

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298619

(P2005-298619A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005. 10. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09D 175/16	C O 9 D 175/16	4 J O 3 8
C08F 299/06	C O 8 F 299/06	4 J 1 2 7
C09D 5/00	C O 9 D 5/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2004-115040 (P2004-115040)	(71) 出願人	000223414
(22) 出願日	平成16年4月9日(2004. 4. 9)		筒中プラスチック工業株式会社
			大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号
		(72) 発明者	柿沼 淳
			栃木県鹿沼市貝島町 4 8 7 - 6
		(72) 発明者	大山 拓也
			栃木県宇都宮市錦 2 - 8 - 3
		F ターム (参考)	4J038 DG132 DG212 FA281 FA282 GA02
			JA33 JA34 JB08 JB22 JC18
			KA03 KA04 PA17

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化型塗料

(57) 【要約】

【課題】

耐摩耗性に優れ、外観の低下がなく、熱曲げしてもクラックの発生しない紫外線硬化型塗料を提供する。

【解決手段】

本発明の紫外線硬化型塗料は、ポリエーテルポリオールと芳香族あるいは脂環式ジイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート化合物と水酸基を有するアクリレートモノマーとの反応生成物である 2 官能ウレタンアクリレートオリゴマー (A)、6 官能ウレタンアクリレートオリゴマー、2 官能アクリレートモノマー、および 4 官能アクリレートとの混合物 (B)、および光重合開始剤よりなり、上記 (A) / (B) の重量比を 1 0 / 9 0 ~ 4 0 / 6 0 とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリエーテルポリオールと芳香族あるいは脂環式ジイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート化合物と水酸基を有するアクリレートモノマーとの反応生成物である 2 官能ウレタンアクリレートオリゴマー (A)、6 官能ウレタンアクリレートオリゴマー、2 官能アクリレートモノマー、および 4 官能アクリレートとの混合物 (B)、および光重合開始剤よりなり、上記 (A) / (B) の重量比が 10 / 90 ~ 40 / 60 であることを特徴とする紫外線硬化型塗料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は紫外線硬化型塗料、とくにプラスチック材料に塗布することにより、耐摩耗性を付与し、外観の低下もなく、熱成形（熱曲げ）性にも優れる紫外線硬化型塗料に関する。

【背景技術】

【0002】

各種プラスチック材料は、その軽量性、透明性、加工性および割れにくさと割れた場合の安全性の観点から、特にスポーツゴーグル、ヘルメットシールド、安全メガネ、安全シールド等の人体の保護具用途、また各種表示機器や計器カバー、レンズ、センサーカバー等の産業用途、住宅店舗における間仕切りやショーケース等の住設用途、自動車、鉄道車両等の間仕切りや棚、計器カバー、窓等の輸送関連用途に用いられている。しかしながら、これらプラスチック材料はガラスに比べ耐摩耗性に劣るという欠点がある。

20

【0003】

この欠点を解消するため、従来から種々の表面改質に関する検討が行われてきた。例えば、ポリオルガノシロキサン系、メラミン系等の熱硬化性樹脂をプラスチック材料表面にコーティングする方法がある。しかし、これらは、プラスチック材料を、例えばゴーグル、ヘルメットシールドとして利用するための熱成形（熱曲げ）ができないといった欠点があり、また耐摩耗性をも低く実用上問題がある。また、紫外線硬化型のコーティングの提案もなされているが、熱硬化型コーティングに比べ、耐久性や耐摩耗性を上げるも、熱成形性が不十分で成形時にクラックが発生する。

30

【0004】

近年、この欠点を解決すべく、熱成形可能な紫外線硬化型コーティングが提案されている。例えば、2 官能アクリレートモノマーを増加することで塗料全体の架橋密度を下げ、熱成形性を向上させる方法である（特許文献 1 ~ 3 参照）。しかし、この方法は、熱成形性は向上するものの、耐摩耗性が著しく低下し、さらに白化・肌荒れといった基材の外観上の問題が発生する可能性が高くなる。

【0005】

また、紫外線硬化型ハードコートに一般的に使用されているジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA) と 2 官能ポリエステル系ウレタンアクリレートとを組み合わせることの提案もなされているが（特許文献 4 参照）、耐摩耗性、外観をある程度維持できるものの不十分であり、構造的に柔軟でないため、熱成形時や打ち抜き時等にクラックが生じてしまうという問題がある。

