

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年10月26日(26.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/183634 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 2/44 (2006.01) C09D 4/00 (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
C08F 290/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/015595

(22) 国際出願日: 2017年4月18日(18.04.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2016-083470 2016年4月19日(19.04.2016) JP
特願 2016-157132 2016年8月10日(10.08.2016) JP
特願 2017-073495 2017年4月3日(03.04.2017) JP

(71) 出願人: 東洋インキ S C ホールディングス株式会社 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP). 東洋インキ株式会社 (TOYO INK CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目2番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 和田 宗大 (WADA Sotai); 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋インキ S C ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 山崎 徹也 (YAMAZAKI Tetsuya); 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目2番1号 東洋インキ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

— 先の出願に基づく優先権を主張する出願人の資格に関する申立て(規則4.17(iii))

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: COMPOSITION FOR DECORATIVE SHEETS, DECORATIVE SHEET AND MOLDED PRODUCT

(54) 発明の名称: 加飾シート用組成物、加飾シート、および成型加工品

(57) Abstract: Provided is a composition for decorative sheets, which contains (A) a furyl group-containing compound, (B) a polymerizable compound and (C) a polymerization initiator. Also provided are: a decorative sheet which has a cured film on a base, said cured film being formed from the composition; a molded product which is formed from the decorative sheet; and a method for producing a molded product, which comprises a first step for applying a composition for decorative sheets containing (A) a furyl group-containing compound, (B) a polymerizable compound and (C) a polymerization initiator to a base, a second step for curing the composition by means of irradiation of an active energy ray, and a third step for molding.

(57) 要約: フリル基含有化合物(A)と、重合性化合物(B)と、重合開始剤(C)と、を含む加飾シート用組成物が提供される。さらに、基材上に前記組成物から形成された硬化膜を有する加飾シート、前記加飾シートから形成された成型加工品、および、フリル基含有化合物(A)と、重合性化合物(B)と、重合開始剤(C)とを含む加飾シート用組成物を基材に塗布する第一の工程と、活性エネルギー線を照射することにより硬化させる第二の工程と、成型加工する第三の工程、とを含む成形加工品の製造方法もまた提供される。



WO 2017/183634 A1

明 細 書

発明の名称：

加飾シート用組成物、加飾シート、および成型加工品

技術分野

[0001] 本発明は、加飾シート用の組成物、加飾シート、および成型加工品に関する。本出願は、2016年4月19日付け出願の日本特許出願 特願2016-83470、2016年8月10日付け出願の日本特許出願 特願2016-157132、および2017年4月3日付け出願の日本特許出願 特願2017-73495に基づく優先権を主張し、これらの全開示内容を参照により本明細書に取り込む。

背景技術

[0002] 従来、スマートフォンなどの携帯電話、モバイルパソコンを含むノート型パソコンなどの電子機器や、自動車用の内外装部品、建材など様々な分野で用いられているプラスチック筐体の表面には、印刷や塗装などの加工により高い意匠性（デザイン、質感、見栄えなどの高級感）などが付与（加飾）されている。また、このような加飾体や柔らかいプラスチックそのものを保護する目的で、さらに保護層（ハードコート層）が設けられている場合が多い。

[0003] 近年、このようなプラスチックを加飾するための製造において、環境負荷低減、生産性やコスト、複雑化する製品形状に対応するため、従来の筐体に直接する方法からフィルムやシートの貼合・転写加飾技術への置き換えが進んでいる。すなわち、前述した意匠性を出すための絵柄層や保護のためのハードコート層などを積層した加飾シートをプラスチック等の基材に接合させることが行われている。従来の加飾シートは、シート基材の上に単層または多層を積層させ構成される場合があるが、最終的な成型加工後の最外層が保護層（ハードコート層）であるように構成されている。

[0004] このようなフィルムやシート状基材に保護層を設けた加飾シートは、真空成型、圧空成型、メンブレンプレス成型、インモールド成型、インサートモ

ールド成型、オーバーレイ真空成型などの様々な方法で成型加工される。いずれも被加飾体（プラスチック筐体）の形状や金型の形状などに合わせて加飾シートが延伸や屈曲される。

[0005] 成型工程では、一般的に数十度～数百度の熱がシートに加えられる。主な理由としては、工程上必要な加飾シートと被加飾体（プラスチック筐体）との熱による接合のためや、加温により加飾シートの延伸性を高めるのが目的である。しかし、ハードコート層が十分に柔軟性・伸張性を有していない場合、成型性が悪く、白化や傷、割れ、剥離などが発生してしまい、意匠性を大きく損なうため望ましくない。（JP 5704929 B）

[0006] フィルムやシート状基材にハードコート層を形成する方法で一般的に用いられる方法として、例えばJP 5524455 Bに記載の発明は、感光性コーティング組成物をフィルム上に成膜し、活性エネルギー線の照射による光硬化（架橋）によりハードコート層を形成している。多官能光架橋性単量体を組成物に用いることで、光照射後の架橋度を向上させることによりハードコート性を得ている。しかしながら高架橋度の膜は、硬く脆くなるため柔軟性や伸張性に乏しい。そのため、従来のハードコート層を得る技術では、加飾シートの成型工程において、様々な製品形状に合わせて行われる屈曲・伸張などの加工に対応することは極めて難しい。

[0007] 上記の極めて高い技術上の課題に対して、従来ウレタンアクリレートオリゴマーのように硬化性と柔軟性を併せ持つ材料が提案されてきたが、近年の加飾フィルムに求められている非常に高いレベルで、ハードコート性と柔軟性・伸張性を両立することは難しい。

[0008] また、加飾シートやそれを用いた成型工程を含む製造工程全体の工夫により技術課題を回避することも行われている。例えばJP 2015-54886 Aには、感光性組成物を活性エネルギー線で半硬化させることにより成型に必要な伸張性を担保し、成型後にさらに活性エネルギー線を照射することによりハードコート層を得る方法が提案されているが、半硬化状態を得るための光照射条件のコントロールが難しく、UV照射機やランプの違いが大きく影響したり

、後光架橋に必要な活性エネルギー線照射装置を加工業者へ負担させたりするなど、デメリットが大きい。また、JP 5389904 Bには、感光性組成物に熱架橋可能な組成物を併用することにより、成型後の後加工として熱架橋を実施することでハードコート性を上げることが提案されているが、十分なハードコート性を得るために長時間の熱架橋時間が必要であり、また熱架橋に必要な加熱装置を加工業者へ負担させるなど、デメリットが大きい。

[0009] また、JP 2007-290392 Aには、熱可塑性樹脂と電離放射線樹脂とを組み合わせた加飾シート用ハードコート剤組成物が提案されている。熱可塑性樹脂が不活性成分として働くことで、架橋度を抑制することにより伸張性を発現している。その結果、ある程度の成型性を示すものの、近年求められるレベルには不十分である。また、非硬化成分の悪影響により、特に硬化性や耐薬品性などのハードコート性が不十分である。

[0010] いずれも、成型プロセスに対応するための、架橋膜の架橋度のコントロールが鍵となっているが、架橋コントロールの技術的難易度は高く、工程が煩雑になる点でもデメリットが大きい。よって、従来技術では、成型性を出すために柔らかい架橋膜を作った結果ハードコート性が失われることになるなど、加飾された成型品を架橋膜形成から成型加工だけのシンプルなプロセスで得ることが難しい。そのため煩雑な方法で対応しているのが現状である。

[0011] したがって、加飾シートに必要なハードコート性と成型性を両立し、さらに簡便な工程で成形品を得ることを可能にする架橋性組成物が求められている。

発明の概要

[0012] 本発明は、上記の現状に鑑みてなされたものであり、種々の成型加工に対応可能な優れた加飾シートに必要なハードコート性と成型性を高いレベルで両立した保護層を得るための新規な組成物を提供する。さらには成型加工の後に、光硬化等の工程を必要としない加飾シートを得るための組成物を提供する。

[0013] 本発明者らは、鋭意検討の結果、架橋性組成物中にフリル基含有化合物と

、重合性組成物と開始剤とを含むことで、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0014] 本発明の一実施形態は、フリル基含有化合物（A）と、重合性化合物（B）と、重合開始剤（C）と、を含む加飾シート用組成物を提供する。

[0015] 本発明の一実施形態において、フリル基含有化合物（A）は、重量平均分子量が1000以上の重合体であってよい。

[0016] 本発明の一実施形態において、フリル基含有化合物（A）は、フリル基含有（メタ）アクリル樹脂（A1）であってよい。すなわち、本発明の一実施形態において、フリル基含有（メタ）アクリル樹脂（A1）と、重合性化合物（B）と、重合開始剤（C）と、を含む加飾シート用組成物が提供される。

[0017] 本発明の一実施形態において、フリル基含有化合物（A）は、フリル基含有単量体（a1-1）を含む単量体の重合体であってよい。

[0018] 本発明の一実施形態において、単量体（a1-1）は、フルフリルメタクリレートであってよい。

[0019] また、本発明の一実施形態において、フリル基含有化合物（A）は、フリル基含有ウレタン樹脂（A2）であってよい。すなわち、本発明の一実施形態において、フリル基含有ウレタン樹脂（A2）と、重合性化合物（B）と、開始剤（C）と、を含む加飾シート用組成物が提供される。

[0020] 本発明の一実施形態において、フリル基含有ウレタン樹脂（A2）は、片末端に少なくとも一つの活性水素基を有するフリル基含有（メタ）アクリル共重合体（a2）と、ポリイソシアネート（b2）との反応物であってよい。

[0021] 本発明の一実施形態においては、フリル基含有ウレタン樹脂（A2）は、片末端に少なくとも一つの活性水素基を有するフリル基含有（メタ）アクリル共重合体（a2）と、ポリイソシアネート（b2）と、ポリオール（c2）（ただし、（a2）は除く）との反応物であってよい。

[0022] 本発明の一実施形態において、前記（メタ）アクリル共重合体（a2）は

、フリル基を有する単量体、フリル基を有しない単量体、および少なくとも一つの活性水素基を有するメルカプト化合物の共重合体であってよい。

[0023] また、本発明の別の実施形態は、基材上に、前記加飾シート用組成物から形成された硬化膜を有する加飾シートを提供する。

[0024] また、本発明のさらに別の実施形態は、前記加飾シートから形成された成型加工品を提供する。

[0025] また、本発明のさらにまた別の実施形態は、フリル基含有化合物（A）と、重合性化合物（B）と、開始剤（C）とを含む加飾シート用組成物を基材に塗布する第一の工程と、活性エネルギー線を照射することにより硬化する第二の工程と、成型加工する第三の工程、とを含む成型加工品の製造方法を提供する。

発明を実施するための形態

[0026] 以下に、本発明について詳細に説明する。なお、本発明において（メタ）アクリレートとはアクリレートおよび／またはメタクリレートを意味し、（メタ）アクリル酸とはアクリル酸および／またはメタクリル酸を意味する。

[0027] また、本明細書において硬化性（ハードコート性）とは、鉛筆硬度、耐擦傷性、耐薬品性などが挙げられるが、これら以外にも様々な物理的・化学的な外部刺激に対して塗膜の状態変化を起こさないことを意味する。また、成型性とは、成型加工により白化や傷、割れ、剥離などの意匠性を大きく損なう問題が発生しないことを意味する。

[0028] <加飾シート用組成物>

本発明の加飾シート用組成物は、フリル基含有化合物（A）と、重合性化合物（B）と、重合開始剤（C）とを含む。

[0029] <フリル基を含む化合物（A）>

フリル基を含む化合物（A）は、分子中に少なくとも一つ以上のフリル基を含む化合物であり、低分子化合物、高分子化合物であってもよい。フリル基を含む化合物（A）は、フリル基含有（メタ）アクリル樹脂（A1）、フリル基含有ウレタン樹脂（A2）であってよい。フリル基を含む化合物（A

）は、加飾シート用組成物のハードコート性や加工性などの点から、加飾シート用組成物の固形分の合計 100 重量部中、1～99 重量部の量で用いることが好ましい。

[0030] 低分子化合物としては、フリル基を含む単量体や、（多価）イソシアネートとフリル基を含む（多価）アルコールとを反応させて得られる化合物、（多価）イソシアネートとフリル基を含むアミンとを反応させて得られる化合物、グリシジル（メタ）アクリレートとフリル基を含むアルコールまたはアミンとを反応させて得られる化合物等を挙げることができ、具体的には、フルフリル（メタ）アクリレート、フルフリルアルコールと 2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネートとの反応物、フルフリルアルコールとジフェニルメタンジイソシアネートとの反応物、フルフリルアルコールとヘキサメチレンジイソシアネートとの反応物、フルフリルアルコールとトルエンジイソシアネートとの反応物、フルフリルアルコールとイソホロンジイソシアネートとの反応物、フルフリルアルコールと 3 量化ヘキサメチレンジイソシアネートとの反応物、フルフリルアルコールと 3 量化トルエンジイソシアネートとの反応物、フルフリルアミンと 2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネートとの反応物、フルフリルアミンとジフェニルメタンジイソシアネートとの反応物、フルフリルアミンとヘキサメチレンジイソシアネートとの反応物、フルフリルアミンとトルエンジイソシアネートとの反応物、フルフリルアミンとイソホロンジイソシアネートとの反応物、フルフリルアミンと 3 量化ヘキサメチレンジイソシアネートとの反応物、フルフリルアミンと 3 量化トルエンジイソシアネートとの反応物、グリシジルメタクリレートとフルフリルアミンとの反応物、グリシジルメタクリレートと 2-フランカルボン酸との反応物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。またこれらは単独でも使用してよく、混合物を使用することもできる。

[0031] フリル基を含む化合物（A）は、加飾シート用組成物のハードコート性や加工性などの観点から、高分子化合物であることが好ましい。

[0032] 高分子化合物としては、一般に重量平均分子量（ポリスチレン換算）が1000以上の重合体であり、高分子化合物としては、フリル基を有する、ポリ（メタ）アクリレート、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリシロキサン、ポリエーテル、無水マレイン酸を含む共重合体、エポキシ樹脂などを挙げることができるが、これらに限定されない。これらの高分子化合物は単独で使用してもよく、混合物を使用することもできる。高分子化合物は直鎖、分岐、星状などいずれの形状でもよく、また、熱可塑性、熱硬化性のいずれでもよい。また、高分子化合物は、フリル基を含む化合物（A）中に、光重合性官能基をさらに含んでも良い。高分子化合物としては、好ましくは、フリル基含有（メタ）アクリル樹脂（A1）、フリル基含有ウレタン樹脂（A2）を用いることができる。

[0033] <フリル基含有（メタ）アクリル樹脂（A1）>

フリル基を含む化合物（A）としては、フリル基を含む高分子化合物の中でも、合成原料の入手性と種類の豊富さによる設計の幅などの観点から、アクリル重合系の高分子化合物であるフリル基含有（メタ）アクリル樹脂（A1）が好ましい。フリル基を含む高分子化合物としては、フリル基を含む単量体（a1-1）を含む単量体の重合体、ならびに、イソシアネート基、グリシジル基、または無水物基（構造）などの活性な反応性置換基を有する高分子化合物と、アルコールやアミンなど活性水素基を有するフリル化合物との反応物などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0034] また、本発明のフリル基含有（メタ）アクリル樹脂（A1）として、特開1994-271558、特開1994-293830、特開1996-239421、特開1998-508655、特開2000-001529、特開2003-183348、特開2006-193628、特開2007-186684、特開2010-265377、特開2011-170069などに記載されている既知の化合物も用いることができる。

[0035] 成型性などの観点から、本発明のフリル基含有（メタ）アクリル樹脂（A1）の重量平均分子量（ポリスチレン換算）は、1万以上のものが好ましく

、5万～200万がより好ましく、10万～100万のものがさらにより好ましい。本明細書において重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定されたポリスチレン換算分子量を示す。

[0036] フリル基を容易に導入できる点、フリル基の導入量の制御が容易である点から、フリル基含有（メタ）アクリル樹脂（A1）としては、フリル基を含む単量体（a1-1）を含む単量体の重合体が好ましく、フリル基を含む単量体（a1-1）とフリル基を含まない単量体（a1-2）との重合体がより好ましい。さらに重合方法としては、分子量や共重合組成の制御により加飾シート用組成物に求められる特性の制御が容易な点から、ラジカル重合であることが好ましい。

[0037] フリル基を含む単量体（a1-1）としては、少なくとも一つのフリル基を有するエチレン性不飽和基単量体であればよく、具体的には、フルフリルアルコールと2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートとの反応物、フルフリルアルコールと2-メタクロイルオキシエチルイソシアネートとの反応物、フルフリルアミンと2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートとの反応物、フルフリルアミンと2-メタクロイルオキシエチルイソシアネートとの反応物、フルフリルアルコールとグリシジルメタクリレートとの反応物、フルフリルアミンとグリシジルメタクリレートとの反応物、2-フランカルボン酸とグリシジルメタクリレートとの反応物、コハク酸変性フルフリルアルコールとグリシジルメタクリレートとの反応物、コハク酸変性フルフリルアミンとグリシジルメタクリレートとの反応物、カプロラクトン変性フルフリルアルコールとグリシジルメタクリレートとの反応物、カプロラクトン変性フルフリルアミンとグリシジルメタクリレートとの反応物、カプロラクトン変性フルフリルアルコールと2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートとの反応物、カプロラクトン変性フルフリルアミンと2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートとの反応物、カプロラクトン変性フルフリルアルコールと2-メタクロイルオキシエチルイソシアネートとの反応物、カプロラクトン変性フルフリルアミンと2-メタクロイルオキシエチルイソシアネ

