

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 10 月 18 日 (18.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/116704 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 4/02 (2006.01) C08F 299/06 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) C09D 175/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/056285
- (22) 国際出願日: 2007 年 3 月 27 日 (27.03.2007)
- (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2006-097526 2006 年 3 月 31 日 (31.03.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石田 忠 (ISHIDA, Tadashi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 松本 剛 (MATSUMOTO, Tsuyoshi) [JP/JP]; 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦 5 8 0 - 3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 鈴木国際特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, 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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 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。

(54) Title: PHOTOCURABLE COATING MATERIAL

(54) 発明の名称: 光硬化型塗料

(57) Abstract: Disclosed is a photocurable coating material which is cured by ultraviolet light, electron beam, radiation or the like. This coating material is excellent in thermal discoloration resistance, adhesion to a base, abrasion resistance, water resistance and impact resistance. Specifically disclosed is a photocurable coating material characterized by containing 5-95 parts by weight of a urethane acrylate (U), 5-95 parts by weight of an acrylate compound (M) and 0.1-15 parts by weight of a photoinitiator (C) per 100 parts by weight of the total of the components (U) and (M). This photocurable coating material is also characterized in that the urethane acrylate (U) contains at least one or more diisocyanates (a) selected from the group consisting of hydrogenated xylylenediisocyanate and hydrogenated methylene bisphenylene diisocyanate, and a compound (b) containing a hydroxyl group and a (meth)acrylate group. The photocurable coating material is further characterized in that the acrylate compound (M) has two or more acrylate groups in a molecule with an acrylate group content of 5-12 mmol/g, while containing no aromatic ring structure.

(57) 要約: 本発明の目的は、紫外線、電子線、放射線等で硬化可能な光硬化型塗料に関するものであり、耐熱変色性、基材密着性、耐擦傷性、耐水性、耐衝撃性に優れた塗料を提供することである。本発明は、その解決手段として、ウレタンアクリレート (U) 5~95 重量部と、アクリレート化合物 (M) 5~95 重量部、及び (U) と (M) との総合計 100 重量部に対して、光開始剤 (C) 0.1~15 重量部を含み、且つウレタンアクリレート (U) が、少なくとも、水添キシリレンジイソシアネート及び水添メチレンビスフェニレンジイソシアネートからなる群から選ばれる 1 種以上のジイソシアネート (a) と、水酸基及び (メタ) アクリレート基を含有する化合物 (b) を含むウレタンアクリレート (U) であり、且つアクリレート化合物 (M) が、1 分子中にアクリレート基を 2 個以上有し、アクリレート基含有量が 5~12 mmol/g で、芳香環構造を含有しないことを特徴とする光硬化型塗料を提供する。

WO 2007/116704 A1

明 細 書

光硬化型塗料

技術分野

[0001] 本発明は、紫外線、電子線、放射線等で硬化可能な光硬化型塗料に関するものである。

背景技術

[0002] 紫外線硬化型塗料はオリゴマーやモノマーからなり、これらが光により硬化するため揮発成分がなく、環境問題に対応する塗料として注目されている。そして、耐傷性に優れた塗膜を提供できるオリゴマー成分として光硬化型のウレタンアクリレートが知られている。一般的に、ウレタンアクリレートは優れた耐擦傷性を有すると共に、肉持ち感や鋭映性等に優れ、高級感のある外観を得ることができる一方、熱や環境変化により変色が生じるという問題を抱えている。

[0003] このような問題を解決するためウレタンアクリレートと単官能(メタ)アクリレートを含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が特許文献1に開示されている。この開示では、鋼板や銅板への密着性と、高温での折曲加工性を良好なものとするため、単官能アクリレートを必須としており、そのために紫外線硬化後の架橋密度が低下し、耐磨耗性が不十分であった。またこの開示では高温での耐久性として加熱後の折曲加工性を向上させているが、耐熱変色性は不十分であり、透明プラスチック基材等を使用することはできなかった。近年、基材となるプラスチックの耐熱性が急激に向上しており、同基材に使用する紫外線硬化塗料には適用できなかった。特許文献2では、縮合多環構造を有するポリオールとポリイソシアネート、水酸基及び(メタ)アクリレート基を含有する化合物からなるウレタンアクリレートが開示されている。この開示ではポリオールに縮合多環構造を有することで、硬化収縮率を低減し、密着性や耐熱試験時の塗膜割れを改善しているが、縮合多環構造のポリオールを使用するため、耐熱変色性が不十分であった。

