(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2004-143455
(P2004-143455A)
(43)公開日　平成16年5月20日(2004.5.20)

(51)Int.Cl.[7]	F I	テーマコード（参考）
C08G 63/137	C08G 63/137	4J029

審査請求 未請求　請求項の数 3　OL　（全 20 頁）

(21)出願番号　特願2003-346160(P2003-346160)
(22)出願日　平成15年10月3日(2003.10.3)
(31)優先権主張番号　特願2002-292957(P2002-292957)
(32)優先日　平成14年10月4日(2002.10.4)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　000004628
株式会社日本触媒
大阪府大阪市中央区高麗橋４丁目１番１号
(74)代理人　100086586
弁理士　安富　康男
(74)代理人　100112025
弁理士　玉井　敬憲
(74)代理人　100117802
弁理士　工藤　愛子
(72)発明者　吉宗　壮基
大阪府吹田市西御旅町５番８号　株式会社日本触媒内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリエステル（メタ）アクリレート

(57)【要約】
【課題】　低粘度で取り扱い性に優れ、速硬化性を有し、皮膜性能としては耐熱水性等の基本性能に優れ、しかも適度な硬度を有するとともに靭性、柔軟性に優れており、また、耐熱変色性に優れるポリエステル（メタ）アクリレートを提供する。
【解決手段】　炭素数１２以上の脂肪族ポリカルボン酸（Ａ－１）、脂環式骨格を有するポリオール（Ａ－２）、炭素数１１以下で３官能以上のポリカルボン酸（Ａ－３）及び（メタ）アクリル酸（Ａ－４）を必須とする成分を反応してなることを特徴とするポリエステル（メタ）アクリレート。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
炭素数１２以上の脂肪族ポリカルボン酸（Ａ－１）、脂環式骨格を有するポリオール（Ａ－２）、炭素数１１以下で３官能以上のポリカルボン酸（Ａ－３）及び（メタ）アクリル酸（Ａ－４）を必須とする成分を反応してなる
ことを特徴とするポリエステル（メタ）アクリレート。
【請求項２】
前記ポリエステル（メタ）アクリレートを形成する成分の質量比は、炭素数１２以上の脂肪族ポリカルボン酸（Ａ－１）：脂環式骨格を有するポリオール（Ａ－２）：炭素数１１以下で３官能以上のポリカルボン酸（Ａ－３）：（メタ）アクリル酸（Ａ－４）が１：０．１～５：０．００１～０．３：０．０１～２である
ことを特徴とする請求項１記載のポリエステル（メタ）アクリレート。
【請求項３】
炭素数１２以上の脂肪族ポリカルボン酸（Ａ－１）、脂環式骨格を有するポリオール（Ａ－２）及び（メタ）アクリル酸（Ａ－４）を必須とする成分を反応してなるポリエステル（メタ）アクリレートであって、該炭素数１２以上の脂肪族ポリカルボン酸（Ａ－１）のヨウ素価が１００以下である
ことを特徴とするポリエステル（メタ）アクリレート。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ポリエステル（メタ）アクリレートに関する。より詳しくは、硬化性を有し、インキ、塗料、接着剤、レジンコンクリート、ＦＲＰ（繊維強化プラスチック）、ライニング材等に使用できるポリエステル（メタ）アクリレートに関する。
【背景技術】
【０００２】
ポリエステル（メタ）アクリレートは、重合性不飽和結合を有することにより過酸化物硬化性や紫外線等の活性エネルギー線硬化性を有し、優れた基本性能を有する皮膜を形成することが可能であり、また、エポキシ（メタ）アクリレートやウレタン（メタ）アクリレート等の重合性不飽和結合を有するその他のオリゴマーや重合体に比較して低粘度で取り扱いやすく、インキ、塗料や、接着剤、レジンコンクリート、ＦＲＰ（繊維強化プラスチック）、ライニング材等に使用できるものである。このようなポリエステル（メタ）アクリレートにおいて、速硬化性、耐熱水性、靭性等の特性が優れたものであれば、これらの用途に好適に使用できることとなる。
【０００３】
従来のポリエステル（メタ）アクリレートに関して、下記（Ａ）成分と（Ｂ）成分とを含有する光硬化性被膜組成物が開示されている（例えば、特許文献１参照。）。
（Ａ）成分；多塩基酸、多価アルコール及びアクリル酸又はメタクリル酸を共エステル化して得られるポリ又はオリゴアクリル系エステルであって、多価アルコールは、次の（イ）乃至（ハ）より選ばれた脂環式構造の多価アルコールであるポリ又はオリゴアクリレート
（イ）．トリシクロデカンジメタノール
（ロ）．シクロヘキサンジメタノール１モルに炭素数２～３個のアルキレンオキサイドが１～８モル付加したアルコール
（ハ）．シクロヘキサンジオール１モルに炭素数２～３個のアルキレンオキサイドが１～８モル付加したアルコール
（Ｂ）成分；光重合開始剤
【０００４】
また（Ａ）ダイマー酸残基を９～７０重量％含有したポリエステルポリオール（ａ－１－１）を出発物質として用いて得られる（メタ）アクリロイル基含有ポリエステル樹脂（ａ

－１）及び／又は（メタ）アクリロイル基含有ポリエステルウレタン樹脂（ａ－２）と、（Ｂ）重合反応性希釈剤とを必須の成分とする重合性樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献２参照。）。

【０００５】

更に下記成分が反応してなる建材化粧紙用電子線硬化型コーティング剤用ポリエステル（メタ）アクリレートが開示されている（例えば、特許文献３参照。）。

（Ａ）脂環式骨格を有する２～４価の多価カルボン酸、その酸無水物及びそのアルキルエステルからなる群から選ばれる１種以上

（Ｂ）３～６価の多価アルコール及び／又は脂環式骨格を有する２価アルコール

（Ｃ）（メタ）アクリル酸、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート及びポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる１種以上

【０００６】

そして分子内に少なくとも２つの（メタ）アクリロイル基と、炭素数１２以上の非芳香族炭化水素基とを有する不飽和エステルを含んでなり、該不飽和エステルにおける（メタ）アクリロイル基を構成する炭素を除いた炭素骨格において、全炭素数に占める、非芳香族炭化水素基を構成する炭素数の割合が、６０％以上であるライニング用樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献４参照。）。なお、このライニング用樹脂組成物においては、（メタ）アクリル酸を用いたエポキシアクリレートの開示はあるが、ポリエステル（メタ）アクリレートの開示はない。

【０００７】

しかしながら、これらの従来のポリエステル（メタ）アクリレートにおいては、低粘度であるという利点を生かしつつ、インキ、塗料や接着剤、レジンコンクリート、ＦＲＰ（繊維強化プラスチック）、ライニング材等に好適に使用できるようにするために、すなわち硬化性や皮膜性能が優れたものとなるようにポリエステル（メタ）アクリレートの構成成分について工夫の余地があった。

