

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3961954号

(P3961954)

(45) 発行日 平成19年8月22日(2007.8.22)

(24) 登録日 平成19年5月25日(2007.5.25)

(51) Int. Cl.		F I
CO8L 51/00	(2006.01)	CO8L 51/00
CO8K 5/00	(2006.01)	CO8K 5/00
CO9D 151/00	(2006.01)	CO9D 151/00

請求項の数 11 (全 47 頁)

(21) 出願番号	特願2002-558424 (P2002-558424)	(73) 特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(86) (22) 出願日	平成14年1月15日(2002.1.15)	(74) 代理人	100081994 弁理士 鈴木 俊一郎
(86) 国際出願番号	PCT/JP2002/000187	(72) 発明者	浅見 啓一 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(87) 国際公開番号	W02002/057357	(72) 発明者	村上 司 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
(87) 国際公開日	平成14年7月25日(2002.7.25)	(72) 発明者	長谷川 裕吾 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内
審査請求日	平成16年10月1日(2004.10.1)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-8618 (P2001-8618)		
(32) 優先日	平成13年1月17日(2001.1.17)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2001-8619 (P2001-8619)		
(32) 優先日	平成13年1月17日(2001.1.17)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
前置審査			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、該組成物を含む塗料、塗膜および塗膜の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱可塑性樹脂(A)の変性物を含有する樹脂溶液(a)に光重合開始剤(d)を混合してなる樹脂組成物であり、
前記変性物が、有機溶媒中、ポリオレフィン(A1)またはスチレン系熱可塑性エラストマー(A2)の存在下、
-モノエチレン性不飽和基を有する単量体、または該単量体およびその他共重合可能な単量体からなる共重合性モノマー(C)を、(A)/(C)=1/9~9/1の重量比で重合せしめた後、更にラジカルを発生させて重合反応させることにより得られた変性物であることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】

さらに、第3成分として、油脂類、油脂類の誘導体、エポキシ樹脂およびポリエステル樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】

第3成分の少なくとも1つは、分子内に重合性不飽和結合を有することを特徴とする請求項2に記載の樹脂組成物。

【請求項4】

前記重合反応を、有機過酸化物の存在下で行なうことを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項5】

10

20

前記有機過酸化物が、tert-ブチル基および/またはベンジル基を有する有機過酸化物であることを特徴とする請求項4に記載の樹脂組成物。

【請求項6】

請求項1～5のいずれかに記載の樹脂組成物に含まれる有機溶媒を脱溶媒し、任意の有機溶媒で希釈されてなることを特徴とする樹脂組成物。

【請求項7】

請求項1～6のいずれかに記載の樹脂組成物を塗工し、次いで、光を照射することを特徴とする塗膜の形成方法。

【請求項8】

請求項7に記載の方法により得られた塗膜。

10

【請求項9】

前記共重合性モノマー(C)が活性水素および/または水酸基を有する請求項1～6のいずれかに記載の樹脂組成物を含有する主剤と、活性水素および/または水酸基と反応可能な硬化剤とを含有してなることを特徴とする塗料。

【請求項10】

請求項9に記載の塗料を塗工し、次いで、光を照射し硬化させることを特徴とする塗膜の形成方法。

【請求項11】

請求項10に記載の方法により得られた塗膜。

【発明の詳細な説明】

20

技術分野

本発明は、ポリオレフィンまたはスチレン系熱可塑性エラストマーを含有してなる樹脂溶液に光重合開始剤を混合してなる樹脂組成物に関する。より詳しくは、ポリオレフィン系樹脂フィルム、シート、発泡体、あるいは成形物等の塗工に適した塗料、プライマーまたは接着剤等として有用な樹脂組成物に関する。

背景技術

ポリオレフィン系樹脂は、一般に生産性がよく各種成形性にも優れ、しかも軽量で防錆、かつ耐衝撃性がある等といった多くの利点があるため、自動車や船舶等の内装や外装、家電や家具、雑貨、建築材料等として広範囲に使用されている。ポリオレフィン系樹脂は一般に、ポリウレタン系樹脂やポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂およびポリエステル系樹脂等に代表される極性を有する合成樹脂とは異なり、非極性であってかつ結晶性であるため、汎用の塗料や接着剤を用いてポリオレフィン系樹脂成形物を塗工しあるいは接着するのは非常に困難である。

30

このため、ポリオレフィン系樹脂成形物に塗装や接着を行なう際には、その表面を活性化することにより表面への付着性を改良するといったことが行なわれてきた。

たとえば、自動車用バンパーでは、その表面をトリクロロエタン等のハロゲン系有機溶剤でエッチング処理することにより塗膜との密着性を高めたり、またはコロナ放電処理やプラズマ処理、もしくはオゾン処理等の前処理をした後において、目的の塗装や接着を行なうといったことがなされてきた。

しかしながら、これら従来より知られている汎用の塗料や接着剤を用いた塗装や接着においては、多大な設備費がかかるばかりでなく、施行に長時間を要し、更には仕上がりが一様でなく、表面処理状態に差を生じやすい原因となっていた。

40

そこで、上記した問題が改善される塗料組成物として、たとえば塩素化変性ポリオレフィンを主成分とした組成物(特公昭50-10916号公報等)、またはポリオレフィンにマレイン酸を導入した組成物(特公昭62-21027号公報等)といったものが提案されてきた。しかしながら、これらはポリオレフィン系樹脂成形物等に対する密着強度が十分なものでないところから、通常は密着強度をあまり必要とされない部分への使用に限られていた。

したがって、従来の上記した問題点を解消することができる新規な樹脂組成物、塗料組成物の出現が望まれていた。

50

そこで、本願発明者らは、上記問題点を解消するために鋭意研究を重ねた結果、ポリオレフィンまたはスチレン系熱可塑性エラストマーを含有する樹脂溶液に光重合開始剤を混合してなる樹脂組成物が極めて有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

発明の目的

本発明は、従来の上記した問題点を解消する新規樹脂組成物を提供することを目的としている。

すなわち、本発明に係る樹脂組成物は、熱可塑性樹脂（具体的には、ポリオレフィンまたはスチレン系熱可塑性エラストマー）の変性物を含有する樹脂溶液に、光重合開始剤を混合してなる樹脂組成物であり、基材に塗装し、次いで光を照射することで、プライマー、塗料または接着剤として使用することができる。

10

本発明に係る樹脂組成物を含有する塗膜は、無処理ポリオレフィン系樹脂フィルムやシート、発泡体、あるいは成形物等に対して優れた密着性を示す。

発明の開示

本発明に係る樹脂組成物は、

熱可塑性樹脂（A）の変性物を含有する樹脂溶液（a）に光重合開始剤（d）を混合してなる樹脂組成物であり、

該変性物が、有機溶媒中、熱可塑性樹脂（A）と、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{CH}=\text{CH}_2$ -モノエチレン性不飽和基を有する単量体、または該単量体およびその他共重合可能な単量体からなる共重合性モノマー（C）で構成された（共）重合体（B）とを、 $(A)/(B) = 1/9 \sim 9/1$ の重量比で、ラジカルを発生させて重合反応させることにより得られた変性物であることを特徴としている。

20

本発明に係る他の樹脂組成物は、

熱可塑性樹脂（A）の変性物を含有する樹脂溶液（a）に光重合開始剤（d）を混合してなる樹脂組成物であり、

該変性物が、有機溶媒中、熱可塑性樹脂（A）の存在下、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{CH}=\text{CH}_2$ -モノエチレン性不飽和基を有する単量体、または該単量体およびその他共重合可能な単量体からなる共重合性モノマー（C）を、 $(A)/(C) = 1/9 \sim 9/1$ の重量比で重合せしめた後、更にラジカルを発生させて重合反応させることにより得られた変性物であることを特徴としている。

前記熱可塑性樹脂（A）は、通常、ポリオレフィン（A1）またはスチレン系熱可塑性エラストマー（A2）である。

30

すなわち、熱可塑性樹脂（A）がポリオレフィン（A1）である場合、前記熱可塑性樹脂（A）の変性物は、

（1）有機溶媒中、ポリオレフィン（A1-1）と、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{CH}=\text{CH}_2$ -モノエチレン性不飽和基を有する単量体、または該単量体およびその他共重合可能な単量体からなる共重合性モノマー（C）で構成された（共）重合体（B）とを、 $(A1-1)/(B) = 1/9 \sim 9/1$ の重量比で、ラジカルを発生させて重合反応させることにより得られた変性ポリオレフィン（A1-2）、

または、

（2）有機溶媒中、ポリオレフィン（A1-1）の存在下、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{CH}=\text{CH}_2$ -モノエチレン性不飽和基を有する単量体、または該単量体およびその他共重合可能な単量体からなる共重合性モノマー（C）を、 $(A1-1)/(C) = 1/9 \sim 9/1$ の重量比で重合せしめた後、更にラジカルを発生させて重合反応させることにより得られた変性ポリオレフィン（A1-3）である。

40

前記熱可塑性樹脂（A）がスチレン系熱可塑性エラストマー（A2）である場合、前記熱可塑性樹脂（A）の変性物は、

（1）有機溶媒中、スチレン系熱可塑性エラストマー（A2-1）と、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{CH}=\text{CH}_2$ -モノエチレン性不飽和基を有する単量体、または該単量体およびその他共重合可能な単量体からなる共重合性モノマー（C）で構成された（共）重合体（B）とを、 $(A2-1)/(B) = 1/9 \sim 9/1$ の重量比で、ラジカルを発生させて反応させることにより得られた変性

50

スチレン系熱可塑性エラストマー（A 2 - 2）、または、
 （2）有機溶媒中、スチレン系熱可塑性エラストマー（A 2 - 1）の存在下、
 -モノエチレン性不飽和基を有する単量体、または該単量体およびその他共重合可能な単量体からなる共重合性モノマー（C）を、（A 2 - 1）/（C）= 1 / 9 ~ 9 / 1の重量比で重合せしめた後、更にラジカルを発生させて重合反応させることにより得られた変性スチレン系熱可塑性エラストマー（A 2 - 3）である。

これらの熱可塑性樹脂（A）の変性物を構成する（共）重合体（B）としては、（共）重合体（B）の分子内に重合性不飽和結合を含有させた変性物、および、分子内に水酸基を有する（共）重合体（B）に重合性不飽和結合を有する無水カルボン酸を反応させて得られる変性物が好ましい。

10

本発明に係る樹脂組成物中に、必要に応じて、第3成分として、油脂類、油脂類の誘導体、エポキシ樹脂およびポリエステル樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1つを、本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。第3成分の少なくとも1つは、分子内に重合性不飽和結合を有する成分であることが好ましい。

前記重合反応は、有機過酸化物の存在下で行なうことができる。

有機過酸化物としては、tert-ブチル基および/またはベンジル基を有する有機過酸化物が好ましい。

本発明に係る樹脂組成物は、前記した樹脂組成物に含まれる有機溶媒を脱溶媒し、任意の有機溶媒で希釈したものであってもよい。

本発明に係る塗膜の形成方法は、前記の、本発明に係る樹脂組成物を塗工し、次いで、光を照射することを特徴としている。

20

本発明に係る塗膜は、前記の、本発明に係る塗膜の形成方法により得られた塗膜であることを特徴としている。

本発明に係る塗料は、活性水素および/または水酸基を有する、本発明に係る樹脂組成物と、活性水素および/または水酸基と反応可能な硬化剤とを含有してなることを特徴としている。

本発明に係る他の塗膜の形成方法は、前記の、本発明に係る塗料を塗工し、次いで、光を照射し硬化させることを特徴としている。

本発明に係る他の塗膜は、前記の、本発明に係る他の塗膜の形成方法により得られた塗膜であることを特徴としている。

30

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に係る樹脂組成物、該組成物を含む塗料、塗膜および塗膜の形成方法について具体的に説明する。

本発明に係る樹脂組成物は、特定の樹脂溶液（a）に、光重合開始剤（d）を混合してなる。

樹脂溶液（a）

本発明で用いられる樹脂溶液（a）は、熱可塑性樹脂（A）の変性物、具体的には、ポリオレフィン（A 1）の変性物またはスチレン系熱可塑性エラストマー（A 2）の変性物を含有している。

〔ポリオレフィン（A 1）の変性物〕

40

本発明で用いられるポリオレフィン（A 1）の変性物の調製に際して用いられるポリオレフィン（A 1）としては、ポリオレフィン（A 1 - 1）および/または該ポリオレフィン（A 1 - 1）を変性した変性ポリオレフィンが挙げられる。

ポリオレフィン（A 1 - 1）としては、たとえば、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、1 - ヘキセン、1 - デセン、4 - メチル - 1 - ペンテン等の単独重合体、あるいはこれらの共重合体が挙げられる。これらの単独重合体や共重合体中に、コモノマーとしてブタジエン等のジエン類を含んでいてもよい。

また特に、ポリプロピレンからなる被塗装素材を塗装するために用いる塗料、プライマーおよび接着剤を製造するような場合には、ポリオレフィン（A 1）としてホモポリプロピレンまたはプロピレン成分が50モル%以上を占めるプロピレン共重合体を用いるのが好

50

ましい。

上記変性ポリオレフィンとしては、たとえば、

(1) ポリオレフィン(A1-1)と、
 C_2H_4 -モノエチレン性不飽和基を有する単量体、または該単量体およびその他共重合可能な単量体からなる共重合性モノマー(C)で構成された(共)重合体(B)とを、有機溶媒の存在下、ラジカルを発生させて反応させる方法によって変性した変性ポリオレフィン(A1-2)、

(2) ポリオレフィン(A1-1)の存在下、
 C_2H_4 -モノエチレン性不飽和基を有する単量体、または該単量体およびその他共重合可能な単量体からなる共重合性モノマー(C)を重合せしめた後、更にラジカルを発生させて反応させる方法によって変性した変性ポリオレフィン(A1-3)、

