

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6446830号
(P6446830)

(45) 発行日 平成31年1月9日(2019.1.9)

(24) 登録日 平成30年12月14日(2018.12.14)

(51) Int.Cl.		F I			
C09D	4/02	(2006.01)	C09D	4/02	
C09D	5/00	(2006.01)	C09D	5/00	Z
E04F	15/12	(2006.01)	E04F	15/12	A

請求項の数 9 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2014-102299 (P2014-102299)	(73) 特許権者	000006035
(22) 出願日	平成26年5月16日 (2014.5.16)		三菱ケミカル株式会社
(65) 公開番号	特開2015-218244 (P2015-218244A)		東京都千代田区丸の内1-1-1
(43) 公開日	平成27年12月7日 (2015.12.7)	(72) 発明者	芝原 秋久
審査請求日	平成29年3月7日 (2017.3.7)		愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三 菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
		(72) 発明者	八木 政敏
			愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三 菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
		(72) 発明者	佐藤 寛之
			愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三 菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
		審査官	上條 のぶよ
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 床材被覆用活性エネルギー線硬化性組成物及び積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレン性不飽和化合物及び光重合開始剤を含み、溶剤がエチレン性不飽和化合物10質量部に対して0.1質量部以下である床材被覆用活性エネルギー線硬化性組成物であって、前記エチレン性不飽和化合物として、4官能以上の(メタ)アクリレート(A)、2~3官能の(メタ)アクリレート(B)、及び重合性二重結合を1つだけ有するビニル系単量体(C)を含み、2~3官能の(メタ)アクリレート(B)の含有量がエチレン性不飽和化合物の総量に対して20~40質量%であって、前記4官能以上の(メタ)アクリレート(A)がペンタエリスリトール骨格を有する4官能以上の(メタ)アクリレート及び4官能以上のポリエステルポリ(メタ)アクリレートのうちの少なくとも1つを含み、前記2~3官能の(メタ)アクリレート(B)が1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート及びエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートのうちの少なくとも1つを含み、前記重合性二重結合を1つだけ有するビニル系単量体(C)が4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、N-n-ブトキシメチルアクリルアミド、アクリロイルモルフォリン及びアルコキシシリル基含有(メタ)アクリレートのうちの少なくとも1つを含む組成物。

【請求項2】

前記エチレン性不飽和化合物の総量に対して、前記(A)成分が20～60質量%、前記(B)成分が20～40質量%、前記(C)成分が20～40質量%である請求項1に記載の床材被覆用活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項3】

前記ビニル系単量体(C)として、エポキシ基含有化合物、アミド基含有化合物、またはアミノ基含有化合物を含む請求項1又は2に記載の床材被覆用活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項4】

前記ビニル系単量体(C)として、アルコキシシリル基含有(メタ)アクリレートを含む請求項1～3のいずれか1項に記載の床材被覆用活性エネルギー線硬化性組成物。

10

【請求項5】

前記4官能以上の(メタ)アクリレート(A)として、エチレンオキシド変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート及びエチレンオキシド変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを含む請求項1～4のいずれか1項に記載の床材被覆用活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項6】

前記ビニル系単量体(C)として、4-ヒドロキシブチルアクリレートを含む請求項1～5のいずれか1項に記載の床材被覆用活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項7】

前記ビニル系単量体(C)として、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、グリシジルメタアクリレート、N-n-ブトキシメチルアクリルアミドまたはアクリロイルモルフォリンを含む請求項1～6のいずれか1項に記載の床材被覆用活性エネルギー線硬化性組成物。

20

【請求項8】

前記ビニル系単量体(C)として、3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランを含む請求項1～7のいずれか1項に記載の床材被覆用活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項9】

床材の表面の少なくとも一部が請求項1～8いずれか1項に記載の床材被覆用活性エネルギー線硬化性組成物の硬化塗膜で被覆されている積層体。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、床材を被覆するのに好適な活性エネルギー線硬化性組成物、及び床材が該組成物の硬化塗膜で被覆された積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

