(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5839251号
(P5839251)

(45)発行日　平成28年1月6日(2016.1.6)　(24)登録日　平成27年11月20日(2015.11.20)

(51)Int.Cl.		F I		
C08L 75/04	(2006.01)	C08L	75/04	
C08F 2/44	(2006.01)	C08F	2/44	C
C08F 2/46	(2006.01)	C08F	2/46	
C09D 175/04	(2006.01)	C09D	175/04	
C09D 5/00	(2006.01)	C09D	5/00	D

請求項の数 11　(全 22 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2015-530828 (P2015-530828)
(86)(22)出願日　平成26年7月29日 (2014.7.29)
(86)国際出願番号　PCT/JP2014/069913
(87)国際公開番号　WO2015/019899
(87)国際公開日　平成27年2月12日 (2015.2.12)
審査請求日　平成27年7月3日 (2015.7.3)
(31)優先権主張番号　特願2013-163192 (P2013-163192)
(32)優先日　平成25年8月6日 (2013.8.6)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

早期審査対象出願

(73)特許権者　000002886
ＤＩＣ株式会社
東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号
(74)代理人　100124970
弁理士　河野　通洋
(72)発明者　栗山　ちさと
日本国大阪府高石市高砂一丁目３番地　ＤＩＣ株式会社　堺工場内
(72)発明者　長尾　憲治
日本国大阪府高石市高砂一丁目３番地　ＤＩＣ株式会社　堺工場内
(72)発明者　北田　満
日本国大阪府高石市高砂一丁目３番地　ＤＩＣ株式会社　堺工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】水性樹脂組成物、それを用いた積層体及び画像表示装置

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ビニルエステル樹脂（Ａ）及び芳香環を有するウレタン樹脂（Ｂ）が、水性媒体（Ｃ）中に分散された水性樹脂組成物であって、
前記ビニルエステル樹脂（Ａ）が、ノボラック型エポキシ樹脂及びビスフェノール型エポキシ樹脂からなる群より選ばれる１種以上のエポキシ樹脂（ａ１）と、酸基及び重合性不飽和基を有する化合物（ａ２）との反応物であり、
前記ウレタン樹脂（Ｂ）が、芳香環を有するポリオール（ｂ１－１）及び親水性基を有するポリオール（ｂ１－２）を含有するポリオール（ｂ１）と、ポリイソシアネート（ｂ２）との反応物であることを特徴とする水性樹脂組成物。
【請求項２】
前記ポリオール（ｂ１－１）中の芳香環濃度が、１．５～８ｍｏｌ／ｋｇの範囲である請求項１記載の水性樹脂組成物。
【請求項３】
前記芳香環を有するポリオール（ｂ１－１）が、芳香族ポリエステルポリオール（ｂ１－ａ）及びビスフェノールＡのアルキレンオキサイド付加物（ｂ１－ｂ）のうち、少なくとも１つを含むポリオールである請求項１記載の水性樹脂組成物。
【請求項４】
前記ポリオール（ｂ１）中に含まれる芳香環を有するポリオール（ｂ１－１）の割合が４０～９８質量％の範囲である請求項１記載の水性樹脂組成物。

【請求項５】
前記ポリイソシアネート（ｂ２）が芳香族ポリイソシアネートを含むものである請求項１記載の水性樹脂組成物。
【請求項６】
前記化合物（ａ２）がアクリル酸又はメタクリル酸である請求項１記載の水性樹脂組成物。
【請求項７】
前記ビニルエステル樹脂（Ａ）の一部又は全部が、前記ウレタン樹脂（Ｂ）粒子中に内在して樹脂粒子（Ｄ）を形成したものである請求項１記載の水性樹脂組成物。
【請求項８】
前記ビニルエステル樹脂（Ａ）と前記ウレタン樹脂（Ｂ）との質量割合［（Ａ）／（Ｂ）］が６０／４０～１０／９０の範囲である請求項１記載の水性樹脂組成物。
【請求項９】
基材の表面に、請求項１～８のいずれか１項記載の水性樹脂組成物を用いて形成されたプライマー層を有し、前記プライマー層の表面に、活性エネルギー線硬化性組成物を用いて形成された硬化塗膜を有することを特徴とする積層体。
【請求項１０】
前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、重合性不飽和基を有する樹脂と、重合性不飽和基を有する単量体とを含有するものである請求項９記載の積層体。
【請求項１１】
請求項９又は１０記載の積層体を有することを特徴とする画像表示装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、基材表面に活性エネルギー線硬化性組成物の硬化塗膜を形成する際に、基材と前記硬化塗膜との密着性を向上するプライマーとして用いることができる水性樹脂組成物、それを用いた積層体及び画像表示装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
水性ウレタン樹脂組成物は、近年、光学用途向けのフィルムやシートへの適用が検討されている。前記光学用途としては、具体的には、液晶ディスプレイ、タッチパネル等が挙げられる。前記液晶ディスプレイ等の表示装置は、通常、鮮明な映像を表示するために各種機能を有する多数の光学フィルムが積層され構成されており、かかる光学フィルムとしては、反射防止フィルム、位相差フィルム、プリズムレンズシート等が挙げられる。
【０００３】
これらの光学フィルムの基材としては、ポリエステルフィルム、とりわけ、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムが光学特性、機械強度、耐久性に優れることから使用されている。また、光学用途においては、ポリエステルフィルムの表面に活性エネルギー線硬化性組成物を塗工、硬化することによって、ハードコート層を形成したり、活性エネルギー線硬化性組成物を注型した層を設け、ポリエステルフィルムをプリズムシートとしたりするが、ポリエステルフィルムは結晶性が高いことに起因して、活性エネルギー線硬化性組成物の硬化塗膜との密着性が低いという問題があった。
【０００４】
ポリエステルフィルムと活性エネルギー線硬化性組成物の硬化塗膜との密着性を向上する方法として、基材であるポリエステルフィルムと活性エネルギー線硬化性組成物の硬化塗膜との間に、アクリル樹脂からなるプライマー層を設けることが提案されている（例えば、特許文献１参照。）。しかしながら、アクリル樹脂からなるプライマー層を設けても、ポリエステルフィルムと活性エネルギー線硬化性組成物の硬化塗膜との密着性は十分なものではなかった。
【０００５】

そこで、ポリエステルフィルムと活性エネルギー線硬化性組成物の硬化塗膜との密着性を十分なものとするプライマー層に用いることのできる材料が求められていた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００６】

【特許文献１】特開２０１０－２１５８４３号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

本発明が解決しようとする課題は、ポリエステルフィルムのような難接着の基材であっても、その基材と活性エネルギー線硬化性組成物の硬化塗膜との密着性を大幅に向上するプライマーとして用いることができる水性樹脂組成物、それを用いた積層体及び画像表示装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究した結果、特定のエポキシ樹脂と酸基及び重合性不飽和基を有する化合物とを反応させて得られたビニルエステル樹脂、及び芳香環を有するウレタン樹脂が水性媒体中に分散された水性樹脂組成物をプライマーとして用いることで、ポリエステルフィルムのような難接着の基材であっても、その基材と活性エネルギー線硬化性組成物の硬化塗膜との密着性を大幅に向上することを見出し、本発明を完成させた。

【０００９】

すなわち、本発明は、ビニルエステル樹脂（Ａ）及び芳香環を有するウレタン樹脂（Ｂ）が、水性媒体（Ｃ）中に分散された水性樹脂組成物であって、

前記ビニルエステル樹脂（Ａ）が、ノボラック型エポキシ樹脂及びビスフェノール型エポキシ樹脂からなる群より選ばれる１種以上のエポキシ樹脂（ａ１）と、酸基及び重合性不飽和基を有する化合物（ａ２）とのの反応物であり、

前記ウレタン樹脂（Ｂ）が、芳香環を有するポリオール（ｂ１－１）及び親水性基を有するポリオール（ｂ１－２）を含有するポリオール（ｂ１）と、ポリイソシアネート（ｂ２）とのの反応物であることを特徴とする水性樹脂組成物、それを用いた積層体及び画像表示装置に関するものである。