40

【特許文献 1】特開平 02 - 003408

【特許文献 2】特開平 02 - 248469

【特許文献 3】特開平 10 - 036540

【特許文献 4】特開平 11 - 343460

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記問題を解決し、耐摩耗性に優れ、外観の低下がなく、熱曲げしてもクラ

50

ックの発生しない紫外線硬化型塗料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、特定の2官能ウレタンアクリレートオリゴマーと、6官能ウレタンアクリレートオリゴマー、2官能アクリレートモノマー、および4官能アクリレートとの混合物とを組成とすることにより上記目的を達成できることを見出したものである。

【0008】

すなわち、本発明は、ポリエーテルポリオールと芳香族あるいは脂環式ジイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート化合物と水酸基を有するアクリレートモノマーとの反応生成物である2官能ウレタンアクリレートオリゴマー（A）、6官能ウレタンア
10
クリレートオリゴマー、2官能アクリレートモノマー、および4官能アクリレートとの混合物（B）、および光重合開始剤よりなり、上記（A）／（B）の重量比が10／90～40／60であることを特徴とする紫外線硬化型塗料を要旨とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明の紫外線硬化型塗料は、ポリエーテルポリオールと芳香族あるいは脂環式ジイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート化合物と、水酸基を有するアクリレートモノマーとの反応生成物である2官能ウレタンアクリレートオリゴマー（A）、6官能ウレタンアクリレートオリゴマー、2官能アクリレートモノマー、および4官能アクリレートとの混合物（B）、および光重合開始剤よりなり、上記（A）／（B）の重量比を1
20
0／90～40／60とすることにより、耐摩耗性に優れ、外観の低下がなく、熱曲げしてもクラックの発生がない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

<2官能ウレタンアクリレートオリゴマー>

本発明の2官能ウレタンアクリレートオリゴマー（A）に用いられるポリエーテルポリオールは、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド-プロピレンオキシドランダム共重合体であり、数平均分子量が400以上のものが望ましい。400未満では、十分な熱成形性が得られない可能性があるからである。

【0011】

ジイソシアネートは、耐摩耗性を維持する役割を果たし、直鎖脂肪族のものでは耐摩耗性の維持が不十分であり、環状構造を有するもの、つまり、芳香族ジイソシアネートあるいは脂環式ジイソシアネートである必要がある。芳香族ジイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、メチレンジフェニルジイソシアネートが挙げられ、脂環式ジイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、水添メチレンジフェニルジイソシアネートを挙げることができる。

【0012】

水酸基を有するアクリレートモノマーとしては、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、2-ヒドロキシブチルアクリレート、3-ヒドロキシブチルアクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレートを挙げることができる。

【0013】

<6官能ウレタンアクリレートオリゴマー>

本発明で用いられる6官能ウレタンアクリレートオリゴマーは、ポリオールとジイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート化合物と水酸基を有するアクリレートモノマーとの反応生成物である。

【0014】

ここで、ポリオールとしては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートジオールが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0015】

ポリエステルポリオールの方法は特に限定されず、公知の方法を採用し得る。例えば、ジオールとジカルボン酸もしくはジカルボン酸クロライドとを重縮合反応させても、ジオールまたはジカルボン酸をエステル化して、エステル交換反応させてもよい。

【0016】

ジカルボン酸としては、アジピン酸、コハク酸、グルタル酸、ピメリン酸、セバシン酸、アゼライン酸、マレイン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸等。ジオールとしてはエチレングリコール、1、4-ブタンジオール、1、6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチテングリコール、トリプロピレングリコール、テトラプロピレングリコール等が用いられる。

10

【0017】

ポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド-プロピレンオキシドランダム共重合で、数平均分子量が400以上のものが望ましい。400未満では、十分な熱成形性が得られない可能性があるからである。

【0018】

ポリカーボネートジオールとしては、1、4-ブタンジオール、1、6-ヘキサジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1、2-プロピレングリコール、1、3-プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、2-エチル-1、3-ヘキサジオール、1、5-ペンタンジオール、3-メチル-1、5-ペンタンジオール、1、4-シクロヘキサジオール、ポリオキシエチレングリコール等が用いられ、1種でも2種以上を併用しても良い。

