

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-194295

(P2019-194295A)

(43) 公開日 令和1年11月7日(2019.11.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 18/76 (2006.01)	CO8G 18/76 O14	4F100
CO8G 18/10 (2006.01)	CO8G 18/10	4J034
CO8G 18/62 (2006.01)	CO8G 18/62 O16	
CO8G 18/65 (2006.01)	CO8G 18/65 O05	
CO8G 18/08 (2006.01)	CO8G 18/08 O19	
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 30 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-135536 (P2018-135536)
 (22) 出願日 平成30年7月19日 (2018.7.19)
 (31) 優先権主張番号 特願2018-85202 (P2018-85202)
 (32) 優先日 平成30年4月26日 (2018.4.26)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 日本国 (JP)

(71) 出願人 000006035
 三菱ケミカル株式会社
 東京都千代田区丸の内1-1-1
 (72) 発明者 葉山 康司
 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三
 菱ケミカル株式会社内
 Fターム(参考) 4F100 AK51B AT00A BA02 BA03 BA04
 BA08 CA02A JA07B JB01 JK03B
 JK12C

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物及び積層体

(57) 【要約】

【課題】優れた耐薬品性、なかでも日焼け止め剤に対する耐性を有する硬化物層を形成し得る硬化性組成物及びその硬化物層を有する積層体を提供することにある。

【解決手段】水酸基含有組成物と架橋剤を含む硬化性樹脂組成物であって、前記水酸基含有組成物が、キシリレンジイソシアネートで硬化させた場合に、80 における破断伸度が100%未満となる組成物である硬化性樹脂組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水酸基含有組成物と架橋剤を含む硬化性樹脂組成物であって、前記水酸基含有組成物が、キシリレンジイソシアネートで硬化させた場合に、80における破断伸度が100%未満となる組成物である硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記水酸基含有組成物が2個以上の水酸基を有するポリウレタン化合物Aを含む請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記ポリウレタン化合物Aが、分子量500未満のジオールとジイソシアネートの反応物である請求項2に記載の硬化性樹脂組成物。

10

【請求項 4】

前記分子量500未満のジオールがアミド基を有する請求項3に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記ポリウレタン化合物Aが、ジアミン、ジイソシアネートとポリオールの反応物である請求項2に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記ポリウレタン化合物Aが、水酸基を3個以上有する請求項2から請求項5のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

20

【請求項 7】

前記水酸基含有組成物が、さらに2個以上の水酸基を有するアクリル重合体Bを含む請求項1から請求項6のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】

前記アクリル重合体Bが、4級アンモニウム塩構造を含んでいる請求項7に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 9】

前記アクリル重合体B中の、4級アンモニウム塩構造の含有量が、0.05mmol/g以上である請求項8に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 10】

前記架橋剤が、イソシアネート基を有する化合物である請求項1から請求項9のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

30

【請求項 11】

請求項1から請求項10のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物の硬化物よりなる層を有する積層体。

【請求項 12】

請求項11に記載の積層体の前記硬化物の表面に、表面保護層を有する積層体。

【請求項 13】

前記積層体の表面保護層上に、請求項1から請求項10のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物の硬化物よりなる層を有する積層体。

40

【請求項 14】

請求項11から請求項13のいずれかに記載の積層体により加飾された物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、優れた耐薬品性、なかでも日焼け止め剤に対する耐性に優れた硬化物層を形成し得る硬化性樹脂組成物及びその硬化塗膜を有する積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、自動車内装用部品の意匠性向上を目的に、樹脂成形品の表面は、加飾シートを積

50

層させた樹脂成形品が使用されている。これらの成形品は、例えば、予め絵柄が印刷された加飾シートを、射出成形によって樹脂と一体化させることによって製造される。

これら加飾シートには、成形性に加えて、自動車内において使用される芳香剤や日焼け止め剤等の薬品に対する耐薬品性が求められる。なかでも、日焼け止め剤に対する耐性向上の要求は強く、種々提案がなされている。

【0003】

たとえば、特許文献1には、バインダー樹脂と架橋樹脂粒子とを含有する日焼け止め剤に対する耐性を改良した塗料を塗布した積層体が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0004】

【特許文献1】特開2016-89019号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、特許文献1記載の方法では、日焼け止め剤に対する耐性が不十分であった。

本発明は、これらの問題を解決するものであり、優れた耐薬品性、なかでも日焼け止め剤に対する耐性を有する硬化物層を形成し得る硬化性樹脂組成物及びその硬化塗膜を有する積層体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

20

【0006】

即ち、本発明は以下の[1]～[14]を要旨とする。

【0007】

[1] 水酸基含有組成物と架橋剤を含む硬化性樹脂組成物であって、前記水酸基含有組成物が、キシリレンジイソシアネートで硬化させた場合に、80における破断伸度が100%未満となる組成物である硬化性樹脂組成物。

[2] 前記水酸基含有組成物が2個以上の水酸基を有するポリウレタン化合物Aを含む[1]に記載の硬化性樹脂組成物。

[3] 前記ポリウレタン化合物Aが、分子量500未満のジオールとジイソシアネートの反応物である[2]に記載の硬化性樹脂組成物。

30

[4] 前記分子量500未満のジオールがアミド基を有する[3]に記載の硬化性樹脂組成物。

[5] 前記ポリウレタン化合物Aが、ジアミン、ジイソシアネートとポリオールの反応物である[2]に記載の硬化性樹脂組成物。

[6] 前記ポリウレタン化合物Aが、水酸基を3個以上有する[2]から[5]のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

[7] 前記水酸基含有組成物が、さらに2個以上の水酸基を有するアクリル重合体Bを含む[1]から[6]のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

[8] 前記アクリル重合体Bが、4級アンモニウム塩構造を含んでいる[7]に記載の硬化性樹脂組成物。

40

[9] 前記アクリル重合体B中の、4級アンモニウム塩構造の含有量が、0.05mmol/g以上である[8]に記載の硬化性樹脂組成物。

[10] 前記架橋剤が、イソシアネート基を有する化合物である[1]から[9]のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

[11] [1]から[10]のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物の硬化物よりなる層を有する積層体。

[12] [11]に記載の積層体の前記硬化物の表面に、表面保護層を有する積層体。

[13] 前記積層体の表面保護層上に、[1]から[10]のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物の硬化物よりなる層を有する積層体。

[14] [11]から[13]のいずれかに記載の積層体により加飾された物品。

50

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、優れた耐薬品性、なかでも日焼け止め剤に対する耐性を有する硬化物層を形成し得る硬化性樹脂組成物を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明の硬化性樹脂組成物は、水酸基含有組成物と架橋剤を含み、前記水酸基含有組成物が、キシリレンジイソシアネートで硬化させた場合に、80における破断伸度が100%未満となる組成物である。

【0010】

本発明の硬化性樹脂組成物は、前記水酸基含有組成物の水酸基が架橋剤と反応して、硬化し硬化物を形成する。

【0011】

本発明は、前記水酸基含有組成物が、キシリレンジイソシアネートで硬化させた場合に、80における破断伸度が100%未満となる組成物であることが必要である。

【0012】

前記水酸基含有組成物が、架橋剤を含み、前記破断伸度が100%未満であることで、得られる硬化性樹脂組成物の硬化物の耐薬品性が向上する。前記破断伸度は、日焼け止め剤に対する耐性の点から、70%以下が好ましく、60%以下がより好ましい。

【0013】

なお、本発明の水酸基含有組成物を硬化させる場合の、前記組成物1gに対するキシリレンジイソシアネート量は次式によって求められる。

$$\text{キシリレンジイソシアネート量 (g)} = 1000 \times 56.1 \times 94.09 / \text{水酸基価}$$

この時、水酸基価とは、前記水酸基含有組成物1gをアセチル化させた時に、水酸基と結合した酢酸を中和するのに必要な水酸化カリウム量(mg)のことであり、式中の56.1は水酸化カリウム分子量、94.09はキシリレンジイソシアネートの1イソシアネート基当たりの分子量である。

【0014】

また本発明は、前記水酸基含有組成物が2個以上の水酸基を有するポリウレタン化合物Aを含むことが好ましい。前記ポリウレタン化合物Aを用いることで、高い耐薬品性と、高い成形性が得られる。

【0015】

前記ポリウレタン化合物Aは、ポリオールとポリイソシアネートの反応物である。

なお本発明において、ポリオールとは1つの分子の中に水酸基を2つ以上持った化合物であり、ポリイソシアネートとは1つの分子の中にイソシアネート基を2つ以上持った化合物である。

【0016】

前記ポリウレタン化合物Aは、ポリオールの合計水酸基mol量と、ポリイソシアネートの合計イソシアネート基mol量が、合計水酸基mol量 > 合計イソシアネート基mol量となるように反応させることで製造できる。

【0017】

前記ポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、シリコンポリオール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、ビスヒドロキシエチルテレフタレート、ビスフェノールA等が挙げられる。これらは1種のみで用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0018】

これらのなかで、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオールが好ましい。ポリカプロラクトンポリオールは、環状ラクトン化合物を低分子ポリオールで開環重合し得られる。環状ラクトン化合物としては、 ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン

10

20

30

40

50

、 - バレロラクトン等が挙げられ、これらは単独で使用することもできるし併用してもよい。低分子量ポリオールは、分子量が数十～数百程度であり、かつ、水酸基を1分子中に2個以上有するものである。具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、ネオペンチルグリコール、2 - エチル - 2 - n - ブチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 2 - ヘキシル - 1, 3 - プロパンジオール、シクロヘキサジメタノール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6 - ヘキサトリオール、ジグリセリン、ペンタエリスリトールのような低分子量化合物、およびビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のようなオリゴマー等が挙げられ、これらは単独で使用することもできるし、又は併用してもよい。例えば、プラクセル(登録商標)205、210、303、305(ダイセル化学社製)等が挙げられる。