【０００８】

ところで、ポリエステル（メタ）アクリレートが用いられる用途においては、柔軟性、耐熱水性等の特性とともに、耐熱変色性を向上するための工夫の余地があった。すなわち顔料等により着色して皮膜を形成する場合等において、皮膜が加熱されたときに、熱による着色を低減することにより着色皮膜等としての品質を向上することができるようにして、ポリエステル（メタ）アクリレートを各種の用途においてより好適に用いることができるようにするための工夫の余地があった。

【特許文献１】特開昭５６－１５９２６０号公報（第１－２頁）

【特許文献２】特開昭５８－２９８１４号公報（第１頁）

【特許文献３】特開２００２－２０４６８号公報（第１－２頁）

【特許文献４】特開平９－２９６０３２号公報（第１－２頁）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、低粘度で取り扱い性に優れ、速硬化性を有し、皮膜性能としては耐熱水性等の基本性能に優れ、しかも適度な硬度を有するとともに靭性、柔軟性に優れており、また、耐熱変色性に優れるポリエステル（メタ）アクリレートを提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

本発明者等は、インキ、塗料や接着剤、レジンコンクリート、ＦＲＰ（繊維強化プラスチック）、ライニング材等に好適に使用できるオリゴマーや重合体を種々検討するうち、ポリエステル（メタ）アクリレートが低粘度で取り扱いやすく、しかも廉価に製造することができることに着目し、このようなポリエステル（メタ）アクリレートの構成成分が、炭素数１２以上の脂肪族ポリカルボン酸（Ａ－１）、脂環式骨格を有するポリオール（Ａ－

２）、炭素数１１以下で３官能以上のポリカルボン酸（Ａ－３）及び（メタ）アクリル酸（Ａ－４）を必須とするものとし、これらによりポリエステル（メタ）アクリレートを形成すると、炭素数１２以上の脂肪族ポリカルボン酸（Ａ－１）により皮膜硬度を損なうことなく柔軟性が付与され、脂環式骨格を有するポリオール（Ａ－２）により強靱性が付与され、更に（メタ）アクリル酸（Ａ－４）により硬化性が付与されるとともに炭素数１１以下で３官能以上のポリカルボン酸（Ａ－３）が分子構造を分岐状にすることにより硬化速度が向上し、しかもこれらの構成成分により付与される機能がポリエステル（メタ）アクリレートにおいて充分に発揮されることを見いだし、取り扱い性、硬化性、耐熱水性、靭性、柔軟性等に関する上記課題をみごとに解決することができることに想到した。また、これらの構成成分の割合を特定すると、硬化性や皮膜性能がより優れたものとなり、上記の用途等に好適に使用できることを見いだした。

【００１１】

また上記（Ａ－１）、（Ａ－２）及び（Ａ－４）を必須とする成分を反応してなるポリエステル（メタ）アクリレートで、（Ａ－１）のヨウ素価が１００以下のものも各種の特性に優れ、耐熱変色性に優れることを見いだした。特に、（Ａ－１）としてダイマー酸の水素化物を使用することで硬化塗膜の耐熱変色性がより向上することになる。

【００１２】

すなわち本発明は、炭素数１２以上の脂肪族ポリカルボン酸（Ａ－１）、脂環式骨格を有するポリオール（Ａ－２）、炭素数１１以下で３官能以上のポリカルボン酸（Ａ－３）及び（メタ）アクリル酸（Ａ－４）を必須とする成分を反応してなるポリエステル（メタ）アクリレート（以下、ポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ－ａ）ともいう）である。

【００１３】

本発明はまた、炭素数１２以上の脂肪族ポリカルボン酸（Ａ－１）、脂環式骨格を有するポリオール（Ａ－２）及び（メタ）アクリル酸（Ａ－４）を必須とする成分を反応してなるポリエステル（メタ）アクリレートであって、上記炭素数１２以上の脂肪族ポリカルボン酸（Ａ－１）のヨウ素価が１００以下であるポリエステル（メタ）アクリレート（以下、ポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ－ｂ）ともいう）でもある。

以下に本発明を詳述する。

【００１４】

本発明のポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ－ａ）は、炭素数１２以上の脂肪族ポリカルボン酸（Ａ－１）、炭素数１１以下で３官能以上のポリカルボン酸（Ａ－３）及び（メタ）アクリル酸（Ａ－４）におけるカルボキシル基が脂環式骨格を有するポリオール（Ａ－２）における水酸基と反応してポリエステルの骨格を形成し、（メタ）アクリル酸（Ａ－４）が有する（メタ）アクリロイル基により過酸化物硬化性や活性エネルギー線硬化性を有することとなる。これらの構成成分は、それぞれ単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。また、これら以外のものを含有する成分を反応させることにより本発明のポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ－ａ）を形成してもよいが、上記必須成分が主成分となるようにすることが好ましい。

なお、本発明においては、上記必須成分を反応してなるポリエステル（メタ）アクリレートと同一の構造を有することになる限り、上記必須成分を反応する以外の方法により製造されたものであってもよい。

【００１５】

上記ポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ－ａ）を形成する成分の質量比は、炭素数１２以上の脂肪族ポリカルボン酸（Ａ－１）：脂環式骨格を有するポリオール（Ａ－２）：炭素数１１以下で３官能以上のポリカルボン酸（Ａ－３）：（メタ）アクリル酸（Ａ－４）が１：０．１～５：０．００１～０．３：０．０１～２であることが好ましい。

上記の範囲を外れると、各構成成分によりポリエステル（メタ）アクリレートに付与される機能が上述した用途等において好適に使用できるように発揮されないおそれがある。例えば、（Ａ－１）が１に対して（Ａ－２）が０．１未満であると、皮膜性能において硬度が充分とはならないおそれがあり、５を超えると、炭素数１２以上の脂肪族ポリカルボン

酸により形成される構成単位により発揮される柔軟性が充分なものとはならず、靭性に優れるポリエステル（メタ）アクリレートとはならないおそれがある。また、（Ａ－３）が０．００１未満であったり（Ａ－４）が０．０１未満であったりすると、硬化性が通常のポリエステル（メタ）アクリレートよりも優れたものとならないおそれがあり、（Ａ－３）が０．３を超えたり（Ａ－４）が２を超えたりすると、靭性等の皮膜性能が充分とはならないおそれがある。（Ａ－１）を１とすると、（Ａ－２）は、より好ましくは０．５～５であり、更に好ましくは０．７５～５であり、特に好ましくは０．７５～３であり、最も好ましくは１～３である。また、（Ａ－３）は、より好ましくは０．０１～０．３である。また、（Ａ－４）は、より好ましくは０．１～２であり、更に好ましくは０．１～１であり、特に好ましくは０．５～１である。

【００１６】

本発明における炭素数１２以上の脂肪族ポリカルボン酸（Ａ－１）としては、例えば、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、ヘキサデカン二酸、エイコサン二酸、１，１６－（６－エチルヘキサデカン）ジカルボン酸、１，１８－（７，１２－オクタデカジエン）ジカルボン酸、１，１２－（６－エチルドデカン）ジカルボン酸、１，１２－（６－エチニルドデカン）ジカルボン酸、１，１８－（７－エチニルオクタデカン）ジカルボン酸、５－（７－カルボキシヘプチル）－２－ヘキシル－３－シクロヘキセンカルボン酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸、トリマー酸等が挙げられる。

