



(10) 申请公布号 CN 117580874 A

(43) 申请公布日 2024.02.20

(21) 申请号 202280046465.3

(22) 申请日 2022.06.09

(30) 优先权数据

2021-107472 2021.06.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/023220 2022.06.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/276600 JA 2023.01.05

(71) 申请人 DIC株式会社

地址 日本国东京都板桥区坂下三丁目35番
58号

(72) 发明人 矢岛哲志 西田卓哉 井上直人

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 朱丹

(51) Int.Cl.

C08F 8/00 (2006.01)

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂、活性能量射线
固化性树脂组合物、固化物以及物品

(57) 摘要

本发明提供以下的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂、活性能量射线固化性树脂组合物、固化物以及物品,该丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂的特征在于,将丙烯酸类聚合物(A)以及具有羧基的(甲基)丙烯酸类单体(B)作为原料,上述丙烯酸类聚合物(A)是聚合性化合物的共聚物,上述聚合性化合物包含(甲基)丙烯酸缩水甘油酯(a1)以及均聚物的玻璃化转变温度(Tg)为50℃以上的(甲基)丙烯酸酯化合物(a2)。该丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂具有优异的密合性,且固化物具有优异的伸长率、耐擦伤性及耐化学药品性。

1. 一种丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂,其特征在于,将丙烯酸类聚合物A以及具有羧基的(甲基)丙烯酸类单体B作为原料,
所述丙烯酸类聚合物A是聚合性化合物的共聚物,所述聚合性化合物包含:
(甲基)丙烯酸缩水甘油酯a1、以及
均聚物的玻璃化转变温度 T_g 为 50°C 以上的(甲基)丙烯酸酯化合物a2。
2. 根据权利要求1所述的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂,其中,所述(甲基)丙烯酸酯化合物a2为选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯及(甲基)丙烯酸金刚烷基酯中的两种以上。
3. 根据权利要求1或2所述的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂,其中,所述(甲基)丙烯酸缩水甘油酯a1的含量在所述聚合性化合物中为5质量%~50质量%的范围。
4. 根据权利要求1或2所述的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂,其中,所述(甲基)丙烯酸酯化合物a2包含(甲基)丙烯酸甲酯。
5. 根据权利要求4所述的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂,其中,所述(甲基)丙烯酸甲酯的含量在所述(甲基)丙烯酸酯化合物a2中为25质量%~65质量%的范围。
6. 根据权利要求1或2所述的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂,所述丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂的(甲基)丙烯酰基当量为400g/当量~3000g/当量。
7. 一种活性能量射线固化性树脂组合物,其特征在于,含有权利要求1所述的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂、以及光聚合引发剂。
8. 一种固化物,其为权利要求7所述的活性能量射线固化性树脂组合物的固化物。
9. 根据权利要求8所述的固化物,所述固化物在 120°C ~ 200°C 的温度范围内以动态粘弹性谱测定的 $\tan\delta$ 为0.1~1的范围。
10. 一种物品,其特征在于,具有包含权利要求8或9所述的固化物的涂膜。

丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂、活性能量射线固化性树脂组合物、固化物以及物品

技术领域

[0001] 本发明涉及丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂、活性能量射线固化性树脂组合物、固化物以及物品。

背景技术

[0002] 具有(甲基)丙烯酰基的树脂材料通过紫外线照射等而能够容易且瞬时地进行固化,且固化物的透明性、硬度等优异,因此在涂料、涂覆剂等领域中被广泛使用。其涂敷对象物涉及光学膜、塑料成型品、木工品等多个方面,根据涂敷对象物的种类、用途等,要求性能也多种多样,因此提出了大量的根据目的设计而成的树脂。

[0003] 作为具有(甲基)丙烯酰基的树脂材料,已知有含有具有(甲基)丙烯酰基的丙烯酸类树脂、季戊四醇四丙烯酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯的活性能量射线固化型树脂组合物(例如,参照专利文献1)。记载于上述专利文献1中的活性能量射线固化型树脂组合物的固化物的表面硬度与低固化收缩性的平衡优异,因此作为以较薄的塑料膜为涂敷对象的涂覆剂是有用的。然而,存在对膜基材的密合性、特别是在高温湿润条件下长期保存后的密合性低、容易发生剥离的课题。

[0004] 因此,谋求具有优异的密合性、且能够作为涂覆剂使用的耐擦伤性优异的材料。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2011-207947号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 本发明所要解决的课题在于提供具有优异的密合性、且固化物具有优异的伸长率、耐擦伤性及耐化学药品性的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂、活性能量射线固化性树脂组合物、固化物以及物品。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明人等为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现,通过使用以作为特定的聚合性化合物的共聚物的丙烯酸类聚合物、以及具有羧基的(甲基)丙烯酸类单体(B)作为原料的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂,能够解决上述课题,完成了本发明。

[0012] 即,本发明涉及以下的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂、活性能量射线固化性树脂组合物、固化物以及物品,该丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂的特征在于,将丙烯酸类聚合物(A)以及具有羧基的(甲基)丙烯酸类单体(B)作为原料,上述丙烯酸类聚合物(A)是聚合性化合物的共聚物,上述聚合性化合物包含(甲基)丙烯酸缩水甘油酯(a1)以及均聚物的玻璃化转变温度(Tg)为50℃以上的(甲基)丙烯酸酯化合物(a2)。

[0013] 发明效果

[0014] 本发明的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂具有优异的基材密合性,并且能够形成具有优异的伸长率、耐擦伤性及耐化学药品性的固化物,因此能够用作涂覆剂、粘接剂,特别地能够适宜用作涂覆剂。

具体实施方式

[0015] 本发明的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂的特征在于,将丙烯酸类聚合物(A)以及具有羧基的(甲基)丙烯酸类单体(B)作为原料。

[0016] 另外,在本发明中,“(甲基)丙烯酸酯”意指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。另外,“(甲基)丙烯酰基”意指丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基。此外,“(甲基)丙烯酸类”意指丙烯酸类和/或甲基丙烯酸类。

[0017] 作为上述丙烯酸类聚合物(A),使用聚合性化合物的共聚物,上述聚合性化合物包含(甲基)丙烯酸缩水甘油酯(a1)以及均聚物的玻璃化转变温度(Tg)为50℃以上的(甲基)丙烯酸酯化合物(a2)。

[0018] 关于上述(甲基)丙烯酸缩水甘油酯(a1)的含量,从可得到具有优异的基材密合性、能够形成伸长率、耐擦伤性及耐化学药品性优异的固化物的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂的方面出发,在上述聚合性化合物中优选为5~50质量%的范围,更优选为5~20质量%的范围。

[0019] 作为上述(甲基)丙烯酸酯化合物(a2),只要其均聚物的玻璃化转变温度(Tg)为50℃以上就可以任意使用,例如可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯、(甲基)丙烯酸金刚烷基酯等。这些(甲基)丙烯酸酯化合物可以单独使用,也可以并用两种以上。另外,在这些之中,从可得到具有优异的基材密合性、能够形成伸长率、耐擦伤性及耐化学药品性优异的固化物的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂的方面出发,优选至少并用两种,优选至少一种为(甲基)丙烯酸甲酯。

