

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-65902

(P2014-65902A)

(43) 公開日 平成26年4月17日(2014.4.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08F 290/06 (2006.01)	C08F 290/06	4J038
C09D 4/02 (2006.01)	C09D 4/02	4J127
C09D 4/00 (2006.01)	C09D 4/00	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2013-184578 (P2013-184578)	(71) 出願人	000004101 日本合成化学工業株式会社 大阪府大阪市北区小松原町2番4号
(22) 出願日	平成25年9月6日(2013.9.6)	(72) 発明者	辻本 篤志 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本 合成化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2012-197085 (P2012-197085)	(72) 発明者	野田 敏郎 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本 合成化学工業株式会社内
(32) 優先日	平成24年9月7日(2012.9.7)	Fターム(参考)	4J038 FA211 FA281 MA07 MA09 NA12 PA17 PC02
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物及びコーティング剤

(57) 【要約】

【課題】硬化塗膜とした際に、実用性に耐え得るレベルの復元性を示し、かつ金属表面に対する密着性にも優れる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物及びそれを用いたコーティング剤の提供すること。

【解決手段】水酸基を3個以上含有するポリオール系化合物(x1)を含有するポリオール系化合物(x)、水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(y)、およびポリイソシアネート系化合物(z)を反応させてなる重量平均分子量が1万~80万のウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)、およびリン酸基含有エチレン性不飽和化合物(B)を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水酸基を 3 個以上含有するポリオール系化合物 (x 1) を含有するポリオール系化合物 (x)、
水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (y)、および
ポリイソシアネート系化合物 (z)
を反応させてなる重量平均分子量が 1 万 ~ 8 0 万のウレタン (メタ) アクリレート系化合物 (A)、
およびリン酸基含有エチレン性不飽和化合物 (B)
を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

10

【請求項 2】

ポリオール系化合物 (x) が、水酸基を 2 個含有し水酸基価が 4 5 0 m g K O H / g より小さいポリオール系化合物 (x 2) を含有することを特徴とする請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

ポリオール系化合物 (x) が、水酸基を 2 個含有し水酸基価が 4 5 0 m g K O H / g 以上のポリオール系化合物 (x 3) を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

ウレタン (メタ) アクリレート系化合物 (A) のエチレン性不飽和基含有量が、 0 . 0 1 ~ 1 0 m m o l / g であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 いずれか記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

20

【請求項 5】

リン酸基含有エチレン性不飽和化合物 (B) の含有量が、ウレタン (メタ) アクリレート系化合物 (A) 1 0 0 重量部に対して、 0 . 0 1 ~ 1 0 重量部であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 いずれか記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 いずれか記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を含有してなることを特徴とするコーティング剤。

【請求項 7】

金属表面用コーティング剤として用いることを特徴とする請求項 6 記載のコーティング剤。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物及びコーティング剤に関し、更に詳しくは、傷に対する還元性に優れ、かつ金属表面への密着性に優れた硬化塗膜を形成するための、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、及びそれを用いてなるコーティング剤に関するものである。

【背景技術】

40

【0002】

従来、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、ごく短時間の放射線等の活性エネルギー線の照射により硬化が完了するので、各種基材へのコーティング剤や接着剤、又はアンカーコート剤等として幅広く用いられている。

【0003】

中でも、コーティング剤としては、プラスチック基材の表面に硬化被膜を形成し、基材の最表面を保護するコーティング剤として、傷に対する還元性を有する硬化塗膜を形成し得る活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の開発が望まれており、例えば、ポリカプロラクトン含有多官能アルコールとイソシアネートと水酸基含有 (メタ) アクリレートを反応させて得られるウレタンアクリレートオリゴマーを用いた紫外線硬化性コーティング組成物

50

(例えば、特許文献1参照。)が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2004-35599号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上記特許文献1の開示技術では、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物の構成原料としてカプロラクトン含有多官能アルコールを用いることで、硬化塗膜とした際に多少の復元性を示すものであるが、傷の復元、回復を図るには、比較的高分子量で高分子ゴム様の弾性が必要とされるにも関わらず、上記特許文献1のウレタン(メタ)アクリレート系化合物は、設計構造上分子量が比較的小さく設計されており、実用的には十分なレベルの復元性は得られないものであった。

10

【0006】

また、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物をコーティング剤として使用する場合には、あらゆる被着体に対する密着性が求められるところ、特に密着性が得られにくい金属基材の表面や、金属蒸着された基材の表面に対する高い密着性が要求されており、種々の検討も行なわれている。

【0007】

20

そこで、本発明は、このような背景下において、硬化塗膜とした際に、実用性に耐え得るレベルの復元性を示し、かつ金属表面に対する密着性にも優れる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物及びそれを用いたコーティング剤の提供を目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

しかるに本発明者等は、かかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、ポリオール系化合物、水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物およびポリイソシアネート系化合物を反応させてなる比較的高分子量のウレタン(メタ)アクリレート系化合物において、ポリオール系化合物として、水酸基を3個以上含有するポリオール系化合物を用いることにより、硬化塗膜とした際に、ウレタン構造特有の塗膜伸張性を維持しつつ、3次元網目構造による塗膜収縮性が備わることとなり、伸張・収縮性能を持つゴム弾性塗膜が得られ、更にリン酸基含有エチレン性不飽和化合物を配合することにより、傷に対する復元性、金属表面への密着性にバランスよく優れる硬化塗膜を形成することができることを見出し、本発明を完成した。

30

【0009】

また、本発明においては、更にウレタン(メタ)アクリレート系化合物の構成原料のポリオール系化合物として、水酸基を3個以上含有するポリオール系化合物及び水酸基を2個含有するポリオール系化合物を用いた場合に合成時の過剰な分子ネットワーク形成を緩和することができゲル化を抑制できるために、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物を安定して製造することが可能となり、硬化塗膜形成後には本発明の顕著な効果を発揮することとなる。

40

【0010】

即ち、本発明の要旨は、水酸基を3個以上含有するポリオール系化合物(x1)を含有するポリオール系化合物(x)、水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(y)、およびポリイソシアネート系化合物(z)を反応させてなる重量平均分子量が1万~80万のウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)、およびリン酸基含有エチレン性不飽和化合物(B)を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に関するものである。

また、本発明においては、前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を含有してなるコーティング剤、とりわけ金属表面用コーティング剤をも提供するものである。

50

【発明の効果】**【0011】**

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、硬化塗膜とした際に傷に対する復元性および伸縮性、透明性、金属表面への密着性に優れた効果を有するものであり、コーティング剤、特に金属表面用コーティング剤として有用である。

【発明を実施するための形態】**【0012】**

以下に本発明を詳細に説明する。

なお、本発明において、(メタ)アクリルとはアクリルあるいはメタクリルを、(メタ)アクリロイルとはアクリロイルあるいはメタクリロイルを、(メタ)アクリレートとはアクリレートあるいはメタクリレートをそれぞれ意味するものである。

【0013】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)およびリン酸基含有エチレン性不飽和化合物(B)を含有してなるものである。

まず、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)について説明する。

【0014】

本発明で用いるウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)は、水酸基を3個以上含有するポリオール系化合物(x1)を含有するポリオール系化合物(x)、水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(y)、およびポリイソシアネート系化合物(z)を反応させて得られるものである。

