（b）の配合比は、ポリカルボン酸（a）がエステル化物を含まない場合は、ポリオール（b）中の水酸基の数（NB）とポリカルボン酸（a）中のカルボキシル基の数（NA）との比が $NB/NA = 1.10 \sim 1.50$ であることが好ましく、 $1.15 \sim 1.40$ であることがより好ましい。

また、ポリカルボン酸（a）がエステル化物を含む場合は、 $NB/NA = 1.10 \sim 2.40$ であることが好ましく、 $1.20 \sim 2.10$ であることがより好ましい。NBとNAとの比が上記範囲にあれば、耐内容物汚染性、耐アルカリ性もより向上し、加工性がより低下し難くなる。

ポリカルボン酸（a）のエステル化物は、例えばジメチルテレフタル酸等が挙げられる。

[0037] 以上の通り、後述する実施例の各製造例において、ポリエステル樹脂（A）およびポリエステル樹脂（B）の合成に使用するポリカルボン酸（a）の配合量の合計（モル比）、およびポリオール（b）の配合量の合計（モル比）は、実際の配合比を示しているため、それぞれ100モル%を超えている。

[0038] ポリエステル樹脂（B）のガラス転移温度は、 -20°C 未満であり、 $-60 \sim -30^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $-50 \sim -35^{\circ}\text{C}$ がさらにより好ましい。ガラス転移温度がこの範囲にあれば、前述するポリエステル樹脂（A）およびフェノール樹脂（C）と組み合わせることにより、低温での加工性、金属との接着性、耐レトルト性および耐アルカリ性が優れる塗膜を形成できる。

[0039] ポリエステル樹脂（B）の数平均分子量は、 $5,000 \sim 100,000$ であることが好ましく、 $10,000 \sim 90,000$ であることがより好ま

しい。数平均分子量がこの範囲にあれば、加工性および耐アルカリ性がより向上し、樹脂の溶剤への溶解性をより向上できる。

[0040] ポリエステル樹脂（Ｂ）の酸価は、 30 mg KOH/g 以下であり、 15 mg KOH/g 以下が好ましい。酸価がこの範囲にあれば、耐内容物汚染性および耐アルカリ性が優れ、加工性が低下し難い塗膜を形成できることに加え、耐酸性も向上する。ポリエステル樹脂（Ｂ）が酸価を有するためには、ポリエステル樹脂（Ａ）同様の方法等により酸価を付与してもよい。

[0041] ポリエステル樹脂（Ｂ）の市販品は、例えば、東洋紡社製バイロンGM913、バイロンGM920、バイロンGA6400、バイロン30P；また、ユニチカ社製エリテールUE3400、エリテールUE3410、エリテールUE3510；等が挙げられる。

[0042] 本発明においてポリエステル樹脂（Ａ）およびポリエステル樹脂（Ｂ）は、下記式で算出される平均ガラス転移温度が $30\sim 90^{\circ}\text{C}$ になるように配合することが好ましく、 $35\sim 80^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $40\sim 75^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。平均ガラス転移温度がこの範囲にあれば、耐内容物汚染性および耐アルカリ性が特に優れ、加工性が経時で低下し難い塗膜を形成できる。

$$1/T_g = W(A)/T_g(A) + W(B)/T_g(B)$$

ここで、 T_g は得られる平均ガラス転移温度（K）、 $T_g(A)$ はポリエステル樹脂（Ａ）のガラス転移温度（K）、 $T_g(B)$ 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）の重量比率、 $W(B)$ はポリエステル樹脂（Ｂ）の重量比率を表す。

（ここに、 $W(A) + W(B) = 1$ である。）

[0043] 本発明で用いるフェノール樹脂（Ｃ）は、ポリエステル樹脂を架橋させるための硬化剤である。フェノール樹脂は、フェノールモノマーと、ホルムアルデヒド等のアルデヒドとの付加縮合反応により合成した樹脂である。フェノール樹脂（Ｃ）は公知の方法で合成できる。

[0044] フェノールモノマーは、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*p*-クレゾール、*p*-tert-ブチルフェノール、*p*-フェニルフェノール、*p*-

ノニルフェノール、2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノール、m-クレゾール、3, 5-キシレノール、レゾルシノール、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールB、ビスフェノールE、ビスフェノールH、ビスフェノールS、カテコール、およびハイドロキノン等が挙げられる。これらの中でも硬化性および反応性が優れるフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール等が好ましく、m-クレゾールがより好ましい。

フェノールモノマーは、単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0045] なお、フェノールモノマーは、フェノール性の水酸基に対して、オルト位とパラ位とが反応部位となる。従って、o-クレゾール、p-クレゾール、p-tert-ブチルフェノール、p-フェニルフェノール、p-ノニルフェノール、2, 3-キシレノール、2, 5-キシレノール等は、1分子中に反応部位が2箇所あるため、当量数が2のフェノールモノマーであり、官能基が2となる。又、フェノール、m-クレゾール、3, 5-キシレノール、レゾルシノール等は1分子中に反応部位が3箇所あるため、当量数が3のフェノールモノマーであり官能基が3となる。又、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールB、ビスフェノールE、ビスフェノールH、ビスフェノールS等のビスフェノールや、カテコール、ハイドロキノン等は1分子中に反応部位が4箇所あるため、当量数が4のフェノールモノマーであり、官能基が4となる。当量数が4未満のフェノールモノマーを用いると、分子量が適切なフェノール樹脂を得やすい。そのため、このようなフェノール樹脂を塗料に使用した場合、溶剤に対する溶解性が向上し、塗膜表面にフェノール樹脂由来の凝集物が生じ難い。

[0046] 本発明においてフェノール樹脂(C)は、m-クレゾールとアルデヒドを反応させた樹脂が好ましい。このフェノール樹脂は、ポリエステル樹脂との硬化性が優れているため耐レトルト性および耐アルカリ性がより向上する。