(3) ポリオレフィン(A1-1)を不飽和結合を有する有機酸等で変性した変性ポリオレフィン(A1-4)などを挙げることができる。

上記ポリオレフィン(A1)は、その重量平均分子量(以下、 M_w と略記する)が小さすぎると、得られる樹脂組成物は、被塗装素材との密着性が低下する傾向が見受けられ、一方、 M_w が大きすぎると、樹脂溶液(a)の粘度が高くなる傾向があるところから、通常は、その M_w は、5,000~200,000の範囲内であることが好ましい。

本発明で用いられる変性ポリオレフィン(A1-2)の調製の際に使用することのできる(共)重合体(B)は、
 C_2H_4 -モノエチレン性不飽和基を有する単量体、または、
 C_2H_4 -モノエチレン性不飽和基を有する単量体およびその他共重合可能な単量体からなる共重合性モノマー(C)により構成される。

この(共)重合体(B)を構成する
 C_2H_4 -モノエチレン性不飽和基を有する単量体としては、たとえば、

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、イソブチル(メタ)アクリレート、*tert*-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、ステアリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ラウロイル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類；

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)アクリレート等の水酸基含有ビニル類；

アクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等のカルボキシル基含有ビニル類およびこれらのモノエステル化物類；

スチレン、*n*-メチルスチレン、ビニルトルエン、*t*-ブチルスチレン等の芳香族ビニル類；

その他アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチロールアクリルアミド、およびメチロールメタクリルアミド、エチレン、プロピレン、炭素数が4~20の α -オレフィンなどが挙げられる。

ここに記載されたメチル(メタ)アクリレートのような記載は、メチルアクリレートまたはメチルメタアクリレートを示す。

さらに、(共)重合体(B)を構成するその他共重合可能な単量体としては、たとえば、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水コハク酸等の無水カルボン酸類などの、
 C_2H_4 -モノエチレン性不飽和基を有する単量体と共重合可能な単量体が挙げられる。

(共)重合体(B)は、これらの単量体単独で、または複合して構成され、たとえば、公知のアクリル樹脂は、本発明の(共)重合体(B)として用いられる。

また、(共)重合体(B)として、これらの単量体を用いて得られた(共)重合体(B)を変性し、分子内に重合性不飽和結合を含有させた共重合体も使用することができる。

変性した(共)重合体(B)は、単量体構成単位として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)アクリレート等の水酸基含有ビニル類を含むことによって

10

20

30

40

50

、分子内に水酸基を有する(共)重合体(B)に、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水コハク酸等の重合性不飽和結合を有する無水カルボン酸を付加する方法や、2つのイソシアナート基を有するウレタン樹脂の一方のイソシアナート基に、重合性不飽和結合と水酸基を有する樹脂または単量体を付加させ、さらに残ったイソシアナート基に(共)重合体(B)の水酸基を付加させる方法等の公知の方法によって得られる。

上記水酸基を有する(共)重合体(B)の水酸基価は、ソリッドで1~200 KOH mg / gであることが好ましく、更には5~150 KOH mg / gの範囲内にあることが、より好ましい。

本発明で用いられる変性ポリオレフィン(A1-2)を含有する樹脂溶液(a)は、たとえば、ポリオレフィン(A1-1)と、
、
-モノエチレン性不飽和基を有する単量体、または該単量体およびその他共重合可能な単量体からなる共重合性モノマー(C)で構成された(共)重合体(B)とを、有機溶媒の存在下、ラジカルを発生させて反応させる方法によって得ることができる。

10

また、本発明で用いられる変性ポリオレフィン(A1-3)を含有する樹脂溶液(a)は、ポリオレフィン(A1-1)の存在下、
、
-モノエチレン性不飽和基を有する単量体、または該単量体およびその他共重合可能な単量体からなる共重合性モノマー(C)を重合せしめた後、更にラジカルを発生させて反応させる方法によって調製することができる。

さらに、本発明で用いられる変性ポリオレフィン(A1-4)を含有する樹脂溶液(a)は、特公昭62-21027号公報に記載の方法により調製することができる。

20

また、本発明で用いられるポリオレフィン(A1-1)を含有する樹脂溶液(a)は、ポリオレフィン(A1-1)を有機溶媒に溶解する方法によっても調製することができる。変性ポリオレフィン(A1-2)を含有する樹脂溶液(a)を調製する場合、上記ポリオレフィン(A1-1)と(共)重合体(B)とを、有機溶媒中、(A1-1)/(B)=1/9~9/1の質量比で、好ましくは、(A1-1)/(B)=2/8~8/2の質量比で混合し、温度80~200とした後、ラジカルを発生させて反応させること(いわゆるラジカル反応)により、好適に調製することができる。

用いる有機溶媒としては、たとえば、

キシレン、トルエン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素；

ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素；

30

シクロヘキサン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素；

エタノール、イソプロピルアルコール等の脂肪族アルコール；

メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；

酢酸ブチル、酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノアセテート等のエステル系溶媒；

ジプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル系溶媒などが挙げられる。また、用いる有機溶媒は、これらの2種以上からなる混合物であっても構わない。これらの中でも、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素および脂環式炭化水素が好適に用いられる。脂肪族炭化水素の中でも炭素数6~20の脂肪族炭化水素および脂環式炭化水素が特に好ましい。

40

有機溶媒は、ポリオレフィン(A1-1)を有機溶媒に溶解させたときの不揮発分が2~70質量%の範囲内となる量で用いることができる。

上記のラジカル反応を行なうにあたり、ラジカルを発生させる方法としては、たとえば、光重合開始剤の存在下に、光を照射する方法、または有機過酸化物を添加する方法等、公知の方法を使用することができる。

光重合開始剤としては、たとえば、ベンゾイル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジル、ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルメチルケタール、アントラキノン、クロルアントラキノン、エチルアントラキノン、ブチルアントラキノン、ジフェニルスルファイド、ジチオカーバメート、2-クロルチオキサントン、
-クロロメチルナ

50

フタレン、アントラセン、3,3',4,4'-テトラベンゾフェノン、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シドなどが挙げられる。これらは単独あるいは2種以上混合して用いてもよい。

また、これらの光重合開始剤には、ミヒラーケトン、トリメチルアミン、アルキルモルフォリン等のアミンを併用して用いてもよい。

上記光重合開始剤は、前記ポリオレフィン(A1-1)と(共)重合体(B)との合計量100質量部に対し、通常、0.01~10質量部、より好ましくは0.1~5質量部の範囲で用いられる。

また、有機過酸化物としては、分子内にtert-ブチル基および/またはベンジル基を有する、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、クメンハイドロパーオキシドなどが挙げられる。これらは、単独あるいは2種以上混合して用いてもよい。

10

上記した有機過酸化物のうちでも、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートがより好適に用いられる。すなわち、分子内にtert-ブチル基および/またはベンジル基を有する有機過酸化物は、水素引抜能力が比較的高く、ポリオレフィンとのグラフト率を向上させる効果があり、これらを用いることで、得られる樹脂組成物は、極めて分離現象を起こし難いものとなる。

上記有機過酸化物は、前記ポリオレフィン(A1-1)と(共)重合体(B)との合計量100質量部に対し、通常2~50質量部、より好ましくは3~30質量部の範囲で用いることができる。有機過酸化物は、なるべく時間をかけ、これを少量ずつ添加することが好ましい。すなわち、有機過酸化物の使用量にもよるが、少量ずつ時間をかけて連続的に、または多回数に分けて添加していくようにすることが好ましい。

20

変性ポリオレフィン(A1-3)を含有する樹脂溶液(a)を調製する場合、共重合性モノマー(C)としては、前述した(共)重合体(B)を構成する、-モノエチレン性不飽和基を有する単量体、または該単量体およびその他共重合可能な単量体を用いることができる。

この場合に用いられる有機溶媒としては、変性ポリオレフィン(A1-2)を含有する樹脂溶液の調製の際に用いられる有機溶媒を用いることができる。

ポリオレフィン(A1-1)の存在下で共重合性モノマー(C)を重合させるにあたり用いることのできる重合開始剤としては、たとえば、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、クメンハイドロパーオキシド等の有機過酸化物；

30

アゾビスイソプロピロニトリル、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタ酸)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオアミド)等のアゾ化合物などが挙げられる。これらは、単独あるいは2種以上混合して用いてもよい。

ポリオレフィン(A1-1)の存在下、-モノエチレン性不飽和基を有する単量体、または該単量体およびその他共重合可能な単量体からなる共重合性モノマー(C)を重合せしめた後、更にラジカルを発生させて反応させる方法の具体例として、たとえば、上記記載の有機溶媒にポリオレフィン(A1-1)を溶解し、共重合性モノマー(C)と前述の重合開始剤を、ポリオレフィン(A1-1)/共重合性モノマー(C)の質量比率を1/9~9/1、より好ましくは2/8~8/2の範囲になるようにフィードしながら重合させる方法を挙げることができる。

40

このようにして得られた樹脂混合物を、前述のポリオレフィン(A1-1)と(共)重合体(B)との反応と同様にして、有機溶媒中、ラジカルを発生させて反応させ、変性ポリオレフィン(A1-3)を含有する樹脂溶液(a)を得ることができる。本方法により得られた変性ポリオレフィン(A1-3)を含有する樹脂溶液(a)を用いた樹脂組成物は、変性ポリオレフィン(A1-2)を含有する樹脂溶液(a)を用いた樹脂組成物より、安定性が格段に良くなり、また低粘度のものとなるため、高濃度での塗装が可能になる。

50

前記変性ポリオレフィン(A1-4)は、たとえば、特公昭62-21027号公報に記載の方法等の公知の方法により調製された変性ポリオレフィン(A1-4)を用いることができる。また、有機溶媒としては、変性ポリオレフィン(A1-2)を含有する樹脂溶液の調製の際に用いられた有機溶媒を用いることができる。

ポリオレフィン(A1-1)を有機溶媒に溶解する方法によって樹脂溶液(a)を調製する場合に用いられる有機溶媒もまた、変性ポリオレフィン(A1-2)を含有する樹脂溶液の調製の際に用いられる有機溶媒を用いることができる。

なお、前記した諸方法によって、ポリオレフィン(A1)を含有する樹脂溶液(a)を調製するに際しては、ポリオレフィン(A1-1)および変性ポリオレフィン(A1-2、A1-3、A1-4)を組み合わせて、樹脂溶液(a)を調製することもできる。

10

[スチレン系熱可塑性エラストマー(A2)の変性物]

本発明で用いられるスチレン系熱可塑性エラストマー(A2)の変性物の調製に際して用いられるスチレン系熱可塑性エラストマー(A2)としては、スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-1)および/または該スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-1)を変性した変性スチレン系熱可塑性エラストマーが挙げられる。

スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-1)としては、スチレン・ブタジエンブロックコポリマー、スチレン・イソプレンブロックコポリマー、スチレン・エチレン・ブチレンブロックコポリマー、スチレン・エチレン・プロピレンブロックコポリマー等のスチレン系熱可塑性エラストマー、またははそれらの水素添加物が挙げられる。

スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-1)としては、スチレン含有量が5~60質量%

20

、より好ましくは10~45質量%の範囲内にあるものを用いることができる。特に、熱可塑性のエラストマーからなる被塗装素材を塗装するために用いられるプライマー、塗料および接着剤を製造するような場合は、スチレン系熱可塑性エラストマー(A2)として、スチレン・エチレン・ブチレンブロックコポリマー、スチレン・エチレン・プロピレンブロックコポリマーを用いるのが好ましい。

上記変性スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、たとえば、

(1)スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-1)と、
-モノエチレン性不飽和基を有する単量体、または該単量体およびその他共重合可能な単量体からなる共重合性モノマー(C)で構成された(共)重合体(B)とを、有機溶媒の存在下、ラジカルを発生させて反応させる方法によって変性した変性スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-2)

30

(2)スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-1)の存在下、
-モノエチレン性不飽和基を有する単量体、または該単量体およびその他共重合可能な単量体からなる共重合性モノマー(C)を重合せしめた後、更にラジカルを発生させて反応させる方法によって変性した変性スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-3)、

(3)スチレン系熱可塑性エラストマーを不飽和結合を有する有機酸等で変性した変性スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-4)などを挙げることができる。

上記スチレン系熱可塑性エラストマー(A2)は、その重量平均分子量(以下、Mwと略記する)が小さすぎると、得られる樹脂組成物は、被塗装素材との密着性が低下する傾向が見受けられ、一方Mwが大きすぎると、樹脂溶液(a)の粘度が高くなる傾向があるところから、通常は、そのMwは、5,000~200,000の範囲内であることが好ましい。

40

本発明で用いられる変性スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-2)の調製の際に使用することのできる(共)重合体(B)は、
-モノエチレン性不飽和基を有する単量体から、または、
-モノエチレン性不飽和基を有する単量体およびその他共重合可能な単量体からなる共重合性モノマー(C)から構成される。

(共)重合体(B)、
-モノエチレン性不飽和基を有する単量体、その他共重合可能な単量体、共重合性モノマー(C)については、それぞれ、ポリオレフィン(A1)の項で説明した、変性ポリオレフィンの調製の際に用いられる(共)重合体(B)、
-モノエチレン性不飽和基を有する単量体、その他共重合可能な単量体、共重合性モノマ

50

ー(C)と同じである。

本発明で用いられる変性スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-2)を含有する樹脂溶液(a)は、たとえば、スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-1)と、
、
-モノエチレン性不飽和基を有する単量体、または該単量体およびその他共重合可能な単量体からなる共重合性モノマー(C)で構成された(共)重合体(B)とを、有機溶媒の存在下、ラジカルを発生させて反応させる方法によって得ることができる。

