

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5757664号  
(P5757664)

(45) 発行日 平成27年7月29日(2015.7.29)

(24) 登録日 平成27年6月12日(2015.6.12)

(51) Int.Cl.		F 1
<b>CO8F 290/06</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8F 290/06
<b>CO8G 18/67</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G 18/67
<b>CO9D 175/14</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9D 175/14
<b>CO9D 4/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9D 4/02
<b>CO9D 7/12</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9D 7/12

請求項の数 21 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2011-519522 (P2011-519522)  
 (86) (22) 出願日 平成22年6月9日(2010.6.9)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2010/003830  
 (87) 国際公開番号 W02010/146801  
 (87) 国際公開日 平成22年12月23日(2010.12.23)  
 審査請求日 平成25年1月10日(2013.1.10)  
 (31) 優先権主張番号 特願2009-143890 (P2009-143890)  
 (32) 優先日 平成21年6月17日(2009.6.17)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004086  
 日本化薬株式会社  
 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号  
 (72) 発明者 小木 聡  
 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬  
 株式会社 機能化学品研究所内  
 (72) 発明者 栗橋 透  
 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬  
 株式会社 機能化学品研究所内  
 (72) 発明者 小淵 香津美  
 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬  
 株式会社 機能化学品研究所内

審査官 久保田 英樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ウレタン(メタ)アクリレート化合物及びそれを含有する樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(I) 下記(i)、(ii)又は(iii)、  
 (i) ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも2種を含み、水酸基価が80~120mg KOH/gであるジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート混合物(a)(以下該混合物(a)という)、又は、

(ii) 該混合物(a)及びグリセリンの両者、又は、  
 (iii) 該混合物(a)、グリセリン及びC2~C5脂肪族ポリ(2~4)オール(メタ)アクリレートの3者、

のいずれかと、

(II) ジイソシアネート化合物を含むポリイソシアネート化合物(b)、とを反応させて得られる、ウレタン(メタ)アクリレート化合物(A)及びウレタン化されていないアクリレートを含有するウレタンアクリレート組成物。

【請求項2】

(I)が(i)の該混合物(a)である請求項1に記載のウレタンアクリレート組成物。

【請求項3】

(II)のポリイソシアネート化合物(b)が、ジイソシアネート化合物単独又はジイソシアネート化合物とトリイソシアネート化合物の併用であり、ジイソシアネート化合物と

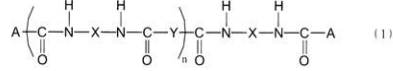
10

20

トリイソシアネート化合物の割合がジイソシアネート化合物 1 モルに対して、トリイソシアネート化合物が 0 ~ 10 モルの割合である請求項 1 に記載のウレタンアクリレート組成物。

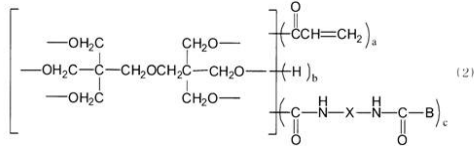
【請求項 4】

下記一般式 (1) で表される請求項 1 に記載のウレタン (メタ) アクリレート化合物 (A)



(式中、X はイソシアネート残基、n は 0 ~ 100 の整数、

Y は下記一般式 (2) で表される有機基であり、式中の a、b 及び c は、それぞれ、1 a 4、0 b 3 及び 0 c 3 の整数で、かつ、a + b + c = 4、



及び、

A は上記一般式 (2) で表される有機基であり、式中の X はイソシアネート残基、c は 0 であり、a 及び b は、1 a 5、0 b 4 の整数であり、かつ、a + b = 5、

B は上記一般式 (2) で表される有機基であり、式中、X はイソシアネート残基であり、c は 0 であり、a および b は、

(i) B が末端に存在するとき、1 a 5、0 b 4 の整数であり、かつ、a + b = 5 であり、

(ii) B が末端以外に存在するとき、式中の a および b は、1 a 4、0 b 3 の整数であり、かつ、a + b = 4 である) 及びウレタン化されていないアクリレートを含有するウレタンアクリレート組成物。

【請求項 5】

(I) の (i) 該混合物 (a) と (II) のポリイソシアネート化合物 (b) とを、該混合物 (a) 中の活性水素基 1 当量に対し、ポリイソシアネート化合物 (b) 中のイソシアネート基当量 0.1 ~ 50 当量の割合で反応させる、請求項 1 に記載のウレタンアクリレート組成物の製造法。

【請求項 6】

(I) が (ii) の、該混合物 (a) 及びグリセリンである請求項 1 に記載のウレタンアクリレート組成物。

【請求項 7】

請求項 1 の該混合物 (a) 及びグリセリン、と、請求項 1 の (II) のポリイソシアネート化合物 (b) とを、該混合物 (a) 中の活性水素基 1 当量に対して、グリセリン中の活性水素基当量 0.01 ~ 10 当量、(II) のポリイソシアネート化合物 (b) 中のイソシアネート基当量 0.1 ~ 50 当量の割合で、反応させるウレタンアクリレート組成物の製造法。

【請求項 8】

請求項 1 に記載のウレタンアクリレート組成物、(メタ)アクリレート (B) 及び光重合開始剤 (C) を含有する樹脂組成物。

【請求項 9】

ハードコート用である請求項 8 に記載の樹脂組成物。

【請求項 10】

(I) が (iii) の、該混合物 (a)、グリセリン及び C2 ~ C5 脂肪族ポリ (2 ~ 4) オールの (メタ) アクリレートの 3 者である請求項 1 に記載のウレタンアクリレート組成物。

【請求項 11】

10

20

30

40

50

請求項 1 の ( I ) の ( i i i ) の、該混合物 ( a )、グリセリン及び C 2 ~ C 5 脂肪族ポリ ( 2 ~ 4 ) オールの ( メタ ) アクリレートの 3 者と、請求項 1 の ( I I ) のポリイソシアネート化合物 ( b ) とを、該混合物 ( a ) 中の活性水素基 1 当量に対して、グリセリンの活性水素基当量 0 . 0 1 ~ 1 0 当量及び C 2 ~ C 5 脂肪族ポリ ( 2 ~ 4 ) オールの ( メタ ) アクリレートの活性水素基当量 0 . 0 1 ~ 1 0 当量、ポリイソシアネート化合物 ( b ) のイソシアネート基当量 0 . 1 ~ 5 0 当量の割合で、反応させる、請求項 1 に記載の ウレタンアクリレート組成物の製造法。

【請求項 1 2】

( I ) における該混合物 ( a ) が、該混合物 ( a ) の総量に対して、高速液体クロマトグラフィー ( H P L C ) の面積割合 ( % ) において、ジペンタエリスリトールペンタ ( メタ ) アクリレートを 3 5 ~ 6 0 % 含み、それにジペンタエリスリトールテトラ ( メタ ) アクリレートおよびジペンタエリスリトールヘキサ ( メタ ) アクリレートを加えた 3 者の合計が 9 0 ~ 1 0 0 % であり、残部 0 ~ 1 0 % がジペンタエリスリトールトリ ( メタ ) アクリレートおよびトリペンタエリスリトール以上の多量体の ( メタ ) アクリレートである、請求項 1 に記載の ウレタンアクリレート組成物。

10

【請求項 1 3】

ポリイソシアネート化合物 ( b ) がジイソシアネート化合物単独である請求項 1 又は 1 2 に記載の ウレタンアクリレート組成物。

【請求項 1 4】

ポリイソシアネート化合物 ( b ) がジイソシアネート化合物とトリイソシアネート化合物の併用である請求項 1 又は 1 2 に記載の ウレタンアクリレート組成物。

20

【請求項 1 5】

ジイソシアネート化合物がヘキサメチレンジイソシアネートである請求項 1 4 に記載の ウレタンアクリレート組成物。

【請求項 1 6】

該混合物 ( a ) がジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの 3 者の混合物、又は、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの 4 者の混合物であり、ポリイソシアネート化合物 ( b ) がヘキサメチレンジイソシアネート単独、又はヘキサメチレンジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネート 3 量体の両者である請求項 1 に記載の ウレタンアクリレート組成物。

30

【請求項 1 7】

請求項 1 に記載の ウレタンアクリレート組成物 及び光重合開始剤 ( C ) を含有する樹脂組成物。

【請求項 1 8】

請求項 1 7 に記載の樹脂組成物の硬化膜。

【請求項 1 9】

請求項 1 に記載のウレタン ( メタ ) アクリレート化合物 ( A )。

【請求項 2 0】

請求項 1 に記載のウレタン ( メタ ) アクリレート化合物 ( A ) 及び光重合開始剤 ( C ) を含有する樹脂組成物。

40

【請求項 2 1】

請求項 2 0 に記載の樹脂組成物の硬化膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ジ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 ) アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ ( メタ ) アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも

50

も2種を含み、水酸基価が80～120mg KOH/gのジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート混合物(a)を原料とするウレタンアクリレート組成物、それを含む樹脂組成物、特に、該ウレタンアクリレート組成物と光重合開始剤を含む樹脂組成物、及び該樹脂組成物の硬化膜に関する。そして、本発明の樹脂組成物の硬化皮膜は硬度、基材への密着性、耐擦傷性等に優れ、カールが小さく、クラックの発生も少ないため、プラスチックフィルムや小型の筐体のハードコートとして有用である。

【0002】

また、本発明の樹脂組成物の硬化皮膜は、基材への密着性が良好で、高い硬度を持ち、かつ適度な柔軟性を有する事から、本発明の樹脂組成物はカラーフィルター(例えば、カラー液晶ディスプレイ、カラービデオカメラ、カラーデジタルカメラ、電子ペーパー等に使用されるカラーフィルター)、ブラックマトリクスまたはスペーサーの作製に使用することもできる。

【背景技術】

【0003】

現在、加工性、透明性、光学特性などの種々の特性において優れ、かつ軽量、安価なプラスチックが産業界において活用されている。しかしながら、プラスチックはガラスなどに比べて柔らかく、表面に傷が付きやすいなどの欠点を持つために、プラスチック表面にハードコート剤をコーティングする事が一般的に行われている。ハードコート剤としては、主としてシリコン系塗料、アクリル系塗料、メラミン系塗料などの熱硬化型のものが数多く知られている。中でもシリコン系ハードコート剤が、性能・品質が優れているため主に使用されてきた。しかし、該シリコン系ハードコート剤は硬化時間が長く、高価であるという欠点を有していた。

【0004】

そこで、シリコン系ハードコート剤の欠点を補うハードコート剤として、感光性のアクリル系ハードコート剤が開発され、利用されるようになった(特許文献1参照)。アクリル系ハードコート剤は、紫外線などの放射線照射により、直ちに硬化するため、加工処理スピードが速く、硬度、耐擦傷性等に優れ、且つ安価である。そのため、現在では該アクリル系ハードコート剤はハードコート分野の主流になっている。特に、該アクリル系ハードコート剤は、ポリエステルなどの基材フィルムの連続加工に際して、該基材表面をコーティングするのに適している。

【0005】

プラスチックの基材フィルムとしては、ポリエステルフィルム、アクリルフィルム、ポリカーボネートフィルム、塩化ビニルフィルム、トリアセチルセルロースフィルム、ポリエーテルスルホンフィルムなどがある。その中で、ポリエステルフィルムが種々の優れた特性から最も広く使用されている。このポリエステルフィルムは、ガラスの飛散防止フィルム、あるいは、自動車の遮光フィルム、ホワイトボード用表面フィルム、システムキッチン表面防汚フィルム等の用途、電子材料用には、CRTフラットテレビ、タッチパネル、液晶ディスプレイ(LCD)、プラズマディスプレイ(PDP)、有機ELディスプレイなどにおける機能性フィルムとして使用されている。

