



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I516554 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：101102994

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 01 月 31 日

(51)Int. Cl. : C09D4/02 (2006.01)

C09D7/12 (2006.01)

C09D175/14 (2006.01)

(30)優先權：2011/02/15 日本

JP2011-029722

(71)申請人：藤倉化成股份有限公司 (日本) FUJIKURA KASEI CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：磯貝隆 ISOGAI, TAKASHI (JP)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

US 2004/0034165A1

審查人員：林佳妘

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

金屬基材用硬塗塗料組成物及成形體

COATING COMPOSITION OF HARD COATING FOR METAL SUBSTRATE AND COMPACT

(57)摘要

本發明之金屬基材用硬塗塗料組成物包含塗膜形成成分，該塗膜形成成分至少含有：具有羧基且固形物成分酸值為 0.5~2.0 mgKOH/g 之(甲基)丙烯酸胺甲酸乙酯(A)、不具有羧基之(甲基)丙烯酸胺甲酸乙酯(B)、具有羧基且固形物成分酸值為 1.0~30 mgKOH/g 之熱塑性樹脂(C)、及矽烷偶合劑(D)。

Coating composition of a hard coating for a metal substrate includes a film-forming component which at least includes an urethane (meta) acrylate (A) with a carboxyl group that has 0.5 to 2.0 mgKOH/g of solid content acid value, an urethane (meta) acrylate (B) without a carboxyl group, a thermoplastic resin (C) with a carboxyl group that has 1.0 to 30 mgKOH/g of solid content acid value, and a silane coupling agent (D).

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 101102PP4

COPD 4/52 (2006.01)

※申請日： 101. 1. 31

※IPC 分類：

7/12 (2006.01)

173/14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

金屬基材用硬塗塗料組成物及成形體

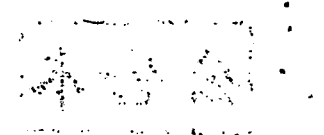
COATING COMPOSITION OF HARD COATING FOR
METAL SUBSTRATE AND COMPACT

二、中文發明摘要：

本發明之金屬基材用硬塗塗料組成物包含塗膜形成成分，該塗膜形成成分至少含有：具有羧基且固形物成分酸值為 $0.5 \sim 2.0 \text{ mgKOH/g}$ 之(甲基)丙烯酸胺甲酸乙酯(A)、不具有羧基之(甲基)丙烯酸胺甲酸乙酯(B)、具有羧基且固形物成分酸值為 $1.0 \sim 30 \text{ mgKOH/g}$ 之熱塑性樹脂(C)、及矽烷偶合劑(D)。

三、英文發明摘要：

Coating composition of a hard coating for a metal substrate includes a film-forming component which at least includes an urethane (meta) acrylate (A) with a carboxyl group that has 0.5 to 2.0 mgKOH/g of solid content acid value, an urethane (meta) acrylate (B) without a carboxyl group, a thermoplastic resin (C) with a carboxyl group that has 1.0 to 30 mgKOH/g of solid content acid value, and a silane coupling agent (D).



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種適宜用於在金屬基材上形成硬塗層之塗料組成物、及於金屬基材上具備由該塗料組成物所構成之硬塗層之成形體。

本申請案係基於 2011 年 2 月 15 日向日本提出申請之特願 2011-29722 號並主張優先權，其內容被引用於此。

【先前技術】

於建材、車輛零件等中廣泛使用具備鋁等金屬基材之零件。於此種金屬基材之表面通常形成有用以賦予耐磨性或防鏽性之硬塗層。作為用於形成硬塗層之塗料，一般使用例如專利文獻 1~3 所記載之熱硬化型之塗料。

然而，此種熱硬化型之塗料需要較長時間來硬化，故存在生產性較差之問題。

與此相對，例如專利文獻 4 所記載之活性能量射線硬化性之塗料係藉由活性能量射線照射而進行硬化，故生產性優異。

[專利文獻 1]日本特開 2002-265858 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2003-192980 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2003-292881 號公報

[專利文獻 4]國際公開第 WO2007/116733 號

【發明內容】

然而，專利文獻 4 中記載之塗料於對金屬基材之附著性之方面尚有改善之餘地。

本發明係鑒於上述情況而成者，其課題在於提供一種金屬基材用硬塗塗料組成物、及具備由該塗料組成物所構成之硬塗層之成形體，該金屬基材用硬塗塗料組成物可生產性良好地形成與金屬基材之附著性優異、即不僅初始之附著性優異而且耐水試驗後之附著性（耐水附著性）亦優異之硬塗層。

本發明人經過潛心研究，結果發現：藉由將具有特定之固形物成分酸值之成分與其他成分組合而使用，可於金屬基材上形成對金屬基材之附著性（初始附著性、耐水附著性）良好之硬塗層，從而完成本發明。