【発明の効果】

【００１０】

本発明の水性樹脂組成物は、ポリエステルフィルムのような難接着の基材であっても、その基材と活性エネルギー線硬化性組成物の硬化塗膜との密着性を大幅に向上するプライマーとして用いることができることから、ポリエステルフィルムを基材として、その表面に活性エネルギー線硬化性組成物の硬化塗膜を形成した積層体に好適である。このような積層体としては、例えば、反射防止フィルム、位相差フィルム、プリズムレンズシート等の光学フィルムが挙げられる。また、これらの光学フィルムは、液晶ディスプレイをはじめとする画像表示装置に応用可能である。

【発明を実施するための形態】

【００１１】

本発明の水性樹脂組成物は、ビニルエステル樹脂（Ａ）及び芳香環を有するウレタン樹脂（Ｂ）が、水性媒体（Ｃ）中に分散された水性樹脂組成物である。

【００１２】

前記ビニルエステル樹脂（Ａ）は、ノボラック型エポキシ樹脂及びビスフェノール型エポキシ樹脂からなる群より選ばれる１種以上のエポキシ樹脂（ａ１）と、酸基及び重合性不飽和基を有する化合物（ａ２）とを反応させて得られたものである。

【００１３】

前記化合物（ａ２）が有する重合性不飽和基は、前記エポキシ樹脂との反応において、

その反応に関与しないため、結果として、前記ビニルエステル樹脂（Ａ）は、前記化合物（ａ２）由来の重合性不飽和基を有する。このビニルエステル樹脂（Ａ）が有する重合性不飽和基は、後述する活性エネルギー線硬化性組成物中に含まれる樹脂や単量体が有する重合性不飽和基と重合反応することにより共有結合が形成され、本発明の水性樹脂組成物からなるプライマー層との密着が強固なものとなる。

【００１４】

前記ビニルエステル樹脂（Ａ）が有する重合性不飽和基の当量は、２５０～２，０００ｇ／ｅｑ．の範囲が好ましい。

【００１５】

前記エポキシ樹脂（ａ１）は、ノボラック型エポキシ樹脂及びビスフェノール型エポキシ樹脂からなる群より選ばれる１種以上のものであるが、具体的には、以下のものを用いることができる。

【００１６】

前記ノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。また、前記ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡＤ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールＡ型エポキシ樹脂等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂（ａ１）は、単独で用いることも２種以上併用することもできる。

【００１７】

前記エポキシ樹脂（ａ１）の中でも、前記化合物（ａ２）が有する酸基と反応しうるエポキシ基を多数有するノボラック型エポキシ樹脂を使用することが好ましい。

【００１８】

また、前記エポキシ樹脂（ａ１）のエポキシ当量は、１５０～２，０００ｇ／ｅｑ．の範囲が好ましく、１６０～１，０００ｇ／ｅｑ．の範囲がより好ましい。

【００１９】

さらに、前記エポキシ樹脂（ａ１）が有するエポキシ基の全量中の８０～１００モル％を、前記化合物（ａ２）の酸基と反応させることが好ましく、前記エポキシ基のすべてが前記化合物（ａ２）の酸基と反応させることがより好ましい。

【００２０】

前記化合物（ａ２）は、酸基及び重合性不飽和基を有するものである。前記化合物（ａ２）が有する酸基と、前記エポキシ樹脂（ａ１）が有するエポキシ基とを反応させることにより、前記ビニルエステル樹脂（Ａ）に重合性不飽和基を導入することができる。

【００２１】

前記化合物（ａ２）としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、２－アクリロイルオキシエチルサクシネート、２－メタクリロイルオキシエチルサクシネート、２，２，２，－トリスアクリロイルオキシメチルエチルフタル酸等が挙げられる。これらの化合物の中でも、後述する活性エネルギー線硬化性組成物中の樹脂や単量体が有する重合性不飽和基と重合反応しやすいアクリロイル基を前記ビニルエステル樹脂（Ａ）に導入することができるアクリル酸が好ましい。また、これらの化合物（ａ２）は、単独で用いることも２種以上併用することもできるが、前記化合物（ａ２）の全量中にアクリル酸を５０質量％以上用いることが好ましい。

【００２２】

前記エポキシ樹脂（ａ１）と前記化合物（ａ２）との反応温度は、６０～１５０℃の範囲が好ましく、８０～１２０℃の範囲がより好ましい。

【００２３】

また、前記エポキシ樹脂（ａ１）と前記化合物（ａ２）とを反応させる際には、前記化合物（ａ２）が有する重合性不飽和基の熱重合を防止するため、重合禁止剤を用いることが好ましい。重合禁止剤の添加量は、前記エポキシ樹脂（ａ１）及び前記化合物（ａ２）の合計質量に対して、５００～５０００ｐｐｍの範囲が好ましい。

【００２４】
前記重合禁止剤としては、例えば、２，６－ビス（ｔｅｒｔ－ブチル）－４－メチルフェノール、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル（メトキノン）、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルカテコール、ニトロベンゼン、ニトロ安息香酸、ｏ－ジニトロベンゼン、ｍ－ジニトロベンゼン、ｐ－ジニトロベンゼン、２，４－ジニトロフェノール、トリニトロベンゼン等が挙げられる。これらの重合禁止剤は、単独で用いることも２種以上併用することもできる。
【００２５】
さらに、前記エポキシ樹脂（ａ１）と前記化合物（ａ２）とを反応させる際には、反応触媒を用いることができる。前記反応触媒の使用量は、前記エポキシ樹脂（ａ１）１００質量部に対して、０．１～５質量部の範囲が好ましい。
【００２６】
前記反応触媒としては、例えば、アミン触媒、イミダゾール触媒、リン触媒、ホウ素触媒、リン－ホウ素触媒等が挙げられる。具体的には、エチルグアニジン、トリメチルグアニジン、フェニルグアジニン、ジフェニルグアニジン等のアルキル置換グアニジン；３－（３，４－ジクロロフェニル）－１，１－ジメチル尿素、３－フェニル－１，１－ジメチル尿素、３－（４－クロロフェニル）－１，１－ジメチル尿素等の３－置換フェニル－１，１－ジメチル尿素；２－メチルイミダゾリン、２－フェニルイミダゾリン、２－ウンデシルイミダゾリン、２－ヘプタデシルイミダゾリン等のイミダゾリン；２－アミノピリジン等のモノアミノピリジン；Ｎ，Ｎ－ジメチル－Ｎ－（２－ヒドロキシ－３－アリロキシプロピル）アミン－Ｎ’－ラクトイミド等のアミンイミド；エチルホスフィン、プロピルホスフィン、ブチルホスフィン、フェニルホスフィン、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン－トリフェニルボラン錯体、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等の有機リン触媒、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］ウンデセン－７、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン等のジアザビシクロウンデセン触媒などが挙げられる。これらの反応触媒は、単独で用いることも２種以上併用することもできる。
【００２７】
前記方法で得られるビニルエステル樹脂（Ａ）の重量平均分子量としては、樹脂粒子の分散安定性が向上することから、５００～１０，０００の範囲が好ましく、１，０００～６，０００の範囲がより好ましい。
【００２８】
芳香環を有するウレタン樹脂（Ｂ）は、芳香環を有するポリオール（ｂ１－１）及び親水性基を有するポリオール（ｂ１－２）を含有するポリオール（ｂ１）と、ポリイソシアネート（ｂ２）とを反応させて得られたものである。
【００２９】
前記ポリオール（ｂ１－１）を前記ウレタン樹脂（Ｂ）の原料として用いることで、前記ウレタン樹脂（Ｂ）が芳香環を有するものとなる。また、前記ポリオール（ｂ１－１）中の芳香環濃度は、１．５～８ｍｏｌ／ｋｇの範囲が好ましく、１．６～５ｍｏｌ／ｋｇの範囲がより好ましい。
【００３０】
前記ポリオール（ｂ１－１）としては、例えば、芳香族ポリエステルポリオール、芳香族ポリカーボネートポリオール、芳香族ポリエーテルポリオール、ビスフェノールのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。これらは、単独で用いることも２種以上併用することもできる。
【００３１】
また、前記ポリオール（ｂ１－１）の中でも、芳香族ポリエステルポリオール、ビスフェノールのアルキレンオキサイド付加物の１種であるビスフェノールＡのアルキレンオキサイド付加物が、基材密着性と耐ブロッキング性に優れることから好ましい。したがって

、前記ポリオール（ｂ１－１）としては、芳香族ポリエステルポリオール及びビスフェノールＡのアルキレンオキサイド付加物のうち、少なくとも１つを含むものを用いることが好ましい。