また、フィルム以外では、ポリエステル樹脂成形物として、家電製品のボディーやスイッチ、携帯電話やパソコン、MP3プレイヤー等の電子機器筐体が広く用いられている。これらはいずれもその表面に傷が付かないようにするためにハードコートがなされている。また、ポリエステル以外では例えば、ハードコートをされた、ポリカーボネートやアクリル等のシートや基板が、光ディスクやバックライト周辺の液晶関連部材に使用されている。

【0006】

近年、ハードコート層に耐擦傷性というハードコートとしての性能以外の機能を付与したフィルムの開発も行われている。例えば、フィルムを設けたCRT、LCD、PDPなどの表示体では、反射により表示体画面が見難くなり、目が疲れやすいため、例えば特許文献2のように表面反射防止能のあるハードコートの開発も行われている。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 7 】

また、その一方で、ハードコート本来の目的である硬度を向上させる検討も行われている。例えば、特許文献 3 では多官能ウレタンアクリレート樹脂組成物中に添加することにより硬度の向上を図っている。しかしながら、使用されている多官能ウレタンアクリレートの硬化収縮が大きく、クラックの発生等が見られるという問題がある。

## 【 0 0 0 8 】

特許文献 4 では、反射防止材料のハードコート用の樹脂組成物中に、多官能ウレタン(メタ)アクリレートを使用している。このハードコートは硬度、耐カール性、耐擦傷性等の点でかなり優れているが、必ずしもまだ満足すべきものではなく、更なる改善が望まれる。

10

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】特開平 9 - 4 8 9 3 4 号公報

【特許文献 2】特開平 9 - 1 4 5 9 0 3 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 1 - 1 1 3 6 4 8 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 0 - 1 8 7 1 0 2 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 1 0 】

本発明は、硬度や擦傷性に優れると共にカールやクラックの発生も少なく、上記公知のものよりも更に優れる硬化皮膜、及びそれを与えるウレタン(メタ)アクリレート化合物及びそれを含む樹脂組成物を得ることを課題とするものである。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 1 】

本発明者らは前記課題を解決するため、鋭意検討を行った結果、本発明に到達した。

## 【 0 0 1 2 】

即ち、本発明は、下記の発明に関するものである。

( 1 ) ( I ) 下記 ( i )、( i i ) 又は ( i i i )、

( i ) ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも 2 種を含み、水酸基価が 8 0 ~ 1 2 0 m g K O H / g であるジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート混合物 ( a ) (以下該混合物 ( a ) という)、又は、

30

( i i ) 該混合物 ( a ) 及びグリセリンの両者、又は、

( i i i ) 該混合物 ( a )、グリセリン及び C 2 ~ C 5 脂肪族ポリ ( 2 ~ 4 ) オールの (メタ)アクリレートの 3 者、

のいずれかと、

( I I ) ジイソシアネート化合物を含むポリイソシアネート化合物 ( b )、

とを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレート化合物 ( A ) 及びウレタン化されていないアクリレートを含有するウレタンアクリレート組成物。

40

( 2 ) ( I ) が ( i ) の該混合物 ( a ) である上記 ( 1 ) に記載の ウレタンアクリレート組成物。

( 3 ) ( I I ) のポリイソシアネート化合物 ( b ) が、ジイソシアネート化合物単独又はジイソシアネート化合物とトリイソシアネート化合物の併用であり、ジイソシアネート化合物とトリイソシアネート化合物の割合がジイソシアネート化合物 1 モルに対して、トリイソシアネート化合物が 0 ~ 1 0 モルの割合である上記 ( 1 ) 又は ( 2 ) に記載の ウレタンアクリレート組成物。

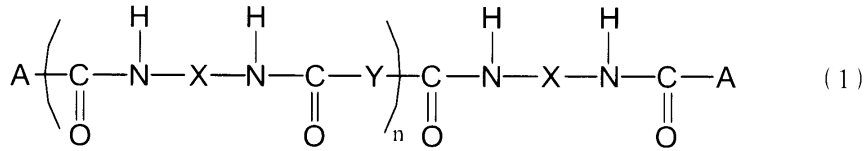
## 【 0 0 1 3 】

( 4 ) 下記一般式 ( 1 ) で表される上記 ( 1 ) ~ ( 3 ) の何れか一項に記載の ウレタン

50

## アクリレート組成物、

【0014】



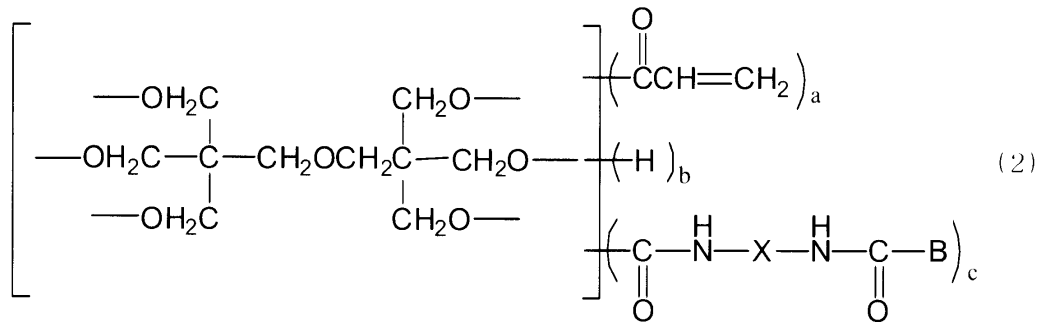
【0015】

(式中、Xはイソシアネート残基、nは0～100の整数、

Yは下記一般式(2)で表される有機基であり、式中のa、b及びcは、それぞれ、1

a 4、0 b 3及び0 c 3の整数で、かつ、a + b + c = 4、

【0016】



【0017】

及び、

Aは上記一般式(2)で表される有機基であり、式中のXはイソシアネート残基、cは0

であり、a及びbは、1 a 5、0 b 4の整数であり、かつ、a + b = 5、

Bは上記一般式(2)で表される有機基であり、式中、Xはイソシアネート残基であり、

cは0であり、aおよびbは、

(i) Bが末端に存在するとき、1 a 5、0 b 4の整数であり、かつ、a + b =

5であり、

(ii) Bが末端以外に存在するとき、式中のaおよびbは、1 a 4、0 b 3の

整数であり、かつ、a + b = 4である)。

【0018】

(5) (I)の(i)該混合物(a)と(II)のポリイソシアネート化合物(b)と

を、該混合物(a)中の活性水素基1当量に対し、ポリイソシアネート化合物(b)中の

イソシアネート基当量0.1～50当量の割合で反応させる、上記(1)～(4)の何れ

か一項に記載のウレタンアクリレート組成物の製造法。

(6) (I)が(ii)の該混合物(a)及びグリセリンである上記(1)又は(3)

に記載のウレタンアクリレート組成物の製造法。

(7) 上記(1)の該混合物(a)及びグリセリン、と、上記(1)の(II)のポリ

イソシアネート化合物(b)とを、該混合物(a)中の活性水素基1当量に対して、グリ

セリン中の活性水素基当量0.01～10当量、(II)のポリイソシアネート化合物(b)

中のイソシアネート基当量0.1～50当量の割合で、反応させる上記(6)に記載

のウレタンアクリレート組成物の製造法。

(8) 上記(1)～(4)及び(6)の何れか一項に記載のウレタンアクリレート組成

物、(メタ)アクリレート(B)及び光重合開始剤(C)を含有する樹脂

組成物。

(9) ハードコート用である上記(8)に記載の樹脂組成物。

(10) (I)が(iii)の、該混合物(a)、グリセリン及びC2～C5脂肪族ポ

リ(2～4)オール(メタ)アクリレートの三者である上記(1)、又は(3)に記載

のウレタンアクリレート組成物。

10

20

30

40

50

## 【0019】

(11) 上記(1)の(I)の(iii)の、該混合物(a)、グリセリン及びC2～C5脂肪族ポリ(2～4)オール(メタ)アクリレートの3者と、上記(1)の(II)のポリイソシアネート化合物(b)とを、該混合物(a)中の活性水素基1当量に対して、グリセリンの活性水素基当量0.01～10当量及びC2～C5脂肪族ポリ(2～4)オール(メタ)アクリレートの活性水素基当量0.01～10当量、ポリイソシアネート化合物(b)のイソシアネート基当量0.1～50当量の割合で、反応させる、上記(1)又は(10)に記載のウレタンアクリレート組成物の、製造法。

(12) (I)における該混合物(a)が、該混合物(a)の総量に対して、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)の面積割合(%)において、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートを35～60%含み、それにジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートおよびジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートを加えた3者の合計が90～100%であり、残部0～10%がジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートおよびトリペンタエリスリトール以上の多量体のアクリレートである、上記(1)～(4)、(6)又は(10)の何れか一項に記載のウレタンアクリレート組成物。

10

(13) ポリイソシアネート化合物(b)がジイソシアネート化合物単独である上記(1)～(4)、(6)、(10)又は(12)の何れか一項に記載のウレタンアクリレート組成物。

(14) ポリイソシアネート化合物(b)がジイソシアネート化合物とトリイソシアネート化合物の併用である上記(1)～(3)、(5)、(6)、(10)、(12)又は(13)の何れか一項に記載のウレタンアクリレート組成物。

20

## 【0020】

(15) ジイソシアネート化合物がヘキサメチレンジイソシアネートである上記(13)又は(14)に記載のウレタン(メタ)アクリレート化合物(A)。

(16) 該混合物(a)がジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの3者の混合物、又は、ジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの4者の混合物であり、ポリイソシアネート化合物(b)がヘキサメチレンジイソシアネート単独、又はヘキサメチレンジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネート3量体の両者である上記(1)～(4)、(6)、(10)及び(12)～(14)の何れか一項に記載のウレタンアクリレート組成物。

30

(17) 上記(1)～(4)、(6)、(10)、(12)～(16)の何れか一項に記載のウレタンアクリレート組成物及び光重合開始剤(C)を含有する樹脂組成物。

(18) 上記(1)～(4)、(6)、(10)、(12)～(16)の何れか一項に記載のウレタンアクリレート組成物及び光重合開始剤(C)を含有する樹脂組成物の硬化膜。

(19) 粘度(60)が5～40Pa·sである上記(1)～(4)、(6)、(10)及び(12)～(16)の何れか一項に記載のウレタンアクリレート組成物。

40

(20) 上記(1)に記載のウレタン(メタ)アクリレート化合物(A)。

(21) 上記(1)に記載のウレタン(メタ)アクリレート化合物(A)及び光重合開始剤(C)を含有する樹脂組成物。

(22) 上記(21)に記載の樹脂組成物の硬化膜。

## 【発明の効果】

## 【0021】

本発明のウレタンアクリレート組成物又はウレタン(メタ)アクリレート化合物(A)を用いることにより、高い、透明性、硬度及び耐擦傷性を持ち、カールやクラックの発生し難い硬化皮膜、又は、高い透明性、適度な硬度および柔軟性と強靱性を有する硬化皮膜を与える樹脂組成物および該樹脂組成物の硬化物、該樹脂組成物からなるハードコート剤

50

及びそれを用いたハードコートが提供される。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0023】

本発明において、原料として用いるジ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)アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも2種を含むジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート混合物(a) {好ましくはジペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサアクリレートからなる群から選ばれる少なくとも2種を含むジペンタエリスリトールポリアクリレート混合物(a')}の水酸基価は、80~120mg KOH/gの範囲である。水酸基価がこの範囲の時、ウレタン化の反応時にゲル化を起こすことも無く、目的とするウレタンアクリレート組成物又はウレタン(メタ)アクリレート(A)を効率よく得ることができる。また、得られたウレタンアクリレート組成物又はウレタン(メタ)アクリレート(A)を含む樹脂組成物からは、硬度が高く、優れた耐カール性、及び高い柔軟性を有するハードコートを得ることができる。

