



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

|   |  |   |
|---|--|---|
| <p>(51) 国際特許分類6</p> <p><b>C09D 5/00, 167/08, C23C 14/20, B60R 1/00, B65D 3/02, 3/06, 7/00, 7/02, B32B 15/08, G02B 5/08</b></p>  | <p>A1</p>  | <p>(11) 国際公開番号 <b>WO95/32250</b></p> <p>(43) 国際公開日 <b>1995年11月30日(30.11.95)</b></p> |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP95/00984</p> <p>(22) 国際出願日 1995年5月23日(23.05.95)</p> <p>(30) 優先権データ<br/>特願平6/135167 1994年5月24日(24.05.94) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br/>日本ペイント株式会社(NIPPON PAINT CO., LTD.)(JP/JP)<br/>〒531 大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)</p> <p>松井 栄(MATSUI, Sakae)(JP/JP)<br/>〒569 大阪府高槻市柱本六丁目22-6 Osaka, (JP)</p> <p>中村宏之(NAKAMURA, Hiroyuki)(JP/JP)<br/>〒581 大阪府八尾市久宝寺6-6-37 Osaka, (JP)</p> <p>工藤静夫(KUDO, Shizuo)(JP/JP)<br/>〒532 大阪府大阪市淀川区塚本4-16-28 Osaka, (JP)</p> <p>紺世博昭(KONSE, Hiroaki)(JP/JP)<br/>〒146 東京都大田区池上7-3-15 Tokyo, (JP)</p>   | <p>(74) 代理人<br/>弁理士 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.)<br/>〒532 大阪府大阪市淀川区西中島3丁目11番26号<br/>新大阪末広センタービル5階 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国<br/>JP, KR, US.</p> <p>添付公開書類<br/>国際調査報告書</p> |   |
| <p>(54) Title : ULTRAVIOLET-CURING LIQUID UNDERCOATING COMPOSITION FOR METALLIZING FRP, COATING METHOD, AND AUTOMOTIVE REFLECTOR</p>  |  |   |
| <p>(54) 発明の名称 FRP用金属蒸着用紫外線硬化型下塗り液状組成物、塗装方法及び自動車反射鏡</p>  |  |   |
| <p>(57) Abstract</p> <p>An ultraviolet-curing liquid undercoating composition for use in metallizing FRP, which is of one pack type, has an unlimited pot life, and is excellent in tenacious adhesion and heat resistance. The composition comprises 20-80 parts by weight of a compound having at least two (meth)acryloyl groups in its molecule, 80-20 parts by weight of an oil-modified alkyd resin, 2-15 parts by weight of a sensitizer, and optionally further 5-20 parts by weight of an amino resin based on 100 parts by weight in total of the above compound and the above alkyd resin. It is suited for the undercoating of an automotive reflector.</p> |  |   |

(57) 要約

本発明は、一液型でポットライフの制限がなく、しかも密着性、耐熱性に優れたFRP用金属蒸着用紫外線硬化型下塗り液状組成物に関する。本発明の組成物は、分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物20~80重量部、油変性アルキド樹脂80~20重量部及び増感剤2~15重量部を含有させ、必要に応じて、更に、アミノ樹脂を、上記分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物及び上記油変性アルキド樹脂の合計100重量部に対して、5~20重量部を含有させてなり、自動車反射鏡等のFRP用金属蒸着用紫外線硬化型下塗り用途に好適に使用することができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

|    |           |    |             |    |          |    |            |
|----|-----------|----|-------------|----|----------|----|------------|
| AM | アルメニア     | EE | エストニア       | LK | スリランカ    | RU | ロシア連邦      |
| AT | オーストラリア   | ES | スペイン        | LR | リベリア     | SE | スウェーデン     |
| AU | オーストラリア   | FI | フィンランド      | LT | リトアニア    | SG | シンガポール     |
| BB | バルバドス     | FR | フランス        | LU | ルクセンブルグ  | SI | スロヴェニア     |
| BE | ベルギー      | GA | ガボン         | LV | ラトヴィア    | SK | スロヴァキア共和国  |
| BF | ブルキナ・ファソ  | GB | イギリス        | MC | モナコ      | SN | セネガル       |
| BG | ブルガリア     | GE | イギリス        | MD | モルドバ     | SZ | スワジランド     |
| BJ | ベナン       | GN | ギニア         | MG | マダガスカル   | TD | チャード       |
| BR | ブラジル      | GR | ギリシャ        | ML | マリ       | TG | トーゴ        |
| BY | ベラルーシ     | HU | ハンガリー       | MN | モンゴル     | TJ | タジキスタン     |
| CA | カナダ       | IE | アイルランド      | MR | モーリタニア   | TM | トルクメニスタン   |
| CF | 中央アフリカ共和国 | IS | アイスランド      | MW | マラウイ     | TT | トリニダード・トバゴ |
| CG | コンゴ       | IT | イタリア        | MX | メキシコ     | UA | ウクライナ      |
| CH | スイス       | JP | 日本          | NE | ニジェール    | UG | ウガンダ       |
| CI | コート・ジボアール | KE | ケニア         | NL | オランダ     | US | 米国         |
| CM | カメルーン     | KG | キルギスタン      | NO | ノルウェー    | UZ | ウズベキスタン共和国 |
| CN | 中国        | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | NZ | ニュージーランド | VN | ヴェトナム      |
| CZ | チェコ共和国    | KR | 大韓民国        | PL | ポーランド    |    |            |
| DE | ドイツ       | KZ | カザフスタン      | PT | ポルトガル    |    |            |
| DK | デンマーク     | LI | リヒテンシュタイン   | RO | ルーマニア    |    |            |

## 明 細 書

F R P用金属蒸着用紫外線硬化型下塗り液状組成物、塗装方法及び自動車反射鏡

### 技術分野

本発明は、一液型でポットライフの制限がなく、しかも密着性、耐熱性に優れたF R P用金属蒸着用紫外線硬化型下塗り液状組成物、その塗装方法及びその塗装方法によって塗装された自動車反射鏡に関する。

### 背景技術

繊維強化複合材料（以下「F R P」ともいう）は、軽量で耐食性、耐衝撃性に優れた素材として、自動車反射鏡等の分野を含む広範な用途に使用されている。このような用途として、例えば、自動車反射鏡においては、F R Pを用いて成形体の形成がなされ、その表面にアルミニウム等の金属を真空蒸着することによって目的物が作製されている。しかし、このような場合、アルミニウム等の金属を直接F R P成形体に蒸着すると、金属の光輝感がなく、反射鏡として必要な光学特性を確保することができない。このため、金属蒸着の前に、予めF R P表面に下塗り塗料を塗布し硬化させ、光学特性の改善がはかられている。

このような目的に使用される下塗り塗料としては、例えば、アクリル系樹脂及び硝化綿系樹脂よりなるラッカー、ウレタン樹脂塗料、アルキド樹脂塗料、紫外線硬化型塗料等の種々のものが知られている。これらのうち、紫外線硬化型塗料は、極めて短時間で硬化するので、生産性の向上、省スペース化等の利点を有しており、F R P用下塗り塗料として好適である。