【００３２】

前記芳香族ポリエステルポリオールは、多価カルボン酸と多価アルコールとをエステル化反応させて得られたものであるが、前記多価カルボン酸及びポリオールのうち、少なくとも１つに芳香環を有するものを用いる。

【００３３】

前記多価カルボン酸のうち、芳香環を有するものとしては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸又はそのエステル化物が挙げられる。また、芳香環を有さないものとしては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、イタコン酸、セバシン酸、クロレンド酸、１，２，４－ブタン－トリカルボン酸、デカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ダイマー酸、フマル酸等の脂肪族ジカルボン酸又はそのエステル化物が挙げられる。これらの多価カルボン酸又はそのエステル化物は、単独で用いることも２種以上併用することもできる。

【００３４】

前記多価アルコールのうち、芳香環を有するものとしては、例えば、ベンゼンジメタノール、トルエンジメタノール、キシレンジメタノール等の芳香族ジオールが挙げられる。また、芳香環を有さないものとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－プロピレンジオール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサン－１，４－ジオール、シクロヘキサン－１，４－ジメタノール、ネオペンチルグリコールエチレングリコール等の脂肪族ポリオールが挙げられる。これらの多価アルコールは、単独で用いることも２種以上併用することもできる。

【００３５】

前記ポリオール（ｂ１－２）は、親水性基を有するポリオールである。前記親水性基としては、アニオン性基、カチオン性基、ノニオン性基が挙げられるが、アニオン性基が好ましく、アニオン性基の中でもカルボキシル基、スルホン酸基が好ましい。

【００３６】

親水性基としてカルボキシル基を有するポリオールとしては、例えば、２，２－ジメチロールプロピオン酸、２，２－ジメチロールブタン酸、２，２－ジメチロール吉草酸等が挙げられる。これらの中でも、２，２－ジメチロールプロピオン酸が好ましい。また、前記カルボキシル基を有するポリオールと多価カルボン酸とを反応させて得られるカルボキシル基を有するポリエステルポリオールも用いることができる。

【００３７】

親水性基としてスルホン酸基を有するポリオールとしては、例えば、５－スルホイソフタル酸、スルホテレフタル酸、４－スルホフタル酸、５－（４－スルホフェノキシ）イソフタル酸等のジカルボン酸又はそれらの塩と、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、１，６－ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の低分子ポリオールとを反応させて得られるポリエステルポリオールなどが挙げられる。

【００３８】

前記アニオン性基は、その一部又は全部が塩基性化合物等によって中和されていることが、前記ウレタン樹脂（Ｂ）に良好な水分散性を付与できることから好ましい。

【００３９】

前記塩基性化合物としては、例えば、アンモニア；トリエチルアミン、モルホリン、モノエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン等の有機アミン；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等の金属水酸化物などが挙げられる。本発明の水性樹脂組成物の水分散安定性をより向上できることから、前記塩基性化合物の使用量は、塩基性化

合物とアニオン性基とのモル比［塩基性化合物／アニオン性基］で、０．５～３の範囲が好ましく、０．７～１．５の範囲がより好ましい。

【００４０】

前記芳香族ポリエステルポリオールを製造する際のエステル化反応においては、エステル化反応を促進する目的で、エステル化触媒を用いることが好ましい。前記エステル化触媒としては、例えば、チタン、スズ、亜鉛、アルミニウム、ジルコニウム、マグネシウム、ハフニウム、ゲルマニウム等の金属；チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド、チタンオキシアセチルアセトナート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、オクタン酸錫、２－エチルヘキサンスズ、アセチルアセトナート亜鉛、４塩化ジルコニウム、４塩化ジルコニウムテトラヒドロフラン錯体、４塩化ハフニウム、４塩化ハフニウムテトラヒドロフラン錯体、酸化ゲルマニウム、テトラエトキシゲルマニウム等の金属化合物などが挙げられる。

【００４１】

前記ビスフェノールＡのアルキレンオキサイド付加物は、ビスフェノールＡが有するフェノール性水酸基にアルキレンオキサイドを付加したものである。前記アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等が挙げられる。また、１モルのビスフェノールＡに対するアルキレンオキサイドの平均付加モル数は、１～８の範囲が好ましく、１～４の範囲がより好ましい。

【００４２】

本発明において、ポリオール（ｂ１）は、前記ポリオール（ｂ１－１）及び前記ポリオール（ｂ１－２）を必須成分として含有するが、それ以外のポリオール（ｂ１－３）を含有しても構わない。前記ポリオール（ｂ１－３）としては、例えば、脂肪族ポリエステルポリオール、脂肪族ポリカーボネートポリオール、脂肪族ポリエーテルポリオール、水添ビスフェノールのアルキレンオキサイド付加物等が挙げられる。また、前記ポリオール（ｂ１－３）として、前記芳香族ポリエステルポリオールの原料として挙げた前記多価アルコールを用いてもよい。これらのポリオール（ｂ１－３）は、単独で用いることも２種以上併用することもできる。

【００４３】

また、ポリオール（ｂ１）中に含まれる芳香環を有するポリオール（ｂ１－１）の割合は、基材に対する密着性がより向上することから、４０～９８質量％の範囲が好ましく、６０～９８質量％の範囲がより好ましい。

【００４４】

前記ウレタン樹脂（Ｂ）の原料となるポリイソシアネート（ｂ２）としては、例えば、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、カルボジイミド変性ジフェニルメタンジイソシアネート、クルードジフェニルメタンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリ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ポリイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート；シクロヘキサ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、イソホロンジイソシアネート等が挙げられる。これらのポリイソシアネート（ｂ２）は、単独で用いることも２種以上併用することもできる。

【００４５】

前記ポリイソシアネート（ｂ２）の中でも、基材に対する密着性がより向上することから、芳香族ポリイソシアネートを含むものが好ましい。この際の前記ポリイソシアネート（ｂ２）中の芳香族ポリイソシアネートの含有量は、１５～３５質量％の範囲が好ましい。

【００４６】

前記ウレタン樹脂（Ｂ）は、例えば、無溶剤下又は有機溶剤の存在下で、前記ポリオール（ｂ１）と前記ポリイソシアネート（ｂ２）とを混合し、４０～１２０℃の温度で、３

～２０時間反応させることによって製造することができる。また、前記ウレタン樹脂（Ｂ）の製造の際に、必要に応じて鎖伸長剤を用いてもよい。

【００４７】

前記ポリオール（ｂ１）と前記ポリイソシアネート（ｂ２）との反応は、前記ポリオール（ｂ１）が有する水酸基と、前記ポリイソシアネート（ｂ２）が有するイソシアネート基との当量比［イソシアネート基／水酸基］が、０．５～３．５の範囲で行うことが好ましく、０．９～２．５の範囲で行うことがより好ましい。

【００４８】

前記ウレタン樹脂（Ｂ）を製造する際に用いることのできる有機溶剤としては、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル溶剤；アセトニトリル等のニトリル溶剤；ジメチルホルムアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド溶剤などが挙げられる。これらの有機溶剤は、単独で用いることも２種以上併用することもできる。

【００４９】

上記の方法で得られる前記ウレタン樹脂（Ｂ）の重量平均分子量としては、基材と活性エネルギー線硬化性組成物の硬化塗膜との密着性がより向上することから、３，０００～２００，０００の範囲が好ましく、３，０００～１００，０００の範囲がより好ましい。

【００５０】

本発明の水性樹脂組成物で用いる水性媒体（Ｃ）としては、水、水と混和する有機溶剤、及び、これらの混合物が挙げられる。水と混和する有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール等のアルコール溶剤；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン溶剤；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等のポリアルキレングリコール；ポリアルキレングリコールのアルキルエーテル溶剤；Ｎ－メチル－２－ピロリドン等のラクタム溶剤などが挙げられる。これらの水と混和する有機溶剤は、単独で用いることも２種以上併用することもできる。

【００５１】

また、本発明の水性樹脂組成物で用いる水性媒体（Ｃ）としては、安全性や環境に対する負荷低減を考慮すると、水のみ、又は、水及び水と混和する有機溶剤との混合物が好ましく、水のみがより好ましい。

