

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 11 月 29 日(29.11.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/160891 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 4/02 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
B05D 3/06 (2006.01) C09D 133/10 (2006.01)
B05D 7/02 (2006.01) C09D 175/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059780
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 10 日(10.04.2012)
- (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 2011-113309 2011 年 5 月 20 日(20.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 関西ペイント株式会社 (KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6618555 兵庫県尼崎市神崎町 3 3 番 1 号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 稲田 祐一 (INADA, Yuichi) [JP/JP]; 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP). 近藤 充 (KONDOH, Mitsuru) [JP/JP]; 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP). 石黒 正春 (ISHIGURO, Masaharu) [JP/JP]; 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所 (Sae-gusa & Partners); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

(54) Title: COATING COMPOSITION AND METHOD FOR FORMING COATING FILM

(54) 発明の名称: 塗料組成物及び塗膜形成方法

(57) Abstract: The present invention provides a coating composition characterized by comprising: (A) a urethane acrylate having an unsaturated group equivalent of 100-900 and a weight average molecular weight of 500-2500; (B) a hydroxy-group-containing acrylic resin comprising, as copolymerization components, (a) a methyl methacrylate in an amount of 65-90 mass%, (b) a hydroxy-group-containing polymerizable unsaturated monomer in an amount of 10-35 mass% and (c) another polymerizable unsaturated monomer in an amount of 0-25 mass% all relative to the total amount of the copolymerization components; (C) a polyisocyanate compound; and (E) a photopolymerization initiator.

(57) 要約: 本発明は、不飽和基当量 100~900 かつ重量平均分子量 500~2500 のウレタンアクリレート (A)、共重合成分の総量を基準にして、メチルメタクリレート (a) 65~90 質量%、水酸基含有重合性不飽和モノマー (b) 10~35 質量% 及びその他の重合性不飽和モノマー (c) 0~25 質量% を共重合成分とする水酸基含有アクリル樹脂 (B)、ポリイソシアネート化合物 (C) 及び光重合開始剤 (E) を含有することを特徴とする塗料組成物を提供する。



WO 2012/160891 A1

明 細 書

発明の名称：塗料組成物及び塗膜形成方法

技術分野

[0001] [関連出願の相互参照]

本出願は、2011年5月20日に出願された、日本国特許出願第2011-113309号明細書（その開示全体が参照により本明細書中に援用される）に基づく優先権を主張する。

[0002] 本発明は、塗料組成物及び塗膜形成方法に関する。

背景技術

[0003] 二輪車、自動車、コンテナ等の車両の車体や部品には、一般に例えばメタリック塗装においては、電着塗膜、中塗り塗膜、ベース塗膜が必要に応じて形成された後に、クリヤ塗膜が形成される。クリヤ塗膜は、例えば、水酸基含有アクリル樹脂等の熱硬化性官能基含有樹脂及びメラミン樹脂等の架橋剤を含有する熱硬化性塗料組成物、酸基含有樹脂及びエポキシ基含有樹脂を含有する熱硬化性塗料組成物等を塗装後、加熱硬化する塗膜形成方法により形成される。この塗膜形成方法によれば、付着性、塗膜硬度等の塗膜性能に優れた塗膜を形成することができる。

[0004] 近年、塗装工程においては省エネルギー化及び生産性向上が要求されている。このようなニーズから、低温での硬化が可能な塗料組成物、短時間での硬化が可能な塗料組成物が期待されている。しかし、上記熱硬化性塗料組成物は、一般的な塗装工程において、通常、140℃程度の加熱温度、20～40分間程度の加熱時間が必要であり、省エネルギー化及び生産性向上の要求を満足するものではない。

[0005] 特許文献1には、*n*-ブチル(メタ)アクリレートとメチル(メタ)アクリレートとを必須成分として各々30重量%以上含有する単量体混合物を共重合させて得られるアクリル樹脂と着色剤と有機溶剤とを含有してなる塗料を、熱可塑性樹脂基材上に塗布、乾燥してなる着色層の上に、3個以上の(メタ)ア

クリロイル基を有する化合物とメチル(メタ)アクリレートを必須成分として 20 重量%以上含有する単量体混合物を共重合させて得られるアクリル樹脂とを含有するエネルギー線硬化性上塗り塗料を塗布してエネルギー線照射により硬化させる積層塗膜形成方法が開示されている。この発明は、耐磨耗性、着色層と上塗り塗料の層間接着性、及び、熱可塑性樹脂基材との接着性に優れた塗膜を得ることができる。しかしながら、この発明では、2 コート方式であり、省エネルギー化及び生産性向上の要求を満足するものではなく、また、十分な耐擦り傷性、耐候性、仕上り外観を満足するものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開 2002-200456 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、塗装工程における加熱温度の低温化及び加熱時間の短縮ができ、並びに 1 コートで素材への密着性及び塗膜外観、さらに耐擦り傷性及び耐候性に優れる着色塗膜を得ることができる塗料組成物及び塗膜形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定のウレタンアクリレート化合物、65～90 重量%のメチルメタクリレートを共重合成分とする水酸基含有アクリル樹脂、ポリイソシアネート化合物及び光重合開始剤を含有する塗料組成物を用いることにより課題を解決できることを見出した。

[0009] 本発明者らはさらに、該塗料組成物によれば、低温かつ短時間で、しかも 1 コートで付着性及び仕上り外観に優れた塗膜が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち本発明は、以下の項を提供する：

項 1. 不飽和基当量 100～900かつ重量平均分子量 500～2500 のウレタンアクリレート (A)、共重合成分の総量を基準にして、メチルメタクリレート (a) 65～90質量%、水酸基含有重合性不飽和モノマー (b) 10～35質量%及びその他の重合性不飽和モノマー (c) 0～25質量%を共重合成分とする水酸基含有アクリル樹脂 (B)、ポリイソシアネート化合物 (C) 及び光重合開始剤 (E) を含有する塗料組成物。

[0011] 項 2. 上記ウレタンアクリレート (A) を塗料組成物中の合計樹脂固形分 100質量部中、10～70質量部含有する項 1 に記載の塗料組成物。

[0012] 項 3. 着色成分 (D) をさらに含む、項 1 又は 2 に記載の塗料組成物。

[0013] 項 4. 乾燥膜厚 30 μ m で形成した塗膜の 375 nm における光線透過率が 3.0% 以上である項 1～3 のいずれか 1 項に記載の塗料組成物。

[0014] 項 5. 被塗物上に、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の塗料組成物を塗装して、セッティング及び／又は予備加熱を施し、得られた塗膜の固形分を 90質量%以上にした後、活性エネルギー線を照射することを特徴とする塗膜形成方法。

[0015] 項 6. 上記活性エネルギー線照射後に、加熱を施す項 4 に記載の塗膜形成方法。

[0016] 項 7. 被塗物が、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、アクリロニトリルースチレンアクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂又はこれらの樹脂の少なくとも 2 種類のハイブリッドである項 5 又は 6 に記載の塗膜形成方法。

[0017] 項 8. 上記活性エネルギー線照射時に、被塗物の表面到達最高温度を 90℃未満とする項 5～7 のいずれか 1 項に記載の塗膜形成方法。

[0018] 項 9. 項 1～4 のいずれか 1 項に記載の塗料組成物が塗装された物品。

[0019] 項 10. 項 5～8 のいずれか 1 項に記載の塗膜形成方法により塗装された物品。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、塗装工程における加熱温度の低温化及び加熱時間の短縮

が可能であり、かつ耐擦り傷性及び耐候性に優れた塗膜を形成しうる塗料組成物を得ることが出来る。また、被塗物上に当該塗料組成物を1コート塗装するだけで、被塗物への密着性及び仕上り外観にも優れた塗膜を得ることができる。また、被塗物がプラスチック材料の場合においても、被塗物を変形させることなく、耐擦り傷性及び耐候性、被塗物への密着性及び仕上り外観に優れた塗膜を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明の塗料組成物

不飽和基当量100～900かつ重量平均分子量500～2500のウレタンアクリレート（A）、共重合成分の総量を基準にして、メチルメタクリレート（a）65～90質量%、水酸基含有重合性不飽和モノマー（b）10～35質量%及びその他の重合性不飽和モノマー（c）0～25質量%を共重合成分とする水酸基含有アクリル樹脂（B）、ポリイソシアネート化合物（C）及び光重合開始剤（E）を含有するものである。

[0022] 《ウレタンアクリレート（A）》

本発明の塗料組成物に用いる不飽和基当量100～900かつ重量平均分子量500～2500のウレタンアクリレート（A）は、活性エネルギー線照射による硬化性向上に寄与する成分であり、通常、1分子中に2個以上のアクリロイル基を有するポリウレタン化合物である。

[0023] ウレタンアクリレート（A）は、100～900かつ重量平均分子量500～2500のウレタンアクリレートであればよく、また1種類であっても、2種以上の併用であってもよい。

[0024] 上記ウレタンアクリレート（A）としては、例えば、

ポリイソシアネート化合物（a1）と

1分子中に少なくとも1個の水酸基及び1個以上のアクリロイル基を有する水酸基含有アクリレート（a2）と必要に応じてポリオール化合物（a3）とを、反応させることにより得られるウレタンアクリレート（Ai）（すなわち、ポリイソシアネート化合物（a1）と1分子中に少なくとも1個の水

酸基及び1個以上のアクリロイル基を有する水酸基含有アクリレート（a 2）とを反応させることにより得られるウレタンアクリレート（A i）又はポリイソシアネート化合物（a 1）と1分子中に少なくとも1個の水酸基及び1個以上のアクリロイル基を有する水酸基含有アクリレート（a 2）とポリオール化合物（a 3）とを反応させることにより得られるウレタンアクリレート（A i））、

若しくは

ポリオール化合物（a 3）と

1分子中に1個のイソシアネート基及び1個以上アクリロイル基を有するイソシアネート基含有アクリレート（a 4）と必要に応じてポリイソシアネート化合物（a 1）とを、

反応させること等により得られるウレタンアクリレート（A i i）（すなわち、ポリオール化合物（a 3）と1分子中に1個のイソシアネート基及び1個以上アクリロイル基を有するイソシアネート基含有アクリレート（a 4）とを反応させること等により得られるウレタンアクリレート（A i i）又はポリオール化合物（a 3）と1分子中に1個のイソシアネート基及び1個以上アクリロイル基を有するイソシアネート基含有アクリレート（a 4）とポリイソシアネート化合物（a 1）とを反応させること等により得られるウレタンアクリレート（A i i））等不飽和基当量が100～900となるように反応させることにより得られるウレタンアクリレートを挙げることが出来る。

[0025] ポリイソシアネート化合物（a 1）

上記ポリイソシアネート化合物（a 1）は、1分子中にイソシアネート基を2個以上有する化合物である。例えば、ヘキサメチ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、ダイマー酸ジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート化合物及びこれらのポリイソシアネートのウレトジオンタイプ付加物、アダクトタイプ付加物、ビユーレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；イソホロンジ