ートとの反応物、フルフリル（メタ）アクリレート等のフリル基を有する（メタ）アクリレート、ビニルフルフリルエーテル、アリルフルフリルエーテルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。フリル基を含む単量体（a1-1）は、好ましくはフリル基を有する（メタ）アクリレートである。

[0038] フリル基を含む単量体（a1-1）は、特に、単量体純度が高く重合時の悪影響（分子量制御、ゲル化、着色など）が少なく、安定に高分子化合物を合成ができる点から、フルフリルメタクリレートが好ましい。

[0039] フリル基を含む単量体（a1-1）は、重合に用いる単量体の全量100重量%中、任意の量を用いることができるが、好ましくは10～90重量%、より好ましくは25～75重量%である。

[0040] フリル基を含まない単量体（a1-2）としては、フリル基を含む単量体（a1-1）と共重合可能なエチレン性不飽和基を有する単量体であり、1分子中に1個のエチレン性不飽和基、具体的には、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリロイル基などを有する化合物が含まれる。

[0041] フリル基を含まない単量体（a1-2）として具体的には、（メタ）アクリル酸；

[0042] メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、セチル（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、トリデシル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（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、ベンジル（メタ）アクリレート、及びアダマンチル（メタ）アクリレート等の直鎖又は分岐アルキル（メタ）アクリレート類；

- [0043] シクロヘキシル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチルシクロヘキシル（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、ジシクロペンタニルオキシエチル（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、及びイソボルニル（メタ）アクリレート等の環状アルキル（メタ）アクリレート類または環状アルケニル（メタ）アクリレート類；
- [0044] 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、3-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、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピル、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、グリセリンモノ（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、4-ヒドロキシビニルベンゼン、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、及びこれらモノマーのカプロラクトン付加物（不可モル数は1～5）等のヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート類；
- [0045] （2，2，2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2，2，3，3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、1H-ヘキサフルオロイソプロピル（メタ）アクリレート、1H，1H，5H-オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、1H，1H，2H，2H-ヘプタデカフルオロデシル（メタ）アクリレート、2，6-ジブromo-4-ブチルフェニル（メタ）アクリレート、2，4，6-トリブromoフェノキシエチル（メタ）アクリレート、2，4，6-トリブromoフェノール3EO付加（メタ）アクリレート、及びパーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート等のフルオロアルキル（メタ）アクリレート類；
- [0046] テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、及び3-メチル-3-オ

キセタニル（メタ）アクリレート等の複素環を有する（メタ）アクリレート類；

[0047] ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、パラクミルフエノキシエチル（メタ）アクリレート、パラクミルフエノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、及びノニルフエノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等の芳香族環を有する（メタ）アクリレート類；

[0048] 2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールメチルエーテル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール#400（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、メトキシトリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、クレジルポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸-2-(ビニロキシエトキシ)エチル、p-ノニルフエノキシエチル（メタ）アクリレート、p-ノニルフエノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、 β -カルボキシエチル（メタ）アクリレート、コハク酸モノ（メタ）アクリロイルオキシエチルエステル、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルヒドロゲンフタレート、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルヒドロゲンフタレート、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロヒドロゲンフタレート、2-（メタ）アクリロ

イルオキシプロピルテトラヒドロヒドロゲンフタレート、オクトキシ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、ラウロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシ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、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(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モノ(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モノ(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ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、*n*-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、及び2-エトキシエチル(メタ)アクリレート等のエーテル基を有する(メタ)アクリレート類；

[0049] 3-(アクリロイルオキシメチル)3-メチルオキセタン、3-(メタクリロイルオキシメチル)3-メチルオキセタン、3-(アクリロイルオキシメチル)3-エチルオキセタン、3-(メタクリロイルオキシメチル)3-エチルオキセタン、3-(アクリロイルオキシメチル)3-ブチルオキセタン、3-(メタクリロイルオキシメチル)3-ブチルオキセタン、3-(アクリロイルオキシメチル)3-ヘキシルオキセタン、及び3-(メタクリロイルオキシメチル)3-ヘキシルオキセタン等のオキセタニル基を有する(メタ)アクリレート類；

[0050] スチレン、 α -メチルスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-ブロモスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-*t*-ブトキシスチレン、*p*-*t*-ブトキシカルボニルスチレン、*p*-*t*-ブトキシカルボニルオキシスチレン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸ビニル、及び(メタ)アクリル酸アリル等のビニル類；

[0051] (メタ)アクリルアミド、*N*,*N*-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、*N*,*N*-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、モルホリ

ノエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジエチル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、及び（メタ）アクリロイルモルホリン等のN置換型（メタ）アクリルアミド類；

[0052] （メタ）アクリロニトリル等のニトリル類；

[0053] エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、及びイソブチルビニルエーテル等のエーテル基を有するビニルエーテル類；

[0054] 2-イソシアネートエチルメタクリレート、2-イソシアネートエチルアクリレート、4-イソシアネートブチルメタクリレート、及び4-イソシアネートブチルアクリレート等のイソシアネート基を有する（メタ）アクリレート類；

[0055] 商品名「サイラプレーンFM-0711」（JNC（株）社製）、商品名「サイラプレーンFM-0721」（JNC（株）社製）商品名「サイラプレーンFM-0725」（JNC（株）社製）などのポリシロキサン（メタ）アクリレート類；

あるいは、これらの混合物があげられるが、これらに限定されない。

[0056] その他の重合性単量体としては、酢酸ビニル、モノクロ酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバル酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドンなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0057] フリル基を含まない単量体（a1-2）は、フリル基を含む単量体（a1-1）との共重合時の合成安定性の観点から、（メタ）アクリレート化合物がより好ましい。

[0058] さらに、自動車用途、特に内装部品用途などに求められる薬品耐性を向上させるために、単量体（a1-2）として極性基を有する単量体を用いることが

好ましい。フリル基を含まない単量体としては、極性基としてヒドロキシル基を有するものが好ましく、具体的には2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピル、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、グリセリンモノ（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、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

- [0059] フリル基を含まない単量体（a1-2）は、ただ1種のみを用いてもよいし、任意の比率で2種以上を使用してもよい。
- [0060] フリル基を含む単量体（a1-1）とフリル基を含まない単量体（a1-2）の共重合については、既知の方法で行うことができる。すなわち、単量体を任意で重合開始剤と混合して加熱することで高分子化合物を得ることができる。
- [0061] 重合温度については、用いる重合開始剤の種類や溶媒の沸点に応じて適宜調整することが望ましいが、20℃～150℃が好ましく、40℃～120℃がより好ましい。
- [0062] 重合を行う環境については、着色低減や重合開始剤の失活などを防ぐ目的で、不活性ガス雰囲気下で行うことが望ましく、入手の容易さ、コストなどの観点から窒素ガスが好ましいが、これらに限定されるものではない。
- [0063] 重合開始剤としては、アゾ系化合物及び有機過酸化物を用いることができる。アゾ系化合物の例としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサン1-カルボニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル）、ジメチル2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオ

ネート)、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリク酸)、2, 2'-アゾビス(2-ヒドロキシメチルプロピオニトリル)、及び2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]等が挙げられるが、これらに限定されない。有機過酸化物の例としては、過酸化ベンゾイル、*t*-ブチルパーベンゾエイト、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*n*-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*t*-ブチルパーオキシビバレート、(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、ジプロピオニルパーオキシド、及びジアセチルパーオキシド等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0064] これらの重合開始剤は、単独で、または2種類以上組み合わせて用いることができ、使用量としては、単量体(a1-1)と単量体(a1-2)の合計100重量部に対して、0.001~20重量部の範囲で任意に調整することが可能である。

[0065] 重合の際、分子量を調整する目的で連鎖移動剤を用いてもよい。単量体(a1-1)と単量体(a1-2)の合計100質量部に対して、任意に0.001~15質量部の連鎖移動剤を使用することができる。

[0066] 連鎖移動剤としては、分子量の調節ができる化合物であれば特に制限されず、既知の連鎖移動剤が使用できる。例えば、

オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ヘキサデシルメルカプタン、*n*-テトラデシルメルカプタン、メルカプトエタノール、1-チオグリセロール、チオグリコール酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、2-エチルヘキシル-3-メルカプトプロピオネート、*n*-オクチル-3-メルカプトプロピオネート、メトキシブチル-3-メルカプトプロピオネート、ステアリル-3-メルカプトプロピオネート、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリス-[(3-メルカプトプロピオニルオキシ)-エ

チル]ーイソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトプロピオネート）、テトラエチレングリコールビス（３－メルカプトプロピオネート）、ジペンタエリスリトールヘキサキス（３－メルカプトプロピオネート）、チオリンゴ酸、チオグリコール酸オクチル、３－メルカプトプロピオン酸オクチル、２－メルカプトエタンスルホン酸、ブチルチオグリコレートなどのメルカプタン；

ジメチルキサントゲンジスルフィド、ジエチルキサントゲンジスルフィド、ジイソプロピルキサンチゲンジスルフィド、テトラメチルチウラムジスルフィド、テトラエチルチウラムジスルフィド、テトラブチルチウラムジスルフィドなどのジスルフィド；四塩化炭素、塩化メチレン、ブROMホルム、ブROMトリクロロエタン、四臭化炭素、臭化エチレンなどのハロゲン化炭化水素；

イソプロパノール、グリセリン等の、第２級アルコール；

亜リン酸、次亜リン酸、およびその塩（次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム等）や、亜硫酸、亜硫酸水素、亜二チオン酸、メタ重亜硫酸、およびそれらの塩（亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜二チオン酸ナトリウム、亜二チオン酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸カリウム等）等の、低級酸化物およびその塩；ならびに

アリルアルコール、２－エチルヘキシルチオグリコレート、 α －メチルスチレンダイマー、ターピノーレン、 α －テルピネン、 γ －テルピネン、ジペンテン、アニソール

などを挙げることができるが、これらに限定されない。これらは単独で、または２種以上を組み合わせ用いられる。

[0067] また、重合の際、重合溶媒として有機溶剤を使用することができる。有機溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、トルエン、キシレン、アセトン、ヘキサン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエトキシジエチレングリコール、及び３－メトキシ－１－ブタノール等が用いられる

が、特にこれらに限定されるものではない。これらの重合溶媒は、2種類以上混合して用いても良いが、最終用途で使用する溶剤であることが好ましい。

[0068] <フリル基含有ウレタン樹脂 (A2)>

フリル基を含む化合物 (A) としては、上述のように、フリル基含有ウレタン樹脂 (A2) を用いることもできる。フリル基含有ウレタン樹脂 (A2) は、分子中に少なくとも一つ以上のフリル基含有ウレタン樹脂であり、ウレタン樹脂とは、分子中にウレタン結合を有する重合体である。

[0069] 本発明のフリル基含有ウレタン樹脂 (A2) は、加飾シート用組成物のハードコート性や加工性などの点から、加飾シート用組成物の固形分の合計100重量部中、1～99重量部の量で用いることが好ましい。

[0070] 加飾シート用組成物の成型性などの観点から、本発明のフリル基含有ウレタン樹脂 (A2) の重量平均分子量 (ポリスチレン換算) は、1000以上の重合体が好ましく、より好ましくは5000～200万であり、さらに好ましくは10000～100万であり、最も好ましくは10万～100万である。本明細書において重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィにより測定されたポリスチレン換算分子量を示す。

[0071] 本発明のフリル基含有ウレタン樹脂 (A2) は、直鎖、分岐、星状などいずれの形状でもよく、その他の樹脂等と複合化していてもよい。その他の樹脂として、具体的には、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリシロキサン、ポリエーテル、無水マレイン酸を含む共重合体、エポキシ樹脂を挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0072] フリル基含有ウレタン樹脂 (A2) は、フリル基が、ポリオールから構成される部位、ポリイソシアネートから構成される部位、ポリアミン等の鎖延長剤から構成される部位、およびモノアルコールやモノアミン等の重合停止剤から構成される部位のいずれに含まれていてもよい。

[0073] フリル基含有ウレタン樹脂 (A2) は、合成原料の入手性と種類の豊富さ

による設計の幅などの観点から、活性水素基を有するフリル基含有（メタ）アクリル共重合体からなる構成単位を有することが好ましい。

[0074] ここで、活性水素基とは、イソシアネート基と反応しうる求核性の置換基を示し、具体的には、水酸基、アミノ基、メルカプト基、カルボキシル基等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらの中でも、反応性や原料入手の容易性から、水酸基、アミノ基が好ましく、水酸基が特に好ましい。ウレタン樹脂化する際のゲル化抑制の観点から、水酸基の数は1～2個が好ましく、1個が特に好ましい。

[0075] （メタ）アクリル共重合体に活性水素基を導入する方法としては、活性水素基を有する（メタ）アクリレートと共重合する方法などが挙げられる。

[0076] フリル基含有ウレタン樹脂（A2）は、ウレタン樹脂の構造制御の観点から、片末端に少なくとも一つの活性水素基を有するフリル基含有（メタ）アクリル共重合体（a2）からなる構成単位を有することがより好ましい。

[0077] ここで、片末端とは、（メタ）アクリル共重合体の主鎖の一方の末端部を意味し、（メタ）アクリル共重合体の片末端に活性水素基を導入する方法としては、活性水素基を有する重合開始剤を用いて（メタ）アクリレートと共重合する方法や、活性水素基を有するメルカプト化合物の存在下で（メタ）アクリレートと共重合する方法などが挙げられる。

[0078] 活性水素基の導入数の制御や、片末端への導入の正確性の観点から、活性水素基を有するメルカプト化合物の存在下で（メタ）アクリレートと共重合する方法が好ましい。

[0079] このようなフリル基含有ウレタン樹脂（A2）の具体例としては、例えば、片末端に少なくとも一つの活性水素基を有するフリル基含有（メタ）アクリル共重合体（a2）と、ポリイソシアネート（b2）との反応物、または、片末端に少なくとも一つの活性水素基を有するフリル基含有（メタ）アクリル共重合体（a2）と、ポリイソシアネート（b2）と、ポリオール（c2）との反応物等が挙げられる。

[0080] 加飾シート用の組成物として求められる物性の制御を容易にできることか

ら、片末端に少なくとも一つの活性水素基を有する（メタ）アクリル共重合体（a 2）と、ポリイソシアネート（b 2）と、ポリオール（c 2）との反応物であることがより好ましい。

[0081] フリル基含有ウレタン樹脂（A 2）の具体的な合成方法は、触媒や溶媒の存在下、前記（a 2）、（b 2）、および（c 2）を混合して加熱反応させる。前記（a 2）、（b 2）、および（c 2）の混合方法としては、特に制限はなく、すべてを混合して反応させてもよいし、一部を先に反応させてもよい。例えば（a 2）と（b 2）を反応させた後に（c 2）を加え反応させてもよいし、（b 2）と（c 2）を反応させた後に（a 2）を加えて反応させてもよい。

[0082] フリル基含有ウレタン樹脂（A 2）の合成反応は無触媒でも進行しうるものであるが、反応をより促進する目的で触媒が使用される。触媒としては、

ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、トリメチル錫ヒドロキシド、テトラ-*n*-ブチル錫、ビス（アセチルアセトナート）亜鉛、ビス（テトラフルオロアセチルアセトナート）亜鉛、ジルコニウムモノアセチルアセトネート、ジルコニウムエチルアセトアセテート、ジルコニウムトリス（アセチルアセトネート）エチルアセトアセテート、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等の有機金属化合物；

オクテン酸錫、ヘキサン酸亜鉛、オクテン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸ジルコニウム、ナフテン酸コバルト、塩化第1錫、塩化第2錫、酢酸カリウム等の金属塩；

トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ベンジルジエチルアミン、1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ブタンジアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン等のアミン系触媒；

硝酸ビスマス、臭化ビスマス、ヨウ化ビスマス、硫化ビスマス等の他、ジ

ブチルビスマスジラウレート、ジオクチルビスマスジラウレート等の有機ビスマス化合物；

2-エチルヘキサン酸ビスマス塩、ナフテン酸ビスマス塩、イソデカン酸ビスマス塩、ネオデカン酸ビスマス塩、ラウリル酸ビスマス塩、マレイン酸ビスマス塩、ステアリン酸ビスマス塩、オレイン酸ビスマス塩、リノール酸ビスマス塩、酢酸ビスマス塩、ビスマスリビスネオデカノエート、ジサリチル酸ビスマス塩、ジ没食子酸ビスマス塩等の有機酸ビスマス塩等のビスマス系触媒等が挙げられるが、これらに限定されない。触媒としては、これらの中でも、ジブチル錫ジラウレート、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセンが好適である。これらの触媒は、1種を単独で、または2種以上を併せて用いることができる。

[0083] フリル基含有ウレタン樹脂(A2)の合成反応は、無溶媒で行ってもよいし、溶媒を使用して行ってもよい。溶媒を使用する場合に、使用可能な溶媒としては、イソシア基と反応しない有機溶媒が好ましい。使用可能な溶媒としては、より具体的には、ヘプタン、ヘキサン、トルエン、ベンゼン等の炭化水素系溶媒；酢酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；ジエチルエーテル、メチルシクロペンチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、溶媒は1種以上混合して使用してもよい。