【００５２】

本発明の水性樹脂組成物中の前記水性媒体（Ｃ）の割合は、１０～９０質量％の範囲が好ましく、３０～７０質量％の範囲がより好ましい。

【００５３】

本発明の水性樹脂組成物は、前記水性媒体（Ｃ）中に、前記ビニルエステル樹脂（Ａ）及び前記ウレタン樹脂（Ｂ）を分散したものである。この際、前記ビニルエステル樹脂（Ａ）と前記ウレタン樹脂（Ｂ）とが、前記水性媒体（Ｃ）中で、別個の樹脂粒子として存在していてもよいが、前記ビニルエステル樹脂（Ａ）の一部又は全部が、前記ウレタン樹脂（Ｂ）粒子中に内在した樹脂粒子（Ｄ）を形成したものを用いることが好ましい。より具体的には、前記ビニルエステル樹脂（Ａ）がコア部を形成し、前記ウレタン樹脂（Ｂ）がシェル部を形成したコア・シェル型の樹脂粒子（Ｄ）であることが好ましい。

【００５４】

前記樹脂粒子（Ｄ）は、前記ビニルエステル樹脂（Ａ）及び前記ウレタン樹脂（Ｂ）を予め製造しておき、次いで、前記ウレタン樹脂（Ｂ）に、前記ビニルエステル樹脂（Ａ）、前記ウレタン樹脂（Ｂ）が有するアニオン性基を中和する塩基性化合物及び前記水性媒体（Ｃ）を混合することによって製造することができる。

【００５５】

前記方法で得られた水性樹脂組成物中に有機溶剤が含まれる場合には、安全性や環境に対する負荷低減を図るため、蒸留法等によって前記有機溶剤を除去してもよい。これにより、水性媒体（Ｃ）中に前記樹脂粒子（Ｄ）が分散した水性樹脂組成物を得ることができる。

【００５６】
前記ビニルエステル樹脂（Ａ）と前記ウレタン樹脂（Ｂ）との質量割合［（Ａ）／（Ｂ）］は、活性エネルギー線硬化性組成物の硬化塗膜との密着性がより向上することから、６０／４０～１０／９０の範囲が好ましく、５５／４５～２０／８０の範囲がより好ましい。なお、この範囲は、前記ビニルエステル樹脂（Ａ）及び前記ウレタン樹脂（Ｂ）を前記樹脂粒子（Ｄ）として用いる場合も同様である。
【００５７】
また、本発明の水性樹脂組成物中の前記ビニルエステル樹脂（Ａ）及び前記ウレタン樹脂（Ｂ）の合計量の割合は、１０～９０質量％の範囲が好ましく、３０～７０質量％の範囲がより好ましい。
【００５８】
本発明の水性樹脂組成物には、必要に応じて、造膜助剤、硬化剤、架橋剤、可塑剤、帯電防止剤、ワックス、光安定剤、流動調整剤、染料、レベリング剤、レオロジーコントロール剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光触媒性化合物、無機顔料、有機顔料、体質顔料等の添加剤；ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂等のその他の樹脂などを配合することができる。
【００５９】
前記架橋剤としては、メラミン化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物、イソシアネート化合物等が挙げられる。前記メラミン化合物としては、アルキル化メチロールメラミン樹脂が挙げられる。前記アルキル化メチロールメラミン樹脂は、例えば、メチロール化メラミン樹脂と、メチルアルコール、ブチルアルコール等の低級アルコール（炭素原子数１～６のアルコール）とを反応して得られるものである。前記メチロール化メラミン樹脂としては、例えば、メラミンとホルムアルデヒドとを縮合して得られるアミノ基を有するメチロールメラミン樹脂、イミノ基を有するメチロールメラミン樹脂、トリメトキシメチロールメラミン樹脂、ヘキサメトキシメチロールメラミン樹脂等が挙げられる。これらの中でも、トリメトキシメチロールメラミン樹脂、ヘキサメトキシメチロールメラミン樹脂が好ましい。また、前記アルキル化メチロールメラミン樹脂としては、イミノ基を有するアルキル化メチロールメラミン樹脂、アミノ基を有するアルキル化メチロールメラミン樹脂等が挙げられる。
【００６０】
本発明の積層体は、上記で説明した本発明の水性樹脂組成物を用いて形成したプライマー層を有し、前記プライマー層の表面に活性エネルギー線硬化性組成物を用いて形成した硬化塗膜を有するものである。
【００６１】
前記活性エネルギー線硬化性組成物としては、重合性不飽和基を有する樹脂と、重合性不飽和基を有する単量体とを含有するものが好ましく、これら重合性不飽和基を有する樹脂及び重合性不飽和基を有する単量体の種類は、前記活性エネルギー線硬化性組成物の硬化塗膜に要求される特性に応じて、適宜選択することが好ましい。
【００６２】
前記重合性不飽和基を有する樹脂としては、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂、ポリエステル（メタ）アクリレート樹脂、アクリル（メタ）アクリレート樹脂、マレイミド基を有する樹脂等が挙げられる。これらの重合性不飽和基を有する樹脂は、単独で用いることも２種以上併用することもできる。
【００６３】
本発明において、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート及びメタクリレートの一方又は両方をいい、「（メタ）アクリロイル基」とは、アクリロイル基及びメタクリロイル基の一方又は両方をいう。
【００６４】
前記ウレタン（メタ）アクリレート樹脂としては、例えば、脂肪族ポリイソシアネート

又は芳香族ポリイソシアネートと、水酸基を有する（メタ）アクリレートとをウレタン化反応させて得られるウレタン結合と（メタ）アクリロイル基とを有する樹脂等が挙げられる。

【００６５】

前記脂肪族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、ペンタ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、ヘプタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、２－メチル－１，５－ペンタンジイソシアネート、３－メチル－１，５－ペンタンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、２－メチルペンタ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、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、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加テトラメチルキシリレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート等が挙げられる。また、前記芳香族ポリイソシアネートとしては、トリレンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、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、ｐ－フェニレンジイソシアネート等が挙げられる。

【００６６】

前記水酸基を有する（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、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、１，５－ペンタンジオールモノ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールモノ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（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モノ（メタ）アクリレート等の２価アルコールのモノ（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパン（メタ）アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ビス（２－（メタ）アクリロイルオキシエチル）ヒドロキシエチルイソシアヌレート等の３価のアルコールのモノ又はジ（メタ）アクリレート、あるいは、これらのアルコール性水酸基の一部をε－カプロラクトンで変性した水酸基を有するモノ及びジ（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、ジトリメチロールプロパントリ（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１官能の水酸基と３官能以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物、あるいは、該化合物をさらにε－カプロラクトンで変性した水酸基を有する多官能（メタ）アクリレート；ジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等のオキシアルキレン鎖を有する（メタ）アクリレート化合物；ポリエチレングリコール－ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリオキシブチレン－ポリオキシプロピレンモノ（メタ）アクリレート等のブロック構造のオキシアルキレン鎖を有する（メタ）アクリレート化合物；ポリ（エチレングリコール－テトラメチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリ（プロピレングリコール－テトラメチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート等のランダム構造のオキシアルキレン鎖を有する（メタ）アクリレート化合物などが挙げられる。

【００６７】

前記不飽和ポリエステル樹脂は、α，β－不飽和二塩基酸又はその酸無水物、芳香族飽和二塩基酸又はその酸無水物、及び、グリコールの重縮合によって得られる硬化性樹脂である。前記α，β－不飽和二塩基酸又はその酸無水物としては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロロマレイン酸、及びこれらのエステル等が挙げられる。前記芳香族飽和二塩基酸又はその酸無水物としては、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ニトロフタル酸、テトラヒドロ無水フタ

ル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ハロゲン化無水フタル酸及びこれらのエステル等が挙げられる。脂肪族あるいは脂環族飽和二塩基酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、グルタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸及びこれらのエステル等が挙げられる。前記グリコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、２－メチルプロパン－１，３－ジオール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ビスフェノールＡ、水素化ビスフェノールＡ、エチレングリコールカーボネート、２，２－ジ－（４－ヒドロキシプロポキシジフェニル）プロパン等が挙げられ、その他にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等の酸化物も同様に用いることができる。

【００６８】

前記エポキシ（メタ）アクリレート樹脂としては、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂のエポキシ基に（メタ）アクリル酸を反応させて得られるものが挙げられる。

