

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2012年2月9日(09.02.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/017510 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 4/06 (2006.01) C09D 163/00 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) C09D 175/16 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/063015
- (22) 国際出願日: 2010年8月2日(02.08.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): リケンテクノス株式会社 (RIKEN TECHNOS CORP.) [JP/JP]; 〒1038438 東京都中央区日本橋本町3丁目11番5号 Tokyo (JP). ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ (BASF SE) [DE/DE]; 67056 ルートヴィヒスハーフェン Ludwigshafen (DE).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田坂 道久 (TASAKA, Michihisa) [JP/JP]; 〒2150001 神奈川県川崎市麻生区細山8-20-8 Kanagawa (JP). 菅野 弘康 (KANNO, Hiroyasu) [JP/JP]; 〒1750094 東京都板橋区成増2-37-2-802 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 赤澤 日出夫 (AKAZAWA, Hideo); 〒1640001 東京都中野区中野3-37-10 大谷ビルディング3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PAINT AND LAMINATED BODY

(54) 発明の名称: 塗料および積層体

(57) Abstract: This paint contains (a) 10 to 45 mass % of a vinyl ester resin or an unsaturated polyester resin, (b) 40 to 70 mass % of a compound having a cyclic structure and one ethylenically-unsaturated group, (c) 1 to 30 mass % of a fluorine resin, (d) 0 to 30 mass % of a modifying agent (where the total of the aforementioned components (a) to (d) is 100 mass %), and (e) 0.1 to 15 parts by mass with respect to a total of 100 parts by mass of the aforementioned components (a) to (d) of at least one type of radical polymerization initiator selected from a group comprising an organic peroxide, an ultraviolet reaction initiator and an electron reaction initiator.

(57) 要約: 本発明の塗料は、(a) ビニルエステル樹脂または不飽和ポリエステル樹脂 10～45質量%、(b) 環状構造および1個のエチレン性不飽和基を有する化合物 40～70質量%、(c) フッ素系樹脂 1～30質量%、(d) 変性剤 0～30質量%、(ただし、前記成分(a)～(d)の合計は100質量%である)および(e) 有機過酸化化物、紫外線反応開始剤および電子線反応開始剤からなる群から選ばれる少なくとも1種のラジカル重合開始剤 前記成分(a)～(d)の合計100質量部に対し0.1～15質量部を含有する。

WO 2012/017510 A1

明 細 書

発明の名称：塗料および積層体

技術分野

[0001] 本発明は、塗料および積層体に関し、特に、軟質および硬質塩化ビニル樹脂；ポリスチレン；ポリカーボネート；ガラス；アルミニウム；鋼板；極性基含有化合物で変性されたポリオレフィン樹脂又はオレフィンと極性基含有化合物との共重合体；マグネシウム；アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体；ポリエステル系樹脂；またはアクリル系樹脂の層との接着性に優れ、透明性に優れ、指紋や浮遊系のゴミなどの異物が付着しにくい防汚性を付与した塗膜を形成できる塗料に関する。

また本発明は、前記塗料を使用した積層体に関する。

さらに本発明は、鮮明な表示とコントラストを維持する耐久性に優れ、清潔感のある画像表示部（積層体）を有する物品、例えば画像表示装置、携帯端末（電話等）に関する。

背景技術

[0002] 携帯電話などの画像表示装置の表面は、使用者の汗や指紋などによる汚れや、空気中に浮遊している異物が付着しやすい。特に、指紋などによる汚れは、不潔感をもたらすだけでなく、表示画像のコントラストの低下を引き起こすという問題もある。

[0003] 従来、画像表示装置の表面に接着剤を介してフィルムを貼り付けるものがある（例として特許文献1参照）。この方式によると、画像表示装置の表面のフィルムが汚れても、フィルムを新しいものと張り替えることで携帯電話を使用できるが、廃棄物の発生、使用中にフィルムの外周からの剥離、表示画像のコントラストの低下があり、実使用に耐えないものである。

また、他の従来技術として携帯電話機本体にカバー部材を設け、表面を保護するものもある（例として特許文献2参照）。この方式によると、電話機を使用しない場合は画像表示部は汚れないが、電話使用時には使用者の指紋

などによる汚れの付着や、携帯電話機そのものの外観デザインの制約を受けるという問題がある。

[0004] また、画像表示部表面に防汚層を設ける方法もある。防汚層の形成方法として物理蒸着法（PVD）の一種である真空蒸着法が用いられている。

真空蒸着法は、 10^{-4} Pa 以下程度の高真空中で、真空蒸着装置内部に設置されたターゲット収容容器内に充填した固体または顆粒状のターゲットを加熱蒸発させ、この蒸気をターゲットに対向配置されて一定の温度に保持された基材表面に堆積させて薄膜を形成する方法である。

真空蒸着法は、高真空下で成膜することにより蒸着時に薄膜となる高分子の構造を変化させることなく高純度な薄膜が高い成膜速度で形成できる。ターゲットを蒸気とするためには加熱方式が多用され、その加熱方式には、抵抗加熱法、電子ビーム法、レーザ法（レーザブレーション）などがある。

例えば上記真空蒸着法を用いて、フッ素化合物の被膜を液晶ディスプレイ等の表示画面に用いられる無機または有機基材表面に形成させること（特許文献3参照）や、蒸着法などの手法を用いて、液晶表示画面をフッ素化シラン化合物で処理すること（特許文献4参照）が開示されている。

[0005] しかしながら、従来の含フッ素薄膜は防汚性が十分でなく、成膜しても汚れが付着しやすかったり、成膜した膜の光透過性が良好でないため、携帯電話機の比較的小さい画面が鮮明に見えなかったりするという問題がある。

また、真空蒸着法で形成される含フッ素薄膜は、経時的に薄膜の剥れが生じやすくなるなど耐久性に劣るという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2003-15531号公報

特許文献2：特開平8-331631号公報

特許文献3：特開平9-111223号公報

特許文献4：特開平8-201746号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記問題を解決するためになされたもので、透明性に優れ、指紋や浮遊系のゴミなどの異物が付着しにくい防汚性を付与した塗膜を形成できる塗料、および当該塗料を使用した積層体、鮮明な表示とコントラストを維持する耐久性に優れ、清潔感のある画像表示部（積層体）を有する物品、例えば画像表示装置、携帯端末（電話等）の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は鋭意研究を行った結果、下記成分（a）、（b）、（c）（d）および（e）を特定の量的関係でもって含有する塗料が、前記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成した。

[0009] すなわち本発明は、以下の通りである。

1. （a）ビニルエステル樹脂または不飽和ポリエステル樹脂 10～45質量%、

（b）環状構造および1個のエチレン性不飽和基を有する化合物 40～70質量%、

（c）フッ素系樹脂 1～30質量%、

（d）変性剤 0～30質量%、

（ただし、前記成分（a）～（d）の合計は100質量%である）

および

（e）有機過酸化物、紫外線反応開始剤および電子線反応開始剤からなる群から選ばれる少なくとも1種のラジカル重合開始剤 前記成分（a）～（d）の合計100質量部に対し0.1～15質量部を含有する塗料。

2. 前記成分（a）が、ウレタン（メタ）アクリレートであることを特徴とする前記1に記載の塗料。

3. 前記成分（b）が、N-ビニル基を有するモノマーであることを特徴とする前記1または2に記載の塗料。

4. 前記成分（d）が、水酸基価40～330mg KOH/gのポリオ-

ル（d-1）；および水酸基価40～330mg KOH/gであり、かつ酸価が2～20mg KOH/gであるポリオール（d-2）；変性ゴム（d-3）；エポキシ当量が150～700g/モルである化合物（d-4）からなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする前記1～3のいずれかに記載の塗料。

5. 前記成分（d-1）が、水酸基価40～330mg KOH/gのヒマシ油系ポリオール（d-1-1）；水酸基価40～330mg KOH/gのポリブタジエン系ポリオール（d-1-2）；および水酸基価40～330mg KOH/gのポリイソプレン系ポリオールまたはその水素添加物（d-1-3）からなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする前記4に記載の塗料。

6. 前記成分（d-1）が、水酸基価40～330mg KOH/gの芳香族系ヒマシ油系ポリオール（d-1-1-1）であることを特徴とする前記5に記載の塗料。

7. 前記成分（d-2）が、水酸基価40～330mg KOH/gであり、かつ酸価が2～20mg KOH/gであるヒマシ油系ポリオール（d-2-1）であることを特徴とする前記4に記載の塗料。

8. 前記成分（d-3）が酸変性ポリブタジエンまたは酸変性ポリイソプレンであることを特徴とする前記4に記載の塗料。

9. 前記成分（d-4）がエポキシ当量が150～250g/モルであるポリエポキシ化合物（d-4-1）であることを特徴とする前記4に記載の塗料。

10. 前記成分（d-4）がエポキシ当量が500～700g/モルである飽和骨格を持つ重合体（d-4-2）であることを特徴とする前記4に記載の塗料。

11. 前記塗料の被着体が、軟質および硬質塩化ビニル樹脂；ポリスチレン；ポリカーボネート；ガラス；アルミニウム；鋼板；極性基含有化合物で変性されたポリオレフィン樹脂又はオレフィンと極性基含有化合物との共重

合体；マグネシウム；アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体；ポリエステル系樹脂；またはアクリル系樹脂であることを特徴とする前記 1 ～ 10 のいずれかに記載の塗料。

12. 携帯電話の画像表示部保護膜用であることを特徴とする前記 1 ～ 11 のいずれかに記載の塗料。

13. (a) ビニルエステル樹脂または不飽和ポリエステル樹脂 10 ～ 45 質量%、

(b) 環状構造および 1 個のエチレン性不飽和基を有する化合物 40 ～ 70 質量%、

(c) フッ素系樹脂 1 ～ 30 質量%、

(d) 変性剤 0 ～ 30 質量%、

(ただし、前記成分 (a) ～ (d) の合計は 100 質量%である)

および

(e) 有機過酸化物、紫外線反応開始剤および電子線反応開始剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のラジカル重合開始剤 前記成分 (a) ～ (d) の合計 100 質量部に対し 0.1 ～ 15 質量部

を含有する塗料からなる層 (A) と、

軟質および硬質塩化ビニル樹脂；ポリスチレン；ポリカーボネート；ガラス；アルミニウム；鋼板；極性基含有化合物で変性されたポリオレフィン樹脂又はオレフィンと極性基含有化合物との共重合体；マグネシウム；アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体；ポリエステル系樹脂；またはアクリル系樹脂の層 (B) とからなることを特徴とする積層体。

14. 携帯電話の画像表示部であることを特徴とする前記 13 に記載の積層体。

発明の効果

[0010] 本発明の塗料は、前記成分 (a)、(b)、(c)、(d) および (e) を特定の量的関係でもって含有しているので、極性樹脂、セラミックス、金属等、具体的には軟質および硬質塩化ビニル樹脂；ポリスチレン；ポリカー

ポネート；ガラス；アルミニウム；鋼板（例えば冷間圧延鋼板等、熱間圧延鋼板など）；極性基含有化合物で変性されたポリオレフィン樹脂又はオレフィンと極性基含有化合物との共重合体；マグネシウム；アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体；ポリエステル系樹脂；またはアクリル系樹脂（以下、特定被着体ということがある）の層に対し優れた接着性を有し、防汚性、耐候性、耐指紋付着性、耐異物付着性、透明性、表面平滑性、耐衝撃性のバランスに優れる。

本発明の一つの見地の積層体は、前記成分（a）、（b）、（c）、（d）および（e）を特定の量的関係でもって含有する塗料からなる層（A）と、軟質および硬質塩化ビニル樹脂；ポリスチレン；ポリカーボネート；ガラス；アルミニウム；鋼板；極性基含有化合物で変性されたポリオレフィン樹脂又はオレフィンと極性基含有化合物との共重合体；マグネシウム；アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体；ポリエステル系樹脂；またはアクリル系樹脂の層（B）との積層体である。塗料からなる層（A）は、防汚性、耐候性、耐指紋付着性、耐異物付着性、透明性、表面平滑性、耐衝撃性のバランスに優れるので、当該積層体（特に透明な特定被着体を用いたもの）は、鮮明な表示とコントラストの維持、耐久性、清潔感等が求められる画像表示部を有する物品に特に適している（例えば画像表示装置、携帯端末（電話等））。それだけでなく本発明の塗料および積層体は、各種、建装材料、包装材料、印刷材料、表示材料、電気電子部品材料、光学部品材料、液晶パネル等の分野においても有用なものである。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。