ファーストフード店、コンビニエンスストア、百貨店、体育館、病院、事務所、住居及び工場等の床に使用される床材には、(i)塩化ビニル等の樹脂系材料、(ii)フローリング等の木質系材料、(iii)磁器タイル等のセラミックス系材料、(iv)大理石等の石材、(v)モルタル等のコンクリート系材料、(vi)鉄板等の金属系材料、(vii)前記(i)～(vi)等の基材上に塗膜を設けた塗り床材等が使用されている。床材には光沢を付与したり、耐久性を向上させたり、スリップを防止したりする目的で、ワックス、フロアポリッシュ等の艶出し剤が塗布されることがある。

40

【0003】

多くの人々が利用する場所、例えばファーストフード店の店舗において艶出し剤を塗布した床は、施工後数日～1週間程で光沢の低下、土砂による傷付き、食用オイルや靴底ゴムに含まれているプロセスオイル等による着色汚れの付着が起きる。そのため、艶出し剤を塗布した床では、艶出し剤を剥離して、艶出し剤を再度塗布する作業を頻繁に行う必要がある。また、当該作業中はその場所を長時間利用できないという問題がある。

50

【 0 0 0 4 】

例えば特許文献 1 及び 2 には、耐擦傷性が良好な床用の活性エネルギー線硬化性組成物が記載されている。これら文献に記載の組成物は、塗装の際に溶剤が揮発して臭気が発生するという問題があった。また、溶剤の量が多いと活性エネルギー線を照射して硬化させる前に溶剤を除去するための乾燥操作に長時間要するという問題もあった。

【 0 0 0 5 】

特許文献 3 には、無溶剤の床用活性エネルギー線硬化性組成物が記載されている。この組成物は粘度が高いため、短時間で塗装するには不向きであった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

10

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 7 - 1 0 6 9 2 7 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 0 - 0 4 3 1 9 2 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 1 2 - 1 3 6 6 7 3 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明は、臭気が発生が少なく、塗布後の乾燥操作が不要又は短時間で済む無溶剤又は低溶剤型の床材被覆用活性エネルギー線硬化性組成物であって、その粘度は塗装に適した低粘度であり、耐擦傷性に優れた硬化塗膜が得られる組成物を提供すること、及び床材がこの組成物の硬化塗膜で被覆されている積層体を提供することを目的とする。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、床材被覆用活性エネルギー線硬化性組成物に特定の成分を特定量配合することによって、上記課題解決できることを見出し、本発明に至った。

前記課題は、以下の本発明 [1] ~ [1 0] によって解決される。

【 0 0 0 9 】

[1] エチレン性不飽和化合物及び光重合開始剤を含み、溶剤がエチレン性不飽和化合物 1 0 0 質量部に対して 0 . 1 質量部以下である床材被覆用活性エネルギー線硬化性組成物であって、前記エチレン性不飽和化合物として、4 官能以上の(メタ)アクリレート(A) (以下、適宜「A成分」という)、2 ~ 3 官能の(メタ)アクリレート(B) (以下、適宜「B成分」という)、及び重合性二重結合を1つだけ有するビニル系単量体(C) (以下、適宜「C成分」という)を含み、2 ~ 3 官能の(メタ)アクリレート(B)の含有量がエチレン性不飽和化合物の総量に対して 2 0 ~ 4 0 質量%であって、前記 4 官能以上の(メタ)アクリレート(A)がペンタエリスリトール骨格を有する 4 官能以上の(メタ)アクリレート及び 4 官能以上のポリエステルポリ(メタ)アクリレートのうちの少なくとも1つを含み、前記 2 ~ 3 官能の(メタ)アクリレート(B)が 1, 6 - ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9 - ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 1 0 - デカンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート及びエチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートのうちの少なくとも1つを含み、前記重合性二重結合を1つだけ有するビニル系単量体(C)が 4 - ヒドロキシブチルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、グリシジルメタアクリレート、N - n - ブトキシメチルアクリルアミド、アクリロイルモルフォリン及びアルコキシシリル基含有(メタ)アクリレートのうちの少なくとも1つを含む組成物。

30

40

【 0 0 1 0 】

[2] 前記エチレン性不飽和化合物の総量に対して、A成分が 2 0 ~ 6 0 質量%、B成分が 2 0 ~ 4 0 質量%、C成分が 2 0 ~ 4 0 質量%である [1] に記載の床材被覆用活性エネルギー線硬化性組成物。

【 0 0 1 1 】

50

〔 3 〕 C成分として、エポキシ基含有化合物、アミド基含有化合物、またはアミノ基含有化合物を含む〔 1 〕又は〔 2 〕に記載の床材被覆用活性エネルギー線硬化性組成物。