特許文献1:特開平7-48422号公報

特許文献2:特開2002-212500号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明の目的は、紫外線、電子線、放射線等で硬化可能な光硬化型塗料に関するものであり、耐熱変色性、基材密着性、耐擦傷性、耐水性、耐衝撃性に優れた塗料を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明者らは、上記の問題を解決すべく鋭意検討した結果、ウレタンアクリレート(U) 5～95重量部と、アクリレート化合物(M) 5～95重量部、及び(U)と(M)との総合計100重量部に対して、光開始剤(C) 0.1～15重量部を含み、且つウレタンアクリレート(U)が、少なくとも、水添キシリレンジイソシアネート及び水添メチレンビスフェニレンジイソシアネートからなる群から選ばれる1種以上のジイソシアネート(a)と、水酸基及び(メタ)アクリレート基を含有する化合物(b)を含むウレタンアクリレート(U)であり、且つアクリレート化合物(M)が、1分子中にアクリレート基を2個以上有し、アクリレート基含有量が5～12mmol/gで、芳香環構造を含有しないことを特徴とする光硬化型塗料が、耐熱変色性、基材密着性、耐擦傷性、耐水性、耐衝撃性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

更に本発明は、上記の光硬化型塗料で塗装したプラスチック成型品に関するものである。

発明の効果

- [0006] 本発明により、耐熱変色性、基材密着性、耐擦傷性、耐水性、耐衝撃性に優れた光硬化型塗料を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0007] 本発明について以下、詳細に説明する。

ウレタンアクリレート(U)

本発明におけるウレタンアクリレートは、少なくとも水添キシリレンジイソシアネート及び水添メチレンビスフェニレンジイソシアネートからなる群から選ばれる1種以上のジイソシアネート(a)と、水酸基及び(メタ)アクリレート基を含有する化合物(b)を含む。

- [0008] (a)と(b)との量比は、耐擦傷性の観点から、(a) 100重量部に対して、(b)が通常1～300重量部、好ましくは5～200重量部、より好ましくは10～100重量部、更に好ましくは20～80重量部である。
- [0009] 本発明にある水添キシリレンジイソシアネート及び水添メチレンビスフェニレンジイソシアネートは、ジイソシアネート類の中でも芳香環を有さない無黄変型に分類され、その無黄変型に分類されるジイソシアネートは他に、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ノルボルネンジイソシアネート(NBDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMIXDI)等があるが、これらは耐熱変色性に劣るという欠点を有している。耐熱変色性に優れたものとする為には、ジイソシアネートが水添キシリレンジイソシアネート及び水添メチレンビスフェニレンジイソシアネートが必要である。
- [0010] また、ジイソシアネートとしては、水添キシリレンジイソシアネート及び水添メチレンビスフェニレンジイソシアネート以外にその他のジイソシアネートを併用してもよく、その他のジイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ノルボルネンジイソシアネート(NBDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TMIXDI)、トリレンジイソシアネート(TDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、メチレンビスフェニレンジイソシアネート(MDI)が挙げられる。
- [0011] 使用するジイソシアネート種の全量を100重量部とした場合、耐熱変色性と耐擦傷性を優れたものとするために、水添キシリレンジイソシアネート及び/又は水添メチレンビスフェニレンジイソシアネートの使用量は50重量部以上、好ましくは70重量部以上、より好ましくは85重量部以上使用する。
- [0012] また、水酸基及び(メタ)アクリレート基を含有する化合物(b)としては、分子中に1個のアクリレート基及び/又はメタクリレート基を有する化合物である、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、ポリプロピレングリコールモノアクリレート、ポリプロピレングリコールモノメタクリレート等が挙げられ、さらに、分子中に2個以上の

アクリレート基及び／又はメタクリレート基を有する化合物であるペンタエリスリトールアクリレート、ペンタエリスリトールメタクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。

特に耐熱変色性を優れたものとする為には、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートが、より好ましい。

[0013] さらに、本発明にあるウレタンアクリレートは、少なくともジイソシアネート(a)と、水酸基及び(メタ)アクリレート基を含有する化合物(b)を含むが、加えて一価アルコールやポリオールを使用することも可能であり、例えば、一価アルコール、二価アルコール、三価アルコール、四価以上のアルコール等が挙げられる。これらは単独で使用することも、併用して使用することもできる。ポリオールとしては水酸基含有量が0.5～25.0mmol/gであるポリオールが好ましく、一価アルコールでは、例えば、メタノール、エタノール、n-ブタノール、i-ブタノール、2-エチルヘキサノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類が好ましい。ウレタンアクリレート(U)に含む一価アルコール又はポリオールのいずれかの量、もしくは一価アルコールとポリオールの合計量は、いずれの場合も、ウレタンアクリレート(U)100重量%に対して、0～90重量%、好ましくは0～80重量%、より好ましくは0～70重量%である。

