



(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

(A) モノ又はポリペンタエリスリトールのポリ (メタ) アクリレート 10 ~ 70 質量%、

(B) 脂肪族ジイソシアネート化合物、カプロラクトン変性ポリエステルジオール及びヒドロキシル基を有するアクリレートを反応することにより得られるポリエステル系脂肪族ウレタンジ (メタ) アクリレート化合物 (B-1)、式 (2) で示される (B-2)、又は1分子内に2個の (メタ) アクリロイルオキシ基を含有するポリエーテル系ウレタンジ (メタ) アクリレート化合物 (B-3) (ただし、(B-3) の場合、(A) 成分はカプロラクトンにより変性された (メタ) アクリロイルオキシ基を少なくとも1個含む。) 5 ~ 50 質量%、

(C) 式 (3) 又は (4) で示されるポリ [(メタ) アクリロイルオキシアルキル] (イソ) シアヌレート 5 ~ 70 質量%、

(D) 光重合開始剤 0.1 ~ 10 質量%を含む活性エネルギー線硬化型塗料組成物。耐候性、耐摩耗性、基材密着性に優れた硬化被膜を形成できる。

明 細 書

活性エネルギー線硬化型塗料組成物及び該組成物の硬化被膜を有する成形品

技術分野

[0001] 本発明は、活性エネルギー線照射により、特に耐摩耗性、耐候性に優れ、かつ表面平滑性、耐熱性、耐薬品性、耐久性及び基材との密着性に優れた硬化被膜を基材表面に形成しうる塗料組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリメタクリルイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、AS樹脂などから製造された合成樹脂成形品は、軽量で耐衝撃性に優れているばかりでなく、透明性も良好で、近年、自動車用プラスチック材料として、各種ランプレズ、グレージング、計器類のカバーなどに多用されている。特にヘッドランプレズについては自動車の燃費向上のための軽量化、デザインの多様化などからプラスチック材料の使用が増加している。しかし反面、これらの合成樹脂成形品はその表面の耐摩耗性が不足しているため、他の硬い物との接触、摩擦、引っ掻きなどによって表面に損傷を受けやすく、表面に発生した損傷はその商品価値を低下させることになる。また、上記した自動車用材料として使用される場合には、その耐候性も重要な性能となる。特にポリカーボネート樹脂等の場合は耐候性が悪く、太陽光に含まれる紫外線等の活性エネルギー線によって劣化を受け、成形品が著しく黄変したり、表面にクラックが生じたりする。

[0003] このような合成樹脂成形品の欠点を改良する方法については、従来より種々検討されてきており、例えばシリコン系、メラミン系の樹脂組成物からなる被覆材を合成樹脂成形品表面に塗布し、加熱縮合させて架橋被膜を形成させ、耐摩耗性を向上させる方法や、ラジカル重合性単量体からなる樹脂組成物を塗布した後、活性エネルギー線を照射させ架橋被膜を形成する方法などが提案されている(特許文献1:特開昭56-122840号公報)。

[0004] これらの手法の中で、モノ又はポリペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート、1分

子内に少なくとも2個のラジカル重合性不飽和二重結合を有するウレタンポリ(メタ)アクリレート化合物、及びポリ[(メタ)アクリロイルオキシアルキル](イソ)シアヌレート等の物質をある特定割合で配合することによって得られる樹脂組成物を提案しており、この樹脂組成物が優れた耐摩耗性と耐候性を両立できることを見いだされている(特許文献2:特開平05-230397号公報、特許文献3:特開平06-128502号公報)。

[0005] しかし、高湿度環境などの過酷な環境下で長期間使用するために、さらなる耐候性の向上が求められている。一方、1分子内に2個のイソシアネート基を有する脂肪族イソシアネート化合物とカプロラクトンにより変性されたポリエステルジオール及びヒドロキシル基を有するアクリレートから成るポリエステル系脂肪族ウレタンポリ(メタ)アクリレート化合物を含む耐候性に優れる樹脂組成物が提案されている(特許文献4:特開平08-283607号公報、特許文献5:特開平08-283608号公報、特許文献6;特開2004-217879号公報)。

[0006] しかしながら、これらの特許文献に記載されている組成物は耐摩耗性が十分ではなかった。

[0007] 一方、カプロラクトンにより変性されたモノ又はポリペンタエリスリートのポリ(メタ)アクリレートを含む組成物が提案されている。(特許文献7:特開平09-286809号公報、特許文献8:特開平04-311714号公報、特許文献9:特開2002-249680号公報)。特許文献7に記載の組成物は、1分子中に6個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有するウレタンポリ(メタ)アクリレート化合物を含有することにより硬化物の耐候性を向上させている。特許文献8に記載の組成物は、脂環族ジカルボン酸及び多価アルコールからなるウレタンアクリレート化合物を含有することにより硬化物の耐候性を向上させている。特許文献9に記載の組成物は、特定のアクリル変性ポリオレフィンを使用することにより、ポリオレフィン基材に対して優れた密着性、耐候性を有するインモールドコーティング組成物を得ている。これらの特許文献においては、カプロラクトンにより変性されたモノ又はポリペンタエリスリートのポリ(メタ)アクリレートを配合することによって、組成物の硬化物における耐候性を大幅に向上させるという顕著な効果は記載も示唆もされていない。

特許文献1:特開昭56-122840号公報

特許文献2:特開平05-230397号公報

特許文献3:特開平06-128502号公報

特許文献4:特開平08-283607号公報

特許文献5:特開平08-283608号公報

特許文献6:特開2004-217879号公報

特許文献7:特開平09-286809号公報

特許文献8:特開平04-311714号公報

特許文献9:特開2002-249680号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、上述の背景になされたものであり、その目的とするところは、優れた耐候性を有し、耐摩耗性、基材密着性に優れた硬化被膜を形成しうる塗料組成物を提供することにある。

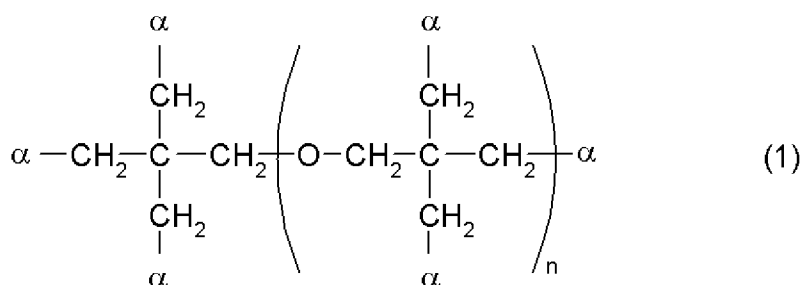
課題を解決するための手段

- [0009] そこで本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、カプロラクトンにより変性された特定のウレタン(メタ)アクリレートと、他の特定成分とを配合することによって、耐摩耗性を維持したままで耐候性が向上することを見出した。又、カプロラクトンにより変性されたモノ又はポリペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレートと、他の特定成分とを配合することによって屋外での長期使用におけるクラックの発生が抑制され、従来使用されてきたモノ又はポリペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレートを配合した場合に比べ大幅に耐候性が向上することを見出した。

- [0010] 第1の態様において、本発明は、下記(A)～(D)成分を含んでなる活性エネルギー線硬化型塗料組成物に関する。

(A) 下記式(1)に示されるモノ又はポリペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート10～70質量%

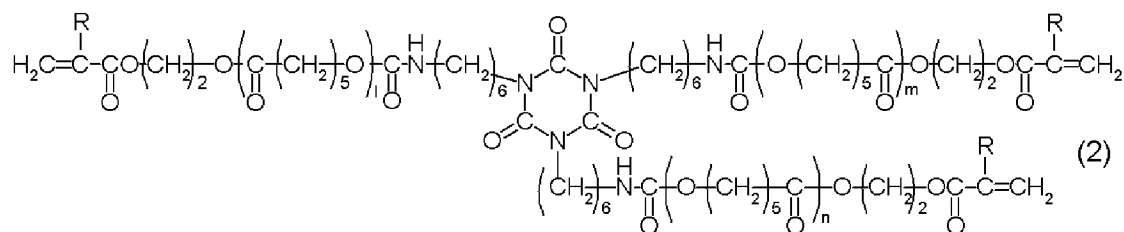
- [0011] [化1]



[0012] (式中、複数の α のうち少なくとも3個は(メタ)アクリロイルオキシ基($\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CO}$
 $\text{O}-$)もしくはカプロラクトンにより変性された(メタ)アクリロイルオキシ基{ $\text{CH}_2=\text{CR}$
 $-\text{CO}(\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ } (R は水素原子又はメチル基を示し、 y は1以上の
整数である。)である。残りの α は水酸基である。また、 n は0~4の整数を示す。)、

[0013] (B) 1分子内に2個のイソシアネート基を有する脂肪族イソシアネート化合物、カプロラクトンにより変性されたポリエステルジオール及びヒドロキシル基を有するアクリレートとを反応することにより得られるポリエステル系脂肪族ウレタンジ(メタ)アクリレート化合物(B-1)、下記式(2)に示されるウレタンポリ(メタ)アクリレート化合物(B-2)、又は1分子内に2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を含有するポリエーテル系ウレタンジ(メタ)アクリレート化合物(B-3) (ただし、(B)成分が(B-3)の場合、(A)成分における複数の α のうち、少なくとも1個がカプロラクトンにより変性された(メタ)アクリロイルオキシ基である。)5~50質量%、