本發明之一態樣之金屬基材用硬塗塗料組成物可包含塗膜形成成分，該塗膜形成成分至少含有：具有羧基且固形物成分酸值為 $0.5 \sim 2.0 \text{ mgKOH/g}$ 之（甲基）丙烯酸胺甲酸乙酯（A）、不具有羧基之（甲基）丙烯酸胺甲酸乙酯（B）、具有羧基且固形物成分酸值為 $1.0 \sim 30 \text{ mgKOH/g}$ 之熱塑性樹脂（C）、及矽烷偶合劑（D）。

上述塗膜形成成分 100 質量%中可含有上述（甲基）丙烯酸胺甲酸乙酯（A）50～90 質量%、上述不具有羧基之（甲基）丙烯酸胺甲酸乙酯（B）5.0～20 質量%、上述熱塑性樹脂（C）1.0～10 質量%、及上述矽烷偶合劑（D）1.0～10 質量%。

本發明之金屬基材用硬塗塗料組成物可進而包含選自由上述（甲基）丙烯酸胺甲酸乙酯（A）及上述不具有羧基之（甲基）丙烯酸胺甲酸乙酯（B）以外之活性能量射線硬

化性成分、及上述熱塑性樹脂（C）以外之熱塑性樹脂所構成的群中之 1 種以上之樹脂成分（E），且上述塗膜形成成分 100 質量%中可含有上述樹脂成分（E）30 質量%以下。

上述（甲基）丙烯酸胺甲酸乙酯（A）與上述（甲基）丙烯酸胺甲酸乙酯（B）可具有脂環結構。

上述熱塑性樹脂（C）可具有羥基。

上述金屬基材用硬塗塗料組成物於金屬基材為鋁、鐵、鉻中任一者之情形時較佳。

本發明之態樣之成形體可於金屬基材上形成由上述金屬基材用硬塗塗料組成物所構成之硬塗層。

根據本發明之一態樣，可提供一種能生產性良好地形成與金屬基材之附著性（初始附著性、耐水附著性）優異之硬塗層的金屬基材用硬塗塗料組成物、及具備由該塗料組成物所構成之硬塗層之成形體。

【實施方式】

以下，對本發明之實施形態進行詳細說明。

<金屬基材用硬塗塗料組成物>

本發明之實施形態之金屬基材用硬塗塗料組成物（以下有時亦稱作硬塗塗料組成物）係活性能量射線硬化性之塗料組成物，於金屬基材上形成硬塗層時使用。

本發明之實施形態之硬塗塗料組成物至少含有具有羧基之（甲基）丙烯酸胺甲酸乙酯（A）、不具有羧基之（甲基）丙烯酸胺甲酸乙酯（B）、具有羧基之熱塑性樹脂（C）、及矽烷偶合劑（D）作為塗膜形成成分。

[塗膜形成成分]

(具有羧基之(甲基)丙烯酸胺甲酸乙酯(A))

具有羧基之(甲基)丙烯酸胺甲酸乙酯(A)(有時亦稱作(A)成分)係用以提高由硬塗塗料組成物所構成之硬塗層之極性，從而提高硬塗層與金屬基材之密接性的活性能量射線硬化性成分。

再者，本說明書中，所謂(甲基)丙烯酸酯，係指甲基丙烯酸酯與丙烯酸酯兩者。

(A)成分(即具有羧基之(甲基)丙烯酸胺甲酸乙酯)可藉由公知之製造方法而製造。例如可藉由使多元醇、聚異氰酸酯、二羥基羧酸反應而形成胺甲酸乙酯預聚合物，再使該胺甲酸乙酯預聚合物與含有羥基之(甲基)丙烯酸酯反應之方法而獲得。反應中可使用公知之反應觸媒。

作為多元醇，例如可列舉：聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等聚醚多元醇；乙二醇、丙二醇、1,6-己二醇等多元醇；藉由多元醇與己二酸等多元酸之反應而得之聚酯多元醇；聚碳酸酯多元醇、1,4-環己二醇、以及2,2'-雙(4-羥基環己基)丙烷等，該等可單獨或組合兩種以上使用。尤其是就所形成之硬塗層之附著性的觀點而言，較佳為1,6-己二醇、1,4-環己二醇、及2,2'-雙(4-羥基環己基)丙烷。

作為聚異氰酸酯，例如可列舉：甲苯二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、4,4'-二環己基甲烷二異氰酸酯、伸萘基二異氰酸酯、1,3-二異氰酸基甲基環己烷、六