10

なお、本明細書においては、上記ウレタン(メタ)アクリレート(A)を、構造又は組成により区別する必要がある場合には、グリセリン由来の骨格を含まない化合物をウレタン(メタ)アクリレート(A1)、グリセリン由来の骨格を含むウレタン(メタ)アクリレート(A2)、グリセリン由来の骨格及びC2~C5脂肪族ポリ(2~4)オール(メタ)アクリレート由来の骨格を含む化合物の場合をウレタン(メタ)アクリレート(A3)という。

20

【0024】

上記原料として用いるジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート混合物(a) (以下単にポリ(メタ)アクリレート混合物(a)又は該混合物(a)ともいう)は、ジペンタエリスリトールと(メタ)アクリル酸を脱水縮合触媒、例えば酸触媒、の存在下に脱水縮合反応させ、ジペンタエリスリトールを(メタ)アクリレート化することにより得ることができる。

30

該混合物(a)は、好ましくは、ジ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)アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも3種、より好ましくはジペンタエリスリトールテトラ、ペンタおよびヘキサ(メタ)アクリレートの3種を含む。通常、該混合物(a)はジペンタエリスリトールトリ、テトラ、ペンタ及びヘキサ(メタ)アクリレートの4種を含む混合物、又は、ジペンタエリスリトールテトラ、ペンタ及びヘキサ(メタ)アクリレートの3種を含む混合物である。該混合物(a)は、更に、上記縮合反応中に副生するトリペンタエリスリトール等のトリ以上のペンタエリスリトールの多量体のアクリレートを含んでもよい。また、上記のジペンタエリスリトールの(メタ)アクリレート化物の中では、メタアクリレート化物より、アクリレート化物(ジペンタエリスリトールトリ、テトラ、ペンタ及びヘキサアクリレート)の方がコストなどの点から好ましい。

40

【0025】

本発明において、該混合物(a)の総量に対する各成分の含有割合は、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)の面積割合(%)で、下記の通りである。

ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート(好ましくはジペンタエリスリトールペンタアクリレート)が、30~70%、好ましくは30~60%、より好ましくは35~55%、更に好ましくは35~50%であり、該ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート(好ましくはジペンタエリスリトールペンタアクリレート)に、更にジペンタエリスリトールテトラ及びヘキサ(メタ)アクリレート(好ましくはジペンタエ

50

リスリトールテトラ及びヘキサアクリレート)を加えた3者の合計が85~100%、好ましくは90~100%である。前記脱水縮合反応に際して、前記多量体の副生があることを考慮すると、上記3者の合計は85~98%、好ましくは90~97%である。残部として、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート(好ましくはジペンタエリスリトールトリアクリレート)または/および前記ペンタエリスリトールの3量体以上の多量体のアクリレートを含む。また、この場合における、ジペンタエリスリトールテトラおよびヘキサ(メタ)アクリレートのそれぞれの含量は、それぞれ、1~40%程度(好ましくは10~30%程度)、および15~40%程度(好ましくは20~40%程度)の範囲が好ましく、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートの含量は、0~10%程度、好ましくは5%以下(ゼロを含む)である。その他に、上記多量体のアクリレートを含んでも良い。

10

上記混合物(a)の製造方法について、以下に詳しく説明する。

本発明で原料として使用する上記混合物(a)が得られる限り、これに限られるものではない。

#### 【0026】

上記の脱水縮合反応の際に使用される酸触媒としては、硫酸、塩酸、硝酸などの鉱酸、メタンカルボン酸、p-トルエンカルボン酸、カンファースルホン酸、トリフルオロメタンカルボン酸等の有機酸、フッ化ホウ素ジエチルエーテラート等のルイス酸、酸型イオン交換樹脂等が挙げられる。これらの酸触媒は、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。これらの中で好ましい酸触媒としては硫酸を挙げることができる。

20

酸触媒の使用量は、ジペンタエリスリトール1モルに対して0.01~50モル%、好ましくは0.1~20モル%である。

#### 【0027】

ジペンタエリスリトールと(メタ)アクリル酸の脱水縮合反応において、(メタ)アクリル酸はジペンタエリスリトール1モルに対して0.1~20モル用いられ、好ましくは1~10モルである。

#### 【0028】

脱水縮合反応における反応時間は1~24時間、反応温度は60~150の範囲でよいが、反応時間の短縮と重合防止の点から、75~120、より好ましくは100~120で行なうのが好ましい。

30

#### 【0029】

脱水縮合反応における反応溶媒としては、反応において生成した水を留去することのできる共沸溶媒が好ましい。ここでいう共沸溶媒としては60~130の沸点を有し、水と共沸し、かつ、水と容易に分離できるものが好ましい。

具体的にはベンゼン、トルエン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン等の非反応性有機溶剤の1種又は2種以上を混合して使用するのが望ましい。通常トルエンがより好ましい。その使用量は任意であるが、好ましくは反応混合物に対し10~70質量%である。

#### 【0030】

原料として用いる市販品の(メタ)アクリル酸には、既に4-メトキシフェノール等の重合禁止剤が添加されているのが普通であるが、反応時に改めて重合禁止剤を添加してもよい。そのような重合禁止剤の例としては、ヒドロキノン、4-メトキシフェノール、2,4-ジメチル-6-t-ブチルフェノール、3-ヒドロキシチオフェノール、p-ベンゾキノン、2,5-ジヒドロキシ-p-ベンゾキノン、フェノチアジン等が挙げられる。また、塩化第二銅等も使用することが出来る。その使用量は反応混合物に対し0.01~1質量%である。

40

#### 【0031】

本発明のウレタンアクリレート組成物又はウレタン(メタ)アクリレート化合物(A)は、

(I)下記(i)、(ii)又は(iii)、

50

( i ) ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも2種を含み、水酸基価が80~120mg KOH/gであるジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート混合物(a)(以下該混合物(a)という)、又は、  
 ( i i ) 該混合物(a)及びグリセリンの両者、又は、  
 ( i i i ) 該混合物(a)、グリセリン及びC2~C5脂肪族ポリ(2~4)オールの(メタ)アクリレートの3者、  
 のいずれか(以下(I)成分ともいう)と、  
 ( I I ) ジイソシアネート化合物を含むポリイソシアネート化合物(b)、  
 とを反応させることにより得ることができる。

10

## 【0032】

本発明のウレタンアクリレート組成物又はウレタン(メタ)アクリレート化合物(A)の製造に用いられるポリイソシアネート化合物(b)は、1分子中にイソシアネート基を2個以上含む化合物であれば何れも使用しうるが、本発明においてはジイソシアネート化合物を含むことが必須である。該ポリイソシアネート化合物(b)としては、ジイソシアネート化合物単独、又は、ジイソシアネート化合物と他のポリイソシアネートとの併用が好ましい。該併用の場合には、特に、ジイソシアネート化合物とトリイソシアネート化合物との併用が好ましい

本発明で使用することのできるポリイソシアネート化合物(b)としては、例えば、脂肪族系ポリイソシアネート化合物、芳香族系ポリイソシアネート化合物、脂環式ポリイソシアネート、これらの3量体または多量体化合物、ビュレット型ポリイソシアネート、アロファネート型ポリイソシアネートなどが挙げられる。3量体または多量体化合物とは3個のイソシアネート基がイソシアヌレート環構造を1つまたは2つ以上形成した化合物を意味する。

20

本発明で使用されるポリイソシアネート化合物(b)は上記のようにジイソシアネート化合物単独でもよく、また、ジイソシアネート化合物と他のポリイソシアネート化合物との併用でもよい。また、ジイソシアネート化合物及びその他のポリイソシアネート化合物の併用、好ましくはジイソシアネート化合物とトリイソシアネート化合物の併用の場合、その何れもが、それぞれ一種類でも、また、複数種類でもよい。通常は、それぞれ一種類が

30

## 【0033】

脂肪族系ポリイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート(1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、1,3-ジイソシアネートシクロヘキサン、1,4-ジイソシアネートシクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-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、1,12-ドデカメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジメチルシクロヘキサンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルシクロヘキサンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルシクロヘキサ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)、リジンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体等のC4~C12脂肪族ジ又はトリイソシアネート化合物等が挙げられる。

40

## 【0034】

芳香族系ポリイソシアネート化合物としては、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、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、1,6-フェニレンジイソシアネート、3-テトラメチルキシリレンジイソシアネート、4-

50

テトラメチルキシレンジイソシアネート等のフェニレン環を1~2個、又は、ナフタレン環を1つ有するC6~C13芳香族ジイソシアネートが挙げられる。

【0035】

上記ポリイソシアネート(b)の中で、本発明においては、ジイソシアネート化合物単独、又は、ジイソシアネート化合物とトリイソシアネート化合物の併用が好ましい。

ジイソシアネート化合物と他のポリイソシアネート化合物、好ましくはトリイソシアネート化合物の割合は、ジイソシアネート化合物1モルに対して、他のポリイソシアネート化合物(好ましくはトリイソシアネート化合物)が0~10モル、好ましくは0~7モル、より好ましくは0~5モル、更に好ましくは、0~3モル程度である。

又、ジイソシアネート化合物の中では、脂肪族ジイソシアネートが好ましく、特に、C4~C12脂肪族ジイソシアネートがより好ましい。ヘキサメチレンジイソシアネートは最も好ましく、トリイソシアネート化合物の中ではヘキサメチレンジイソシアネート3量体が好ましい。

【0036】

ポリイソシアネート化合物(b)の該混合物(a)に対する使用割合は、該混合物(a)(前記ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート混合物(a))中の活性水素基1当量に対し、イソシアネート基当量として通常0.1~50当量の範囲であり、好ましくは、0.1~10当量の範囲である。グリセリンを反応させる場合、該ポリ(メタ)アクリレート混合物(a)中の活性水素基1当量に対し、グリセリンは活性水素基当量として通常0.01~10当量の範囲であり、好ましくは、0.1~1当量の範囲である。

なお、該混合物(a)中の活性水素基としてはヒドロキシ基における水素原子を意味し、グリセリン及びC2~C5脂肪族ポリ(2~4)オール(メタ)アクリレート中の活性水素基も、それぞれの化合物におけるヒドロキシ基における水素原子を意味する。また、本明細書において、水酸基当量という用語も使用されるが、活性水素基当量と同じ意味で使用される。

また、該混合物(a)1モルに対するポリイソシアネート化合物(b)の使用割合は、該混合物(a)の水酸基当量及びポリイソシアネート化合物(b)中のイソシアネート基当量、及び、グリセリン及びC2~C5脂肪族ポリ(2~4)オール(メタ)アクリレートの併用の有無、等により変わるので一概には言えないが、該混合物(a)1モルに対して、ポリイソシアネート化合物(b)を0.3~1モル程度、好ましくは0.3~0.9モル程度、より好ましくは0.33~0.8モルの範囲内で使用するのが好ましい。

【0037】

例えば、上記(I)成分が(i)の該混合物(a)単独の場合、該混合物(a)1モルに対して、ポリイソシアネート化合物(b)を0.3モル~0.7モル程度、好ましくは0.33モル~0.6モル程度使用する。

また、上記(I)成分が(ii)又は(iii)の場合(該混合物(a)とグリセリンの併用の場合)、併用するグリセリンのモル数に応じて、更に、前記ポリイソシアネート化合物(b)の使用量を増加するのが好ましい。増加する該ポリイソシアネート化合物(b)の量は、グリセリンの使用モル数の半分から1倍程度の範囲が好ましい。例えば、グリセリンを、該混合物(a)1モルに対して、0~0.3モル程度、好ましくは0~0.2モル程度の割合で併用する場合、増加するポリイソシアネート化合物(b)(好ましくはジイソシアネート化合物単独、又は、ジイソシアネート化合物及びトリイソシアネート化合物の併用)の量は、該混合物(a)1モルに対して、0~0.3モル程度、より好ましくは0~0.2モル程度の割合である。また、C2~C5脂肪族ポリ(2~4)オール(メタ)アクリレートが水酸基を有するときは、その水酸基の当量数に対応するNCOの当量数となるようにポリイソシアネート化合物(b)を増加するのが好ましい。通常、該混合物(a)中の各成分が有する活性水素基の総当量数と、反応させるポリイソシアネート化合物(b)のNCOの当量数が同じか、若しくはNCOの当量数が0.1%以内で過剰となる量で反応するのが好ましい。

