

(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  
2022年9月29日(29.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/202831 A1

- (51) 国際特許分類:  
C09D 5/02 (2006.01) C09D 167/02 (2006.01)  
C08L 67/02 (2006.01) C09D 167/06 (2006.01)  
C08L 67/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/013259
- (22) 国際出願日: 2022年3月22日(22.03.2022)
- (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 2021-047127 2021年3月22日(22.03.2021) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社(Toyobo Co., Ltd.)  
[JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 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 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 示野 勝也(SHIMENO Katsuya); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (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, IT, JM, JO, JP, 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, 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, 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:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: POLYESTER RESIN COMPOSITION, AQUEOUS DISPERSION, COATING COMPOSITION, AND COATING FILM

(54) 発明の名称: ポリエステル樹脂組成物、水分散体、塗料組成物および塗膜

(57) Abstract: [Problem] To provide a polyester resin and a polyester resin composition which are capable of suppressing toxic outgassing, while being capable of forming a coating film that exhibits excellent characteristics such as excellent curability, retort resistance and processability. [Solution] A polyester resin composition which contains a polyester resin (A) that has an acid value of not less than 100 eq/ton but less than 500 eq/ton and a polyester resin (B) that has an acid value of not less than 500 eq/ton, wherein: if the total mass of the solid contents of the polyester resin (A) and the polyester resin (B) is taken as 100 parts by mass, the polyester resin (A) is within the range of from 55 parts by mass to 95 parts by mass, and the polyester resin (B) is within the range of from 5 parts by mass to 45 parts by mass.

(57) 要約: 【課題】 有害なアウトガスを抑制でき、硬化性、耐レトルト性、加工性等の特性に優れた塗膜を形成可能なポリエステル樹脂およびポリエステル樹脂組成物を提供すること。【解決手段】 酸価が100 eq/ton以上、500 eq/ton未満であるポリエステル樹脂(A)、および酸価が500 eq/ton以上であるポリエステル樹脂(B)を含み、ポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)の合計固形分質量を100質量部としたとき、ポリエステル樹脂(A)が55質量部以上、95質量部以下の範囲であり、ポリエステル樹脂(B)が5質量部以上、45質量部以下の範囲であるポリエステル樹脂組成物。

WO 2022/202831 A1

## 明 細 書

発明の名称：

ポリエステル樹脂組成物、水分散体、塗料組成物および塗膜

### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリエステル樹脂組成物に関する。詳しくは缶用塗料に好適なポリエステル樹脂組成物に関し、さらに詳しくは飲料や食品（以下、合わせて飲食料という）を収容する缶の内面を被覆するのに好適なポリエステル樹脂組成物と、それを含む水分散体、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。これらコーティングには加工性、耐食性、金属素材に対する密着性、硬化性等が要求される。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、特に金属蓋等の外面側に適用される場合には塗膜に白化が生じないことも要求される。

[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。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、これらの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。

[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、 $\beta$ -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] また、特許文献2では、ポリエステルポリオールと、ブロックポリイソシアネート硬化剤からなる塗料組成物が提案されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開2001-81160号公報

特許文献2：特開2006-169535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。また、 $\beta$ -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、硬化性やレトルト白化性が低下する問題があった。特許文献2に記載のポリエステルとブロックポリイソシアネートを反応させた塗膜は、耐水性に劣り、内容物を殺菌する際に白化が発生する問題点を抱えている。

[0009] 本発明の目的は、硬化剤を実質的に含有せずにポリエステル樹脂を硬化することで有害なアウトガスを抑制でき、硬化性、耐レトルト性、加工性等の特性に優れた塗膜を形成可能なポリエステル樹脂組成物を提供することであ

る。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは上記について種々検討したところ、特定量の酸価を有するポリエステル樹脂を組み合わせたポリエステル樹脂組成物が、硬化剤を実質的に使用せずとも、加熱処理のみで硬化できることを見出した。さらにポリエステル樹脂の樹脂組成を特定し、触媒量を制御することで硬化性と加工性のバランスに優れ、有害なアウトガスが発生しない、耐レトルト性が著しく改善されたポリエステル樹脂塗膜が得られることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は以下の構成から成る。

[0011] [1] 酸価が $100\text{ eq/ton}$ 以上、 $500\text{ eq/ton}$ 未満であるポリエステル樹脂(A)、および酸価が $500\text{ eq/ton}$ 以上であるポリエステル樹脂(B)を含み、ポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)の合計固形分質量を100質量部としたとき、ポリエステル樹脂(A)が55質量部以上、95質量部以下の範囲であり、ポリエステル樹脂(B)が5質量部以上、45質量部以下の範囲であるポリエステル樹脂組成物。

[2] 硬化剤を実質的に含有しない前記[1]のポリエステル樹脂組成物。

[3] ポリエステル樹脂(A)が、前記ポリエステル樹脂(A)を構成するポリオール成分として、1級水酸基を2個有し脂環構造を有さないジオール(a)を有し、さらに、脂環構造を有するジオール(b)および1個の1級水酸基と1個の2級水酸基とを有し脂環構造を有さないジオール(c)のいずれかまたは両方を有する前記[1]または[2]のポリエステル樹脂組成物。