また、本発明で用いられる変性スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-3)を含有する樹脂溶液(a)は、スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-1)の存在下、
、
-モノエチレン性不飽和基を有する単量体、または該単量体およびその他共重合可能な単量体からなる共重合性モノマー(C)を重合せしめた後、更にラジカルを発生させて反応させる方法によって調製することができる。

10

さらに、本発明で用いられる変性スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-4)を含有する樹脂溶液(a)は、たとえば特開平4-264174号公報に記載の方法により調製することができる。

また、本発明で用いられるスチレン系熱可塑性エラストマー(A2-1)を含有する樹脂溶液(a)は、スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-1)を有機溶媒に溶解する方法によっても調製することができる。

変性スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-2)を含有する樹脂溶液(a)を調製する場合、上記スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-1)と(共)重合体(B)とを、有機溶媒中、(A2-1)/(B)=1/9~9/1の質量比で、好ましくは、(A2-1)
(B)=2/8~8/2の質量比で混合し、温度80~200とした後、ラジカルを発生させて反応させること(いわゆるラジカル反応)により、好適に調製することができる。

20

用いる有機溶媒としては、たとえば、

キシレン、トルエン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素；

ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素；

シクロヘキサン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素；

エタノール、イソプロピルアルコール等の脂肪族アルコール；

メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；

酢酸ブチル、酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノアセテート等のエステル系溶媒；

30

ジプロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のエーテル系溶媒などが挙げられる。また、用いる有機溶媒は、これらの2種以上からなる混合物であっても構わない。これらの中でも、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素および脂環式炭化水素が好適に用いられる。脂肪族炭化水素の中でも炭素数6~20の脂肪族炭化水素および脂環式炭化水素が特に好ましい。

有機溶媒は、スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-1)を有機溶媒に溶解させたときの不揮発分が2~70質量%の範囲内となる量で用いることができる。

上記のラジカル反応を行なうにあたり、ラジカルを発生させる方法は、たとえば、光重合開始剤の存在下に光を照射する方法、または有機過酸化物を添加する方法等、公知の方法を使用することができる。

40

光重合開始剤の具体例は、ポリオレフィン(A1)の項で列挙した光重合開始剤の具体例と同じ化合物を挙げることができる。光重合開始剤は、1種単独で、あるいは2種以上混合して用いてもよい。また、これらの光重合開始剤には、ミヒラーケトン、トリメチルアミン、アルキルモルフォリン等のアミンを併用して用いてもよい。

光重合開始剤は、スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-1)と(共)重合体(B)との合計量100質量部に対し、通常、0.01~10質量部、より好ましくは0.1~5質量部の範囲で用いられる。

また、有機過酸化物としては、分子内にtert-ブチル基および/またはベンジル基を有する、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチ

50

ルヘキサノエート、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、クメンハイドロパーオキシドなどが挙げられる。これらは、単独あるいは2種以上混合して用いてもよい。

上記した有機過酸化物のうちでも、ジ-tert-ブチルパーオキシドやtert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートがより好適に用いられる。すなわち、分子内にtert-ブチル基および/またはベンジル基を有する有機過酸化物は水素引抜能力が比較的高く、スチレン系熱可塑性エラストマーとのグラフト率を向上させる効果があり、これらを用いることで、得られる樹脂組成物は、極めて分離現象を起こし難いものとなる。

上記有機過酸化物は、前記スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-1)と(共)重合体(B)との合計量100質量部に対し、通常2~50質量部、より好ましくは3~30質量部の範囲で用いることができる。有機過酸化物はなるべく時間をかけ、これを少量ずつ添加することが好ましい。すなわち、有機過酸化物の使用量にもよるが、少量ずつ時間をかけて連続的に、または多回数に分けて添加していくようにすることが好ましい。

変性スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-3)を含有する樹脂溶液(a)を調製する場合、共重合性モノマー(C)としては、前述した(共)重合体(B)を構成する、
-モノエチレン性不飽和基を有する単量体、または該単量体およびその他共重合可能な単量体を用いることができる。

この場合に用いられる有機溶媒は、変性スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-2)を含有する樹脂溶液の調製の際に用いられる有機溶媒を用いることができる。

スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-1)の存在下で共重合性モノマー(C)を重合させるにあたり用いることのできる重合開始剤の具体例としては、前述したポリオレフィン(A1-1)の存在下で共重合性モノマー(C)を重合させるにあたり用いることのできる重合開始剤の具体例と同じ化合物が挙げられる。重合開始剤は、1種単独で、あるいは2種以上混合して用いてもよい。

スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-1)の存在下、
-モノエチレン性不飽和基を有する単量体、または該単量体およびその他共重合可能な単量体からなる共重合性モノマー(C)を重合せしめた後、更にラジカルを発生させて反応させる方法の具体例として、たとえば、上記記載の有機溶媒にスチレン系熱可塑性エラストマー(A2-1)を溶解し、共重合性モノマー(C)と前述の重合開始剤を、スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-1)/共重合性モノマー(C)の質量比率を1/9~9/1、より好ましくは2/8~8/2の範囲になるようにフィードしながら重合させる方法を挙げることができる。

このようにして得られた樹脂混合物を、前述のスチレン系熱可塑性エラストマー(A2-1)と(共)重合体(B)との反応と同様にして、有機溶媒中、ラジカルを発生させて反応させ、変性スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-3)を含有する樹脂溶液(a)を得ることができる。本方法により得られた変性スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-3)を含有する樹脂溶液(a)を用いた樹脂組成物は、変性スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-2)を含有する樹脂溶液(a)を用いた樹脂組成物より、安定性が格段に良くなり、また低粘度のものとなるため、高濃度での塗装が可能になる。

変性スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-4)は、たとえば特開平4-264174号公報に記載の方法により調製されたものを用いることができる。

スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-1)を有機溶媒に溶解する方法によって樹脂溶液(a)を調製する場合に用いられる有機溶媒もまた、変性スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-2)を含有する樹脂溶液の調製の際に用いられる有機溶媒を用いることができる。

なお、前記した諸方法によって、スチレン系熱可塑性エラストマー(A2)を含有する樹脂溶液(a)を調製するに際しては、スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-1)および変性スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-2、A2-3、A2-4)を組み合わせ、樹脂溶液(a)を調製することもできる。

10

20

30

40

50

光重合開始剤 (d)

本発明で用いられる光重合開始剤 (d) としては、紫外線照射によりラジカルを発生するものであれば何れも使用できる。たとえばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジル、ベンゾフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオフェノン、2, 2 - ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタノール、アントラキノン、クロルアントラキノン、エチルアントラキノン、ブチルアントラキノン、ジフェニルスルファイド、ジチオカーバメイト、2 - クロルチオキサントン、 - クロロメチルナフタレンアントラセン、3, 3, 4, 4 - テトラベンゾフェノン、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シドなどが挙げられる。これらは、

10

単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

また、これらの光重合開始剤には、ミヒラーケトン、トリメチルアミン、アルキルモルフォリン等のアミンを併用してもよい。

上記した光重合開始剤のうちでも、ベンゾフェノン、3, 3, 4, 4 - テトラベンゾフェノン等、水素引抜能力が比較的高く、基材との密着を向上させる効果がある、分子内にベンジル基を有するものがより好適に用いられる。

上記光重合開始剤は、その使用量が少なすぎると、基材との密着強度が低下する傾向がみられ、また、その使用量が多すぎると、分子の切断等が起こり易くなり基材との密着強度を低下させる傾向がみられるところから、通常、樹脂成分100質量部に対し、0.01 ~ 10質量部、より好ましくは0.1 ~ 5質量部の範囲で用いられる。

樹脂組成物の製造方法

20

本発明に係る樹脂組成物は、上述した樹脂溶液 (a) と光重合開始剤 (d) とを、公知の方法で混合攪拌することにより製造することができる。

本発明に係る樹脂組成物には、本発明に係る樹脂組成物を製造する工程において、第3成分を添加することができる。

たとえば、ポリオレフィン (A 1 - 1) またはスチレン系熱可塑性エラストマー (A 2 - 1) の存在下に、共重合性モノマー (C) を重合させる工程および/またはラジカルを発生させて反応させる工程等において、第3成分として、油脂類、油脂類の誘導体、エポキシ樹脂およびポリエステル樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1つ以上を、本発明の目的を損なわない範囲で添加することができる。

第3成分として用いられる油脂類としては、たとえばアマニ油、大豆油、ヒマシ油およびこれらの精製物が挙げられる。

30

第3成分として用いられる油脂類の誘導体としては、たとえば無水フタル酸等の多塩基酸とグリセリン、ペンタエリスリトール、エチレングリコール等の多価アルコールを骨格としたものを油脂 (脂肪酸) で変性した短油アルキッド樹脂、中油アルキッド樹脂、長油アルキッド樹脂等、あるいはこれにさらに天然樹脂、合成樹脂および重合性モノマーで変性したロジン変性アルキッド樹脂、フェノール変性アルキッド樹脂、エポキシ変性アルキッド樹脂、アクリル化アルキッド樹脂、ウレタン変性アルキッド樹脂などが挙げられる。

また、水酸基を有する油脂類に分子内に重合性不飽和結合を有する無水カルボン酸を付加させることによって得られた重合性不飽和結合を持つ油脂類も使用可能である。上記の油脂類およびこれらの誘導体は、2種以上併用することも可能である。

40

また、第3成分として用いられるエポキシ樹脂としては、たとえば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ノボラック等をグリシジルエーテル化したエポキシ樹脂、ビスフェノールAにプロピレンオキシド、またはエチレンオキシドを付加しグリシジルエーテル化したエポキシ樹脂などを挙げることができる。また、多官能アミンをエポキシ基に付加したアミン変性エポキシ樹脂等を用いてもよい。さらに、脂肪族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、ポリエーテル系エポキシ樹脂なども挙げられる。

また水酸基を有する上記エポキシ樹脂に、分子内に重合性不飽和結合を有する無水カルボン酸を付加させることによって得られた、分子内に重合性不飽和結合を持つエポキシ樹脂類も使用可能である。上記のエポキシ樹脂は、2種以上併用することも可能である。

また、第3成分として用いられるポリエステル樹脂は、カルボン酸成分とアルコール成分

50

を縮重合したものであり、カルボン酸成分としては、たとえば、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、1,10-デカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、トリメリット酸、マレイン酸、フマル酸等の多価カルボン酸およびその低級アルコールエステル、パラオキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸、および安息香酸等の1価カルボン酸等を用いることができる。これらは、2種類以上併用することも可能である。

また、アルコール成分としては、たとえば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール、3-メチル-ペンタンジオール、2,2'-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ビスフェノールAのエチレノキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物等を用いることができる。これらは、2種類以上併用することも可能である。

また、水酸基を有する上記ポリエステル樹脂に、分子内に重合性不飽和結合を有する無水カルボン酸を付加させることによって得られた、分子内に重合性不飽和結合を持つポリエステル樹脂も使用可能である。上記のポリエステル樹脂は、1種類でも使用できるし、2種類以上を併用しても何ら構わない。

上記の、第3成分は、反応器中へフィードしながら添加することも、また最初に反応器内に仕込んで使用することも可能である。また第3成分は、樹脂成分100質量部に対し、通常0.5~60質量部、好ましくは5~40質量部の割合で用いられる。

また、第3成分は、ラジカルを発生させて反応させる工程の後に添加してもかまわない。特に、第3成分として油脂類および油脂類の誘導体を用いた樹脂組成物は、とりわけ安定性が良く、また他樹脂との相溶性も良好で、ピール強度も格段にアップする。特に、ひまし油を含むものは効果が大きい。

また、このようにして得られた樹脂組成物は、公知の方法で任意の有機溶剤に置換することができる。置換できる有機溶剤としては、変性ポリオレフィン(A1-2)および変性スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-2)を含有する樹脂溶液の調製の際に用いられる有機溶媒などを用いることができる。

このようにして得られた、本発明に係る樹脂組成物は、塗料、プライマーまたは接着剤として用いることができる。

また、本発明に係る樹脂組成物のうちで、構成単位として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)アクリレート、アクリル酸、メタアクリル酸等を含み、活性水素および/または水酸基を持つ樹脂組成物は、活性水素および/または水酸基と反応可能な硬化剤と組み合わせて塗料として使用することができる。たとえば、活性水素および/または水酸基と反応可能な硬化剤の一つである分子内にイソシアナート基を有する硬化剤と混合することで、ウレタン結合を有する塗料、プライマーおよび接着剤として用いることができる。

活性水素および/または水酸基と反応可能な分子内にイソシアナート基を有する硬化剤としては、たとえば、

フェレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート等の芳香族ジイソシアナート；

ヘキサメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、リジンジイソシアナート等の脂肪族ジイソシアナート；

イソホロンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート等の脂環族ジイソシアナートなどのようなポリイソシアナート化合物が挙げられる。また、これらのポリイソシアナート化合物の一種または二種以上と、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン等の多価アルコールおよびトリメチロールプロパン等の開始剤にポリプロピレンオキサイドおよび/またはエチレンオキサイド等を付加して得られるポリエーテルポリオ

10

20

30

40

50

ールまたはポリエステルポリオールとの反応で得られる末端イソシアナート付加物も使用できる。

また、メラミン、尿素等からなるアミノ樹脂も硬化剤として使用することができる。本発明に係る樹脂組成物と、活性水素および/または水酸基と反応可能な硬化剤は、任意の割合で使用することができる。

活性水素および/または水酸基と反応可能な硬化剤がイソシアナート基を有する硬化剤である場合の配合割合は、本発明に係る樹脂組成物に含まれる活性水素と、硬化剤に含まれるイソシアナート基は、当量比で0.5 : 1.0 ~ 1.0 : 0.5の範囲内となるのが好ましく、0.8 : 1.0 ~ 1.0 : 0.8の範囲内となるのが更に好ましい。

