

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5301752号  
(P5301752)

(45) 発行日 平成25年9月25日 (2013.9.25)

(24) 登録日 平成25年6月28日 (2013.6.28)

(51) Int.Cl.

F I

C O 9 D 175/16 (2006.01)

C O 9 D 175/16

C O 9 D 4/00 (2006.01)

C O 9 D 4/00

C O 9 D 5/00 (2006.01)

C O 9 D 5/00

Z

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-14429 (P2001-14429)  
 (22) 出願日 平成13年1月23日 (2001.1.23)  
 (65) 公開番号 特開2002-212500 (P2002-212500A)  
 (43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)  
 審査請求日 平成20年1月7日 (2008.1.7)  
 審判番号 不服2011-21637 (P2011-21637/J1)  
 審判請求日 平成23年10月6日 (2011.10.6)

(73) 特許権者 000002886  
 D I C株式会社  
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
 (72) 発明者 出口 義信  
 千葉県市原市辰巳台東3-27-6 40  
 6号  
 (72) 発明者 阿部 庸一  
 千葉県市原市八幡2181-1 404号

合議体  
 審判長 星野 紹英  
 審判官 菅野 芳男  
 審判官 新居田 知生

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型塗料用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

縮合多環構造を有するポリオール (a) と、ノルボルナンジイソシアネート (b) と、  
 水酸基及び (メタ) アクリロイル基を含有する化合物 (c) とからなるウレタンアクリレ  
 ート樹脂 (A) を必須成分として含有することを特徴とする、活性エネルギー線硬化型塗  
 料用組成物。

【請求項2】

縮合多環構造を含有するポリオール (a) が、脂環式縮合多環構造を有するポリオール  
 である、請求項1記載の活性エネルギー線硬化型塗料用組成物。

【請求項3】

縮合多環構造を含有するポリオール (a) が、トリシクロデカンジメタノールである、  
 請求項1記載の活性エネルギー線硬化型塗料用組成物。

【請求項4】

水酸基及び (メタ) アクリロイル基を含有する化合物 (c) が、水酸基と (メタ) アク  
 リロイル基をそれぞれ1個有する化合物である、請求項1～3のいずれか1項記載の活性  
 エネルギー線硬化型塗料用組成物。

【請求項5】

水酸基及び (メタ) アクリロイル基を含有する化合物 (c) が、ペンタエリスリトール  
 のトリアクリレートである、請求項1～3のいずれか1項記載の活性エネルギー線硬化型  
 塗料用組成物。

## 【請求項 6】

さらにラジカル重合性単量体（B）を含む請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項記載の活性エネルギー線硬化型塗料用組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、縮合多環構造を有するポリオールを原料成分として含んでなるウレタンアクリレート樹脂を必須の成分とすることによって、硬化収縮率が低く、かつ高硬度の硬化塗膜を形成する活性エネルギー線硬化型塗料用組成物に関する。

## 【背景技術】

10

## 【0002】

最近社会的ニーズから、生産性が高く、かつより一層の高性能なる塗料の開発の要求が高まっている。このような高性能な塗料としては、（1）速硬化性であること、（2）エネルギーコストが低いこと、（3）無溶剤化による無公害化が可能であることなどの点から、活性エネルギー線硬化型樹脂が挙げられる。

## 【0003】

活性エネルギー線硬化型樹脂としては、例えば不飽和ポリエステルが挙げられ、光沢や肉持ち感が良好で、しかも美しい仕上がりを与えるものである処から、木工塗料分野などに広く利用されているが、活性エネルギー線の照射による硬化性が比較的悪いという点で問題がある。

20

## 【0004】

また、エポキシアクリレートは、高硬度かつ硬化性に優れ、木工塗料分野、プラスチック塗料分野などに用いられているが、硬化収縮率が大きく基材との付着性が低いという点で問題が発生する場合が多い。

## 【0005】

そこで、コストの点で問題はあがるが、不飽和ポリエステルと比較し硬化性に優れた活性エネルギー線硬化型樹脂としてウレタンアクリレートが建材塗装分野に広く利用され始めてきている。

## 【0006】

木工塗装分野においては材質の弱い、安価なる輸入合板が増加しており、この輸入合板は内部の歪みが大きく、過酷な寒熱条件下ではクラックが発生し易い。そのため、内部歪みを発生し易い一般の活性エネルギー線硬化型樹脂塗料を塗装した場合、寒熱サイクル試験でクラックの発生が著しいという問題点を抱えている。