[0084] フリル基含有ウレタン樹脂(A2)の合成反応の反応温度としては、通常25℃～120℃、好ましくは40℃～90℃であり、反応時間は、通常2～10時間、好ましくは3～8時間である。反応の進行は、NMRやIR、反応中のイソシアネート残量を滴定等により追跡することが可能である。

[0085] (メタ)アクリル共重体(a2)にフリル基を導入する方法としては、フリル基を有する単量体を共重合する方法、変性方法によりフリル基を導入する方法が挙げられる。変性方法による導入法として具体的には、グリシジル

(メタ) アクリレートを共重合した後、フルフリルアミンや2フランカルボン酸等をエポキシ基に付加反応させる方法や、イソシアネート基含有メタ(アクリレート)を共重合した後、フルフリルアルコールやフルフリルアミン等をイソシアネート基に付加させる方法、無水マレイン酸を共重合した後、フルフリルアルコールやフルフリルアミン等を無水物構造に開環付加させる方法などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。合成の簡便性などの観点から、(メタ) アクリル共重合体(a 2)にフリル基を導入する方法としては、フリル基を有する単体を共重合する方法が好ましい

[0086] したがって、片末端に少なくとも一つの活性水素基を有するフリル基含有(メタ) アクリル共重合体(a 2)を得る方法としては、フリル基を有する単体、フリル基を有しない単体、および少なくとも一つの活性水素基を有するメルカプト化合物を共重合することが特に好ましい。

[0087] フリル基を含む単体としては、少なくとも一つのフリル基を有するエチレン性不飽和基単体であればよく、具体的には、フルフリルアルコールと2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートとの反応物、フルフリルアルコールと2-メタクロイルオキシエチルイソシアネートとの反応物、フルフリルアミンと2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートとの反応物、フルフリルアミンと2-メタクロイルオキシエチルイソシアネートとの反応物、フルフリルアルコールとグリシジルメタクリレートとの反応物、フルフリルアミンとグリシジルメタクリレートとの反応物、2-フランカルボン酸とグリシジルメタクリレートとの反応物、コハク酸変性フルフリルアルコールとグリシジルメタクリレートとの反応物、コハク酸変性フルフリルアミンとグリシジルメタクリレートとの反応物、カプロラクトン変性フルフリルアルコールとグリシジルメタクリレートとの反応物、カプロラクトン変性フルフリルアミンとグリシジルメタクリレートとの反応物、カプロラクトン変性フルフリルアルコールと2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートとの反応物、カプロラクトン変性フルフリルアミンと2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートとの反応物、カプロラクトン変性フルフリルアルコールと

2-メタクロイルオキシエチルイソシアネートとの反応物、カプロラクトン変性フルフリルアミンと2-メタクロイルオキシエチルイソシアネートとの反応物、フルフリル（メタ）アクリレート等のフリル基を有する（メタ）アクリレート、ビニルフルフリルエーテル、アリルフルフリルエーテルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。フリル基を含む単量体は、好ましくはフリル基を有する（メタ）アクリレートである。

[0088] フリル基を含む単量体としては、特に、単量体純度が高く重合時の悪影響（分子量制御、ゲル化、着色など）が少なく、安定に高分子化合物を合成ができる点から、フルフリルメタクリレートが好ましい。

[0089] フリル基を含む単量体は、重合に用いる単量体の全量100重量%中、任意の量を用いることができるか、好ましくは1～99重量%、より好ましくは10～90重量%である。

[0090] フリル基を含まない単量体としては、フリル基を含有単量体と共重合可能なエチレン性不飽和基を有する単量体であり、1分子中に1個のエチレン性不飽和基、具体的には、ビニル基、アリル基、（メタ）アクリロイル基などを有する化合物が含まれる。

[0091] フリル基を含まない単量体としては、具体的には、

（メタ）アクリル酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、及びβ-カルボキシエチル（メタ）アクリレート等のカルボキシル基含有（メタ）アクリレート類；

[0092] メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、セチル（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、トリデシル（メタ）アクリレート、イソミリスチル（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、ベンジル（メタ）アクリレート、及びアダマンチル（メタ）アクリレート等の直鎖又は分岐アルキル（メタ）アクリレート類；

[0093] シクロヘキシル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチルシクロヘキシル（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、ジシクロペンタニルオキシエチル（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、又及びイソボルニル（メタ）アクリレート等の環状アルキル（メタ）アクリレート類または環状アルケニル（メタ）アクリレート類；

[0094] 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、3-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、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピル、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、グリセリンモノ（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、4-ヒドロキシビニルベンゼン、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、及びこれらモノマーのカプロラクトン付加物（不可モル数は1～5）等のヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート類；

[0095] （2，2，2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2，2，3，3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、1H-ヘキサフルオロイソプロピル（メタ）アクリレート、1H，1H，5H-オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、1H，1H，2H，2H-ヘプタデカフルオロデシル（メタ）アクリレート、2，6-ジブromo-4-ブチルフェニル（メタ）アクリレート、2，4，6-トリブromoフェノキシエチル（メタ）アクリレート、2，4，6-トリブromoフェノール3EO付加（メタ）アクリ

レート、及びパーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート等のフルオロアルキル（メタ）アクリレート類；

[0096] テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート及び3-メチル-3-オキセタニル（メタ）アクリレート等の複素環を有する（メタ）アクリレート類；

[0097] ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、パラクミルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、パラクミ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、及びノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等の芳香族環を有する（メタ）アクリレート類；

[0098] 2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールメチルエーテル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール#400（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、メトキシトリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、クレジルポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸-2-(ビニロキシエトキシ)エチル、p-ノニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、p-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、グリシジル（メタ）アクリレート、 β -カルボキシエチル（メタ）アクリレート、コハク酸モノ（メタ）アクリロイルオキシエチルエステル、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、2-（メタ）

アクリロイルオキシエチルヒドロゲンフタレート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヒドロゲンフタレート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロヒドロゲンフタレート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロヒドロゲンフタレート、オクトキシ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、ラウロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ステアロキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシ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、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(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モノ(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モノ(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ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、n-ブトキシエチル(メタ)アクリレート、及び2-エトキシエチル(メタ)アクリレート等のエーテル基を有する(メタ)アクリレート類；

[0099] 3-(アクリロイルオキシメチル)3-メチルオキセタン、3-(メタクリロイルオキシメチル)3-メチルオキセタン、3-(アクリロイルオキシメチル)3-エチルオキセタン、3-(メタクリロイルオキシメチル)3-エチルオキセタン、3-(アクリロイルオキシメチル)3-ブチルオキセタン、3-(メタクリロイルオキシメチル)3-ブチルオキセタン、3-(アクリロイルオキシメチル)3-ヘキシルオキセタン、及び3-(メタクリロイルオキシメチル)3-ヘキシルオキセタン等のオキセタニル基を有する(メタ)アクリレート類；

[0100] スチレン、 α -メチルスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-t-ブトキシスチレン、p-t-ブトキシカルボニルスチレン、p-t-ブトキシカルボニルオキシスチレン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸ビニル、及び(メタ)アク

リル酸アリル等のビニル類；

[0101] (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、モルホリノエチル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジエチル (メタ) アクリルアミド、N-イソプロピル (メタ) アクリルアミド、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、及び (メタ) アクリロイルモルホリン等のN置換型 (メタ) アクリルアミド類；

[0102] (メタ) アクリロニトリル等のニトリル類；

[0103] エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、及びイソブチルビニルエーテル等のエーテル基を有するビニルエーテル類；

[0104] 2-イソシアネートエチルメタクリレート、2-イソシアネートエチルアクリレート、4-イソシアネートブチルメタクリレート、及び4-イソシアネートブチルアクリレート等のイソシアネート基を有する (メタ) アクリレート類；

[0105] 商品名「サイラプレーンFM-0711」(JNC (株) 社製)、商品名「サイラプレーンFM-0721」(JNC (株) 社製) 商品名「サイラプレーンFM-0725」(JNC (株) 社製) などのポリシロキサン (メタ) アクリレート類；

あるいは、これらの混合物があげられるが、これらに限定されない。

[0106] その他の重合性単量体としては、酢酸ビニル、モノクロロ酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバル酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、N-ビニルカルバゾール、及びN-ビニルピロリドンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0107] フリル基を含まない単量体としては、フリル基含有単量体との共重合時の合成安定性の観点から、(メタ) アクリレート化合物がより好ましい。

[0108] さらに、自動車用途、特に内装部品用途などに求められる薬品耐性を向上させるために、フリル基を含まない単量体として極性基を有する単量体を用いることが好ましい。フリル基を含まない単量体としては、極性基としてヒドロキシル基を有するものが好ましく、具体的には2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピル、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、グリセリンモノ（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、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0109] フリル基を含まない単量体は、ただ1種のみを用いてもよいし、任意の比率で2種以上を使用してもよい。

[0110] 少なくとも一つの活性水素基を有するメルカプト化合物としては、一分子中に活性水素基とメルカプト基をそれぞれ有していれば特に制限はなく、具体的には、

2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1-プロパノール、4-メルカプトブタノール、3-メルカプト-2-ブタノール、3-メルカプト-3-メチル-1-ブタノール、3-メルカプト-1-ヘキサノール、5-メルカプトヘプタノール、6-メルカプトヘキサノール、4-メルカプトシクロヘキサノール、2-ヒドロキシベンゼンチオール、チオグリセロール、ジチオトレイトール、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール等のメルカプト基を有するアルコール類；

メルカプト酢酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトイソ酪酸、4-メルカプトブタン酸、5-メルカプトプント酸、6-メルカプトヘキサン酸、チオサリチル酸、2-メルカプト

ニコチン酸等のメルカプト基を有するカルボン酸類；

2-アミノエタントール、2-(メチルアミノ)エタントール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノベンゼントール、2-(メチルアミノ)ベンゼントール、3-アミノプロパントール、3-(メチルアミノ)プロパントール、4-アミノブタントール、4-(メチルアミノ)ブタントール、5-アミノペントール、5-(メチルアミノ)ペントール、6-アミノヘキサントール、6-(メチルアミノ)ヘキサントール、システイン、ホモシステイン、システインメチルエステル、システインエステル等のメルカプト基を有するアミン類などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0111] 少なくとも一つの活性水素基を有するメルカプト化合物は、フリル基含有(メタ)アクリル共重合体(a2)をウレタン樹脂に導入するために、好ましくはメルカプト基を有するアルコール、メルカプト基を有するアミンである。

[0112] 少なくとも一つの活性水素基を有するメルカプト化合物を用いることで、重合開始剤から発生するラジカルがメルカプト基より水素を引き抜く反応が起こる。生じたメルカプトラジカルから単量体との重合反応が進行することにより、片末端に活性水素基を導入することが可能となる。

[0113] 少なくとも一つの活性水素基を有するメルカプト化合物の使用量は、フリル基を有する単量体とフリル基を含まない単量体の合計100質量部に対して、任意に0.001~20質量部の範囲で使用する事ができる。

[0114] <フリル基を含む単量体とフリル基を含まない単量体の共重合>

フリル基を含む単量体とフリル基を含まない単量体の共重合については、上述のフリル基を含む単量体(a1-1)とフリル基を含まない単量体(a1-2)の共重合と同様に、既知の方法で行うことができる。すなわち、単量体を任意で重合開始剤と混合して加熱することで高分子化合物を得ることができる。

[0115] 重合温度については、用いる重合開始剤の種類や溶媒の沸点に応じて適宜

調整することが望ましいが、20℃～150℃が好ましく、40℃～120℃がより好ましい。

[0116] 重合を行う環境については、着色低減や重合開始剤の失活などを防ぐ目的で、不活性ガス雰囲気下で行うことが望ましく、入手の容易さ、コストなどの観点から窒素ガスが好ましいがこれらに限定されるものではない。

[0117] 重合開始剤としては、アゾ系化合物及び有機過酸化物を用いることができる。アゾ系化合物の例としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)、ジメチル2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリック酸)、2, 2'-アゾビス(2-ヒドロキシメチルプロピオニトリル)、及び2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]等が挙げられるが、これらに限定されない。有機過酸化物の例としては、過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーベンゾエイト、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシビバレート、(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル)パーオキシド、ジプロピオニルパーオキシド、及びジアセチルパーオキシド等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0118] これらの重合開始剤は、単独で、または2種類以上組み合わせて用いることができ、使用量としては、フリル基を含む単量体とフリル基を含まない単量体の合計100重量部に対して、0.001～20重量部の範囲で任意に調整することが可能である。

[0119] また、重合の際、重合溶媒として有機溶剤を使用することができる。有機溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、ト

ルエン、キシレン、アセトン、ヘキサン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエトキシジエチレングリコール、3-メトキシ-1-ブタノール等が用いられるが、特にこれらに限定されるものではない。これらの重合溶媒は、2種類以上混合して用いても良いが、最終用途で使用する溶剤であることが好ましい。

[0120] ポリイソシアネート（b2）としては、2個以上のイソシアネート基を含有する化合物であれば特に限定されないが、ウレタン樹脂合成時のゲル化抑制の観点からジイソシアネートであることが好ましい。ジイソシアネートの具体例としては、

2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート及びその混合物、粗製トリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート（MDI）、粗製MDI、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート（NDI）、3,3'-ジメチル-4,4'-ビスフェニレンジイソシアネート（TODI）、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（PMDI）、ジアニ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などの芳香族ジイソシアネート；

キシリレンジイソシアネート（XDI）、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルジメチルメタレンジイソシアネート、2,6-ジイソシアネートベンジルクロライド、ビスクロロメチルジフェニルメタレンジイソシアネート、ジイソシアネート、4,4'-ジベンジルジイソシアネート、ジアルキルジフェニルメタレンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタレンジイソシアネート、などの芳香脂肪族ジイソシアネート；

4,4'-メチレンビスシクロヘキシルジイソシアネート（水添MDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）、水添キシリレンジイソシアネート（水添XDI）、ノルボルネンジイソシアネート（NBDI）、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、1,4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、メチルシクロヘキサレンジイソシアネート、ノル

ボルナン 40 ジイソシアネートなどの脂環式ジイソシアネート；

ブタン-1, 4-ジイソシアネート、ペンタエ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（HDI）、イソプロピレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、リジレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、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（TMDI）及びその混合物、ダイマー酸ジイソシアネート（DDI）、リジンイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート

などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、これらジイソシアネートは、ブロック化されたものを用いてもよい。

[0121] 3個以上のイソシアネート基を有する化合物は、反応中にゲル化しない範囲で使用可能であり、具体的には上記のジイソシアネートのイソシアヌレート三量体、ビウレット三量体、トリメチロールプロパンアダクト化合物、トリフェニルメタントリイソシアネート、1-メチルベンゾール-2, 4, 6-トリイソシアネート、ジメチルトリフェニルメタンテトライソシアネートなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0122] これらポリイソシアネートは、1種類を用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。その使用量としては、ポリイソシアネート(b2)のイソシアネートのモル数と、片末端に少なくとも一つの活性水素基を有する(メタ)アクリル共重合体(a2)の活性水素基のモル数の比であるNC/O/活性水素比が0.1~10.0の範囲であり、好ましくは0.5~5.0である。

[0123] ポリオール(c2)としては、2個以上の水酸基を含有する化合物であれば特に限定されない。

[0124] ポリオール(c2)は、ウレタン樹脂合成時のゲル化抑制の観点からジオールであることが好ましい。ジオールとしては、低分子量のジオールを用いることができる。低分子量のジオールとしては、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、ジプロピレングリコール、ネオ

ペンチルグリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2, 2-ジメチロールヘプタン、トリメチレングリコール、1, 4-テトラメチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-テトラメチレンジオール、2-メチル-1, 3-トリメチレンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタメチレンジオール、水添ビスフェノールA、ヒドロキシアルキル化ビスフェノールA、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、N, N-ビス-(2-ヒドロキシエチル)ジメチルヒダントイン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0125] ポリオール(c 2)としては、ポリエーテル系ポリオール、ポリエステル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオールなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

[0126] ポリエーテル系ポリオールとしては、例えば、酸化メチレン、酸化エチレン、酸化プロピレン、テトラヒドロフランなどの重合体または共重合体、具体的には、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(エチレン/プロピレン)グリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられるがこれらに限定されない。また、ポリエーテル系ポリオールとしては、ヘキサジオール、メチルヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオールあるいはこれらの混合物の縮合によるポリエーテルポリオール類等も用いることができる。

[0127] ポリエステル系ポリオールとしては、例えば、ポリオール成分と二塩基酸成分とが縮合反応したポリエステルポリオールが挙げられる。ポリオール成分として用いられるもののうちジオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール、

3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3, 3'-ジメチロールヘプタン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシ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、ネオペンチルグリコール、オクタンジオール、ブチルエチルペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、シクロヘキサンジオール、ビスフェノールA等が挙げられるが、これらに限定されない。二塩基酸成分として用いられるものとしては、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸、無水フタル酸、イソフタル酸、トリメリット酸等の脂肪族あるいは芳香族二塩基酸、およびそれらの無水物が挙げられるが、これらに限定されない。また、ポリエステル系ポリオールとしては、 ϵ -カプロラクトン、ポリ(β -メチル- γ -バレロラクトン)、ポリバレロラクトン等のラクトン類等の環状エステル化合物の開環重合により得られるポリエステルポリオールも用いることができる。