また、活性水素および/または水酸基と反応可能な硬化剤がアミノ樹脂である場合は、本発明に係る樹脂組成物/アミノ樹脂のソリッドの質量比で95 / 5 ~ 20 / 80の範囲で用いるのが好ましく、90 / 10 ~ 60 / 40の範囲が更に好ましい。

また、本発明の樹脂組成物に、単官能(メタ)アクリレート、ウレタンアクリレートを公知の方法で混合して使用することができる。

単官能(メタ)アクリレートとしては、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、フェノキシ(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボニル(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)アクリレートなどが挙げられる。これらは、単独で用いてもよいし、また2種以上併用してもよい。

上記ウレタン(メタ)アクリレートとしては、芳香族、脂肪族および環状脂肪族のウレタン(メタ)アクリレートから選ばれたウレタン(メタ)アクリレートであり、1個以上のイソシアネート基と1個以上の重合性(メタ)アクリル基とからなる重合性ウレタン(メタ)アクリレートである。また、ウレタン(メタ)アクリレートは、芳香族、脂肪族および環状脂肪族のポリウレタン(メタ)アクリレートから選ばれたポリウレタン(メタ)アクリレートであってもよい。これらは、単独で用いてもよいし、また2種以上併用してもよい。これらのウレタン(メタ)アクリレート、ポリウレタン(メタ)アクリレートは、末端イソシアネート基と、ヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートとの反応生成物であり、これらの反応生成物は、公知の方法で製造することができる。

上記のようにして得られる、本発明に係る樹脂組成物は、塗料、プライマー、接着剤等として使用することができるが、更には必要に応じて、酸化防止剤、耐候安定剤、耐熱防止剤等の各種安定剤、添加剤等の成分を、本発明の目的を損なわない範囲で含有させることができる。

本発明に係る樹脂組成物、あるいは本発明に係る樹脂組成物に活性水素および/または水酸基と反応可能な硬化剤を混合したものをフィルム、シート、発泡体、あるいは成形品等の表面に塗布する方法は特に限定するものではないが、噴霧塗布により行なうのが好適である。たとえば、スプレーガンでフィルム、シート、発泡体、あるいは成形品等の表面に吹きつけ、塗布を行なうことができる。塗布は通常、常温にて容易に行なうことができ、塗布後に紫外線を照射するのが好適である。

ここで、上記の塗膜に紫外線を照射する方法については、特に限定されることはなく、被塗物の変形したり、変色したりしない程度の強度で紫外線を照射する。

膜厚は、乾燥後の膜厚が0.1 ~ 50 μmの範囲内にあるのが好ましく、更には0.5 ~ 30 μmの範囲内にあるのが好ましい。

また、乾燥方法についても特に限定されることはなく、自然乾燥や加熱強制乾燥等、適宜の方法で乾燥することができる。

また、本発明に係る樹脂組成物、あるいは本発明に係る樹脂組成物に活性水素および/または水酸基と反応可能な硬化剤を混合した塗料は、その特徴から上記塗料としての用途以外にも、プライマーとして広範囲の用途に適用可能なものであり、たとえば上記のような乾燥後の表面に、静電塗装や吹き付け塗装、および刷毛塗り等により他の塗料を塗布することも可能である。

用いられる他の塗料としては特に限定はなく、溶剤型熱可塑性アクリル樹脂塗料、溶剤型

10

20

30

40

50

熱硬化性アクリル樹脂塗料、アクリル変性アルキッド樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料、ポリウレタン樹脂塗料、およびメラミン樹脂塗料等を挙げることができる。

そして、本発明に係る樹脂組成物、あるいは本発明に係る樹脂組成物に活性水素および/または水酸基と反応可能な硬化剤を混合した塗料は、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、エチレン-プロピレン-ブテン共重合体等のオレフィン系共重合体からなるフィルム、シート、発泡体、あるいは成形品、およびポリプロピレンと合成ゴムとからなるフィルム、シート、発泡体、あるいは成形品の上塗り塗料として好適に用いることができ、更にはポリアミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂等の表面処理にも用いることができる。

10

また、本発明に係る樹脂組成物、あるいは本発明に係る樹脂組成物に活性水素および/または水酸基と反応可能な硬化剤を混合した塗料は、ポリウレタン樹脂やポリエステル樹脂、メラミン樹脂、およびエポキシ樹脂等を主成分とする塗料または接着剤等のプライマーとしても有用であり、これにより各種被塗物表面への塗料等の付着性を改善するとともに、より鮮映性等に優れた塗膜を形成させるために使用することもできる。

特に本発明に係る樹脂組成物、あるいは本発明に係る樹脂組成物に活性水素および/または水酸基と反応可能な硬化剤を混合した塗料は、ポリプロピレン等のポリオレフィンからなるフィルム、シート、発泡体、あるいは成形品、ポリプロピレンと合成ゴムとからなるフィルム、シート、発泡体、あるいは成形品、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、およびポリウレタン樹脂等を用いた成形品等の上塗り塗料として好適に用いることができる。

更に、本発明に係る樹脂組成物、あるいは本発明に係る樹脂組成物に活性水素および/または水酸基と反応可能な硬化剤を混合した塗料は、これらフィルム、シート、発泡体、あるいは成形品の表面への塗料の付着性を改善するためのプライマーとしても、好適に用いることができる。

20

発明の効果

本発明によれば、ポリオレフィン系樹脂成形物に対して優れた密着性を示すという、従来にはない作用効果を有する樹脂組成物が得られる。

また、本発明に係る樹脂組成物、あるいは本発明に係る樹脂組成物を含有する主剤と、分子内の活性水素および/または水酸基と反応可能な硬化剤とを組み合わせる、本発明に係る塗料は、プライマーとして、またはポリオレフィン系樹脂成形物用の塗料、接着剤としての用途に好適である。

30

実施例

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。以下において、部および%は、特記していない限り質量基準である。

製造例 A 1 ~ A 2 7

〔(共)重合体(B)の製造〕

攪拌機、温度計、還流冷却装置、および窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、表A 1 - 1 ~ A 1 - 2の(共)重合体(B)の合成の欄に記載の溶媒を仕込み、窒素置換しながら100 に加熱昇温した。

次いで、この中に、表A 1 - 1 ~ A 1 - 2の(共)重合体(B)の合成の欄に記載の共重合性モノマー(C)および重合開始剤の混合液を4時間かけてフィードし、このフィード終了より1時間経過後に、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(以下、PBOと称す)を0.4部添加し、更に2時間反応させた。この後、上記表の(共)重合体(B)の合成の欄に記載の希釈溶媒を添加し、不揮発分50%となるまで希釈して(共)重合体(B)を製造した。

40

製造例 A 2 8 ~ A 5 4

〔無水カルボン酸を付加した(共)重合体(B)の製造〕

攪拌機、温度計、還流冷却装置、および窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、表A 1 - 3 ~ A 1 - 4に示す(共)重合体(B)の合成の欄に記載の溶媒を仕込み、窒素置換しながら100 に加熱昇温した。

50

次いで、この中に、表A 1 - 3 ~ A 1 - 4に示す(共)重合体(B)の合成の欄に記載の共重合性モノマー(C)および重合開始剤の混合液を4時間かけてフィードし、このフィード終了より1時間経過後にPBOを0.4部添加し、更に2時間放置した。この後、上記表の(共)重合体(B)の合成の欄に記載の希釈溶媒を添加し、不揮発分50%となるまで希釈した。その後、温度を100にし、表A 1 - 3 ~ A 1 - 4に示す無水カルボン酸付加の欄に記載の無水カルボン酸を添加し、1時間反応させて、無水カルボン酸を付加した(共)重合体(B)を製造した。

製造例 A 1 ~ A 5 4

〔変性ポリオレフィン(A 1 - 2)を含有する樹脂溶液(a)の製造〕

上記製造例で得られた(共)重合体(B)溶液あるいは無水カルボン酸付加(共)重合体(B)溶液に、表A 1 - 1 ~ A 1 - 4の反応の欄に記載したポリオレフィン(A 1 - 1)と溶媒、製造例A 1 4 ~ A 2 7、A 4 1 ~ A 5 4においてはさらに表A 1 - 4に記載の第3成分を加え、窒素置換しながら温度135まで昇温した。なお、溶媒がトルエンの場合は、105まで昇温した。

10

次いで、この中に、表A 1 - 1 ~ A 1 - 4の反応の欄に記載の量の有機過酸化物であるジ-tert-ブチルパーオキサイド(以下、PBDと略記する)を添加した。なお、このPBDの添加は、表A 1 - 1 ~ A 1 - 4に記載の量中、最初にその3/7の量を添加し、1時間経過後に2/7、さらにそれより1時間後に残りの2/7が添加されるよう、計3回に分けて添加し反応させた。PBDの添加後より2時間反応させた後、上記表の反応の欄に記載の希釈溶媒を添加し、不揮発分30%となるまで希釈し、変性ポリオレフィン(A 1 - 2)を含有する樹脂溶液(a)を得た。

20

製造例 A 5 5 ~ A 6 3、A 6 5 ~ A 8 1

〔変性ポリオレフィン(A 1 - 3)を含有する樹脂溶液(a)の製造〕

攪拌機、温度計、還流冷却装置、および窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、表A 1 - 5 ~ A 1 - 6に示すポリオレフィン(A 1 - 1)と溶媒を仕込み、窒素をパージしながら130に加熱昇温した。ここに、表A 1 - 5 ~ A 1 - 6に示す共重合性モノマー(C)と重合開始剤と製造例A 6 8 ~ A 8 1においては、表A 1 - 5および表A 1 - 6に記載の第3成分の混合液を4時間にわたりフィードした。フィード終了30分後に135に昇温し、更に30分後に表A 1 - 5 ~ A 1 - 6に示す希釈溶媒1を記載量添加するとともに、重合開始剤のPBDを記載量添加した。重合開始剤添加30分後に160に昇温し、その30分後に表A 1 - 5 ~ A 1 - 6に示す有機過酸化物であるPBDを表中の量の3/7量を添加し、1時間経過後に2/7、さらにそれより1時間経過後に残りの2/7が添加されるよう、計3回に分け添加し反応させた。PBDの添加終了後さらに2時間放置して反応させた後、表A 1 - 5 ~ A 1 - 6に記載の希釈溶媒2を添加し、不揮発分40%まで希釈し、変性ポリオレフィン(A 1 - 3)を含有する樹脂溶液(a)を得た。

30

製造例 A 6 4

〔変性ポリオレフィン(A 1 - 3)を含有する樹脂溶液(a)の製造〕

なお、製造例A 6 4は、攪拌機、温度計、還流冷却装置、および窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、表A 1 - 5に示すポリオレフィン(A 1 - 1)と溶媒を仕込み、窒素をパージしながら100に加熱昇温した。ここに、表A 1 - 5に示す共重合性モノマー(C)と重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル(以下、AIBNと略記する)の混合液を4時間にわたりフィードした。更に90分後に、表A 1 - 5に示す希釈溶媒1を記載量添加するとともに、AIBNを0.75部添加した。AIBN添加30分後に160に昇温し、その30分後に表A 1 - 5に示す有機過酸化物であるPBDを表中の量の3/7量を添加し、1時間経過後に2/7、さらにそれより1時間経過後に残りの2/7が添加されるよう、計3回に分け添加し反応させた。PBDの添加終了後さらに2時間放置して反応させた後、表A 1 - 5に記載の希釈溶媒2を添加し、不揮発分40%まで希釈し、変性ポリオレフィン(A 1 - 3)を含有する樹脂溶液(a)を得た。

40

表A1-1

	製造例 A														
	1~4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15			
(共) 重合体 (B) の合成															
溶媒 キシレン	80	80	80	80			80	80	80	80	80	80	80	80	
トルエン					80										
共重合性モノマー (C)															
スチレン	10	10	10	10	10	10	10	66.6			15	15	15	15	
メチルメタクリレート	66.6	66.6	66.6	66.6	66.6	66.6	66.6	10	55.6	55.6					
エチルアクリレート	16	16	16	16	16	16	16	16							
ブチルアクリレート											20	20	20	20	
ブチルメタクリレート									30	30	59	59	59	59	
イソブチルメタクリレート	7	7	7	7	7	7	7	7	14	14	5	5	5	5	
ヒドロキシエチルメタクリレート									0.4	0.4					
アクリル酸	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	1	1	1	1	
メタクリル酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
重合開始剤 (PBO)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
希釈溶媒 キシレン															
トルエン					20										
反応															
ポリオレフィン (A1-1)	100	43	233	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
油脂類															
オレスタ-C1000											20				
オレスタ-F77-60MS															
溶媒 キシレン	100	43	233	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
有機過酸化物 (PBD)	14	10	23.3	23.3	14	23.3	14	23.3	14	10	14	14	14	14	
希釈溶媒 キシレン	267	191	444	267		267	267	267	267	191	267	267	267	267	
トルエン					267										

(単位: 重量部)

表A1-2

	製造例 A											
	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
(共) 重合体 (B) の合成 溶媒 (キシレン)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
共重合性モノマー (C) スチレン	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
ブチルアクリレート	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
ブチルメタクリレート	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59
ヒドロキシエチルメタクリレート	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
メタクリル酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
重合開始剤 (PBO)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
希釈溶媒 (キシレン)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
反応	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリオレフィン (A1-1) 油脂類												
オレスターC1000					20	20				15	15	15
オレスターC1000 変性樹脂										5		
エポキシ樹脂								20				
エポミックR140	20	20			10						5	
デナコールEX41												
エポミックR140 変性樹脂												
ポリエステル樹脂												
アルマテックスP646			33.3	20		10						8.3
オレスターQ173									33.3			
アルマテックスP646 変性樹脂												
溶媒 (キシレン)	100	100	86.7	100	100	100	100	100	86.7	100	100	96.7
有機過酸化物 (PBD)	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
希釈溶媒 (キシレン)	313	313	313	313	313	313	313	313	313	313	313	313

