



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105102495 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201480018403. 7

代理人 葛凡

(22) 申请日 2014. 03. 18

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

2013-066366 2013. 03. 27 JP

C08F 290/06(2006. 01)

C09D 4/02(2006. 01)

C09D 175/16(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 09. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/057283 2014. 03. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/156814 JA 2014. 10. 02

(71) 申请人 DIC 株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 村川卓 安村隆志

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

活性能量射线固化性组合物、其固化涂膜、以及具有该固化涂膜的物品

(57) 摘要

本发明提供一种活性能量射线固化性组合物,其特征在于,含有:平均重复单元数4~20的聚氧化烯链介由氨基甲酸酯键而与具有异氰脲酸酯环的结构键合,且在与上述氨基甲酸酯键相反侧的聚氧化烯链的末端具有(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯(A);和具有己内酯结构的(甲基)丙烯酸酯(B)。该活性能量射线固化性组合物能够对各种物品的表面赋予柔软触感性,且可得到与塑料基材的密合性高的涂膜。作为上述物品,可以列举出例如冰箱、电视、空调等家电制品的主体及其遥控器、便携电话、智能手机、个人电脑等信息终端的框体、汽车内装材料等塑料成形品。

1. 一种活性能量射线固化性组合物,其特征在于,含有:平均重复单元数 4 ~ 20 的聚氧化烯链介由氨基甲酸酯键而与具有异氰脲酸酯环的结构键合,且在与所述氨基甲酸酯键相反侧的聚氧化烯链的末端具有(甲基)丙烯酸酯基的(甲基)丙烯酸酯(A);和具有己内酯结构的(甲基)丙烯酸酯(B)。

2. 根据权利要求 1 所述的活性能量射线固化性组合物,其中,固体成分中的酯基浓度为 1.2 ~ 6.5mmol/g。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的活性能量射线固化性组合物,其中,所述(甲基)丙烯酸酯(A)是使具有异氰脲酸酯环的多异氰酸酯(a1)与平均重复单元数 4 ~ 20 的聚氧化烯单(甲基)丙烯酸酯(a2)反应而得到的。

4. 根据权利要求 3 所述的活性能量射线固化性组合物,其中,所述聚氧化烯单(甲基)丙烯酸酯(a2)为聚氧丙烯单(甲基)丙烯酸酯和/或聚氧乙烯单(甲基)丙烯酸酯。

5. 根据权利要求 3 或 4 所述的活性能量射线固化性组合物,其中,所述多异氰酸酯(a1)包含六亚甲基二异氰酸酯的三聚物。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 中任一项所述的活性能量射线固化性组合物,其中,所述(甲基)丙烯酸酯(B)所具有的己内酯结构的平均重复单元数为 2 ~ 10。

7. 一种固化涂膜,其特征在于,是通过对权利要求 1 ~ 6 中任一项所述的活性能量射线固化性组合物照射活性能量射线而得到的。

8. 一种物品,其特征在于,具有权利要求 7 所述的固化涂膜。

活性能量射线固化性组合物、其固化涂膜、以及具有该固化涂膜的物品

技术领域

[0001] 本发明涉及能够对各种物品的表面赋予柔软触感性、且可以得到与基材的密合性高的涂膜的活性能量射线固化性组合物；以及使用其的物品。

背景技术

[0002] 近年来,在冰箱、电视、空调等家电制品的主体及其遥控器、便携电话、智能手机、个人电脑等信息终端的框体等中广泛使用了塑料成形品。这些塑料成形品也有时直接使用成形后的部件,但是大多为了赋予设计性而进行涂装。以往,作为赋予的设计,大多是颜色、光泽等视觉上能够辨识的设计,然而,最近正在研究通过涂装而赋予例如用手指碰触时感觉到柔软的柔软触感性等触感。

[0003] 作为赋予上述柔软触感性的材料,提出了活性能量射线固化型外涂用组合物,其含有:使 1 分子中具有 2 个以上羟基的聚酯多元醇以及六亚甲基二异氰酸酯反应而得到的异氰酸酯化合物进一步与具有羟基的(甲基)丙烯酸酯反应而得到的活性能量射线固化性聚氨酯(甲基)丙烯酸酯;和光聚合引发剂(例如,参考专利文献 1)。但是,关于该活性能量射线固化型外涂用组合物,存在柔软触感性所需的高弹性以及低握持感这样的触感不充分的问题。

[0004] 因此,要求能够对塑料成形品的表面赋予柔软触感性、以及与塑料成形品的密合性高的活性能量射线固化性组合物。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1:日本特开 2007-131700 号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 本发明要解决的课题在于,提供能够对各种物品的表面赋予优良的触感的柔软触感性、且可得到与基材的密合性高的涂膜的活性能量射线固化性组合物以及使用该组合物的物品。