【0015】

ポリオール系化合物(x)は、水酸基を3個以上含有するポリオール系化合物(x1)(以下、「3官能以上のポリオール系化合物(x1)」と記載する場合がある。)を必須に含有するものであればよい。

【0016】

かかる3官能以上のポリオール系化合物(x1)としては、水酸基を3個以上含有する各種ポリオール系化合物が挙げられ、具体的には、例えば、メタントリオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等の低分子量(好ましくは分子量64~250)のポリオール、ポリエステル系ポリオール、ポリエーテル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、水添化ポリブタジエン系ポリオール、(メタ)アクリル系ポリオール、ポリシロキサン系ポリオール等が挙げられる。

また、塗膜の透明性が優れる点で、分子中に不飽和基を含有しない3官能以上のポリオール系化合物であることが好ましい。

【0017】

上記ポリエステル系ポリオールとしては、例えば、多価アルコールと多価カルボン酸との縮合重合体;環状エステル(ラクトン)の開環重合体;多価アルコール、多価カルボン酸及び環状エステルの3種類の成分による反応物;等であり、水酸基を3個以上含有するようにそれぞれの原料を選択したものが挙げられる。

【0018】

上記多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-テトラメチレンジオール、1,3-テトラメチレンジオール、2-メチル-1,3-トリメチレンジオール、1,5-ペンタメチレンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサメチレンジオール、3-メチル-1,5-ペンタメチレンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタメチレンジオール、メタントリオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、シクロヘキサンジオール類(1,4-シクロヘキサンジオールなど)、ビスフェノール類(ビスフェノールAなど)、糖アルコール類(キシリトールやソルビトールなど)などが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0019】

上記多価カルボン酸としては、例えば、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸；1,4-シクロヘキサジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、トリメリット酸等の芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。

【0020】

上記環状エステル(ラクトン)としては、例えば、 ϵ -ブチロラクトン、 ϵ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどが挙げられる。

【0021】

上記ポリエーテル系ポリオールとしては、分子末端(側鎖)に水酸基が3つ以上含有するように、原料となるポリオールを脱水縮合して得られるポリエーテル系ポリオールが挙げられる。

かかるポリオールとしては、少なくとも1つの3官能以上のポリオールを含有すればよく、例えば、メタントリオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等の低分子量(好ましくは分子量64~250)のポリオール、及び、それらポリオールのアルキレンオキシド付加物であるポリオキシアルキレンポリオール等があげられる。

【0022】

上記ポリカーボネート系ポリオールとしては、例えば、多価アルコールとホスゲンとの反応物で、水酸基を3つ以上含有するように多価アルコールを選択したもの；環状炭酸エステル(アルキレンカーボネートなど)の開環重合物で水酸基を3つ以上含有するものなどが挙げられる。

【0023】

上記多価アルコールとしては、少なくとも1つの3官能以上のポリオールを含有すればよく、例えば、メタントリオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1,2,6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール等の低分子量のポリオール、及び、それらポリオールのアルキレンオキシド付加物であるポリオキシアルキレンポリオール等があげられる。

なお、ポリカーボネートポリオールは、分子内にカーボネート結合を有し、末端がヒドロキシル基を3個以上含有する化合物であればよく、カーボネート結合とともにエステル結合を有していてもよい。

【0024】

上記ポリオレフィン系ポリオールとしては、分岐構造を少なくとも1つ持っている炭化水素骨格の分子末端(側鎖)に水酸基を合計3つ以上有するものであればよい。

【0025】

上記水添化ポリブタジエン系ポリオールとは、ポリブタジエン系ポリオールの構造中に含まれるエチレン性不飽和基の全部が水素化された構造で、その分子末端(側鎖)に水酸基を合計3つ以上有するものであればよい。

【0026】

上記(メタ)アクリル系ポリオールとしては、(メタ)アクリル酸エステルの重合体中又は共重合体中に、ヒドロキシル基を少なくとも3個以上含有するものであればよい。かかる重合体、共重合体の構成モノマーとしては、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、2-ヒドロキシブチル(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、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル等が挙げら

10

20

30

40

50

れる。

【0027】

上記ポリシロキサン系ポリオールとしては、分子末端（側鎖）に水酸基を3個以上有するようなポリシロキサンを用いればよい。

【0028】

これらの中でも、硬化時に柔軟性、耐熱性等の機械的物性に優れる点ポリエステル系ポリオール、ポリエーテル系ポリオールが好ましい。

【0029】

3官能以上のポリオール系化合物（x1）としては、水酸基価が好ましくは30～3,500mg KOH/g、特に好ましくは40～1,750mg KOH/g、更に好ましくは50～1,200mg KOH/gである。かかる水酸基価が高すぎると合成段階で3次元構造が緻密になりすぎ、急激な粘度上昇が発生し、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物の製造時にゲル化しやすい傾向があり、かかる水酸基価が低すぎると、活性エネルギー線とりわけ紫外線の硬化後の塗膜表面の硬度が低下しやすい傾向がある。

10

かかる水酸基価は、JIS K 1557に準じて測定した値である。

【0030】

3官能以上のポリオール系化合物（x1）の重量平均分子量としては、好ましくは50～6,000、特に好ましくは100～3,500、更に好ましくは100～2,500である。かかる重量平均分子量が高すぎると活性エネルギー線、とりわけ紫外線の硬化後の塗膜表面の硬度が低下しやすい傾向があり、かかる重量平均分子量が低すぎると合成段階で3次元網目構造が緻密になりすぎること、急激な粘度上昇が発生しウレタン（メタ）アクリレート系化合物の製造時にゲル化しやすい傾向がある。

20

【0031】

なお、上記の重量平均分子量とは、標準ポリスチレン分子量換算による重量平均分子量であり、高速液体クロマトグラフィー（日本ウォーターズ社製、「Waters 2695（本体）」と「Waters 2414（検出器）」）に、カラム：Shodex GPC KF-806L（排除限界分子量： 2×10^7 、分離範囲： $100 \sim 2 \times 10^7$ 、理論段数：10,000段/本、充填剤材質：スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、充填剤粒径： $10 \mu\text{m}$ ）の3本直列を用いることにより測定される。

以下、後述のウレタン（メタ）アクリレート系化合物の重量平均分子量の測定は、上記の方法に準じて測定される。

30

【0032】

また、ポリオール系化合物（x）としては、水酸基を2個含有し水酸基価が450mg KOH/gより小さいポリオール系化合物（x2）（以下、「2官能ポリオール系化合物（x2）」と記すことがある。）を含有することが、3次元網目構造が緻密になりすぎてウレタン（メタ）アクリレート系化合物の製造時にゲル化が生じることを防ぐことができ、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物を安定して製造しやすい点で好ましい。

【0033】

2官能ポリオール系化合物（x2）の水酸基価は、450mg KOH/gより小さいことが好ましく、更に好ましくは200mg KOH/g以下、特に好ましくは180mg KOH/g以下である。なお、かかる水酸基価の下限は通常20mg KOH/gである。

40

かかる水酸基価が高すぎると合成段階で3次元網目構造が緻密になりすぎること、急激な粘度上昇が発生しウレタン（メタ）アクリレート系化合物の製造時にゲル化しやすい傾向があり、かかる水酸基価が低すぎると活性エネルギー線、とりわけ紫外線の硬化後の塗膜表面の硬度が低下しやすくなる傾向がある。