【００６９】

前記ポリエステル（メタ）アクリレート樹脂としては、例えば、ポリエステルポリオールの水酸基に（メタ）アクリル酸を反応させて得られるものが挙げられる。

【００７０】

前記アクリル（メタ）アクリレート樹脂としては、例えば、グリシジルメタクリレート、及び必要に応じてアルキル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート単量体とを重合させて、エポキシ基を有するアクリル樹脂を得た後、そのエポキシ基に（メタ）アクリル酸を反応させて得られるものが挙げられる。

【００７１】

前記マレイミド基を有する樹脂としては、Ｎ－ヒドロキシエチルマレイミドとイソホロンジイソシアネートとをウレタン化して得られる２官能マレイミドウレタン化合物、マレイミド酢酸とポリテトラメチレングリコールとをエステル化して得られる２官能マレイミドエステル化合物、マレイミドカプロン酸とペンタエリスリトールのテトラエチレンオキサイド付加物とをエステル化して得られる４官能マレイミドエステル化合物、マレイミド酢酸と多価アルコール化合物とをエステル化して得られる多官能マレイミドエステル化合物等が挙げられる。

【００７２】

前記重合性不飽和基を有する単量体としては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、数平均分子量が１５０～１０００の範囲にあるポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、数平均分子量が１５０～１０００の範囲にあるポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、１，３－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡジ（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、トリメチロールプロパンジ（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、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ヘキサ（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、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－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、オクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（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）アクリレート等の脂肪族アルキル（メタ）アクリレート、グリセロール（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、３－クロロ－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、２－ブトキシエチル（メタ）アクリレート、２－（ジエチルアミノ）エチル（メタ）アクリレート、２－（ジメチルアミノ）エチル（メタ）アクリレート、γ－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、２－メトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジプロピレングルリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリブタジエン（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール－ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール－ポリブチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリスチリルエチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（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、イソボルニル（メタ）アクリレート、メトキシ化シクロデカトリエン（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート；マレイミド、Ｎ－メチルマレイミド、Ｎ－エチルマレイミド、Ｎ－プロピルマレイミド、Ｎ－ブチルマレイミド、Ｎ－ヘキシルマレイミド、Ｎ－オクチルマレイミド、Ｎ－ドデシルマレイミド、Ｎ－ステアリルマレイミド、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド、２－マレイミドエチル－エチルカーボネート、２－マレイミドエチル－プロピルカーボネート、Ｎ－エチル－（２－マレイミドエチル）カーバメート、Ｎ，Ｎ－ヘキサメチレンビスマレイミド、ポリプロピレングリコール－ビス（３－マレイミドプロピル）エーテル、ビス（２－マレイミドエチル）カーボネート、１，４－ジマレイミドシクロヘキサン等のマレイミド化合物などが挙げられる。これらの重合性不飽和基を有する単量体は、単独で用いることも２種以上併用することもできる。

【００７３】

前記活性エネルギー線硬化性組成物は、基材等に塗布後、活性エネルギー線を照射することで硬化塗膜とすることができる。この活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、α線、β線、γ線等の電離放射線が挙げられる。活性エネルギー線として紫外線を照射して、前記活性エネルギー線硬化性組成物を硬化塗膜とする場合には、前記活性エネルギー線硬化性組成物中に光重合開始剤を添加し、硬化性を向上することが好ましい。また、必要であればさらに光増感剤を添加して、硬化性を向上することもできる。一方、活性エネルギー線として電子線、α線、β線又はγ線を照射して、前記活性エネルギー線硬化性組成物を硬化塗膜とする場合には、光重合開始剤や光増感剤を用いなくても速やかに硬化するため、光重合開始剤や光増感剤を添加する必要はない。

【００７４】

前記光重合開始剤としては、例えば、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）－フェニル］－２－ヒドロキシ－メチル－１－プロパン－１－オン、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、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタノン、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等が挙げられる。

【００７５】

前記光増感剤としては、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン等のアミン化合物、ｏ－トリルチオ尿素等の尿素化合物、ナトリウムジエチルジチオホスフェート、ｓ－ベンジルイソチウロニウム－ｐ－トルエンスルホネート等の硫黄化合物などが挙げられる。

【００７６】
本発明の積層体に用いる基材としては、例えば、金属基材、プラスチック基材、ガラス基材、紙基材、木材基材、繊維質基材等が挙げられる。これらの基材の中でも、前記活性エネルギー線硬化性組成物の硬化塗膜と基材との密着性を向上するため、本発明の水性樹脂組成物をプライマーとして用いる場合は、プラスチック基材が好適である。
【００７７】
前記プラスチック基材の材質としては、ポリエステル、アクリル樹脂（ポリメチルメタクリレート等）、ポリカーボネート、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体（ＡＢＳ樹脂）、ＡＢＳ樹脂とポリカーボネートとの複合樹脂、ポリスチレン、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリシクロオレフィン（ＣＯＰ）等）、トリアセチルセルロース（ＴＡＣ）等が挙げられる。
【００７８】
本発明の水性樹脂組成物は、上記のプラスチック基材の中でも、ポリエステル基材のプライマーとして、非常に有用である。前記ポリエステルの具体例としては、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリブチレンテレフタレート（ＰＢＴ）等が挙げられる。
【００７９】
前記プラスチック基材としては、例えば、携帯電話、家電製品、自動車内外装材、ＯＡ機器等のプラスチック成形品が挙げられる。また、プラスチックを素材としたフィルム基材も挙げられる。フィルム基材を本発明の積層体の基材とする場合には、反射防止フィルム、位相差フィルム、プリズムレンズシート等の光学フィルム；アルミ蒸着フィルム等の食品包装などの高機能フィルムに用いることができる。
【００８０】
また、本発明の積層体を反射防止フィルム、位相差フィルム、プリズムレンズシート等の光学フィルムとする場合には、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）、有機ＥＬディスプレイ（ＯＬＥＤ）、プラズマディスプレイ（ＰＤＰ）等の各種画面表示装置の部材として用いることができる。
【００８１】
本発明の水性樹脂組成物は、例えば、前記基材の表面に直接、塗布し、次いで、乾燥、硬化させることによって、基材の表面に塗膜を形成することができる。本発明の水性樹脂組成物を乾燥し硬化を進行させる方法としては、常温下で１～１０日程度養生する方法であってもよいが、硬化を迅速に進行させることができるから、１００℃～１５０℃の温度で、１～６００秒程度加熱する方法が好ましい。また、比較的高温で変形や変色をしやすいプラスチック基材を用いる場合には、７０℃～１００℃程度の比較的低温で加熱することが好ましい。
【００８２】
前記基材の表面に、本発明の水性樹脂組成物を塗布する方法としては、例えば、グラビアコーター、ロールコーター、コンマコーター、ナイフコーター、エアナイフコーター、カーテンコーター、キスコーター、シャワーコーター、フローコーター、スピンコーター、ディッピング、スクリーン印刷、スプレー、刷毛塗り、アプリケーター、バーコーター等を用いた塗布方法が挙げられる。
【００８３】
本発明の水性樹脂組成物を用いて形成する塗膜の膜厚は、使用される用途に応じて適宜調整可能であるが、通常は、０．０１～２０μｍの範囲であることが好ましい。
【００８４】
本発明の積層体は、上記のようにして得られた本発明の水性樹脂組成物の塗膜であるプライマー層の表面に、さらに、前記活性エネルギー線硬化性組成物を塗布し、活性エネルギー線を照射することにより、前記活性エネルギー線硬化性組成物の硬化塗膜を形成することにより得ることができる。なお、前記活性エネルギー線硬化性組成物の塗布方法は、上記の本発明の水性樹脂組成物の塗布方法と同じ方法を用いることができる。