[0014] 加えて、ポリエステルポリオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリテトラメチレンポリオール、ポリカーボネートポリオール等の水酸基含有ポリマーが挙げられる。特に、耐擦傷性、基材密着性、耐熱変色性、耐水性、耐衝撃性に優れるものとする為には、ポリテトラメチレンポリオールとポリカーボネートポリオールが好ましく、更に耐水性を優れたものとする為にはポリカーボネートポリオールが好ましい。さらに塗装可能な粘度に調製する為には、水酸基含有ポリマーの好ましい分子量は200～2000である。

[0015] 本発明にあるウレタンアクリレートの製造方法は、少なくとも水添キシリレンジイソシアネート及び水添メチレンビスフェニレンジイソシアネートからなる群から選ばれる1種以上のジイソシアネート(a)又はジイソシアネート(a)とポリオールを反応させた後、残

存するイソシアネート基に水酸基及び(メタ)アクリレート基を含有する化合物(b)を反応させることによって得る方法である。

[0016] イソシアネート基の反応は反応温度によって制御することができ、例えば80℃～120℃では、イソシアネート基同士が反応しジイソシアネートの3量体であるヌレート体、あるいは2量体であるアロファネート基を形成し、また、反応温度が60～80℃ではイソシアネート基と水酸基は付加反応を生じ、ウレタン結合を形成する。ウレタン結合を形成させる場合のイソシアネート基／水酸基のモル比は0.9～1.1が一般的であり、ヌレート基やアロファネート基を形成させる場合は5～20が一般的である。

[0017] 反応には溶剤を用いてもよく、又は用いなくてもよい。溶剤を用いる場合は、溶剤は、イソシアネート基に対して反応活性をもたないものであることが必要である。

[0018] また反応に用いる触媒としては、反応の制御が容易であり、最終生成物の着色が少なく、熱安定性に劣る二量体の生成が少ないものが用いられる。かかる触媒としては、例えば、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウム、トリメチルベンジルアンモニウム等のようなテトラアルキルアンモニウムのハイドロオキシドやその有機弱酸塩、トリメチルヒドロキシプロピルアンモニウム、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム、トリエチルヒドロキシプロピルアンモニウム、トリエチルヒドロキシエチルアンモニウム等のようなトリアルキルヒドロキシアルキルアンモニウムのハイドロオキシドやその有機弱酸塩、酢酸、カプロン酸、オクチル酸、ミリスチン酸等のアルキルカルボン酸のアルカリ金属塩、上記アルキルカルボン酸のスズ、亜鉛、鉛等の金属塩、アルミニウムアセチルアセトン、リチウムアセチルアセトン等のようなβ-ジケトン金属キレート化合物、塩化アルミニウム、三フッ化ホウ素等のフリーデル・クラフツ触媒、チタンテトラブチレート、トリブチルアンチモン酸化物等、種々の有機金属化合物、ヘキサメチルシラザン等のアミノシリル基含有化合物等を挙げることができる。これらのなかでは、テトラアルキルアンモニウムのハイドロオキシドやその有機弱酸塩や、トリアルキルヒドロキシアルキルアンモニウムのハイドロオキシドやその有機弱酸塩等のような第4級アンモニウム化合物が好ましく用いられる。かかる触媒は、その種類や反応温度等によって異なるが、通常、原材料の総計に対して、0.0001～1%の範囲で用いられる。

[0019] 反応が目的の転化率に達したならば、例えば、リン酸、塩化ベンゾイル、モノクロロ酢酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の酸性物質を触媒失活剤として反応混合物に加え、触媒を失活させ、未反応のジイソシアネートが残存している場合には、例えば、薄膜蒸留等の手段によって、除去する。

[0020] 本発明のウレタンアクリレート(U)は、耐擦傷性を優れたものとするため、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)測定によりポリスチレンを標準として換算された重量平均分子量が、500～100000であることが好ましく、また500～50000であることがより好ましく、500～20000であることが更に好ましく、500～10000であることが最も好ましい。

[0021] アクリレート化合物(M)

本発明に使用するアクリレート化合物(M)は、耐擦傷性と耐熱変色性を優れたものとするため、1分子中にアクリレート基を2個以上有し、アクリレート基含有量が5～12mmol/gで、芳香環構造を含有しないものである。1分子中にアクリレート基が2個未満、又はアクリレート基含有量が5mmol/g未満では十分な耐擦傷性が得られず、アクリレート基含有量が12mmol/gを超えるものは容易に合成できない。さらに芳香環構造を有するものは耐熱変色性が著しく低下する。

さらに耐熱変色性を優れたものとする為には、窒素元素を含有しないアクリレート化合物(M)が好ましい。

[0022] このようなアクリレート化合物(M)としては、例えば、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート(R684)、[2-[1,1-ジメチル-2-[(1-オキソアリル)オキシ]エチル]-5-エチル-1,3-ジオキサネ-5-イル]メタクリレート(R604)、(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリレートアシッドホスフェート、トリアクリロイルオキシエチルフォスフェート等が挙げられる。