かかる水酸基価は、JIS K 1557に準じて測定した値である。

【0034】

かかる2官能ポリオール系化合物（x2）としては、水酸基を2個含有する各種ポリオール系化合物が挙げられ、具体的には例えば、ポリエステル系ポリオール、ポリエーテル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、水添化ポ

50

リブタジエン系ポリオール、(メタ)アクリル系ポリオール、ポリシロキサン系ポリオール等が挙げられる。

具体的には、上述の3官能以上のポリオール系化合物(x1)の説明中で例示した各ポリオール系化合物に準じればよく、水酸基が2個になるように原料化合物を選択し組み合わせ得られる2官能ポリオールであればよい。

【0035】

これらの中でも、硬化時に柔軟性等の機械的物性に優れる点で、2官能ポリエステル系ポリオール、2官能ポリエーテル系ポリオールが好ましい。

【0036】

2官能のポリオール系化合物(x2)の重量平均分子量としては、好ましくは250~6,000、特に好ましくは300~5,000、更に好ましくは500~4,000であり、かかる重量平均分子量が高すぎると活性エネルギー線、とりわけ紫外線の硬化後の塗膜表面の硬度が低下しやすくなる傾向があり、かかる重量平均分子量が低すぎると合成段階で3次元網目構造が緻密になりすぎること、急激な粘度上昇が発生しウレタン(メタ)アクリレート系化合物の製造時にゲル化しやすい傾向がある。

10

【0037】

ポリオール系化合物(x)について、2官能ポリオール系化合物(x2)を用いる際の3官能以上のポリオール系化合物(x1)と2官能ポリオール系化合物(x2)との配合比率(重量比)としては、(x1):(x2)=1:99~99:1が好ましく、特に好ましくは、(x1):(x2)=2:98~50:50、更に好ましくは(x1):(x2)=3:97~30:70である。

20

かかる3官能以上のポリオール系化合物(x1)の配合割合が多すぎると、3次元網目構造が過大となってしまう分子量が高くなりすぎて製造時にゲル化しやすい傾向があり、少なすぎると3次元網目構造が過少となり、伸縮性および弾性にバランスよく優れることが難しくなる傾向がある。

【0038】

また、ポリオール系化合物(x)として、水酸基を2個含有し水酸基価が450mg KOH/g以上のポリオール化合物(x3)(以下、「2官能ポリオール系化合物(x3)」と記すことがある。)を含有することが好ましく、特に、上記記載の3官能ポリオール系化合物(x1)、2官能ポリオール系化合物(x2)に加えて、更に水酸基を2個含有し水酸基価が450mg KOH/g以上のポリオール化合物(x3)を含有することが、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物の3次元網目構造を更に緩和させ、塗膜の伸縮性を向上させる点で好ましい。

30

【0039】

2官能ポリオール系化合物(x3)の水酸基価は、450mg KOH/g以上であることが好ましく、更に好ましくは500mg KOH/g以上、特に好ましくは550mg KOH/g以上である。なお、かかる水酸基価の上限は通常2,000mg KOH/gである。

かかる水酸基価は、JIS K 1557に準じて測定した値である。

【0040】

上記2官能ポリオール系化合物(x3)としては、例えば、重量平均分子量250以下程度の低分子量ジオール化合物が挙げられ、具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、ジメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,4-テトラメチレンジオール、1,3-テトラメチレンジオール、2-メチル-1,3-トリメチレンジオール、1,5-ペンタメチレンジオール、1,6-ヘキサメチレンジオール、3-メチル-1,5-ペンタメチレンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタメチレンジオール、ペンタエリスリトールジアクリレート、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール等の脂肪族アルコール類、1,4-シクロヘキサジオール、

40

50

シクロヘキシルジメタノール等のシクロヘキサジオール類、ビスフェノール A 等のビスフェノール類、トリシクロデカンジメタノール等があげられ、これらは 1 種または 2 種以上を併用して用いることができる。

これらの中でも、硬化塗膜の黄変性の観点から、芳香環や不飽和基を含まない構造の化合物が好ましく、特に好ましくは脂肪族アルコール類、更に好ましくはネオペンチルグリコールである。

【 0 0 4 1 】

2 官能ポリオール系化合物 (x 3) と 2 官能ポリオール系化合物 (x 2) との水酸基価の差 ((x 3) - (x 2)) としては、0 ~ 1 9 8 0 m g K O H / g が好ましく、特に好ましくは 4 0 0 ~ 1 6 0 0 m g K O H / g 、更に好ましくは 8 0 0 ~ 1 2 0 0 m g K O H / g である。

10

かかる水酸基価の差が大きすぎるとウレタン (メタ) アクリレート系化合物の製造時にゲル化しやすい傾向があり、小さすぎると伸縮性および弾性にバランスよく優れることが難しくなる傾向がある。

【 0 0 4 2 】

かかる 2 官能ポリオール系化合物 (x 3) の配合量は、2 官能ポリオール系化合物 (x 2) に対して、0 ~ 5 0 重量 % であることが好ましく、特に好ましくは 0 . 3 ~ 4 0 重量 % 、更に好ましくは 0 . 5 ~ 2 5 重量 % である。

かかる配合量が多すぎると、3 次元網目構造が緻密になりすぎること、急激な粘度上昇が発生しウレタン (メタ) アクリレート系化合物の製造時にゲル化しやすい傾向がある。

20

【 0 0 4 3 】

かかる 2 官能ポリオール系化合物 (x 3) の配合量は、3 官能以上のポリオール系化合物 (x 1) と 2 官能ポリオール系化合物 (x 2) との合計量に対して、0 ~ 5 0 重量 % であることが好ましく、特に好ましくは 0 . 3 ~ 4 0 重量 % 、更に好ましくは 0 . 5 ~ 2 5 重量 % である。

かかる配合量が多すぎると、3 次元網目構造が緻密になりすぎること、急激な粘度上昇が発生しウレタン (メタ) アクリレート系化合物の製造時にゲル化しやすい傾向がある。

【 0 0 4 4 】

ポリオール系化合物 (x) について、2 官能ポリオール系化合物 (x 2) および 2 官能ポリオール系化合物 (x 3) を用いる際の、3 官能以上のポリオール系化合物 (x 1) と 2 官能ポリオール系化合物 (x 2) の 2 官能ポリオール系化合物 (x 3) 合計量との配合比率 (重量比) としては、(x 1) : { (x 2) + (x 3) } = 1 : 9 9 ~ 7 0 : 3 0 が好ましく、特に好ましくは、(x 1) : { (x 2) + (x 3) } = 5 : 9 5 ~ 5 0 : 5 0 、更に好ましくは (x 1) : { (x 2) + (x 3) } = 1 0 : 9 0 ~ 3 0 : 7 0 である。

30

かかる 3 官能以上のポリオール系化合物 (x 1) の配合割合が多すぎると、3 次元網目構造が過大となってしまう分子量が高くなりすぎて製造時にゲル化しやすい傾向があり、少なすぎると 3 次元網目構造が過少となり、伸縮性および弾性にバランスよく優れることが難しくなる傾向がある。