20

【0019】

ジイソシアネートとしては、芳香族ジイソシアネート、直鎖式あるいは環式の脂肪族ジイソシアネートが用いられる。代表的なものとしては、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、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネートが挙げられる。

【0020】

水酸基を有するアクリレートモノマーの例として、ジトリメチロールプロパントリアクリレート、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トリアクリレートが挙げられる。

30

【0021】

本発明に用いられる2官能アクリレートモノマーとしては、ジプロピレングリコールジアクリレート、1、6-ヘキサジオールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジアクリレート、1、9-ノナンジオールジアクリレート、1、10-デカンジオールジアクリレート、2-メチル-1、8-オクタジオールジアクリレート、エチレンオキサイドの平均付加モル数が4-10であるエトキシ化シクロヘキサジメタノールジアクリレート、エチレンオキサイドの平均付加モル数が4-20であるエトキシ化ビスフェノールAジアクリレートが挙げられる。

【0022】

4官能アクリレートモノマーとしては、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレートが挙げられる。

40

【0023】

2官能ウレタンアクリレートオリゴマー(A)と、6官能ウレタンアクリレートオリゴマー、2官能アクリレートモノマー、および4官能アクリレートとの混合物(B)との重量比(A)/(B)は、10/90~40/60、より好ましくは20/80~30/70である必要がある。(A)の比率が10%未満の場合、優れた熱成形性能を付与することができず、(B)の比率が60%未満の場合、熱成形性は付与できるが、十分に耐摩耗性を付与することができないからである。また、(B)に用いられる6官能ウレタンアクリ

50

レートオリゴマー、2官能アクリレートモノマー、4官能アクリレート各々の含有比率は、(A)および(B)全体のなかで5%以上である必要がある。6官能ウレタンアクリレートオリゴマーが5%未満であると、耐摩耗性を付与することができず、4官能アクリレートが5%未満であると、塗料が高粘度となってしまう硬化時に肌荒れ等の外観不良が生じ、2官能アクリレートモノマーが5%未満であると、基材との密着が不十分となるからである。

【0024】

光重合開始剤は、光重合性化合物が紫外線によって硬化する際の重合開始剤としての機能を有しており、公知のものを使用することができ、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等のベンゾイン又はベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸等の芳香族ケトン類、ベンジル等のアルファージカルボニル類、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール等のベンジルケタール類、アセトフェノン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-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-2-メチル-1-フェニル-1-プロパン-1-オン、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、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1等のアセトフェノン類、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン等のアントラキノン類、2,4-ジメチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム等のアルファアシルオキシム類、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル等のアミン類等を使用することができる。これらのうち、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパン-1-オン等のアセトフェノン類、ベンゾフェノン等の芳香族ケトン類が特に好ましい。

【0025】

本発明においては、塗布時の塗膜の基材への濡れ性や均一性、表面の平滑性および硬化した塗膜の表面スリップ性を得るために、シリコン系、アクリル共重合物系等の表面調整剤を添加することが好ましい。

【0026】

シリコン系表面調整剤としては、ポリジメチルシロキサンや、これを変性した変性シリコン系のものが使用される。変性シリコン系としてはポリエーテル変性体、アルキル変性体、ポリエステル変性体などが好ましく、特にポリエーテル変性体が好ましい。また、これらを組み合わせて使用することも可能である。

【0027】

本発明の塗料よりなる塗膜は、組成物の混合～希釈～塗布～乾燥～硬化の工程にて得ることが出来る。塗膜の厚みは、1 μm 以上15 μm 以下とする。熱成形性は膜厚を厚くするほど悪くなり、15 μm より厚い場合、熱成形性が低下してくる。また塗布方法としては、水平式の塗布搬送設備を有するロールコーター、スプレーコーター、カーテンフローコーター、スリットダイコーターなどが適している。

【0028】

基材に本発明の塗料を塗布した後、基材および雰囲気温度を上げ、充分に希釈溶剤を蒸発させしめる後に紫外線を照射し塗膜を硬化させる。紫外線照射には、一般の有電極型や無電極型の高圧紫外線灯やメタルハライドランプが使用可能である。