[0010] 用于解决课题的方法

[0011] 本发明人为了解决上述课题进行了深入的研究,结果发现,通过使用含有具有异氰脲酸酯环和聚氧化烯链的(甲基)丙烯酸酯、和具有己内酯结构的(甲基)丙烯酸酯的活性能量射线固化性组合物,从而能够对各种物品的表面赋予柔软触感性,且可得到与基材的密合性高的涂膜,至此完成了发明。

[0012] 即,本发明涉及活性能量射线固化性组合物以及使用其的物品,所述活性能量射线固化性组合物的特征在于,含有:平均重复单元数 4 ~ 20 的聚氧化烯链介由氨基甲酸酯键而与具有异氰脲酸酯环的结构通过键合,且在与上述氨基甲酸酯键相反侧的聚氧化烯链

的末端具有(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯(A);和具有己内酯结构的(甲基)丙烯酸酯(B)。

[0013] 发明效果

[0014] 本发明的活性能量射线固化性组合物,能够对各种物品的表面赋予柔软触感性,且可得到与基材的密合性高的涂膜。因此,能够对冰箱、电视、空调等家电制品的主体及其遥控器、便携电话、智能手机、个人电脑等信息终端的框体等广泛的塑料成形品的表面赋予柔软触感性。

具体实施方式

[0015] 本发明的活性能量射线固化性组合物含有:平均重复单元数4~20的聚氧化烯链介由氨基甲酸酯键而与具有异氰脲酸酯环的结构键合、且在与上述氨基甲酸酯键相反侧的聚氧化烯链的末端具有(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯(A);和具有己内酯结构的(甲基)丙烯酸酯(B)。需要说明的是,上述聚氧化烯链与其末端的(甲基)丙烯酰基可以介由氨基甲酸酯键等2价的有机基团来键合。

[0016] 需要说明的是,本发明中,“(甲基)丙烯酰基”是指丙烯酰基和甲基丙烯酰基中的一方或双方,“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯中的一方或双方,“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸和甲基丙烯酸中的一方或双方。

[0017] 首先,对上述(甲基)丙烯酸酯(A)进行说明。上述(甲基)丙烯酸酯(A)在其结构中具有异氰脲酸酯环以及平均重复单元数4~20的聚氧化烯链。

[0018] 作为上述(甲基)丙烯酸酯(A)的制造方法,可以列举出例如下述的(1)~(3)的方法。

[0019] (1)使具有异氰脲酸酯环的多异氰酸酯化合物(a1)的异氰酸酯基、与聚氧化烯单(甲基)丙烯酸酯(a2)所具有的羟基发生氨基甲酸酯化反应的方法。

[0020] (2)使上述多异氰酸酯化合物(a1)的异氰酸酯基、与聚氧化烯(聚烷撑二醇)所具有的二个羟基中的一个羟基发生氨基甲酸酯化反应,然后使残存的羟基与(甲基)丙烯酸发生酯化反应的方法。

[0021] (3)在上述(2)的氨基甲酸酯化反应后,使残存的羟基与具有异氰酸酯基以及(甲基)丙烯酰基的化合物(a3)反应的方法。

[0022] 需要说明的是,通过上述(1)~(3)的方法进行的氨基甲酸酯化反应以及酯化反应可以通过公知的方法进行。例如,氨基甲酸酯化反应优选在氨基甲酸酯化催化剂的存在下进行。作为上述氨基甲酸酯化催化剂,可以列举出例如:三乙胺等胺化合物、二月桂酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、三月桂酸辛基锡、二新癸酸二辛基锡、二乙酸二丁基锡、二乙酸二辛基锡、二辛酸锡等有机锡化合物、辛酸锌(2-乙基己酸锌)等有机金属化合物等。

[0023] 另外,上述(2)或(3)的方法中,通过仅仅上述三异氰酸酯化合物(a1)和聚氧化烯参与的氨基甲酸酯化反应,而存在产生聚氨酯的问题,因此,难以控制该反应,但在(1)的方法中,不存在这样的问题,因而,更容易得到上述(甲基)丙烯酸酯(A),因此优选。

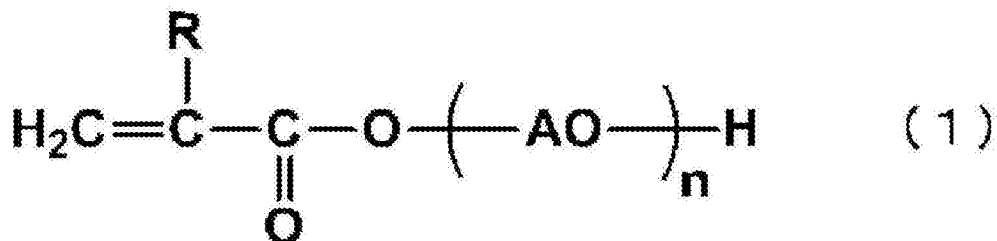
[0024] 作为上述多异氰酸酯化合物(a1),只要是在其结构上具有异氰脲酸酯环的多异氰酸酯化合物即可,可以列举出例如二异氰酸酯的三聚物。作为上述二异氰酸酯,可以列举出例如六亚甲基二异氰酸酯、苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、