10

【0019】

また、前記ポリカーボネートポリオールは、例えば、アルキレンカーボネート、ジアリールカーボネート、及びジアルキルカーボネートからなる群から選ばれる少なくとも1つのカーボネート化合物とジオールまたはポリエーテルポリオールを反応させて得ることができる。ポリカーボネートポリオールの原料としてのジオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、1, 12 - ドデカンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリブタジエンジオール等が挙げられる。これらの中でも、耐摩耗性の点から、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオールから選ばれる少なくとも1つを含むことが好ましい。ポリカーボネートポリオールは例えば、デュラノール(登録商標)T4671、T4691、5651、6001(旭化成社製)等が挙げられる。

20

【0020】

前記ポリイソシアネートとしては、鎖状脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート等が挙げられる。これらは1種のみで用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

【0021】

また本発明では、前記ポリウレタン化合物Aが分子量500未満のジオールとジイソシアネートの反応物であることが好ましい。前記分子量500未満のジオールを用いることにより、前記硬化性樹脂組成物の硬化物の耐薬品性が良好となる。

【0022】

前記分子量500未満のジオールとしては、エチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 11 - ウンデカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、1, 14 - テトラデカンジオール、1, 16 - ヘキサデカンジオール等の直鎖状脂肪族構造を有するジオール；プロピレングリコール、1, 2 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、2, 3 - ブタンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 2 - ペンタンジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、1, 8 - ノナンジオール等の分岐鎖状脂肪族構造を有するジオール；シクロプロパンジオール、シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA、トリシクロデカンジオール、アダマンチルジオール等の脂環族構造を有するジオール等が挙げられる。

40

【0023】

50

前記硬化性樹脂組成物の硬化物が耐薬品性、耐候性、成形性に優れる点から、直鎖状脂肪族構造を有するものが好ましく、エチレングリコール、1,4-ブタンジオールから選ばれる少なくとも1つがより好ましい。これらの中でも耐薬品性の点からエチレングリコールがさらに好ましい。

【0024】

さらに本発明では、前記分子量500未満のジオールがアミド基を有することにより、前記硬化性樹脂組成物の硬化物の耐薬品性がさらに良好となる。

【0025】

前記アミド基を有する分子量500未満のジオールとしては、環状ヒドロキシカルボン酸エステルと、第一級又は第二級アミノ基を含むアミノアルコール化合物の反応物が挙げられる。

10

【0026】

得られるポリウレタン化合物Aの粘度が低くなる点から、 ϵ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等の環状ヒドロキシカルボン酸エステルと、エタノールアミン、ジエタノールアミン及びN-メチルエタノールアミン等の第一級又は第二級アミノ基を含むアミノアルコール化合物の反応物が好ましい。

【0027】

前記ジイソシアネートとしては、鎖状脂肪族ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、及びそのアロハネート体やイソシヌレート体、ビューレット体、アダクト体等が挙げられ、これらのうちの1種を用いても2種以上を組み合わせる用いてもよい。これらの中でもポリウレタン化合物Aとしては、得られる硬化物の耐候性と硬度を高める点から、脂環式ジイソシアネートが好ましい。

20

【0028】

鎖状脂肪族ジイソシアネートは、鎖状脂肪族構造とそれに結合する2個のイソシアネート基類とを有する化合物である。鎖状脂肪族ジイソシアネートは、硬化性組成物の硬化物の耐候性を高め、かつ延伸性を付与することができる。鎖状脂肪族ジイソシアネートにおける鎖状脂肪族構造は、炭素数1から6の直鎖又は分岐のアルキレン基であることが好ましい。このような鎖状脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、テトラメチ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、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等の脂肪族ジイソシアネート、及び、そのアダクト体、2量体等の脂肪族ジイソシアネートが挙げられる。これらは1種のみで用いても2種以上を組み合わせる用いてもよい。

30

【0029】

芳香族ジイソシアネートは、芳香族構造とそれに結合する2個のイソシアネート基類とを有する化合物である。芳香族ジイソシアネートにおける芳香族構造は、特に限定されないが、炭素数6から13の芳香族構造であることが好ましい。このような芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートが挙げられる。芳香族ジイソシアネートは、硬化性組成物の硬化物の機械的強度を高めることができる。前記芳香族ジイソシアネートとしては、例えばトリレンジイソシアネート及びジフェニルメタンジイソシアネート、及び、そのアダクト体、2量体等の芳香族ジイソシアネートが挙げられる。これらは1種のみで用いても2種以上を組み合わせる用いてもよい。

40

【0030】

脂環式ジイソシアネートは、脂環式構造と2個のイソシアネート基類とを有する化合物である。脂環式ジイソシアネートにおける脂環式構造は、特に限定されないが、炭素数5から15であることが好ましく、炭素数6から13であることがより好ましい。また、脂環式構造としては、シクロアルキレン基であることが好ましい。脂環式構造を有するジイソシアネートとしては、例えば、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、シクロヘキサレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートシクロヘキシル)メタン、イソホロン

50

ジイソシアネート等の脂環式構造を有するジイソシアネート、及び、そのアダクト体、2量体等の脂環式ジイソシアネートが挙げられる。これらの中でもイソホロンジイソシアネートが好ましい。

【0031】

さらに本発明では、前記ポリウレタン化合物は、ジアミン、ジイソシアネートとポリオールとの反応物であってもよい。ジアミンを用いることにより、得られる硬化物の耐薬品性が向上する。

【0032】

前記ジアミンとしては例えば、エチレンジアミン、1,3-プロパングジアミン、1,4-ブタングジアミン、1,5-ペンタングジアミン、1,6-ヘキサングジアミン、1,7-ヘプタングジアミン、1,8-オクタングジアミン、1,9-ノナングジアミン、1,10-デカングジアミン、1,11-ウンデカングジアミン、1,12-ドデカングジアミン、1,14-テトラデカングジアミン、1,16-ヘキサデカングジアミン等の直鎖状脂肪族構造を有するジアミン；プロピレンジアミン、1,2-ブタングジアミン、1,3-ブタングジアミン、2,3-ブタングジアミン、2-メチル-1,3-プロパングジアミン、ネオペンチルジアミン、1,2-ペンタングジアミン、3-メチル-1,5-ペンタングジアミン、1,8-ノナングジアミン等の分岐鎖状脂肪族構造を有するジアミン；シクロプロパングジアミン、シクロヘキサングジアミン、シクロヘキサングジアミン、トリシクロデカングジアミン、アダマンチルジアミン等の脂環族構造を有するジアミン等が挙げられる。

10

【0033】

これらの中でも、前記硬化性組成物の硬化物が耐薬品性、耐候性、成形性に優れる点から、直鎖状脂肪族構造を有するものが好ましく、エチレンジアミン、1,4-ブタングジアミンから選ばれる少なくとも1つが好ましい。

20

【0034】

さらに前記ポリウレタン化合物Aは、ポリオール、ポリイソシアネートと鎖延長剤の反応物であってもよい。

【0035】

前記鎖延長剤は、イソシアネート基と反応する2つ以上の活性水素を有する化合物である。鎖延長剤としては、数平均分子量500以下の低分子量ジアミン化合物等が挙げられ、例えば、2,4-もしくは2,6-トリレンジアミン、キシリレンジアミン、4,4'-ジフェニルメタングジアミン等の芳香族ジアミン；エチレンジアミン、1,2-プロピレンジアミン、1,6-ヘキサングジアミン、2,2-ジメチル-1,3-プロパングジアミン、2-メチル-1,5-ペンタングジアミン、2,2,4-もしくは2,4,4-トリメチルヘキサングジアミン、2-ブチル-2-エチル-1,5-ペンタングジアミン、1,8-オクタングジアミン、1,9-ノナングジアミン、1,10-デカングジアミン等の脂肪族ジアミン；及び、1-アミノ-3-アミノメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキサン、4,4'-ジシクロヘキシルメタングジアミン、イソプロピリデンシクロヘキシル-4,4'-ジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、トリシクロデカングジアミン等の脂環式ジアミン等が挙げられる。これらは1種を用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

40

【0036】

また本発明の前記ポリウレタン化合物Aは、水酸基を3個以上有することが好ましい。前記ポリウレタン化合物Aが水酸基を3個以上有することで、前記硬化性樹脂組成物の硬化物の耐薬品性と延伸性が良好となる。

水酸基を3個以上有する前記ポリウレタン化合物は、分子量500未満のジオールとジイソシアネートの反応物、ジアミン、ジイソシアネートとポリオールの反応物、分子量500未満のジオール、ジイソシアネートと分子量が500を超えるポリオールの反応物等が挙げられる。

【0037】

さらに本発明の水酸基含有組成物に含まれる前記ポリウレタン化合物Aの重量平均分子

50

量は、前記硬化性樹脂組成物の硬化物の耐薬品性と延伸性を向上する点から、1000より大きく2000以下が好ましく、3000より大きく1500以下がより好ましく、5000より大きく1000以下がさらに好ましい。重量平均分子量が下限値以上であれば、前記硬化性樹脂組成物の硬化物は十分な耐薬品性を示し、上限値以下であれば、前記硬化性樹脂組成物は塗工に適した粘度となる。前記ポリウレタン化合物Aの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ィー法（GPC法）により測定した標準ポリスチレン換算よる値である。

【0038】

また本発明において、前記ポリウレタン化合物Aの含有量は成型性を良好にする点から、水酸基含有組成物100重量部に対し10重量部以上100重量部以下が好ましく、20重量部以上80重量部以下がより好ましく、重量部以上70重量部以下がより好ましい。

