

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5182244号  
(P5182244)

(45) 発行日 平成25年4月17日(2013.4.17)

(24) 登録日 平成25年1月25日(2013.1.25)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>C O 9 D 125/08</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 D 125/08
<b>C O 9 D 133/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 D 133/06
<b>C O 9 D 161/28</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 D 161/28
<b>C O 9 D 4/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 D 4/00
<b>C O 9 D 5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 9 D 5/00

D

請求項の数 8 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-169154 (P2009-169154)  
 (22) 出願日 平成21年7月17日(2009.7.17)  
 (65) 公開番号 特開2011-21153 (P2011-21153A)  
 (43) 公開日 平成23年2月3日(2011.2.3)  
 審査請求日 平成23年4月1日(2011.4.1)

(73) 特許権者 000224123  
 藤倉化成株式会社  
 東京都板橋区蓮根三丁目20番7号  
 (74) 代理人 100064908  
 弁理士 志賀 正武  
 (74) 代理人 100108578  
 弁理士 高橋 詔男  
 (74) 代理人 100089037  
 弁理士 渡邊 隆  
 (74) 代理人 100094400  
 弁理士 鈴木 三義  
 (74) 代理人 100107836  
 弁理士 西 和哉  
 (74) 代理人 100108453  
 弁理士 村山 靖彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型塗料組成物、および耐熱性光輝部品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

塗膜形成成分と、光重合開始剤と、溶剤とを含む、金属薄膜の下塗り用の活性エネルギー線硬化型塗料組成物において、

前記塗膜形成成分は、スチレン単量体、および(メタ)アクリロイル単量体を含む単量体混合物を共重合して得られる、ガラス転移点が -60 ~ 20 である共重合体(A)と、活性エネルギー線硬化性化合物(B)と、メラミン樹脂(C)とを含有し、

かつ前記塗膜形成成分は、アミン価が 15 ~ 200 mg KOH / g であることを特徴とする活性エネルギー線硬化型塗料組成物。

【請求項2】

前記塗膜形成成分 100 質量%中、前記共重合体(A)の含有量が 16 ~ 81 質量%、前記活性エネルギー線硬化性化合物(B)の含有量が 15 ~ 51 質量%、前記メラミン樹脂(C)の含有量が 1 ~ 30 質量%であることを特徴とする請求項1に記載の活性エネルギー線硬化型塗料組成物。

【請求項3】

前記塗膜形成成分は、アミノ基を有する化合物(D)をさらに含有することを特徴とする請求項1または2に記載の活性エネルギー線硬化型塗料組成物。

【請求項4】

前記(メタ)アクリロイル単量体が、アミノ基を有する(メタ)アクリロイル単量体を含むことを特徴とする請求項1 ~ 3のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型塗料組成

物。

【請求項 5】

前記単量体混合物 100 質量%中、スチレン単量体の含有量が 5 ~ 50 質量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型塗料組成物。

【請求項 6】

前記光重合開始剤の含有量が、前記活性エネルギー線硬化性化合物 (B) 100 質量部に対して、1 ~ 20 質量部であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型塗料組成物。

【請求項 7】

プラスチック基材と、該プラスチック基材の表面に、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型塗料組成物を塗布して形成された塗膜と、該塗膜上に形成された金属薄膜と、該金属薄膜上に形成された保護膜とを備えたことを特徴とする耐熱性光輝部品。

10

【請求項 8】

前記保護膜が、ケイ素有機化合物のプラズマ重合により形成されたことを特徴とする請求項 7 に記載の耐熱性光輝部品。

【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型塗料組成物、および耐熱性光輝部品に関する。

20

【背景技術】

【0002】

自動車部品などの基材の表面には、蒸着法等により金属薄膜が形成される。このような自動車部品において、特にヘッドランプレンズの反射鏡等には、優れた耐熱性が求められる。

近年、自動車部品に用いられる基材としては、BMC (バルクモールドディングコンパウンド)、PPS (ポリフェニレンサルファイド)、ALD (アルミダイキャスト)、PBT (ポリブチレンテレフタレート) / PET (ポリエチレンテレフタレート) アロイ樹脂等の耐熱性材料 (以下、「耐熱素材」という場合がある。) が用いられることがある。これら耐熱素材は軽量耐衝撃性に優れており、耐熱素材を基材として用いた自動車部品は、

30

【0003】

しかし、このような耐熱素材からなる基材上に、アルミニウム等の金属を蒸着すると、得られる部品の表面平滑性が低下し、金属の光輝感が得られにくかった。特に、自動車反射鏡に用いる場合、反射鏡として必要な光学特性を確保することが困難であった。

そのため、金属薄膜を形成する前に、予め基材表面に下塗り塗料を塗布し硬化させて塗膜を形成することで、部品の表面の平滑性を維持し、光学特性を改善している。

【0004】

下塗り塗料としては、例えば特許文献 1 には、ジペンタエリスリトールの多官能アクリレートと、イソシアヌレート型ポリイソシアネートとを含有して成る FRP 金属蒸着用紫外線硬化型下塗り液状組成物が開示されている。

40

また、特許文献 2 には、分子内に少なくとも 2 個の (メタ) アクリロイル基を有する化合物 20 ~ 80 重量部と、油変性アルキド樹脂 80 ~ 20 重量部と、増感剤 2 ~ 15 重量部を含有してなる FRP 用金属蒸着用紫外線硬化型下塗り液状組成物が開示されている。

また、特許文献 3 には、マレイン酸、フタル酸、フマル酸、テトラヒドロフタル酸等で油変性された、酸価が 20 ~ 80 mg KOH / g である酸変性アルキド樹脂、分子内に少なくとも 2 個の (メタ) アクリロイル基を有する化合物、および光重合開始剤を含有してなる紫外線硬化型樹脂組成物が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

## 【0005】

【特許文献1】特開平7-26167号公報

【特許文献2】国際公開第95/32250号パンフレット

【特許文献3】特開2003-26709号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

しかしながら、特許文献1に記載の下塗り塗料は2液型であるため、使用する前に主剤と硬化剤とを混合する必要があり、手間がかかりやすかった。また、主剤と硬化剤とを混合してから塗料を使用できるまでの使用可能時間(ポットライフ)が短く制限されやすかった。さらに、特許文献1に記載の下塗り塗料では、これより形成される塗膜と、基材との密着性を必ずしも満足することができなかつた。加えて、塗膜の耐熱性が不十分であるため、耐熱性に優れた部品が得られにくかつた。

10

特許文献2、3に記載の下塗り塗料は、1液型であるため2液型に比べてポットライフは制限されにくいものの、貯蔵安定性が低下しやすかつた。また、特許文献2、3に記載の下塗り塗料では、基材の材質として一般的に用いられるFRP(繊維強化複合材料)に比べて、より高い耐熱性を有するBMCやPPS等の耐熱素材からなる基材に適用する場合には、塗膜と基材との密着性や、塗膜の耐熱性を必ずしも満足することができなかつた。