异佛尔酮二异氰酸酯等。另外,使这些二异氰酸酯的三聚物与多元醇反应而得到的多异氰酸酯也可以作为上述多异氰酸酯化合物(a1)来使用。作为上述多元醇,可以列举出例如2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、1,3-己二醇、1,6-己二醇等脂肪族二醇、不饱和脂肪族醇的二聚物等。另外,这些多异氰酸酯化合物(a1)可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0025] 上述多异氰酸酯化合物(a1)中,从得到触感更好的柔软触感性出发,优选包含六亚甲基二异氰酸酯的三聚物。

[0026] 上述聚氧化烯单(甲基)丙烯酸酯(a2)是具有平均重复单元数4~20的聚氧化烯链和一个(甲基)丙烯酰基的化合物,可以列举出例如由下述通式(1)表示的化合物。

[0027]



[0028] (通式(1)中,R表示氢原子或甲基,A表示亚烷基,n表示平均重复数,其范围为4~20。需要说明的是,A为1种或2种以上,在为2种以上的情况下,重复单元可以配置成无规状,也可以配置成嵌段状)。

[0029] 另外,关于上述聚氧化烯单(甲基)丙烯酸酯(a2),优选在由上述通式(1)表示的化合物中A为碳原子数1~6的亚烷基,更优选A为亚丙基的聚氧丙烯单(甲基)丙烯酸酯、A为亚乙基的聚氧乙烯单(甲基)丙烯酸酯。

[0030] 另外,上述通式(1)中,表示氧化烯的平均重复数的n的范围优选为5~14,更优选为6~13。

[0031] 作为上述聚氧化烯单(甲基)丙烯酸酯(a2)的具体例,可以列举出:日油株式会社制的“Blemmer AP-400”(氧化丙烯(以下,简单记为“PO”)的平均重复单元数n=6)、“Blemmer AP-550”(PO的平均重复单元数n=9)、“Blemmer AP-800”(PO的平均重复单元数n=13)、“Blemmer AE-200”(氧化乙烯(以下,简单记为“EO”。)的平均重复单元数n=4.5)、“Blemmer AE-400”(EO的平均重复单元数n=10)等。需要说明的是,这些聚氧化烯单(甲基)丙烯酸酯(a2)可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0032] 作为具有上述异氰酸酯基和(甲基)丙烯酰基的化合物(a3),可以列举出例如:2-(甲基)丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、1,1-(双(甲基)丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯等。

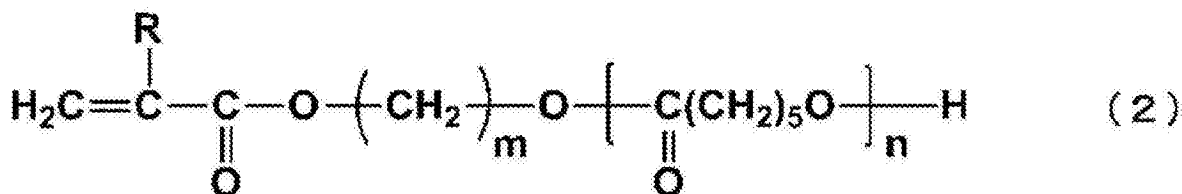
[0033] 上述(1)的方法中,制造上述(甲基)丙烯酸酯(A)时,上述多异氰酸酯化合物(a1)所具有的异氰酸酯基(NCO)与上述聚氧乙烯单(甲基)丙烯酸酯(a2)所具有的羟基(OH)的当量比(NCO/OH)优选为0.8~1.1的范围,更优选为0.9~1.05的范围,进一步优选为0.95~1.02的范围。

[0034] 接着,对上述(甲基)丙烯酸酯(B)进行说明。上述(甲基)丙烯酸酯(B)在其结构中具有己内酯结构以及(甲基)丙烯酰基。

[0035] 作为上述(甲基)丙烯酸酯(B),可以列举出例如:由下述通式(2)表示的己内酯改性(甲基)丙烯酸烷基酯(BA)、使上述(甲基)丙烯酸酯(BA)与多异氰酸酯化合物发生氨基甲酸酯化反应而得到的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(BU)、使上述(甲基)丙烯酸

酯 (BA) 与多元羧酸化合物发生酯化反应而得到的聚酯 (甲基) 丙烯酸酯 (BE)、使多元醇的羟基的一部分或全部利用己内酯改性后的化合物与 (甲基) 丙烯酸发生酯化反应而得到的 (甲基) 丙烯酸酯 (BM) 等。

[0036]



[0037] (通式 (2) 中, R 表示氢原子或甲基, m 为 1 ~ 6 的整数, n 表示平均重复单元数, 其范围为 1 ~ 10。)