（a）ビニルエステル樹脂または不飽和ポリエステル樹脂

本発明の接着剤組成物の成分（a）は、ビニルエステル樹脂または不飽和ポリエステル樹脂である。

ビニルエステル樹脂として、具体的にはウレタン（メタ）アクリレート樹脂、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂、ポリエステル（メタ）アクリレー

ト樹脂から選択されるものであり、より好ましくは柔軟性、耐衝撃性が特に優れ、かつ特定被着体との接着性にも優れるウレタン（メタ）アクリレート樹脂が挙げられる。なお本発明でいう（メタ）アクリレートとは、アクリレートまたはメタクリレートを指す。

[0012] かかるウレタン（メタ）アクリレート樹脂としては、好ましくはポリオール、ポリイソシアネートおよび1分子に1個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレートの反応により得られるものであり、1分子中に2個以上の（メタ）アクリロイル基を有するものである。

[0013] 前記ウレタン（メタ）アクリレート樹脂に用いられるポリオールとしては、好ましくは数平均分子量が200～3000、特に好ましくは400～2000のものである。

このポリオールは、代表的にはポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリブタジエンポリオール等が挙げられ、単独または2種以上を併用して用いられる。

[0014] ここで言うポリエーテルポリオールとは、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレンオキサイドの他に、ビスフェノールAおよびビスフェノールFに前記アルキレンオキサイドを付加させたポリオールも含むことができる。

[0015] また、ポリエステルポリオールとは、二塩基酸類と多価アルコール類の縮合重合体またはポリカプロラク톤の様に環状エステル化合物の開環重合体である。ここで使用する二塩基酸類とは、例えば、フタル酸、無水フタル酸、ハロゲン化無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、1, 12-ドデカンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸無水物、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、またこれらのジアルキ

ルエステル等を挙げることができる。また、多価アルコール類とは、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリ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、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、水素化ビスフェノールA、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ビスフェノールAとプロピレンオキシドまたはエチレンオキシドの付加物、1,2,3,4-テトラヒドロキシブタン、グリセリン、トリメチロールプロパン、1,3-プロパンジオール、1,2-シクロヘキサングリコール、1,3-シクロヘキサングリコール、1,4-シクロヘキサングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、パラキシレングリコール、ビスシクロヘキシル-4,4'-ジオール、2,6-デカリングリコール、2,7-デカリングリコール等を挙げることができる。

[0016] 前記ウレタン（メタ）アクリレート樹脂に用いられるポリイソシアネートとしては、2,4-TDIおよびその異性体または異性体の混合物、MDI、HDI、IPDI、XDI、水添XDI、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ナフタリンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート等を挙げることができ、それらの単独または2種以上で使用するすることができる。

[0017] 前記ウレタン（メタ）アクリレート樹脂に用いられる1分子に1個以上の水酸基を有する（メタ）アクリレート（水酸基含有（メタ）アクリレート）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、3-ヒドロキシブチル（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）アクリレート等のモノ（メタ）アクリレート類、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸ジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等の多価（メタ）アクリレート類等を挙げることができる。

- [0018] 前記ウレタン（メタ）アクリレート樹脂の製造方法の例を挙げれば、（１）先ずポリイソシアネートとポリオールを好ましくは $\text{NCO}/\text{OH}=1.3 \sim 2$ で反応させ、末端イソシアネート化合物を生成させ、次いでそれに水酸基含有（メタ）アクリレートをイソシアネート基に対して水酸基がほぼ等量になるように反応する方法と、（２）ポリイソシアネート化合物と水酸基含有（メタ）アクリレートを $\text{NCO}/\text{OH}=2$ 以上で反応させ、片末端イソシアネートの化合物を生成させ、次いでポリオールを加えて反応する方法等が挙げられる。
- [0019] また、ビニルエステル樹脂として用いられるエポキシ（メタ）アクリレート樹脂とは、好ましくは１分子中に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有するもので、エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸とをエステル化触媒の存在下で反応して得られるものである。
- [0020] ここでいうエポキシ樹脂の例を挙げれば、ビスフェノールタイプまたはノボラックタイプのエポキシ樹脂単独、または、ビスフェノールタイプとノボラックタイプのエポキシ樹脂とを混合した樹脂などであって、その平均エポキシ当量が好ましくは $150 \sim 450$ の範囲のものである。
- [0021] ここで、前記ビスフェノールタイプのエポキシ樹脂として代表的なものを挙げれば、エピクロルヒドリンとビスフェノールＡ若しくはビスフェノールＦとの反応により得られる実質的に１分子中に２個以上のエポキシ基を有するグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂、メチルエピクロルヒドリンとビスフェノールＡ若しくはビスフェノールＦとの反応により得られるメチルグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂、あるいはビスフェノールＡのアルキレンオキサイド付加物とエピクロルヒドリン若しくはメチルエピクロルヒドリンとから得られるエポキシ樹脂などである。また、前記ノボラックタイプのエポキシ樹脂として代表的なものには、フェノールノボラックまたはクレゾールノボラックと、エピクロルヒドリンまたはメチルエピクロルヒドリンとの反応により得られるエポキシ樹脂などがある。
- [0022] また、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂に用いられる不飽和一塩基酸と

して代表的なものには、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、桂皮酸、クロトン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノプロピル、マレイン酸モノ（２－エチルヘキシル）あるいはソルビン酸などが挙げられる。なお、これらの不飽和一塩基酸は、単独でも、２種以上混合しても用いられる。前記エポキシ樹脂と不飽和一塩基酸との反応は、好ましくは６０～１４０℃、特に好ましくは８０～１２０℃の温度においてエステル化触媒を用いて行われる。

[0023] 前記のエステル化触媒としては、たとえばトリエチルアミン、 N,N -ジメチルベンジルアミン、 N,N -ジメチルアニリン若しくはジアザビスクロオクタンなどの如き三級アミン、トリフェニルホスフィンあるいはジエチルアミン塩酸塩などの如き公知の触媒がそのまま使用できる。

[0024] ビニルエステル樹脂として用いられるポリエステル（メタ）アクリレート樹脂とは、１分子中に２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する飽和若しくは不飽和ポリエステルであり、飽和若しくは不飽和ポリエステルの末端に（メタ）アクリル化合物を反応させたものである。かかる樹脂の数平均分子量としては、好ましくは５００～５０００である。

[0025] 本発明で用いられる飽和ポリエステルとは、飽和二塩基酸類と多価アルコール類との縮合反応、また、不飽和ポリエステルとは α 、 β -不飽和二塩基酸を含む二塩基酸類と多価アルコール類との縮合反応で得られるものである。なお、不飽和ポリエステルの末端に（メタ）アクリル化合物を反応させた樹脂は、本発明においてはビニルエステル樹脂に含まれるものとし、下記で説明する不飽和ポリエステル樹脂とは区別されるものとする。

[0026] ここでいう飽和二塩基酸類とは、前記のポリエステルポリオール項に示した化合物を挙げることができ、 α 、 β -不飽和二塩基酸としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸等を挙げることができる。また、多価アルコール類についても、前記のポリエステルポリオール項に示した化合物を挙げることができる。

[0027] また、ビニルエステル樹脂として用いられるポリエステル（メタ）アクリ

レート樹脂の（メタ）アクリル化合物としては、不飽和グリシジル化合物、アクリル酸またはメタクリル酸の如き各種の不飽和一塩基酸、およびそのグリシジルエステル類等である。好ましくは、グリシジル（メタ）アクリレートの使用が望ましい。

[0028] 不飽和ポリエステル樹脂とは、酸成分及びアルコール成分を公知の方法により重縮合させて得られるものであり、熱硬化性樹脂として知られているものであればその種類は特に限定されるものではない。酸成分としては、例えば無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和二塩基酸が用いられる。また必要に応じてフタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸等の飽和二塩基酸、安息香酸、トリメリット酸等の二塩基酸以外の酸等を用いることができる。アルコール成分としては、前記のポリエステルポリオール項に示した多価アルコール類を挙げることができる。

[0029] （b）環状構造および1個のエチレン性不飽和基を有する化合物

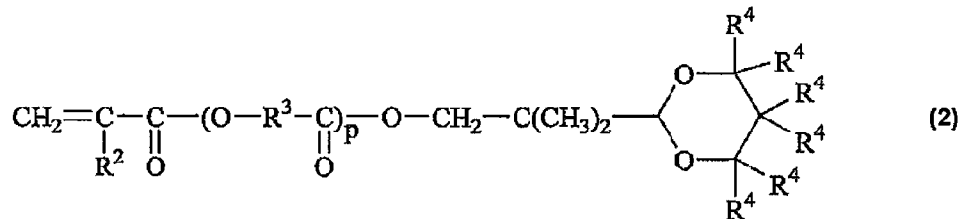
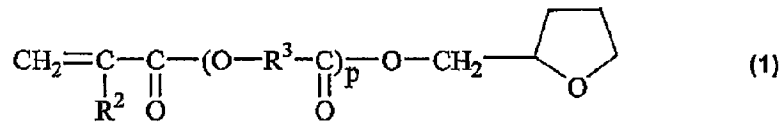
本発明で用いられる成分（b）は、環状構造および1個のエチレン性不飽和基を有する化合物である。

成分（b）としては、例えば、イソボルニル（メタ）アクリレート、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、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート等の脂環式構造含有（メタ）アクリレート；ベンジル（メタ）アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、アクリロイルモルホリン、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン等が挙げられる。

さらに、下記式（1）～（3）で表される化合物を挙げることができる。

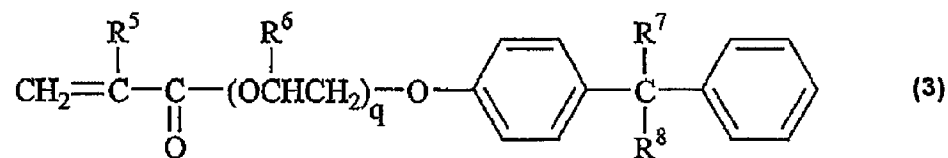
[0030]

[化1]



[0031] (式中、 R^2 は水素原子またはメチル基を示し、 R^3 は炭素数2～8、好ましくは2～5のアルキレン基を示し、 R^4 は水素原子またはメチル基を示し、 p は好ましくは1～4の数を示す。)

[0032] [化2]



[0033] (式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は互いに独立で、Hまたは CH_3 であり、 q は1～5の整数である)

[0034] また、成分(b)としては一般的に金属、エンジニアリングプラスチック、セラミックス接着性に優れる点でN-ビニル基を有するモノマーが挙げられ、例えばN-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾール等が挙げられる。その中でもN-ビニルカプロラクタムが金属接着性、減粘特性、安全性、耐衝撃性、柔軟性に優れる点で好ましい。

このようなN-ビニル基を有するモノマーは、反応性希釈剤となると共に、適当量配合することにより、塗料の硬化速度向上をはかれる。

[0035] (c) フッ素系樹脂

本発明の組成物の成分(c)は、フッ素系樹脂である。

(c) フッ素系樹脂は、耐指紋付着性、耐異物付着性、耐熱性、耐寒性、耐

薬品性、難燃性、電気特性、低摩擦性、非粘着性（非ベタツキ性、非タック性）、耐候性、UVカット性、低屈折率性等の性質を塗料に付与することができる。

[0036] フッ素系樹脂としては、ポリフッ化ビニル（PVF）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、ポリエチレンテトラフルオロエチレン（ETFE）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、クロロトリフルオロエチレン・エチレン共重合体（ECTFE）、フルオロオレフィン・ビニルエーテル共重合体あるいはこれらフッ素系樹脂のアクリル変性物から適宜選択できる。

[0037] また、特に本発明の成分（a）、（b）あるいは任意成分の（d）に対する溶解性、耐指紋付着性、耐異物付着性、特定被着体への接着性の点で好ましいフッ素系樹脂の例としては、フルオロオレフィンとビニルエーテル、ビニルエステルなどの炭化水素系モノマーの共重合体であって、水酸基、カルボン酸基、加水分解性シリル基、エポキシ基などの反応性基を有する含フッ素ポリマーが採用される。上記含フッ素ポリマーとしては、クロロトリフルオロエチレン、シクロヘキシルビニルエーテル、アルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテルの共重合体、クロロトリフルオロエチレン、アルキルビニルエーテル、アリルアルコールの共重合体、クロロトリフルオロエチレン、脂肪族カルボン酸ビニルエステル、ヒドロキシアルキルビニルエステルの共重合体などがある。これらは、ルミフロン（旭硝子）、セフラコート（セントラル硝子）などの名前で市販されている。例えば、ルミフロンLF-550、LF-552、LF-554、LF-600、LF-601、LF-602、LF-100、LF-200、LF-302、LF-400、LF-700、LF-916、LF-936などが挙げられる。