30

## 【0007】

また、プラスチック塗装分野においては基材の表面保護として、硬度が高い、高硬度活性エネルギー線硬化型塗料が広く利用され、該塗料は高硬度を発現させるために二重結合濃度を高くしている。しかしながら、二重結合濃度が高いために汎用の活性エネルギー線硬化型塗料に比較して硬化収縮率が高く、内部歪みによるクラックが生じやすいという問題点があった。

## 【発明が解決しようとする課題】

40

## 【0008】

本発明が解決しようとする課題は、活性エネルギー線を照射した際の硬化収縮率が低く、かつ高硬度の硬化塗膜を得ることができ、さらにクラックを発生しない活性エネルギー線硬化型塗料用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】

## 【0009】

そこで本発明者らは、上述した如き発明が解決しようとする課題に照準を合わせて、鋭意研究を重ねた結果、ここに縮合多環構造を有するポリオール成分を原料成分として含んでなるウレタンアクリレート樹脂を必須の成分として含んでなる活性エネルギー線硬化型組成物を用いたところ、所期の目的を達成することができることを見出すに及んで、本発

50

明を完成させるに至った。

【0010】

すなわち、本発明は、縮合多環構造を有するポリオール（a）と、ノルボルナンジイソシアネート（b）と、水酸基及び（メタ）アクリロイル基を含有する化合物（c）とからなるウレタンアクリレート樹脂（A）を必須成分として含有することを特徴とする、活性エネルギー線硬化型塗料用組成物を提供するものである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明で用いる縮合多環構造を有するポリオール（a）は特に限定されないが、例えば、インデン、ナフタレン、アズレン、アントラセン等をヒドロキシアシル化した化合物；ビシクロ〔5，3，0〕デカンジメタノール、ビシクロ〔4，4，0〕デカンジメタノール、ビシクロ〔4，3，0〕ノナンジメタノール、ノルボルナンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、1，3-アダマンタンジオール（1，3-ジヒドロキシトリシクロ〔3．3．1．1<sup>3,7</sup>〕デカン）等が挙げられる。

【0012】

このうち、脂環式縮合多環構造を有するポリオールが好ましく、なかでもトリシクロデカンジメタノールが、最終塗料組成物の硬化塗膜の性能の観点から最も好ましい。

【0013】

本発明で用いるポリイソシアネートは、ノルボルナンジイソシアネート（b）である。

【0015】

本発明で用いる水酸基及び（メタ）アクリロイル基を含有する化合物（c）としては、例えば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）アクリレート等の各種ヒドロキシアシル（メタ）アクリレート類；トリメチロールプロパンのジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールのトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールのヘキサ（メタ）アクリレート等の各種多価水酸基含有化合物のポリアクリレート類；前記各種水酸基含有単量体類と、 $\epsilon$ -カプロラクトンとの付加物、アルキレンオキサイドとの付加物等が挙げられる。これらの化合物（c）は1種又は2種以上用いることができる。

【0016】

またこれらの化合物（c）のうち、水酸基と（メタ）アクリロイル基をそれぞれ1個有する化合物が好ましく、なかでも2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートが硬化収縮が低く、高硬度の硬化塗膜を形成できるため好ましい。また、ペンタエリスリトールのトリアクリレートはさらに高硬度な塗膜を得ることができる点から好ましい。

【0017】

本発明に用いるウレタンアクリレート樹脂を製造する際には、まず縮合多環構造を有するポリオール（a）と水酸基及び（メタ）アクリロイル基を含有する化合物（c）の合計の水酸基（OH）と、ノルボルナンジイソシアネート（b）のイソシアネート基（NCO）との当量比（OH/NCO）が0.9/1～1/0.9、好ましくは1/1となるように反応させればよく、縮合多環構造を有するポリオール（a）とノルボルナンジイソシアネート（b）を反応させた後、水酸基及び（メタ）アクリロイル基を含有する化合物（c）を反応させてもよいし、また水酸基及び（メタ）アクリロイル基を含有する化合物（c）とノルボルナンジイソシアネート（b）を反応させた後、縮合多環構造を有するポリオール（a）を反応させてもよく、さらには、縮合多環構造を有するポリオール（a）と水酸基及び（メタ）アクリロイル基を含有する化合物（c）の混合物にノルボルナンジイソシアネート（b）を反応させてもよく、これらの反応順序については特に制限はない。