40

【 0 0 4 5 】

また、ポリオール系化合物 (x) は、平均水酸基数が 2 . 0 1 ~ 6 m o l であることが好ましく、特に好ましくは 2 . 0 5 ~ 5 m o l であり、更に好ましくは 2 . 1 ~ 4 m o l である。

かかる平均水酸基数が少なすぎると 3 次元網目構造が過少となり、伸縮性および弾性にバランスよく優れることが難しくなる傾向があり、平均水酸基数が多すぎると 3 次元網目構造が過大となってしまう分子量が高くなりすぎて製造時にゲル化しやすい傾向がある。

【 0 0 4 6 】

上記平均水酸基数は、以下の計算式 [I] または [I I] により求められるものである。

50

[I]

平均水酸基数 = [{ 3 官能以上のポリオール系化合物 (x 1) の水酸基官能基数 × 3 官能以上のポリオール系化合物 (x 1) の仕込みモル数 } / { 3 官能以上のポリオール系化合物 (x 1) の仕込みモル数 + 2 官能ポリオール系化合物 (x 2) の仕込みモル数 }] + [{ 2 × 2 官能ポリオール系化合物 (x 2) の仕込みモル数 } / { 3 官能以上のポリオール系化合物 (x 1) の仕込みモル数 + 2 官能ポリオール系化合物 (x 2) の仕込みモル数 }]

[I I]

平均水酸基数 = [{ 3 官能以上のポリオール系化合物 (x 1) の水酸基官能基数 × 3 官能以上のポリオール系化合物 (x 1) の仕込みモル数 } / { 3 官能以上のポリオール系化合物 (x 1) の仕込みモル数 + 2 官能ポリオール系化合物 (x 2) の仕込みモル数 + 2 官能ポリオール系化合物 (x 3) の仕込みモル数 }] + [{ 2 × 2 官能ポリオール系化合物 (x 2) の仕込みモル数 } / { 3 官能以上のポリオール系化合物 (x 1) の仕込みモル数 + 2 官能ポリオール系化合物 (x 2) の仕込みモル数 + 2 官能ポリオール系化合物 (x 3) の仕込みモル数 }] + [{ 2 × 2 官能ポリオール系化合物 (x 3) の仕込みモル数 } / { 3 官能以上のポリオール系化合物 (x 1) の仕込みモル数 + 2 官能ポリオール系化合物 (x 2) の仕込みモル数 + 2 官能ポリオール系化合物 (x 3) の仕込みモル数 }]

10

【 0 0 4 7 】

本発明で用いる水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (y) としては、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、2 - ヒドロキシブチル (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、6 - ヒドロキシヘキシル (メタ) アクリレート等のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、2 - (メタ) アクリロイロキシエチル - 2 - ヒドロキシプロピルフタレート、ジプロピレングリコール (メタ) アクリレート、脂肪酸変性 - グリシジル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - (メタ) アクリロイロキシプロピル (メタ) アクリレート等のエチレン性不飽和基を 1 つ含有する水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 ; グリセリンジ (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - アクリロイル - オキシプロピルメタクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート等のエチレン性不飽和基を 2 つ以上含有する水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 ; が挙げられ、これらは 1 種または 2 種以上組み合わせ使用することができる。

20

30

【 0 0 4 8 】

これらの中でも、エチレン性不飽和基を 1 つ含有する水酸基 (メタ) アクリレート系化合物が好ましく、反応性および汎用性に優れる点で、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、2 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、4 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートが特に好ましく、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートが更に特に好ましい。

【 0 0 4 9 】

また、水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (y) としては、酸価が 1 m g K O H / g 以下 (好ましくは 0 . 7 5 m g K O H / g 以下) である水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物を用いることが、ゲル化が生じにくく安定してウレタン (メタ) アクリレート系化合物を製造しやすい点で好ましい。かかる水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物として、具体的には、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、4 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートが好ましく、特に好ましくは 2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートである。

40

【 0 0 5 0 】

なお、水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物の中でも、カプロラクトン変性 2 - ヒ

50

ドロキシエチル(メタ)アクリレートについては、一般的に入手できる原料では、カプロラクトン1モル変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートで2.0mg KOH/g程度、カプロラクトン2モル変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートで、2.5mg KOH/g程度の酸価を有するものであり、更に、カプロラクトン変性量が増加するとその酸価は増える傾向にあるため、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを用いると本発明の効果は得られにくい傾向がある。

【0051】

本発明で用いるポリイソシアネート系化合物(z)としては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリフェニルメタンポリイソシアネート、変性ジフェニルメタンジイソシアネート、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、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族系ポリイソシアネート、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、リジンジイソシアネート、リジントリイソシアネート等の脂肪族系ポリイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン等の脂環式系ポリイソシアネート、或いはこれらポリイソシアネートの3量体化合物又は多量体化合物、アロファネート型ポリイソシアネート、ビュレット型ポリイソシアネート、水分散型ポリイソシアネート(例えば、日本ポリウレタン工業(株)製の「アクアネート100」、「アクアネート110」、「アクアネート200」、「アクアネート210」等)、等が挙げられる。

10

20

【0052】

これらの中でも、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、変性ジフェニルメタンジイソシアネート、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、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族系ジイソシアネート；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、リジンジイソシアネート等の脂肪族系ジイソシアネート；水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン等の脂環式系ジイソシアネート；等のジイソシアネート系化合物を用いることが好ましく、硬化塗膜の黄変が少ない点や硬化収縮が小さい点で、脂環式ジイソシアネート化合物が特に好ましく、イソホロンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネートが更に好ましい。

30

【0053】

上記(x)~(z)を含有する構成原料を反応させることによりウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)を得ることができる。

【0054】

ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)の製造方法は、通常、ポリオール系化合物(x)、上記水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(y)、ポリイソシアネート系化合物(z)を反応器に一括又は別々に仕込み反応させればよいが、ポリオール系化合物(x)とポリイソシアネート系化合物(z)とを予め反応させて得られる反応生成物に、水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(y)を反応させる方法が、安定性に優れる点で好ましい。

40

【0055】

かかるポリオール系化合物(x)とポリイソシアネート系化合物(z)とを予め反応させて得られる反応生成物に、水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(y)を反応させる方法において、上記ポリオール系化合物(x)とポリイソシアネート系化合物(z)との反応には、公知の反応方法を用いることができ、例えば、まずポリイソシアネート系化合物(z)中のイソシアネート基：ポリオール系化合物(x)中の水酸基との官能基モル比を、通常、イソシアネート基mol：(ポリオール水酸基mol-水酸基含有アクリレートの水酸基mol)程度にして反応させることにより、末端にイソシアネート基を含有

50

する反応生成物を得ればよい。

【0056】

上記ポリオール系化合物(x)とポリイソシアネート系化合物(z)との反応生成物に、水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(y)を反応させる場合にも、公知の反応手段を用いることができ、反応生成物と水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(y)との反応モル比を、例えば、反応生成物のイソシアネート基が2個で、水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(y)の水酸基が1個である場合は、反応生成物：水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(y)が1：2程度で反応させ、反応生成物のイソシアネート基が3個で、水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(y)の水酸基が1個である場合は、反応生成物：水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(y)が1：3程度で反応させればよい。