## 【0007】

20

本発明は上記事情を鑑みてなされたもので、ポットライフが制限されにくい1液型でありながら貯蔵安定性に優れ、かつ基材との密着性、および耐熱性に優れた塗膜を形成できる活性エネルギー線硬化型塗料組成物、および耐熱性光輝部品の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明者らは鋭意検討した結果、下塗り塗料の成分として、特定のアクリル-スチレン共重合体と、特定の活性エネルギー線硬化性化合物と、メラミン樹脂を用い、かつ下塗り塗料のアミン価を規定することで、貯蔵安定性に優れ、基材との密着性、および耐熱性に優れた塗膜を形成できることを見出し、本発明を完成するに至つた。

## 【0009】

30

すなわち、本発明の活性エネルギー線硬化型塗料組成物は、塗膜形成成分と、光重合開始剤と、溶剤とを含む、金属薄膜の下塗り用の活性エネルギー線硬化型塗料組成物において、前記塗膜形成成分は、スチレン単量体、および(メタ)アクリロイル単量体を含む単量体混合物を共重合して得られる、ガラス転移点が $-60 \sim -20$ である共重合体(A)と、活性エネルギー線硬化性化合物(B)と、メラミン樹脂(C)とを含有し、かつ前記塗膜形成成分は、アミン価が $15 \sim 200 \text{ mg KOH/g}$ であることを特徴とする。

また、前記塗膜形成成分100質量%中、前記共重合体(A)の含有量が $16 \sim 81$ 質量%、前記活性エネルギー線硬化性化合物(B)の含有量が $15 \sim 51$ 質量%、前記メラミン樹脂(C)の含有量が $1 \sim 30$ 質量%であることが好ましい。

さらに、前記塗膜形成成分は、アミノ基を有する化合物(D)をさらに含有することが好ましい。

40

また、前記(メタ)アクリロイル単量体が、アミノ基を有する(メタ)アクリロイル単量体を含むことが好ましい。

さらに、前記単量体混合物100質量%中、スチレン単量体の含有量が $5 \sim 50$ 質量%であることが好ましい。

また、前記光重合開始剤の含有量が、前記活性エネルギー線硬化性化合物(B)100質量部に対して、 $1 \sim 20$ 質量部であることが好ましい。

## 【0010】

また、本発明の耐熱性光輝部品は、プラスチック基材と、該プラスチック基材の表面に、前記活性エネルギー線硬化型塗料組成物を塗布して形成された塗膜と、該塗膜上に形成

50

された金属薄膜と、該金属薄膜上に形成された保護膜とを備えたことを特徴とする。

さらに、前記保護膜が、ケイ素有機化合物のプラズマ重合により形成されたことが好ましい。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、ポットライフが制限されにくい1液型でありながら貯蔵安定性に優れ、かつ基材との密着性、および耐熱性に優れた塗膜を形成できる活性エネルギー線硬化型塗料組成物、および耐熱性光輝部品が得られる。

また、本発明の耐熱性光輝部品は、耐熱性に優れる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明について詳細に説明する。

[活性エネルギー線硬化型塗料組成物]

本発明の活性エネルギー線硬化型塗料組成物(以下、「塗料組成物」という。)は、プラスチック基材等の基材上に金属薄膜を形成する前に、下塗りとして塗膜を形成するために使用される、活性エネルギー線硬化型の金属薄膜用の塗料組成物である。

本発明の塗料組成物は、塗膜形成成分と、光重合開始剤と、溶剤とを含む。

なお、本発明において、「(メタ)アクリロイル」とは、メタクリロイルとアクリロイルの両方を示し、「(メタ)アクリレート」とは、メタクリレートとアクリレートの両方を示すものとする。

【0013】

<塗膜形成成分>

塗膜形成成分は、共重合体(A)と活性エネルギー線硬化性化合物(B)とメラミン樹脂(C)を含有する。

(共重合体(A))

共重合体(A)(以下、「(A)成分」という場合がある。)は、スチレン単量体、および(メタ)アクリロイル単量体を含む単量体混合物を共重合して得られる。

【0014】

スチレン単量体は、塗料組成物より形成される塗膜の、基材(特に耐熱素材からなる基材)に対する密着性を向上させることを目的として配合される。

スチレン単量体としては、例えばスチレン、*i*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-クロロスチレンなどが挙げられる。これらの中でもスチレンが好ましい。

スチレン単量体の含有量は、単量体混合物100質量%中、5~50質量%が好ましく、15~40質量%がより好ましい。スチレン単量体の含有量が5質量%以上であれば、塗膜の基材に対する密着性がより向上する。一方、スチレン単量体の含有量が50質量%以下であれば、塗膜の平滑性を良好に維持できる。

【0015】

(メタ)アクリロイル単量体は、主に共重合体(A)のガラス転移点を調整するために配合される。

(メタ)アクリロイル単量体としては、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、*t*-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、*n*-ノニル(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、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、2-ジシクロペンテノキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、プトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエトキシエチル(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、ステアリル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリンなどが挙げられる。これら(メタ)アクリロイル単量体は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

10

20

30

40

50

## 【0016】

また、(メタ)アクリロイル単量体としては、ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリロイル単量体を併用するのが好ましい。ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリロイル単量体としては、例えば2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸などが挙げられる。

## 【0017】

さらに、(メタ)アクリロイル単量体としては、アミノ基を有する(メタ)アクリロイル単量体を併用することが好ましい。アミノ基を有する(メタ)アクリロイル単量体としては、(メタ)アクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル、(メタ)アクリル酸2-(ジメチルアミノ)プロピル、(メタ)アクリル酸2-(ジメチルアミノ)イソプロピル、(メタ)アクリル酸2-(ジメチルアミノ)ブチル、(メタ)アクリル酸2-(ジメチルアミノ)イソブチルなどが挙げられる。

10

また、アミノ基を有する(メタ)アクリロイル単量体としては、市販品を用いることができ、例えばSartomer社製の「CN372」、「CN373」、「CN384」、「CN386」などが好適である。

## 【0018】

共重合体(A)の構成成分である(メタ)アクリロイル単量体は、単量体混合物100質量%中、5~40質量%の範囲で上述したヒドロキシ基を有する(メタ)アクリロイル単量体が含まれていることが好ましく、より好ましくは5~20質量%である。

20

## 【0019】

共重合体(A)は、単量体混合物を共重合することで得られる。共重合の方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば懸濁重合、溶液重合、乳化重合、塊状重合などが挙げられる。

## 【0020】

このようにして得られる共重合体(A)は、ガラス転移点(Tg)が-60~20である。Tgが上記範囲内であれば、塗料組成物より形成される塗膜の平滑性が向上し、塗膜上に金属薄膜を形成した際に良好な光輝感が得られ、特に自動車反射鏡の用途に用いる場合、反射鏡として必要な光学特性を確保できる。また、塗膜と基材との密着性を向上できる。なお、Tgが-60未満であると、塗膜が軟化しやすくなり耐熱性試験における外観が悪化する。一方、Tgが20を越えると、塗膜の密着性が低下する。