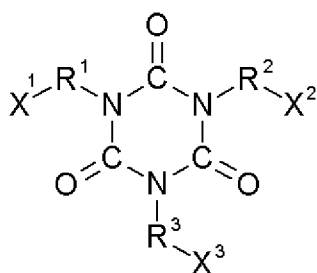
[0014] [化2]



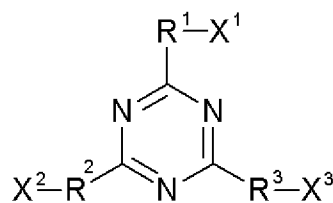
[0015] (式中、 l 、 m 、 n は0以上の整数であつて、 $l+m+n$ は1以上であり、 R は水素原子又はメチル基を示す。)

(C) 下記式(3)もしくは(4)で示されるポリ[(メタ)アクリロイルオキシアルキル](イソ)シアヌレート5~70質量%

[0016] [化3]



(3)



(4)

[0017] (式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は(メタ)アクリロイル基($\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CO}-$)、カプロラクトンにより変性された(メタ)アクリロイル基 $\{\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CO}(\text{O}(\text{CH}_2)_z\text{C}=\text{O})_z-\}$ (R は水素原子又はメチル基を示し、 z は1以上の整数である。)、水素原子又はアルキル基を示し、これらのうちの少なくとも2個は(メタ)アクリロイル基もしくはカプロラクトンにより変性された(メタ)アクリロイル基であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 はオキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基を示す。)、

(D) 光重合開始剤0.1～10質量%。

[0018] 第2の態様において本発明は、

前記第1の態様における(B)成分が(B-1)成分であって、重量平均分子量が500～1500の範囲内であるカプロラクトンにより変性されたポリエステルジオールを用いて得られるポリエステル系脂肪族ウレタンジ(メタ)アクリレート化合物である活性エネルギー線硬化型塗料組成物に関する。

[0019] 第3の態様において本発明は、

前記第1の態様における(B)成分が(B-2)成分であって、前記式(2)において、($l+m+n$)が1～15の範囲内である活性エネルギー線硬化型塗料組成物に関する。

[0020] 第4の態様において本発明は、

前記第1の態様における(B)成分が(B-3)成分であって、(A)成分が前記式(1)に示す化合物のうち、1分子中のカプロラクトン変性量の総和の平均が1～6個の範囲内である活性エネルギー線硬化型塗料組成物に関する。

[0021] 第5の態様において本発明は、

前記第1乃至第3の態様における組成物であって、(B)成分が(B-1)成分または(

B-2)成分であって、さらに下記(E)、(F)成分を含んでなる活性エネルギー線硬化型塗料組成物に関する。

(E)紫外線吸収剤1～30質量%、

(F)ヒンダードアミン系光安定化剤0.1～5質量%。

[0022] 第6の態様において本発明は、

第5の態様における活性エネルギー線硬化型塗料組成物が、厚さ3mmのポリカーボネート樹脂板に厚さ8 μ mの硬化被膜を設けた成形品の、JIS K7204に準拠し、摩耗輪CS-10Fを用いた4.9N荷重での100回転摩耗試験前後の増加ヘイズ値が15未満であって、サンシャインウェザーメーターを用いた促進耐候性試験における3500時間暴露前後の増加ヘイズ値が10未満、暴露後のイエローインデックス値(黄変度)が5未満である成形品の硬化被膜となる活性エネルギー線硬化型塗料組成物に関する。

[0023] 第7の態様において本発明は、

第1又は第4の態様における(B)成分が(B-3)成分であって、さらに下記(E)、(F)成分を含んでなる活性エネルギー線硬化型塗料組成物に関する。

(E)紫外線吸収剤1～30質量%、

(F)ヒンダードアミン系光安定化剤0.1～5質量%。

[0024] 第8の態様において本発明は、

第7の態様における活性エネルギー線硬化型塗料組成物が、厚さ3mmのポリカーボネート樹脂板に厚さ8 μ mの硬化被膜を設けた成形品の、JIS K7204に準拠し、摩耗輪CS-10Fを用いた4.9N荷重での100回転摩耗試験前後の増加ヘイズ値が15未満であって、サンシャインウェザーメーターを用いた促進耐候性試験における4000時間暴露前後の増加ヘイズ値が10未満、暴露後のイエローインデックス値(黄変度)が5未満である成形品の硬化被膜となる活性エネルギー線硬化型塗料組成物に関する。

[0025] 第9の態様において本発明は、

第1の態様における活性エネルギー線硬化型塗料組成物を合成樹脂成形品の表面に塗布し、活性エネルギー線を照射することにより、硬化被膜を形成した樹脂成形

品に関する。

- [0026] 第10の態様において本発明は、
第9の態様における合成樹脂成形品が自動車ヘッドランプレンズ用ポリカーボネート樹脂成形品である樹脂成形品に関する。

発明の効果

- [0027] この塗料組成物を合成樹脂成形品の表面に塗布し、活性エネルギー線を照射することにより、耐摩耗性、耐候性に優れかつ、耐熱性、耐薬品性、耐久性、基材密着性に優れた硬化被膜を有する合成樹脂成形品を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0028] 本発明を詳しく説明する。先ず本発明の塗料組成物の各成分について説明する。

- [0029] <(A)成分について>

(A)成分である前記式(1)で示されるモノ又はポリペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレートは、活性エネルギー線の照射により良好な重合活性を示し、また高度な架橋密度を有する耐摩耗性に優れたポリマーを形成する。したがって、基材表面に耐摩耗性に優れた硬化被膜を形成することができる。

- [0030] (A)成分の具体例としては、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、式(1)中の α がカプロラクトンにより変性された(メタ)アクリロイルオキシ基となるものなどのように、カプロラクトンなどで変性したものを使用しても良い。(A)成分としてはカプロラクトンで変性したものが好ましく、1分子あたり2個のカプロラクトンにより変性されたジペンタエリスリトールヘキサアクリレート{「カヤラッドDPCA20」(商品名、日本化薬(株))}、1分子あたり3個のカプロラクトンにより変性されたジペンタエリスリトールヘキサアクリレート{「カヤラッドDPCA30」(商品名、日本化薬(株))}、1分子あたり6個のカプロラクトンによ

り変性されたジペンタエリスリトールヘキサアクリレート{「カヤラッドDPCA60」(商品名、日本化薬(株))}、1分子あたり12個のカプロラクトンにより変性されたジペンタエリスリトールヘキサアクリレート{「カヤラッドDPCA120」(商品名、日本化薬(株))}等が挙げられる。得られた硬化被膜における耐摩耗性の観点から一般式(1)における y は6以下であることが好ましく、3以下であることがより好ましく、2以下であることが更に好ましい。

[0031] (A)成分の使用割合は、(A)～(D)成分または(A)～(F)成分の合計量100質量%中10～70質量%の範囲が好ましい。下限値は20質量%以上がより好ましく、25質量%以上がさらに好ましく、上限値は50質量%以下がより好ましい。(A)成分の量が10質量%以上の場合、硬化被膜の耐摩耗性が良くなる。また、70質量%以下の場合、硬化被膜の耐候性及び耐熱性が良くなる。

[0032] <(B)成分について>

(B)成分である、1分子内に2個のイソシアネート基を有する脂肪族イソシアネート化合物、カプロラクトンにより変性されたポリエステルジオール及びヒドロキシル基を有するアクリレートを反応することにより得られるポリエステル系脂肪族ウレタンジ(メタ)アクリレート化合物(B-1)とは、1分子内に2個のイソシアネート基を有する脂肪族イソシアネート化合物と1分子内に2個のヒドロキシル基を含有するカプロラクトンにより変性されたポリエステルジオール化合物を反応させて付加体を合成した後、残ったイソシアネート基にヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートを付加させたウレタン化反応生成物である。

[0033] 1分子内に2個のイソシアネート基を有する脂肪族イソシアネート化合物の具体例としては、エチレンジイソシアネート、1, 2-ジイソシアナトプロパン、1, 3-ジイソシアナトプロパン、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシル)イソシアネート、メチルシクロヘキサ-2, 4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサ-2, 6-ジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエート等のポリイソシアネート単量体等をあげるこ

とができる。得られた硬化被膜の耐候性の観点から、脂環構造を有するものが好ましい。

- [0034] 付加体の合成に使用する1分子内に2個のヒドロキシル基を含有するカプロラクトンにより変性されたポリエステルジオールの具体例としては、
- 重量平均分子量が530のポリカプロラクトンジオールである「プラクセル205」、
- 側鎖にカルボキシル基を有する重量平均分子量が530のポリカプロラクトンジオールである「プラクセル205BA」、
- 常温液体の重量平均分子量が500のポリカプロラクトンジオールである「プラクセルL205AL」、
- プラクセル205に比べて耐水性が向上された重量平均分子量が530のポリカプロラクトンジオールである「プラクセル205H」、
- プラクセル205に比べて粘度及び酸価が低い重量平均分子量が530のポリカプロラクトンジオールである「プラクセル205U」、
- 重量平均分子量が830のポリカプロラクトンジオールである「プラクセル208」、
- 常温液体の重量平均分子量が830のポリカプロラクトンジオールである「プラクセルL208AL」、
- 重量平均分子量が1000のポリカプロラクトンジオールである「プラクセル210」、
- 側鎖にカルボキシル基を有する重量平均分子量が1000のポリカプロラクトンジオールである「プラクセル210BA」、
- プラクセル210に比べて酸価が低く耐水性が向上された重量平均分子量が1000のポリカプロラクトンジオールである「プラクセル210CP」、
- プラクセル210に比べて分子量分布の狭い重量平均分子量が1000のポリカプロラクトンジオールである「プラクセル210N」、
- 重量平均分子量が1250のポリカプロラクトンジオールである「プラクセル212」、
- 常温液体の重量平均分子量が1250のポリカプロラクトンジオールである「プラクセルL212AL」、
- 重量平均分子量が2000のポリカプロラクトンジオールである「プラクセル220」、
- 側鎖にカルボキシル基を有する重量平均分子量が2000のポリカプロラクトンジオールである「プラクセル220BA」、