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-ジ（イソシアナトメチル）シク
ロヘキサン、1, 4-ジ（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 4-
シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロペンタンジイソシアネー
ト、1, 2-シクロヘキサンジイソシアネート等の脂環族ポリイソシアネー
ト化合物及びこれらのポリイソシアネートのウレトジオンタイプ付加物、ア
ダクトタイプ付加物、ビューレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加
物；キシリレンジイソシアネート、メタ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、トリレンジイソシアネート、4, 4'
'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネ
ート、1, 4-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-トルイジンジイソ
シアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、m-フェニ
レンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ビフ
ェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレン
ジイソシアネート、ビス（4-イソシアナトフェニル）スルホン、イソプロ
ピリデンビス（4-フェニルイソシアネート）等の芳香族ポリイソシアネー
ト化合物及びこれらのポリイソシアネートのウレトジオンタイプ付加物、ア
ダクトタイプ付加物、ビューレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加
物；トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、1, 3
, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン
、4, 4'-ジメチルジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソ
シアネート等の1分子中に3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシ
アネート化合物及びこれらのポリイソシアネートのウレトジオンタイプ付加
物、アダクトタイプ付加物、ビューレットタイプ付加物、イソシアヌレート
環付加物；エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブチレン
グリコール、ジメチロールプロピオン酸、ポリアルキレングリコール、トリ
メチロールプロパン、ヘキサントリオール等のポリオールの水酸基にイソシ

アネート基が過剰量となる比率でポリイソシアネート化合物を反応させてなるウレタン化付加物及びこれらのポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物等が挙げられる。これらは、単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。

[0026] なかでも、塗膜の耐候性の点から、脂肪族のポリイソシアネート化合物、脂環族ポリイソシアネート化合物等（例えば、脂肪族のポリイソシアネート化合物）を好適に使用することができる。

[0027] 水酸基含有アクリレート (a 2)

上記水酸基含有アクリレート (a 2) は、1分子中に少なくとも1個の水酸基及び1個以上のアクリロイル基を有する化合物であって、例えば、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、3-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等のモノマー、トリメチロールプロパンジアクリレート、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ペンタアクリレート等の多価水酸基含有化合物のポリアクリレートが挙げられ、これらのポリアクリレートと ϵ -カプロラクトンとの付加物、これらの水酸基含有ポリアクリレートとアルキレンオキサイドとの付加物、水酸基含有エポキシアクリレート等が挙げられる。これらは、単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。

[0028] また、これらのうち、1分子中に1個の水酸基及び3～5個のアクリロイル基を有する水酸基含有アクリレートが好ましい。

[0029] このようなアクリレートとしては、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ペンタアクリレート等が挙げられ、これらは高硬度の硬化被膜が得られる点から、好適に使用することができる。

[0030] ポリオール化合物 (a 3)

上記ポリオール化合物 (a 3) は、1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物であり、例えば、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、トリメチレングリコール、テトラエチレングリコール、

トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 2-ブタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2, 3-ジメチルトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、3-メチル-4, 3-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 5-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、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、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ジメチロールプロピオン酸等の2価アルコール；これらの2価アルコールに ϵ -カプロラクトン等のラクトン化合物を付加したポリラクトンジオール；ビス（ヒドロキシエチル）テレフタレート等のエステルジオール化合物；ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、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等のポリエーテルジオール化合物；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン、トリグリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸、ソルビトール、マンニット等の3価以上のアルコール；これらの3価以上のアルコールに ϵ -カプロラクトン等のラクトン化合物を付加させたポリラクトンポリオール化合物；グリセリンの脂肪酸エステル化物等が挙げられる。これらは、単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。

イソシアネート基含有アクリレート (a 4)

上記イソシアネート基含有アクリレート (a 4) は、1分子中に少なくとも1個のイソシアネート基及び1個以上のアクリロイル基を有する化合物で

あって、例えば、2-アクリロイルオキシエチルイソシアナート、m-イソプロペニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネート、1,1-ビス（アクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート等が挙げられる。これらは、単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。

[0031] ＜ウレタンアクリレート（A i - 1）＞

本発明の塗料組成物では、ウレタンアクリレート（A）が、その成分の一部として、

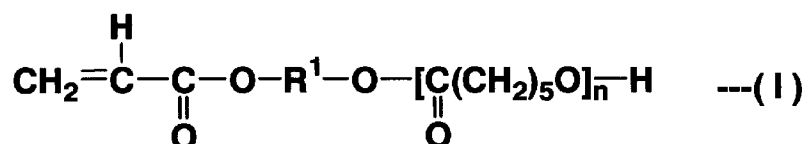
カプロラクトン変性ヒドロキシアalkylアクリレート（a 5）とポリイソシアネート化合物（a 1）とを反応させることにより得られる、1分子中にイソシアネート基とアクリロイル基を持つウレタンアクリレート（A i - 1）を含有することが、塗膜の耐候性、特に耐ワレ性の向上の点から好適である。

[0032] 上記（A i - 1）に使用するポリイソシアネート化合物（a 1）としては、低温での硬化性の点及び塗膜の耐候性の点から、脂肪族ポリイソシアネート化合物のイソシアヌレート環付加物であるヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環付加物及びウレトジオンタイプ付加物であるポリイソシアネート化合物を好適に使用することができる。

[0033] カプロラクトン変性ヒドロキシアalkylアクリレート（a 5）

上記カプロラクトン変性ヒドロキシアalkylアクリレート（a 5）としては、以下の一般式（I）で表される化合物を好適に使用できる。

[0034] [化1]



[0035] [式中、R¹は炭素数2～6のアルキレン基であり、nは1～5の整数である。]。

[0036] カプロラクトン変性ヒドロキシアalkyl（メタ）アクリレートは、具体的には、「プラクセルFA-1」、「プラクセルFA-2」、「プラクセルF

A-2D」、「プラクセルFA-3」、「プラクセルFA-4」、「プラクセルFA-5」（いずれもダイセル化学社製、商品名、プラクセル\PLACCELは登録商標）等を挙げることができる。なかでも、活性エネルギー線硬化性の点から、一般式（I）において、R¹がエチレン基であるカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレートが好ましい。同様に活性エネルギー線硬化性の点から、一般式（I）において、nが1～3の範囲であるカプロラクトン変性ヒドロキシエチルアクリレートが好ましい。

[0037] 前記ウレタンアクリレート（A）は、水酸基含有成分とイソシアネート基含有成分とを公知のウレタン化反応させることにより合成することができる。

[0038] 上記反応は、通常有機溶液中で行うことができる。有機溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン溶剤、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル等のエステル溶剤等が挙げられる。これらは1種又は2種以上の混合物として使用できる。

[0039] 反応温度は、常温～100℃であるのが好ましく、反応時間は1～10時間であるのが好ましい。

[0040] 上記反応においては、必要に応じてジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジエチルヘキソエート、ジブチルスズサルファイト等の有機スズ触媒を使用してもよい。触媒の量は、反応原料の総量100質量部に対して0.01～1.0質量部であるのが好ましく、0.1～0.5質量部であるのがより好ましい。また、ハイドロキノンモノメチルエーテル等の重合禁止剤を使用してもよい。重合禁止剤の添加量は、反応原料の総量100質量部に対して0.01～1.0質量部であるのが好ましい。

[0041] ウレタンアクリレート（A）は不飽和基当量が100～900好ましくは120～900、かつ重量平均分子量500～2500、好ましくは700～2500の範囲である。不飽和基当量及び重量平均分子量がこれら範囲であると、より耐擦り傷性及び耐候性に優れる塗膜を得ることができる。

- [0042] また、重量平均分子量が上記範囲であることが、塗料組成物を取扱い易い粘度にできる点で好ましい。
- [0043] 本発明において、重合性不飽和基とは、ラジカル重合しうる不飽和基を意味し、本明細書中において、単に不飽和基と示すこともある。かかる重合性不飽和基としては、例えば、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリルアミド基、ビニルエーテル基、アリル基等が挙げられる。ここで、本明細書において不飽和基当量は、ラジカル重合性不飽和基にドデシルメルカプタンを付加し、残余のドデシルメルカプタンをヨウ素溶液で逆滴定することにより求められる。
- [0044] ウレタンアクリレート (A) がイソシアネート基を有する場合、ウレタンアクリレート (A) のイソシアネート当量は、塗膜の耐擦り傷性の点から、500～2,500の範囲であることが好ましい。
- [0045] ここで、本明細書においてイソシアネート当量は、ジブチルアミンを用いた逆滴定により求められるイソシアネート当量である。逆滴定は、試料に過剰のジブチルアミンを加えて反応させ、滴定指示薬としてブロモフェノールブルーを用い残余のジブチルアミンを塩酸水溶液で滴定することにより行う。
- [0046] ここで本明細書において重量平均分子量は、溶媒としてテトラヒドロフランを使用し、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (東ソー (株) 社製、「HLC (登録商標) 8120GPC」) で測定した保持時間 (保持容量) を、ポリスチレンの重量平均分子量を基準にして換算した値である。カラムは、「TSK-gel G4000H_{XL}」、「TSK-gel G3000H_{XL}」、「TSK-gel G2500H_{XL}」、「TSK-gel G2000_{XL}」 (いずれも東ソー (株) 社製、商品名、TSK-gel、TSK__GELは登録商標) の4本を用い、移動相; テトラヒドロフラン、測定温度; 40℃、流速; 1ml/分、検出器; RIの条件で行ったものである。
- [0047] 《水酸基含有アクリル樹脂 (B)》

本発明の塗料組成物に用いる水酸基含有アクリル樹脂 (B) は、共重合成

分の総量を基準にして、メチルメタクリレート（a）65～90質量%、水酸基含有重合性不飽和モノマー（b）10～35質量%及びその他の重合性不飽和モノマー（c）0～25質量%を、それ自体公知の方法、例えば、有機溶媒中での溶液重合法により共重合せしめることによって製造することができる。

[0048] 水酸基含有重合性不飽和モノマー（b）

本発明で用いる水酸基含有重合性不飽和モノマー（b）としては、具体的には、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、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（メタ）アクリル酸と炭素数2～8の2価アルコールとのモノエステル化物；該（メタ）アクリル酸と炭素数2～8の2価アルコールとのモノエステル化物のε-カプロラクトン変性体；N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド；アリルアルコール、さらに分子末端が水酸基であるポリオキシエチレン鎖を有する（メタ）アクリレート等を挙げることができる。これらは、単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。尚、本発明においては、後述する紫外線吸収性官能基を有する重合性不飽和モノマーに該当するモノマーは、その他の重合性不飽和モノマー（c）として規定されるべきものであり、水酸基含有重合性不飽和モノマー（b）からは除かれる。

[0049] 本明細書において、「（メタ）アクリレート」はアクリレート及びメタクリレート、「（メタ）アクリル酸」はアクリル酸及びメタクリル酸、「（メタ）アクリロイル」はアクリロイル及びメタクリロイルを意味する。

[0050] その他の重合性不飽和モノマー（c）

前記メチルメタクリレート（a）及び水酸基含有重合性不飽和モノマー（b）と共重合可能なその他の重合性不飽和モノマー（c）としては、水酸基含有アクリル樹脂（B）に望まれる特性に応じて適宜選択して使用することができる。

[0051] 該モノマーの具体例を以下に列挙する。これらはそれぞれ単独でもしくは

2種以上組み合わせて使用することができる。

[0052] アルキル又はシクロアルキル（メタ）アクリレート；エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、*i*-プロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、「イソステアリルアクリレート」（商品名、大阪有機化学工業社製）、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、メチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、*t*-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロドデシル（メタ）アクリレート等。

[0053] イソボルニル基を有する重合性不飽和モノマー；イソボルニル（メタ）アクリレート等

アダマンチル基を有する重合性不飽和モノマー；アダマンチル（メタ）アクリレート等

マレイミド基等の光重合性官能基を有する重合性不飽和モノマー等

ビニル芳香族化合物；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等。

[0054] アルコキシシリル基を有する重合性不飽和モノマー；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（2-メトキシエトキシ）シラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン等。