30

なお、共重合体(A)のガラス転移点は、JIS K7121に準拠して測定される値である。

## 【0021】

共重合体(A)の含有量は、塗膜形成成分100質量%中、16~81質量%が好ましく、30~60質量%がより好ましい。共重合体(A)の含有量が16質量%以上であれば、塗料組成物より形成される塗膜の、基材に対する密着性がより向上する。一方、共重合体(A)の含有量が81質量%以下であれば、塗膜の耐熱性がより向上する。

## 【0022】

(活性エネルギー線硬化性化合物(B))

40

活性エネルギー線硬化性化合物(B)(以下、「(B)成分」という場合がある。)としては、分子内に少なくとも3個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物が好ましい。(メタ)アクリロイル基が3個未満であると、塗料組成物より形成される塗膜の耐熱性が低下する傾向にある。従って、分子内に3個未満の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を用いる場合は、その含有量が(B)成分100質量%中、30質量%以下となるように用いるのが好ましい。

## 【0023】

分子内に少なくとも3個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、例えばトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレー

50

ト、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジメチロールプロパントラ(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、プロポキシ化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ヘキサ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの中でも、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、およびジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートが好ましい。

また、分子内に少なくとも3個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、市販品を用いることができ、例えば日本化薬株式会社製の「カヤラッドDPHA」；新中村化学工業株式会社製の「NKエステルA-TMM-T」、10「NKエステルA-TMM-3L」；三菱レイヨン株式会社製の「ダイヤビームUK-4154」；日本合成化学工業株式会社製の「紫光UV-7510B」などが好適である。

#### 【0024】

分子内に2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、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、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチルアシッドホスフェート、1,4ブタンジオールジ(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、1,9ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、3-メチル-1,5ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、2-ブチル-2-エチル-1,3プロパンジ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(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、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールヒドロキシピバレートジ(メタ)アクリレート、1,3ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートが好ましい。20

また、分子内に2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、市販品を用いることができ、例えば新中村化学工業株式会社製の「NKエステルAPG-200」、30三菱レイヨン株式会社製の「ダイヤビームUK-4101」、「ダイヤビームUK-6063」などが好適である。

#### 【0025】

分子内に1個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、t-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロヘキシルペンタニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノール(メタ)アクリレート、イソボロニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。40

なお、上述した(B)成分は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0026】

(B)成分の含有量は、塗膜形成成分100質量%中、15~51質量%が好ましく、20~40質量%がより好ましい。(B)成分の含有量が15質量%以上であれば、塗料組成物より形成される塗膜の耐熱性がより向上する。一方、(B)成分の含有量が51質量%以下であれば、塗膜の基材に対する密着性がより向上する。

#### 【0027】

(メラミン樹脂(C))

メラミン樹脂(C)(以下、「(C)成分」という場合がある。)は、塗料組成物より形成される塗膜を加熱することで熱硬化し、網目状に自己架橋する。また、(C)成分は50

熱硬化する際に (A) 成分と反応する。その結果、より強固で複雑な網目構造を形成しやすくなり、塗膜の耐熱性が向上する。

(C) 成分としては、メラミンとホルムアルデヒドが縮合した縮合化物や、該縮合化物がプレポリマー化したプレポリマー化物を用いる。

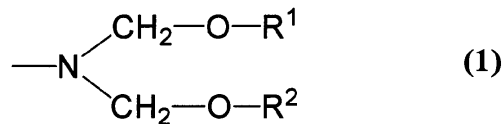
なお、本発明において「プレポリマー化」とは、縮合化物の重合反応を適当なところで止めた状態のことを意味する。

【0028】

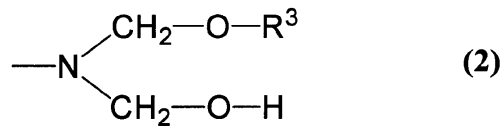
前記縮合化物としては、反応性の置換基として下記一般式(1)の構造を有する完全アルキル型、下記一般式(2)の構造を有するメチロール基型などが挙げられる。

【0029】

【化1】



10



20

【0030】

式(1)中、 $R^1 \sim R^2$  は炭素数1~4の炭化水素基である。

式(2)中、 $R^3$  は炭素数1~4の炭化水素基である。

炭化水素基としては、飽和鎖式炭化水素基が好ましく、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられる。

30

【0031】

完全アルキル型の縮合物としては、市販の塗料用メラミン樹脂を使用することができ、例えば日本サイテックインダストリーズ株式会社製の「サイメル300」、「サイメル301」、「サイメル303」、「サイメル350」、「サイメル232」、「サイメル235」、「サイメル236」、「サイメル238」、「サイメル267」、「サイメル285」、「サイメル1123」、「サイメル1170」、「マイコート506」、「UFR65」などが好適である。

【0032】

メチロール基型の縮合物としては、市販の塗料用メラミン樹脂を使用することができ、例えば日本サイテックインダストリーズ株式会社製の「サイメル370」、「サイメル771」、「マイコート102」、「UFR300」などが好適である。

40

【0033】

上述した(C)成分は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(C)成分の含有量は、塗膜形成成分100質量%中、1~30質量%が好ましい。(C)成分の含有量が1質量%以上であれば、塗料組成物より形成される塗膜の耐熱性がより向上する。一方、(C)成分の含有量が30質量%以下であれば、塗料組成物の貯蔵安定性を良好に維持できる。

【0034】

(アミノ基を有する化合物(D))

塗膜形成成分は、アミノ基を有する化合物(D)(以下、「(D)成分」という場合が

50

ある。)を含有することが好ましい。(D)成分を含有することで、後述する塗膜形成成分のアミン価の値を容易に調整できる。

(D)成分としては、アミン価を有するものであれば特に制限されないが、例えば第一級アミン類、第二級アミン類、第三級アミン類、アルコールアミン類、エーテルアミン類、ポリアミン類、ポリアミドアミン類などが挙げられる。

なお、本発明において「アミン価」とは、JIS K 7 2 3 7 に準拠して測定される値のことである。

【0035】

第一級アミン類としては、例えばアンモニア、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、ペンチルアミン、tert-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミンなどが挙げられる。

10

【0036】

第二級アミン類としては、例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、N,N-ジメチルメチレンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルテトラエチレンペンタミンなどが挙げられる。

20

【0037】

第三級アミン類としては、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリエイソプロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリエイソブチルアミン、トリ-sec-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、N,N,N',N'-テトラメチルメチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルテトラエチレンペンタミンなどが挙げられる。

30

【0038】

アルコールアミン類としては、例えばN-メチルエタノールアミン、エタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミンなどが挙げられる。

【0039】

エーテルアミン類としては、例えば1-アミノ-2-メトキシエタン、1-アミノ-2-エトキシエタン、1-アミノ-2-ブトキシエタン、1-アミノ-2-エトキシブタンなどが挙げられる。