ルである「プラクセル220BA」、
プラクセル220に比べて酸価が低く耐水性が向上された重量平均分子量が2000のポリカプロラクトンジオールである「プラクセル220CPB」、
プラクセル220に比べて分子量分布の狭い重量平均分子量が2000のポリカプロラクトンジオールである「プラクセル220N」、
プラクセル220に比べて結晶性が低い重量平均分子量が2000のポリカプロラクトンジオールである「プラクセル220NP1」、
常温液体の重量平均分子量が2000のポリカプロラクトンジオールである「プラクセルL220AL」、
重量平均分子量が3000のポリカプロラクトンジオールである「プラクセル230」、
常温液体の重量平均分子量が3000のポリカプロラクトンジオールである「プラクセルL230AL」、
プラクセル230に比べて酸価が低く耐水性が向上された重量平均分子量が3000のポリカプロラクトンジオールである「プラクセル230CP」、
重量平均分子量が4000のポリカプロラクトンジオールである「プラクセル240」、
プラクセル240に比べて酸価が低く耐水性が向上された重量平均分子量が4000のポリカプロラクトンジオールである「プラクセル240CP」、
プラクセル220に比べ耐加水分解性が向上された重量平均分子量が2000のポリカプロラクトンジオールである「プラクセル220EB」、
プラクセル220EBに比べ強度が高い重量平均分子量が2000のポリカプロラクトンジオールである「プラクセル220EC」、
(いずれも商品名、ダイセル化学工業(株)製)などが挙げられる。

[0035] 中でも、得られた硬化被膜の耐候性及び耐摩耗性の観点から、重量平均分子量が500～1500の範囲内のものが好ましく、500～1000の範囲内のものがより好ましい。

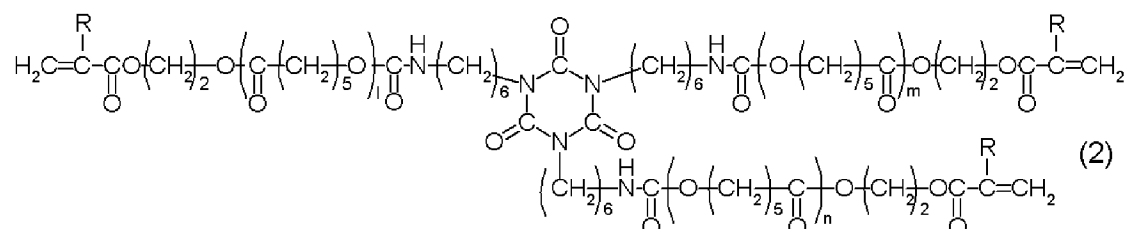
[0036] ヒドロキシル基を含有する(メタ)アクリレートの具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のほか、ブチルグリシジルエ

ーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート等のモノエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との付加反応物や、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールのモノ(メタ)アクリル酸エステル、ポリカプロラクトンジオールのモノ(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。

[0037] 1分子内に2個のイソシアネート基を有する脂肪族イソシアネートとカプロラクトンにより変性されたポリエステルジオールとヒドロキシル基を含有する(メタ)アクリレートとの反応は、ジラウリン酸ジ n -ブチル錫等の錫系触媒の存在下、イソシアネート基とヒドロキシル基がほぼ等量になるように原料を用いて、60～70℃で数時間加熱する。反応物は、一般に高粘性となることが多いので、反応中又は、反応終了後に、有機溶剤や他の稀釈モノマーで稀釈するのが好ましい。

[0038] 他の(B)成分である(B-2)成分は下記式(2)に示されるウレタンポリ(メタ)アクリレート化合物である。

[0039] [化4]



[0040] (式中、 l 、 m 、 n は0以上の整数であつて、 $l+m+n$ は1以上であり、 R は水素原子又はメチル基を示す。)

[0041] 式(2)に示されるウレタンポリ(メタ)アクリレート化合物としては、1分子内に3個のイソシアネート基を有する脂肪族イソシアネート化合物とポリカプロラクトンジオールのモノ(メタ)アクリル酸エステルとを反応させたウレタン化反応物が挙げられる。

[0042] 例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリマー（商品名、「デュラネートTPA100」、旭化成ケミカルズ（株））及びポリカプロラクトンジオールのモノ（メタ）アクリル酸エステルをジラウリン酸ジ n -ブチル錫等の錫系触媒の存在下、イソシアネート基とヒドロキシル基がほぼ等量になるように用いて、60～70℃で数時間加熱することにより得ることができる。

[0043] 式(2)に示されるウレタンポリ(メタ)アクリレート化合物の中で、得られた硬化性被膜

の耐摩耗性及び耐候性の観点から特に好ましいのは、カプロラクトン変性量の合計($l+m+n$)が1~15個の範囲内のものである。

[0044] 他の(B)成分である、1分子内に2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を含有するポリエーテル系ウレタンジ(メタ)アクリレート化合物(B-3)は、硬化被膜の強靱性、可とう性、耐熱性及び耐候性を向上させる成分であり、1分子内に2個のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物に1分子内に2個のヒドロキシル基を含有するポリエーテルジオール化合物を反応させて付加体を合成した後、残ったイソシアネート基にヒドロキシル基を含有する(メタ)アクリレートを付加させたウレタン化反応生成物が挙げられる。硬化被膜の強靱性や可とう性をより向上することができる成分である。また、硬化被膜の基材への密着性を向上させるという点で、これらポリエーテル系ウレタンジ(メタ)アクリレート化合物の分子量は1000~5000のものがより好ましい。

[0045] 1分子内に2個のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物の具体例としては、トリレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、1, 2-ジイソシアナトプロパン、1, 3-ジイソシアナトプロパン、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシル)イソシアネート、メチルシクロヘキサン-2, 4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2, 6-ジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、イソホロレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、等をあげることができる。耐候性の観点から、脂環構造を有する脂肪族イソシアネート化合物が好ましい。

[0046] 付加体の合成に使用する1分子内に2個のヒドロキシル基を含有するポリエーテルジオールは特に限定されなく、その具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

[0047] ヒドロキシル基を含有する(メタ)アクリレートの具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリ

レート等のほか、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート等のモノエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との付加反応物や、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールのモノ(メタ)アクリル酸エステル等が挙げられる。

[0048] 1分子内に2個のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物と1分子内に2個のヒドロキシル基を含有するポリエーテルジオール化合物とヒドロキシル基を含有する(メタ)アクリレートとの反応は、ジラウリン酸ジ n -ブチル錫等の錫系触媒の存在下、イソシアネート基とヒドロキシル基がほぼ等量になるように原料を用いて、60～70℃で数時間加熱する。反応物は、一般に高粘性となることが多いので、反応中又は、反応終了後に、有機溶剤や他の稀釈モノマーで稀釈するのが好ましい。

[0049] (B)成分が(B-3)成分の場合、(A)成分における複数の α のうち、少なくとも1個がカプロラクトンにより変性された(メタ)アクリロイルオキシ基である。

[0050] (B)成分の使用割合は、(A)～(D)成分または(A)～(F)成分の合計量100質量%中5～50質量%の範囲が好ましい。下限値は10質量%以上がより好ましく、上限値は30質量%以下がより好ましい。(B)成分の量が5質量%以上の場合、硬化被膜の耐候性及び空気雰囲気下での硬化性が良くなる。また、50質量%以下の場合、硬化被膜の耐摩耗性が良くなる。

[0051] <(C)成分について>

(C)成分である前記式(3)もしくは(4)で示されるポリ[(メタ)アクリロイルオキシアルキル](イソ)シアヌレートは、活性エネルギー線により良好な重合活性を示し、また得られた硬化被膜の耐摩耗性を損なうことなく、強靱性、耐熱性を向上させることができる。

[0052] なお、得られた硬化被膜における耐摩耗性の観点から一般式(3)(4)における z は5以下であることが好ましく、3以下であることがより好ましく、2以下であることが更に好ましい。

[0053] (C)成分としては、具体的には、ビス(2-アクリロイルオキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ビス(2-アクリロイルオキシプロピル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス(2-アクリロイル