【実施例】
【００８５】
以下、本発明を実施例及び比較例により、具体的に説明する。
【００８６】
（合成例１：芳香族ポリエステルポリオール（１）の合成）
温度計、窒素ガス導入管、攪拌機を備えた反応容器中で窒素ガスを導入しながら、イソフタル酸２６．３部、テレフタル酸２６．３部、ブタンジオール２３．５部、ネオペンチルグリコール２７．２部及びジブチル錫オキサイド０．０４部を仕込み１８０～２３０℃で酸価が１以下になるまで２３０℃で２４時間重縮合反応を行い、芳香族ポリエステルポリオール（１）〔酸価０．２、水酸基価１１２．２、芳香環濃度３．９８ｍｏｌ／Ｋｇ〕を得た。
【００８７】
（合成例２：脂肪族ポリエステルポリオール（１）の合成）
温度計、窒素ガス導入管、攪拌機を備えた反応器中で窒素ガスを導入しながら、アジピン酸４７．３質量部、ヘキサンジオール４２．４質量部、ブタンジオール１３．９質量部及びジブチル錫オキサイド０．０５質量部を仕込み１８０～２３０℃２４時間エステル化した後、酸価が１以下になるまで２３０℃で２４時間重縮合反応を行い、脂肪族ポリエステルポリオール（１）〔酸価０．２、水酸基価７４．８、芳香環濃度０ｍｏｌ／Ｋｇ〕を得た。
【００８８】
（合成例３：芳香族ポリエステルポリオール（２）の合成）
温度計、窒素ガス導入管、攪拌機を備えた反応器中で窒素ガスを導入しながら、イソフタル酸３３．５質量部、セバシン酸１７．８質量部、アジピン酸７．１質量部、エチレングリコール７．７質量部、ネオペンチルグリコール２５．８質量部、ブタンジオール１１．２質量部、及びジブチル錫オキサイド０．０５質量部を仕込み１８０～２３０℃２４時間エステル化した後、酸価が１以下になるまで２３０℃で２４時間重縮合反応を行い、芳香族ポリエステルポリオール（２）〔酸価０．３、水酸基価５６．１、芳香環濃度２．５３ｍｏｌ／ｋｇ〕を得た。
【００８９】
（製造例１：ビニルエステル樹脂（Ｉ－１）の合成）
反応容器にクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（ＤＩＣ株式会社製「ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－６７３－８０Ｍ」、固形分エポキシ当量：２０９ｇ／ｅｑ．、不揮発分：８０質量％、溶媒：メチルエチルケトン）を６８．６質量部、アクリル酸１９．５質量部、メトキノン０．１１質量部、メチルエチルケトン１１．３質量部を仕込み、攪拌させて均一に混合した。次いでトリフェニルホスフィン０．５５質量部を加え、反応温度８０℃下で酸価が１．５以下になるまで反応させて、ビニルエステル樹脂（Ｉ－１）の不揮発分７５質量％溶液を得た。
【００９０】
（製造例２：ビニルエステル樹脂（Ｉ－２）の合成）
反応容器にフェノールノボラック型エポキシ樹脂（ＤＩＣ株式会社製「ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－７４０－８０Ｍ」、固形分エポキシ当量：１９０ｇ／ｅｑ．、不揮発分：８０質量％、溶媒：メチルエチルケトン）を６６．８質量部、アクリル酸２０．９質量部、メトキノン０．１１質量部、メチルエチルケトン１１．６質量部を仕込み、攪拌させて均一に混合した。次いでトリフェニルホスフィン０．５４質量部を加え、反応温度８０℃下で酸価が１．５以下になるまで反応させて、ビニルエステル樹脂（Ｉ－２）の不揮発分７５質量％溶液を得た。
【００９１】
（製造例３：ビニルエステル樹脂（Ｉ－３）の合成）
反応容器にビスフェノール型エポキシ樹脂（ＤＩＣ株式会社製「ＥＰＩＣＬＯＮ　Ｎ－８６５－８０Ｍ」、固形分エポキシ当量：２０５ｇ／ｅｑ．、不揮発分：８０質量％、溶

媒：メチルエチルケトン）を６８．２質量部、アクリル酸１９．８質量部、メトキノン０．１１質量部、メチルエチルケトン１１．４質量部を仕込み、攪拌させて均一に混合した。次いでトリフェニルホスフィン０．５５質量部を加え、反応温度８０℃下で酸価が１．５以下になるまで反応させて、ビニルエステル樹脂（Ｉ－３）の不揮発分７５質量％溶液を得た。

【００９２】

製造例１～３で合成したビニルエステル樹脂（Ｉ－１）～（Ｉ－３）の原料を表１に示す。

【００９３】

【表１】

表1		製造例1	製造例2	製造例3
ビニルエステル樹脂		I－1	I－2	I－3
組成（質量部）	EPICLON N-673-80M	68.6		
	EPICLON N-740-80M		66.8	
	EPICLON N-865-80M			68.2
	アクリル酸	19.5	20.9	19.8
	メトキノン	0.11	0.11	0.11
	トリフェニルホスフィン	0.55	0.54	0.55
	メチルエチルケトン	11.3	11.6	11.4
不揮発分(質量%)		75	75	75
不飽和基当量(g/eq)		283	264	279

【００９４】

（製造例４：親水性基を有するウレタン樹脂（II－１）の合成）

反応容器に合成例１で得られた芳香族ポリエステルポリオール（１）１００．０質量部を減圧下１００℃で脱水し、その後８０℃まで冷却後、メチルエチルケトン１１１．０質量部を加え、攪拌し均一に混合した。次に、２，２－ジメチロールプロピオン酸８．１質量部を加え、次いでトリレンジイソシアネート２８．０質量部とジブチル錫ジラウレート０．０８質量部を加えて、８０℃で１２時間反応させ、ウレタン化工程を実施した。イソシアネート値が０．１％以下になったのを確認し、ｎ－ブタノール０．３質量部を加え、さらに２時間反応させた後、５０℃まで冷却し、親水性基を有するウレタン樹脂（II－１）の不揮発分５５質量％溶液を得た。

【００９５】

（製造例５：親水性基を有するウレタン樹脂（II－２）の合成）

反応容器に合成例２で得られた脂肪族ポリエステルポリオール（１）１００質量部と合成例１のポリエステルポリオール４．４質量部を減圧下１００℃で脱水し、その後８０℃まで冷却後、メチルエチルケトン２７４．９部を加え、攪拌し均一に混合した。次に、ビスフェノールＡにプロピレンオキサイドが２モル付加したグリコール（水酸基価＝２８０）を１１７．８質量部、２，２－ジメチロールプロピオン酸２０．１質量部、シクロヘキサンジメタノール２．３質量部を加え、次いでトリレンジイソシアネート９２．６質量部、ジブチル錫ジラウレート０．０８質量部を加えて、８０℃で１２時間反応させ、ウレタン化工程を実施した。イソシアネート値が０．１％以下になったのを確認し、メタノール

１部を加え、さらに２時間反応させた後、５０℃まで冷却し、親水性基を有するウレタン樹脂（II－２）の不揮発分５５質量％溶液を得た。

【００９６】

（製造例６：親水性基を有するウレタン樹脂（II－３）の合成）

反応容器に合成例３で得られた芳香族ポリエステルポリオール（２）１００質量部を減圧下１００℃で脱水し、その後８０℃まで冷却後、メチルエチルケトン１１４．９質量部を加え、攪拌し均一に混合した。次に、２，２－ジメチロールプロピオン酸８．８質量部、１，４－ブタンジオール４．１質量部を加え、次いでトリレンジイソシアネート２８．１質量部、ジブチル錫ジラウレート０．０８質量部を加えて、８０℃で１２時間反応させ、ウレタン化工程を実施した。イソシアネート値が０．１％以下になったのを確認し、１，３－ブタンジオール０．４質量部を加え、さらに２時間反応させた後、５０℃まで冷却し、親水性基を有するウレタン樹脂（III－３）の不揮発分５５質量％溶液を得た。

【００９７】

（実施例１：水性樹脂組成物（III－１）の調製）

製造例４で得られた親水性基を有するウレタン樹脂（II－１）の不揮発分５５質量％溶液９０．９質量部（前記ウレタン樹脂（II－１）として５０質量部）に、製造例１で得られたビニルエステル樹脂（I－１）の不揮発分７５質量％溶液６６．７質量部（前記ビニルエステル樹脂（II－１）として５０質量部）、トリエチルアミン３．６質量部を加え、イオン交換水１５０質量部をゆっくりと添加し水溶化を実施した。次いで減圧下、３０～５０℃にてメチルエチルケトンを除去し、不揮発分４０質量％の水性樹脂組成物（III－１）を得た。