10

【0039】

なお、本発明のポリウレタン化合物Aは公知の方法で製造できる。通常、ポリオールとポリイソシアネートを、触媒存在下で反応させる。

ポリオールとポリイソシアネートの混合比率は、ポリオール中の水酸基価に対する、ポリイソシアネート中のイソシアネート基の当量比が、0.5以上1.0未満となる配合比で使用することが好ましく、0.8以上1.0未満となる配合比で使用することがより好ましい。前記下限値以上であれば、耐薬品性を良好にすることができる。また、前記上限値以下であれば、成形性を良好にすることができる。

20

【0040】

前記触媒としては、例えばジブチルスズラウレート、ジブチルスズジオクテート、ジオクチルスズジラウレート、及びジオクチルスズジオクテート等のスズ系触媒；ピスマストリス（2-エチルヘキサノエート）等のピスマス系触媒等が挙げられる。触媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。これらのうち、触媒は、環境適応性及び触媒活性、保存安定性等の点から、ジオクチルスズジラウレート、ピスマストリス（2-エチルヘキサノエート）が好ましい。触媒の使用量は、原料化合物の総含有量に対して、2000ppm以下が好ましく、1000ppm以下がより好ましい。また、10ppm以上が好ましく、30ppm以上がより好ましい。

【0041】

前記ポリウレタン化合物の製造は、有機溶剤を用いることができる。使用する溶剤としては水酸基、アミノ基等の活性水素を有しない溶媒が好ましく、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、カルビトール、ブチルカルビトール、ジエチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤；スワゾール1000（商品名、丸善石油化学社製）、スーパーゾール100（商品名、新日本石油化学社製）、スーパーゾール150（商品名、新日本石油化学社製）、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；シクロヘキサン等の環状炭化水素系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；エチルアセテート、n-ブチルアセテート、イソブチルアセテート、n-アミルアセテート、プロピレングリコールアセテート等のアセテート系溶剤等を用いることができる。これらの中でもポリウレタン化合物に対して良好な溶解性を有する点で、ケトン系溶剤あるいはアセテート系溶剤のいずれか一方を含む溶剤組成が好ましい。

30

40

【0042】

また本発明では、前記水酸基含有組成物は、さらに2個以上の水酸基を有する（メタ）アクリル重合体を含むことが好ましい。前記（メタ）アクリル重合体を用いることで、耐薬品性が向上する。

【0043】

また、前記硬化性樹脂組成物の硬化物の耐薬品性を良好とする点から、前記（メタ）アクリル重合体は、4級アンモニウム塩構造を含んでいることが好ましい。

50

【0044】

前記(メタ)アクリル重合体中の、4級アンモニウム塩構造の含有量は、基材との密着性を向上させる点から、 0.05 mmol/g 以上が好ましく、 0.1 mmol/g 以上がより好ましく、 0.2 mmol/g 以上がさらに好ましい。また、耐水性と溶剤溶解性の点から、 2 mmol/g 以下が好ましく、 1 mmol/g 以下がより好ましく、 0.5 mmol/g 以下がさらに好ましい。

なお、前記(メタ)アクリル重合体中の4級アンモニウム塩構造の含有量は、前記(メタ)アクリル重合体を製造する際の全単量体に対する4級アンモニウム塩構造を有する単量体の原料混合比率より算出することができる。

【0045】

さらに本発明では、前記(メタ)アクリル重合体の重量平均分子量は、前記硬化性樹脂組成物の硬化物の耐薬品性と延伸性を向上する点から、 2000 より大きく 300000 以下が好ましく、 3000 より大きく 200000 以下がより好ましく、 50000 より大きく 100000 以下がさらに好ましい。重量平均分子量が前記下限値より大きければ、前記硬化物は十分な耐薬品性を示し、前記上限値以下であれば、前記硬化性樹脂組成物は、適切な塗工適性となる粘度となる。なお、前記(メタ)アクリル重合体の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ィー法(GPC法)により測定した標準ポリスチレン換算よる値である。

【0046】

また本発明において、前記ポリウレタン化合物と前記(メタ)アクリル重合体の比率は、 $5/95$ 以上 $100/0$ 以下が好ましく、 $10/90$ 以上 $95/5$ 以下がより好ましく、 $15/85$ 以上 $90/10$ 以下がさらに好ましい。前記下限値以上であれば、十分な成形性を有する硬化物を得ることができる。また、前記上限値以下であれば、十分な耐薬品性を有する硬化物を得ることができる。

【0047】

前記(メタ)アクリル重合体は、水酸基を有する(メタ)アクリレートと、その他の(メタ)アクリレートとを共重合することで得ることができる。

【0048】

なお本発明において「(メタ)アクリル」とはアクリルとメタアクリルとの総称であり、アクリル及びメタアクリルの一方又は両方を意味する。「(メタ)アクリレート」とはアクリレートとメタクリレートとの総称であり、アクリレート及びメタクリレートの一方又は両方を意味する。「(メタ)アクリロイル基」とは、アクリロイル基とメタクリロイル基との総称であり、これらの一方又は両方を意味する。(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸とメタクリル酸との総称であり、これらの一方又は両方を意味する。

【0049】

前記水酸基を有する(メタ)アクリレートとしては、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、2-ヒドロキシブチル(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、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、1,2-ジヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1,2-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,2-ジヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1,2-ジヒドロキシ5-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、1,1-ジヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、1,1-ジヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,1-ジヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1,2,3-トリヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,2,3-トリヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1,1,2-トリヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,1,2-トリヒドロキシブチル(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-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート等の芳香環含有ヒドロキシ(メタ)アクリレート；ヒドロキシポリエチレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシポリプロピレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(ポリエチレンオキ

10

20

30

40

50

シド - プロピレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(ポリエチレンオキシド - ポリテトラメチレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(ポリエチレンオキシド - テトラメチレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(ポリプロピレンオキシド - ポリテトラメチレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(ポリプロピレンオキシド - ポリテトラメチレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート、1, 2 - ジヒドロキシポリエチルオキシド(メタ)アクリレート、1, 2 - ジヒドロキシポリプロピレンオキシド(メタ)アクリレート、ポリヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート; 1, 2, 3 - トリヒドロキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート、1, 1, 2 - トリヒドロキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート等のヒドロキシポリアルキレンオキシド(メタ)アクリレート; 等を挙げることができる。これらの中でも、耐候性と他の単量体成分との重合のしやすさの点から、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートが好ましく、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートがより好ましい。なお、これらヒドロキシシル基含有(メタ)アクリル系単量体は1種を単独で、または2種以上を組み合わせ用いてもよい。また得られる硬化性樹脂組成物の硬化物に高い可撓性を付与したい場合には、ヒドロキシポリアルキレンオキシド(メタ)アクリレートを含むことが好ましく、得られる硬化性樹脂組成物の硬化物の硬度を高くしたい場合には、水酸基価を2つ以上有するものを含むことが好ましい。

10

【0050】

前記その他の(メタ)アクリレートとしては、アクリル酸、メタクリル酸、コハク酸モノ(2 - (メタ)アクリロキシエチル)、 - カルボキシ - ポリカプロラク톤モノ(メタ)アクリレート等のカルボキシル基含有(メタ)アクリレート類; メチル(メタ)アクリレート、エーテルエチル(メタ)アクリレート、n - プロピル(メタ)アクリレート、i - プロピル(メタ)アクリレート、n - ブチル(メタ)アクリレート、i - ブチル(メタ)アクリレート、t - ブチル(メタ)アクリレート、n - ペンチル(メタ)アクリレート、i - ペンチル(メタ)アクリレート、n - 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、2 - エチルヘキシル(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、イソステアリル(メタ)アクリレート等の直鎖もしくは分岐状の炭化水素骨格を有するアルキル(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、アダマンチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(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骨格を有するアルキル(メタ)アクリレート; グリシジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートグリシジルーエーテル等のグリシジル基含有(メタ)アクリル酸エステル類; フェノキシ(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノールEO付加物(メタ)アクリレート、o - ビフェニルオキシエチル(メタ)アクリレート等の芳香族環含有(メタ)アクリル酸エステル類; (メタ)アクリル酸アンモニウム、(メタ)アクリル酸ナトリウム、(メタ)アクリル酸カリウム等の(メタ)アクリル酸塩類; テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等の環状エーテル含有(メタ)アクリレート; N - ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N - ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有(メタ)アクリレート; (メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミドジアセトンアクリルアミド、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 - ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド誘導体; アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 - シアノアクリレート、ジシアノピリデン、フマロニトリル等のシアン化ビニル類; 2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート・モノエタノールアミン塩、ジフェニル(メタ)アクリロイルオキシエチル)ホスフェート、(メタ)アクリロイルオキシプロピルアシッドホスフェート、3

20

30

40

50

- クロロ - 2 - アシッド・ホスホオキシプロピル(メタ)アクリレート、アシッド・ホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、アシッド・ホスホオキシポリオキシプロピレングリコール(メタ)アクリレート等のリン酸基含有単量体；等を挙げることができる。これらは、硬化物の用途に応じて適宜選択することが可能であるが、これらの中でも特に耐候性の点で少なくとも直鎖もしくは分岐状の炭化水素骨格を有するアルキル(メタ)アクリレートと脂環式骨格を有するアルキル(メタ)アクリレートのうちのいずれか1つを含むことが好ましい。メチル(メタ)アクリレート、エーテルエチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレートのうちの少なくとも1つを含むことがより好ましい。なお、これらの単量体は一種を単独で用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

10

【0051】

また前記アクリル重合体Bが、4級アンモニウム塩構造を含む場合は、さらに4級アンモニウム塩構造を含んでいる(メタ)アクリレートを共重合すればよい。

【0052】

4級アンモニウム塩のカチオンとしては、4級化可能なアミノ基と(メタ)アクリル基を有し、(メタ)アクリル重合体の製造に使用できるという点で、(メタ)アクリレートの4級アンモニウム塩が好ましく、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)アクリレートがより好ましく、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートがさらに好ましい。