特に、耐水性を優れたものとする為には、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート(

R684)、[2-[1, 1-ジメチル-2-[(1-オキソアリル)オキシ]エチル]-5-エチル-1, 3-ジオキサン-5-イル]メタクリレート(R604)が好ましく、金属基材への密着性を優れたものとする為には、(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリレートアシッドホスフェート、トリアクリロイルオキシエチルフォスフェート等のリン含有アクリレート化合物が好ましい。

さらに、耐擦傷性をより優れたものにするため、アクリレート化合物(M)が1分子中にアクリレート基を3個以上有し、アクリレート基含有量が6~12mmol/gであることが好ましく、1分子中にアクリレート基を3個以上有し、アクリレート基含有量が8~12mmol/gであることがさらに好ましい。例えば、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。

[0023] 本発明において、ウレタンアクリレート(U)とアクリレート化合物(M)の重量比は、5~95重量部と5~95重量部であり、耐擦傷性をより優れたものにするために、好ましくは5~70重量部と30~95重量部、更に好ましくは5~60重量部と40~95重量部である。また、本発明にある特定のジイソシアネートを含むウレタンアクリレート(U)は、アクリレート化合物(M)量を増やしても密着性が低下しにくいという特徴を有している。

[0024] 本発明のある光重合開始剤(C)とは、紫外線、電子線、放射線等でラジカルを発生することが可能な化合物であり、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アセトイン、ブチロイン、トルオイン、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、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、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、4,4-ビス(ジメチルアミノベンゾフェノン)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン等のカルボニル化合物;テトラメチルチウラムジスルフィド等の硫黄化合物;アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2,4-

ジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物;2-エチルアントラキノン等のアントラキノン類;ベンゾイルパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシド等のパーオキシド化合物;2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド化合物を挙げることができる。

好ましい開始剤の例としては、ベンゾフェノン、メ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、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシドであり、これらを単独で使用、または、2種以上併用してもよい。

[0025] これら光重合性開始剤の使用割合は、ウレタンアクリレート(U)とアクリレート化合物(M)の総合計100重量部に対して、0.01~15重量部、より耐熱変色性に優れた光硬化型塗料を得るためには、好ましくは0.1~10重量部、より好ましくは0.1~5重量部である。

[0026] さらに本発明の光硬化型塗料には、有機溶剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、黄変防止剤、染料、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、はじき防止剤、湿潤剤、分散剤、だれ防止剤、カップリング剤、密着性付与剤等の各種添加剤を含有していても良い。加えて、密着性付与のためにアクリル樹脂やウレタン樹脂、ポリエステル樹脂を添加しても良く、粘度調整や密着性付与のために、イソボロニル(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、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、ジシクロペンタニル(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、(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリレートアシッドホスフェート、トリアクリロイルオキシエチルフォスフェート等や、さらには、フタル酸、アジピン酸等の多塩基酸と、エチレングリコール、ブタジオール等の多価アルコールと、(メタ)アクリル酸化合物との反応で得られるポリエステルポリ(メタ)アクリレート;エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸化合物との反応で得られるエポキシポリ(メタ)アクリレート;ポリシロキサンと(メタ)アクリル酸化合物との反応によって得られるポリシロキサンポリ(メタ)アクリレート;ポリアミドと(メタ)アクリル酸化合物との反応によって得られるポリアミドポリ(メタ)アクリレート等を添加して

も良い。

- [0027] このような光硬化型塗料を基材に塗布する方法に限定はなく、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常法によって行うことができる。十分な耐摩耗性と被膜にクラックを発生させることなく良好なる基材との密着性を発現させるためには、塗布量として、硬化被膜の膜厚が3～30 μm であることが好ましい。

基材に塗布された塗料を硬化させる手段としては、紫外線、電子線、放射線等の活性エネルギー線を照射する公知の方法を用いることができ、紫外線発生源としては実用的、経済性の面から紫外線ランプが一般に用いられている。具体的には、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、ガリウムランプ、メタルハライドランプ、太陽光等の紫外線などが挙げられる。照射雰囲気は空気でもよいし、窒素、アルゴン等の不活性ガスでもよい。

- [0028] プラスチック成形品表面に本発明の光硬化型塗料を塗布した後、紫外線放射エネルギーにて硬化させる前に、硬化被膜の基材に対する密着性向上を目的として、赤外線または熱風乾燥炉を用いて、20～120℃で1～60分間の熱処理を行ってもよい。