【００９８】

（実施例２～５：水性樹脂組成物（III－２）～（III－５）の調整）

製造例４で得られた親水性基を有するウレタン樹脂（II－１）及び製造例１で得られたビニルエステル樹脂（I－１）の不揮発分での配合量が、表２に示した量となるように用いた以外は、実施例１と同様に行って、不揮発分４０質量％の水性樹脂組成物（III－２）～（III－５）を得た。

【００９９】

（実施例６：水性樹脂組成物（III－６）の調製）

製造例４で用いた親水性基を有するウレタン樹脂（II－１）に代えて、製造例２で得られたビニルエステル樹脂（I－２）を用いた以外は、実施例１と同様に行って、不揮発分４０質量％の水性樹脂組成物（III－６）を得た。

【０１００】

（実施例７：水性樹脂組成物（III－７）の調製）

製造例４で用いた親水性基を有するウレタン樹脂（II－１）に代えて、製造例３で得られたビニルエステル樹脂（I－３）を用いた以外は、実施例１と同様に行って、不揮発分４０質量％の水性樹脂組成物（III－７）を得た。

【０１０１】

（実施例８：水性樹脂組成物（III－８）の調製）

製造例５で得られた親水性基を有するウレタン樹脂（II－２）の不揮発分５５質量％溶液９０．９質量部（前記ウレタン樹脂（II－２）として５０質量部）に、製造例１で得られたビニルエステル樹脂（I－１）の不揮発分７５質量％溶液６６．７質量部（前記ビニルエステル樹脂（II－１）として５０質量部）、トリエチルアミン３．０質量部を加え、イオン交換水１５０質量部をゆっくりと添加し水溶化を実施した。次いで減圧下、３０～５０℃にてメチルエチルケトンを除去し、不揮発分４０質量％の複合水性樹脂組成物（III－８）を得た。

【０１０２】

（実施例９：水性樹脂組成物（III－９）の調製）

製造例６で得られた親水性基を有するウレタン樹脂（II－３）の不揮発分５５質量％溶液９０．９質量部（前記ウレタン樹脂（II－３）として５０質量部）に、製造例１で得ら

れたビニルエステル樹脂（Ｉ－１）の不揮発分７５質量％溶液６６．７質量部（前記ビニルエステル樹脂（II－１）として５０質量部）、トリエチルアミン３．６質量部を加え、イオン交換水１５０質量部をゆっくりと添加し水溶化を実施した。次いで減圧下、３０～５０℃にてメチルエチルケトンを除去し、不揮発分４０質量％の複合水性樹脂組成物（III－９）を得た。

【０１０３】

実施例１～９で得られた水性樹脂組成物（III－１）～（III－９）の組成を表２に示す。なお、表中の組成は不揮発分量（樹脂のみの量）を表す。

【０１０４】

【表２】

表2		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
水性樹脂組成物		Ⅲ−1	Ⅲ−2	Ⅲ−3	Ⅲ−4	Ⅲ−5	Ⅲ−6	Ⅲ−7	Ⅲ−8	Ⅲ−9
組成（質量部）	親水性基を有するウレタン樹脂(Ⅱ−1)	50	60	70	30	20	50	50		
	親水性基を有するウレタン樹脂(Ⅱ−2)								50	
	親水性基を有するウレタン樹脂(Ⅱ−3)									50
	ビニルエステル樹脂(I−1)	50	40	30	70	80			50	50
	ビニルエステル樹脂(I−2)						50			
	ビニルエステル樹脂(I−3)							50		

【０１０５】

（調製例１：紫外線硬化性組成物（ＵＶ－１）の調製）

ウレタンアクリレート樹脂（ＤＩＣ株式会社製「ユニディックＶ－４２６０」）５０質量部、トリプロピレングリコールジアクリレート５０質量部及び光重合開始剤（ＢＡＳＦジャパン株式会社製「イルガキュア１８４」、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン）３質量部を混合することによって、紫外線硬化性組成物（ＵＶ－１）を得た。

【０１０６】

（調製例２：紫外線硬化性組成物（ＵＶ－２）の調製）

エポキシアクリレート樹脂（ＤＩＣ株式会社製「ユニディックＶ－５５００」）５０質量部、トリプロピレングリコールジアクリレート５０質量部及び光重合開始剤（ＢＡＳＦジャパン株式会社製「イルガキュア１８４」）３質量部を混合することによって、紫外線硬化性組成物（ＵＶ－２）を得た。

【０１０７】

（実施例１０：積層体（１）の作製）

実施例１で得られた水性樹脂組成物（III－１）１００質量部と、メラミン架橋剤（ＤＩＣ株式会社製「ベッカミンＭ－３」）５質量部と、イオン交換水１８５質量部とを混合することによってプライマー（Ｐ－１）を得た。次いで、ポリエチレンテレフタレート（以下、「ＰＥＴ」と略記する。）製フィルム基材（厚さ１２５μｍ）の表面に、乾燥後の膜厚が約１μｍとなるように、上記で得られたプライマー（Ｐ－１）を塗布し、１５０℃で５分間加熱することによって、前記基材の表面にプライマー層を形成した。

【０１０８】

前記プライマー層の表面に、調製例１で得られた紫外線硬化性組成物（ＵＶ－１）を、３０μｍの膜厚になるように塗布し、その塗布面に、高圧水銀灯を光源として、照射量４００ｍＪ／ｃｍ^{2}で紫外線を照射することによって、前記基材の表面にプライマー層を有し、そのプライマー層の表面に紫外線硬化性組成物の硬化塗膜（以下、「ＵＶ塗膜」と略記する。）を有する積層体（１）を得た。

【０１０９】
（実施例１１：積層体（２）の作製）
実施例１０で用いた紫外線硬化性組成物（ＵＶ－１）に代えて、調製例２で得られた紫外線硬化性組成物（ＵＶ－２）を用いた以外は、実施例１０と同様に行い、積層体（２）を得た。
【０１１０】
（実施例１２～１９：積層体（３）～（１０）の作製）
実施例１０で用いた水性樹脂組成物（III－１）に代えて、実施例２～９で得られた水性樹脂組成物（III－２）～（III－９）を用いてプライマー（Ｐ－２）～（Ｐ－９）を調製して用い、実施例１０で用いた紫外線硬化性組成物（ＵＶ－１）に代えて、紫外線硬化性組成物（ＵＶ－２）を用いた以外は、実施例１０と同様に行い、積層体（３）～（１０）を得た。
【０１１１】
（実施例２０：積層体（１１）の作製）
実施例１で得られた水性樹脂組成物（III－１）１００質量部と、エポキシ架橋剤（ＤＩＣ株式会社製「ＣＲ－５Ｌ」）３質量部と、イオン交換水１８５質量部とを混合することによってプライマー（Ｐ－１０）を調製して用い、実施例１０で用いた紫外線硬化性組成物（ＵＶ－１）に代えて、紫外線硬化性組成物（ＵＶ－２）を用いた以外は、実施例１０と同様に行い、積層体（１１）を得た。
【０１１２】
上記の実施例及び比較例で得られた水性樹脂組成物及び積層体を用いて、下記の密着性の評価を行った。
【０１１３】
［基材とプライマー層との密着性（初期）の評価方法］
膜厚１２５μｍのポリエチレンテレフタレートからなる基材の表面に、乾燥時の膜厚が約１μｍとなるようにプライマーを塗布し、１５０℃で５分間加熱することによって、前記基材の表面にプライマー層が積層した部材からなる試験板を作製した。
前記方法で作製した試験板のプライマー層の表面に、ニチバン株式会社製の２４ｍｍ幅の粘着テープを貼付した。
【０１１４】
次いで、前記粘着テープを前記プライマー層に対して垂直方向に引張り、前記粘着テープをプライマー層の表面から剥がした際の、前記プライマー層の表面の状態を、下記評価基準に従って目視で評価した。
◎：試験板を構成する基材表面からプライマー層が全く剥離しなかった。
○：試験板を構成する基材表面から、ごく一部のプライマー層が剥離したが、その剥離した範囲は、試験板を構成する皮膜の全面積に対して１０％未満であった。
△：試験板を構成するプライマー層の面積に対して１０％以上５０％未満の範囲のプライマー層が、試験板を構成する基材表面から剥離した。
×：試験板を構成するプライマー層の全面積に対して５０％以上の範囲のプライマー層が、試験板を構成する基材表面から剥離した。
【０１１５】
［プライマー層とＵＶ塗膜との密着性（初期）の評価方法］
実施例及び比較例で得た積層体を構成するＵＶ塗膜の表面に、ニチバン株式会社製の２４ｍｍ幅の粘着テープを貼付した。
【０１１６】
次いで、前記粘着テープを前記ＵＶ塗膜に対して垂直方向に引張り、前記粘着テープをＵＶ塗膜の表面から剥がした際の、前記ＵＶ塗膜の表面の状態を、下記評価基準に従って目視で評価した。
◎：積層体を構成する基材表面からＵＶ塗膜が全く剥離しなかった。
○：積層体を構成する基材表面から、ごく一部のＵＶ塗膜が剥離したが、その剥離した