[0038] 作为上述 (甲基) 丙烯酸酯 (B), 这些中, 从密合性、柔软触感性提高的观点出发, 优选己内酯结构的平均重复单元数为 2 ~ 10 的 (甲基) 丙烯酸酯。

[0039] 作为上述己内酯改性 (甲基) 丙烯酸烷基酯 (BA) 的具体例, 可以列举出: 株式会社大赛璐制的“PLACCEL FA-2D”(通式 (2) 中的 m = 2, n = 2)、“PLACCEL FA-5”(通式 (2) 中的 m = 2, n = 5)、“PLACCEL FA-10”(通式 (2) 中的 m = 2, n = 10) 等。需要说明的是, 这些聚己内酯改性 (甲基) 丙烯酸烷基酯 (BA) 可以单独使用, 也可以并用 2 种以上。

[0040] 作为用于制造上述 (甲基) 丙烯酸酯 (BU) 的多异氰酸酯化合物, 可以列举出例如: 甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、间苯二亚甲基二异氰酸酯、间苯双 (二甲基亚甲基) 二异氰酸酯等芳香族二异氰酸酯化合物; 六亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、1,3-双 (异氰酸根合甲基) 环己烷、2-甲基-1,3-二异氰酸根合环己烷、2-甲基-1,5-二异氰酸根合环己烷、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等脂肪族或脂环式二异氰酸酯化合物等。

[0041] 另外, 作为上述多异氰酸酯化合物, 还可以使用: 使上述二异氰酸酯化合物与多元醇进行加成反应而得到的具有异氰酸酯基的预聚物; 使上述二异氰酸酯化合物发生环化三聚化而得到的具有异氰脲酸酯环的化合物; 使上述二异氰酸酯化合物与水反应而得到的具有脲键或缩二脲键的多异氰酸酯化合物等。

[0042] 上述多异氰酸酯化合物可以单独使用, 也可以并用 2 种以上。

[0043] 需要说明的是, 对于制造上述 (甲基) 丙烯酸酯 (BU) 时的氨基甲酸酯化反应来说, 作为上述 (甲基) 丙烯酸酯 (A) 的制造方法, 可通过上述公知的方法来进行。

[0044] 作为用于制造上述 (甲基) 丙烯酸酯 (BE) 的多元羧酸化合物, 可以列举出例如: 丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、癸二酸、马来酸等脂肪族多元羧酸化合物; 邻苯二甲酸、偏苯三酸等芳香族多元羧酸化合物等。

[0045] 另外, 作为上述多元羧酸化合物, 也可以使用使上述多元羧酸化合物与多元醇反应而得到的具有羧基的预聚物等。

[0046] 需要说明的是, 制造上述 (甲基) 丙烯酸酯 (BE) 时的酯化反应可以通过公知的方法进行。

[0047] 作为用于制造上述 (甲基) 丙烯酸酯 (BM) 的多元醇, 可以列举出: 三羟甲基丙烷、季戊四醇、双三羟甲基丙烷、二季戊四醇、三季戊四醇、双甘油、聚甘油等。

[0048] 需要说明的是, 制造 (甲基) 丙烯酸酯 (BM) 时的酯化反应可以通过公知的方法进

行。

[0049] 作为上述(甲基)丙烯酸酯(BM)的具体例,可以列举出:日本化药株式会社制的“KAYARAD DPCA-60”(己内酯改性二季戊四醇六丙烯酸酯、己内酯的平均重复单元数1)、“KAYARAD DPCA-120”(己内酯改性二季戊四醇六丙烯酸酯、己内酯的平均重复单元数2)等。

[0050] 本发明的活性能量射线固化性组合物只要是含有上述(甲基)丙烯酸酯(A)、和上述(甲基)丙烯酸酯(B)的组合物即可,它们的含有比率没有特别限定,从与基材的密合性提高的观点出发,组合物的固体成分中的酯基浓度优选为1.2~6.5mmol/g的范围,更优选为1.8~6mmol/g的范围。

[0051] 需要说明的是,本发明中,组合物的固体成分中的酯基浓度根据“组合物的固体成分中的酯基浓度(mmole/g)”=“(甲基)丙烯酸酯(A)中的酯基的摩尔数(mmole)+(甲基)丙烯酸酯(B)中的酯基的摩尔数(mmole)”/“组合物的固体成分的质量(g)”且通过计算而求得。需要说明的是,光聚合引发剂不包括在组合物的固体成分中。

[0052] 另外,在本发明的活性能量射线固化性组合物中,除了上述(甲基)丙烯酸酯(A)以及上述(甲基)丙烯酸酯(B)以外,也可以配合作为其他成分的活性能量射线固化性单体(C)。此时的组合物的固体成分中的酯基浓度,根据“组合物的固体成分中的酯基浓度(mmole/g)”=“(甲基)丙烯酸酯(A)中的酯基的摩尔数(mmole)+(甲基)丙烯酸酯(B)中的酯基的摩尔数(mmole)+活性能量射线固化性单体(C)中的酯基的摩尔数(mmole)”/“组合物的固体成分的质量(g)”且通过计算而求得。需要说明的是,光聚合引发剂不包括在组合物的固体成分中。