基材となるプラスチックとしては、例えば、ポリメチルメタクリル(PMMA)樹脂、ポリスチレン(PST)樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合(ABS)樹脂、ポリカーボネート(PC)樹脂、ポリエチレンテレフタレート(PET)樹脂、ポリブチレンテレフタレート(PBT)樹脂、繊維強化複合材料(FRP)、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂などが挙げられる。

またプラスチック成型品とは、これらの樹脂からなるシート状成型品、フィルム状成型品、各種射出成型品などである。

さらに金属基材や金属蒸着基材への塗布も可能であり、これらの成型品へも好適に使用できるものである。

- [0029] 本発明の光硬化性塗料によって得られた塗膜は、種々のプラスチック成型品に優れた密着性を発現し、かつ耐熱変色性、耐擦傷性、耐水性、耐衝撃性に優れたものとなるため、自動車部品、電化製品部品、容器、建築材料などの用途で好適に使用

できるものである。

実施例

[0030] 以下に、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

[0031] [実施例1]

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及びジムロート冷却管を備えた四つ口フラスコに窒素ガス雰囲気下、水添キシリレンジイソシアネート468g及び2-エチルヘキサノール32gを仕込み、80℃に加温し、2時間保持した後、触媒として、トリメチルーN-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム、2-エチルヘキサノエート0.08gを加えた。反応温度を $85 \pm 5^\circ\text{C}$ に調節しながら、2時間反応を続けた後、塩化ベンゾイル0.05gを加えて、触媒を失活させ、反応を停止させた。得られた反応液を薄膜蒸留装置(真空度0.5mmHg、温度150℃)にて処理し、未反応の水添キシリレンジイソシアネートを除去した後、冷却し、不揮発分が80重量%になるように酢酸エチルで希釈した。これに、残存するイソシアネート基とアクリレート基が当量となる量の2-ヒドロキシエチルアクリレートを添加し、さらに全量中に0.1重量%となる量のモノメチルエーテルヒドロキノンを追加した。これを反応温度70℃で、イソシアネート基が完全に消失するまで加温し、冷却後に不揮発分が80重量%になるように酢酸エチルで希釈することで、本発明のウレタンアクリレートを得た。さらにこのウレタンアクリレート37.5g(ウレタンアクリレート含有量30g)にジペンタエリスリールヘキサアクリレート70g、イルガキュア184(チバスペシヤリティケミカルズ社製の光重合開始剤)3重量部を混合して本発明の光硬化型塗料を得た。

[0032] [実施例2]

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及びジムロート冷却管を備えた四つ口フラスコに、水添メチレンビスフェニレンジイソシアネート200g、モノメチルエーテルヒドロキノン2gを仕込み、窒素ガス雰囲気下、反応温度を70℃以下に制御しながら、2-ヒドロキシエチルアクリレート176.8gを滴下した。全量滴下後、さらにジブチル錫ラウリレート0.1gを添加し反応温度70℃でイソシアネート基が完全に消失するまで同温度を維持した。冷却後、不揮発分が80重量%になるように酢酸エチルで希釈し、本発明の

ウレタンアクリレートを得た。さらにこのウレタンアクリレート37.5g(ウレタンアクリレート含有量30g)にジペンタエリスリトールヘキサアクリレート70g、イルガキュア184(チバスペシャリティケミカルズ社製の光重合開始剤)3重量部を混合して本発明の光硬化型塗料を得た。

[0033] [実施例3～8]

実施例1、2で製造したウレタンアクリレート(U)を使用して表1に示す塗料を得た。

[0034] [実施例9]

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及びジムロート冷却管を備えた四つ口フラスコに窒素ガス雰囲気下、水添キシリレンジイソシアネート200g及び分子量1000のポリカーボネートポリオール(宇部興産製:エターナコール UH-100)516gを仕込み、反応温度を70℃以下に制御しながらイソシアネート含有量が6.1重量%になるまで反応を行った。続けて、さらに2-ヒドロキシエチルアクリレート120g、モノメチルエーテルヒドロキノン1g、ジブチル錫ラウリレート0.2gを加えてイソシアネート基が完全に消失するまで70℃を維持した。冷却後に不揮発分が80重量%になるように酢酸エチルで希釈することで、本発明のウレタンアクリレート(U)を得た。さらにこのウレタンアクリレート37.5g(ウレタンアクリレート含有量30g)にトリシクロデカンジメタノールジアクリレート70g、イルガキュア184(チバスペシャリティケミカルズ社製の光重合開始剤)3重量部を混合して本発明の光硬化型塗料を得た。

[0035] [実施例10]

実施例9で使用したポリカーボネートポリオールを分子量1000のポリテトラメチレンポリオール(保土ヶ谷化学工業製 PTG1000)に置き換えた以外は実施例9と同様の操作で、本発明の光硬化型塗料を得た。