【００１７】

本発明における炭素数１２以上の脂肪族ポリカルボン酸（Ａ－１）としてはまた、不飽和脂肪酸の二量体、すなわちダイマー酸を用いることが好適である。ダイマー酸としては、トール油脂肪酸、大豆油脂肪酸等に含まれる天然の一塩基性不飽和脂肪酸を重合したものが挙げられ、一塩基性不飽和脂肪酸の単量体や三量体であるモノマー酸やトリマー酸を５～４０質量％含んだものであっても良い。ダイマー酸は、ジカルボン酸の形態であっても、酸無水物、エステル、酸ハロゲン化物等の形態であってもよい。また、好ましくは、水素添加されたダイマー酸（水添ダイマー酸）及び／又は炭素数３０以上のジカルボン酸を用いることが好ましい。水素添加されたダイマー酸を使用することで硬化塗膜の耐熱変色性が向上することとなる。

【００１８】

本発明においては、上記炭素数１２以上の脂肪族ポリカルボン酸（Ａ－１）と共に炭素数１２未満のジカルボン酸を併用することができる。炭素数１２未満のジカルボン酸としては、例えば、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸及び無水イタコン酸等の脂肪族２塩基酸、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香環を有する２塩基酸；ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の脂環式構造の２塩基酸等が挙げられる。

【００１９】

上記炭素数１２以上の脂肪族ポリカルボン酸（Ａ－１）と炭素数１２未満のジカルボン酸との好ましい量比は、炭素数１２以上の脂肪族ポリカルボン酸（Ａ－１）と炭素数１２未満のジカルボン酸の合計量を１００質量部として、炭素数１２以上の脂肪族ポリカルボン酸が３０質量部以上であり、また、１００質量部以下、より好ましくは、４０質量部以上であり、また、９９質量部以下、更に好ましくは、５０質量部以上であり、また、９５質量部以下、特に好ましくは、５５質量部以上であり、また、９０質量部以下、最も好ましくは、５５質量部以上であり、また、８０質量部以下である。

【００２０】

上記ダイマー酸としては、市販品を用いることができ、ハリダイマー２００、３００（商品名、ハリマ化成社製）、バーサダイム２２８、２１６、エンポール１０１８、１０１９、１０６１、１０６２（商品名、コグニス社製）、ツノダイム２１６（商品名、築野食品工業社製）等が挙げられる。また、水添ダイマー酸の市販品としては、プリポール１００９（商品名、Ｕｎｉｃｈｅｍａ社製）、エンポール１００８（商品名、コグニス社製）等

が挙げられる。

【００２１】

本発明における脂環式骨格を有するポリオール（Ａ－２）としては、脂環式骨格の炭素数が６～２０であるものが好ましく、また、水酸基を２個有するものが好ましい。このような脂環式骨格を有するポリオール（Ａ－２）としては、１，２－シクロヘキサンジオール、１，３－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、水素化ビスフェノールＡが好ましい。またこれらのアルキレンオキサイド（炭素数２～４）３～３０モル付加物等の２価アルコール等も好ましい。このような脂環式骨格を有するポリオール（Ａ－２）としては、トリシクロデカンジメタノール又は水素化ビスフェノールＡが好適であり、脂環式骨格を有するポリオールの５０質量％以上がトリシクロデカンジメタノール又は水素化ビスフェノールＡであることが好ましい。脂環式骨格を有するポリオールにおいてトリシクロデカンジメタノール又は水素化ビスフェノールＡの質量割合を多くするほど、ポリエステル（メタ）アクリレートの強靱性が高められることとなる。

【００２２】

本発明における炭素数１１以下で３官能以上のポリカルボン酸（Ａ－３）としては、カルボキシル基を３個以上有する化合物であればよいが、炭素数１１以下で３官能以上のポリカルボン酸の５０質量％以上がカルボキシル基を３個有する化合物であることが好ましい。カルボキシル基を３個有する化合物としては、ベンゼントリカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸、メチルシクロヘキサントリカルボン酸、シクロヘキセントリカルボン酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸等が好適である。また、カルボキシル基を４個有する化合物としては、シクロヘキサンテトラカルボン酸、メチルシクロヘキサンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸等が好適である。本発明においては、これらの酸無水物やアルキルエステル等を用いることができる。これらの中でも、１，２，４－ベンゼントリカルボン酸であるトリメリット酸の無水物である無水トリメリット酸を用いることが好ましい。

【００２３】

本発明のポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ－ａ）の製造方法としては、上記の必須成分のうち、（Ａ－１）、（Ａ－２）及び（Ａ－３）によりエステル化を進行させた後、（Ａ－４）を加えてエステル化する方法（２段合成法）、又は、（Ａ－１）～（Ａ－４）を一括してエステル化する方法（１段合成法）が挙げられる。これらの中でも、（Ａ－１）～（Ａ－４）を一括してエステル化する１段合成法が粘度の低いポリエステル（メタ）アクリレートが得られることから作業性の観点から好ましい。

上記エステル化の進行は、生成水により確認することができ、各エステル化においては、生成水が出なくなるまでエステル化を進行させることが好ましい。

【００２４】

上記１段合成法においては、常圧又は減圧によりエステル化を進行させることができるが、エステル化においては、ゲル化を充分に防止する目的から、分子状酸素を含むガスを吹き込みながら行うことが好ましい。分子状酸素を含むガスとしては、空気；窒素等の不活性ガスと空気又は酸素との混合ガス等を用いることが好ましい。エステル化の反応温度としては、５０℃以上とすることが好ましく、また、１４０℃以下とすることが好ましい。より好ましくは、７０℃以上であり、また、１２０℃以下である。

【００２５】

上記２段合成法においては、常圧又は減圧によりエステル化を進行させることができるが、（Ａ－１）、（Ａ－２）及び（Ａ－３）によるエステル化においては、窒素を吹き込みながら、また、（Ａ－４）を加えたエステル化においては、ゲル化を充分に防止する目的から、分子状酸素を含むガスを吹き込みながら行うことが好ましい。分子状酸素を含むガスとしては、空気；窒素等の不活性ガスと空気又は酸素との混合ガス等を用いることができる。また、（Ａ－４）を加えたエステル化においては反応時間の短縮の観点から、（Ａ－４）を過剰量、例えば、末端水酸基１当量に対し、（Ａ－４）を１．０１～１．５当量

使用することが好ましい。反応終了後に残存する（Ａ－４）は、水又はアルカリ水溶液による洗浄、中和により金属塩として析出させてろ過する方法、ＭｇＯ等の塩基性無機塩や陰イオン交換樹脂等に吸着させてろ別する方法等により除去することができる。
上記２段合成法におけるエステル化の反応温度としては、（Ａ－１）、（Ａ－２）及び（Ａ－３）によるエステル化においては、５０℃以上とすることが好ましく、また、２００℃以下とすることが好ましい。より好ましくは、７０℃以上であり、また、１８０℃以下である。また、（Ａ－４）を加えたエステル化においては、５０℃以上とすることが好ましく、また、１４０℃以下とすることが好ましい。より好ましくは、７０℃以上であり、また、１２０℃以下である。