【0040】

ポリアミン類としては、例えばDIC株式会社製の「エピクロンB-3150」、「エピクロンB-3260」、「エピクロンB-053」、「エピクロンB-065」、「エピクロンEXB-353」；株式会社ADEKA製の「アデカハードナーEH-540-5」、「アデカハードナーEH-551CH」などが挙げられる。

40

【0041】

ポリアミドアミン類としては、例えば株式会社ADEKA製の「アデカハードナーGM-640」、「アデカハードナーGM-645」、「アデカハードナーGM-650」、「アデカハードナーGM-656」、「アデカハードナーGM-660」、「アデカハードナーGM-665」などが挙げられる。

【0042】

50

上述した(D)成分は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

なお、(D)成分として低分子量の化合物を用いると、塗料組成物より形成される塗膜の耐熱性が低下する場合がある。従って、(D)成分としては高分子量の化合物を用いるのが好ましい。

【0043】

(D)成分は塗膜形成成分のアミン価を容易に調整できる成分であり、塗膜形成成分のアミン価が所望の値となるように、(D)成分の含有量は適宜決定される。

【0044】

(その他)

塗膜形成成分は、塗料組成物の流動性を改質するために熱可塑性樹脂をさらに含んでもよい。熱可塑性樹脂としては、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸2-エチルヘキシルなどのホモポリマーや、これらの共重合体などの(メタ)アクリル樹脂が例示できる。これらの中でも、ポリメタクリル酸メチルが好ましい。

【0045】

熱可塑性樹脂は、得られる塗料組成物の用途に応じて添加されるものであり、その含有量は塗膜形成成分100質量%中、0~15質量%が好ましく、0~10質量%がより好ましい。熱可塑性樹脂を含有しない場合であっても、本発明の効果は十分に発揮されるが、含有量が上記範囲内であれば、形成される塗膜の付着性、耐水性、防錆性などの諸物性を保持しつつ、さらに塗料組成物の流動性を改質することができる。

【0046】

(物性)

塗膜形成成分は、アミン価が15~200mg KOH/gである。

塗膜形成成分のアミン価は、(D)成分など、アミン価を有する化合物を配合することで調整できる。なお、(D)成分は比較的揮発性が高いので、塗膜形成成分を製造する際に(D)成分が揮発して、所望のアミン価に調整しにくくなる場合がある。そこで、単量体混合物中にアミン価を有する化合物、すなわちアミノ基を有する(メタ)アクリロイル単量体を配合し、これを共重合させて(A)成分を得れば、塗膜形成成分を製造する際にアミノ基を有する(メタ)アクリロイル単量体が揮発することがないので、より容易にアミン価を調整できる。

【0047】

塗膜形成成分のアミン価は、(D)成分やアミノ基を有する(メタ)アクリロイル単量体の種類や配合量により、所望の値に調整できる。

また、塗膜形成成分のアミン価とは、硬化前の塗膜形成成分をJIS K7237に準拠して測定した値のことである。

【0048】

ところで、上述したように1液型の下塗り塗料は、2液型に比べてポットライフは制限されにくいものの、貯蔵安定性が低下しやすかった。これは、下塗り塗料に含まれる活性エネルギー線硬化性化合物中にアクリル酸が不純物として存在し、該アクリル酸が下塗り塗料の貯蔵の際に遊離してゲル化を引き起こすことが原因と考えられる。また、アクリル酸の遊離は塗膜の状態でも発生しやすい。遊離アクリル酸が発生すると、特に急激な熱が塗膜に加わった際にクラックが生じやすくなり、塗膜の耐熱性が低下することとなる。

【0049】

しかし、本発明の塗料組成物は、アミン価が15~200mg KOH/gの塗膜形成成分を含んでいる。アミン価を調整するための配合成分、すなわち(C)成分やアミノ基を有する(メタ)アクリロイル単量体は、遊離アクリル酸を捕獲するトラップ機能を有する。従って、(B)成分からアクリル酸が遊離しても、遊離アクリル酸をトラップしてゲル化の発生を抑制できるので、本発明の塗料組成物は1液型でありながら貯蔵安定性に優れると共に、耐熱性に優れた塗膜を形成できる。

塗膜形成成分のアミン価が15mg KOH/g以上であれば、塗料組成物の貯蔵安定性

10

20

30

40

50

の低下を抑制できると共に、塗料組成物より形成される塗膜の耐熱性を向上できる。一方、アミン価が200 mg KOH / g 以下であれば、塗膜や該塗膜上に形成される金属薄膜の外観に虹や白化が生じるのを抑制でき、光輝性を維持できる。アミン価の下限値は50 mg KOH / g 以上が好ましい。一方、上限値は100 mg KOH / g 以下が好ましい。

#### 【0050】

<光重合開始剤>

光重合開始剤としては特に限定されないが、例えばチバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製の「イルガキュア184」、「イルガキュア184D」、「イルガキュア149」、「イルガキュア651」、「イルガキュア907」、「イルガキュア754」、「イルガキュア819」、「イルガキュア500」、「イルガキュア1000」、「イルガキュア1800」、「イルガキュア754」；BASF社製の「ルシリンTPO」；日本化薬株式会社製の「カヤキュアDET X-S」、「カヤキュアEPA」、「カヤキュアDMBI」などが挙げられる。

10

これら光重合開始剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0051】

光重合開始剤の含有量は、(B)成分100質量部に対して、1~20質量部が好ましく、2~12質量部がより好ましい。光重合開始剤の含有量が1質量部以上であれば、塗料組成物より形成される塗膜の、基材に対する密着性、および耐熱性がより向上する。一方、光重合開始剤の含有量が20質量部以下であれば、塗膜上に形成される金属薄膜の外観に虹や白化が生じるのを抑制でき、光輝性を良好に維持できる。

20

#### 【0052】

<溶剤>

溶剤としては特に限定されないが、塗料組成物の濡れ性を高めるためには表面張力の低い溶剤を用いるのが好ましい。このような溶剤としては、例えばアルコール系溶剤、ケトン系溶剤などが挙げられる。さらにこれらの溶剤に加えて、蒸発速度やコスト等を考慮して、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン等を併用することもできる。

これら溶剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

#### 【0053】

<その他の成分>

本発明の塗料組成物は、必要に応じて各種表面調整剤を含有していてもよい。表面調整剤としては、例えばフッ素系添加剤、セルロース系添加剤などが挙げられる。

30

フッ素系添加剤は、塗料組成物の表面張力を低下させて塗料組成物の濡れ性を高めることにより、基材に塗布する際のハジキを防止する作用を示す。フッ素系添加剤としては、例えばDIC株式会社製の「メガファックF-477」などが挙げられる。

セルロース系添加剤は、塗料組成物を基材に塗布する際に、造膜性を付与する作用を示す。セルロース系添加剤としては、塗料組成物の流動性を低下させることを目的として、数平均分子量が15000以上の高分子量のものが好ましく、具体的には、セルロース-アセテート-ブチレート樹脂などが挙げられる。