[0020] 在作为上述(甲基)丙烯酸酯化合物(a2)而使用(甲基)丙烯酸甲酯的情况下,关于上述(甲基)丙烯酸甲酯的含量,从可得到具有优异的基材密合性、能够形成伸长率、耐擦伤性及耐化学药品性优异的固化物的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂的方面出发,在上述(甲基)丙烯酸酯化合物(a2)中优选为25~65质量%的范围,更优选为35~55的范围。

[0021] 关于上述(甲基)丙烯酸缩水甘油酯(a1)与上述(甲基)丙烯酸酯化合物(a2)的质量比例[(a1)/(a2)],从可得到具有优异的基材密合性、能够形成伸长率、耐擦伤性及耐化学药品性优异的固化物的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂的方面出发,优选为0.05~20的范围,更优选为0.1~8的范围。

[0022] 作为上述聚合性化合物,根据需要,也可以包含除上述(甲基)丙烯酸缩水甘油酯(a1)及上述(甲基)丙烯酸酯化合物(a2)以外的(甲基)丙烯酸酯化合物(以下简称“其他(甲基)丙烯酸酯化合物”)。

[0023] 作为上述其他(甲基)丙烯酸酯化合物,例如可举出:(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等(甲基)丙烯酸烷基酯;(甲基)丙烯酸环己酯等含有脂环式结构的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸苯酯、丙烯酸苯氧基乙酯等含有芳香环的(甲基)丙烯酸酯;3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等具有甲硅烷基的

(甲基)丙烯酸酯;苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯等苯乙烯衍生物等。这些可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0024] 作为上述具有羧基的(甲基)丙烯酸类单体(B),例如可举出丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酐、甲基丙烯酸酐等。这些具有羧基的(甲基)丙烯酸类单体可以单独使用,也可以并用两种以上。另外,在这些之中,从可得到具有优异的基材密合性、能够形成伸长率、耐擦伤性及耐化学药品性优异的固化物的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂的方面出发,优选丙烯酸。

[0025] 关于上述具有羧基的(甲基)丙烯酸类单体(B)的使用量,从可得到具有优异的基材密合性、能够形成伸长率、耐擦伤性及耐化学药品性优异的固化物的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂的方面出发,相对于(甲基)丙烯酸缩水甘油酯(a1)1摩尔,优选为0.98~1.02摩尔%的范围。

[0026] 作为本发明的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂的制造方法,没有特别限制,可以通过适当的公知方法进行制造。例如可举出:将上述丙烯酸类聚合物(A)和上述具有羧基的(甲基)丙烯酸类单体(B)通过滴加法在氮气氛下滴加4~10小时进行制造的方法等。

[0027] 关于本发明的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂的(甲基)丙烯酰基当量,从可得到具有优异的基材密合性、能够形成伸长率、耐擦伤性及耐化学药品性优异的固化物的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂的方面出发,优选为400~3000g/当量的范围,更优选为500~2000g/当量的范围。

[0028] 本发明的丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂在分子结构中具有(甲基)丙烯酰基,因此例如可以通过添加光聚合引发剂而以活性能量射线固化性树脂组合物的方式进行利用。

[0029] 作为上述光聚合引发剂,例如可举出:1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、噻吨酮和噻吨酮衍生物、2,2'-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、二苯基(2,4,6-三甲氧基苯甲酰基)氧化膦、2,4,6-三甲氧基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲氧基苯甲酰基)苯基氧化膦、2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮等光自由基聚合引发剂等。

[0030] 作为其他光聚合引发剂的市售品,例如可举出:“Omnirad1173”、“Omnirad 184”、“Omnirad 127”、“Omnirad 2959”、“Omnirad 369”、“Omnirad 379”、“Omnirad 907”、“Omnirad4265”、“Omnirad 1000”、“Omnirad 651”、“Omnirad TP0”、“Omnirad 819”、“Omnirad 2022”、“Omnirad 2100”、“Omnirad754”、“Omnirad 784”、“Omnirad 500”、“Omnirad 81”(IGM Resins公司制);“KAYACURE DETX”、“KAYACURE MBP”、“KAYACURE DMBI”、“KAYACURE EPA”、“KAYACURE OA”(日本化药株式会社);“Vicure 10”、“Vicure 55”(Stoffa Chemical公司制);“Trigonal P1”(Akzo Nobel公司制);“SANDORAY 1000”(SANDOZ公司制);“DEAP”(Upjohn Chemical公司制);“Quantacure PDO”、“Quantacure ITX”、“Quantacure EPD”(Ward Blenkinsop公司制);“Runtecure 1104”(Runtec公司制)等。这些光聚合引发剂可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0031] 关于上述光聚合引发剂的添加量,例如在活性能量射线固化性树脂组合物的除溶剂以外的成分的合计中,优选为0.05~15质量%的范围,更优选为0.1~10质量%的范围。

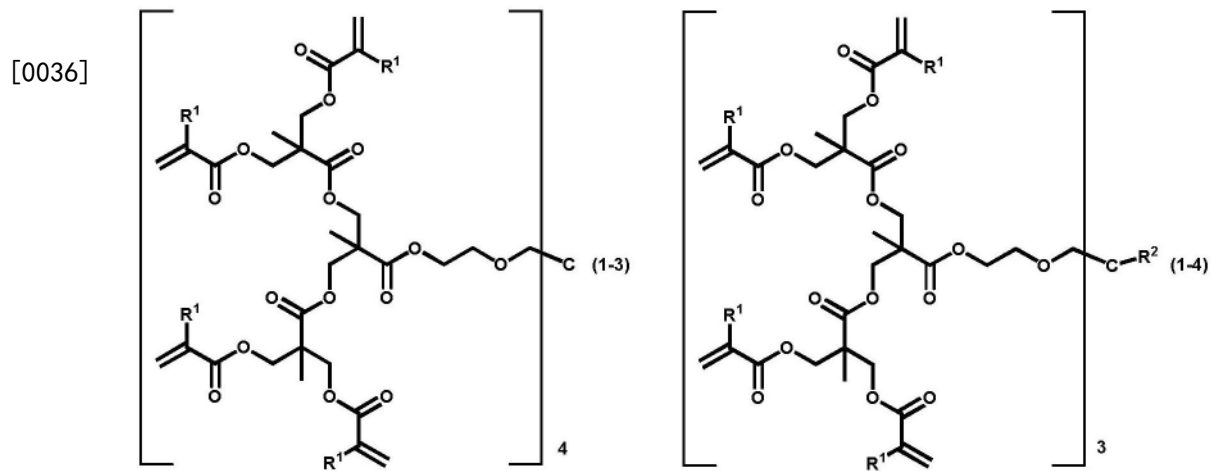
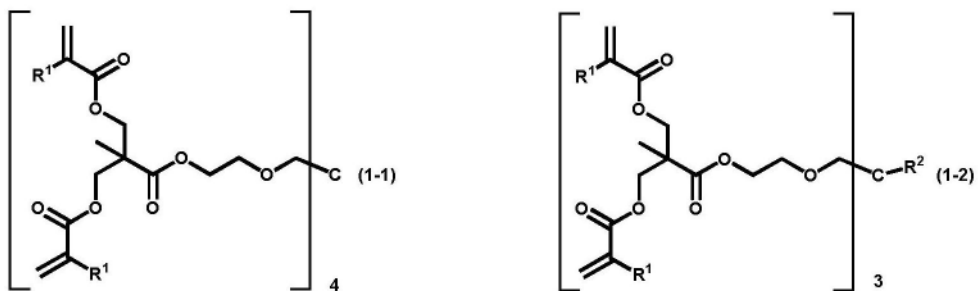
[0032] 此外,根据需要,上述光聚合引发剂也可以并用胺化合物、脲化合物、含硫化合物、

