

(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
2017 年 5 月 4 日(04.05.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/073522 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 133/00 (2006.01) *C09D 4/00* (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/081463
- (22) 国際出願日: 2016 年 10 月 24 日(24.10.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-211289 2015 年 10 月 27 日(27.10.2015) JP
- (71) 出願人: 関西ペイント株式会社(KANSAI PAINT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6618555 兵庫県尼崎市神崎町 3 3 番 1 号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 後藤 宏太(GOTOU, Kouta); 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP). 沖山 陽彦(OKIYAMA, Haruhiko); 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP). 中岡 晴河(NAKAOKA, Haruka); 〒2548562 神奈川県平塚市東八幡 4 丁目 1 7 番 1 号 関西ペイント株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(SAE-GUSA & PARTNERS); 〒5410045 大阪府大阪市中

央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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: ACTINIC-RAY-CURABLE COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線硬化型塗料組成物

(57) Abstract: The present invention provides an actinic-ray-curable coating composition which comprises: (A) an acrylic resin containing polymerizable unsaturated groups and having a weight-average molecular weight of 5,000-30,000; (B) a urethane (meth)acrylate having a weight-average molecular weight of 1,000 or higher but less than 5,000 and having two to four polymerizable unsaturated groups per molecule on average; (C) a polymerizable unsaturated compound having a weight-average molecular weight of 200 or higher but less than 1,000 and having two to nine polymerizable unsaturated groups per molecule on average; and (D) a photopolymerization initiator. The actinic-ray-curable coating composition, when applied, gives a cured coating film that has a molecular weight between the crosslinks of 300-900 g/mol.

(57) 要約: 本発明は以下の活性エネルギー線硬化型塗料組成物を提供する: (A) 重量平均分子量が 5,000~30,000 の範囲内である重合性不飽和基含有アクリル樹脂、(B) 重量平均分子量が 1,000 以上 5,000 未満の範囲内であり、かつ、1 分子内に平均して 2~4 個の重合性不飽和基を有するウレタン(メタ)アクリレート、(C) 重量平均分子量が 200 以上 1,000 未満の範囲内であり、かつ、1 分子内に平均して 2~9 個の重合性不飽和基を有する重合性不飽和化合物及び (D) 光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化型塗料組成物であって、該活性エネルギー線硬化型塗料組成物を塗装して得られる硬化塗膜の架橋間分子量が 300~900 g/mol の範囲内である活性エネルギー線硬化型塗料組成物。

WO 2017/073522 A1

明 細 書

発明の名称： 活性エネルギー線硬化型塗料組成物

技術分野

[0001] [関連出願の相互参照]

本出願は、2015年10月27日に出願された、日本国特許出願第2015-211289号明細書（その開示全体が参照により本明細書中に援用される）に基づく優先権を主張する。

[0002] 本発明は、活性エネルギー線硬化型塗料組成物及び該活性エネルギー線硬化型塗料組成物からなる塗膜が形成された塗装物品に関する。

背景技術

[0003] 従来、基材表面に、優れた外観及び性能等を付与することを目的として、該基材表面上に塗料組成物を塗装し、形成されたウエット塗膜を硬化させて塗膜が形成することが行われている。また、該塗料組成物として、省エネルギー及び生産性向上等の観点から、該ウエット塗膜の硬化を活性エネルギー線で行う活性エネルギー線硬化型塗料組成物が検討されている。

[0004] さらに近年では、上記活性エネルギー線硬化型塗料組成物を、家電製品、自動車用内外装部品等の塗装面積が比較的大きい被塗物に対し適用することが検討されている。しかし、このような塗装面積が比較的大きい被塗物上に塗膜を形成する場合、前記ウエット塗膜表面にゴミ、ホコリ等の異物が付着し、該異物が硬化塗膜上に固定化されて塗膜欠陥となる場合があった。

[0005] 通常、このような塗膜欠陥は、原因となった異物を、硬化塗膜を研いで除去し、次いで磨き粉を用いてその研ぎ目を消すことにより補修される。このため、最近では、優れた外観を有し、かつその優れた外観を維持しながら塗膜上の異物を除去できるという優れた補修性を有する塗膜を形成できる活性エネルギー線硬化型塗料組成物が求められている。

[0006] 特許文献1には、（メタ）アクリロイル基を有するポリペンタエリスリトール、ラジカル重合性不飽和二重結合を有するウレタンポリ（メタ）アクリ

レート化合物、（メタ）アクリロイル基を有する（イソ）シアヌレート、紫外線吸収剤及び光重合開始剤を特定の割合に配合した被覆材組成物が、活性エネルギー線照射により、基材表面に、耐摩耗性、表面平滑性、耐熱性、耐薬品性、耐久性、耐侯性及び基材との密着性に優れた架橋硬化被膜を形成できることが記載されている。しかしながら、該被覆材組成物によって形成される塗膜は補修性が不十分であるという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平5－230397号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は上記事情を勘案してなされたものであり、塗膜外観及び補修性に優れた塗膜を形成することができる活性エネルギー線硬化型塗料組成物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

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、特定の重合性不飽和基含有アクリル樹脂、特定のウレタン（メタ）アクリレート、特定の重合性不飽和化合物及び光重合開始剤を含有し、かつ特定の架橋間分子量の硬化塗膜を形成する活性エネルギー線硬化型塗料組成物によれば、上記目的を達成できることを見出した。

[0010] 即ち、本発明は、下記の態様を包含する。

[0011] 項1、（A）重量平均分子量が5,000～30,000の範囲内である重合性不飽和基含有アクリル樹脂、（B）重量平均分子量が1,000以上5,000未満の範囲内であり、かつ、1分子内に平均して2～4個の重合性不飽和基を有するウレタン（メタ）アクリレート、（C）重量平均分子量が200以上1,000未満の範囲内であり、かつ、1分子内に平均して2～9個の重合性不飽和基を有する重合性不飽和化合物及び（D）光重合開始

剤を含有する活性エネルギー線硬化型塗料組成物であって、該活性エネルギー線硬化型塗料組成物を塗装して得られる硬化塗膜の架橋間分子量が300～900 g/molの範囲内である活性エネルギー線硬化型塗料組成物。

[0012] 項2、前記成分(A)、(B)及び(C)の合計固形分を基準として、成分(A)の固形分配合量が20～70質量%の範囲内であり、成分(B)の固形分配合量が10～60質量%の範囲内であり、成分(C)の固形分配合量が1～30質量%の範囲内である項1に記載の活性エネルギー線硬化型塗料組成物。

[0013] 項3、さらに、紫外線吸収剤及び／又は光安定剤を含有する項1又2に記載の活性エネルギー線硬化型塗料組成物。

[0014] 項4、硬化塗膜のガラス転移温度が20～80℃の範囲内である項1～3のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型塗料組成物。

[0015] 項5、項1～4のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型塗料組成物を硬化した、架橋間分子量が300～900 g/molの範囲内である硬化塗膜。

[0016] 項6、被塗物上に、項1～4のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型塗料組成物の硬化塗膜を有する塗装物品。

[0017] 項7、被塗物上に、項1～4のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型塗料組成物を塗装して未硬化塗膜を形成した後、該未硬化塗膜に活性エネルギー線を照射し、硬化させることを特徴とする塗膜形成方法。

[0018] 本発明はまた、以下の態様をも包含する。

[0019] (A) 重量平均分子量が5,000～30,000の範囲内である重合性不飽和基含有アクリル樹脂、(B) 重量平均分子量が1,000以上5,000未満の範囲内であり、かつ、1分子内に平均して2～4個の重合性不飽和基を有するウレタン(メタ)アクリレート、(C) 重量平均分子量が200以上1,000未満の範囲内であり、かつ、1分子内に平均して2～9個の重合性不飽和基を有する重合性不飽和化合物及び(D) 光重合開始剤を溶媒中に混合し、溶解又は分散せしめる工程を含む活性エネルギー線硬化型塗

料組成物の調製方法であって、

調製される活性エネルギー線硬化型塗料組成物を塗装して得られる硬化塗膜の架橋間分子量が300～900 g/molの範囲内となるように、前記成分（A）、（B）、（C）及び（D）を溶解又は分散せしめる、方法。

発明の効果

[0020] 本発明の活性エネルギー線硬化型塗料組成物は、上記構成を有することにより、塗膜外観及び補修性に優れた塗膜を形成することができる。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の活性エネルギー線硬化型塗料組成物について、さらに詳細に説明する。

[0022] 本発明の活性エネルギー線硬化型塗料組成物は、（A）重量平均分子量が5,000～30,000の範囲内である重合性不飽和基含有アクリル樹脂、（B）重量平均分子量が1,000以上5,000未満の範囲内であり、かつ、1分子内に平均して2～4個の重合性不飽和基を有するウレタン（メタ）アクリレート、（C）重量平均分子量が200以上1,000未満の範囲内であり、かつ、1分子内に平均して2～9個の重合性不飽和基を有する重合性不飽和化合物及び（D）光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化型塗料組成物であって、該活性エネルギー線硬化型塗料組成物を塗装して得られる硬化塗膜の架橋間分子量が300～900 g/molの範囲内であることを特徴とするものである。

[0023] 重合性不飽和基含有アクリル樹脂（A）

重合性不飽和基含有アクリル樹脂（A）は、1分子内に1個以上の重合性不飽和基を有し、重量平均分子量が5,000～30,000の範囲内の樹脂である。

[0024] 上記重合性不飽和基はラジカル重合しうる不飽和基であって、具体的には、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、マレイミド基、ビニルエーテル基等を挙げることができる。

- [0025] これらの重合性不飽和基のうち、反応性に優れる観点から、アクリロイル基及びメタクリロイル基が好ましく、アクリロイル基が特に好ましい。
- [0026] また、重合性不飽和基含有アクリル樹脂（A）の重量平均分子量は、塗膜外観、形成される塗膜の補修性（以下、単に「補修性」と記載する場合がある）等の観点から、6,000～20,000、好ましくは7,000～12,000の範囲内であることが特に好適である。
- [0027] なお、本明細書において、数平均分子量及び重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）を用いて測定した保持時間（保持容量）を、同一条件で測定した分子量既知の標準ポリスチレンの保持時間（保持容量）によりポリスチレンの分子量に換算して求めた値である。具体的には、ゲルパーミエーションクロマトグラフ装置として、「HLC-8120 GPC」（商品名、東ソー社製）を使用し、カラムとして、「TSK gel G4000HXL」、「TSK gel G3000HXL」、「TSK gel G2500HXL」及び「TSK gel G2000HXL」（商品名、いずれも東ソー社製）の計4本を使用し、検出器として、示差屈折率計を使用し、移動相：テトラヒドロフラン、測定温度：40℃、流速：1 mL/minの条件下で測定することができる。
- [0028] 重合性不飽和基含有アクリル樹脂（A）の不飽和基当量は、塗膜外観、補修性等の観点から、350～4,000 g/mol、好ましくは450～2,500 g/mol、さらに好ましくは500～1,500 g/molの範囲内であることが好適である。
- [0029] 本明細書において、不飽和基当量とは、重合性不飽和基1 mol当たりの化合物の質量であり、化合物の質量を、化合物中に存在する重合性不飽和基量で除した値である（g/mol）。本明細書において上記不飽和基当量は、化合物の合成時に使用した原材料の質量から算出される理論値である。
- [0030] また、上記重合性不飽和基含有アクリル樹脂（A）は、補修性等の観点から、1分子内に2～20個、好ましくは5～16個の重合性不飽和基を有することが好適である。

- [0031] 上記重合性不飽和基含有アクリル樹脂（A）は、例えば、官能基含有アクリル樹脂と、該官能基との反応性を有する反応性基及び重合性不飽和基を有するラジカル重合性不飽和化合物とを反応させることにより製造することができる。
- [0032] 具体的には、例えば、１）エポキシ基含有アクリル樹脂にカルボキシル基含有重合性不飽和化合物を付加反応させる方法、２）カルボキシル基含有アクリル樹脂にエポキシ基含有重合性不飽和化合物を付加反応させる方法、３）水酸基含有アクリル樹脂にイソシアネート基含有重合性不飽和化合物を付加反応させる方法、等で得られる。
- [0033] なかでも、塗膜外観、補修性等の観点から、重合性不飽和基含有アクリル樹脂（A）が、上記１）エポキシ基含有アクリル樹脂にカルボキシル基含有重合性不飽和化合物を付加反応させる方法により得られる重合性不飽和基含有アクリル樹脂であることが好ましい。
- [0034] 前記エポキシ基含有アクリル樹脂、カルボキシル基含有アクリル樹脂、水酸基含有アクリル樹脂等の官能基含有アクリル樹脂と、カルボキシル基含有重合性不飽和化合物、エポキシ基含有重合性不飽和化合物、イソシアネート基含有重合性不飽和化合物等のラジカル重合性不飽和化合物との付加反応は、通常、有機溶剤中、40～160℃で、必要に応じて触媒を用いて行うことができる。なお、官能基含有アクリル樹脂を溶融させて付加反応を行うこともできるが、製造の容易さから有機溶剤中で反応を行うことが好ましい。
- [0035] 続いて、上記付加反応に用いるカルボキシル基含有重合性不飽和化合物、エポキシ基含有重合性不飽和化合物及びイソシアネート基含有重合性不飽和化合物について説明する。
- [0036] カルボキシル基含有重合性不飽和化合物（以下、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーと記載することもある）としては、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸等のモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、塩素化マレイン酸等の α ， β -不飽和ジカルボン酸又はそれらのハーフエステル等が挙げられる。