【 0 0 1 2 】

〔 4 〕 C成分として、アルコキシシリル基含有（メタ）アクリレートを含む〔 1 〕～〔 3 〕のいずれかに記載の床材被覆用活性エネルギー線硬化性組成物。

【 0 0 1 3 】

〔 5 〕 A成分として、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート及びエチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを含む〔 1 〕～〔 4 〕のいずれかに記載の床材被覆用活性エネルギー線硬化性組成物。

【 0 0 1 4 】

〔 6 〕 C成分として、4 - ヒドロキシブチルアクリレートを含む〔 1 〕～〔 5 〕のいずれかに記載の床材被覆用活性エネルギー線硬化性組成物。

【 0 0 1 5 】

〔 7 〕 C成分として、4 - ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、N - n - ブトキシメチルアクリルアミドまたはアクリロイルモルフォリンを含む〔 1 〕～〔 6 〕のいずれかに記載の床材被覆用活性エネルギー線硬化性組成物。

【 0 0 1 6 】

〔 8 〕 C成分として、3 - （メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランを含む〔 1 〕～〔 7 〕のいずれかに記載の床材被覆用活性エネルギー線硬化性組成物。

【 0 0 1 7 】

〔 9 〕 エチレン性不飽和化合物及び光重合開始剤を含み、溶剤がエチレン性不飽和化合物 1 0 0 質量部に対して 0 . 1 質量部以下である床材被覆用活性エネルギー線硬化性組成物であって、粘度が 1 0 0 m P a ・ s e c 以下、硬化塗膜の鉛筆硬度が H 以上、次の方法で測定した反りが 1 5 m m 以下、2 ～ 3 官能の（メタ）アクリレート（ B ）の含有量がエチレン性不飽和化合物の総量に対して 2 0 ～ 4 0 質量%である組成物。

（反りの測定方法）

パーコーター（ R O D No . # 3 0 ）により、タジマ社製コンポジションビニル床タイル半硬質 C T 上に、硬化後の膜厚が 4 5 μ m になるように対象組成物を塗布し、空気中で高圧水銀灯を用い、波長 3 4 0 ～ 3 8 0 n m の積算光量が 1 0 0 m J / c m 2 の紫外線を塗膜に照射して硬化させた。塗布から硬化までの操作を 2 回実施し、前記タイル上に 2 層の硬化膜を積層した。得られた硬化膜を有するタイルを 1 0 c m × 1 0 c m にカットし、得られたサンプルを平面上に乗せて中心を押え、四隅の高さの合計値を反りとして測定する。

【 0 0 1 8 】

〔 1 0 〕 床材の表面の少なくとも一部が〔 1 〕～〔 9 〕のいずれかに記載の床材被覆用活性エネルギー線硬化性組成物の硬化塗膜で被覆されている積層体。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 9 】

本発明によれば、臭気の発生が少なく、塗布後の乾燥操作が不要又は短時間で済む無溶剤型又は低溶剤型の床材被覆用活性エネルギー線硬化性組成物であって、その粘度は塗装に適した低粘度であり、耐擦傷性に優れた硬化塗膜が得られる組成物を提供することができる。また、床材がこの組成物の硬化塗膜で被覆されている積層体を提供することができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 0 】

本発明の床材被覆用活性エネルギー線硬化性組成物（以下、適宜「本組成物」という）の粘度（以下、単に「粘度」という）は、ロールコートやローラー、モップ、刷毛塗りや塗装する際、良好な塗装作業性を得るため、2 5 において 1 0 0 m P a ・ s e c 以下であることが好ましい。さらに 5 0 m P a ・ s e c 以下が好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 1 】

< A成分：4官能以上の(メタ)アクリレート >

A成分である4官能以上の(メタ)アクリレート(A)は、本組成物の硬化塗膜(以下、適宜「本硬化塗膜」という)の耐擦傷性(以下、単に「耐擦傷性」という)に寄与する。またA成分は良好な重合活性を有するので、本組成物の硬化性に寄与する。ここで、「(メタ)アクリレート」とはアクリレート及び/又はメタクリレートを、「(メタ)アクリロイル」とはアクリロイル及び/又はメタクリロイルを、「(メタ)アクリル酸」とはアクリル酸及び/又はメタクリル酸を、「(メタ)アクリルアミド」とはアクリルアミド及び/又はメタクリルアミドを意味する。