オキシプロピル)イソシアヌレート、ビス(2-アクリロイルオキシエチル)ヒドロキシエチルシアヌレート、トリス(2-アクリロイルオキシエチル)シアヌレート、ビス(2-アクリロイルオキシプロピル)ヒドロキシエチルシアヌレート、トリス(2-アクリロイルオキシプロピル)シアヌレート、トリス[(2-アクリロイルオキシエチル)カルボニルアミドヘキシル]イソシアヌレート、トリス[(2-アクリロイルオキシエチル)カルボニルアミドヘキシル]シアヌレート、1分子あたり1個のカプロラクトンにより変性されたトリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート(「アロニックスM-325」(商品名、東亜合成(株))、1分子あたり3個のカプロラクトンにより変性されたトリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート(「アロニックスM-327」(商品名、東亜合成(株))などが挙げられる。

[0054] (C)成分の使用割合は、(A)～(D)成分または(A)～(F)成分の合計量100質量%中5～70質量%に範囲が好ましい。下限値は20質量%以上がより好ましく、60質量%以下がより好ましい。(C)成分の量が5質量%以上の場合、硬化被膜の耐摩耗性及び耐熱性が良くなる。また、70質量%以下の場合、硬化性が良くなる。

[0055] <(D)成分について>

(D)成分である光重合開始剤としては、活性エネルギー線照射によりアクリル系モノマー又はオリゴマーの重合を開始させるものであれば、いずれのものも使用できる。具体的には、ベンゾイン、ベンゾインモノメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アセトイン、ベンジル、ベンゾフェノン、p-メトキシベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、メチルフェニルグリオキシレート、エチルフェニルグリオキシレート、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等のカルボニル化合物、テトラメチルチウラムモノスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィドなどの硫黄化合物、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドなどのアシルフォスフィンオキサイド等を挙げることができる。これらは1種又は2種以上の混合系で使用される。これらの中でも、ベンゾフェノン、ベンゾインイソプロピルエーテル、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジルジメチルケタールがより好ましい。

[0056] (D)成分の使用割合は、(A)～(D)成分または(A)～(F)成分の合計量100質量

%中0.1～10質量%の範囲が好ましい。下限値は1質量%以上がより好ましく、上限値は5質量%以下がよりこのましい。である。(D)成分の量が0.1質量%以上の場合、硬化性が良くなる。また、10質量%以下の場合、硬化被膜の透明性及び耐候性が良くなる。

[0057] 本発明の活性エネルギー線硬化型塗料組成物が塗布される基材の紫外線による劣化を防ぐには、さらに(E)、(F)成分を含む活性エネルギー線硬化型塗料組成物であることが好ましい。

[0058] <(E)成分について>

(E)成分である紫外線吸収剤は特に限定されず、組成物に均一に溶解し、かつその耐候性が良好なものであれば使用可能であるが、組成物に対する良好な溶解性及び耐候性改善効果という点から、トリアジン系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸フェニル系、安息香酸フェニル系から誘導された化合物で、それらの最大吸収波長が240～380nmの範囲である紫外線吸収剤が好ましく、特に組成物に多量に含有させることが可能という点から、ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤が、またポリカーボネート等の基材の黄変を防ぐことができるという点から、トリアジン系及びベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤が好ましい。

[0059] (E)成分の具体例としては、2-[4-(2-ヒドロキシ-3-ドデシロキシ-プロピル)オキシ-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-[ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン及び2-[4-(2-ヒドロキシ-3-トリデシロキシ-プロピル)オキシ-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-[ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジンの混合物{商品名「チヌビン400」(チバ・スペシャリティーケミカルズ(株))}、2-[4-(オクチル-2-メチルエタノエート)オキシ-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-[ビス(2,4-ジメチルフェニル)]-1,3,5-トリアジン{商品名:「チヌビン479」(チバ・スペシャリティーケミカルズ(株))}、トリス[2,4,6-[2-{4-(オクチル-2-メチルエタノエート)オキシ-2-ヒドロキシフェニル}]-1,3,5-トリアジン{商品名:「チヌビン777」(チバ・スペシャリティーケミカルズ(株))}、2-ヒドロキシベンゾフェノン、5-クロロ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクチロキシベンゾフェノン、4

ードデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェニルサリシレート、3-ヒドロキシフェニルベンゾエート、フェニレン-1, 3-ジベンゾエート、2-(2-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール物等が挙げられるが、これらのうち、2-[4-(2-ヒドロキシ-3-ドデシロキシプロピル)オキシ-2-ヒドロキシフェニル]-4, 6-[ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン及び2-[4-(2-ヒドロキシ-3-トリデシロキシプロピル)オキシ-2-ヒドロキシフェニル]-4, 6-[ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジンの混合物、2-[4-(オクチル-2-メチルエタノエート)オキシ-2-ヒドロキシフェニル]-4, 6-[ビス(2, 4-ジメチルフェニル)]-1, 3, 5-トリアジン、ベンゾトリアゾール系の2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾールが特に好ましく、これらは2種以上を組み合わせる使用の方がより好ましい。

[0060] (E)成分の使用割合は、(A)～(F)成分の合計量100質量%中1～30質量%の範囲が好ましい。下限値は5質量%以上がより好ましく、上限値は15質量%以下がより好ましい。(E)成分の量が1質量%以上の場合、硬化被膜及び基材の耐候性が良くなる。また30質量%以下の場合、硬化性及び硬化被膜の強靱性、耐熱性、耐摩耗性が良くなる。

[0061] <(F)成分について>

(F)成分であるヒンダードアミン系光安定剤としては、公知のヒンダードアミン系光安定剤が使用でき、具体的には、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-エトキシ-2

, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-プロポキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-ブトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-ペンチロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-ヘキシロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-ヘプチロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-オクトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-ノニロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-デカニロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-ドデシロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(4-メトキシーベンジリデン)マロネート、テトラキス(2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシラート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシラート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと β , β , β , β -テトラメチル-3, 9-(2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5])ウンデカン)ジエタノールとの縮合物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと β , β , β , β -テトラメチル-3, 9-(2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5])ウンデカン)ジエタノールとの縮合物等が挙げられるが、これらのうちビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)が特に好ましい。

[0062] (F)成分の使用割合は、(A)～(F)成分の合計量100質量%中0.1～5質量%の範囲が好ましい。下限値は0.5質量%以上がより好ましく、上限値は2質量%以下がより好ましい。(F)成分の量が0.1質量%以上の場合、硬化被膜及び基材の耐候性が良くなる。また5質量%以下の場合、硬化性及び硬化被膜の強靱性、耐熱性、耐摩耗性が良くなる。

[0063] 本発明の塗料組成物は、上記(A)、(B)、(C)及び(D)成分を含んでなり、場合によっては、さらに(E)及び(F)の各成分を含んでなるが、必要に応じて、有機溶剤、酸化防止剤、黄変防止剤、ブルーイング剤、顔料、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、沈降防止剤、帯電防止剤、防曇剤等の各種の添加剤が含まれていてもよい。有機溶

剤は、基材の種類により選択して用いるのが良い。例えば、基材としてポリカーボネートを使用する場合には、イソブタノールなどのアルコール系溶剤、酢酸 n -ブチル、などのエステル系溶剤の1種もしくは2種以上を組み合わせ用いるのが良い。

[0064] 本発明の塗料組成物を基材に塗布するには、ハケ塗り、スプレーコート、ディップコート、スピコート、カーテンコートなどの方法が用いられるが、塗料組成物の塗布作業性、被覆の平滑性、均一性、硬化被膜の基材に対する密着性向上の点から、適当な有機溶剤を添加して塗布するのが好ましい。また、粘度を調整するために塗料組成物を加温してから塗装しても良い。

[0065] 本発明の塗料組成物は、基材に塗布した後の活性エネルギー線照射により、架橋し、硬化被膜を形成する。活性エネルギー線照射により硬化する際には、塗料組成物を基材上に好ましくは膜厚 $1\sim 50\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、 $3\sim 20\mu\text{m}$ になるように塗布し、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等を用いて、波長 $340\text{nm}\sim 380\text{nm}$ の紫外線を $1000\sim 5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ となるように照射する。照射する雰囲気は、空気でもよいし、窒素、アルゴン等の不活性ガス中でもよい。

[0066] 本発明の塗料組成物は、基材たる各種合成樹脂成形品の表面の改質に使用できるが、この合成樹脂成形品としては、従来から耐摩耗性や耐候性等の改善の要望のある各種の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂が挙げられる。具体的には、ポリメチルメタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリメタクリルイミド樹脂、ポリアリルジグリコールカーボネート樹脂などが挙げられる。特に、ポリメチルメタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリルイミド樹脂は、透明性に優れかつ耐摩耗性改良要求も強いので、本発明の塗料組成物を適用するのが特に有効である。また合成樹脂成形品とは、これらの樹脂からなるシート状成形品、フィルム状成形品、各種射出成形品などである。

[0067] 本発明の塗料組成物の硬化被膜は、耐摩耗性、耐候性に優れる。(B)成分が(B-1)成分又は(B-2)成分であって、さらに(E)、(F)成分を含む本発明の塗料組成物を厚さ 3mm のポリカーボネート樹脂板に厚さ $8\mu\text{m}$ の硬化被膜として設けた成形品の、JIS K7204に準拠し、摩耗輪CS-10Fを用いた 4.9N 荷重での100回転