[0047] フェノール樹脂(C)の市販品は、例えば、住友ベークライト社製スミラ

イトレジンPR-55317（メタクレゾール系フェノール樹脂、不揮発分濃度50重量%）、昭和電工社製ショウノールCKS-3898（メタクレゾール系フェノール樹脂、不揮発分濃度50重量%）等が挙げられる。なお、メタクレゾール系とは、フェノール樹脂（C）の原料にm-クレゾールを使用して得られる樹脂である。

[0048] ポリエステル樹脂（ポリエステル樹脂（A）とポリエステル樹脂（B）の合計）とフェノール樹脂（C）との重量比は、ポリエステル樹脂／フェノール樹脂（C）＝95／5～75／25が好ましく、90／10～85／15がより好ましい。両者の重量比がこの範囲内にあれば、加工性、および耐レトルト性等がより向上する。

[0049] 本発明の塗料組成物は、必要に応じて、目的で、ワックス等の滑剤、硬化触媒、レベリング剤および可塑剤等の添加剤、ならびに有機溶剤を配合できる。滑剤を配合すると製缶工程における塗膜の傷付きを抑制できる。

[0050] ワックスは、カルナバワックス、ラノリンワックス、パーム油、キャンドリラワックス、ライスワックス等の動植物系ワックス；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタム等の石油系ワックス；

ポリオレフィンワックス、テフロン（登録商標）ワックス等の合成ワックス等が挙げられる。

硬化触媒は、例えばドデシルベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ジニルナフタレンジスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、硫酸、およびリン酸化合物ならびにこれらの中和物等が挙げられる。

[0051] 本発明の塗料組成物は、缶の内面および外面を問わずに使用できるところ、その高度な加工性を活かして缶の内面塗料として使用することが好ましく、特に缶蓋用部材の内面塗料に使用することが好ましい。金属またはプラスチックの部材の少なくとも一方の面に、本発明の塗料組成物の硬化物である被覆層を設けることにより、本発明の缶蓋が得られる。

被覆層の厚みは、1～100μm程度である。

前記部材の厚みは、0.05～5mm程度である。

[0052] さらに、本発明の塗料組成物は上記特性に加えて、プラスチックフィルムに対する接着性も良好であることから、フィルムラミネート金属缶における、プラスチックフィルムと金属とを貼り合わせるための接着剤としても好ましく使用できる。接着剤層の厚みは、0.01～10 μ mである。

[0053] 本発明の飲食物用缶は、缶蓋、および缶胴部材を備えている。飲食物用缶は、飲料缶および食料缶を含む缶であり、内容物として飲料ないし飲料以外の食品を収納できる。そして本発明の塗料組成物から形成される塗膜で被覆された缶蓋を備えることが好ましい。また、本発明の塗料組成物を缶胴部材の被膜層形成に使用することも好ましい。

飲食物用缶は、金属またはプラスチックの缶体、さらにはフィルムラミネート金属缶の内面ないし外面に缶用塗料を塗装し、硬化させることで被覆層を形成する。

なお、フィルムラミネート金属缶における、プラスチックフィルムと金属とを貼り合わせる接着剤として使用した場合に形成される接着剤層も、本発明においては、被覆層の範疇に含まれる。

前記金属は、アルミニウム、錫メッキ鋼板、クロム処理鋼板、ニッケル処理鋼板等の金属板等が好ましい。

前記プラスチックは、ポリオレフィン、ポリエステル等が好ましい。フィルムラミネート金属缶に用いられるプラスチックフィルムとしては、ポリエステル、特にPET（ポリエチレンテレフタレート）が好ましい。塗料および接着剤として使用するにあたり、塗装方法は、エアースプレー、エアレススプレー、および静電スプレー等のスプレー塗装、ロールコーター塗装、浸漬塗装、ならびに電着塗装等の公知の方法を使用できる。

[0054] 塗料組成物を金属に塗装する場合、200～300℃の温度で、10秒～2分間焼き付けることが好ましく、20～40秒間がより好ましい。

[0055] 本発明の飲食物用缶は、本発明の缶蓋と缶胴部材とを具備する。飲食物用缶は、1つの缶蓋と1つの缶胴部材で構成した2ピース缶、および上下2つ

の缶蓋と1つの缶胴部材で構成した3ピース缶であることが好ましい。

[0056] 内容物のうち飲料は、飲料水、清涼飲料水、コーヒー、お茶、ビール、チューハイ、日本酒、ウイスキー、および水割り等が好ましい。また、飲料以外の食品は、魚肉、畜肉、野菜、果実、油、およびソース等の食品等を収納する用途が好ましい。

[0057] 本発明の塗料組成物を使用した塗膜を備えた缶は、エンジンオイルや塗料、インキのような非飲食物を収納する用途にも使用できる。

実施例

[0058] 以下に実施例によって、本発明をより具体的に説明する。なお例中、特に断りのない限り「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を表す。また、「M_n」は数平均分子量を、「M_w」は重量平均分子量をそれぞれ表す。

[0059] (数平均分子量および重量平均分子量の測定条件)

東ソー社製高速GPC装置8020シリーズ(テトラヒドロフラン溶媒、カラム温度40℃、ポリスチレン標準)を用いて測定した。具体的には、カラムとして東ソー製G1000HXL、G2000HXL、G3000HXL、G4000HXLの4本を直列に連結し、流量1.0ml/minにて測定して得られた測定値である。

[0060] (ガラス転移温度の測定条件)

示差走査熱量計(DSC)(「DSC6220」SII社製)を用いて10℃/分の昇温速度で測定した。

[0061] (酸価の測定条件)

ポリエステル樹脂0.2gを20mlのTHF(テトラヒドロフラン)に溶解し、0.1NのKOHエタノール溶液で滴定し、ポリエステル樹脂の酸価(mg KOH/g)を求めた。