含磷化合物、含氯化合物、腈化合物等光敏剂。

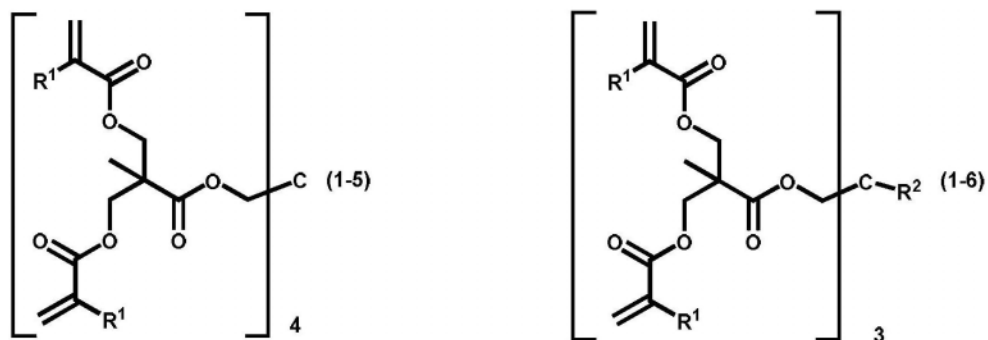
[0033] 本发明的活性能量射线固化性树脂组合物也可以含有除上述丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂以外的其他树脂成分。作为上述其他树脂成分,例如可举出:树状高分子型(甲基)丙烯酸酯树脂、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯树脂、丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂、环氧(甲基)丙烯酸酯树脂等。这些其他(甲基)丙烯酸酯树脂可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0034] 上述树状高分子型(甲基)丙烯酸酯树脂是指具备具有规则性的多支链结构、并在各支链的末端具有(甲基)丙烯酰基的树脂,除树状高分子型以外,也被称作超支化聚合物型或者星形聚合物等。这样的化合物例如可举出下述结构式(1-1)~(1-8)所示的化合物,但并不限于这些,只要是具备具有规则性的多支链结构、并在各支链的末端具有(甲基)丙烯酰基的树脂就都可以使用。

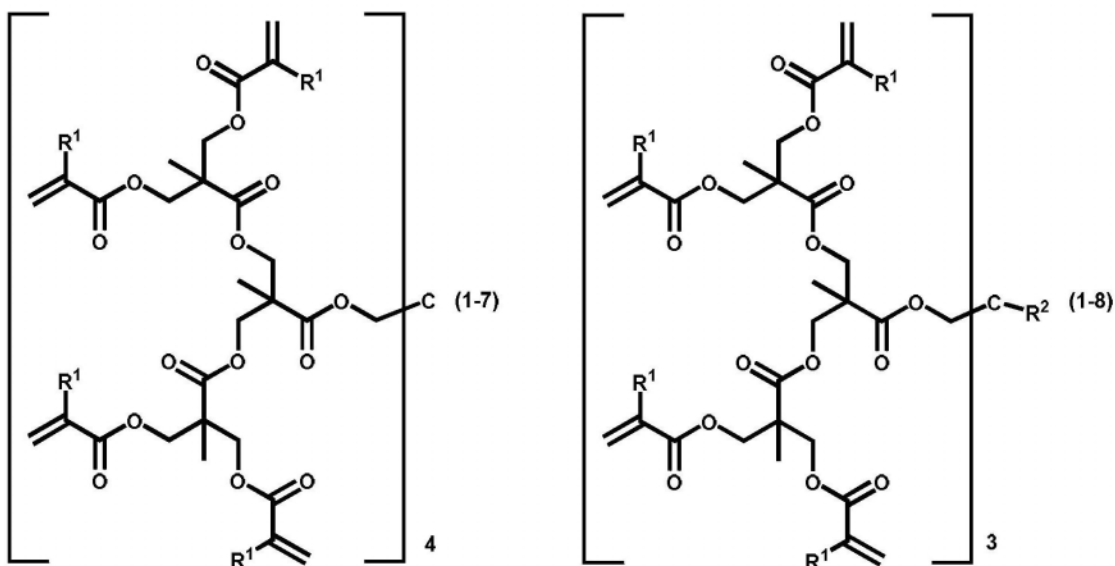
[0035] [化学式1]



[0037] [化学式2]



[0038]



[0039] [式(1-1) ~ (1-8)中, R^1 为氢原子或甲基, R^2 为碳原子数1~4的烷基。]

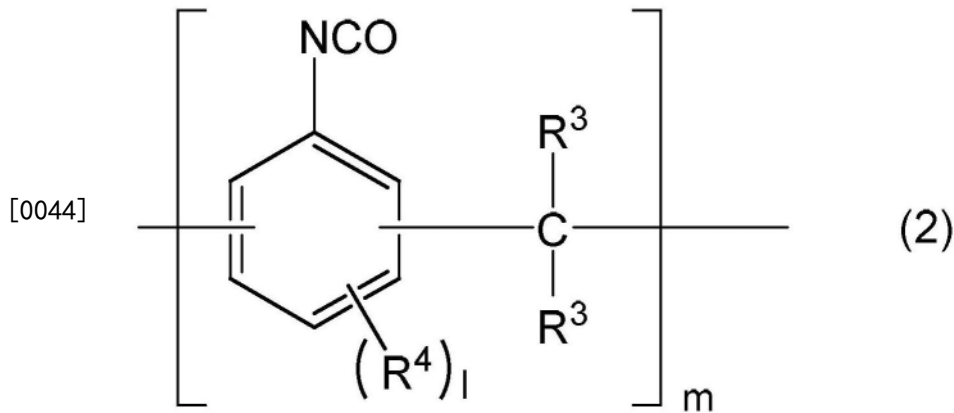
[0040] 作为上述树状高分子型(甲基)丙烯酸酯树脂的市售品,例如可举出:大阪有机化学株式会社制“VISCOAT#1000”[重均分子量(Mw)1500~2000,每一分子的平均(甲基)丙烯酸酯基数14]、“VISCOAT 1020”[重均分子量(Mw)1000~3000]、“SIRIUS501”[重均分子量(Mw)15000~23000];MIWON公司制“SP-1106”[重均分子量(Mw)1630,每一分子的平均(甲基)丙烯酸酯基数18];SARTOMER公司制“CN2301”、“CN2302”[每一分子的平均(甲基)丙烯酸酯基数16]、“CN2303”[每一分子的平均(甲基)丙烯酸酯基数6]、“CN2304”[每一分子的平均(甲基)丙烯酸酯基数18];新日铁住金化学株式会社制“ESDRIMER HU-22”;新中村化学株式会社制“A-HBR-5”;第一工业制药株式会社制“NEW FRONTIER R-1150”;日产化学株式会社制“HYPERTECH UR-101”等。

[0041] 上述树状高分子型(甲基)丙烯酸酯树脂的重均分子量(Mw)优选为1000~30000的范围。此外,每一分子的平均(甲基)丙烯酸酯基数优选为5~30的范围。