中でもフルオロオレフィン・ビニルエーテル共重合体为本発明の成分（a

）、（b）あるいは任意成分の（d）に対する溶解性、耐指紋付着性、耐異物付着性、特定被着体への接着性の点で極めて好ましい。

[0038] （d）変性剤（任意成分）

本発明で用いられる成分（d）は、変性剤である。

変性剤（d）としては、例えば

（i）水酸基価 $40 \sim 330 \text{ mg KOH/g}$ のポリオール（d-1）、

（ii）水酸基価 $40 \sim 330 \text{ mg KOH/g}$ であり、かつ（iii）酸価が $2 \sim 20 \text{ mg KOH/g}$ であるポリオール（d-2）、

変性ゴム（d-3）、

エポキシ当量が $150 \sim 700 \text{ g/mol}$ である化合物（d-4）が挙げられる。

[0039] （i）水酸基価 $40 \sim 330 \text{ mg KOH/g}$ のポリオール（d-1）について説明する。

[0040] 成分（c）の水酸基価は、特定被着体に対する選択的接着力向上へ寄与する。

[0041] また、（i）水酸基価 $40 \sim 330 \text{ mg KOH/g}$ のポリオール（d-1）としては、芳香族系、脂肪族系、ポリブタジエン系、ヒマシ油系、ポリイソプレン系等が挙げられるが水酸基価が上記範囲であればいずれのタイプであっても特定被着体に対する選択的接着力は良好である。

（i）水酸基価は $40 \sim 330 \text{ mg KOH/g}$ であるのが上記選択的接着力の点で好ましく、 $150 \sim 300 \text{ mg KOH/g}$ であるのがさらに好ましい。

[0042] （i）水酸基価 $40 \sim 330 \text{ mg KOH/g}$ のポリオール（d-1）として、特定被着体に対する選択的接着力の点でさらに好ましくは、

（i）水酸基価 $40 \sim 330 \text{ mg KOH/g}$ のヒマシ油系ポリオール（d-1-1）

（ii）水酸基価 $40 \sim 330 \text{ mg KOH/g}$ のポリブタジエン系ポリオール（d-1-2）

(i) 水酸基価 40 ~ 330 mg KOH / g のポリイソプレン系ポリオールまたはその水素添加物 (d-1-3)

(i) 水酸基価 40 ~ 330 mg KOH / g のエポキシポリオール樹脂 (d-1-4)

が挙げられる。

[0043] 本発明においては、成分 (d) のポリオールは必要に応じて2種類以上を混合して用いることができる。

[0044] (i) 水酸基価 40 ~ 330 mg KOH / g のヒマシ油系ポリオール (d-1-1) について説明する。

[0045] 前記「ヒマシ油」は、リシノレイン酸とグリセリンとのトリエステル化合物を含む油脂である。通常、天然油脂又は天然油脂加工物であるが、上記化合物を含めば合成油脂であってもよい。このヒマシ油に含まれるトリエステル化合物を構成するリシノレイン酸は、トリエステル化合物全体を構成する脂肪酸のうちの90モル%以上含有されることが好ましい。また、このヒマシ油は、水素添加物（通常、リシノレイン酸骨格中の炭素間不飽和結合に対する水添）等の加工品であってもよい。通常、ヒマシ油には、上記トリエステル化合物（水添物である場合には、上記トリエステル化合物の水添物）が、油脂全体の90モル%以上（100モル%を含む）含有される。

[0046] 前記「ヒマシ油系ポリオール」は、リシノレイン酸及び／又は水添リシノレイン酸と多価アルコールとのエステル化合物である。この構成を有すればヒマシ油を出発原料して得られたポリオールであっても、ヒマシ油以外の原料を出発原料として得られたポリオールであってもよい。この多価アルコールは特に限定されない。

[0047] ヒマシ油系ポリオールとしては、ヒマシ油より誘導されるポリオール、ヒマシ油を変性して得られるポリオールが挙げられる。

[0048] ヒマシ油より誘導されるポリオールとは、このグリセリンエステルのリシノレイン酸の一部をオレイン酸に置換したもの、ヒマシ油を鹼化して得られるリシノレイン酸をトリメチロールプロパンその他の短分子ポリオールとエ

ステル化したもの、これらとヒマシ油との混合物等、ヒマシ油由来の脂肪酸エステル系ポリオールである。

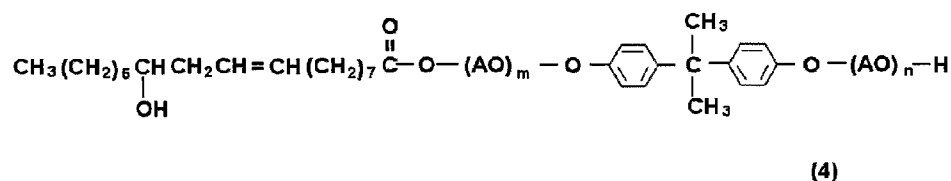
[0049] ヒマシ油を変性して得られるポリオールとしては、例えば植物油変性ポリオール、芳香族骨格（例えばビスフェノールA等）を有する変性ポリオール等が挙げられる。植物油変性ポリオールは、グリセリンエステルのリシノレイン酸の一部を、他の植物より得られる脂肪酸、例えば大豆油、なたね油、オリーブ油等より得られるリノール酸、リノレン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸に置換して得られるものである。

[0050] ヒマシ油系ポリオールの中でも、塗料の層の強靱性（耐衝撃性）、柔軟性、及び特定被着体に対する接着性の点から、前記成分（i）水酸基価40～330mg KOH/gのヒマシ油系ポリオール（d-1-1）が好ましい。

さらに、塗料の層の強靱性（耐衝撃性）、柔軟性、及び特定被着体に対する接着性を向上させる点で（i）水酸基価40～330mg KOH/gの芳香族系ヒマシ油系ポリオール（d-1-1-1）が好ましい。より好ましくは、150～240mg KOH/gである。

[0051] 前記成分（d-1-1-1）は、芳香族骨格（例えばビスフェノールA等）を有する、ヒマシ油から誘導された変性ポリオールである。当該成分（d-1-1-1）は、市販されており、例えば「URIC ACシリーズ」（伊藤製油（株））等が挙げられる。中でも、リシノレイン酸にポリアルキレングリコールとビスフェノールAを付加させた付加物が、特定被着体に対する接着性が好ましく、例えば、次の式（4）で表すことができる。

[0052] [化3]



[0053] 式（4）中、mは平均2～5の数を表し、nは平均2～5の数を表す。

[0054] 前記式（4）で表されるヒマシ油から誘導された変性ポリオールは、例えば商品名URIC AC-005（水酸基価194～214mg KOH/m

g、粘度700～1500mPa・s/25℃)、AC-006(水酸基価168～187mgKOH/mg、粘度3000～5000mPa・s/25℃)、AC-008(水酸基価180mgKOH/mg、粘度1600mPa・s/25℃)、AC-009(水酸基価225mgKOH/mg、粘度1500mPa・s/25℃)として伊藤製油(株)から入手できる。

[0055] (i) 水酸基価40～330mgKOH/gのポリブタジエン系ポリオール(d-1-2)について説明する。

[0056] 本発明で使用されるポリブタジエン系ポリオールとしては、例えば、1, 2-ポリブタジエンポリオール、1, 4-ポリブタジエンポリオール等のホモポリマー、ポリ(ペンタジエン・ブタジエン)ポリオール、ポリ(ブタジエン・スチレン)ポリオール、ポリ(ブタジエン・アクリロニトリル)ポリオール等のコポリマー、それらポリオールに水素を付加した水素添加ポリブタジエン系ポリオールが挙げられる。

ポリブタジエン系ポリオールは市販されており、例えば、出光興産(株)製の「Poly bd R-15HT(水酸基価102.7mgKOH/mg、Mw1200)」、「Poly bd R-45HT(水酸基価46.6mgKOH/mg、Mw2800)」等が挙げられる。

また、本発明の効果の点から(d-1-2)ポリブタジエン系ポリオールの水酸基価は40～330mgKOH/gであるのが好ましく、40～110mgKOH/gであるのがさらに好ましい。

(d-1-2)ポリブタジエン系ポリオールの重量平均分子量(GPC法)は、50～3000であるのが好ましく、800～1500であるのがさらに好ましい。

[0057] (i) 水酸基価40～330mgKOH/gのポリイソプレン系ポリオールまたはその水素添加物(d-1-3)について説明する。

[0058] このような成分(d-1-3)としては、例えば出光社のPoly ip(登録商標)(水酸基末端液状ポリイソプレン)が挙げられる。「Poly ip(登録商標)」(水酸基価46.6mgKOH/mg、Mn2500)は、分子末端に

反応性の高い水酸基を備えたポリイソプレンタイプの液状ポリマーである。

水素添加物としては、出光社のエポール（登録商標）（水酸基末端液状ポリオレフィン）が挙げられる。「エポール（登録商標）」（水酸基価 50.5 mg KOH / mg、Mn 2500）は、「Poly ip（登録商標）」に水添して得られる液状のポリオレフィンである。分子内に二重結合はほとんど残っていない。

[0059] (i) 水酸基価 40 ~ 330 mg KOH / g のエポキシポリオール樹脂 (d-1-4)

[0060] 本発明において使用される (i) 水酸基価 40 ~ 330 mg KOH / g のエポキシポリオール樹脂 (d-1-4) は、エポキシ樹脂に活性水素化合物を反応させて得られるものである。

[0061] ここで使用されるエポキシ樹脂としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ピロカテコール、フロログルシノール等の単核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物；ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノール、メチレンビスフェノール（ビスフェノールF）、メチレンビス（オルトクレゾール）、エチリデンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール（ビスフェノールA）、イソプロピリデンビス（オルトクレゾール）、テトラブロモビスフェノールA、1, 3-ビス（4-ヒドロキシミルベンゼン）、1, 4-ビス（4-ヒドロキシミルベンゼン）、1, 1, 3-トリス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、1, 1, 2, 2-テトラ（4-ヒドロキシフェニル）エタン、チオビスフェノール、スルホビスフェノール、オキシビスフェノール、フェノールノボラック、オルソクレゾールノボラック、エチルフェノールノボラック、ブチルフェノールノボラック、オクチルフェノールノボラック、レゾルシンノボラック、ビスフェノールAノボラック、ビスフェノールFノボラック、テルペンジフェノール等の多核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物；上記単核多価フェノール化合物あるいは多核多価フェノール化合物のエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド付加物のポリグリシジルエーテル化合物；上記単核多価フェノール

ル化合物の水添物のポリグリシジルエーテル化合物；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサングリコール、ポリグリコール、チオグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ビスフェノールA-エチレンオキシド付加物等の多価アルコール類のポリグリシジルエーテル；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、グルタル酸、スベリン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、トリマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸等の脂肪族、芳香族又は脂環族多塩基酸のグリシジルエステル類及びグリシジメタクリレートの単独重合体又は共重合体；N，N-ジグリシジルアニリン、ビス（4-（N-メチル-N-グリシジルアミノ）フェニル）メタン等のグリシジルアミノ基を有するエポキシ化合物；ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ジシクロペンタンジエンジエポキシド、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート等の環状オレフィン化合物のエポキシ化物；エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン-ブタジエン共重合体等のエポキシ化共役ジエン重合体、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環化合物が挙げられる。また、これらのエポキシ樹脂は、末端イソシアネートのプレポリマーによって内部架橋されたものでもよい。

- [0062] これらのエポキシ樹脂の中でも、ビスフェノール、メチレンビスフェノール（ビスフェノールF）、メチレンビス（オルトクレゾール）、エチリデンビスフェノール（ビスフェノールAD）、イソプロピリデンビスフェノール（ビスフェノールA）、イソプロピリデンビス（オルトクレゾール）、テトラブROMOBISフェノールA、1，3-ビス（4-ヒドロキシミルベンゼン）、1，4-ビス（4-ヒドロキシミルベンゼン）等のポリグリシジルエー