なお、本明細書における、該混合物(a)の1モルは、該混合物(a)の総量(各成分

10

20

30

40

50

のモル数の和)に対する該混合物(a)中の各成分の含量割合(モル数)に、それぞれの分子量を掛けて算出される値の和を、該混合物(a)の分子量と定義した時の値である。

【0038】

また、(I)の(iii)で使用するC2-C5脂肪族ポリ(2~4)オール(メタ)アクリレートとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ペンタエリスリトール等のC2-C5脂肪族ポリ(2~4)オールと(メタ)アクリル酸との反応で得られる(メタ)アクリレートを挙げることができる。該(メタ)アクリレートとしては、該(メタ)アクリレートの総量に対して、水酸基を持つ該(メタ)アクリレートを、30~100質量%、好ましくは50~100質量%含む方が好ましい(残部は水酸基を有しないC2-C5脂肪族ポリ(2~4)オールのアクリレート)。好ましいものとしてはヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールのポリ(2~4)(メタ)アクリレート(好ましくは、ペンタエリスリトールジ又はトリ(メタ)アクリレートとペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートの混合物)、より好ましくは、ヒドロキシエチルアクリレート、又は、ペンタエリスリトールトリ及びテトラアクリレート混合物(例えば、混合比(質量)トリ:テトラ=1:0.01~1、好ましくは1:0.1~0.6)を挙げることができる。

10

【0039】

該混合物(a)を含む(I)成分と(II)のポリイソシアネート(b)との反応は、通常のウレタン化反応と同様に行うことができる。該反応は必要に応じて、不活性有機溶媒、例えば、ブタノンなどのケトン溶媒及び触媒の存在下に、行ってもよい。

20

反応温度は、通常30~150、好ましくは、50~100の範囲である。反応の終点は残存イソシアネート基(NCO)含量を過剰のn-ブチルアミンで反応させ、1N塩酸にて逆滴定する方法により算出し、残存イソシアネート基(NCO)含量が、原料として用いたポリイソシアネート(b)のイソシアネート基(NCO)含量に対して、0.5%以下、好ましくは0.1%以下となった時を終了とする。

【0040】

これら反応時間の短縮を目的として触媒を添加してもよい。この触媒としては、塩基性触媒及び酸性触媒のいずれかが用いられる。

塩基性触媒としては、例えばピリジン、ピロール、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、アンモニアなどのアミン類、トリブチルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン等のフォスフィン類を挙げることができる。

30

また、酸性触媒としては、例えばナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、トリブトキシアルミニウム、チタニウムテトラブトキシド、ジルコニウムテトラブトキシド等の金属アルコキシド類、塩化アルミニウム等のルイス酸類、2-エチルヘキサン酸スズ、オクチルスズトリラウリレート、ジブチルスズジラウリレート、オクチルスズジアセテート等のスズ化合物である。スズ化合物の酸性触媒が好ましく、ジブチルスズジラウリレートがより好ましい。

これら触媒の添加量は、ポリイソシアネート化合物(b)を100質量部に対して、通常0.1質量部以上1質量部以下である。

【0041】

40

さらに、反応に際しては反応中の重合を防止するために重合禁止剤(例えば、4-メトキシフェノール、2,4-ジメチル-6-t-ブチルフェノール、3-ヒドロキシチオフェノール、p-ベンゾキノン、2,5-ジヒドロキシ-p-ベンゾキノン、フェノチアジン等)を使用することが好ましく、該重合禁止剤の使用量は反応混合物に対して0.01質量%以上1質量%以下であり、好ましくは0.05質量%以上0.5質量%以下である。

【0042】

上記のようにして得られるウレタン(メタ)アクリレート化合物(A)は、単一のウレタン化合物ではなく高分子化合物などと同様に、重合度等が異なるウレタン化合物の混合物として得られる。特に、グリセリンや、更にC2~C5脂肪族ポリ(2~4)オールの

50

(メタ)アクリレートとの共存下に、前記ポリ(メタ)アクリレート混合物(a)をポリイソシアネート化合物(b)と反応させた場合の生成物は複雑な縮重合体の混合物(ウレタン(メタ)アクリレート化合物)となる。

得られるウレタンアクリレート組成物の粘度(60)は、5~40 Pa・s程度、好ましくは10~38 Pa・s程度、更に好ましくは12~38 Pa・s程度、最も好ましくは14~35 Pa・s程度である。また、最も好ましい中においても、粘度が15 Pa・s以上の時カール性がより少なく、17 Pa・s以上の時更にカール性が少なく、18 Pa・s以上の時最もカール性が少ない。

また、重量平均分子量(Mw)は3,000~50,000程度、好ましくは4,000~35,000程度、より好ましくは4,500~35,000程度、更に好ましくは5,000~35,000程度である。よりカールの少ない硬化膜を得るには、重量平均分子量は7,000~50,000程度、このましくは7,000~35,000程度である。

また、数平均分子量は1,400~2,500程度、好ましくは1,500~2,300程度、より好ましくは、1,600~2,300程度、更に好ましくは1,700~2,300程度であり、最も好ましくは、1,700~2,100程度である。

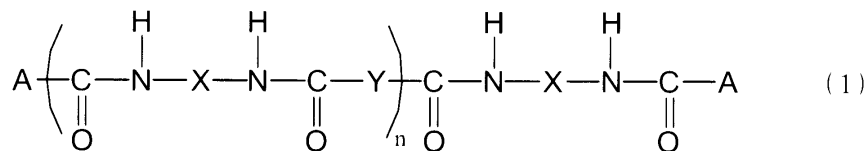
ウレタンアクリレート組成物のより好ましい態様の一つは、重量平均分子量は4,500~35,000程度、数平均分子量は1,500~2,300程度、粘度(60)が5~40 Pa・s程度のものである。また、更に好ましい態様の一つは、重量平均分子量は7,000~35,000程度、数平均分子量は1,700~2,300程度、粘度(60)が12~35 Pa・s程度のものである。

#### 【0043】

また、本発明のウレタンアクリレート組成物は、HPLCおよびGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)の面積比から算出された割合で、通常、ウレタン化された(メタ)アクリレート(ウレタン(メタ)アクリレート(A))を60~90%程度、好ましくは、60~85%程度含有し、残部10~40%程度、好ましくは15~40%程度は、ウレタン化されていない(メタ)アクリレート(原料由来の未反応ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート及びウレタン化されないペンタエリスリトール多量体(トリ以上の多量体)など)を含有する。

グリセリン及びC2~C5脂肪族ポリ(2~4)オール(メタ)アクリレートを共存させること無く、前記ポリ(メタ)アクリレート混合物(a)を2官能ポリイソシアネート化合物(b)(ジイソシアネート化合物)と反応させた場合は、下記式(1)で表されるウレタン(メタ)アクリレート化合物(A1)となる。

#### 【0044】



#### 【0045】

式中、Xはイソシアネート残基、nは0~100の整数、A、B及びYは下記一般式(2)で表される有機基を示す。

#### 【0046】

10

20

30

40



の樹脂組成物の固形分を100質量%とした場合、通常5～97質量%であり、好ましくは20～80質量%であり、また、場合により、40～95質量%程度が好ましく、50～95質量%程度がより好ましく、70～95質量%程度がより好ましい。

また、本発明の樹脂組成物全量に対する該ウレタンアクリレート組成物の含量は、通常5～97質量%であり、好ましくは20～95質量%程度であり、より好ましくは40～95質量%程度であり、更に好ましくは45～95%程度である。

#### 【0052】

本発明において用いられ得る(メタ)アクリレート(B)としては、前記ウレタン(メタ)アクリレート化合物(A)以外の(メタ)アクリレート化合物を挙げることができる。例えば、モノ(メタ)アクリレート(アクリロイル基が1つであるアクリレート)又はポリアクリレート(2官能(メタ)アクリレート若しくは3官能以上の(メタ)アクリレート：アクリロイル基が2つ又は3以上であるアクリレート)等である。該ポリアクリレートには、ポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー(但し、前記ウレタン(メタ)アクリレート化合物(A)を除く)、ポリエステル(メタ)アクリレートオリゴマー又はエポキシ(メタ)アクリレートオリゴマー等も含む。これらは、単独又は2種以上を混合して使用しても良い。

本発明においては(メタ)アクリロイル基を2～6個有するポリ(メタ)アクリレート化合物が好ましい。好ましいポリ(メタ)アクリレート化合物としては、C1～C12脂肪族グリコールジ(メタ)アクリレート又はジペンタエリスリトールポリ(3～6)(メタ)アクリレートを挙げることができ、より好ましくはC1～C12脂肪族グリコールジ  
アクリレート又はジペンタエリスリトールポリ(3～6)アクリレートを挙げることが  
できる。

C1～C12脂肪族グリコールジアクリレートとしては、C1～C6脂肪族グリコール  
ジアクリレートが好ましい。

柔軟性を有するフィルムを得たいときは、C1～C12脂肪族グリコールジアクリレートが好ましく、硬度の高い硬化物を得たい場合には、ジペンタエリスリトールポリ(3～6)アクリレートが好ましい。

なお、本発明において「(メタ)アクリレート」等の表現は、メタがあっても良いことを示し、例えば「(メタ)アクリレート」の場合には、アクリレート又はメタクリレートの意味で使用される。また、「ポリ(3～6)」又は「ポリ(2～4)」等の表現は「ポリ」が「3～6」又は「2～4」等であることを意味する。

#### 【0053】

モノ(メタ)アクリレートとしては、例えば、アクリロイルモルホリン；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)アクリレートなどの水酸基含有(メタ)アクリレート；シクロヘキサン-1,4-ジメタノールモノ(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート等の脂肪族(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェニル(ポリ)エトキシ(メタ)アクリレート、4-クミルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリプロモフェニルオキシエチル(メタ)アクリレート、フェニルチオエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、フェニルフェノール(ポリ)エトキシ(メタ)アクリレート、フェニルフェノールエポキシ(メタ)アクリレート等の芳香族(メタ)アクリレートを挙げることができる。

#### 【0054】

2官能(メタ)アクリレートとしては、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノール(メタ)アクリレート、ビスフェノールA(ポリ)エトキシジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールA(ポリ)プロポキシジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールF(ポリ)エトキシジ(メタ)アクリレート、エ

10

20

30

40

50

チレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレートヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールの - カプロラクトン付加物のジ(メタ)アクリレート(例えば、日本化薬(株)製、KAYARAD HX-220、HX-620等)、ビスフェノールAジエポキシアクリレート等のエポキシアクリレート類等を挙げることができる。

【0055】

3官能以上の多官能(メタ)アクリレートとしては、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールオクタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(ポリ)エトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(ポリ)プロポキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(ポリ)エトキシ(ポリ)プロポキシトリ(メタ)アクリレートなどのメチロール類のポリ(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(ポリ)エトキシテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(ポリ)プロポキシテトラ(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)アクリレート等のエリスリトール類のポリ(メタ)アクリレート;トリス[(メタ)アクリロイルオキシエチル]イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス[(メタ)アクリロイルオキシエチル]イソシアヌレート等のポリ(メタ)アクリレートイソシアヌレート;を挙げることができる。

【0056】

(ポリ)エステル(メタ)アクリレートとしては、例えば、(ポリ)エステルジオールのジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

(ポリ)エステルジオールはジオール化合物と二塩基酸又はその無水物との反応で得ることができる。

上記ジオール化合物としては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、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、等のグリコール類、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール等の直鎖又は分岐アルキルジオール類;シクロヘキサン-1,4-ジメタノール等の脂環式アルキルジオール類;ビスフェノールA(ポリ)エトキシジオール、又はビスフェノールA(ポリ)プロポキシジオール等を挙げることができる。