【0029】

基材としては、一般の透明プラスチックが使用可能ではあるが、本発明の用途として想定する、スポーツゴーグル、ヘルメットシールド、安全メガネ、安全シールド等の人体の保護具用途、また各種表示機器や計器カバー、レンズ、センサーカバー等の産業用途、住宅店舗における間仕切りやショーケース等の住設用途、自動車、鉄道車両等の間仕切りや棚、計器カバー、窓等の輸送関連用途においては、ポリカーボネート樹脂を基材とするこ

10

20

30

40

50

とが、その軽量性、透明性、加工性および割れにくさと割れた場合の安全性の観点から最も好ましい。その他の、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリ塩化ビニル等の一般的な透明樹脂も使用可能である。

【実施例】

【0030】

＜2官能ウレタンアクリレートオリゴマーの調整＞

(1) 温度計、攪拌機、不活性ガス導入口、空気導入口及び還流冷却器を備えた1リットルの四つ口フラスコに水添トリレンジイソシアネート(水添TDI) 150部と数平均分子量600のポリオキシプロピレンジオール300部を仕込み、窒素雰囲気下80℃で5時間反応させた。その後、40℃迄冷却し、次に2-ヒドロキシエチルアクリレートを150部加え、空気雰囲気下80℃で4時間反応させ、2官能ウレタンアクリレートオリゴマー(1)を得た。

10

(2) 上記水添TDIの替わりに芳香族ジイソシアネートであるトリレンジイソシアネート(TDI)を用いて同様の操作をおこない2官能ウレタンアクリレートオリゴマー(2)を得た。

(3) 上記水添TDIの替わりに、直鎖脂肪族ジイソシアネートである1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)を用いて同様の操作をおこない2官能ウレタンアクリレートオリゴマー(3)を得た。

【0031】

＜実施例1～4、比較例1～5＞

20

上記の2官能ウレタンアクリレートオリゴマー(1)、芳香族イソシアネート系6官能ウレタンアクリレート(商品名:EB220、ダイセルユーシービー社製)、2官能アクリレートモノマーとしてエチレンオキサイドの平均付加モル数が4であるエトキシ化ビスフェノールAジアクリレート(商品名:A-BPE-4、新中村化学社製)、4官能アクリレートとしてペンタエリスリトールテトラアクリレートを用意した。

【0032】

上記各成分を表1に示す通りに配合し、溶液中20重量%となるように、極性希釈溶剤で希釈した。この際、予めイソプロピルアルコールに溶解させた光重合開始剤(1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、商品名:イルガキュア184、チバ・スペシアルティケミカルズ社製)を固形分比5重量%となるように極性希釈溶剤の一部として添加した。さらに、組成物100重量部に対し、1.25重量部のシリコン系表面調整剤(ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン溶液、商品名:BYK-306、ビュッケーミー社製)を添加した。組成物は十分に攪拌混合した後、密閉容器に保存した。

30

【0033】

基材として板厚1.5mmのポリカーボネートシート(筒中プラスチック工業株式会社製「ポリカエース」)を準備し、金属製バーコーターを用いて、乾燥膜厚が10μmとなるように組成物を塗布した。つぎに、塗布したポリカーボネートシートを60℃の熱風循環型オーブンに入れ乾燥した。10分間乾燥した後、160W/cmの高圧水銀灯(ウシオ電機株式会社製)を用い、距離15cmとし速度1.5m/分のコンベアにて、塗布乾燥したポリカーボネートシートに紫外線照射を行い、組成物を硬化させた。得られたシートについて次の評価を行い、その結果を表1に示す。

40

【0034】

＜外観＞

目視で塗膜を観察し、次のように評価した。

◎:塗膜表面が平滑で、どの角度から見ても透明なもの

○:塗膜表面が平滑で、極端に斜めにとるとやや透明性を損ない曇って見えるが実用的には問題の無いレベルのもの

×:塗膜表面が荒れているか、平面を正面から見ても曇りがあり、全く実用性のないもの。

50

<耐摩耗性>

A S T M D 1 0 4 4 に準じて、テーバー式摩耗試験（C S 1 0 F 摩耗輪、荷重 5 0 0 g、1 0 0 回転）を行い、発生したヘーズにより次のように評価。