【0018】

上記反応で使用する触媒としては、例えば、ジブチル錫ラウレート、ジブチル錫アセテ

10

20

30

40

50

ート等の各種の触媒を用いることができ、通常行われるウレタン化反応の条件で製造することができる。また、必要に応じて、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン等の溶媒、あるいは、イソシアネートと反応する部位を含有しないラジカル重合性単量体、例えば、後述するラジカル重合性単量体類（B）のうち水酸基またはアミノ基を含有しないもの等を溶媒として用いても差し支えない。

#### 【0019】

本発明においては、ウレタンアクリレート樹脂（A）の他、ラジカル重合性単量体類（B）を含有してもよい。かかるラジカル重合性単量体類（B）としては、例えば以下のものが挙げられる。

#### 【0020】

単官能モノマーとしては、例えば、N - ビニルカプロラクタム、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカルバゾール、ビニルピリジン、N, N - ジメチル（メタ）アクリルアミド、アクリルアミド、アクリロイルモルホリン、7 - アミノ - 3, 7 - ジメチルオクチル（メタ）アクリレート、イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、t - オクチル（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2 - エチルヘキシル（メタ）アクリレート、エチルジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、テトラクロロフェニル（メタ）アクリレート、2 - テトラクロロフェノキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、テトラブROMフェニル（メタ）アクリレート、2 - テトラブROMフェノキシエチル（メタ）アクリレート、2 - トリクロロフェノキシエチル（メタ）アクリレート、トリブROMフェニル（メタ）アクリレート、2 - トリブROMフェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、ペンタクロロフェニル（メタ）アクリレート、ペンタブROMフェニル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、メチルトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等のモノアクリレート系単量体類；ビスフェノールFのモノ（メタ）アクリレート、アルキレンオキサイド付加ビスフェノールFのモノ（メタ）アクリレート；

#### 【0021】

モノ{ 2 - （メタ）アクリロイルオキシエチル } アシッドホスフェート等の各種燐酸基含有ビニル系単量体類；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、2 - メチルアリルスルホン酸、4 - ビニルベンゼンスルホン酸、2 - （メタ）アクリロイルオキシエタンスルホン酸、3 - （メタ）アクリロイルオキシプロパンスルホン酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸等の各種スルホン酸基含有ビニル系単量体類；

#### 【0022】

$\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_6\text{H}_4[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、あるいは $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ （ただし、各式中のnは0または1～130なる整数であるものとする。）等のような一般式を以て示される、各種のポリシロキサン結合含有単量体類；

#### 【0023】

- （メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 - （メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 - （メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 - （メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 - （メタ）アクリロイルオキシプロピルトリイソプロペニルオキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニル（トリス - - メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリクロルシランまたはN - - （N - ビニルベンジルアミノエチル

10

20

30

40

50

） - アミノプロピルトリメトキシシランおよびその塩酸塩； 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、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル類、および、これら単量体の - カプロラクトン付加物；

【 0 0 2 4 】

2 - ジメチルアミノエチルビニルエーテル、 2 - ジエチルアミノエチルビニルエーテル、 4 - ジメチルアミノブチルビニルエーテル、 4 - ジエチルアミノブチルビニルエーテル、 6 - ジメチルアミノヘキシルビニルエーテル等の 3 級アミンを有する各種ビニルエーテル類； 2 - ヒドロキシエチルビニルエーテル、 4 - ヒドロキシブチルビニルエーテル、 6 - ヒドロキシヘキシルビニルエーテル等の各種水酸基を有するビニルエーテル類；または 2 - ヒドロキシエトキシアリルエーテル、 4 - ヒドロキシブトキシアリルエーテル、トリメチロールプロパンのモノ - 、あるいはジ - アリルエーテル、ペンタエリスリトールのモノ - 、あるいはジ - アリルエーテル等の水酸基を有するアリルエーテル類、および、これら単量体の - カプロラクトン付加物；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、 n - プロピルビニルエーテル、 n - ブチルビニルエーテル、 i s o - ブチルビニルエーテル、 2 - エチルヘキシルビニルエーテル、シクロペンチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等のビニルエーテル類等が挙げられる。