【００２６】

上記エステル化においては、ゲル化を抑制してエステル化を進行させることができることから、反応触媒を用いることが好ましい。反応触媒は酸触媒が好ましく、例えば、硫酸、塩酸、リン酸、パラトルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、陽イオン交換樹脂等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。使用量は、総仕込み量を１００質量部として、０．１～５質量部が好ましい。反応触媒は、反応終了後に後処理又は除去することが好ましい。後処理の方法としては、３級アミンやＮａＯＨ等のアルカリ化合物による中和や、エポキシ化合物と反応させること等が挙げられる。使用されるエポキシ化合物としては、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。除去の方法としては、水又はアルカリ水溶液による洗浄、中和により金属塩として析出させてろ過する方法、ＭｇＯ等の塩基性無機塩や陰イオン交換樹脂等に吸着させてろ別する方法等が挙げられる。

【００２７】

また上記エステル化においては、必要に応じて、反応に対して不活性な溶媒を用いてもよい。溶媒としては、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等が好適である。また、重合防止剤を用いることが好ましい。重合防止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル等のフェノール類；ベンゾキノン、ジフェニルベンゾキノン等のキノン類；フェノチアジン；銅塩等が好適である。これらは単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。
上記重合防止剤の使用量としては、ポリエステル（メタ）アクリレートを形成することになる反応原料の合計質量に対して、０．０００１～２質量％となるように設定することが好ましい。より好ましくは、０．００５～０．５質量％である。

【００２８】

本発明のポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ－ｂ）は、炭素数１２以上の脂肪族ポリカルボン酸（Ａ－１）、脂環式骨格を有するポリオール（Ａ－２）及び（メタ）アクリル酸（Ａ－４）を必須とする成分を反応してなるポリエステル（メタ）アクリレートであって、上記炭素数１２以上の脂肪族ポリカルボン酸（Ａ－１）のヨウ素価が１００以下であるポリエステル（メタ）アクリレートである。
上記炭素数１２以上の脂肪族ポリカルボン酸（Ａ－１）のヨウ素価が１００以下のものでは、水素化されたダイマー酸が好ましい。上記水素化されたダイマー酸は、ヨウ素価の低い不飽和脂肪酸を二量化するか、又は、ダイマー酸を水素化することによりヨウ素価を１００以下に下げることで得られる。脂肪族ポリカルボン酸（Ａ－１）のヨウ素価を１００以下とすることにより、ポリエステル（メタ）アクリレートを硬化させて得られる硬化塗膜の耐熱変色性を充分に向上することができる。より好ましくは、上記ヨウ素価が８０以下であり、更に好ましくは、４０以下であり、最も好ましくは、１０以下である。
上記ヨウ素価は、分子中の不飽和炭化水素の量を表す指標であって、１００ｇの物質に吸収されるヨウ素のグラム数で表される。ヨウ素価は、例えば基準油脂分析試験法２３４１－９６等で測定することができる。

【００２９】

上記ヨウ素価が１００以下である水素化されたダイマー酸の市販品としては、エンポール１０６２、１００８（商品名、コグニス社製）、プリポール１００９（商品名、Ｕｎｉｃｈｅｍａ社製）等が挙げられる。

【００３０】

上記ポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ－ｂ）の製造方法としては、ポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ－ａ）と同様に、上記の必須成分のうち、（Ａ－１）及び（Ａ－２）によりエステル化を進行させた後、（Ａ－４）を加えてエステル化する方法（２段合成法）、又は、（Ａ－１）、（Ａ－２）及び（Ａ－４）を一括してエステル化する方法（１段合成法）が挙げられる。これらの中でも、（Ａ－１）、（Ａ－２）及び（Ａ－４）を一括してエステル化する１段合成法が粘度の低いポリエステル（メタ）アクリレートが得られることから作業性の観点から好ましい。

【００３１】

上記ポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ－ａ）、（Ａ－ｂ）を形成する成分の質量比は、炭素数１２以上の脂肪族ポリカルボン酸（Ａ－１）：脂環式骨格を有するポリオール（Ａ－２）：（メタ）アクリル酸（Ａ－４）が１：０．１～５：０．０１～２であることが好ましい。（Ａ－２）は、より好ましくは０．５～５であり、更に好ましくは０．７５～５であり、特に好ましくは０．７５～３であり、最も好ましくは１～３である。また、また、（Ａ－４）は、より好ましくは０．１～２であり、更に好ましくは０．１～１であり、特に好ましくは０．５～１である。

【００３２】

本発明においては、上述したように、ポリエステル（メタ）アクリレートを（Ａ－１）、（Ａ－２）、（Ａ－３）及び（Ａ－４）を必須とする成分を反応してなるポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ－ａ）とするか、又は、（Ａ－１）、（Ａ－２）及び（Ａ－４）を必須とする成分を反応してなるポリエステル（メタ）アクリレートであって、（Ａ－１）のヨウ素価が１００以下であるポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ－ｂ）とすることになるが、これらを組み合わせたものとしてもよい。すなわち（Ａ－１）、（Ａ－２）、（Ａ－３）及び（Ａ－４）を必須とする成分を反応してなるポリエステル（メタ）アクリレートであって、（Ａ－１）のヨウ素価が１００以下であるポリエステル（メタ）アクリレートとしてもよい。

【００３３】

本発明において、基材への密着性を高めるために、ポリエステル（メタ）アクリレート分子内にカルボキシル基を導入することが好ましい。ポリエステル（メタ）アクリレート分子内にカルボキシル基を導入する方法としては、いかなる方法を用いても構わないが、例えば、水酸基に対して当量比で過剰量のカルボキシル基を用いて１段合成法で合成する方法が好ましい。

カルボキシル基／水酸基の当量比が１．０１以上、２．０以下であることが好ましい。より好ましくは、１．１以上、１．８以下であり、更に好ましくは、１．２以上、１．５以下である。１．０１未満では、効果的にカルボキシル基が導入できず、２．０を超えると、カルボキシル基量が多くなり、耐熱水性の低下を招くこととなる。

好ましいポリエステル（メタ）アクリレート分子内に導入されるカルボキシル基の量としては、ポリエステル（メタ）アクリレートの酸価として１０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下が好ましい。より好ましくは、１５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であり、更に好ましくは、２０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上、４０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である。１０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満では、カルボキシル基の導入による密着性への効果が低く、６０ｍｇＫＯＨ／ｇを超えると、耐熱水性の低下を招くこととなる。

【００３４】

本発明のポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ－ａ）やポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ－ｂ）は、重合性単量体（Ｂ）と硬化性組成物を構成することができるものである。以下、本発明のポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ－ａ）又はポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ－ｂ）をポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ）ともいう。