[0128] ポリカーボネート系ポリオールとしては、例えば、ポリオールとジアルキルカーボネート、アルキレンカーボネート、ジアリールカーボネートなどのカーボネート化合物との反応により得られるものを挙げることができるが、これらに限定されない。ポリカーボネート系ポリオールを構成するポリオールとしては、ポリエステルポリオールの構成成分として先に例示したポリオールを用いることができる。また、ジアルキルカーボネートとしてはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられ、アルキレンカーボネートとしてはエチレンカーボネートなどが挙げられ、ジアリールカーボネートとしてはジフェニルカーボネートなどが挙げられるが、それぞれこれらに限定されない。

[0129] ポリオレフィン系ポリオールとしては、水酸基含有ポリブタジエン、水添した水酸基含有ポリブタジエン、水酸基含有ポリイソプレン、水添した水酸基含有ポリイソプレン、水酸基含有塩素化ポリプロピレン、水酸基含有塩素化ポリエチレン等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0130] ポリオール(c2)としては、その他にポリブタジエン系ポリオール、(

メタ) アクリル系ポリオール、ポリカプロラクトン系ポリオール、ポリシロキサン系ポリオール、ポリウレタン系ポリオール、ひまし油ポリオール等も使用可能である。

[0131] これらポリオール (c 2) は、1 種類で用いてもよいし、2 種類以上を組み合わせて使用してもよい。その使用量としては、ポリオール (c 2) の水酸基のモル数と、片末端に少なくとも一つの活性水素基を有する (メタ) アクリル共重合体 (a 2) の活性水素基のモル数の和 (XH) と、ポリイソシアネート (b 2) のイソシアネート基のモル数との比である $\text{NCO} / (\text{XH})$ が 0.1 ~ 10.0 の範囲であり、好ましくは 0.5 ~ 5.0 である。

[0132] また、ポリオール (c 2) の水酸基のモル数と、片末端に少なくとも一つの活性水素基を有する (メタ) アクリル共重合体 (a 2) の活性水素基のモル数の比である、水酸基 / 活性水素基は、好ましくは 0.1 ~ 10 の範囲であり、より好ましくは 0.5 ~ 5 である。

[0133] < 重合性化合物 (B) >

次に、重合性化合物 (B) としては、反応に伴う硬化性を向上させるためにラジカル重合性化合物を使用することができる。本発明におけるラジカル重合性化合物とは、分子中にラジカル重合可能な骨格を少なくとも一つ以上を有し、フリル基を有しない化合物を意味する。また、これらは、いずれも常温、常圧で液体ないし固体のモノマー、オリゴマー、ないしポリマーの化学形態を持つものである。

[0134] このようなラジカル重合性化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸およびそれらの塩、エステル、酸アミド、酸無水物などが挙げられ、さらには、ウレタン (メタ) アクリレート、エポキシ (メタ) アクリレート、アクリル (メタ) アクリレート、エステル (メタ) アクリレートアクリロニトリル、スチレン誘導体、種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ポリウレタン等があげられるが、これらに限定されるものではない。以下に、本発明におけるラジカル重合性化合物の具

体例を挙げる。

[0135] アクリレート類の例：

単官能アルキルアクリレート類、単官能環状アルキルアクリレート類、または単官能環状アルケニルアクリレート類の例：

メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、イソアミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、イソボルニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート。

[0136] 単官能含ヒドロキシアクリレート類の例：

2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピルアクリレート、アクリル酸-2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピル、2-アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート。

[0137] 単官能含ハロゲンアクリレート類の例：

2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルアクリレート、1H-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルアクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、2, 6-ジブromo-4-ブチルフェニルアクリレート、2, 4, 6-トリブromoフェノキシエチルアクリレート、2, 4, 6-トリブromoフェノール3EO付加アクリレート。

[0138] 単官能含エーテル基アクリレート類の例：

2-メトキシエチルアクリレート、1, 3-ブチレンジグリコールメチルエ

ーテルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコール#400アクリレート、メトキシジプロピレングリコールアクリレート、メトキシトリプロピレングリコールアクリレート、メトキシポリプロピレングリコールアクリレート、エトキシジエチレングリコールアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、クレジルポリエチレングリコールアクリレート、アクリル酸-2-(ビニロキシエトキシ)エチル、p-ノニルフェノキシエチルアクリレート、p-ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、グリシジルアクリレート。

[0139] 単官能含カルボキシルアクリレート類の例：

β -カルボキシエチルアクリレート、コハク酸モノアクリロイルオキシエチルエステル、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロヒドロゲンフタレート、2-アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロヒドロゲンフタレート。

[0140] その他の単官能アクリレート類の例：

N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリレート、モルホリノエチルアクリレート、トリメチルシロキシエチルアクリレート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、カプロラクトン変性-2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-ヒドロキシー-1-アクリロキシー-3-メタクリロキシプロパン。

[0141] 二官能アクリレート類の例：

1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジア

クリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#200ジアクリレート、ポリエチレングリコール#300ジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコール#400ジアクリレート、ポリプロピレングリコール#700ジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールPO変性ジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルのカプロラクトン付加物ジアクリレート、1,6-ヘキサジオールビス(2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル)エーテル、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、1,9-ノナンジオールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノベンゾエート、ビスフェノールAジアクリレート、EO変性ビスフェノールAジアクリレート、PO変性ビスフェノールAジアクリレート、水素化ビスフェノールAジアクリレート、EO変性水素化ビスフェノールAジアクリレート、PO変性水素化ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールFジアクリレート、EO変性ビスフェノールFジアクリレート、PO変性ビスフェノールFジアクリレート、EO変性テトラブロモビスフェノールAジアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート、イソシアヌル酸EO変性ジアクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジアクリロキシプロパン。

[0142] 三官能アクリレート類の例：

グリセリンPO変性トリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート、トリメチロ

ールプロパンPO変性トリアクリレート、イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート、イソシアヌル酸EO変性ε-カプロラクトン変性トリアクリレート、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、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トリアクリレートトリプロピオネート。

[0143] 四官能以上のアクリレート類の例：

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モノプロピオネート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルテトラアクリレート、トリス(アクリロイルオキシ)ホスフェート。

[0144] メタクリレート類の例：

単官能アルキルメタクリレート類、単官能環状アルキルメタクリレート類、または単官能環状アルケニルメタクリレート類の例：

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、ベンジルメタクリレート。

[0145] 単官能含ヒドロキシメタクリレート類の例：

2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アリルオキシプロピルメタクリレート、2-メタクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート。

[0146] 単官能含ハロゲンメタクリレート類の例：

2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルメタクリレート、1 H-ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート、1 H, 1 H, 5 H-オクタフルオロペンチルメタクリレート、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、2, 6-ジブromo-4-ブチルフェニルメタクリレート、2, 4, 6-トリブromoフェノキシエチルメタクリレート、2, 4, 6-トリブromoフェノール3 E O付加メタクリレート。

[0147] 単官能含エーテル基メタクリレート類の例：

2-メトキシエチルメタクリレート、1, 3-ブチレンジグリコールメチルエーテルメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、メトキシトリエチレンジグリコールメタクリレート、メトキシポリエチレンジグリコール#400メタクリレート、メトキシジブropilengリコールメタクリレート、メトキシトリブropilengリコールメタクリレート、メトキシポリブropilengリコールメタクリレート、メタクリル酸-2-(ビニロキシエトキシ)エチル、エトキシジエチレンジグリコールメタクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、フェノキシジエチレンジグリコールメタクリレート、フェノキシポリエチレンジグリコールメタクリレート、クレジルポリエチレンジグリコールメタクリレート、p-ノニルフェノキシエチルメタクリレート、p-ノニルフェノキシポリエチレンジグリコールメタクリレート、グリシジルメタクリレート。

[0148] 単官能含カルボキシルメタクリレート類の例：

β -カルボキシエチルメタクリレート、コハク酸モノメタクリロイルオキシエチルエステル、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノメタクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルヒドロゲンフタレート、2-メタクリロイルオキシブropilハイドロゲンフタレート、2-メタクリロイルオキシブropilヘキサヒドロヒドロゲンフタレート、2-メタクリロイルオキシ

プロピルテトラヒドロヒドロゲンフタレート。

[0149] その他の単官能メタクリレート類の例：

ジメチルアミノメチルメタクリレート、N，N－ジメチルアミノエチルメタクリレート、N，N－ジメチルアミノプロピルメタクリレート、モルホリノエチルメタクリレート、トリメチルシロキシエチルメタクリレート、ジフェニル－2－メタクリロイルオキシエチルホスフェート、2－メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、カプロラクトン変性－2－メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート等。

[0150] 二官能メタクリレート類の例：

1，4－ブタンジオールジメタクリレート、1，6－ヘキサンジオールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコール#200ジメタクリレート、ポリエチレングリコール#300ジメタクリレート、ポリエチレングリコール#400ジメタクリレート、ポリエチレングリコール#600ジメタクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、テトラプロピレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコール#400ジメタクリレート、ポリプロピレングリコール#700ジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールPO変性ジメタクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジメタクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルのカプロラクトン付加物ジメタクリレート、1，6－ヘキサンジオールビス(2－ヒドロキシ－3－メタクリロイルオキシプロピル)エーテル、1，9－ノナンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレートモノステアレート、ペンタエリスリトールジメタクリレートモノベンゾエート、2，2－ビス(4－メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、ビスフェノールAジメタクリレート、EO変性ビスフェノール

Aジメタクリレート、PO変性ビスフェノールAジメタクリレート、水素化ビスフェノールAジメタクリレート、EO変性水素化ビスフェノールAジメタクリレート、PO変性水素化ビスフェノールAジメタクリレート、ビスフェノールFジメタクリレート、EO変性ビスフェノールFジメタクリレート、PO変性ビスフェノールFジメタクリレート、EO変性テトラブロモビスフェノールAジメタクリレート、トリシクロデカンジメチロールジメタクリレート、イソシアヌル酸EO変性ジメタクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン。

[0151] 三官能メタクリレート類の例：

グリセリンPO変性トリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリメタクリレート、トリメチロールプロパンPO変性トリメタクリレート、イソシアヌル酸EO変性トリメタクリレート、イソシアヌル酸EO変性ε-カプロラクトン変性トリメタクリレート、1,3,5-トリメタクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールトリメタクリレートトリプロピオネート。

[0152] 四官能以上のメタクリレート類の例：

ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレートモノプロピオネート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラメタクリレート、オリゴエステルテトラメタクリレート、トリス(メタクリロイルオキシ)ホスフェート。

[0153] アリレート類の例：

アリルグリシジルエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、イソシアヌル酸トリアリレート。

[0154] 酸アミド類の例：

アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド

、N-イソプロピルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、メタクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、メタクリロイルモルホリン。

[0155] スチレン類の例：

スチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-tert-ブトキシカルボニルスチレン、p-tert-ブトキシカルボニルオキシスチレン、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン。

[0156] 他のビニル化合物の例：

酢酸ビニル、モノクロロ酢酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバル酸ビニル、酪酸ビニル、ラウリン酸ビニル、アジピン酸ジビニル、メタクリル酸ビニル、クロトン酸ビニル、2-エチルヘキサン酸ビニル、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン等。

[0157] 上記のラジカル重合性化合物は、以下に示すメーカーの市販品として、容易に入手することができる。例えば、共栄社油脂化学工業(株)社製の「ライトアクリレート」、「ライトエステル」、「エポキシエステル」、「ウレタンアクリレート」および「高機能性オリゴマー」シリーズ、新中村化学(株)社製の「NKエステル」および「NKオリゴ」シリーズ、日立化成工業(株)社製の「ファンクリル」シリーズ、東亜合成化学(株)社製の「アロニックスM」シリーズ、大八化学工業(株)社製の「機能性モノマー」シリーズ、大阪有機化学工業(株)社製の「特殊アクリルモノマー」シリーズ、三菱レイヨン(株)社製の「アクリエステル」および「ダイヤビームオリゴマー」シリーズ、日本化薬(株)社製の「カヤラッド」および「カヤマー」シリーズ、(株)日本触媒社製の「アクリル酸／メタクリル酸エステルモノマー」シリーズ、日本合成化学工業(株)社製の「N I C H I G O-UV 紫外光ウレタンアクリレートオリゴマー」シリーズ、信越酢酸ビニル(株)社製の「カルボン酸ビニルエステルモノマー」シリーズ、(株)興人社製の「機能性モノマー」シリーズ等が

挙げられる。

[0158] また以下に示す環状化合物もラジカル重合性化合物として挙げられる。

三員環化合物の例：

ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・ケミストリー・エディション(J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.), 第17巻、3169頁(1979年)記載のビニルシクロプロパン類、マクロモレキュラー・ケミー・ラピッド・コミュニケーション(Makromol. Chem. Rapid Commun.), 第5巻、63頁(1984年)記載の1-フェニル-2-ビニルシクロプロパン類、ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・ケミストリー・エディション(J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.), 第23巻、1931頁(1985年)およびジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・レター・エディション(J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.), 第21巻、4331頁(1983年)記載の2-フェニル-3-ビニルオキシラン類、日本化学会第50春期年会講演予稿集、1564頁(1985年)記載の2, 3-ジビニルオキシラン類。

[0159] 環状ケテンアセタール類の例：

ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・ケミストリー・エディション(J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.), 第20巻、3021頁(1982年)およびジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・レター・エディション(J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.), 第21巻、373頁(1983年)記載の2-メチレン-1, 3-ジオキセパン、ポリマー・プレプレプリント(Polym. Preprints), 第34巻、152頁(1985年)記載のジオキソラン類、ジャーナル・オブ・ポリマー・サイエンス・ポリマー・レター・エディション(J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.), 第20巻、361頁(1982年)、マクロモレキュラー・ケミー(Makromol. Chem.), 第183巻、1913頁(1982年)およびマクロモレキュラー・ケミー(Makromol. Chem.), 第186巻、1543頁(1985年)記載の2-メチレン-4-フェニル-1, 3-ジオキセパン、マクロモレキュルズ(Macromolecules), 第15巻、1711頁(1982年)記載の4, 7-ジメチル-2-メチレン-1, 3-ジオキセパン、

ポリマー・プレプレプリント(Polym. Preprints)、第34巻、154頁(1985年)記載の5,6-ベンゾ-2-メチレン-1,3-ジオセパン。

[0160] さらに、重合性化合物(B)は、以下に示す文献に記載のものも挙げることができる。例えば、山下晋三ら編、「架橋剤ハンドブック」、(1981年、大成社)や加藤清視編、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」、(1985年、高分子刊行会)、ラドテック研究会編、赤松清編、「新・感光性樹脂の実際技術」、(1987年、シーエムシー)、遠藤剛編、「熱硬化性高分子の精密化」、(1986年、シーエムシー)、滝山栄一郎著、「ポリエステル樹脂ハンドブック」、(1988年、日刊工業新聞社)、ラドテック研究会編、「UV・EB硬化技術の応用と市場」、(2002年、シーエムシー)が挙げられる。

[0161] 重合性化合物(B)は、ただ一種のみを用いてもよいし、所望とする特性を向上するために任意の比率で2種以上混合したものを用いてもよい。

[0162] 重合性化合物(B)は、上記モノマー以外にオリゴマー、プレポリマーと呼ばれるものを使用できる。具体的には、ダイセルUCB社製「Ebecryl 230、244、245、270、280/151B、284、285、4830、4835、4858、4883、8402、8803、8800、254、264、265、294/35HD、1259、1264、4866、9260、8210、1290、1290K、5129、2000、2001、2002、2100、KRM7222、KRM7735、4842、210、215、4827、4849、6700、6700-20T、204、205、6602、220、4450、770、IRR567、81、84、83、80、657、800、805、808、810、812、1657、1810、IRR302、450、670、830、835、870、1830、1870、2870、IRR267、813、IRR483、811、436、438、446、505、524、525、554W、584、586、745、767、1701、1755、740/40TP、600、601、604、605、607、608、609、60

0/25TO、616、645、648、860、1606、1608、1629、1940、2958、2959、3200、3201、3404、3411、3412、3415、3500、3502、3600、3603、3604、3605、3608、3700、3700-20H、3700-20T、3700-25R、3701、3701-20T、3703、3702、RDX63182、6040、IRR419」、サートマー社製「CN104、CN120、CN124、CN136、CN151、CN2270、CN2271E、CN435、CN454、CN970、CN971、CN972、CN9782、CN981、CN9893、CN991」、BASF社製「Laromer EA81、LR8713、LR8765、LR8986、PE56F、PE44F、LR8800、PE46T、LR8907、PO43F、PO77F、PE55F、LR8967、LR8981、LR8982、LR8992、LR9004、LR8956、LR8985、LR8987、UP35D、UA19T、LR9005、PO83F、PO33F、PO84F、PO94F、LR8863、LR8869、LR8889、LR8997、LR8996、LR9013、LR9019、PO9026V、PE9027V」、コグニス社製「フォトマー3005、3015、3016、3072、3982、3215、5010、5429、5430、5432、5662、5806、5930、6008、6010、6019、6184、6210、6217、6230、6891、6892、6893-20R、6363、6572、3660」、根上工業社製「アートレジンUN-9000HP、9000PEP、9200A、7600、5200、1003、1255、3320HA、3320HB、3320HC、3320HS、901T、1200TPK、6060PTM、6060P」、日本合成化学社製「紫光 UV-6630B、7000B、7510B、7461TE、3000B、3200B、3210EA、3310B、3500BA、3520TL、3700B、6100B、6640B、1400B、1700B、6300B、7550B、7605B、761