上記二塩基酸又はその無水物としては例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、ダイマー酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸若しくはこれらの無水物を挙げることができる。

【0057】

前記のウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、ジオール化合物(上記ポリエステルジオールも含む)と有機ポリイソシアネートとの反応生成物に、水酸基含有(メタ)アクリレートを付加して得られるウレタン(メタ)アクリレートオリゴマー等が挙げられる(但し、前記ウレタン(メタ)アクリレート化合物(A)を除く)。

該ジオール化合物としては例えば、(ポリ)エチレングリコール(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、又はより高重合度のポリエチレングリコール)、(ポリ)プロピレングリコール(例えばプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、又はより高重合度の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、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタ

10

20

30

40

50

ンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール等のC1-C12の脂肪族グリコール又はポリ(C2-C4アルキレン)グリコール;ビスフェノールA(ポリ)エトキシジオール又はビスフェノールA(ポリ)プロポキシジオール等のビスフェノールA(ポリ)C2-C3アルコキシジオール;又は、これらジオール化合物と二塩基酸若しくはその無水物との反応物であるポリエステルジオール;等を挙げることができる。また、上記の二塩基酸若しくはその無水物としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、ダイマー酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フタル酸若しくはこれらの無水物等が挙げられる。

【0058】

上記ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーの合成に使用される有機ポリ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、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の鎖状飽和炭化水素イソシアネート;イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、水添トルエンジイソシアネート等の環状飽和炭化水素イソシアネート;2,4-トリレンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、4-フェニレンジイソシアネート、3,3'-ジメチルピフェニル-4,4'-ジイソシアネート、6-イソプロピル-1,3-フェニルジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート;等を挙げることができる。

【0059】

上記(ポリ)エステル(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、例えば、上記の(ポリ)エステルジオールと(メタ)アクリル酸の反応により得られる(ポリ)エステル(メタ)アクリレートオリゴマー等が挙げられる。

また、エポキシ(メタ)アクリレートオリゴマーとしては、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応により得られるエポキシ(メタ)アクリレートオリゴマーが挙げられる。ここで使用されるエポキシ樹脂はビスフェノールAエポキシ樹脂などのエポキシ基を複数持つエポキシ樹脂が好ましい。

【0060】

本発明の樹脂組成物において、上記(メタ)アクリレート(B)の含量は、本発明の樹脂組成物の固形分を100質量%とした場合、それに対する割合は、通常0質量%以上94質量%以下であり、好ましくは0~60質量%であり、使用する場合ゼロより大きければ良いが、好ましくは5~60質量%好ましくは10~60質量%である。また、場合により20~80質量%も好ましい。

また、本発明の樹脂組成物全量に対する(メタ)アクリレート(B)の含量は、通常0~50質量%であり、好ましくは0~40質量%程度であり、より好ましくは0~30質量%程度であり、使用する場合ゼロより大きければ良いが、好ましくは3~50質量%、より好ましくは5~40質量%であり、更に好ましくは5~30質量%である。

【0061】

本発明の樹脂組成物において使用する、光重合開始剤(C)としては、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどのベンゾイン類;アセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、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-オンなどのアセトフェノン類;2-エチルアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類;2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントンなどのチオキサントン類;アセトフェノンジメ

10

20

30

40

50

チルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - 4' - メチルジフェニルサルファイド、4, 4' - ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；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サイド、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サイドなどのホスフィンオキサイド類等が挙げられる。また、具体的には、市場より、チバ・スペシャリティケミカルズ社製イルガキュアRTM184(1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン)、イルガキュア907(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)、BASF社製ルシリンTPO(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サイド)等を容易に入手出来る。また、これらは、単独又は2種以上を混合して使用しても良い。これらの中で、アセトフェノン類に属する光重合開始剤が好ましく、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(イルガキュアRTM)がより好ましい。

10

## 【0062】

本発明の樹脂組成物において、上記光重合開始剤(C)の含量は、本発明の樹脂組成物の固形分を100質量%とした時、0.1質量%以上10質量%以下であり、好ましくは1質量%以上7質量%以下である。

また、本発明の樹脂組成物の固形分100質量%に対する該光重合開始剤(C)の含量が、0.2~1.2質量%程度であってもよい。この場合、好ましくは0.5~10質量%程度であり、より好ましくは1~10質量%程度、更に好ましくは2~8質量%程度である。

20

## 【0063】

また、上記の光重合開始剤(C)は硬化促進剤(D)と併用することもできる。併用する硬化促進剤(D)としては、例えばトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、N - メチルジエタノールアミン、2 - メチルアミノエチルベンゾエート、ジメチルアミノアセトフェノン、4 - ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、EPAなどのアミン類、2 - メルカプトベンゾチアゾールなどの水素供与体が挙げられる。これらの硬化促進剤の使用量は、本発明の樹脂組成物の固形分を100質量%とした場合、0質量%以上5質量%以下である。これらは、単独又は2種以上を混合して使用しても良い。

## 【0064】

本発明の樹脂組成物においては必要により希釈剤(E)を使用することができる。希釈剤(E)としては、常温(20℃)液体の溶剤、通常有機溶媒が使用される。例えば、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\epsilon$ -ヘプタラクトン、 $\gamma$ -アセチル -  $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等のラクトン類；ジオキサソラン、1, 2 - ジメトキシメタン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジ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ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル等のエーテル類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート類；メチルエチルケトン(2 - ブタノン)、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類；フェノール、クレゾール、キシレノール等のフェノール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート、ブチルカルピトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類；トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン、シクロヘキサノン等の炭化水素類；トリクロロエタン、テトラクロロエタン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類等、石油エーテル、石油ナフサ等の石油系溶剤、2H, 3H - テトラフルオロプロパノール等のフッ素系アルコール類、パーフルオロブチルメチルエーテル、パーフルオロブチルエチルエーテル等のハイドロフルオロエーテル類；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n - プロピルアルコール等のアルコール類；ケトンとアルコールの両方の性能を兼ね備えたダイアセトンアルコールなどが挙げられ

30

40

50

る。これらは、単独又は2種以上を混合して使用しても良い。

これらの中で、酢酸エチルなどのエステル溶媒（好ましくはC2～3アルコールの酢酸エステル）、ケトン類（ケトン溶媒）が好ましく、C3～C6脂肪族ケトンがより好ましい。

【0065】

本発明の樹脂組成物において、上記希釈剤（E）の含量は、本発明の樹脂組成物全量に対し0～90質量％程度の範囲であり、好ましくは0～80質量％程度、より好ましくは0～60質量％程度である。

また、本発明の樹脂組成物の固形分を100質量％とした場合における、上記希釈剤（E）の含量は、0～300質量％程度、好ましくは0～200質量％、より好ましくは0～150質量％程度である。

本明細書において、組成物の成分の含量で、例えば上記のように「0～90質量％」と0を含んで表現される含量は、その成分を含まないか、又は0より大きく90質量％以下の範囲で含むことを意味する。

【0066】

更に、本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、上記以外のその他の添加剤として、レベリング剤、消泡剤、紫外線吸収剤、光安定化剤、酸化防止剤、重合禁止剤、架橋剤などを含有することができる。それらを含むことにより、それぞれ目的とする機能性を付与することができる。

レベリング剤としてはフッ素系化合物、シリコン系化合物、アクリル系化合物等が、紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、トリアジン系化合物等、光安定化剤としてはヒンダードアミン系化合物、ベンゾエート系化合物等、酸化防止剤としてはフェノール系化合物等、重合禁止剤としては、メトキノン、メチルヒドロキノン、ヒドロキノン等が、架橋剤としては、前記ポリイソシアネート類、メラミン化合物等が挙げられる。

【0067】

本発明の好ましい樹脂組成物の1つは、ウレタンアクリレート組成物又は本発明のウレタン（メタ）アクリレート化合物（A）、及び光重合開始剤（C）を含有し、更に、（メタ）アクリレート（B）又は希釈剤（E）の少なくとも何れか一方を含む樹脂組成物である。

より具体的に本発明の好ましい樹脂組成物を挙げれば下記の通りである。組成割合は、樹脂組成物の固形分を100質量％とし、それに対する割合である。

(i) ウレタンアクリレート組成物を5～97質量％、

光重合開始剤（C）を0.5～12質量％、

（メタ）アクリレート（B）を0～50質量％、及び

希釈剤（E）が有機溶剤であり、該有機溶剤を0～300質量％で含有する樹脂組成物。

(ii) ウレタンアクリレート組成物を40～95質量％含有する上記(i)に記載の樹脂組成物。

(iii)（メタ）アクリレート（B）を5～40質量％、又は、希釈剤（E）である有機溶剤を50～150質量％、の少なくとも何れか一方を含有する上記(i)又は(ii)に記載の樹脂組成物。

(iv)ウレタン（メタ）アクリレート化合物（A）が前記(1)～(4)、(5)、(10)、(12)～(16)および(19)の何れか一項に記載のウレタン（メタ）アクリレート化合物（A）、又は、前記(5)、(7)又は(11)の何れか一項に記載の製造法で製造されたウレタン（メタ）アクリレート化合物（A）である上記(i)～(iii)の何れか一項に記載の樹脂組成物。

(v) 光重合開始剤（C）がアセトフェノン類に属する光重合開始剤である上記(i)～(iv)の何れか一項に記載の樹脂組成物。

(vi)（メタ）アクリレート（B）が、C1～C12脂肪族グリコールジ（メタ）アク

10

20

30

40

50

リレート又はジペンタエリスリトールポリ(3~6)(メタ)アクリレートである上記(i)~(v)の何れか一項に記載の樹脂組成物。

(vii)希釈剤(E)がケトン溶媒である上記(i)~(vi)の何れか一項に記載の樹脂組成物。

#### 【0068】

本発明の樹脂組成物は、特にハードコート用の樹脂組成物(ハードコート剤)として有用であり、また、後記する電気製品用部品、電子部品などの成型用材料等として使用可能である。

本発明の樹脂組成物は、前記(A)成分及び(C)成分、並びに必要なに応じて(B)成分、(D)成分、(E)成分及びその他の成分を任意の順序で混合することにより得ることができる。

10

本発明のハードコートは、本発明の樹脂組成物を基材上に塗布し、必要なに応じて乾燥し、形成された薄膜に紫外線を照射して硬化膜を形成させることにより得ることができる。

より具体的には、上記の樹脂組成物を、パーコーターなどを用いて、乾燥後の膜厚が、場合により0.1µm以上で、300µm以下、通常0.1µm以上50µm以下、より好ましくは1µm以上20µm以下になるように塗布し、必要なに応じて乾燥後、紫外線を照射して硬化膜を形成させることにより得ることができる。

硬化後の膜厚は用途により異なり、硬化後の膜厚が、0.1µm以上300µm程度、好ましくは1µm以上250µm以下程度である。基材フィルムへコーティング膜を形成するような場合は、硬化後の膜厚が通常0.1µm以上50µm以下、好ましくは1µm以上、20µm以下、より好ましくは10µm以下、更に好ましくは7µm以下が好ましい。

20

#### 【0069】

基材フィルムとしては、例えば、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアクリレート、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース、ポリエーテルスルホン、シクロオレフィン系ポリマーなどが挙げられる。使用するフィルムは、柄や易接着層を設けたもの、コロナ処理等の表面処理をしたもの、離型処理をしたものであっても良い。

#### 【0070】

上記の樹脂組成物の塗布方法としては、例えば、パーコーター塗工、メイヤーバー塗工、エアナイフ塗工、グラビア塗工、リバースグラビア塗工、マイクログラビア塗工、マイクロリバースグラビアコーター塗工、ダイコーター塗工、ディップ塗工、スピンコート塗工、スプレー塗工などが挙げられる。