摩耗試験前後の増加ヘイズ値が15未満となり、サンシャインウェザーメーターを用いた促進耐候性試験における3500時間暴露前後の増加ヘイズ値は10未満、暴露後のイエローインデックス値(黄変度)は5未満となる。また、(B)成分が(B-3)成分であって、(A)成分における複数の α のうち、少なくとも1個がカプロラクトンにより変性された(メタ)アクリロイルオキシ基の場合、さらに(E)、(F)成分を含む本発明の塗料組成物を厚さ3mmのポリカーボネート樹脂板に厚さ8 μ mの硬化被膜として設けた成形品の、JIS K7204に準拠し、摩耗輪CS-10Fを用いた4.9N荷重での100回転摩耗試験前後の増加ヘイズ値が15未満となり、サンシャインウェザーメーターを用いた促進耐候性試験における4000時間暴露前後の増加ヘイズ値は10未満、暴露後のイエローインデックス値(黄変度)は5未満となる。

[0068] なお、試験前や暴露前のヘイズ値が1.0%であって、試験後や暴露後のヘイズ値が5.0%の場合、それぞれの増加ヘイズ値を4.0(=5.0-1.0)と表した。

[0069] そのため、本発明の塗料組成物をポリカーボネート樹脂成形品の表面に塗布し、活性エネルギー線を照射することにより、硬化被膜を形成した樹脂成形品は、自動車ヘッドランプレンズ用ポリカーボネート樹脂成形品に好適である。

実施例

[0070] 以下に実施例及び比較例を掲げ本発明について更に詳しく説明する。また実施例中の測定評価は次のような方法で行った。

[0071] (1)硬化被膜の外観

塗料組成物の塗布、硬化後の外観を目視評価した。表面が平滑で、透明であるものを○とし、白化やクモリが観察されるものを×とした。

[0072] (2)硬化被膜の耐摩耗性

JIS K7204「摩耗輪によるプラスチック摩耗試験」に準拠し、ROTARY ABRASION TESTER((株)東洋精機製)を使用し摩耗輪CS-10F、4.9N(500gf)荷重にて100回転摩耗した後、ヘイズメーター(HM-65W、(株)村上色彩技術研究所製)にて拡散透過率(ヘイズ値)を測定し、耐摩耗性の判定を行った。耐摩耗性の判定基準は次の通りである。

◎ 増加ヘイズ値=0以上10未満

○ 増加ヘイズ値＝10以上15未満

× 増加ヘイズ値＝15以上

[0073] (3)密着性

硬化被膜に1mm間隔で基材まで達するクロスカットを入れ、 1mm^2 の基板目を100個作り、その上にセロハンテープ(ニチバン(株)製、商品名「セロテープ」)を貼り付け急激にはがし、剥離した基板目を数えた。剥離が無いものを○とし、剥離を生じたものを×とした。

[0074] (4)耐熱性

硬化被膜付き樹脂板を 120°C の熱風乾燥機に24時間入れ、硬化被膜の外観変化を目視により観察した。変化がないものを○とし、クラックが発生したものを×とした。なお、実施例1-6、実施例2-6、比較例1-8及び比較例2-9は 80°C で評価した。

[0075] (5)耐候性

サンシャインカーボンウエザオメーター(スガ試験機(株)製、WEL-SUN-HC-B型)耐候試験機を用いて、ブラックパネル温度 $63\pm 3^\circ\text{C}$ 、降雨12分間、照射48分間のサイクルで試験した。(B)成分が(B-1)成分または(B-2)成分の場合(実施例1-1～1-11, 比較例1-1～1-8)、2500時間、3500時間曝露後の硬化被膜の変化を観察し、密着性を試験した。(B)成分が(B-3)成分の場合(実施例2-1～2-6, 比較例2-1～2-9)、3000時間、4000時間曝露後の硬化被膜の変化を観察し、密着性を試験した。

[0076] (a)外観

クラックの発生及び硬化被膜の剥離については、発生しなかったものを○とし、発生したものを×とした。

[0077] (b)透明度

ヘイズメーター(HM-65W、(株)村上色彩技術研究所製)を用いて試験前後のヘイズ値を測定した。

◎ 増加ヘイズ値＝0以上5未満

○ 増加ヘイズ値＝5以上10未満

× 増加ヘイズ値＝10以上

[0078] (c) 黄変度

瞬間マルチ測光システム(MCPD-3000、大塚電子(株)製)を用いてイエローインデックス値を測定した。

◎イエローインデックス(YI)値＝0以上5未満

○イエローインデックス(YI)値＝5以上10未満

×イエローインデックス(YI)値＝10以上

[0079] (d) 密着性

上述の密着性試験を行った。

[0080] 合成例1(UA1～4、UA10～12)

保温機能付き滴下ろうと、還流冷却器、攪拌羽及び温度センサーを装備したフラスコ中にジイソシアネート化合物2mol、ジラウリン酸ジ n -ブチル錫300ppmを仕込み、40℃に加温した。保温機能付き滴下ろうとを40℃に加温した状態でカプロラクトンにより変性されたポリエステルジオール化合物1molを4時間かけて滴下した。40℃にて2時間攪拌した後、1時間かけて70℃まで昇温させた。その後ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート化合物2molを2時間かけて滴下し、さらに2時間攪拌することによって各成分を合成した。なお、各原料の詳細は表3に示した。

[0081] 合成例2(UA6～9、UA13、14)

滴下ろうと、還流冷却器、攪拌羽及び温度センサーを装備したフラスコ中に、ポリイソシアネート化合物1mol、ジラウリン酸ジ n -ブチル錫300ppmを仕込み70℃に加温した。ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート化合物3molを4時間かけて滴下した後、さらに70℃にて2時間攪拌することによって各成分を合成した。なお、各原料の詳細は表3に示した。

[0082] 実施例1-1

表1に示す配合比で塗料組成物を調製し、厚さ3mmのポリカーボネート樹脂板(GE社製、商品名:「レキサンLS-2」)に、硬化後の被膜が8 μ mになるようにスプレー塗装した。オーブン中で80℃、3分間加熱処理することにより有機溶剤分を揮発させ

た後、空气中で高圧水銀ランプを用い、波長340nm～380nmの積算光量が3000 mJ/cm²{(株)オーク製作所製紫外線光量計UV-351(SN型)での測定値}のエネルギーを照射し、硬化被膜を得た。得られた硬化被膜の評価結果を表1に示した。

[0083] 実施例1-2～1-4、実施例1-7～1-11、比較例1-1～1-7

表1及び2に示す配合比で塗料組成物を調製し、実施例1-1と同様の条件で硬化被膜を得た。得られた硬化被膜の評価結果を表1及び表2に示した。

[0084] 実施例1-6

表1に示す配合比で塗料組成物を調製し、厚さ3mmのポリメチルメタクリレート樹脂板(三菱レイヨン社製、商品名:「アクリペットVH」)に、硬化後の被膜が8 μmになるようにスプレー塗装した。オーブン中で80℃、3分間加熱処理することにより有機溶剤分を揮発させた後、空气中で高圧水銀ランプを用い、波長340nm～380nmの積算光量が3000mJ/cm²{(株)オーク製作所製紫外線光量計UV-351(SN型)での測定値}のエネルギーを照射し、硬化被膜を得た。得られた硬化被膜の評価結果を表1に示した。

[0085] 比較例1-8

表2に示す配合比で塗料組成物を調製し、実施例1-6と同様の条件で硬化被膜を得た。得られた硬化被膜の評価結果を表2に示した。

[0086] [表1]

		実 施 例									
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11
塗料組成物	(A)成分	DPHA	DPHA	DPHA	DPHA	DPHA	DPHA	DPHA	DPHA	DPCA20	DPCA20
		30	38	58	35	30	15	40	40	30	30
	(B)成分	UA1	UA2	UA3	UA4	UA6	UA7	UA8	UA9	UA1	UA6
		24	19	20	20	30	15	41.5	24	24	30
	(C)成分	TAIC	BAIC	TAIC	TAIC	TAIC-3C	TAIC	TAIC-1C	TAIC	TAIC	TAIC-3C
		32	30	13	33	30	58.5	7	26	32	30
	(D)成分	BNP	BNP	BNP	BNP	BNP	BNP	BNP	BNP	BNP	BNP
		3	3	1	3	3	1	1	3	3	3
		—	—	MPG	—	—	MPG	MPG	—	—	—
		—	—	2	—	—	2	2	—	—	—
	(E)成分	HBPB	HBPB	OHBT	HHBT	OHBT	HHBT	HHBT	HBPB	HBPB	OHBT
		10	9.5	5	8	5	8	8	6	10	5
	(F)成分	BTPS	BTPS	BTPS	BTPS	BTPS	BTPS	BTPS	BTPS	BTPS	BTPS
		1	0.5	1	1	2	0.5	0.5	1	1	2
初期性能	小計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	イソブタノール	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	酢酸ノルマルブチル	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	PGM	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	MIBK	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	小計	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220
	総計	320	320	320	320	320	320	320	320	320	320
	(1)外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	(2)耐摩耗性	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	◎
	(増加ヘイズ'値)	7.5	8.2	8.7	12.2	7.4	7.6	6.8	10.9	7.9	7.6
	(3)密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	(4)耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(5) 耐候性	(a)外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	(b)透明度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	(増加ヘイズ'値)	1.1	1.2	3.8	1.2	0.9	1.0	1.3	1.4	0.8	0.6
	(c)黄変度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	(YI値)	1.9	1.8	1.8	1.9	2.3	1.9	2.8	3.4	1.7	1.6
	(d)密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	(a)外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	(b)透明度	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	(増加ヘイズ'値)	2.8	2.9	7.9	2.8	3.2	2.8	2.1	3.3	1.2	1.5
	(c)黄変度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	(YI値)	2.9	3.8	4.1	2.8	3.4	2.8	3.9	4.7	2.1	2.2
	(d)密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0087] [表2]