[0055] フッ素化アルキル基を有する重合性不飽和モノマー；パーフルオロブチルエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート等のパーフルオロアルキル（メタ）アクリレート；フルオロオレフィン等。

[0056] リン酸基を有する重合性不飽和モノマー；2-アクリロイルオキシエチル

アシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート等。

[0057] カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、 β -カルボキシエチルアクリレート等。

[0058] 含窒素重合性不飽和モノマー；N-ビニルピロリドン、エチレン、ブタジエン、クロロプレン、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル等のビニル化合物；（メタ）アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、 β -カルボキシエチルアクリレート等のカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー；（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、グリシジル（メタ）アクリレートとアミン化合物との付加物等。

[0059] 重合性不飽和基を1分子中に少なくとも2個有する重合性不飽和モノマー；アリル（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート等。

[0060] エポキシ基含有重合性不飽和モノマー；アリル（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート等の重合性不飽和基を1分子中に2個以上有する重合性不飽和モノマー；グリシジル（メタ）アクリレート、 β -メチルグリシジル（メタ）アクリレート、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、3，4-エポキシシクロヘキシルエチル（メタ）アクリレート、3，4-エポキシシクロヘキシルプロピル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等。

[0061] 分子末端がアルコキシ基であるポリオキシエチレン鎖を有する（メタ）アクリレート。

[0062] スルホン酸基を有する重合性不飽和モノマー；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸ナトリウム塩、スルホエチルメタクリレート及びそのナトリウム塩、アンモニウム塩等。

- [0063] 紫外線吸収性官能基を有する重合性不飽和モノマー；2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-(3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール等。
- [0064] 紫外線安定性重合性不飽和モノマー；4-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ)アクリロイル-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-(メタ)アクリロイル-4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-クロトノイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-クロトノイルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-クロトノイル-4-クロトノイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン等。
- [0065] カルボニル基を有する重合性不飽和モノマー；アクロレイン、ダイアセトンアクリルアミド、ダイアセトンメタクリルアミド、アセトアセトキシエチルメタクリレート、ホルミルスチロール、4～7個の炭素原子を有するビニルアルキルケトン（例えば、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルブチルケトン）等。
- [0066] 酸無水物基を有する重合性不飽和モノマー；例えば、無水マレイン酸等、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。
- [0067] 水酸基含有アクリル樹脂（B）は、被塗物との付着性及び塗膜硬度から共重合成分の総量を基準にして、メチルメタクリレート（a）65～90質量

％、さらに好ましくは65～80質量％、水酸基含有重合性不飽和モノマー（b）10～35質量％、さらに好ましくは20～35質量％、その他の重合性不飽和モノマー（c）0～25質量％、さらに好ましくは0～15質量％であることが好ましい。

[0068] メチルメタクリレートを共重合成分の総量を基準にして、65～90質量％含有することにより特にプラスチック材料への密着性が良好であると同時に、水酸基含有重合性不飽和モノマー（b）を10～35質量％含有することによりポリイソシアネート化合物（C）と反応して強靱な膜を形成することができる。

[0069] 水酸基含有アクリル樹脂（B）は、イソシアネート基を有する他の成分との反応性の点から、カルボキシル基等の酸基を有していることが好ましい。

[0070] 水酸基含有アクリル樹脂（B）は、1～25 mg KOH/g、特に1～20 mg KOH/gの範囲内の酸価を有することが好ましい。

[0071] 水酸基含有アクリル樹脂（B）は、塗膜の耐候性の点から、一般に3,000～100,000、特に4,000～50,000、さらに特に5,000～30,000の範囲内の重量平均分子量を有することが好ましい。

[0072] 《ポリイソシアネート化合物（C）》

ポリイソシアネート化合物（C）は、1分子中にイソシアネート基を2個以上有する化合物であり、前記ウレタンアクリレート（A）のポリイソシアネート化合物（a1）の項で例示したもの等が挙げられる。

[0073] なかでも、塗膜の耐候性の点から、脂肪族ポリイソシアネート化合物のイソシアヌレート環付加物であるヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環付加物、ウレトジオン付加物及びアダクトタイプ付加物を好適に使用することができる。

[0074] 《着色成分（D）》

前記着色成分としては、着色顔料や着色染料等、以下に例示される種々の色調の着色成分を、所望の塗膜色調を得るべく、一種を又は二種以上混合して、使用することができる。但し、以下の例示物に限定されるものではない

。

[0075] 着色顔料として、例えば、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック、モリブデンレッド、プルシアンブルー、コバルトブルー、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリン顔料、スレン顔料、ペリレン顔料、ジオキサジン顔料、ジケトピロロピロール顔料等が挙げられる。

さらに、以下に例示物を挙げることができる：

白色顔料：チタン白、亜鉛華、リトポン、硫化亜鉛、アンチモン白等；

黒色顔料：カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラック等；

黄色顔料：黄土、黄色酸化鉄、ナフトールエローS、ハンザエロー10G、ハンザエロー5G、ハンザエロー3G、ハンザエローG、ハンザエローGR、ハンザエローA、ハンザエローRN、ハンザエローR、ピグメントエローL、ベンジジンエロー、ベンジジンエローG、ベンジジンエローGR、パーマネントエローNCG、バルカンファストエロー5G、バルカンファストエローR、タートラジンレーキ、キノリンエローレーキ、アンスラゲンエロー6GL等；

橙色顔料：クロムオレンジ、クロムバーミリオン、スダーンI、パーマネントオレンジ、リソールファストオレンジ3GL、パーマネントオレンジGTR、ハンザエロー3R、バルカンファストオレンジGG、ベンジジンオレンジG、ペルシアンオレンジ、インダスレンブリリアントオレンジGK、インダスレンブリリアントオレンジRK等；

褐色顔料：酸化鉄、アンバー等；

赤色顔料：ベンガラ、パーマネントレッド4R、パーマネントレッドF5R、パラレッド、ファイヤーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、ブリリアントカーミン6B、パーマネントレッドF2R、パーマネントレッドF4R、パーマネントレッドFRL、パーマネントレッドFRL L、パーマネントレッドF4RH、ファストスカーレ

ットV D、バルカンファストルビンB、バルカンファストピンクG、ライトファストレッドトナーB、ライトファストレッドトナーR、パーマネントカーミンF B、レーキレッド、アンソシンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンG K、ピグメントスカーレット3 B、ボルドー5 B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF 2 R、ヘリオボルドーB L、ボルドー10 B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、キナクリドンマゼンダ等のキナクリドン赤顔料、等；

紫色顔料：コバルト紫、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ等；

青色顔料：群青、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー、無金属フタロシアニンブルー、塩素化フタロシアニンブルー等のフタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダスレンブルーR S、インダスレンブルーB C、インジゴ等；

緑色顔料；クロムグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、フタロシアニングリーン等。

[0076] また、メタリック顔料としては、例えば、アルミニウムフレーク、アルミナフレーク等が挙げられる。

[0077] その他着色顔料としては、アルミニウムペースト、パール粉、グラファイト、M I O等の光輝顔料等が代表的な例として挙げられる。また、必要に応じて体質顔料を配合してもよく、体質顔料としては、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、石英等が代表的な例として挙げられる。

[0078] これらの着色成分は適宜、分散剤、分散樹脂と混合して分散し、ペースト化して塗料に配合するのが好ましい。分散剤、分散樹脂、分散方法は公知のものを使用することができる。

[0079] 《光重合開始剤（E）》

本発明の塗料組成物はさらに光重合開始剤（E）を含有する。

[0080] 光重合開始剤（E）としては、例えばベンジル、ジアセチル等の α -ジケトン化合物；ベンゾイン等のアシロイン化合物；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アシロインエーテル化合物；チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸等のチオキサントン化合物；ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン化合物；ミヒラーケトン化合物；アセトフェノン、2-（4-トルエンスルホニルオキシ）-2-フェニルアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、 α , α' -ジメトキシアセトキシベンゾフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、2-メチル〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタン-1-オン、 α -イソヒドロキシイソブチルフェノン、 α , α' -ジクロル-4-フェノ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-ケトン等のアセトフェノン化合物；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サイド、ビス（アシル）フォスフィンオキサイド等のアシルフォスフィンオキサイド化合物；アントラキノン、1,4-ナフトキノン等のキノン；フェナシルクロライド、トリハロメチルフェニルスルホン、トリス（トリハロメチル）-s-トリアジン等のハロゲン化合物；ジ-tert-ブチルパーオキサイド等の過酸化物等が挙げられる。これらは1種又は2種以上の混合物として使用できる。

[0081] 光重合開始剤の市販品としては、例えば、イルガキュア（IRGACURE）-184、イルガキュア-261、イルガキュア-500、イルガキュア-651、イルガキュア-819、イルガキュア-907、イルガキュア-CGI-1700（BASF社製、商品名、IRGACURE\イルガキュアは登録商標）、ダロキュア（Darocur）-1173、ダロキュア-1116、ダロキュア-2959、ダロキュア-1664、ダロキュア-4043、ダロキ

ユアー T P O（メルクジャパン社製、商品名、Darocur\ダロキュアは登録商標）、カヤキュアー（KAYACURE）－ M B P、カヤキュアー－ D E T X－ S、カヤキュアー－ D M B I、カヤキュアー－ E P A、カヤキュアー－ O A（日本化薬社製、商品名、KAYACURE\カヤキュアーは登録商標）、ビキュア（VICURE）－ 1 O、ビキュアー 5 5〔ストウファー社（STAUFFER Co., LTD.）製、商品名〕、トリゴナル〔Trigonal（登録商標）〕 P 1〔アクゾ社（AKZO Co., LTD.）製、商品名〕、サンドレイ（SANDORAY） 1 O O O〔サンドズ社（SANDOZ Co., LTD.）製、商品名〕、ディープ（DEAP）〔アプジョン社（APJOHN Co., LTD.）製、商品名〕、カンタキュア（QUANTACURE）－ P D O、カンタキュアー I T X、カンタキュアー E P D〔ウォードブレキンソプ社（WARD BLEKINSOP Co., LTD.）製、商品名〕等を挙げることができる。

[0082] 上記のうち光重合開始剤（E）としては特に、0.1%アセトニトリル溶液の光路長10mmのセルで測定した波長375nmにおける吸光度が1.0以上であるものが塗膜深部の硬化性の点から好適に使用することができる。

[0083] このような光重合開始剤としては、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サイド、ビス（アシル）フォスフィンオキサイド等のアシルフォスフィンオキサイド化合物等が挙げられるが、上記条件を満たせばこれに限られることはない。

[0084] 市販品としては、例えば、イルガキュア（IRGACURE）－ 8 1 9、ダロキュア（DAROCUR） T P O等が挙げられる。

[0085] ここで、吸光度の測定は、公知の測定方法によって行うことができ、スペクトル測定には、紫外・可視分光光度計を用いることができる。測定セルは、石英製であり光路長が10mmであるセルを使用することができる。

[0086] ＜重合性不飽和基含有化合物（F）＞

本発明の塗料組成物はさらに必要に応じて、ウレタンアクリレート（A）以外の重合性不飽和基含有化合物（F）を含有することができる。従って、本発明の塗料組成物には、上記各成分に加えて、ウレタンアクリレート（A

）以外の重合性不飽和基含有化合物（F）を含有したのもも包含される。

[0087] 重合性不飽和基含有化合物（F）としては、例えば、単官能重合性不飽和基含有化合物（f 1）、多官能重合性不飽和基含有化合物（f 2）が挙げられる。

[0088] 単官能重合性不飽和基含有化合物（f 1）としては、例えば、一価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化物等が挙げられる。具体的には、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、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（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、t-ブチル（メタ）アクリレート、ネオペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（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、イソボルニル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、N-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタルイミド等が挙げられる。