【 0 0 2 2 】

A成分としては、具体的には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テトラ(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、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等のペンタエリスリトール骨格を有する4官能(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、トリペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等のペンタエリスリトール骨格を有する5官能(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ヘキサ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等のペンタエリスリトール骨格を有する6官能(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、エチレンオキサイド変性トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート等のペンタエリスリトール骨格を有する7官能(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、エチレンオキサイド変性トリペンタエリスリトールオクタ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリペンタエリスリトールオクタ(メタ)アクリレート等のペンタエリスリトール骨格を有する8官能(メタ)アクリレート；

イソホロンジイソシアネートとペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートとを反応させて得られたウレタンヘキサ(メタ)アクリレート等のペンタエリスリトール骨格を有する4官能以上のウレタンポリ(メタ)アクリレート等；

ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等のトリメチロールプロパン骨格を有する4官能以上の(メタ)アクリレート；

トリメチロ-ルエタンとコハク酸および(メタ)アクリル酸とを反応させたポリエステルポリ(メタ)アクリレート等のポリエステルポリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【 0 0 2 3 】

中でも、A成分としては、粘度が低く、「耐擦傷性が高くなることから、ペンタエリスリトール骨格を有するものが好ましい。その中でも本硬化塗膜の反り(以下、単に「反り」という)が少ないことから、5官能又は6官能のアクリレートがより好ましく、ジペン

10

20

30

40

50

タエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートがさらに好ましい。さらに、粘度がより低いことからエチレンオキサイド変性物がより好ましく、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートがさらに好ましく、粘度と耐擦傷性のバランスからエチレンオキサドの変性数が1 mol以上10 mol以下のものが特に好ましい。

【0024】

A成分としては、1種類の化合物を単独で用いてもよいし、二種類以上の化合物を併用してもよい。

【0025】

本組成物におけるA成分の配合量は、エチレン性不飽和化合物の総量に対して20～60質量%が好ましい。A成分は多いほど耐擦傷性が高くなり、少ないほど反りが小さくなる。耐擦傷性と反りのバランスの観点から、25～45質量%がより好ましい。

【0026】

< B成分：2～3官能以上の(メタ)アクリレート >

B成分である2～3官能の(メタ)アクリレート(B)は、組成物の粘度を抑え、耐擦傷性と反りのバランスに優れた硬化塗膜を形成できる。

【0027】

B成分の具体例としては、1,3-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、1,5-ペンタンジ(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、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(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、トリメチロールエタンジ(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、2-ブテン-1,4-ジ(メタ)アクリレート、シクロヘキサン-1,4-ジメタノールジ(メタ)アクリレート、水素化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)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、2,2-ビス-(4-(メタ)アクリロイルオキシプロポキシフェニル)プロパン、2,2-ビス-(4-(メタ)アクリロイルオキシ(2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル)プロパン、ビス-(2-メタアクリロイルオキシエチル)フタレート等の2官能(メタ)アクリレート；

ビスフェノールA型ジエポキシと(メタ)アクリル酸とを反応させたエポキシジ(メタ)アクリレート等のエポキシジ(メタ)アクリレート；

イソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートとを反応させたウレタンジ(メタ)アクリレート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとを反応させたウレタンジ(メタ)アクリレート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートとポリ(n=6～15)テトラメチレングリコールとのウレタン化反応物に2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとを反応させたウレタンジ(メタ)アクリレート等のウレタンジ(メタ)アクリレート；

ポリエチレングリコールとコハク酸及び(メタ)アクリル酸とを反応させたポリエステルジ(メタ)アクリレート等のポリエステルジ(メタ)アクリレート；

トリス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等の3官能(メタ)アクリレートが挙げられ

10

20

30

40

50

る。

【0028】

その中でも、粘度と耐擦傷性の観点から、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートが好ましい。なお、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレートのエチレンオキサイド変性数は、1mol以上10mol以下が好ましい。

【0029】

B成分としては、1種類の化合物を単独で用いてもよいし、二種類以上の化合物を併用してもよい。

10

【0030】

本組成物におけるB成分の配合量は、エチレン性不飽和化合物の総量に対して20~40質量%が好ましい。B成分は多いほど耐擦傷性が高くなり、少ないほど反りが小さくなる。耐擦傷性と反りのバランスの観点から、25~35質量%がより好ましい。