		比較例							
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8
塗料組成物	(A)成分	DPHA	DPHA	DPHA	DPHA	DPHA	DPHA	DPHA	DPHA
		40	35	32	35	40	75	5	40
	(B)成分	UA10	UA11	UA12	UA13	UA14	UA3	UA6	—
		24	45	15	24	30	8	25	—
	(C)成分	TAIC	TAIC-1G	TAIC-3G	TAIC	TAIC	TAIC	TAIC	TAIC
		26	7	46.5	31	20	8	58.5	51.5
	(D)成分	BNP	BNP	BNP	BNP	BNP	BNP	BNP	BNP
		3	3	1	3	3	1	3	1
		—	—	MPG	—	—	MPG	—	MPG
		—	—	2	—	—	2	—	2
	(E)成分	HBPB	HHBT	HBPB	HBPB	HBPB	HHBT	OHBT	OHBT
		6	9.5	3	6	6	5	8	3
	(F)成分	BTPS	BTPS	BTPS	BTPS	BTPS	BTPS	BTPS	BTPS
		1	0.5	0.5	1	1	1	0.5	2.5
	小計	100	100	100	100	100	100	100	100
(5) 耐候性	イソブタノール	50	50	50	50	50	50	50	50
	酢酸ノルマルブチル	60	60	60	60	60	60	60	60
	PGM	70	70	70	70	70	70	70	70
	MIBK	40	40	40	40	40	40	40	40
	小計	220	220	220	220	220	220	220	220
	総計	320	320	320	320	320	320	320	320
初期性能	(1)外観	○	○	○	○	○	○	○	○
	(2)耐摩耗性	◎	○	◎	◎	◎	◎	×	◎
	(増加ヘイズ'値)	6.7	10.8	7.9	4.8	5.7	5.7	16.1	5.2
	(3)密着性	○	○	○	○	○	○	○	○
	(4)耐熱性	○	○	○	○	○	×	○	○
(5) 耐候性	(a)外観	○	○	○	○	○	×	○	×
	(b)透明度	◎	◎	◎	×	◎	×	◎	×
	(増加ヘイズ'値)	2.3	2.8	3.9	11.8	3.6	15.6	1.4	17.6
	(c)黄変度	◎	◎	◎	×	◎	×	◎	×
	(YI値)	2.1	2.3	4.9	11.2	2.6	11.5	1.9	12.3
	(d)密着性	○	○	○	○	○	×	○	×
	(a)外観	×	×	×	×	×	×	○	×
	(b)透明度	×	×	×	×	×	×	◎	×
	(増加ヘイズ'値)	11.8	15.4	20.5	24.6	15.3	36.8	2.1	35.4
	(c)黄変度	×	×	×	×	×	×	◎	×
	(YI値)	11.8	10.7	12.3	13.6	13.1	13.9	2.9	13.2
	(d)密着性	○	○	○	○	○	○	○	×

[0088] なお、表1、表2中の化合物の記号は次の通りである。

[0089] [表3]

成分	記号	摘要
(A)	DPHA	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
	DPCA20	1分子中あたり2個のカプロラクトンにより変性されたジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (商品名「カヤラッドDPCA20」、日本化薬(株))
(B)	UA1	ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート2mol、ポリカプロラクトンジオール(重量平均分子量530、商品名「ブラクセル205」、ダイセル化学工業株)1mol及び2-ヒドロキシエチルアクリレート2molから合成したウレタンアクリレート。
	UA2	ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート2mol、ポリカプロラクトンジオール(重量平均分子量830、商品名「ブラクセル208」、ダイセル化学工業株)1mol及び2-ヒドロキシエチルアクリレート2molから合成したウレタンアクリレート。
	UA3	ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート2mol、ポリカプロラクトンジオール(重量平均分子量1250、商品名「ブラクセル212」、ダイセル化学工業株)1mol及び2-ヒドロキシエチルアクリレート2molから合成したウレタンアクリレート。
	UA4	ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート2mol、ポリカプロラクトンジオール(重量平均分子量2000、商品名「ブラクセル220」、ダイセル化学工業株)1mol及び2-ヒドロキシエチルアクリレート2molから合成したウレタンアクリレート。
	UA6	ヘキササンジオールジイソシアネート系ポリイソシアネート(TPA100、旭化成ケミカルズ株) 1mol、2-ヒドロキシエチルアクリレートに1分子あたり1molのカプロラクトンを付加させた化合物 (FA-1、ダイセル化学工業株)3molから合成したウレタンアクリレート。l=m=n=1
	UA7	ヘキササンジオールジイソシアネート系ポリイソシアネート(TPA100、旭化成ケミカルズ株) 1mol、2-ヒドロキシエチルアクリレートに1分子あたり3molのカプロラクトン付加させた化合物 (FA-3、ダイセル化学工業株)3molから合成したウレタンアクリレート。l=m=n=3
	UA8	ヘキササンジオールジイソシアネート系ポリイソシアネート(TPA100、旭化成ケミカルズ株) 1mol、2-ヒドロキシエチルアクリレートに1分子あたり5molのカプロラクトン付加させた化合物 (FA-5、ダイセル化学工業株)3molから合成したウレタンアクリレート。l=m=n=5
	UA9	ヘキササンジオールジイソシアネート系ポリイソシアネート(TPA100、旭化成ケミカルズ株) 1mol、2-ヒドロキシエチルアクリレートに1分子あたり10molのカプロラクトン付加させた化合物 (FA-10L、ダイセル化学工業株)3molから合成したウレタンアクリレート。l=m=n=10
	UA10	ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート2mol、ノナブチレングリコール(重量平均分子量650)1mol及び2-ヒドロキシエチルアクリレート2molから合成したウレタンアクリレート。
	UA11	ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート2mol、ノナブチレングリコール(重量平均分子量850)1mol及び2-ヒドロキシエチルアクリレート2molから合成したウレタンアクリレート。
	UA12	ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート2mol、ノナブチレングリコール(重量平均分子量1000)1mol及び2-ヒドロキシエチルアクリレート2molから合成したウレタンアクリレート。
	UA13	ヘキササンジオールジイソシアネート系ポリイソシアネート(商品名「TPA100」、旭化成ケミカルズ株)1mol、2-ヒドロキシエチルアクリレート3molから合成したウレタンアクリレート。
	UA14	ヘキササンジオールジイソシアネート系ポリイソシアネート(商品名「TPA100」、旭化成ケミカルズ株)1mol、4-ヒドロキシブチルアクリレート3molから合成したウレタンアクリレート。
(C)	TAIC	トリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート
	BAIC	ビス(2-アクリロイルオキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート
	TAIC-1C	1分子あたり1個のカプロラクトンにより変性されたトリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート(商品名「アロニックスM-325」、東亜合成株)
	TAIC-3C	1分子あたり3個のカプロラクトンにより変性されたトリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート(商品名「アロニックスM-327」、東亜合成株)
(D)	BNP	ベンゾフェノン
	MPG	メチルフェニルグリオキシレート
(E)	HBPB	2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール
	HHBT	2-[4-(2-ヒドロキシ-3-トリデシロキシプロピル)オキシ-2-ヒドロキシフェニル]-4, 6-[ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジンおよび2-[4-(2-ヒドロキシ-3-トリデシロキシプロピル)オキシ-2-ヒドロキシフェニル]-4, 6-[ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジンの混合物 (商品名「チヌビン400」(チバ・スペシャリティケミカルズ(株))]
	OHBT	2-[4-(オクチル-2-メチルエタノート)オキシ-2-ヒドロキシフェニル]-4, 6-[ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-1, 3, 5-トリアジン (商品名「チヌビン479」(チバ・スペシャリティケミカルズ(株))]
(F)	BTPS	ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート
その他	PGM	プロピレングリコールモノメチルエーテル
	MIBK	メチルイソブチルケトン

[0090] 実施例2-1

表4に示す配合比で塗料組成物を調製し、厚さ3mmのポリカーボネート樹脂板(GE社製、商品名:「レキサンLS-2」)に、硬化後の被膜が8 μ mになるようにスプレー塗装した。オーブン中で80°C、3分間加熱処理することにより有機溶剤分を揮発させた後、空气中で高圧水銀ランプを用い、波長340nm~380nmの積算光量が3000

mJ/cm^2 {(株)オーク製作所製紫外線光量計UV-351 (SN型)での測定値}のエネルギーを照射し、硬化被膜を得た。得られた硬化被膜の評価結果を表4に示した。

[0091] 実施例2-2~2-5、比較例2-1~2-8

表4及び5に示す配合比で塗料組成物を調製し、実施例2-1と同様の条件で硬化被膜を得た。得られた硬化被膜の評価結果を表4及び表5に示した。

[0092] 実施例2-6

表4に示す配合比で塗料組成物を調製し、厚さ3mmのポリメチルメタクリレート樹脂板(三菱レイヨン社製、商品名:「アクリペットVH」)に、硬化後の被膜が $8\mu\text{m}$ になるようにスプレー塗装した。オーブン中で 80°C 、3分間加熱処理することにより有機溶剤分を揮発させた後、空气中で高圧水銀ランプを用い、波長 $340\text{nm}\sim 380\text{nm}$ の積算光量が $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ {(株)オーク製作所製紫外線光量計UV-351 (SN型)での測定値}のエネルギーを照射し、硬化被膜を得た。得られた硬化被膜の評価結果を表4に示した。