(単位: 重量部)

表A1-3

	製造例 A										
	28~31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
(共) 重合体 (B) の合成											
溶媒 キシレン	80	80	80	80	80		80	80	80	80	80
トルエン						80					
共重合性モノマー (C)											
スチレン	10	10	10	10		10	66.6	10	10	10	15
メチルメタクリレート	66.6	66.6	66.6	59.6	45.6	66.6	10	66.6	59.6	59.6	
エチルアクリレート	16	16	16	16		16	16	16	16	16	
ブチルアクリレート											20
ブチルメタクリレート					40						59
イソブチルメタクリレート	7	7	7	14	14	7	7	7	14	14	5
ヒドロキシエチルメタクリレート				0.4							
アクリル酸	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	1
メタクリル酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
重合開始剤 (PBO)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
希釈溶媒 キシレン											
トルエン						20					
無水カルボン酸付加											
無水マレイン酸	2	2	2	2	2	2	2	6	6	15	2
ドデセニル無水コハク酸											
反応											
ポリオレフィン (A1-1)	100	43	233	100	100	100	100	100	100	100	100
油脂類											
オレスタ-C1000											20
溶媒 キシレン	100	43	233	100	100	100	100	100	100	100	100
トルエン						100					
有機過酸化物 (PBD)	14	10	23.3	14	14	14	14	14	14	14	14
希釈溶媒 キシレン	271	195	449	271	271	271	271	281	281	302	318
トルエン						271					

(単位：重量部)

表A1-4

	製造例 A												
	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
(共) 重合体 (B) の合成 溶媒 (キシレン)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
共重合性モノマー (C)	15 20 59 5 1	15 20 59 5 1	15 20 59 5 1	15 20 59 5 1	15 20 59 5 1	15 20 59 5 1	15 20 59 5 1	15 20 59 5 1	15 20 59 5 1	15 20 59 5 1	15 20 59 5 1	15 20 59 5 1	15 20 59 5 1
重合開始剤 (PBO)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
希釈溶媒 (キシレン)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
無水カルボン酸付加 無水マレイン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
反応 ポリオレフィン (A1-1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
油脂類													
オレスタ-C1000						20	20				15	15	15
オレスタ-F77-60MS	33.3												
オレスタ-C1000変性樹脂								20			5		
エポキシ樹脂		20											
エポキシ樹脂 R140			20						20				
デナミックス R140													
エポキシ樹脂 R140変性樹脂												5	
ポリエステル樹脂													
アルマテックス P646				33.3	20		10						
オレスタ-Q173													
アルマテックス P646変性樹脂													
溶媒 (キシレン)	86.7	100	100	86.7	100	100	100	100	100	100	100	100	86.7
有機過酸化物 (PBD)	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
希釈溶媒 (キシレン)	318	318	318	318	318	341	341	318	318	318	318	318	318

(単位: 重量部)

表A1-5

	製造例 A													
	55~57	58~60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70		
溶媒														
シエルゾール70	80		80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
キシレン		80												
ポリオレフィン(AI-I)	30	30	50	70	30	30	30	30	30	50	50	50	50	
共重合性モノマー(C)														
スチレン	7	7	5	3	7	7	40		14	8	8		8	
メチルメタクリレート	46.6	46.6	33.3	20	46.6	46.6	13.6	7						
エチルアクリレート	11.2	11.2	8	4.8	11.2	11.2	11.2							
ブチルアクリレート								21		10	10	10	10	
ブチルメタクリレート								31.2	41	29	29	29	29	
イソブチルメタクリレート									11.2					
2-エチルヘキシルアクリレート														
ヒドロキシエチルアクリレート	4.9	4.9	3.5	2.1	4.9	4.9	4.9	10.5	3.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
ヒドロキシエチルメタクリレート	0.28	0.28	0.2	0.12	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.5	0.5	0.5	0.5	
メタクリル酸										10				
油脂類														
オレスターC1000														
オレスターF77-60MS														
エポキシ樹脂														
エポミックR140													10	
重合開始剤 PBD														
AI BN	1	1	1	1	1	1	1		1	1.1	1.1	1.1	1.1	
希釈溶媒 1 シエルゾール70	28		28	28	28	28	28	28	28	28	21.3	28	28	
キシレン		28												
有機過酸化物(PBD)	7	7	7	7	30	7	7	7	7	7	7	7	7	
希釈溶媒 2 キシレン	50	50	50	50	50	50	50	50	50	65	65	65	65	

・シエルゾール70 (商品名): イソパラフィン系溶剤 (シエルジャパン (株) 製)
 ・単位: 重量部

表A1-6

	製造例 A										
	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81
溶媒 (シエルゾール70)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
ポリオレフィン (A1-1)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
共重合性モノマー (C)											
スチレン	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
ブチルアクリレート	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
ブチルメタクリレート	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29
ヒドロキシエチルメタクリレート	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
メタクリル酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
油脂類											
オレスターC1000				10	10				10	10	10
オレスターC1000変性樹脂						10			5		
エポキシ樹脂											
エポミックR140				5							
デナコールEX941	10										
エポミックR140変性樹脂										5	
ポリエステル樹脂											
アルマテックスP646		16.7									
オレスターQ173			10								
アルマテックスP646変性樹脂					5						8.3
重合開始剤 PBD	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
希釈溶媒1 シェルゾール70	28	21.3	28	28	28	28	28	21.3	28	28	24.7
有機過酸化物(PBD)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
希釈溶媒2 キシレン	65	65	65	72.5	72.5	65	65	65	72.5	72.5	72.5

・シエルゾール70 (商品名)：イソパラフィン系溶剤 (シエルジャパン (株) 製)

・単位：重量部

製造例 A 8 2 ~ A 8 6

〔変性ポリオレフィン (A 1 - 2) または (A 1 - 3) を含有する樹脂溶液 (a) の製造〕

製造例 A 1、A 2 8、A 5 5、A 5 8、A 6 1 で製造した樹脂溶液 (a) 1 0 0 部を減圧下、1 0 0 で減圧蒸留し、溶媒を 5 4 部除去し、ここにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを 5 4 部添加し、変性ポリオレフィン (A 1 - 2) または (A 1 - 3) を含有する樹脂溶液 (a) を得た。

製造例 A 8 7 ~ A 9 6

〔硬化剤を含有する樹脂溶液 (a) の製造〕

製造例 A 1、A 2 8、A 5 5、A 5 8、A 6 1、A 8 2 ~ A 8 6 の各樹脂溶液に、イソシ

アナート基（NCOと記す）を有する硬化剤であるオレスターNM89-50GPI200（商品名；三井化学（株）製、不揮発分50%、NCO含有量6%）をOH/NCOで1/1（モル比）となるようにそれぞれ混合し、硬化剤を含有する樹脂溶液（a）を得た。

なお、上記で使用したポリオレフィン（A1-1）の種類およびMwについては、製造例A1、A5～A27、A28、A32～A54、A55、A58およびA61～A81ではベストプラストVP750（商品名；ヒュルスジャパン（株）製、Mw=70000、C2/C3/C4=11/66/23（モル比））を、製造例A2、A29、A56およびA59ではベストプラストVP708（商品名；ヒュルスジャパン（株）製、Mw=45000、C2/C3/C4=12/68/20（モル比））を、製造例A3およびA30ではタフマーS4020（商品名；三井化学（株）製、C2/C3=40/60（モル比））を、製造例A4、A31、A57およびA60では宇部タックUT2715（商品名；宇部興産（株）製、Mw=30000、C3/C4=65/35（モル比））をそれぞれ使用した。ここで、C2はエチレン成分、C3はプロピレン成分、C4はブテン成分を表わす。

なお、上記の第3成分で使用したオレスターC1000（商品名；三井化学（株）製、油性ポリオール、不揮発分100%、水酸基価160mgKOH/g）、オレスターF77-60MS（商品名；三井化学（株）製、油変性型ポリウレタン樹脂、不揮発分60%）は油脂類、油脂類の誘導体、エポミックR140（商品名；三井化学（株）製、不揮発分100%、エポキシ当量190g/eq）、デナコールEX941（商品名；ナガセ化成工業（株）製、不揮発分100%、エポキシ当量172g/eq）はエポキシ樹脂、アルマテックスP646（商品名；三井化学（株）製、不揮発分60%、水酸基価35mgKOH/g）、オレスターQ173（商品名；三井化学（株）製、不揮発分100%、水酸基価245mgKOH/g）はポリエステル樹脂である。また、上記で使用したシェルゾール70（商品名）は、シェルジャパン（株）製のイソパラフィン系の有機溶剤である。また、オレスターC1000変性樹脂は、100部のオレスターC1000に、無水マレイン酸1.4部を添加し、100、3時間攪拌して無水マレイン酸を付加し、分子内に重合性不飽和結合を含有させたものである。

エポミックR140変性樹脂は、100部のエポミックR140に、無水マレイン酸1.2部を添加し、100、3時間攪拌して無水マレイン酸を付加し、分子内に重合性不飽和結合を含有させたものである。

アルマテックスP646変性樹脂は、100部のアルマテックスP646に、無水マレイン酸0.04部を添加し、100、3時間攪拌して無水マレイン酸を付加し、分子内に重合性不飽和結合を含有させたものである。

実施例A1～A96

上記の製造例で得られた樹脂溶液（a）に、光重合開始剤（d）であるイルガキュア500（商品名；チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトンとベンゾフェノンとの共融混合物）を、それぞれ樹脂成分100部に対して2部添加し、樹脂組成物を得た。

実施例A97～A106

上記の製造例A1、A28、A55、A58、A61、A82～A86で得られた樹脂溶液（a）に、光重合開始剤（d）であるイルガキュア184（商品名；チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン）を樹脂成分100部に対して2部添加し、樹脂組成物を得た。

実施例A107～A116

上記の製造例A1、A28、A55、A58、A61、A82～A86で得られた樹脂溶液（a）に、光重合開始剤（d）であるイルガキュア500を樹脂成分100部に対して4部添加し、樹脂組成物を得た。

実施例A117

特公昭62-21027号公報の実施例2に記載の方法で調製された樹脂溶液（a）に、

10

20

30

40

50

光重合開始剤 (d) であるイルガキュア 5 0 0 を樹脂成分 1 0 0 部に対して 2 部添加し、樹脂組成物を得た。

比較例 A 1 ~ A 1 0

上記の製造例 A 1、A 2 8、A 5 5、A 5 8、A 6 1、A 8 2 ~ A 8 6 で得られた樹脂溶液 (a) に、光重合開始剤を添加せず、被験試料として用いた。

比較例 A 1 1

特公昭 6 2 - 2 1 0 2 7 号公報の実施例 2 に記載の方法で調製された樹脂溶液をそのまま被験試料として用いた。

上記実施例 A 1 ~ A 1 1 7 および比較例 A 1 ~ A 1 1 において、下記の物性等を測定ないし評価を行なった。

10

(1) 樹脂組成物の粘度

得られた樹脂組成物を、樹脂溶液 (a) の製造時に使用したものと同一の溶媒にて不揮発分が 3 0 % となるように調整し、J I S K 5 4 0 0 記載の方法に準じ、フォードカップ No . 4 を使用して、2 5 での落下秒数を測定した。上記結果を実施例は表 A 2 - 1 ~ A 2 - 8 に、比較例は表 A 3 にそれぞれ示した。なお、実施例 A 1 1 7、比較例 A 1 1 については、トルエンにて不揮発分を 5 % に調整したものについて測定した。

(2) 樹脂組成物の安定性

得られた樹脂組成物を、不揮発分 3 0 %、4 0 の条件で暗室で 1 週間静置し、溶液の状態を評価した。1 週間経過後、この樹脂組成物につき分離および沈殿がともに確認されなかったものを、分離および / または沈殿の観察されたもので攪拌にて容易に分散できるものを、分離および / または沈殿の観察されたもので攪拌にて容易に分散できないものを x とし、その結果を実施例は表 A 2 - 1 ~ A 2 - 8 に、比較例は表 A 3 にそれぞれ示した。なお、実施例 A 8 7 ~ A 9 6 は安定性の試験を行わなかった。また、実施例 A 1 1 7、比較例 A 1 1 については、トルエンにて不揮発分を 5 % に調整したものについて評価した。

20

(3) 樹脂組成物のスプレー適性

塗装ガン (岩田塗装機工業 (株) 製のワイダースプレーガン (商品名 : W - 8 8 - 1 3 H 5 G)) を使用し、霧化圧 $4 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 、ノズル 1 回転開き、塗装ブース内の温度 3 0 にて、各々実施例および比較例で得られた樹脂組成物をスプレーし、糸曳きが発生するか否かを観察し、発生しなかったものを、1 本でも発生したものを x とし、その結果を実施例は表 A 2 - 1 ~ A 2 - 8 に、比較例は表 A 3 にそれぞれ示した。

30

(4) シートでの接着評価

上記で得られた樹脂組成物を、樹脂溶液 (a) 製造時に使用したものと同一の溶剤を添加し、不揮発分が 2 0 % となるように調整した。また、実施例 A 1 1 7、比較例 A 1 1 については、トルエンにて不揮発分を 5 % に調整した。次いで、ポリオレフィン系の樹脂であるタフマー A - 4 0 8 5 (商品名 ; 三井化学 (株) 製、M F R (A S T M D 1 2 3 8 , 1 9 0、2 . 1 6 kg 荷重) 3 . 6 $\text{g} / 1 0$ 分、密度 (A S T M D 1 5 0 5) 0 . 8 8 g / cm^3) で作製したシートをイソプロピルアルコールで拭き、乾燥後の膜厚が 2 μm となるように、上記樹脂組成物を刷毛で塗布して室温で乾燥させた。次いで、8 0 W / cm の高圧水銀灯 1 灯を通過方向と垂直に設置した紫外線照射装置 (日本電池 (株) 製、E P S H - 6 0 0 - 3 S 型) を用い、光源下 1 5 cm の位置に置いてコンベアスピードを 1 0 $\text{m} / \text{分}$ の速度で移動させ紫外線を照射した。