OB、7620EA、7630B、7640B、2000B、2010B、2250EA、2750B」、日本化薬社製「カヤラッドR-280、R-146、R131、R-205、EX2320、R190、R130、R-300、C-0011、TCR-1234、ZFR-1122、UX-2201、UX-2301、UX3204、UX-3301、UX-4101、UX-6101、UX-7101、MAX-5101、MAX-5100、MAX-3510、UX-4101」等が挙げられる。

[0163] 重合性化合物（B）は、加飾シート用組成物のハードコート性や加工性などの点から、加飾シート用組成物の固形分の合計100重量部中、1～99重量部の量で用いることが好ましい。

[0164] また、重合性化合物（B）は、加飾シート用組成物のハードコート性や加工性などの点から、フリル基を有する化合物（A）100重量部に対して20～400重量部が好ましく、50～200重量部がより好ましい。

[0165] 重合性化合物（B）として使用可能な前述の化合物のうち、ハードコート性や加工性、コストなどの観点から、多官能（メタ）アクリレートやウレタン（メタ）アクリレートが好ましい。

[0166] <重合開始剤（C）>

次に、重合開始剤（C）としては、活性エネルギー線照射により、重合反応を開始するラジカル活性種を発生させる化合物であり、従来既知の重合開始剤を用いることが可能である。具体的には、

ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルメチルケタール、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、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-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン、オリゴ{2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノン}、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニ

ル}-2-メチルプロパン-1-オン等のアセトフェノン類；

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、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；

2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド等のホスフィン類；

その他フェニルグリオキシリックメチルエステル等が挙げられるが、これらに限定されない。より具体的には、イルガキュアー651、イルガキュアー184、ダロキュアー1173、イルガキュアー500、イルガキュアー1000、イルガキュアー2959、イルガキュアー907、イルガキュアー369、イルガキュアー379、イルガキュアー1700、イルガキュアー149、イルガキュアー1800、イルガキュアー1850、イルガキュアー819、イルガキュアー784、イルガキュアー261、イルガキュアーOXE-01(CGI124)、CGI242(BASF社)、アデカオプトマーN1414、アデカオプトマーN1717(ADEKA社)、Esacure1001M(Lamberti社)、特公昭59-1281号公報、特公昭61-9621号公報ならびに特開昭60-60104号公報記載のトリアジン誘導体、特開昭59-1504号公報ならびに特開昭61-243807号公報記載の有機過酸化物、特公昭43-23684号公報、特公昭44-6413号公報、特公昭47-1604号公報ならびにUSP第3567453号明細書記載のジアゾニウム化合物公報、USP第2848328号明細書、USP第2852379号明細書ならびにUSP第2940853号明細書記載の有機アジド化合物、特公昭36-22062号公報、特公昭37-13109号公報、特公昭38-18015号公報ならびに特公昭45-9610号公報記載のオルト-キノンジアジド類、特公昭55-39162号公報、特開昭59-140203号公報ならびに「マクロモレキュルス(MACROMOLECULES)」、第10巻、第1307頁(1977年)記載のヨ-

ドニウム化合物をはじめとする各種オニウム化合物、特開昭59-142205号公報記載のアゾ化合物、特開平1-54440号公報、ヨーロッパ特許第109851号明細書、ヨーロッパ特許第126712号明細書、「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス(J. IMAG. SCI.)」、第30巻、第174頁(1986年)記載の金属アレン錯体、特開昭61-151197号公報記載のチタノセン類、「コーディネーション・ケミストリー・レビュー(COORDINATION CHEMISTRY REVIEW)」、第84巻、第85～第277頁(1988年)ならびに特開平2-182701号公報記載のルテニウム等の遷移金属を含有する遷移金属錯体、特開平3-209477号公報記載のアルミナート錯体、特開平2-157760号公報記載のホウ酸塩化合物、特開昭55-127550号公報ならびに特開昭60-202437号公報記載の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体、四臭化炭素や特開昭59-107344号公報記載の有機ハロゲン化合物、特開平5-255347号公報記載のスルホニウム錯体またはオキソスルホニウム錯体、特開昭54-99185号公報、特開昭63-264560号公報ならびに特開平10-29977記載のアミノケトン化合物、特開2001-264530号公報、特開2001-261761号公報、特開2000-80068号公報、特開2001-233842号公報、特表2004-534797号公報、特開2006-342166、特開2008-094770、特開2009-40762、特開2010-15025、特開2010-189279、特開2010-189280号公報、特表2010-526846、特表2010-527338、特表2010-527339、USP3558309号明細書(1971年)、USP4202697号明細書(1980年)ならびに特開昭61-24558号公報記載のオキシムエステル化合物等が挙げられる。

[0167] また、重合開始剤(C)として、水素引き抜き型のラジカル開始剤を用いることが可能であり、具体的には、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンジル、ミヒラーケトン、チオキサントン、またはアントラキノンの芳香族

ケトン類が挙げられるが、これらに限定されない。これらの化合物は、3級アミンを併用することが当技術分野では一般的であり、具体的には、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、p-ジメチルアミノフェニルアルキルエステルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0168] 重合開始剤(C)としては、これらの中でも、好ましくは、アセトフェノン類、ホスフィンオキサイド類などを用いることができる。

[0169] これらの、重合開始剤(C)は、単独または複数の組み合わせで使用することが可能であり、反応硬化物に求める特性に応じて、任意に混合使用が可能である。これらの重合開始剤(C)を用いる場合の使用量は、加飾シート用組成物の固形分の合計100重量部中、0.1～50重量部が好ましく、さらに1～20重量部がより好ましい。

[0170] さらに、本発明の加飾シート用組成物には、増感剤を含有させることができる。増感剤としては例えば、カルコン誘導体やジベンザルアセトン等に代表される不飽和ケトン類、ベンジルやカンファーキノン等に代表される1,2-ジケトン誘導体、ベンゾイン誘導体、フルオレン誘導体、ナフトキノン誘導体、アントラキノン誘導体、キサントゲン誘導体、チオキサントゲン誘導体、キサントン誘導体、チオキサントン誘導体、クマリン誘導体、ケトクマリン誘導体、シアニン誘導体、メロシアニン誘導体、オキシノール誘導体等のポリメチン色素、アクリジン誘導体、アジン誘導体、チアジン誘導体、オキサジン誘導体、インドリン誘導体、アズレン誘導体、アズレニウム誘導体、スクアリリウム誘導体、ポルフィリン誘導体、テトラフェニルポルフィリン誘導体、トリアリールメタン誘導体、テトラベンゾポルフィリン誘導体、テトラピラジノポルフィラジン誘導体、フタロシアニン誘導体、テトラアザポルフィラジン誘導体、テトラキノキサリロポルフィラジン誘導体、ナフトロシアニン誘導体、サブフタロシアニン誘導体、ピリリウム誘導体、チオピリリウム誘導体、テトラフィリン誘導体、アヌレン誘導体、スピロピラン誘導体、スピロオキサジン誘導体、チオスピロピラン誘導体、金属アレーン錯体

、有機ルテニウム錯体、ミヒラーケトン誘導体、ビミダゾール誘導体等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0171] 増感剤としては、さらに具体例には、大河原信ら編、「色素ハンドブック」（１９８６年、講談社）、大河原信ら編、「機能性色素の化学」（１９８１年、シーエムシー）、池森忠三郎ら編、「特殊機能材料」（１９８６年、シーエムシー）に記載の増感剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、その他、紫外から近赤外域にかけての光に対して吸収を示す増感剤を含有させることもできる。増感剤は、１種を単独で使用してもよく、任意の比率で２種以上の増感剤を含んでいてもよい。

[0172] 増感剤は、重合開始剤（Ｃ）１００重量部に対して、０．１～１５０重量部の量を用いることが好ましく、１～１００重量部の量で用いることがより好ましい。

[0173] 上述した本発明の加飾シート用組成物の必須成分以外にも、加飾シートの製造時における塗工性や、加飾シート用の加飾シート用組成物として求められる特性を付与する目的で、樹脂、溶媒や無機粒子を添加しても良い。

[0174] 本発明の加飾シート用組成物に使用できる樹脂とは、分子中にラジカル重合可能な骨格を有しない樹脂を意味する。また、これらの樹脂は、いずれも常温、常圧で液体ないし固体の化学形態を持つものである。

[0175] 分子中にラジカル重合可能な骨格を有しない樹脂としては、例えば、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ（メタ）アクリル酸エステル、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース誘導体（例えば、エチルセルロース、酢酸セルロース、ニトロセルロース）、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ジアリルフタレート樹脂、ブタジエン－アクリルニトリル共重合体のような合成ゴム等が挙げられるが、これらに限定されない。これらの樹脂は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を用いてもよい。

[0176] これらの樹脂は、加飾シート用組成物のハードコート性や加工性などの点から、加飾シート用組成物の固形分の合計１００重量部中、１～９９重量部

の量で用いることが好ましい。同時に重合性組成物（B）100重量部に対して、1～100重量部の量で用いることが好ましい。

[0177] 本発明の加飾シート用組成物に使用できる溶媒としては、従来既知の有機溶剤を使用可能であり、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、3-メチル-1,3-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,3-ブチレングリコール、オクタンジオール、2,4-ジエチルペンタンジオール、ブチルエチルプロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、2-エチル-1-ヘキサノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、イソデカノール、イソトリデカノール、3-メトキシ-3-メチル-1-ブタノール、2-メトキシブタノール、3-メトキシブタノール、シクロヘキサノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ベンジルアルコール、メチルシクロヘキサノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノ-2-エチルヘキシルエーテル、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、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノtert-ブチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエ

ーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリ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フェニルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、3, 5, 5-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-オン、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン、イソホロン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸イソブチル、酢酸イソアミル、3-エトキシプロピオン酸エチル、乳酸エチル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メトキシ-3-メチルブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、n-プロピルアセテート、プロピレングリコールモノメチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノールアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、1, 3-ブチレングリコールジアセテート、トリアセチン、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート、ジエチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、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メチルエーテル、ジプロピ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ブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、o-キシレン、m-キシレン、o-ジエチルベンゼン、m-ジエチルベンゼン、p-ジ

エチルベンゼン、*n*-ブチルベンゼン、*sec*-ブチルベンゼン、*tert*-ブチルベンゼン、シクロヘプタン、シクロヘキサン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、イソヘキサン、イソオクタン、イソノナン、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼン、*o*-クロロトルエン、*m*-クロロトルエン、*p*-クロロトルエン、*m*-ジクロロベンゼン、1, 2, 3-トリクロロプロパン、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、*N*-メチルピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0178] 有機溶剤の使用量は、加飾シート用組成物の固形分濃度を5～50重量%とする量を使うのが塗工適正の観点から好ましい。上述した濃度範囲外においては、塗工液のレベリング性の低下、塗膜の平滑性の低下、膜厚のコントロールが難しくなるなどの問題が生じやすい。

[0179] 本発明の加飾シート用組成物に使用できる無機粒子とは、シリカ粒子（コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、沈降性シリカなど）、アルミナ粒子、ジルコニア粒子、チタニア粒子、酸化亜鉛粒子などの金属酸化物粒子が好ましく挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0180] 架橋性などの観点から無機粒子は、その表面に反応性官能基を有しているものがより好ましく、反応性官能基の具体例としては、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、及びアリル基といったエチレン性不飽和結合や、エポキシ基、シラノール基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0181] 無機粒子の形状としては、球、楕円体、多面体、鱗片形などが挙げられ、これらの形状が均一で、整粒であることが好ましい。また平均粒子径は、0.005～0.5 μm が好ましく、0.01～0.1 μm がより好ましい。

[0182] 本発明の加飾シート用組成物はさらに目的に応じて、染料、有機および無機顔料、顔料分散剤、ホスフィン、ホスホネート、ホスファイト等の酸素除去剤や還元剤、カブリ防止剤、退色防止剤、ハレーション防止剤、蛍光増白

剤、界面活性剤、着色剤、増量剤、可塑剤、難燃剤、酸化防止剤、色素前駆体、紫外線吸収剤、発砲剤、防カビ剤、帯電防止剤、磁性体、樹脂型分散剤等の分散剤シランカップリング剤や4級アンモニウムクロライド等の貯蔵安定剤、可塑剤、表面張力調整剤、スリッピング剤、アンチブロッキング剤、光安定化剤、レベリング剤、消泡剤、赤外吸収剤、界面活性剤、チキソトロピー剤、抗菌剤、シリカ等の微粒子やその他種々の特性を付与する添加剤、希釈溶剤等と混合して使用しても良い。

[0183] 本発明の加飾シート用組成物は、前述の通り、フリル基含有化合物（A）と、重合性化合物（B）と、開始剤（C）を必須成分として含む。

また、前記加飾シート用組成物は、成形加工品の製造に好適に使用することができる。好ましくは、フリル基含有化合物（A）と、重合性化合物（B）と、開始剤（C）とを含む加飾シート用組成物を基材に塗布する第一の工程と、活性エネルギー線を照射することにより硬化する第二の工程とにより加飾シートを形成し、更に、成型加工する第三の工程により成形加工品を製造することができる。

[0184] 本発明の加飾シート用組成物は、第二の工程の段階では、開始剤（C）から発生したラジカルにより重合性化合物（B）が反応することにより架橋反応が進行する。この時、化合物（A）中のフリル基はほとんど反応しないため、所謂イナート樹脂として機能するものと思われる。従って、フリル基含有化合物（A）により光架橋膜全体の架橋度を抑制（コントロール）することにより、種々の成型加工に対応可能な伸張性・柔軟性を有する架橋膜を得ることが可能になる。

[0185] 本発明は、製造方法やその作用機構に限定されるものではないが、活性エネルギー線による光架橋（第二の工程）の後に、化合物（A）の有するフリル基と、重合性化合物（B）由来の光架橋に関与しなかった重合性基が熱架橋することで、架橋膜全体の架橋度が向上し、ハードコート性を有する架橋膜を得ることができる。ここで、重合性化合物（B）が有する重合性基が光架橋時に100%消費されないことは当技術分野では一般的な事実である。

[0186] フリル基と重合性基の熱架橋は、特に限定されるものではないが、具体的には、重合性基中のジエノフィル構造とフリル基中のジエン構造によるD i e l s - A l d e r反応である。この反応は一般的には室温以上で進行するが、加熱した方がより反応が進行しやすい。反応温度は、80℃以上が好ましく、より好ましくは100℃以上である。

[0187] 第三の工程である成型加工は、熱架橋させるために、加熱を伴う成型加工であることが好ましい。成型工程の熱を利用したD i e l s - A l d e r反応により架橋を十分に進行させることが可能となり、成型工程の他に熱架橋させる工程を必要としないため、生産性の観点からも他の熱架橋系に対して優位点が高い。

成型工程は、加熱成形に限定されず、本発明の製造方法は加熱する工程を更に含んでいても良い。

[0188] <加飾シート>

本発明の加飾シートは、硬化膜が本発明の加飾シート用組成物を用いて形成されていれば特に制限はなく、基材上に必要に応じて、アンカー層、絵柄層、接着層、離型層、帯電防止層などと自由に組み合わせて層構成される。例えば、本発明の加飾シートが限定されるわけではないが、ラミネート用加飾シート、転写用加飾シートなどが好ましく挙げられる。

[0189] ラミネート用加飾シートは、基材上の片側に本発明の加飾シート用組成物を用いた硬化膜を設け、もう一方の片側に、絵柄層や接着層を積層した層構成を有する加飾シートであり、被加飾体（プラスチック筐体）の表面に張り付けることで加飾される。

[0190] 転写用加飾シートは、基材上の片側に離型層を形成し、離型層上に転写層を積層した加飾シートである。ここで転写層は、本発明の加飾シート用組成物を用いた硬化膜、絵柄層、接着層の順で積層された層であるが、さらに必要に応じて、アンカー層、帯電防止層、紫外線吸収層、低反射層、近赤外線遮断層、電磁波吸収層なども組み合わせることが可能であるが、本発明の加飾シートにおける層構成はこれらに限定されるものではない。

[0191] 上記のアンカー層は、異なる2層の密着性を高めるため、例えば、本発明の加飾シート用組成物を用いた硬化膜と接着層、あるいは絵柄層間に設けられる層であるが、本発明におけるアンカー層はこれらに限定されることなく、任意の層間に必要に応じて設けることが可能である。

[0192] アンカー層としては、2液性硬化ウレタン樹脂、熱硬化ウレタン樹脂、メラミン系樹脂、セルロースエステル系樹脂、塩素含有ゴム系樹脂、塩素含有ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、ビニル系共重合体樹脂などを使用し、グラビアコート法、グラビアオフセット法、キスコート法、ロッドコート法、リバースグラビアコート法、ロールコート法、コンマコート法、トップコート法、ダイコート法、ナイフコート法、リップコート法、スプレーコート法、スピスコート法、バーコート法、スリットコート法、グラビア印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷、転写印刷、昇華転写印刷、インクジェット印刷などの既知のコート法、印刷法を用いて積層することができる。