20

【0053】

4級アンモニウム塩のアニオンとしては、4級化しやすいという点から、塩化メチル、臭化メチル、沃化メチルが好ましく、塩化メチルがより好ましい。

【0054】

前記4級アンモニウム塩としては、トリメチルアミノエチル(メタ)アクリレート塩化物、トリメチルアミノエチル(メタ)アクリレート臭化物、トリメチルアミノエチル(メタ)アクリレート沃化物が挙げられる。カチオン性が発現しやすいという点から、トリメチルアミノエチル(メタ)アクリレート塩化物がより好ましい。

【0055】

前記アクリル重合体Bは、必要に応じて芳香族ビニル化合物を共重合してもよい。芳香族ビニル化合物の具体例としては、スチレン、-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、クロルスチレン等を挙げることができる。

30

【0056】

前記アクリル重合体Bの重合方法としては、懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法、塊状重合法等の公知のラジカル重合法を用いることができる。これらの中でも、架橋剤であるポリイソシアネートとの反応のしやすさの点から、溶液重合法で製造することが好ましい。

【0057】

前記アクリル重合体Bを溶液重合法で製造する場合に使用する溶剤としては水酸基、アミノ基等の活性水素を有しない溶媒が好ましく、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、カルビトール、ブチルカルビトール、ジエチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤；スワゾール1000(商品名、丸善石油化学社製)、スーパーゾール100(商品名、新日本石油化学社製)、スーパーゾール150(商品名、新日本石油化学社製)、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；シクロヘキサン等の環状炭化水素系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；エチルアセテート、n-ブチルアセテート、イソブチルアセテート、n-アミルアセテート、プロピレングリコールアセテート等のアセテート系溶剤等を用いることができる。これらの中でも前記ポリウレタン化合物Aおよび前記アクリル重合体Bに対して良好な溶解性を有する点で、少なくともケトン系溶剤あるいはアセ

40

50

テート系溶剤のいずれか一方を含む溶剤組成が好ましい。

【0058】

前記アクリル重合体Bを製造するために用いられる重合開始剤としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものを使用することができる。その具体例としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス-(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のニトリル系アゾ化合物；ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)等の非ニトリル系アゾ化合物；t-ヘキシルペルオキシピバレート、tert-ブチルペルオキシピバレート、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ステアロイルペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、サクシニックペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルペルオキシ)ヘキサノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、tert-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、4-メチルベンゾイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、1, 1'-ビス-(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサノエート等の有機過酸化物；および過酸化水素が挙げられる。ラジカル重合開始剤として過酸化物を使用する場合には、これと還元剤とを組み合わせるとレドックス型重合開始剤として使用してもよい。

10

【0059】

前記アクリル重合体Bの製造においては、重量平均分子量を調節するために分子量調節剤を使用することができ、例えば、クロロホルム、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；n-ヘキシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン、tert-ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸等のメルカプタン類；ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィド等のキサントゲン類；ターピノーレン、n-メチルスチレンダイマー等が挙げられる。

20

【0060】

<架橋剤>

前記硬化性樹脂組成物に含まれる架橋剤としては、公知のイソシアネート基を有する化合物の中から、適宜選択し使用することができる。

【0061】

前記イソシアネート基を有する化合物としては、前記ポリウレタン化合物Aの製造に用いるジイソシアネート類、及びそのアロハネート体やイソシヌレート体、ビュレット体、アダクト体等が挙げられる。ジイソシアネートの種類は特に制限されないが、鎖状脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート等が挙げられる。また、(メタ)アクリロイル基を有するイソシアネート化合物と、その他(メタ)アクリレート化合物との共重合体を用いることもできる。また、必要に応じ前記イソシアネート化合物を、公知の手法でブロックした、ブロック体を使用してもよい。なお前記架橋剤は、これらの中から一種を単独用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

30

【0062】

前記硬化性樹脂組成物に含まれる水酸基含有組成物と架橋剤の混合比率は、特に限定されるものではないが、前記水酸基含有組成物中の水酸基価に対する、イソシアネート化合物のイソシアネート基の当量比が、0.5以上2.0以下となる配合比で使用することが好ましく、0.8以上1.2以下となる配合比で使用することがより好ましい。前記下限値以上であれば、密着性が良好となる。また、前記上限値以下であれば、成形性が良好となる。

40

【0063】

本発明の硬化性樹脂組成物は、さらに、前記水酸基含有組成物に含まれる前記ポリウレタン化合物A以外のポリウレタン樹脂、前記アクリル重合体B以外のポリアクリル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、フェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ブチラール樹脂、塩素化ポリプロ

50

ピレン、塩素化ポリエチレンなどを含有していてもよい。さらには、ポリウレタン鎖にポリ(メタ)アクリル鎖をグラフトした、或いはポリ(メタ)アクリル鎖にポリウレタン鎖をグラフトした(メタ)アクリル・ウレタン共重合体を含有していてもよい。

【0064】

また前記硬化性樹脂組成物は、有機溶剤を含有していてもよい。

前記有機溶剤としては、水酸基、アミノ基等の活性水素を有しない溶媒が好ましく、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、カルビトール、ブチルカルビトール、ジエチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤；スワゾール1000(商品名、丸善石油化学社製)、スーパーゾール100(商品名、新日本石油化学社製)、スーパーゾール150(商品名、新日本石油化学社製)、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；シクロヘキサン等の環状炭化水素系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；エチルアセテート、n-ブチルアセテート、イソブチルアセテート、n-アミルアセテート、プロピレングリコールアセテート等のアセテート系溶剤等を用いることができる。これらの中でもポリウレタン化合物A、及びアクリル重合体Bに対して良好な溶解性を有する点で、ケトン系溶剤或いはアセテート系溶剤のいずれか一方を含む溶剤組成が好ましい。

前記硬化性樹脂組成物は、その他、レベリング剤、帯電防止剤、可塑剤、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤や、シリカ、アルミナ、チタニア、スメクタイト等の無機粒子、シリコン系粒子、メラミン系樹脂粒子、アクリル系樹脂粒子(例えば、ポリメチルメタクリレート系粒子、アクリル-スチレン系共重合体粒子、ポリスチレン系粒子などの有機粒子を含有していてもよい。

【0065】

<粘度・塗装方法>

前記硬化性樹脂組成物の粘度は、取り扱い性、塗工性、成形性等の点から、E型粘度計(ローター 1°34' x R24)における25 での粘度が、5 mPa・s以上が好ましく、10 mPa・s以上がより好ましい。また、50000 mPa・s以下が好ましく、10000 mPa・s以下がより好ましく、5000 mPa・s以下がさらに好ましく、2000 mPa・s以下が特に好ましい。

【0066】

前記硬化性樹脂組成物の製造方法は特に制限されず、通常使用される攪拌機で各成分を混合することにより製造することができる。

【0067】

前記硬化性樹脂組成物の塗装方法については特に制限されず、グラビア法、グラビアリバース法、グラビアオフセット法、スピンナーコート法、ロールコート法、リバースロールコート法、キスコート法、ホイラーコート法、ディップコート法、シルクスクリーン法、ワイヤーバーコート法、フローコート法、コンマコート法、カーテンコート法、刷毛塗り法、スプレーコート法等のいずれの方法によって塗布することもできる。

【0068】

前記硬化性樹脂組成物の塗布量については特に制限されないが、基材との密着性の点で、乾燥後の膜厚は、0.1 μm以上20 μm以下となるように塗工することが好ましく、0.5 μm以上3 μm以下となるように塗工することがより好ましい。

【0069】

前記硬化性樹脂組成物は、乾燥して前記有機溶剤を除去すると共に、架橋剤と反応させることで硬化する。前記乾燥の条件は、25 以上150 以下で1分間以上60分間以下行うことが好ましく、30 以上120 以下で1分間以上10分間以下行うことがより好ましい。

【0070】

本発明の硬化性樹脂組成物は、硬化性樹脂組成物を基材上に塗布、硬化させることにより、本発明の積層体を得ることができる。本発明の積層体は、基材上に本発明の硬化物が

形成されていれば特に限定されず、基材及び本発明の硬化物以外の層を基材と本発明の硬化物との間に有していてもよいし、その外側に有していてもよい。また、前記積層体は、基材や本発明の硬化物を複数層有していてもよい。

【0071】

本発明の積層体に用いることができる基材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン；その他、ナイロン、ポリカーボネート、(メタ)アクリル樹脂等の種々のプラスチック、ガラス、金属等が挙げられる。これらの中でもポリエチレンテレフタレートが好ましい。また、これらの基材の形状は、フィルム状、シート状等の平坦なものであっても、また、種々の形状に成形されたものであってもよい。

10

【0072】

本発明の積層体に用いることができる基材の厚みは1.0 μm以上200 μm以下が好ましく、10 μm以上100 μm以下がより好ましい。基材の厚みが薄過ぎると強度が不足するため、この上に保護層を形成する際や、基材を剥離する際の取り扱い性に劣るものとなる。また、厚過ぎると射出成形時の金型への追従性が劣ることになる。

【0073】

本発明の積層体に用いることができる基材は、その離型性を向上するために、その離型面に、離型材料を塗布して離型層を形成したものをを用いても良い。離型材料としては、例えば、エポキシ樹脂系離型剤、エポキシメラミン樹脂系離型剤、メラミン樹脂系離型剤、アミノアルキド樹脂系離型剤、シリコン樹脂系離型剤、フッ素樹脂系離型剤、セルロース誘導体系離型剤、尿素樹脂系離型剤、ポリオレフィン樹脂系離型剤、パラフィン系離型剤等の1種または2種以上を用いることができる。離型層の形成方法は、各種印刷法やコート法を用いることができる。