このような紫外線硬化型塗料として、例えば、特願平5-168048号には、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の分子内に複数個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物と、イソシアヌレート型ポリイソシアネートとを含有してなる組成物が提案されている。また、他の紫外線硬化型塗料において、シランカップリング剤を添加して塗膜性能を保持させる技術も提案されている。しかしながら、これらはいずれも二液型であるので、必然的にポットライフの制限があった。また、耐熱性が必ずしも充分ではなかった。

本発明は、上述の現状に鑑み、一液型でポットライフの制限がなく、しかも充分の密着性、耐熱性を有するFRP用金属蒸着用紫外線硬化型下塗り液状組成物を提供することを目的とするものである。

#### 発明の開示

本発明の要旨は、FRP用金属蒸着用紫外線硬化型下塗り液状組成物として、分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物20~80重量部、油変性アルキド樹脂80~20重量部及び増感剤2~15重量部を含有させ、必要に応じて、更に、アミノ樹脂を、上記分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物及び上記油変性アルキド樹脂の合計100重量部に対して、5~20重量部を含有させるところにある。

また、本発明の要旨は、上記FRP用金属蒸着用紫外線硬化型下塗り液状組成物の塗装方法及びその塗装方法によって塗装された自動車反射鏡にもある。

以下、本発明を詳述する。

本発明のFRP用金属蒸着用紫外線硬化型下塗り液状組成物(以下

「本発明の組成物」ともいう)は、分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物、油変性アルキド樹脂、及び、増感剤を必須成分とする。

本発明の第一の成分は、分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物である。

本発明においては、上記分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物は、紫外線照射によって上記増感剤の作用により重合し、硬化して、下塗り塗膜の形成に与かる。

上記分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、例えば、(①)ポリオールと(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるもの、(②)分子内に末端イソシアネート基を有する化合物に、水酸基及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物を付加して得られるウレタンアクリレート、(③)分子内に少なくとも2個のエポキシ基又はグリシジル基を有する化合物と(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるエポキシアクリレート等を挙げることができる。

上記(①)ポリオールと(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるものは、オリゴエステルアクリレートである。上記ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、トリメチレングリコール、ポリプロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 2-ヘキシレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、ヘプタンジオール、1, 10-デカンジオール、シクロヘキサジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、3-シクロヘキセン-1, 1-ジメタノール、4-

メチル-3-シクロヘキセン-1, 1-ジメタノール、3-メチレン-1, 5-ペンタンジオール、(2-ヒドロキシエトキシ)-1-プロパノール、4-(2-ヒドロキシエトキシ)-1-ブタノール、5-(2-ヒドロキシエトキシ)-ペンタノール、3-(2-ヒドロキシプロポキシ)-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシプロポキシ)-1-ブタノール、5-(2-ヒドロキシプロポキシ)-1-ペンタノール、1-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-ブタノール、1-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-ペンタノール、水素化ビスフェノールA、グリセリン、ジグリセリン、ポリカプロラクトン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタントリオール、トリスヒドロキシメチルアミノメタン、3-(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 2-プロパンジオール、3-(2-ヒドロキシプロポキシ)-1, 2-プロパンジオール、6-(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 2-ヘキサジオール、1, 9-ノナンジオール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコール、スピログリコール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシプロピロキシフェニル)プロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート、ジ(2-ヒドロキシエチル)-1-アセトキシエチルイソシアヌレート、ジ(2-ヒドロキシエチル)-2-アセトキシエチルイソシアヌレート、マニトール、グルコース等のポリオール類を挙げることができ、更に、これらのポリオール類にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン等を付加反応させて得られるアルキレンオキサイド変性又はラクトン変性のポリオール；過剰のこれらのポリオール類と多塩基酸又はその酸無水物とを縮合して得られる末端水酸基を有す

るポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等をも挙げる  
ことができる。

上記多塩基酸又はその酸無水物としては特に限定されず、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメット酸、メチルシクロヘキサントリカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ハイミック酸、コハク酸、ドデシニルコハク酸、メチルグルタル酸、ピメリン酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、カービック酸、ヘット酸、アコニット酸、グルタコン酸、これらの酸無水物等を挙げる  
ことができる。

上記ポリオールとしては、更に、分子内に少なくとも2個のエポキシ基又はグリシジル基を有する化合物と一価の酸又は一価のアミンとを反応させて得られるもの等をも挙げる  
ことができる。

上記分子内に少なくとも2個のエポキシ基又はグリシジル基を有する化合物としては特に限定されず、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、2,6-キシレノール、臭素化ビスフェノールA、フェノールノボラック等を含有するグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；ダイマー酸等を含有するグリシジルエステル型エポキシ樹脂；芳香族又は複素環族アミン等を含有するグリシジルエステル型エポキシ樹脂；脂環型のエポキシ樹脂；エポキシ基又はグリシジル基を有するアクリル樹脂等を  
挙げる  
ことができる。

上記一価の酸としては特に限定されず、例えば、酢酸、プロピオン酸、安息香酸、ラウリン酸、ステアリン酸、酪酸、(メタ)アクリル酸等を  
挙げる  
ことができる。

上記一価のアミンとしては特に限定されず、例えば、モノエチルアミ

ン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、モノ- $n$ -ブチルアミン、ジ- $n$ -ブチルアミン、トリ- $n$ -ブチルアミン、モノ-2-エチルヘキシルアミン、モノベンジルアミン、ピペリジン、モルホリン、 $n$ -メチルモルホリン、 $n$ -エチルモルホリン、セチルモルホリン等を挙げるができる。

上記(②)分子内に末端イソシアネート基を有する化合物に、水酸基及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物を付加して得られるウレタンアクリレートにおいて、上記分子内に末端イソシアネート基を有する化合物としては、例えば、ポリイソシアネート、又は、上記(①)の化合物におけるポリオールとして例示されているものにポリイソシアネートを反応させて得られるもの等を挙げるができる。

上記(②)の化合物のうち、上記ポリオールとして、上記分子内に少なくとも2個のエポキシ基又はグリシジル基を有する化合物と一価の酸又は一価のアミンとを反応させて得られるものを使用したものは、例えば、予め分子内に1個の水酸基及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物とポリイソシアネートとを反応させて得られる1分子中に1個のイソシアネート基を有する化合物に、分子内に少なくとも2個のエポキシ基又はグリシジル基を有する化合物と一価の酸又は一価のアミンとを反応させて得られるポリオールを反応させて、エステル結合及びウレタン結合を有するウレタン変性エポキシアクリレートとして得ることができる。

上記(②)の化合物における上記ポリイソシアネートとしては、例えば、脂肪族系、脂環式系、芳香族系及び芳香族-脂肪族系等のうちのいずれのものであっても良く、このようなものとしては、例えば、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、キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジ



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ン-2, 4-ジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2, 6-ジイソシアネート、1, 3-(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロ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、ジアニジンジイソシアネート、フェニルジイソシアネート、ハロゲン化フェニルジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、オクタデシレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、3-フェニル-2-エチレンジイソシアネート、クメン-2, 4-ジイソシアネート、4-メトキシ-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4-エトキシ-1, 3-フェニレンジイソシアネート、2, 4'-ジイソシアネートジフェニルエーテル、5, 6-ジメチル-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネートジフェニルエーテル、ベンジジンジイソシアネート、9, 10-アンスラセンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネートジベンジル、3, 3-ジメチル-4, 4'-ジイソシアネートジフェニル、2, 6-ジメチル-4, 4'-ジイソシアネートジフェニル、3, 3-ジメトキシ-4, 4'-ジイソシアネートジフェニル、1, 4-アンスラセンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 10-デカンメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキシルンジイソシアネート等のジイソシアネート類；これらジイソシアネート類のヌレート体、ビュレット体、アダクト体；2, 4, 6-トリレントリイソシアネート、2, 4, 4'-トリイソシアネートジフェニルエー

テル等のトリイソシアネート類等を挙げることができる。

上記(②)の化合物における上記水酸基及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、例えば、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、グリセロールジ(メタ)アクリレート、及び、これらにエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等を付加して得られるアルキレンオキサイド変性又はラクトン変性の化合物等を挙げることができ、また、これらの化合物にポリイソシアネートを付加した化合物を用いることもできる。

上記(③)分子内に少なくとも2個のエポキシ基又はグリシジル基を有する化合物と(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるものは、エポキシアクリレートである。

上記分子内に少なくとも2個のエポキシ基又はグリシジル基を有する化合物としては、例えば、上記(②)の化合物における分子内に少なくとも2個のエポキシ基又はグリシジル基を有する化合物として例示されているもの等を挙げることができる。

本発明においては、上記分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物として、上記(①)～(③)等のものを使用することができ、これらの化合物は、含有する不飽和結合の関与によって重合反応が生じて紫外線硬化されるが、必要に応じて、本発明の組成物に、更に、不飽和結合を有するその他の化合物として、例えば、ジアリルフマレート、トリアリルイソシアヌレート等を含有させることもできる。

本発明においては、上記分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物は、分子内に少なくとも3個の(メタ)アクリロイル基を有するものであることが好ましい。分子内に2個の(メタ)ア

クリロイル基を有する化合物であると、耐熱性が不十分であるので、好ましくない。

しかしながら、本発明の組成物を、例えば、反射鏡等の耐熱性を要する製品用途に使用しない場合には、分子内に2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物であってもかまわない。上記耐熱性を要する製品用途以外の用途としては、例えば、オフセット印刷を施した印刷紙を保護し美粧効果を付与するために、本発明の組成物を当該印刷紙上に塗布する場合等を挙げることができる。

上記分子内に少なくとも3個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、例えば、(①-a)分子内に3個以上の水酸基を有する化合物と(メタ)アクリル酸とのエステル化物を挙げることができる。

上記分子内に3個以上の水酸基を有する化合物としては、例えば、ペンタエリスリトール、ジベンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ジトリメチロールプロパン、グリセリン、ジグリセリン等を挙げることができ、更に、これらにエチレンオキシド、プロピレンオキシド、 $\epsilon$ -カプロラクトン又は $\gamma$ -ブチロラクトン等を付加して得られるアルキレンオキシド変性又はラクトン変性のポリオール等をも挙げることができる。

上記分子内に少なくとも3個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、更に、例えば、(③-a)分子内に3個以上のエポキシ基又はグリシジル基を有する化合物と(メタ)アクリル酸とのエステル化物等をも挙げることができる。

上記分子内に3個以上のエポキシ基又はグリシジル基を有する化合物としては、例えば、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、ソルビトールペンタグリシジルエーテル、ソルビタンテトラ

グリシジルエーテル、ソルビタンペンタグリシジルエーテル、トリグリセロールテトラグリシジルエーテル、テトラグリセロールテトラグリシジルエーテル、ペンタグリセロールテトラグリシジルエーテル、トリグリセロールペンタグリシジルエーテル、テトラグリセロールペンタグリシジルエーテル、ペンタグリセロールペンタグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート等を挙げることができ、更に、 $\alpha$ -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のうち、3個以上のグリシジル基を有する化合物等をも挙げることができる。

上記 $\alpha$ -クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のうち、3個以上のグリシジル基を有する化合物としては、例えば、スミエポキシESC N-220L（住友化学工業社製）、スミエポキシESC N-220M（住友化学工業社製）、スミエポキシESC N-220N（住友化学工業社製）等を挙げることができる。

上記分子内に少なくとも3個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物としては、更にまた、例えば、(2-a)分子内に末端イソシアネート基を有する化合物に、水酸基及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物を付加して得られるウレタン変性（メタ）アクリレート化合物、(2-b)過剰のポリオールと多塩基酸又はその酸無水物とを縮合して得られる末端水酸基を有するポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールとポリイソシアネートとを反応させて得られる分子内に末端イソシアネート基を有する化合物に、水酸基及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物を付加して得られるウレタン変性（メタ）アクリレート化合物等を挙げることができる。

上記(2-a)及び(2-b)において、上記分子内に末端イソシアネート基を有する化合物としては、例えば、上記(2)の化合物におい

て例示されているもの等を挙げるができる。

上記(②-a)において、上記水酸基及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、例えば、上記(②)の化合物における水酸基及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物として例示されているもの等を挙げるができる。

上記(②-b)において、上記ポリオールとしては、例えば、上記(①)の化合物におけるポリオールとして例示されたもの等を挙げるができる。

上記(②-b)において、上記多塩基酸又はその酸無水物としては、例えば、上記(①)の化合物における多塩基酸又はその酸無水物として例示されているもの等を挙げるができる。

本発明においては、上記分子内に少なくとも3個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物のうち、上記(①-a)分子内に3個以上の水酸基を有する化合物と(メタ)アクリル酸とのエステル化物であって、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール及びジトリメチロールプロパンのうちのいずれかと(メタ)アクリル酸とのエステル化物が好ましい。

本発明の組成物は、上記第一の成分である分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を、20~80重量部含有させて構成する。20重量部未満であると光沢、耐熱性に劣り、80重量部を超えると密着性が低下するので、上記範囲に限定される。好ましくは、20~60重量部である。

本発明の第二の成分は、油変性アルキド樹脂である。上記油変性アルキド樹脂は、FRPに対する密着性を付与する。

上記油変性アルキド樹脂としては特に限定されず、例えば、多価アルコールと多塩基酸又はその酸無水物に加えて、更に、変性剤として、油

脂又は油脂脂肪酸を使用することによって得ることができるもの等を挙げることができる。

上記多価アルコールとしては特に限定されず、例えば、上述の本発明の第一の成分中、上記(①)の化合物におけるポリオールとして例示されているもの等を挙げることができる。

上記多塩基酸又はその酸無水物としては特に限定されず、例えば、上述の本発明の第一の成分中、上記(①)の化合物における多塩基酸又はその酸無水物として例示されているもの等を挙げることができる。

上記変性剤として使用される油脂又は油脂脂肪酸としては特に限定されず、不乾性油、半乾性油及び乾性油のうちのいずれのものであっても良く、このようなものとしては、例えば、ヤシ油、大豆油、トール油、サフラワー油、アマニ油、キリ油、ヒマシ油、これらの油脂の油脂脂肪酸類等を挙げることができる。