[0193] 上記の絵柄層は、加飾シートに所望の意匠性を得るために必要な層であり、絵柄については特に制限はなく、例えば、木目、石目、布目、砂目、幾何学模様、文字、写真、イラストなどからなる絵柄が挙げられ、その絵柄の組み合わせについても自由である。また、重ね塗りも自由である他、一部または全面に金属蒸着を行うことも可能である。

[0194] 絵柄を得るために必要な方法としては、適切な顔料、染料などの着色剤と、バインダー樹脂からなるインキを、既知の印刷方法を用いて形成する方法が挙げられる。ここでバインダー樹脂としては、ポリビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、セルロース系樹脂、アルキド樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、既知の印刷方法としては、グラビアコート法、グラビアオフセット法、キスコート法、ロッドコート法、リバースグラビアコート法、ロールコート法、コンマコート法、トップコート法、ダイコート法、ナイフコート法、リップコート法、スプレーコート法、スピスコ

ート法、バーコート法、スリットコート法、グラビア印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷、転写印刷、昇華転写印刷、インクジェット印刷などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0195] 上記の接着層は、転写層を樹脂成型体に転写される際に接着するために必要な層である。接着層は全面でも、転写させたい一部分でもよい。

[0196] 接着層としては、接着性を有する樹脂であれば特に制限なく使用可能であるが、好ましくは、アクリル系樹脂、ポリスチレン系、ポリアミド系樹脂、インデン樹脂、塩素化ポリオレフィン樹脂、塩素化エチレンー酢酸ビニル共重合樹脂などが挙げられ、必要に応じて1種以上混合して使用することも可能である。また、樹脂成型体との親和性の観点から適宜選択されることがより好ましい。

[0197] 離型層は、転写層を基材から乖離させるために必要な層であり、メラミン樹脂系離型剤、シリコーン樹脂系離型剤、フッ素樹脂系離型剤、セルロース樹脂系離型剤、尿素樹脂系離型剤、ポリオレフィン樹脂系離型剤、パラフィン樹脂系離型剤、アクリル樹脂系離型剤などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。上記の離型剤は、必要に応じて1種以上を任意に混合して使用可能である。

[0198] 本発明の加飾シートに使用可能な基材としては、特に制限はないが、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、ノルボルネン系樹脂、ビニル系樹脂などのプラスチック素材が好ましく挙げられる。

[0199] 加飾シートに使用可能な基材としては、より好ましくは前記プラスチック素材からキャスト法あるいは無延伸、2軸延伸法によるフィルムまたはシート状が挙げられるが、その製造方法に限定されるものではない。また密着性付与の観点から、基材表面にコロナ放電処理やプライマー等の下塗り塗料を塗装されているものであってもよい。

[0200] 基材の厚さは特に制限はなく、成型方法によって最適な厚みを選択するこ

とが望ましい。

[0201] 加飾シートの製造方法としては、本発明の加飾シート用組成物が基材上に、均一かつ所定の厚膜になるように成膜された後に、必要に応じて乾燥を行い、さらに活性エネルギー線の照射による光架橋を行うことにより形成される。

[0202] 成膜方法としては、既知の印刷あるいは塗工方法を用いることが可能であり、例えばグラビアコート法、グラビアオフセット法、キスコート法、ロッドコート法、リバースグラビアコート法、ロールコート法、コンマコート法、トップコート法、ダイコート法、ナイフコート法、リップコート法、スプレーコート法、スピスコート法、バーコート法、スリットコート法、グラビア印刷、オフセット印刷、スクリーン印刷、転写印刷、昇華転写印刷、インクジェット印刷などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0203] 本発明の加飾シート用組成物に使用可能な溶媒の説明において記載したように、塗工性の観点から溶媒を用いる場合がある。しかしながら、多量の溶媒を塗膜中に含んだ状態で活性エネルギー線照射による架橋すると、架橋のコントロールに悪影響を及ぼす場合があるため、塗膜を乾燥することによりある程度除くことが望ましい。乾燥させる方法としては、真空乾燥機などを用いた減圧による真空乾燥か、コンベクションオーブン（熱風乾燥器）、IRオーブン、ホットプレート等を使用したベークによる乾燥、またはその複合により実施することが可能である。設備コストや生産性の観点からベークを選択することが好ましいが、以下の条件に注意して実施されることがより好ましい。

[0204] ベークの条件（温度、時間）については、使用する沸点や膜厚、オーブンの乾燥性能に応じて適宜選択することが可能であるが、本発明の加飾シート用組成物は100℃以上の高温領域で前述のフリル基の熱架橋反応が進行しうるため、100℃以下が好ましい。また長時間のベークもまた熱架橋反応が進行する可能性があるため、10分以下が好ましい。プリベーク時点で熱架橋反応が進行してしまうと、活性エネルギー照射による光架橋へ悪影響を

及ぼし、架橋度が必要以上に上がった結果、伸張性を損なう可能性が生じるため好ましくない。

[0205] 本発明の加飾シート用組成物の膜厚としては、特に制限はないが、成型性やハードコート性の観点から、好ましくは $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であり、好ましくは $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ である。

[0206] 本発明の組成物を光架橋させる際に必要な活性エネルギー線とは、熱または紫外線や可視光線、近赤外線等、電子線等である。これらの活性エネルギー線により重合開始剤（C）がラジカルを発生し、続いて重合性化合物（B）が重合することにより架橋反応が進行する。活性エネルギー線の付与の光源としては、 250nm から 450nm の波長領域に発光の主波長を有する光源が好ましい。 250nm から 450nm の波長領域に発光の主波長を有する光源の例としては、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、水銀キセノンランプ、メタルハライドランプ、ハイパワーメタルハライドランプ、キセノンランプ、パルス発光キセノンランプ、重水素ランプ、蛍光灯、ND-YAG3倍波レーザー、HE-CDレーザー、窒素レーザー、Xe-CIエキシマレーザー、Xe-Fエキシマレーザー、半導体励起固体レーザー、 365nm 、 375nm 、 385nm に発行波長を有するLEDランプ光源などの各種光源が挙げられる。なお本明細書において、紫外線や可視光、近赤外線等の定義は、久保亮五ら編「岩波理化学辞典第4版」（1987年、岩波）による。

[0207] 前述のように、硬化膜は、他の必要な層とともに積層され加飾シートとして用いられる。前述の作用機構により本発明の加飾シート用組成物を用いることで種々の成型に対応可能な成型性を有している。さらに、本発明の加飾シートは成型時の熱で硬化膜がさらに熱架橋されることにより、最終的なハードコート性を得ることが可能になる。熱架橋は成型時にかかる熱で十分に進行可能であるが、必要に応じてベーク工程を追加してもよい。

実施例

[0208] 以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、以下の実施例は

本発明の権利範囲を何ら制限するものではない。なお、実施例中における各評価は、以下の方法に従った。なお、実施例中、部は重量部、％は重量％をそれぞれ示す。

[0209] <重量平均分子量>

重量平均分子量の測定は、東ソー社製GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）「GPC-8020」を用いた、カラムはSHODEX KF-806L 2本、KF-804L 1本、KF-802 1本を用い、溶媒はテトラヒドロフランを用いた。重量平均分子量は標準ポリスチレン換算で行った。

[0210] （実施形態1）フリル基含有化合物（A）としてフリル基含有アクリル樹脂（A1）を用いる実施形態

[0211] <フリル基含有アクリル樹脂（A1）の製造>

合成例1：化合物（A）-1

攪拌機、温度計、還流冷却器、ガス導入管を備えた反応容器に、メチルエチルケトン80重量部を仕込み、窒素雰囲気下、70℃に昇温した。次いで、単量体（a-1）としてメタクリルオキシエチルイソシアネートとフルフリルアルコールの反応物30重量部、単量体（a-2）としてメチルメタクリレート70重量部、及びアゾビスイソブチロニトリル3重量部を予め混合したモノマー液を2時間かけて滴下した。さらに70℃で1時間反応させた後、アゾビスブチロニトリル0.3重量部を加えて1時間反応させる工程を、モノマーの添加率が98％以上になるまで行った後、室温まで冷却した。メチルエチルケトンを加えて固形分50％のフリル基を含む化合物（A）-1を得た。重量平均分子量は60,000であった。

[0212] 合成例2～17：（A）-2～（A）-17

合成例1における単量体（a-1）、（a-2）を表1に示す種類・配合に変更し、反応時の固形分濃度や重合開始剤の量を適宜調整すること以外は同様に合成することにより、表1に示す重量平均分子量を持つ化合物（A）-2～（A）-17を固形分50％で得た。

[0213] [表1]

表1	単量体 (a-1)	重量部	単量体 (a-2)	重量部	単量体 (a-2)	重量部	重量平均 分子量
合成例1	メタクリルオキシイソシアネートと フルフリルアルコールの反応物	30	メチルメタクリレート	70	—	—	60,000
合成例2	グリシジルメタクリレートと フルフリルアルコールの反応物	40	n-ブチルメタクリレート	40	ベンジルメタクリレート	20	32,000
合成例3	ビニルフルフリルエーテル	60	エチルアクリレート	40	—	—	55,000
合成例4	フルフリルメタクリレート	30	シクロヘキシルメタクリレート	70	—	—	84,000
合成例5	フルフリルメタクリレート	40	ベンジルメタクリレート	20	ブチルメタクリレート	40	36,000
合成例6	フルフリルメタクリレート	60	メチルメタクリレート	35	メタクリル酸	5	23,000
合成例7	フルフリルメタクリレート	50	メチルメタクリレート	50	—	—	29,000
合成例8	フルフリルメタクリレート	50	メチルメタクリレート	50	—	—	72,000
合成例9	フルフリルメタクリレート	50	メチルメタクリレート	50	—	—	112,000
合成例10	フルフリルメタクリレート	50	メチルメタクリレート	50	—	—	184,000
合成例11	フルフリルメタクリレート	50	メチルメタクリレート	50	—	—	250,000
合成例12	フルフリルメタクリレート	50	メチルメタクリレート	25	ヒドロキシエチルメタクリレート	25	42,000
合成例13	フルフリルメタクリレート	50	メチルメタクリレート	30	ポリエチレングリコール モノメタクリレート (n=9)	20	62,000
合成例14	フルフリルメタクリレート	50	メチルメタクリレート	25	ヒドロキシエチルメタクリレート	25	82,000
合成例15	フルフリルメタクリレート	50	メチルメタクリレート	25	ヒドロキシエチルメタクリレート	25	138,000
合成例16	フルフリルメタクリレート	40	ブチルメタクリレート	30	2-ヒドロキシ-3-フェノキシ プロピル(メタ)アクリレート	30	157,000
合成例17	フルフリルメタクリレート	50	メチルメタクリレート	35	ヒドロキシエチルアクリレート	15	338,000

[0214] 合成例 18 : 化合物 (A) - 18

攪拌機、温度計、還流冷却器、ガス導入管を備えた反応容器に、メチルエチルケトン 80 重量部を仕込み、窒素雰囲気下、70℃に昇温した。次いで、*n*-ブチルアクリレート 60 重量部、2-アクリロイルオキシエチルイソシアナート 40 重量部、及びアゾビスイソブチロニトリル 3 重量部を予め混合したモノマー液を 2 時間かけて滴下した。さらに 70℃で 1 時間反応させた後、アゾビスブチロニトリル 0.3 重量部を加えて 1 時間反応させる工程を、モノマーの添加率が 98%以上になるまで行った。

[0215] 次に、オクチル酸錫 0.1 重量部を加えた後、フルフリルアルコール 28 重量部のメチルエチルケトン 30 重量部溶液を 2 時間かけて滴下した。さらに 70℃のまま 3 時間反応させた後、反応液を室温まで冷却した。メチルエチルケトンを加えて固形分 50%のフリル基を含む化合物 (A) - 18 を得た。重量平均分子量は 30000 であった。

[0216] 合成例 19 : 化合物 (A) - 19

攪拌機、温度計、還流冷却器、ガス導入管を備えた反応容器に、メチルエチルケトン 70 重量部、無水マレイン酸 30 重量部を仕込み、窒素雰囲気下、70℃に昇温した。次いで、メチルアクリレート 50 重量部、スチレン 20 重量部、メチルエチルケトン 20 重量部、及びアゾビスイソブチロニトリル 3 重量部を予め混合したモノマー液を 2 時間かけて滴下した。さらに 70℃で 1 時間反応させた後、アゾビスブチロニトリル 0.3 重量部を加えて 1 時間反応させる工程を、モノマーの添加率が 98%以上になるまで行った。

[0217] 次に、フルフリルアミン 28 重量部のメチルエチルケトン 30 重量部溶液を 2 時間かけて滴下した。さらに 70℃のまま 3 時間反応させた後、反応液を室温まで冷却した。メチルエチルケトンを加えて固形分 50%のフリル基を含む化合物 (A) - 19 を得た。重量平均分子量は 25000 であった。

[0218] 合成例 20 : 化合物 (A) - 20

攪拌機、温度計、還流冷却器、ガス導入管を備えた反応容器に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 50 重量部を仕込み、窒素雰囲気

気下、70℃に昇温した。次いで、*n*-ブチルメタクリレート40重量部、グリシジルメタクリレート60重量部、及びアゾビスイソブチロニトリル1重量部を予め混合したモノマー液を2時間かけて滴下した。さらに70℃で1時間反応させた後、アゾビスブチロニトリル0.1重量部を加えて1時間反応させる工程を、モノマーの添加率が98%以上になるまで行った後、室温まで冷却した。次に、2-フランカルボン酸47重量部、テトラメチルアンモニウムブロミド1重量部を加え、100℃で6時間反応した後、反応液を室温まで冷却した。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて固形分50%のフリル基を含む化合物(A)-20を得た。重量平均分子量は80000であった。

[0219] 合成例21：化合物(A)-21

合成例7における*n*-メチルメタクリレートを*n*-ブチルメタクリレートに変更した以外は同様に合成を実施し、固形分50%のフリル基を含む化合物(A)-8を得た。重量平均分子量は23000であった。

[0220] 合成例22：化合物(A)-22

合成例7における*n*-メチルメタクリレートをベンジルメタクリレートに変更した以外は同様に合成を実施し、固形分50%のフリル基を含む化合物(A)-9を得た。重量平均分子量は34000であった。

[0221] 合成例23：化合物(A)-23

合成例7における*n*-メチルメタクリレートをブチルアクリレートに変更した以外は同様に合成を実施し、固形分50%のフリル基を含む化合物(A)-10を得た。重量平均分子量は26000であった。

[0222] 比較例用化合物の合成例：化合物(1)

攪拌機、温度計、還流冷却器、ガス導入管を備えた反応容器に、メチルエチルケトン80重量部を仕込み、窒素雰囲気下、70℃に昇温した。次いで、*n*-メチルメタクリレート50重量部、グリシジルメタクリレート50重量部、及びアゾビスイソブチロニトリル3重量部を予め混合したモノマー液を2時間かけて滴下した。さらに70℃で1時間反応させた後、アゾビスブ

チロニトリル 0.3 重量部を加えて 1 時間反応させる工程を、モノマーの添加率が 98% 以上になるまで行った後、室温まで冷却した。メチルエチルケトンを加えて固形分 50% のグリシジル基を含む化合物 (1) を得た。重量平均分子量は 25000 であった。

[0223] 比較例用化合物の合成例：化合物 (2)

攪拌機、温度計、還流冷却器、ガス導入管を備えた反応容器に、メチルエチルケトン 80 重量部を仕込み、窒素雰囲気下、70℃ に昇温した。次いで、*n*-ブチルメタクリレート 80 重量部、ヒドロキシエチルメタクリレート 20 重量部、及びアゾビスイソブチロニトリル 3 重量部を予め混合したモノマー液を 2 時間かけて滴下した。さらに 70℃ で 1 時間反応させた後、アゾビスブチロニトリル 0.3 重量部を加えて 1 時間反応させる工程を、モノマーの添加率が 98% 以上になるまで行った後、室温まで冷却した。メチルエチルケトンを加えて固形分 50% のヒドロキシル基を含む化合物 (2) を得た。重量平均分子量は 20000 であった。

[0224] 比較例用化合物の合成例：化合物 (3)

攪拌機、温度計、還流冷却器、ガス導入管を備えた反応容器に、メチルエチルケトン 80 重量部を仕込み、窒素雰囲気下、70℃ に昇温した。次いで、*n*-メチルメタクリレート 50 重量部、テトラヒドロフルフリルメタクリレート 50 重量部、及びアゾビスイソブチロニトリル 3 重量部を予め混合したモノマー液を 2 時間かけて滴下した。さらに 70℃ で 1 時間反応させた後、アゾビスブチロニトリル 0.15 重量部を加えて 1 時間反応させる工程を、モノマーの添加率が 98% 以上になるまで行った後、室温まで冷却した。メチルエチルケトンを加えて固形分 50% のテトラヒドロフルリル基を含む化合物 (3) を得た。重量平均分子量は 54,000 であった。

[0225] <加飾シート用組成物の製造>

実施例 1～41、比較例 1～5

化合物 (A) または化合物 (1)～(3) と重合性化合物 (B) と重合開始剤 (C) を表 2 に示す重量部で配合し、加飾シート用組成物を得た。

[0226] [表2]