【 0 0 2 5 】

また 2 官能モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、 1 , 4 - ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、 1 , 6 - ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルのジ（メタ）アクリレート、ビスフェノール A または F のジ（メタ）アクリレート、アルキレンオキサイド付加ビスフェノール A または F のジ（メタ）アクリレート；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等の各種不飽和二塩基酸類等の各種 2 価カルボン酸のジビニルエステル類等が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

これらラジカル重合性単量体類（ B ）の使用量は、特に制限されないが、特にペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールのヘキサアクリレート等の硬化収縮率が高いラジカル重合性単量体を使用した場合には硬化収縮率と硬度のバランスを損なわないようにするため、ラジカル重合性単量体類（ B ） 1 0 0 重量部中 5 0 重量部以下使用するのが好ましく、 2 0 重量部以下がより好ましい。

【 0 0 2 7 】

ウレタンアクリレート樹脂（ A ）とラジカル重合性単量体（ B ）との配合割合としては、塗装粘度を適切にし、硬化塗膜の硬度を向上させるため、重量比（ A ） / （ B ）が 2 0 / 8 0 ~ 9 0 / 1 0 なる範囲が好ましく、なかでも 3 0 / 7 0 ~ 8 0 / 2 0 なる範囲が特に好ましい。

【 0 0 2 8 】

また、必要に応じ光開始剤も使用できる。光開始剤は各種のものが使用でき、例えば、ベンゾフェノン、ベンジル、ミヒラーケトン、チオキサントン、アントラキノン等の水素引き抜きによってラジカルを発生するタイプの化合物が挙げられる。一般的には、これらの化合物に、メチルアミン、ジエタノールアミン、 N - メチルジエタノールアミン、トリブチルアミン等の 3 級アミンを併用する。

【 0 0 2 9 】

その他の光開始剤としては、例えば、分子内分裂によってラジカルを発生するタイプの

化合物であって、ベンゾイン、ジアルコキシアセトフェノン、アシルオキシムエステル、ベンジルケタール、ヒドロキシアルキルフェノン、ハロゲンケトン等が挙げられる。

【0030】

本発明の活性エネルギー線硬化型塗料用組成物中の光開始剤の配合割合は、硬化膜が着色せず、かつ十分に硬化することができるため、活性エネルギー線硬化型塗料用組成物の固形分100重量部中、0.1～10重量部であることが好ましい。

【0031】

以上に説明したような本発明の塗料組成物は、必要に応じ、酢酸エチル、メチルエチルケトン、トルエン等の有機溶剤、またはラジカル重合性単量体(B)を希釈モノマーとして使用し、適当な塗装粘度に調整され、被塗物に塗装され、活性エネルギー線を照射することにより硬化せしめることができる。

10

【0032】

活性エネルギー線とは、電磁波または荷電粒子線のうち、分子を重合、架橋しうるエネルギー量子を有するものを意味し、通常、紫外線、電子線等が用いられ、紫外線の場合には、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、ブラックライトランプ、メタルハライドランプ等の光源を用いることができる。紫外線波長は、通常1900～3800オングストロームの波長域が主として用いられる。

【0033】

また電子線の場合には、コックロフトワルトン型、バンデグラフ型、共振変圧器型絶縁コア変圧器型、あるいは、直線型、ダイナミترون型、高周波型等の各種電子線加速器等の照射源を備えた装置を用いることができ、100～1000KeV、好ましくは100～300KeVのエネルギーを持つ電子を照射する。照射線量としては、通常0.5～30Mrad程度が好ましい。

20

【0034】

また、目的に応じて、さらに、他の各種ビニルエステル樹脂類、ポリイソシアネート化合物、ポリエポキシド類、アクリル樹脂類、アルキド樹脂類、尿素樹脂類、メラミン樹脂類、ポリ酢酸ビニル、酢酸ビニル系共重合体類、ポリブタジエン系エラストマー、飽和ポリエステル類、飽和ポリエーテル類；ニトロセルロース類、セルロースアセテートブチレートの如きセルロース誘導体類；アマニ油、桐油、大豆油、ヒマシ油またはエポキシ化油類の如き油脂類のような天然ないしは合成高分子物質類；不飽和ポリエステル樹脂、ウレタンアクリレート樹脂、エポキシアクリレート樹脂の如き活性エネルギー線硬化型樹脂類；炭酸カルシウム、タルク、マイカ、クレー、シリカパウダー、コロイダルシリカ、水酸化アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、亜鉛華、チタン白、ベンガラ、アゾ顔料の如き各種の充填剤類；顔料類；ヒドロキノン、ベンゾキノン、トルハイドロキノン、パラターシャリーブチルカテコールの如き重合禁止剤類などを添加することもできる。