亞甲基二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、甲基環己烷-2,4-二異氰酸酯、甲基環己烷-2,6-二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、二聚物酸二異氰酸酯、聯大茴香胺二異氰酸酯、苯基二異氰酸酯、鹵化苯二異氰酸酯、亞甲基二異氰酸酯、伸乙基二異氰酸酯、伸丁基二異氰酸酯、伸丙基二異氰酸酯、伸十八基二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、聚亞甲基聚苯二異氰酸酯、三苯甲烷三異氰酸酯、伸萘基二異氰酸酯、3-苯基-2-伸乙基二異氰酸酯、異丙苯-2,4-二異氰酸酯、4-甲氧基-1,3-伸苯基二異氰酸酯、4-乙氧基-1,3-伸苯基二異氰酸酯、2,4'-二苯醚二異氰酸酯、5,6-二甲基-1,3-苯二異氰酸酯、4,4'-二苯醚二異氰酸酯、聯苯胺二異氰酸酯、9,10-蒽二異氰酸酯、聯苳-4,4'-二異氰酸酯、3,3'-二甲基聯苳-4,4'-二異氰酸酯、2,6-二甲基聯苳-4,4'-二異氰酸酯、3,3'-二甲氧基聯苳-4,4'-二異氰酸酯、1,4-蒽二異氰酸酯、伸苯基二異氰酸酯、1,4-四亞甲基二異氰酸酯、1,10-十二亞甲基二異氰酸酯、1,3-伸環己基二異氰酸酯等二異氰酸酯類；該等二異氰酸酯類之尿酸體、縮二脲體、加成物；2,4,6-甲苯三異氰酸酯、2,4,4'-二苯醚三異氰酸酯等三異氰酸酯類等，該等可單獨或組合兩種以上使用。

若使用該等之中具有脂環結構之聚異氰酸酯，於(A)成分中導入脂環結構，則於可形成對金屬基材之附著性更優異之硬塗層之方面較佳。作為具有脂環結構之聚異氰酸酯，可列舉 1,3-二異氰酸基甲基環己烷、4,4'-二環己基

甲烷二異氰酸酯等。

作為二羥基羧酸，可列舉：二羥甲基乙酸、二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸、二羥甲基戊酸等二羥基烷酸，該等可單獨或組合兩種以上使用。

作為具有羥基之（甲基）丙烯酸酯單體，例如可列舉：（甲基）丙烯酸 2-羥乙酯、（甲基）丙烯酸 2-羥丙酯、甘油二（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯等，該等可單獨或組合兩種以上使用。

使上述多元醇與聚異氰酸酯及二羥基羧酸反應，且使所得之胺甲酸乙酯預聚合物與具有羥基之（甲基）丙烯酸酯反應，藉此獲得具有羧基之（甲基）丙烯酸胺甲酸乙酯（A）。作為（A）成分，可單獨使用一種（甲基）丙烯酸胺甲酸乙酯，亦可組合兩種以上使用。

（A）成分之固形物成分酸值必須為 $0.5 \sim 2.0 \text{ mgKOH/g}$ ，較佳為 $0.7 \sim 1.5 \text{ mgKOH/g}$ 。若（A）成分之固形物成分酸值超過該範圍，則所形成之硬塗層之極性過高，即使初始附著性良好，耐水附著性亦較差。另一方面，若未達該範圍，則硬塗層之極性過低，與金屬基材之附著性下降。

再者，所謂固形物成分酸值，係指中和 1 g 固形物成分中所含之酸需要的氫氧化鉀之 mg 數。

為使（A）成分之固形物成分酸值處於該範圍，只要以化學計量方式決定製造（A）成分時之多元醇、聚異氰酸酯、二羥基羧酸、及具有羥基之（甲基）丙烯酸酯之當量比即

可。例如若以當量比計使多元醇：聚異氰酸酯：二羥基羧酸：具有羥基之（甲基）丙烯酸酯單體 = 1：0.67~2.7：2：2，則可獲得具有上述範圍之固形物成分酸值之（A）成分。

塗膜形成成分 100 質量%中之（A）成分之含量較佳為 50~95 質量%。若（A）成分之含量未達上述範圍，則有硬塗層之極性變低，與金屬基材之附著性降低之傾向。另一方面，若（A）成分之含量超過上述範圍，則有硬塗層之極性過高，即使初始附著性良好，耐水附著性亦較差之傾向。藉由在上述範圍內使用（A）成分，可形成與金屬基材之初始附著性自不必說，耐水附著性亦優異之硬塗層。

（不具有羧基之（甲基）丙烯酸胺甲酸乙酯（B））

不具有羧基之（甲基）丙烯酸胺甲酸乙酯（B）（有時亦稱作（B）成分）係用於使硬塗層之交聯密度最佳化，調整硬塗層之各種特性之平衡的活性能量射線硬化性成分。

（B）成分價格低廉且容易獲得，於該方面而言亦可較佳地使用。

（B）成分除不使用二羥基羧酸以外，可利用與上述（A）成分之製造方法相同之方法製造。作為多元醇、聚異氰酸酯、含有羥基之（甲基）丙烯酸酯，可自先前（A）成分之製造中所例示者等中適當選擇而使用。又，作為（B）成分，亦可使用市售者，例如可列舉 Daicel—Cytec 公司製造之胺甲酸乙酯低聚物「Ebecryl 1290」、日本合成化學工業公司製造之胺甲酸乙酯低聚物「紫光 UV-3200B」、DIC 公司製造之丙烯酸胺甲酸乙酯「UNIDICV4001EA」等。作為（B）