[0037] エポキシ基含有重合性不飽和化合物は（以下、エポキシ基含有重合性不飽和モノマーと記載することもある）、1分子中にエポキシ基とラジカル重合性不飽和基とをそれぞれ1つ有する化合物が代表的であり、例えば、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸 β -メチルグリシジル、グリシジルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有単量体化合物；（メタ）アクリル酸（2-オキソ-1, 3-オキソラン）メチル等の（2-オキソ-1, 3-オキソラン）基含有ビニル単量体化合物；（メタ）アクリル酸3, 4-エポキシシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル、（メタ）アクリル酸3, 4-エポキシシクロヘキシルエチル等の脂環式エポキシ基含有ビニル単量体等が挙げられる。

[0038] イソシアネート基含有重合性不飽和化合物（以下、イソシアネート基含有重合性不飽和モノマーと記載することもある）としては、イソシアネート基とラジカル重合性不飽和基とをそれぞれ1つ有する化合物が代表的であり、例えば、イソシアネートメチル（メタ）アクリレート、イソシアネートエチル（メタ）アクリレート、イソシアネートプロピル（メタ）アクリレート、イソシアネートオクチル（メタ）アクリレート、p-メタクリロキシ- α , α' -ジメチルベンジルイソシアネート、m-アクリロキシ- α , α' -ジメチルベンジルイソシアネート、m-又はp-イソプロペニル- α , α' -ジメチルベンジルイソシアネート等が挙げられる。また、ポリイソシアネート化合物のイソシアネートの一部を水酸基含有重合性不飽和化合物と反応させたものが挙げられる。

[0039] また、本明細書において、「（メタ）アクリレート」はアクリレート又はメタクリレートを意味する。「（メタ）アクリル酸」は、アクリル酸又はメタクリル酸を意味する。また、「（メタ）アクリロイル」は、アクリロイル又はメタクリロイルを意味する。また、「（メタ）アクリルアミド」は、アクリルアミド又はメタクリルアミドを意味する。

[0040] 次に、前記カルボキシル基含有アクリル樹脂、エポキシ基含有アクリル樹

脂、水酸基含有アクリル樹脂等の官能基含有アクリル樹脂について説明する。

- [0041] 上記官能基含有アクリル樹脂を調製するには各種の方法が適用できるが、例えば、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー、エポキシ基含有重合性不飽和モノマー及び水酸基含有重合性不飽和モノマーのうちから所望とする官能基含有アクリル樹脂を得るために選択された重合性不飽和モノマーと、必要に応じてその他の重合性不飽和モノマーとを有機溶剤中で共重合反応する方法が、最も簡便であり好ましい。
- [0042] 上記カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー及びエポキシ基含有重合性不飽和モノマーとしては、上述のモノマーを使用することができる。
- [0043] また、前記水酸基含有重合性不飽和モノマーとしては、水酸基とラジカル重合性不飽和基とをそれぞれ1つ有する化合物が代表的であり、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）アクリレート等の（メタ）アクリル酸と炭素数2～8の2価アルコールとのモノエステル化物；該（メタ）アクリル酸と炭素数2～8の2価アルコールとのモノエステル化物の ϵ -カプロラクトン変性体；N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド；アリルアルコール、さらに、分子末端が水酸基であるポリオキシエチレン鎖を有する（メタ）アクリレート等を挙げることができる。
- [0044] なお、前記エポキシ基含有アクリル樹脂の調製に際しては、カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー、イソシアネート基含有重合性不飽和モノマー及び水酸基含有重合性不飽和モノマーが、カルボキシル基含有アクリル樹脂の調製に際しては、エポキシ基含有重合性不飽和モノマー、イソシアネート基含有重合性不飽和モノマー及び水酸基含有重合性不飽和モノマーが、水酸基含有アクリル樹脂の調製に際してはカルボキシル基含有重合性不飽和モノマー、エポキシ基含有重合性不飽和モノマー及びイソシアネート基含有重合性不飽和モノマーが、いずれもその他の重合性不飽和モノマーとして取り扱

われる。

- [0045] 前記、その他の重合性不飽和モノマーとしては、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*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（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、2-エチルオクチル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル；
- ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸アルキルカルビトール；
- イソボルニル（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、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル（メタ）アクリレート等のその他の（メタ）アクリル酸エステル；
- γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等の加水分解性シリル基含有重合性不飽和モノマー；
- フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ブロモトリフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレン、ヘキサフルオロプロピレン等のフッ素含有 α -オレフィン系化合物；
- トリフルオロメチルトリフルオロビニルエーテル、ペンタフルオロエチルトリフルオロビニルエーテル、ヘプタフルオロプロピルトリフルオロビニルエ

ーテル等のパーフルオロアルキル・パーフルオロビニルエーテル又は（パー）フルオロアルキルビニルエーテル（ただし、アルキル基の炭素数は1～18である。）等のような含フッ素ビニル系重合性不飽和モノマー；

フマル酸、マレイン酸、イタコン酸等で代表されるような種々の多価カルボキシル基含有重合性不飽和モノマーと、炭素数が1～18なるモノアルキルアルコールとのモノーないしはジエステル化合物；

スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；

（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-n-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-i s o-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-n-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-i s o-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-t e r t-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-アミル（メタ）アクリルアミド、N-（メタ）アクリルアミド、N-ヘキシル（メタ）アクリルアミド、N-ヘプチル（メタ）アクリルアミド、N-2-エチルヘキシル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-エトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-n-プロポキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-i s o-プロポキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-n-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-i s o-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-t e r t-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-アミロキシメチルアクリルアミド、N-ヘキシロキシ（メタ）アクリルアミド、N-ヘプチロキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-オクチロキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-2-エチル-ヘキシロキシメチル（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド等のアミド系重合性不飽和モノマー；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、t e r t-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、t

e r t -ブチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸ジアルキルアミノアルキル系化合物；

アジリジニルエチル（メタ）アクリレート、ピロリジニルエチル（メタ）アクリレート、ピペリジニルエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルモルホリン、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルオキサゾリン、（メタ）アクリロニトリル等の含窒素重合性不飽和モノマー；

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、炭素数9～11の分岐状（分枝状）脂肪族カルボン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等の脂肪族カルボン酸ビニル；

シクロヘキサンカルボン酸ビニル、メチルシクロヘキサンカルボン酸ビニル、安息香酸ビニル、p-e r t -ブチル安息香酸ビニル等の環状構造を有するカルボン酸のビニルエステル系化合物；

エチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシn-ブチルビニルエーテル、ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル系化合物；

塩化ビニル、塩化ビニリデン等の前記したフルオロオレフィン系化合物以外のハロゲン化オレフィン系化合物；エチレン、プロピレン、ブテン-1等の α -オレフィン系化合物；

2-ヒドロキシ-4-（3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-（3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）ベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-（3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）ベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-（3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）ベンゾフェノン、2-[2-ヒドロキシ-5-[2-（メタクリロイルオキシ）エチル]フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール等の紫

外線吸収性官能基を有する重合性不飽和モノマー；

4-（メタ）アクリロイルオキシ1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-（メタ）アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-シアノ-4-（メタ）アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-（メタ）アクリロイル-4-（メタ）アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-（メタ）アクリロイル-4-シアノ-4-（メタ）アクリロイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-クロトノイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-クロトノイルアミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-クロトノイル-4-クロトノイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等の光安定性重合性不飽和モノマー等が挙げられる。

[0046] 前記カルボキシル基含有アクリル樹脂、エポキシ基含有アクリル樹脂、水酸基含有アクリル樹脂等の官能基含有アクリル樹脂の調製に使用する重合開始剤及び有機溶剤としては、各種のものが使用できる。

[0047] 上記重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-メチルブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル、1, 1'-アゾビス-シクロヘキサンカルボニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、4, 4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸、2, 2'-アゾビス-（2-アミジノプロペン）2塩酸塩、2-tert-ブチルアゾ-2-シアノプロパン、2, 2'-アゾビス（2-メチル-プロピオンアミド）2水和物、2, 2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロペン〕、2, 2'-アゾビス（2, 2, 4-トリメチルペンタン）等のアゾ化合物；過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキサイド、キュメンハイドロパーオキサイド、カリウムパーサルフェート、tert-ブチルパーオキシネオデカノエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシイソブチレート、1,

1-ビス-*tert*-ブチルパーオキシ-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、*tert*-ブチルパーオキシラウレート、*tert*-ブチルパーオキシイソフタレート、*tert*-ブチルパーオキシアセテート、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキシド、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド等のケトンパーオキシド系化合物；パーオキシケタール系化合物；ハイドロパーオキシド系化合物；ジアルキルパーオキシド系化合物；ジアシルパーオキシド系化合物；パーオキシエステル系化合物；パーオキシジカーボネート系化合物；過酸化水素等が挙げられる。

[0048] 前記有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-ペンタノール、イソペンタノール等のアルキルアルコール系溶剤；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素系溶剤；エクソンアロマティックナフサNo. 2（米国エクソン社製）等の芳香族炭化水素を含有する混合炭化水素系溶剤；*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン等の脂肪族炭化水素系溶剤；アイソパーC、アイソパーE、エクソールDSP100/140、エクソールD30（いずれも米国エクソン社製）、IPソルベント1016（出光石油化学社製）等の脂肪族炭化水素を含有する混合炭化水素系溶剤；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素系溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテル、ジ-*n*-ブチルエーテル等のエーテル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸イソブチル、

酢酸 *n*-アミル、酢酸イソアミル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル等のエステル系溶剤等が挙げられる。これら有機溶剤には少量の水を併用することもできる。

[0049] さらに、前記官能基含有アクリル樹脂の調製に際しては、必要に応じて連鎖移動剤を用いることもできる。連鎖移動剤としては、例えば、ドデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、チオグリコール酸エステル、メルカプトエタノール、 α -メチルスチレンダイマー等が挙げられる。

[0050] また、上記官能基含有アクリル樹脂のガラス転移温度 (T_g) は、耐擦り傷性等の観点から、 $-20 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $-5 \sim 60^\circ\text{C}$ の範囲内であることが好適である。

[0051] なお、本明細書において、上記官能基含有アクリル樹脂のガラス転移温度 (T_g) は、下記式により算出される値である。

$$1/T_g \text{ (K)} = W_1/T_1 + W_2/T_2 + \cdots W_n/T_n$$

$$T_g \text{ (}^\circ\text{C)} = T_g \text{ (K)} - 273$$

式中、 W_1 、 W_2 、 $\cdots W_n$ は各モノマーの質量分率であり、 T_1 、 $T_2 \cdots T_n$ は各モノマーのホモポリマーのガラス転移温度 T_g (K) である。

なお、各モノマーのホモポリマーのガラス転移温度は、POLYMER HANDBOOK Fourth Edition, J. Brandrup, E. h. Immergut, E. A. Grulke 編 (1999年) による値であり、該文献に記載されていないモノマーのガラス転移温度は、該モノマーのホモポリマーを重量平均分子量が50,000程度になるようにして合成したときの静的ガラス転移温度とする。

[0052] 上記静的ガラス転移温度は、例えば、試料を測定カップにとり、真空吸引して完全に溶剤を除去した後、示差走査熱量計「DSC-50Q型」(島津製作所製、商品名)を用いて、 $3^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で $-100^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲で熱量変化を測定し、低温側における最初のベースラインの変化点を静的ガラス転移温度とすることによって、測定することができる。

[0053] また、上記官能基含有アクリル樹脂の重量平均分子量は、塗膜外観、補修

性等の観点から、4, 500~29, 500、好ましくは5, 500~19, 500、さらに好ましくは6, 500~11, 500の範囲内であることが好適である。

[0054] また、重合性不飽和基含有アクリル樹脂（A）は、上記官能基含有アクリル樹脂と該官能基との反応性を有する反応性基及び重合性不飽和基を有するラジカル重合性不飽和化合物とを反応させることにより製造された樹脂と、水酸基含有化合物の鎖伸長成分とを反応させて得られるものであってもよい。