[0042] 上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯树脂(B2)例如可举出使各种多异氰酸酯化合物、具有羟基的(甲基)丙烯酸酯化合物以及根据需要的各种多元醇化合物进行反应而得到的物质。上述多异氰酸酯化合物例如可举出:丁烷二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯等脂肪族二异氰酸酯化合物;降冰片烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、氢化苯二亚甲基二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯等脂环式二异氰酸酯化合物;甲苯二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、四甲基苯二亚甲基二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯等芳香族二异氰

酸酯化合物；具有下述结构式(2)所示的重复结构的聚亚甲基聚苯基多异氰酸酯；这些的异氰酸酯改性体、缩二脲改性体、脲基甲酸酯改性体等。这些可以分别单独使用，也可以并用两种以上。

[0043] [化学式3]



[0045] [式(2)中, R^3 各自独立地为氢原子、碳原子数1~6的烃基中的任一种。 R^4 各自独立地为碳原子数1~4的烷基、或者经由带有*标记的亚甲基与结构式(2)所示的结构部位连接的键合点中的任一种。1为0或者1~3的整数, m 为1以上的整数。]

[0046] 上述具有羟基的(甲基)丙烯酸酯化合物例如可举出:(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯(日文原文:ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート)、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等具有羟基的(甲基)丙烯酸酯化合物;在上述各种具有羟基的(甲基)丙烯酸酯化合物的分子结构中导入了(聚)氧亚乙基链、(聚)氧亚丙基链、(聚)氧四亚甲基链等(聚)氧亚烷基链而得的(聚)氧亚烷基改性体;在上述各种具有羟基的(甲基)丙烯酸酯化合物的分子结构中导入了(聚)内酯结构而得的内酯改性体等。

[0047] 上述多元醇化合物例如可举出:乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、甘油、三羟甲基丙烷、双三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇等脂肪族多元醇化合物;联苯酚、双酚等芳香族多元醇化合物;在上述各种多元醇化合物的分子结构中导入了(聚)氧亚乙基链、(聚)氧亚丙基链、(聚)氧四亚甲基链等(聚)氧亚烷基链而得的(聚)氧亚烷基改性体;在上述各种多元醇化合物的分子结构中导入了(聚)内酯结构而得的内酯改性体等。

[0048] 作为上述丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂,例如可举出:将具有羟基、羧基、异氰酸酯基、缩水甘油基等反应性官能团的(甲基)丙烯酸酯化合物(α)作为必须成分进行聚合而得到丙烯酸类树脂中间体,使具有能够与这些官能团反应的反应性官能团的(甲基)丙烯酸酯化合物(β)与该丙烯酸类树脂中间体进一步反应,由此导入(甲基)丙烯酰基而得到的树脂。

[0049] 上述具有反应性官能团的(甲基)丙烯酸酯化合物(α)例如可举出:(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯等具有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体;(甲基)丙烯酸等具有羧基的(甲基)丙烯酸酯单体;异氰酸2-丙烯酰氧基乙酯、异氰酸2-甲基丙烯酰氧基乙酯、异氰酸1,1-双(丙烯酰氧基甲基)乙酯等具有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯单体;(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、4-羟基丁基丙烯酸酯缩水甘油醚等具有缩水甘油基的(甲基)丙烯酸酯单体等。这些可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0050] 上述丙烯酸类树脂中间体也可以是除了上述(甲基)丙烯酸酯化合物(α)以外还根据需要使其他具有聚合性不饱和基团的化合物进行共聚而得的物质。上述其他具有聚合性不饱和基团的化合物例如可举出:(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等(甲基)丙烯酸烷基酯;(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊酯等含有脂环式结构的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苄酯、丙烯酸苯氧基乙酯等含有芳香环的(甲基)丙烯酸酯;3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等具有甲硅烷基的(甲基)丙烯酸酯;苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、氯苯乙烯等苯乙烯衍生物等。这些可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0051] 上述丙烯酸类树脂中间体可以通过与一般的丙烯酸类树脂同样的方法来进行制造。作为制造条件的一例,例如,可以通过在聚合引发剂的存在下、在60°C~150°C的温度区域中使各种单体聚合来进行制造。聚合的方法例如可举出块状聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法、乳化聚合法等。此外,聚合方式例如可举出无规共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物等。在通过溶液聚合法进行的情况下,例如可以优选地使用甲乙酮、甲基异丁基酮等酮溶剂、丙二醇单甲醚、丙二醇二甲醚、丙二醇单丙醚、丙二醇单丁醚等二醇醚溶剂。

[0052] 上述(甲基)丙烯酸酯化合物(β)只要是能够与上述(甲基)丙烯酸酯化合物(α)所具有的反应性官能团进行反应的物质,就没有特别限定,从反应性的观点出发,优选为以下的组合。即,在使用具有羟基的(甲基)丙烯酸酯作为上述(甲基)丙烯酸酯化合物(α)的情况下,优选使用具有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯作为(甲基)丙烯酸酯化合物(β)。在使用具有羧基的(甲基)丙烯酸酯作为上述(甲基)丙烯酸酯化合物(α)的情况下,优选使用具有缩水甘油基的(甲基)丙烯酸酯作为(甲基)丙烯酸酯化合物(β)。在使用具有异氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯作为上述(甲基)丙烯酸酯化合物(α)的情况下,优选使用具有羟基的(甲基)丙烯酸酯作为(甲基)丙烯酸酯化合物(β)。在使用具有缩水甘油基的(甲基)丙烯酸酯作为上述(甲基)丙烯酸酯化合物(α)的情况下,优选使用具有羧基的(甲基)丙烯酸酯作为(甲基)丙烯酸酯化合物(β)。上述(甲基)丙烯酸酯化合物(β)可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0053] 关于上述丙烯酸类树脂中间体与(甲基)丙烯酸酯化合物(β)的反应,例如在该反应为酯化反应的情况下,可举出:在60~150°C的温度范围内适当使用三苯基磷等酯化催化剂等的方法。此外,在该反应为氨基甲酸酯化反应的情况下,可举出:在50~120°C的温度范围内,一边向丙烯酸类树脂中间体滴加化合物(β)一边进行反应等的方法。关于二者的反应比例,相对于上述丙烯酸类树脂中间体中的官能团数1摩尔,优选在1.0~1.1摩尔的范围内使用上述(甲基)丙烯酸酯化合物(β)。

[0054] 作为上述环氧(甲基)丙烯酸酯树脂,例如可举出使(甲基)丙烯酸或其酸酐与环氧树脂进行反应而得到的树脂。上述环氧树脂例如可举出:对苯二酚、邻苯二酚等二元酚的二缩水甘油醚;3,3'-联苯二酚、4,4'-联苯二酚等联苯酚化合物的二缩水甘油醚;双酚A型环氧树脂、双酚B型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂等双酚型环氧树脂;1,4-萘二醇、1,5-萘二醇、1,6-萘二醇、2,6-萘二醇、2,7-萘二醇、联萘酚、双(2,7-二羟基萘基)甲烷等萘酚化合物的多缩水甘油醚;4,4',4''-三羟基三甲苯等的三缩水甘油醚;苯酚线性酚醛型环氧树脂、甲酚线性酚醛树脂等线性酚醛型环氧树脂;在上述各种环氧树脂的分子结构中导入了(聚)氧亚乙基链、(聚)氧亚丙基链、(聚)氧四亚甲基链等(聚)氧亚烷基链而得的(聚)氧亚烷基改性体;在上述各种环氧树脂的分子结构中导入了(聚)内酯结构而得的内