10

【0057】

この反応生成物と水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(y)との付加反応において、反応系の残存イソシアネート基含有率が0.5重量%以下になる時点で反応を終了させることにより、本発明のウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)が得られる。

【0058】

また、3官能以上のポリオール系化合物(x1)と2官能ポリオール系化合物(x2)を併用する際には、3官能以上のポリオール系化合物(x1)は、一括して配合し反応させることも可能ではあるが、分岐構造がウレタン(メタ)アクリレート分子中に局在化することを避け、ウレタン(メタ)アクリレート分子中に分岐構造を分散させるために、多段階に分けて配合して反応させることが好ましい。

20

3官能以上のポリオール系化合物(x1)を分割して配合する場合には、任意の配分で分割して配合することが可能であるが、例えば、2段階で配合する場合には、ウレタン(メタ)アクリレート分子中に分岐構造を効率よく分散させられる点で、重量比で1段目：2段目=10：90～90：10(好ましくは30：70～90：10、特に好ましくは50：50～90：10、更に好ましくは55：45～90：10)の範囲で分割し添10～90：90～10の範囲で分割し添加することが好ましい。

【0059】

上記ポリオール系化合物(x)とポリイソシアネート系化合物(z)との反応、更にその反応生成物と水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(y)との反応においては、反応を促進する目的で触媒を用いることも好ましく、かかる触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、トリメチル錫ヒドロキシド、テトラ-n-ブチル錫、ジルコニウムトリス(アセチルアセトネート)エチルアセトアセテート、ジルコニウムテトラキスアセチルアセトネート等の有機金属化合物、ヘキサエート亜鉛(ヘキサ酸亜鉛)亜鉛、オクテン酸亜鉛、オクテン酸錫、ナフテン酸コバルト、塩化第1錫、塩化第2錫等の金属塩、トリエチルアミン、ベンジルジエチルアミン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン、N,N,N,N-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、N-エチルモルホリン等のアミン系触媒、硝酸ビスマス、臭化ビスマス、ヨウ化ビスマス、硫化ビスマス等の他、ジブチルビスマスジラウレート、ジオクチルビスマスジラウレート等の有機ビスマス化合物や、2-エチルヘキサ酸ビスマス塩、ナフテン酸ビスマス塩、イソデカン酸ビスマス塩、ネオデカン酸ビスマス塩、ラウリル酸ビスマス塩、マレイン酸ビスマス塩、ステアリン酸ビスマス塩、オレイン酸ビスマス塩、リノール酸ビスマス塩、酢酸ビスマス塩、ビスマスリビスネオデカノエート、ジサリチル酸ビスマス塩、ジ没食子酸ビスマス塩等の有機酸ビスマス塩等のビスマス系触媒等が挙げられ、中でも、ジブチル錫ジラウレート、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセンが好適である。

30

40

【0060】

上記ポリオール系化合物(x)とポリイソシアネート系化合物(z)との反応、更にその反応生成物と水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(y)との反応においては、イソシアネート基に対して反応する官能基を有しない有機溶剤、例えば、酢酸エチル、酢酸

50

ブチル等のエステル類、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類、トルエン、キシレン等の芳香族類等の有機溶剤を用いることができる。

【0061】

また、かかる有機溶剤の代わりに、イソシアネート基に対して反応する官能基を有さない(メタ)アクリレートモノマーを用いることもでき、かかる(メタ)アクリレート系モノマーとしては、2官能(メタ)アクリレートモノマー、単官能(メタ)アクリレートモノマーが好ましく、特に好ましくは硬化後の塗膜の伸縮性を阻害が少ない点で、単官能(メタ)アクリレートモノマーである。

【0062】

かかる2官能(メタ)アクリレートモノマーとしては、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、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化シクロヘキサンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジアクリレート等が挙げられる。

【0063】

かかる単官能(メタ)アクリレートモノマーとしては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系モノマー；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(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、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、(2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキソラン-4-イル)-メチル(メタ)アクリレート、シクロヘキサンスピロ-2-(1,3-ジオキソラン-4-イル)-メチル(メタ)アクリレート、3-エチル-3-オキセタニルメチル(メタ)アクリレート、 ϵ -ブチロラクトン(メタ)アクリレート、 n -ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、 n -ステアリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノールエチレンオキサイド変性($n=2$)(メタ)アクリレート、ノニルフェノールプロピレンオキサイド変性($n=2.5$)(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、カルビトール(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルモルフォリン、ポリオキシエチレン第2級アルキルエーテルアクリレート等のアクリレート系モノマー； N -メチロール(メタ)アクリルアミド、 N -ビニルピロリドン、2-ビニルピリジン、酢酸ビニル等が挙げられる。

【0064】

上記ポリオール系化合物(x)とポリイソシアネート系化合物(z)との反応、更にその反応生成物と水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(y)との反応においては、反応温度は、通常30~100、好ましくは40~90であり、反応時間は、通常2~10時間、好ましくは3~8時間である。

【0065】

10

20

30

40

50

本発明で用いられるウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)のエチレン性不飽和基含有量(mmol/g)としては、0.01~10mmol/gであることが好ましく、特に好ましくは0.05~5mmol/g、更に好ましくは0.1~1mmol/g、殊に好ましくは0.1~0.5mmol/gである。

かかるウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)のエチレン性不飽和基含有量(mmol/g)が少なすぎると活性エネルギー線照射時の硬化が不十分となる傾向があり、多すぎると活性エネルギー線により架橋形成する成分が増えるため目的とする硬化塗膜の伸縮性および弾性が得られにくい傾向がある。

【0066】

また、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)は、構造上の特性である伸縮性、弾性を活かす点で、10個以下のエチレン性不飽和基を有するものであることが好ましく、6個以下のエチレン性不飽和基を有するものであることが特に好ましく、4個以下のエチレン性不飽和基を有するものであることが更に好ましい。なお、通常エチレン性不飽和基の下限値は2個である。

10

【0067】

本発明で用いられるウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)の重量平均分子量としては、1万~80万であることが必要であり、特に好ましくは2万~50万であり、更に好ましくは2万~30万である。

かかる重量平均分子量が小さすぎると硬化塗膜の伸縮性、弾性が低下することとなり、大きすぎると高粘度となり取り扱いにくくなる。

20

【0068】

尚、かかる重量平均分子量は、上記と同様にして測定される。

【0069】

また、本発明において、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)を酢酸エチル40%含有するように溶解した際に、その20における粘度が、300~100万mPa·sであることが好ましく、特に好ましくは400~50万mPa·sであり、更に好ましくは500~20万mPa·sである。

かかる粘度が上記範囲外では塗工性が低下する傾向がある。尚、粘度の測定法は、B型粘度計による。

【0070】

かくして本発明で用いられるウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)が得られる。

30

【0071】

次に、リン酸基含有エチレン性不飽和化合物(B)について説明する。

本発明におけるリン酸基含有エチレン性不飽和化合物(C)とは、1分子内にリン酸基を1個以上、好ましくは1~5個含有し、かつエチレン性不飽和基を1個以上、好ましくは1~3個含有する不飽和化合物である。リン酸基含有エチレン性不飽和化合物(B)は、1種を単独で、または2種以上を併せて用いることができる。