[4] ポリエステル樹脂(A)およびポリエステル樹脂(B)がいずれも分岐構造を有する前記[1]～[3]のポリエステル樹脂組成物。

[5] ポリエステル樹脂(A)が、前記ポリエステル樹脂(A)を構成するポリカルボン酸成分として不飽和ジカルボン酸(d)を有する、前記[1]～[4]に記載のポリエステル樹脂組成物。

[6] 150℃で30分間加熱処理した際のテトラヒドロフラン不溶分が10質量%未満であり、さらに触媒(C)を1種以上含む、前記[1]～[5]のポリエステル樹脂組成物。

[7] ポリエステル樹脂(A)およびポリエステル樹脂(B)の合計量100質量部に対し、触媒(C)の含有量が0.01～0.5質量部である前記[6]に記載のポリエステル樹脂組成物。

[8] 前記[1]～[7]のポリエステル樹脂組成物と、水性媒体とを含むポリエステル樹脂水分散体。

[9] 前記[1]～[7]のポリエステル樹脂組成物または前記[8]のポリエステル樹脂水分散体を含有する塗料組成物。

[10] 前記[1]～[7]のポリエステル樹脂組成物を含有する塗膜。

[11] 前記[10]に記載の塗膜を有する金属缶。

## 発明の効果

[0012] 本発明は、硬化剤に起因する有害なアウトガスを発生させず、硬化性と加工性のバランスに優れ、耐レトルト性が著しく改善されたポリエステル樹脂組成物およびその塗膜を提供することができる。

## 発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

[0014] <ポリエステル樹脂(A)>

本発明に用いられるポリエステル樹脂(A)の酸価は100eq/ton以上を有することが必要である。好ましくは200eq/ton以上であり、より好ましくは250eq/ton以上であり、さらに好ましくは300eq/ton以上である。上記未満であると架橋点となるカルボキシル基が少ないため、硬化性が低下することがある。さらに、酸価が上記未満であると、240℃に加熱した際に硬化反応より熱分解反応が優位に進行し、加工性が低下する場合がある。また、酸価が前記下限値以上を有することで、水性分散化が容易となる。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、酸価の上限値は500eq/ton未満である。好ま

しくは400eq/t on以下である。

[0015] ポリエステル樹脂(A)の酸価は、任意の方法で付与できる。酸価を付与する方法としては重縮合後期にポリカルボン酸無水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。

[0016] ポリエステル樹脂(A)に酸価を付与するための分子内にポリ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、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフルリル)-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物等の一無水物、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸などが挙げられ、これらの中から1種またはそれ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。

[0017] ポリエステル樹脂(A)に酸価を付与するための分子内にポリ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-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、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビストリメリテート二無水物、2,2',3,3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物、エチレンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチルー3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物などがあり、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、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。

[0018] 前記の酸価を付与するための分子内にポリ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。

[0019] ポリエステル樹脂（A）は、ポリカルボン酸成分とポリオール成分から構成されるものである。ポリエステル樹脂（A）を構成するポリオール成分として、1級水酸基を2個有し脂環構造を有さないジオール（a）（以下、（a）成分ということがある）を有することが好ましい。ポリエステル樹脂（A）における1級水酸基を2個有し脂環構造を有さないジオール（a）は、例えばエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、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、1,4-ブタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、3-メチル-1,6-ヘキサンジオール、4-メチル-1,7-ヘプタンジオール、4-メチル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール等の脂肪族グリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテルグリコール類などを挙げることができ、これらの中から1種またはそれ以上を選び使用できる。その中でも、エチレングリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサンジオールを使用することが好ましい。

[0020] ポリエステル樹脂（A）における、1級水酸基を2個有し脂環構造を有さないジオール（a）の共重合比率は、全ポリオール成分中20～80モル%が好ましく、より好ましくは20～60モル%であり、さらに好ましくは20～40モル%である。上記範囲内であると、硬化性や耐レトルト性が良好となる。

[0021] ポリエステル樹脂（A）は、ポリオール成分として脂環構造を有するジオ

ール（b）を有することが好ましい。脂環構造を有するジオール（b）（以下、（b）成分ということがある）を有することで、加工性と耐レトルト性の両立が容易となる。ポリエステル樹脂（A）を構成する脂環構造を有するジオール（b）は、例えば1，2-シクロヘキサジメタノール、1，3-シクロヘキサジメタノール、1，4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカングリコール類、水添加ビスフェノール類などを挙げることができ、これらの中から1種またはそれ以上を選び使用できる。その中でも、硬化性、加工性、耐レトルト性の点から、1，4-シクロヘキサジメタノールを使用することが好ましい。

[0022] ポリエステル樹脂（A）を構成する脂環構造を有するジオール（b）の共重合比率は、全ポリオール成分中5～50モル%が好ましく、より好ましくは10～40モル%であり、さらに好ましくは20～30モル%である。上記範囲内であると、加工性が良好となる。

[0023] ポリエステル樹脂（A）は、ポリオール成分として1個の1級水酸基と1個の2級水酸基とを有し脂環構造を有さないジオール（c）（以下、（c）成分ということがある）を有することが好ましい。ポリエステル樹脂（A）における1個の1級水酸基と1個の2級水酸基とを有し脂環構造を有さないジオール（c）は例えば、1，2-プロピレングリコール、1，2-ブタンジオールなどを挙げることができ、これらの中から1種またはそれ以上を選び使用できる。その中でも、1，2-プロピレングリコールを使用することが好ましい。