酯改性体等。

[0055] 此外,本发明的活性能量射线固化性树脂组合物可以进一步含有其他成分。作为上述其他成分,例如可举出无机微粒、硅烷偶联剂、磷酸酯化合物、溶剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂、硅系添加剂、氟系添加剂、抗静电剂、有机珠粒、量子点(QD)、流变控制剂、消泡剂、防雾剂、着色剂等。

[0056] 上述无机微粒是出于对活性能量射线固化性树脂组合物的固化涂膜的硬度、折射率等进行调整等的目的而添加的,可以使用公知惯用的各种无机微粒。作为一例,可举出二氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛、钛酸钡、三氧化铋等微粒。这些可以分别单独使用,也可以并用两种以上。

[0057] 在这些无机微粒之中,从容易获取且处理简便的方面出发,优选二氧化硅粒子。二氧化硅粒子例如可举出气相法二氧化硅、被称为沉淀法二氧化硅、凝胶二氧化硅、溶胶凝胶二氧化硅等的湿式二氧化硅等各种二氧化硅粒子,可以使用任一种。

[0058] 上述无机微粒可以是利用各种硅烷偶联剂向微粒表面导入官能团而得的物质。通过向该无机微粒的表面导入官能团,与上述丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂(A)等有机成分的混合性提高,保存稳定性上升。

[0059] 修饰上述无机微粒的硅烷偶联剂例如可举出:[(甲基)丙烯酰氧基烷基]三烷基硅烷、[(甲基)丙烯酰氧基烷基]二烷基烷氧基硅烷、[(甲基)丙烯酰氧基烷基]烷基二烷氧基硅烷、[(甲基)丙烯酰氧基烷基]三烷氧基硅烷等(甲基)丙烯酰氧基系硅烷偶联剂;三烷基乙烯基硅烷、二烷基烷氧基乙烯基硅烷、烷基二烷氧基乙烯基硅烷、三烷氧基乙烯基硅烷、三烷基烯丙基硅烷、二烷基烷氧基烯丙基硅烷、烷基二烷氧基烯丙基硅烷、三烷氧基烯丙基硅烷等乙烯基系硅烷偶联剂;苯乙烯基三烷基硅烷、苯乙烯基二烷基烷氧基硅烷、苯乙烯基烷基二烷氧基硅烷、苯乙烯基三烷氧基硅烷等苯乙烯系硅烷偶联剂;(缩水甘油氧基烷基)三烷基硅烷、(缩水甘油氧基烷基)二烷基烷氧基硅烷、(缩水甘油氧基烷基)烷基二烷氧基硅烷、(缩水甘油氧基烷基)三烷氧基硅烷、[(3,4-环氧环己基)烷基]三甲氧基硅烷、[(3,4-环氧环己基)烷基]三烷基硅烷、[(3,4-环氧环己基)烷基]二烷基烷氧基硅烷、[(3,4-环氧环己基)烷基]烷基二烷氧基硅烷、[(3,4-环氧环己基)烷基]三烷氧基硅烷等环氧系硅烷偶联剂;(异氰酸酯烷基)三烷基硅烷、(异氰酸酯烷基)二烷基烷氧基硅烷、(异氰酸酯烷基)烷基二烷氧基硅烷、(异氰酸酯烷基)三烷氧基硅烷等异氰酸酯系硅烷偶联剂等。这些可以分别单独使用,也可以并用两种以上。

[0060] 在上述硅烷偶联剂之中,从成为与上述丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂等有机成分的混合性优异的无机微粒的方面出发,优选(甲基)丙烯酰氧基系硅烷偶联剂,特别优选3-[(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷等[(甲基)丙烯酰氧基烷基]三烷氧基硅烷。

[0061] 上述无机微粒的平均粒径没有特别限定,根据期望的固化物性能等进行适当调整即可。特别地,从可得到除耐擦伤性和防裂纹性以外,抗粘连性、透明性等也优异的固化涂膜的方面出发,上述无机微粒的平均粒径优选为80~250nm的范围,更优选为90~180nm的范围,特别优选为100~150nm的范围。

[0062] 需要说明的是,上述无机微粒的平均粒径是在以下的条件下对活性能量射线固化性树脂组合物中的粒径进行测定而得的值。

[0063] 粒径测定装置:大塚电子株式会社制“ELSZ-2”

[0064] 粒径测定样品:将活性能量射线固化性树脂组合物制成不挥发成分1质量%的甲基异丁基酮溶液而得的物质。

[0065] 在本发明的活性能量射线固化性树脂组合物中,上述无机微粒的含量没有特别限定,根据期望的固化物性能等进行适当调整即可。特别地,从可得到耐擦伤性优异的固化涂膜的方面出发,上述无机微粒的含有率相对于上述丙烯酸类(甲基)丙烯酸酯树脂100质量份优选为10~100质量份的范围。

[0066] 在上述活性能量射线固化性树脂组合物中添加的硅烷偶联剂例如可举出:[(甲基)丙烯酰氧基烷基]三烷基硅烷、[(甲基)丙烯酰氧基烷基]二烷基烷氧基硅烷、[(甲基)丙烯酰氧基烷基]烷基二烷氧基硅烷、[(甲基)丙烯酰氧基烷基]三烷氧基硅烷等(甲基)丙烯酰氧基系硅烷偶联剂;三烷基乙烯基硅烷、二烷基烷氧基乙烯基硅烷、烷基二烷氧基乙烯基硅烷、三烷氧基乙烯基硅烷、三烷基烯丙基硅烷、二烷基烷氧基烯丙基硅烷、烷基二烷氧基烯丙基硅烷、三烷氧基烯丙基硅烷等乙烯基系硅烷偶联剂;苯乙烯基三烷基硅烷、苯乙烯基二烷基烷氧基硅烷、苯乙烯基烷基二烷氧基硅烷、苯乙烯基三烷氧基硅烷等苯乙烯系硅烷偶联剂;(缩水甘油氧基烷基)三烷基硅烷、(缩水甘油氧基烷基)二烷基烷氧基硅烷、(缩水甘油氧基烷基)烷基二烷氧基硅烷、(缩水甘油氧基烷基)三烷氧基硅烷、[(3,4-环氧环己基)烷基]三甲氧基硅烷、[(3,4-环氧环己基)烷基]三烷基硅烷、[(3,4-环氧环己基)烷基]二烷基烷氧基硅烷、[(3,4-环氧环己基)烷基]烷基二烷氧基硅烷、[(3,4-环氧环己基)烷基]三烷氧基硅烷等环氧系硅烷偶联剂;(异氰酸酯烷基)三烷基硅烷、(异氰酸酯烷基)二烷基烷氧基硅烷、(异氰酸酯烷基)烷基二烷氧基硅烷、(异氰酸酯烷基)三烷氧基硅烷等异氰酸酯系硅烷偶联剂等。这些可以分别单独使用,也可以并用两种以上。

[0067] 作为上述磷酸酯化合物的市售品,例如可举出:作为在分子结构中具有(甲基)丙烯酰基的磷酸酯化合物的日本化药株式会社制“KAYAMER PM-2”、“KAYAMER PM-21”、共荣社化学株式会社制“LIGHT ESTER P-1M”、“LIGHT ESTER P-2M”、“LIGHT ACRYLATE P-1A(N)”、SOLVAY公司制“SIPOMER PAM 100”、“SIPOMER PAM 200”、“SIPOMER PAM 300”、“SIPOMER PAM 4000”、大阪有机化学工业公司制“VISCOAT#3PA”、“VISCOAT#3PMA”、第一工业制药公司制“NEW FRONTIER S-23A”;作为在分子结构中具有烯丙基醚基的磷酸酯化合物的SOLVAY公司制“SIPOMER PAM 5000”等。