40

(5) 碁盤目剥離試験

得られた塗膜を、J I S - K - 5 4 0 0 に記載されている碁盤目剥離試験の方法に準じ、碁盤目を付けた試験片を作製し、粘着性セロハンテープ (セロテープ (ニチバン (株) の製品)) を碁盤目上に貼り付けた後、速やかに 9 0 ° 方向に引っ張って剥離させ、碁盤目 1 0 0 個の中、剥離しなかった碁盤目数にて評価した。その結果を実施例は表 A 2 - 1 ~ A 2 - 8 に、比較例は表 A 3 にそれぞれ示した。

(6) 追従性試験

シートを 9 0 ° に折り曲げた後、再び元の状態に戻したものについて、折り曲げ部の塗膜

50

外観と碁盤目剥離試験を行なった。外観が良好で、折り曲げ部に剥離が起こらなかったものを、折り曲げ部に塗膜浮きが起こるものを、折り曲げ時に剥離が起こるものを×とし、その結果を実施例は表A2-1~A2-8に、比較例は表A3にそれぞれ示した。

(7) 剥離強度の測定

得られた塗膜にさらに、白色の上塗り塗料を乾燥後の膜厚が20 μ mになるように塗布して塗膜を形成し、室温にて10分放置した後、100のオープンに入れ30分間焼付け処理を行なった塗膜について剥離強度の測定を行なった。

剥離強度の測定は、塗膜に1cm幅で切れ目を入れ、その端部を剥離した後、端部を50mm/分の速度で180°方向に引っ張り剥離強度を測定し、剥離強度が800g/cm以上のものを、400g/cm以上800g/cm未満のものを、400g/cm未満のものを×とし、その結果を実施例は表A2-1~A2-8に、比較例は表A3にそれぞれ示した。

10

なお、上記で使用した上塗り塗料は、オレスターQ186(商品名;三井化学(株)製、不揮発分50%、水酸基価30mgKOH/g)100gに、Typeqe-CR93(商品名;石原産業(株)製)を30g分散させた主剤と、イソシアナート基を有する硬化剤であるオレスターNM89-50G(商品名;三井化学(株)製、不揮発分50%、NCO含有量6%)をOH/NCO=0.95(モル比)となるように混合したものをを用いた。

(8) 発泡体での接着評価

上記で得られた樹脂組成物を、樹脂溶液(a)製造時に使用したのと同じの溶剤を添加し、不揮発分が10%となるように調整した。また、実施例A117、比較例A11については、トルエンにて不揮発分を5%に調整した。次いで、特開2000-344924号公報の実施例1に記載された方法によって作製された発泡体を混合溶剤(メチルシクロヘキサン/イソプロピルアルコール/メチルエチルケトン=65部/20部/15部)に1分間浸漬した後、乾燥後の膜厚が1 μ mとなるように上記樹脂組成物を刷毛で塗布して乾燥させた。次いで、80W/cmの高圧水銀灯1灯を通過方向と垂直に設置した紫外線照射装置(日本電池(株)製、EP SH-600-3S型)を用い、光源下15cmの位置に置いてコンベアスピードを10m/分の速度で移動させ紫外線を照射した。

20

上記の紫外線を照射した後の塗膜について、下記の2方法で剥離強度試験を行なった。

<評価1>

30

上記の紫外線を照射した後の塗膜上に、水性ウレタン樹脂(東成化学(株)製、製品名:BOND ACE W-01)を乾燥後の膜厚が5 μ mとなるように刷毛で塗布して乾燥させたものと、アセトン拭きした合成ゴムシート(JSR(株)製、商品名:NIPOL BR1220)に乾燥後の膜厚が1 μ mとなるようにプライマー(東成化学(株)製、商品名:D-PLY 007)を塗布した後、さらに乾燥後の膜厚が5 μ mとなるように水性ウレタン樹脂(東成化学(株)製、製品名:BOND ACE W-01)を刷毛で塗布して乾燥させたものとを60下、40kg/m²の力で10秒間圧着し、48時間放置した。

次いで、上記のようにして得られたもののゴム側に1cm幅で切れ目を入れ、その端部を剥離した後、端部を200mm/分の速度で180°方向に引っ張り剥離強度を測定し、剥離強度が3kg/cm以上のものを、1.5kg/cm以上3kg/cm未満のものを、1.5kg/cm未満のものを×とし、その結果を実施例は表A2-1~A2-8に、比較例は表A3にそれぞれ示した。

40

<評価2>

上記の紫外線を照射した後の塗膜上に、水性ウレタン樹脂(東成化学(株)製、製品名:BOND ACE W-01)を乾燥後の膜厚が5 μ mとなるように刷毛で塗布して乾燥させたものと、ウレタンシート(Dae Jin Synthesis Chemical製、DRY方式のシューズ用ポリウレタンシート)に乾燥後の膜厚が1 μ mとなるようにプライマー(東成化学(株)製、商品名:BOND ACE 232H)を塗布した後、さらに乾燥後の膜厚が5 μ mとなるように水性ウレタン樹脂(東成化学(株)製、製品

50

名：BOND ACE W-01)を刷毛で塗布して乾燥させたものを60℃下、40 kg/m²の力で10秒間圧着し、48時間放置した。

次いで、上記のようにして得られたもののウレタンシート側に1cm幅で切れ目を入れ、その端部を剥離した後、端部を200mm/分の速度で180°方向に引っ張り剥離強度を測定し、剥離強度が3kg/cm以上のものを○、1.5kg/cm以上3kg/cm未満のものを△、1.5kg/cm未満のものを×とし、その結果を実施例は表A2-1～A2-8に、比較例は表A3にそれぞれ示した。

表A2-1

		実施例 A														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
溶液物性	溶液粘度 (秒)	25	22	35	20	26	27	27	24	26	24	28	29	28	29	30
	安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スプレー適正 シートでの評価	スプレー適正	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	基礎目剥離試験	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	追従性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	剥離強度試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発泡体での評価	評価1 JAM	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	評価2 ウタシート	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表A2-2

		実施例 A														
		16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
溶液物性	溶液粘度 (秒)	24	22	27	29	27	29	31	27	30	32	28	30	32	31	40
	安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スプレー適正 シートでの評価	スプレー適正	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	基礎目剥離試験	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	追従性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	剥離強度試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発泡体での評価	評価1 JAM	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	評価2 ウタシート	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表A2-3

		実施例 A														
		31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
溶液物性	溶液粘度 (秒)	27	30	35	32	30	30	33	43	39	48	39	40	35	34	36
	安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スプレー適正	シートでの評価	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	基礎目剥離試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	追従性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発泡体での評価	剥離強度試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	評価1 ゴム	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	評価2 ウレタンシート	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表A2-4

		実施例 A														
		46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
溶液物性	溶液粘度 (秒)	38	37	39	42	37	38	42	39	40	25	21	17	40	37	30
	安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スプレー適正	シートでの評価	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	基礎目剥離試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	追従性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発泡体での評価	剥離強度試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	評価1 ゴム	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	評価2 ウレタンシート	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表A2-5

		実施例 A														
		61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
溶液物性	溶液粘度 (秒)	34	47	21	26	26	27	25	27	29	24	23	27	28	25	27
	安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スプレー適正	シートでの評価	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	：	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	剥離強度試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発泡体での評価	評価1 J'A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	評価2 ウェッジ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表A2-6

		実施例 A														
		76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
溶液物性	溶液粘度 (秒)	29	26	29	30	27	29	28	35	27	41	36	29	36	30	44
	安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スプレー適正	シートでの評価	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	：	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	剥離強度試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発泡体での評価	評価1 J'A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	評価2 ウェッジ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表A2-7

		実施例 A														
		91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105
溶液物性	溶液粘度 (秒)	37	31	35	33	41	40	30	36	31	45	37	32	37	30	44
	安定性							○	○	○	○	○	○	○	○	○
スプレー適正	シートでの評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	基礎目剥離試験	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	追従性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発泡体での評価	剥離強度試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	評価1 ゴム	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	評価2 ウレタンシート	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表A2-8

		実施例 A														
		106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117			
溶液物性	溶液粘度 (秒)	32	30	35	31	44	37	33	38	29	44	31	17			
	安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
スプレー適正	シートでの評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
	基礎目剥離試験	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100			
	追従性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
発泡体での評価	剥離強度試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
	評価1 ゴム	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
	評価2 ウレタンシート	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			

表A3

		比較例 A										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
溶液物性	溶液粘度 (秒)	25	32	25	40	34	28	35	27	41	36	17
	安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スプレー適正		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
シートでの評価	碁盤目剥離試験	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	追従性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	剥離強度試験	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
発泡体での評価	評価1 ゴム	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
	評価2 カラント	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

製造例 B 1 ~ B 2 5

〔(共)重合体(B)の製造〕

攪拌機、温度計、還流冷却装置、および窒素導入管を備えた4つ口フラスコに、表B1-1~B1-2の(共)重合体(B)の合成の欄に記載の溶媒を仕込み、窒素置換しながら100に加熱昇温した。次いで、この中に、表B1-1~B1-2の(共)重合体(B)の合成の欄に記載の共重合性モノマー(C)および重合開始剤の混合液を4時間かけてフィードし、このフィード終了より1時間経過後に、PBO(t-ブチルパーオキシ-2

10

20

30

40

50

- エチルヘキサノエート) を 0.4 部添加し、更に 2 時間反応させた。この後、上記表の (共) 重合体 (B) の合成の欄に記載の希釈溶媒を添加し、不揮発分が 50% となるまで希釈して (共) 重合体 (B) を製造した。

製造例 B 26 ~ B 50

〔無水カルボン酸を付加した (共) 重合体 (B) の製造〕

攪拌機、温度計、還流冷却装置、および窒素導入管を備えた 4 つ口フラスコに、表 B 1 - 3 ~ B 1 - 4 に示す (共) 重合体 (B) の合成の欄に記載の溶媒を仕込み、窒素置換しながら 100 に加熱昇温した。次いで、この中に、表 B 1 - 3 ~ B 1 - 4 に示す (共) 重合体 (B) の合成の欄に記載の共重合性モノマー (C) および重合開始剤の混合液を 4 時間かけてフィードし、このフィード終了より 1 時間経過後に PBO を 0.4 部添加し、更に 2 時間放置した。この後、上記表の (共) 重合体の合成の欄に記載の希釈溶媒を添加し、不揮発分が 50% となるまで希釈した。その後、温度を 100 にし、表 B 1 - 3 ~ B 1 - 4 に示す無水カルボン酸付加の欄に記載の無水カルボン酸を添加し、1 時間反応させて、無水カルボン酸を付加した (共) 重合体 (B) を製造した。

10

製造例 B 1 ~ B 50

〔変性スチレン系熱可塑性エラストマー (A 2 - 2) を含有する樹脂溶液 (a) の製造〕
上記製造例で得られた (共) 重合体 (B) 溶液あるいは無水カルボン酸付加 (共) 重合体 (B) 溶液に、表 B 1 - 1 ~ B 1 - 4 の反応の欄に記載したスチレン系熱可塑性エラストマー (A 2 - 1) と溶媒、製造例 B 12 ~ B 25、B 37 ~ B 50 においてはさらに前記表に記載の第 3 成分を加え、窒素置換しながら温度 135 まで昇温した。なお、溶剤がメチルシクロヘキサンの場合は 100 まで昇温した。次いで、この中に、表 B 1 - 1 ~ B 1 - 4 の反応の欄に記載の量の有機過酸化物を表 B 1 - 1 ~ B 1 - 4 に記載の量添加した。ここで用いた有機過酸化物は、PBO または PBD (ジ-tert-ブチルパーオキサイド) である。有機過酸化物を添加した後、2 時間反応させた後、上記溶媒と同一の溶媒を添加し、不揮発分が 30% となるまで希釈し、変性スチレン系熱可塑性エラストマー (A - 2) を含有する樹脂溶液 (a) を得た。

20

製造例 B 51 ~ B 77

〔変性スチレン系熱可塑性エラストマー (A 2 - 3) を含有する樹脂溶液 (a) の製造〕
攪拌機、温度計、還流冷却装置、および窒素導入管を備えた 4 つ口フラスコに、表 B 1 - 5 ~ B 1 - 6 に示すスチレン系熱可塑性エラストマー (A 2 - 1) と溶媒を仕込み、窒素をパージしながら 130 に加熱昇温した。ここに、表 B 1 - 5 ~ B 1 - 6 に示す共重合性モノマー (C) と重合開始剤と製造例 B 64 ~ B 77 においては、表 B 1 - 5 および表 B 1 - 6 に記載の第 3 成分の混合液を 4 時間にわたりフィードした。フィード終了 30 分後に 135 に昇温し、更に 30 分後に表 B 1 - 5 ~ B 1 - 6 に示す重合開始剤を記載量添加した。重合開始剤添加 30 分後に 160 に昇温し、その 30 分後に表 B 1 - 5 ~ B 1 - 6 に示す有機過酸化物を表中の記載量添加し反応させた。有機過酸化物の添加終了後さらに 2 時間放置して反応させて、不揮発分 40% の変性スチレン系熱可塑性エラストマー (A - 3) を含有する樹脂溶液 (a) を得た。なお、溶媒がメチルシクロヘキサン、トルエンの場合は 100 で反応を行なった。