【0031】

<C成分：ビニル系単量体>

C成分であるビニル系単量体(C)は、組成物の粘度を低下させることができる。

【0032】

C成分の具体例としては、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、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；

20

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、イソステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；

シクロヘキシル(メタ)アクリレート、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、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等の脂環骨格を有する(メタ)アクリレート；

30

エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリレート；

ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等のベンゼン環を有する(メタ)アクリレート；

2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタレート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルフタレート等のフタル酸エステルを有する(メタ)アクリレート；

40

アクリロイルモルフォリン等のアミノ基含有化合物；

(メタ)アクリルアミド、イソプロピルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-n-ブトキシメチルアクリルアミド等のアミド基含有化合物；

4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有(メタ)アクリレート；

3-(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシリル基含有(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、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレートが挙げられる。

50

【0033】

この中でも、粘度、硬化性、低皮膚刺激性の観点から4-ヒドロキシブチルアクリレートを含むことが好ましい。

【0034】

さらに本硬化塗膜の床材に対する密着性（以下、単に「密着性」という）が高くなることから、エポキシ基含有化合物、アミド基含有化合物、アミノ基含有化合物を含むことが好ましく、さらにアルコキシシリル基含有（メタ）アクリレートを含むことが好ましい。

【0035】

エポキシ基含有化合物としては、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレートが好ましい。

10

【0036】

アミド基含有化合物としては、N-n-ブトキシメチルアクリルアミドが好ましい。

【0037】

アミノ基含有化合物としては、アクリロイルモルフォリンが好ましい。

【0038】

アルコキシシリル基含有（メタ）アクリレートとしては、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランが好ましい。

【0039】

C成分としては、1種類の化合物を単独で用いてもよいし、二種類以上の化合物を併用してもよい。

20

【0040】

本組成物におけるC成分の配合量は、エチレン性不飽和化合物の総量に対して20~40質量%が好ましい。C成分は多いほど粘度が低くなり、少ないほど耐擦傷性が高くなる。粘度と耐擦傷性のバランスの観点から、25~35質量%がより好ましい。

【0041】

C成分のうち、4-ヒドロキシブチルアクリレートの配合量は密着性の観点からエチレン性不飽和化合物の総量に対して10質量%以上25質量%以下が好ましい。また、アクリロイルモルフォリン、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレートまたは、N-n-ブトキシメチルアクリルアミドの配合量は密着性の観点から5~15質量%が好ましい。また、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランの配合量は密着性の観点から5質量%以上、本硬化塗膜の硬度の観点から15質量%以下が好ましい。

30

【0042】

< (D)成分：光重合開始剤 >

光重合開始剤（以下、適宜「D成分」という）は、活性エネルギー線の照射によりラジカルを発生するので、効率よく硬化物を得る目的で配合することができる。

D成分の具体例としては、例えば、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2-メチルベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェン、4-フェニルベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；

t-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン等のアントラキノン類；
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、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン等のヒドロキシアセトフェノン類；

40

2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-4-モルホリノブチロフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-(ジメチルアミノ)-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン等のアミノアセトフェノン類；

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サイド、ビス(2,6-ジ

50

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、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキシド等のアシルフォスフィンオキシド類；

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等のベンゾインアルキルエーテル類；

メチルオルトベンゾイルベンゾエイト、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、メチルベンゾイルホルメート、オキシ - フェニル - アセティックアシッド 2 - [2 - オキシ - 2 - フェニル - アセトキシ - エトキシ]エチルエステル、オキシ - フェニル - アセティックアシッド 2 - [2 - ヒドロキシ] - エトキシ - エチルエステル等が挙げられる。本組成物を厚く塗布する場合は、塗膜全体が硬化するように、塗膜表面の硬化に適した例えば 1 - ヒドロキシシクロヘキシル - フェニルケトンと塗膜の深部の硬化に適した例えば 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を配合することが好ましい。

10

【0043】

D成分の配合量は、エチレン性不飽和化合物の総量 100 質量部に対して、0.1 ~ 20 質量部が好ましい。配合量が多いほど本組成物の硬化し易さ(以下、「硬化性」という)、本硬化塗膜の硬度(以下、単に「硬度」という)が向上する傾向がある。しかし、D成分は高価であるので、少ないほど本組成物の製造コストを下げる可以降低。この配合量は、硬化性及び硬度の観点から 5 ~ 15 質量部がより好ましい。