[0055] 具体的には、例えば、前記1）又は2）の方法において、官能基含有アクリル樹脂の共重合モノマー成分の1種として水酸基含有重合性不飽和モノマーを使用し、該モノマーに由来する水酸基と上記水酸基含有化合物の鎖伸長成分とを反応させる方法；前記1）又は2）の方法において、エポキシ基とカルボキシル基の付加反応によって生成する2級水酸基と上記水酸基含有化合物の鎖伸長成分とを反応させる方法；前記3）の方法において水酸基含有アクリル樹脂中の水酸基と上記水酸基含有化合物の鎖伸長成分とを反応させる方法等が挙げられる。

[0056] 上記水酸基含有化合物の鎖伸長成分としては、例えば、 ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトン等のラクトン化合物；エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイド化合物等が挙げられる。

[0057] 重合性不飽和基含有アクリル樹脂（A）は、1種を単独でもしくは2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0058] ウレタン（メタ）アクリレート（B）

ウレタン（メタ）アクリレート（B）は、1分子内に平均して2~4個の重合性不飽和基、好ましくはアクリロイル基を有し、重量平均分子量が1,000以上5,000未満の範囲内のウレタン化合物である。

[0059] なかでも、上記ウレタン（メタ）アクリレート（B）は、補修性等の観点から、1分子内に平均して2.5~3.5個の（メタ）アクリロイル基を有することが好ましく、1分子内に平均して2.5~3.5個のアクリロイル

基を有することがより好ましい。

[0060] 本明細書において、化合物1分子内の重合性不飽和基の平均した数は、該化合物の合成時に使用された原材料の当量比から算出される理論値である。

[0061] また、上記ウレタン（メタ）アクリレート（B）の重量平均分子量は、塗膜外観、補修性等の観点から、1,500～4,500、好ましくは2,000～4,000の範囲内であることがより好適である。

[0062] また、上記ウレタン（メタ）アクリレート（B）のガラス転移温度（ T_g ）は、耐擦り傷性、補修性等の観点から、 -20°C ～ 60°C 、好ましくは 0°C ～ 40°C の範囲内であることが好適である。

[0063] なお、本明細書において、上記ウレタン（メタ）アクリレート（B）のガラス転移温度（ T_g ）は、静的ガラス転移温度である。該静的ガラス転移温度は、例えば、前記重合性不飽和基含有アクリル樹脂（A）の説明欄において記載された方法によって測定することができる。

[0064] 上記ウレタン（メタ）アクリレート（B）としては、例えば、ポリイソシアネート化合物（b1）と、1分子内に1個以上の水酸基及び1個以上の（メタ）アクリロイル基を有する水酸基含有（メタ）アクリレート（b2）と、必要に応じてポリオール化合物（b3）及び／又は水酸基含有化合物の鎖伸長成分（b4）とを反応させることにより得られるウレタン（メタ）アクリレート（B1）；上記ポリオール化合物（b3）と、1分子内に1個以上のイソシアネート基及び1個以上の（メタ）アクリロイル基を有するイソシアネート基含有（メタ）アクリレート（b5）と、必要に応じて上記ポリイソシアネート化合物（b1）及び／又は水酸基含有化合物の鎖伸長成分（b4）とを反応させることにより得られるウレタン（メタ）アクリレート（B2）等を使用することができる。

[0065] ポリイソシアネート化合物（b1）

上記ポリイソシアネート化合物（b1）は、1分子内にイソシアネート基を2個以上有する化合物である。

[0066] 該ポリイソシアネート化合物（b1）としては、例えば、ヘキサメチレン

ジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物及びこれらのジイソシアネートのウレトジオンタイプ付加物、アダクトタイプ付加物、ビューレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチルシクロヘキサノ-2, 4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサノ-2, 6-ジイソシアネート、1, 3-ジ（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 4-ジ（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 2-シクロヘキサンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート化合物及びこれらのジイソシアネートのウレトジオンタイプ付加物、アダクトタイプ付加物、ビューレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 4-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、ビス（4-イソシアナトフェニル）スルホン、イソプロピリデンビス（4-フェニルイソシアネート）等の芳香族ジイソシアネート化合物及びこれらのジイソシアネートのウレトジオンタイプ付加物、アダクトタイプ付加物、ビューレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン、4, 4'-ジメチルジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネート等の1分子中に3個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物及びこれらのポリイソシアネートのウレトジオンタイプ付

加物、アダクトタイプ付加物、ビューレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物；エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ジメチロールプロピオン酸、ポリアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等のポリオールの水酸基にイソシアネート基が過剰量となる比率でポリイソシアネート化合物を反応させるウレタン化付加物及びこれらのポリイソシアネートのビューレットタイプ付加物、イソシアヌレート環付加物等が挙げられる。

[0067] 該ポリイソシアネート化合物（b1）としては、塗膜外観、補修性等の観点から、脂肪族ポリイソシアネート化合物のイソシアヌレート環付加物、なかでもヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環付加物を好適に使用することができる。

[0068] 水酸基含有（メタ）アクリレート（b2）

前記水酸基含有（メタ）アクリレート（b2）は、1分子内に1個以上の水酸基及び1個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物である。

[0069] 該水酸基含有（メタ）アクリレート（b2）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）アクリレート等の（メタ）アクリル酸と炭素数2～8の2価アルコールとのモノエステル化物；該（メタ）アクリル酸と炭素数2～8の2価アルコールとのモノエステル化物のε-カプロラクトン変性体；N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド；アリルアルコール、さらに、分子末端が水酸基であるポリオキシアルキレン鎖を有する（メタ）アクリレート；グリセリンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート等のジ（メタ）アクリレート化合物；ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等のトリ（メタ）アクリレート化合物等を挙げることができる。

[0070] ポリオール化合物（b3）

前記ポリオール化合物（b3）は、上記水酸基含有（メタ）アクリレート

(b 2) 以外の、1 分子内に 2 個以上の水酸基を有する化合物である。

[0071] 該ポリオール化合物 (b 3) としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、3-メチル-1, 2-ブタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2, 3-ジメチルトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、3-メチル-4, 3-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 5-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、水添ビスフェノール A、水添ビスフェノール F、ジメチロールプロピオン酸等の 2 価アルコール；これらの 2 価アルコールに ϵ -カプロラクトン等のラクトン化合物を付加したポリラクトンジオール；ビス（ヒドロキシエチル）テレフタレート等のエステルジオール化合物；ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリエーテルジオール化合物；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジグリセリン、トリグリセリン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌル酸、ソルビトール、マンニット等の 3 価以上のアルコール；これらの 3 価以上のアルコールに ϵ -カプロラクトン等のラクトン化合物を付加させたポリラクトンポリオール化合物；グリセリンの脂肪酸エステル化物等が挙げられる。

[0072] 水酸基含有化合物の鎖伸長成分 (b 4)

前記水酸基含有化合物の鎖伸長成分 (b 4) は、前記水酸基含有 (メタ) アクリレート (b 2) 及びポリオール化合物 (b 3) 等の水酸基含有化合物と反応して分子鎖を伸長させることができる化合物である。

[0073] 該水酸基含有化合物の鎖伸長成分 (b 4) としては、例えば、 ε -カプロラクトン、 γ -バレロラクトン等のラクトン化合物；エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイド化合物等が挙げられる。

[0074] イソシアネート基含有 (メタ) アクリレート (b 5)

前記イソシアネート基含有 (メタ) アクリレート (b 5) は、1 分子内に 1 個以上のイソシアネート基及び 1 個以上の (メタ) アクリロイル基を有する化合物である。

[0075] 該イソシアネート基含有 (メタ) アクリレート (b 5) としては、例えば、イソシアネートメチル (メタ) アクリレート、イソシアネートエチル (メタ) アクリレート、イソシアネートプロピル (メタ) アクリレート、イソシアネートブチル (メタ) アクリレート、イソシアネートオクチル (メタ) アクリレート、p-メタクリロキシ- α , α' -ジメチルベンジルイソシアネート、m-アクリロキシ- α , α' -ジメチルベンジルイソシアネート、m-又は p-イソプロペニル- α , α' -ジメチルベンジルイソシアネート、1, 1-ビス ((メタ) アクリロイルオキシメチル) エチルイソシアネート、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート 1 モルとジイソシアネート化合物 1 モルとの反応生成物、具体的には例えば、イソホロンジイソシアネートの如き (反応性の異なる) 2 つのイソシアネート基を有する化合物と (メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 4-ヒドロキシブチル等の水酸基含有重合性不飽和モノマーとの等モル付加反応により得られる化合物等が挙げられる。

[0076] 上記ウレタン (メタ) アクリレート (B) は、水酸基含有成分とイソシアネート基含有成分とを公知のウレタン化反応させることにより合成することができる。

[0077] 上記反応は、通常有機溶液中で行うことができる。有機溶剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤等が挙げられる。これらは1種又は2種以上の混合物として使用できる。

[0078] 反応温度は、常温～100℃であるのが好ましく、反応時間は1～10時間であるのが好ましい。

[0079] 上記ウレタン化反応においては、反応液のイソシアネート当量を追跡することにより、反応の進行状態を確認することができる。該イソシアネート当量は、ジブチルアミンを用いた逆滴定により求めることができる。該逆滴定は、具体的には、試料に過剰のジブチルアミンを加えて反応させ、滴定指示薬としてブロモフェノールブルーを用い残余のジブチルアミンを塩酸水溶液で滴定することにより行うことができる。

[0080] 上記反応においては、必要に応じてジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジエチルヘキソエート、ジブチルスズサルファイト等の有機スズ触媒を使用してもよい。触媒の量は、反応原料の総量100質量部に対して0.01～1.0質量部であるのが好ましく、0.1～0.5質量部であるのがより好ましい。また、ハイドロキノンモノメチルエーテル等の重合禁止剤を使用してもよい。重合禁止剤を使用する場合、その添加量は、反応原料の総量100質量部に対して0.01～1.0質量部であるのが好ましい。

[0081] ウレタン（メタ）アクリレート（B）は、単独もしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0082] 重合性不飽和化合物（C）

重合性不飽和化合物（C）は、1分子内に平均して2～9個の重合性不飽和基を有し、重量平均分子量が200以上1,000未満の範囲内の化合物である。

[0083] なかでも、上記重合性不飽和化合物（C）は、補修性等の観点から、1分子内に、平均して2～7個、好ましくは2～6個の重合性不飽和基を有する

ことが好適である。

[0084] また、上記重合性不飽和化合物（C）は、補修性等の観点から、1分子内に2～9個、好ましくは2～7個、より好ましくは2～6個の重合性不飽和基を有することが特に好適である。

[0085] また、上記重合性不飽和化合物（C）の重量平均分子量は、塗膜外観、補修性等の観点から、220～800、好ましくは240～700の範囲内であることが好適である。

[0086] また、上記重合性不飽和化合物（C）の不飽和基当量は、塗膜外観、補修性等の観点から、50～250 g/mol、好ましくは65～225 g/mol、さらに好ましくは80～200 g/molの範囲内であることが好適である。

[0087] 上記重合性不飽和化合物（C）としては、例えば、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化物等が挙げられる。具体的には、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、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、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、ポリプロピレングリコールジ（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、1，4-ブタンジオールジ（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、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサジオールジ（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変性ジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジ（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、イソソルバイドジ（メタ）アクリレート等のジ（メタ）アクリレート化合物；グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンエチレンオキサイド変性トリ（メタ）アク

リレート、グリセリンプロピレンオキサイド変性トリ（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、トリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキサイド変性トリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリ（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、 ϵ -カプロラクトン変性トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート等のトリ（メタ）アクリレート化合物；ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールエチレンオキサイド変性テトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールプロピレンオキサイド変性テトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンエチレンオキサイド変性テトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンプロピレンオキサイド変性テトラ（メタ）アクリレート、ジグリセリンテトラ（メタ）アクリレート、ジグリセリンエチレンオキサイド変性テトラ（メタ）アクリレート、ジグリセリンプロピレンオキサイド変性テトラ（メタ）アクリレート等のテトラ（メタ）アクリレート化合物；その他、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0088] 上記重合性不飽和化合物（C）は単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0089] 光重合開始剤（D）

光重合開始剤（D）は、活性エネルギー線を吸収して、フリーラジカル（中間体の形態でも）を発生する化合物又はこれらの化合物の混合物である。

[0090] 光重合開始剤（D）としては、光化学的に活性化可能な化合物（たとえばベンゾイン）；発色団と共開始剤（たとえばベンゾフェノン及び第三級アミン）との組合せ及びこれらの混合物；増感剤と、共開始剤との（たとえばチオキサントンと第三級アミン）または発色団との（たとえばチオキサントンとアミノケトン）の組合せ； H_2O_2 と鉄（II）塩との組合せ等のレドック