#### 【0054】

フッ素系添加剤は、その含有量が多くなると塗料組成物より形成される塗膜と、該塗膜上に形成される金属薄膜や、保護膜との密着性が低下する傾向にある。一方、セルロース系添加剤は、その含有量が多くなると基材に対する塗膜の付着性が低下する傾向にある。従って、表面調整剤を含有させる場合は、フッ素系添加剤とセルロース系添加剤の含有量の合計が、塗膜形成成分100質量部に対して0.01~3.00質量部が好ましい。

40

なお、フッ素系添加剤を単独で用いる場合は、塗膜形成成分100質量部に対して0.01~1.00質量部が好ましく、セルロース系添加剤を単独で用いる場合は、塗膜形成成分100質量部に対して0.5~5.0質量部が好ましい。

#### 【0055】

<塗料組成物の製造>

塗料組成物は、アミン価が上記範囲内となるように、(A)成分と、(B)成分と、必

50

要に応じて (C) 成分等を配合して塗膜形成成分を調製し、得られた塗膜形成成分と、光重合開始剤と、溶剤と、必要に応じて表面調整剤等のその他の成分とを混合することにより製造できる。

塗料組成物中の塗膜形成成分の割合は、用いる塗装形態に合わせて自由に設定できる。

#### 【0056】

こうして製造された塗料組成物は、硬化後の塗膜の膜厚が  $10 \sim 30 \mu\text{m}$  程度となるように、スプレー塗装法、刷毛塗り法、ローラ塗装法、カーテンコート法、フローコート法、浸漬塗り法等で基材表面に塗装される。

ついで熱風乾燥炉等で、乾燥温度  $40 \sim 100$  程度、乾燥時間  $5 \sim 20$  分程度の条件にて加熱乾燥され、溶剤が除去されると共に、熱硬化する。

さらにその後  $100 \sim 3000 \text{ mJ/cm}^2$  程度 (日本電池株式会社製「UVR-N1」による測定値) の紫外線をヒュージョンランプ、高圧水銀灯、メタルハライドランプ等を用いて照射し、光硬化し、塗膜を形成する。活性エネルギー線としては、紫外線の他、電子線、ガンマ線等も使用できる。

#### 【0057】

このように、本発明の塗料組成物は、塗膜形成成分中に光硬化性の (B) 成分と熱硬化性の (C) 成分とを含有する。従って、本発明の塗料組成物より形成される塗膜は、熱硬化と光硬化を経て得られるで、熱硬化および光硬化のいずれか一方のみで形成される塗膜に比べて硬く、耐熱性に優れる。また、基材に対する密着性にも優れる。

さらに、(C) 成分は熱硬化する際に (A) 成分の置換基部分と反応する。その結果、より強固で複雑な網目構造を形成しやすくなり、塗膜の耐熱性を向上できる。

#### 【0058】

また、本発明の塗料組成物は、特定のアミン価を有する塗膜形成成分を含むので、(B) 成分から遊離するアクリル酸を捕獲できる。従って、ポットライフが制限されにくい 1 液型でありながら、貯蔵安定性に優れると共に、耐熱性に優れた塗膜を形成できる。

#### 【0059】

##### [耐熱性光輝部品]

本発明の耐熱性光輝部品は、プラスチック基材と、該プラスチック基材の表面に本発明の塗料組成物を塗布して形成された塗膜と、該塗膜上に形成された金属薄膜と、該金属薄膜上に形成された保護膜とを備える。

プラスチック基材の材料としては、BMC (バルクモールドディングコンパウンド)、PPS (ポリフェニレンサルファイド)、PBT (ポリブチレンテレフタレート) / PET (ポリエチレンテレフタレート) アロイ樹脂等の耐熱素材が使用できる。

#### 【0060】

金属薄膜は、プラスチック基材表面に本発明の塗料組成物を塗布して塗膜を形成した後、蒸着法またはスパッタリング法により形成される。

金属薄膜の材質としては、アルミニウム、鉄、ニッケル、クロム、銅、銀、亜鉛、スズ、インジウム、マグネシウム、これらの酸化物、およびこれらの合金などが挙げられる。

金属薄膜の厚さは、 $10 \sim 500 \text{ nm}$  が好ましく、 $50 \sim 200 \text{ nm}$  がより好ましい。金属薄膜の厚さが  $10 \text{ nm}$  以上であれば、反射率の低下を抑制し、十分な光輝感が得られる。一方、金属薄膜の厚さが  $500 \text{ nm}$  以下であれば、外観の白化等の発生を抑制できる。

#### 【0061】

保護膜は、金属薄膜を被覆して腐食を防止するものであり、金属薄膜用塗料を硬化後の保護膜の膜厚が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  程度となるように金属薄膜上に塗布し、 $100 \sim 120$  で  $5 \sim 15$  分程度の条件で加熱乾燥することで形成できる。

金属薄膜用塗料としては、例えば金属薄膜の光輝感を損なうことのないクリアー塗料が好ましく、例えばアクリル系ラッカー塗料、アクリルメラミン硬化系クリアー塗料、アルミキレート型アクリル系塗料などが挙げられる。

#### 【0062】

10

20

30

40

50

また、保護膜は、ケイ素有機系化合物ガスをプラズマ化することでも形成できる。プラズマ化の方法としては、公知の方法を用いることができる。例えば、本発明の塗料組成物よりなる塗膜および金属薄膜が順次形成されたプラスチック基材をプラズマ重合装置に備え、減圧下、ヘキサメチレンジシロキサンガスと酸素ガスを通気しながら放電させてプラズマを発生させることで、金属薄膜上に保護膜が形成される。放電の際の圧力や電力等は特に制限されないが、保護膜の厚さが10～300 μmになるように、圧力や電力等を調整するのが好ましい。

#### 【0063】

このようにして得られる本発明の耐熱性光輝部品の用途としては特に限定されないが、例えばプラスチック基材として耐熱素材を用いれば、ヘッドランプ、タールランプ、サイドランプ等の自動車反射鏡などに好適に用いることができる。特に比較的大光量が必要なヘッドランプ用として好適である。

10

#### 【0064】

本発明の耐熱性光輝部品は、プラスチック基材上に金属薄膜を形成する前に、本発明の塗料組成物より形成される塗膜を形成するので、部品表面が平滑となり、良好な光学特性を維持できる。また、本発明の耐熱性光輝部品は、優れた耐熱性を有すると共に、プラスチック基材と塗膜との密着性が良好であるため、プラスチック基材として耐熱素材を用いることができ、軽量耐衝撃性にも優れる。

#### 【実施例】

#### 【0065】

20

[共重合体(A)(A-1～A-8)の調製]

冷却機、温度計、攪拌機およびモノマー滴下装置を備えた1リットルの四つ口フラスコに、表1に示す組成(1)の各成分を仕込み、攪拌下、内温90℃になるまで加温した。ついで、表1に示す組成(2)の単量体混合物を90分間にわたって滴下し、90℃で80分保持した。その後、表1に示す組成(3)を加え92℃に昇温して200分保持し、不揮発分45%の共重合体(A)(A-1～A-8)を得た。