テル化合物等のビスフェノール型エポキシ樹脂を使用すると、接着力、加飾性等の優れた塗膜を形成し得るため好ましい。

[0063] (i) 水酸基価 40～330 mg KOH/g のエポキシポリオール樹脂 (d-1-4) は、上記エポキシ樹脂のエポキシ基と、カルボン酸化合物、ポリオール、アミノ化合物等の活性水素化合物とを反応して得られるものである。

[0064] 上記カルボン酸化合物としては、酢酸、プロピオン酸、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、乳酸、酪酸、オクチル酸、リシノール酸、ラウリン酸、安息香酸、トルイル酸、桂皮酸、フェニル酢酸、シクロヘキサンカルボン酸等の脂肪族、芳香族又は脂環式モノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロ酸、ヒドロキシポリカルボン酸等が挙げられる。

[0065] 上記ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、2-メチルー1, 3-プロピレングリコール、2, 2-ジメチルー1, 3-プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチルー1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2-エチルー1, 6-ヘキサンジオール、1, 2-オクタンジオール、1, 8-オクタンジオール、2-メチルー1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-オクタデカンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の低分子ポリオールが挙げられる。

[0066] 上記アミノ化合物としては、ジブチルアミン、ジオクチルアミン等のジアルキルアミン化合物；メチルエタノールアミン、ブチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、ジメチルアミノプロピルエタノールアミン等のアルカノールアミン化合物；モルホリン、ピペリジン、

4-メチルピペラジン等の複素環式アミン化合物が挙げられる。

[0067] 上記活性水素化合物の中でも、ジエタノールアミン等のアルカノールアミン化合物が好ましい。

[0068] また、モノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン等の活性水素基を2個以上有する化合物で、エポキシ樹脂を鎖延長することもできる。

[0069] 上記エポキシ樹脂に上記活性水素化合物を反応させる際には、エポキシ樹脂に活性水素化合物を付加させる通常の方法を採用することができ、例えば、三級アミン化合物、ホスホニウム塩等の周知の触媒の存在下に、両者を60～200℃に加熱し、3～10時間反応させる方法を用いることができる。

[0070] (i) 水酸基価40～330mg KOH/gのエポキシポリオール樹脂(d-1-4)の好ましい水酸基価は本発明の効果の点から100～140mg KOH/gである。

[0071] 上記(i)水酸基価40～330mg KOH/gのエポキシポリオール樹脂(d-1-4)の例としてはDIC株式会社製EPICLON U-125-60BT(水酸基価100～140mg KOH/g)が挙げられる。

[0072] (i) 水酸基価40～330mg KOH/gであり、かつ(ii)酸価が2～20mg KOH/gであるポリオール(d-2)について説明する。

[0073] (i) 水酸基価40～330mg KOH/gであり、かつ(ii)酸価が2～20mg KOH/gであるポリオール(d-2)としては、芳香族系、脂肪族系、あるいはヒマシ油系であっても(i)の水酸基価、(ii)の酸価を満たすことにより特定被着体に対する選択的接着力が向上する。

(i)の水酸基価は、230～300mg KOH/gであるのがさらに好ましい。

(ii)の酸価は、4～15mg KOH/gであるのがさらに好ましい。

[0074] (i) かつ(ii)を満たす場合は、

(i) 水酸基価40～330mg KOH/gであり、かつ(ii)酸価が2～20mg KOH/gであるポリオール(d-2)としては、

(i) 水酸基価 $40 \sim 330 \text{ mg KOH/g}$ であり、かつ(ii) 酸価が $2 \sim 20 \text{ mg KOH/g}$ であるヒマシ油系ポリオール (d-2-1) が例示される。

[0075] (i) 水酸基価 $40 \sim 330 \text{ mg KOH/g}$ であり、かつ(ii) 酸価が $2 \sim 20 \text{ mg KOH/g}$ であるヒマシ油系ポリオール (d-2-1) は、ヒマシ油由来のポリオールであり、例えば、特開 2005-89712 号公報に開示されているように、リシノレイン酸から誘導されたヒマシ油系ポリオールと、全炭素数が 12 以上の酸性リン酸エステル化合物と、必要に応じてテルペンフェノール類を含有するポリオール組成物も使用することができる。これらは例えば商品名 URIC H-1262、H2151U として伊藤製油 (株) から入手できる。

[0076] 上記伊藤製油 URIC H-1262 は、ヒマシ油系ポリオールと全炭素数が 12 以上の酸性リン酸エステル化合物を含むポリオール (粘度: $3, 500 \sim 8, 500 \text{ mPa} \cdot \text{s} / 25^\circ\text{C}$ 、水酸基価: $240 \sim 290$ (単位 mg KOH/g)、酸価: $4 \sim 15$ (単位 mg KOH/g)) であり、特定被着体に対する接着性に優れ、特に金属接着性・耐加水分解性に優れる。

また、上記伊藤製油 URIC H-2151U は、ヒマシ油系ポリオールと全炭素数が 12 以上の酸性リン酸エステル化合物とテルペンフェノール類を含有するポリオール (粘度: $3, 500 \sim 8, 500 \text{ mPa} \cdot \text{s} / 25^\circ\text{C}$ 、水酸基価: $240 \sim 290$ (単位 mg KOH/g)、酸価: $4 \sim 15$ (単位 mg KOH/g)) であり、特定被着体に対する接着性に優れ、特に金属接着性・耐加水分解性に優れる。

[0077] 変性ゴム (d-3) について説明する。

本発明で使用される変性ゴム (d-3) としては、(d-3-1) 液状のカルボキシル化ポリイソプレン及び (d-3-2) カルボキシル化ポリブタジエンが挙げられる。

[0078] (d-3-1) カルボキシル化ポリイソプレン

本発明で使用されるカルボキシル化ポリイソプレン (d-3-1) は、本発

明の塗料を金属基材やガラス基材と接着させる際に、主として接着力を向上させる機能を果たす。

成分（d-3-1）としては、例えばマレイン化ポリイソプレンとしてクラレ社製のLIR-420が挙げられる。

[0079] （d-3-2）カルボキシル化ポリブタジエン

本発明で使用されるカルボキシル化ポリブタジエン（c）は、本発明の塗料を金属基材やガラス基材と接着させる際に、主として接着力を向上させる機能を果たす。

成分（d-3-2）は、ポリブタジエンにおける主鎖のミクロ構造がビニル1,2-結合理型、トランス1,4-結合理型、シス1,4-結合理型からなる、室温において透明な液状の重合体である。ここで、ビニル1,2-結合は30重量%以下であることが好ましく、ビニル1,2-結合が30重量%を超えては、得られる塗料の貯蔵安定性が悪化するため好ましくない。また、シス1,4-結合は、40重量%以上であることが好ましく、シス1,4-結合が40重量%未満では、得られる塗料の接着性が低下するため好ましくない。

[0080] カルボキシル化ポリブタジエン（d-3-2）成分は、液状ポリブタジエンにカルボキシル基導入化合物を反応させて得られ、液状ポリブタジエンを構成する1,3-ブタジエンとカルボキシル基導入化合物との比率は、1,3-ブタジエン80～98重量%とカルボキシル基導入化合物2～20重量%であることが好ましい。

[0081] 反応に用いる液状ポリブタジエンは、数平均として分子量500～10,000であることが好ましく、より好ましくは1,000～7,000であり、分子量分布は広いことが望ましい。また、液状ポリブタジエンは、DIN 53241に準じ測定したヨウ素価、ヨウ素30～500 g/物質100 gを有することがより好ましい。さらに、液状ポリブタジエンは、シス-二重結合70～90%、トランス-二重結合10～30%及びビニル二重結合0～3%の分子構造を有するものであることが好ましい。

- [0082] カルボキシシル基導入化合物としては、エチレン系不飽和ジカルボキシ化合物、例えば、エチレン系不飽和ジカルボン酸、その無水物又はモノエステルを使用することができる。具体的化合物としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、3, 6-テトラヒドロフタル酸、無水イタコン酸、1, 2-ジメチルマレイン酸無水物、マレイン酸モノメチルエステル又はマレイン酸モノエチルエステル等を挙げることができる。これらの中でも安全性、経済性及び反応性の理由から、無水マレイン酸が好ましい。（マレイン化ポリブタジエンが好ましい。）
- [0083] ポリブタジエンと無水マレイン酸からなるポリブタジエン／無水マレイン酸一付加生成物の製造は公知の方法で行うことができる。
- [0084] また、マレイン化液状ポリブタジエンのDIN ISO 3682に準じた酸価は、50～120（mg KOH／g）が好ましく、更に好ましくは70～90（mg KOH／g）である。酸価が50（mg KOH／g）未満では、得られる塗料の接着性が低下し、120（mg KOH／g）を超えると、得られる塗料の粘度が高くなり作業性が低下する。
- [0085] さらに、マレイン化液状ポリブタジエンのマレイン化率は粘度とのかねあいがあるが、6～20％が好ましく、より好ましくは6～15％、さらに好ましくは7～10％である。
- [0086] また、マレイン化液状ポリブタジエンのDIN 53214にて測定した粘度（20℃）は、3～16 Pa・sが好ましく、より好ましくは5～13 Pa・sであり、さらに好ましくは6～9 Pa・sである。
- [0087] さらに、マレイン化液状ポリブタジエンのビニルー二重結合は30％以下であり、シスー二重結合が上記範囲にあるものはシスー二重結合が上記下限未満である液状ポリブタジエンに比べて高い柔軟性と上記のような高いマレイン化率（酸価）を持つ。そのため得られる塗料は接着性に富み、十分に極性が付与されているため本発明の塗料はより柔軟化が可能、柔軟性の調整が容易であり、かつ加飾性に優れる。

シスー二重結合が上記下限未満である液状ポリブタジエンはマレイン化率

上昇と共に急激に粘度が上昇するが、シス二重結合が上記範囲にあるものは粘度上昇が少ない。粘度が上記範囲のように低いことから、反応性が高くなり作業性が向上する。また、得られる塗料は加飾性の点で優れる。

[0088] マレイン化液状ポリブタジエンの市販品としては、例えば、デグサ社製 POLYVEST OC 800S（登録商標）、1200Sが挙げられる。

[0089] エポキシ当量が150～700 g／モルである化合物（d-4）について説明する。

[0090] 本発明において使用されるエポキシ当量が150～700 g／モルである化合物（d-4）の一つの形態は、エポキシ当量が150～250 g／モルであるポリエポキシ化合物（d-4-1）である。

[0091] 本発明の塗料における、エポキシ当量が150～250 g／モルであるポリエポキシ化合物（d-4-1）としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、ピロカテコール、フロログルクシノールなどの単核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物；ジヒドロキシナフタレン、ビスフェノール、メチレンビスフェノール（ビスフェノールF）、メチレンビス（オルトクレゾール）、エチリデンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール（ビスフェノールA）、イソプロピリデンビス（オルトクレゾール）、テトラブROMOビスフェノールA、1, 3-ビス（4-ヒドロキシクミルベンゼン）、1, 4-ビス（4-ヒドロキシクミルベンゼン）、1, 1, 3-トリス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、1, 1, 2, 2-テトラ（4-ヒドロキシフェニル）エタン、チオビスフェノール、スルホビスフェノール、オキシビスフェノール、フェノールノボラック、オルソクレゾールノボラック、エチルフェノールノボラック、ブチルフェノールノボラック、オクチルフェノールノボラック、レゾルシンノボラック、テルペンフェノールなどの多核多価フェノール化合物のポリグリシジルエーテル化合物；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサングリコール、ポリグリコール、チオジグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン

、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ビスフェノールA-エチレンオキシド付加物などの多価アルコール類のポリグリシジルエーテル；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、コハク酸、グルタル酸、スベリン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸、トリマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸等の脂肪族、芳香族または脂環族多塩基酸のグリシジルエステル類およびグリシジルメタクリレートの単独重合体または共重合体；N，N-ジグリシジルアニリン、ビス（4-（N-メチル-N-グリシジルアミノ）フェニル）メタン、ジグリシジルオルトトルイジン等のグリシジルアミノ基を有するエポキシ化合物；ビニルシクロヘキサジエポキシド、ジシクロペンタンジエングエポキシド、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート等の環状オレフィン化合物のエポキシ化物；エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン-ブタジエン共重合体等のエポキシ化共役ジエン重合体、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環化合物などがあげられる。