本発明のポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ）及び重合性単量体（Ｂ）を含有する硬化性組成物は、過酸化物硬化性や紫外線等の活性エネルギー線硬化性を有し、優れた基本性能を有する皮膜を形成することが可能であり、上述した用途等に好適なものである。これらはそれぞれ単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００３５】

上記重合性単量体（Ｂ）としては、１官能性及び２官能性以上の（メタ）アクリル単量体やビニル単量体が好適である。１官能性（メタ）アクリル単量体としては、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、プロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｉ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、アミル（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、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、ｎ－ノニル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、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、イソボルニル（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、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、アルコキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート、アルキルフェノキシポリアルキレングリコール（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、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、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルモルフォリン、アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート等のアセトアセトキシ基含有（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、アクリルアミド等が挙げられる。

【００３６】

上記２官能性以上の（メタ）アクリル系単量体としては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，３－プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－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、ジ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、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡエチレンオキサイド付加物ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡプロピレンオキサイド付加物ジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡジグリシジルエーテル（メタ）アクリル酸付加物、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－シクロヘキサンジメタノールジ（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、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、トリス（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、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ヘキサ（メタ）アクリレートの２官能性以上の（メタ）アクリレート等が好適である。

【００３７】

上記ビニル単量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、Ｎ－ビニルアセトアミド、アジピン酸ジビニル等が好適である。

【００３８】

上記ポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ）と重合性単量体（Ｂ）との質量比としては、５／９５～９５／５が好ましく、より好ましくは、２０／８０～９５／５であり、更に好ましくは５０／５０～９０／１０である。

重合性単量体（Ｂ）の割合が上記の範囲未満であると、硬化性が充分とはならないおそれがあり、上記の範囲を超えると、硬化収縮が大きくなって、塗膜反りを生じたり、又は、靱性があり且つ耐熱水性に優れる本発明の効果が発現しないおそれがある。

【００３９】
本発明のポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ）はまた、硬化剤（Ｃ）と共に硬化性組成物を構成することができるものである。このように、本発明のポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ）及び硬化剤（Ｃ）を含有する硬化性組成物は、過酸化物硬化性や紫外線等の活性エネルギー線硬化性を有し、優れた基本性能を有する皮膜を形成することが可能であり、上述した用途等に好適なものである。過酸化物硬化性を有するものとする場合には、硬化剤（Ｃ）として過酸化物を用い、また、活性エネルギー線硬化性を有するものとする場合には、硬化剤（Ｃ）として光重合開始剤を用いることとなる。これらはそれぞれ単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。過酸化物を用いる場合には、常温又は加熱することにより硬化させることができ、紫外線等の活性エネルギー線を用いる場合には、活性エネルギー線の照射機により硬化させることができる。なお、エネルギー線として電子線を用いる場合、光重合開始剤を用いないで硬化させることもできる。また、上記重合性単量体（Ｂ）と硬化剤（Ｃ）とを併用してもよい。
【００４０】
上記過酸化物としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシオクトエート、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、クメンヒドロパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ビス（４－ｔ－ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート等の有機過酸化物；２，２′－アゾビスイソブチロニトリル、２－フェニルアゾ－２，４－ジメチル－４－メトキシバレロニトリル等のアゾ化合物等が好適である。これらの中でも、ベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物が好ましい。また、上記有機過酸化物は、取り扱い時の安全性を確保するために、不活性な液体で５０％程度の濃度に希釈したペースト状のもの、粉末状のものが好適である。
【００４１】
上記過酸化物を用いる場合には、硬化促進剤を併用することが好ましい。硬化促進剤としては、上記過酸化物との組み合わせで、レドックス系硬化剤を構成する化合物が好適であり、チオ尿素誘導体；ジメチルトルイジン、ジエチルトルイジン、ジイソプロピルトルイジン、ジヒドロキシエチルトルイジン；ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ジイソプロピルアニリン、ジヒドロキシエチルアニリン等のアミン類；ナフテン酸コバルト、オクチル酸コバルト等の有機酸の金属塩；有機金属キレート化合物類；アルデヒドとアミンとの縮合反応物等が好適である。これらの中でも、硬化性の面から、アミン類、有機酸の金属塩が好ましい。
【００４２】
上記光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、ベンジル、ミヒラーケトン、チオキサントン、アントラキノン等の水素引き抜きによってラジカルを発生するタイプの化合物等が挙げられる。また、これらの化合物に、メチルアミン、ジエタノールアミン、Ｎ－エチルジエタノールアミン、トリブチルアミン等の第三アミンを併用することが好ましい。また、例えば、ベンゾイン、ジアルコキシアセトフェノン、アシルオキシムエステル、ベンジルケタール、ヒドロキシアルキルフェノン、ハロゲノケトン、α－アミノアセトフェノン等の分子内分裂によってラジカルを発生するタイプの化合物等が挙げられる。
【００４３】
上記ポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ）と硬化剤（Ｃ）との質量比としては、ポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ）、又は、ポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ）と重合性単量体（Ｂ）からなる硬化性組成物を１００質量部として、０．１～２０質量部とすることが好ましく、より好ましくは、１～１０質量部である。硬化剤（Ｃ）の割合が上記の範囲未満であると、硬化性が充分とはならないおそれがあり、上記の範囲を超えると、硬化塗膜が着色し、また、硬化性組成物が高価なものとなるおそれがある。
【００４４】
本発明においては、顔料、染料等の着色剤（Ｄ）を含有する硬化性組成物として用いるこ