30

#### 【0071】

硬化のために紫外線を照射するが、電子線などを使用することもできる。紫外線により硬化させる場合、光源としては、キセノンランプ、高圧水銀灯、メタルハライドランプなどを有する紫外線照射装置が使用され、必要なに応じて光量、光源の配置などが調整される。高圧水銀灯を使用する場合、80~120W/cm<sup>2</sup>のエネルギーを有するランプ1灯に対して搬送速度5~60m/分で硬化させるのが好ましい。一方、電子線により硬化させる場合は、100~500eVのエネルギーを有する電子線加速装置を使用するのが好ましく、その際光重合開始剤(C)は使用しなくてもよい。

40

#### 【0072】

本発明の樹脂組成物の硬化皮膜は、基材への密着性、硬度を持ち、適度な柔軟性を有する事から、表示デバイス用材料にも好適に使用できる。例えばLCD、EL、リアプロジェクションディスプレイ、電子ペーパー等に使用されるカラーフィルタ用材料、PDP、電子ペーパー等に使用される微細な表示素子を区切る隔壁材LCD、FED(SED)等に使用されるスペーサ(ギャップを保つ柱のような役割をするもの)、あるいはデジタルカメラ等の固体撮像素子などが挙げられる。本発明の感光性樹脂組成物の硬化物は特に液晶表示装置等のカラーフィルタ、あるいはデジタルカメラ等の固体撮像素子に好適な樹脂であり、このうち特にカラーフィルタとして好適である。このカラーフィルタは前記のようにして調製された本発明の感光性樹脂組成物の硬化物からなるパターン化された複数色

50

の着色画素、もしくはブラックマトリックス、フォトスペーサを有する。

【0073】

本発明において表示デバイスとは、液晶表示装置を例にとると例えば、バックライト、偏光フィルム、表示電極、液晶、配向膜、共通電極、本発明の感光性樹脂組成物を使用したカラーフィルタ、偏光フィルム等がこの順に積層した構造で作製される。又、固体撮像素子を例にとると、例えば、転送電極、フォトダイオードを設けたシリコンウエハーの上に、本発明の感光性樹脂組成物を使用したカラーフィルタ層を設け、ついでマイクロレンズを積層することにより作製される。

【0074】

本発明の感光性樹脂組成物の他の用途として、例えば、印刷インキ、塗料、接着剤、液状レジストインキ等にも用いることができる。

【実施例】

【0075】

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。また、実施例中、特に断りがない限り、部は質量部を示す。また、実施例において、使用される略称は下記の通りである。

DPETtriA：ジペンタエリスリトールトリアクリレート

DPETtetraA：ジペンタエリスリトールテトラアクリレート

DPETpentaA：ジペンタエリスリトールペンタアクリレート

DPETHexaA：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート及び

TPETA：トリペンタエリスリトール以上の多量体のアクリレート

HPLC：高速液体クロマトグラフィー

GPC：ゲルパーミエーションクロマトグラフィー

また、HPLC及びGPC測定条件は下記の通りである。

HPLC測定条件

装置：SHIMADZU LC-10AD、SCL-10A、SPD-10A、CTO-10A、DGU-14A

検出器：UV 254nm

カラム：GLサイエンス イナートシル ODS-2(4.6×150 mm)

カラム温度：40

溶離液：アセトニトリル/0.1wt% H3PO4=60/40

流量：0.6ml/min.

サンプル注入量：2 µl

サンプル濃度：1 wt%

GPC測定条件

装置：TOSOH HLC-8220 GPC

検出器：RI

カラム：TOSOH TSK-GEL SUPER HZM-N

カラム温度：40

溶離液：THF

流量：0.35ml/min.

サンプル注入量：5 µl

サンプル濃度：1 wt%

【0076】

原料合成例1

還流冷却器、攪拌機、温度計、温度調節装置、及び水分離機を備えた反応器に、ジペンタエリスリトール254.3g(1.0mol)、アクリル酸449.7g(6.2mol)、硫酸9.81g、塩化第二銅1.03g、トルエン424.7gを仕込み、反応器を加熱し生成水を溶媒と共沸留去しながら12時間反応させた。反応後、トルエン849

10

20

30

40

50

．4 g を加えて希釈し、25% NaOH 水溶液で中和した後、15 質量% 食塩水 600 g で3回洗浄した。溶媒を減圧留去してDPETtetraA、DPETpentaA、DPETHexaA及びTPETAの混合物（水酸基価：80 mg KOH / g、水酸基当量（活性水素基当量）：701.4 g / Eq）538.9 g を得た。

高速液体クロマトグラフィー（HPLC）の面積割合（%）でのDPETtetraA、DPETpentaA、DPETHexaA及びTPETAの各成分割合は、10：43：37：10であった。また、該混合物の粘度は 6,300 mPa・s（25）であった。

#### 【0077】

##### 原料合成例2

還流冷却器、攪拌機、温度計、温度調節装置、及び水分離機を備えた反応器に、ジペンタエリスリトール254.3 g（1.0 mol）、アクリル酸432.4 g（6.0 mol）、硫酸9.81 g、塩化第二銅0.99 g、トルエン424.7 gを仕込み、反応器を加熱し生成水を溶媒と共沸留去しながら12時間反応させた。反応後、トルエン849.4 gを加えて希釈し、25% NaOH 水溶液で中和した後、15 質量% 食塩水 600 g で3回洗浄した。溶媒を減圧留去して、DPETtetraA、DPETpentaA、DPETHexaA及びTPETAの混合物（水酸基価：92 mg KOH / g、水酸基当量：609.9 g / Eq）525.3 g を得た。

HPLCの面積割合（%）での、DPETtetraA、DPETpentaA、DPETHexaA及びTPETAの各成分割合は、12：45：36：7であった。また、該混合物の粘度は 6,300 mPa・s（25）であった。

#### 【0078】

##### 原料合成例3

還流冷却器、攪拌機、温度計、温度調節装置、及び水分離機を備えた反応器に、ジペンタエリスリトール254.3 g（1.0 mol）、アクリル酸402.1 g（5.6 mol）、硫酸9.81 g、塩化第二銅0.92 g、トルエン424.7 gを仕込み、反応器を加熱し生成水を溶媒と共沸留去しながら12時間反応させた。反応後、トルエン849.4 gを加えて希釈し、25% NaOH 水溶液で中和した後、15 質量% 食塩水 600 g で3回洗浄した。溶媒を減圧留去してDPETtriA、DPETtetraA、DPETpentaA、DPETHexaA及びTPETAの混合物（水酸基価：120 mg KOH / g、水酸基当量：467.6 g / Eq）494.9 g を得た。

HPLCの面積割合（%）での、DPETtriA、DPETtetraA、DPETpentaA、DPETHexaA及びTPETAの各成分割合は、3：26：41：24：6であった。また、該混合物の粘度は 6,000 mPa・s（25）であった。

#### 【0079】

##### 比較用原料合成例1

還流冷却器、攪拌機、温度計、温度調節装置、及び水分離機を備えた反応器に、ジペンタエリスリトール254.3 g（1.0 mol）、アクリル酸497.2 g（6.9 mol）、硫酸9.81 g、塩化第二銅1.14 g、トルエン424.7 gを仕込み、反応器を加熱し生成水を溶媒と共沸留去しながら12時間反応させた。反応後、トルエン849.4 gを加えて希釈し、25% NaOH 水溶液で中和した後、15 質量% 食塩水 600 g で3回洗浄した。溶媒を減圧留去して、DPETtetraA、DPETpentaA、DPETHexaA及びTPETAの混合物（水酸基価：45 mg KOH / g、水酸基当量：1246.9 g / Eq）590.1 g を得た。

HPLCの面積割合（%）での、DPETtetraA、DPETpentaA、DPETHexaA及びTPETAの各成分割合は、2：30：56：12であった。また、該混合物の粘度は 6,500 mPa・s（25）であった。

#### 【0080】

##### 比較用原料合成例2

還流冷却器、攪拌機、温度計、温度調節装置、及び水分離機を備えた反応器に、ジペンタエリスリトール254.3 g（1.0 mol）、アクリル酸380.5 g（5.3 mol）

1)、硫酸9.81g、塩化第二銅0.88g、トルエン424.7gを仕込み、反応器を加熱し生成水を溶媒と共沸留去しながら12時間反応させた。反応後、トルエン849.4gを加えて希釈し、25%NaOH水溶液で中和した後、15質量%食塩水600gで3回洗浄した。溶媒を減圧留去してDPETtriA、DPETtetraA、DPETpentaA、DPETHexaA及びTPETAの混合物(水酸基価:140mgKOH/g、水酸基当量:400.8g/Eq)480.1gを得た。

HPLCの面積割合(%)での、DPETtriA、DPETtetraA、DPETpentaA、DPETHexaA及びTPETAの各成分割合は、4:30:42:19:5であった。また、該混合物の粘度は5,800mPa·s(25)であった。

【0081】

実施例A(合成例1)

還流冷却器、攪拌機、温度計、温度調節装置を備えた反応器に、原料合成例1で得られた、DPETtetraA、DPETpentaA、DPETHexaA及びTPETAの混合物(水酸基価:80mgKOH/g、水酸基当量:701.4g/Eq)446.47g(0.64モル)、重合禁止剤として4-メトキシフェノール0.25g、ウレタン化反応触媒としてジブチルスズジラウレート0.25gを添加して均一になるまで攪拌し、内部温度を50とした。続いてヘキサメチレンジイソシアネート53.53g(0.32モル)を内部温度が80を越えないように滴下し、添加後80で6時間反応させ、前述のNCO含量が0.1%以下となったところを反応の終点とし、本発明のウレタンアクリレート組成物を得た。

これは、平均分子量(Mw=4,500、Mn=1,500)、粘度6Pa·s(60)であった。

また、得られたウレタンアクリレート組成物について、HPLC及びGPCにて成分を確認したところ、ウレタン(メタ)アクリレート(A)の含量が64%(総量に対する割合)であり、ウレタン化されていないアクリレート(未反応のDPETHexaAおよび副生するペンタエリスリトール多量体のアクリレートなど)の含量が36%であった。

【0082】

実施例B(合成例2)

還流冷却器、攪拌機、温度計、温度調節装置を備えた反応器に、原料合成例2で得られた、DPETtetraA、DPETpentaA、DPETHexaA及びTPETAの混合物(水酸基価:92mgKOH/g、水酸基当量:609.9g/Eq)439.41g(0.72モル)、重合禁止剤として4-メトキシフェノール0.25g、ウレタン化反応触媒としてジブチルスズジラウレート0.25gを添加して均一になるまで攪拌し、内部温度を50とした。続いてヘキサメチレンジイソシアネート60.59g(0.36モル)を内部温度が80を越えないように滴下し、添加後80で6時間反応させ、前述のNCO含量が0.1%以下となったところを反応の終点とし、ウレタンアクリレート組成物を得た。

これは、平均分子量(Mw=5,500、Mn=1,800)、粘度11Pa·s(60)であった。

また、得られたウレタンアクリレート組成物は、ウレタン(メタ)アクリレート(A)の含量が74%(総量に対する割合)であり、ウレタン化されていないアクリレートの含量が26%であった。

【0083】

実施例C(合成例3)

還流冷却器、攪拌機、温度計、温度調節装置を備えた反応器に、原料合成例3で得られたDPETtriA、DPETtetraA、DPETpentaA、DPETHexaA及びTPETAの混合物(水酸基価:120mgKOH/g、水酸基当量:467.6g/Eq)423.78g(0.91モル)、重合禁止剤として4-メトキシフェノール0.25g、ウレタン化反応触媒としてジブチルスズジラウレート0.25gを添加して均一になるまで攪拌し、内部温度を50とした。続いてヘキサメチレンジイソシアネート76.22g(0.45モル)を内部温度が80を越えないように滴下し、添加後80で6時間反応させ、前述のNCO含量が0.1%以下となったところを反応の終点とし、ウレタンアクリレート組成物を得た。

10

20

30

40

50

これは、平均分子量 ( $M_w = 7,800$ 、 $M_n = 1,700$ )、粘度  $16 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $60$ ) であった。