[0092] 本発明で使用するエポキシ当量が150～250 g／molであるポリエポキシ化合物（d-4-1）としては、例えば、ビスフェノール、メチレンビスフェノール（ビスフェノールF）、メチレンビス（オルトクレゾール）、エチリデンビスフェノール、イソプロピリデンビスフェノール（ビスフェノールA）、イソプロピリデンビス（オルトクレゾール）、テトラブロモビスフェノールA、1，3-ビス（4-ヒドロキシミルベンゼン）、1，4-ビス（4-ヒドロキシミルベンゼン）、1，1，3-トリ（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、1，1，2，2-テトラ（4-ヒドロキシフェニル）エタン、チオビスフェノール、スルホビスフェノール、オキシビスフェノール、テルペンジフェノール等のビスフェノール化合物のポリグリシジルエー

テルが金属接着性の点でさらに好ましい。

[0093] エポキシ当量が150～250 g／molであるビスフェノール化合物のポリグリジルエーテルの例としては、アデカレジンEP-4100E（旭電化工業 製；ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エポキシ当量190）が例示される。

[0094] 本発明において使用されるエポキシ当量が150～700 g／molである化合物（d-4）のもう一つの形態は、エポキシ当量が500～700 g／molであるポリオレフィン系重合体（d-4-2）である。好ましくは、片末端に水酸基を持ちかつエポキシ基を導入されたポリオレフィン系重合体である。さらに好ましくは液状である。

[0095] エポキシ当量が150～700 g／molである重合体（d-4）の具体的な例としてはクラレ社製L-207（KRATON LIQUID（商標）L-207 POLYMERに同じ）である。L-207とは、エポキシ当量が590 g／molであり、水酸基当量は7000 g／mol、ガラス転移温度-53℃である完全飽和骨格（エポキシ化エチレン・プロピレン-エチレン・ブチレン-OH構造）を持つ重合体であり、本発明に使用される理由として金属接着性の点で好ましい。

[0096] （e）ラジカル重合開始剤

本発明の塗料は、（d）ラジカル重合開始剤を必須成分とする。

[0097] 本発明の塗料は、オリゴマー成分（例えばビニルエステル樹脂や不飽和ポリエステル樹脂（a））が、（メタ）アクリロイル基等の二重結合を有するため、熱重合開始剤を添加すれば加熱により、また、光重合開始剤を添加すれば紫外線蛍光ランプあるいは高圧水銀灯等を用いた紫外線照射または電子線照射により容易に短時間で硬化させることが可能である。被着体および塗料の加熱を避けたい場合には紫外線照射が好ましい。

[0098] 本発明の塗料を加熱によって硬化させる場合には、常温～90℃程度の加熱により硬化させることが可能である。

熱重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイル

パーオキサイド、コハク酸パーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (tert-ブチルパーオキシ) ヘキサンおよびシクロヘキサノンパーオキサイド等が挙げられる。例えばパーオキサイド類の (1分) 半減期温度が100℃~180℃である場合は、80℃×10分~160℃×5分で十分な硬化性が得られる。

[0099] 光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン-n-プロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジル-1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルサルファイド、チオキサントン、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、および2-クロロチオキサント等が挙げられる。

[0100] (塗料の配合割合)

本発明の塗料において、成分(a)は、特定被着体への接着性、柔軟性、耐衝撃性の観点から、10~45質量%配合される。さらに好ましい成分(a)の配合割合は、加工しやすい粘度の点で15~40質量%である。

成分(a)の配合量が45質量%を超えると特定被着体への接着性が悪化し、また増粘により加工性が低下する。また、10質量%未満では特定被着体への接着性、柔軟性、耐衝撃性が低下する。

[0101] 本発明の塗料において、成分(b)は、特定被着体への接着性、柔軟性、耐衝撃性の観点から、40~70質量%配合される。さらに好ましい成分(b)の配合量は、加工しやすい粘度の点で35~65質量%である。

成分(b)の配合量が70質量%を超えると特定被着体への接着性、柔軟性、耐衝撃性が低下する。また、40質量%未満では接着性、柔軟性、耐衝撃性が悪化し、また増粘により加工性が低下する。

[0102] 本発明の塗料において、成分(c)は、視認性(耐指紋付着性)、特定被

着体への接着性、防汚性（耐異物付着性）の観点から、1～30質量%配合される。さらに好ましい成分（c）の配合割合は、視認性（耐指紋付着性）、接着力、防汚性（耐異物付着性）、加工性の点で5～20質量%である。

成分（c）の配合量が30質量%を超えると加工性が低下する。また、1質量%未満では視認性（耐指紋付着性）、接着力、防汚性（耐異物付着性）が低下する。

[0103] 本発明の塗料において、成分（d）は、特定被着体への接着性、柔軟性の観点から、0～30質量%配合される。さらに好ましい成分（d）の配合割合は、特定被着体への接着性、強靱性（耐衝撃性）、耐ブリード性の点で5～30質量%であり、とくに好ましくは5～15質量%である。

成分（d）の配合量が30質量%を超えると耐ブリード性の悪化により強靱性（耐衝撃性）が低下し、特定被着体への接着性も低下する。

[0104] 本発明の塗料において、成分（e）は、実用的な光硬化時間（照射強さ500mJ/cm²で10秒以下照射）の観点から、前記成分（a）～（d）の合計100質量に対し0.1～15質量部配合される。さらに好ましい成分（e）の配合量は、さらに実用的な光硬化時間（照射強さ500mJ/cm²で3秒以下照射）の点で1～10質量部であり、とくに好ましくは2～5質量部である。

成分（e）の配合量が15質量部を超えると柔軟性、特定被着体への接着性、耐衝撃性が低下する。また、0.1質量部未満では光硬化が不十分であることから特定被着体への接着性に劣る。なお、熱重合開始剤を使用する場合も、上記と同じ配合量でよい。

[0105] また、本発明の塗料の25℃における粘度は特に限定されないが、3,000mPa・s以下、より好ましくは100～2,000mPa・sであるのがよい。粘度がこの範囲であれば、経時変化で分離しない安定な貯蔵安定性が得られ、気泡が発生しにくく、平滑な表面性を得ることができる。本発明の塗料は、可塑剤や溶剤を添加しなくても、上記のような加工性に良好な粘度が得られる。したがって、環境的およびコスト的に優れる。なお、必要

に応じて本発明の塗料には可塑剤や溶剤を添加する場合も少量添加で十分なためやはり環境的およびコスト的に優れる。溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。なお、粘度は、B型粘度計により測定できる。

[0106] 本発明の塗料は、被着体としてとくに軟質および硬質塩化ビニル樹脂；ポリスチレン；ポリカーボネート；ガラス；アルミニウム；鋼板；極性基含有化合物で変性されたポリオレフィン樹脂又はオレフィンと極性基含有化合物との共重合体；マグネシウム；アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体；ポリエステル系樹脂（例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート等）；またはアクリル系樹脂（例えばPMMA等）に対する接着性がとくに良好である。これらの被着体に対し良好な接着性を有する塗料は、従来技術には開示されていない。

なお、極性基含有化合物で変性されたポリオレフィン樹脂は、 $-OH$ 、 $-NO_2$ 、 $-CO$ 、 $-NH_2$ 、 $-NH$ 、 $-OCH_3$ 、 $-SO_3H$ 等の極性基が導入されたポリオレフィンであり、例えば無水マレイン酸、グリシジルメタクリレートから選ばれた少なくとも1種をグラフトしたポリオレフィン樹脂が挙げられ、具体的には、無水マレイン酸をグラフトしたポリエチレンやポリプロピレン、グリシジルメタクリレートをグラフトしたポリエチレンやポリプロピレンが挙げられる。また、オレフィンと極性基含有化合物との共重合体は、例えばエチレンと酢酸ビニルとの共重合体（EVA）、エチレンと（メタ）アクリル酸との共重合体（EAA、EMA等）、エチレンと（メタ）アクリル酸エステルとの共重合体（EEA等）が挙げられる。

[0107] （塗装方法）

本発明の塗料を用いた塗装方法は、工程Iとして、前記成分（a）～（e）、必要に応じて他の添加剤を、任意の順番で、前記の配合割合にしたがって混合し、本発明の塗料を調製し、続いて工程IIとして、特定被着体の層（B）上に塗料を積層し、塗料の層（A）を形成する工程を有する。このような塗装方法によれば、前記（B）－（A）の2層の接着が強固となる。

塗料の層（Ａ）（硬化塗膜）の厚みは、特に限定されないが $2\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 、好ましくは $5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $8\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 程度である。（本発明の塗料は無溶剤で配合する場合は硬化時の収縮が少ないため塗布厚と硬化後の膜厚は大きく差異がない。）この塗膜厚みに調整することにより、透明性に優れ、硬化収縮による樹脂成形体の反りの強さを緩和し、またバインダー樹脂成分の未硬化による表面硬度の低下を防止することができる。塗工方法としては、スピンコート法、（ドクター）ナイフコート法、マイクログラビヤコート法、ダイレクトグラビヤコート法、オフセットグラビヤ法、リバースグラビヤ法、リバースロールコート法、（マイヤー）バーコート法、ダイコート法、スプレーコート法、ディップコート法等の方法が好ましく適用できる。例えばスピンコート法の装置としてマニュアルスピナー（（株）エイブル製ASS-301型）が挙げられる。

塗料の調製方法としては、例えば、攪拌機を備えた容器に、まず成分（a）を入れ、そこに成分（b）、必要に応じて（d）を添加し、常温で十分に攪拌する。粘度が高すぎる場合は 100°C 以下で加温しながら攪拌しても差し支えない。 100°C を超えると成分（b）の蒸気発生が顕著になり作業環境上好ましくない。その後、成分（c）を加え攪拌後、液温が常温になった時点で、さらに必要に応じて成分（d）を加え溶解した後、成分（e）を添加して、溶け残りがないように十分攪拌する。

その他の成分を添加する場合は、最後に添加し、十分に攪拌する。

攪拌して得られた塗料は、速やかに加工するか、冷暗所に保存する。

実施例

[0108] 以下、本発明を実施例および比較例によりさらに説明するが、本発明は下記例に制限されない。

[0109] 実施例および比較例で使用した原料は以下の通りである。

成分（a-1）ビニルエステル樹脂

（i）ウレタンアクリレート

サートマー社製 CN963B80 ウレタンアクリレート（HDDAブレンド）、タイ

プ=ポリエステル、60℃粘度=1,100、官能基数=2

(i i) ポリエステルアクリレート

サートマー社製 CN292 ポリエステルアクリレート、タイプ=脂肪族ポリエステル、25℃粘度=630、官能基数=4

(i i i) エポキシアクリレート

サートマー社製 CNUVE151 エポキシアクリレート、タイプ=ポリエステル、25℃粘度=150,000、官能基数=2

(i v) 脂肪族ウレタンアクリレート

サートマー社製 CN966J75 脂肪族ウレタンアクリレート (IBOAブレンド)、タイプ=ポリエステル、60℃粘度=4,240、25℃粘度=105,000、官能基数=2

成分 (a-2) 不飽和ポリエステル樹脂

昭和高分子社製、RIGOLAC 21E-A-2 (商標)

成分 (a-3) ビニルエステル樹脂

昭和高分子社製、RIPPOXY VR-77 (商標)

粘度: 1,000 (dPa·s / 25℃)

分子量: 510

[0110] 成分 (b) 環状構造および1個のエチレン性不飽和基を有する化合物

(i) 日本触媒社製、N-ビニルピロリドン

分子量: 111.14

沸点 219℃

蒸気圧 (24℃) 0.10mm Hg

引火点 98℃

粘度 (25℃) 2 cps

融点 13℃

(i i) BASF社製、N-ビニルカプロラクタム

沸点 117℃ (10mm Hg)

蒸気圧 <0.1 mm Hg (20℃)

引火点 110℃

融点 35°C

粘度 3.5 cps (40°C)

[0111] (c) フッ素系樹脂

(c-1) S0LEF21216/1001 (ソルベイソレクシス株式会社製品、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、高純度PVDF、融点 160°C)

(c-2) Lumiflon LF-200 (旭硝子株式会社製品、フルオロオレフィン・ビニルエーテル共重合体、ガラス転移点 35°C、融点 148°C)

(c-3) ヘイラー 6014 (ソルベイソレクシス株式会社製品、クロトリフルオロエチレン・エチレン共重合体 (ECTFE)、融点 225°C)

(c-4) アルゴフロン 25CARB (ソルベイソレクシス株式会社製品、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、融点 190°C)