本発明においては、上記油変性アルキド樹脂の油長は特に限定されず、短油、中油及び長油のうちのいずれであっても良い。本明細書中、「油長」とは、油の含有量を重量百分率に基づいて表した値をいう。このような油変性アルキド樹脂の具体例としては、例えば、ヤシ油変性アルキド樹脂として、ベッコゾール1323-60-EL（大日本インキ化学工業社製、油長28%）；トール油変性アルキド樹脂として、後に参考例1で詳述する油長39%のもの、ベッコゾールET-6502-60（大日本インキ化学工業社製、油長65%）；大豆油変性アルキド樹脂として、ベッコゾールES-6505-70（大日本インキ化学工業社製、油長65%）、ベッコゾールOD-E-198-50（大日本インキ化学工業社製、油長28%）、ベッコゾールES-4020-55（大日本インキ化学工業社製、油長40%）、ベッコゾールP-470-70（大日本インキ化学工業社製、油長65%）；サフラワー油変性

アルキド樹脂として、ベッコゾールJ-557（大日本インキ化学工業社製、油長51%）；アマニ油変性アルキド樹脂として、ベッコゾール45-163（大日本インキ化学工業社製、油長28%）、ベッコゾールEL-4501-50（大日本インキ化学工業社製、油長45%）、ベッコゾールEL-6501-70（大日本インキ化学工業社製、油長65%）等を挙げることができる。

本発明を実施するにあたっては、上記油変性アルキド樹脂の油長は、本発明の用途を勘案して適宜選択することができる。しかしながら、本発明の組成物固形分中の油長は、35%以下であることが好ましい。35%を超えると塗膜外観が不良となり、また、耐熱性に劣ることもある。より好ましくは、28%以下である。

上記本発明の組成物固形分中の油長は、上記油変性アルキド樹脂の油長、及び、上記分子内に少なくとも2個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物と上記油変性アルキド樹脂との混合比の、これら2つの要因により決定される。上記油変性アルキド樹脂の油長は、油変性アルキド樹脂を構成する油脂の種類により決定される。

このような上記本発明の組成物固形分中の油長の決定の例としては、例えば、油長が28%であるヤシ油変性アルキド樹脂を使用する場合、上記分子内に少なくとも2個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物と上記油変性アルキド樹脂との混合比が50：50であると、本発明の組成物固形分中の油長は14%となり、更に好ましい結果を得ることができる。

また、例えば、油長が39%であるトール油変性アルキド樹脂を使用する場合、上記分子内に少なくとも2個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物と上記油変性アルキド樹脂との混合比が30：70～60：40であると、本発明の組成物固形分中の油長は15.6～27.3%

となり、更に好ましい結果を得ることができる。

また、例えば、油長が28%である大豆油変性アルキド樹脂を使用する場合、上記分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物と上記油変性アルキド樹脂との混合比が40:60~50:50であると、本発明の組成物固形分中の油長は14~16.8%となり、更に好ましい結果を得ることができる。

また、例えば、油長が40%である大豆油変性アルキド樹脂を使用する場合、上記分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物と上記油変性アルキド樹脂との混合比が40:60~50:50であると、本発明の組成物固形分中の油長は20~24.1%となり、更に好ましい結果を得ることができる。

更に、例えば、油長が45%であるアマニ油変性アルキド樹脂を使用する場合、上記分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物と上記油変性アルキド樹脂との混合比が40:60~50:50であると、本発明の組成物固形分中の油長は22.5~27%となり、更に好ましい結果を得ることができる。

本発明の組成物は、上記第二の成分である油変性アルキド樹脂を、80~20重量部含有させて構成する。80重量部を超えると耐熱性が低下し、20重量部未満であると密着性が劣るので、上記範囲に限定される。好ましくは、80~40重量部である。

本発明の第三の成分は、増感剤である。上記増感剤は、光重合開始剤としての作用を有する。

上記増感剤としては特に限定されず、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン、 $\alpha$ -メチルベンゾイン、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、2-エチルアントラキノン、2-t



ーブチルアントラキノン、1-クロルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、ベンゾフェノン、p-クロルベンゾフェノン、p-ジメチルアミノベンゾフェノン、ベンゾフェノンメチルエーテル、メチルベンゾフェノン、4, 4-ジクロロベンゾフェノン、4, 4-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ジフェニルスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジクロロ-4-フェノキシアセトン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキシド、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、4-(2-アクリロキシ)オキシエトキシフェニル-2-ヒドロキシ-2-プロピルケトン、4-(2-ヒドロキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルフェニルホスフィンオキシド等を挙げることができる。これらのうち、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロ

パン-1-オン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンが、硬化性、密着性、耐熱性に優れているので、好ましい。本発明においては、これらのうち1種又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

本発明の組成物は、上記第三の成分である上記増感剤を、上記第一の成分及び上記第二の成分の合計100重量部に対して、2～15重量部含有させて構成する。2重量部未満であると密着性、耐熱性に劣り、15重量部を超えても効果は変わらないが、経済上不利であるので、上記範囲に限定される。好ましくは、3～10重量部である。

本発明においては、上記第一～第三の成分に加えて、必要に応じて、第四の成分として、アミノ樹脂を含有させて、耐熱性を更に向上させることができる。

上記アミノ樹脂としては、例えば、メラミン、尿素及びベンゾグアニミンのうち少なくとも1種とホルムアルデヒド類とから合成されるメチロール化アミノ樹脂；このようなメチロール化アミノ樹脂であって、メチロール基の一部又は全部を、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール等の低級一価アルコールによって、アルキルエーテル化したもの等を挙げることができる。このようなアミノ樹脂の具体例としては、例えば、サイメル303（三井サイテック社製、メチル化メラミン樹脂）、サイメル350（三井サイテック社製、メチル化メラミン樹脂）、ユーバン520（三井東圧社製、n-ブチル化変性メラミン樹脂）、ユーバン20-SE-60（三井東圧社製、n-ブチル化変性メラミン樹脂）、ユーバン2021（三井東圧社製、n-ブチル化変性メラミン樹脂）、ユーバン220（三井東圧社製、n-ブチル化変性メラミン樹脂）、ユーバン22R（三井東圧社製、n-ブチル化変性メラミン樹脂）、ユーバン2028（三井東圧社

製、*n*-ブチル化変性メラミン樹脂)、ユーバン165(三井東圧社製、イソブチル化変性メラミン樹脂)、ユーバン114(三井東圧社製、イソブチル化変性メラミン樹脂)、ユーバン62(三井東圧社製、イソブチル化変性メラミン樹脂)、ユーバン60R(三井東圧社製、イソブチル化変性メラミン樹脂)、MF-521ワニス(日本ペイント社製、ベンゾグアナミン樹脂)等を挙げることができる。

本発明の組成物は、上記第四の成分である上記アミノ樹脂を、上記第一の成分及び上記第二の成分の合計100重量部に対して、5~20重量部含有させることが好ましい。5重量部未満であると耐熱性の改善が充分ではなく、20重量部を超えても効果は変わらないが、密着性が低下する。より好ましくは、5~15重量部である。