20

【0074】

本発明の積層体は接着層を有していてもよい。前記接着層は被転写体への接着性を向上するために設けられる層であり、被転写体の材質に合わせて接着層を選定するのが好ましい。前記接着層は、例えば、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ブチラール系樹脂、ゼラチン、セルロース系樹脂、ポリアミド系樹脂、塩化ビニル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリロニトリル-スチレン樹脂等の樹脂から適切な軟化温度を有するものが選択される。

30

【0075】

前記接着層の厚みは0.1 μm以上50 μm以下が好ましく、1 μm以上10 μm以下がより好ましい。前記接着層が前記範囲より薄い場合には接着層の接着性が劣り、前記範囲を超えると転写成形時の箔切れ性が低下する。

【0076】

<その他の層>

本発明の積層体は、プライマー層と接着層との間に絵柄層または金属蒸着層を形成してもよい。前記絵柄層はインキにより絵柄、図柄、模様等を施したものであり、前記絵柄層の形成に用いるインキとしては、アゾ系顔料、イソインソリン、キナクリドン、フタロシアンブルー、アニリンブラック等の有機顔料、コバルトブルー、弁柄、黄鉛、酸化チタン等の無機顔料、各種有機染料を使用することができる。また、金属蒸着層は、アルミニウム、錫、銀、銅、クロム、インジウム等の金属を真空蒸着により形成した層である。

40

【0077】

本発明の硬化性樹脂組成物は、表面保護層と積層されて使用することが好ましい。表面保護層としては、ポリ(メタ)アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0078】

前記表面保護層を形成する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物としては、公知のものを使用することができる。前記表面保護層を形成する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物としては、例えば、(メタ)アクリロイル基を有する重合体、(メタ)アクリロイル基を有

50

するオリゴマー類、1つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する単量体を使用することができる。これらは一種を単独用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

【0079】

前記表面保護層を形成する前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に用いることができる前記(メタ)アクリロイル基を有する重合体としては、側鎖に光重合性官能基を有する重量平均分子量3000以上100000以下(メタ)アクリル共重合体等を挙げる

【0080】

前記(メタ)アクリロイル基を有する重合体は、例えば、カルボキシル基、イソシアネート基、エポキシ基、水酸基から選ばれる少なくとも1つの反応基を有する(メタ)アクリレート単量体を含む単量体混合物を重合して得られた(メタ)アクリル共重合体に、前記反応基と反応する反応基を有する(メタ)アクリレート単量体を付加することで得られる。

10

【0081】

(メタ)アクリロイル基を有する重合体の製造に用いることができる反応基を有する単量体、及びそれに対応する反応基は以下の通りである。

(i)エポキシ基を有する単量体 対応する反応基：カルボキシル基

(ii)水酸基を有する単量体 対応する反応基：イソシアネート基

(iii)カルボキシル基を有する単量体 対応する反応基：エポキシ基

(iv)イソシアネート基を有する単量体 対応する反応基：水酸基

20

【0082】

(i)エポキシ基を有する単量体としては、グリシジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートグリシジルエーテル、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートグリシジルエーテル、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートグリシジルエーテル等が挙げられる。

(ii)水酸基を有する単量体としては、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、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、及びこれらのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、カプロラクタン付加物、グリセリンモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

(iii)カルボキシル基を有する単量体としては、(メタ)アクリル酸、無水コハク酸等酸無水物のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート付加物等が挙げられる。

30

(iv)イソシアネート基を有する単量体としては、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、1,1-(ビスアクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート等が挙げられる。

【0083】

これらの中でも、グリシジルメタアクリレートを共重合した(メタ)アクリル重合体に、アクリル酸を付加したものと、及び2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを共重合した(メタ)アクリル重合体に、アクリル酸、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、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、及びこれらのエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、カプロラクタン付加物、グリセリンモノ(メタ)アクリレートを付加したものが好ましく、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートを共重合した(メタ)アクリル重合体に、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートと、そのカプロラクタン付加物であることが好ましい。

40

【0084】

前記(メタ)アクリロイル基を有する重合体を製造するのに用いることができる、その他の(メタ)アクリレート単量体としては、公知の単量体を使用することができる。前記その他の(メタ)アクリレート単量体は、具体的には、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、sec-ブチル(メタ)アクリレート

50

、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、イソデシル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、n-ラウリル(メタ)アクリレート、n-ステアリル(メタ)アクリレート、i-ステアリル(メタ)アクリレート、メトキシ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、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、n-ブトキシエチル(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、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、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、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, -テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。この中でも、得られる硬化膜の耐擦傷性に優れる点から、メチル(メタ)アクリレートが好ましい。

10

20

30

40

50

【0085】

前記表面保護層を形成する前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に用いることができる前記(メタ)アクリロイル基を有するオリゴマーとしては、ウレタン(メタ)アクリレート系オリゴマー、及びエポキシ(メタ)アクリレート系オリゴマー、アクリル(メタ)アクリレート系オリゴマー、ポリエステル(メタ)アクリレート系オリゴマー、ポリカーボネート(メタ)アクリレート系オリゴマー、ポリブタジエン(メタ)アクリレート系オリゴマー、ポリエーテル(メタ)アクリレートが挙げられる。この中でも、耐擦傷性と成形性の点から、ウレタン(メタ)アクリレート系オリゴマーが好ましい。

【0086】

前記ウレタン(メタ)アクリレート系オリゴマーは、ポリイソシアネート、水酸基含有(メタ)アクリレート、ポリオールから公知の方法にて製造されるものを用いることができる。

【0087】

前記ウレタン(メタ)アクリレート系オリゴマーの製造に用いるイソシアネート化合物は、イソシアネート基またはイソシアネート基を含む置換基を1分子中に合計2個以上有する化合物である。イソシアネート化合物は、1種を用いてもよく、2種以上を用いてもよい。前記イソシアネート化合物は、具体的には、前記ポリウレタン化合物Aの製造に用いるポリイソシアネート、及びそのアロハネート体やイソシヌレート体、ビューレット体、アダクト体等が挙げられる。ポリイソシアネートの種類は特に制限されないが、鎖状脂肪族ポリイソシアネート、芳香族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネート等が挙げられる。これらの中でも、表面保護性能と耐候性に優れる点より、脂環式ポリイソシアネートが好ましい。

【0088】

前記脂環式ポリイソシアネートは、環式構造と2個以上のイソシアネート基類とを有する化合物である。脂環式ポリイソシアネートの炭素数は5以上15以下であることが好ましく、炭素数6以上であることがさらに好ましい。また、炭素数14以下であることがさらに好ましく、炭素数13以下であることが特に好ましい。さらに、脂環式構造としては、シクロアルキレン基であることが好ましい。脂環式構造を有するポリイソシアネートとしては、例えば、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、シクロヘキサジイソシアネート、ビス(イソシアネートシクロヘキシル)メタン、イソホロンジイソシアネート等の脂環式構造を有するジイソシアネート及びトリス(イソシアネートイソホロン)イソシアヌレート等の脂環式構造を有するトリイソシアネートが挙げられる。これらの中でもイソホロンジイソシアネートを含むことが好ましい。

【0089】

水酸基含有(メタ)アクリレートとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)ア

クリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキサジメタノールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとカプロラクトンとの付加反応物、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートとカプロラクトンとの付加反応物、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート、グリコールのモノ(メタ)アクリレート、グリセリン(メタ)アクリレート、グリセリンジ(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、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)アクリレート体等が挙げられる。これらの中でも、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、4-ヒドロキシブチル(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、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)アクリレート等の(メタ)アクリロイル基と水酸基との間に炭素数が2以上4以下のアルキレン基を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート等、鎖状脂肪族構造、環状脂肪族構造、及び芳香族構造を有するエポキシ化合物より選ばれるエポキシ化合物と、(メタ)アクリロイル基及びカルボキシル基を有する化合物(本発明においては(メタ)アクリル酸を含むものとする。)を反応させて得られるエポキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0090】

これらの中でも、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、4-ヒドロキシブチル(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、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)アクリレート等の(メタ)アクリロイル基と水酸基との間に炭素数が2~4のアルキレン基を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、及びエポキシ(メタ)アクリレートが、得られる表面保護層の機械的強度の点から特に好ましく、特に炭素数2から12の鎖状脂肪族構造を有するエポキシ化合物と、(メタ)アクリロイル基及びカルボキシル基を有する化合物を反応させて得られるエポキシ(メタ)アクリレートが、前記ウレタン(メタ)アクリレートの硬化性を良好なものとしてできる点で好ましい。尚、鎖状脂肪族構造は、直鎖状脂肪族構造であっても、分岐鎖状脂肪族構造であってもよい。

【0091】

炭素数2以上12以下の鎖状脂肪族構造を有するエポキシ(メタ)アクリレートを得るのに用いるエポキシ化合物としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1,3-プロパンジオールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,5-ペンタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、1,7-ヘプタンジオールジグリシジルエーテル、1,8-オクタンジオールジグリシジルエーテル、1,9-ノナンジオールジグリシジルエーテル、1,10-デカンジオールジグリシジルエーテル、1,11-ウンデカンジオールジグリシジルエーテル、1,12-ドデカンジオールジグリシジルエーテル等の直鎖状脂肪族構造を有するエポキシ化合物；プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、3-メチル-1,5-ペンタンジオールジ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、グリセリントリ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等の分岐鎖状脂肪族構造を有するエポキシ化合物等が挙げられる。

【0092】

これらの中でも、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,5-ペンタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル等の炭素数が4から6の鎖状脂肪族構造を有するエポキシ化合物が、前記ウレタン(メタ)アクリレートの硬化性の観点から好ましい。