[0112] 成分 (d) 変性剤

(d-1-2) ポリブタジエン系ポリオール

出光興産社製、Poly bd R-15HT

粘度: 1.5 Pa·s / 30°C、水酸基価: 102.7 mg KOH / g

(d-1-1-1) 芳香族系ヒマシ油系ポリオール

伊藤製油社製、URIC (商標) AC-006、前記式 (4) で表されるヒマシ油由来のポリオール、粘度: 0.7 ~ 1.5 Pa·s / 25°C、水酸基価: 194 ~ 214 mg KOH / g

(d-1-3) ポリイソプレン系ポリオール

出光興産社製、Poly ip (登録商標) 分子末端に反応性の高い水酸基を備えたポリイソプレンタイプの液状ポリマー (水酸基価 46.6 mg KOH / mg、数平均分子量 $M_n = 2500$)

(d-2-1) ヒマシ油系ポリオール

伊藤製油 URIC H-1262

ヒマシ油系ポリオールと全炭素数が 12 以上の酸性リン酸エステル化合物を含むポリオール 粘度: 3,500 ~ 8,500 Pa·s / 25°C、酸価: 4 ~ 15 (単位 mg KOH / g)、水酸基価: 240 ~ 290 (単位 mg K

OH/g)

(d-2-1) ヒマシ油系ポリオール

伊藤製油 URIC H-2151U

ヒマシ油系ポリオールと全炭素数が12以上の酸性リン酸エステル化合物と
テルペンフェノール類を含有するポリオール 粘度: 3,500~8,500
Pa·s/25°C、酸価: 4~15 (単位mgKOH/g)、水酸基価:
240~290 (単位mgKOH/g)

(d-1-3) ポリイソプレン系ポリオールの水素添加物

出光興産社製 エポール(商標) 水酸基末端液状ポリオレフィン

(粘度(Pa·s/30°C) 75、水酸基価(mgKOH/g) 50.5、数平均分子量2500)

(d-3-1) マレイン化ポリイソプレン

株式会社 クラレ LIR-420 (酸価(mgKOH/g) 40)

(d-3-2) マレイン酸変性ポリブタジエン

SARTOMER社製 Ricon130MA8 (粘度(Pa·s/30°C) 6.5、酸価(mgKOH/g) 46
、数平均分子量2700)

(d-3-2) マレイン酸変性ポリブタジエン

EVONIK社製 POLYVEST(商標) OC 800 S (ポリブタジエンにおける1,4-
ーシス二重結合: 75%、1,4-トランス二重結合: 24%、ビニル結合:
: 1%、マレイン化率: 7.5%、数平均分子量: 3300(GPC)、重
量平均分子量: 13,600(GPC)、粘度(20°C): 6~9 Pa·s
(DIN53214にて測定)、酸価: 70~90 mgKOH/g、ヨウ素
価: 380~420 g/100g、(チグラ-ナッタ触媒で重合))

(d-1-4) エポキシポリオール樹脂

DIC株式会社 EPICLON(商標) U-125-60BT

(粘度(Pa·s/30°C) 70、水酸基価(mgKOH/g) 120)

(d-4-1) エポキシ当量が150~250 g/モルであるポリエポキシ
化合物

アデカレジンEP-4100E(旭電化工業 製; ビスフェノールAジグリ

シジルエーテル、エポキシ当量 190)

(d-4-2) エポキシ当量が 500~700 g/モルである飽和骨格を持つ重合体

クラレ社製 L-207 (KRATON LIQUID (商標) L-207 POLYMERに同じ) (エポキシ当量が 590 g/モルで、水酸基当量は 7000 g/モル、ガラス転移温度 -53°C、完全飽和骨格 (エポキシ化エチレン・プロピレン-エチレン・ブチレン-OH構造) を持つ重合体)

[0113] 各ポリオールの特性は、次のようにして測定した。

・粘度測定方法

粘度計は、JIS K7117-1に従って、単一円筒型回転粘度計 (B形 TVC-5) を用いて測定。

1. 測定器に 500ml ビーカ (標準) を使用。

2. 標準ロータは、低・中粘度用としての M1~M4 ロータ、中・高粘度用としての H1~H7 ロータの 2 種から選択

・水酸基価測定方法

水酸基価とは、試料 1g 中に含まれる OH 基をアセチル化するために要する水酸化カリウムの mg 数である。JIS K 1557-1 に準じて、無水酢酸を用いて試料中の OH 基をアセチル化し、使われなかった酢酸を水酸化カリウム溶液で滴定する。

[0114] [数1]

$$\text{水酸基価} = \frac{(A-B) \times f \times 28.05}{\text{試料 (g)}} + \text{酸価}$$

[0115] A : 空試験に用いた 0.5mol/l 水酸化カリウムエタノール溶液の量 (ml)

B : 滴定に用いた 0.5mol/l 水酸化カリウムエタノール溶液の量 (ml)

f : ファクター

[0116] ・酸価測定方法

試料油 1 g に含まれる酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウムの mg 数で表す。JIS K 1557-5 に準じて、

(1) 終点pHの測定

200mLビーカーに緩衝貯蔵液Bを10mL採取し、滴定溶剤を100mL加えて電極を浸け、30秒間で0.1pH以内の変化となったpHを緩衝の終点とする。

(2) 酸価の測定

1. 試料20gを200mLビーカーに正確に秤量する。

2. トルエン・2-プロパノール・純水混合溶剤125mLを加え、0.1mol/L水酸化カリウム滴定液で滴定する。

(1) の結果 11.72 pHを終点として設定し、次式で酸価を求める。また、同手順でブランクを求める。

$$\text{酸価 (mgKOH/g)} = (D - B) \times K \times F \times M / S$$

D : 滴定値 (mL)

B : ブランク (0.085mL)

K : KOHの分子量 (56.1)

F : 滴定液のファクタ (1.000)

M : 滴定液のモル濃度 (0.1mol/L)

S : 試料採取量 (g)

[0117] 成分 (e) 成分 開始剤

(i) 光重合開始剤

CIBA社製、IRGACURE (商標) 819、ビス(2,4,6-トリメチルペンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド

(ii) 熱重合開始剤

日油社製、パーヘキサ25B (1分半減期: 179°C)、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン

[0118] 実施例1~26、比較例1~6

下記表1~6に示す配合割合(質量部)において、攪拌機を備えた容器中に成分(a)を入れ、続いて成分(b)を添加し、常温で十分に攪拌し、その後、必要に応じて成分(d)を加え攪拌後、さらに成分(c)を加えて攪拌し、液温が常温になった時点で、成分(e)を添加して、溶け残りが無い

ように十分攪拌し、塗料を得た。得られた塗料の25℃における粘度（mPa・s）を測定した。すなわち、ハンディタイプのデジタル粘度計TVC-7形粘度計（東機産業社）を用いて、粘度に合わせた適当なロータ（0号～5号）を用いて、25℃粘度を測定した。結果を表1～6に併せて示す。

[0119] 次に、表1～6に示す各特定被着体（B）（寸法：150mm×25mm×厚さ1mm）上に、スピコート法により塗料を塗布し（塗布厚15～20μm）、これを空気下で500mJ/cm²のエネルギーの紫外線を照射して硬化させ、積層体を調製した。また、熱重合開始剤を使用した場合は、必要に応じて組成物に6%ナフテンコバルトを0～0.05質量部添加して、100℃で10分熱処理して硬化させ、積層体を調製した。

[0120] 実施例22は、実施例1において成分（d）に（ii）熱重合開始剤を使用した例である。

[0121] 使用した各特定被着体（B）は、次の通りである。

- ・硬質塩化ビニル樹脂PVC（リケンテクノス社製、商品名Riken PVC Compound RE-3844）
- ・軟質塩化ビニル樹脂PVC（リケンテクノス社製、商品名Leonyl BZL6060N）
- ・ポリスチレンPS（東洋スチレン社製、商品名トーヨースチロールGP G100C）
- ・ポリカーボネートPC（帝人化成社製、商品名パンライトL-1225L）
- ・アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体ABS（UMG社製、商品名UMG ABS EX114）
- ・ガラス（顕微鏡プレパラート用スライドガラス）
- ・アルミニウム（H5052、Al-Mg系）
- ・マグネシウム（大阪富士工業社製、AZ31B、Mg含有量91%以上）
- ・鋼板（SPCC：冷間圧延鋼板）
- ・PET：ユニチカ ユニチカポリエステル樹脂MA-2103
- ・PMMA：三菱レイヨン アクリペット VH

[0122] 得られた積層体について、以下の基盤目テープ試験を行なった。

(密着性試験：基盤目テープ試験)

日本工業規格K 5 4 0 0に記載されている基盤目テープ試験法に準拠して以下のように測定を行った。

基盤目テープ試験 (Cross-cut Test、塗布厚 1 5 ~ 2 0 μ m (スピンコート法)) : 試験面 (塗料の層 (A) 側) にカッターナイフを用いて、1×1mm 四方の基盤目の切り傷を入れる。カッターガイドを使用する。基盤目の数は、縦10個×横10個=100個入れる。基盤目を入れた所にセロハンテープを強く圧着させ、テープの端を45° の角度で急速に引き剥がし、基盤目の状態 (剥離しないで残った基盤目の個数) を見る。

結果を併せて表 1 ~ 6 に示す。

[0123] 指紋付着性試験・異物付着性試験

アクリル系樹脂 (PMMA) (寸法 : 1 5 0 mm×2 5 mm×厚さ 1 mm) 上に、スピンコート法により塗料を塗布し (塗布厚 1 5 ~ 2 0 μ m)、これを空気下で 5 0 0 m J / c m² のエネルギーの紫外線を照射して硬化させ、積層体を調製した。また、熱重合開始剤を使用した場合は、必要に応じて組成物に 6 % ナフテンコバルトを 0 ~ 0 . 0 5 質量部添加して、1 0 0 °C で 1 0 分熱処理して硬化させ、積層体を調製した。

実施例 2 2 は、実施例 1 において成分 (d) に (i i) 熱重合開始剤を使用した例である。

[0124] 上記積層体において、指紋付着性および異物付着性について評価した。指紋付着性は塗料の層 (A) 表面に指紋を付け、その付き易さを目視で判定した。また、異物付着性は顕微鏡を使い目視で判定した。以下に示す評価基準に従い、評価結果を 1 ~ 6 に示す。

評価基準

◎ : 防汚効果大、実用的である

○ : 防汚効果があり、実用上問題なし

△ : 防汚効果あるが、実用的には問題が生じる場合もある

×：防汚効果なし、実用性に難あり

ー：コート層が厚すぎ光透過しないため評価せず

[0125] [表1]

表1		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
成分						
(a-1) (i)	サートマー社製 CN963B80 ウレタンアクリレート	35	30			
(a-1) (ii)	サートマー社製 CN292 ポリエステルアクリレート			30		
(a-1) (iii)	サートマー社製 CNUVE151 エポキシアクリレート				30	
(a-1) (iv)	サートマー社製 CN966J75 ウレタンアクリレート					30
(a-2)	昭和高分子社製 RIGOLAG 21E-A-2					
(a-3)	昭和高分子社製 RIPOXY VR-77					
(b) (i)	N-ビニルピロリドン					
(b) (ii)	N-ビニルカプロラクタム	55	50	50	50	50
(c-1)	SOLEF21216/1001					
(c-2)	Lumiflon LF-200	10	10	10	10	10
(c-3)	ヘイラー6014					
(c-4)	アルゴフロン25CAR B					
(d-1-2)	ポリブタジエン系ポリオール Poly bd R-15HT					
(d-1-1-1)	芳香族系ヒマシ油系ポリオール URIC AC-006		10	10	10	10
(d-1-3)	ポリイソブレン系ポリオール Poly ip					
(d-2-1)	ヒマシ油系ポリオール URIC H-1262					
(d-2-1)	ヒマシ油系ポリオール URIC H-2151U					
(d-1-3)	水酸基末端液状ポリオレフィン エポール					
(d-3-1)	マレイン化ポリイソブレン LIR-420					
(d-3-2)	マレイン酸変性ポリブタジエン Ricon130MA8					
(d-3-2)	マレイン酸変性ポリブタジエン POLYVEST OC 800 S					
(d-1-4)	エポキシポリオール EPICLON®U-125-60BT					
(d-4-1)	ポリエポキシ化合物 アデカレジンEP-4100E					
(d-4-2)	L-207					
(d) (i)	IRGACURE 819	5	5	5	5	5
(d) (ii)	パーヘキサ25B					
	合計	105	105	105	105	105
評価結果	粘度 mPa.s(25°C)	1500	1700	1200	1800	1400
基盤目テープ試験	硬質PVC	100	100	100	100	100
	軟質PVC	100	100	100	100	100
	PS	100	100	100	100	100
	PC	100	100	100	100	100
	ABS	100	100	100	100	100
	ガラス	100	100	100	100	100
	アルミニウム	77	91	83	83	97
	マグネシウム	72	77	72	77	91
	銅板	100	100	100	100	100
	PET	100	100	100	100	100
	PMMA	100	100	100	100	100
指紋付着性		◎	◎	◎	◎	◎
異物付着性		◎	◎	◎	◎	◎