とが好適である。
上記顔料としては、無機顔料及び有機顔料を用いることができる。無機顔料としては、黄鉛、亜鉛黄、紺青、硫酸バリウム、カドミウムレッド、酸化チタン、亜鉛華、弁柄、アルミナホワイト、炭酸カルシウム、群青、カーボンブラック、グラファイト、アルミニウム粉、ベンガラ等が、有機顔料としては、β－ナフトール系、β－オキシナフトエ酸系、β－オキシナフトエ酸系アニリド系、アセト酢酸アニリド系、ピラゾロン系等の溶性アゾ顔料、β－ナフトール系、β－オキシナフトエ酸系アニリド系、アセト酢酸アニリド系モノアゾ、アセト酢酸アニリド系ジスアゾ、ピラゾロン系等の不溶性アゾ顔料、銅フタロシアニンブルー、ハロゲン化（塩素又は臭素化）銅フタロシアニンブルー、スルホン化銅フタロシアニンブルー、金属フリーフタロシアニン等のフタロシアニン系顔料、キナクリドン系、ジオキサジン系、スレン系（ピラントロン、アントアントロン、インダントロン、アントラピリミジン、フラバントロン、チオインジゴ系、アントラキノン系、ペリノン系、ペリレン系等）、イソインドリノン系、金属錯体系、キノフタロン系等の多環式顔料及び複素環式顔料等の各種顔料が挙げられる。
【００４５】
上記染料としては、黒色カチオン染料、アゾブラック染料、アシッドイエロー系、ダイレクトイエロー系、ベーシックイエロー系、アシッドレッド系、ダイレクトレッド系、ベーシックレッド系、アシッドブルー系、ダイレクトブルー系、ベーシックブルー系等の各種酸性染料、直接染料、塩基性染料が好適である。
【００４６】
上記硬化性組成物における着色剤（Ｄ）の含有量としては、硬化性組成物を１００質量％とすると、１質量％以上であることが好ましく、また、８０質量％以下であることが好ましい。より好ましくは、５質量％以上であり、また、６０質量％以下である。更に好ましくは１０質量％以上であり、また、５０質量％以下である。最も好ましくは２０質量％以上であり、また、４０質量％以下である。
【００４７】
上記硬化性組成物には、光（特には、紫外線）を照射する際に、顔料や染料等によって、光（特に、紫外線）が吸収又は隠蔽されることによる硬化速度の低下を防止する目的で、増感剤を使用することもできる。
上記増感剤としては、脂肪族アミン、芳香族基を有するアミン、ピペリジン等の環状アミン系化合物、Ｏ－トリルチオ尿素等の尿素系化合物、ナトリウムシエチルチオホスフェート又は芳香族スルフィン酸の可溶性塩等の硫黄化合物、Ｎ，Ｎ′－ジ置換－ｐ－アミノベンゾニトリル等のニトリル化合物、トリ－ｎ－ブチルホスフィン又はナトリウムジエチルジチオホスフェート等のリン化合物、ミヒラーケトン、Ｎ－ニトロソヒドロキシルアミン誘導体、オキサゾリジン化合物、テトラヒドロ－１，３－オキサジン化合物、ホルムアルデヒド又はアセトアルデヒドとジアミンとの縮合物等の窒素化合物等が好適である。これらは１種又は２種以上を用いることができる。
【００４８】
上記硬化性組成物は、使用される用途において要求される性能に応じて、各種の添加剤を含有してもよい。このような添加剤としては、例えば、パラフィン、天然及び合成の高分子物質、分散剤、シランカップリング剤、スリップ剤、酸化防止剤、艶消剤、可塑剤、充填剤、粘度調節剤、紫外線吸収剤、溶剤、界面活性剤、レベリング改質剤、消泡剤、難燃化剤、繊維強化材等が挙げられる。これらはそれぞれ１種又は２種以上を用いることができる。
【００４９】
上記添加剤において、パラフィンを用いると、硬化性組成物の硬化時に表面に析出し、硬化性組成物と空気との接触を遮断することにより、硬化性組成物の表面固化性や表面硬度、強度、耐熱性、光沢性及び耐汚れ性を向上させることが可能となり好ましい。パラフィンとしては、例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス等のパラフィン類やワックス類；ステアリン酸、１，２－ヒドロキシステアリ

ン酸等の高級脂肪酸が好適であり、好ましくはパラフィンワックスである。パラフィンの融点は、好ましくは３０℃～１３０℃、より好ましくは５０℃～８０℃であり、更に好ましくは５０℃～６５℃である。

【００５０】

上記硬化性組成物の使用方法としては、基材に塗布した後に、活性エネルギー線を照射することで硬化することが好ましい。このような本発明のポリエステル（メタ）アクリレートを含む硬化性組成物を活性エネルギー線の照射により硬化させて得られる硬化物は、本発明の好ましい実施形態の一つである。基材としては、紙、金属、プラスチック、プラスチックフィルム、セラミック、ガラス、木等が好適である。活性エネルギー線としては、電磁波、紫外線、可視光線、赤外線、電子線、ガンマー線等が好適である。これらの中でも、紫外線や電子線が好ましい。

【００５１】

上記紫外線の照射による硬化の場合、波長１５０～４５０ｎｍの光を含む光源を用いることが好ましい。このような光源としては、太陽光線、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライド灯、ガリウム灯、キセノン灯、カーボンアーク灯等が好適である。これらの光源と共に、赤外線、遠赤外線、熱風、高周波加熱等による熱の併用も可能である。

【００５２】

上記電子線の照射による硬化においては、電子線の加速電圧が１０ｋＶ以上であることが好ましく、また、５００ｋＶ以下であることが好ましい。より好ましくは、２０ｋＶ以上であり、また、３００ｋＶ以下である。更に好ましくは、３０ｋＶ以上であり、また、２００ｋＶ以下である。また、照射量としては、２ｋＧｙ以上であることが好ましく、また、５００ｋＧｙ以下であることが好ましい。より好ましくは、３ｋＧｙ以上であり、また、３００ｋＧｙ以下である。更に好ましくは、５ｋＧｙ以上であり、また、２００ｋＧｙ以下である。また、電子線と共に、赤外線、遠赤外線、熱風、高周波加熱等による熱の併用も可能である。

【００５３】

上記硬化性組成物は、インキ、塗料や、接着剤、レジンコンクリート、ＦＲＰ（繊維強化プラスチック）、ライニング材等に使用できるものである。中でも、ポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ）をＵＶ硬化型インキ用オリゴマーとして使用する形態は、本発明の好ましい実施形態の一つである。

なお、本発明のポリエステル（メタ）アクリレート（Ａ）を含む硬化性組成物をインキとして使用する場合、凸版印刷、グラビア印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷等の印刷方式に好適に用いることができる。

【発明の効果】

【００５４】

本発明のポリエステル（メタ）アクリレートは、上述の構成よりなり、低粘度で取り扱い性に優れ、速硬化性を有し、皮膜性能としては耐熱水性等の基本性能に優れ、しかも適度な硬度を有するとともに靭性に優れることから、インキ、塗料、接着剤、レジンコンクリート、ＦＲＰ（繊維強化プラスチック）、ライニング材等の各種用途に好適な硬化性組成物を構成することができるものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【００５５】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「重量部」を、「％」は「質量％」を意味するものとする。

【００５６】

実施例１～３及び比較例１～３

撹拌機、ガス導入管、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋ型油水分離器及び温度計を備えたフラスコに、表１に示す量の原料等（アクリル酸・エポトートＹＤＦ－１７０を除く）を仕込み、窒

素を吹き込みながら９０～１２０℃で反応による生成水が出なくなるまでエステル化を進行させた。続いて、表１に示す量のアクリル酸を加え、空気を吹き込みながら９０～１２０℃で反応による生成水が出なくなるまでエステル化を進行させた。更に、表１に示す量のエポトートＹＤＦ－１７０（商品名、東都化成社製のビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、エポキシ当量１７０ｇ／ｅｑ）を加え、９０℃で３０分反応させた後、溶媒を１００℃、１３．３～４０．０ｋＰａで除去し、ポリエステルアクリレートを得た。