[0068] 上述溶剂是出于活性能量射线固化性树脂组合物的涂敷粘度调节等目的而添加的,其种类、添加量根据期望的性能而适当调整。一般而言,以活性能量射线固化性树脂组合物的不挥发成分成为10~90质量%的范围的方式使用。作为上述溶剂的具体例子,例如可举出:丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮等酮溶剂;四氢呋喃、二氧戊环等环状醚溶剂;乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯;甲苯、二甲苯等芳香族溶剂;环己烷、甲基环己烷等脂环族溶剂;卡必醇、溶纤剂、甲醇、异丙醇、丁醇、丙二醇单甲醚等醇溶剂;乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单丙醚等二醇醚系溶剂等。这些溶剂可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0069] 作为上述紫外线吸收剂,例如可举出2-[4-{(2-羟基-3-十二烷氧基丙基)氧基}-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪、2-[4-{(2-羟基-3-十三烷氧基丙基)氧基}-2-羟基苯基]-4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪等三嗪衍生物、2-(2'-咕吨羰基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-邻硝基苄氧基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-咕吨羰基-4-

十二烷氧基二苯甲酮、2-邻硝基苄氧基-4-十二烷氧基二苯甲酮等。这些紫外线吸收剂可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0070] 作为上述抗氧化剂,例如可举出受阻酚系抗氧化剂、受阻胺系抗氧化剂、有机硫系抗氧化剂、磷酸酯系抗氧化剂等。这些抗氧化剂可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0071] 作为上述硅系添加剂,例如可举出二甲基聚硅氧烷、甲基苯基聚硅氧烷、环状二甲基聚硅氧烷、甲基氢聚硅氧烷、聚醚改性二甲基聚硅氧烷共聚物、聚酯改性二甲基聚硅氧烷共聚物、氟改性二甲基聚硅氧烷共聚物、氨基改性二甲基聚硅氧烷共聚物等具有烷基、苯基的聚有机硅氧烷、具有聚醚改性丙烯酰基的聚二甲基硅氧烷、具有聚酯改性丙烯酰基的聚二甲基硅氧烷等。这些硅系添加剂可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0072] 作为上述氟系添加剂的市售品,例如可举出DIC株式会社制“MEGAFACE”系列等。这些氟系添加剂可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0073] 作为上述抗静电剂,例如可举出双(三氟甲磺酰)亚胺或者双(氟磺酰基)亚胺的吡啶鎓、咪唑鎓、磷、铵或者锂盐。这些抗静电剂可以单独使用,也可以并用两种以上。

[0074] 作为上述有机珠粒,例如可举出聚甲基丙烯酸甲酯珠粒、聚碳酸酯珠粒、聚苯乙烯珠粒、聚丙烯酸类苯乙烯珠粒、硅酮珠粒、玻璃珠粒、丙烯酸类珠粒、苯并胍胺系树脂珠粒、三聚氰胺系树脂珠粒、聚烯烃系树脂珠粒、聚酯系树脂珠粒、聚酰胺树脂珠粒、聚酰亚胺系树脂珠粒、聚氟乙烯树脂珠粒、聚乙烯树脂珠粒等。这些有机珠粒可以单独使用,也可以并用两种以上。此外,这些有机珠粒的平均粒径优选为1~10 μm 的范围。

[0075] 作为上述量子点(QD),可举出II-V族半导体化合物、II-VI族半导体化合物、III-IV族半导体化合物、III-V族半导体化合物、III-VI族半导体化合物、IV-VI族半导体化合物、I-III-VI族半导体化合物、II-IV-VI族半导体化合物、II-IV-V族半导体化合物、I-II-IV-VI族半导体化合物、IV族元素或者包含其的化合物等。上述II-VI族半导体化合物例如可举出:ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe等二元化合物;ZnSeS、ZnSeTe、ZnSTe、CdZnS、CdZnSe、CdZnTe、CdSeS、CdSeTe、CdSTe、CdHgS、CdHgSe、CdHgTe、HgSeS、HgSeTe、HgSTe、HgZnS、HgZnSe、HgZnTe等三元化合物;CdZnSeS、CdZnSeTe、CdZnSTe、CdHgSeS、CdHgSeTe、CdHgSTe、CdHgZnTe、HgZnSeS、HgZnSeTe、HgZnSTe等四元化合物等。上述III-IV族半导体化合物例如可举出 B_4C_3 、 Al_4C_3 、 Ga_4C_3 等。上述III-V族半导体化合物例如可举出BP、BN、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb等二元化合物;GaNP、GaNAs、GaNsb、GaPAs、GaPSb、AlNP、AlNAs、AlNSb、AlPAs、AlPSb、InNP、InNAs、InNSb、InPAs、InPSb、GaAlNP等三元化合物;GaAlNAs、GaAlNSb、GaAlPAs、GaAlPSb、GaInNP、GaInNAs、GaInNSb、GaInPAs、GaInPSb、InAlNP、InAlNAs、InAlNSb、InAlPAs、InAlPSb等四元化合物等。上述III-VI族半导体化合物例如可举出 Al_2S_3 、 Al_2Se_3 、 Al_2Te_3 、 Ga_2S_3 、 Ga_2Se_3 、 Ga_2Te_3 、GaTe、 In_2S_3 、 In_2Se_3 、 In_2Te_3 、InTe等。上述IV-VI族半导体化合物例如可举出SnS、SnSe、SnTe、PbS、PbSe、PbTe等二元化合物;SnSeS、SnSeTe、SnSTe、PbSeS、PbSeTe、PbSTe、SnPbS、SnPbSe、SnPbTe等三元化合物;SnPbSSe、SnPbSeTe、SnPbSTe等四元化合物等。上述I-III-VI族半导体化合物例如可举出 CuInS_2 、 CuInSe_2 、 CuInTe_2 、 CuGaS_2 、 CuGaSe_2 、 CuGaTe_2 、 AgInS_2 、 AgInSe_2 、 AgInTe_2 、 AgGaSe_2 、 AgGaTe_2 等。上述IV族元素或者包含其的化合物例如可举出C、Si、Ge、SiC、SiGe等。量子点可以由单一的半导体化合物形成,也可以具有由多种半导体化合物形成的核壳结构。此外,也可以是利用有机化合物对其表面进行修饰而

得的物质。

[0076] 这些各种添加剂可以根据期望的性能等而添加任意的量,通常在活性能量射线固化性树脂组合物中的除溶剂以外的成分的合计100质量%中,优选在0.01~40质量%的范围内使用。

[0077] 本发明所使用的活性能量射线固化性树脂组合物是将上述各配合成分进行混合而制造的。混合方法没有特别限定,可以使用涂料振荡器、分散机、辊磨机、珠磨机、球磨机、磨碎机、砂磨机、珠磨机等。

[0078] 本发明的固化物可以通过向上述活性能量射线固化性树脂组合物照射活性能量射线而得到。作为上述活性能量射线,例如可举出紫外线、电子束、 α 射线、 β 射线、 γ 射线等电离放射线。此外,在使用紫外线作为上述活性能量射线的情况下,在高效地进行基于紫外线的固化反应的方面上,可以在氮气等非活性气体气氛下进行照射,也可以在空气气氛下进行照射。