成分，可單獨使用一種（甲基）丙烯酸胺甲酸乙酯，亦可組合兩種以上而使用。

就硬塗層對金屬基材之耐水附著性之觀點而言，作為（B）成分，更佳為含有脂環結構者。含有脂環結構之（B）成分可藉由使用具有脂環結構之化合物作為聚異氰酸酯而製造。再者，上述市售品均不具有脂環結構。

塗膜形成成分 100 質量%中之（B）成分之含量較佳為 5.0～20 質量%。若（B）成分之含量未達上述範圍，則有即使對金屬基材之初始附著性良好，耐水附著性亦較差之傾向。另一方面，若（B）成分之含量超過上述範圍，則有（A）成分之相對含量減少，結果硬塗層之極性降低，與金屬基材之附著性降低之傾向。

（具有羧基之熱塑性樹脂（C））

具有羧基之熱塑性樹脂（C）（有時亦稱作（C）成分）係用於賦予硬塗層極性，提高與金屬基材之附著性。作為（C）成分，可單獨使用一種熱塑性樹脂，亦可組合兩種以上使用。

具有羧基之熱塑性樹脂（C）可藉由公知之製造方法而獲得，例如可藉由甲基丙烯酸與甲基丙烯酸甲酯之共聚合而獲得。除此種共聚物以外，就形成耐水附著性優異之硬塗層之觀點而言，較佳為使用具有羥基之丙烯酸多元醇、聚酯多元醇作為（C）成分。又，該等化合物就價格低廉方面而言亦較佳。

（C）成分之固形物成分酸值必須為 1～30 mgKOH／

g。若 (C) 成分之固形物成分酸值超過上述範圍，則硬塗層之極性變高，即使初始附著性良好，耐水附著性亦較差。另一方面，若未達上述範圍，則硬塗層之極性變低，與金屬基材之附著性降低。

塗膜形成成分 100 質量%中之 (C) 成分之含量較佳為 1.0~10 質量%，更佳為 3.0~8.0 質量%。若 (C) 成分之含量超過上述範圍，則有硬塗層之極性變得過高，即使初始附著性良好，耐水附著性亦較差之傾向。另一方面，若未達上述範圍，則有硬塗層之極性變低，與金屬基材之附著性降低之情形。

(矽烷偶合劑 (D))

矽烷偶合劑 (D) (有時亦稱作 (D) 成分) 係出自與金屬基材之附著性之觀點而使用。

作為矽烷偶合劑，例如可列舉：乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、3-丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三甲氧基矽烷、烯丙基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基甲基二乙氧基矽烷、N-(β -胺基乙基)- γ -胺基丙基三甲氧基矽烷、N-(β -胺基乙基)- γ -胺基丙基三乙氧基矽烷、N-

(β -胺基乙基)- γ -胺基丙基甲基二甲氧基矽烷、N-(β -胺基乙基)- γ -胺基丙基甲基二乙氧基矽烷等。

該等之中，就與金屬之附著性之觀點而言，較佳為具有環氧基（縮水甘油基）者，即 3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-縮水甘油氧基丙基甲基二乙氧基矽烷，其中尤佳為 3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷。又，該等矽烷偶合劑可單獨使用一種，亦可併用兩種以上。

塗膜形成成分 100 質量%中之 (D) 成分含量較佳為 1.0 ~ 10 質量%，更佳為 3.0 ~ 8.0 質量%。若 (D) 成分之含量未達上述範圍，則有硬塗層對金屬基材之浸潤降低，附著性降低之傾向。另一方面，若 (D) 成分之含量超過上述範圍，則有 (D) 成分過剩而產生多餘量，可見到由該多餘量而導致之硬塗層之混濁。

(其他成分 (E))

塗膜形成成分除 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分、(D) 成分之各成分以外，亦可以其他成分含有 (A) 成分及 (B) 成分以外之活性能量射線硬化性成分、及 (C) 以外之熱塑性樹脂即不具有羧基之熱塑性樹脂之一種以上作為 (E) 成分。其中，就硬塗層對金屬基材之附著性之觀點而言，其他樹脂成分 (E) 於塗膜形成成分 100 質量%中較佳為 0 質量%以上、30 質量%以下，更佳為 10 質量%以下。作為 (E) 成分，可使用 (A) 成分及 (B) 成分以外之活性能量射線

硬化性成分、及 (C) 以外之熱塑性樹脂之任一者，亦可併用兩者。

作為 (A) 成分及 (B) 成分以外之活性能量射線硬化性成分，例如可列舉分子內具有一個以上 (甲基) 丙烯酸酯基之化合物，例如可列舉：(甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸正丁酯、(甲基) 丙烯酸三級丁酯、(甲基) 丙烯酸苄酯、(甲基) 丙烯酸乙氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸丁氧基乙酯、(甲基) 丙烯酸羥乙酯、(甲基) 丙烯酸環己酯、(甲基) 丙烯酸三級丁基環己酯、丙烯酸二環己基戊酯、三環癸烷二甲醇 (甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸異茨酯等。