[0062] ポリエステル樹脂(A)の製造例

[製造例(A)－1(直接重合法)]

テレフタル酸86.3部、イソフタル酸201.3部、エチレングリコール21.5部、2-メチル-1,3-プロパンジオール101.3部、1,

4-シクロヘキサンジメタノール 87.3部、トリメチロールプロパン 2.3部、チタンブトキサイド 0.01部を重合反応器に仕込み、窒素雰囲気下で 250℃まで徐々に昇温し、6時間かけてエステル化反応を行った。次に、30分かけて圧力を 5 mmHg 以下まで下げ、その状態で 2時間重合反応を行った。この後、樹脂を窒素気流下で 200℃まで冷却し、これに無水トリメリット酸 3.3部を添加し、2時間反応した。以上より、本発明のポリエステル樹脂を得た。得られた樹脂は、Flexisolv DBE esters（インビスタ社製）／キシレン＝1／1（重量比）の混合溶剤で不揮発分濃度が 40%になるように調整して樹脂ワニスを得た。なお、上記の重合に使用した各単量体の比率を、表 1 にモル比として表記する。他の製造例も前記同様、表 1 および表 2 にモル比で表記する。

[0063] [製造例 (A) - 2 (エステル交換法)]

ジメチルテレフタル酸 70.3部、エチレングリコール 39.3部、2-メチルー 1,3-プロパンジオール 48.9部、1,4-ブタンジオール 97.8部、トリメチロールプロパン 2.4部、酢酸亜鉛 0.1部、チタンブトキサイド 0.01部を仕込み、220℃まで徐々に昇温しエステル交換反応を行った。理論量のメタノールを留出させた後、イソフタル酸 70.3部、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸 15.6部を添加し3時間かけて 250℃まで徐々に昇温しエステル化反応を行った。次に、30分かけて圧力を 5 mmHg 以下まで下げ、その状態で 3時間重合反応を行った。この後、樹脂を窒素気流下で 200℃まで冷却し、これに無水トリメリット酸 3.5部を添加し、2時間反応した。以上より、本発明のポリエステル樹脂を得た。得られた樹脂は、Flexisolv DBE esters（インビスタ社製）／キシレン＝1／1（重量比）の混合溶剤で不揮発分濃度が 40%になるように調整して樹脂ワニスを得た。

[0064] [製造例 (A) - 3 ~ (A) - 5、比較製造例 (A) - 6 ~ (A) - 8]

製造例 (A) - 1 の原料を表 1 に示す原料に置き換えた以外は、製造例 (A) - 2 と同様に行うことでポリエステル樹脂を合成し、それぞれ[製造例 (

A) - 3 ~ (A) - 5、比較製造例 (A) - 6 ~ (A) - 8 の樹脂ワニスを
得た。

[0065] [表1]

表1

			製造例					比較製造例		
			(A)-1	(A)-2	(A)-3	(A)-4	(A)-5	(A)-6	(A)-7	(A)-8
樹脂合成時の仕込みモル比	ポリカルボン酸	ジメチルテレフタル酸		20						
		テレフタル酸	30		100	30	20	10	35	20
		イソフタル酸	70	75		69	80	75	35	80
		セバシン酸						15	30	
		アジピン酸								
		CHDA *1		5						
		無水トリメリット酸				1				
		無水トリメリット酸(酸付加)	1	1	0.5	1	4	1	1	7
	ポリオール	エチレングリコール	20	35	45				30	35
		プロピレングリコール			85					
		2-メチル-1,3-プロパンジオール	65	30		85	75	25	50	20
		1,4-ブタンジオール		60		15	20	55	40	40
		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								
		1,6-ヘキサンジオール								
		CHDM *2	35			15	25	40		20
		TMP *3	1	1	0.5		1	1	0.5	1
仕込み時の N _B / N _A 比			1.22	1.27	1.31	1.15	1.22	1.22	1.21	1.17
数平均分子量			18,000	19,000	21,000	7,000	17,000	4,000	14,000	16,000
樹脂酸価 [mgKOH/g]			7	8	2	8	22	23	6	38
T _g [°C]			60	39	100	49	52	25	-5	55

* 1 : 1, 4-シクロヘキサジカルボン酸

* 2 : 1, 4-シクロヘキサジメタノール

* 3 : トリメチロールプロパン

[0066] ポリエステル樹脂 (B) の製造例

[製造例 (B) - 1 (直接重合法)]

テレフタル酸 54.9 部、イソフタル酸 54.9 部、セバシン酸 200.4 部、エチレングリコール 23.6 部、1, 4-ブタンジオール 111.6 部、1, 4-シクロヘキサジメタノール 52.4 部、トリメチロールプロパン 2.2 部、チタンブトキサイド 0.01 部を重合反応器に仕込み、窒素雰囲気下で 250°C まで徐々に昇温し、4 時間かけてエステル化反応を行った。次に、30 分かけて圧力を 5 mmHg 以下まで下げ、その状態で 2 時間重合反応を行った。この後、樹脂を窒素気流下で 200°C まで冷却し、これに無水トリメリット酸 3.2 部を添加し、2 時間反応した。以上より、本発明のポリエステル樹脂を得た。得られた樹脂は、Flexisolv DBE esters (イ

ンビスタ社製) / キシレン = 1 / 1 (重量比) の混合溶剤で不揮発分濃度が 40% になるように調整して樹脂ワニスを得た。

[0067] [製造例 (B) - 2 ~ (B) - 6、比較製造例 (B) - 7 ~ (B) - 11]

製造例 (B) - 1 の原料を表 2 に示す原料に置き換えた以外は、製造例 (B) - 1 と同様に行うことでポリエステル樹脂を合成し、それぞれ製造例 (B) - 2 ~ (B) - 6、比較製造例 (B) - 7 ~ (B) - 11 の樹脂ワニスを得た。