表1中の重合開始剤は以下の通りである。

・重合開始剤A：2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬工業株式会社製)。

・重合開始剤B：パーブチルO(日本油脂株式会社製)。

30

#### 【0066】

得られた共重合体(A)のガラス転移点を、JIS K7121に準拠して測定した。結果を表1に示す。

#### 【0067】

【表 1】

組成 (質量部)	共重合体 (A)									
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	
組成 (1)	トルエン	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	インブタノール	10	10	10	10	10	10	10	10	10
組成 (2)	重合開始剤A	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	トルエン	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	スチレン単量体	20	40	15	5	50	60	20	30	
	メチルメタクリレート			15	15				35	35
	n-ブチルアクリレート	10	19	60	65				30	30
	ステアリルメタクリレート							45		
	メタクリル酸2-		25							
	(ジメチルアミノ)エチル									
	2-エチルヘキシル	50	11		10	45	35	20		20
	アクリレート		5	10		5	5		5	
組成 (3)	2-ヒドロキシエチル									
	メタクリレート									
	4-ヒドロキシブチル	20			5		15			15
	メタクリレート									
重合開始剤B	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
トルエン	9	9	9	9	9	9	9	9	9	
重合開始剤B	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
単量体混合物100質量%中のスチレン単量体の含有量 (質量%)	20	40	15	5	50	60	20	30	0	
ガラス転移点 (°C)	-59.7	19.6	-12.8	-39.9	-15.7	3.0	-72.1	34.5	-31.3	

【0068】

【実施例 1】

&lt;塗料組成物の調製&gt;

表 2 に示す固形分比率 (質量比) で (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分、(D) 成分を混合して塗膜形成成分を調製し、これに光重合開始剤と、表面調整剤と、溶剤とを表 2

10

20

30

40

50

に示す固形分比率（質量比）で混合して、液状の塗料組成物を調製した。

【0069】

（アミン価の測定）

硬化前の塗膜形成成分のアミン価を、JIS K 7237に準拠して測定し、これを塗膜形成成分のアミン価とした。結果を表2に示す。

【0070】

（貯蔵安定性の評価）

得られた塗料組成物を40で1カ月間保存し、その貯蔵安定性を目視にて観察し、以下に示す評価基準にて評価した。結果を表2に示す。

：粘度変化が僅かであり、かつゲルが発生していない。

：粘度の上昇は見られるが、ゲルは発生しておらず、塗装可能である。

×：粘度の上昇が著しく塗装不可能であるか、またはゲルが発生している。

【0071】

<耐熱性光輝部品の製造>

プラスチック基材として、BMC（バルクモールドディングコンパウンド）素材、およびPPS（ポリフェニレンサルファイド）素材の自動車反射鏡用の耐熱素材成形品を用いた。

各プラスチック基材をイソプロピルアルコールで洗浄し、乾燥後、先に調製した塗料組成物を硬化後の膜厚が10～15μmになるように、プラスチック基材の表面にスプレーガンでエアースプレー塗装した。その後、80×10分の条件でプレヒートして溶剤を除去した。ついで、80W/cmのオゾンタイプ拡散型の高圧水銀灯を使用して、1000mJ/cm<sup>2</sup>の照射量の紫外線を照射することで硬化させて、プラスチック基材上に塗膜を形成した。

【0072】

ついで、蒸着装置（（株）アルバック製「EX-200」）にセットし、真空度が1.3×10<sup>-2</sup>Paになるまで減圧した後、アルミニウムを700に加熱することで、塗膜上にアルミニウムを真空蒸着させ、金属薄膜（アルミニウム蒸着膜）を形成した。該アルミニウム蒸着膜の厚さは150nmであった。

【0073】

別途、ユピカコート3002A（日本ユピカ株式会社製）を20質量部と、トルエンを35質量部と、ソルベッソ#100を40質量部と、n-ブタノールを5質量部とを混合してクリアー塗料を調製した。

得られたクリアー塗料を、乾燥膜厚が3μmになるように、金属薄膜の表面にスプレーガンでエアースプレー塗装した。その後、120×10分の条件で焼き付けて、金属薄膜上に保護膜を形成し、試験片（自動車反射鏡用の耐熱性光輝部品）を製造した。なお、プラスチック基材として、BMC素材を用いて得られた自動車反射鏡用の耐熱性光輝部品を「試験片1」、PPS素材を用いて得られた自動車反射鏡用の耐熱性光輝部品を「試験片2」とする。

このようにして得られた試験片について、以下に示すように、平滑性の評価、初期評価、耐熱性の評価、耐湿性の評価を実施した。結果を表5に示す。

【0074】

<平滑性の評価>

試験片1の製造過程において、塗膜上に金属薄膜を形成した後の蒸着面を目視にて観察し、以下の評価基準にて評価した。

：ユズ肌が見られない。

：わずかにユズ肌が見られるが、使用可能な範囲である。

×：明らかにユズ肌が見られる。

【0075】

<初期評価>

（外観光沢の評価）

試験片 1 の外観について、虹や白化等の欠陥の有無を目視にて観察し、以下の評価基準にて評価した。

：光沢に優れ、虹や白化等の欠陥がない。

：僅かに虹や白化等の欠陥がある。

×：虹や白化等の欠陥がある。

【 0 0 7 6 】

( 外観状態の評価 )

試験片 1 の外観について、クラックやフクレ等の欠陥の有無を目視にて観察し、以下の評価基準にて評価した。

：クラックやフクレ等の欠陥がない。

：僅かにクラックやフクレ等の欠陥がある。

×：クラックやフクレ等の欠陥がある。

10

【 0 0 7 7 】

( 密着性の評価 )

試験片 1 の保護膜上に、2 mm 幅で 1 0 × 1 0 の碁盤目状にカッターナイフで切れ目を入れ、その上からセロハン粘着テープを貼着した後、急速に剥がす操作を行い、剥離せずに残存した碁盤目の数を数え、以下の評価基準にて評価した。

：碁盤目の残存数が 1 0 0 個。

：碁盤目の残存数が 9 1 ~ 9 9 個。

×：碁盤目の残存数が 9 0 個以下。

20

【 0 0 7 8 】

< 耐熱性の評価 1 >

試験片 1 を 1 8 0 の熱風循環式乾燥炉の中で 9 6 時間放置した後、取り出し、室温まで放冷し、耐熱試験を実施した。耐熱試験後の試験片 1 の外観光沢、外観状態、および密着性について、初期評価と同様にして評価した。

【 0 0 7 9 】

< 耐熱性の評価 2 >

試験片 2 を 2 3 0 の熱風循環式乾燥炉の中で 9 6 時間放置した後、取り出し、室温まで放冷し、耐熱試験を実施した。耐熱試験後の試験片 2 の外観光沢、外観状態、および密着性について、初期評価と同様にして評価した。