【0093】

炭素数2以上12以下の鎖状脂肪族構造を有するエポキシ(メタ)アクリレートを得る

のに用いる(メタ)アクリロイル基及びカルボキシ基を有する化合物としては、例えば、(メタ)アクリル酸；カルボキシメチル(メタ)アクリレート、カルボキシエチル(メタ)アクリレート、カルボキシプロピル(メタ)アクリレート、カルボキシプロピル(メタ)アクリレート等のカルボキシアルキル(メタ)アクリレート；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)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートと、無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸等の無水カルボン酸との反応物等が挙げられる。これらは1種のみで用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中でも、アクリロイル基を有する化合物が、得られる前記ウレタン(メタ)アクリレートの硬化性の点から好ましく、アクリル酸が特に好ましい。

10

【0094】

炭素数2以上12以下の鎖状脂肪族構造を有するエポキシ(メタ)アクリレートとしては、例えば、カヤラッドR-167(日本化薬社製)、NKオリゴEA-5520、EA-5321(新中村化学社製)等が挙げられる。

前記ポリオール化合物は、1種のみで用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0095】

前記ポリオールとしては、脂肪族ジオール、芳香族ジオール等の低分子量ポリオール、高分子量ポリオール等の前記硬化性樹脂組成物に含まれるポリウレタン化合物に使用されるポリオールと同様のポリオールが挙げられる。

【0096】

前記脂肪族ジオールとしては例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,11-ウンデカンジオール、1,12-ドデカンジオール、1,14-テトラデカンジオール、1,16-ヘキサデカンジオール等の直鎖状脂肪族構造を有するジオール；プロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,2-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,8-ノナンジオール等の分岐鎖状脂肪族構造を有するジオール；シクロプロパンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA、トリシクロデカンジオール、アダマンチルジオール等の脂環族構造を有するジオール等が挙げられる。これらの中でも、直鎖状脂肪族構造を有するものが好ましく、特にエチレングリコール、1,4-ブタンジオールから選ばれる少なくとも1つを用いることが得られる層Bが耐薬品性、耐候性、成形性に優れる点で好ましい。

20

30

【0097】

前記芳香族ジオールとしては、例えば、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、ビスヒドロキシエチルテレフタレート、ビスフェノールA等が挙げられる。これらは1種のみで用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0098】

分子量500以下の芳香族構造を有するジオールとしては、例えば、ビスヒドロキシエトキシベンゼン、ビスヒドロキシエチルテレフタレート、ビスフェノールA等が挙げられる。

40

【0099】

高分子量ポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール、及びシリコンポリオール等が挙げられる。これらは1種のみで用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記高分子ポリオールを用いる場合、ポリカーボネートポリオールが好ましい。このポリカーボネートポリオールは、例えば、前記硬化性樹脂組成物に含まれるポリウレタン化合物で使用されるものと同様のポリカーボネートポリオールが挙げられる。

50

【0100】

前記ウレタン(メタ)アクリレートの重量平均分子量(Mw)は1500以上であることが好ましく、3000以上であることがより好ましい。また、6000以下であることが好ましく、5000以下であることがより好ましく、2500以下であることがさらに好ましい。前記ウレタン(メタ)アクリレートの重量平均分子量が前記下限値以上であると、得られる硬化性樹脂組成物の硬化物の3次元加工適性が良好となる傾向にある。前記ウレタン(メタ)アクリレートの数平均分子量が前記上限値以下であると、得られる硬化性樹脂組成物の硬化物の耐薬品性が良好となる傾向にある。なお、前記ウレタン(メタ)アクリレートの重量平均分子量はゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー測定(GPC測定)により、求めることができる。

10

【0101】

前記ウレタン(メタ)アクリレートは、通常、前記イソシアネート化合物、ポリオール化合物を、イソシアネート基が過剰となるような条件下で反応させてイソシアネート末端を有するウレタン(メタ)アクリレートの前駆体を得て、次いでイソシアネート末端を有するウレタンウレタン(メタ)アクリレートの前駆体と前記水酸基含有(メタ)アクリレートとを反応させる方法により製造することができる。

【0102】

前記ウレタン(メタ)アクリレートにおける全イソシアネート基の量と水酸基の量は、通常、理論的に当モルである。但し、前記水酸基含有(メタ)アクリレートが2つ以上の水酸基を有する場合には、高分子量化に伴う高粘度化によりハンドリング性が低下することを避けるため、過剰量の水酸基含有(メタ)アクリレートを使用することが好ましい。このため、原料として用いるイソシアネート化合物、ポリオール化合物及び水酸基含有(メタ)アクリレート及びその他の原料化合物の使用量は、ウレタン(メタ)アクリレートにおける全イソシアネート基の量とそれと反応する全官能基の量とが等量又はイソシアネート基に対する当該全官能基の当量%で50当量%以上300当量%以下になる量である。

20

【0103】

前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物におけるウレタン(メタ)アクリレートの含有量は、前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物全量に対して、60重量%以上であることが好ましく、80重量%以上であることがより好ましく、90重量%以上であることがさらに好ましく、95重量%以上であることが特に好ましい。この下限値以上であれば、十分な耐擦傷性と成形性を示す。

30

【0104】

前記の1つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する単量体としては、例えばビニルエーテル類、(メタ)アクリルアミド類、及び(メタ)アクリレート類が挙げられ、具体的には、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -クロロスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル系モノマー類；酢酸ビニル、酪酸ビニル、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、アジピン酸ジビニル等のビニルエステルモノマー類；エチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類；ジアリルフタレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のアリル化合物類；(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、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-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、メチレンビス(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド類；(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸-i-ブチル、(メタ)アクリル酸-t-ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸モル

40

50

フォリル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸フェノキシエチル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカン、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸-2-エトキシエチル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸フェニル等の単官能(メタ)アクリレート；及び、ジ(メタ)アクリル酸エチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸ジエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸トリエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸テトラエチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール($n = 5 \sim 14$)、ジ(メタ)アクリル酸プロピレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸ジプロピレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸トリプロピレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸テトラプロピレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコール($n = 5 \sim 14$)、ジ(メタ)アクリル酸-1,3-ブチレングリコール、ジ(メタ)アクリル酸-1,4-ブタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸ポリブチレングリコール($n = 3 \sim 16$)、ジ(メタ)アクリル酸ポリ(1-メチルブチレングリコール)($n = 5 \sim 20$)、ジ(メタ)アクリル酸-1,6-ヘキサジオール、ジ(メタ)アクリル酸-1,9-ノナンジオール、ジ(メタ)アクリル酸ネオペンチルグリコール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリル酸エステル、ジ(メタ)アクリル酸ジシクロペンタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸トリシクロデカン、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジアクリレート、1,4-シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテルジアクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジアクリレート、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルジアクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(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、ジペンタエリスリトールテトラ(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、トリメチロールプロパントリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシプロピル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリオキシエチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリオキシプロピル(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド付加ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド付加ビスフェノールFジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド付加ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキサイド付加ビスフェノールF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、ビスフェノールAエポキシジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFエポキシジ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート；が挙げられる。

【0105】

これらの中で、特に、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に塗布性を要求される用途では、(メタ)アクリロイルモルホリン、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸トリメチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸フェノキシエチル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカン、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリルアミド等の、分子内に環構造を有する単官能(メタ)アクリレートが好ましく、また、一方、得られる表面保護層の機械的強度が求められる用途では、ジ(メタ)アクリル酸-1,4-ブタンジオール、ジ(メタ)アクリル酸-1,6-ヘキサジオール、ジ(メタ)アクリル酸-1,9-ノナンジオール、ジ(メタ)アク

リル酸ネオペンチルグリコール、ジ(メタ)アクリル酸トリシクロデカン、1,4-シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテルジアクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジアクリレート、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルジアクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレートが好ましく、得られる表面保護層の延伸性が求められる用途では、ジ(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール($n = 5 \sim 14$)、ジ(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコール($n = 5 \sim 14$)、ジ(メタ)アクリル酸ポリブチレングリコール($n = 3 \sim 16$)、ジ(メタ)アクリル酸ポリ(1-メチルブチレングリコール)($n = 5 \sim 20$)等のポリエーテル(メタ)アクリレート類が好ましい。

10

【0106】

前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物において、前記1つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する単量体の含有量は、組成物の粘度調整及び得られる表面保護層の硬度、伸度等の物性調整の点から、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物全量に対して、50重量%以下であることが好ましく、30重量%以下であることがより好ましく、20重量%以下であることがさらに好ましく、10重量%以下であることが特に好ましい。

20

【0107】

また前記層表面保護層を形成する前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、有機溶剤を含有していてもよい。有機溶剤を用いることにより、硬化物を形成するために適切な粘度へ調整し、均一な硬化物を得ることができる。

30

【0108】

前記有機溶剤としては、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 -ブタノール等のアルコール類；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類；2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、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、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；2-メトキシエチルアセテート、2-エトキシエチルアセテート、2-ブトキシエチルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート等のエーテルエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル類；等が挙げられる。

40

【0109】

さらに前記表面保護層を形成する前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、光重合開始剤を含有してもよい。前記光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾフェノン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、メチルオルトベンゾイルベンゾエート、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、クロロチオキサントン、2-エチルアントラキノン、 t -ブチルアントラキノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、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、ベンゾインイソブチルエーテル、メチルベンゾイルホルメート、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2,6-ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、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ド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、及び2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]-フェニル]-2-メチル-プロパン-1-オン等が挙げられる。これらの光重合開始剤は1種のみで用いても

50

2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0110】

これらの中で、硬化速度が速く架橋密度を十分に上昇できる点で、前記重合開始剤としては、ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、及び、2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]-フェニル]-2-メチル-プロパン-1-オンが好ましく、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、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ド、及び2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]-フェニル]-2-メチル-プロパン-1-オンが好ましい。

10

【0111】

前記表面保護層を形成する前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に、ラジカル重合性基と共にエポキシ基等のカチオン重合性基を有する化合物が含まれる場合は、重合開始剤は、光ラジカル重合開始剤と共に光カチオン重合開始剤が含まれていてもよい。光カチオン重合開始剤も、本発明の効果を著しく阻害しない範囲で公知のいずれのものも使用することができる。