[0068] [表 2]

		製造例						比較製造例				
		(B)-1	(B)-2	(B)-3	(B)-4	(B)-5	(B)-6	(B)-7	(B)-8	(B)-9	(B)-10	(B)-11
樹脂合成時の仕込みモル比	ジメチルテレフタル酸											
	テレフタル酸	20	25	10	5	25	15	25	50	68	30	18
	イソフタル酸	20	25	12		17	25	45	23		40	20
	セバシン酸	60	50	50	95	53	60	30		32	30	
	アジピン酸			28					27			62
	CHDA *1					5						
	無水トリメリット酸											
	無水トリメリット酸(酸付加)	1	1			1	3	1	1		3	5
	エチレングリコール	23		10	32	40	25	30	80	35		20
	プロピレングリコール		21							85	30	
ポリオール	2-メチル-1,3-プロパンジオール			25			15					25
	1,4-ブタンジオール	75	80	60	47	61	55	70	40		70	50
	ネオペンチルグリコール				17		15					
	3-メチル-1,5-ペンタンジオール					10						
	1,6-ヘキサンジオール					15						
	CHDM *2	22	21	35	20		10	20			10	25
	TMP *3	1	1	1		1			2	0.5	1	1
	仕込み時の N_0 / N_A 比	1.22	1.23	1.21	1.16	1.27	1.21	1.20	1.23	1.21	1.12	1.22
	数平均分子量	16,000	18,000	12,000	15,000	8,000	30,000	17,000	15,000	16,000	4,000	13,000
	樹脂酸価 [mgKOH/g]	8	5	3	4	10	23	7	8	3	22	47
	T _g [°C]	-40	-29	-55	-64	-37	-46	-18	8	15	-5	-42

* 1 : 1, 4-シクロヘキサジカルボン酸
 * 2 : 1, 4-シクロヘキサジメタノール
 * 3 : トリメチロールプロパン

[0069] [実施例 1]

製造例 (A) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 435.1 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 48.3 部、フェノール樹脂としてスミライトレジン PR-55317 (メタクレゾール系フェノール樹脂、不揮発分 50% の *n*-ブタノール溶液、住友ベークライト社製) 43.1 部、溶剤として、Flexisolv DBE esters (インビスタ社製) 153.4 部、キシレン 191.1 部、ブチルセロソルブ 23.6 部、*n*-ブタノール 28.4 部、シクロヘキサノン 76.8 部を混合し、硬化触媒としてドデシルベンゼンスルホン酸 0.4 部添加し、不揮発分 21.5% の塗料を得た。

[0070] [実施例 2]

製造例 (A) - 2 のポリエステル樹脂ワニス 4 3 5. 1 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 4 8. 3 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0071] [実施例 3]

製造例 (A) - 3 のポリエステル樹脂ワニス 4 3 5. 1 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 4 8. 3 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0072] [実施例 4]

製造例 (A) - 4 のポリエステル樹脂ワニス 4 3 5. 1 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 4 8. 3 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0073] [実施例 5]

製造例 (A) - 5 のポリエステル樹脂ワニス 4 3 5. 1 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 4 8. 3 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0074] [実施例 6]

製造例 (A) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 4 3 5. 1 部、製造例 (B) - 2 のポリエステル樹脂ワニス 4 8. 3 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0075] [実施例 7]

製造例 (A) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 4 3 5. 1 部、製造例 (B) - 3 のポリエステル樹脂ワニス 4 8. 3 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0076] [実施例 8]

製造例 (A) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 4 3 5. 1 部、製造例 (B) - 4 のポリエステル樹脂ワニス 4 8. 3 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0077] [実施例 9]

製造例 (A) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 4 3 5. 1 部、製造例 (B) - 5 のポリエステル樹脂ワニス 4 8. 3 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0078] [実施例 1 0]

製造例 (A) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 4 3 5. 1 部、製造例 (B) - 6 のポリエステル樹脂ワニス 4 8. 3 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0079] [実施例 1 1]

製造例 (A) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 3 8 6. 7 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 9 6. 7 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0080] [実施例 1 2]

製造例 (A) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 3 3 8. 4 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 1 4 5. 0 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0081] [実施例 1 3]

製造例 (A) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 2 9 0. 0 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 1 9 3. 4 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0082] [実施例 1 4]

製造例 (A) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 2 4 1. 7 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 2 4 1. 7 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0083] [実施例 1 5]

製造例 (A) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 3 8 6. 7 部、製造例 (B) - 2 のポリエステル樹脂ワニス 9 6. 7 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0084] [実施例 1 6]

製造例 (A) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 3 3 8. 4 部、製造例 (B) - 2 のポリエステル樹脂ワニス 1 4 5. 0 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0085] [実施例 1 7]

製造例 (A) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 3 8 6. 7 部、製造例 (B) - 3 のポリエステル樹脂ワニス 9 6. 7 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0086] [実施例 1 8]

製造例 (A) - 2 のポリエステル樹脂ワニス 3 8 6. 7 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 9 6. 7 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0087] [実施例 1 9]

製造例 (A) - 3 のポリエステル樹脂ワニス 3 8 6. 7 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 9 6. 7 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0088] [実施例 2 0]

製造例 (A) - 3 のポリエステル樹脂ワニス 3 3 8. 4 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 1 4 5. 0 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0089] [実施例 2 1]

製造例 (A) - 3 のポリエステル樹脂ワニス 2 4 1. 7 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 2 4 1. 7 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0090] [実施例 2 2]

製造例 (A) - 3 のポリエステル樹脂ワニス 1 9 3. 4 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 2 9 0. 0 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0091] [実施例 2 3]