表2	化合物(A)	固形分 換算 重量部	化合物(B)	固形分 換算 重量部	開始剤	固形分 換算 重量部	熱架橋剤	固形分 換算 重量部	溶媒 (MEK/ PGMAC =1/1)
実施例1	化合物(A)-1	80	PET-30	120	Irg184	5	—	—	700
実施例2	化合物(A)-2	120	PET-30	80	Irg184	5	—	—	700
実施例3	化合物(A)-3	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例4	化合物(A)-4	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例5	化合物(A)-5	110	PET-30	90	Irg184	5	—	—	700
実施例6	化合物(A)-6	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例7	化合物(A)-7	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例8	化合物(A)-8	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例9	化合物(A)-9	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例10	化合物(A)-10	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例11	化合物(A)-11	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例12	化合物(A)-12	120	PET-30	80	Irg184	5	—	—	700
実施例13	化合物(A)-13	90	PET-30	110	Irg184	5	—	—	700
実施例14	化合物(A)-14	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例15	化合物(A)-15	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例16	化合物(A)-16	110	PET-30	90	Irg184	5	—	—	700
実施例17	化合物(A)-17	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例18	化合物(A)-18	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例19	化合物(A)-19	110	PET-30	90	Irg184	5	—	—	700
実施例20	化合物(A)-20	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例21	化合物(A)-7	100	PET-30	80	Irg184	5	—	—	700
			DPGDA	20					
			DPHA	70					
実施例22	化合物(A)-7	100	DPGDA	30	Irg184	5	—	—	700
			DPPA	100					
			DPHA	100					
実施例23	化合物(A)-7	100	UV-7650B	100	Irg184	5	—	—	700
実施例24	化合物(A)-7	100	UA-3061	100	Irg184	5	—	—	700
実施例25	化合物(A)-7	100	V-5500	100	Irg184	5	—	—	700
実施例26	化合物(A)-7	100	8KX-012C	100	Irg184	5	—	—	700
実施例27	化合物(A)-7	100	EBECRYL1830	100	Irg184	5	—	—	700
実施例28	化合物(A)-7	100	PET-30	100	Irg369	3	—	—	700
実施例29	化合物(A)-7	100	PET-30	100	TPO	10	—	—	700
実施例30	化合物(A)-15	100	DPPA	100	Irg184	5	—	—	700
実施例31	化合物(A)-15	100	DPHA	100	Irg184	5	—	—	700
実施例32	化合物(A)-15	100	UV-7650B	100	Irg184	5	—	—	700
実施例33	化合物(A)-15	100	UA-3061	100	Irg184	5	—	—	700
実施例34	化合物(A)-15	100	V-5500	100	Irg184	5	—	—	700
実施例35	化合物(A)-15	100	8KX-012C	100	Irg184	5	—	—	700
実施例36	化合物(A)-15	100	EBECRYL1830	100	Irg184	5	—	—	700
実施例37	化合物(A)-21	80	PET-30	120	Irg184	5	—	—	700
実施例38	化合物(A)-22	90	PET-30	110	Irg184	5	—	—	700
実施例39	化合物(A)-23	110	PET-30	90	Irg184	5	—	—	700
比較例1	化合物(1)	100	PET-30	100	Irg184	5	SI-100	5	700
比較例2	化合物(2)	100	PET-30	100	Irg184	5	B-7982	5	700
比較例3	—	—	PET-30	200	Irg184	5	—	—	700
比較例4	—	—	UV-7650B	200	Irg184	5	—	—	700
比較例5	化合物(3)	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700

[0227] なお、表2中の略語は以下の通りである。

PET-30：日本化薬社製「KAYARAD PET-30」（3官能アクリレート）

DPGDA：ダイセルオルネクス社製「DPGDA」（2官能アクリレート）

D P P A : サートマー社製「SR 3 9 9」 (5 官能アクリレート)

D P H A : 新中村化学工業社製「A - D P H」 (6 官能アクリレート)

U V - 7 6 5 0 B : 日本合成化学社製「紫光 U V - 7 6 5 0 B」 (ウレタンアクリレートオリゴマー)

U A - 3 0 6 1 : 共栄社製化学社製「U A - 3 0 6 1」 (ウレタンアクリレート)

V - 5 5 0 0 : D I C 社製「ユニディック V - 5 5 0 0」 (エポキシアクリレート)

8 K X - 0 1 2 C : 大成ファインケミカル社製「アクリット 8 K X - 0 1 2 C」 (アクリルアクリレート)

E B E C R Y L 1 8 3 0 : ダイセルオルネクス社製「E B E C R Y L 1 8 3 0」 (エステルアクリレート)

I r g 1 8 4 : B A S F (旧チバジャパン) 社製「I r g 1 8 4」 (光重合開始剤)

I r g 3 6 9 : B A S F (旧チバジャパン) 社製「I r g 3 6 9」 (光重合開始剤)

T P O : B A S F (旧チバジャパン) 社製「T P O」 (光重合開始剤)

S I - 1 0 0 : サンエイド社製「サインエイド S I - 1 0 0」 (熱カチオン重合発生剤)

B - 7 9 8 2 : B a x e n d e n 社製「7 9 8 2」 (ブロックイソシアネート)

M E K : メチルエチルケトン

P G M A C : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

[0228] <硬化性評価>

実施例 1 ~ 4 1 および比較例 1 ~ 5 で得られた組成物を、P E T 基材 (厚み 1 0 0 μ m : 東洋紡績社製「コスモシャイン A 4 1 0 0」) に、バーコーターを用いて塗工した後、熱風乾燥器を用いて 8 0 $^{\circ}$ C、1 分間乾燥することにより膜厚 5 μ m の塗工膜を得た。塗工膜をベルトコンベア式の紫外線照射

装置(高圧水銀灯 120W/cm²灯)を用いて、コンベアスピード 10m/分で紫外線照射(積算光量 400mJ/cm²)して硬化させ、続いて、熱風乾燥器を用いて、160℃、10分間加熱を行うことにより、加熱成型後の塗膜状態を想定した硬化膜を得た。硬化膜の鉛筆硬度試験および耐擦傷試験を行った結果を表3に示す。

[0229] (鉛筆硬度試験)

JIS-K-5600の試験方法に則って行い、硬度の判定を行った。加飾フィルムを想定した場合、H以上が使用可能レベルである。

[0230] (耐擦傷試験)

#0000スチールウールを使用し、500g/cm²荷重をかけて、10往復擦傷した後、目視にて傷の有無を判定した。加飾フィルムを想定した場合、傷がないことが望ましい。

[0231] (判定基準)

○：傷無し

△：わずかに傷あり

×：多数の傷あり

[0232] <伸張性評価>

実施例1～41および比較例1～5で得られた組成物を、ポリカーボネート基材(厚み1mm：三菱ガス化学社製「ユーピロン・シートNF-2000」)に、バーコーターを用いて塗工した後、熱風乾燥器を用いて80℃、1分間乾燥することにより膜厚5μmの塗工膜を得た。塗工膜をベルトコンベア式の紫外線照射装置(高圧水銀灯 120W/cm²灯)を用いて、コンベアスピード 10m/分で紫外線照射(積算光量 400mJ/cm²)して硬化膜を得た。この硬化膜を使用し成型加工を想定した伸張性試験を行った結果および自動車分野などの特定用途向けを想定した耐薬品性試験を行った結果を表3に示す。

[0233] (伸張性試験)

各硬化膜を基材と共に、JIS K6251-1号規格に準拠したダンペ

ル形状に裁断することにより伸張性試験片を得た。なお、チャック間距離は4 cmであり幅は1 cmである。試験機として島津製作所製「EZ-SX」を使用し、このダンベル片を用いて引っ張り試験を行った。

[0234] 伸張条件：室温下、100 mm／分の引っ張り速度で実施した。

[0235] 伸長判定：チャック間距離の4 cmを基準とし、元の長さの70％に相当する2.8 cm、80％に相当する3.2 cm、90％に相当する3.6 cmにそれぞれ引っ張った際の、塗膜の傷の有無を確認した。加飾フィルムを想定した場合まったく傷がないことが望ましく、より長く伸張できる方がさらに望ましい。

[0236] (判定基準)

○：傷無し

△：10～20本程度の傷が入る

×：多数の傷が入る

[0237] (耐薬品性試験)

各硬化膜を基材と共に4 cm四方の正方形に裁断を行った後、熱風乾燥器(160℃)で10分ベークを行い、(理想的に)熱架橋が進行した硬化膜を得た。

[0238] 日焼け止めクリーム(Neutrogena社製「Ultra Sheer、SPF#55」)を、試験片の中央部分に30 mg乗せた後、3 cm四方の正方形に裁断されたPETフィルム(厚さ50 μm)をその上に被せた。PETフィルム上部から均一に荷重を加えることにより均一な円状(直径1.8 cm)にクリームを伸ばした。

[0239] 以下の条件下にて、熱風乾燥器(80℃、12時間)で静置し、室温まで放冷した後に水道水でクリームを洗い流し、試験片表面の外観を目視で観察することにより、薬品耐性を判定した。

[0240] 条件1：PETフィルムを剥がし、試験片およびクリームが解放された状態。

条件2：PETフィルムを剥がさず、試験片を10 cm四方のガラス基板

(厚み 5 mm) で挟みこみ、ガラス基板上部から 5 0 0 g の荷重をかけた状態 (密閉された状態) 。

[0241] (判定基準)

○ : 外観変化がなく (透明)

△ : うっすらと曇っている

× : 白化が発生 (透明性なし)

[0242]

[表3]

表3	鉛筆硬度	耐擦傷性	伸張性			成型性	薬品耐性	
			70%	80%	90%		条件1	条件2
実施例1	H	○	○	○	△	○	○	△
実施例2	H	○	○	△	×	○	○	△
実施例3	H	○	○	○	△	○	○	△
実施例4	H	○	○	○	△	○	○	△
実施例5	H	○	○	△	×	○	○	△
実施例6	H	○	○	△	×	○	○	△
実施例7	H	○	○	△	×	○	○	△
実施例8	H	○	○	○	△	○	○	△
実施例9	H	○	○	○	○	○	○	△
実施例10	H	○	○	○	○	○	○	△
実施例11	H	○	○	○	○	○	○	△
実施例12	H	○	○	△	×	○	○	○
実施例13	H	○	○	○	△	○	○	○
実施例14	H	○	○	○	△	○	○	○
実施例15	H	○	○	○	△	○	○	○
実施例16	H	○	○	○	△	○	○	○
実施例17	H	○	○	○	△	○	○	○
実施例18	H	○	○	△	×	○	○	×
実施例19	H	○	○	△	×	○	○	×
実施例20	H	○	○	△	×	○	○	×
実施例21	H	○	○	△	×	○	○	△
実施例22	2H	○	○	△	×	○	○	△
実施例23	2H	○	○	△	×	○	○	△
実施例24	3H	○	○	△	×	○	○	△
実施例25	2H	○	○	△	×	○	○	△
実施例26	2H	○	○	△	×	○	○	△
実施例27	H	○	○	△	×	○	○	△
実施例28	H	○	○	△	×	○	○	△
実施例29	H	○	○	△	×	○	○	△
実施例30	2H	○	○	△	×	○	○	△
実施例31	H	○	○	△	×	○	○	△
実施例32	2H	○	○	○	△	○	○	○
実施例33	2H	○	○	○	△	○	○	○
実施例34	2H	○	○	○	△	○	○	○
実施例35	2H	○	○	○	△	○	○	○
実施例36	H	○	○	○	△	○	○	○
実施例37	H	○	○	○	△	○	○	○
実施例38	H	○	○	○	△	○	○	○
実施例39	2H	○	○	△	×	○	○	△
実施例40	3H	○	○	△	×	○	○	△
実施例41	2H	○	○	△	×	○	○	△
比較例1	5B	△	△	×	×	×	×	×
比較例2	4B	△	×	×	×	×	×	×
比較例3	3H	○	×	×	×	×	△	×
比較例4	H	△	△	×	×	×	△	×
比較例5	5B	×	△	×	×	△	×	×

[0243] 比較例1のような熱カチオン発生剤を用いてエポキシ架橋による熱架橋を利用する系や、比較例2のようなブロックイソシアと水酸基とによる熱架橋を利用する系と比較して、本発明のフランとアクリルとの熱架橋を利用する系（実施例1～41）は、塗膜のハードコート性（鉛筆硬度、耐擦傷）の観

点で明らかに優れていることが明らかとなった。架橋に利用する反応形態の差が硬化性に反映することが推察されるが詳細は明らかではない。

[0244] また、本発明の加飾シート用組成物を利用した架橋膜は伸張性に優れる結果となり、加飾フィルムに適応可能な十分な伸張性を有することが明らかとなった。

[0245] 上述のように本発明の加飾シート用組成物を利用した架橋膜は十分な伸張性を有しているが、実施例 7～11 が示すように加飾シート組成物中のフラン基を有する化合物（A）の重量平均分子量増加に伴い伸張性をさらに伸ばすことが可能であり、重量平均分子量が 100,000 以上の場合、特に好ましい結果を与えることが明らかとなった。

[0246] 実施例 21～38 が示すように、種々の重合性化合物（B）や重合開始剤（C）との配合において十分な伸張性とハードコート性を有する架橋膜を得ることが明らかとなった。

[0247] また、比較例 3 のように多官能アクリレートを単独で用いた場合、架橋度が高くなるため鉛筆硬度や耐擦傷性などのハードコート性は非常に優れるが、伸張性が非常に悪いため加飾シートに適応することは難しい。さらに比較例 4 のように一般に硬化性と伸張性のバランスが良いとされるウレタンアクリレートを単独で用いた場合、鉛筆硬度は問題なく、伸張性も比較例 3 よりは良化しているが十分ではなく、本発明の架橋組成物を用いた場合と比較して劣る結果となっている。一方、比較例 5 のようにテトラヒドロフリル基を有するアクリル樹脂を用いた場合には、塗膜のハードコート性がなく、伸張性も若干悪いため加飾シートに適応することは難しい。上述のようにフリル基でないと熱架橋反応が進行しないことや、イナート成分としての機能もフリル基を有する化合物には及ばないことを示している。

[0248] したがって、本発明の加飾シート用組成物は、フリル基を有する化合物（A）、重合組成物（B）、重合開始剤（C）から構成されることで、種々の熱成型に対応可能な加飾フィルムを得るための、優れた伸張性とハードコート性を合わせ持つ架橋膜を得られることが明らかとなった。

[0249] <真空成型性試験>

実施例 1 ～ 4 1 および比較例 1 ～ 5 で得られた組成物を、ポリカーボネート基材（厚み 1 mm：三菱ガス化学社製「ユーピロン・シート NF-2000」）に、バーコーターを用いて塗工した後、熱風乾燥器を用いて 80℃、1 分間乾燥させることにより膜厚 5 μ m の塗工膜を得た。塗工膜をベルトコンベア式の紫外線照射装置（高圧水銀灯 120W/cm² 灯）を用いて、コンベアスピード 10 m/分で紫外線照射（積算光量 400 mJ/cm²）して加飾シートを得た。

続いて、加飾シートを、真空成型機（成光産業社製「300X」）にセッティングを行い、直方体（縦：65 mm、横 65 mm、高さ 25 mm）の型を用いて、加熱真空成型（ヒーター温度 300℃、推定基材表面温度 200℃）を実施した。外観を観察し、成型に伴加飾シートのヒビや割れの有無がないか確認した結果を表 3 に示す。

[0250] （判定基準）

○：ヒビや割れがなく透明

△：部分的にヒビや割れを確認

×：全体的なヒビや割れを確認

[0251] 本発明の加飾シート用組成物から形成された硬化膜を有する加飾シートは、成型性に優れる結果となった。故に種々の成型方式に対応可能な成型性を有していることが明らかとなった。

[0252] 本発明の加飾シート用架橋組成物から形成された硬化膜を有する加飾シートは、優れた薬品耐性を示した（実施例 1 ～ 4 1、比較例 1 ～ 5：条件 1）。日焼け止めクリームに対する耐性を有することで、自動車用途、特に自動車の内装部品などに好ましく利用することが可能である。

[0253] 本発明の加飾シート用架橋組成物から形成された硬化膜を有する加飾シートは、十分な薬品耐性を示しているが、架橋組成物中のフラン基を有する高分子化合物（A）がヒドロキシル基を有することでさらに過酷な条件においても良好な薬品耐性を示すことが明らかとなった。（実施例 12 ～ 17、3

2～38：条件2)

[0254] (実施形態2) フリル基含有化合物(A)として低分子化合物を用いる実施形態

[0255] 合成例1：化合物(A)－101

攪拌機、温度計、還流冷却器、ガス導入管を備えた反応容器に、メチルエチルケトン60重量部、フルフリルアルコール50重量部、ジブチル錫ジラウレート0.1重量部を仕込み、窒素雰囲気化、60℃に昇温した後、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート72重量部のメチルエチルケトン50重量部溶液を2時間かけて滴下した。続いて60℃のまま3時間反応させた後反応液を室温まで冷却した。メチルエチルケトンを加えて固形分50%のフリル基を含む化合物(A)－101を得た。EI-MS(Thermo社製Polaris Q)による質量分析より、239.10の分子量を確認した。(理論値239.08)