ス系；染料及びホウ酸塩及び／又はアミン等の電子輸送ペア等を挙げることができる。

[0091] 光重合開始剤（D）として具体的には、例えば、ベンジル、ジアセチル等の α -ジケトン化合物；ベンゾイン等のアシロイン化合物；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル化合物；チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸等のチオキサントン化合物；ベンゾフェノン、*o*-メチルベンゾイルベンゾエート、4-メチルベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン化合物；ミヒラーケトン化合物；アセトフェノン、2-（4-トルエンスルホニルオキシ）-2-フェニルアセトフェノン、*p*-ジメチルアミノアセトフェノン、 α , α' -ジメトキシアセトキシベンゾフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、*p*-メトキシアセトフェノン、2-メチル〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルフォリノー1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタン-1-オン、 α -イソヒドロキシイソブチルフェノン、 α , α' -ジクロル-4-フェノキシアセトフェノン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン等のアセトフェノン化合物；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド、ビス（アシル）フォスフィンオキシサイド等のアシルフォスフィンオキシサイド化合物；アントラキノン、1,4-ナフトキノンのキノン化合物；フェナシルクロライド、トリハロメチルフェニルスルホン、トリス（トリハロメチル）-s-トリアジン等のハロゲン化合物；ジ-*t*-ブチルパーオキシサイド等の過酸化物等を挙げることができる。

[0092] 光重合開始剤（D）の市販品としては、例えば、イルガキュア（IRGACURE）-127、イルガキュア-184、イルガキュア-261、イルガキュア-369、イルガキュア-500、イルガキュア-651、イルガ

キュアー754、イルガキュアー819、イルガキュアー907、イルガキュアーCGI-1700、イルガキュアー2959、イルガキュアーTPO、ダロキュア(Darocur)-1173(以上、BASF社製、商品名)；カヤキュアー(KAYACURE)-MBP、カヤキュアー-DETX-S、カヤキュアー-DMBI、カヤキュアー-EPA、カヤキュアー-OA(以上、日本化薬社製、商品名)；ビキュア(VICURE)-10、ビキュアー55(以上、ストウファー社(STAUFFER Co., LTD.)製、商品名)；トリゴナル(Trigonal)P1(アクゾ社(AKZO Co., LTD.)製、商品名)；サンドレイ(SANDORA Y)1000(サンドズ社(SANDOZ Co., LTD.)製、商品名)；ディープ(DEAP)(アプジョン社(APJOHN Co., LTD.)製、商品名)；カンタキュア(QUANTACURE)-PDO、カンタキュアーITX、カンタキュアーEPD(以上、ウォードブレキンソプ社(WARD BLEKINSOP Co., LTD.)製、商品名)、ESACURE KIP 150、ESACURE ONE(LAMBERT I社製、商品名)等を挙げることができる。

[0093] 上記光重合開始剤(D)は、単独で又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0094] 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は、以上に述べた重合性不飽和基含有アクリル樹脂(A)、ウレタン(メタ)アクリレート(B)、重合性不飽和化合物(C)及び光重合開始剤(D)を含有する塗料組成物である。

[0095] 本発明の活性エネルギー線硬化型塗料組成物における上記重合性不飽和基含有アクリル樹脂(A)、ウレタン(メタ)アクリレート(B)及び重合性不飽和化合物(C)の配合割合は、塗膜外観、補修性等の観点から、該成分(A)、(B)及び(C)の合計固形分を基準として、下記の範囲内であることが好適である。

重合性不飽和基含有アクリル樹脂（Ａ）：２０～７０質量％、好ましくは２５～６５質量％、さらに好ましくは３０～６０質量％、
ウレタン（メタ）アクリレート（Ｂ）：１０～６０質量％、好ましくは２０～５５質量％、さらに好ましくは３０～５０質量％、
重合性不飽和化合物（Ｃ）：１～３０質量％、好ましくは４～２６質量％、さらに好ましくは８～２２質量％。

[0096] また、本発明の活性エネルギー線硬化型塗料組成物における前記光重合開始剤（Ｄ）の固形分配合量は、補修性等の観点から、上記成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の合計固形分１００質量部に対して、０．１～２０質量部、好ましくは０．５～１５質量部、さらに好ましくは１．０～１０質量部の範囲内であることが好適である。

[0097] また、本発明の活性エネルギー線硬化型塗料組成物は、該活性エネルギー線硬化型塗料組成物を塗装して得られる硬化塗膜の架橋間分子量が３００～９００ｇ／ｍｏｌの範囲内である活性エネルギー線硬化型塗料組成物である。

[0098] なお、本発明の活性エネルギー線硬化型塗料組成物は、未硬化の塗料組成物に関するものである。

[0099] 本発明において、上記硬化塗膜の架橋間分子量は、試料をＦＴレオロジースペクトラー「Ｒｈｅｏｇｅｌ Ｅ－４００」（ＵＢＭ株式会社製）を用いて、周波数１１ヘルツ、昇温速度４℃／分、温度範囲－２５～２００℃の条件下で $\tan \delta$ 値を測定した時において測定される動的粘弾性測定において、貯蔵弾性率の極小値を下記ゴム粘弾性理論式にあてはめて求めた理論計算値である。

$$\text{式 1 : } M_c = 3 \rho R T / E_{\min}$$

ここで、

M_c : 架橋間分子量（ｇ／ｍｏｌ）、

ρ : 試料塗膜の密度（ｇ／ｃｍ^３）

R : 気体定数（８．３１４Ｊ／Ｋ／ｍｏｌ）、

T : 貯蔵弾性率が E_{min} の時の絶対温度 (K)、

E_{min} : 貯蔵弾性率の極小値 (MPa)。

[0100] 上記試料は以下のように調製する。まず、本発明の活性エネルギー線硬化型塗料組成物をポリプロピレン板上に硬化膜厚が $30 \pm 5 \mu m$ になるように塗布し、2分間静置した後、 $80^\circ C$ で3分間加熱して該活性エネルギー線硬化型塗料組成物中の溶媒を揮発させる。次いでメタルハライドランプを用いて $400 mW/cm^2$ 、 $1500 mJ/cm^2$ の照射条件でUV照射を行うことにより硬化塗膜を形成する。その後、該硬化塗膜を長さ20mm、幅5mmの短冊状に裁断し、ポリプロピレン板から剥離し得られた短冊状のフリー塗膜を試料とする。

[0101] 上記硬化塗膜の架橋間分子量は、補修性等の観点から、 $320 \sim 750 g/mol$ の範囲内であることが好ましく、 $340 \sim 700 g/mol$ の範囲内であることがより好ましい。

[0102] 上記硬化塗膜の架橋間分子量の調整は、例えば、前記重合性不飽和基含有アクリル樹脂 (A)、ウレタン (メタ) アクリレート (B) 及び重合性不飽和化合物 (C) の不飽和基当量の調整、該成分 (A)、(B) 及び (C) の配合割合の調整等により行うことができる。

[0103] また、上記活性エネルギー線硬化型塗料組成物を塗装して得られる硬化塗膜は、耐擦り傷性、補修性等の観点から、ガラス転移温度が $20 \sim 80^\circ C$ 、好ましくは $25 \sim 75^\circ C$ 、さらに好ましくは $30 \sim 70^\circ C$ の範囲内であることが好適である。

[0104] 本発明において、上記硬化塗膜のガラス転移温度は、上記架橋間分子量測定の際の、動的粘弾性測定において、 $\tan \delta$ (損失弾性率/貯蔵弾性率) の極大値を示す温度として測定される動的ガラス転移温度である。

[0105] 上記硬化塗膜のガラス転移温度の調整は、例えば、前記重合性不飽和基含有アクリル樹脂 (A)、ウレタン (メタ) アクリレート (B) 及び重合性不飽和化合物 (C) のガラス転移温度の調整、該成分 (A)、(B) 及び (C) の配合割合の調整等により行うことができる。より具体的には、上記重合

性不飽和基含有アクリル樹脂（Ａ）における共重合モノマーのガラス転移温度の調整により行うことができる。

[0106] 本発明の活性エネルギー線硬化型塗料組成物は、さらに、紫外線吸収剤及び／又は光安定剤を含有することができる。

[0107] 上記紫外線吸収剤としては、従来から公知のものが使用でき、例えば、ベンゾトリアゾール系吸収剤、トリアジン系吸収剤、サリチル酸誘導体系吸収剤、ベンゾフェノン系吸収剤等を使用できる。また、上記紫外線吸収剤は、重合性不飽和基を有するものであっても良い。

[0108] ベンゾトリアゾール系吸収剤の具体例としては、２－（２′－ヒドロキシ－５′－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２′－ヒドロキシ－５′－ｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２′－ヒドロキシ－３′，５′－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２′－ヒドロキシ－３′－ｔ－ブチル－５′－メチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、２－（２′－ヒドロキシ－３′，５′－ジ－ｔ－ブチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、２－（２′－ヒドロキシ－３′，５′－ジ－ｔ－アミルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２′－ヒドロキシ－４′－オクトキシフェニル）ベンゾトリアゾール、２－〔２′－ヒドロキシ－３′－（３′′，４′′，５′′，６′′－テトラヒドロフタルイミドメチル）－５′－メチルフェニル〕ベンゾトリアゾール、２－〔２′－ヒドロキシ－５′－〔２－（メタクリロイルオキシ）エチル〕フェニル〕－２Ｈ－ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

[0109] トリアジン系吸収剤の具体例としては、２，４－ビス（２，４－ジメチルフェニル）－６－（２－ヒドロキシ－４－イソオクチルオキシフェニル）－１，３，５－トリアジン、２－〔４－（（２－ヒドロキシ－３－ドデシルオキシプロピル）－オキシ）－２－ヒドロキシフェニル〕－４，６－ビス（２，４－ジメチルフェニル）－１，３，５－トリアジン、２－〔４－（（２－ヒドロキシ－３－トリデシルオキシプロピル）－オキシ）－２－ヒドロキシフェニル〕－４，６－ビス（２，４－ジメチルフェニル）－１，３，５－

トリアジン、2-（2，4-ジヒドロキシフェニル）-4，6-ビス（2，4-ジメチルフェニル）-1，3，5-トリアジン等が挙げられる。

[0110] サリチル酸誘導体系吸収剤の具体例としては、フェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート、4-tert-ブチルフェニルサリシレート等が挙げられる。

[0111] ベンゾフェノン系吸収剤の具体例としては、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、2，2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノントリヒドレート、2，2'-ジヒドロキシ-4，4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシロキシベンゾフェノン、ナトリウム2，2'-ジヒドロキシ-4，4'-ジメトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2，2'，4，4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、5-クロロ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、レゾルシノールモノベンゾエート、2，4-ジベンゾイルレゾルシノール、4，6-ジベンゾイルレゾルシノール、ヒドロキシドデシルベンゾフェノン、2，2'-ジヒドロキシ-4（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）ベンゾフェノン等が挙げられる。

[0112] また、上記紫外線吸収剤の市販品としては、例えば、TINUVIN 900、TINUVIN 928、TINUVIN 348-2、TINUVIN 479、TINUVIN 405、TINUVIN 400、（BASF社製、商品名、TINUVIN\チヌビンは登録商標）、RUVA 93（大塚化学社製、商品名）等が挙げられる。

[0113] 本発明の活性エネルギー線硬化型塗料組成物が、上記紫外線吸収剤を含有する場合、該紫外線吸収剤の配合量は、該活性エネルギー線硬化型塗料組成物の固形分総量に対して、0.5～10質量%、好ましくは0.8～9質量%、さらに好ましくは1.0～8質量%の範囲内であることが好適である。

- [0114] 本明細書において、「固形分」は、110℃で1時間乾燥させた後に残存する、組成物中に含有される樹脂、添加剤、顔料等の不揮発性成分を意味する。このため、例えば、本発明の活性エネルギー線硬化型塗料組成物の合計固形分は、アルミ箔カップ等の耐熱容器に活性エネルギー線硬化型塗料組成物を量り取り、容器底面に該活性エネルギー線硬化型塗料組成物を塗り広げた後、110℃で1時間乾燥させ、乾燥後に残存する活性エネルギー線硬化型塗料組成物中の成分の質量を秤量して、乾燥前の活性エネルギー線硬化型塗料組成物の全質量に対する乾燥後に残存する成分の質量の割合を求めることにより、算出することができる。
- [0115] 前記光安定剤は、塗膜の劣化過程で生成する活性なラジカル種を捕捉するラジカル連鎖禁止剤として用いられるもので、例えば、ヒンダードアミン化合物の光安定剤等が挙げられる。
- [0116] 光安定剤のなかで優れた光安定化作用を示す光安定剤としてヒンダードピペリジン化合物が挙げられる。ヒンダードピペリジン化合物としては、例えば、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート、ビス(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジニル)セバケート、4-ベンゾイルオキシ-2, 2', 6, 6'-テトラメチルピペリジン、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル) { [3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル] メチル } ブチルマロネート等のモノマータイプのもの；ポリ { [6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル] [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ] ヘキサメチレン [(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノール] } 等のオリゴマータイプのもの；4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールとコハク酸とのポリエステル化物等のポリエステル結合タイプのもの等が挙げられるが、これらに限ったものではない。光安定剤としては、また、公知の重合性光安定剤も使用するこ