[0053] 作为上述活性能量射线固化性单体(C),可以列举出例如:N-(2-羟基乙基)(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰基吗啉、二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、二甲基(甲基)丙烯酰胺、二乙基(甲基)丙烯酰胺、四氢糠基(甲基)丙烯酸酯、异冰片基(甲基)丙烯酸酯、2-羟基乙基(甲基)丙烯酸酯、4-羟基丁基(甲基)丙烯酸酯等。另外,这些活性能量射线固化性单体(C)可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0054] 另外,本发明的活性能量射线固化性组合物在基材上涂布后,通过照射活性能量射线而可以形成固化涂膜。该活性能量射线是指紫外线、电子射线、 α 射线、 β 射线、 γ 射线等电离放射线。作为活性能量射线而照射紫外线来形成固化涂膜的情况下,优选在本发明的活性能量射线固化性组合物中添加光聚合引发剂(D),提高固化性。另外,如果需要也可以进一步添加光敏剂来提高固化性。另一方面,在使用电子射线、 α 射线、 β 射线、 γ 射线这样的电离放射线的情况下,即使没有使用光聚合引发剂(D)和光敏剂,也会迅速地固化,因此,无需特别地添加光聚合引发剂(D)和光敏剂。

[0055] 作为上述光聚合引发剂(D),可以列举出:分子内开裂型光聚合引发剂以及脱氢型光聚合引发剂。作为分子内开裂型光聚合引发剂,可以列举出例如:二乙氧基苯乙酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、苯偶酰二甲基缩酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、4-(2-羟基乙氧基)苯基-(2-羟基-2-丙基)酮、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-2-吗啉代(4-硫代甲基苯基)丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮等苯乙酮系化合物;苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻异丙基醚等苯偶姻;2,4,6-三甲基苯偶姻二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦等酰基氧化膦

系化合物；偶苯酰、甲基苯基乙醛酸酯（メチルフエニルグリオキシエステル）等。

[0056] 另一方面，作为脱氢型光聚合引发剂，可以列举出例如：二苯甲酮、邻苯甲酰苯甲酸甲酯-4-苯基二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、羟基二苯甲酮、4-苯甲酰-4'-甲基-二苯硫醚、丙烯酰化二苯甲酮、3,3',4,4'-四（叔丁基过氧羰基）二苯甲酮、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮等二苯甲酮系化合物；2-异丙基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二氯噻吨酮等噻吨酮系化合物；Michler's 酮、4,4'-二乙基氨基二苯甲酮等氨基二苯甲酮系化合物；10-丁基-2-氯吡啶酮、2-乙基蒽醌、9,10-菲醌、樟脑醌等。这些光聚合引发剂 (D) 可以单独使用，也可以并用 2 种以上。

[0057] 另外，作为上述光敏剂，可以列举出例如：脂肪族胺、芳香族胺等胺、邻甲苯基硫脲等脲、二乙基二硫磷酸钠、仲苄基异硫脲-对甲苯磺酸酯等硫化合物等。

[0058] 这些光聚合引发剂以及光敏剂的使用量，相对于本发明的活性能量射线固化型水性涂料中的不挥发成分 100 质量份，分别优选为 0.05 ~ 20 质量份，更优选为 0.5 ~ 10 质量%。

[0059] 另外，在本发明的活性能量射线固化性组合物中，为了赋予良好的触感，优选配合二氧化硅粒子 (E)。作为上述二氧化硅粒子 (E)，可以列举出干式二氧化硅、湿式二氧化硅等。它们中，从触感进一步提高的观点出发，优选为干式二氧化硅，更优选为利用有机化合物进行表面修饰后的干式二氧化硅。作为上述二氧化硅粒子的平均粒径，优选为 1 ~ 20 μm 的范围，更优选为 5 ~ 15 μm 的范围。需要说明的是，平均粒径通过激光衍射-散射式粒度分析仪测定。

[0060] 另外，在本发明的活性能量射线固化性组合物中，为了赋予更加良好的触感，优选配合硅酮系表面调节剂 (F)。作为上述表面调节剂 (E)，可以列举出例如：聚硅氧烷改性丙烯酸树脂、聚醚改性聚二甲基硅氧烷等。

[0061] 在本发明的活性能量射线固化性组合物中，作为上述成分 (A) ~ (F) 以外的配合物，可以使用有机溶剂、抗静电剂、消泡剂、粘度调节剂、耐光稳定剂、耐候稳定剂、耐热稳定剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、流平剂、有机颜料、无机颜料、颜料分散剂等添加剂。