作為分子內具有兩個 (甲基) 丙烯酸酯基之化合物，例如可列舉：乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、二乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、三乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、四乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、酸式磷酸 2- (甲基) 丙烯酸酯氧基乙酯、1,4-丁二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、1,6-己二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、1,9-壬二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、甘油二 (甲基) 丙烯酸酯、新戊二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、3-甲基-1,5-戊二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、2-丁基-2-乙基-1,3-丙烷二 (甲基) 丙烯酸酯、二羥甲基三環癸烷二 (甲基) 丙烯酸酯、丙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、二丙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、三丙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、四丙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、新戊二醇羥基特戊酸酯二 (甲基) 丙烯酸酯、1,3-丁二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、二羥甲

基二環戊烷二丙烯酸酯等。

分子內具有三個以上（甲基）丙烯酸鹽基之化合物可進一步提高所形成之硬塗層之硬度，例如可列舉：三（2-羥乙基）三聚異氰酸酯三（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、新戊四醇三（甲基）丙烯酸酯、丙氧基化三羥甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、二羥甲基丙烷四（甲基）丙烯酸酯、新戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、丙氧基化新戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、乙氧基化新戊四醇四（甲基）丙烯酸酯、二新戊四醇六丙烯酸酯、三（丙烯酸鹽氧基乙基）三聚異氰酸酯等。該等可為調整塗料之黏度及交聯密度等而含有適量。

作為不具有羧基之熱塑性樹脂，例如可列舉：聚甲基丙烯酸甲酯、聚甲基丙烯酸乙酯、聚甲基丙烯酸丁酯、聚甲基丙烯酸 2-乙基己酯等均聚物、及該等之共聚物等（甲基）丙烯酸樹脂。該等之中，較佳為聚甲基丙烯酸甲酯。

[光聚合起始劑、溶劑、添加劑等]

於本發明之實施形態之硬塗塗料組成物中，除上述塗膜形成成分以外通常含有光聚合起始劑。作為光聚合起始劑，例如以商品名可列舉：Irgacure 184（BASF Japan 公司製造）、Irgacure 149（BASF Japan 公司製造）、Irgacure 651（BASF Japan 公司製造）、Irgacure 907（BASF Japan 公司製造）、Irgacure 754（BASF Japan 公司製造）、Irgacure 819（BASF Japan 公司製造）、Irgacure 500（BASF Japan 公司

製造)、Irgacure 1000(BASF Japan 公司製造)、Irgacure 1800 (BASF Japan 公司製造)、Irgacure 754 (BASF Japan 公司製造)、Lucirin TPO (BASF 公司製造)、Kayacure DETX-S(日本化藥製造)、Kayacure EPA(日本化藥製造)、Kayacure DMBI (日本化藥製造) 等, 該等可單獨或組合兩種以上使用。其中較佳為 Irgacure 184、Irgacure 819。又, 亦可與光聚合起始劑一併使用光增感劑或光促進劑。

作為光聚合起始劑之使用量, 為通常使用之量即可, 例如相對於活性能量射線硬化性成分之合計 100 質量份為 1 ~ 30 質量份。

硬塗塗料組成物視需要亦可含有各種溶劑。作為溶劑, 例如可列舉: 甲苯、二甲苯、石腦油溶劑、甲基環己烷、乙基環己烷等烴系溶劑; 乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸乙二醇單甲醚等酯系溶劑; 丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、二異丁基酮等酮系溶劑, 該等可單獨或組合兩種以上使用。溶劑之使用量可於無損本發明之效果之範圍內適當調整, 較佳為於硬塗塗料組成物 100 質量%中為 40 質量%以下之範圍。

又, 硬塗塗料組成物亦可於無損本發明之效果之程度上含有適量紫外線吸收劑、抗氧化劑、表面調整劑、塑化劑、顏料沈澱防止劑等通常之塗料所使用之添加劑。

本發明之實施形態之硬塗塗料組成物可藉由混合至少上述 (A) 成分 ~ (D) 成分、光聚合起始劑、及視需要使用之各種添加劑、溶劑等而製造。

由於本發明之實施形態之硬塗塗料組成物係含有包含上述 (A) 成分～(D) 成分之塗膜形成成分之活性能量射線硬化性者，因此可生產性良好地形成對金屬基材之附著性 (初始附著性、耐水附著性) 優異之硬塗層。

< 塗裝方法 >

以噴霧塗裝法、毛刷塗裝法、輥式塗裝法、簾式塗裝法、流塗法、浸漬塗裝法等，以硬化後之塗膜厚度成為 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 左右之方式將本發明之實施形態之硬塗塗料組成物塗裝於金屬基材上。繼而，使用熔融燈、高壓水銀燈、金屬鹵化物燈等照射例如 $100 \sim 3000 \text{ mJ}$ 左右 (由日本電池公司製造之 UVR-N1 所得之測定值) 之紫外線 $1 \sim 10$ 分鐘左右，藉此可形成硬塗層。作為活性能量射線，除紫外線以外，亦可使用電子束、 γ -射線等。

< 成形體 >

(金屬基材)