また、例えば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリレート；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、2-カルボキシエチル（メタ）アクリレート、2-カルボキシプロピル（メタ）アクリレート、5-カルボキシペンチル（メタ）アクリレート等のカルボキシル基含有（メタ）アクリレート；グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有ラジカル重合性不飽和基含有化合物；スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 α -クロルスチレン等のビニル芳香族化合物；N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-t-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート等の含窒素アルキル（メタ）アクリレート；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（

メタ) アクリルアミド、N-ブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド等の重合性アミド化合物等が挙げられる。

[0089] 多官能重合性不飽和基含有化合物 (f 2) としては、例えば、多価アルコールと (メタ) アクリル酸とのエステル化物等が挙げられる。具体的には、例えば、エチレングリコールジ (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、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、1, 3-ブタンジオールジ (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, 9-ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (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、ペンタエリスリトールジ (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、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド変性ジ (メタ) アクリレート等のジ (メタ) アクリレート化合物；グリセリントリ (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、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド変性トリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性トリ (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、 ϵ -カプロラクトン変性トリス (アクリロキシエチル) イソシアヌレート等のトリ (メタ) アクリレート化合物；ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート等のテトラ (メタ) アクリレート化合物；その他、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) アクリレート等が挙げられる。さらに、(メタ) アクリロイル基を有するエポキシ樹脂、(メタ) アクリロイル基を有するポリエステル樹脂等が挙げられる。

[0090] <水酸基含有樹脂 (G)>

本発明の塗料組成物はさらに必要に応じて、水酸基含有アクリル樹脂（Ｂ）以外の水酸基含有樹脂（Ｇ）を含有することができる。従って、本発明の塗料組成物には、上記成分に加えて、水酸基含有アクリル樹脂（Ｂ）以外の水酸基含有樹脂（Ｇ）を含有したのもも包含される。

[0091] 水酸基含有樹脂（Ｇ）としては、例えば、水酸基を有する、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂等の樹脂が挙げられる。これらはそれぞれ単独でもしくは２種以上組み合わせて使用することができる。

[0092] なかでも、水酸基含有樹脂（Ｇ）は、得られる塗膜の耐候性の点から水酸基含有アクリル樹脂（Ｂ）以外の水酸基含有アクリル樹脂であることが好ましい。

[0093] また、水酸基含有アクリル樹脂（Ｂ）以外の水酸基含有アクリル樹脂（Ｇ）は、塗膜に柔軟性を持たせることができ、耐候性の向上、特に耐フレ性の点から、ガラス転移点温度が３０度以下、特に好ましくは０度以上３０度以下であるものを使用することが好ましい。

[0094] <その他の成分>

本発明の塗料組成物は、さらに必要に応じて、硬化触媒、紫外線吸収剤、光安定剤、増粘剤、消泡剤、防錆剤、可塑剤、有機溶剤、表面調整剤、沈降防止剤等の通常の塗料用添加剤をそれぞれ単独でもしくは２種以上組合せて含有することができる。

ウレタン硬化触媒

硬化触媒を配合することにより水酸基とイソシアネート基の反応を促進させることができ、より短時間で性能を発現させることができる。

[0095] 該硬化触媒としては、例えば、オクチル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジ（２－エチルヘキサノエート）、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジ（２－エチルヘキサノエート）、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド、ジブチル錫脂肪酸塩、２－エチルヘキサン酸鉛、オクチル酸亜鉛、ナフテン酸亜鉛、脂肪酸亜鉛化合物

物、ナフテン酸コバルト、オクチル酸カルシウム、ナフテン酸銅、テトラ（２－エチルヘキシル）チタネート等の有機金属化合物；第三級アミン等が挙げられ、これらはそれぞれ単独でもしくは２種以上組み合わせて使用することができる。

[0096] 紫外線吸収剤

紫外線吸収剤は、入射光を吸収し、光エネルギーを熱のような無害な形に変換することにより、被膜の劣化の開始に到達するのを抑制する作用がある。

[0097] 紫外線吸収剤としては、従来から公知のものが使用でき、例えば、ベンゾトリアゾール吸収剤、トリアジン吸収剤、サリチル酸誘導体吸収剤、ベンゾフェノン吸収剤等を使用できる。

[0098] ベンゾトリアゾール吸収剤の具体例としては、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’－ｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’，５’－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’－ｔ－ブチル－５’－メチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’，５’－ジ－ｔ－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－ｔ－アミルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－４’－オクトキシフェニル）ベンゾトリアゾール、２－〔２’－ヒドロキシ－３’－（３’’，４’’，５’’，６’’－テトラヒドロフタルイミドメチル）－５’－メチルフェニル〕ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

[0099] トリアジン吸収剤の具体例としては、２，４－ビス（２，４－ジメチルフェニル）－６－（２－ヒドロキシ－４－イソオクチルオキシフェニル）－１，３，５－トリアジン、２－〔４－（（２－ヒドロキシ－３－ドデシルオキシプロピル）－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、２－〔４－（（２－

ヒドロキシ-3-トリデシルオキシプロピル)-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、2-(2,4-ジ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-トリアジン等が挙げられる。

[0100] サリチル酸誘導体吸収剤の具体例としては、フェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート、4-tert-ブチルフェニルサリシレート等が挙げられる。

[0101] ベンゾフェノン吸収剤の具体例としては、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、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノントリヒドレート、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクト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、ナトリウム2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-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、レゾルシノールモノベンゾエート、2,4-ジベンゾイルレゾルシノール、4,6-ジベンゾイルレゾルシノール、ヒドロキシドデシルベンゾフェノン等が挙げられる。

[0102] その他の紫外線吸収剤としては、また、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロイルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2,2'-ジヒドロキシ-4-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン等も使用することが可能である。

[0103] 上記紫外線吸収剤の市販品としては、例えば、TINUVIN 900、TINUVIN 928、TINUVIN 348-2、TINUVIN 479、TINUVIN 405 (BASF社製、商品名、TINUVIN \チヌビンは登録商標)、RUVA 93 (大塚化学社製、商品名)等が挙

げられる。

[0104] 光安定剤

一方、光安定剤は、塗膜の劣化過程で生成する活性なラジカル種を捕捉するラジカル連鎖禁止剤として用いられるもので、例えば、ヒンダードアミン化合物の光安定剤等が挙げられる。

[0105] 光安定剤のなかで優れた光安定化作用を示す光安定剤としてヒンダードピペリジン化合物が挙げられる。ヒンダードピペリジン化合物としては、例えば、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(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート、ビス(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート、4-ベンゾイルオキシ-2, 2', 6, 6'-テトラメチルピペリジン、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) { [3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル] メチル} ブチルマロネート等のモノマータイプのもの；ポリ { [6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル] [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ] ヘキサメチレン [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノール] } 等のオリゴマータイプのもの；4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールとコハク酸とのポリエステル化物等のポリエステル結合タイプのもの等が挙げられるが、これらに限ったものではない。光安定剤としては、また、公知の重合性光安定剤も使用することが可能である。

[0106] 上記光安定剤の市販品としては、例えば、T I N U V I N 1 2 3、T I N U V I N 1 5 2、T I N U V I N 2 9 2 (B A S F社製、商品名、T I N U V I N\チヌビンは登録商標)、H O S T A V I N 3 0 5 8 (クラリアント社製、商品名、H o s t a v i nは登録商標)、アデカスタブL A-8 2 (株式会社A D E K A製、商品名、アデカスタブ\A D K S T A B及びアデカスタブは登録商標)等が挙げられる。

[0107] 塗料組成物の各成分の含有量

本発明の塗料組成物における上記各成分の含有量は、特に限定されないが、以下の範囲が下記塗膜性能の点から好ましい。

[0108] ウレタンアクリレート（A）の固形分含有量は、耐擦り傷性及び耐候性の点から、好ましくは、本発明の塗料組成物中の合計樹脂固形分 100 質量部に対して、10～70 質量部であり、より好ましくは 15～60 質量部である。

[0109] ここで、合計樹脂固形分とは、ウレタンアクリレート（A）、水酸基含有アクリル樹脂（B）、及びポリイソシアネート（C）と、水酸基含有樹脂（G）及び重合性不飽和基含有化合物（F）を含む場合はそれらを全て合せた合計樹脂固形分のことである。

[0110] ウレタンアクリレート（A i - I）を使用する場合のその使用割合は、ウレタンアクリレート（A）全固形分中、ウレタンアクリレート（A i - I）が 10 質量%以上、好ましくは 10～70 質量%の範囲であることが好ましい。これらの範囲は、塗膜の耐候性向上、特に耐フレ性の点で意義がある。

[0111] 水酸基含有アクリル樹脂（B）の固形分含有量は、低温硬化性及び被塗物への付着性の点から、好ましくは、本発明の塗料組成物中の合計樹脂固形分 100 質量部に対して、1～70 質量部であり、より好ましくは 5～60 質量部である。

[0112] ポリイソシアネート化合物（C）の固形分含有量は、低温硬化性の点で、好ましくは、本発明の塗料組成物中の合計樹脂固形分 100 質量部に対して、5～30 質量部であり、より好ましくは 10～25 質量部である。

[0113] 本発明の塗料組成物が着色成分（D）を含有する場合、その含有量は、含有量は特に限定されないが、素材隠蔽性と意匠性の点から、塗料組成物中の全樹脂固形分 100 質量部に対して、0.1～5.0 質量部の範囲が好ましく、より好ましくは 0.2～3.0 質量部の範囲である。

[0114] 本発明の塗料組成物は、塗膜硬度の点から、乾燥膜厚 30 μ m で形成した塗膜の 375 nm における光線透過率が 2.0 以上である塗料組成物が好ま

しく、3.0%以上である塗料組成物がより好ましい。塗膜の光線透過率の測定には、例えば、島津製作所製UV-3100等の分光光度計を用いる。上記光線透過率が3.0%以上となるように着色成分(D)の含有量を調整することが望ましい。

[0115] 光重合開始剤(E)の含有量は、好ましくは、本発明の塗料組成物中の合計樹脂固形分100質量部に対して、0.5~6.0質量部であり、より好ましくは1.0~5.0質量部である。これらの範囲は、活性エネルギー線に対する反応性の点で意義がある。

[0116] 重合性不飽和基含有化合物(F)を使用する場合その固形分含有量は、耐候性の点から、本発明の塗料組成物中の合計樹脂固形分100質量部に対して、1~50質量部、好ましくは、3~40質量部の範囲である。

[0117] その他の水酸基含有樹脂(G)を使用する場合その固形分含有量は、本発明の塗料組成物中の合計樹脂固形分100質量部に対して、水酸基含有アクリル樹脂(B)及びその他の水酸基含有樹脂(G)の合計樹脂固形分が1~70質量部、より好ましくは5~60質量部の範囲となるように水酸基含有樹脂(G)の含有量を選択することが好ましい。

[0118] 硬化触媒を用いる場合その含有量は、耐擦り傷性の点から、本発明の塗料組成物中の合計樹脂固形分100質量部に対して、0.005~5質量部、好ましくは0.01~0.5質量部、さらに好ましくは0.03~0.3質量部の範囲内であることが好適である。

[0119] 紫外線吸収剤を用いる場合その含有量は、特に限定されるものではないが、被塗物との付着性及び耐候性の点から、本発明の塗料組成物中の合計樹脂固形分100質量部に対して、0.1~15質量部、好ましくは0.3~10質量部の範囲内が適当である。