製造例 (A) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 3 8 6 . 8 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 4 3 . 0 部、スミライトレジン P R - 5 5 3 1 7 (メタクレゾール系フェノール樹脂、不揮発分 5 0 % の n - ブタノール溶液、住友ベークライト社製) 8 6 . 0 部、キシレン 2 0 1 . 8 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0092] [実施例 2 4]

製造例 (A) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 4 4 9 . 7 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 5 0 . 0 部、スミライトレジン P R - 5 5 3 1 7 (メタクレゾール系フェノール樹脂、不揮発分 5 0 % の n - ブタノール溶液、住友ベークライト社製) 3 0 . 1 部、キシレン 1 8 7 . 8 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0093] [比較例 1]

比較製造例 (A) - 6 のポリエステル樹脂ワニス 4 3 5 . 1 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 4 8 . 3 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0094] [比較例 2]

比較製造例 (A) - 7 のポリエステル樹脂ワニス 4 3 5 . 1 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 4 8 . 3 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0095] [比較例 3]

比較製造例 (A) - 8 のポリエステル樹脂ワニス 4 3 5 . 1 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 4 8 . 3 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0096] [比較例 4]

製造例 (A) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 4 3 5 . 1 部、比較製造例 (B) - 7 のポリエステル樹脂ワニス 4 8 . 3 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0097] [比較例 5]

製造例 (A) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 4 3 5. 1 部、比較製造例 (B) - 8 のポリエステル樹脂ワニス 4 8. 3 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0098] [比較例 6]

製造例 (A) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 4 3 5. 1 部、比較製造例 (B) - 9 のポリエステル樹脂ワニス 4 8. 3 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0099] [比較例 7]

製造例 (A) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 4 3 5. 1 部、比較製造例 (B) - 10 のポリエステル樹脂ワニス 4 8. 3 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0100] [比較例 8]

製造例 (A) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 4 3 5. 1 部、比較製造例 (B) - 11 のポリエステル樹脂ワニス 4 8. 3 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0101] [比較例 9]

製造例 (A) - 6 のポリエステル樹脂ワニス 3 8 6. 7 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 9 6. 7 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0102] [比較例 10]

製造例 (A) - 6 のポリエステル樹脂ワニス 3 3 8. 4 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 1 4 5. 0 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0103] [比較例 11]

製造例 (A) - 8 のポリエステル樹脂ワニス 3 8 6. 7 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 9 6. 7 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0104] [比較例 1 2]

製造例 (A) - 8 のポリエステル樹脂ワニス 3 3 8. 4 部、製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 1 4 5. 0 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0105] [比較例 1 3]

製造例 (A) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 3 8 6. 7 部、製造例 (B) - 7 のポリエステル樹脂ワニス 9 6. 7 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0106] [比較例 1 4]

製造例 (A) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 3 3 8. 4 部、製造例 (B) - 7 のポリエステル樹脂ワニス 1 4 5. 0 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0107] [比較例 1 5]

製造例 (A) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 2 9 0. 0 部、製造例 (B) - 7 のポリエステル樹脂ワニス 1 9 3. 4 部を用いた以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0108] [比較例 1 6]

製造例 (A) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 4 8 3. 4 部を用い、ポリエステル樹脂 (B) を用いなかった以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0109] [比較例 1 7]

製造例 (A) - 2 のポリエステル樹脂ワニス 4 8 3. 4 部を用い、ポリエステル樹脂 (B) を用いなかった以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0110] [比較例 1 8]

製造例 (A) - 3 のポリエステル樹脂ワニス 4 8 3. 4 部を用い、ポリエステル樹脂 (B) を用いなかった以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0111] [比較例 19]

製造例 (B) - 1 のポリエステル樹脂ワニス 483、4部を用い、ポリエステル樹脂 (A) を用いなかった以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0112] [比較例 20]

製造例 (B) - 2 のポリエステル樹脂ワニス 483、4部を用い、ポリエステル樹脂 (A) を用いなかった以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0113] [比較例 21]

製造例 (B) - 3 のポリエステル樹脂ワニス 483、4部を用い、ポリエステル樹脂 (A) を用いなかった以外は、実施例 1 と同様に行ない塗料を得た。

[0114] [テストパネルの作製]

実施例 1 ~ 24、及び比較例 1 ~ 24 で得られた塗料を厚さ 0.26 mm のアルミ板上に乾燥重量が 80 mg / dm² となるようにバーコーターで塗装し、次いで第 1 ゾーンの温度が 286℃、第 2 ゾーンの温度が 326℃である 2 連型のコンベアーオープンを 24 秒間で通過させて乾燥・硬化することで塗膜を備えたテストパネルを作製した。得られたテストパネルを下記の通り評価した。

[0115] <23℃折り曲げ加工性>

テストパネルを幅 30 mm 縦 50 mm の大きさに準備した。次いで 23℃環境下、図 1 の (A) に示す通りテストパネル 1 の塗膜を外側にして、縦長さ 30 mm の位置に直径 3 mm の丸棒 2 を添える。そして、図 1 の (B) に示す通り丸棒 2 に沿ってテストパネル 2 を 2 つ折りにして試験片 3 を作製した。この 2 つ折りにした試験片 3 の間に厚さ 0.26 mm のアルミ板 (省略) 2 枚はさみ、図 1 の (c) に示す通り幅 15 cm × 高さ 5 cm × 奥行き 5 cm の直方体状の 1 kg のおもり 4 を高さ 40 cm から試験片 3 の折り曲げ部に落下させて完全に折り曲げた。

次いで、アルミ板を取り除いた上で、試験片3の折り曲げ部を濃度1%の食塩水中浸漬させた。次いで、試験片3の、食塩水中に浸漬されていない平面部の金属部分と食塩水との間を6.0V×6秒間通電させて、その電流値を測定した。塗膜の加工性が乏しい場合、折り曲げ加工部の塗膜がひび割れて、下地の金属板が露出して導電性が高まるため、電流値が高くなる。