[0126]

[表2]

表2		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
成分						
(a-1) (i)	サートマー社製 GN963B80 ウレタンアクリレート	30	30	30	30	30
(a-1) (ii)	サートマー社製 CN292 ポリエステルアクリレート					
(a-1) (iii)	サートマー社製 CNUVE151 エポキシアクリレート					
(a-1) (iv)	サートマー社製 CN966J75 ウレタンアクリレート					
(a-2)	昭和高分子社製 RIGOLAO 21E-A-2					
(a-3)	昭和高分子社製 RIPOXY VR-77					
(b) (i)	N-ビニルピロリドン					
(b) (ii)	N-ビニルカプロラクタム	50	50	50	50	50
(c-1)	SOLEF21218/1001					
(c-2)	Lumiflon LF-200	10	10	10	10	10
(c-3)	ヘイラー6014					
(c-4)	アルゴフロン25CAR B					
(d-1-2)	ポリブタジエン系ポリオール Poly bd R-15HT					
(d-1-1-1)	芳香族系ヒマシ油系ポリオール URIC AC-006					
(d-1-3)	ポリイソブレン系ポリオール Poly ip	10				
(d-2-1)	ヒマシ油系ポリオール URIC H-1262		10			
(d-2-1)	ヒマシ油系ポリオール URIC H-2151U			10		
(d-1-3)	水酸基末端液状ポリオレフィン エポール				10	
(d-3-1)	マレイン化ポリイソブレン LIR-420					10
(d-3-2)	マレイン酸変性ポリブタジエン Ricon130MA8					
(d-3-2)	マレイン酸変性ポリブタジエン POLYVEST OG 800 S					
(d-1-4)	エポキシポリオール EPICLON®U-125-60BT					
(d-4-1)	ポリエポキシ化合物 アデカレジンEP-4100E					
(d-4-2)	L-207					
(d) (i)	IRGACURE 819	5	5	5	5	5
(d) (ii)	パーヘキサ25B					
	合計	105	105	105	105	105
評価結果	粘度 mPa.s(25°C)	2300	1800	1800	2300	2500
基盤目テープ試験	硬質PVC	100	100	100	100	100
	軟質PVC	100	100	100	100	100
	PS	100	100	100	100	100
	PC	100	100	100	100	100
	ABS	100	100	100	100	100
	ガラス	100	100	100	100	100
	アルミニウム	88	95	97	86	91
	マグネシウム	72	94	95	75	77
	鋼板	100	100	100	100	100
	PET	100	100	100	100	100
	PMMA	100	100	100	100	100
指紋付着性		◎	◎	◎	◎	◎
異物付着性		◎	◎	◎	◎	◎

[0127]

[表3]

表3		実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
成分						
(a-1) (i)	サートマー社製 CN963B80 ウレタンアクリレート	30	30	30	30	30
(a-1) (ii)	サートマー社製 CN292 ポリエステルアクリレート					
(a-1) (iii)	サートマー社製 CNUVE151 エポキシアクリレート					
(a-1) (iv)	サートマー社製 CN966J75 ウレタンアクリレート					
(a-2)	昭和高分子社製 RIGOLAC 21E-A-2					
(a-3)	昭和高分子社製 RIPOXY VR-77					
(b) (i)	N-ビニルピロリドン					
(b) (ii)	N-ビニルカプロラクタム	50	50	50	50	50
(c-1)	SOLEF21216/1001					
(c-2)	Lumiflon LF-200	10	10	10	10	10
(c-3)	ヘイラー6014					
(c-4)	アルゴフロン25CAR B					
(d-1-2)	ポリブタジエン系ポリオール Poly bd R-15HT					
(d-1-1-1)	芳香族系ヒマシ油系ポリオール URIC AC-006					
(d-1-3)	ポリイソフレン系ポリオール Poly ip					
(d-2-1)	ヒマシ油系ポリオール URIC H-1262					
(d-2-1)	ヒマシ油系ポリオール URIC H-2151U					
(d-1-3)	水酸基末端液状ポリオレフィン エポール					
(d-3-1)	マレイン化ポリイソブレン LIR-420					
(d-3-2)	マレイン酸変性ポリブタジエン Ricon130MA8	10				
(d-3-2)	マレイン酸変性ポリブタジエン POLYVEST OC 800 S		10			
(d-1-4)	エポキシポリオール EPICLON®U-125-80BT			10		
(d-4-1)	ポリエポキシ化合物 アデカレジンEP-4100E				10	
(d-4-2)	L-207					10
(d) (i)	IRGACURE 819	5	5	5	5	5
(d) (ii)	パーヘキサ25B					
	合計	105	105	105	105	105
評価結果	粘度 mPa.s(25°C)	1800	1900	3500	2800	2500
基盤目テープ試験	硬質PVC	100	100	100	100	100
	軟質PVC	100	100	100	100	100
	PS	100	100	100	100	100
	PC	100	100	100	100	100
	ABS	100	100	100	100	100
	ガラス	100	100	100	100	100
	アルミニウム	95	98	88	88	86
	マグネシウム	86	88	72	75	77
	銅板	100	100	100	100	100
	PET	100	100	100	100	100
	PMMA	100	100	100	100	100
指紋付着性		◎	◎	◎	◎	◎
異物付着性		◎	◎	◎	◎	◎

[0128]

[表4]

表4		実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21
成分							
(a-1) (i)	サートマー社製 GN963B80 ウレタンアクリレート	35	35	35	40	15	40
(a-1) (ii)	サートマー社製 CN292 ポリエステルアクリレート						
(a-1) (iii)	サートマー社製 CNUVE151 エポキシアクリレート						
(a-1) (iv)	サートマー社製 GN966J75 ウレタンアクリレート						
(a-2)	昭和高分子社製 RIGOLAC 21E-A-2						
(a-3)	昭和高分子社製 RIPOXY VR-77						
(b) (i)	N-ビニルピロリドン						
(b) (ii)	N-ビニルカプロラクタム	55	55	55	55	60	40
(c-1)	SOLEF21216/1001	10					
(c-2)	Lumiflon LF-200				5	25	20
(c-3)	ヘイラー6014		10				
(c-4)	アルゴフロン25CAR B			10			
(d-1-2)	ポリブタジエン系ポリオール Poly bd R-15HT						
(d-1-1-1)	芳香族系ヒマシ油系ポリオール URIC AC-006						
(d-1-3)	ポリイソブレン系ポリオール Poly ip						
(d-2-1)	ヒマシ油系ポリオール URIC H-1262						
(d-2-1)	ヒマシ油系ポリオール URIC H-2151U						
(d-1-3)	水酸基末端液状ポリオレフィン エポール						
(d-3-1)	マレイン化ポリイソブレン LIR-420						
(d-3-2)	マレイン酸変性ポリブタジエン Ricon130MA8						
(d-3-2)	マレイン酸変性ポリブタジエン POLYVEST OG 800 S						
(d-1-4)	エポキシポリオール EPICLON®U-125-60BT						
(d-4-1)	ポリエポキシ化合物 アデカレジンEP-4100E						
(d-4-2)	L-207						
(d) (i)	IRGACURE 819	5	5	5	5	5	5
(d) (ii)	パーヘキサ25B						
	合計	105	105	105	105	105	105
評価結果	粘度 mPa.s(25°C)	2300	2800	3300	1500	1500	1500
基盤目テープ試験	硬質PVC	100	100	100	100	100	100
	軟質PVC	100	100	100	100	100	100
	PS	100	100	100	100	100	100
	PC	100	100	100	100	100	100
	ABS	100	100	100	100	100	100
	ガラス	100	100	100	100	100	100
	アルミニウム	65	63	61	72	67	72
	マグネシウム	60	60	56	62	64	64
	鋼板	100	100	100	100	100	100
	PET	100	100	100	100	100	100
	PMMA	100	100	100	100	100	100
指紋付着性		○	○	○	○	○	○
異物付着性		○	○	○	○	○	○

[0129]

[表5]

表5		実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25	実施例 26
成分						
(a-1) (i)	サートマー社製 CN963B80 ウレタンアクリレート	35			35	35
(a-1) (ii)	サートマー社製 CN292 ポリエステルアクリレート					
(a-1) (iii)	サートマー社製 GNUVE151 エポキシアクリレート					
(a-1) (iv)	サートマー社製 CN966J75 ウレタンアクリレート					
(a-2)	昭和高分子社製 RIGOLAC 21E-A-2		35			
(a-3)	昭和高分子社製 RIPOXY VR-77			35		
(b) (i)	N-ビニルピロリドン				55	
(b) (ii)	N-ビニルカプロラクタム	55	55	55		55
(c-1)	SOLEF21216/1001					
(c-2)	Lumiflon LF-200	10	10	10	10	10
(c-3)	ヘイラー6014					
(c-4)	アルゴフロン25CAR B					
(d-1-2)	ポリブタジエン系ポリオール Poly bd R-15HT					10
(d-1-1-1)	芳香族系ヒマシ油系ポリオール URIC AC-006					
(d-1-3)	ポリイソブレン系ポリオール Poly ip					
(d-2-1)	ヒマシ油系ポリオール URIC H-1262					
(d-2-1)	ヒマシ油系ポリオール URIC H-2151U					
(d-1-3)	水酸基末端液状ポリオレフィン エポール					
(d-3-1)	マレイン化ポリイソブレン LIR-420					
(d-3-2)	マレイン酸変性ポリブタジエン Ricon130MA8					
(d-3-2)	マレイン酸変性ポリブタジエン POLYVEST OC 800 S					
(d-1-4)	エポキシポリオール EPICLON®U-125-60BT					
(d-4-1)	ポリエポキシ化合物 アデカレジエンEP-4100E					
(d-4-2)	L-207					
(d) (i)	IRGACURE 819		5	5	5	5
(d) (ii)	パーヘキサ25B	5				
	合計	105	105	105	105	115
評価結果	粘度 mPa.s(25°C)	1500	2300	1900	1400	1600
基盤目テ-フ試験	硬質PVC	100	100	100	100	100
	軟質PVC	100	100	100	100	100
	PS	100	100	100	100	100
	PC	100	100	100	100	100
	ABS	100	90	95	95	100
	ガラス	100	95	95	90	100
	アルミニウム	80	70	75	82	85
	マグネシウム	70	65	68	75	79
	銅板	100	100	100	100	100
	PET	100	100	100	100	100
	PMMA	100	90	100	100	100
	指紋付着性	◎	◎	◎	◎	◎
	異物付着性	◎	◎	◎	◎	◎

[0130]

[表6]

成分		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
(a-1) (i)	サートマー社製 GN963B80 ウレタンアクリレート	5	50	35	15		
(a-1) (ii)	サートマー社製 GN292 ポリエステルアクリレート						
(a-1) (iii)	サートマー社製 GNUVE151 エポキシアクリレート						
(a-1) (iv)	サートマー社製 GN966J75 ウレタンアクリレート					30	20
(a-2)	昭和高分子社製 RIGOLAC 21E-A-2						
(a-3)	昭和高分子社製 RIPOXY VR-77						
(b) (i)	N-ビニルピロリドン						
(b) (ii)	N-ビニルカプロラクタム	65	40	35	75	50	45
(c-1)	SOLEF21216/1001						
(c-2)	Lumiflon LF-200	10	10	10	10		35
(c-3)	ヘイラー6014						
(c-4)	アルゴフロン25CAR B						
(d-1-2)	ポリブタジエン系ポリオール Poly bd R-15HT						
(d-1-1-1)	芳香族系ヒマシ油系ポリオール URIC AC-006	20		20		20	
(d-1-3)	ポリイソブレン系ポリオール Poly ip						
(d-2-1)	ヒマシ油系ポリオール URIC H-1262						
(d-2-1)	ヒマシ油系ポリオール URIC H-215IU						
(d-1-3)	水酸基末端液状ポリオレフィン エポール						
(d-3-1)	マレイン化ポリイソブレン LIR-420						
(d-3-2)	マレイン酸変性ポリブタジエン Ricon130MA8						
(d-3-2)	マレイン酸変性ポリブタジエン POLYVEST OG 800 S						
(d-1-4)	エポキシポリオール EPICLON®U-125-60BT						
(d-4-1)	ポリエポキシ化合物 アデカレジンEP-4100E						
(d-4-2)	L-207						
(d) (i)	IRGAGURE 819	5	5	5	5	5	5
(d) (ii)	パーヘキサ25B						
	合計	105	105	105	105	105	105
評価結果	粘度 mPa.s(25°C)	1300	1900	2200	1250	1100	6200
基盤目テープ試験	硬質PVC	45	40	40	50	40	50
	軟質PVC	45	40	40	45	37	50
	PS	40	40	35	45	35	45
	PC	40	40	35	45	35	45
	ABS	45	35	30	40	35	40
	ガラス	40	35	30	40	30	40
	アルミニウム	30	25	25	30	25	30
	マグネシウム	25	20	20	25	20	25
	銅板	45	40	35	45	25	47
	PET	50	45	30	50	45	50
	PMMA	50	45	45	50	45	40
	指紋付着性	×	△	△	×	×	-
	異物付着性	×	△	△	×	×	-

