

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5125100号
(P5125100)

(45) 発行日 平成25年1月23日(2013.1.23)

(24) 登録日 平成24年11月9日(2012.11.9)

(51) Int.Cl. F I
CO8G 59/14 (2006.01) CO8G 59/14
CO8F 290/00 (2006.01) CO8F 290/00

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2006-510909 (P2006-510909)	(73) 特許権者	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(86) (22) 出願日	平成17年3月1日(2005.3.1)	(74) 代理人	100083806 弁理士 三好 秀和
(86) 国際出願番号	PCT/JP2005/003372	(72) 発明者	新谷 健一 茨城県神栖市砂山五番壺 日立化成工業株式会社 山崎事業所内
(87) 国際公開番号	W02005/087831	(72) 発明者	濱田 啓司 茨城県神栖市砂山五番壺 日立化成工業株式会社 山崎事業所内
(87) 国際公開日	平成17年9月22日(2005.9.22)	(72) 発明者	近藤 秀一 茨城県神栖市砂山五番壺 日立化成工業株式会社 山崎事業所内
審査請求日	平成20年2月27日(2008.2.27)		
(31) 優先権主張番号	特願2004-68170 (P2004-68170)		
(32) 優先日	平成16年3月10日(2004.3.10)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合性不飽和結合を有するアクリル系重合体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子内にエポキシ基を1個以上かつ重合性不飽和結合を1個有する重合性不飽和化合物(a)と、該(a)成分以外の、分子内に重合性不飽和結合を1個有する重合性不飽和化合物(b)との共重合で得られるエポキシ基含有共重合体(c)に、カルボキシル基に結合する鎖長が短い分子量が150未満である短鎖不飽和カルボン酸(d1)およびカルボキシル基に結合する鎖長が長い分子量が150以上である長鎖不飽和カルボン酸(d2)を反応させることでアクリル系重合体(A)を合成し、該アクリル系重合体(A)に含まれる水酸基に対して、さらに分子内にイソシアナト基を1個かつ重合性不飽和結合を1個以上有するイソシアナト基含有重合性不飽和化合物(e)を0.1~0.8当量添加して付加反応させることを特徴とする、重合性不飽和結合を有するアクリル系重合体(A)の製造方法であって、

(a)成分と(b)成分とを共重合させる際の、(a)成分と(b)成分との配合量比は、(a)成分に対して(b)成分が重量比で10:90~60:40であり、

エポキシ基含有共重合体(c)の重量平均分子量は、30,000以上200,000以下の範囲内であり、

エポキシ基含有共重合体(c)は、ガラス転移温度が50以上130以下であり、

エポキシ基含有共重合体(c)に、短鎖不飽和カルボン酸(d1)および長鎖不飽和カルボン酸(d2)を反応させる際の、エポキシ基含有共重合体(c)のエポキシ基と、短鎖不飽和カルボン酸(d1)および長鎖不飽和カルボン酸(d2)に含まれるカルボキシ

ル基の合計量のカルボキシル基との当量比は、エポキシ基に対してカルボキシル基がモル比で1：0.8～1：1.1であり、

短鎖不飽和カルボン酸（d1）および長鎖不飽和カルボン酸（d2）は、これらの合計モル量（d1+d2）に対して、それぞれ20モル%以上80モル%以下となるように配合され、

アクリル系重合体（A）の重量平均分子量は、50,000以上500,000以下の範囲内であり、

アクリル系重合体（A）に含まれる反応性の不飽和二重結合基は、0.67モル/kg以上3.3モル/kg以下の範囲内である、

重合性不飽和結合を有するアクリル系重合体（A）の製造方法。

10

【請求項2】

前記アクリル系重合体（A）の水酸基価が30以上125以下であることを特徴とする、請求項1記載の重合性不飽和結合を有するアクリル系重合体（A）の製造方法。

【請求項3】

前記長鎖不飽和カルボン酸（d2）がカプロラクトン変性（メタ）アクリル酸を含有することを特徴とする請求項1又は2に記載の重合性不飽和結合を有するアクリル系重合体（A）の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、新規にして有用なる、活性エネルギー線硬化型樹脂の製造方法およびそれを用いた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に関するものである。さらに詳細には、本発明は、溶剤揮発後に塗膜表面がタックフリーとなり、ゴミや粉塵が付着することなく表面状態が良好で、硬化性に優れ、耐薬品性と柔軟性に優れる硬化塗膜が得られ、金属製品やプラスチック製品等のトップクリヤー層として用いる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に好適な、活性エネルギー線硬化型樹脂に関するものである。