また、得られたウレタンアクリレート組成物は、ウレタン(メタ)アクリレート(A)の含量が73% (総量に対する割合) であり、ウレタン化されていないアクリレートの含量が27%であった。

【0084】

実施例D (合成例4)

還流冷却器、攪拌機、温度計、温度調節装置を備えた反応器に、原料合成例2で得られた、DPETtetraA、DPETpentaA、DPETHexaA及びTPETAの混合物 (水酸基価： $92 \text{ mg KOH/g}$ 、水酸基当量： $609.9 \text{ g/Eq}$ )  $340.10 \text{ g}$  ( $0.56$ モル)、グリセリン  $4.08 \text{ g}$  ( $0.04$ モル)、2-ブタノン  $100.00 \text{ g}$ 、重合禁止剤として4-メトキシフェノール  $0.20 \text{ g}$ 、ウレタン化反応触媒としてジブチルスズジラウレート  $0.20 \text{ g}$  を添加して均一になるまで攪拌し、内部温度を  $50$  とした。続いてヘキサメチレンジイソシアネート  $55.83 \text{ g}$  ( $0.33$ モル) を内部温度が  $80$  を越えないように滴下し、添加後  $80$  で6時間反応させ、前述のNCO含量が  $0.1\%$  以下となったところを反応の終点とした。 $60$  に加熱して、溶媒 (2-ブタノン) を減圧下留去して、本発明のウレタンアクリレート組成物を得た。

これは、平均分子量 ( $M_w = 10,300$ 、 $M_n = 1,800$ )、粘度  $18 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $60$ ) であった。

また、得られたウレタンアクリレート組成物は、ウレタン(メタ)アクリレート(A)の含量が74% (総量に対する割合) であり、ウレタン化されていないアクリレートの含量が26%であった。

【0085】

実施例E (合成例5)

還流冷却器、攪拌機、温度計、温度調節装置を備えた反応器に、原料合成例2で得られた、DPETtetraA、DPETpentaA、DPETHexaA及びTPETAの混合物 (水酸基価： $92 \text{ mg KOH/g}$ 、水酸基当量： $609.9 \text{ g/Eq}$ )  $308.78 \text{ g}$  ( $0.51$ モル)、ペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物 (重量部混合比： $70/30$ 、水酸基当量： $421.9 \text{ g/Eq}$ )  $29.06 \text{ g}$  ( $0.07$ モル)、グリセリン  $4.23 \text{ g}$  ( $0.05$ モル)、2-ブタノン  $100.00 \text{ g}$ 、重合禁止剤として4-メトキシフェノール  $0.20 \text{ g}$ 、ウレタン化反応触媒としてジブチルスズジラウレート  $0.20 \text{ g}$  を添加して均一になるまで攪拌し、内部温度を  $50$  とした。続いてヘキサメチレンジイソシアネート  $57.93 \text{ g}$  ( $0.34$ モル) を内部温度が  $80$  を越えないように滴下し、添加後  $80$  で6時間反応させ、前述のNCO含量が  $0.1\%$  以下となったところを反応の終点とした。 $60$  に加熱して、溶媒 (2-ブタノン) を減圧下留去して、本発明のウレタンアクリレート組成物を得た。

これは、平均分子量 ( $M_w = 11,300$ 、 $M_n = 1,700$ )、粘度  $17 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $60$ ) であった。

また、得られたウレタンアクリレート組成物は、ウレタン(メタ)アクリレート(A)の含量が74% (総量に対する割合) であり、ウレタン化されていないアクリレートの含量が26%であった。

【0086】

実施例F (合成例6)

還流冷却器、攪拌機、温度計、温度調節装置を備えた反応器に、原料合成例2で得られた、DPETtetraA、DPETpentaA、DPETHexaA及びTPETAの混合物 (水酸基価： $92 \text{ mg KOH/g}$ 、水酸基当量： $609.9 \text{ g/Eq}$ )  $325.95 \text{ g}$  ( $0.53$ モル)、2-ヒドロキシエチルアクリレート  $8.44 \text{ g}$  ( $0.07$ モル)、グリセリン  $4.46 \text{ g}$  ( $0.05$ モル)、2-ブタノン  $100.00 \text{ g}$ 、重合禁止剤として4-メトキシフェノール  $0.20 \text{ g}$ 、ウレタン化反応触媒としてジブチルスズジラウレート  $0.20 \text{ g}$  を添加して均一になるまで攪拌し、内部温度を  $50$  とした。続いてヘキサメチレンジイソシアネート  $6$

1.15 g (0.36 モル) を内部温度が 80 を越えないように滴下し、添加後 80 で 6 時間反応させ、前述の NCO 含量が 0.1 % 以下となったところを反応の終点とした。60 に加熱して、溶媒 (2 - ブタノン) を減圧下留去して、本発明のウレタンアクリレート組成物を得た。

これは、平均分子量 (Mw = 9,500、Mn = 1,800)、粘度 17 Pa・s (60) であった。

また、得られたウレタンアクリレート組成物は、ウレタン(メタ)アクリレート(A)の含量が 74 % (総量に対する割合) であり、ウレタン化されていないアクリレートの含量が 26 % であった。

【0087】

実施例 G (合成例 7)

還流冷却器、攪拌機、温度計、温度調節装置を備えた反応器に、原料合成例 2 で得られた、DPETtetraA、DPETpentaA、DPETHexaA 及び TPETA の混合物 (水酸基価: 92 mg KOH / g、水酸基当量: 609.9 g / Eq) 320.42 g (0.53 モル)、2 - ヒドロキシエチルアクリレート 8.94 g (0.08 モル)、グリセリン 5.91 g (0.06 モル)、2 - ブタノン 100.00 g、重合禁止剤として 4 - メトキシフェノール 0.20 g、ウレタン化反応触媒としてジブチルスズジラウレート 0.20 g を添加して均一になるまで攪拌し、内部温度を 50 とした。続いてヘキサメチレンジイソシアネート 64.73 g (0.38 モル) を内部温度が 80 を越えないように滴下し、添加後 80 で 6 時間反応させ、前述の NCO 含量が 0.1 % 以下となったところを反応の終点とした。60 に加熱して、溶媒 (2 - ブタノン) を減圧下留去して、本発明のウレタンアクリレート組成物を得た。

これは、平均分子量 (Mw = 19,700、Mn = 1,800)、粘度 27 Pa・s (60) であった。

また、得られたウレタンアクリレート組成物は、ウレタン(メタ)アクリレート(A)の含量が 75 % (総量に対する割合) であり、ウレタン化されていないアクリレートの含量が 25 % であった。

【0088】

実施例 H (合成例 8)

還流冷却器、攪拌機、温度計、温度調節装置を備えた反応器に、原料合成例 2 で得られた、DPETtetraA、DPETpentaA、DPETHexaA 及び TPETA の混合物 (水酸基価: 92 mg KOH / g、水酸基当量: 609.9 g / Eq) 330.55 g (0.54 モル)、2 - ブタノン 100.00 g、重合禁止剤として 4 - メトキシフェノール 0.20 g、ウレタン化反応触媒としてジブチルスズジラウレート 0.20 g を添加して均一になるまで攪拌し、内部温度を 50 とした。続いてヘキサメチレンジイソシアネート 17.36 g (0.10 モル)、TLA - 100 (ヘキサメチレンジイソシアネート 3 量体) 52.09 g (0.10 モル) を内部温度が 80 を越えないように滴下し、添加後 80 で 6 時間反応させ、前述の NCO 含量が 0.1 % 以下となったところを反応の終点とした。60 に加熱して、溶媒 (2 - ブタノン) を減圧下留去して、本発明のウレタンアクリレート組成物を得た。

これは、平均分子量 (Mw = 16,300、Mn = 2,000)、粘度 24 Pa・s (60) であった。

また、得られたウレタンアクリレート組成物は、ウレタン(メタ)アクリレート(A)の含量が 74 % (総量に対する割合) であり、ウレタン化されていないアクリレートの含量が 26 % であった。

【0089】

実施例 I (合成例 9)

還流冷却器、攪拌機、温度計、温度調節装置を備えた反応器に、原料合成例 2 で得られた、DPETtetraA、DPETpentaA、DPETHexaA 及び TPETA の混合物 (水酸基価: 92 mg KOH / g、水酸基当量: 609.9 g / Eq) 337.88 g (0.55 モル)、2 - ブタノ

10

20

30

40

50

ン 100.00 g、重合禁止剤として4-メトキシフェノール0.20 g、ウレタン化反応触媒としてジブチルスズジラウレート0.20 gを添加して均一になるまで攪拌し、内部温度を50とした。続いてヘキサメチレンジイソシアネート26.62 g(0.16モル)、TLA-100(ヘキサメチレンジイソシアネート3量体)35.50 g(0.07モル)を内部温度が80を越えないように滴下し、添加後80で6時間反応させ、前述のNCO含量が0.1%以下となったところを反応の終点とした。60に加熱して、溶媒(2-ブタノン)を減圧下留去して、本発明のウレタンアクリレート組成物を得た。

これは、平均分子量 ( $M_w = 8,500$ 、 $M_n = 1,800$ )、粘度  $12 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (60)であった。

また、得られたウレタンアクリレート組成物は、ウレタン(メタ)アクリレート(A)の含量が74%(総量に対する割合)であり、ウレタン化されていないアクリレートの含量が26%であった。

【0090】

実施例J(合成例10)

還流冷却器、攪拌機、温度計、温度調節装置を備えた反応器に、原料合成例1で得られた、DPETtetraA、DPETpentaA、DPETHexaA及びTPETAの混合物(水酸基価:80 mg KOH/g、水酸基当量:701.4 g/Eq)331.80 g(0.54モル)、2-ブタノン 100.00 g、重合禁止剤として4-メトキシフェノール0.20 g、ウレタン化反応触媒としてジブチルスズジラウレート0.20 gを添加して均一になるまで攪拌し、内部温度を50とした。続いてヘキサメチレンジイソシアネート7.58 g(0.05モル)、TLA-100(ヘキサメチレンジイソシアネート3量体)60.62 g(0.12モル)を内部温度が80を越えないように滴下し、添加後80で6時間反応させ、前述のNCO含量が0.1%以下となったところを反応の終点とした。60に加熱して、溶媒(2-ブタノン)を減圧下留去して、本発明のウレタンアクリレート組成物を得た。

これは、平均分子量 ( $M_w = 11,700$ 、 $M_n = 1,800$ )、粘度  $23 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (60)であった。

また、得られたウレタンアクリレート組成物は、ウレタン(メタ)アクリレート(A)の含量が66%(総量に対する割合)であり、ウレタン化されていないアクリレートの含量が34%であった。

【0091】

実施例K(合成例11)

還流冷却器、攪拌機、温度計、温度調節装置を備えた反応器に、原料合成例3で得られた、DPETtetraA、DPETpentaA、DPETHexaA及びTPETAの混合物(水酸基価:120 mg KOH/g、水酸基当量:467.6 g/Eq)305.74 g(0.50モル)、2-ブタノン 100.00 g、重合禁止剤として4-メトキシフェノール0.20 g、ウレタン化反応触媒としてジブチルスズジラウレート0.20 gを添加して均一になるまで攪拌し、内部温度を50とした。続いてヘキサメチレンジイソシアネート10.47 g(0.06モル)、TLA-100(ヘキサメチレンジイソシアネート3量体)83.79 g(0.17モル)を内部温度が80を越えないように滴下し、添加後80で6時間反応させ、前述のNCO含量が0.1%以下となったところを反応の終点とした。60に加熱して、溶媒(2-ブタノン)を減圧下留去して、本発明のウレタンアクリレート組成物を得た。

これは、平均分子量 ( $M_w = 27,700$ 、 $M_n = 2,000$ )、粘度  $32 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (60)であった。

また、得られたウレタンアクリレート組成物は、ウレタン(メタ)アクリレート(A)の含量が74%(総量に対する割合)であり、ウレタン化されていないアクリレートの含量が26%であった。