30

【0035】

かくして得られる本発明の活性エネルギー線硬化型塗料用組成物は、常法のエアースプレー、エアレスプレー、静電塗装、ロールコーター、フローコーター等公知の塗装方法を使用して塗布でき、塗装物品は建築内装、または外装材として使用できる。

【実施例】

40

【0036】

以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。以下において、部及び%は特に断りのない限り、すべて重量基準である。

【0037】

比較例4（活性エネルギー線硬化型塗料用組成物の調製例）

攪拌機、ガス導入管、コンデンサー、及び温度計を備えた1リットルのフラスコに、イソホロンジイソシアネート310.8部、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールのジアクリレート425.6部、ターシャリーブチルヒドロキシトルエン2.1部、メトキシハイドロキノン0.3部、ジブチル錫ジアセテート0.15部を加え、70に昇温し、2-ヒドロキシプロピルアクリレート182部を1時間にわたって滴下した。滴下後、

50

70 で3時間反応させた後、トリシクロデカンジメタノール145.6部を2時間にわたって分割仕込みした。滴下後、70 で3時間反応させた後、イソシアネート基を示す $2250\text{ cm}^{-1}$ の赤外吸収スペクトルが消失するまで反応を行い、その後、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン(イルガキュア184、チバガイギー社製)30部を均一混合し、ウレタンアクリレート樹脂(A)とラジカル重合性単量体(B)であるヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールのジアクリレートとからなる活性エネルギー線硬化型塗料用組成物を得た。

#### 【0038】

実施例2(活性エネルギー線硬化型塗料用組成物の調製例)

攪拌機、ガス導入管、コンデンサー、及び温度計を備えた1リットルのフラスコに、ノルボルナンジイソシアネート(NBDI、三井化学(株)製)206部、ターシャリブチルヒドロキシトルエン1.5部、メトキシハイドロキノン0.2部、ジブチル錫ジアセテート0.15部を加え、70 に昇温し、ペンタエリスリトールのトリアクリレート(アロニックスM-305、東亜合成(株)製)463.6部を1時間にわたって滴下した。

滴下後、70 で3時間反応させた後、トリシクロデカンジメタノール(TCDアルコールDM、セラニーズ社製)98.2部を2時間にわたって分割仕込みした。滴下後、70

で3時間反応させた後、イソシアネート基を示す $2250\text{ cm}^{-1}$ の赤外吸収スペクトルが消失するまで反応を行い、その後、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン(イルガキュア184、チバガイギー社製)30部を均一混合した後、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールのジアクリレート329部を加え、ウレタンアクリレート樹脂(A)とラジカル重合性単量体(B)であるヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールのジアクリレートとからなる活性エネルギー線硬化型塗料用組成物を得た。

#### 【0039】

比較例5(活性エネルギー線硬化型塗料用組成物の調製例)

攪拌機、ガス導入管、コンデンサー、及び温度計を備えた1リットルのフラスコに、イソホロンジイソシアネート266.4部、アクリロイルモルホリン364.8部、ターシャリブチルヒドロキシトルエン1.5部、メトキシハイドロキノン0.2部、ジブチル錫ジアセテート0.15部を加え、70 に昇温し、2-ヒドロキシプロピルアクリレート156部を1時間にわたって滴下した。滴下後、70 で3時間反応させた後、トリシクロデカンジメタノール88.3部を2時間にわたって分割仕込みした。滴下後、70 で3時間反応させた後、イソシアネート基を示す $2250\text{ cm}^{-1}$ の赤外吸収スペクトルが消失するまで反応を行い、その後、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン(イルガキュア184、チバガイギー社製)30部を均一混合し、ウレタンアクリレート樹脂(A)とラジカル重合性単量体(B)であるアクリロイルモルホリンとからなる活性エネルギー線硬化型塗料用組成物を得た。

#### 【0040】

比較例1(活性エネルギー線硬化型塗料用組成物の調製例)