本發明之實施形態之成形體係於金屬基材上具備由上述硬塗塗料組成物所形成之硬塗層者。

金屬基材之材質並無特別限制，本發明之實施形態之硬塗塗料組成物尤其適宜作為對鐵、鋁、鉻濺鍍膜之硬塗層。作為金屬基材之用途，亦無特別限制，可例示鋁質窗框等建材、汽車等之車輛零件等各種者。又，其形狀可為板狀，亦可為各種立體形狀。

(其他)

於形成於金屬基材之硬塗層上，視需要亦可塗裝底塗

塗料、或進而於其上塗裝金屬色調之外塗塗料等熱硬化型或活性能量射線硬化性之塗料。又，於外塗層上亦可進一步視需要形成由丙烯酸系噴漆塗料、丙烯酸三聚氰胺硬化系透明塗料、鋁螯合硬化型丙烯酸系塗料等熱硬化型之外部透明塗料所構成之外透明層等。

又，硬塗層通常直接塗裝於金屬基材之表面，視情況亦可塗裝於由塗裝所形成之其他層上。

[實施例]

以下列舉實施例對本發明之實施形態作具體說明。

(合成例 1) 具有羧基之丙烯酸胺甲酸乙酯 (A1) (酸值為 1.49 mgKOH/g) 之製造：

將 1,6-己二醇 (宇部興產公司製造) 118.0 g、二羥甲基丙酸 (東京化成工業公司製造) 2.7 g、及 1,3-(雙)二異氰酸基甲基環己烷 (三井武田化學公司製造) 388.0 g 裝入具備攪拌機、溫度計之 2.0 L 燒瓶中，於氮氣氣流、 70°C 下反應 4 小時。繼而，於該燒瓶中進而加入丙烯酸 2-羥基乙酯 (共榮化學公司製造) 232.0 g、對苯二酚 0.6 g、二月桂酸二丁基錫 0.3 g，一面使空氣於燒瓶內之內容物中發泡，一面於 70°C 下進一步反應 5 小時，添加乙酸丁酯 100.0 g，獲得固形物成分為 88.5 質量%、酸值為 1.49 mgKOH/g 之具有羧基之丙烯酸胺甲酸乙酯 A1。

(合成例 2) 具有羧基之丙烯酸胺甲酸乙酯 (A2) (酸值為 0.79 mgKOH/g) 之製造：

除將二羥甲基丙酸變更為 1.5 g、乙酸丁酯變更為 84 g

以外，以與合成例 1 相同之方式獲得固形物成分為 87.5 質量%、固形物成分酸值為 0.79 mgKOH/g 之具有羧基之丙烯酸胺甲酸乙酯 A2。

(合成例 3) 具有羧基之丙烯酸胺甲酸乙酯 (A3) (酸值為 2.0 mgKOH/g) 之製造：

除將二羥甲基丙酸變更為 4.0 g、乙酸丁酯變更為 97 g 以外，以與合成例 1 相同之方式獲得固形物成分為 88.0 質量%、固形物成分酸值為 2.0 mgKOH/g 之具有羧基之丙烯酸胺甲酸乙酯 A3。

(合成例 4) 具有羧基之丙烯酸胺甲酸乙酯 (A4) (酸值為 0.5 mgKOH/g) 之製造：

除將二羥甲基丙酸變更為 1.0 g、乙酸丁酯變更為 73 g、1,3-二異氰酸基甲基環己烷變更為六亞甲基二異氰酸酯以外，以與合成例 1 相同之方式獲得固形物成分為 87.5 質量%、固形物成分酸值為 0.5 mgKOH/g 之具有羧基之丙烯酸胺甲酸乙酯 A4。

(合成例 5) 不具有羧基之丙烯酸胺甲酸乙酯 (B1) 之製造：

除不添加二羥甲基丙酸以外，以與合成例 1 相同之方式獲得不具有羧基之丙烯酸胺甲酸乙酯 B1 (固形物成分為 84.9 質量%)。

(合成例 6) 不具有羧基之丙烯酸胺甲酸乙酯 (B2) 之製造：

除將 1,3-二異氰酸基甲基環己烷變更為 4,4'-二環己

基甲烷二異氰酸酯 (Sumitomo Bayer Urethane 公司製造) 524 g 以外，以與合成例 5 相同之方式獲得不具有羧基之丙烯酸胺甲酸乙酯 B2 (固形物成分為 89.7 質量%)。

(合成例 7)

具有羧基之聚合物 (C1) ~ (C5) 及不具有羧基之聚合物 (C6) 之製造：

(1) 聚合物 (C1) 之製造

以表 1 所示之比率向具備冷卻機、溫度計及攪拌機之 1 L 之四口燒瓶裝入合計 200 g 之聚合性單體，進而加入作為聚合起始劑之 2,2-偶氮雙 (2-甲基丁腈) (ABN-E) 2.0 g、及作為溶劑之乙酸乙酯 100 g，將燒瓶內之溫度升高至 80°C。一面維持該溫度，一面進行 4 小時聚合反應。其後，為處理未反應之聚合性單體，投入 ABN-E 1.0 g，於 80°C 下進行 2 小時聚合反應，獲得丙烯酸多元醇 (C1)。