本発明の組成物が、第四の成分として、上記アミノ樹脂を含有するものである場合には、印刷分野等のような、塗装工程において加熱する工程を有しない分野に使用した場合、ブロッキング性、耐摩擦性等が低下するので、好ましくない。

本発明においては、上記第一の成分、第二の成分及び第三の成分に加えて、又は、上記第四の成分を有する場合には、上記第一の成分、第二の成分、第三の成分及び第四の成分に加えて、更に、溶剤、表面調整剤等を添加することができる。

上記溶剤は、本発明の組成物を希釈して塗装しやすくする作用を有する。

上記溶剤としては特に限定されないが、濡れ性を高めるためには低表面張力溶剤が好ましく、このようなものとしては、例えば、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤等を挙げることができ、更に、これらに加えて、蒸発速度やコスト等に鑑み、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン等を併用することもできる。

上記溶剤の配合量は、必要に応じて増減することができる。

上記表面調製剤としては特に限定されず、例えば、ふっ素系添加剤、セルロース系添加剤等を挙げることができる。上記ふっ素系添加剤は、表面張力を低下させて濡れ性を高めることにより、FRP素材に塗布するときのハジキを防止する作用を有する。上記ふっ素系添加剤の具体例としては、例えば、メガファックF-177（大日本インキ化学工業社製）等を挙げることができる。

上記セルロース系添加剤は、塗布時の造膜性を付与する作用を有する。上記セルロース系添加剤としては、流動性を低下させるために数平均分子量15000以上の高分子量品が好ましく、このようなものとしては、例えば、セルロースアセテートブチレート樹脂等を挙げることができる。

本発明においては、上記ふっ素系添加剤の量が多くなると、蒸着アルミニウムやトップコートの密着性の低下等をきたし、上記セルロース系添加剤の量が多くなると、本発明の組成物の固形分含有量が低下し、塗膜が付着しにくくなるので、上記ふっ素系添加剤及び上記セルロース系添加剤を併用することが好ましい。

本発明においては、上記表面調製剤の添加量は、上記第一の成分、第二の成分及び第三の成分の三成分の合計、又は、上記第四の成分を有する場合には、これに上記第四の成分を加えた四成分の合計100重量部に対して、上記ふっ素系添加剤及び上記セルロース系添加剤の合計量が、0.01～3.0重量部が好ましい。上記ふっ素系添加剤を単独で用いる場合には、0.01～1.0重量部が好ましく、上記セルロース系添加剤を単独で用いる場合には、0.5～5.0重量部が好ましい。

本発明の組成物を用いて、自動車反射鏡を製造するにあたっては、例えば、FRP成形品を水系洗浄剤で洗浄した後、本発明の組成物を成形

品の表面に塗布し、その後紫外線照射してベースコート層を形成する。

上記塗布は、エアースプレー塗装、静電塗装、浸漬塗装等によって行うことができる。

上記塗布においては、乾燥膜厚が10～40 $\mu$ mとなるように行い、上記紫外線照射の前に、70～130 $^{\circ}$ Cで、5～25分、好ましくは10～20分の条件で、プレヒートして溶剤を蒸発させる。上記プレヒートの温度が70 $^{\circ}$ C未満であると、耐水性、耐熱性に劣り、130 $^{\circ}$ Cを超えると性能に影響はないが、経済上不利である。

上記紫外線照射は、上記プレヒートの後、500～5000mJ程度の条件で行う。上記紫外線照射によって本発明の組成物を硬化させることができる。

上記紫外線照射にあたっては、通常当該分野で用いられている高圧水銀灯、メタルハライドランプ等を用いることができる。

本発明の組成物を塗装し硬化した後、その硬化塗膜の上に、例えば、アルミニウム等の金属を真空蒸着し、必要に応じて、更に、腐食防止のために、蒸着された金属の上にクリアー塗装を施し、100～120 $^{\circ}$ Cで5～15分程度の条件で焼き付け、乾燥膜厚3～15 $\mu$ mのトップコート層を形成することにより、目的物である自動車反射鏡を得ることができる。

上記クリアー塗装に使用されるクリアー塗料としては、例えば、アクリル系ラッカー塗料、アクリルメラミン硬化系クリアー塗料、アルミキレート硬化型アクリル系塗料等を挙げることができる。

本発明の組成物を適用することができるFRP成形体としては特に限定されず、例えば、ヘッドランプ、テイルランプ、サイドランプ等の自動車反射鏡等を挙げることができ、なかでも、比較的大光量が必要なヘッドランプに好適に用いることができる。上記第一～第三の成分を含有

し、上記第四の成分を含有しない本発明の組成物は、上記自動車反射鏡等のみならず、更に、例えば、オフセット印刷を施した印刷紙等に適用することができ、印刷紙を保護し美粧効果を付与することによってオフセットインキ及び紙との密着性に優れた紙加工品を得ることができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらのみ限定されるものではない。

#### 参考例 1

##### 油長 39% のトール油変性アルキド樹脂の合成

反応用コルベンにトール油脂肪酸 2565 g (8.88 mol) とペンタエリスリトール 963 g (6.84 mol) を仕込み、攪拌しながら、生成した水を系外に出しつつ 2 時間 30 分で 230℃ まで昇温した。その後、150℃ まで冷却した後、ペンタエリスリトール 582 g (4.13 mol) とエチレングリコール 506 g (8.16 mol) を仕込み、攪拌しながら無水フタル酸 2535 g (17.13 mol)、及び、循環用としてキシレン 148 g を加え、生成した水を系外に出しながら 220℃ まで 3 時間かけて昇温し、所定の酸価になるまで反応させた。反応終了後、キシレン 5438 g で希釈し、酸価 5、気泡粘度  $Z_2$  の透明な油長 39% のトール油変性アルキド樹脂溶液を得た。

#### 実施例 1～16、比較例 1～3

表 1 及び表 2 に示した各成分を、表 1 及び表 2 に示した重量部配合し、各実施例及び比較例の FRP 用金属蒸着用紫外線硬化型下塗り液状組成物を調製した。表 1 及び表 2 中、配合は、固形分重量部を表す。

表 1 及び表 2 中、分子内に 6 個の (メタ) アクリロイル基を有する (以下、分子内に含有される (メタ) アクリロイル基が、例えば、6 個

等である場合、「6官能」等ともいう) (メタ) アクリレートとして、NKエステルADP-6ヘキサ(新中村化学工業社製、ジペンタエリスリトールのヘキサアクリレート)を使用した。5官能の(メタ)アクリレートと6官能の(メタ)アクリレートとの混合物(以下、このものを「5、6官能混合物」ともいう)として、NKエステルADP-6(新中村化学工業社製、ジペンタエリスリトールのペンタアクリレートとジペンタエリスリトールのヘキサアクリレートとの混合物)を使用した。3官能の(メタ)アクリレートと4官能の(メタ)アクリレートとの混合物(以下、このものを「3、4官能混合物」ともいう)として、NKエステルATMM-3L(新中村化学工業社製、ペンタエリスリトールのトリアクリレート及びペンタエリスリトールのテトラアクリレートとの混合物)を使用した。2官能の(メタ)アクリレートとして、NKエステルAPG-200(新中村化学工業社製、トリプロピレングリコールのジアクリレート)を使用した。