[0093] 比較例2-9

表5に示す配合比で塗料組成物を調製し、実施例2-6と同様の条件で硬化被膜を得た。得られた硬化被膜の評価結果を表5に示した。

[0094] [表4]

		実 施 例					
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6
塗料組成物	(A)成分	DPCA20 30	DPCA30 35	DPCA60 32	DPCA120 58	DPCA20 15	DPCA30 30
	(B)成分	UA 24	UA 45	UA 15	UA 18	UA 15	UA 30
	(C)成分	TAIC 32	TAIC 7	BAIC 46.5	TAIC-3C 15	TAIC 58.5	TAIC-1C 30
	(D)成分	BNP 3	BNP 3	BNP 1	BNP 3	BNP 1	BNP 3
		—	—	MPG	—	MPG	—
		—	—	2	—	2	—
	(E)成分	HBPB 10	HBPB 9.5	OHBT 3	HHBT 5	HHBT 8	OHBT 5
	(F)成分	BTPS 1	BTPS 0.5	BTPS 0.5	BTPS 1	BTPS 0.5	BTPS 2
	小計	100	100	100	100	100	100
	イソブタノール	50	50	50	50	50	50
	酢酸ノルマルブチル	60	60	60	60	60	60
	PGM	70	70	70	70	70	70
	MIBK	40	40	40	40	40	40
	小計	220	220	220	220	220	220
	総計	320	320	320	320	320	320
初期性能	(1)外観	○	○	○	○	○	○
	(2)耐摩耗性	◎	○	◎	◎	○	◎
	(増加ヘイズ値)	6.5	10.4	9.2	9.8	10.8	8.5
	(3)密着性	○	○	○	○	○	○
	(4)耐熱性	○	○	○	○	○	○
(5)耐候性	3000時間	(a)外観	○	○	○	○	○
		(b)透明度	◎	◎	◎	◎	◎
		(増加ヘイズ値)	1.3	1.1	2.2	3.4	1.3
		(c)黄変度	◎	◎	◎	◎	◎
		(YI値)	2.2	2.4	3.6	4.8	2.4
	4000時間	(d)密着性	○	○	○	○	○
		(a)外観	○	○	○	○	○
		(b)透明度	◎	◎	◎	◎	◎
		(増加ヘイズ値)	3.2	3.1	4.2	8.3	3.7
		(c)黄変度	◎	◎	◎	◎	◎
		(YI値)	2.7	2.9	4.2	4.7	3.4
		(d)密着性	○	○	○	○	○

[0095] [表5]

		比 較 例								
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8	2-9
塗料組成物	(A)成分	DPHA 30	DPHA 35	DPHA 32	DPHA 40	PETTA 40	PETIA 40	DPCA30 75	DPCA60 5	DPCA20 40
	(B)成分	UA 24	UA 45	UA 15	UA 24	UA 24	UA 24	UA 8	UA 40	UA 0
	(C)成分	TAIC 32	TAIC 7	BAIC 46.5	TAIC-3C 26	TAIC 26	TAIC 26	TAIC-1C 8	TAIC 43.5	TAIC 51.5
	(D)成分	BNP 3	BNP 3	BNP 1	BNP 3	BNP 3	BNP 3	BNP 1	BNP 3	BNP 1
		—	—	MPG	—	—	—	MPG	—	MPG
		—	—	2	—	—	—	2	—	2
		HBPB 10	HHBT 9.5	HBPB 3	HBPB 6	HBPB 6	HBPB 6	HHBT 5	OHBT 8	OHBT 3
	(F)成分	BTPS 1	BTPS 0.5	BTPS 0.5	BTPS 1	BTPS 1	BTPS 1	BTPS 1	BTPS 0.5	BTPS 2.5
		小計	100	100	100	100	100	100	100	100
	イソブタノール	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	酢酸ノルマルブチル	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	PGM	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	MIBK	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	小計	220	220	220	220	220	220	220	220	220
	総計	320	320	320	320	320	320	320	320	320
初期性能	(1)外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	(2)耐摩耗性	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	×	○
	(増加ヘイズ値)	5.3	6.6	5.1	6.6	9.9	12.5	10.4	16.3	6.3
	(3)密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(5)耐候性	(4)耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	3000時間	(a)外観	○	×	×	○	×	○	×	×
		(b)透明度	◎	×	×	◎	×	○	×	×
		(増加ヘイズ値)	4.9	11.3	17.8	3.9	12.8	6.9	27.3	32.2
		(c)黄変度	◎	○	○	◎	○	◎	○	○
		(YI値)	3.3	6.2	5.8	3.1	6.8	3.9	9.7	2.3
	4000時間	(d)密着性	○	○	○	○	○	○	○	○
		(a)外観	×	×	×	×	×	×	○	×
		(b)透明度	○	×	×	×	×	×	◎	×
		(増加ヘイズ値)	9.2	25.8	32.2	12.0	21.7	13.6	36.0	3.2
		(c)黄変度	○	×	×	○	×	○	×	×
		(YI値)	6.5	12.3	13.0	7.0	12.1	7.3	12.6	3.1
	4000時間	(d)密着性	×	×	×	×	×	○	×	×
		(a)外観	×	×	×	×	×	×	○	×
		(b)透明度	○	×	×	×	×	×	◎	×
		(増加ヘイズ値)	9.2	25.8	32.2	12.0	21.7	13.6	36.0	3.2

[0096] なお、表4、表5中の化合物の記号は次の通りである。

[0097] [表6]

成分	記号	摘要
(A)	DPCA20	1分子あたり2個のカプロラクトンにより変性されたジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(商品名「カヤラッドDPCA20」、日本化薬(株))
	DPCA30	1分子あたり3個のカプロラクトンにより変性されたジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(商品名「カヤラッドDPCA30」、日本化薬(株))
	DPCA60	1分子あたり6個のカプロラクトンにより変性されたジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(商品名「カヤラッドDPCA60」、日本化薬(株))
	DPCA120	1分子あたり12個のカプロラクトンにより変性されたジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(商品名「カヤラッドDPCA120」、日本化薬(株))
	DPHA	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
	PETTA	ペンタエリスリトールテトラアクリレート
	PETIA	ペンタエリスリトールトリアクリレート
(B)	UA	ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート2mol、ノナブチレングリコール(重量平均分子量650)1mol及び2-ヒドロキシエチルアクリレート2molから合成した分子量2500のウレタンアクリレート
(C)	TAIC	トリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート
	BAIC	ビス(2-アクリロイルオキシエチル)ヒドロキシエチルイソシアヌレート
	TAIC-1C	1分子あたり1個のカプロラクトンにより変性されたトリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート(商品名「アロニックスM-325」、東亜合成(株))
	TAIC-3C	1分子あたり3個のカプロラクトンにより変性されたトリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート(商品名「アロニックスM-327」、東亜合成(株))
(D)	BNP	ベンゾフェノン
	MPG	メチルフェニルグリオキシレート
(E)	HBPB	2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール
	HHBT	2-[4-(2-ヒドロキシ-3-ドデシロキシ-プロピル)オキシ-2-ヒドロキシフェニル]-4, 6-[ビス(2, 4-ジメチルフェニル)]-1, 3, 5-トリアジンおよび2-[4-(2-ヒドロキシ-3-トリデシロキシ-プロピル)オキシ-2-ヒドロキシフェニル]-4, 6-[ビス(2, 4-ジメチルフェニル)]-1, 3, 5-トリアジンの混合物 [商品名「チヌビン400」(チバ・スベシヤリティーケミカルズ(株))]
	OHBT	2-[4-(オクチル-2-メチルエタノエート)オキシ-2-ヒドロキシフェニル]-4, 6-[ビス(2, 4-ジメチルフェニル)]-1, 3, 5-トリアジン [商品名「チヌビン479」(チバ・スベシヤリティーケミカルズ(株))]
(F)	BTPS	ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート
その他	PGM	プロピレングリコールモノメチルエーテル
	MIBK	メチルイソブチルケトン

産業上の利用可能性

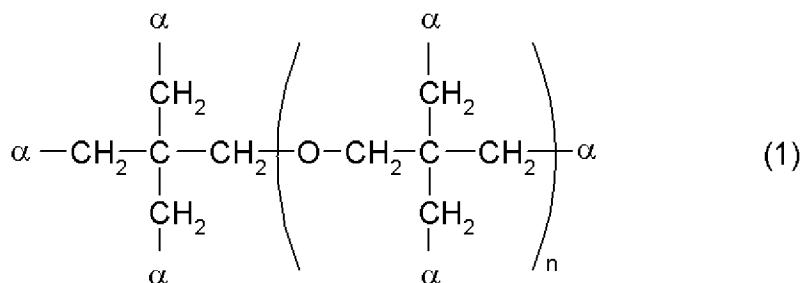
[0098] 本発明の塗料組成物を自動車用ヘッドランプレンズなどのプラスチック基材に塗装することにより、高湿度環境などの過酷な環境であっても長期に渡り紫外線やキズからレンズを保護し、良好な外観を維持することが可能となる。これにより良好な視野を確保することができ、夜間走行時の安全性がさらに向上する。