[0024] ポリエステル樹脂（A）における1個の1級水酸基と1個の2級水酸基とを有し脂環構造を有さないジオール（c）の共重合比率は、全ポリオール成分中5～75モル%が好ましく、より好ましくは10～65モル%であり、さらに好ましくは15～50モル%である。上記範囲内であると、硬化性や耐レトルト性が良好となる。

[0025] ポリエステル樹脂（A）は、ポリオール成分として前記の（a）成分と、（b）成分および（c）成分のいずれかまたは両方を有していることが好ま

しい。(a)成分はエステル結合を形成しやすく、他方(b)成分および(c)成分はエステル結合が(a)成分に比べ開裂しやすいことから、(a)成分と、(b)成分や(c)成分とを有していることで、加熱処理時にエステル結合の再配列および再結合が促進され、THF不溶分が増加し、硬化性、柔軟性すなわち加工性を兼ね備えた塗膜を形成できると推察される。

[0026] ポリエステル樹脂(A)を構成するポリカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸成分等が挙げられる。これらを単独でまたは2種以上併用することができる。なかでもテレフタル酸や2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

[0027] ポリエステル樹脂(A)を構成する他のポリカルボン酸成分としては、脂肪族ジカルボン酸成分、脂環族ジカルボン酸成分を挙げることができる。脂肪族ジカルボン酸成分としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸などが挙げられる。脂環族ジカルボン酸成分としては、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、1,2-シクロヘキセンジカルボン酸などが挙げられる。これらの中から1種または2種以上を選び使用することができる。その中でも、アジピン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸が反応性や経済性の面で好ましい。

[0028] ポリエステル樹脂(A)において脂肪族ジカルボン酸成分、脂環族ジカルボン酸成分を構成単位に有する場合、それらの共重合比率はポリカルボン酸成分中5~40モル%が好ましい。より好ましくは10~30モル%である。上記範囲を外れるとポリエステル樹脂(A)のガラス転移温度が大きく低下し、耐レトルト性が低下することがある。

[0029] ポリエステル樹脂(A)を構成するポリカルボン酸成分として、不飽和ジカルボン酸(d)を構成単位として含むことも好ましい。不飽和ジカルボン酸(d)を有することで、加熱処理時に不飽和結合の開裂による分子間炭素

—炭素結合を生成させる反応により、硬化性を向上させることができる。前記不飽和ジカルボン酸（d）としては、例えばフマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸及びテトラヒドロフタル酸ならびにこれらの酸無水物が挙げられ、これらを一種または二種以上使用することができる。

[0030] ポリエステル樹脂（A）において不飽和ジカルボン酸（d）を構成単位に有する場合、不飽和ジカルボン酸（d）の共重合比率はポリカルボン酸成分中5～20モル%が好ましい。より好ましくは10～15モル%である。前記範囲内であることで、加工性と硬化性を両立させることができる。

[0031] 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、ポリエステル樹脂（A）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、ポリカルボン酸成分および／またはポリオ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官能以上のポリカルボン酸成分としては、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、3官能以上のポリオール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、 $\alpha$ -メチルグルコシドなどが挙げられる。ポリエステル樹脂（A）が分岐構造を有することにより、加熱処理時にエステル結合の再配列および再結合が起きた時の架橋密度が上がるため、THF不溶分が増加し、硬化性および加工性を向上させることができる。

[0032] 3官能以上のポリカルボン酸成分の共重合比率は、全ポリカルボン酸成分を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7モル%以下であり、より好ましくは6モル%以下であり、さらに好ましくは5モル%以下であり、特に好ましくは4モル%以下である。3官能以上のポリオール成分の共重合比率は、全ポリオール成分を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モル%以下である。ポリカルボン酸成分およびポリオール成分がそれぞれ上記を超えるとポリエステル樹脂の可とう性が失われ加工性が低下、またはポリエステルの重合時にゲル化することがある。

[0033] 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、ポリオ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。

[0034] 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。

[0035] 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40℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましい。ガラス転移温度の上限は特にはないが通常130℃以下である。

[0036] ポリエステル樹脂（A）の還元粘度は、 $0.2 \sim 0.6 \text{ dl/g}$ が好ましく、 $0.3 \sim 0.5 \text{ dl/g}$ がより好ましい。還元粘度が $0.2 \text{ dl/g}$ 未満では硬化性が不十分となり、また塗膜の強靱性が不足して、金属板にコーティングした後の缶への成型加工に耐えない恐れがある。一方、還元粘度が $0.6 \text{ dl/g}$ を超えると熔融粘度や溶液粘度が高くなり、作業性が低下するばかりでなく、水酸基末端数の減少から酸価を十分に付与できなくなる恐れがある。

[0037] <ポリエステル樹脂（B）>

本発明に用いられるポリエステル樹脂（B）は、酸価が $500 \text{ eq/ton}$ 以上である。より好ましくは $600 \text{ eq/ton}$ 以上であり、さらに好ましくは $800 \text{ eq/ton}$ 以上である。前記値の酸価を有するポリエステル樹脂（B）を用いることで、ポリエステル樹脂組成物を短時間で硬化する効果を得ることができる。前記値よりも酸価が低いと、短時間での架橋反応が進行しにくくなり、ポリエステル樹脂組成物にポリエステル樹脂（B）を配合することによる効果を得ることが難しくなる。