【0072】

リン酸基含有エチレン性不飽和化合物(B)としては、例えば、2-(メタ)アクリロイロキシエチルホスフェート(例えば、共栄社化学製の「ライトエステルP-1M」、「ライトアクリレートP-1A」等)、リン酸メチレン(メタ)アクリレート、リン酸エチレン(メタ)アクリレート、リン酸プロピレン(メタ)アクリレート、リン酸テトラメチレン(メタ)アクリレート等のリン酸アルキレン(メタ)アクリレート、リン酸1-クロロメチルエチレン(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレートのリン酸エステル(例えば、ローディア日華社製の「Sipomer PAM100」、「Sipomer PAM4000」等)、ポリエチレングリコールモノアクリレートのリン酸エステル(例えば、ローディア日華社製の「Sipomer PAM5000」等)、ポリプロピレングリコールモノメタクリレートのリン酸エステル(例えば、ローディア日華社製の「Sipomer PAM200」等)、ポリプロピレングリコールモノアク

40

50

リレートのリン酸エステル（例えば、ローディア日華社製の「Sipomer PAM 300」等）のようなポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートのリン酸エステル等のエチレン性不飽和基を1個有するリン酸基含有エチレン性不飽和化合物；

ビス（2-（メタ）アクリロイロキシエチル）ホスフェート（例えば、共栄社化学製の「ライトエステルP-2M」、「ライトアクリレートP-2A」等）、エチレンオキサイド変性リン酸ジアクリレート、エチレンオキサイド変性リン酸ジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性リン酸トリ（メタ）アクリレート等のエチレン性不飽和基を2個有するリン酸基含有エチレン性不飽和化合物；

トリアクリロイルオキシエチルホスフェート（例えば、大阪有機化学工業社製のビスコート#3PA）等のエチレン性不飽和基を3個以上有するリン酸基含有エチレン性不飽和化合物等が挙げられる。

【0073】

また、ビニルホスホン酸、ジメチルビニルホスホン酸、ジエチルビニルホスホン酸、ジイソプロピルビニルホスホン酸、ジイソブチルビニルホスホン酸、ジブチルビニルホスホン酸、フェニルビニルホスホン酸、p-ビニルベンゼンホスホン酸等のホスホン酸基含有モノエチレン性不飽和化合物、ジビニルホスホン酸、ビス（ジエチルビニル）ホスホン酸、ビス（ジメチルビニル）ホスホン酸、ビス（ジイソプロピルビニル）ホスホン酸、（ジイソブチルビニル）ホスホン酸、（ジブチルビニル）ホスホン酸、ビス（フェニルビニル）ホスホン酸等のホスホン酸基含有ジエチレン性不飽和化合物を用いることもできる。

【0074】

これらの中でも、エチレン性不飽和基とリン酸基の間に存在する炭化水素やアルキレングリコール等の分子鎖の鎖長が短い方が、組成物中のリン酸基が塗膜と基材の界面付近に存在し効果的に作用し、基材に対して優れた密着性が得られると考えられることから、2-（メタ）アクリロイロキシエチルホスフェート、ビス（2-メタクリロイロキシエチル）ホスフェートを用いることが好ましい。

【0075】

リン酸基含有エチレン性不飽和化合物（B）の含有量は、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）100重量部に対して、0.01～10重量部であることが好ましく、特に好ましくは0.05～8重量部、更に好ましくは0.1～5重量部、殊に好ましくは0.2～3重量部である。

かかるリン酸基含有エチレン性不飽和化合物（B）の含有量が少なすぎると、金属表面への密着性が低下する傾向があり、多すぎると金属表面を腐食したり、硬度等の機械的物性を低下させる傾向がある。

【0076】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、光重合開始剤（C）、（A）および（B）成分以外のエチレン性不飽和モノマー（D）、アクリル樹脂、表面調整剤、レベリング剤、重合禁止剤等を添加することができ、更には油、酸化防止剤、難燃剤、帯電防止剤、充填剤、安定剤、補強剤、艶消し剤、研削剤、有機微粒子、無機粒子等を配合することも可能である。

【0077】

上記光重合開始剤（C）としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル-（2-ヒドロキシ-2-プロピル）ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-ホルホルノ（4-チオメチルフェニル）プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-ホルホルノフェニル）ブタノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-（1-メチルビニル）フェニル]プロパノンオリゴマー等のアセトフェノン類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4-メチル-ジフェニルサルファイ

10

20

30

40

50

ド、3,3,4,4-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N,N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド等のベンゾフェノン類；2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2-(3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシ)-3,4-ジメチル-9H-チオキサントン-9-オンメソクロリド等のチオキサントン類；2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニ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類；等があげられる。なお、これら光重合開始剤(C)は、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

10

【0078】

また、これらの助剤として、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4,4-ジメチルアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、4,4-ジエチルアミノベンゾフェノン、2-ジメチルアミノエチル安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等を併用することも可能である。

20

【0079】

これらの中でも、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾインイソプロピルエーテル、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンを用いることが好ましい。

【0080】

光重合開始剤(C)の含有量としては、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)、リン酸基含有エチレン性不飽和化合物(B)(および、必要に応じて使用する後述のエチレン性不飽和モノマー(D))の合計100重量部に対して、0.1~20重量部であることが好ましく、特に好ましくは0.5~10重量部、さらに好ましくは1~10重量部である。

30

光重合開始剤(C)の含有量が少なすぎると、硬化不良となり膜形成がなされにくい傾向があり、多すぎると硬化塗膜の黄変の原因となり、着色の問題が起こりやすい傾向がある。

【0081】

上記、(A)および(B)成分以外のエチレン性不飽和モノマー(D)としては、単官能モノマー、2官能モノマー、3官能以上のモノマーが挙げられる。

【0082】

かかる単官能モノマーとしては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、-メチルスチレン等のスチレン系モノマー、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(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、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、(2-メチル-2-エチル-1,3-ジオ

40

50

キソラン - 4 - イル) - メチル (メタ) アクリレート、シクロヘキサンスピロ - 2 - (1 , 3 - ジオキソラン - 4 - イル) - メチル (メタ) アクリレート、3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル (メタ) アクリレート、 - ブチロラクトン (メタ) アクリレート、n - ブチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、ヘプチル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、n - ステアシル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、フェノールエチレンオキサイド変性 (n = 2) (メタ) アクリレート、ノニルフェノールプロピレンオキサイド変性 (n = 2 . 5) (メタ) アクリレート、2 - (メタ) アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピルフタレート等のフタル酸誘導体のハーフ (メタ) アクリレート、フルフリル (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、カルピトール (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、プトキシエチル (メタ) アクリレート、アリル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリロイルモルフォリン、ポリオキシエチレン第2級アルキルエーテルアクリレート等の (メタ) アクリレート系モノマー、2 - ヒドロキシエチルアクリルアミド、N - メチロール (メタ) アクリルアミド、N - ビニルピロリドン、2 - ビニルピリジン、酢酸ビニル等が挙げられる。

【0083】

かかる2官能モノマーとしては、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、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ (メタ) アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ (メタ) アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ (メタ) アクリレート、エトキシ化シクロヘキサンジメタノールジ (メタ) アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ (メタ) アクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ (メタ) アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ (メタ) アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ (メタ) アクリレート、ヒドロキシビバリン酸変性ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジアクリレート等が挙げられる。