[0079] 作为紫外线发生源,从实用性、经济性的方面出发,一般使用紫外线灯。具体而言,可举出低压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、氙灯、镓灯、金属卤化物灯、太阳光、LED等。

[0080] 上述活性能量射线的累积光量没有特别限制,优选为0.1~50kJ/m²,更优选为0.5~10kJ/m²。当累积光量为上述范围时,能够防止或抑制未固化部分的产生,因此优选。

[0081] 需要说明的是,上述活性能量射线的照射可以以一阶段进行,也可以分为两阶段以上而进行。

[0082] 此外,从具有优异的基材密合性、并且伸长率、耐擦伤性及耐化学药品性优异的方面出发,在120~200℃的温度范围内上述固化物的以动态粘弹性谱测定的tan δ 优选为0.1~1的范围。

[0083] 本发明的物品是在表面具有上述层叠体的物品。作为上述物品,例如可举出移动电话、家电制品、汽车内外装饰材料、OA机器等塑料成型品等。

[0084] 实施例

[0085] 以下,通过实施例和比较例对本发明进行具体地说明。需要说明的是,本发明并不限于以下举出的实施例。

[0086] 需要说明的是,在本实施例中,重均分子量(Mw)是使用凝胶渗透色谱仪(GPC)并通过下述条件进行测定而得的值。

[0087] 测定装置:东曹株式会社制“HLC-8220”

[0088] 柱:东曹株式会社制“保护柱H_{XL}-H”

[0089] +东曹株式会社制“TSKge1 G5000HXL”

[0090] +东曹株式会社制“TSKge1 G4000HXL”

[0091] +东曹株式会社制“TSKge1 G3000HXL”

[0092] +东曹株式会社制“TSKge1 G2000HXL”

[0093] 检测器:RI(差示折射计)

[0094] 数据处理:东曹株式会社制“SC-8010”

[0095] 测定条件:柱温度 40℃

[0096] 溶剂 四氢呋喃

[0097] 流速 1.0ml/分钟

[0098] 标准:聚苯乙烯

[0099] 试料:将按照树脂固体成分换算为0.4质量%的四氢呋喃溶液利用微过滤器进行过滤而得的物质(100 μ l)

[0100] (实施例1:丙烯酸类丙烯酸酯树脂(1)的制备)

[0101] 在具备搅拌装置、冷凝管、滴加漏斗及氮导入管的反应装置中,投入甲基异丁基酮67.9质量份,一边搅拌一边将体系内温度升温至110 $^{\circ}$ C。接着,将由甲基丙烯酸缩水甘油酯8.4质量份、甲基丙烯酸甲酯37.8质量份、甲基丙烯酸叔丁酯53.8质量份、丙烯酸乙酯0.2质量份、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯(日本乳化剂株式会社制“PERBUTYL 0”)1.8质量份形成的混合液历经4小时通过滴加漏斗进行滴加,在110 $^{\circ}$ C保持15小时。接着,在降温至90 $^{\circ}$ C后,投入对羟基苯甲醚(日文原文:メトキシノン)0.05质量份及丙烯酸4.3质量份,添加三苯基磷0.5质量份,在100 $^{\circ}$ C进行反应8小时以上后,用甲基异丁基酮进行稀释,得到丙烯酸类丙烯酸酯树脂的甲基异丁基酮溶液238质量份(不挥发成分45.0质量%)。该丙烯酸类丙烯酸酯树脂(1)的重均分子量(Mw)为26000,固体成分换算的理论丙烯酰基当量为1790g/当量。

[0102] (实施例2~5:丙烯酸类丙烯酸酯树脂(2)~(6)的制造)

[0103] 以表1所示的配合比率并通过与实施例1同样的方法,得到丙烯酸类丙烯酸酯(2)~(6)。

[0104] (比较例1和2:丙烯酸类丙烯酸酯树脂(R1)和(R2)的制造)

[0105] 以表1所示的配合比率并通过与实施例1同样的方法,得到丙烯酸类丙烯酸酯(2)~(5)。

[0106] 将实施例1~6、以及比较例1和2中制备的丙烯酸类丙烯酸酯树脂(1)~(6)、(R1)和(R2)的组成示于表1。

[0107] [表1]

表 1			实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 1	比较例 2
丙烯酸类丙烯酸酯树脂			(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(R1)	(R2)
组成 (质量份)	丙烯酸类聚合物(A)	GMA	8.4	7.7	6.5	7.5	10	40	10	100
		MMA	37.8	34.5	29.1	33.5	90	30		
		tBMA	53.8					30		
		CHMA		57.9						
		IBXMA			64.5					
		BZMA				59				
		EA							90	
	具有羧基的 丙烯酸类单体(B)	AA	4.3	3.9	3.3	3.8	5.1	20.5	5.1	51.2
	其他	MIBK	67.9	67.9	67.9	67.9	67.9	67.9	67.9	67.9
		p-O	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
TPP		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
粘度 (mPa·s)			240	480	260	320	4300	1200	30	500
重均分子量 Mw			26000	36000	26000	27000	26000	26000	25000	28000
丙烯酰基当量(g/当量)			1790	1960	2310	2010	1480	433	1517	212

[0109] 表1中的“GMA”表示甲基丙烯酸缩水甘油酯(均聚物的Tg:46℃)。

[0110] 表1中的“MMA”表示甲基丙烯酸甲酯(均聚物的Tg:105℃)。

[0111] 表1中的“tBMA”表示甲基丙烯酸叔丁酯(均聚物的Tg:107℃)。

[0112] 表1中的“CHMA”表示甲基丙烯酸环己酯(均聚物的Tg:66℃)。

[0113] 表1中的“IBXMA”表示甲基丙烯酸异冰片酯(均聚物的Tg:180℃)。

[0114] 表1中的“BZMA”表示甲基丙烯酸苄酯(均聚物的Tg:54℃)。

[0115] 表1中的“EA”表示丙烯酸乙酯(均聚物的Tg:-20℃)。

[0116] 表1中的“AA”表示丙烯酸。

[0117] 表1中的“MIBK”表示甲基异丁基酮。

[0118] 表1中的“p-O”表示过氧化-2-乙基己酸叔丁酯(日本乳化剂株式会社制“PERBUTYL 0”)。

[0119] 表1中的“TPP”表示三苯基膦。

[0120] (实施例7:活性能量射线固化性树脂组合物(1)的制备)

[0121] 将实施例1中得到的不挥发成分45质量%的丙烯酸类丙烯酸酯树脂15.5质量份(作为固体成分为7质量份)、二季戊四醇五丙烯酸酯与二季戊四醇六丙烯酸酯的混合物(东亚合成株式会社制“Aronix M-403”)3质量份、光聚合引发剂(IGM Resins公司制“Omnirad-184”)0.3质量份进行混合,得到活性能量射线固化性树脂组合物(1)。

[0122] (实施例8~12:活性能量射线固化性树脂组合物(2)~(6)的制备)

[0123] 以表1所示的配合比率并通过与实施例6同样的方法,得到活性能量射线固化性树

脂组合(2)~(6)。

[0124] 使用上述实施例和比较例中得到的活性能量射线固化性树脂组合(1)~(6)、(R1)和(R2),进行下述评价。

[0125] [tan δ 的测定方法]