また、表1及び表2中、エポキシ(メタ)アクリレートとして、リポキシVR77(昭和高分子社製、#827、エポキシのジアクリレート)を使用した。ウレタン(メタ)アクリレートとして、テトラヒドロ無水フタル酸1モルに、1,5-ペンタンジオール、イソホロンジイソシアネート及びヒドロキシエチルアクリレートをそれぞれ2モルずつ付加した付加物(日本ペイント社製)を使用した。

更に、表1及び表2中、油変性アルキド樹脂は、トール油変性アルキド樹脂(油長39%)として、参考例1で得たものを、トール油変性アルキド樹脂(油長65%)として、ベッコゾールET-6502-60(大日本インキ化学工業社製)を、ヤシ油変性アルキド樹脂(油長28%)として、ベッコゾール1323-60-EL(大日本インキ化学工業社製)を、大豆油変性アルキド樹脂(油長40%)として、ベッ

コゾールES-6505-70（大日本インキ化学工業社製）を、大豆油変性アルキド樹脂（油長28%）として、ベッコゾールOD-E-198-50（大日本インキ化学工業社製）を、大豆油変性アルキド樹脂（油長40%）として、ベッコゾールES-4020-55（大日本インキ化学工業社製）を、アマニ油変性アルキド樹脂（油長45%）として、ベッコゾールEL-4501-50（大日本インキ化学工業社製）をそれぞれ使用した。増感剤として、イルガキュア651（チバガイギー社製、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン）、カヤキュアDETX-S（日本化薬社製、2,4-ジエチルチオキサントン）を使用した。表面調整剤として、メガファックF-177（大日本インキ化学工業社製、パーフルオロアルキル基含有ノニオンオリゴマー）を使用した。溶剤として、トルエン、キシレン、イソブタノールを併用した。

#### FRP製自動車反射鏡の作製

自動車反射鏡用のFRP成形品をIPA洗浄し、乾燥後、得られた各FRP用金属蒸着用紫外線硬化型下塗り液状組成物を、乾燥膜厚が10~20 $\mu$ mになるようにその表面にエアースプレー塗装した。その後、100℃で10分の条件でプレヒートして溶剤を除去し、80W/cmのオゾンタイプ拡散型の高圧水銀灯を使用し、3000mJの照射量で紫外線を照射することによって硬化させ、FRP成形品の表面にベースコート層を形成した。次に、得られたベースコート層の表面にアルミニウムを真空蒸着した後、更に、その上から、ユピカコート3002A（日本ユピカ社製）を20重量部、トルエンを35重量部、ソルベッソ#100を40重量部、n-ブタノールを5重量部の組成によって調製した上塗り塗料を、乾燥膜厚が3 $\mu$ mになるようにエアースプレー塗布し、120℃で10分間の条件で焼き付けてトップコート層



を形成し、FRP製自動車反射鏡を作製した。

### 性能試験評価方法

得られたFRP製自動車反射鏡を、下記の項目について性能試験を行い、評価した。結果を表1及び表2に示した。

#### 1. 塗膜外観

外観を目視で観察して虹や白化、クラック、フクレ等の欠陥の有無を検査し、欠陥のないものを○とし、僅かに欠陥のあるものを△とし、欠陥のあるものを×とした。

#### 2. 光沢

目視観察により、光沢の十分なものを○とし、不十分なものを×とした。

#### 3. 密着性

カッターナイフで反射鏡表面を100個の2mm巾の碁盤目に切り、この上からセロハン粘着テープを貼って急速に剥がすことによって、剥離しないで残った碁盤目の数を数えて測定した。100/100残ったものを○、99/100～91/100残ったものを△、90/100以下残ったものを×とした。

#### 4. 耐水性

40℃の恒温水槽に30時間浸漬し、取り出した後、軽く布でぬぐい、外観及び密着性を上述の方法と同様にして評価した。

#### 5. 耐熱性

180℃の熱風循環式乾燥炉の中に96時間放置し、取り出した後、室温まで放冷し、外観及び密着性を上述の方法と同様にして評価した。

#### 6. ポットライフ

40℃で3カ月間保存し、その貯蔵安定性を観察し、粘度変化が著しくなく、ゲルの発生がないものを○とし、粘度変化が著しいか又はゲル

が発生しているものを×と評価した。

表 1

|                |             | 実施例            |       |       |       |       |       |       |       |       |    |
|----------------|-------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----|
|                |             | 1              | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     |    |
| 配合<br>(重量部)    | (メタ)アクリレート  | 6官能            | 40    | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -  |
|                |             | 5、6官能混合物       | -     | 20    | 30    | 50    | 60    | 50    | 40    | 50    | 60 |
|                |             | 3、4官能混合物       | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -  |
|                |             | 2官能            | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -  |
|                |             | エポキシ(メタ)アクリレート | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -  |
|                |             | ウレタン(メタ)アクリレート | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -  |
|                | 油変性アルキド樹脂   | トール油変性 油長39%   | 60    | 80    | 70    | 50    | 40    | -     | -     | -     | -  |
|                |             | トール油変性 油長65%   | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -  |
|                |             | ヤシ油変性 油長28%    | -     | -     | -     | -     | -     | 50    | -     | -     | -  |
|                |             | 大豆油変性 油長40%    | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 60    | 50    | 40 |
| アマニ油変性 油長45%   |             | -              | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     |    |
| 組成物固形分中の油長 (%) |             | 23.4           | 31.2  | 27.3  | 19.5  | 15.6  | 14    | 24    | 20    | 16    |    |
| (重量部)          | ポリイソシアネート   |                | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     |    |
|                | 増感剤         | イルガキュア651      | 3     | 3     | 3     | -     | -     | 3     | 3     | 3     |    |
|                |             | カヤキュアDET-X-S   | -     | -     | -     | 3     | 7     | -     | -     | -     |    |
|                | 表面調整剤及び溶剤   |                | 156.1 | 156.1 | 156.1 | 156.1 | 156.1 | 156.1 | 156.1 | 156.1 |    |
| 評価             | 塗膜外観        |                | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |    |
|                | 光沢          |                | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |    |
|                | 密着性         |                | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |    |
|                | 耐水性         | 外観             | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |    |
|                |             | 密着性            | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |    |
|                | 耐熱性<br>180℃ | 外観             | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |    |
|                |             | 密着性            | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |    |
|                | ポットライフ      |                | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |    |