[0120] 光安定剤を用いる場合その含有量は、特に限定されるものではないが、耐候性の点から、本発明の塗料組成物中の合計樹脂固形分100質量部に対して、0.1~10質量部、好ましくは0.2~5の範囲内が適当である。

[0121] また、本発明においてウレタンアクリレート(A)がイソシアネート基を

有する場合には、水酸基含有アクリル樹脂（Ｂ）、ポリイソシアネート化合物（Ｃ）及び必要に応じ配合される水酸基含有アクリル樹脂（Ｂ）以外の水酸基含有樹脂（Ｇ）の配合割合は、ポリイソシアネート化合物（Ｃ）及びウレタンアクリレート（Ａ）の有するイソシアネート基の合計量と水酸基含有アクリル樹脂（Ｂ）及び水酸基含有樹脂（Ｇ）の有する水酸基の合計量とが、当量比で $\text{NCO} / \text{OH} = 0.30 \sim 2.0$ となる範囲が好ましく、 $0.50 \sim 1.8$ となる範囲がより好ましい。これら範囲は、塗膜の耐擦り傷性及び耐候性の点で意義がある。

[0122] 本発明の塗料組成物は、有機溶剤型塗料組成物及び水性塗料組成物のいずれであってもよいが、貯蔵安定性等の観点から、有機溶剤型塗料組成物であることが好適である。なお、本明細書において、水性塗料組成物は溶媒の主成分が水である塗料であり、有機溶剤型塗料組成物は溶媒として実質的に水を含む塗料である。

[0123] 《塗膜形成方法》

本発明の塗膜形成方法は、上記塗料組成物を用いて被塗物上に塗装して、セッティング及び／又は予備加熱を施し、得られた塗膜の固形分を90質量％以上にした後、活性エネルギー線を照射することを特徴とする塗膜形成方法である。

[0124] 被塗物

被塗物としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ＡＢＳ）樹脂、アクリロニトリルスチレンアクリレート（ＡＳＡ）樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂及び各種のＦＲＰ等のプラスチック材料を挙げることができ、これらのハイブリッド樹脂であっても構わない。

[0125] 本発明の塗料組成物を塗装する被塗物は、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、アクリロニトリルスチレンアクリレート樹脂、ポリカ

ーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂並びにこれらのハイブリッドからなる群から選ばれる少なくとも1種（すなわち、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン-アクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂又はこれらの樹脂の少なくとも2種類のハイブリッド）であり、なかでも、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン（ABS）樹脂、アクリロニトリル-スチレン-アクリレート（ASA）樹脂が好適である。

[0126] さらに、鉄、アルミニウム、真鍮、銅、ステンレス鋼、ブリキ、亜鉛メッキ鋼、合金化亜鉛（Zn-Al、Zn-Ni、Zn-Fe等）メッキ鋼等の金属材料や、ガラス、セメント、コンクリート等の無機材料；木材；繊維材料（紙、布等）等への塗布も可能である。

[0127] また、本発明の塗料組成物が塗装される被塗物の用途としては、特に制限されず、例えば、乗用車、トラック、オートバイ、バス等の自動車車体の外板部；自動車部品；携帯電話、オーディオ機器等の家庭電気製品の外板部等を挙げることができる。

[0128] 本発明の塗料組成物によって得られた塗膜は、低温かつ短時間で、特に種々のプラスチック材料に優れた密着性を発現し、素材の変形を伴うことなく、仕上り外観、耐擦り傷性、耐水性、耐衝撃性に優れる。なかでも、自動車車体の外板部や自動車部品、特にセンターピラーへの用途で好適に使用できるものである。

[0129] 本発明の塗料組成物は、塗装時において、固形分含有率を通常15質量%以上、特に20～60質量%の範囲内とし、さらに、粘度を5～30秒／フォードカップ#4／20℃の範囲内に調整しておくことが好ましい。

[0130] 本発明の塗料組成物を塗装する方法は、特に限定されるものではない。例えば、エアスプレー、エアレススプレー、回転霧化塗装機、浸漬塗装、刷毛等により塗装することができる。塗装の際、静電印加を行ってもよい。塗膜厚は、硬化膜厚で通常10～100μm、好ましくは10～50μm、さらに好ましくは15～35μmの範囲内とすることができる。

[0131] 本発明の塗膜形成方法は、被塗物上に、該塗料組成物を塗装して、セッティング及び／又は予備加熱を施し、得られた塗膜の固形分を90質量%以上にした後、活性エネルギー線を照射するものである。

[0132] ここで、得られた塗膜の固形分の確認は、硬化後の質量変化を秤量し、下記式で求めた。具体的には、100mm×150mm×3.0mmのABS被塗物(m_0)を秤量し、本塗料組成物を該被塗物上に塗装した。その後80℃で3分予備加熱を施した後、半硬化した塗装板(m_1)を得た。さらに80℃で60分加熱し、完全に硬化した塗装板(m_2)を得た。これらのABS被塗物及び塗装板を秤量し、下記式により90質量%以上となっていることを確認した。

[0133] 塗膜の固形分(質量%) = $(m_2 - m_0) / (m_1 - m_0) \times 100$

m_0 : 塗装前の被塗物の質量(g)

m_1 : 塗装後予備加熱し半硬化した後の質量(g)

m_2 : 塗膜が完全硬化した後の質量(g)

この塗膜の固形分を90質量%以上にすることは、塗装直後の塗膜の揮発分を減少させる又は揮発分を除去するために行なわれ、エアブロー、IR炉等で行うことができる。セッティングは、通常、塗装された被塗物をほこりのない雰囲気場所に室温で30秒～600秒放置することにより行うことができる。プレヒートは、通常、塗装された被塗物を乾燥炉内で、40～90℃、好ましくは50～70℃の温度で1～30分間直接的又は間接的に加熱することにより行うことができる。また、エアブローを行う場合には、通常、被塗物の塗装面に常温又は25℃～80℃の温度に加熱された空気を吹き付けることにより行うことができる。

[0134] 本発明では、活性エネルギー線照射の後に加熱を行ってもよく、加熱と活性エネルギー線照射とを同時に行ってもよい。

[0135] また、加熱と活性エネルギー線照射とを同時に行う際には、活性エネルギー線の照射源からの熱(例えばランプが発する熱)を熱源としてもよい。さらに、加熱の後に活性エネルギー線照射を行う際には、被塗物が熱を帯びた

状態（余熱を持った状態）で活性エネルギー線照射を行ってもよい。

[0136] 活性エネルギー線照射時の加熱条件は、特に限定されるものではないが、熱によりプラスチック材料に変形が伴う場合、被塗物の表面到達最高温度を90℃未満とすることが好ましく、さらに50℃以上80℃以下であることが好ましい。

[0137] 上記のように活性エネルギー線照射時の温度上昇を制御するために、熱線カットフィルター及び／又はコールドミラーを使用することが好ましい。

[0138] 活性エネルギー線照射時の加熱条件が上記範囲より高い温度であると、素材によっては変形が生じるため好ましくない。

[0139] 本発明の塗料組成物は、低温での硬化性を有しており、高い温度（例えば90℃以上）で加熱せずとも耐擦り傷性、耐候性等の所望の性能が得ることが可能である。

[0140] また、本発明の塗料組成物は、活性エネルギー線でも硬化するため、長い時間で加熱せずとも耐擦り傷性、耐候性等の所望の性能が得られることから、活性エネルギー線照射後又は同時の加熱は1～30分間加熱することが好ましく、1～20分間加熱することがより好ましい。

[0141] 上記活性エネルギー線としては、例えば紫外線、可視光線、レーザー光（近赤外線、可視光レーザー、紫外線レーザー等）が挙げられる。その照射量は、通常100～5,000mJ/cm²、好ましくは300～3,000mJ/cm²の範囲内が好ましい。また、活性エネルギー線の照射源としては、従来から使用されているもの、例えば超高压、高压、中压、低压の水銀灯、Fusion UV社製無電極ランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、蛍光灯、タングステン灯、太陽光等の各光源により得られる光源、紫外カットフィルターによりカットした可視領域の光線、可視領域に発振線を持つ各種レーザー等が使用できるが、特にメタルハライド灯が好適に使用できる。

実施例

[0142] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は下記実

施例に記載の特定の実施形態に限定されない。尚、「部」及び「%」は、別記しない限り「質量部」及び「質量%」を示す。

[0143] 《ウレタンアクリレートの製造》

(製造例1) ウレタンアクリレート (A-1)

温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却機および空気吹き込み装置を備えた反応容器に、イソホロンジイソシアネート888部、2-ヒドロキシエチルアクリレート464部、およびヒドロキノンモノメチルエーテル0.70部を仕込み、反応容器内に空気を吹き込みながら、80℃に昇温して、その温度に5時間保ち、加えた2-ヒドロキシエチルアクリレートが実質的に全て反応したのを確認した後、ペンタエリスリトール136部、酢酸ブチル372部およびジブチルチンジラウリレート0.20部を添加してさらに80℃に保持し、イソホロンジイソシアネートが実質的に全て反応したのを確認して冷却し、固形分80%のウレタンアクリレート(A-1)溶液を得た。得られたウレタンアクリレートの重量平均分子量は1488、不飽和基当量は372であった。

[0144] ウレタン化反応の確認は、イソシアネート当量を前記ウレタンアクリレート(A)の項で記載した方法により測定して確認した。

[0145] (製造例2) ウレタンアクリレート (A-2)

温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却機および空気吹き込み装置を備えた反応容器に、メトキシプロピルアセテート191部、ヘキサメチレンジイソシアネート168部、ペンタエリスリトールトリアクリレート596部、およびヒドロキノンモノメチルエーテル0.10部を仕込み、反応容器内に空気を吹き込みながら、80℃に昇温して、その温度に5時間保ち、ヘキサメチレンジイソシアネートが実質的に全て反応したのを確認して冷却し、固形分80%のウレタンアクリレート(A-2)溶液を得た。得られたウレタンアクリレートの重量平均分子量は764、不飽和基当量は127であった。

[0146] (製造例3) ウレタンアクリレート (A-3)

攪拌機、温度計、還流冷却機、および滴下装置を備えた反応容器に、メトキシプロピルアセテート 25.3 部、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環付加物 50.0 部、ジブチルスズジラウレート 0.02 部、およびハイドロキノンモノメチルエーテル 0.20 部の混合物を仕込んだ。該混合物を攪拌しながら、50℃まで加熱した。続いて、混合物の温度が 60℃を超えないようにしながら、プラクセル FA-2D（商品名、ダイセル化学社製）51.1 部を 8 時間かけて滴下し、混合物を 60℃で更に 1 時間攪拌し、固形分 80%のウレタンアクリレート（A-3）溶液を得た。得られたウレタンアクリレートのイソシアネート当量は 681、不飽和基当量は 681、重量平均分子量は 1021 であった。

[0147] （製造例 4） ウレタンアクリレート （A-4）

温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却機および空気吹き込み装置を備えた反応容器に、メトキシプロピルアセテート 113.5 部、イソホロンジイソシアネート 222 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 232 部、およびハイドロキノンモノメチルエーテル 0.10 部を仕込み、反応容器内に空気を吹き込みながら、80℃に昇温して、その温度に 5 時間保ち、イソホロンジイソシアネートが実質的に全て反応したのを確認して冷却し、固形分 80%のウレタンアクリレート（A-4）溶液を得た。得られたウレタンアクリレートの重量平均分子量は 454、不飽和基当量は 227 であった。