◎：5mA未満（良好）

○：5mA以上10mA未満（使用可）

△：10mA以上20mA未満（使用不可）

×：20mA以上（不良）

[0116] <低温折り曲げ加工性>

「折り曲げ加工性」の評価に用いたものと同様の塗装板を大きさ30mm×50mm（縦×横）に切断した。次に、水温4℃の水中に浸漬させ、1時間後、水中で塗膜を外側にして、横50mmが20mmと30mmの長さになるように手で折り曲げ後、次いで、試験片の折り曲げ先端部を濃度1%の食塩水中に浸漬させ、試験片の食塩水中に浸漬されていない金属部分と、食塩水との間を6.0Vで6秒間10回通電した後の電流値を測定した。塗膜の加工性（可撓性）が乏しい場合、折り曲げ加工部の塗膜がひび割れて、下地の金属板が露出して導電性が高まるため、高い電流値が得られる。評価基準を以下に示す。

◎：20mA未満（良好）

○：20mA以上40mA未満（使用可）

△：40mA以上60mA未満（使用不可）

×：60mA以上（不良）

[0117] <開口性試験>

テストパネルを縦50mm×横50mmの大きさに準備した。プレス機を使用してテストパネルの塗装面に飲料缶で一般的なステイオンタブ開口部の形状に型を成形し試料とした。次いで、同試料の無塗装面の側から、開口部の形状に沿ってアルミニウム板を引き剥がし、その開口部を顕微鏡で拡大し

目視判定した。開口性が不良であると、塗膜が開口部の周辺部に残存しやすくなり、開口部内にはみ出す幅が大きくなる。開口性が良好であるとは、塗膜が開口部内にまったくはみ出さないか、あるいは、はみ出したとしても、そのはみ出し幅がごくわずかである状態をいう。具体的な判定方法としては、はみ出ている塗膜の幅を測定し、下記評価基準にて評価した。

◎：はみ出ている塗膜の最大幅が100 μ m未満（良好）

○：はみ出ている塗膜の最大幅が100 μ m以上、200 μ m未満（使用可）

△：はみ出ている塗膜の最大幅が200 μ m以上、400 μ m未満（使用不可）

×：はみ出ている塗膜の最大幅が400 μ m以上（不良）

[0118] <耐レトルト性試験>

テストパネルを水に浸漬したまま、レトルト釜で125℃－30分間レトルト処理を行い、塗膜の外観について目視で評価した。

◎：未処理の塗膜と変化なし（良好）

○：ごく薄く白化（使用可）

△：やや白化（使用不可）

×：著しく白化（不良）

[0119] 耐腐食性を耐酸性試験および耐アルカリ性試験で評価した。

<耐酸性試験>

テストパネルをクエン酸を2重量%含むpH2程度の水溶液に浸漬したまま、レトルト釜で125℃－30分間レトルト処理を行い、塗膜の外観について目視で評価した。

◎：未処理の塗膜と変化なし（良好）

○：ごく薄く白化（使用可）

△：やや白化（使用不可）

×：著しく白化（不良）

[0120] <耐アルカリ性試験>

テストパネルを水酸化ナトリウムを使用してpH 12に調整した水溶液に浸漬したまま、レトルト釜で125℃－30分間レトルト処理を行い、塗膜の外観について目視で評価した。

◎：未処理の塗膜と変化なし（良好）

○：ごく薄く白化（使用可）

△：やや白化（使用不可）

×：著しく白化（不良）

[0121] ＜内容物汚染性試験＞

レトルト釜にテストパネルを投入し水中に浸漬させた。次いで、125℃－30分間レトルト処理を行った。テストパネルの面積（すわなち塗膜の面積）と水との比率は、テストパネル100cm²に対して、水が100mLとなるようにした。レトルト処理後の水を「TOC-L CPH」（島津製作所社製）を使用して分析し、全有機炭素（TOC）量を測定した。なお、TOC量とは、水中に存在する有機物の総量を有機物中の炭素量で示したものである。

◎：1ppm未満（良好）

○：1ppm以上1.5ppm未満（使用可）

△：1.5ppm以上2ppm未満（使用不可）

×：2ppm以上（不良）

[0122] ＜経時加工性試験＞

テストパネルを37℃の恒温槽に60日間静置後、上記折り曲げ加工性の試験と同様にしてパネルを加工し、電流値を測定した。次いで、上記折り曲げ加工性の試験で得られた電流値と、パネル経時後の電流値の差（パネル経時後の電流値－パネル経時前の電流値）を求めて経時加工性を評価した。

◎：1mA未満（良好）

○：1mA以上5mA未満（使用可）

△：5mA以上10mA未満（使用不可）

×：10mA以上（不良）

[0123] 表3、4に、各塗料組成物の物性評価結果を示す。表中の塗料配合組成について、ポリエステル樹脂は、ポリエステル樹脂（A）およびポリエステル樹脂（B）の配合比を重量比で示す。また、塗料は、ポリエステル樹脂とフェノール樹脂との合計100重量部に含まれるポリエステル樹脂の配合部とフェノール樹脂の配合部を示している。

[0124] [表3]