[0062] 另外，作为本发明的活性能量射线固化性组合物的涂布方法，根据涂布的物品而不同，可以列举出例如：凹版涂布机、辊涂机、逗号涂布机、刮刀涂布机、气刀涂布机、帘式淋涂机、吻涂机、淋涂机、轮涂机 (Wheeler Coater)、旋涂机、浸渍、丝网印刷、喷雾、涂敷器、棒涂机等方法。

[0063] 另外，本发明的活性能量射线固化性组合物为了调节至适于上述涂布方法的粘度，优选用有机溶剂进行稀释。作为该有机溶剂，可以列举出例如：甲苯、二甲苯等芳香族烃溶剂；甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇、丙二醇单甲基醚、丙二醇正丙基醚、乙二醇单丁基醚、双丙酮醇等醇溶剂；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸正丙酯、丙二醇单甲基醚乙酸酯等酯溶剂；甲基乙基酮、甲基异丁基酮、二异丁基酮、环己酮等酮溶剂等。这些溶剂可以单独使用，也可以并用 2 种以上。

[0064] 作为使本发明的活性能量射线固化性组合物固化的活性能量射线，如上所述，为紫外线、电子射线、 α 射线、 β 射线、 γ 射线这样的电离放射线，作为具体的能源或固化装置，可以列举出例如：杀菌灯、紫外线用荧光灯、碳电弧、氙灯、复印用高压水银灯、中压或高压水银灯、超高压水银灯、无电极灯、金属卤化物灯、以自然光等作为光源的紫外线、或者由

扫描型、帘型电子射线加速器产生的电子射线等。

[0065] 本发明的活性能量射线固化性组合物能够对各种物品的表面赋予柔软触感性。

[0066] 本发明的活性能量射线固化性组合物可以直接涂布到作为被涂装物的物品上,也可以在涂布适合于被涂装物的底漆涂材后再涂布本发明的活性能量射线固化性组合物。

[0067] 作为上述底漆涂材,可以使用利用有机溶剂稀释例如丙烯酸树脂等后的一液型、将利用有机溶剂稀释多元醇后的溶液与利用有机溶剂稀释多异氰酸酯后的溶液混合而成的二液型等各种涂材。

[0068] 作为被涂装物的物品的材质,可以列举出:聚碳酸酯(PC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(以下,简单记为“ABS”)、PC-ABS的聚合物合金、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚酰胺(PA)、聚丙烯(PP)等各种树脂;在这些树脂中加入玻璃纤维等填料而得的纤维强化塑料(FRP);铁、铜、锌、铝、镁等各种金属以及它们的合金等。

[0069] 本发明的物品是具有本发明的活性能量射线固化性组合物的固化涂膜的物品,可以列举出例如:冰箱、电视、空调等家电制品的主体及其遥控器、便携电话、智能手机、个人电脑等信息终端的框体、汽车内装饰材料等塑料成形品。

[0070] 实施例

[0071] 以下,列举具体的实施例对本发明更加详细地进行说明。

[0072] (合成例1:(甲基)丙烯酸酯(A-1)的合成)

[0073] 在具备搅拌机、温度计、滴液漏斗、冷却管以及空气导入口的反应容器中装入六亚甲基二异氰酸酯的三聚物(NCO:23.5质量%)178.72质量份、二丁基羟基甲苯1.55质量份、甲醌(methoquinone)0.15质量份、以及二新癸酸二辛基锡0.15质量份,在空气通气下,在进行搅拌的同时升温至60℃。接着,用1小时滴加聚氧乙烯单丙烯酸酯((日油株式会社制“Blemmer AE-400”、EO的平均重复单元数 $n=10$ 、羟值=95.6)598.56质量份。滴加结束后,将反应容器中升温至80℃,搅拌5小时,由此,进行氨基甲酸酯化反应,用乙酸乙酯稀释,以使不挥发成分达到80质量%,得到(甲基)丙烯酸酯(A-1)的溶液。(固体成分中的酯基浓度:1.3mmol/g)

[0074] (合成例2:(甲基)丙烯酸酯(B-1)的合成)

[0075] 在具备搅拌机、温度计、滴液漏斗、冷却管以及空气导入口的反应容器中装入六亚甲基二异氰酸酯的三聚物(NCO:23.5质量%)178.72质量份、二丁基羟基甲苯1.06质量份、甲醌0.11质量份以及二新癸酸二辛基锡0.11质量份,在空气通气下,在进行搅拌的同时升温至60℃。接着,用1小时滴加聚己内酯改性羟基乙基单丙烯酸酯(株式会社大赛璐制“PLACCEL FA-2D”、己内酯的平均重复单元数 $n=2$ 、羟值=163.0)351.1质量份。滴加结束后,将反应容器中升温至80℃,搅拌5小时,由此,进行氨基甲酸酯化反应,用乙酸乙酯稀释,以使不挥发成分达到80质量%,得到(甲基)丙烯酸酯(B-1)的溶液。(固体成分中的酯基浓度:5.8mmol/g)