【0044】

20

<(共)重合体>

本組成物には、反りの低減を目的として、ビニル系単量体の 1 種の単独重合体又は 2 種以上の共重合体(以下、まとめて「(共)重合体」という)を配合してもよい。(共)重合体は、ラジカル重合開始剤の存在下、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法等を用いることにより得ることができる。なお、「重合」とは「単独重合」と「共重合」との総称である。上記重合法の中でも、無溶剤化の観点から懸濁重合法が好ましい。

【0045】

(共)重合体の原料となるビニル系単量体の具体例としては、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n - ブチル(メタ)アクリレート、t - ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n - ノニル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；

30

シクロヘキシル(メタ)アクリレート、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 - ジシクロペンテノキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等の脂環骨格を有する(メタ)アクリレート；

メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、プトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート等のアルコキシアルキル(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、2 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3 - ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；

40

ベンジル(メタ)アクリレート等のベンゼン環を有する(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、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとエチレンオキシドの付加物、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとプロピレンオキシドの付加物、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと - カプロラク톤の付加物等のその他(メタ)アクリレート；

スチレン、 - メチルスチレン、p - t - ブチルスチレン、ビニルトルエンなどのスチレン又はスチレン誘導体；

N, N - ジメチル(メタ)アクリルアミド、N, N - ジエチル(メタ)アクリルアミド等

50

のアミド基含有化合物；

(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸類；(メタ)アクリロニトリルのような重合性不飽和ニトリル類；

マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等不飽和カルボン酸エステル類；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類等が挙げられる。これらビニル系単量体は、1種類の化合物を単独で用いてもよいし、二種類以上の化合物を併用してもよい。

【0046】

(共)重合体のゲルパーミエーションクロマトグラム法による重量平均分子量は、塗装作業性の観点から3,000以上が好ましく、10,000以上がより好ましい。また300,000以下が好ましく、50,000以下がより好ましい。なお、重量平均分子量は以下の方法で測定できる。

10

(重量平均分子量の測定)

(共)重合体をテトラヒドロフランにて溶液濃度が0.4重量%になるよう調整した後、東ソー社製カラム(GE4000HXLおよびG2000HXL)を用い東ソー社製ゲルパーミエーションクロマトグラフィ装置に注入し(注入量100 μ l)、流量1ml/分(溶離液テトラヒドロフラン)、カラム温度40にてゲルパーミエーションクロマトグラム法により、ポリスチレンを基準とし測定する。

【0047】

20

本組成物における(共)重合体の配合量は、反り、耐擦傷性の観点からエチレン性不飽和化合物の総量100質量部に対して、10質量部以下が好ましい。さらに耐擦傷性の観点から5質量部以下が好ましい。

【0048】

<添加剤>

また、本組成物には、レベリング剤、消泡剤、沈降防止剤、潤滑剤、研磨剤、防錆剤、帯電防止剤、増感剤、光安定剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤、酸化防止剤、防曇剤、分散剤、増粘剤、タレ止め剤、乾燥剤、付着促進剤、皮膜改質剤、スリップ剤、擦り傷防止剤、可塑剤、艶消し剤、低収縮剤、防菌剤、防カビ剤、防汚剤、難燃剤、硬化促進剤、劣化防止剤、光重合促進剤、熱開始剤、PP付着付与剤(塩素化PP)、チキソ剤、染料、顔料、微粒子、反応性微粒子、殺菌剤等の各種の添加剤を加えることができる。レベリング剤は、ハジキ防止、塗膜の平滑性の観点から本組成物に添加することが好ましい。レベリング剤としては、フッ素系、シリコン系、アクリル系のものがあるが、本硬化塗膜を2層以上積層する場合には層間の密着性を高めることができるアクリル系のレベリング剤が好ましい。

30

【0049】

<溶剤>

本組成物には溶剤を配合してもよいが、その量はエチレン性不飽和化合物の総量100質量部に対して0.1質量部以下であり、塗工後の乾燥時間の短縮及び塗工時に臭気の低減の観点から、好ましくは0.05質量部以下であり、より好ましくは0.02質量部以下であり、さらに好ましくは0質量部である。ここで溶剤には、エチレン性不飽和化合物は含まれない。