範囲は、積層体を構成するＵＶ塗膜の全面積に対して１０％未満であった。
△：積層体を構成するＵＶ塗膜の面積に対して１０％以上５０％未満の範囲のＵＶ塗膜が、積層体を構成する基材表面から剥離した。
×：積層体を構成するＵＶ塗膜の全面積に対して５０％以上の範囲のＵＶ塗膜が、積層体を構成する基材表面から剥離した。
【０１１７】
［プライマー層とＵＶ塗膜との密着性（耐久試験後）］
前記得られた積層体を温度６０℃、相対湿度９０％の高温恒湿器に５０時間投入した。その後、前記積層体を取り出し、プライマー層とＵＶ塗膜との密着性を、前記［プライマー層とＵＶ塗膜との密着性（初期）］と同様の方法で評価した。
【０１１８】
［造膜性の評価方法］
膜厚１２５μｍのポリエチレンテレフタレートからなる基材の表面に、乾燥時の膜厚が約１μｍとなるように前記プライマーを塗布し、１５０℃で５分間加熱することによって、前記基材の表面にプライマー層を形成した。
○：プライマー層の表面を目視観察すると、透明であった。
△：プライマー層の表面を目視観察すると、透明であるがクラックを確認できた。
×：プライマー層の表面を目視観察すると、白化する程のクラックが発現し、プライマー層の一部がポリエチレンテレフタレート基材から容易に剥離していた。
【０１１９】
実施例１０～２０で得られた積層体（１）～（１１）に用いた基材、プライマー及び紫外線硬化性組成物と、評価結果とを表３に示す。
【０１２０】
【表３】

表3		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
積層体		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)
基材		PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PET
プライマー		P-1	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7	P-8	P-9	P-10
紫外線硬化性組成物		UV-1	UV-2	UV-2	UV-2	UV-2	UV-2	UV-2	UV-2	UV-2	UV-2	UV-2
評価結果	基材とプライマー層との密着性(初期)	◎	◎	◎	◎	△	○	◎	○	◎	◎	◎
	プライマー層とUV塗膜との密着性(初期)	◎	◎	◎	○	○	○	◎	○	◎	○	◎
	プライマー層とUV塗膜との密着性(耐久試験後)	◎	◎	○	○	△	△	○	○	○	△	◎
	造膜性	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○

【０１２１】
（合成例４：脂肪族ポリエステルポリオール（２）の合成）
温度計、窒素ガス導入管、攪拌機を備えた反応器中で窒素ガスを導入しながら、アジピン酸６３．１質量部、エチレングリコール３９．９質量部、及びジブチル錫オキサイド０．００５質量部を仕込み１８０～２３０℃２４時間エステル化した後、酸価が１以下になるまで２３０℃で２４時間重縮合反応を行い、脂肪族ポリエステルポリオール（２）〔酸価０．３、水酸基価５６．１〕を得た。
【０１２２】
（製造例７：親水性基を有するウレタン樹脂（II’）の合成）
反応容器に合成例４で得られた脂肪族ポリエステルポリオール（２）１００質量部を減圧下１００℃で脱水し、その後８０℃まで冷却後、メチルエチルケトン１１４．９質量部を加え、攪拌し均一に混合した。次に、２，２－ジメチロールプロピオン酸８．８質量部を加え、次いでトリレンジイソシアネート２８．１質量部を加えて、８０℃で１２時間反

応させ、ウレタン化工程を実施した。イソシアネート値が０．１％以下になったのを確認し、ｎ－ブタノール０．４質量部を加え、さらに２時間反応させた後、５０℃まで冷却し、親水性基を有するウレタン樹脂（II’）を得た。

【０１２３】

（比較例１：水性樹脂組成物（III’）の合成）

製造例７で得られた親水性基を有するウレタン樹脂（II’）の不揮発分５５質量％溶液９０．９質量部（前記ウレタン樹脂（II’）として５０質量部）に、製造例１で得られたビニルエステル樹脂（I－１）の不揮発分７５質量％溶液６６．７質量部（前記ビニルエステル樹脂（I－１）として５０質量部）、トリエチルアミン３．０質量部を加え、イオン交換水１５０質量部をゆっくりと添加し水溶化を実施した。次いで減圧下、３０～５０℃にてメチルエチルケトンを除去し、不揮発分４０質量％の水性樹脂組成物（III’）を得た。

【０１２４】

（比較例２：積層体（Ｒ１）の作製）

比較例１で得られた水性樹脂組成物（III’）１００質量部と、ベッカミンＭ－３（ＤＩＣ株式会社製、メラミン架橋剤）５質量部と、イオン交換水１８５質量部とを混合することによってプライマー（Ｐ’）を得た。次いで、ＰＥＴ製フィルム基材（厚さ１２５μｍ）の表面に、乾燥後の膜厚が約１μｍとなるように、上記で得られたプライマー（Ｐ’）を塗布し、１５０℃で５分間加熱することによって、前記基材の表面にプライマー層を形成した。

【０１２５】

前記プライマー層の表面に、調製例１で得られた紫外線硬化性組成物（ＵＶ－１）を、１５μｍの膜厚になるように塗布し、その塗布面に、高圧水銀灯を光源として、照射量０．５Ｊ／ｃｍ^{2}で紫外線を照射することによって、前記基材の表面にプライマー層を有し、そのプライマー層の表面に紫外線硬化性組成物の硬化塗膜を有する積層体（Ｒ１）を得た。

【０１２６】

（比較例３：積層体（Ｒ２）の作製）

実施例１０で用いた紫外線硬化性組成物（ＵＶ－１）に代えて、調製例２で得られた紫外線硬化性組成物（ＵＶ－２）を用いた以外は、実施例１０と同様に行い、積層体（Ｒ２）を得た。

【０１２７】

比較例２及び３で得られた積層体（Ｒ１）及び（Ｒ２）に用いた基材、プライマー及び紫外線硬化性組成物と、評価結果とを表４に示す。

【０１２８】

【表４】

表4		比較例2	比較例3
積層体		R1	R2
基材		PET	PET
プライマー		P'	P'
紫外線硬化性組成物		UV-1	UV-2
評価結果	基材とプライマー層との密着性（初期）	△	△
	プライマー層とUV塗膜との密着性（初期）	×	×
	プライマー層とUV塗膜との密着性（耐久試験後）	×	×
	造膜性	○	○

【０１２９】

表３に示した評価結果から、本発明の水性樹脂組成物を用いて形成されたプライマー層は、基材との密着性に優れ、活性エネルギー線硬化性組成物の硬化塗膜との密着性にも優れることが確認できた。

【０１３０】

一方、表４に示した評価結果は、比較例１で得られた芳香環を含有しないウレタン樹脂を含有する水性樹脂組成物を用いた例のものである。この比較例１の水性樹脂組成物を形成されたプライマー層は、基材との密着性は不十分であり、また、活性エネルギー線硬化性組成物の硬化塗膜との密着性が著しく不十分であることが確認できた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI		
C09D 163/10	*(2006.01)*		C09D	163/10	
C09D 5/02	*(2006.01)*		C09D	5/02	
B32B 27/00	*(2006.01)*		B32B	27/00	C
G09F 9/00	*(2006.01)*		G09F	9/00	342

審査官　小森　勇

(56)参考文献　特開２０１２－９２３１１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)

Ｃ０８Ｌ　７５／０４
Ｂ３２Ｂ　２７／００
Ｃ０８Ｆ　２／４４
Ｃ０８Ｆ　２／４６
Ｃ０９Ｄ　５／００
Ｃ０９Ｄ　５／０２
Ｃ０９Ｄ　１６３／１０
Ｃ０９Ｄ　１７５／０４
Ｇ０９Ｆ　９／００