【0084】

かかる3官能以上のモノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (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、トリ (メタ) アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ (メタ) アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、エトキシ化グリセリントリアクリレート等が挙げられる。

【0085】

また、アクリル酸のミカエル付加物あるいは2 - アクリロイルオキシエチルジカルボン

酸モノエステルも併用可能であり、かかるアクリル酸のミカエル付加物としては、アクリル酸ダイマー、メタクリル酸ダイマー、アクリル酸トリマー、メタクリル酸トリマー、アクリル酸テトラマー、メタクリル酸テトラマー等が挙げられる。

上記2 - アクリロイルオキシエチルジカルボン酸モノエステルとしては、特定の置換基をもつカルボン酸であり、例えば2 - アクリロイルオキシエチルコハク酸モノエステル、2 - メタクリロイルオキシエチルコハク酸モノエステル、2 - アクリロイルオキシエチルフタル酸モノエステル、2 - メタクリロイルオキシエチルフタル酸モノエステル、2 - アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸モノエステル、2 - メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸モノエステル等が挙げられる。更に、その他オリゴエステルアクリレートも挙げられる。

【0086】

上記表面調整剤としては、例えば、セルロース樹脂やアルキッド樹脂等を挙げる事ができる。かかる、セルロース樹脂は、塗膜の表面平滑性を向上させる作用があり、アルキッド樹脂は、塗布時の造膜性を付与する作用を有する。

【0087】

上記レベリング剤としては、塗液の基材への濡れ性付与作用、表面張力の低下作用を有するものであれば、公知一般のレベリング剤を用いることができ、例えば、シリコーン変性樹脂、フッ素変性樹脂、アルキル変性樹脂等を用いることができる。

【0088】

上記重合禁止剤としては、例えば、p - ベンゾキノン、ナフトキノン、トルキノン、2, 5 - ジフェニル - p - ベンゾキノン、ヒドロキノン、2, 5 - ジ - t - ブチルヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、モノ - t - ブチルヒドロキノン、p - t - ブチルカテコール等を挙げる事ができる。

【0089】

また、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、塗工時の粘度を適正なものにするために、希釈のための有機溶剤を使用することも好ましい。かかる有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、n - ブタノール、i - ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、トルエン、キシレン等の芳香族類、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、ジアセトンアルコール等が挙げられる。これら上記の有機溶剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0090】

上記2種以上を併用する場合は、グリコールエーテル類、ケトン類、アルコール類の中から2種以上を選択して組み合わせることが塗膜外観の点で好ましい。

【0091】

なお、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を製造するにあたり、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)およびその他成分の混合方法については、特に限定されるものではなく、種々方法により混合することができる。

【0092】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、各種基材へのトップコート剤やアンカーコート剤など、塗膜形成用の硬化性樹脂組成物として有効に用いられ、特に金属表面に対する密着性に優れたものであり、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を基材に塗工した後(有機溶剤で希釈した組成物を塗工した場合には、さらに乾燥させた後)、活性エネルギー線を照射することにより硬化される。

【0093】

上記本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を塗工する対象である基材としては、アルミニウム、銅、鉄、SUS、亜鉛、マグネシウム、これらの合金等の金属、あるいはこれら金属が蒸着された表面を持つ基材、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、

10

20

30

40

50

ポリカーボネート系樹脂、アクリル系樹脂アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS）、ポリスチレン系樹脂等やそれらの成型品（フィルム、シート、カップ、等）等のプラスチック基材、それらの複合基材、またはガラス繊維や無機物を混合した前記材料の複合基材等が挙げられる。

【0094】

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の塗工方法としては、例えば、スプレー、シャワー、ディッピング、ロール、スピン、スクリーン印刷等のようなウェットコーティング法が挙げられ、通常は常温の条件化で、基材に塗工すればよい。

【0095】

また、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、上記有機溶剤を用いて、固形分濃度が、通常3～60重量%、好ましくは5～40重量%になるように希釈して、塗工することが好ましい。

10

【0096】

上記有機溶剤による希釈を行なった際の乾燥条件としては、温度が、通常40～120、好ましくは50～100で、乾燥時間が、通常1～20分、好ましくは2～10分であればよい。

【0097】

基材上に塗工された活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を硬化させる際に使用する活性エネルギー線としては、遠紫外線、紫外線、近紫外線、赤外線等の光線、X線、γ線等の電磁波の他、電子線、プロトン線、中性子線等が利用できるが、硬化速度、照射装置の入手のし易さ、価格等から紫外線照射による硬化が有利である。尚、電子線照射を行う場合は、光重合開始剤（C）を用いなくても硬化し得る。

20

【0098】

紫外線照射により硬化させる際には、150～450nm波長域の光を発する高圧水銀ランプ、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、無電極放電ランプ、LED等を用いて、通常30～3000mJ/cm²（好ましくは100～1500mJ/cm²）の紫外線を照射すればよい。

紫外線照射後は、必要に応じて加熱を行って硬化の完全を図ることもできる。

【0099】

塗工膜厚（硬化後の膜厚）としては、傷復元性として想定する傷の深さに関連するため、傷の深さが塗膜膜厚を超えないような任意の膜厚にすればよく、通常、紫外線硬化型の塗膜として光重合開始剤（C）が均一に反応するべく光線透過を鑑みると3～1000μmであればよく、好ましくは5～500μmであり、特に好ましくは10～200μmである。

30

【0100】

本発明の水酸基を3個以上含有するポリオール系化合物（x1）を含有するポリオール系化合物（x）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（y）、およびポリイソシアネート系化合物（z）を反応させてなる重量平均分子量が1万～80万のウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）、およびリン酸基含有エチレン性不飽和化合物（B）を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、硬化塗膜とした際に、ウレタン構造特有の塗膜伸張性を維持しつつ、3次元網目構造による塗膜収縮性が備わることから、伸張・収縮性能を持つ塗膜が得られるものであり、そのため、傷に対する復元性や金属表面への密着性に優れた実用性の高い硬化塗膜を形成でき、塗料、インク、コーティング剤、とりわけ金属表面用コーティング剤として特に有用である。

40

【実施例】

【0101】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、例中、「部」、「%」とあるのは、重量基準を意味する。

【0102】

50

ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)として、以下のものを調製した(表1参照)。

【0103】

<製造例1:ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A-1)>

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、酢酸エチル66.7g、水添キシリレンジイソシアネート(z)19.8g(0.10モル)、ネオペンチルグリコール(x3)(水酸基価1078mg KOH/g)2.80g(0.027モル)、3官能のポリエステルポリオール(x1)(水酸基価264mg KOH/g、水酸基価から計算される分子量638)7.30g(0.011モル)、2官能のポリエステルポリオール(x2)(水酸基価62.8mg KOH/g、水酸基価から計算される分子量1787)42.6g(0.024モル)、重合禁止剤としてヒドロキノンメチルエーテル0.02g、反応触媒としてジブチルスズジラウレート0.02gを仕込み、60で2時間反応させ、3官能のポリエステルポリオール(x1)(水酸基価264mg KOH/g、水酸基価から計算される分子量638)2.20g(0.0040モル)、2官能のポリエステルポリオール(x2)(水酸基価62.8mg KOH/g、水酸基価から計算される分子量1787)21.3g(0.012モル)を加え、60で2時間反応させ、2-ヒドロキシエチルアクリレート(y)4.00g(0.034モル)を仕込み、60で3時間反応させ、残存イソシアネート基が0.3%以下となった時点で反応を終了し、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A-1)(重量平均分子量(Mw); 85,000)の酢酸エチル溶液(樹脂分60%)を得た。