表 2

|                |              | 実施例            |       |       |       |       |       | 比較例   |       |       |       |       |
|----------------|--------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                |              | 10             | 11    | 12    | 13    | 14    | 15    | 16    | 1     | 2     | 3     |       |
| 配合<br>(重量部)    | (メタ)アクリレート   | 6官能            | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
|                |              | 5、6官能混合物       | 40    | 50    | 60    | -     | 40    | 40    | 40    | 30    | 40    | 40    |
|                |              | 3、4官能混合物       | -     | -     | -     | 50    | -     | -     | -     | -     | -     | 20    |
|                |              | 2官能            | -     | -     | -     | -     | 10    | -     | -     | -     | -     | 10    |
|                |              | エポキシ(メタ)アクリレート | -     | -     | -     | -     | -     | 10    | -     | -     | -     | -     |
|                |              | ウレタン(メタ)アクリレート | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 10    | -     | -     | -     |
|                | 油変性アルキド樹脂    | トール油変性 油長39%   | -     | -     | -     | 50    | 50    | 50    | 50    | -     | -     | -     |
|                |              | トール油変性 油長65%   | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 70    | 60    | -     |
|                |              | ヤシ油変性 油長28%    | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
|                |              | 大豆油変性 油長40%    | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
| アマニ油変性 油長45%   |              | 60             | 50    | 40    | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     |       |
| 組成物固形分中の油長 (%) |              | 22.5           | 22.5  | 22.5  | 19.5  | 19.5  | 19.5  | 19.5  | 45.5  | 39.0  | -     |       |
| (重量部)          | ポリイソシアネート    |                | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 30    |
|                | 増感剤          | イルガキュア651      | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     |
|                |              | カヤキュアDET-X-S   | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -     |
|                | 表面調整剤及び溶剤    |                | 156.1 | 156.1 | 156.1 | 156.1 | 156.1 | 156.1 | 156.1 | 156.1 | 156.1 | 156.1 |
| 評価             | 塗膜外観         |                | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ×     | ×     | ○     |
|                | 光沢           |                | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ×     | ×     | ○     |
|                | 密着性          |                | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|                | 耐水性          | 外観             | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ×     | ×     | ○     |
|                |              | 密着性            | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|                | 耐熱性<br>180°C | 外観             | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ×     | ×     | ○     |
|                |              | 密着性            | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
|                | ポットライフ       |                | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ×     |

実施例 17～30、比較例 4、5

分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物として、5、6官能混合物50重量部を使用し、油変性アルキド樹脂として、参考例1で得たトール油変性アルキド樹脂(油長39%)50重量部を使用し、固形分中の油長を19.5%としたこと以外は、実施例1と同様にしてFRP用金属蒸着用紫外線硬化型下塗り液状組成物を調製し、その後、上記FRP製自動車反射鏡の作製方法及び性能試験評価方法に従って、プレヒート温度及びプレヒート時間を表3及び表4に示す条件としたこと以外は、実施例1と同様にして自動車反射鏡を作製し、試験した。結果を表3及び表4に示した。

表 3

|             |              | 実 施 例 |    |    |    |    |    |     |     |   |
|-------------|--------------|-------|----|----|----|----|----|-----|-----|---|
|             |              | 17    | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23  | 24  |   |
| プレヒート温度(°C) |              | 70    | 70 | 80 | 80 | 90 | 90 | 100 | 100 |   |
| プレヒート時間(分)  |              | 10    | 20 | 10 | 20 | 10 | 20 | 10  | 20  |   |
| 評価          | 塗膜外観         | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○   | ○   |   |
|             | 光沢           | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○   | ○   |   |
|             | 密着性          | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○   | ○   |   |
|             | 耐水性          | 外観    | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○   | ○   | ○ |
|             |              | 密着性   | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○   | ○   | ○ |
|             | 耐熱性<br>180°C | 外観    | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○   | ○   | ○ |
|             |              | 密着性   | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○   | ○   | ○ |

表 4

|              |              |     |     |     |     |     |     | 比較例 |    |   |
|--------------|--------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----|---|
|              |              | 25  | 26  | 27  | 28  | 29  | 30  | 4   | 5  |   |
| プレヒート温度 (°C) |              | 110 | 110 | 120 | 120 | 130 | 130 | 60  | 60 |   |
| プレヒート時間 (分)  |              | 10  | 20  | 10  | 20  | 10  | 20  | 10  | 25 |   |
| 評価           | 塗膜外観         | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○  |   |
|              | 光沢           | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○  |   |
|              | 耐水性          | 外観  | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ×  | × |
|              |              | 密着性 | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ×  | × |
|              | 耐熱性<br>180°C | 外観  | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ×  | × |
|              |              | 密着性 | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ○   | ×  | × |

## 実施例 31～45、比較例 6

5、6官能混合物及び油長39%のトール油変性アルキド樹脂を表5及び表6に示した配合で使用し、更に、アミノ樹脂を、表5及び表6に示した配合で使用したこと以外は、実施例1と同様にして自動車反射鏡を作成し、密着性と180°C及び200°Cにおける耐熱性を、実施例1と同様にして試験した。結果を表5及び表6に示した。

表5及び表6中、サイメル303は三井サイテック社製、メチル化メラミン樹脂を、サイメル350は三井サイテック社製、メチル化メラミン樹脂を、ユーバン520は三井東圧社製、n-ブチル化変性メラミン樹脂を、ユーバン20-SE-60は三井東圧社製、n-ブチル化変性

メラミン樹脂を、ユーバン 2021 は三井東圧社製、n-ブチル化変性メラミン樹脂を、ユーバン 220 は三井東圧社製、n-ブチル化変性メラミン樹脂を、ユーバン 22R は三井東圧社製、n-ブチル化変性メラミン樹脂を、ユーバン 2028 は三井東圧社製、n-ブチル化変性メラミン樹脂を、ユーバン 165 は三井東圧社製、イソブチル化変性メラミン樹脂を、ユーバン 114 は三井東圧社製、イソブチル化変性メラミン樹脂を、ユーバン 62 は三井東圧社製、イソブチル化変性メラミン樹脂を、ユーバン 60R は三井東圧社製、イソブチル化変性メラミン樹脂を、MF-521 ワニスは日本ペイント社製、ベンゾグアナミン樹脂を、それぞれ表す。

表 5

|             |                         | 実施例        |       |       |       |       |       |       |    |    |
|-------------|-------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----|----|
|             |                         | 31         | 32    | 33    | 34    | 35    | 36    | 37    | 38 |    |
| 配合<br>(重量部) | 5、6官能混合物                | 50         | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50 |    |
|             | トール油変性アルキド樹脂<br>(油長39%) | 50         | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50 |    |
|             | ア<br>ミ<br>ノ<br>樹<br>脂   | ユーバン520    | 5     | 10    | 15    | —     | —     | —     | —  | —  |
|             |                         | ユーバン20SE60 | —     | —     | —     | 5     | 10    | —     | —  | —  |
|             |                         | ユーバン2021   | —     | —     | —     | —     | —     | 10    | —  | —  |
|             |                         | ユーバン220    | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 10 | —  |
|             |                         | ユーバン22R    | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —  | 10 |
|             |                         | ユーバン2028   | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —  | —  |
|             |                         | ユーバン165    | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —  | —  |
|             |                         | ユーバン164    | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —  | —  |
|             |                         | ユーバン62     | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —  | —  |
|             |                         | ユーバン60R    | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —  | —  |
|             |                         | サイメル303    | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —  | —  |
|             |                         | MF-521ワニス  | —     | —     | —     | —     | —     | —     | —  | —  |
|             | 増感剤イルガキュア651            | 3          | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3  |    |
| 表面調整剤及び溶剤   | 156.1                   | 156.1      | 156.1 | 156.1 | 156.1 | 156.1 | 156.1 | 156.1 |    |    |
| 評<br>価      | 密着性                     | ○          | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○  |    |
|             | 耐熱性<br>(180°C)          | 外観         | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○  |    |
|             |                         | 密着性        | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○  |    |
|             | 耐熱性<br>(200°C)          | 外観         | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○  |    |
| 密着性         |                         | ○          | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |    |    |