攪拌機、ガス導入管、コンデンサー、及び温度計を備えた1リットルのフラスコに、ノルボルナンジイソシアネート(NBDI、三井化学(株)製)353部、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート300部、ターシャリブチルヒドロキシトルエン2部、メトキシハイドロキノン0.3部、ジブチル錫ジアセテート0.15部を加え、70 に昇温し、2-ヒドロキシプロピルアクリレート223部を1時間にわたって滴下した。滴下後、70 で3時間反応させた後、シクロヘキサジメタノール124部を2時間にわたって分割仕込みした。滴下後、70 で3時間反応させた後、イソシアネート基を示す $2250\text{ cm}^{-1}$ の赤外吸収スペクトルが消失するまで反応を行い、その後、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン(イルガキュア184、チバガイギー社製)30部を均一混合し、活性エネルギー線硬化型塗料用組成物を得た。

#### 【0041】

比較例2(活性エネルギー線硬化型塗料用組成物の調製例)

攪拌機、ガス導入管、コンデンサー、及び温度計を備えた1リットルのフラスコに、イ

10

20

30

40

50

ソホロンジイソシアネート 227 部、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート 400 部、ターシャリブチルヒドロキシルエン 2 部、メトキシヒドロキノン 0.3 部、ジブチル錫ジアセテート 0.15 部を加え、70 に昇温し、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート 133 部を 1 時間にわたって滴下した。滴下後、70 で 3 時間反応させた後、分子量約 700 のポリプロピレングリコールのトリオール (MN - 700、三井化学 (株) 製) 239 部を 2 時間にわたって分割仕込みした。滴下後、70 で 3 時間反応させた後、イソシアネート基を示す  $2250\text{ cm}^{-1}$  の赤外吸収スペクトルが消失するまで反応を行い、その後、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニルケトン (イルガキュア 184、チバガイギー社製) 30 部を均一混合し、活性エネルギー線硬化型塗料用組成物を得た。

10

## 【0042】

比較例 3 (活性エネルギー線硬化型塗料用組成物の調製例)

攪拌機、ガス導入管、コンデンサー、及び温度計を備えた 1 リットルのフラスコに、エポキシアクリレート樹脂 (ユニディック V - 5500、大日本インキ化学工業 (株) 製) 600 部、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート 400 部、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニルケトン (イルガキュア 184、チバガイギー社製) 70 部を均一混合し、活性エネルギー線硬化型塗料用組成物を得た。

## 【0043】

< 評価方法 >

実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 3 で得られた各活性エネルギー線硬化型塗料用組成物を、以下の方法で塗装し、評価を行った。評価結果を第 1 表に示す。

20

## 【0044】

(1) 塗装方法: バーコーター 30 番で、ガラス板に各樹脂を塗布し、紫外線照射装置 (日本電池 (株) 製) にて高圧水銀ランプ 1 灯、強度  $80\text{ W/cm}$ 、コンベア速度  $5\text{ m/分}$  で指触乾燥するまで照射した。

(2) 硬化収縮率: ピクノメーターを用い、25 における硬化前の樹脂比重と硬化物の比重を測定し、以下の式で算出した。

$$\text{硬化収縮率 (\%)} = 100 \times (\text{硬化物比重} - \text{樹脂比重}) / (\text{硬化物比重})$$

(3) 硬度: 鉛筆硬度を測定した (破壊硬度)。

(4) 耐熱性: クラックの発生を促進するため、硬化塗膜を 150 で 6 時間加熱した後、の塗膜の状態を、目視評価で判定した。

30

評価基準 : クラックなし

x : クラック発生

## 【0045】

## 【表 1】

第 1 表	比較例					
	比較例 4	実施例 2	比較例 5	1	2	3
収縮率	2.7	4.0	3.5	4.5	7.0	9.8
硬度	5 H	8 H	6 H	4 H	2 H	2 H
耐熱性	○	○	○	×	×	×

40

## 【発明の効果】

## 【0046】

本発明により、縮合多環構造を有するポリオールを含有するウレタンアクリレート樹脂を必須の成分とすることによって、硬化収縮率が低く、かつ高硬度硬化塗膜を得ることができる活性エネルギー線硬化型塗料用組成物を提供することができる。



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 8 1 7 2 1 ( J P , A )  
特開平 5 - 1 4 8 3 5 1 ( J P , A )  
特開 2 0 0 1 - 2 7 4 2 ( J P , A )  
特開平 3 - 2 9 0 4 2 0 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C09D1/00-201/10, C08G18/00-18/87, 71/00-71/04, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14