【背景技術】

【0002】

金属部品やプラスチック製品、木工製品等の成型品には、耐久性の付与と意匠性の付与を目的として、成型品表面に塗料の塗装による塗膜形成がおこなわれていることが多い。塗装される成型品（以後、被塗物と称する）は多種多様な材質や形状であるため、それらを比較的容易に塗装することができるスプレー塗装や浸漬塗装法等が多く用いられている。

30

【0003】

近年では、予めフィルムに塗料を塗装し複層塗膜を形成した積層フィルムを接着剤や加熱転写により被塗物上に貼り付け、複層塗膜を形成する、活性エネルギー線硬化型のフィルム加飾法が提案されている（例えば、日本国特開6-100640号公報参照）。この方法によれば、スプレー塗装時の被塗物への未塗着塗料削減および溶剤揮発量の低減（塗装環境改善）や塗装工程の短縮（活性エネルギー線硬化による硬化・乾燥時間の短縮化）を図ることが可能である。

40

【発明の開示】

【0004】

上記のフィルム加飾法に用いる積層フィルムには、スプレー塗装等の塗膜形成方法で実現される塗膜の硬さ、不粘着性、耐溶剤性等の塗膜特性と、積層フィルムを被塗物に好適に加飾するための加工性が求められる。しかしながら、上記従来の積層フィルムでは、上記塗膜特性の確保と加工性を同時に確保することは困難であった。すなわち、塗膜特性を重視すると加工性が低下し、加工性を重視すると塗膜特性の確保が困難という問題があった。

【0005】

より具体的には、積層フィルムの加工性を重視した場合、例えば、成型品の形状に追隨

50

するように積層フィルムに対して柔軟性を付与する必要がある。この柔軟性はガラス転移温度の低い樹脂を使用した積層フィルムを用いる、または積層フィルムの架橋密度を低くする等によって達成可能である。しかしながら、上記のように柔軟性を重視すると、積層フィルムの不粘性および塗膜硬度の低下や耐薬品性の低下が発生する等のような塗膜特性の確保が困難であるという問題がある。

【0006】

このように、従来では、積層フィルムを用いて被塗物を加飾する際の加工性を確保するとともに、上記したスプレー塗装法等によって実現される塗膜特性や意匠性と同等レベル以上の塗膜特性や意匠性を得ることは困難であった。

【0007】

本発明は、上記従来の問題点を解決するためになされたものであって、その目的は従来のスプレー塗装法等と同等レベル以上の優れた意匠性及び塗膜特性を確保するとともに、被塗物の形状に追従して好適な加飾を行なうことができる等の優れた加工性を有し、積層フィルムのトップクリアー層として用いる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に好適な、重合性不飽和結合を有するアクリル系重合体の製造方法を提供することにある。

【0008】

本発明者らは、上記課題に対して鋭意検討をおこなった結果、アクリル系重合体に活性エネルギー線で硬化する不飽和二重結合を側鎖として導入し、かつ該不飽和二重結合の長さを制御することによって、従来技術では困難であった各種塗膜特性と加工性を両立させることが可能で、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に好適な、重合性不飽和結合を有するアクリル系重合体の製造方法を見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】

すなわち、本発明は、下記(1)～(7)に記載の事項をその特徴とするものである。

【0010】

(1) 分子内にエポキシ基を1個以上かつ重合性不飽和結合を1個有する重合性不飽和化合物(a)と、該(a)成分以外の、分子内に重合性不飽和結合を1個有する重合性不飽和化合物(b)との共重合で得られるエポキシ基含有共重合体(c)に、分子量が150未満である短鎖不飽和カルボン酸(d1)および分子量が150以上である長鎖不飽和カルボン酸(d2)を反応させることでアクリル系重合体(A)を合成することを特徴とする、重合性不飽和結合を有するアクリル系重合体(A)の製造方法。

【0011】

(2) 前記短鎖不飽和カルボン酸(d1)および前記長鎖不飽和カルボン酸(d2)は、これらの合計モル量(d1+d2)に対して、それぞれ20モル%以上80モル%以下となるように配合されることを特徴とする、上記(1)記載の重合性不飽和結合を有するアクリル系重合体(A)の製造方法。