30

なお、製造例 B 60 は、攪拌機、温度計、還流冷却装置、および窒素導入管を備えた 4 つ口フラスコに、表 B 1 - 5 に示すスチレン系熱可塑性エラストマー (A 2 - 1) と溶媒を仕込み、窒素をパージしながら 100 に加熱昇温した。ここに、表 B 1 - 5 に示す共重合性モノマー (C) と重合開始剤である AIBN (アゾビスイソブチロニトリル) の混合液を 4 時間にわたりフィードした。更に 90 分後に AIBN を 0.75 部添加した。AIBN 添加 30 分後に 160 に昇温し、その 30 分後に表 B 1 - 5 に示す有機過酸化物である PBD を表中の記載量添加し反応させた。PBD の添加終了後さらに 2 時間放置して反応させて、不揮発分 40% の変性スチレン系熱可塑性エラストマー (A 2 - 3) を含有する樹脂溶液 (a) を得た。

40

表B1-1

	製造例 B												
	1、2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
(共) 重合体 (B) の合成													
溶媒 キシレン	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
トルエン					80								
共重合性モノマー (C)													
スチレン	10	10	10	10	10	10	61.6	50.6	50.6	50.6	15	15	
メチルメタクリレート	61.6	61.6	61.6	61.6	63.6	54.8	10	10	10	10			
エチルアクリレート	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16			
ブチルアクリレート													
ブチルメタクリレート													
イソブチルメタクリレート													
ヒドロキシエチルメタクリレート	7	7	7	7	5	14	7	30	30	30			
FM-3	5	5	5	5	5	5	5	14	14	14			
アクリル酸						0.4	0.4	5	5	5			
メタクリル酸	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	1	1	
重合開始剤 (PBO)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
希釈溶媒 キシレン	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
メチルシクロヘキサン					20								
反応													
スチレン系TPE (A2-1)	100	43	233	100	100	100	100	100	43	233	100	100	
油脂類													
オレスターC1000													
オレスターF77-60MS											20	33.3	
溶媒 キシレン	100	43	233	100	100	100	100	100	43	233	100	86.7	
メチルシクロヘキサン					100								
有機過酸化物 PBO					21								
PBD	14	10	23.3	23.3		23.3	14	14	10	23.3	14	14	
希釈溶媒 キシレン	267	191	444	267	267	267	267	267	191	444	313	313	
メチルシクロヘキサン					267								

1) FM-3 : ラクトン変性ヒドロキシエチルメタクリレート (ダイセル化学工業 (株) 製)
 2) スチレン系TPE (A2-1) のTPE ; 熱可塑性エラストマー
 3) 単位 : 重量部

表B1-2

	製造例 B														
	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25			
(共) 重合体 (B) の合成 溶媒 (キシレン)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80			
共重合性モノマー (C)															
スチレン	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15			
ブチルアクリレート	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20			
ブチルメタクリレート	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54			
ヒドロキシエチルメタクリレート	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
FM-3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
メタクリル酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
重合開始剤 (PBO)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5			
希釈溶媒 (キシレン)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20			
反応															
スチレン系TPE (A2-1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100			
油脂類															
オレスタ-C1000															
オレスタ-C1000変性樹脂					20	20				15	15	15			
エポキシ樹脂										5					
エポミックR140	20				10										
デナコールEX41		20									5				
エポミックR140変性樹脂								20							
ポリエステル樹脂															
アルマテックスP646			33.3	20											
オレスタ-Q173															
アルマテックスP646変性樹脂									33.3			8.3			
溶媒 (キシレン)	100	100	86.7	100	100	100	100	100	100	100	100	96.7			
有機過酸化物(PBD)	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14			
希釈溶媒 (キシレン)	313	313	313	313	337	337	313	313	313	313	313	313			

1) FM-3 : ラクトン変性ヒドロキシエチルメタクリレート (ダイセル化学工業 (株) 製)
 2) スチレン系TPE (A2-1) のTPE : 熱可塑性エラストマー
 3) 単位 : 重量部

表B1-3

	製造例 B										
	26、27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
(共) 重合体 (B) の合成 溶媒 キシレン メチルシクロヘキサン	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
共重合性モノマー (C)	10 61.6 16	10 61.6 16	10 61.6 16	10 54.6 16	10 40.6	10 63.6 16	61.6 10 16	10 61.6 16	10 54.6 16	10 54.6 16	15 20 55
メチレン メチルメタクリレート エチルメタクリレート ブチルメタクリレート イソブチルメタクリレート ヒドロキシエチルメタクリレート FM-3 アクリル酸 メタクリル酸	7 5 0.4 1.5 20	7 5 0.4 1.5 20	7 5 0.4 1.5 20	14 5 0.4 1.5 20	40 14 5 0.4 1.5 20	5 5 0.4 1.5 20	7 5 0.4 1.5 20	7 5 0.4 1.5 20	14 5 0.4 1.5 20	14 5 0.4 1.5 20	5 5 1 1.5 20
重合開始剤 (PBO)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
希釈溶媒 メチルシクロヘキサン	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
無水カルボン酸付加 無水マレイン酸 ドデセニル無水コハク酸											
反応											
スチレン系TPE (A2-1)	100	43	233	100	100	100	100	100	100	100	100
油脂類 オレスタ-C1000											
溶媒 キシレン メチルシクロヘキサン	100	43	233	100	100	100	100	100	100	100	100
有機過酸化物 PBO PBD	14	10	23.3	14	14	21	14	14	14	14	14
希釈溶媒 キシレン メチルシクロヘキサン	271	195	449	271	271	271	271	281	281	302	318

1) FM-3 : ラクトン変性ヒドロキシエチルメタクリレート (ダイセル化学工業 (株) 製)
 2) スチレン系TPE (A2-1) のTPE : 熱可塑性エラストマー
 3) 単位 : 重量部

表B1-4

	製造例 B												
	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
(共) 重合体 (B) の合成 溶媒 (キシレン)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
共重合性モノマー (C)	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
スチレン	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
ブチルメタクリレート	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54
ヒドロキシエチルメタクリレート	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
FM-3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
メタクリル酸	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
重合開始剤 (PBO)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
希釈溶媒 (キシレン)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
無水カルボン酸付加 無水マレイン酸	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
反応													
スチレン系 TPE (A2-1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
油脂類													
オレスター C1000													
オレスター F77-60MS	33.3												
オレスター C1000 変性樹脂													
エポキシ樹脂													
エポキシ樹脂 R140		20											
デナコ EX941													
エポキシ樹脂 R140 変性樹脂									20				
ポリエチレン樹脂													
アルマテックス P646				33.3									
アルマテックス Q173													
アルマテックス P646 変性樹脂					20								
溶媒 (キシレン)	86.7	100	100	86.7	100	100	100	100	100	86.7	100	100	96.7
有機過酸化物 (PBO)	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
希釈溶媒 (キシレン)	318	318	318	318	318	341	341	318	318	318	318	318	318

1) FM-3: ラクトン変性ヒドロキシエチルメタクリレート (ダイセル化学工業 (株) 製)
 2) スチレン系 TPE (A2-1) の TPE: 熱可塑性エラストマー
 3) 単位: 重量部

表B1-5

	製造例 B														
	51, 52	53, 54	55, 56	57	58	59	60	61	62	63	64	65			
溶媒 シェルゾール70 メチルシクロヘキサン トルエン	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	165	158.3			
スチレン系TPE (A2-1)	50	50	50	30	70	50	50	50	50	50	50	50			
共重合性モノマー (C)															
スチレン	10	10	10	14	6	10	10	24		10	8	8			
メチルメタクリレート	24	24	24	33.6	14.4	24	24	10	5						
エチルアクリレート	10	10	10	14	6	10	10	10							
ブチルアクリレート									10	10	10	10			
ブチルメタクリレート									24	15	29	29			
イソブチルメタクリレート										19					
2-エチルヘキシルアクリレート	5	5	5	7	3	5	5	5	10	5	2.5	2.5			
ヒドロキシエチルメタクリレート	1	1	1	1.4	0.6	1	1	1	1	1	0.5	0.5			
FM-3															
メタクリル酸															
油脂類															
オレスタ-C1000											10	16.7			
オレスタ-F77-60MS															
重合開始剤 PBD	0.5	0.7	0.7	0.7	0.3	0.5		1	1	1	1.1	1.1			
PBO							0.56								
AIBN															
有機過酸化物 PBD	2	3	3	2.8	1.2	7	2	2	2	2	2	2			
PBO															

- 1) シェルゾール70 (商品名): イソパラフィン系溶剤 (シェルジャパン (株) 製)
- 2) FM-3: ラクトン変性ヒドロキシエチルメタクリレート (ダイセル化学工業 (株) 製)
- 3) スチレン系TPE (A2-1) のTPE: 熱可塑性エラストマー
- 4) 単位: 重量部

表B1-6

	製造例 B												
	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	
溶媒 (シエルゾール70)	165	165	158.3	165	172.5	172.5	165	165	158.3	172.5	172.5	169.2	
スチレン系TPE (A2-1)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
共重合性モノマー (C)													
スチレン	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	
ブチルアクリレート	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
ブチルメタクリレート	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	
FM-3	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
メタクリル酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
油脂類													
オレスタ-C1000					10	10				10	10	10	
オレスタ-C1000変性樹脂													
エポキシ樹脂													
エポミックR140	10	10											
デナコールEX941					5								
エポミックR140変性樹脂								10			5		
ポリエステル樹脂													
アルマテックスP646			16.7										
オレスタ-Q173				10		5							
アルマテックスP646変性樹脂									16.7			8.3	
重合開始剤 PBD	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	
有機過酸化化物 (PBD)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	

- 1) シエルゾール70 (商品名): イソパラフィン系溶剤 (シエルジヤパン (株) 製)
- 2) FM-3: ラクトン変性ヒドロキシエチルメタクリレート (ダイセル化学工業 (株) 製)
- 3) スチレン系TPE (A2-1) のTPE: 熱可塑性エラストマー
- 4) 単位: 重量部

製造例 B78 ~ B81

製造例 B1、B26、B51、B58で製造した樹脂組成物100部を減圧下、100で減圧蒸留し、溶媒を54部除去し、ここにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを54部添加し、変性スチレン系熱可塑性エラストマー(A2-2)または(A

2 - 3) を含有する樹脂溶液 (a) を得た。

製造例 B 8 2 ~ B 8 9

〔硬化剤を含有する樹脂溶液 (a) の製造〕

製造例 B 1、B 2 6、B 5 1、B 5 8、B 7 8 ~ B 8 1 の各樹脂組溶液に、イソシアナート基 (NCO と記す) を有する硬化剤であるオレスター-NM 8 9 - 5 0 G (商品名; 三井化学 (株) 製、不揮発分 5 0 %、NCO 含有量 6 %) を OH / NCO で 1 / 1 (モル比) となるようにそれぞれ混合し、硬化剤を含有する樹脂溶液 (a) を得た。

なお、上記で使用したスチレン系熱可塑性エラストマー (A - 1) の種類については、製造例 B 1、B 3 ~ B 2 5、B 2 6、B 2 8 ~ B 5 0、B 5 1、B 5 3、B 5 5 および B 5 7 ~ B 7 7 ではセプトン 2 0 0 2 (商品名; (株) クラレ製、スチレン含有量: 3 0 重量 %、MRF (ASTM D 1 2 3 8, 2 3 0、2.16 kg 荷重): 7 0 g / 1 0 分) を、製造例 B 2、B 2 7、B 5 2、B 5 4 および B 5 6 ではセプトン 8 0 0 7 (商品名; (株) クラレ製、スチレン含有量: 2 9 重量 %、MRF (ASTM D 1 2 3 8, 2 3 0、2.16 kg 荷重): 1 g / 1 0 分) を、それぞれ使用した。

10

なお、上記の第 3 成分で使用したオレスター-C 1 0 0 0 (商品名; 三井化学 (株) 製、油性ポリオール、不揮発分 1 0 0 %、水酸基価 1 6 0 mg KOH / g)、オレスター-F 7 7 - 6 0 MS (商品名; 三井化学 (株) 製、油変性型ポリウレタン樹脂、不揮発分 6 0 %) は油脂類、油脂類の誘導体、エポミック R 1 4 0 (商品名; 三井化学 (株) 製、不揮発分 1 0 0 %、エポキシ当量 1 9 0 g / eq)、デナコール EX 9 4 1 (商品名; ナガセ化成工業 (株) 製、不揮発分 1 0 0 %、エポキシ当量 1 7 2 g / eq) はエポキシ樹脂、アルマテックス P 6 4 6 (商品名; 三井化学 (株) 製、不揮発分 6 0 %、水酸基価 3 5 mg KOH / g)、オレスター-Q 1 7 3 (商品名; 三井化学 (株) 製、不揮発分 1 0 0 %、水酸基価 2 4 5 mg KOH / g) はポリエステル樹脂である。

20

また、上記で使用したシェルゾール 7 0 (商品名) はシェルジャパン (株) 製のイソパラフィン系の有機溶剤である。

また、オレスター-C 1 0 0 0 変性樹脂は、1 0 0 部のオレスター-C 1 0 0 0 に、無水マレイン酸 1.4 部を添加し、1 0 0、3 時間攪拌して無水マレイン酸を付加し、分子内に重合性不飽和結合を含有させたものである。

エポミック R 1 4 0 変性樹脂は、1 0 0 部のエポミック R 1 4 0 に、無水マレイン酸 1.2 部を添加し、1 0 0、3 時間攪拌して無水マレイン酸を付加し、分子内に重合性不飽和結合を含有させたものである。

30

アルマテックス P 6 4 6 変性樹脂は、1 0 0 部のアルマテックス P 6 4 6 に、無水マレイン酸 0.0 4 部を添加し、1 0 0、3 時間攪拌して無水マレイン酸を付加し、分子内に重合性不飽和結合を含有させたものである。