10

20

【0104】

<製造例2:ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A-2)>

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、酢酸エチル66.7g、水添キシリレンジイソシアネート(z)20.1g(0.10モル)、ネオペンチルグリコール(x3)(水酸基価1078mg KOH/g)2.90g(0.028モル)、3官能のポリエーテルポリオール(x1)(水酸基価280mg KOH/g、水酸基価から計算される分子量601)6.92g(0.012モル)、2官能のポリエステルポリオール(x2)(水酸基価63.4mg KOH/g、水酸基価から計算される分子量1770)42.7g(0.024モル)、重合禁止剤としてヒドロキノンメチルエーテル0.02g、反応触媒としてジブチルスズジラウレート0.02gを仕込み、60で2時間反応させ、3官能のポリエーテルポリオール(x1)(水酸基価280mg KOH/g、水酸基価から計算される分子量601)2.08g(0.0035モル)、2官能のポリエステルポリオール(x2)(水酸基価63.4mg KOH/g、水酸基価から計算される分子量1770)21.3g(0.012モル)を加え、60で2時間反応させ、2-ヒドロキシエチルアクリレート(y)4.10g(0.035モル)を仕込み、60で3時間反応させ、残存イソシアネート基が0.3%以下となった時点で反応を終了し、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A-2)(重量平均分子量(Mw); 35,000)の酢酸エチル溶液(樹脂分60%)を得た。

30

【0105】

リン酸基含有エチレン性不飽和化合物(B)として以下のものを用意した。

40

(B-1):2-メタクリロイロキシエチルアシッドフォスフェート(共栄社化学社製:商品名「ライトエステルP-1M」)

(B-2):ビス(2-メタクリロイロキシエチル)アシッドフォスフェート(共栄社化学社製:商品名「ライトエステルP-2M」)

【0106】

光重合開始剤(C)として、以下のものを用意した。

(C-1):1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(BASFジャパン株式会社製、「イルガキュア184」)

【0107】

[実施例1]

50

上記製造例 1 で得られたウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A-1)100部、リン酸基含有エチレン性不飽和化合物(B-1)0.6部、光重合開始剤(C)2.4部を、メチルイソブチルケトン用いて固形分濃度40%となるように配合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。

【0108】

〔実施例 2〕

上記実施例 1 において、リン酸基含有エチレン性不飽和化合物(B-1)をリン酸基含有エチレン性不飽和化合物(B-2)に変えた以外は同様にして、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。

【0109】

〔実施例 3〕

上記実施例 2 において、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A-1)を、製造例 2 で得られたウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A-2)に変えた以外は同様にして、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。

【0110】

〔比較例 1〕

実施例 1 において、リン酸基含有エチレン性不飽和化合物(B-1)を配合しなかった以外は同様にして、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。

【0111】

〔比較例 2〕

実施例 3 において、リン酸基含有エチレン性不飽和化合物(B-2)を配合しなかった以外は同様にして、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。

【0112】

上記実施例 1 ~ 3 および比較例 1、2 で得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を、アプリケーションにて硬化塗膜が18 μm厚となるように金属基材(日本テストパネル株式会社製)に塗工し、90 で6分間乾燥した後、高圧水銀灯ランプ80W、1灯を用いて、18cmの高さから3.4m/minのコンベア速度で3パスの紫外線照射(積算照射量1000 mJ/cm²)を行い硬化塗膜を得た。

【0113】

上記硬化塗膜を用いて、下記の通り、復元性、金属密着性の評価を行なった。結果を表 1 に示す。

【0114】

< 復元性 >

上記硬化塗膜を用い、23 50%Rhの条件下で、真鍮製2桁ブラシを用い、500g荷重で5往復して塗膜に傷を付け、傷が目視にて確認できなくなる時間を測定し、下記評価基準で復元性を評価した。その結果を下記表 1 に示した。

(評価基準)

： 3分以内に傷が復元する

： 傷が3分を超え10以内に復元する

x： 傷をつけて10分を超えた後の確認で傷が復元していない

【0115】

< 金属密着性(1)~(3) >

上記実施例 1 ~ 3、比較例 1、2 で得られた硬化塗膜について、基材として

(1) アルミニウム(日本テストパネル株式会社製;「A1050P」;1.0×70×150mm)、

(2) SUS304BA(日本テストパネル株式会社製;0.5×70×150mm)、

(3) SUS304(日本テストパネル株式会社製;0.3×70×150mm)、

を用い、JISK 5400(1990年版)に準じて碁盤目テープ法により金属密着性を評価した。

(評価)

10

20

30

40

50

○：テープ試験後も塗膜が全て基材に密着している（100/100）。
 ×：テープ試験後に塗膜が基材から剥がれている（100未満/100）。

【0116】

【表1】

	ウレタン(メ タ)アクリレ ート系化合 物(A)	リン酸基含有 エチレン性不 飽和化合物 (B)	光重合 開始剤 (C)	復元性	金属密着性		
					(1)	(2)	(3)
実施例1	A-1 (100)	B-1 (0.6)	C-1 (2.4)	瞬時 ○	100/100 ○	100/100 ○	100/100 ○
実施例2	A-1 (100)	B-2 (0.6)	C-1 (2.4)	瞬時 ○	100/100 ○	100/100 ○	100/100 ○
実施例3	A-2 (100)	B-2 (0.6)	C-1 (2.4)	瞬時 ○	100/100 ○	100/100 ○	100/100 ○
比較例1	A-1 (100)	——	C-1 (2.4)	瞬時 ○	0/100 ×	0/100 ×	0/100 ×
比較例2	A-2 (100)	——	C-1 (2.4)	瞬時 ○	0/100 ×	0/100 ×	0/100 ×

10

20

【0117】

上記評価結果より、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)にリン酸基含有エチレン性不飽和化合物(B)を配合してなる実施例1~3の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、傷に対する復元性に優れ、かつ金属表面に対する密着性にも優れる硬化塗膜が得られるのに対し、リン酸基含有エチレン性不飽和化合物(B)を含有していない比較例1、2の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物から得られる硬化塗膜は、復元性には優れるものの、金属表面への密着性は劣るものであることがわかる。

30

【産業上の利用可能性】

【0118】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、硬化塗膜とした際に、ウレタン構造特有の塗膜伸張性を維持しつつ、3次元網目構造による塗膜収縮性が備わることから、伸張・収縮性能を持つ弾性塗膜が得られ、そのため、傷に対する復元性に優れ、かつ金属表面への密着性にも優れる実用性の高い硬化塗膜を形成でき、塗料、インク、コーティング剤、特に金属基材用自己修復性コーティング剤として有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J127 AA03 AA04 BA041 BA051 BB041 BB091 BB221 BC061 BC151 BD441
BD471 BE24Y BE241 BF14X BF141 BF15X BF151 BF22X BF221 BF62X
BF621 BG04X BG041 BG17Y BG171 BG18X BG181 BG27Y BG271 BG28X
BG281 CB151 CB281 CC331 EA01 FA08 FA11