【0092】

10

20

30

40

50

## 比較合成例 1

還流冷却器、攪拌機、温度計、温度調節装置を備えた反応器に、比較用原料合成例 1 で得られた、DPETtetraA、DPETpentaA、DPETHexaA及びTPETAの混合物（水酸基価：45 mg KOH/g、水酸基当量：1246.9 g/Eq）473.39 g（0.38モル）、重合禁止剤として4-メトキシフェノール0.25 g、ウレタン化反応触媒としてジブチルスズジラウレート0.25 gを添加して均一になるまで攪拌し、内部温度を50とした。続いてヘキサメチレンジイソシアネート26.61 g（0.16モル）を内部温度が80を越えないように滴下し、添加後80で6時間反応させ、前述のNCO含量が0.1%以下となったところを反応の終点とし、ウレタンアクリレート組成物を得た。

これは、平均分子量（ $M_w = 2,200$ 、 $M_n = 1,200$ ）、粘度  $2 Pa \cdot s$ （60）であった。

10

また、得られたウレタンアクリレート組成物は、ウレタン（メタ）アクリレートの含量が48%（総量に対する割合）であり、ウレタン化されていないアクリレートの含量が52%であった。

【0093】

## 比較合成例 2

還流冷却器、攪拌機、温度計、温度調節装置を備えた反応器に、比較用原料合成例 2 で得られたDPETtriA、DPETtetraA、DPETpentaA、DPETHexaA及びTPETAの混合物（水酸基価：140 mg KOH/g、水酸基当量：400.8 g/Eq）413.28 g（1.03モル）、重合禁止剤として4-メトキシフェノール0.25 g、ウレタン化反応触媒としてジブチルスズジラウレート0.25 gを添加して均一になるまで攪拌し、内部温度を50とした。続いてヘキサメチレンジイソシアネート86.72 g（0.52モル）を内部温度が80を越えないように滴下し、添加後80で2時間反応させたところ、ゲル化を起し、目的のウレタンアクリレート組成物が得られなかった。

20

【0094】

## 比較合成例 3

還流冷却器、攪拌機、温度計、温度調節装置を備えた反応器に、原料合成例 2 で得られたDPETtetraA、DPETpentaA、DPETHexaA及びTPETAの混合物（水酸基価：92 mg KOH/g、水酸基当量：609.9 g/Eq）316.79 g（0.52モル）、重合禁止剤として4-メトキシフェノール0.25 g、ウレタン化反応触媒としてジブチルスズジラウレート0.25 gを添加して均一になるまで攪拌し、内部温度を50とした。続いてTLA-100（ヘキサメチレンジイソシアネート3量体）83.21 g（0.16モル）を内部温度が80を越えないように滴下し、添加後80で4時間反応させたところ、ゲル化を起し、目的のウレタンアクリレート組成物が得られなかった。

30

【0095】

## 比較合成例 4

還流冷却器、攪拌機、温度計、温度調節装置を備えた反応器に、原料合成例 3 で得られたDPETtriA、DPETtetraA、DPETpentaA、DPETHexaA及びTPETAの混合物（水酸基価：120 mg KOH/g、水酸基当量：467.6 g/Eq）297.93 g（0.49モル）、重合禁止剤として4-メトキシフェノール0.25 g、ウレタン化反応触媒としてジブチルスズジラウレート0.25 gを添加して均一になるまで攪拌し、内部温度を50とした。続いてTLA-100（ヘキサメチレンジイソシアネート3量体）102.07 g（0.20モル）を内部温度が80を越えないように滴下し、添加後80で2時間反応させたところ、ゲル化を起し、目的のウレタンアクリレート組成物が得られなかった。

40

【0096】

## 実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 2

表 1 に示す組成でそれぞれの成分を配合し、均一になるまで混合し、本発明の樹脂組成物及び比較例の樹脂組成物を調製した。得られたそれぞれの樹脂組成物を、易接着処理済みPETフィルム（膜厚125  $\mu m$ ）上にバーコーターにて塗布し、約80~100で乾燥した。得られたそれぞれの塗膜に、紫外線照射器（JAPAN STORAGE B

50

A T T E R Y C O , L T D . : C S 3 0 L - 1 - 1 ) により紫外線を照射し、塗膜を硬化させた。膜厚約 5  $\mu$ m のハードコート持つ P E T フィルム (ハードコートフィルム) を得た。

なお、硬化条件は下記の通りである。

硬化条件；高圧水銀灯：120W/cm、ランプの高さ：10cm、コンベアスピード：10m/分 (照射エネルギー：約300mW/cm<sup>2</sup>、約200mJ/cm<sup>2</sup>)。

なお、表1における数値の単位は「質量部」を表す。

【0097】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
合成例1の化合物	50					
合成例2の化合物		50		40		
合成例3の化合物			50			
比較合成例1の化合物					50	
DPHA *1				10		50
MEK *2	50	50	50	50	50	50
Irg. 184 *3	5	5	5	5	5	5

10

【0098】

(注)

\*1、DPHA：ジペンタエリスリトールペンタアクリレート/ヘキサアクリレート混合物

\*2、MEK：メチルエチルケトン

\*3、Irg.184：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

【0099】

実施例1～4、及び比較例1～2で得られたハードコートフィルムにつき、下記項目を評価しその結果を表2に示した。

【0100】

(鉛筆硬度)

JIS K 5600-5-4に従い、鉛筆引っかき試験機を用いて、得られたハードコートフィルムの鉛筆硬度を測定した。詳しくは、測定する硬化皮膜を有するポリエステルフィルム上に、鉛筆を45度の角度で、上から750gの荷重を掛け5mm程度引っかき、5回中、4回以上傷の付かなかった鉛筆の硬さで表した。

【0101】

(密着性)

耐光性試験後の得られたハードコートフィルム表面にカッターでクロス(一辺30mm)にキズを付け、その上からセロハンテープを貼り付け、90度の角度で剥離させた。

：剥がれなし

×：剥がれ発生

【0102】

(耐擦傷性)

スチールウール#0000に200g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけて、得られたハードコートフィルムの表面上を10往復させ、傷の状況を目視で確認した。

：傷なし

×：傷発生

【0103】

(カール)

得られたハードコートフィルムを5cm×5cmにカットし、80の乾燥炉に1時間

20

30

40

50

放置した後、室温まで戻した。水平な台上で浮き上がった4辺それぞれの高さを測定し、4辺の和を測定値(単位: mm)とした。この時、基材自身のカールは0 mmであった。

【0104】

(外観)

表面のクラック、白化、曇り等の状態を目視にて判断した。

評価 : 良好

x : 著しいクラック発生

【0105】

【表2】

	鉛筆硬度	密着性	耐擦傷性	カール	外観
実施例1	3H	○	○	20	○
実施例2	3H	○	○	19	○
実施例3	3H	○	○	17	○
実施例4	3H	○	○	21	○
比較例1	3H	○	○	25	○
比較例2	3H	○	○	35	○

10

【0106】

表2の結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物を硬化して得られた硬化皮膜を有するフィルムでは、硬度、密着性、及び耐擦傷性が良好でクラックの発生が無く、比較例と比べてカールが小さい。

【0107】

20

実施例5～7及び比較例3

表3に示す組成でそれぞれの成分を配合し、均一になるまで混合し、本発明の樹脂組成物及び比較例の樹脂組成物を調製した。得られたそれぞれの樹脂組成物をステンレス板上に、パーコーターにて塗布した。得られたそれぞれの塗膜に、窒素雰囲気下、紫外線照射器(日本電池株式会社製)により紫外線を照射し、塗膜を硬化させた。

得られたそれぞれの硬化膜の厚さは約200 μmであった。この硬化膜をステンレス板から剥がして、試験用の硬化フィルムを得た。

なお、硬化条件は下記の通りである。

硬化条件; 高圧水銀灯: 80 W/cm、ランプの高さ: 10 cm、コンベアスピード: 5 m/分(照射エネルギー: 約900 mW/cm<sup>2</sup>、約600 mJ/cm<sup>2</sup>)。

30

また、表3における数値の単位は「質量部」を表す。

【0108】

【表3】

	実施例5	実施例6	実施例7	比較例3
合成例1の化合物	80			
合成例2の化合物		80		
合成例3の化合物			80	
比較合成例1の化合物				80
HDDA *4	20	20	20	20
Irg. 184	3	3	3	3

40

【0109】

(注)

\*4、HDDA: 1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート

【0110】

(引張り試験)

JIS K 7162に従い、実施例5～7、比較例3で得られたフィルムからダンベル形の試験片を作成し、引張り試験機を用いて下記データを測定した。評価結果を表4に示した。

50

- 1 : ヤング率 ( 弾性率 )  
 2 : 破断点応力  
 3 : 破断点伸度

【 0 1 1 1 】

【 表 4 】

	ヤング率(MPa)	破断点応力(MPa)	破断点伸度(%)
実施例5	1050	13.8	1.5
実施例6	1070	15.2	1.8
実施例7	1060	17.9	2.1
比較例3	1020	9.7	1.0

10

【 0 1 1 2 】

表 4 の結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物を硬化して得られた硬化皮膜は、破断点応力、破断点伸度が大きく、比較例に比べて柔軟で強靱であることがわかる。

【 0 1 1 3 】

実施例 8 ~ 1 5

下記表 5 に示す組成でそれぞれの成分を配合し、均一になるまで混合し、本発明の樹脂組成物を調製した。なお、表中の「MEK」及び「Irg.184」は表 1 と同じ意味を表す。

得られたそれぞれの樹脂組成物を用いて、前記実施例 1 ~ 4 と同様にして、膜厚約 5 μm のハードコートを持つ PET フィルム ( ハードコートフィルム ) を得た。

得られたハードコートフィルムにつき、実施例 1 ~ 4 と同様に評価し、その結果を下記表 6 に示した。

20

【 0 1 1 4 】

【 表 5 】

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
合成例4の化合物	50							
合成例5の化合物		50						
合成例6の化合物			50					
合成例7の化合物				50				
合成例8の化合物					50			
合成例9の化合物						50		
合成例10の化合物							50	
合成例11の化合物								50
MEK *2	50	50	50	50	50	50	50	50
Irg. 184 *3	5	5	5	5	5	5	5	5

30

【 0 1 1 5 】

【 表 6 】

	鉛筆硬度	密着性	耐擦傷性	カール	外観
実施例8	3H	○	○	16	○
実施例9	3H	○	○	17	○
実施例10	3H	○	○	17	○
実施例11	3H	○	○	16	○
実施例12	3H	○	○	16	○
実施例13	3H	○	○	18	○
実施例14	3H	○	○	16	○
実施例15	3H	○	○	15	○

40

【 0 1 1 6 】

表 6 の結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物を硬化して得られた硬化皮膜を有するフィルムでは、硬度、密着性、及び耐擦傷性が良好でクラックの発生も無い。

【 0 1 1 7 】

本発明の樹脂組成物を硬化して得られた硬化皮膜は、硬度、密着性、耐擦傷性が良好で、クラックの発生が無いといったハードコートとしての要求特性を維持したまま、カールが小さく、柔軟で強靱な特性を併せ持つという特徴がある。

【 産業上の利用可能性 】

50

**【 0 1 1 8 】**

本発明の樹脂組成物を硬化して得られたハードコートフィルムは、硬度、密着性、耐擦傷性が良好であり、カールやクラックが発生しない。従って本発明の樹脂組成物はプラスチックフィルムや小型の筐体のハードコート、カラーフィルター、ブラックマトリクス、スペーサーの材料として好適である。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭59-084926(JP,A)  
特開2013-047344(JP,A)  
特開昭59-086666(JP,A)  
国際公開第2010/090116(WO,A1)  
国際公開第2009/147092(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 290/00 - 290/14  
C08G 18/00 - 18/87  
C08F 20/00 - 20/70  
C09D 4/00 - 201/10  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)