【0112】

前記表面保護層を形成する前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、レベリング剤、帯電防止剤、可塑剤、界面活性剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤や、シリカ、アルミナ、チタニア、ス멕タイト等の無機粒子、シリコン系粒子、メラミン系樹脂粒子、ポリオレフィン系樹脂粒子（例えばポリエチレン系粒子、ポリプロピレン系粒子）、アクリル系樹脂粒子（例えば、ポリメチルメタクリレート系粒子、アクリル-スチレン系共重合体粒子、ポリスチレン系粒子）などの有機粒子、これらのコアシェル型複合樹脂粒子などを含んでいてもよい。

20

【0113】

前記表面保護層は、基材、或いは基材に塗布された前記硬化性樹脂組成物の硬化物上に、前記活性エネルギー線硬化性重合体組成物を塗布して硬化させることにより得ることができる。

【0114】

前記活性エネルギー線硬化性重合体組成物を硬化させる際に使用する活性エネルギー線としては、赤外線、可視光線、紫外線、X線、電子線、線、線、線等が挙げられる。それらの中でも装置コストや生産性の点から、電子線又は紫外線を使用することが好ましい。光源としては、電子線照射装置、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、Arレーザー、He-Cdレーザー、固体レーザー、キセノンランプ、高周波誘導水銀ランプ等を使用することができる。

30

【0115】

活性エネルギー線の照射量は、活性エネルギー線の種類に応じて適宜に選ぶことができる。例えば、電子線照射により硬化する場合には、その照射量は10kGy以上150kGy以下であることが好ましい。また、紫外線照射により硬化する場合には、50mJ/cm²以上1500mJ/cm²以下であることが好ましい。硬化する際には、空気、窒素やアルゴン等の不活性ガスのいずれの雰囲気下であってもよい。

40

【0116】

<粘度・塗装方法>

前記活性エネルギー線硬化性重合体組成物の粘度、塗装方法は、前記硬化性樹脂組成物と同様に調整すればよい。

【0117】

前記活性エネルギー線硬化性重合体組成物の塗布量は乾燥後の膜厚が、0.1μm以上20μm以下となるように塗工することが好ましく、0.5μm以上10μm以下となるように塗工することがより好ましい。前記膜厚が薄過ぎると十分な表面保護層を得ること

50

ができず、厚過ぎると乾燥時の残存溶剤量が多くなり密着力と成形性が低下する。

【0118】

<積層体>

本発明の硬化性樹脂組成物は、基材と表面保護層、或いは表面保護層層と絵柄層等、複数層を形成する際の間層として用いられ、各々の層との密着性を付与するプライマー層に使用できる。プライマー層を設けた積層体は、後工程時や長期耐久試験時の積層間の界面剥離が生じず、耐久性が良好となる。

【0119】

本発明の硬化性樹脂組成物よりなるプライマー層は、延伸性に優れるため、フィルム基材用塗料、特に加飾フィルム用のプライマーとして好適である。

10

【0120】

本発明の硬化性樹脂組成物を加飾フィルムに用いる場合には、本発明の硬化性樹脂組成物から得られる層は、公知の意匠性を有するフィルムと組み合わせて用いることができる。前記加飾フィルムは、例えば、予め表面保護層を前記塗布方法によって塗布し硬化させた後に、本発明の硬化性樹脂組成物を塗布し硬化させて、成型後に基材フィルムを剥離する転写フィルムとしてもよいし、或いはフィルムやシート上に本発明の硬化性樹脂組成物を塗布し硬化させた後に表面保護層を設けてラミネートフィルムとして成型同時加飾に用いても良い。また、これら積層体は、さらに印刷層等によって意匠層を設けても良い。

【0121】

本発明の積層体を加飾フィルムに用いる場合、前記積層体は、その目的、用途により任意の成形法により任意の形状に成形することができる。具体的には、前記加飾フィルムは、適当な温度、例えば40℃以上150℃以下に加熱後、真空成形法、圧空真空成形法等の既存の真空成形法、インサート成形法及びインモールド成形法、真空成形装置によるTOM工法等を利用することで、複雑な三次元構造を有する成形体に加飾を施すことができる。また、本発明の積層体は、転写フィルムとして用いる場合には基材フィルムの離形面に、或いはラミネートフィルムとして用いる場合には金型等にエンボス加工やケガキ加工を施し、凹凸を有する成形物を得ることもできる。

20

【0122】

本発明の積層体により加飾された物品で用いられる、前記加飾フィルムの被着体としては、例えば、ポリプロピレン等のポリオレフィン系重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、ポリカーボネート系重合体、ポリエチレンテレフタレート系重合体、アクリル系重合体や、ED鋼板、マグネシウム合金、ステンレス鋼、アルミニウム合金等の金属材料が好適に挙げられる。また、前記重合体と前記金属材料が複合化された被着体であっても構わない。

30

【0123】

本発明の積層体により加飾された物品としては、例えば、自動車内装用部材、自動車外装用部材、パソコンや携帯電話等の筐体や表示窓等の各種部品、家具用外装材、内装建材、外装建材、家屋の内装面化粧材等、各種用途に好適に使用することができる。その中でも、優れた耐薬品性を有することから、自動車内装用部材に好適である。

【実施例】

40

【0124】

以下、本発明を実施例に基づいてより具体的に説明する。なお、以下の記載において「部」は質量部を意味する。

<分子量>

ポリマーの分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC法）により以下の条件で測定した標準ポリスチレン換算による重量平均分子量（Mw）である。

装置：東ソー社製 高速GPC装置 HLC-8320GPC型

UV検出器：東ソー社製 UV-8320型

流速：0.35 mL/min

注入口温度：40

50

オープン温度：40

RI温度：40

UV波長：254nm

サンプル注入量：10 μ L

カラム：(1)～(3)の順に3本連結。

(1)東ソー社製 TSK gel superHZM-M(4.6mmID \times 15cmL)

(2)東ソー社製 TSK gel superHZM-M(4.6mmID \times 15cmL)

(3)東ソー社製 TSK gel HZ2000(4.6mmID \times 15cmL)

ガードカラム：東ソー社製 TSK guardcolumn SuperHZ-L(4.6mmID \times 3.5cmL)

溶媒：THF(安定剤BHT)

サンプル濃度：樹脂分0.2質量%に調整

なお、評価は以下の方法で行った。

【0125】

[評価方法]

<積層体-1>

表-3記載の配合比に調整した各硬化性樹脂組成物を、離形PETフィルムに350 μ mのアプリーターで塗布し、80 $^{\circ}$ Cに加熱した熱風乾燥機で3時間乾燥を行うことで溶剤を揮発させると共に、熱硬化させた。得られた積層体-1について、後述する80 $^{\circ}$ Cと160 $^{\circ}$ Cにおける「破断伸度」の評価を行った。

【0126】

<積層体-2>

表-3記載の配合比に調整した各硬化性樹脂組成物を、厚み1.5mmの黒色ABS板に#14のパーコーターで塗布し、80 $^{\circ}$ Cに加熱した熱風乾燥機で3時間乾燥を行うことで溶剤を揮発させると共に、熱硬化させた。得られた積層体-2について、後述する「耐日焼け止め剤に対する耐性試験」の評価を行った。

【0127】

<80 $^{\circ}$ C 破断伸度>

本発明の積層体-1について、硬化膜のみを10mm幅に切断し剥離した後、引張荷重測定機((株)イマダ製「MX2-500N」)を用いて、温度80 $^{\circ}$ C、引張速度40mm/分、チャック間距離40mmの条件で延伸して破断伸度(目視にてクラックが観察されるまでの伸度)を測定し、以下の基準で評価した。

：伸び50%未満

：伸び50%以上100%未満

x：100%以上

【0128】

<160 $^{\circ}$ C 破断伸度>

本発明の積層体-1について、硬化膜のみを10mm幅に切断し剥離した後、引張荷重測定機((株)イマダ製「MX2-500N」)を用いて、温度160 $^{\circ}$ C、引張速度40mm/分、チャック間距離40mmの条件で延伸して破断伸度(目視にてクラックが観察されるまでの伸度)を測定し、以下の基準で評価した。

：伸び100%以上。

：伸び50%以上100%未満。

x：50%未満。

【0129】

<日焼け止め剤に対する耐性試験>

日焼け止め剤(Ultra Sheer Dry-Touch Sunscreen SPF45、ニュートロジーナ社製)を、本発明の積層体-2上に50 μ mのアプリーター

10

20

30

40

50

で塗布し、80 に加熱した熱風乾燥機で1時間乾燥した。その後、洗剤を用いて水洗し、その表面の目視評価を行い、以下の基準で評価した。

：変化無し

：白化するも膨れ無し

×：膨れ有り

【0130】

<製造例1：ポリウレタンポリオール成分A-1の合成>

温度計、攪拌機及び還流冷却管を備えたフラスコに、IPDIを146.8部、PL205を38.8部、U810を0.02部入れ、75 で3時間反応させた。

その後、エチレングリコール38.9部、メチルエチルケトン149.6部を加え4時間反応させた後、メチルエチルケトン269.4部、イソプロピルアルコール104.8部を加えることで、固形分30%の重合体A-1を得た。

計算上の重合体A-1の固形分100%中に含まれる水酸基価は20mg KOH/gであり、1分子中に含まれる水酸基数は2である。

【0131】

<製造例2：ポリウレタンポリオール成分A-2の合成>

温度計、攪拌機及び還流冷却管を備えたフラスコに、IPDIを118.6部、PL305を16.6部、U810を0.02部を入れ、75 で3時間反応させた。

その後、エチレングリコール33.1部、メチルエチルケトン112.2部を加え4時間反応させた後、メチルエチルケトン314.2部、イソプロピルアルコール78.6部を加えることで、固形分30%の重合体A-2を得た。