[0036] [実施例11、12]

実施例9で製造したウレタンアクリレート(U)を使用して表1に示す塗料を得た。

[0037] [比較例1]

特開平2002-212500号公報の実施例3に記載されている方法で、光硬化型塗料を得た。

[0038] [比較例2]

特開平7-48422号公報の実施例7に記載されている光硬化型塗料を以下の様に合成した。攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及びジムロート冷却管を備えた四つ口フラスコに窒素ガス雰囲気下、ポリカプロラクトンジオール(ダイセル化学工業株式会社製・製品名:210N、分子量=1000)410gとテトラメチルキシリレンジイソシアネート200gを仕込んだ。反応温度を70℃以下に制御しながら、イソシアネート基含有量が5.6%になるまで反応を行い、さらに2-ヒドロキシエチルアクリレート95g、モノメチルエーテルヒドロキノ1g、ジブチル錫ラウリレート0.1gを加え、イソシアネート基が完全に消失するまで温度70℃に維持した。続けて不揮発分が80%になるように酢酸エチルを加え、本発明のウレタンアクリレートを得た。さらにこのウレタンアクリレート75g(ウレタンアクリレート含有量60g)にジシクロペンタニルメタクリレート40g、イルガキュア184(チバスペシャリティケミカルズ社製の光重合開始剤)3部を混合して比較例2の光硬化型塗料を得た。

[0039] [比較例3~6]

実施例及び比較例1, 2で製造したウレタンアクリレート(U)を使用して表1に示す塗料を得た。

[0040] [比較例7]

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管及びジムロート冷却管を備えた四つ口フラスコに窒素ガス雰囲気下、イソホロンジオイソシアネート200g及び分子量1000のポリカプロラクトンジオール450gを仕込み、反応温度を70℃以下に制御しながらイソシアネート含有量が5.8重量%になるまで反応を行った。続けて、さらに2-ヒドロキシエチルアクリレート105g、モノメチルエーテルヒドロキノ1g、ジブチル錫ラウリレート0.2gを加えてイソシアネート基が完全に消失するまで70℃を維持した。冷却後に不揮発分が80重量%になるように酢酸エチルで希釈することで、本発明のウレタンアクリレート(U)を得た。さらにこのウレタンアクリレート37.5g(ウレタンアクリレート含有量30g)にトリスアクリロイルオキシエチルイソシアヌレート70g、イルガキュア184(チバスペシャリティケミカルズ社製の光重合開始剤)3重量部を混合して比較例7の光硬化型塗料を得た。

[0041] [評価方法]

上記で得られた光硬化型塗料に対し、以下に示す方法で試験を行った。その結果を表1に示す。

<紫外線硬化条件>

調製した光硬化型塗料を所定の基材にアプリケーションで乾燥後膜厚が $10\mu\text{m}$ になるように塗装し、 60°C で1分間乾燥した後、 $100\text{w}/\text{cm}$ の高圧水銀灯を3灯有する紫外線照射装置で照射距離 10cm 、ライン速度 $10\text{m}/\text{min}$ で紫外線を照射した。これで得られた試験片を、以降の試験に供した。

<耐熱変色性>

基材としてPC(ポリカーボネート)を使用し、試験片を 120°C で7時間、加熱した。変色度合いを色差 ΔE (JIS K5600-4-6)で測定した。数値が低いほど変色が少ないことを意味する。

<耐擦傷性>

#0000のスチールウールで荷重 500g 、10往復したときの傷の状態を目視にて評価し、

◎: 傷がないもの

○: 傷が極わずかにあるもの

△: 傷が少しあるもの

×: 傷がひどく透明性が損なわれているもの

とした。

<密着性>

基材としてPC(ポリカーボネート)、PET(ポリエチレンテレフタレート)、ABS(アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体)の3種それぞれを使用し、密着性を基盤目試験(JIS K5600-5-6)によって評価した。

<耐水性>

基材としてPC(ポリカーボネート)を使用した試験片を、 60°C の温水に7時間供した後、密着性を測定し、以下の様に分類した。

[0042] ◎: 密着性が100/100のもの

○: 密着性が100/100~50/100のもの

△:密着性が50/100～30/100のもの

×:密着性が30/100～0/100のもの

<耐衝撃性>

基材としてPC(ポリカーボネート)を使用した試験片に、500gの球形の錘を所定の高さから落下させた時の塗膜の割れ状態を見て、以下の様に分類した。

[0043] ○:高さ40cmから落下させても塗膜が割れないもの

△:高さ20cmから落下させても塗膜が割れないもの

×:高さ20cmから落下させて塗膜が割れるもの

[評価結果]