◎：ヘーズの変化（ ΔH ）が 5 % 未満（非常に優れた耐摩耗性）

○： ΔH が 5 % 以上 7 % 以下（優れた耐摩耗性）

△： ΔH が 7 % 以上 1 0 % 以下（やや実用上不十分な耐摩耗性）

×： ΔH が 1 0 % 超（実用上不十分な耐摩耗性）

<成形性>

試料を 1 7 0 °C 設定の熱風循環型オーブンで 7 分間加熱し軟化させ、取り出した直後に塗膜面を外側にして半径 1 0 mm の木製円柱にネル布を介して添わせ、試料が室温付近に冷却されるまでそのままに保つことで単曲面成形をおこない、その後、外観を観察し、次のように評価した。 10

○：クラックや塗膜剥離の発生および外観の変化が無い（優れた成形性）

×：クラックや塗膜剥離の発生または白濁や表面の肌が荒れるなど外観の変化が発生する（成形性がない）

<塗膜の密着性>

沸騰水中に試料を 6 0 分浸した後、水分をふき取り、室温中で 2 時間以上乾燥させた後で、基盤目テープ剥離試験（J I S K 5 4 0 0 に準拠）を行い次のように評価。 20

○：2 5 マス／2 5 マス中（非常に強い密着性を有する）

×：2 5 マス未満／2 5 マス中（実用上問題となるもの）

【0 0 3 5】

<実施例 5>

2 官能ウレタンアクリレートオリゴマーとして、2 官能ウレタンアクリレートオリゴマー（2）を用い、表 1 に示す通り配合し、実施例 1 と同様の操作をした。評価結果を表 1 に示す。

【0 0 3 6】

<比較例 6>

2 官能ウレタンアクリレートオリゴマーとして、2 官能ウレタンアクリレートオリゴマー（3）を用い、表 1 に示す通り配合し、実施例 1 と同様の操作をした。評価結果を表 1 に示す。 30

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
2官能ウレタンアクリレートオリゴマー	10	20	30	40	20	5	50	20	20	20	20
6官能ウレタンアクリレートオリゴマー	40	40	40	35	40	40	25	—	60	40	40
2官能アクリレートモノマー	20	20	20	20	20	20	20	20	20	—	20
4官能アクリレート	30	20	10	5	20	35	5	60	—	40	20
外観	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	○	◎
耐摩耗性	◎	◎	◎	○	◎	◎	△	×	◎	◎	×
成形性	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○	○
塗膜の密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○

表1の結果より、脂環式ジイソシアネートを用いて得られた2官能ウレタンアクリレートオリゴマーを用い、本発明の範囲の通りに配合した実施例1～4においては、耐摩耗性、成形性共に良好な結果を示している。一方、同じ2官能ウレタンアクリレートオリゴマーを用いても、配合が本発明の範囲外である比較例1～2では、成形性が不十分であったり、十分に耐摩耗性が付与できないという結果となっている。

【0038】

また、6官能ウレタンアクリレートが配合されていない比較例3においては、成形性は良好だが、耐摩耗性に劣る。4官能アクリレートモノマーが配合されていない比較例4においては、塗料が高粘度になってしまい外観に劣る。2官能アクリレートモノマーが配合されていない比較例5においては、塗膜と基材の密着が不十分であるという結果となっている。

10

【0039】

芳香族ジイソシアネートを用いて得られた2官能ウレタンアクリレートオリゴマーを用い、本発明の範囲通りに配合した実施例5では、耐摩耗性、成形性ともに良好な結果を得ている。一方、直鎖脂肪族ジイソシアネートを用いて得られた2官能ウレタンアクリレートオリゴマーを用いた比較例6では、成形性は向上するが、耐摩耗性を全く付与することができない。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J127 AA03 BA01 BB032 BB051 BB111 BB112 BB131 BB221 BB222 BC021
BC022 BC152 BD411 BD442 BD472 BE24Y BE241 BE242 BF13Y BF131
BF19X BF192 BF61X BF612 BF62X BF622 BF63X BF63Y BF631 BF632
BG04X BG042 BG05X BG052 BG14X BG142 BG17Y BG171 BG172 BG27X
BG27Y BG271 BG272 CA02 CB151 CB281 CB372 CC031 CC131 FA07
FA08