[0148] 《水酸基含有アクリル樹脂（B）の製造》

（製造例 5） 水酸基含有アクリル樹脂 （B-1）

攪拌機、温度計、還流冷却器、及び滴下装置を備えた反応容器に、キシレン 40 部、メトキシプロピルアセテート 40 部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら 100℃で攪拌し、この中にメチルメタクリレート 68 部、n-ブチルアクリレート 10 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 20 部、アクリル酸 2.0 部及び 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 6.0 部の混合物を 3 時間かけて均一速度で滴下し、さらに同温度で 2 時間熟成した。その後さらにキシレン 10 部及び 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.5

0部の混合物を1時間かけて反応容器に滴下し、滴下終了後1時間熟成させ、固形分55%の水酸基含有アクリル樹脂(B-1)溶液を得た。

[0149] 得られた水酸基含有アクリル樹脂(B-1)の酸価は15.6mg KOH/g、水酸基価は96.6mg KOH/g、重量平均分子量は10000、ガラス転移点温度は34.9℃であった。

[0150] (製造例6) 水酸基含有アクリル樹脂 (B-2)

メチルメタクリレート75部、n-ブチルアクリレート3.0部、2-ヒドロキシエチルアクリレート20部、アクリル酸2.0部を配合する以外は製造例5と同様にして、固形分55%の水酸基含有アクリル樹脂(B-2)溶液を得た。

[0151] 得られた水酸基含有アクリル樹脂(B-2)の酸価は15.6mg KOH/g、水酸基価は96.6mg KOH/g、重量平均分子量は10000、ガラス転移点温度は48.2℃であった。

[0152] <その他の水酸基含有樹脂(G)の製造>

(製造例7) 水酸基含有アクリル樹脂 (G-1)

スチレン10部、メチルメタクリレート33部、i-ブチルメタクリレート8.0部、n-ブチルアクリレート27部、2-ヒドロキシエチルアクリレート20部、アクリル酸2.0部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル3.0部、追加時0.50部を配合する以外は製造例5と同様にして、固形分55%の水酸基含有アクリル樹脂(G-1)溶液を得た。

[0153] 得られた水酸基含有アクリル樹脂(G-1)の酸価は15.6mg KOH/g、水酸基価は96.6mg KOH/g、重量平均分子量は20000、ガラス転移点温度は3.9℃であった。

[0154] (製造例8) 水酸基含有アクリル樹脂 (G-2)

メチルメタクリレート60部、n-ブチルアクリレート18部、2-ヒドロキシエチルアクリレート20部、アクリル酸2.0部を配合する以外は製造例5と同様にして、固形分55%の水酸基含有アクリル樹脂(G-2)溶液を得た。

[0155] 得られた水酸基含有アクリル樹脂 (G-2) の酸価は 15.6 mg KOH / g、水酸基価は 96.66 mg KOH / g、重量平均分子量は 10000、ガラス転移点温度は 21.0℃であった。

[0156] (製造例 9) 水酸基含有アクリル樹脂 (G-3)

メチルメタクリレート 95 部、2-ヒドロキシエチルアクリレート 3.0 部、アクリル酸 2.0 部を配合する以外は製造例 5 と同様にして、固形分 55% の水酸基含有アクリル樹脂 (G-3) 溶液を得た。

[0157] 得られた水酸基含有アクリル樹脂 (G-3) の酸価は 15.6 mg KOH / g、水酸基価は 14.5 mg KOH / g、重量平均分子量は 10000、ガラス転移点温度は 96.4℃であった。

[0158] 《着色成分 (D) の製造》

(製造例 10) 着色成分ペースト (D-1)

メトキシプロピルアセテート 52.4 部、カーボンブラック 15 部、DISPERBYK-2001 (ビッケミー・ジャパン社製分散剤、有効成分 46%) 32.6 部を混合しミルベースを作成した。ビーズミルで 60 分間分散し、顔料濃度 15 重量% の黒色ペースト (D-1) を得た。

[0159] (製造例 11) 着色成分ペースト (D-2)

メトキシプロピルアセテート 52.4 部、塩素化銅フタロシアニンブルー 15 部、DISPERBYK-2001 (ビッケミー・ジャパン社製分散剤、有効成分 46%) 32.6 部を混合しミルベースを作成した。ビーズミルで 60 分間分散し、顔料濃度 15 重量% の青色ペースト (D-2) を得た。

[0160] (製造例 12) 着色成分ペースト (D-3)

メトキシプロピルアセテート 52.4 部、キナクリドンマゼンタ 15 部、DISPERBYK-2001 (ビッケミー・ジャパン社製分散剤、有効成分 46%) 32.6 部を混合しミルベースを作成した。ビーズミルで 60 分間分散し、顔料濃度 15 重量% の青色ペースト (D-3) を得た。

[0161] (製造例 13) ウレタンアクリレート (A-7)

攪拌機、ガス導入管、コンデンサーおよび温度計を備えた 1 リットルの清浄な 4 ツロフラスコに、乾燥空気を吹き込み、フラスコ内の空気を乾燥空気で置換した後、フラスコにアロニックス M-305〔東亜合成(株)製ペンタエリスリトールトリアクリレート、ガードナー粘度 (25℃) : R、水酸基価 : 130〕を 651.6 部、スミライザー BHT〔住友化学工業(株)製酸化防止剤〕を 2.4 部、メトキノン〔精工化学工業(株)製重合禁止剤〕を 0.2 部、ジブチル錫ジアセテートを 0.1 部および酢酸ブチルを 200 部加えて均一に攪拌し、70℃まで昇温した。次いで、フラスコ内にイソホロンジイソシアネート 145.7 部を発熱に注意しながら分割で加え、80℃に昇温して 4 時間保持して重量分子量 1056 のウレタンアクリレート (A-7) 溶液〔不揮発分 : 80.3%、ガードナー粘度 (25℃) : O-P、ガードナーカラー : 1 以下〕を 996 部得た。ウレタンアクリレート (A-7) の不飽和基当量は、176 であった。このウレタンアクリレート (A-7) は、IR 測定によりイソシアネート基に起因する、 2240 cm^{-1} のピークが消失していることを確認した。

[0162] (製造例 14) アクリル樹脂

攪拌機、ガス導入管、コンデンサー、滴下ロートおよび温度計を備えた 2 リットルの清浄なセパラブルフラスコに、窒素ガスを吹き込み、フラスコ内の空気を窒素ガスで置換した後、フラスコにトルエンを 275 部および n-ブタノールを 275 部加え、攪拌しながら 110℃まで昇温した。次いで、メチルメタクリレートを 180 部、n-ブチルメタクリレートを 270 部、パーブチル O〔日本油脂(株)製 t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート〕を 2 部およびパーブチル Z〔日本油脂(株)製 t-ブチルパーオキシベンゾエート〕を 2 部配合したプレミックスを、滴下ロートを使用して 4 時間かけてフラスコ内に滴下し、滴下終了後、110℃で 6 時間保持してアクリル樹脂溶液〔不揮発分 : 45.3%、ガードナー粘度 (25℃) : X、ガードナーカラー : 1 以下、アクリル樹脂の数平均分子量 (M_n) : 30,000、アクリル樹脂の重量平均分子量 (M_w) : 7

2, 000] 997部を得た。

[0163] (製造例15) アクリル樹脂 (G-4)

メチルメタクリレートを202.5部、*n*-ブチルメタクリレートを202.5部、 β -ヒドロキシエチルメタクリレートを45部、パーブチルOを2部およびパーブチルZを2部配合したプレミックスを用いた以外は合成例1と同様にして、アクリル樹脂 (G-4) 溶液〔不揮発分：45.0%、ガードナー粘度 (25℃)：V、ガードナーカラー：1以下、アクリル樹脂の数平均分子量 (M_n)：28,000、アクリル樹脂 (G-4) の重量平均分子量 (M_w)：60,000] 998部を得た。

[0164] 《塗料組成物の作製》

(実施例1) 塗料組成物No. 1

ウレタンアクリレート (A-1) 62.5部 (固形分50部)、水酸基含有アクリル樹脂 (B-1) 54.5部 (固形分30部)、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアネート環付加物20部、着色成分ペースト (D-1) 6.7部 (着色分量1.0部)、ダロキュアTP00.50部、ダロキュア1173の3.0部、を配合し、塗料固形分が50%になるように酢酸ブチルで希釈攪拌して塗料組成物No. 1を得た。

[0165] (実施例2～27、比較例1～6)

表1及び表2に示す固形分量で、実施例1と同様にして塗料組成物No. 2～33を得た。

[0166] また、各塗料組成物で作製した塗膜の光線透過率を測定し、測定結果を合せて表1及び表2に示す。

[0167]

[表1]

表1 (表2へつづく)

		実施例																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
塗料組成物 No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
ウレタンアクリレート	A - 1	50			50	10	20	55	50	50	50	50	50	50	50	25	35	20
	A - 2		50															
	A - 3			50												25	15	20
	A - 4																	
	A - 5 (注1)																	
	A - 6 (注2)																	
水酸基含有アクリル樹脂	B - 1	30	30	30		70	60	25	30	30	30	30	30	30	30	30	30	10
	B - 2				30													
	G - 1																	30
	G - 2																	
	G - 3																	
ポリイソシアネート化合物	ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアネート基付加物	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	C - 2 (注3)																	
着色成分	D - 1	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	2.0	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	D - 2										0.50	1.0			0.50	0.50	0.50	0.50
	D - 3												0.50	1.0				
光重合開始剤	ダロキュア [®] TPO (注4)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50				
	イルガキュア [®] 819 (注5)														0.50	0.50	0.50	0.50
	ダロキュア [®] 1173 (注6)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
重合性不飽和化合物	ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート																	
	トリメチロールプロパントリアクリレート																	
光安定剤	HoStavinR 3058 LIQ. (注7)																	
触媒	ジブチルスズラウリレート																	
光透過率 (注8)		7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.4	6.0	2.5	7.0	6.0	7.0	6.0	7.0	7.0	7.0	7.0

[0168] [表2]

表2 (表1のつづき)

		実施例											比較例					
		18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	1	2	3	4	5	6	
塗料組成物 No.		18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	
ウレタンアクリレート	A - 1	20	20	20		20	20	20	15	15	50				50	50	50	
	A - 2				20													
	A - 3	20	20	20	20	20	20	20	20									
	A - 4											50						
	A - 5 (注1)												50					
	A - 6 (注2)													50				
水酸基含有 アクリル樹脂	B - 1	10	10	30	10	10	10	10	10	10	30	30	30	30				
	B - 2																	
	G - 1	30	30	10	30		30	30	30	30					30			
	G - 2					30										30		
	G - 3																30	
ポリイソシアネート 化合物	C - 1 ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアネート基付加物	20		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	C - 2 (注3)		20															
着色成分	D - 1	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	D - 2	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50		0.50	0.50								
	D - 3							0.5										
光重合開始剤	ダロキュア [®] TPO (注4)										0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	
	イルガキュア [®] 819 (注5)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50								
	ダロキュア [®] 1173 (注6)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
重合性不飽和 化合物	ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート								5.0									
	トリメチロールプロパントリアクリレート									5.0								
光安定剤	HoStavinR 3058 LIQ. (注7)	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50								
触媒	ジブチルスズラウリレート						0.10											
光透過率 (注8)		7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	

[0169] (注1) EBECRYL (登録商標) 244 : ダイセル・サイテック社製、商品名、2官能ウレタンアクリレート、重量分子量2000、不飽和基当量1