表3	項目		実施例											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
			(A)-1	(A)-2	(A)-3	(A)-4	(A)-5	(A)-1	(A)-1	(A)-1	(A)-1	(A)-1	(A)-1	(A)-1
塗料配合組成	ポリエステル樹脂	ポリエステル樹脂 (A)	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	80	70
		配合比率 [%]	(B)-1	(B)-1	(B)-1	(B)-1	(B)-1	(B)-2	(B)-3	(B)-4	(B)-5	(B)-6	(B)-1	(B)-1
	ポリエステル樹脂 (B)	ポリエステル樹脂 (B)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	20	30
		配合比率 [%]	50	31	88	40	43	51	49	48	50	49	40	30
塗料配合組成	平均ガラス転移温度 [°C]		90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	ポリエステル樹脂 [(A)+(B)] 配合量 [部]		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	フェノール樹脂 配合量 [部]		90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	硬化触媒 配合量 [部]		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
塗膜性能	折り曲げ加工性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	低温加工性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	開口性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐レトルト性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐酸性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐アルカリ性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐アルカリ性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	内容物汚染性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	経時加工性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	経時加工性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
表4	項目		実施例											
			13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
			(A)-1	(A)-1	(A)-1	(A)-1	(A)-1	(A)-2	(A)-3	(A)-3	(A)-3	(A)-3	(A)-1	(A)-1
塗料配合組成	ポリエステル樹脂	ポリエステル樹脂 (A)	60	50	80	70	80	80	80	70	50	40	90	90
		配合比率 [%]	(B)-1	(B)-1	(B)-2	(B)-2	(B)-3	(B)-1	(B)-1	(B)-1	(B)-1	(B)-1	(B)-1	(B)-1
	ポリエステル樹脂 (B)	ポリエステル樹脂 (B)	40	50	20	30	20	20	20	30	50	60	10	10
		配合比率 [%]	20	10	42	33	37	23	72	58	30	16	50	50
塗料配合組成	平均ガラス転移温度 [°C]		90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	80	93
	ポリエステル樹脂 [(A)+(B)] 配合量 [部]		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	20	7
	フェノール樹脂 配合量 [部]		90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	硬化触媒 配合量 [部]		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
塗膜性能	折り曲げ加工性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	低温加工性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	開口性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐レトルト性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐酸性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐アルカリ性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐アルカリ性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	内容物汚染性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	経時加工性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	経時加工性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

*1 住友ベークライト社製メタクレゾール系レゾール型フェノール樹脂
*2 ドデシルベンゼンサルホン酸

[0125] [表4]

表4

項目		比較例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
素材配合組成	ポリエステル樹脂 (A)	(A)-6	(A)-7	(A)-8	(A)-1	(A)-1	(A)-1	(A)-1	(A)-1	(A)-6	(A)-6	(A)-8	(A)-8
	樹脂種	90	90	90	90	90	90	90	90	80	70	80	70
	配合比率 [%]	(B)-1	(B)-1	(B)-1	(B)-7	(B)-8	(B)-9	(B)-10	(B)-11	(B)-1	(B)-1	(B)-1	(B)-1
	ポリエステル樹脂 (B)	10	10	10	10	10	10	10	10	20	30	20	30
性能	平均ガラス転移温度 [°C]	19	-9	46	52	55	56	55	50	12	6	36	27
	ポリエステル樹脂 [(A)+(B)] 配合量 [部]	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	フェノール樹脂 配合量 [部]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	硬化触媒 配合量 [部]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
成形性	折り曲げ加工性	x	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	x	x	◎	◎
	低温加工性	x	◎	◎	△	x	x	x	◎	x	x	◎	◎
	開口性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐レトルト性	x	x	x	◎	◎	◎	△	x	x	x	x	x
	耐熱性	x	x	x	◎	◎	◎	△	x	x	x	x	x
	耐アルカリ性	x	x	x	◎	◎	◎	△	x	x	x	x	x
	内容物汚染性	x	x	x	◎	◎	◎	△	x	x	x	x	x
	経時加工性	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	◎	◎

項目		比較例									
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	
素材配合組成	ポリエステル樹脂 (A)	(A)-1	(A)-1	(A)-1	(A)-1	(A)-2	(A)-3	-	-	-	
	樹脂種	80	70	60	100	100	100	-	-	-	
	配合比率 [%]	(B)-7	(B)-7	(B)-7	-	-	-	(B)-1	(B)-2	(B)-3	
	ポリエステル樹脂 (B)	20	30	40	-	-	-	100	100	100	
	配合比率 [%]	44	37	29	60	35	100	-40	-29	-55	
	平均ガラス転移温度 [°C]	90	90	90	90	90	90	90	90	90	
	ポリエステル樹脂 [(A)+(B)] 配合量 [部]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
フェノール樹脂 配合量 [部]		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
硬化触媒 配合量 [部]		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
折り曲げ加工性		△	△	×	×	×	×	◎	◎	◎	
低温加工性		◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	
開口性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	
耐レトルト性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	
耐熱性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	
耐アルカリ性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	
内容物汚染性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	×	
経時加工性		◎	◎	◎	×	◎	×	◎	◎	◎	