【0012】

(3) 前記アクリル系重合体(A)の重量平均分子量が、50,000以上500,000以下の範囲内であることを特徴とする、上記(1)または(2)記載の重合性不飽和結合を有するアクリル系重合体(A)の製造方法。

【0013】

(4) 前記アクリル系重合体(A)に含まれる反応性の不飽和二重結合基が、0.67モル/kg以上3.3モル/kg以下の範囲内であることを特徴とする、上記(1)～(3)のいずれかに記載の重合性不飽和結合を有するアクリル系重合体(A)の製造方法。

【0014】

(5) 前記エポキシ基含有共重合体(c)は、ガラス転移温度が50以上130以下であることを特徴とする、上記(1)～(4)のいずれかに記載の重合性不飽和結合を有するアクリル系重合体(A)の製造方法。

【0015】

(6) 前記アクリル系重合体(A)に含まれる水酸基に対して、さらに分子内にイソシアナト基を1個かつ重合性不飽和結合を1個以上有するイソシアナト基含有重合性不飽和

10

20

30

40

50

化合物(e)を0.1~0.8当量添加して付加反応させることを特徴とする、上記(1)~(5)のいずれかに記載の重合性不飽和結合を有するアクリル系重合体(A)の製造方法。

【0016】

(7)前記アクリル系重合体(A)の水酸基価が30以上125以下であることを特徴とする、上記(1)~(6)のいずれかに記載の重合性不飽和結合を有するアクリル系重合体(A)の製造方法。

【0017】

本発明により製造される重合性不飽和結合を有するアクリル系重合体(A)は、硬化前塗膜の不粘着性、硬化後塗膜の硬度、耐薬品性を確保し、なおかつ優れた加工性を有するため、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に好適である。特にフィルム加飾法での積層フィルムのトップクリアー層に用いる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に好適である。

10

【0018】

本出願は、同出願人により先にされた日本国特許出願2004-068170号(出願日2004年3月10日)に基づく優先権主張を伴うものであって、これらの明細書を参照のためにここに組み込むものとする。

【0019】

以下、本発明について詳細に説明する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明の重合性不飽和結合を有するアクリル系重合体(A)の製造方法は、分子内にエポキシ基を1個以上かつ重合性不飽和結合を1個有する重合性不飽和化合物(a)と、該(a)成分以外の、分子内に重合性不飽和結合を1個有する重合性不飽和化合物(b)との共重合で得られるエポキシ基含有共重合体(c)に、分子量が150未満である短鎖不飽和カルボン酸(d1)および分子量が150以上である長鎖不飽和カルボン酸(d2)を反応させることでアクリル系重合体(A)を合成することをその特徴とするものである。

20

【0021】

本発明により得られるアクリル系重合体(A)は、主鎖構造にアクリル酸又はメタクリル酸(以下、両者を総称して(メタ)アクリル酸、または(メタ)アクリレートと記載する)の誘導体を重合してなるアクリル樹脂構造を含み、主鎖構造に結合する側鎖に重合性の短側鎖不飽和二重結合基と長側鎖不飽和二重結合基をそれぞれ1つ以上有する。なお、これら重合性の不飽和二重結合基とは、分子内又は分子間での反応によって架橋する置換基を意味し、それぞれアクリル系重合体(A)前駆体であるエポキシ基含有共重合体(c)に、上記短鎖不飽和カルボン酸(d1)および上記長鎖不飽和カルボン酸(d2)を反応させることによって、導入されるものである。

30

【0022】

本発明の製造方法では、まず、分子内にエポキシ基を1個以上かつ重合性不飽和結合を1個有する重合性不飽和化合物(a)と、該(a)成分以外の、分子内に重合性不飽和結合を1個有する重合性不飽和化合物(b)とを共重合させてエポキシ基含有共重合体(c)を合成する。

40

【0023】

上記(a)成分としては、分子内にエポキシ基を1個以上かつ重合性不飽和結合を1個有する重合性不飽和化合物であればよく、特に限定されないが、アクリル酸又はメタクリル酸の誘導体とエポキシ基含有化合物との化合物であることが好ましく、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート等のエポキシ基含有(メタ)アクリレートなどが挙げられ、これらは単独でも、2種以上併用してもよい。