[0076] (合成例3:(甲基)丙烯酸酯(B-2)的合成)

[0077] 在具备搅拌机、温度计、滴液漏斗、冷却管以及空气导入口的反应容器中装入4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯131.18质量份、二丁基羟基甲苯1.0质量份、甲醌0.1质量份以及二新癸酸二辛基锡0.1质量份,在空气通气下,在进行搅拌的同时升温至60℃。接着,用1小时滴加聚己内酯改性羟基乙基单丙烯酸酯(株式会社大赛璐制“PLACCEL FA-2D”、己

内酯的平均重复单元数 $n = 2$ 、羟值 = 163.0) 351.1 质量份。滴加结束后,将反应容器中升温至 80℃,搅拌 5 小时,由此,进行氨基甲酸酯化反应,用乙酸乙酯稀释,以使不挥发成分达到 80 质量%,得到(甲基)丙烯酸酯(B-2)的溶液。(固体成分中的酯基浓度:6.3mmol/g)

[0078] (合成例 4:(甲基)丙烯酸酯(B-3)的合成)

[0079] 在具备搅拌机、温度计、滴液漏斗、冷却管以及空气导入口的反应容器中装入六亚甲基二异氰酸酯的三聚物(NCO:23.5 质量%) 178.72 质量份、二丁基羟基甲苯 1.8 质量份、甲酮 0.2 质量份以及二新癸酸二辛基锡 0.2 质量份,在空气通气下,在进行搅拌的同时升温至 60℃。接着,用 1 小时滴加聚己内酯改性羟基乙基单丙烯酸酯(株式会社大赛璐制“PLACCEL FA-5”、己内酯的平均重复单元数 $n = 5$ 、羟值 = 80.0) 715.3 质量份。滴加结束后,将反应容器中升温至 80℃,搅拌 5 小时,由此,进行氨基甲酸酯化反应,用乙酸乙酯稀释,以使不挥发成分达到 80 质量%,得到(甲基)丙烯酸酯(B-3)的溶液。(固体成分中的酯基浓度:6.8mmol/g)

[0080] (实施例 1:活性能量射线固化性组合物(1)的制备)

[0081] 在合成例 1 中得到的(甲基)丙烯酸酯(A-1)的溶液(不挥发成分 80 质量%) 84.38 质量份(作为(甲基)丙烯酸酯(A-1),67.5 质量份)、合成例 2 中得到的(甲基)丙烯酸酯(B-1)的溶液(不挥发成分 80 质量%) 28.13 质量份(作为(甲基)丙烯酸酯(B-1),22.5 质量份)的混合物中,加入光聚合引发剂(BASF 日本株式会社制“IRGACURE 184”、1-羟基环己基苯基酮) 3 质量份、二氧化硅粒子(EVONIK 公司制“ACEMATT 3300”、平均粒径 9.5 μm) 10 质量份、聚硅氧烷改性丙烯酸树脂(BYK·日本株式会社制“BYK-3550”、不挥发成分 52 质量%;以下,简单记为“表面调节剂(1)”) 0.77 质量份(作为有效成分,0.4 质量份)、以及聚醚改性聚二甲基硅氧烷(BYK·日本株式会社制“BYK-333”、不挥发成分 100 质量%;以下,简单记为“表面调节剂(2)”) 0.3 质量份,均匀地混合,得到固体成分中的酯基浓度为 2.2mmol/g 的活性能量射线固化性组合物(1)。

[0082] (实施例 2~7:活性能量射线固化性组合物(2)~(7)的制备)

[0083] 除了将实施例 1 中使用的(甲基)丙烯酸酯(A-1)的溶液以及(甲基)丙烯酸酯(B-1)的溶液变更为下述表 1 所示的组成以外,与实施例 1 同样操作,由此,制备活性能量射线固化性组合物(2)~(7)。

[0084] (比较例 1~2:活性能量射线固化性组合物(R1)~(R2)的制备)

[0085] 除了将实施例 1 中使用的(甲基)丙烯酸酯(A-1)的溶液以及(甲基)丙烯酸酯(B-1)的溶液变更为下述表 2 所示的组成以外,与实施例 1 同样操作,由此,制备活性能量射线固化性组合物(R1)~(R2)。

[0086] 将上述得到的活性能量射线固化性组合物(1)~(7)以及(R1)~(R2)的组成示于表 1。

[0087] [表 1]

[0088]