000。

(注2) EBECRYL (登録商標) 8405 : ダイセル・サイテック社製、商品名、4官能ウレタンアクリレート、分子量2700、不飽和基当量675。

(注3) デュラネート™ P301-75E : 旭化成ケミカルズ社製、商品名、ヘキサメチレンジイソシアネートのアダクトタイプ付加物。

(注4) ダロキュア (登録商標) TPO : メルクジャパン社製、商品名、光重合開始剤。

(注5) イルガキュア (登録商標) 819 : BASF社製、商品名、光重合開始剤。

(注6) ダロキュア (登録商標) 1173 : メルクジャパン社製、商品名、光重合開始剤。

(注7) Hostavin (登録商標) 3058 LIQ. : クラリアント社製、商品名、光安定剤。

(注8) 光線透過率 :

厚さ30 μ mの硬化塗膜の波長375nmにおける平均光線透過率を、以下の方法により測定した ;

まず、ポリプロピレン板上に、硬化したときの塗膜の厚さが30 μ mとなるように、各塗料組成物を塗装した。次に、該ポリプロピレン板上の該塗膜を硬化せしめた。次に、硬化した該塗膜を剥離して回収し、分光光度計を用いて、波長375nmにおける光線透過率を測定した。上記分光光度計としては、「UV-3100」(商品名、島津製作所製)を用いた。

[0170] (比較例7) 塗料組成物No. 34 (着色塗料組成物) の作製

製造例15で得たアクリル樹脂(G-4)溶液100部、カーボンブラック〔三菱化学(株)製MA-100〕15.8部を配合して、着色塗料組成物No. 34を調製した。次いで、得られた着色塗料組成物No. 34を、下記組成からなるシンナーでフォードカップ#4による粘度が25℃において10秒となるように希釈した :

シンナー組成：キシレン／トルエン／酢酸エチル／酢酸ブチル／エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート＝25／40／15／10／10（重量％）。

[0171] （比較例8）塗料組成物No. 35（エネルギー線硬化性上塗り塗料）の作製

製造例13で得たアクリレート化合物（A-7）溶液37質量部、カヤラッドDPHA〔日本化薬（株）製ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート〕30部、製造例14で得たアクリル樹脂溶液、および、イルガキュア184（BASF社製、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル）3.0部を配合し、塗料組成物No. 35を得た。

[0172] 《試験版の作製》

（ASA被塗物）

100mm×150mm×3.0mmのアクリロニトリル-スチレン-アクリレート板の表面をイソプロピルアルコールで脱脂してASA被塗物とした。

[0173] （ABS被塗物）

100mm×150mm×3.0mmのアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン板の表面をイソプロピルアルコールで脱脂してABS被塗物とした。

[0174] （PC/PBT被塗物）

100mm×150mm×3.0mmのポリカーボネート-ポリブチレンテレフタレート板の表面をイソプロピルアルコールで脱脂してPC/PBT被塗物とした。

[0175] （Al被塗物）

100mm×150mm×0.23mmのアルミニウム/マグネシウム合金材料である5182材（JIS）をAl被塗物とした。

[0176] （Fe被塗物）

100mm×150mm×1.0mmのリン酸亜鉛表面処理された鋼板を

石油ベンジンで脱脂してF e被塗物とした。

[0177] 《塗装工程》

（実施例28～63、比較例9～14）

実施例1～27、比較例1～6で得られた各塗料組成物を表3及び4に記載の被塗物にエアスプレーで乾燥膜厚が30 μ mになるように塗装した。塗装後の予備加熱～活性エネルギー線照射～加熱の硬化工程は下記の条件で行った。

[0178] （硬化工程1）

80℃に設定された熱風乾燥機で5分間乾燥させ、塗膜の固形分を90質量%以上にした後、コールドミラーを取り付けたD－b u l b（フージョンUVシステムズ社製紫外線照射装置）で300mW／cm²、1500mJ／cm²のUV照射を1分間行った。硬化工程時間は6分間であった。

[0179] （硬化工程2）

80℃に設定された熱風乾燥機で5分間乾燥させ、塗膜の固形分を90質量%以上にした後、アルミミラーを取り付けたD－b u l b（フージョンUVシステムズ社製紫外線照射装置）で300mW／cm²、1500mJ／cm²のUV照射を1分間行った。硬化工程時間は6分間であった。

[0180] （硬化工程3）

80℃に設定された熱風乾燥機で5分間乾燥させ、塗膜の固形分を90質量%以上にした後、アルミミラーを取り付けたD－b u l b（フージョンUVシステムズ社製紫外線照射装置）で300mW／cm²、1500mJ／cm²のUV照射を1分間行った。続いて、80℃に設定された熱風乾燥機で10分間の加熱を行った。硬化工程時間は16分間であった。

[0181] （硬化工程4）

80℃に設定された熱風乾燥機で5分間乾燥させ、塗膜の固形分を90質量%以上にした後、熱線カットフィルターを取り付けたD－b u l b（フージョンUVシステムズ社製紫外線照射装置）で300mW／cm²、1500mJ／cm²のUV照射を1分間行った。硬化工程時間は6分間であった。

[0182] (硬化工程 5)

80℃に設定された熱風乾燥機で5分間乾燥させ、塗膜の固形分を90質量%以上にした後、コールドミラーを取り付けたD－b u l b（フージョンUVシステムズ社製紫外線照射装置）で300mW／cm²、1500mJ／cm²のUV照射を1分間行った。続いて、80℃に設定された熱風乾燥機で10分間の加熱を行った。硬化工程時間は16分間であった。

[0183] (硬化工程 6)

20℃で50秒セッティング後、株式会社ハイベック社製の平行照射タイプラインヒーターHYP－20Nを用いて10秒間乾燥させた後、コールドミラーを取り付けたD－b u l b（フージョンUVシステムズ社製紫外線照射装置）で300mW／cm²、1500mJ／cm²のUV照射を1分間行った。尚、平行照射タイプラインヒーターHYP－20Nでの10秒間の乾燥により、塗膜の固形分は90質量以上になっていた。上記硬化工程時間は2分間であった。

[0184] 表1及び表2で得られた各塗料組成物を表3、表4及び表5に記載の被塗物及び工程で試験板を得た。各試験板の評価結果も合せて表3、表4及び表5に示す。

[0185] [表3]

表3 (表4へつづく)

		実施例															
		28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	
被塗物		ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	
塗料組成物 N o .		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
工程		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
仕上り性 (注 9)	外観 (ハタ)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	光沢	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	S	S	
	景材隠蔽性	A	A	A	A	A	A	A	A	S	A	A	A	A	A	A	
耐擦り傷性	(注 10)	A	A	A	A	A	A	S	A	A	A	A	A	A	A	A	
付着性 (初期)	(注 11)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
耐水性 (注 12)	外観 (白化)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	付着	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
耐候性 (注 13)	外観 (ワレ)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	S	
	光沢保持率	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
	付着 (耐候性試験後)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	
塗膜硬度	(注 14)	S	S	S	S	A	S	S	S	A	S	S	S	S	S	S	
塗装回数		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
硬化工程時間 (分)	(注 15)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
表面到達最高温度	(注 16)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	
被塗物の反り	(注 17)	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	

[0186]

[表4]

表4 (表5へつづく)

		実施例															
		43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56		
被塗物		ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ABS	PC/PBT	AI		
塗料組成物N o.		16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	18	18	18		
工程		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2		
仕上り性 (注9)	外観(ハダ)	A	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S		
	光沢	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S		
	素材隠蔽性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A		
耐摩り傷性 (注10)		A	A	A	A	A	A	A	S	A	A	A	A	A	A		
付着性(初期) (注11)		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A		
耐水性 (注12)	外観(白化)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A		
	付着	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A		
耐候性 (注13)	外観(ワレ)	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S		
	光沢保持率	A	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S		
	付着(耐候性試験後)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A		
塗膜硬度 (注14)		S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S		
塗装回数		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
硬化工程時間(分) (注15)		6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6		
表面到達最高温度 (注16)		65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	70	70	60		
被塗物の反り (注17)		S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S		
総合評価 (注18)		S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S		

[0187] [表5]

表5 (表4のつづき)

		実施例							比較例						
		57	58	59	60	61	62	63	9	10	11	12	13	14	15
被塗物		Fe	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ASA	ABS
塗料組成物N o.		18	18	18	18	18	18	27	28	29	30	31	32	33	34、35
工程		2	2	3	4	5	6	1	1	1	1	1	1	1	7
仕上り性 (注9)	外観(ハダ)	S	S	S	S	S	S	A	A	A	C	A	A	A	A
	光沢	S	S	S	S	S	S	A	A	A	C	A	A	A	A
	素材隠蔽性	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	A	A	A	A
耐摩り傷性 (注10)		A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	A	B
付着性(初期) (注11)		A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	C	C	A	A
耐水性 (注12)	外観(白化)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A
	付着	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	A	B	A
耐候性 (注13)	外観(ワレ)	S	S	S	S	S	S	A	A	A	A	A	A	A	A
	光沢保持率	S	S	S	S	S	S	A	A	A	A	A	A	A	C
	付着(耐候性試験後)	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	A	A	A	C
塗膜硬度 (注14)		S	S	S	S	S	S	A	A	B	A	A	A	A	A
塗装回数		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2
硬化工程時間(分) (注15)		6	6	16	6	16	2	6	6	6	6	6	6	6	21
表面到達最高温度 (注16)		65	75	80	70	80	70	60	65	65	65	65	65	65	70
被塗物の反り (注17)		S	A	A	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
総合評価 (注18)		S	S	S	S	S	S	S	C	C	C	C	C	C	C

[0188] (比較例15)

A B S被塗物上に着色塗料組成物N o. 34をスプレー塗装し、さらに、熱風乾燥炉内で、70℃で10分間加熱乾燥を行い、膜厚10μmの着色層を有する着色塗装板を得た。その後、得られた着色塗装板に、塗料組成物N o. 35(比較例; エネルギー線硬化性上塗り塗料)を膜厚が10μmなるようにバーコーターを用いて塗装し、70℃に設定された熱風乾燥炉内で1

0分間乾燥を行った後、 $160\text{ W}/\text{cm}^2$ の高圧水銀灯下を 15 cm の距離から、 $5\text{ m}/\text{分}$ の速度で1回通過させてUV照射を1分間行い、試験板を得た。硬化工程時間は21分間であった。（硬化工程7）

上記試験板の評価結果を表5に示す。

[0189] 《試験方法》

（注9）仕上り性：

各試験板について下記外観（ハダ）を目視評価、及び光沢測定により仕上り性を下記基準により評価した：

＜外観（ハダ）＞

塗膜状態を目視で観察し、ユズハダ等の塗膜外観の具合を調べた：

S：平滑でユズハダが認められない

A：ごくわずかなユズハダが認められる

B：ユズハダが認められる

C：顕著なユズハダが認められる

＜光沢測定＞

JIS K5600-4-7（1999）の鏡面光沢度（60度）に準じて各塗面の光沢度を測定した。測定した光沢度を下記基準により評価した：

S：塗膜表面に異常が認められず、鏡面光沢度（60度）が85以上である

A：鏡面光沢度（60度）が70以上85未満である

B：鏡面光沢度（60度）が60以上70未満である

C：鏡面光沢度（60度）が60未満である

＜素材隠蔽性＞

ASA板（平板）に#2000サンドペーパーで10往復擦り、磨き傷をつけたものを被塗板とした。さらに、この上に実施塗料組成物を乾燥膜厚 $30\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗装し所定の硬化条件で硬化塗膜を作製し、試験板（磨き有り）を得た。また、ASA板に磨きを付けずに上記と同条件で塗装し、硬化塗膜を作製し、試験板（磨き無し）を得た。この試験板（磨き無し）と