[0038] ポリエステル樹脂（B）に酸価を付与する方法は、前記したポリエステル樹脂（A）と同様の方法で実施できる。好ましい方法や、酸価を付与するために好ましく使用できるポリカルボン酸無水物基を有する化合物も、ポリエステル樹脂（A）と同様である。

[0039] ポリエステル樹脂（B）を構成するポリオール成分、ポリカルボン酸成分として、前記したポリエステル樹脂（A）と同様の構成成分を使用できる。好ましい構成成分および含有量も、ポリエステル樹脂（A）と同様である。製造方法も、ポリエステル樹脂（A）を製造する方法と同様にして製造できる。

[0040] ポリエステル樹脂（B）は、分岐構造を有していることが好ましい。分岐構造を導入する方法は、前記のポリエステル樹脂（A）と同じ方法で実施できる。

[0041] ポリエステル樹脂（B）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40℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましい。ガラス転移温度の上限は特にはないが通常130℃以下である。

[0042] ポリエステル樹脂(B)の還元粘度は、0.1~0.3 dl/gが好ましく、0.15~0.2 dl/gがより好ましい。還元粘度が0.1 dl/g未満では加工性が不十分となり、塗膜の強靱性が不足して、金属板にコーティングした後の缶への成型加工に耐えない恐れがある。一方、還元粘度が0.3 dl/gを超えると熔融粘度や溶液粘度が高くなり、作業性が低下するばかりでなく、水酸基末端数の減少から酸価を十分に付与できなくなる恐れがある。

[0043] 本発明におけるポリエステル樹脂(A)およびポリエステル樹脂(B)を構成するポリカルボン酸成分およびポリオール成分には、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。

[0044] <ポリエステル樹脂組成物>

本発明のポリエステル樹脂組成物は、前記ポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)の合計固形分質量を100質量部としたとき、ポリエステル樹脂(A)が55質量部以上、95質量部以下の範囲である。好ましくは60~90質量部、より好ましくは70~85質量部である。ポリエステル樹脂(B)は5質量部以上、45質量部以下である。好ましくは7~40質量部、より好ましくは10~30質量部の範囲であることが重要である。

この範囲よりもポリエステル樹脂（A）が多く、ポリエステル樹脂（B）が少ない場合においては、塗膜の内部で未架橋のポリエステル樹脂が多くなり、塗膜全体としての硬化性が不足する恐れがある。一方、この範囲よりもポリエステル樹脂（A）が少なく、ポリエステル樹脂（B）が多い場合においては、熱分解反応が促進されやすくなり、十分な硬化性が得られない恐れがある。

[0045] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、前記したようにポリエステル樹脂（B）により、硬化剤を配合せずとも加熱処理によって短時間でポリエステル樹脂組成物を硬化させることができるものである。そのため、本発明のポリエステル樹脂組成物は実質的に硬化剤を含有しないことが好ましい。この「実質的に硬化剤を含有しない」とは、「ポリエステル樹脂の合計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」を意味する。

ここで硬化剤とは、本発明のポリエステル樹脂（A）およびポリエステル樹脂（B）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ができる。

[0046] 本発明のポリエステル樹脂組成物において、硬化剤の含有量は、ポリエステル樹脂（A）とポリエステル樹脂（B）の合計固形分質量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。

[0047] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、前記のとおり硬化剤を実質的に含有しなくとも、240℃で5分という短時間の加熱処理で硬化させることが可能である。一方、加熱処理前では、溶剤溶解性や樹脂の凝集などのハンドリングの観点から、硬化物になるべく含まれていないことが好ましい。こうした硬化物含有量は、テトラヒドロフラン（THF）不溶分を指標として知ることができる。

[0048] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、240℃で5分間加熱処理した際のテトラヒドロフラン不溶分が10質量%以上であることが好ましい。テトラヒドロフラン（THF）不溶分が10質量%以上であることで、耐レトルト性と加工性のバランスに優れたポリエステル樹脂組成物およびその塗膜が得られる。THF不溶分は好ましくは30質量%以上であり、より好ましくは50質量%以上であり、さらに好ましくは70質量%である。10質量%未満では硬化性が不十分となり、塗膜の強靱性が不足して、耐レトルト性の低下や金属板にコーティングした後の缶への成型加工に耐えない恐れがある。

[0049] 一方、本発明のポリエステル樹脂組成物は、150℃で30分間加熱処理した際のTHF不溶分が10質量%未満であることが好ましい。より好ましくは5質量%未満、さらに好ましくは1質量%未満であり、0質量%であっても差し支えない。150℃程度の比較的低温な加熱条件下ではTHF不溶分が前記の値未満であることで、溶剤への溶解時や、水分散体としたときの凝集物の発生を抑制することができる。ポリエステル樹脂（A）およびポリエステル樹脂（B）それぞれにおいても同様に、150℃で30分間加熱処理した際のTHF不溶分が前記値未満であることが好ましい。