計算上の重合体A-1の固形分100%中に含まれる水酸基価は30mg KOH/gであり、1分子中に含まれる水酸基数は3である。

【0132】

<製造例3：ポリウレタンポリオール成分A-3の合成>

温度計、攪拌機及び還流冷却管を備えたフラスコに、TMDIを114.1部、PL305を16.6部、U810を0.02部を入れ、75 で3時間反応させた。

その後、エチレングリコール37.6部、メチルエチルケトン112.2部を加え4時間反応させることで、固形分50%の重合体A-3を得た。

計算上の重合体A-1の固形分100%中に含まれる水酸基価は30mg KOH/gであり、1分子中に含まれる水酸基数は3である。

【0133】

<製造例4：ポリウレタンポリオール成分A-4の合成>

温度計、攪拌機及び還流冷却管を備えたフラスコに、N-メチルエタノールアミン75.1g、 ϵ -ブチロラクトン86.1gを混合し、90 で12時間加熱攪拌することにより、N-メチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)-3-ヒドロキシプロピルアミド得た。得られたアミドジオールの水酸基価は660mg KOH/gであった。

次に、温度計、攪拌機及び還流冷却管を備えた別のフラスコに、IPDIを114.6部、PL305を22.2部、U810 0.02部を入れ、75 で3時間反応させた。

その後、先の反応で得たアミドジオール87.7部とメチルエチルケトン149.6部を加え4時間反応させることで、固形分60%の重合体A-4を得た。

計算上の重合体A-1の固形分100%中に含まれる水酸基価は30mg KOH/gであり、1分子中に含まれる水酸基数は3である。

【0134】

<製造例5：重合体B-1の合成>

温度計、攪拌機及び還流冷却管を備えたフラスコに、イソプロパノール27.0gとジメチルアミノエチルメタクリレート4級化物を1.8gを入れ、75 に温度を上げ攪拌し溶解させる。その後メチルエチルケトンを55.8g、メチルメタクリレートを54.0g、ヒドロキシエチルメタクリレートを4.2g添加させた後、75 定温にする。2

10

20

30

40

50

、2'-アゾビスイソブチルニトリル0.6gをメチルエチルケトン2.4gに溶解させた溶液を添加し、2時間反応させる。同様の操作を2時間後、3時間後の2回行い、さらに75℃で6時間反応をさせることで、固形分40%の重合体B-1を得た。

計算上の重合体B-1の固形分100%中に含まれる水酸基価は30mg KOH/gであり、4級アンモニウム塩のアクリル樹脂への配合量は0.14mmol/gであった。

【0135】

<製造例6：ポリウレタンポリオール成分P-1の合成>

温度計、攪拌機及び還流冷却管を備えたフラスコに、IPDIを15.6部、PL305を9.4部、U810を0.01部を入れ、75℃で3時間反応させた。その後、さらにT4691を70.3部、メチルエチルケトン63.6部を加え4時間反応させることで、固形分60%の重合体P-1を得た。計算上の重合体P-1の固形分100%中に含まれる水酸基価は30mg KOH/gであり、1分子中に含まれる水酸基数は3である。

10

【0136】

<製造例7：重合体P-2の合成>

攪拌機、冷却管、温度計を備えた重合装置中に、メチルエチルケトン27.9部、メチルメタクリレート15.9部、ノルマルブチルメタクリレート12部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート2.1部、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)0.09部を加え、75℃に昇温して2時間反応し、さらに重合率を上げるため、追加開始剤として2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)0.06部、0.09部、0.15部を2時間置きに追加した。その後、80℃まで昇温を行い、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)0.15部を追加した後、2時間反応を継続した。反応液を40℃に冷却して、メチルエチルケトン41.6部を追加し重合体P-2を得た。この重合体のガラス転移温度は63℃、水酸基価は30mg KOH/g、重量平均分子量は53500であった。

20

【0137】

【表 1】

	A-1	A-2	A-3	A-4	P-1
EG	38.9	33.1	37.6		
アミドオール				87.7	
IPDI	146.8	118.6		114.6	15.6
TMDI			114.1		
PL205	38.8				
PL305		16.6	16.6	22.2	9.4
T4691					70.3
total	185.6	135.2	130.7	136.8	95.3
水酸基価	20	30	30	30	30
水酸基数	2	3	3	3	3

10

20

【 0 1 3 8 】

30

【表 2】

		B-1	P-2
組成	MMA	54	15.9
	nBMA		12
	2HEMA	4.2	2.1
	DQ100	1.8	
水酸基価	(mgKOH/g)	30	30

【 0 1 3 9 】

40

< 実施例 1 >

攪拌子を備えたフラスコ中に、ポリウレタンポリオールAとしてA-1を樹脂固形分で100部（固形分30%溶液として333部）、架橋剤としてキシリレンジイソシアネートを25.2部、ウレタン化触媒としてU-810を0.06部、メチルエチルケトンを26.3部加え、固形分30%の塗布液となるよう調製した。

前記塗布液から、前述の方法によって得られた積層体-1について、前述の80と160における「破断伸度」の評価を行った。結果を表-3に示す。

【 0 1 4 0 】

攪拌子を備えたフラスコ中に、ポリウレタンポリオールAとしてA-1を樹脂固形分で100部（固形分30%溶液として333部）、架橋剤としてキシリレンジイソシアネー

50

トを 25.2 部、ウレタン化触媒として U-810 を 0.06 部、メチルエチルケトン
を 21.2 部加え、固形分 20% の塗布液となるよう調製した。

前記塗布液から、前述の方法によって得られた積層体 - 2 について、後述する「日焼け
止め剤に対する耐性試験」の評価を行った。結果を表 - 3 に示す。

【0141】

< 実施例 2 から 4 及び比較例 1 から 3 >

硬化性樹脂組成物の組成を表 3 に記載の配合比に変更した以外は、実施例 1 と同様に
硬化性樹脂組成物を調製し、これを用いて硬化膜付の樹脂積層体を作製し、評価を行った
。実施例 2 から 4 及び比較例 1 から 3 の評価結果を表 - 3 に示す。

【0142】

< 原料・溶媒 >

実施例及び比較例において用いた原料及び溶媒とその略称は以下の通りである。

- ・EG：エチレングリコール
- ・IPDI：イソホロンジイソシアネート（エポニック デグサ ジャパン社製 商品名
「VESTANAT（登録商標） IPDI」）
- ・TMDI：トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート（エポニック デグサ ジャパ
ン社製、商品名「VESTANAT（登録商標） TMDI」
- ・PL205：ポリカプロラクトンジオール（ダイセル化学社製 「ブラクセル（登録商
標）205」）

数平均分子量： 528.6

水酸基価： 212.3 mg KOH / g

- ・PL305：ポリカプロラクトントリオール（ダイセル化学社製 「ブラクセル（登録
商標）305」）

数平均分子量： 553.7

水酸基価： 304.0 mg KOH / g

- ・T4691：ポリカーボネートポリオール（旭化成社製 「デュラノール（登録商標）
T4691」）

1, 4 - ブタンジオール / 1, 6 - ヘキサジオール = 9 / 1（重量比）

数平均分子量： 1000

水酸基価： 119.4 mg KOH / g

MMA：メチルメタクリレート

nBMA：ノルマルブチルメタクリレート

2HEMA：2 - ヒドロキシエチルメタクリレート

DQ100：ジメチルアミノエチルメタクリレート 4 級化物（共栄社化学社製「ライトエ
ステル（登録商標）DQ100」）

・MEK：メチルエチルケトン

A - 1：製造例 1 で得た（A）成分のポリウレタンポリオール

A - 2：製造例 2 で得た（A）成分のポリウレタンポリオール

A - 3：製造例 3 で得た（A）成分のポリウレタンポリオール

A - 4：製造例 4 で得た（A）成分のポリウレタンポリオール

B - 1：製造例 5 で得た（B）成分のポリアクリルポリオール

P - 1：製造例 6 で得たポリウレタンポリオール

P - 2：製造例 7 で得たポリアクリルポリオール

P - 3：ポリエステルポリオール（東洋紡社製「パイロン（登録商標）GK250」）

分子量 10000、Tg 60、水酸基価 11 mg KOH / g

- ・XDI：キシリレンジイソシアネート（三井化学社製「タケネート（登録商標）500
」）

【0143】

10

20

30

40

【表 3】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	比較例3
水酸基含有組成物	A-1	100						
	ポリウレタン化合物 A			100				
	A-2							
	A-3			100				
	A-4				50			
	アクリル重合体 B					50		
	P-1					100		
	P-2						100	
	P-3							100
水酸基価(mgKOH/g)		10	30	30	30	30	30	11
硬化剤	XDI	11.2	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	6.2
耐日焼け止め剤に対する耐性試験(80℃)		△	◎	○	◎	×	×	×
破断伸度(@80℃)		(%)	78	58	62	10	138	128
破断伸度(@160℃)		(%)	138	115	123	145	275	30.4
								206.9
								溶解

10

20

30

80 における破断伸度が100以上である比較例1から3は日焼け止め剤に対する耐性試験が悪かった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

B 3 2 B 27/40

(2006.01)

F I

B 3 2 B 27/40

テーマコード(参考)

Fターム(参考) 4J034 BA05 BA08 CA04 CA05 CA15 CB03 CB07 CC03 CC05 CC12
CC23 CC26 CC43 CC44 CC45 CC52 CC54 CC61 CC62 CC65
CC67 CD04 CD06 DA01 DA02 DB03 DB05 DB07 DF01 DF02
DF12 DG00 DH00 DM01 DP12 DP18 HA01 HA07 HA15 HA18
HC03 HC12 HC13 HC17 HC22 HC46 HC52 HC61 HC64 HC67
HC71 HC73 JA02 JA14 JA44 KA01 KB02 KC17 KC23 KD02
KE02 QA05 QB11 QB17 RA07