[0044] [表1-1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
ウレタンアクリレート (U) 原料種	H 6 X D I 2 E H O H H E A	H 12 M D I H E A	H 6 X D I 2 E H O H H E A	H 12 M D I H E A
(M) 種	D P H A	D P H A	D P H A	D P H A
(M) のアクリレート基含有 量 (mmol/g) (M)の芳香環有無 アクリレート基数	1 0 . 4 無 6	1 0 . 4 無 6	1 0 . 4 無 6	1 0 . 4 無 6
(U) / (M) 重量比	3 0 / 7 0	3 0 / 7 0	5 0 / 5 0	5 0 / 5 0
密着性 (P C)	100/100	100/100	100/100	100/100
密着性 (P E T)	100/100	100/100	100/100	100/100
密着性 (A B S)	100/100	100/100	100/100	100/100
耐熱変色性 (Δ E)	0 . 5	0 . 3	0 . 3	0 . 2
耐擦傷性	○	◎	○	○
耐水性	○	○	○	○
耐衝撃性	△	△	△	△

[0045] [表1-2]

[表 1-1 の続き]

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ウレタンアクリレート (U) 原料種	H6XDI 2EHOH HEA	H12MDI HEA	H6XDI 2EHOH HEA	H6XDI 2EHOH HEA
(M) 種	DPHA	DPHA	DTPTA	PETA
(M) のアクリレート基含有 量 (mmol/g) (M) の芳香環有無 アクリレート基数	10.4 無 6	10.4 無 6	8.8 無 4	10.1 無 3
(U) / (M) 重量比	60/40	60/40	30/70	30/70
密着性 (PC)	100/100	100/100	100/100	100/100
密着性 (PET)	100/100	100/100	100/100	100/100
密着性 (ABS)	100/100	100/100	100/100	100/100
耐熱変色性 (ΔE)	0.2	0.2	0.5	0.5
耐擦傷性	Δ	Δ	Δ	Δ
耐水性	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$
耐衝撃性	Δ	Δ	Δ	Δ

[0046] [表1-3]

[表 1-2 の続き]

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
ウレタンアクリレート (U) 原料種	H6XDI PCD HEA	H6XDI PTG HEA	H6XDI PCD HEA	H6XDI PCD HEA
(M) 種	TCDA	TCDA	TCDA	TCDA
(M) のアクリレート基含有 量 (mmol/g) (M) の芳香環有無 アクリレート基数	6.6 無 2	6.6 無 2	6.6 無 2	6.6 無 2
(U) / (M) 重量比	30/70	30/70	50/50	60/40
密着性 (PC)	100/100	100/100	100/100	100/100
密着性 (PET)	100/100	100/100	100/100	100/100
密着性 (ABS)	100/100	100/100	100/100	100/100
耐熱変色性 (ΔE)	0.1	0.2	0.1	0.2
耐擦傷性	$\odot$	$\odot$	$\bigcirc$	$\bigcirc$
耐水性	$\odot$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$
耐衝撃性	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$

[0047] [表1-4]

[表1-3の続き]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ウレタンアクリレート (U) 原料種	IPDI TCDM HPA	TMXDI PCL HEA	なし	H12MDI HEA
(M) 種	ACMO	DCPA	DPHA	なし
(M) のアクリレート基含有量 (mmol/g) (M) の芳香環有無 アクリレート基数	7.1 無 1	4.5 無 1	10.4 無 6	—
(U) / (M) 重量比	60/40	60/40	0/100	100/0
密着性 (PC)	80/100	100/100	塗膜割れ	100/100
密着性 (PET)	0/100	50/100	塗膜割れ	100/100
密着性 (ABS)	0/100	100/100	塗膜割れ	100/100
耐熱変色性 (ΔE)	2.0	2.5	評価できず	0.2
耐擦傷性	×	×	評価できず	×
耐水性	×	○	評価できず	×
耐衝撃性	△	△	評価できず	×

[0048] [表1-5]

[表1-4の続き]

	比較例 5	比較例 6	比較例 7
ウレタンアクリレート (U) 原料種	IPDI TCDM HPA	H6XDI 2EHOH HEA	IPDI PCL HEA
(M) 種	DPHA	BP4EA	M315
(M) のアクリレート基含有量 (mmol/g) (M) の芳香環有無 アクリレート基数	10.4 無 6	3.9 有 2	7.1 無(窒素含有) 3
(U) / (M) 重量比	30/70	30/70	60/40
密着性 (PC)	80/100	100/100	70/100
密着性 (PET)	0/100	100/100	0/100
密着性 (ABS)	0/100	100/100	20/100
耐熱変色性 (ΔE)	2.0	2.4	4.2
耐擦傷性	○	×	△
耐水性	×	△	×
耐衝撃性	×	△	×