[0050] <触媒（C）>

本発明のポリエステル樹脂組成物には、さらに触媒（C）を含有することが好ましい。触媒（C）を含有することで、ポリエステル樹脂（A）および

ポリエステル樹脂（B）の加熱処理時の自己架橋性を促進し、硬化性を向上させることができる。触媒としては、例えば硫酸、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸、樟脳スルホン酸、リン酸等の酸触媒及びこれらをアミンブロック（アミンを添加し一部中和）したものの、ジブチル錫ジラウリレート等の有機スズ化合物、チタンテトラブトキシド等のチタン化合物、酢酸亜鉛などの亜鉛化合物、塩化ハフニウム・THF錯体などのハフニウム化合物、スカンジウムトリフラートなどの希土類化合物が挙げられ、これらの中から1種、又は2種以上を併用することができる。中でもポリエステル樹脂（A）およびポリエステル樹脂（B）との相容性、衛生性の面からドデシルベンゼンスルホン酸、及びこの中和物が好ましい。

[0051] 本発明で用いられるポリエステル樹脂（A）およびポリエステル樹脂（B）ならびに触媒（C）の配合比は、 $\{(A) + (B)\} / (C) = 100 / 0.01 \sim 0.5$ （質量部）が好ましく、さらに好ましくは $100 / 0.05 \sim 0.4$ （質量部）であり、最も好ましくは $100 / 0.1 \sim 0.3$ （質量部）である。前記範囲内であることで、ポリエステル樹脂組成物の硬化性を向上させることができる。

[0052] 本発明のポリエステル樹脂組成物において、触媒（C）はポリエステル樹脂（A）およびポリエステル樹脂（B）に含まれていてもよいし、後から添加してもよい。ポリエステル樹脂重合の際のゲル化を回避する観点から、触媒（C）はポリエステル樹脂（A）およびポリエステル樹脂（B）の製造後に添加することが好ましい。

[0053] 本発明のポリエステル樹脂組成物にはラジカル重合禁止剤（D）を添加しても良い。主にはポリエステル樹脂（A）およびポリエステル樹脂（B）を重合する際に不飽和結合開裂によるゲル化防止のために用いられるものであるが、ポリエステル樹脂の貯蔵安定性を高めるために重合後に添加しても良い。ラジカル重合禁止剤（D）としてはフェノール系酸化防止剤、リン系酸

化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、無機化合物系酸化防止剤など公知のものが例示できる。

[0054] フェノール系酸化防止剤としては、2, 5-ジ-*t*-ブチルヒドロキノン、4, 4'-ブチルデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリス-メチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)イソシアヌレートなど、またはそれらの誘導体等が挙げられる。

[0055] リン系酸化防止剤としては、トリ(ノニルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、トリデシルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)ジトリデシルホスファイト)、ジステアリル-ペンタエリスリトールジホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイトなど、またはそれらの誘導体等が挙げられる。

[0056] アミン系酸化防止剤としては、フェニル-ベータ-ナフチルアミン、フェノチアジン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-ベータ-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、アルドール-アルファ-ナフチルアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンポリマーなど、またはそれらの誘導体等が挙げられる。

[0057] 硫黄系酸化防止剤としては、チオビス(N-フェニル-ベータ-ナフチルアミン、2-メルカプトベンチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、テトラメチルチウラムジサルファイド、ニッケルイソプロピルキサントレートなど、又はそれらの誘導体等が挙げられる。

[0058] ニトロ化合物系酸化防止剤としては、1, 3, 5-トリニトロベンゼン、p-ニトロソジフェニルアミン、p-ニトロソジメチルアニリン、1-クロ

ロー3-ニトロベンゼン、オージニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、p-ジニトロベンゼン、p-ニトロ安息香酸、ニトロベンゼン、2-ニトロ-5-シアノチオフェンなど、又はそれらの誘導体が挙げられる。

[0059] 無機化合物系酸化防止剤としては、 $FeCl_3$ 、 $Fe(CN)_3$ 、 $CuCl_2$ 、 $CoCl_3$ 、 $Co(ClO_4)_3$ 、 $Co(NO_3)_3$ 、 $Co_2(SO_4)_3$ 等が挙げられる。

[0060] 本発明に用いるラジカル重合禁止剤(D)としては、上記の酸化防止剤の中で、フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤が熱安定性の点で好ましく、融点が120℃以上で分子量が200以上のものがより好ましく、融点が170℃以上のものがさらに好ましい。具体的には、フェノチアジン、4,4'-ブチルデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)などである。

[0061] 本発明で用いられるポリエステル樹脂(A)、ラジカル重合禁止剤(D)の配合比は、 $(A)/(D) = 100/0.001 \sim 0.5$  (重量部)が好ましく、さらに好ましくは $100/0.01 \sim 0.1$  (重量部)であり、最も好ましくは $100/0.02 \sim 0.08$  (重量部)である。ポリエステル樹脂(B)およびラジカル重合禁止剤(D)の配合比も上記と同様であり、前記範囲内であることで、ポリエステル樹脂(A)およびポリエステル樹脂(B)製造中のゲル化を抑制することができる。

[0062] 本発明のポリエステル樹脂組成物には、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D1缶やDR(またはDRD)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。

[0063] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、公知の有機溶剤に溶解された状態で塗料化することができる。塗料化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、ソルベツソ等が挙げられる。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。

[0064] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、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、混練機によって溶融混練する。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。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。

[0065] 本発明のポリエステル樹脂組成物には、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、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。

[0066] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、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であれば、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、ティンフリースティール、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。