とが可能である。

[0117] 上記光安定剤の市販品としては、例えば、TINUVIN 123、TINUVIN 152、TINUVIN 292（BASF社製、商品名、TINUVIN\チヌビンは登録商標）、HOSTAVIN 3058（クラリアント社製、商品名、Hostavinは登録商標）、アデカスタブL A-82（株式会社ADEKA製、商品名、アデカスタブ\ADKSTAB及びアデカスタブは登録商標）等が挙げられる。

[0118] 本発明の活性エネルギー線硬化型塗料組成物が、上記光安定剤を含有する場合、該光安定剤の配合量は、該活性エネルギー線硬化型塗料組成物の固形分総量に対して、0.5～10質量%、好ましくは0.8～9質量%、さらに好ましくは1.0～8質量%の範囲内であることが好適である。

[0119] 本発明の活性エネルギー線硬化型塗料組成物は、さらに、前記成分（A）、（B）及び（C）以外の重合性不飽和化合物を含有してもよい。

[0120] 上記成分（A）、（B）及び（C）以外の重合性不飽和化合物としては、1分子内に1個の重合性不飽和基を有する化合物を好適に使用することができる。

[0121] 上記成分（A）、（B）及び（C）以外の重合性不飽和化合物としては、例えば、一価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化物、水酸基含有（メタ）アクリレート、グリシジル基含有（メタ）アクリレート、カルボキシル基含有（メタ）アクリレート、ビニル芳香族化合物、含窒素アルキル（メタ）アクリレート、重合性アミド化合物、重合性不飽和基を有する加水分解性シラン化合物等が挙げられる。

[0122] 一価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化物としては、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-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、ネオペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、イソ

ボルニル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、N-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタルイミド等が挙げられる。

[0123] 水酸基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、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）アクリレート等が挙げられる。

[0124] カルボキシル基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、2-カルボキシエチル（メタ）アクリレート、2-カルボキシプロピル（メタ）アクリレート、5-カルボキシペンチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0125] グリシジル基含（メタ）アクリレートとしては、例えば、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等が挙げられる。

[0126] ビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 α -クロルスチレン等が挙げられる。

[0127] 含窒素アルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-tert-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、4-（メタ）アクリロイルモルホリン等が挙げられる。

[0128] 重合性アミド化合物としては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

[0129] 重合性不飽和基を有する加水分解性シラン化合物としては、例えば、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、2-（メタ）ア

クリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

[0130] 本発明の活性エネルギー線硬化型塗料組成物は、さらに必要に応じて、架橋剤、溶媒、顔料、触媒、酸化防止剤、表面調整剤、消泡剤、乳化剤、界面活性剤、防汚剤、湿潤剤、増粘剤、染料、耐擦り傷性向上剤、ツヤ調整剤等の塗装の分野で通常使用される他の添加成分等を適宜含有することができる。

[0131] 上記架橋剤としては、例えば、前記成分（A）、（B）及び（C）の少なくとも1種が水酸基を有する場合には前記ポリイソシアネート化合物（b1）、ブロック化ポリイソシアネート化合物、メラミン樹脂等を使用することができ、上記成分（A）、（B）及び（C）の少なくとも1種がカルボキシル基を有する場合にはカルボジイミド化合物等を使用することができる。

[0132] 前記溶媒としては、例えば、有機溶剤、水等を使用することができる。該有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、安息香酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸メチル等のエステル類；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート等のグリコールエーテル類；芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類等が挙げられる。

[0133] 本発明の活性エネルギー線硬化型塗料組成物は、有機溶剤型塗料組成物及び水性塗料組成物のいずれであってもよいが、塗料の貯蔵安定性の観点から、有機溶剤型塗料組成物であることが好適である。なお、本明細書において、水性塗料組成物は溶媒の主成分が水である塗料であり、有機溶剤型塗料組

成物は溶媒として実質的に水を含有しない塗料である。

[0134] 前記顔料としては、例えば、光輝性顔料、着色顔料、体質顔料等を挙げることができる。該顔料は単独で又は２種以上組み合わせて使用することができる。

[0135] 上記光輝性顔料としては、例えば、アルミニウム（蒸着アルミニウムも含む）、銅、亜鉛、真ちゅう、ニッケル、ガラスフレーク、酸化アルミニウム、雲母、酸化チタン及び／又は酸化鉄で被覆された酸化アルミニウム、酸化チタン及び／又は酸化鉄で被覆された雲母等が挙げられる。

[0136] 前記着色顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、カーボンブラック、モリブデンレッド、プルシアンブルー、コバルトブルー、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリン系顔料、スレン系顔料、ペリレン系顔料、ジオキサジン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料などが挙げられる。

[0137] 前記体質顔料としては、例えば、クレー、カオリン、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、タルク、シリカ、アルミナホワイト等が挙げられる。

[0138] 本発明の活性エネルギー線硬化型塗料組成物は、例えば、以上に述べた重合性不飽和基含有アクリル樹脂（Ａ）、ウレタン（メタ）アクリレート（Ｂ）、重合性不飽和化合物（Ｃ）及び光重合開始剤（Ｄ）、並びに、さらに必要に応じて使用される添加成分を、溶媒中に混合し、溶解又は分散せしめることによって調製することができる。

[0139] 硬化塗膜

本発明の活性エネルギー線硬化型塗料組成物を硬化して、硬化塗膜が得られる。本発明は、このような硬化塗膜にも関する。

[0140] 活性エネルギー線硬化型塗料組成物の硬化は、該塗料組成物を被塗物上に塗装して未硬化塗膜を形成した後、該未硬化塗膜に活性エネルギー線を照射して行うことができる。

[0141] 上記硬化塗膜は、架橋間分子量が３００～９００ｇ／ｍｏｌの範囲内であ

る活性エネルギー線硬化型塗料組成物である。架橋間分子量は、補修性等の観点から、 $320 \sim 750 \text{ g/mol}$ の範囲内であることが好ましく、 $340 \sim 700 \text{ g/mol}$ の範囲内であることがより好ましい。

[0142] また、上記硬化塗膜は、耐擦り傷性、補修性等の観点から、ガラス転移温度が $20 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは $25 \sim 75^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $30 \sim 70^\circ\text{C}$ の範囲内であることが好適である。

[0143] 塗膜形成方法

被塗物上に、本発明の活性エネルギー線硬化型塗料組成物を塗装して未硬化塗膜を形成した後、該未硬化塗膜に活性エネルギー線を照射し、硬化させることにより、被塗物上に硬化塗膜を有する塗装物品を得ることができる。本発明は、このような塗膜形成方法及び塗装物品にも関する。

[0144] 被塗物

被塗物の材質としては、特に制限はなく、無機材料、有機材料、或いは、有機と無機とのハイブリッド材料のいずれであってもよい。

[0145] 上記無機材料としては、例えば、鉄、アルミニウム、真鍮、銅、ブリキ、ステンレス鋼、亜鉛メッキ鋼、亜鉛合金（ Zn-Al 、 Zn-Ni 、 Zn-Fe 等）メッキ鋼等の金属材料；ガラス；セメント；コンクリート等が挙げられる。

[0146] 前記有機材料としては、ポリメチルメタクリレートなどのアクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-1,2-ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレートなどのようなポリエステル樹脂、エピコート（商品名：油化シェルエポキシ（株）製）などの市販品に代表されるエポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリイミド樹脂、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン（ABS）樹脂、アクリロニトリル-エチレンスチレン（AES）樹脂、アクリロニトリル-スチレン-アクリレート（ASA）樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロースエステル（

例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース）、ポリアミド、ポリスチレン（例、シンジオタクチックポリスチレン）、ポリオレフィン（例、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン）、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、各種の繊維強化プラスチック材料（Fiber Reinforced Plastics：以下FRP材料又は単にFRPという。）等を挙げることができる。

[0147] また、被塗物は、例えば、上記無機材料、有機材料、或いは、有機と無機とのハイブリッド材料等の材料上に、プライマー塗料、カチオン電着塗料、中塗り塗料、上塗り塗料等が塗装され、予めプライマー層、電着塗膜層、中塗り層、上塗り層等が形成されたものであってもよい。

[0148] また、本発明の活性エネルギー線硬化型塗料組成物が塗装される被塗物の用途としては、特に制限されず、例えば、乗用車、トラック、オートバイ、バス等の自動車車体の外板部；バンパー、センターピラー、ミラー、ドアハンドル、インストルメント・パネル、ドアトリム、センターコンソール等の自動車用内外装部品；携帯電話、オーディオ機器等の家庭電気製品の外板部等を挙げることができる。

[0149] なかでも、本発明の活性エネルギー線硬化型塗料組成物によって得られた塗膜は塗膜外観及び補修性に優れるため、上記自動車車体の外板部及び自動車部品の用途で好適に使用することができる。

[0150] 塗装工程

本発明の活性エネルギー線硬化型塗料組成物を塗装する方法は、特に限定されるものではない。例えば、エアスプレー、エアレススプレー、回転霧化塗装機、浸漬塗装、刷毛等により塗装することができる。塗装の際、静電印加を行ってもよい。塗装膜厚は、硬化膜厚で通常10～100 μ m、好ましくは15～75 μ m、さらに好ましくは20～50 μ mの範囲内とすることができる。

[0151] 本発明に係る塗膜形成方法においては、被塗物上に、該活性エネルギー線硬化型塗料組成物を塗装して、セッティング及び／又は予備加熱を施し、得られた塗膜の固形分を90質量%以上にした後、活性エネルギー線を照射することが好ましい。

[0152] 重合工程

上記被塗物上に塗布された塗膜は、活性エネルギー線を照射することにより重合させ、硬化塗膜とすることができる。

[0153] 活性エネルギー線照射

照射される活性エネルギー線としては、公知のものを使用することができる。具体的には、紫外線、可視光線、レーザー光（近赤外線レーザー、可視光レーザー、紫外線レーザー等）、マイクロ波、電子ビーム、電磁波等を挙げることができる。

[0154] これらの活性エネルギー線のうち、経済性の観点から、紫外線を好適に使用することができる。

[0155] 活性エネルギー線の照射は、活性エネルギー線硬化型塗料組成物中に存在する光重合開始剤（D）が吸収することができる波長の電磁波を発する任意の光源を用いて行うことができる。このような光源は通常、波長200nm～2,000nmの範囲の電磁波を発するものである。

[0156] 活性エネルギー線の照射源としては、公知のものを使用することができる。具体的には、例えば、超高压、高压、中压、低压の水銀灯、無電極ランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、蛍光灯、タングステン灯、LED（Light Emitting Diode、発光ダイオード）、太陽光等を使用することができる。また、パルス発光型の活性エネルギー線照射装置も使用することができる。

[0157] また、活性エネルギー線の照射は、全領域および／または一部を、例えば、マスクを介して行っても、レーザービームを用いて行ってもよい。その手段によって特定の領域だけの被膜の硬化を行うことも可能である。

[0158] 活性エネルギー線の照射量は、活性エネルギー線硬化型塗料組成物の重合

を行なうことができる範囲であればよく、通常、例えば、高圧水銀灯の場合は、 $50 \sim 3,000 \text{ mJ/cm}^2$ 、メタルハライドランプの場合は、 $100 \sim 5,000 \text{ mJ/cm}^2$ 、特に高圧水銀灯の場合は、 $100 \sim 1,500 \text{ mJ/cm}^2$ 、メタルハライドランプの場合は、 $500 \sim 2,500 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲内であることが好ましい。

[0159] 活性エネルギー線の照射は、空气中または不活性ガス下で行うことができる。不活性ガスとしては、窒素ガス、二酸化炭素、アルゴン、ヘリウム等又はこれらの混合物を使用することができる。

[0160] また、活性エネルギー線による硬化と併せて、加熱を行ってもよい。加熱手段としては、熱風、熱ガス、赤外線ヒーター、IRラジエータ、オーブン、及び熱ローラー等を使用することができる。

[0161] 加熱を行う場合、加熱条件は、生産性、作業性及び基材の熱安定性等の観点から決定されるが、加熱温度は $30 \sim 120^\circ\text{C}$ 、特に、 $50 \sim 90^\circ\text{C}$ の範囲内であることが好ましく、加熱時間は $1 \sim 60$ 分間、特に $1 \sim 20$ 分間の範囲内であることが好ましい。

[0162] 加熱を行う場合、活性エネルギー線照射及び加熱の順序は特に限定されず、活性エネルギー線照射の後に加熱を行ってもよく、加熱の後に活性エネルギー線照射を行ってもよく、活性エネルギー線照射と加熱とを同時に行ってもよい。

[0163] また、活性エネルギー線照射と加熱とを同時に行う際には、活性エネルギー線の照射源からの熱（例えばランプが発する熱）を熱源としてもよい。さらに、加熱の後に活性エネルギー線照射を行う際には、被膜形成基材が熱を帯びた状態（余熱を持った状態）で活性エネルギー線照射を行ってもよい。