[0131] 表より明らかなように、本発明の実施例 1～26 では、塗料が、前記成分 (a)～(e) を特定の量的関係でもって含有しているので、特定被着体に対し優れた接着性を示すとともに、耐指紋付着性および耐異物付着性に優れることが判明した。また本発明の塗料は、耐指紋付着性、耐異物付着性以外にも、優れた耐候性、透明性、表面平滑性、耐衝撃性を有する。

一方、比較例 1 は、成分 (a) の配合割合が本発明で規定する下限未満であるので、特定被着体への接着性に劣り、また耐指紋付着性、耐異物付着性が悪化した。

比較例 2 は、成分 (a) の配合割合が本発明で規定する上限を超えている

ので、特定被着体への接着性に劣り、また耐指紋付着性、耐異物付着性が悪化した。

比較例 3 は、成分 (b) の配合割合が本発明で規定する下限未満であるので、特定被着体への接着性に劣り、また耐指紋付着性、耐異物付着性が悪化した。

比較例 4 は、成分 (b) の配合割合が本発明で規定する上限を超えているので、特定被着体への接着性に劣り、また耐指紋付着性、耐異物付着性が悪化した。

比較例 5 は、成分 (c) を配合していないので、特定被着体への接着性に劣り、また耐指紋付着性、耐異物付着性が悪化した。

比較例 6 は、成分 (c) の配合割合が本発明で規定する上限を超えているので、特定被着体への接着性に劣り、また粘度が著しく増加し、加工性が悪化した。

産業上の利用可能性

[0132] 本発明の塗料は、軟質および硬質塩化ビニル樹脂；ポリスチレン；ポリカーボネート；ガラス；アルミニウム；鋼板；極性基含有化合物で変性されたポリオレフィン樹脂又はオレフィンと極性基含有化合物との共重合体；マグネシウム；アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体；ポリエステル系樹脂；またはアクリル系樹脂と優れた接着性を有し、透明性に優れ、指紋や浮遊系のゴミなどの異物が付着しにくい防汚性を付与した塗膜を形成できる。したがって当該積層体は、鮮明な表示とコントラストを維持する耐久性に優れ、清潔感のある画像表示部（積層体）を有する物品に特に適している（例えば画像表示装置、携帯端末（電話等））。それだけでなく各種、建築材料、包装材料、印刷材料、表示材料、電気電子部品材料、光学部品材料、液晶パネル等の分野においても有用なものである。

請求の範囲

- [請求項1] (a) ビニルエステル樹脂または不飽和ポリエステル樹脂 10～45質量%、
- (b) 環状構造および1個のエチレン性不飽和基を有する化合物 40～70質量%、
- (c) フッ素系樹脂 1～30質量%、
- (d) 変性剤 0～30質量%、
- (ただし、前記成分(a)～(d)の合計は100質量%である)
- および
- (e) 有機過酸化物、紫外線反応開始剤および電子線反応開始剤からなる群から選ばれる少なくとも1種のラジカル重合開始剤 前記成分(a)～(d)の合計100質量部に対し0.1～15質量部を含有する塗料。
- [請求項2] 前記成分(a)が、ウレタン(メタ)アクリレートであることを特徴とする請求項1に記載の塗料。
- [請求項3] 前記成分(b)が、N-ビニル基を有するモノマーであることを特徴とする請求項1または2に記載の塗料。
- [請求項4] 前記成分(d)が、水酸基価40～330mg KOH/gのポリオール(d-1)；および水酸基価40～330mg KOH/gであり、かつ酸価が2～20mg KOH/gであるポリオール(d-2)；変性ゴム(d-3)；エポキシ当量が150～700g/モルである化合物(d-4)からなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の塗料。
- [請求項5] 前記成分(d-1)が、水酸基価40～330mg KOH/gのヒマシ油系ポリオール(d-1-1)；水酸基価40～330mg KOH/gのポリブタジエン系ポリオール(d-1-2)；および水酸基価40～330mg KOH/gのポリイソプレン系ポリオールまたはその水素添加物(d-1-3)からなる群から選択された少なくとも

1種であることを特徴とする請求項4に記載の塗料。

[請求項6] 前記成分(d-1)が、水酸基価40～330mg KOH/gの芳香族系ヒマシ油系ポリオール(d-1-1-1)であることを特徴とする請求項5に記載の塗料。

[請求項7] 前記成分(d-2)が、水酸基価40～330mg KOH/gであり、かつ酸価が2～20mg KOH/gであるヒマシ油系ポリオール(d-2-1)であることを特徴とする請求項4に記載の塗料。

[請求項8] 前記成分(d-3)が酸変性ポリブタジエンまたは酸変性ポリイソプレンであることを特徴とする請求項4に記載の塗料。

[請求項9] 前記成分(d-4)がエポキシ当量が150～250g/モルであるポリエポキシ化合物(d-4-1)であることを特徴とする請求項4に記載の塗料。

[請求項10] 前記成分(d-4)がエポキシ当量が500～700g/モルである飽和骨格を持つ重合体(d-4-2)であることを特徴とする請求項4に記載の塗料。

[請求項11] 前記塗料の被着体が、軟質および硬質塩化ビニル樹脂；ポリスチレン；ポリカーボネート；ガラス；アルミニウム；鋼板；極性基含有化合物で変性されたポリオレフィン樹脂又はオレフィンと極性基含有化合物との共重合体；マグネシウム；アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体；ポリエステル系樹脂；またはアクリル系樹脂であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の塗料。

[請求項12] 携帯電話の画像表示部保護膜用であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の塗料。

[請求項13] (a) ビニルエステル樹脂または不飽和ポリエステル樹脂 10～45質量%、

(b) 環状構造および1個のエチレン性不飽和基を有する化合物 40～70質量%、

(c) フッ素系樹脂 1～30質量%、

(d) 変性剤 0～30質量%、
(ただし、前記成分(a)～(d)の合計は100質量%である)
および

(e) 有機過酸化物、紫外線反応開始剤および電子線反応開始剤からなる群から選ばれる少なくとも1種のラジカル重合開始剤 前記成分(a)～(d)の合計100質量部に対し0.1～15質量部を含有する塗料からなる層(A)と、

軟質および硬質塩化ビニル樹脂；ポリスチレン；ポリカーボネート；ガラス；アルミニウム；鋼板；極性基含有化合物で変性されたポリオレフィン樹脂又はオレフィンと極性基含有化合物との共重合体；マグネシウム；アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体；ポリエステル系樹脂；またはアクリル系樹脂の層(B)とからなることを特徴とする積層体。

[請求項14] 携帯電話の画像表示部であることを特徴とする請求項13に記載の積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063015

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D4/06(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09D163/00(2006.01)n, C09D175/16(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D4/06, B32B27/30, C08J7/04, C09D163/00, C09D175/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-143201 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 20 May 2004 (20.05.2004), claims; paragraphs [0001], [0012] to [0013], [0023] to [0031] (Family: none)	1-14
Y	JP 2004-352781 A (San Nopco Ltd.), 16 December 2004 (16.12.2004), claims; paragraphs [0004] to [0005], [0036] to [0038], [0069] to [0070] (Family: none)	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 September, 2010 (02.09.10)

Date of mailing of the international search report
14 September, 2010 (14.09.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063015

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2008/032677 A1 (DH Material Inc.), 20 March 2008 (20.03.2008), claims; paragraphs [0006], [0014], [0016], [0022], [0024] & JP 2008-069307 A	1-14
Y	JP 2009-074079 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 09 April 2009 (09.04.2009), claims; paragraphs [0002], [0006] to [0007], [0021] to [0023], [0044] to [0047], [0058] (Family: none)	1-14
Y	WO 2004/044062 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 May 2004 (27.05.2004), claims; page 2, lines 19 to 25; page 3, lines 14 to 21; page 26, line 29 to page 27, line 5 & JP 2004-176054 A & AU 2003280750 A1 & TW 200413463 A & US 2005/0288385 A1 & CN 1711325 A & KR 2005074988 A	1-14
Y	JP 2007-314779 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 06 December 2007 (06.12.2007), claims; paragraphs [0010], [0027] to [0029], [0054] to [0055] (Family: none)	1-14
Y	JP 2004-300381 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 28 October 2004 (28.10.2004), claims; paragraphs [0013], [0020] (Family: none)	1-14
Y	JP 63-061060 A (Sunstar Engineering Inc.), 17 March 1988 (17.03.1988), claims; page 2, lower left column, line 13 to lower right column, line 7 (Family: none)	1-14
Y	JP 62-100513 A (Itoh Oil Chemicals Co., Ltd.), 11 May 1987 (11.05.1987), claims; page 3, lower left column, line 19 to lower right column, line 16 (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D4/06(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09D163/00(2006.01)n, C09D175/16(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D4/06, B32B27/30, C08J7/04, C09D163/00, C09D175/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2－1 9 9 6年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1－2 0 1 0年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6－2 0 1 0年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4－2 0 1 0年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	J P 2 0 0 4－1 4 3 2 0 1 A（東洋インキ製造株式会社）2 0 0 4. 0 5 . 2 0, 特許請求の範囲, 【0 0 0 1】, 【0 0 1 2】～【0 0 1 3】, 【0 0 2 3】～【0 0 3 1】（ファミリーなし）	1-14
Y	J P 2 0 0 4－3 5 2 7 8 1 A（サンノプロ株式会社）2 0 0 4. 1 2. 1 6, 特許請求の範囲, 【0 0 0 4】～【0 0 0 5】, 【0 0 3 6】～【0 0 3 8】, 【0 0 6 9】～【0 0 7 0】（ファミリーなし）	1-14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0－8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

天野 宏樹

4 V

9 2 7 2

電話番号 0 3－3 5 8 1－1 1 0 1 内線 3 4 8 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2008/032677 A1 (ディーエイチ・マテリアル株式会社) 2008.03.20, 特許請求の範囲, [0006], [0014], [0016], [0022], [0024] & JP 2008-069307 A	1-14
Y	JP 2009-074079 A (三洋化成工業株式会社) 2009.04.09, 特許請求の範囲, 【0002】, 【0006】～【0007】, 【0021】～【0023】, 【0044】～【0047】, 【0058】 (ファミリーなし)	1-14
Y	WO 2004/044062 A1 (旭硝子株式会社) 2004.05.27, 特許請求の範囲, 第2頁19～25行, 第3頁14～21行, 第26頁29行～第27頁5行 & JP 2004-176054 A & AU 2003280750 A1 & TW 200413463 A & US 2005/0288385 A1 & CN 1711325 A & KR 2005074988 A	1-14
Y	JP 2007-314779 A (三洋化成工業株式会社) 2007.12.06, 特許請求の範囲, 【0010】, 【0027】～【0029】, 【0054】～【0055】 (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 2004-300381 A (三菱レイヨン株式会社) 2004.10.28, 特許請求の範囲, 【0013】, 【0020】 (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 63-061060 A (サンスター技研株式会社) 1988.03.17, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄13行～右下欄7行 (ファミリーなし)	1-14
Y	JP 62-100513 A (伊藤製油株式会社) 1987.05.11, 特許請求の範囲, 第3頁左下欄19行～右下欄16行 (ファミリーなし)	1-14