【0024】

上記(b)成分としては、上記(a)成分以外であって、分子内に重合性不飽和結合を

50

1個有する不飽和化合物であればよく、特に限定されないが、アクリル酸又はメタクリル酸の各種のエステルであることが好ましく、例えば、メチル(メタ)アクリレート((メタ)アクリレートとはアクリレート及びメタクリレートを示す。以下同様。)、エチル(メタ)アクリレート、n-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、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、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)アクリレート等の脂環式(メタ)アクリレート、スチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニルモノマ、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等の芳香族(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート等のアルコキシアルキル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、2-メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート等のアルコキシアルコキシアルキル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ブトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジブプロピレングリコール(メタ)アクリレート等のアルコキシ(ポリ)アルキレングリコール(メタ)アクリレート、ピレノキシド付加物(メタ)アクリレート、オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、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)アクリレート等のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートなどの1種もしくは2種以上の組み合わせからなる混合物が挙げられる。

【0025】

前記(a)成分および(b)成分は、ラジカル重合開始剤の存在下で溶液重合法などの公知の方法にて共重合させてエポキシ基含有共重合体(c)とされる。ここで、これらの配合量としては、(a)成分と(b)成分の合計量{(a)+(b)}100重量部に対して、(a)成分は、好ましくは10~60重量部、より好ましくは20~45重量部、(b)成分は、好ましくは40~90重量部、より好ましくは55~80重量部である。(a)成分が10重量部未満であると、活性エネルギー線硬化型塗料としたときに得られる塗膜の硬化性及び硬化塗膜性能が全般的に低下する傾向にあり、60重量部を超えると塗膜の不粘着性が低下する傾向にある。

【0026】

こうして得られるエポキシ基含有共重合体(c)の重量平均分子量(ゲルパーミエーション・クロマトグラフィー法、標準ポリスチレン換算値)は、30,000~200,000であることが好ましく、50,000~150,000であることがより好ましい。エポキシ基含有共重合体(c)の重量平均分子量が30,000未満であると、アクリル系重合体(A)を活性エネルギー線硬化型塗料としたときに得られる塗膜の不粘着性が低下する傾向があり、また硬化後塗膜の耐擦り傷性が劣る傾向にある。一方、重量平均分子量が200,000を超えると、他の樹脂組成物(活性エネルギー線硬化型樹脂オリゴマー等)との相溶性が低下し、また粘度が高くなるため有機溶剤で適切な塗装粘度まで希釈すると固形分が著しく低下し塗装性が低下する傾向にある。

【0027】

また、このエポキシ基含有共重合体(c)のガラス転移温度は50~130であることが好ましく、60~110であることがより好ましい。ここで、エポキシ基含有共重合体(c)のガラス転移温度が50未満であると、アクリル系重合体(A)を活性エネルギー線硬化型塗料としたときに得られる塗膜の不粘着性が低下する傾向があり、130を超えると得られる塗膜の外観、硬化性及び塗装性が低下する傾向がある。

【0028】

10

20

30

40

50

ついで、上記エポキシ基含有共重合体(c)に不飽和カルボン酸化合物を反応させることで、当該エポキシ基含有共重合体(c)の側鎖に不飽和二重結合基を導入し、アクリル重合体(A)を得る。

【0029】

本発明では、上記不飽和カルボン酸化合物として、分子量150未満(より好ましくは分子量72以上100未満)の短鎖不飽和カルボン酸(d1)、および分子量150以上(より好ましくは分子量200以上1000未満)の長鎖不飽和カルボン酸(d2)をそれぞれ1種類以上使用する。

【0030】

上記短鎖不飽和カルボン酸(d1)としては、例えば、(メタ)アクリル酸及びこれらの2量体(アロニックスM5600)などが挙げられる。また、上記長鎖不飽和カルボン酸(d2)としては、例えば、カプロラクトン変成(メタ)アクリル酸(-カルボキシ-ポリカプロラクトンモノアクリレート:東亜合成社製アロニックスM5300)、水酸基含有(メタ)アクリレートと無水カルボン酸との開環反応で得られる化合物(フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレート:東亜合成社製アロニックスM5400、-アクリロイルオキシエチルヒドロジェンサクシネート:新中村化学社製NKエステル A-S A)などが挙げられる。