[0164] また、本発明の活性エネルギー線硬化型塗料組成物は、塗膜外観及び補修性に優れる塗膜を形成できることから、最上層に塗装される塗料として使用することが好ましい。

[0165] 活性エネルギー線硬化型塗料組成物の調製方法

本発明は、活性エネルギー線硬化型塗料組成物の調製方法にも関する。

[0166] 本発明の調製方法により調製される活性エネルギー線硬化型塗料組成物は、以上に述べた重合性不飽和基含有アクリル樹脂（Ａ）、ウレタン（メタ）アクリレート（Ｂ）、重合性不飽和化合物（Ｃ）及び光重合開始剤（Ｄ）、並びに、さらに必要に応じて使用される添加成分を溶媒中に混合し、溶解又は分散せしめる工程を含む。

[0167] 本発明の調製方法において、上記重合性不飽和基含有アクリル樹脂（Ａ）、ウレタン（メタ）アクリレート（Ｂ）及び重合性不飽和化合物（Ｃ）の配合割合は、塗膜外観、補修性等の観点から、該成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の合計固形分を基準として、下記の範囲内であることが好適である。

重合性不飽和基含有アクリル樹脂（Ａ）：２０～７０質量％、好ましくは２５～６５質量％、さらに好ましくは３０～６０質量％、

ウレタン（メタ）アクリレート（Ｂ）：１０～６０質量％、好ましくは２０～５５質量％、さらに好ましくは３０～５０質量％、

重合性不飽和化合物（Ｃ）：１～３０質量％、好ましくは４～２６質量％、さらに好ましくは８～２２質量％。

[0168] また、本発明の調製方法において、前記光重合開始剤（Ｄ）の固形分配合量は、補修性等の観点から、上記成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の合計固形分１００質量部に対して、０．１～２０質量部、好ましくは０．５～１５質量部、さらに好ましくは１．０～１０質量部の範囲内であることが好適である。

[0169] 本発明の調製方法において、調製される活性エネルギー線硬化型塗料組成物を塗装して得られる硬化塗膜の架橋間分子量が３００～９００ｇ／ｍｏｌの範囲内となるように、上記成分（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）を溶解又は分散せしめる。具体的には、例えば〔i〕前記重合性不飽和基含有アクリル樹脂（Ａ）、ウレタン（メタ）アクリレート（Ｂ）及び重合性不飽和化合物（Ｃ）の不飽和基当量の調整、〔ii〕該成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の配合割合の調整等を行うことで、上記硬化塗膜の架橋間分子量が３００～９００ｇ／ｍｏｌの範囲内となるようすることができる。

[0170] 上記硬化塗膜の架橋間分子量は、補修性等の観点から、320～750 g/molの範囲内であることが好ましく、340～700 g/molの範囲内であることがより好ましい。

[0171] 本発明の調製方法により、塗膜外観及び補修性に優れた塗膜を形成することができる活性エネルギー線硬化型塗料組成物を調製することができる。

実施例

[0172] 以下、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらにより限定されない。各例において、「部」及び「%」は、特記しない限り、質量基準による。また、塗膜の膜厚は硬化塗膜に基づく。

[0173] 重合性不飽和基含有アクリル樹脂（A）の製造

製造例 1

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器に、メトキシプロピルアセテート45部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら125℃で攪拌し、この中にグリシジルメタクリレート4.3部、メチルメタクリレート25.9部、エチルアクリレート69.8部及び α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート12.0部からなるモノマー混合物を3時間かけて均一速度で滴下し、さらに同温度で0.5時間熟成した。その後、さらに α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.5部及びメトキシプロピルアセテート10部の混合物を1時間かけて反応容器に滴下し、滴下終了後2時間熟成させ、エポキシ基含有アクリル樹脂溶液を得た。得られたエポキシ基含有アクリル樹脂のガラス転移温度は3℃であった。その後130℃に昇温し、さらに、反応容器内に空気を吹き込みながら、該エポキシ基含有アクリル樹脂溶液に、アクリル酸2.0部、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.15部及びテトラブチルアンモニウムブロマイド0.5部を加えて、130℃で16時間反応させた後、メトキシプロピルアセテートで希釈し、固形分50%の重合性不飽和基含有アクリル樹脂（A-1）溶液を得た。得られた重合性不飽和基含有アクリル樹

脂（A-1）の重量平均分子量は5,000、不飽和基当量は3,672 g/mol、水酸基価は14 mg KOH/gであった。

[0174] 製造例2～11、15～16

製造例1において、配合組成、反応温度及び反応時間を表1に示すものとする以外は、製造例1と同様にして、固形分50%の重合性不飽和基含有アクリル樹脂（A-2）～（A-11）、（A'-1）～（A'-2）溶液を得た。各官能基含有アクリル樹脂のガラス転移温度、各重合性不飽和基含有アクリル樹脂の重量平均分子量、不飽和基当量及び水酸基価を表1にあわせて示す。

[0175] 製造例12

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器に、酢酸ブチル45部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら125℃で攪拌し、この中に2-ヒドロキシエチルアクリレート12.9部、メチルメタクリレート17.0部、エチルアクリレート70.1部及びt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート6部からなるモノマー混合物を3時間かけて均一速度で滴下し、さらに同温度で0.5時間熟成した。その後、さらにt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート0.5部及びメトキシプロピルアセテート10部の混合物を1時間かけて反応容器に滴下し、滴下終了後2時間熟成させ、水酸基含有アクリル樹脂溶液を得た。得られた水酸基含有アクリル樹脂のガラス転移温度は3℃あった。その後80℃に冷却し、反応容器内に空気を吹き込みながら、該水酸基含有アクリル樹脂溶液に、2-イソシアネートエチルメタクリレート17.2部、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.4部及びジブチル錫ジラウレート0.1部を仕込み、温度を80℃に保ち4時間熟成させた。その後、イソシアネート基が実質的に全て反応したのを確認して、酢酸ブチルで希釈し、固形分50%の重合性不飽和基含有アクリル樹脂（A-12）溶液を得た。得られた重合性不飽和基含有アクリル樹脂（A-12）の重量平均分子量は8,000、不飽和基当量は1,056 g/mol、水酸基価は0 mg KOH/gで

あった。

[0176] 製造例 1 3

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器に、酢酸ブチル 4 5 部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら 1 2 5℃で攪拌し、この中に 2-ヒドロキシエチルアクリレート 1 2. 9 部、メチルメタクリレート 1 7. 0 部、エチルアクリレート 7 0. 1 部及び *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 6 部からなるモノマー混合物を 3 時間かけて均一速度で滴下し、さらに同温度で 0. 5 時間熟成した。その後、さらに *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 0. 5 部及びメトキシプロピルアセテート 1 0 部の混合物を 1 時間かけて反応容器に滴下し、滴下終了後 2 時間熟成させ、水酸基含有アクリル樹脂溶液を得た。得られた水酸基含有アクリル樹脂のガラス転移温度は 3℃あった。その後 8 0℃に冷却し、反応容器内に空気を吹き込みながら、該水酸基含有アクリル樹脂溶液に、2-イソシアネートエチルアクリレート 1 5. 6 部、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0. 4 部及びジブチル錫ジラウレート 0. 1 部を仕込み、温度を 8 0℃に保ち 4 時間熟成させた。その後、イソシアネート基が実質的に全て反応したのを確認して、酢酸ブチルで希釈し、固形分 5 0 %の重合性不飽和基含有アクリル樹脂 (A-1 3) 溶液を得た。得られた重合性不飽和基含有アクリル樹脂 (A-1 3) の重量平均分子量は 8, 0 0 0、不飽和基当量は 1, 0 4 2 g/mol、水酸基価は 0 mg KOH/g であった。

[0177] 製造例 1 4

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却器、窒素導入管及び滴下装置を備えた反応容器に、メトキシプロピルアセテート 4 5 部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら 1 2 5℃で攪拌し、この中にアクリル酸 8. 0 部、メチルメタクリレート 2 0. 6 部、エチルアクリレート 7 1. 4 部及び *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 6 部からなるモノマー混合物を 3 時間かけて均一速度で滴下し、さらに同温度で 0. 5 時間熟成した。その

後、さらにｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート０．５部及びメトキシプロピルアセテート１０部の混合物を１時間かけて反応容器に滴下し、滴下終了後２時間熟成させ、カルボキシル基含有アクリル樹脂溶液を得た。得られたカルボキシル基含有アクリル樹脂のガラス転移温度は３℃であった。その後１３０℃に昇温し、さらに、反応容器内に空気を吹き込みながら、該カルボキシル基含有アクリル樹脂溶液に、グリシジルメタクリレート１７．４部、ハイドロキノンモノメチルエーテル０．１５部及びテトラブチルアンモニウムブロマイド０．５部を加えて、１３０℃で１０時間反応させた後、メトキシプロピルアセテートで希釈し、固形分５０％の重合性不飽和基含有アクリル樹脂（Ａ－１４）溶液を得た。得られた重合性不飽和基含有アクリル樹脂（Ａ－１４）の重量平均分子量は８，０００、不飽和基当量は１，０５７ｇ／ｍｏｌ、水酸基価は５６ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0178] [表1]

表1

製造例				1	2	3	4	5	
重合性不飽和基含有アクリル樹脂(A) 名				A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	
官能基含有アクリル樹脂の合成反応	モノマー混合物	官能基含有不飽和モノマー	カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー	グリシジルメタクリレート	4.3	17.4	17.4	17.4	17.4
		他の重合性不飽和モノマー		メチルメタクリレート	25.9	17.5	17.5	17.5	17.5
				エチルアクリレート	69.8	65.1	65.1	65.1	65.1
		重合開始剤		ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	12	10	6	2	0.5
	重合開始剤		ｔ-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	溶剤		メトキシプロピルアセテート	10	10	10	10	10	
	反応温度 [℃]			125	125	125	125	125	
	反応時間 [Hr]			6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	
	ガラス転移温度 [℃]			3	3	3	3	3	
	官能基を有する重合性不飽和化合物の付加反応	カルボキシル基含有重合性不飽和化合物		アクリル酸	2	8	8	8	8
重合禁止剤		ハイドロキノンモノメチルエーテル	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15		
触媒		テトラブチルアンモニウムブロマイド	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
反応温度 [℃]			130	130	130	130	130		
反応時間 [Hr]			16	10	10	10	10		
重量平均分子量				5,000	6,500	8,000	15,000	29,000	
不飽和基当量 [g/mol]				3,672	872	972	972	972	
水酸基価 [mgKOH/g]				14	56	56	56	56	

[0179] [表2]

表1 (続き-1)

製造例				6	7	8	9	10	
重合性不飽和基含有アクリル樹脂(A) 名				A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	
官能基含有アクリル樹脂の合成反応	モノマー混合物	官能基含有不飽和モノマー	エポキシ基含有重合性不飽和モノマー	クリンジルメタクリレート	10.9	32.6	43.4	17.4	17.4
		他の重合性不飽和モノマー	メチルメタクリレート				14.6	56	
			スチレン	21.7					
			イソボルニルアクリレート		7.7				
			セフチルメタクリレート			0.8			
			エチルアクリレート	67.4	59.7	55.8	68		
		イソブチルアクリレート					26.6		
	重合開始剤	セフチルハ ^o オキシ-2-エチルヘキサノート	6	6	6	6	6		
	重合開始剤	セフチルハ ^o オキシ-2-エチルヘキサノート	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
	溶剤	メキシプロピルアセテート	10	10	10	10	10		
	反応温度 [°C]			125	125	125	125	125	
	反応時間 [Hr]			6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	
	ガラス転移温度 [°C]			3	3	3	0	50	
官能基を有する重合性不飽和化合物の付加反応	カルボキシル基含有重合性不飽和化合物		アクリル酸	5	15	20	8	8	
	重合禁止剤		ハイドロキノンモノメチルエーテル	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	
	触媒		テトラブチルアンモニウムフッロマイド ^o	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	反応温度 [°C]			130	130	130	130	130	
	反応時間 [Hr]			13	7	5.5	10	10	
重量平均分子量				8,000	8,000	8,000	8,000	8,000	
不飽和基当量 [g/mol]				1,512	552	432	972	972	
水酸基価 [mgKOH/g]				36	99	126	56	56	

[0180]

[表3]

表1 (続き-2)