試験板（磨き有り）の L^* 値を測定し、その差である ΔL^* を求め下記基準により素材隠蔽性を評価した：

S： ΔL^* が0.3未満

A： ΔL^* が0.3以上0.5未満

B： ΔL^* が0.5以上1未満

C： ΔL^* が1.0以上。

[0190] （注10）耐擦り傷性：

各試験板について、ASTM D1044に準じて、テーバー磨耗試験（磨耗輪CF-10P、荷重500g、100回転）を行った。試験前後の塗膜について、JIS K5600-4-7（1999）の鏡面光沢度（60度）に準じて各塗面の光沢を測定した。試験前の光沢に対する試験後の光沢を光沢保持率（％）として求め、下記基準により評価した：

S：光沢保持率90％以上

A：光沢保持率80％以上90％未満

B：光沢保持率60％以上80％未満

C：光沢保持率60％未満。

[0191] （注11）付着性（初期）：

各塗面にJIS K 5600-5-6（1990）に準じて塗膜に2.0mm×2.0mmのゴバン目100個を作り、その面に粘着テープを貼着し、急激に剥がした後に、塗面に残ったゴバン目塗膜の数を下記基準により評価した：

A：残存個数／全体個数＝100個／100個

B：残存個数／全体個数＝99個～90個／100個

C：残存個数／全体個数＝89個以下／100個。

[0192] （注12）耐水性：

各試験板について、40℃の温水に7日間浸漬させ、耐水試験を行った。試験後の試験板について、外観及び付着性を下記基準により評価した：

<外観（耐水試験後）>

耐水性試験後の塗膜状態を目視で観察し、白化等の塗膜外観の具合を調べた：

A：異常なし

B：わずかな白化が認められる

C：白化が認められる

<付着性（耐水試験後）>

試験板の塗膜面に J I S K 5 6 0 0 - 5 - 6（1990）に準じて塗膜に 2.0mm×2.0mm のゴバン目 100 個を作り、その面に粘着テープを貼着し、急激に剥がした後に、塗面に残ったゴバン目塗膜の数を下記基準により評価した：

A：残存個数／全体個数＝100個／100個

B：残存個数／全体個数＝99個～90個／100個

C：残存個数／全体個数＝89個以下／100個。

[0193] （注13）耐候性：

各試験板について、J I S K 5 6 0 0 - 7 - 8（1999）に準拠して、サンシャインウェザオメーターを用いて2000時間の耐候性試験を行った。試験後の試験板について、外観（ワレ）、光沢測定及び付着性を下記基準により評価した：

<外観（ワレ）>

耐候性試験後の塗膜状態を目視で観察し、ワレ等の塗膜外観の具合を調べた：

S：異常なし

A：よく見ると塗膜にワレが認められるが、製品とした時に問題ないレベル

B：塗膜にわずかなワレが認められる

C：塗膜にワレが認められる

<光沢保持率（耐候性試験後）>

試験前後の塗膜について、J I S K 5 6 0 0 - 4 - 7（1999）の鏡

面光沢（60度）に準じて各塗面の光沢を測定した。試験前の光沢に対する試験後の光沢を光沢保持率（％）として求め、下記基準により評価した：

S：光沢保持率90％以上

A：光沢保持率80％以上90％未満

B：光沢保持率60％以上80％未満

C：光沢保持率60％未満

<付着性（耐候性試験後）>

各試験板の塗膜面にJIS K 5600-5-6（1990）に準じて塗膜に2.0mm×2.0mmのゴバン目100個を作り、その面に粘着テープを貼着し、急激に剥がした後に、塗面に残ったゴバン目塗膜の数を下記基準により評価した：

A：残存個数／全体個数＝100個／100個

B：残存個数／全体個数＝99個～90個／100個

C：残存個数／全体個数＝89個以下／100個。

[0194] （注14）塗膜硬度：

各試験板の塗膜面にJIS K 5600-5-6（1990）に準じて鉛筆引っ掻き試験（手かき法）を行った。評価は下記基準により評価した：

S：F以上

A：HB以上F未満

B：B以上HB未満

C：B未満。

[0195] （注15）硬化工程時間：

該塗料組成物を塗装直後から、セッティング、熱風乾燥機等を用いたプレヒート、活性エネルギー線の照射及び活性エネルギー線照射後の熱風乾燥機等を用いた後焼付時に要した合計分数を指す。各工程において、塗膜硬化に要した時間の合計時間で評価した。なお、活性エネルギー線照射の工程で要した時間は一律1分とした。

[0196] （注16）表面到達最高温度：

活性エネルギー線照射前の各被塗物の表面に、記録装置のついた温度測定機の熱電対を貼りつけ、各硬化工程で行う活性エネルギー線の照射と同様に照射を行った。その際、温度測定機に記録された最高温度を、それぞれの被塗物の表面到達最高温度とした。

[0197] (注17) 被塗物の反り：

100mm×150mmの各塗板で評価した。反りの認められるものについては、凸向きに平滑なガラス上に置いて、塗装前の板厚みとガラス面から凸部の最も高いところまでの高さとの差から反りをmm単位で下記基準により評価した：

S：まったく反りが認められないもの

A：0.5mm未満のもの

B：0.5mm以上2.0mm未満のもの

C：2.0mm以上のもの。

[0198] (注18) 総合評価

本発明の属する塗料の分野においては、塗装工程における加熱温度の低温化及び加熱時間が短縮できること、得られる塗膜の耐擦り傷性及び耐候性が高くかつ仕上がり外観が良好であることならびに被塗物への密着性がよいことが望まれる。従って、以下の基準により総合評価を行った：

S：上記硬化工程時間が20分以下であり、表面到達最高温度が90℃未満であり、かつ仕上り性<外観（ハダ）>、仕上り性<光沢測定>、耐擦り傷性、付着性（初期）、耐水性<外観（耐水試験後）>、耐水性<付着性（耐水試験後）>、耐候性<外観（ワレ）>、耐候性<光沢保持率（耐候性試験後）>、耐候性<付着性（耐候性試験後）>、塗膜硬度、及び被塗物の反りの11項目が全てS又はAである

A：上記硬化工程時間が20分以下であり、表面到達最高温度が90℃未満であり、かつ上記11項目が全てAである

B：上記硬化工程時間が20分以下であり、表面到達最高温度が90℃未満であり、上記11項目が全てS、A又はBであり且つ少なくとも1つは

Bである

C：上記硬化工程時間が20分より長い、表面到達最高温度が90℃以上であるか、又は上記11項目のうち少なくとも1つはCである。

[0199] 上記の結果から明らかなように、不飽和基当量100～900かつ重量平均分子量500～2500のウレタンアクリレート（A）、共重合成分の総量を基準にして、メチルメタクリレート（a）65～90質量%、水酸基含有重合性不飽和モノマー（b）10～35質量%及びその他の重合性不飽和モノマー（c）0～25質量%を共重合成分とする水酸基含有アクリル樹脂（B）、ポリイソシアネート化合物（C）及び光重合開始剤（E）を含有する塗料組成物は、塗装工程における加熱温度の低温化及び加熱時間が短縮でき、得られる塗膜の耐擦り傷性及び耐候性が高くかつ仕上り外観が良好であり、そして被塗物への密着性がよいことが分かる。また、かかる塗料組成物に着色成分（D）を配合することにより、さらに素材隠蔽性も高めることができる。

請求の範囲

- [請求項1] 不飽和基当量 100～900かつ重量平均分子量 500～2500のウレタンアクリレート（A）、共重合成分の総量を基準にして、メチルメタクリレート（a）65～90質量%、水酸基含有重合性不飽和モノマー（b）10～35質量%及びその他の重合性不飽和モノマー（c）0～25質量%を共重合成分とする水酸基含有アクリル樹脂（B）、ポリイソシアネート化合物（C）及び光重合開始剤（E）を含有する塗料組成物。
- [請求項2] 上記ウレタンアクリレート（A）を塗料組成物中の合計樹脂固形分 100質量部中、10～70質量部含有する請求項1に記載の塗料組成物。
- [請求項3] 着色成分（D）をさらに含む、請求項1に記載の塗料組成物。
- [請求項4] 乾燥膜厚 30 μm で形成した塗膜の 375 nm における光線透過率が 3.0%以上である請求項1に記載の塗料組成物。
- [請求項5] 被塗物上に、請求項1に記載の塗料組成物を塗装して、セッティング及び／又は予備加熱を施し、得られた塗膜の固形分を 90質量%以上にした後、活性エネルギー線を照射することを特徴とする塗膜形成方法。
- [請求項6] 上記活性エネルギー線照射後に、加熱を施す請求項4に記載の塗膜形成方法。
- [請求項7] 被塗物が、アクリロニトリル－ブタジエンスチレン樹脂、アクリロニトリル－スチレン－アクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂又はこれらの樹脂の少なくとも2種類のハイブリッドである請求項4に記載の塗膜形成方法。
- [請求項8] 上記活性エネルギー線照射時に、被塗物の表面到達最高温度を 90℃未満とする請求項4に記載の塗膜形成方法。
- [請求項9] 請求項1に記載の塗料組成物が塗装された物品。
- [請求項10] 請求項4に記載の塗膜形成方法により塗装された物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D4/02(2006.01)i, B05D3/06(2006.01)i, B05D7/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/10(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, B05D3/06, B05D7/02, C09D7/12, C09D133/10, 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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 2002-363480 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 18 December 2002 (18.12.2002), paragraphs [0005] to [0093] & US 2003/0109595 A1 & EP 1306399 A1 & DE 60219117 D & CN 1414040 A	1-10
A	JP 2002-292334 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 08 October 2002 (08.10.2002), paragraphs [0005] to [0054] (Family: none)	1-10
A	JP 2001-226628 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 21 August 2001 (21.08.2001), paragraphs [0006] to [0080] & US 6355351 B1	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
21 May, 2012 (21.05.12)

Date of mailing of the international search report
29 May, 2012 (29.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059780

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 2011-021186 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 03 February 2011 (03.02.2011), paragraphs [0006] to [0120] (Family: none)	1-10
A	JP 2001-072737 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 21 March 2001 (21.03.2001), paragraphs [0039] to [0042] (Family: none)	1-10
A	JP 2001-131262 A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 15 May 2001 (15.05.2001), paragraph [0021] (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, B05D3/06(2006.01)i, B05D7/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/10(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, B05D3/06, B05D7/02, C09D7/12, C09D133/10, 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	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 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 請求項の番号
A	JP 2002-363480 A (関西ペイント株式会社) 2002. 12. 18, 段落【0005】 - 【0093】 & US 2003/0109595 A1 & EP 1306399 A1 & DE 60219117 D & CN 1414040 A	1 - 1 0
A	JP 2002-292334 A (関西ペイント株式会社) 2002. 10. 08, 段落【0005】 - 【0054】 (ファミリーなし)	1 - 1 0
A	JP 2001-226628 A (関西ペイント株式会社) 2001. 08. 21, 段落【0006】 - 【0080】 & US 6355351 B1	1 - 1 0

☒ 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

2 1 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 5 . 2 0 1 2

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)

内藤 康彰

4 V

4 8 6 4

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 請求項の番号
A	JP 2011-021186 A (日本合成化学工業株式会社) 2011.02.03, 段落【0006】－【0120】 (ファミリーなし)	1－10
A	JP 2001-072737 A (日本合成化学工業株式会社) 2001.03.21, 段落【0039】－【0042】 (ファミリーなし)	1－10
A	JP 2001-131262 A (昭和高分子株式会社) 2001.05.15, 段落【0021】 (ファミリーなし)	1－10