[0067] 本発明のポリエステル樹脂組成物をロールコーター塗装、スプレー塗装などの公知の塗装方法によって金属板に塗装し硬化することができる。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 $\mu\text{m}$ 、更には5～15 $\mu\text{m}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で約10分～2時間の程度であり、さらには約200～240 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で、約5分～1時間の程度が好ましい。

[0068] <ポリエステル樹脂水分散体>

本発明のポリエステル樹脂組成物は、水性媒体中に分散させ、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。

本発明のポリエステル樹脂(A)およびポリエステル樹脂(B)を水分散体化する方法としては、ポリエステル樹脂(A)およびポリエステル樹脂(B)を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)、ポリエステル樹脂(A)およびポリエステル樹脂(B)と水、ポリエステル樹脂(A)およびポリエステル樹脂(B)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）等がある。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。ポリエステル樹脂（A）およびポリエステル樹脂（B）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。

[0069] この場合、ポリエステル樹脂（A）およびポリエステル樹脂（B）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、60～120℃がさらに好ましく、70～100℃が最も好ましい。40℃未満では、ポリエステル樹脂（A）およびポリエステル樹脂（B）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、ポリエステル樹脂（A）およびポリエステル樹脂（B）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ポリエステル樹脂（A）およびポリエステル樹脂（B）が溶解しうる有機溶剤としては、メチルエチルケトン、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-ジオキサラン、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などが好ましい。

[0070] ポリエステル樹脂（A）およびポリエステル樹脂（B）を100℃以上で溶解した場合は、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。

[0071] 本発明のポリエステル樹脂（A）およびポリエステル樹脂（B）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出来る。これら塩基性化合物はポリエステル樹脂(A)およびポリエステル樹脂(B)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。

[0072] 本発明にかかる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、30~250nmが好ましい。さらに好ましくは50~200nmであり、特に好ましくは70~150nmである。平均粒子径が250nm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。

[0073] 本発明の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。

[0074] 本発明のポリエステル樹脂水分散体は、食品や飲料用缶の内面塗料に最適である。食品や飲料用缶の内面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。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ポリエステル樹脂（A）および（B）以外のポリエステル樹脂、ポリエステル樹脂（A）および（B）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。

[0075] 本発明のポリエステル樹脂水分散体を用いた塗料は、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 $\mu\text{m}$ 、更には5～15 $\mu\text{m}$ 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 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で約10分～2時間の程度であり、さらには約200～240 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で、約5分～1時間の程度が好ましい。

## 実施例

[0076] 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。

[0077] <ポリエステル樹脂>

(1) 樹脂組成の測定

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、 $^1\text{H}$ -NMR分析を行った。その積分値比より、モル比を求めた。

[0078] (2) 還元粘度（単位：dl/g）の測定

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 $^{\circ}\text{C}$ で測定した。

[0079] (3) ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）の測定

示差走査型熱量計（SII社、DSC-200）により測定した。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、液体窒素を用いて-50℃まで冷却し、次いで150℃まで20℃/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もって、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>、単位：℃）とした。

[0080] (4) 酸価の測定

ポリエステル樹脂の試料0.2gを40mlのクロロホルムに溶解し、0.01N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<sup>6</sup>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。

[0081] <ポリエステル樹脂組成物の作製>

ポリエステル樹脂（A）およびポリエステル樹脂（B）の合計100重量部（固形分）ならびに触媒（C）をシクロヘキサノン/ソルベッソ-150 = 1/1（重量比）で塗装に適した粘度になるように溶解した。表2および表3の配合に従い、ポリエステル樹脂組成物（固形分約35質量%）を得た。

[0082] (5) THF不溶分の測定

240℃で5分間加熱処理した際のTHF不溶分は、銅箔上にポリエステル樹脂組成物を乾燥後の厚みが10μmとなるよう塗布し、240℃で5分間熱を加え、縦10cm、横2.5cmの大きさにしたサンプルのTHF浸漬前質量を（X）、60mlのTHFに25℃、1時間浸した後、100℃、10分乾燥させた後のサンプルの質量をTHF浸漬後質量（Y）とし、下記式により求めた。

$$\text{THF不溶分（質量％）} = \left[ \frac{\{ (Y) - \text{銅箔質量} \}}{\{ (X) - \text{銅箔質量} \}} \right] \times 100$$

また、150℃で30分間加熱処理した際のTHF不溶分は、温度を150℃とし、30分間加熱した以外は上記と同様にして求めた。

[0083] <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、ポリエステル樹脂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240℃（PMT：基材到達最高温度）×5分として硬化焼き付けを行い、これを試験片とした（以下、試験片という）。

[0084] （6）加工性の評価

得られた試験片を、硬化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硬化膜の割れについて、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）

◎：0.5mA未満

○：0.5mA以上1.0mA未満

△：1.0mA以上2.0mA未満

×：2.0mA以上

[0085] （7）硬化性の評価

試験片の硬化膜面に、メチルエチルケトンに浸したガーゼフェルトを1cm<sup>2</sup>接触するように押し当て、500gの荷重をかけてラビング試験を行った。硬化膜が剥がれるまでの回数（一往復で一回とする）を、以下の基準で

評価した。

(判定)