[0126] 利用涂敷器将活性能量射线固化性树脂组合涂布于镜面铝板,在100℃预热30分钟后,在氮气氛下,用高压汞灯照射紫外线(150mJ/cm²),由此制成固化膜。将所得到的固化膜从镜面铝板上分离,制成厚度50 μ m、宽度6mm、长度54mm的试验片。使用TA Instrument公司制“固体粘弹性测定装置RSA-G2”,利用DMA(动态粘弹性)测定,以升温速度为5℃/分钟、频率为1Hz、负荷应变为0.1%的方式测定试验片的弹性模量。tan δ 采用与伸长率测定温度同温的130℃时的数值。

[0127] [基材密合性的评价方法]

[0128] 利用棒涂机将活性能量射线固化性树脂组合涂布在厚度250 μ m的聚碳酸酯-丙烯酸类层叠膜(株式会社SHINE TECHNO制“ShineTech AW-10U”)上,使其在80℃干燥一分钟。接着,在空气氛下,用80W高压汞灯照射400mJ/cm²的紫外线,得到在丙烯酸类膜上具有膜厚5 μ m的固化涂膜的层叠体(2)。在该层叠体(2)的固化涂膜表面上用切割刀形成切痕,制成100个1mm \times 1mm的棋盘格,从其上方贴合赛璐玢粘合带后,迅速进行剥离的操作,对没有剥离而残存的棋盘格的数目进行计数,依照以下基准进行评价。

[0129] A:棋盘格的残存数为80个以上。

[0130] B:棋盘格的残存数小于80个。

[0131] [伸长率的评价方法]

[0132] 伸长率的测定基于拉伸试验来进行。

[0133] <层叠膜1的制作>

[0134] 利用棒涂机将实施例和比较例中得到的活性能量射线固化性树脂组合涂布于厚度188 μ m的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜(TORAY Lumirror SF-20),在80℃干燥1分钟。接着,在氮气氛下,用高压汞灯照射紫外线(150mJ/cm²),由此得到在PET膜上层叠有膜厚5 μ m的固化物的层叠膜1。

[0135] <拉伸试验>

[0136] 将所得到的层叠膜切出宽度10mm \times 长度100mm的试验片,在以下的条件下对所得到的试验片进行拉伸试验,测定直到在试验片表面产生裂纹或试验片断裂为止的拉伸伸长率,依照以下的基准并使用万能试验机(制造商:岛津制作所, Autograph AG-IS)进行评价。

[0137] 测定条件:拉伸速度为100mm/分钟,卡盘间距离为40mm,温度为130℃,测力传感器为1kN。

[0138] [耐擦伤性的评价方法]

[0139] 用0.5g的钢丝棉(日本STEEL WOOL株式会社制“Bonstar#0000”)包裹直径2.4厘米的圆盘状的压头,向该压头施加500g重的载荷,使其在上述<层叠膜1的制作>中得到的层叠膜的涂层表面上往返10次,而进行磨损试验。使用Suga试验机株式会社制“Haze computer HZ-2”测定磨损试验前后的层叠膜的雾度值,使用这些的差值(dH)并依照以下基准进行评价。需要说明的是,差值(dH)越小,对于擦伤的耐性越高。

[0140] A:dH为1.0%以下。

[0141] B:dH超过1.0%且为3.0%以下。

[0142] C:dH超过3.0%。

[0143] [耐化学药品性的评价方法]

[0144] <层叠膜2的制作>

[0145] 利用棒涂机将实施例和比较例中得到的活性能量射线固化性树脂组合物涂布于厚度250 μm 的聚碳酸酯(PC)膜(株式会社SHINE TECHCO制“ShineTech PC-10U”),在90 $^{\circ}\text{C}$ 干燥2分钟。接着,在空气气氛下,用高压汞灯照射紫外线(500 mJ/cm^2),由此得到在PC膜上层叠有膜厚5 μm 的固化物的层叠膜2。

[0146] <耐化学药品性试验>

[0147] 在上述层叠膜2的固化涂膜表面上以成为0.1 g/cm^2 的方式涂布防晒霜(Johnson&Johnson Consumer Inc.公司制“Neurogena Ultra Sheer sunscreen”),在80 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内静置4小时。从烘箱中取出并回到常温后,用布擦除防晒霜,按照下述基准来评价擦除后的涂膜表面的状态。

[0148] A:与试验前的层叠体相比没有变化。

[0149] B:在涂膜上残留浅的透明的痕迹。

[0150] C:在涂布部的一部分上产生白化、裂纹。

[0151] D:在涂布部的整个面上产生白化、裂纹。

[0152] 将实施例7~12中制备的活性能量射线固化性树脂组合物(1)~(6)、以及比较例3和4中制备的(R1)和(R2)的组成和评价结果示于表2。

[0153] [表2]

[0154]

表 2		实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	比较例 3	比较例 4
活性能量射线固化性树脂组合物		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(R1)	(R2)
组成 (质量份)	丙烯酸类丙烯酸酯树脂(1)	15.5							
	丙烯酸类丙烯酸酯树脂(2)		15.5						
	丙烯酸类丙烯酸酯树脂(3)			15.5					
	丙烯酸类丙烯酸酯树脂(4)				15.5				
	丙烯酸类丙烯酸酯树脂(5)					15.5			
	丙烯酸类丙烯酸酯树脂(6)						15.5		
	丙烯酸类丙烯酸酯树脂(R1)							15.5	
	丙烯酸类丙烯酸酯树脂(R2)								15.5
	Aronix M-403	3	3	3	3	3	3	3	3
	Omnirad 184	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
评价项目	$\tan \delta$ (130 $^{\circ}\text{C}$)	0.25	0.24	0.54	0.19	0.22	0.21	0.01	0.10
	基材密合性	A	A	A	A	A	A	A	B
	伸长率(%)	130	110	160	70	90	50	10	5
	耐擦伤性	A	A	A	A	A	A	C	C
	耐化学试剂性	A	A	A	A	B	A	C	C

[0155] 表2中的“Aronix M-403”表示东亚合成株式会社制“Aronix M-403”,即二季戊四醇五丙烯酸酯与二季戊四醇六丙烯酸酯的混合物。

[0156] 表2中的“Omnirad 184”表示IGM Resins公司制“Omnirad184”,即光聚合引发剂。

[0157] 表2所示的实施例7~12是含有本发明的丙烯酸类丙烯酸酯树脂的活性能量射线固化性树脂组合物的例子。可以确认,这些活性能量射线固化性树脂组合物的固化物具有优异的基材密合性、伸长率、耐擦伤性及耐化学药品性。

[0158] 另一方面,表2所示的比较例3是将均聚物的玻璃化转变温度(Tg)小于50℃的(甲基)丙烯酸酯化合物用于原料的活性能量射线固化性树脂组合物的例子。该活性能量射线固化性树脂组合物的固化物虽然基材密合性优异,但关于伸长率、耐擦伤性及耐化学药品性,可以确认到明显的不足。

[0159] 比较例4是没有将均聚物的玻璃化转变温度(Tg)为50℃以上的(甲基)丙烯酸酯化合物(a2)用于原料的活性能量射线固化性树脂组合物的例子。关于该活性能量射线固化性树脂组合物的固化物的伸长率、耐擦伤性及耐化学药品性,可以确认到明显的不足。