実施例 B 1 ~ B 8 9

上記の製造例で得られた樹脂溶液 (a) に光重合開始剤 (d) であるイルガキュア 5 0 0 (商品名; チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトンとベンゾフェノンとの共融混合物) をそれぞれ樹脂分に対して 2 % 添加し樹脂組成物を得た。

実施例 B 9 0 ~ B 9 7

上記の製造例 B 1、B 2 6、B 5 1、B 5 8、B 7 8 ~ B 8 1 で得られた樹脂溶液に、光重合開始剤であるイルガキュア 1 8 4 (商品名; チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン) を樹脂成分 1 0 0 部に対して 2 部添加し、樹脂組成物を得た。

40

実施例 B 9 8 ~ B 1 0 5

上記の製造例 B 1、B 2 6、B 5 1、B 5 8、B 7 8 ~ B 8 1 で得られた樹脂溶液 (a) に、光重合開始剤 (d) であるイルガキュア 5 0 0 を樹脂成分 1 0 0 部に対して 4 部添加し、樹脂組成物を得た。

実施例 B 1 0 6

特開平 4 - 2 6 4 1 7 4 号公報の実施例 1 に記載された方法で調製された樹脂溶液に、光

50

重合開始剤 (d) であるイルガキュア 5 0 0 を樹脂成分 1 0 0 部に対して 2 部添加し、樹脂組成物を得た。

比較例 B 1 ~ B 8

製造例 B 1、B 2 6、B 5 1、B 5 8、B 7 8 ~ B 8 1 で得られた樹脂溶液 (a) に、光重合開始剤を添加せず、被験試料として用いた。

比較例 B 9

特開平 4 - 2 6 4 1 7 4 号公報の実施例 1 に記載された方法で調製された樹脂溶液をそのまま被験試料として用いた。

上記実施例 B 1 ~ B 1 0 6 および比較例 B 1 ~ B 9 において、下記の物性等を測定ないし評価を行なった。

10

(1) 樹脂組成物溶液の粘度

得られた樹脂組成物を、樹脂溶液 (a) の製造時に使用したものと同一の溶媒にて不揮発分が 1 0 % となるように調整し、J I S K 5 4 0 0 記載の方法に準じ、フォードカップ No . 4 を使用して、2 5 での落下秒数を測定した。上記結果を実施例は表 B 2 - 1 ~ B 2 - 7 に、比較例は表 B 3 にそれぞれ示した。なお、実施例 B 1 0 6、比較例 B 9 については、トルエンにて不揮発分を 5 % に調製したものについて測定した。

(2) 樹脂組成物溶液の安定性

得られた樹脂組成物を、不揮発分 3 0 %、4 0 の条件で暗室で 1 週間静置し、溶液の状態を評価した。1 週間の経過後、この樹脂組成物につき分離および沈殿がともに確認されなかったものを、分離および / または沈殿の観察されたもので攪拌にて容易に分散できるものを、分離および / または沈殿の観察されたもので攪拌にて容易に分散できないものを x とし、その結果を実施例は表 B 2 - 1 ~ B 2 - 7 に、比較例は表 B 3 にそれぞれ示した。なお、実施例 B 8 2 ~ B 8 9 は安定性の試験を行わなかった。また、実施例 B 1 0 6、比較例 B 9 については、トルエンにて不揮発分を 5 % に調製したものについて評価した。

20

(3) 樹脂組成物溶液のスプレー適性

塗装ガン (岩田塗装機工業 (株) 製のワイダースプレーガン (商品名 : W - 8 8 - 1 3 H 5 G)) を使用し、霧化圧 4 kg / cm^2 、ノズル 1 回転開き、塗装ブース内の温度 3 0 にて、各々実施例および比較例で得られた樹脂組成物をスプレーし、糸曳きが発生するか否かを観察し、発生しなかったものを、1 本でも発生したものを x とし、その結果を実施例は表 B 2 - 1 ~ B 2 - 7 に、比較例は表 B 3 にそれぞれ示した。

30

(4) シートでの接着評価

上記で得られた樹脂組成物を、樹脂溶液 (a) 製造時に使用したものと同一の溶剤を添加し、不揮発分が 2 0 % となるように調整した。また、実施例 B 1 0 6、比較例 B 9 については、トルエンにて不揮発分を 5 % に調整した。次いで、ポリオレフィン系の樹脂であるタフマー A - 4 0 8 5 (商品名 ; 三井化学 (株) 製、M F R (A S T M D 1 2 3 8 , 1 9 0、2 . 1 6 kg 荷重) 3 . 6 g / 1 0 分 、密度 (A S T M D 1 5 0 5) 0 . 8 8 g / cm^3) で作製したシートをイソプロピルアルコールで拭き、乾燥後の膜厚が 2 μm となるように、上記樹脂組成物を刷毛で塗布して室温で乾燥させた。次いで、8 0 W / cm の高圧水銀灯 1 灯を通過方向と垂直に設置した紫外線照射装置 (日本電池 (株) 製、E P S H - 6 0 0 - 3 S 型) を用い、光源下 1 5 cm の位置に置いてコンベアスピードを 1 0 m / 分 の速度で移動させ紫外線を照射した。

40

(5) 碁盤目剥離試験

得られた塗膜を、J I S - K - 5 4 0 0 に記載されている碁盤目剥離試験の方法に準じ、碁盤目を付けた試験片を作製し、粘着性セロハンテープ (セロテープ (ニチバン (株) の製品)) を碁盤目上に貼り付けた後、速やかに 9 0 ° 方向に引っ張って剥離させ、碁盤目 1 0 0 個の中、剥離しなかった碁盤目数にて評価した。その結果を実施例は表 B 2 - 1 ~ B 2 - 7 に、比較例は表 B 3 にそれぞれ示した。

(6) 追従性試験

シートを 9 0 ° に折り曲げた後、再び元の状態に戻したものについて、折り曲げ部の塗膜

50

外観と碁盤目剥離試験を行なった。外観が良好で、折り曲げ部に剥離が起こらなかったものを、折り曲げ部に塗膜浮きが起こるものを、折り曲げ時に剥離が起こるものを×とし、その結果を実施例は表B2-1~B2-7に、比較例は表B3にそれぞれ示した。

(7) 剥離強度の測定

得られた塗膜にさらに、白色の上塗り塗料を乾燥後の膜厚が20 μ mになるように塗布して塗膜を形成し、室温にて10分放置した後、100のオープンに入れ30分間焼付け処理を行なった塗膜について剥離強度の測定を行なった。

剥離強度の測定は、塗膜に1cm幅で切れ目を入れ、その端部を剥離した後、端部を50mm/分の速度で180°方向に引っ張り剥離強度を測定し、剥離強度が800g/cm以上のものを、400g/cm以上800g/cm未満のものを、400g/cm未満のものを×とし、その結果を実施例は表B2-1~B2-7に、比較例は表B3にそれぞれ示した。

10

なお、上記で使用した上塗り塗料は、オレスターQ186(商品名;三井化学(株)製、不揮発分50%、水酸基価30mgKOH/g)100gに、Typeqe-CR93(商品名;石原産業(株)製)を30g分散させた主剤と、イソシアナート基を有する硬化剤であるオレスターNM89-50G(商品名;三井化学(株)製、不揮発分50%、NCO含有量6%)をOH/NCO=0.95(モル比)となるように混合したものをを用いた。

(8) 発泡体での接着評価

上記で得られた樹脂組成物を、樹脂溶液(a)製造時に使用したのと同じの溶剤を添加し、不揮発分が10%となるように調整した。また、実施例B106、比較例B9については、トルエンにて不揮発分を5%に調整した。次いで、特開2000-344924号公報の実施例1に記載された方法によって作製された発泡体を、混合溶剤(メチルシクロヘキサン/イソプロピルアルコール/メチルエチルケトン=65部/20部/15部)に1分間浸漬した後、乾燥後の膜厚が1 μ mとなるように上記樹脂組成物を刷毛で塗布して乾燥させた。次いで、80W/cmの高圧水銀灯1灯を通過方向と垂直に設置した紫外線照射装置(日本電池(株)製、EP SH-600-3S型)を用い、光源下15cmの位置に置いてコンベアスピードを10m/分の速度で移動させ紫外線を照射した。

20

上記の紫外線を照射した後の塗膜について、下記の2方法で剥離強度試験を行なった。

<評価1>

30

上記の紫外線を照射した後の塗膜上に、水性ウレタン樹脂(東成化学(株)製、製品名:BOND ACE W-01)を乾燥後の膜厚が5 μ mとなるように刷毛で塗布して乾燥させたものと、アセトン拭きした合成ゴムシート(JSR(株)製、商品名:NIPOL BR1220)に乾燥後の膜厚が1 μ mとなるようにプライマー(東成化学(株)製、商品名:D-PLY 007)を塗布した後、さらに乾燥後の膜厚が5 μ mとなるように水性ウレタン樹脂(東成化学(株)製、製品名:BOND ACE W-01)を刷毛で塗布して乾燥させたものとを60下、40kg/m²の力で10秒間圧着し、48時間放置した。

次いで、上記のようにして得られたもののゴム側に1cm幅で切れ目を入れ、その端部を剥離した後、端部を200mm/分の速度で180°方向に引っ張り剥離強度を測定し、剥離強度が3kg/cm以上のものを、1.5kg/cm以上3kg/cm未満のものを、1.5kg/cm未満のものを×とし、その結果を実施例は表B2-1~B2-7に、比較例は表B3にそれぞれ示した。

40

<評価2>

上記の紫外線を照射した後の塗膜上に、水性ウレタン樹脂(東成化学(株)製、製品名:BOND ACE W-01)を乾燥後の膜厚が5 μ mとなるように刷毛で塗布して乾燥させたものと、ウレタンシート(Dae Jin Synthesis Chemical製、DRY方式のシューズ用ポリウレタンシート)に乾燥後の膜厚が1 μ mとなるようにプライマー(東成化学(株)製、商品名:BOND ACE 232H)を塗布した後、さらに乾燥後の膜厚が5 μ mとなるように水性ウレタン樹脂(東成化学(株)製、製品

50

名：BOND ACE W-01)を刷毛で塗布して乾燥させたものを60℃下、40 kg/m²の力で10秒間圧着し、48時間放置した。

次いで、上記のようにして得られたもののウレタンシート側に1cm幅で切れ目を入れ、その端部を剥離した後、端部を200mm/分の速度で180°方向に引っ張り剥離強度を測定し、剥離強度が3kg/cm以上のものを○、1.5kg/cm以上3kg/cm未満のものを△、1.5kg/cm未満のものを×とし、その結果を実施例は表B2-1～B2-7に、比較例は表B3にそれぞれ示した。

表B2-1

		実施例 B														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
溶液物性	溶液粘度 (秒)	16	17	15	24	18	13	16	16	16	15	15	16	16	16	15
	安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スプレー適正	シートでの評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	碁盤目剥離試験	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	追従性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	剥離強度試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発泡体での評価	評価1 ゴム	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	評価2 ウレタンシート	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表B2-2

		実施例 B															
		16	17	18	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
溶液物性	溶液粘度 (秒)	16	17	18	18	17	16	15	16	17	18	18	17	16	16	17	15
	安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スプレー適正	シートでの評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	碁盤目剥離試験	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	追従性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	剥離強度試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発泡体での評価	評価1 ゴム	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	評価2 ウレタンシート	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表B2-3

		実施例 B														
		31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
溶液物性	溶液粘度 (秒)	16	13	17	15	16	17	16	18	17	16	15	16	17	16	16
	安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スプレー適正	シートでの評価	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	追従性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	剥離強度試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発泡体での評価	評価1 ヶム	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	評価2 ウェンツト	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表B2-4

		実施例 B														
		46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
溶液物性	溶液粘度 (秒)	17	18	16	15	16	13	12	13	12	16	17	16	18	17	18
	安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スプレー適正	シートでの評価	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	追従性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	剥離強度試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発泡体での評価	評価1 ヶム	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	評価2 ウェンツト	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表B2-5

		実施例 B														
		61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
溶液物性	溶液粘度 (秒)	17	16	17	17	16	16	17	18	17	17	18	17	16	17	16
	安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スプレー適正	シートでの評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	基盤目剥離試験	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	追従性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発泡体での評価	剥離強度試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	評価1 J'A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	評価2 ウタジント	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表B2-6

		実施例 B														
		76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
溶液物性	溶液粘度 (秒)	17	18	19	20	18	21	18	19	14	20	21	21	19	22	16
	安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スプレー適正	シートでの評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	基盤目剥離試験	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	追従性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発泡体での評価	剥離強度試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	評価1 J'A	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	評価2 ウタジント	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表B2-7

		実施例 B															
		91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106
溶液物性	溶液粘度 (秒)	17	13	18	19	20	18	21	16	17	13	18	19	20	18	21	11
	安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スプレー 適正		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
シートで の評価	基板日剥離試験	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	追従性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	剥離強度試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発泡体で の評価	評価1 ユム	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	評価2 クラックアウト	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

20

30

40

表 B 3

		比較例 B								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
溶液物性	溶液粘度 (秒)	16	17	13	18	19	20	18	21	11
	安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
スプレート適正		○	○	○	○	○	○	○	○	○
シートでの評価	碁盤目剥離試験	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	追従性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	剥離強度試験	×	×	×	×	×	×	×	×	△
発泡体での評価	評価 1 J' A	△	△	△	△	△	△	△	△	△
	評価 2 ウレタンシート	×	×	×	×	×	×	×	×	△

10

20

30

40

フロントページの続き

審査官 藤本 保

- (56)参考文献 特開平06 - 161109 (JP, A)
特開平01 - 113416 (JP, A)
特開昭49 - 098454 (JP, A)
特開2000 - 302873 (JP, A)
特開2001 - 072724 (JP, A)
特開2000 - 327730 (JP, A)
特公昭51 - 043374 (JP, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L1/00-101/16

C09D4/00-201/10

C08G81/00-81/02