H6XDI: 水添キシリレンジイソシアネート

H12MDI: 水添メチレンビスフェニレンジイソシアネート

IPDI: イソホロンジイソシアネート

TMXDI: テトラメチルキシリレンジイソシアネート

2EHOH: 2-エチルヘキサノール

PTG: ポリテトラメチレンポリオール(保土ヶ谷化学工業 PTG1000)

PCD: 1, 6-ヘキサンジオールをベースとしたポリカーボネートポリオール(宇部興産)

エターナコールUH-100)

TCDM:トリシクロデカンジメタノール

PCL:ポリカプロラクトンジオール

HEA:2-ヒドロキシエチルアクリレート

HPA:2-ヒドロキシプロピルアクリレート

DPHA:ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

DTPTA:ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート

PETA:ペンタエリスリトールトリアクリレート

ACMO:アクリロイルモルホリン

DCPA:ジシクロペンタニルメタクリレート

BP4EA:ビスフェノールA-EO変性ジアクリレート(東亜合成製:アロニックスM210)

M315:トリスアクリロイルオキシエチルイソシアヌレート(東亜合成:アロニックスM315)

TCDA:トリシクロデカンジメタノールジアクリレート

産業上の利用可能性

- [0049] 本発明は、紫外線や放射線、電子線等で硬化させる光硬化型塗料として好適に使用でき、耐熱変色性、基材密着性、耐擦傷性、耐水性、耐衝撃性に優れ、プラスチックのハードコート材料として優れた特性を発揮するものである。

請求の範囲

- [1] ウレタンアクリレート(U) 5～95重量部と、アクリレート化合物(M) 5～95重量部、及び(U)と(M)との総合計100重量部に対して、光開始剤(C) 0.1～15重量部を含み、且つウレタンアクリレート(U)が、少なくとも、水添キシリレンジイソシアネート及び水添メチレンビスフェニレンジイソシアネートからなる群から選ばれる1種以上のジイソシアネート(a)と、水酸基及び(メタ)アクリレート基を含有する化合物(b)を含むウレタンアクリレート(U)であり、且つアクリレート化合物(M)が、1分子中にアクリレート基を2個以上有し、アクリレート基含有量が5～12mmol/gで、芳香環構造を含有しないことを特徴とする光硬化型塗料。
- [2] 請求項1記載のウレタンアクリレート(U)が、更に、ポリテトラメチレンポリオール又はポリカーボネートポリオールのいずれかを含む、もしくは、ポリテトラメチレンポリオール及びポリカーボネートポリオールを共に含んでなることを特徴とする光硬化型塗料。
- [3] 請求項1記載の光硬化型塗料で塗装したプラスチック成型品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/056285

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D4/02(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08F299/06(2006.01)i, C09D175/16(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, C08F299/06, C09D175/16

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.
X	JP 2005-171154 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 30 June, 2005 (30.06.05), Claims; Par. No. [0066] (Family: none)	1-3
X	JP 9-324135 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 16 December, 1997 (16.12.97), Claims; Par. No. [0083] & WO 97/46627 A1 & AU 9729818 A	1-3
A	JP 2002-212500 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 31 July, 2002 (31.07.02), (Family: none)	1-3

☒ 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
13 June, 2007 (13.06.07)

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/JP2007/056285

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 2002-69138 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 08 March, 2002 (08.03.02), (Family: none)	1-3
A	WO 2005/21614 A1 (Cytec Surface Specialties Austria GmbH), 10 March, 2005 (10.03.05), & EP 1660553 A1 & US 2006/210722 A1 & CN 1842555 A & JP 2007-503491 A	1-3

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, C08F299/06(2006.01)i, C09D175/16(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, C08F299/06, C09D175/16

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	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
X	JP 2005-171154 A（三菱レイヨン株式会社）2005.06.30, 特許請求の範囲、【0066】段落（ファミリーなし）	1-3
X	JP 9-324135 A（日本合成ゴム株式会社）1997.12.16, 特許請求の範囲、【0083】段落 & WO 97/46627 A1 & AU 9729818 A	1-3
A	JP 2002-212500 A（大日本インキ化学工業株式会社）2002.07.31（ファミリーなし）	1-3

☒ 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

1 3 . 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 1 0 0 - 8 9 1 5
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

4 V

8 4 1 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3

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 2002-69138 A (日本合成化学工業株式会社) 2002. 03. 08 (ファミリーなし)	1-3
A	WO 2005/21614 A1 (サイテク サーフェイス スペシャルティーズ オーストリア ゲーエムベーハー) 2005. 03. 10 & EP 1660553 A1 & US 2006/210722 A1 & CN 1842555 A & JP 2007-503491 A	1-3