30

【 0 0 8 0 】

< 耐湿性の評価 >

試験片 1 を温度 5 0 、湿度 9 5 R H % の恒温恒湿器の中で 2 4 0 時間放置した後、取り出し、軽く布でぬぐい、耐湿試験を実施した。耐湿試験後の試験片 1 の外観光沢、外観状態、および密着性について、初期評価と同様にして評価した。

【 0 0 8 1 】

[ 実施例 2 ~ 1 1 ]

表 2、3 に示す固形分比率 ( 質量比 ) で ( A ) 成分、( B ) 成分、( C ) 成分、( D ) 成分を混合して塗膜形成成分を調製し、これに光重合開始剤と、表面調整剤と、溶剤とを表 2、3 に示す固形分比率 ( 質量比 ) で混合した以外は、実施例 1 と同様にして、液状の塗料組成物を調製し、各測定および評価を実施した。結果を表 2、3 に示す。

40

また、各実施例で得られた塗料組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして試験片 1、2 を製造し、各評価を実施した。結果を表 5、6 に示す。

【 0 0 8 2 】

[ 実施例 1 2 ]

表 3 に示す固形分比率 ( 質量比 ) で ( A ) 成分、( B ) 成分、( C ) 成分、( D ) 成分を混合して塗膜形成成分を調製し、これに光重合開始剤と、表面調整剤と、溶剤とを表 3 に示す固形分比率 ( 質量比 ) で混合した以外は、実施例 1 と同様にして、液状の塗料組成物を調製し、各測定および評価を実施した。結果を表 3 に示す。

また、得られた塗料組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして塗膜上に金属薄膜を

50

形成した。ついで、透明塗膜と金属酸化物層が順次形成されたプラスチック基材をプラズマ重合装置（ULVAC社製、「CPV-450」）にセットし、減圧下、ヘキサメチレンジシロキサンガスを20 s c c mと、酸素ガスを100 s c c mの割合で通気しながら、圧力を $2.3 \times 10^{-1}$  Paに調節・保持し、1356 MHz、800 W / c m<sup>2</sup>の低周波電力を与えながら放電させてプラズマを発生させた。この状態で、80 で10分間保持し、膜厚が0.06 μmの保護膜を金属薄膜上に形成し、試験片1、2を製造した。

得られた試験片1、2について、実施例1と同様にして各評価を実施した。結果を表6に示す。

【0083】

[比較例1～6]

表4に示す固形分比率（質量比）で（A）成分、（B）成分、（C）成分、（D）成分を混合して塗膜形成成分を調製し、これに光重合開始剤と、表面調整剤と、溶剤とを表4に示す固形分比率（質量比）で混合した以外は、実施例1と同様にして、液状の塗料組成物を調製し、各測定および評価を実施した。結果を表4に示す。

また、各比較例で得られた塗料組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして試験片1、2を製造し、各評価を実施した。結果を表7に示す。

【0084】

[比較例7]

表4に示す固形分比率（質量比）で（A）成分、（B）成分、（C）成分、（D）成分を混合して塗膜形成成分を調製し、これに光重合開始剤と、表面調整剤と、溶剤とを表4に示す固形分比率（質量比）で混合した以外は、実施例1と同様にして、液状の塗料組成物を調製し、各測定および評価を実施した。結果を表4に示す。

また、得られた塗料組成物を用いた以外は、実施例1と同様にして試験片1、2を製造し、各評価を実施した。結果を表7に示す。

【0085】

なお、表2～4中の各成分は、以下の通りである。

- ・カヤラッドDPHA：ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（日本化薬株式会社製）。
- ・NKエステルA-TMM-T：ペンタエリスリトールテトラアクリレート（新中村化学工業製）。
- ・NKエステルA-TMM-3L：ペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物（新中村化学工業製）。
- ・NKエステルAPG-200：トリプロピレングリコールジアクリレート（新中村化学工業製）。
- ・サイメル303：メラミン樹脂（日本サイテックインダストリーズ株式会社製）。
- ・サイメル370：メラミン樹脂（日本サイテックインダストリーズ株式会社製）。
- ・アデカハードナーGM-665：ポリアミドアミン（株式会社ADEKA製、アミン価730 mg KOH / g）。
- ・エピクロンEXB-353：ポリアミン（DIC株式会社製、アミン価1000～1150 mg KOH / g）。
- ・イルガキュア651：光重合開始剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製）。
- ・カヤキュアDET X-S：光重合開始剤（日本化薬株式会社製）。
- ・イルガキュア184：光重合開始剤（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製）。
- ・メガファックF-477：表面改質剤（DIC株式会社製）。

【0086】

10

20

30

40

【表 2】

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	
塗料組成物	(A) 成分	A-1	58.0					
		A-2		32.0				
		A-3			50.0	35.0	50.0	
		A-4						79.0
		A-5						
		A-6						
		A-7						
		A-8						
		A-9						
	(B) 成分	カヤラッドDPHA	12.0	20.0	15.0	20.0	15.0	
NKエステルA-TMM-T		10.0	10.0		10.0	10.0	10.0	
NKエステルA-TMM-3L				10.0	5.0		3.0	
NKエステルAPG-200		4.0	8.0	5.0	5.0	5.0	3.0	
(C) 成分	サイメル303	12.0	16.0		21.0		1.0	
	サイメル370		10.0	16.0		16.0		
(D) 成分	アデカハードナーGM-665				7.5			
	エピクロンEXB-353	5.0	5.0	10.0			2.0	
光重合開始剤	イルガキュア651	0.8	1.0	1.0	0.6	2.0	1.0	
	カヤキュアDETX-S	0.4		0.5	0.2	1.0		
	イルガキュア184	0.2	0.5	0.5		0.5	0.2	
	メガファックF-477	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
溶剤	トルエン	71.0	51.0	65.0	55.0	65.0	87.0	
	イソブタノール	11.8	8.5	10.8	9.2	10.8	14.5	
	(A) 成分	57.4	31.7	47.2	33.8	47.2	80.6	
塗膜形成成分100質量%中の含有量(質量%)	(B) 成分	25.7	37.6	28.3	38.6	28.3	16.3	
	(C) 成分	11.9	25.7	15.1	20.3	15.1	1.0	
	(B) 成分100質量%に対する光重合開始剤の含有量(質量部)	5.4	3.9	6.7	2.0	11.7	7.5	
塗膜形成成分中の2官能以下の化合物の含有量(質量%)	(B) 成分100質量%中の2官能以下の化合物の含有量(質量%)	15.4	21.1	16.7	12.5	16.7	18.8	
	塗膜形成成分の2官能以下の化合物の含有量(質量%)	52.2	55.0	99.1	52.2	66.4	21.6	
塗料組成物の貯蔵安定性の評価		○	○	○	○	○	○	