◎：50回以上でも塗膜が剥がれず、硬化膜に変化がみられなかった

○：25～49回で硬化膜が剥がれ、ブリキ板が露出した

△：16～24回で硬化膜が剥がれ、ブリキ板が露出した

×：15回以下で硬化膜が剥がれ、ブリキ板が露出した

[0086] (8) 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硬化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

[0087] ポリエステル樹脂（A）の合成例（a）

テレフタル酸ジメチル740質量部、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル100重量部、無水トリメリット酸8質量部、エチレングリコール190質量部、1,2-プロパンジオール330質量部、1,4-シクロヘキサンジメタノール190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230℃まで徐々に昇温しながら、エステル化反応を行った。次いで、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50分間後期重合を行

なった。目標分子量に達したらこれを窒素雰囲気下で210℃に冷却した。次いで無水トリメリット酸26質量部を投入し、窒素雰囲気下、200～230℃、30分攪拌を継続した。これを取り出し本発明のポリエステル樹脂（合成例（a））を得た。得られたポリエステルの還元粘度は0.36 dl/g、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）は65℃、酸価は300 eq/tであった。

[0088] 合成例（b）～（k）

合成例（a）と同様に直接重合法にて、但し仕込み組成を変更して、樹脂組成が表1に示されるような本発明のポリエステル樹脂（合成例（b）～（k））を製造した。

[0089]

[表1]

合成例	ポリエステル樹脂(A)										ポリエステル樹脂(B)			
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k			
カルボン酸成分 (mol%)	79	79	78	80	89	79	79	79	78	50	50			
	10	10	10	10	10	10	10	10	10	50	50			
	10	10	10	10		10	10	10	10					
	1	1	2		1	1	1	1	2					
樹脂組成	3	1	5	3	3	3	3	0.6	6	6	8			
	35	35	35	35	35	50		35	35	56	56			
						50				42	42			
	35	35	35	35	35		70	35	35					
ポリオール成分 (mol%)	30	30	30	30	30		30	30	30					
										2	2			
	0.36	0.36	0.24	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36	0.18	0.18	0.18			
	300	120	480	300	300	300	300	70	520	600	800			
樹脂特性	65	65	65	65	65	60	90	65	65	55	55			

[0090] 得られたポリエステル樹脂を使用してポリエステル樹脂組成物を作成し、加工性、硬化性および耐レトルト性の評価を実施した。ポリエステル樹脂組成物の配合、および評価結果を表2および表3に示す。

[0091]

[表2]

項目		還元粘度 (dl/g)	酸価 (eq/ton)	T <sub>g</sub> (°C)	実施例													
					1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
ポリエステル樹脂組成物 (固形重量比)	ポリエステル樹脂(A)	a	0.36	300	65	85	85	70	92	85	85							
		b	0.36	120	65							85						
		c	0.24	480	65								85					
		d	0.36	300	65									85				
		e	0.36	300	65										85			
		f	0.36	300	60												85	
		g	0.36	300	90													85
		h	0.36	70	65													
	ポリエステル樹脂(B)	i	0.18	520	65	15	15	30	8									
		j	0.18	600	55					15								
		k	0.18	800	55						15	15	15	15	15	15	15	15
触媒(C)	ドデシルベンゼンスルホン酸					0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
評価	THF不溶分(質量%) <240°C5分間>				60	75	80	50	80	85	50	90	65	65	60	60		
	THF不溶分(質量%) <150°C30分間>				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	加工性				◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	○		
	硬化性				◎	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	○	○	○	○		
	耐レトルト性				○	◎	◎	△	◎	◎	△	◎	○	○	△	△		

[0092] [表3]

項目		還元粘度 (dl/g)	酸価 (eq/ton)	T <sub>g</sub> (°C)	比較例										
					1	2	3	4	5	6	7	8			
ポリエステル樹脂組成物 (固形重量比)	ポリエステル樹脂(A)	a	0.36	300	65	100	100								30
		b	0.36	120	65			100							
		c	0.24	480	65				100						
		d	0.36	300	65										
		e	0.36	300	65										
		f	0.36	300	60										
		g	0.36	300	90							100			
		h	0.36	70	65						85				
	ポリエステル樹脂(B)	i	0.18	520	65								100	70	
		j	0.18	600	55										
		k	0.18	800	55						15				
触媒(C)	ドデシルベンゼンスルホン酸					0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
評価	THF不溶分(質量%) <240°C5分間>				25	40	5	50	30	10	60	70			
	THF不溶分(質量%) <150°C30分間>				0	0	0	0	0	0	0	0			
	加工性				△	△	×	△	×	×	×	×			
	硬化性				△	△	×	△	△	×	○	○			
	耐レトルト性				×	×	×	×	×	×	○	○			