製造例				11	12	13	14	15	16	
重合性不飽和基含有アクリル樹脂(A) 名				A-11	A-12	A-13	A-14	A'-1	A'-2	
官能基含有アクリル樹脂の合成反応	モノマー混合物	官能基含有不飽和モノマー	エポキシ基含有重合性不飽和モノマー	クリシジルメタクリレート	17.4				17.4	17.4
			水酸基含有重合性不飽和モノマー	2-ヒドロキシエチルアクリレート		12.9	12.9			
			カルボキシル基含有重合性不飽和モノマー	アクリル酸				8		
		他の重合性不飽和モノマー	メチルメタクリレート	80.8	17	17	20.6	17.5	17.5	
			エチルアクリレート		70.1	70.1	71.4	65.1	65.1	
			2-エチルヘキシルメタクリレート	1.8						
		重合開始剤	tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノート	6	6	6	6	14	0.3	
			重合開始剤	tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノート	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		溶剤	メキシフロビルアセート	10	10	10	10	10	10	
		反応温度 [°C]			125	125	125	125	125	125
	反応時間 [Hr]			6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	
	ガラス転移温度 [°C]			90	3	3	3	3	3	
官能基を有する重合性不飽和化合物の付加反応	カルボキシル基含有重合性不飽和化合物		アクリル酸	8				8	8	
	イソシアネート基含有重合性不飽和化合物	2-イソシアネートエチルメタクリレート		17.2						
		2-イソシアネートエチルアクリレート			15.6					
	エポキシ基含有重合性不飽和化合物		クリシジルメタクリレート				17.4			
	重合禁止剤		ハイドロキソノメチルエーテル	0.15	0.4	0.4	0.15	0.15	0.15	
	触媒	テトラブチルアンモニウムブロマイド	0.5			0.5	0.5	0.5		
		ジブチル錫ジラウレート		0.1	0.1					
	反応温度 [°C]			130	80	80	130	130	130	
	反応時間 [Hr]			10	4	4	10	10	10	
	重量平均分子量				8,000	8,000	8,000	8,000	4,000	31,000
不飽和基当量[g/mol]				372	1,056	1,042	1,057	872	972	
水酸基価[mgKOH/g]				56	0	0	56	56	56	

[0181] ウレタン(メタ)アクリレート(B)の製造

製造例 17

温度計、サーモスタット、攪拌装置、還流冷却機および空気吹き込み装置を備えた反応容器に、メチレンビス(4, 1-シクロヘキサンジール)ジイソシアネート(水添MDI、分子量: 262)79部(0.3mol)、2

ーヒドロキシエチルアクリレート（分子量：116）23.2部（0.2mol）、エチレングリコール（分子量：62）12.4部（0.2mol）、ジブチル錫ジラウレート0.03部及びハイドロキノンモノメチルエーテル0.1部を仕込み、反応容器内に空気を吹き込みながら、80℃に昇温した。その後、同温度で5時間保ち、メチレンビス（4，1-シクロヘキサジイル）ジイソシアネートが実質的に全て反応したのを確認した後、冷却し、固形分100%のウレタン（メタ）アクリレート（B-1）を得た。得られたウレタン（メタ）アクリレートの1分子内の重合性不飽和基の平均数は2個、重量平均分子量は1,100、ガラス転移温度は38℃であった。

[0182] ウレタン化反応の確認は、前記ウレタン（メタ）アクリレート（B）の項で記載したイソシアネート当量の測定方法により確認した。

[0183] 製造例18～33

製造例16において、配合組成を表2に示すものとする以外は、製造例16と同様にして、固形分100%のウレタン（メタ）アクリレート（B-2）～（B-14）及び（B'-1）～（B'-3）を得た。各ウレタン（メタ）アクリレートの1分子内の重合性不飽和基の平均数、重量平均分子量及びガラス転移温度を表2にあわせて示す。

[0184]

[表4]

表2

製造例		17	18	19	20	21	22
ウレタン(メタ)アクリレート(B)名		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
ポリイソシアネート成分(b1)	メチレンビス(4,1-シクロヘキサジイル)ジイソシアネート	79	105	210	236	288	
	ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環付加物						50
水酸基含有(メタ)アクリレート(b2)	2-ヒドロキシエチルアクリレート	23.2	23.2	23.2	23.2	23.2	34.8
ポリオール成分(b3)	エチレングリコール	12.4	18.6	43.4	49.6	62	
水酸基含有化合物の鎖伸長成分(b4)	ϵ -カプロラク톤						11.4
触媒	ジブチル錫ジラウレート	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
重合禁止剤	ハイドロキノノメチルエーテル	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
1分子内の重合性不飽和基の平均数		2	2	2	2	2	3
重量平均分子量		1,100	1,500	3,000	4,000	4,900	1,000
ガラス転移温度 [°C]		38	38	38	38	38	17

[0185]

[表5]

表2 (続き-1)

製造例		23	24	25	26	27	28
ウレタン(メタ)アクリレート(B)名		B-7	B-8	B-9	B-10	B-11	B-12
ポリイソシアネート成分(b1)	ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環付加物	100	192	202	212	302	353
水酸基含有(メタ)アクリレート(b2)	2-ヒドロキシエチルアクリレート	34.8	27.8	34.8	41.8	34.8	34.8
ポリオール成分(b3)	1,3-ブタンジオール	13.5	22.5	22.5	22.5	36	45
	ジエチレングリコール		21.2	21.2	21.2	37.1	42.4
水酸基含有化合物の鎖伸長成分(b4)	ε -カプロラクトン	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4	11.4
触媒	ジブチル錫ジラウレート	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
重合禁止剤	ハイドロキノンモノメチルエーテル	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
1分子内の重合性不飽和基の平均数		3	2.4	3	3.6	3	3
重量平均分子量		1,500	3,000	3,000	3,000	4,000	4,900
ガラス転移温度 [°C]		17	17	17	17	17	17

[0186]

[表6]

表2 (続き-2)

製造例		29	30	31	32	33
ウレタン(メタ)アクリレート(B)名		B-13	B-14	B'-1	B'-2	B'-3
ポリイソシアネート成分(b1)	メチレンビス(4,1-シクロヘキサジイル)ジイソシアネート	26		52	341	
	ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環付加物		50			151
	ヘキサメチレンジイソシアネート	50.4				
水酸基含有(メタ)アクリレート(b2)	2-ヒドロキシエチルアクリレート	23.2		23.2	23.2	58
	「プラクセルFA-2D」(*1)		69			
ポリオール成分(b3)	エチレングリコール	18.6		6.2	74.4	12.4
水酸基含有化合物の鎖伸長成分(b4)	ε -カプロラクトン					11.4
触媒	ジブチル錫ジラウレート	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
重合禁止剤	ハイドロキノンモノメチルエーテル	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
1分子内の重合性不飽和基の平均数		2	2	2	2	5
重量平均分子量		1,500	1,000	800	5,100	2,300
ガラス転移温度 [°C]		-10	20	38	38	38

[0187] (*1)「プラクセルFA-2D」: 商品名、ダイセル化学社製、2-ヒドロキシエチルアクリレート1モルに ε -カプロラクトン2モルを付加した単量体。

[0188] 活性エネルギー線硬化型塗料組成物の製造

実施例1

製造例1で得られた固形分50%の重合性不飽和基含有アクリル樹脂(A-1)112部(固形分56部)、製造例25で得られたウレタン(メタ)アクリレート(B-9)33部(固形分33部)、重合性不飽和化合物(C-1)(注2)11部(固形分11部)、「IRGACURE 184」(商品名、BASF社製、光重合開始剤、固形分含有率100%)6部、「I

RGACURE TPO」(商品名、BASF社製、光重合開始剤、固形分含有率100%)1部、「TINUVIN 400」(商品名、BASF社製、トリアジン系紫外線吸収剤、固形分含有率100%)2部、「TINUVIN 292」(商品名、BASF社製、ヒンダードアミン系光安定剤、固形分含有率100%)2部及び「BYK-333」(商品名、ビッケミー社製、シリコン系表面調整剤、固形分含有率100%)0.1部を均一に混合し、さらに固形分が50%になるようにメトキシプロピルアセテートで希釈攪拌して、活性エネルギー線硬化型塗料組成物No. 1を得た。

[0189] 実施例2～47、比較例1～11

実施例1において、配合組成を表3に示すものとする以外は、実施例1と同様にして、固形分50%の活性エネルギー線硬化型塗料組成物No. 2～58を得た。なお表3に示す配合組成は、各成分の固形分質量による。

[0190] [表7]

表3

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
活性エネルギー線硬化型塗料組成物No.		1	2	3	4	5	6	7	8
重合性不飽和基含有アクリル樹脂(A)	A-1	56							
	A-2		56						
	A-3			56					
	A-4				56				
	A-5					56			
	A-6						56		
	A-7							56	
	A-8								56
ウレタン(メタ)アクリレート(B)	B-9	33	33	33	33	33	33	33	33
重合性不飽和化合物(C)	重合性不飽和化合物(C-1)(※2)	11	11	11	11	11	11	11	11
光重合開始剤(D)	「イルガキュア184」	6	6	6	6	6	6	6	6
	「イルガキュアTPO」	1	1	1	1	1	1	1	1
紫外線吸収剤	「TINUVIN 400」	2	2	2	2	2	2	2	2
光安定剤	「TINUVIN 292」	2	2	2	2	2	2	2	2
表面調整剤	「BYK-333」	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0191]

[表8]

表3 (続き-1)

		実施例								
		9	10	11	12	13	14	15	16	17
活性エネルギー線硬化型塗料組成物No.		9	10	11	12	13	14	15	16	17
重合性不飽和基含有アクリル樹脂(A)	A-3							56	56	56
	A-9	56								
	A-10		56							
	A-11			56						
	A-12				56					
	A-13					56				
	A-14						56			
ウレタン(メ)アクリレート(B)	B-1							33		
	B-2								33	
	B-3									33
	B-9	33	33	33	33	33	33			
重合性不飽和化合物(C)	重合性不飽和化合物(C-1)(※2)	11	11	11	11	11	11	11	11	11
光重合開始剤(D)	「イルガキュア 184」	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	「イルガキュア TPO」	1	1	1	1	1	1	1	1	1
紫外線吸収剤	「TINUVIN 400」	2	2	2	2	2	2	2	2	2
光安定剤	「TINUVIN 292」	2	2	2	2	2	2	2	2	2
表面調整剤	「BYK-333」	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0192]

[表9]

表3 (続き-2)

		実施例							
		18	19	20	21	22	23	24	25
活性エネルギー線硬化型塗料組成物No.		18	19	20	21	22	23	24	25
重合性不飽和基含有アクリル樹脂(A)	A-3	56	56	56	56	56	56	56	56
ウレタン(メ)アクリレート(B)	B-4	33							
	B-5		33						
	B-6			33					
	B-7				33				
	B-8					33			
	B-9								
	B-10						33		
	B-11							33	
	B-12								33
重合性不飽和化合物(C)	重合性不飽和化合物(C-1)(※2)	11	11	11	11	11	11	11	11
光重合開始剤(D)	「イルガキュア184」	6	6	6	6	6	6	6	6
	「イルガキュアTPO」	1	1	1	1	1	1	1	1
紫外線吸収剤	「TINUVIN 400」	2	2	2	2	2	2	2	2
光安定剤	「TINUVIN 292」	2	2	2	2	2	2	2	2
表面調整剤	「BYK-333」	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0193]

[表10]

表3 (続き-3)

		実施例							
		26	27	28	29	30	31	32	33
活性エネルギー線硬化型塗料組成物No.		26	27	28	29	30	31	32	33
重合性不飽和基含有アクリル樹脂(A)	A-3	56	56	56	56	56	56		
	A-9							50	50
ウレタン(メタ)アクリレート(B)	B-9			33	33	33	33	30	30
	B-13	33							
	B-14		33						
重合性不飽和化合物(C)	重合性不飽和化合物(C-1)(※2)	11	11						
	重合性不飽和化合物(C-2)(※3)			11				10	10
	重合性不飽和化合物(C-3)(※4)				11				
	重合性不飽和化合物(C-4)(※5)					11			
	重合性不飽和化合物(C-5)(※6)						11		
光重合開始剤(D)	「イルカキュア184」	6	6	6	6	6	6	6	6
	「イルカキュアTPO」	1	1	1	1	1	1	1	1
紫外線吸収剤	「TINUVIN 400」	2	2	2	2	2	2	2	2
光安定剤	「TINUVIN 292」	2	2	2	2	2	2	2	2
成分(A)、(B)及び(C)以外の重合性不飽和化合物	3-(メタクリロイルオキシ)プロピルメチシラン							10	
	N-ヒドロキシethylアクリルアミド								10
表面調整剤	「BYK-333」	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0194]

[illegible]

[0196] [表13]

表3 (続き-6)

		比較例								
		3	4	5	6	7	8	9	10	11
活性エネルギー線硬化型塗料組成物No.		50	51	52	53	54	55	56	57	58
重合性不飽和基含有アクリル樹脂(A)	A-3				62	56	56	56		
	A-5									56
	A-7	66								
	A-8								56	
	A'-1		56							
	A'-2			56						
ウレタン(メタ)アクリレート(B)	B-3							33		
	B-5									33
	B-6								33	
	B-7	34								
	B-8									
	B-9		33	33						
	B'-1				28					
	B'-2					33				
	B'-3						33			
重合性不飽和化合物(C)	重合性不飽和化合物(C-1)(※2)		11	11	10	11	11		11	11
	重合性不飽和化合物(C'-1)(※7)							11		
光重合開始剤(D)	「イルカキュア 184」	6	6	6	6	6	6	6	6	6
	「イルカキュア TPO」	1	1	1	1	1	1	1	1	1
紫外線吸収剤	「TINUVIN 400」	2	2	2	2	2	2	2	2	2
光安定剤	「TINUVIN 292」	2	2	2	2	2	2	2	2	2
表面調整剤	「BYK-333」	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