【0031】

エポキシ基含有共重合体(c)と不飽和カルボン酸化合物とを付加反応により反応させる際の、エポキシ基含有共重合体(c)のエポキシ基と不飽和カルボン酸化合物(短鎖不飽和カルボン酸(d1)と長鎖不飽和カルボン酸(d2)に含まれるカルボキシル基の合計量)のカルボキシル基の当量比は、エポキシ基に対してカルボキシル基がモル比で1:0.8~1:1.1となるように配合することが好ましい。エポキシ基とカルボキシル基の当量比が1:0.8未満の場合、得られた樹脂を活性エネルギー線硬化塗料とした場合の硬化性及び塗膜性能が全般的に低下する傾向にあり、1:1.1を超えた場合、上記同様の塗料とした場合の硬化前塗膜の不粘着性が低下する傾向にある。この反応は、塩基性触媒、リン系触媒などの存在下で公知の方法にて行うことができる。

【0032】

さらに、不飽和カルボン酸化合物の合計モル量(d1+d2)のうち、短鎖不飽和カルボン酸(d1)の含有量は下限値が20モル%以上であることが好ましく、33モル%以上であることがより好ましく、上限値が80モル%以下であることが好ましく、67モル%以下であることがより好ましい。一方、長鎖不飽和カルボン酸(d2)の含有量は下限値が20モル%以上であることが好ましく、33モル%以上であることがより好ましく、上限値が80モル%以下であることが好ましく、67モル%以下であることがより好ましい。短鎖不飽和カルボン酸(d1)の含有量が20モル%未満あるいは長鎖不飽和カルボン酸(d2)の含有量が80モル%を超えると、活性エネルギー線硬化型塗料とした時に、硬化後塗膜の耐薬品性、塗膜硬度が劣る傾向であり、好ましくない。短鎖不飽和カルボン酸(d1)の含有量が80モル%を超える、あるいは長鎖不飽和カルボン酸(d2)の含有量が20モル%未満であると、活性エネルギー線硬化型塗料とした時に、硬化後塗膜の柔軟性が劣る傾向であり、好ましくない。

【0033】

本発明の製造方法では、さらに、上記で得られたアクリル系重合体(A)に含まれる水酸基に、分子内にイソシアナト基を1個かつ重合性不飽和結合を1個以上有する、イソシアナト基含有重合性不飽和化合物(e)を付加反応させてもよい。

【0034】

上記イソシアナト基含有重合性不飽和化合物(e)としては、例えば、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(昭和電工社製 商品名カレンズMOI)や2-ヒドロキシエチルアクリレート1モルとヘキサメチレンジイソシアネート1モルの付加物などの、分子中に水酸基を1個有する(メタ)アクリレート化合物とジイソシアネート化合物を反応させて得られる、分子中にイソシアナト基を1個有するイソシアナト基含有(メタ)アク

10

20

30

40

50

リレート化合物などが挙げられる。

【0035】

上記イソシアナト基含有重合性不飽和化合物(e)の配合量としては、上記で得られたアクリル系重合体(A)に含まれる水酸基に対して0.1当量以上0.8当量以下となるように添加することが好ましく、0.2当量以上0.7当量以下となるように添加することがより好ましい。イソシアナト基含有重合性不飽和化合物(e)の配合量が上記水酸基に対して0.1当量未満では、アクリル系重合体(A)を活性エネルギー線硬化型塗料とした際に硬化後の塗膜特性が全般的に低下する傾向であり好ましくない。一方、イソシアナト基含有重合性不飽和化合物(e)の配合量が上記水酸基に対して0.8当量を超えると、アクリル系重合体(A)を活性エネルギー線硬化型塗料とした際に硬化後の塗膜外観等の塗膜特性が低下する傾向にあり好ましくない。

10

【0036】

上記のようにして得られる重合性不飽和結合を有するアクリル系重合体(A)の重量平均分子量(ゲルパーミエーション・クロマトグラフィ法、標準ポリスチレン換算値)は、50,000~500,000が好ましく、より好ましくは80,000~400,000である。アクリル系重合体(A)の重量平均分子量が50,000未満であるとアクリル系重合体(A)を活性エネルギー線硬化型塗料としたときに得られる塗膜の不粘着性が低下する傾向であり、また硬化塗膜の塗膜硬度が劣る傾向にある。一方、アクリル系重合体(A)の重量平均分子量が500,000を超えると他の樹脂組成物(活性エネルギー線硬化樹脂オリゴマー等)との相溶性が低下し、また粘度が高くなるため有機溶剤で適切な塗装粘度まで希釈すると固形分が著しく低下し塗装性が低下する傾向にある。