表1		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	比较例1	比较例2
活性能量射线固化性组合物		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(R1)	(R2)
组成(质量份)	(甲基)丙烯酸酯(A)									
	(甲基)丙烯酸酯(A-1) (不挥发成分80质量%)	84.4	84.4	107	78.8	67.5	15.9	78.8	112.5	
	(甲基)丙烯酸酯(B)									
	(甲基)丙烯酸酯(B-1) (不挥发成分80质量%)	28.1								
	(甲基)丙烯酸酯(B-2) (不挥发成分80质量%)		28.1							112.5
	(甲基)丙烯酸酯(B-3) (不挥发成分80质量%)			5.5		45	95.6			
	(甲基)丙烯酸酯(B-4)				27					
	(甲基)丙烯酸酯(B-5)							27		
	光聚合引发剂	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	二氧化硅粒子	10	10	10	10	10	10	10	10	10
表面调节剂(1) (不挥发成分52质量%)	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	0.77	
表面调节剂(2)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
己内酯的平均重复单元数n	2	2	5	2	5	5	5		2	
固体成分中的酯基浓度(mmol/g)	2.2	2.3	1.4	3.3	3.1	5.3	3.1	1.2	5.6	

[0089] 上述表1中的“(甲基)丙烯酸酯(B-4)”为KAYARAD DPCA-120(日本化药株式会社:聚己内酯改性二季戊四醇六丙烯酸酯、己内酯的平均重复单元数2、固体成分中的酯基浓度为9.2mmol/g),“(甲基)丙烯酸酯(B-5)”为PLACCEL FA-5(株式会社大赛璐制:聚己内酯改性羟基乙基单丙烯酸酯、己内酯的平均重复单元数5、羟值=80.0、固体成分中的酯基浓度为8.6mmol/g)。

[0090] (实施例8:活性能量射线固化性组合物(1)的评价)

[0091] 将上述得到的活性能量射线固化性组合物(1)用稀释液(双丙酮醇/甲基异丁基酮/乙酸乙酯/乙酸丁酯=30/30/20/20(质量%))稀释至能够喷雾涂装到ABS的树脂板(厚度1mm)的表面上的粘度后,进行喷雾涂装。然后,在室温(25℃)下放置10分钟后,在干燥机中于60℃下进行10分钟的预干燥,然后,使用输出80W/cm的高压水银灯,进行照射量0.8J/cm²的紫外线照射,从而制作评价用固化涂膜。

[0092] [密合性试验以及评价]

[0093] 根据JIS K-5400的棋盘格试验法,测定了上述得到的评价用固化涂膜。在上述固化涂膜上用切割机切出1mm宽的切痕,使棋盘格的数目为100个,以覆盖全部棋盘格的方式粘贴透明胶带,迅速剥落,由附着残留的棋盘格的数目并通过下述的基准评价了密合性。

[0094] ◎:90~100个

[0095] ○:80~89个

[0096] △:50~79个

[0097] ×:49个以下

[0098] [柔软触感性的评价]

[0099] 用手指触碰上述得到的评价用固化涂膜的表面,根据所得到的触感并通过下述的基准评价了柔软触感性。

[0100] 5:有弹性,丝绸一样的触感

[0101] 4:弹性略低,但干松的触感

[0102] 3:无弹性、具有些许握持感的触感

[0103] 2:无弹性、具有握持感的触感

[0104] 1:具有发粘的触感

[0105] (实施例 9 ~ 14:活性能量射线固化性组合物 (2) ~ (7) 的评价)

[0106] 分别使用实施例 2 ~ 7 中得到的活性能量射线固化性组合物 (2) ~ (7) 代替实施例 8 中使用的实施例 1 中得到的活性能量射线固化性组合物 (1),除此以外,与实施例 8 同样进行,制作评价用固化涂膜,评价涂膜外观、密合性以及柔软触感性。

[0107] (比较例 3 ~ 4:活性能量射线固化性组合物 (R1) ~ (R2) 的评价)

[0108] 分别使用比较例 1 ~ 2 中得到的活性能量射线固化性组合物 (R1) ~ (R2) 代替实施例 8 中使用的实施例 1 中得到的活性能量射线固化性组合物 (1),除此以外,与实施例 8 同样进行,制作评价用固化涂膜,评价涂膜外观、密合性以及柔软触感性。

[0109] 将上述实施例 8 ~ 14 以及比较例 3 ~ 4 的评价结果示于表 2。

[0110] [表 2]

[0111]

表 2	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	比较例 3	比较例 4
活性能量射线固化性组合物	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(R1)	(R2)
密合性	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	×	◎
(棋盘格试验中残存的数目)	100	100	85	100	100	100	100	0	100
柔软触感性	4	4	5	4	4	4	4	5	2

[0112] 可知作为本发明的活性能量射线固化性组合物的实施例 1 ~ 7 的活性能量射线固化性组合物与基材的密合性非常高。另外还可知,其固化涂膜具有良好的触感的柔软触感性(实施例 8 ~ 14)。

[0113] 另一方面,比较例 1 是在组合物中不含有具有聚己内酯结构的(甲基)丙烯酸酯的例子,可知对基材的密合性不良(比较例 3)。

[0114] 比较例 2 是在其结构中不含有具有异氰脲酸酯环和聚氧化烯链的(甲基)丙烯酸酯的例子,可知柔软触感性不充分(比较例 4)。