表 6

|             |                         | 実施例        |       |       |       |       |       |       | 比較例 |    |
|-------------|-------------------------|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|----|
|             |                         | 39         | 40    | 41    | 42    | 43    | 44    | 45    | 6   |    |
| 配合<br>(重量部) | 5、6官能混合物                | 50         | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50  |    |
|             | トール油変性アルキド樹脂<br>(油長39%) | 50         | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50    | 50  |    |
|             | ア<br>ミ<br>ノ<br>樹<br>脂   | ユーバン520    | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -   | 25 |
|             |                         | ユーバン20SE60 | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -   | -  |
|             |                         | ユーバン2021   | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -   | -  |
|             |                         | ユーバン220    | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -   | -  |
|             |                         | ユーバン22R    | -     | -     | -     | -     | -     | -     | -   | -  |
|             |                         | ユーバン2028   | 10    | -     | -     | -     | -     | -     | -   | -  |
|             |                         | ユーバン165    | -     | 10    | -     | -     | -     | -     | -   | -  |
|             |                         | ユーバン164    | -     | -     | 10    | -     | -     | -     | -   | -  |
|             |                         | ユーバン62     | -     | -     | -     | 10    | -     | -     | -   | -  |
|             |                         | ユーバン60R    | -     | -     | -     | -     | 10    | -     | -   | -  |
|             |                         | サイメル303    | -     | -     | -     | -     | -     | 5     | -   | -  |
|             |                         | MF-521ワニス  | -     | -     | -     | -     | -     | -     | 5   | -  |
|             | 増感剤イルガキュア651            | 3          | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3     | 3   |    |
| 表面調整剤及び溶剤   | 156.1                   | 156.1      | 156.1 | 156.1 | 156.1 | 156.1 | 156.1 | 156.1 |     |    |
| 評<br>価      | 密着性                     | ○          | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ×   |    |
|             | 耐熱性<br>(180°C)          | 外観         | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○   |    |
|             |                         | 密着性        | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○   |    |
|             | 耐熱性<br>(200°C)          | 外観         | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○   |    |
|             |                         | 密着性        | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○   |    |



表1～表6の結果から、本発明の組成物は、外観、光沢、耐水性、貯蔵安定性に優れており、アミノ樹脂を含有する場合には、200℃においても充分の耐熱性を示すことが判明した。

また、アミノ樹脂を含有しない場合には、成形の粗悪なFRP素材を使用した場合、180℃、96時間後の外観は、突き上げが発生し、通常の成形条件のFRP素材を使用した場合においても、200℃、96時間後の外観は、やや不良であったが、アミノ樹脂を含有する場合には、これらのいずれの場合にも充分良好な外観を保った。

#### 産業上の利用可能性

本発明の組成物は、分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物、油変性アルキド樹脂、アミノ樹脂及び増感剤のそれぞれを特定して構成しているので、一液型でポットライフの制限がなく、外観に優れ、耐熱性及び耐水性も充分であり、かつ密着性に優れており、FRP用金属蒸着用紫外線硬化型下塗り用途に好適に使用することができ、また、自動車反射鏡用途に使用した場合、金属光沢、密着性、耐熱性に優れたFRP用金属蒸着を形成することができる。更に、印刷分野に使用して、印刷紙を保護し美粧効果を付与することができる。

## 請求の範囲

1. 分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物20～80重量部、油変性アルキド樹脂80～20重量部、及び、増感剤2～15重量部を含有してなることを特徴とするFRP用金属蒸着用紫外線硬化型下塗り液状組成物。

2. 分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物20～80重量部、油変性アルキド樹脂80～20重量部、及び、増感剤2～15重量部を含有し、更に、アミノ樹脂を、前記分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物及び前記油変性アルキド樹脂の合計100重量部に対して、5～20重量部を含有してなることを特徴とするFRP用金属蒸着用紫外線硬化型下塗り液状組成物。

3. 分子内に少なくとも2個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物が、分子内に3個以上の(メタ)アクリロイル基を有するものである請求項1又は2記載のFRP用金属蒸着用紫外線硬化型下塗り液状組成物。

4. 油変性アルキド樹脂が、トール油、ヤシ油、大豆油、サフラワー油、アマニ油、キリ油、ヒマシ油及びこれらの油脂の脂肪酸よりなる群から選択された少なくとも1種によって変性されてなるものである請求項1又は2記載のFRP用金属蒸着用紫外線硬化型下塗り液状組成物。

5. 組成物固形分中の油長が、35%以下である請求項1又は2記載のFRP用金属蒸着用紫外線硬化型下塗り液状組成物。

6. FRP成形体の表面に、請求項1又は2記載のFRP用金属蒸着用紫外線硬化型下塗り液状組成物を、乾燥膜厚10～40 $\mu$ mとなるように塗布した後、70～130 $^{\circ}$ Cの温度で5～25分間プレヒートし、その後、500～5000mJの紫外線を照射することを特徴とするFRP用金属蒸着用紫外線硬化型下塗り液状組成物の塗装方法。

7. 自動車反射鏡用FRP成形体表面に、請求項6記載の塗装方法によって塗装し、硬化させて形成されたFRP用金属蒸着用紫外線硬化型下塗り液状組成物の塗膜上に、金属が真空蒸着され、更に、前記真空蒸着された金属上に、乾燥膜厚3～15 $\mu$ mのトップコート層が形成されてなることを特徴とする自動車反射鏡。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/00984

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C09D5/00, 167/08, C23C14/20, B60R1/00, B65D3/02, 3/06,  
7/00, 7/02, B32B15/08, G02B5/08

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)

Int. Cl<sup>6</sup> C09D5/00, 167/08, C23C14/20, B60R1/00, B65D3/02, 3/06,  
7/00, 7/02, B32B15/08, G02B5/08

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

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, 63-293155, A (Fujikura Kasei Co., Ltd.),<br>November 30, 1988 (30. 11. 88),<br>Claim (Family: none) | 1 - 7                 |
| A         | JP, 55-36280, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.),<br>March 13, 1980 (13. 03. 80),<br>Claim (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 document 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

July 7, 1995 (07. 07. 95)

Date of mailing of the international search report

August 1, 1995 (01. 08. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>o</sup> C09D5/00, 167/08, C23C14/20, B60R1/00, B65D3/02, 3/06, 7/00, 7/02, B32B15/08, G02B5/08

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 (IPC))

Int. Cl<sup>o</sup> C09D5/00, 167/08, C23C14/20, B60R1/00, B65D3/02, 3/06, 7/00, 7/02, B32B15/08, G02B5/08

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

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<br>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<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| A               | JP, 63-293155, A (藤倉化成株式会社),<br>30. 11月. 1988 (30. 11. 88),<br>特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-7              |
| A               | JP, 55-36280, A (三菱レイヨン株式会社),<br>13. 3月. 1980 (13. 03. 80),<br>特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 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」 先行文献ではあるが、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

07. 07. 95

国際調査報告の発送日

01.08.95

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100  
 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)

石井 あき子



4 J 6 9 0 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3457