40

【0050】

<粘度>

本組成物の粘度は、塗装する際の作業性の観点から100mPa \cdot s以下が好ましく、50mPa \cdot s以下がより好ましい。ここで粘度は、JIS K7117に準拠し、25でE型粘度計(東機産業社製TVE-20H型粘度計)を用いて測定した値である。

【0051】

<床材>

50

本組成物を塗装する床材の材質には合成樹脂が好適である。合成樹脂には熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂があり、熱可塑性樹脂としてはポリ塩化ビニル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂などが挙げられる。また熱硬化性樹脂としてはフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂などが挙げられる。それらのうち、加工性や床材としての施工容易性の面から、熱可塑性樹脂が好ましく、中でも塩化ビニル系樹脂が好ましい。

【0052】

< 塗装方法 >

床材上への本組成物の塗装方法としては、刷毛・ローラー・ムートン・モップ塗り、ロールコート、スプレーコート、スピンコート、フローコート、ディッピング、静電塗装、スクリーン印刷等の方法が挙げられる。作業性の点からロールコートや刷毛・ローラー・モップ塗りが好ましい。

10

【0053】

< 積層体 >

本発明の積層体（以下、「本積層体」という）は、床材上に本硬化塗膜が被覆されたものである。本積層体は、前記塗装方法により床材上に本組成物を塗布し、活性エネルギー線を塗膜に照射して硬化塗膜を形成することにより製造される。活性エネルギー線としては、紫外線、電子線等が挙げられる。例えば高圧水銀灯を用いて紫外線を照射する場合、照射される紫外線エネルギー量は波長340～380nmの積算光量で25～1000mJ/cm²が好ましい。また、本硬化塗膜の膜厚は、1～150μmの範囲とすることが好ましい。

20

【0054】

また、本積層体は、床材に本硬化塗膜を2層以上積層させてもよく、積層体の本硬化塗膜の表面に光沢やスリップ防止を目的としたWAX等の層を設けてもよい。

【実施例】

【0055】

以下、実施例によって、本発明を更に詳しく説明する。なお、実施例中の「部」は「質量部」を意味する。また、得られた硬化塗膜の評価方法は以下の通りである。

【0056】

（臭気）

評価者が活性エネルギー線硬化性組成物の臭気を嗅ぐことで評価し、以下の基準で判定した。

30

「 」：臭気を感じない。

「x」：臭気を感じる。

【0057】

（粘度）

活性エネルギー線硬化性組成物の粘度をJIS K7117に準拠し、25℃でE型粘度計（東機産業社製TVE-20H型粘度計）を用いて測定し、以下の基準で判定した。

「 」：50mPa・sec以下。

「 」：50mPa・sec超え、100mPa・sec以下。

40

「x」：100mPa・sec超え。

【0058】

（反り）

活性エネルギー線硬化性組成物をバーコーター（ROD No. #30）により、タジマ社製コンポジションビニル床タイル半硬質CT（以下、適宜「塩ビタイル」という）上に、硬化後の膜厚が45μmになるように塗布し、空気中で高圧水銀灯を用い、波長340～380nmの積算光量が100mJ/cm²の紫外線を塗膜に照射して硬化させた。塗布から硬化までの操作を2回実施し、塩ビタイル上に2層の硬化塗膜を積層した。得られた2層の硬化塗膜を有する積層体を10cm×10cmにカットし、得られたサンプルを平面上に乗せて中心を押し、四隅の高さの合計値を反りとして測定した。評価の判定は

50

以下の基準で行った。

「 」：反りが15mm以下。

「×」：反りが15mm超え。

【0059】

(耐擦傷性)

活性エネルギー線硬化性組成物をバーコーター(ROD No. #20)により、ガラス板(板厚1mm)上に、硬化後の膜厚が25μmになるように塗布し、空气中で高圧水銀灯を用い、波長340~380nmの積算光量が100mJ/cm²の紫外線を塗膜に照射して硬化させた。得られた硬化塗膜について、JIS K5600-5-4塗料一般試験法-第5部:塗膜の機械的性質-第4節:引っかき硬度(鉛筆法)に従って鉛筆硬度を測定した。評価の判定は以下の基準で行った。