依據 JIS K 0070，利用中和滴定法測定所得之丙烯酸多元醇 (C1) 之酸值與羥值。又，藉由 Fox 式求出丙烯酸多元醇 (C1) 之玻璃轉移點 (T_g)。

(2) 聚合物 (C2) ~ (C6) 之製造

除了以表 1 所示之比率使用聚合性單體以外，以與聚合物 (C1) 相同之方式製造聚合物 (C2) ~ (C6)。其中，於聚合物 (C2)、(C3)、(C4) 之製造中，將最初裝入之 ABN-E 之量分別設為 2.5 g、1.2 g、3.0 g 而代替 2.0 g。

[實施例 1~13、比較例 1~8]

以表 2~表 4 所示之摻合份數 (質量份數) 混合各成分

作為塗膜形成成分，進而相對於塗膜形成成分 100 質量份，添加光聚合起始劑(BASF Japan 公司製造之「Irgacure 184」) 3 質量份、及溶劑(乙酸乙酯) 30 質量份，製備液狀之硬塗塗料組成物。再者，摻合份數係作為固形物成分之摻合份數。

繼而，以硬化後之塗膜厚度成為 $20\mu\text{m}$ 之方式，利用噴槍於板狀之鋁基材(表中記作 Al)、板狀之 SUS 基材(表中記作 SUS)、表面具備藉由濺鍍所形成之鉻薄膜之基材(表中記作 Cr)之各表面噴霧塗裝硬塗塗料組成物。

接著，於 $80^{\circ}\text{C} \times 3$ 分鐘之條件下乾燥溶劑之後，利用高壓水銀燈照射 300 mJ(由日本電池公司製造之 UVR-N1 所得之測定值)之紫外線 2~3 分鐘，形成硬塗層，以此作為試片。

對於以此種方式所得之試片，以如下所示之方式評價初始附著性、耐水試驗後之附著性(耐水附著性)作為附著性之評價。將結果示於表中。

(評價方法)

1. 初始附著性

實施如下操作：利用切割機，於試片之塗膜上以 1 mm 之寬度形成 10×10 之網格狀之切縫，對網格狀之部分貼合賽路凡膠帶(Cellophane Tape)並將其剝離。

○：塗膜(硬塗層)完全未附著於膠帶之情形。

△：網格之角稍有缺損之情形。

×：即便只有一個網格附著於膠帶而剝離之情形。

2.耐水試驗後之附著性（耐水附著性）

以與上述初始附著性之情形相同之方法對浸漬於 40℃ 之溫水後之試片評價附著性，以相同之標準進行評價。將浸漬時間設定為 24 小時、240 小時、480 小時三種。

表中之縮略語表示以下內容。又，酸值之單位為 [mgKOH/g]。

MMA：甲基丙烯酸甲酯

EMA：乙烯－丙烯酸甲酯

n－BMA：甲基丙烯酸丁酯

2－EHMA：甲基丙烯酸 2－乙基己酯

HEMA：甲基丙烯酸 2－羥乙酯

BA：丙烯酸丁酯

AA：丙烯酸

MAA：甲基丙烯酸

Ebecryl：Daicel－Cytec 公司製造，胺甲酸乙酯低聚物
「Ebecryl 1290」

E1：二乙二醇二丙烯酸酯

E2：二新戊四醇六丙烯酸酯

D1：3－縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷

D2：3－丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷

[表 1]

	由左述聚合性單體所得 之均聚物之 Tg (°C)	聚合物					
		C1	C2	C3	C4	C5	C6
MMA	105	50	50	43	50.2	40	50
EMA	65		44.5				
n-BMA	20	30		29.8	48	40.5	31.5
2-EHMA	-10	15					15
HEMA	55	3.5		7		5	3.5
丙烯酸 2- 羥乙酯	-15		1.5				
BA	-54			20		10	
AA	106	1.5	4			4.5	
MAA	228			0.2	1.8		
合計		100	100	100	100	100	100
Tg (°C)		53	81	31	60	43	52
羥值 mgKOH/g		15	5	30	0	20	15
酸值 mgKOH/g		10	30	1	10	35	0
重量平均分子量 (Mw)		20000	15000	30000	10000	20000	20000

表中之 C1~C6 中，除 C4 以外均為具有羥基之聚合物。

[表 2]