【００５７】

比較例４

撹拌機、ガス導入管、還流冷却管及び温度計を備えたフラスコに、エポトートＹＤ－１２８（商品名、東都化成社製のビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、エポキシ当量１８３ｇ／ｅｑ）４４０部、ツノダイム２１６（商品名、築野食品工業社製のダイマー酸、酸価１９５ｍｇＫＯＨ／ｇ）３４６部、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド２．６３部、ハイドロキノン０．０９部を仕込み、空気を吹き込みながら１０５～１２０℃で酸価が５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下になるまでエステル化を進行させた。続いて、アクリル酸９１部を仕込み、空気を吹き込みながら１０５～１２０℃で酸価が１２ｍｇＫＯＨ／ｇ以下になるまでエステル化を進行させ、エポキシアクリレートを得た。

【００５８】

【表１】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
ツノダイム216(部)	459	—	231	530	—	474
エンポール1008(部)	—	459	—	—	—	—
アジピン酸(部)	—	—	88	—	239	—
無水トリメリット酸(部)	5.4	5.4	6.8	6.2	5.5	—
水素化ビスフェノールA(部)	403	403	507	—	620	396
1,9−ノナンジオール(部)	—	—	—	311	—	—
アクリル酸(部)	133	133	167	154	135	130
p−トルエンスルホン酸・1水和物(部)	10	10	10	10	10	10
フェノチアジン(部)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
トルエン(部)	100	100	100	100	100	100
シクロヘキサン(部)	100	100	100	100	100	100
エポトートYDF−170(部)	9	9	9	9	9	9

【００５９】

表１において、ツノダイム２１６（商品名）とは、築野食品工業社製のダイマー酸（酸価

１９５ｍｇＫＯＨ／ｇ）であり、エンポール１００８（商品名）とは、コグニスジャパン社製の水添ダイマー酸（酸価１９５ｍｇＫＯＨ／ｇ）である。

【００６０】

実施例４～６、比較例５～８

上記の合成例に従って合成されたポリエステルアクリレート及びエポキシアクリレートを用いて、下記に示す各種評価試験を行った。結果を表２に示す。

【００６１】

＜過酸化物硬化性評価方法＞

表２に示す成分を混合したものに、パラフィンワックス１３０（商品名、日本精蝋社製のパラフィンワックス）０．２部を溶解させた後、硬化剤としてベンゾイルパーオキシド（５０％濃度品）２．０部及び硬化促進剤としてＮ，Ｎ－ジメチル－ｐ－トルイジン０．３部を混合した。すぐに、２５℃雰囲気下で、よく脱脂したアルミ板上にアプリケーターを用いて厚みが２００μｍになるよう塗布して、薄膜が硬化するまでの時間を測定した。

【００６２】

＜活性エネルギー線硬化性評価方法＞

表２に示す成分を混合したものに、光重合開始剤としてイルガキュア９０７（商品名、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）５部を溶解させ、２５℃雰囲気下で、よく脱脂したアルミ板上にアプリケーターを用いて厚みが２００μｍになるよう塗布した。続いて、これを紫外線照射機（ウシオ電機社製、商品名「ＰＭ２５Ｃ－１００」、２５０Ｗ超高圧水銀灯使用、主波長３６５ｎｍ）に入れて１秒あたり４３ｍＪ／ｃｍ^{2}のエネルギーを有する紫外線を照射して、薄膜が硬化するまでの時間を測定した。

【００６３】

＜粘度測定方法＞

表２に示す成分を室温にて混合し、２５℃雰囲気下、Ｅ型粘度計にて測定した。

＜鉛筆硬度評価方法＞

上記過酸化物硬化性評価方法にて薄膜を硬化させ、アルミ板上の硬化物の鉛筆硬度をＪＩＳ　Ｋ　５４００に準じて測定した。

＜耐折り曲げ性評価方法＞

上記過酸化物硬化性評価方法と同様にして薄膜を硬化させたアルミ板を鉛筆の周りに１８０度に折り曲げ、薄膜が割れるかどうか観察した。

○：割れなし、×：割れあり

【００６４】

＜耐熱水性評価方法＞

上記過酸化物硬化性評価方法と同様にして薄膜を硬化させたアルミ板を、加圧釜を用いて１２０℃の水蒸気に３０分接触させ、薄膜の試験前後での劣化の度合いを観察した。

○：劣化なし、×：劣化あり

【００６５】

【表２】

	実施例4	実施例5	実施例6	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
実施例1のポリエステルアクリレート(部)	70	—	—	—	—	—	—
実施例2のポリエステルアクリレート(部)	—	70	—	—	—	—	—
実施例3のポリエステルアクリレート(部)	—	—	70	—	—	—	—
比較例1のポリエステルアクリレート(部)	—	—	—	70	—	—	—
比較例2のポリエステルアクリレート(部)	—	—	—	—	70	—	—
比較例3のポリエステルアクリレート(部)	—	—	—	—	—	70	—
比較例4のエポキシアクリレート(部)	—	—	—	—	—	—	70
トリメチロールプロパントリアクリレート(部)	30	30	30	30	30	30	30
過酸化物硬化性(分)	30	30	25	35	30	60	70
活性エネルギー線硬化性(秒)	5	5	4	5	4	15	14
粘度(Pa・s)	35	30	45	25	100	30	300
鉛筆硬度	HB	HB	H	2B	2H	HB	HB
耐折り曲げ性	○	○	○	○	×	○	○
耐熱水性	○	○	○	×	○	○	○

【００６６】

実施例７～１０、比較例９

撹拌機、ガス導入管、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋ型油水分離器及び温度計を備えたフラスコに、表３に示す量の原料等（エポトートＹＤＦ－１７０を除く）を仕込み、空気／窒素＝１／２比のガスを吹き込みながら９０～１２０℃で反応による生成水が出なくなるまでエステル化を進行させた。続いて、表１に示す量のエポトートＹＤＦ－１７０を加え、９０℃で３０分反応させた後、溶媒を１００℃、１３．３～４０．０ｋＰａで除去し、ポリエステルアクリレートを得た。

なお、基準油脂分析試験法２３４１－９６にて測定したヨウ素価は、エンポール１０６２が７５、エンポール１００８が６、ツノダイム２１６が１２０であった。

【００６７】

【表３】

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例9
エンポール1062(部)	459	—	231	219	—
エンポール1008(部)	—	459	—	—	—
ツノダイム216(部)	—	—	—	—	474
アジピン酸(部)	—	—	88	168	—
無水トリメリット酸(部)	5.4	5.4	6.8	10	—
水素化ビスフェノールA(部)	403	403	507	—	396
トリシクロデカンジメタノール(部)	—	—	—	475	—
アクリル酸(部)	133	133	167	128	130
pートルエンスルホン酸･1水和物(部)	5	5	5	5	5
フェノチアジン(部)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
トルエン(部)	400	400	400	400	400
エポトートYDF−170(部)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5

【００６８】

表３において、エンポール１０６２（商品名）とは、コグニス社製のダイマー酸（酸価１９５ｍｇＫＯＨ／ｇ）であり、エンポール１００８及びツノダイム２１６は表１のものと同じである。