20

【0037】

また、上記アクリル系重合体(A)に含まれる反応性の不飽和二重結合基は、下限値で0.67モル/kg以上であることが好ましく、1.1モル/kg以上であることがより好ましく、上限値が3.3モル/kg以下であることが好ましく、2.2モル/kg以下であることがより好ましい。上記アクリル系重合体(A)に含まれる反応性の不飽和二重結合基が0.67モル/kg未満であると、アクリル系重合体(A)を活性エネルギー線硬化型塗料とした際の硬化塗膜の硬度および耐溶剤性等の塗膜特性が低下する傾向であり好ましくない。一方、反応性の不飽和二重結合基が3.3モル/kgを超えると、アクリル系重合体(A)を活性エネルギー線硬化型塗料とした際、他の重合性オリゴマー等との相溶性が低下し、塗膜外観が低下する傾向であり、また硬化後の柔軟性が低下する傾向であり好ましくない。

30

【0038】

また、上記アクリル系重合体(A)の水酸基価は30以上125以下であることが好ましく、50以上100以下であることがより好ましい。アクリル系重合体(A)の水酸基価が、30未満であると、他の樹脂組成物(活性エネルギー線硬化樹脂オリゴマー等)との相溶性が低下し、塗膜に濁りが生じる傾向があり好ましくなく、125を超えると、クリア塗膜の耐水性が低下する傾向があり好ましくない。

【0039】

以下、本発明を実施例及び比較例に基づいてより詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

40

【実施例】

【0040】

<エポキシ基含有共重合体(c)の製造>

実施例1~5および比較例1、2のエポキシ基含有共重合体(c)を下記表1に示す配合に従い製造した。すなわち、反応容器中に(I)を仕込み、窒素ガス雰囲気下攪拌しながら110℃まで加熱した。110℃で(II)(上記重合性単量体成分と重合開始剤としてパーブチルO(日本油脂社製 商品名、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート)の混合液)を2時間に亘って滴下した。滴下終了後更に1時間110℃で反応を行い、その後、(III)を1時間に亘って滴下した。滴下終了後、145℃に加熱させ

50

更に2時間反応を続け、100以下に冷却後(IV)を添加してエポキシ基含有共重合体(c)を合成した。各実施例および比較例で得られたエポキシ基含有共重合体(c)の特性を下記表1に示す。なお、表中の配合量は重量(g)であり、各特性値は以下に記す手法で評価した。

【0041】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
(I)トルエン	70	70	70	70	70	70	70
メタクリル酸メチル	35.8	31.8	50	55.5	52	51.4	51.4
(II)イソボルニルメタクリレート	34.2	24.2	33	22	23.4	24.5	24.5
メタクリル酸グリシジル	30	30	10	22.5	24.6	24.1	24.1
パーブチルO	0.6	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
(III)トルエン	25	25	25	25	25	25	25
パーブチルO	1	1	1	1	1	1	1
(IV)トルエン	29	29	29	29	29	29	29
合計	225.6	211.4	218.4	225.4	225.4	225.4	225.4
重量平均分子量	60,000	110,000	110,000	110,000	110,000	110,000	110,000
加熱残分(%)	46.5	45.8	45.7	46.5	45.7	46.5	45.7
ガラス転移温度(°C)	97	60	97	97	97	97	97

10

【0042】

(重量平均分子量)

以下の機器測定条件で測定し、標準ポリスチレン換算分子量を求めた。

使用機器：日立L6000型高速液体クロマトグラフィー

カラム：ゲルパックR400、R450及びR400M(日立化成工業(株)商品名)

20

溶離液：テトラヒドロフラン

カラム温度：40

試料濃度：0.1g/5ml

流量：2ml/min

検出器：日立L3350型示差屈折率計

【0043】

(ガラス転移温度(Tg))