		實施例													
		1	2	3	4	5	6	7							
(A) 成分	(A1) 酸值 1.49	78	90	50	78	—	—	—							
	(A2) 酸值 0.79	—	—	—	—	78	—	—							
	(A3) 酸值 2.0	—	—	—	—	—	78	—							
	(A4) 酸值 0.50	—	—	—	—	—	—	78							
(B) 成分	(B1)	14	5	20	14	14	14	14							
	(B2)	—	—	—	—	—	—	—							
	Ebecryl	—	—	—	—	—	—	—							
(E) 成分	(E1)	—	—	10	6	—	—	—							
	(E2)	—	—	—	—	—	—	—							
(C) 成分	(C1) 酸值 10	3	2	10	1	3	3	3							
	(C2) 酸值 30	—	—	—	—	—	—	—							
	(C3) 酸值 1	—	—	—	—	—	—	—							
	(C4) 酸值 10	—	—	—	—	—	—	—							
(D) 成分	(D1)	5	3	10	1	5	5	5							
	(D2)	—	—	—	—	—	—	—							
金屬基材		Al	SUS	Cr	Al	SUS	Cr	Al	SUS	Cr	Al	SUS	Cr		
初始附著性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
耐水附著性	24h	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	240h	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	480h	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△		

表中之 (A) 成分及 (B) 成分中，除 Ebecryl 以外均為具有脂環結構者。

[表 3]

		實施例											
		8	9	10	11	12	13						
(A) 成分	(A1) 酸值 1.49	78	78	78	78	78	78						
	(A2) 酸值 0.79	—	—	—	—	—	—						
	(A3) 酸值 2.0	—	—	—	—	—	—						
	(A4) 酸值 0.50	—	—	—	—	—	—						
(B) 成分	(B1)	—	14	14	—	14	14						
	(B2)	14	—	—	—	—	—						
	Ebecryl	—	—	—	14	—	—						
(E) 成分	(E1)	—	—	—	—	—	—						
	(E2)	—	—	—	—	—	—						
	(C1) 酸值 10	3	—	—	3	3	—						
(C) 成分	(C2) 酸值 30	—	3	—	—	—	—						
	(C3) 酸值 1	—	—	3	—	—	—						
	(C4) 酸值 10	—	—	—	—	—	3						
	(D1)	5	5	5	5	—	—						
(D) 成分	(D2)	—	—	—	—	5	5						
金屬基材		Al	SUS	Cr	Al	SUS	Cr	Al	SUS	Cr	Al	SUS	Cr
初始附著性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐水附著性	24 h	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	240 h	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	480 h	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△	△	△

[表 4]

		比較例																	
		1	2	3	4	5	6	7	8										
(A) 成分	(A1) 酸 値 1.49	100	—	—	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78		
(B) 成分	(B1)	—	100	50	—	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14		
(E) 成分	(E1)	—	—	45	14	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
	(E2)	—	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
(C) 成分	(C1) 酸 値 10	—	—	2	3	—	3	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—		
	(C5) 酸 値 35	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	3		
	(C6) 酸 値 0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—	—	—	—		
(D) 成分	(D1)	—	—	3	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
金屬基材		Al	SUS	Cr	Al	SUS	Cr	Al	SUS	Cr	Al	SUS	Cr	Al	SUS	Cr	Al	SUS	Cr
初 始 附 著 性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐 水 附 著 性	24 h	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△
	240 h	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	480 h	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

[產業上之可利用性]

根據本發明之實施形態，可生產性良好地形成與金屬基材之附著性（初始附著性、耐水附著性）優異之硬塗層。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1.一種金屬基材用硬塗塗料組成物，其包含塗膜形成成分，該塗膜形成成分至少含有：具有羧基且固形物成分酸值為 $0.5 \sim 2.0 \text{ mgKOH/g}$ 之（甲基）丙烯酸胺甲酸乙酯（A）、不具有羧基之（甲基）丙烯酸胺甲酸乙酯（B）、具有羧基且固形物成分酸值為 $1.0 \sim 30 \text{ mgKOH/g}$ 之熱塑性樹脂（C）、及矽烷偶合劑（D）；

該塗膜形成成分 100 質量%中含有該（甲基）丙烯酸胺甲酸乙酯（A）50~90 質量%、該（甲基）丙烯酸胺甲酸乙酯（B）5.0~20 質量%、該熱塑性樹脂（C）1.0~10 質量%、及該矽烷偶合劑（D）1.0~10 質量%。

2.如申請專利範圍第 1 項之金屬基材用硬塗塗料組成物，其進而含有選自由該（甲基）丙烯酸胺甲酸乙酯（A）及該（甲基）丙烯酸胺甲酸乙酯（B）以外之活性能量射線硬化性成分、及該熱塑性樹脂（C）以外之熱塑性樹脂所構成的群中之 1 種以上之樹脂成分（E），且

該塗膜形成成分 100 質量%中含有該樹脂成分（E）30 質量%以下。

3.如申請專利範圍第 1 項之金屬基材用硬塗塗料組成物，其中，該（甲基）丙烯酸胺甲酸乙酯（A）及該（甲基）丙烯酸胺甲酸乙酯（B）具有脂環結構。

4.如申請專利範圍第 1 項之金屬基材用硬塗塗料組成物，其中，該熱塑性樹脂（C）具有羥基。

5.如申請專利範圍第 1 項之金屬基材用硬塗塗料組成

物，其中，金屬基材為鋁、鐵、鉻中任一者。

6.一種成形體，其於金屬基材上形成有由申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之金屬基材用硬塗塗料組成物所構成之硬塗層。

八、圖式：

無