【００６９】

実施例１１～１４、比較例１０

上記の実施例及び比較例に従って合成されたポリエステルアクリレートを用いて、各種評価試験を行った。結果を表４に示す。

過酸化物硬化性評価方法、活性エネルギー線硬化性評価方法、及び、粘度測定方法については実施例４～６と同様とした。

【００７０】

実施例１５

撹拌機、ガス導入管、Ｄｅａｎ－Ｓｔａｒｋ型油水分離器及び温度計を備えたフラスコに、エンポール１０６２を２６８部、アジピン酸を３６部、無水トリメリット酸を７４部、水素化ビスフェノールＡを４７８部、アクリル酸を１４４部、ｐ－トルエンスルホン酸・１水和物を５部、フェノチアジンを０．１部、トルエンを４００部仕込み、空気／窒素＝１／２比のガスを吹き込みながら９０～１２０℃で反応による生成水が出なくなるまでエステル化を進行させた。続いて、エポトートＹＤＦ－１７０を４．５部加え、９０℃で３０分反応させた後、溶媒及びアクリル酸を１００℃、１３．３～４０．０ｋＰａで除去し、ポリエステルアクリレートを得た。得られたポリエステルアクリレートの酸価は、３０ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

【００７１】

実施例１６
実施例１５に従って合成されたポリエステルアクリレートを用いて、実施例１１～１４と同様の各種評価試験を行った。結果を表４に示す。また、以下に示す密着性評価試験を行ったところ、塗膜のハガレは見られず、充分な密着性を有していた。
【００７２】
＜密着性評価方法＞
実施例１５のポリエステルアクリレート７０部とトリメチロールプロパントリアクリレート３０部を混合して得られたもの７５部に、光重合開始剤としてイルガキュア９０７を５部溶解させ、更にフタロシアニンブルー２０部を添加し、よく練ってから、２５℃雰囲気下で、コロナ放電処理したＰＥＴフィルム上にアプリケータを用いて厚みが３０μｍになるよう塗布した。続いて、これを紫外線照射機（ウシオ電機社、商品名「ＰＭ２５Ｃ－１００」、２５０Ｗ超高圧水銀灯使用、主波長３６５ｎｍ）に入れて１秒あたり４３ｍＪ／ｃｍ^{2}のエネルギーを有する紫外線を３０秒照射して、薄膜を硬化させた。この硬化物の上に、２５℃雰囲気下でセロテープ（ニチバン社製、２４ｍｍ幅）を張り、すばやくはがしたときの塗膜の残存度合いを観察した。
【００７３】
＜鉛筆硬度評価方法＞
上記活性エネルギー線硬化性評価方法にて紫外線を３０秒照射して薄膜を硬化させ、アルミ板上の硬化物の鉛筆硬度をＪＩＳ　Ｋ　５４００に準じて測定した。
＜耐折り曲げ性評価方法＞
上記鉛筆硬度評価方法と同様にして薄膜を硬化させたアルミ板を鉛筆の周りに１８０℃に折り曲げ、薄膜が割れるかどうか観察した。
○：割れなし、×：割れあり
＜耐熱水性評価方法＞
上記鉛筆硬度評価方法と同様にして薄膜を硬化させたアルミ板を加圧釜を用いて１２０℃の上記に３０分接触させ、薄膜の試験前後での劣化の度合いを観察した。
○：劣化なし、×：劣化あり
＜耐熱変色性評価方法＞
表４に示す成分を室温にて混合したもの７５部に、光重合開始剤としてイルガキュア９０７を５部溶解させ、さらにフタロシアニンブルー２０部を添加しよく練ってから、２５℃雰囲気下で、よく脱脂したアルミ板上にアプリケーターを用いて厚みが３０μｍになるよう塗布した。続いて、これを紫外線照射機（ウシオ電機社、商品名「ＰＭ２５Ｃ－１００」、２５０Ｗ超高圧水銀灯使用、主波長３６５ｎｍ）に入れて１秒あたり４３ｍＪ／ｃｍ^{2}のエネルギーを有する紫外線を３０秒照射して、薄膜を硬化させた。このアルミ板を、２００℃のオーブンで５分加熱し、加熱前後での薄膜の色差（ΔＥ）をＪＩＳ　Ｚ　８７３０に準じて分光式色差計を用いて測定した。
【００７４】

【表４】

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例16	比較例10
実施例7のポリエステルアクリレート(部)	70	—	—	—	—	—
実施例8のポリエステルアクリレート(部)	—	70	—	—	—	—
実施例9のポリエステルアクリレート(部)	—	—	70	—	—	—
実施例10のポリエステルアクリレート(部)	—	—	—	70	—	—
実施例15のポリエステルアクリレート(部)	—	—	—	—	70	—
比較例9のポリエステルアクリレート(部)	—	—	—	—	—	70
トリメチロールプロパントリアクリレート(部)	30	30	30	30	30	30
過酸化物硬化性(分)	30	30	25	30	25	60
活性エネルギー線硬化性(秒)	5	5	4	4	4	15
粘度(Pa･s)	20	20	25	10	50	20
鉛筆硬度	HB	HB	H	HB	H	HB
耐折り曲げ性	○	○	○	○	○	○
耐熱水性	○	○	○	○	○	○
耐熱変色性(ΔE)	0.9	0.3	0.85	0.9	0.85	2.3

【００７５】

表２より、実施例４～６と比較例５～８とを比較すると、エポキシアクリレートを用いた比較例８においては、粘度が３００Ｐａ・ｓとなり、実施例の３０～４５に比べて粘度が高く、劣ることとなった。なお、比較例６においては、粘度が１００Ｐａ・ｓとなったが、これはエステル濃度が影響したものと考えられる。

比較例５においては、脂環式骨格を有するポリオール（Ａ－２）を用いていないことから、鉛筆硬度及び耐熱水性に劣ることとなり、比較例６においては、炭素数１２以上の脂肪族ポリカルボン酸（Ａ－１）を用いていないことから、靭性に劣ることとなり、耐折り曲げ性の評価において割れが認められた。比較例７においては、炭素数１１以下で３官能以上のポリカルボン酸（Ａ－３）を用いていないことに起因して、比較例８においては、エポキシアクリレートであることに起因して、過酸化物硬化性及び活性エネルギー線硬化性のいずれにおいても、実施例に劣ることとなった。本発明のポリエステル（メタ）アクリレートを用いた実施例４～６においては、これらすべての特性において優れたものとなった。表４より、実施例１１～１３と比較例１０とを比較すると、比較例１０が炭素数１１以下で３官能以上のポリカルボン酸（Ａ－３）を用いておらず、また、脂肪族ポリカルボン酸（Ａ－１）であるツノダイム２１６のヨウ素価が１００を超えていることに起因して、過酸化物硬化性、活性エネルギー線硬化性及び耐熱変色性のいずれにおいても、本発明のポリエステル（メタ）アクリレートを用いた実施例１１～１３に劣ることとなった。

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4J029 AA07 AB01 AC02 AE11 AE13 AE16 AE18 BD03A BD04A BD05A
BD06A BD10 CA02 CA09 FC14 FC35 FC41 GA42 GA43 HA01
HB01 HB06 KB02 KE03 KE05