*1 住友ベークライト社製メタクレゾール系フェノール樹脂

*2 ドデシルベンゼンスルホン酸

符号の説明

[0126] 1 テストパネル

2 丸棒

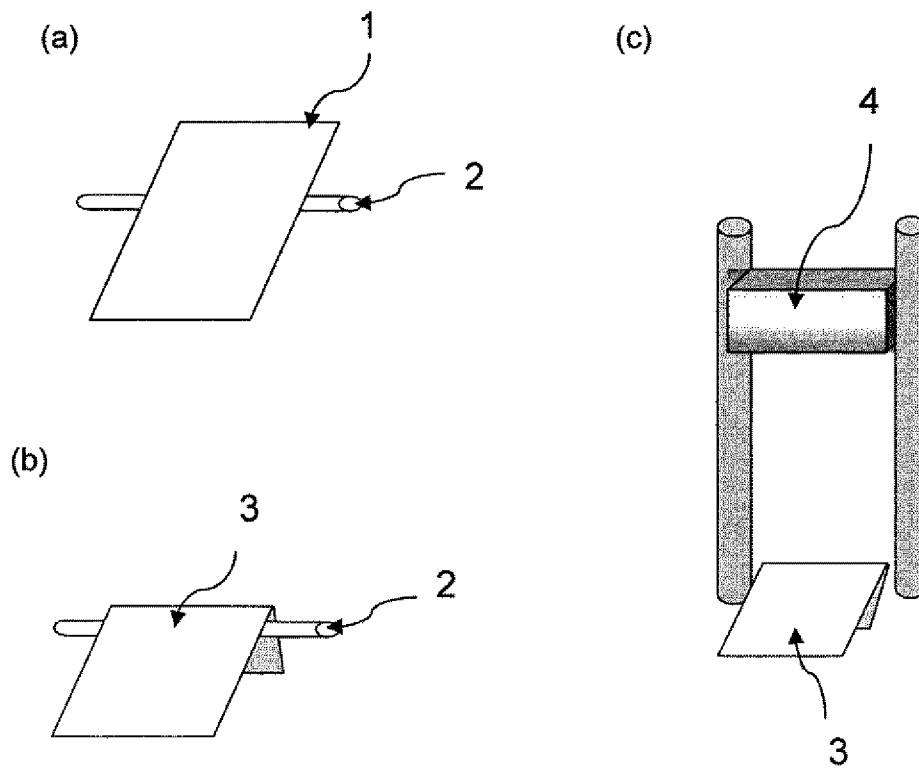
3 試験片

4 おもり

請求の範囲

- [請求項1] 酸価30mg KOH/g以下、ガラス転移温度30～130℃であるポリエステル樹脂（A）、酸価30mg KOH/g以下、ガラス転移温度－20℃未満であるポリエステル樹脂（B）およびフェノール樹脂（C）を含む、塗料組成物。
- [請求項2] ポリエステル樹脂（B）が、ポリカルボン酸（a）とポリオール（b）との反応物である樹脂であり、前記ポリカルボン酸（a）の合計100モル%中、芳香族二塩基酸を0～60モル%、脂肪族二塩基酸を40～100モル%含み、
前記ポリオール（b）の合計100モル%中、エチレングリコール、1，4－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3－メチル－1，5－ペンタンジオールおよび1，6－ヘキサンジオールからなる群より選ばれる1種以上を20～100モル%含む、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）および前記ポリエステル樹脂（B）の平均ガラス転移温度が30～90℃である、請求項1または2記載の塗料組成物。
- [請求項4] 前記ポリエステル樹脂（A）の数平均分子量が5，000～30，000である、請求項1～3いずれか1項に記載の塗料組成物。
- [請求項5] 前記ポリエステル樹脂（B）の数平均分子量が5，000～100，000である、請求項1～4いずれか1項に記載の塗料組成物。
- [請求項6] フェノール樹脂（C）が、m－クレゾールとアルデヒドとの反応物である樹脂である、請求項1～5いずれか1項に記載の塗料組成物。
- [請求項7] 金属またはプラスチックの部材と、請求項1～6いずれか1項に記載の塗料組成物の硬化物である被覆層とを備えた、缶蓋。
- [請求項8] 請求項7記載の缶蓋、および缶胴部材を備えた、飲料用缶。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/026501

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D167/00(2006.01)i, B32B15/09(2006.01)i, B65D8/04(2006.01)i, C09D161/06(2006.01)i, C09D161/12(2006.01)i, C09D167/02(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)

C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10, B32B15/09, B65D8/04

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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	WO 2013/111814 A1 (DIC Corp.), 01 August 2013 (01.08.2013), claims; examples 1 to 5, 8 to 9; paragraph [0023] & US 2015/0034522 A1 claims; examples 1 to 5, 8 to 9; paragraph [0025] & EP 2808367 A1 & CN 104080867 A	1-8
X A	JP 2013-249376 A (Toyo Seikan Co., Ltd.), 12 December 2013 (12.12.2013), claims; comparative example 5 & US 2015/0125643 A1 claims; comparative example 5 & EP 2857465 A1 & CN 104379687 A & KR 10-2015-0016950 A	1, 3-8 2

☒ 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
04 October 2017 (04.10.17)

Date of mailing of the international search report
17 October 2017 (17.10.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/026501

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2006-037014 A (Nippon Ester Co., Ltd.), 09 February 2006 (09.02.2006), claims; comparative example 4; paragraph [0038] (Family: none)	1, 3-5, 7-8 2, 6
A	JP 2009-221316 A (Unitika Ltd.), 01 October 2009 (01.10.2009), (Family: none)	1-8
P, A	WO 2016/125445 A1 (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 11 August 2016 (11.08.2016), (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C09D167/00(2006.01)i, B32B15/09(2006.01)i, B65D8/04(2006.01)i, C09D161/06(2006.01)i,
C09D161/12(2006.01)i, C09D167/02(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 (IPC))

Int.Cl. C09D1/00-10/00, C09D101/00-201/10, B32B15/09, B65D8/04

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	WO 2013/111814 A1 (D I C株式会社) 2013.08.01 請求の範囲、実施例 1-5, 8-9, [0023] & US 2015/0034522 A1, Claims, Examples 1-5, 8-9, [0025] & EP 2808367 A1 & CN 104080867 A	1-8

☒ 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

04.10.2017

国際調査報告の発送日

17.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

牟田 博一

4Z

3343

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

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
X A	JP 2013-249376 A (東洋製罐株式会社) 2013.12.12 特許請求の範囲、比較例 5 & US 2015/0125643 A1, Claims, Comparative Example 5 & EP 2857465 A1 & CN 104379687 A & KR 10-2015-0016950 A	1, 3-8 2
X A	JP 2006-037014 A (日本エステル株式会社) 2006.02.09 特許請求の範囲、比較例 4, [0038] (ファミリーなし)	1, 3-5, 7-8 2, 6
A	JP 2009-221316 A (ユニチカ株式会社) 2009.10.01 (ファミリーなし)	1-8
P, A	WO 2016/125445 A1 (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2016.08.11 (ファミリーなし)	1-8