「 」：H以上。

「×」：F以下。

【0060】

<実施例1>

表1に示す配合(表中の数値は質量部)で各成分を混合し、30分間攪拌して均一な液状の活性エネルギー線硬化性組成物を調製した。得られた活性エネルギー線硬化性組成物について上記の各種評価を行った結果を表1に示す。

【0061】

<実施例2~7、比較例1~2>

表1に示す配合比の活性エネルギー線硬化性組成物を調製した以外は、実施例1と同様にして評価を行った。評価結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	
組成物の配合(部)	A成分	EO4mol変性DPHA	30	30	30	30	60	20	30	46.1	46.1
		ポリエステルアクリレート(4官能以上)	5	5	5	5	—	—	5	7.8	7.8
	B成分	EO3mol変性TMPTA	30	—	30	30	20	40	30	46.1	46.1
		HDDA	—	30	—	—	—	—	—	—	—
	C成分	4-HBA	15	15	15	15	—	20	15	—	—
		4-HBAGE	10	10	—	—	10	10	—	—	—
		ACMO	—	—	10	—	—	—	10	—	—
		N-nBMAAm	—	—	—	10	—	—	—	—	—
		KBM-503	10	10	10	10	10	10	10	—	—
	A~C成分合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100
D成分	HCPK	6	6	6	6	6	6	2	6	6	
	Irg-127	—	—	—	—	—	—	4	—	—	
	APO	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
レベリング剤	BYK-350	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
溶剤	PGM	—	—	—	—	—	—	—	69.2	—	
組成物合計		110.2	110.2	110.2	110.2	110.2	110.2	110.2	179.4	110.2	
評価結果	臭気		○	○	○	○	○	○	○	×	○
	粘度	粘度(mPa·sec)	36	28	41	37	82	27	41	8	153
		判定	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	×
	反り	反り(mm)	9	8	8.5	9	14	10.5	10	14	14
		判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	鉛筆硬度	硬度	H	H	H	H	2H	H	2H	3H	3H
判定		○	○	○	○	○	○	○	○	○	

【0063】

表1中の略号及び名称は、以下の化合物を表わす。

「EO4mol変性DPHA」：エチレンオキサイド4mol変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとエチレンオキサイド4mol変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(商品名：ニューフロンティアMF-001、第一工業製薬社製)

10

20

30

40

50

- 。
- 「ポリエステルアクリレート（４官能以上）」：（商品名：MIRAMER PS4070、MIWON社製）。
- 「EO3mol変性TMPTA」：エチレンオキサイド3mol変性トリメチロールプロパントリアクリレート（商品名：MIRAMER M3130、MIWON社製）。
- 「HDDA」：1,6-ヘキサンジオールジアクリレート（商品名：MIRAMER M200、MIWON社製）。
- 「4-HBA」：4-ヒドロキシブチルアクリレート（商品名：4-HBA、大阪有機化学工業社製）。
- 「4-HBAGE」：4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル（商品名：4-HBAGE、日本化成社製）。
- 「ACMO」：アクリロイルモルフォリン（商品名：ACMO、興人フィルム&ケミカルズ製）。
- 「N-nBMAAm」：N-n-ブトキシメチルアクリルアミド（商品名：ワスマーBMA、笠野興産社製）。
- 「KBM-503」：3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM-503、信越シリコン社製）。
- 「HCPK」：1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（商品名：LUNACURE200、DKSHジャパン社製）。
- 「Irg-127」：2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン（商品名：Irg-127、BASFジャパン社製）。
- 「APO」：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（商品名：SPEEDCURE TPO、DKSHジャパン社製）。
- 「BYK-350」：アクリル系レベリング剤（商品名：BYK-350、ビッケミー・ジャパン社製）。
- 【0064】

表1に示したとおり、実施例1～7の活性エネルギー線硬化性組成物は、塗装に適した低粘度であり、臭気が少なく、耐擦傷性に優れた硬化塗膜が得られた。一方、比較例1の組成物は溶剤を含むので臭気の問題があり、比較例2の組成物はC成分も溶剤も含まないので粘度が高く、塗装に適していなかった。

10

20

30

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2005-170981(JP,A)
特開2005-170980(JP,A)
特開2005-170979(JP,A)
国際公開第2009/133784(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 1/00 - 10/00
C09D 101/00 - 201/00
E04F 15/12