下記式を用い、各成分の単独重合体のTg(文献値)から算出した。

$$1/Tg = (W_i / Tg_i)$$

W_i：各成分の質量分率

30

Tg_i：各成分の単独重合体のTg

【0044】

<重合性不飽和結合を有するアクリル系重合体(A)の製造>

上記で得られた各実施例および比較例のエポキシ基含有共重合体(c)に、下記表2に示す配合に従って重合性不飽和結合を導入し、重合性不飽和結合を有するアクリル系重合体(A)を得た。すなわち、反応容器中に(V)を仕込み、空気吹き込み下、攪拌しながら90まで加熱した。90で(VI)を添加し、90で1時間反応をおこない、その後105まで加熱し、樹脂固形分酸価が8以下になるまで105で反応をおこなった。その後(VII)を添加した後、温度を75にして(VIII)(昭和電工社製商品名カレンズMOI;メタクリロイルオキシエチルイソシアネート)を添加し、75

40

で2時間反応させた。その後60以下に冷却し、(IX)を添加して重合性不飽和結合を有するアクリル系重合体(A)を合成した。各実施例および比較例で得られたアクリル系重合体(A)の特性を下記表2に示す。なお、表中の配合量は重量(g)であり、各特性値は以下に記す手法で評価した。

【0045】

【表 2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
(V)	エポキシ基含有 共重合体(前駆体)	225.6	225.4	225.4	225.4	225.4	225.4
	短鎖不飽和カルボン酸(d1) アクリル酸(分子量72)	7.84	7.84	2.6	9.43	2.6	12.2
	長鎖不飽和カルボン酸(d2) アロックスAM5300(分子量315)	34.2	34.2	11.4	10.1	44.9	—
	ハイドロキノンモノメチルエーテル	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43
	トルエン	56	56	20	30	30	20
(VI)	臭化ジラエチルアンモニウム	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81
	トルエン	3	3	3	3	3	3
(VII)	ハイドロキノンモノメチルエーテル	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43
	トルエン	3	3	3	3	3	3
(VIII)	カレンスMOI	16.9	10.1	1.9	5.9	5.9	—
	トルエン	5	5	5	5	5	—
	ジブチルチンジラレート	0.043	0.043	0.043	0.043	0.043	—
(IX)	メタノール	2	2	2	2	2	—
	トルエン	10	10	10	10	10	40
	合計	365.253	358.253	285.913	305.443	333.513	275.27
樹脂 特性 例	質量平均分子量	150,000	200,000	200,000	200,000	200,000	200,000
	加熱残分(%)	44.0	44.0	40.0	41.0	45.8	40.8
	前駆体ガラス転移温度(°C)	97	60	97	97	97	97
	短鎖不飽和カルボン酸(d1) (モル%)	50	50	50	80	20	100
	長鎖不飽和カルボン酸(d2) (モル%)	50	50	50	20	80	—
	固形分水酸基価(mgKOH/g)	37	55	35	54	49	85
	不飽和二重結合基量(モル/kg)	2.04	1.86	0.71	1.57	1.39	1.51

10

【0046】

(不飽和二重結合基量)

20

樹脂固形分1000g当りに含有する不飽和カルボン酸(短鎖不飽和カルボン酸(d1)と長鎖不飽和カルボン酸(d2)の合計モル数)とイソシアナト基含有重合性不飽和化合物(e)との合計モル数を配合計算値から算出した。

【0047】

(水酸基価)

下記式を用い、(1)~(3)の手順で樹脂の固形分水酸基価を算出した。

(1) イソシアナト基含有化合物付加前の水酸基価の算出(OH1)

$$OH1 = \{ (A1 + B1) \times C1 \} + \{ (A2 + B2) \times C2 \} / P1$$

(2) 水酸基に対するイソシアナト基含有化合物の当量配合量の算出

$$D2 = (42 \times P1 \times OH1) / (561 \times E)$$

30

(3) イソシアナト基含有化合物付加後の水酸基価の算出(OH2)

$$OH2 = \{ (OH1 \times P1) \times \{ 1 - (D1 / D2) \} \} / P2$$

A1: 短鎖不飽和カルボン酸化合物の重量部

A2: 長鎖不飽和カルボン酸化合物の重量部

B1: A1と同モル数のエポキシ基含有化合物の重量部

B2: A2と同モル数のエポキシ基含有化合物の重量部

C1: A1+B1付加物の水酸基価

C2: A2+B2付加物の水酸基価

D1: イソシアナト基含有化合物の重量部

D2: 水酸基に対して当量配合量のイソシアナト基含有化合物の重量部

40

E: イソシアナト基含有化合物のNCO含有量(%)