[0093] 表2で明らかのように、本発明のポリエステル樹脂(A)およびポリエステル樹脂(B)を使用したポリエステル樹脂組成物から得られた硬化膜(塗

膜)は、その加工性、硬化性、耐レトルト性のいずれもが優れている。

### 産業上の利用可能性

[0094] 本発明品は、加工性、硬化性、耐レトルト性に優れたポリエステル樹脂組成物、およびポリエステル樹脂水分散体と、これを含有する塗料、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] 酸価が $100\text{ eq/t on}$ 以上、 $500\text{ eq/t on}$ 未満であるポリエステル樹脂(A)、および酸価が $500\text{ eq/t on}$ 以上であるポリエステル樹脂(B)を含み、ポリエステル樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)の合計固形分質量を100質量部としたとき、ポリエステル樹脂(A)が55質量部以上、95質量部以下の範囲であり、ポリエステル樹脂(B)が5質量部以上、45質量部以下の範囲であるポリエステル樹脂組成物。
- [請求項2] 硬化剤を実質的に含有しない請求項1に記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項3] ポリエステル樹脂(A)が、前記ポリエステル樹脂(A)を構成するポリオール成分として、1級水酸基を2個有し脂環構造を有さないジオール(a)を有し、さらに、脂環構造を有するジオール(b)および1個の1級水酸基と1個の2級水酸基とを有し脂環構造を有さないジオール(c)のいずれかまたは両方を有する請求項1または2に記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項4] ポリエステル樹脂(A)およびポリエステル樹脂(B)がいずれも分岐構造を有する請求項1～3のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項5] ポリエステル樹脂(A)が、前記ポリエステル樹脂(A)を構成するポリカルボン酸成分として不飽和ジカルボン酸(d)を有する、請求項1～4のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項6]  $150^{\circ}\text{C}$ で30分間加熱処理した際のテトラヒドロフラン不溶分が10質量%未満であり、さらに触媒(C)を1種以上含む、請求項1～5のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。
- [請求項7] ポリエステル樹脂(A)およびポリエステル樹脂(B)の合計量100質量部に対し、触媒(C)の含有量が0.01～0.5質量部である請求項6に記載のポリエステル樹脂組成物。

- [請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物と、水性媒体とを含むポリエステル樹脂水分散体。
- [請求項9] 請求項1～7のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物または請求項8に記載のポリエステル樹脂水分散体のいずれかを含有する塗料組成物。
- [請求項10] 請求項1～7のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物を含有する塗膜。
- [請求項11] 請求項10に記載の塗膜を有する金属缶。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/013259

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C09D 5/02</i> (2006.01)i; <i>C08L 67/02</i> (2006.01)i; <i>C08L 67/06</i> (2006.01)i; <i>C09D 167/02</i> (2006.01)i; <i>C09D 167/06</i> (2006.01)i FI: C08L67/02; C09D167/06; C09D167/02; C09D5/02; C08L67/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C09D5/02; C08L67/02; C08L67/06; C09D167/02; C09D167/06		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-239691 A (UNITIKA LTD) 09 October 2008 (2008-10-09) claims, paragraphs [0039]-[0046], example 5	1-10
X	JP 2013-710 A (DUPONT SHINTO AUTOMOTIVE SYSTEMS KK) 07 January 2013 (2013-01-07) claims, paragraphs [0017], [0020], examples 4-6, 8-9	1-5, 8-10
X	WO 2013/180067 A1 (TOYO SEIKAN GROUP HOLDINGS, LTD) 05 December 2013 (2013-12-05) claims, paragraphs [0013], [0027], example 7, comparative example 6	1-5, 8-11
X	JP 52-151322 A (NIPPON OILS & FATS CO LTD) 15 December 1977 (1977-12-15) claims, p. 3, lower right column, line 7 to p. 4, upper right column, line 3, examples	1-5, 8-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>27 April 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>17 May 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/013259**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2008-239691 A	09 October 2008	(Family: none)	
JP 2013-710 A	07 January 2013	(Family: none)	
WO 2013/180067 A1	05 December 2013	US 2015/0125643 A1 claims, paragraphs [0037], [0065], example 7, comparative example 6 EP 2857465 A1 CN 104379687 A KR 10-2015-0016950 A	
JP 52-151322 A	15 December 1977	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C09D 5/02(2006.01)i; C08L 67/02(2006.01)i; C08L 67/06(2006.01)i; C09D 167/02(2006.01)i; C09D 167/06(2006.01)i FI: C08L67/02; C09D167/06; C09D167/02; C09D5/02; C08L67/06		
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）） C09D5/02; C08L67/02; C08L67/06; C09D167/02; C09D167/06 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 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022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 2008-239691 A（ユニチカ株式会社）09.10.2008（2008 - 10 - 09） 特許請求の範囲、[0039]-[0046]、実施例5	1-10
X	JP 2013-710 A（デュポン神東・オートモティブ・システムズ株式会社）07.01.2013 （2013 - 01 - 07） 特許請求の範囲、[0017],[0020]、実施例4-6, 8-9	1-5, 8-10
X	WO 2013/180067 A1（東洋製罐グループホールディングス株式会社）05.12.2013 （2013 - 12 - 05） 請求の範囲、[0013],[0027]、実施例7、比較例6	1-5, 8-11
X	JP 52-151322 A（日本油脂株式会社）15.12.1977（1977 - 12 - 15） 特許請求の範囲、第3頁右下欄7行-第4頁右上欄3行、実施例	1-5, 8-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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	“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	
“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		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
27.04.2022	17.05.2022	
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）  牟田 博一 4J 3343  電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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/JP2022/013259

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2008-239691 A	09.10.2008	(ファミリーなし)	
JP 2013-710 A	07.01.2013	(ファミリーなし)	
WO 2013/180067 A1	05.12.2013	US 2015/0125643 A1 請求項、[0037],[0065]、実 施例7、比較例6 EP 2857465 A1 CN 104379687 A KR 10-2015-0016950 A	
JP 52-151322 A	15.12.1977	(ファミリーなし)	