請求の範囲

[1] 下記(A)～(D)成分を含んでなる活性エネルギー線硬化型塗料組成物。

(A) 下記式(1)に示されるモノ又はポリペンタエリスリトールのポリ(メタ)アクリレート10~70質量%

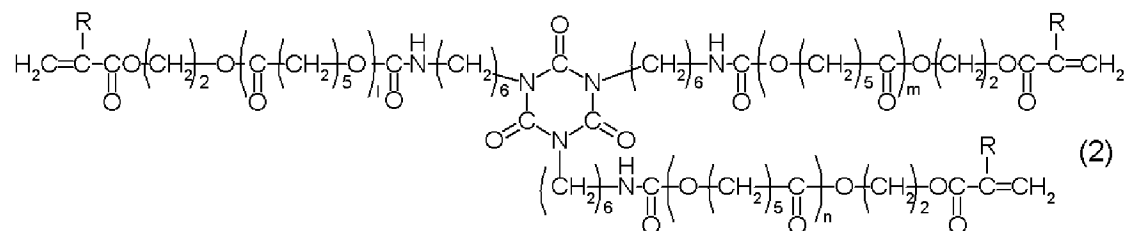
[化1]



(式中、複数の α のうち少なくとも3個は(メタ)アクリロイルオキシ基($\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CO}-\text{O}-$)もしくはカプロラクトンにより変性された(メタ)アクリロイルオキシ基{ $\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CO}(\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}=\text{O})_y-\text{O}-$ }(R は水素原子又はメチル基を示し、 y は1以上の整数である。)で、残りの α は水酸基である。また、 n は0~4の整数である。)

(B) 1分子内に2個のイソシアネート基を有する脂肪族イソシアネート化合物、カプロラクトンにより変性されたポリエステルジオール及びヒドロキシル基を有するアクリレートとを反応することにより得られるポリエステル系脂肪族ウレタンジ(メタ)アクリレート化合物(B-1)、下記式(2)に示されるウレタンポリ(メタ)アクリレート化合物(B-2)、又は1分子内に2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を含有するポリエーテル系ウレタンジ(メタ)アクリレート化合物(B-3)(ただし、(B)成分が(B-3)の場合、(A)成分における複数の α のうち、少なくとも1個がカプロラクトンにより変性された(メタ)アクリロイルオキシ基である。)5~50質量%、

[172]

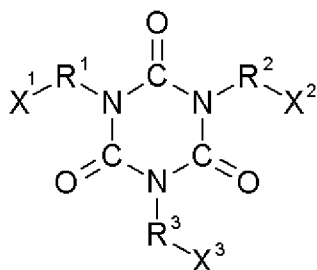


(式中、 l, m, n は0以上の整数であつて、 $l+m+n$ は1以上であり、 R は水素原子又

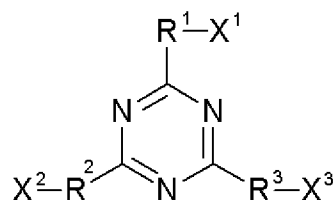
はメチル基を示す。)

(C) 下記式(3)もしくは(4)で示されるポリ[(メタ)アクリロイルオキシアルキル](イソ)シアヌレート5～70質量%

[化3]



(3)



(4)

(式中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は(メタ)アクリロイル基($\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CO}-$)、カプロラクトンにより変性された(メタ)アクリロイル基 $\{\text{CH}_2=\text{CR}-\text{CO}(\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{C}=\text{O})_z-$ (Rは水素原子又はメチル基を示し、zは1以上の整数である。)、水素原子又はアルキル基を示し、これらのうちの少なくとも2個は(メタ)アクリロイル基もしくはカプロラクトンにより変性された(メタ)アクリロイル基であり、 R^1 、 R^2 及び R^3 はオキシアルキレン基又はポリオキシアルキレン基を示す。)

(D) 光重合開始剤0.1～10質量%。

- [2] (B)成分が(B-1)成分であって、重量平均分子量が500～1500の範囲内であるカプロラクトンにより変性されたポリエステルジオールを用いて得られるポリエステル系脂肪族ウレタンジ(メタ)アクリレート化合物である請求項1記載の活性エネルギー線硬化型塗料組成物。
- [3] (B)成分が(B-2)成分であって、前記式(2)において、 $(l+m+n)$ が1～15の範囲内である請求項1記載の活性エネルギー線硬化型塗料組成物。
- [4] (B)成分が(B-3)成分であって、(A)成分が前記式(1)に示す化合物のうち、1分子中のカプロラクトン変性量の総和の平均が1～6個の範囲内である請求項1記載の活性エネルギー線硬化型塗料組成物。
- [5] (B)成分が(B-1)成分又は(B-2)成分であって、さらに下記(E)、(F)成分を含

んでなる請求項1乃至3のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型塗料組成物。

(E) 紫外線吸収剤1～30質量%、

(F) ヒンダードアミン系光安定化剤0.1～5質量%。

- [6] 厚さ3mmのポリカーボネート樹脂板に厚さ8 μ mの硬化被膜を設けた成形品の、JIS K7204に準拠し、摩耗輪CS-10Fを用いた4.9N荷重での100回転摩耗試験前後の増加ヘイズ値が15未満であって、サンシャインウェザーメーターを用いた促進耐候性試験における3500時間暴露前後の増加ヘイズ値が10未満、暴露後のイエローインデックス値(黄変度)が5未満である成形品の硬化被膜となる請求項5に記載の活性エネルギー線硬化型塗料組成物。

- [7] (B)成分が(B-3)成分であって、さらに下記(E)、(F)成分を含んでなる請求項1又は4に記載の活性エネルギー線硬化型塗料組成物。

(E) 紫外線吸収剤1～30質量%、

(F) ヒンダードアミン系光安定化剤0.1～5質量%。

- [8] 厚さ3mmのポリカーボネート樹脂板に厚さ8 μ mの硬化被膜を設けた成形品の、JIS K7204に準拠し、摩耗輪CS-10Fを用いた4.9N荷重での100回転摩耗試験前後の増加ヘイズ値が15未満であって、サンシャインウェザーメーターを用いた促進耐候性試験における4000時間暴露前後の増加ヘイズ値が10未満、暴露後のイエローインデックス値(黄変度)が5未満である成形品の硬化被膜となる請求項7に記載の活性エネルギー線硬化型塗料組成物。

- [9] 請求項1に記載の活性エネルギー線硬化型塗料組成物を合成樹脂成形品の表面に塗布し、活性エネルギー線を照射することにより、硬化被膜を形成した樹脂成形品。

- [10] 合成樹脂成形品が自動車ヘッドランプレンズ用ポリカーボネート樹脂成形品である請求項9記載の樹脂成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/057829

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D4/02(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D175/04(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)

C09D4/02, B32B27/30, C09D7/12, C09D175/04

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 1996-2007

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-63701 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 29 February, 2000 (29.02.00), (Family: none)	1-10
A	JP 2002-121307 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 23 April, 2002 (23.04.02), Par. No. [0050] (Family: none)	1-10
A	JP 2004-217879 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 05 August, 2004 (05.08.04), (Family: none)	1-10
A	JP 2005-281412 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 13 October, 2005 (13.10.05), (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 June, 2007 (18.06.07)

Date of mailing of the international search report

26 June, 2007 (26.06.07)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/057829

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-124108 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 April, 2004 (22.04.04), (Family: none)	1-10
A	JP 2003-119231 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 23 April, 2003 (23.04.03), (Family: none)	1-10
A	JP 2004-244426 A (Natoko Kabushiki Kaisha), 02 September, 2004 (02.09.04), & WO 2003/64489 A1 & KR 2004088046 A & US 2005/148739 A1 & TW 200307733 A & CN 1703435 A	1-10
A	JP 4-130119 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 01 May, 1992 (01.05.92), (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C09D4/02(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D175/04(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C09D4/02, B32B27/30, C09D7/12, C09D175/04			
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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6 年 1 9 7 1－2 0 0 7 年 1 9 9 6－2 0 0 7 年 1 9 9 4－2 0 0 7 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 請求の範囲の番号	
A	JP 2000-63701 A（三菱レイヨン株式会社）2000.02.29（ファミリーなし）	1-10	
A	JP 2002-121307 A（旭硝子株式会社）2002.04.23, 【0050】段落（ファミリーなし）	1-10	
A	JP 2004-217879 A（三菱レイヨン株式会社）2004.08.05（ファミリーなし）	1-10	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 1 8 . 0 6 . 2 0 0 7		国際調査報告の発送日 2 6 . 0 6 . 2 0 0 7	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 中島 庸子 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4 V 8416

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 請求の範囲の番号
A	JP 2005-281412 A (日立化成工業株式会社) 2005. 10. 13 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2004-124108 A (旭硝子株式会社) 2004. 04. 22 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2003-119231 A (三菱レイヨン株式会社) 2003. 04. 23 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2004-244426 A (ナトコ株式会社) 2004. 09. 02 & WO 2003/64489 A1 & KR 2004088046 A & US 2005/148739 A1 & TW 200307733 A & CN 1703435 A	1-10
A	JP 4-130119 A (ダイセル化学工業株式会社) 1992. 05. 01 (ファミリーなし)	1-10