P1: イソシアナト基含有化合物を除いた成分の重量部

P2: 全成分の合計重量部

OH1: イソシアナト基含有化合物付加前の樹脂固形分水酸基価

OH2: イソシアナト基含有化合物付加後の樹脂固形分水酸基価

【0048】

(酸価)

JIS K5601-2-1に準じて、試料を0.1N水酸化カリウム溶液で滴定し下記式にて酸価を算出した。

$$\text{酸価} = (A \times f) / B$$

50

- A : 水酸化カリウム溶液滴定量 (m l)
- B : 試料の質量 (g)
- f : 水酸化カリウム溶液の真のモル濃度

【 0 0 4 9 】

< アクリル系重合体 (A) の評価 >

・ クリヤー塗料の作製

上記で得られた各実施例および比較例の重合性不飽和結合を有するアクリル系重合体 (A) の固形分重量 1 0 0 g に対して光重合開始剤としてイルガキュア 1 8 4 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ (株) 製 ; 固形分重量 1 0 0 %) を 4 g 加え、塗料固形分 3 5 % になるようにトルエンを加えて攪拌・混合し、活性エネルギー線硬化型クリヤー塗料を作製した。

10

【 0 0 5 0 】

・ 試験板の作成

上記クリヤー塗料をガラス板およびブリキ板 (厚さ 0 . 5 m m) にバーコーター # 6 0 で塗布し、8 0 ° で 1 0 分間乾燥させた。その後、上記試験板を紫外線 (U V) 照射機 U V - 8 4 0 8 (日本電池株式会社製) を用いて、積算光量を 2 , 0 0 0 m J / c m ² として、U V 照射をおこない硬化塗膜を作製した。

【 0 0 5 1 】

上記試験板にて不粘着性、硬度、耐薬品性、柔軟性の評価をおこなった。試験方法および試験結果 (表 3) を以下に記載する。

20

【 0 0 5 2 】

(不粘着性)

U V 硬化前および硬化後の試験板を 8 0 ° で 1 0 分間乾燥し、その後 2 5 ° にて 5 分間放置したあとのクリヤー塗膜の粘着性を指触によって以下基準にて判定した。

判定基準 : 粘着性なし (合格) 粘着性あり × (不合格)

【 0 0 5 3 】

(硬度)

J I S K 5 6 9 9 - 5 - 4 に準じて、鉛筆硬度の測定を行い、H B 以上であれば合格 () とし、H B 未満であれば不合格 (×) として判定した。

30

【 0 0 5 4 】

(耐薬品性)

硬化後塗膜をガーゼにメチルエチルケトンを含ませて 1 0 0 回ラビングし、塗膜外観を評価した。

判定基準 : 異状なし (合格) 塗膜溶解あり × (不合格)

【 0 0 5 5 】

(柔軟性)

ブリキ板基材の試験板を J I S K 5 6 0 0 - 5 - 1 に準じて、直径 3 2 m m のマンドレルを用いて評価を行った。

判定基準 : ワレなし (合格) ワレ発生 × (不合格)

40

【 0 0 5 6 】

【 表 3 】

塗膜評価結果

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
硬化前不粘着性	○	○	○	○	○	○	×
硬化後不粘着性	○	○	○	○	○	○	○
硬度	○	○	○	○	○	○	×
耐薬品性	○	○	○	○	○	○	×
柔軟性	○	○	○	○	○	×	○

【 0 0 5 7 】

50

表3より、実施例のアクリル系重合体(A)を用いて作製した活性エネルギー線硬化型クリヤー塗料で形成された塗膜は、不粘着性、硬度、耐薬品性、柔軟性の全てにおいて、比較例のそれよりも優れていることが分かる。

【0058】

前述したところが、この発明の好ましい実施態様であること、多くの変更及び修正をこの発明の精神と範囲とにそむくことなく実行できることは当業者によって了承されよう。

フロントページの続き

審査官 吉備永 秀彦

- (56)参考文献 特開平06-161108(JP,A)
特開平09-110948(JP,A)
特開2001-059005(JP,A)
特開2003-336004(JP,A)
特開平07-070289(JP,A)
特開平10-306138(JP,A)
特開2000-292921(JP,A)
特開平09-087346(JP,A)
特開2004-091765(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 59/00- 59/72
C08F 2/00-299/08
C08L 1/00-101/16
C08K 3/00- 13/08
C09D 1/00-201/10
CA/REGISTRY(STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)