【 0 0 8 7 】

10

20

30

40

【表 3】

		実施例											
		7	8	9	10	11	12						
塗料 組成物	塗膜形成成分	A-1											
		A-2											
		A-3		15.0	81.0						36.0		50.0
		A-4											
		A-5		17.0									
		A-6				56.0							
		A-7											
		A-8											
		A-9											
	(A) 成分	カヤラッドDPHA	25.0	25.0		15.0	20.0				15.0		15.0
		NKエステルA-TMM-T			10.0							8.0	10.0
		NKエステルA-TMM-3L	15.0	15.0	2.0	8.0					5.0		
	(B) 成分	NKエステルAPG-200	9.0	10.0	2.0	5.0					5.0		5.0
		サイメル303	10.0	10.0	1.0								16.0
		サイメル370	20.0	21.0		12.0	22.0						
	(C) 成分	アデカハードナーGM-665			2.5	1.5							
		エピクロンEXB-353	2.0	1.5		0.5	2.0				2.0		20.0
	光重合開始剤	イルガキュア651	1.0	1.0	1.0	3.0	0.3				0.3		1.0
		カヤキュアDETX-S	0.5	0.5	0.4	1.5							0.5
		イルガキュア184	0.1		0.3	1.5							0.5
メガフアックF-477		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5				0.5		0.5	
表面調整剤	トルエン	41.5	39.0	88.0	70.0	43.0				43.0		65.0	
	イソブタノール	6.9	6.5	14.7	11.7	7.2				7.2		10.8	
塗膜形成成分100質量%中の含有量(質量%)	(A)成分	17.3	15.4	82.2	55.8	36.7				36.7		43.1	
	(B)成分	50.0	51.3	14.2	29.5	38.8				38.8		25.9	
	(C)成分	30.6	31.8	1.0	12.6	22.4				22.4		13.8	
塗膜形成成分100質量%中の2官能以下の化合物の含有量(質量%)	(B)成分100質量%に対する光重合開始剤の含有量(質量部)	3.3	3.0	12.1	21.4	0.8				0.8		6.7	
	(B)成分100質量%中の2官能以下の化合物の含有量(質量%)	18.4	20.0	14.3	17.9	13.2				13.2		16.7	
塗膜形成成分のアミン価 (mgKOH/g)		21.5	16.2	18.1	15.6	21.8				21.8		181.4	
塗料組成物の貯蔵安定性の評価		△	△	○	○	○				○		○	



【表 5】

			実施例					
			1	2	3	4	5	6
評価	平滑性		○	○	○	○	○	○
	初期評価	外観光沢	○	○	○	○	○	○
		外観状態	○	○	○	○	○	○
		密着性	○	○	○	○	○	△
	耐熱性の 評価 1	外観光沢	○	○	○	○	○	○
		外観状態	○	○	○	○	○	○
		密着性	○	○	○	○	○	△
	耐熱性の 評価 2	外観光沢	○	○	○	○	○	△
		外観状態	○	○	○	○	○	○
		密着性	○	○	○	○	○	△
	耐湿性の 評価	外観光沢	○	○	○	○	○	△
		外観状態	○	○	○	○	○	○
密着性		○	○	○	○	○	△	

10

【 0 0 9 0 】

【表 6】

20

			実施例					
			7	8	9	10	11	12
評価	平滑性		○	○	○	△	○	○
	初期評価	外観光沢	○	○	○	△	○	△
		外観状態	○	○	○	○	○	○
		密着性	△	△	○	○	○	○
	耐熱性の 評価 1	外観光沢	○	○	△	△	○	△
		外観状態	○	○	○	○	○	○
		密着性	△	△	○	○	○	○
	耐熱性の 評価 2	外観光沢	○	○	△	△	○	△
		外観状態	○	○	○	○	○	○
		密着性	△	△	○	○	○	○
	耐湿性の 評価	外観光沢	○	○	△	○	○	△
		外観状態	○	○	○	○	○	○
		密着性	△	△	○	○	△	○

30

【 0 0 9 1 】

【表 7】

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	
評価	平滑性	○	○	○	○	○	○	○	
	初期評価	外観光沢	×	○	○	×	○	○	○
		外観状態	○	○	○	○	○	○	○
		密着性	○	×	○	○	×	○	×
	耐熱性の 評価 1	外観光沢	×	○	○	×	○	×	○
		外観状態	○	○	×	○	○	○	△
		密着性	○	×	○	○	×	○	×
	耐熱性の 評価 2	外観光沢	×	○	○	×	○	×	○
		外観状態	○	○	×	○	○	○	△
		密着性	○	×	○	○	×	○	×
	耐湿性の 評価	外観光沢	×	○	○	×	○	○	○
		外観状態	○	○	○	○	○	○	△
		密着性	○	×	○	○	×	○	×

10

## 【 0 0 9 2 】

表 5、6 から明らかなように、各実施例で得られた塗料組成物は、貯蔵安定性に優れていた。また、該塗料組成物より形成された塗膜は、耐熱素材からなるプラスチック基材との密着性に優れると共に、耐熱性および耐湿性が良好であった。

20

一方、表 7 から明らかなように、ガラス転移点が - 7 2 . 1 である共重合体 ( A ) を含む塗料組成物を用いた比較例 1 の場合、塗膜や金属薄膜の外観に虹や白化等の劣化が生じやすかった。また、塗膜の耐熱性や耐湿性が低かった。

ガラス転移点が 3 4 . 5 である共重合体 ( A ) を含む塗料組成物を用いた比較例 2 の場合、塗膜とプラスチック基材との密着性が低かった。

アミン価が 1 0 . 8 m g K O H / g である塗膜形成成分を含む塗料組成物を用いた比較例 3 の場合、塗膜の耐熱性が低く、クラックやフクレ等の劣化が生じやすかった。また、塗料組成物の貯蔵安定性が低かった。

30

アミン価が 2 0 4 . 3 m g K O H / g である塗膜形成成分を含む塗料組成物を用いた比較例 4 の場合、塗膜や金属薄膜の外観に虹や白化等の劣化が生じやすかった。また、塗膜の耐熱性や耐湿性が低かった。

スチレン単量体を用いずに共重合して得た共重合体 ( A ) を含む塗料組成物を用いた比較例 5、7 の場合、塗膜とプラスチック基材との密着性が低かった。

メラミン樹脂 ( C ) を含有しない塗膜形成成分を含む塗料組成物を用いた比較例 6 の場合、塗膜の耐熱性が低く、塗膜や金属薄膜の外観に虹や白化等の劣化が生じやすかった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 9 D 7/12 (2006.01) C 0 9 D 7/12  
B 3 2 B 15/08 (2006.01) B 3 2 B 15/08 D

(72)発明者 岡崎 俊明  
埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田5丁目13番1号 藤倉化成株式会社 開発研究所内

審査官 中野 孝一

(56)参考文献 特開平01-011169(JP,A)  
国際公開第95/032250(WO,A1)  
特開2007-145978(JP,A)  
特開2004-217847(JP,A)  
特開平06-306172(JP,A)  
特開平01-213841(JP,A)  
特開平03-215543(JP,A)  
特開平07-070474(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 9 D 1 / 0 0 - 1 0 / 0 0、  
C 0 9 D 1 0 1 / 0 0 - 2 0 1 / 1 0、  
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0