[0197] 表3中における(※)は下記を意味する。

[0198] (※2) 重合性不飽和化合物(C-1): 「アロニックス M-215」(商品名、東亜合成社製、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジアクリレート、重量平均分子量270、重合性不飽和基数2)。

[0199] (※3) 重合性不飽和化合物(C-2): 「Irr 214K」(商品名、ダイセル・オルネクス社製、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、重量平均分子量300、重合性不飽和基数2)

(※4) 重合性不飽和化合物(C-3): 「TMPTA」(商品名、ダイセル・オルネクス社製、トリメチロールプロパントリアクリレート、重量平均分子量286、重合性不飽和基数3)

(＊５) 重合性不飽和化合物 (C-4) : 「アロニックス M-315」
(商品名、東亜合成社製、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジ及びトリ
アクリレート、重量平均分子量 387、重合性不飽和基数 3)

(＊６) 重合性不飽和化合物 (C-5) : 「DPHA」 (商品名、ダイセル・オルネクス社製、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、重量平
均分子量 524、重合性不飽和基数 6)

(＊７) 重合性不飽和化合物 (C'-1) : 「SR740」 (商品名、サートマー社製、ポリエチレングリコール (1000) ジメタクリレート、重
量平均分子量 1,136、重合性不飽和基数 2)。

[0200] 試験板の作製

被塗物

(ABS 基材)

100mm×150mm×3.0mm のアクリロニトリルブタジエンスチレン板の表面をイソプロピルアルコールで脱脂して ABS 基材とした。

[0201] (AES 基材)

100mm×150mm×3.0mm のアクリロニトリルエチレンスチレン板の表面をイソプロピルアルコールで脱脂して AES 基材とした。

[0202] (ASA 基材)

100mm×150mm×3.0mm のアクリロニトリルスチレンアクリレート板の表面をイソプロピルアルコールで脱脂して ASA 基材とした。
。

[0203] 実施例 48

ABS 基材上に、実施例 1 で得た活性エネルギー線硬化型塗料組成物 No. 1 を、エアスプレーを用いて膜厚が 30 μm となるように塗装した。続いて、常温で 2 分間セッティングを行い、その後 80℃ で 3 分間プレヒートした。次に、メタルハライドランプを用いて 400mW/cm²、1,500mJ/cm² の UV 照射を行い、試験板を作製した。

[0204] 実施例 49～97、比較例 12～22

基材、活性エネルギー線硬化型塗料組成物として、表４に記載のものを使用し、活性エネルギー線硬化型塗料組成物の膜厚を表４に記載のとおりに変更する以外は、実施例４８と同様にして、各試験板を得た。

[0205] 試験板の評価

得られた各試験板について、各種試験を行った。評価結果を表４に示す。

[0206] 試験方法

塗膜外観（肌）：各試験板について、塗膜外観を下記基準にて評価した

S：平滑でユズ肌認められない

A：ごくわずかなユズ肌が認められる

B：ユズ肌が少し認められる

C：顕著なユズ肌が認められる。

[0207] 塗膜外観（光沢）：JIS K5600-4-7（1999）の鏡面光沢度（60度）に準じて各塗面の光沢度を測定した。測定した光沢度を下記基準により評価した。

[0208] A：鏡面光沢度（60度）が85以上である

B：鏡面光沢度（60度）が75以上85未満である

C：鏡面光沢度（60度）が70以上75未満である

D：鏡面光沢度（60度）が60以上70未満である

E：鏡面光沢度（60度）が60未満である。

[0209] 補修性：各試験板について、塗膜表面に付着しているホコリ、ゴミ等を、塗膜を研いで除去し、次いでその研ぎ目を磨き粉を用いて磨いて消すことにより、補修した。その際の補修性を下記基準により評価した。

[0210] S：塗膜からのホコリ等の除去及び塗膜の磨きが容易であり、補修部と未補修部の塗膜外観に差が認められない

A：塗膜からのホコリ等の除去及び塗膜の磨きがやや困難であるが、補修部と未補修部の塗膜外観に差がほとんど認められない

B：塗膜からのホコリ等の除去及び塗膜の磨きが困難であり、補修部と未補修部の塗膜外観に差が少し認められる

C：塗膜からのホコリ等の除去及び塗膜の磨きが困難であり、補修部と未補修部の塗膜外観に顕著な差が認められる。

[0211] 耐擦り傷性：ルーフにニチバン社製耐水テープにて試験板を貼りつけた自動車を、20℃の条件下、洗車機で15回洗車を行なった後の試験板の20度鏡面反射率（20° 光沢値）を測定し、試験前の20° 光沢値に対する光沢保持率（％）により評価した。該光沢保持率が高いほど耐擦り傷性が良好であることを表わす。洗車機は、ヤスイ産業社製「PO20 FWRC」を用いた。

- [0212] A：光沢保持率80％以上
B：光沢保持率75％以上80％未満
C：光沢保持率70％以上75％未満
D：光沢保持率50％以上70％未満
E：光沢保持率50％未満

[0213]

[表14]

表4

		被塗物	活性エネルギー線硬化型塗料組成物		硬化塗膜の性状値		評価結果			
			組成物名	膜厚 [μ m]	架橋間 分子量 [g/mol]	ガラス転 移温度 [$^{\circ}$ C]	塗膜外観		補修性	耐擦り 傷性
							肌	光沢		
実施例	48	ABS基材	1	30	770	50	S	A	A	A
	49		2	30	510	60	S	A	S	A
	50		3	30	570	58	S	A	S	A
	51		4	30	720	55	A	B	S	A
	52		5	30	880	45	A	C	A	A
	53		6	30	710	50	S	A	S	A
	54		7	30	450	56	S	A	S	A
	55		8	30	310	64	S	A	A	B
	56		9	30	570	45	S	A	S	A
	57		10	30	570	90	S	A	S	B
	58		11	30	570	120	S	A	A	C
	59		12	30	580	50	S	A	A	A
	60		13	30	550	50	S	A	A	A
	61		14	30	570	55	S	A	A	A
	62		15	30	420	70	S	A	A	C
	63		16	30	480	62	S	A	A	B
	64		17	30	590	53	S	A	A	A
	65		18	30	680	53	S	A	A	A
	66		19	30	770	45	S	A	A	A
	67		20	30	330	61	S	A	A	A
	68		21	30	390	58	S	A	S	A
	69		22	30	600	58	S	A	A	A
	70		23	30	530	58	S	A	A	A
	71		24	30	630	51	S	A	S	A
	72		25	30	680	46	S	A	S	A
	73		26	30	670	43	S	A	S	A
	74		27	30	480	59	S	A	S	A
	75		28	30	570	65	S	A	S	A
	76		29	30	550	58	S	A	S	A
	77		30	30	570	55	S	A	S	A
	78		31	30	540	60	S	A	S	A

[0214]

[表15]

表4(続き)

		被塗物	活性エネルギー線硬化型塗料組成物		硬化塗膜の性状値		評価結果			
			組成物名	膜厚 [μm]	架橋間分子量 [g/mol]	ガラス転移温度 [$^{\circ}\text{C}$]	塗膜外観		補修性	耐擦り傷性
							肌	光沢		
実施例	79	ABS基材	32	30	570	65	S	A	S	A
	80		33	30	580	68	S	A	S	A
	81		34	30	580	68	S	A	S	A
	82		35	30	580	90	S	A	S	B
	83		36	30	580	90	S	A	S	B
	84		37	30	580	90	S	A	S	B
	85		38	30	500	50	S	A	S	A
	86		39	30	490	52	S	A	S	A
	87		40	30	570	50	S	A	S	A
	88		41	30	540	25	S	A	S	A
	89		42	30	630	128	S	A	S	B
	90		43	30	800	63	S	A	A	C
	91		44	30	760	61	S	A	S	B
	92		45	30	580	56	S	A	S	B
	93		46	30	460	54	S	A	S	A
	94		47	30	410	52	S	A	A	A
	95		39	35	490	52	S	A	S	A
	96	ABS基材	34	30	580	68	S	A	S	A
	97	ASA基材	34	30	580	68	S	A	S	A
比較例	12	ABS基材	48	30	780	66	S	A	C	B
	13		49	30	720	52	S	A	C	E
	14		50	30	750	61	S	A	C	D
	15		51	30	460	57	S	A	C	C
	16		52	30	850	61	C	E	C	A
	17		53	30	840	62	S	A	C	E
	18		54	30	730	59	B	D	C	A
	19		55	30	500	60	S	A	C	E
	20		56	30	690	48	S	A	C	D
	21		57	30	290	66	S	A	C	E
	22		58	30	920	55	S	A	C	B

請求の範囲

- [請求項1] (A) 重量平均分子量が5,000～30,000の範囲内である重合性不飽和基含有アクリル樹脂、(B) 重量平均分子量が1,000以上5,000未満の範囲内であり、かつ、1分子内に平均して2～4個の重合性不飽和基を有するウレタン(メタ)アクリレート、(C) 重量平均分子量が200以上1,000未満の範囲内であり、かつ、1分子内に平均して2～9個の重合性不飽和基を有する重合性不飽和化合物及び(D) 光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化型塗料組成物であって、該活性エネルギー線硬化型塗料組成物を塗装して得られる硬化塗膜の架橋間分子量が300～900 g/molの範囲内である活性エネルギー線硬化型塗料組成物。
- [請求項2] 前記成分(A)、(B)及び(C)の合計固形分を基準として、成分(A)の固形分配合量が20～70質量%の範囲内であり、成分(B)の固形分配合量が10～60質量%の範囲内であり、成分(C)の固形分配合量が1～30質量%の範囲内である請求項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] さらに、紫外線吸収剤及び／又は光安定剤を含有する請求項1又は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] 硬化塗膜のガラス転移温度が20～80℃の範囲内である請求項1～3のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型塗料組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型塗料組成物を硬化した、架橋間分子量が300～900 g/molの範囲内である硬化塗膜。
- [請求項6] 被塗物上に、請求項1～4のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型塗料組成物の硬化塗膜を有する塗装物品。
- [請求項7] 被塗物上に、請求項1～4のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型塗料組成物を塗装して未硬化塗膜を形成した後、該未硬化塗膜に活性エネルギー線を照射し、硬化させることを特徴とする塗膜形

成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/081463

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D133/00(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i

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)

C09D1/00-201/10

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	JP 2002-293853 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 09 October 2002 (09.10.2002), claims; paragraphs [0001] to [0003]; example 6 (Family: none)	1-7
A	JP 2002-363480 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 18 December 2002 (18.12.2002), claims; paragraph [0001]; examples & US 2003/0109595 A1 claims; paragraph [0002]; examples & EP 1306399 A1 & DE 60219117 D & DE 60219117 T & CN 1414040 A	1-7
A	JP 11-140352 A (Ishihara Chemical Co., Ltd.), 25 May 1999 (25.05.1999), claims; paragraph [0011]; examples (Family: none)	1-7

☒ 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
17 November 2016 (17.11.16)

Date of mailing of the international search report
29 November 2016 (29.11.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/081463

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-20381 A (Fujikura Kasei Co., Ltd.), 03 February 2011 (03.02.2011), examples 13, 22 (Family: none)	1-7
A	JP 2012-252748 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 20 December 2012 (20.12.2012), claims; examples 1 to 2, 7 to 9 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D133/00(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i

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. C09D1/00-201/10

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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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
A	JP 2002-293853 A（関西ペイント株式会社）2002.10.09, 特許請求の範囲、段落[0001]～[0003]、実施例6（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2002-363480 A（関西ペイント株式会社）2002.12.18, 特許請求の範囲、段落[0001]、実施例 & US 2003/0109595 A1、特許請求の範囲、段落[0002]、実施例 & EP 1306399 A1 & DE 60219117 D & DE 60219117 T & CN 1414040 A	1-7

☒ 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

1 7 . 1 1 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 9 . 1 1 . 2 0 1 6

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）

吉岡 沙織

4 Z

3 6 4 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 0

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
A	JP 11-140352 A (石原薬品株式会社) 1999. 05. 25, 特許請求の範囲、 段落[0011]、実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2011-20381 A (藤倉化成株式会社) 2011. 02. 03, 実施例 1 3、2 2 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2012-252748 A (三菱レイヨン株式会社) 2012. 12. 20, 特許請求の範囲、実施例 1 ~ 2、7 ~ 9 (ファミリーなし)	1-7