[0256] 合成例2：化合物(A)－102

攪拌機、温度計、還流冷却器、ガス導入管を備えた反応容器に、メチルエチルケトン50重量部、フルフリルアミン50重量部、ジブチル錫ジラウレート0.1重量部を仕込み、窒素雰囲気化、60℃に昇温した後、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート43重量部のメチルエチルケトン40重量部溶液を2時間かけて滴下した。続いて60℃のまま3時間反応させた後、反応液を室温まで冷却した。メチルエチルケトンを加えて固形分50%のフリル基を含む化合物(A)－102を得た。EI-MS(Thermo社製Polaris Q)による質量分析より、362.17の分子量を確認した。(理論値362.20)

[0257] 合成例3：化合物(A)－103

攪拌機、温度計、還流冷却器、ガス導入管を備えた反応容器に、メチルエチルケトン80重量部、フルフリルアミン50重量部、ジブチル錫ジラウレート0.1重量部を仕込み、窒素雰囲気化、60℃に昇温した後、3量化1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート85重量部のメチルエチルケトン5

0重量部溶液を2時間かけて滴下した。続いて60℃のまま3時間反応させた後、反応液を室温まで冷却した。メチルエチルケトンを加えて固形分50%のフリル基を含む化合物(A)-103を得た。EI-MS(Thermo社製Polaris Q)による質量分析より、798.40の分子量を確認した。(理論値798.38)

[0258] <加飾シート用組成物の製造>

実施例101~103

化合物(A)と重合性化合物(B)と重合開始剤(C)を表4に示す重量部で配合し、加飾シート用組成物を得た。なお、表4中の略語は表2と同じものを示す。

[0259]

[表4]

表 4	化合物(A)	固形分 換算 重量部	化合物(B)	固形分 換算 重量部	開始剤	固形分 換算 重量部	熱架橋剤	固形分 換算 重量部	溶媒 (MEK/ PGMAC =1/1)
実施例101	化合物(A)-101	80	PET-30	120	Irg184	5	—	—	700
実施例102	化合物(A)-102	120	PET-30	80	Irg184	5	—	—	700
実施例103	化合物(A)-103	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700

[0260] <硬化性評価>

実施例1と同様に、実施例101～103で得られた組成物を、PET基材（厚み100 μ m：東洋紡績社製「コスモシャインA4100」）に、バーコーターを用いて塗工した後、熱風乾燥器を用いて80℃、1分間乾燥することにより膜厚5 μ mの塗工膜を得た。塗工膜をベルトコンベア式の紫外線照射装置（高圧水銀灯120W/cm²灯）を用いて、コンベアスピード10m/分で紫外線照射（積算光量400mJ/cm²）して硬化させ、続いて、熱風乾燥器を用いて、160℃、10分間加熱を行うことにより、加熱成型後の塗膜状態を想定した硬化膜を得た。硬化膜の鉛筆硬度試験および耐擦傷試験を行った評価結果を表5に示す。

[0261] <伸張性評価>

実施例1と同様に、実施例101～103で得られた加飾シート用組成物を、ポリカーボネート基材（厚み1mm：三菱ガス化学社製「ユーピロン・シートNF-2000」）に、バーコーターを用いて塗工した後、熱風乾燥器を用いて80℃、1分間乾燥することにより膜厚5 μ mの塗工膜を得た。塗工膜をベルトコンベア式の紫外線照射装置（高圧水銀灯120W/cm²灯）を用いて、コンベアスピード10m/分で紫外線照射（積算光量400mJ/cm²）して硬化膜を得た。この硬化膜を使用し、成型加工を想定した下記伸張性試験を行った結果を表5に示す。

[0262] 各硬化膜を基材と共に、JIS K6251-1号規格に準拠したダンベル形状に裁断することにより伸張性試験片を得た。なお、チャック間距離は4cmであり幅は1cmである。試験機として島津製作所製「EZ-SX」を使用し、このダンベル片を用いて引っ張り試験を行った。

[0263] 伸張条件：室温下、100mm/分の引っ張り速度で実施した。

[0264] 伸長判定：チャック間距離の4cmを基準とし、元の長さの70%に相当する2.8cm、80%に相当する3.2cmにそれぞれ引っ張った際の、塗膜の傷の有無を確認した。加飾フィルムを想定した場合まったく傷がないことが望ましい。

[0265] (判定基準)

○：傷無し

△：１０～２０本程度の傷が入る

×：多数の傷が入る

[0266] <真空成型性試験>

実施例１と同様に評価を行った。評価結果を表５に示す。

[0267] [表５]

表５	鉛筆硬度	耐擦傷性	伸張性		成型性
			70%	80%	
実施例１０１	H	○	○	△	○
実施例１０２	H	○	○	△	○
実施例１０３	H	○	○	△	○

[0268] 実施例１０１～１０３を、上記（実施形態１）において説明した比較例１～５と比較すると分かるように、フラン基を有する化合物（Ａ）として低分子化合物を用いた場合においても、本発明の加飾シート用組成物は良好なハードコート性と伸張性および成型性を示した。一方で、より伸張性が求められる場合にはおいては、フラン基を有する化合物（Ａ）として低分子化合物よりもフリル基含有アクリル樹脂（Ａ１）などの高分子化合物を用いた方が対応できる可能性を示した。

[0269] （実施形態３）フリル基含有化合物（Ａ）としてフリル基含有ウレタン樹脂（Ａ２）を用いる実施形態

[0270] <フリル基含有ウレタン樹脂（Ａ２）の製造>

（片末端に少なくとも一つの活性水素基を有するフリル基含有（メタ）アクリル共重合体（ａ２）の合成）

[0271] 合成例２０１：（メタ）アクリル共重合体（ａ２）－１

攪拌機、温度計、還流冷却器、ガス導入管を備えた反応容器に、メチルエチルケトン８０重量部、フリル基含有単量体としてフルフリルメタクリレート２０重量部、フリル基を含まない単量体としてメチルメタクリレート８０

重量部を仕込み、50℃に昇温した。その後、活性水素基を有するメルカプト化合物として2-メルカプトエタノールを加え、窒素雰囲気下、80℃に昇温した。その後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)0.1部のメチルエチルケトン溶液を6.5時間かけて分割して加え反応させた。モノマーの転化率が98%以上になったことを確認した後室温まで冷却した。メチルエチルケトンを加えて固形分50%の(メタ)アクリル共重合体(a2)-1溶液を得た。重量平均分子量は51,000であった。

[0272] 合成例202~212: (メタ)アクリル共重合体(a2)-2~(a2)-12

比較合成例201~202: (メタ)アクリル共重合体(201)、(202)

合成例1における単量体を表6に示す種類・配合に変更し、反応時の固形分濃度や重合開始剤の量を適宜調整すること以外は同様に合成することにより、表6に示す重量平均分子量を持つ(メタ)アクリル共重合体(a2)-2~(a2)-12、及び(メタ)アクリル共重合体(201)、(202)を固形分50%の溶液で得た。

[0273]

[表6]

例 番 号	(メタ)アクリル共重合体 (a2)	フリル基を含む単量体	重量部	フリル基を含まない単量体1	重量部	フリル基を含まない単量体2	重量部	活性水素基を有するメルカプト化合物	重量部	重合平均分子量
合成例201	(a2) - 1	フルフリルメタクリレート	20	メチルメタクリレート	80	—	—	2-メルカプトエタノール	0.15	51000
合成例202	(a2) - 2	フルフリルメタクリレート	50	メチルメタクリレート	50	—	—	2-メルカプトエタノール	0.15	50000
合成例203	(a2) - 3	フルフリルメタクリレート	80	メチルメタクリレート	20	—	—	2-メルカプトエタノール	0.15	52000
合成例204	(a2) - 4	フルフリルメタクリレート	50	メチルメタクリレート	50	—	—	2-メルカプトエタノール	1.47	5300
合成例205	(a2) - 5	フルフリルメタクリレート	50	メチルメタクリレート	50	—	—	2-メルカプトエタノール	0.37	21000
合成例206	(a2) - 6	フルフリルメタクリレート	50	メチルメタクリレート	50	—	—	2-メルカプトエタノール	0.07	109000
合成例207	(a2) - 7	フルフリルメタクリレート	50	メチルメタクリレート	50	—	—	2-メルカプトエタノール	0.05	146000
合成例208	(a2) - 8	フルフリルメタクリレート	50	ブチルメタクリレート	50	—	—	2-メルカプトエタノール	0.11	72000
合成例209	(a2) - 9	フルフリルメタクリレート	60	エトキシエチルメタクリレート	40	—	—	2-アミノエタンチオール	0.07	110000
合成例210	(a2) - 10	フルフリルメタクリレート	65	メチルメタクリレート	15	イソボルニルメタクリレート	20	2-アミノエタンチオール	0.11	66000
合成例211	(a2) - 11	ビニルフルフリルエーテル	50	メチルメタクリレート	40	2-エチルヘキシルメタクリレート	10	チオグリセロール	0.12	85000
合成例212	(a2) - 12	メタクリルオキシイソシアネート変性フルフリルアルコール	50	2-エトキシエチルメタクリレート	50	—	—	3-(メチルアミノ)プロパンチオール	0.11	94000
比較 合成例201	(201)	—	—	テトラヒドロフルフリルメタクリレート	50	メチルメタクリレート	50	2-メルカプトエタノール	0.16	48000
比較 合成例202	(202)	—	—	ベンジルメタクリレート	50	ブチルメタクリレート	50	2-アミノエタンチオール	0.11	53000

[0274] 合成例 2 1 3 : フリル基含有ウレタン樹脂 (A 2) - 1

攪拌機、温度計、還流冷却器、ガス導入管を備えた反応容器に、(メタ)アクリル共重合体 (a 2) - 1 のメチルエチルケトン溶液 (固形分 5 0 %) 2 0 0 重量部、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 1. 8 重量部、触媒としてジブチル錫ジラウレート 0. 0 1 重量部を仕込み、窒素雰囲気下で 6 0 °C まで昇温し、そのまま 3 時間加熱攪拌を行った (NCO/活性水素比 = 1. 0 5)。IR によりイソシアネート基の消失を確認した後、室温まで放冷した。メチルエチルケトンを加え固形分 4 0 % のフリル基含有ウレタン樹脂 (A 2) - 1 溶液を得た。重量平均分子量は 1 2 3, 0 0 0 であった。

[0275] 合成例 2 1 4 ~ 2 2 4 : フリル基含有ウレタン樹脂 (A 2) - 2 ~ (A 2) - 1 2

合成例 2 0 2 ~ 2 1 2 で得た (メタ) アクリル共重合体 (a 2) - 2 ~ (a 2) - 1 2 と、表 7 に示す原料の組み合わせにおいて、合成例 1 3 に準じた方法で、NCO/活性水素比 = 1. 0 5 として行うことにより、フリル基含有ウレタン樹脂 (A 2) - 2 ~ (A 2) - 1 2 溶液を表 7 に示す分子量で得た。

[0276] 合成例 2 2 5 : フリル基含有ウレタン樹脂 (A 2) - 1 3

攪拌機、温度計、還流冷却器、ガス導入管を備えた反応容器に、(メタ)アクリル共重合体 (a 2) - 1 のメチルエチルケトン溶液 (固形分 5 0 %) 5 0 0 重量部、ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) 0. 9 重量部、触媒としてジブチル錫ジラウレート 0. 0 1 重量部を仕込み、窒素雰囲気下で 6 0 °C まで昇温し、そのまま 3 時間加熱攪拌を行った (NCO/活性水素比 = 2. 1)。

[0277] 1, 4 - ブタンジオール 0. 2 1 重量部を加え、さらに 3 時間加熱攪拌を行った。IR によりイソシアネート基の消失を確認した後、室温まで放冷した。メチルエチルケトンを加え固形分 4 0 % のフリル基含有ウレタン樹脂 (A 2) - 1 3 溶液を得た。重量平均分子量は 1 4 1, 0 0 0 であった。

[0278] 合成例 2 2 6 ~ 2 3 5 : フリル基含有ウレタン樹脂 (A 2) - 1 4 ~ (A

2) - 23

表7に示す原料に変えた以外は実施例25に準じた方法で合成することにより、フリル基含有ウレタン樹脂(A2)-14~23溶液を表7に示す分子量で得た。

[0279] 合成例236: フリル基含有ウレタン樹脂(A2)-24

攪拌機、温度計、還流冷却器、ガス導入管を備えた反応容器に、P-2010クラレポリオール1.4重量部、XD10.6重量部、触媒としてジブチル錫ラウレート0.01重量部を仕込み、窒素雰囲気下で60℃まで昇温し、そのまま3時間加熱攪拌を行った(残NCO/(XH)=1)。さらに(メタ)アクリル共重合体(a2)-10のメチルエチルケトン溶液(固形分50%)400重量部を加え、3時間加熱攪拌を行った。IRによりイソシアネート基の消失を確認した後、室温まで放冷した。メチルエチルケトンを加え固形分40%のフリル基含有ウレタン樹脂(A2)-24溶液を得た。重量平均分子量は184,000であった。

[0280] 合成例237: フリル基含有ウレタン樹脂(A2)-25

表7に示す原料に変えた以外は合成例36に準じた方法で合成することによりフリル基含有ウレタン樹脂(A2)-25溶液を表7に示す分子量で得た。

[0281] 比較合成例203、204: フリル基非含有ウレタン樹脂(203)、(204)

(メタ)アクリル共重合体(a2)の代わりに(メタ)アクリル共重合体(1)または(2)を用いた以外は、合成例13に準じた方法で合成することにより、フリル基含有ウレタン樹脂(203)、(204)を表7に示す分子量で得た。

[0282] 比較合成例205、206: フリル基非含有ウレタン樹脂(205)、(206)

(メタ)アクリル共重合体(a2)の代わりに(メタ)アクリル共重合体(201)または(202)を用いた以外は、合成例225に準じた方法で

合成することにより、フリル基非含有ウレタン樹脂（２０５）、（２０６）を表７に示す分子量で得た。

[0283] [表7]

例番号	フリル基含有 ウレタン樹脂(A2)	原料			分子量
		(メタ)アクリル 共重合体(a2)	ポリイソシア ネート(b2)	ポリオール(c2)	
合成例213	化合物(A2)-1	(a2)-1	HDI	—	123,000
合成例214	化合物(A2)-2	(a2)-2	HDI	—	117,000
合成例215	化合物(A2)-3	(a2)-3	HDI	—	135,000
合成例216	化合物(A2)-4	(a2)-4	MDI	—	13,000
合成例217	化合物(A2)-5	(a2)-5	IPDI	—	53,000
合成例218	化合物(A2)-6	(a2)-6	XDI	—	235,000
合成例219	化合物(A2)-7	(a2)-7	HDI	—	334,000
合成例220	化合物(A2)-8	(a2)-8	TDI	—	155,000
合成例221	化合物(A2)-9	(a2)-9	HDI	—	240,000
合成例222	化合物(A2)-10	(a2)-10	XDI	—	135,000
合成例223	化合物(A2)-11	(a2)-11	MDI	—	198,000
合成例224	化合物(A2)-12	(a2)-12	IPDI	—	200,000
合成例225	化合物(A2)-13	(a2)-2	HDI	1,4-ブタンジオール	141,000
合成例226	化合物(A2)-14	(a2)-2	HDI	P2010	148,000
合成例227	化合物(A2)-15	(a2)-2	HDI	PTG-2000	139,000
合成例228	化合物(A2)-16	(a2)-2	HDI	G-2000	151,000
合成例229	化合物(A2)-17	(a2)-2	HDI	NL2000B	144,000
合成例230	化合物(A2)-18	(a2)-5	IPDI	NL2000B	78,000
合成例231	化合物(A2)-19	(a2)-5	XDI	G-2000	81,000
合成例232	化合物(A2)-20	(a2)-6	MDI	PTG-2000	243,000
合成例233	化合物(A2)-21	(a2)-6	IPDI	NL2000B	255,000
合成例234	化合物(A2)-22	(a2)-7	HDI	PTG-2000	389,000
合成例235	化合物(A2)-23	(a2)-7	MDI	G-2000	377,000
合成例236	化合物(A2)-24	(a2)-10	XDI	P2010	184,000
合成例237	化合物(A2)-25	(a2)-10	HDI	P2010	173,000
例番号	フリル基非含有 ウレタン樹脂	原料			分子量
		(メタ)アクリル 共重合体(a2)	ポリイソシア ネート(b2)	ポリオール(c2)	
比較合成例203	化合物(203)	化合物(201)	HDI	—	132,000
比較合成例204	化合物(204)	化合物(202)	HDI	—	126,000
比較合成例205	化合物(205)	化合物(201)	HDI	P2010	161,000
比較合成例206	化合物(206)	化合物(202)	HDI	P2010	158,000

[0284] 表７中の略語は以下の通りである。

HDI：ヘキサメチレンジイソシアネート

MDI：ジフェニルメタンジイソシアネート

IPDI：イソホロンジイソシアネート

XDI：メタキシリレンジイソシアネート

TDI：トルエンジイソシアネート

P2010：クラレ社製「P2010」（ポリエステルポリオール、官能基数2、水酸基価56、分子量2000）

PTG-2000SN：保土谷化学社製「PTG-2000SN」（ポリエーテルポリオール、官能基数2、水酸基価57、分子量2000）

G-2000：日本槽達社製「G-2000」（ポリブタジエン系ポリオール、官能基数2、水酸基価45）

NL2000B：三菱化学社製「BENE BiOL NL2000B」（ポリカーボネートジオール、官能基数2、水酸基価56）

[0285] 比較例用化合物の合成例207：化合物（207）

攪拌機、温度計、還流冷却器、ガス導入管を備えた反応容器に、メチルエチルケトン80重量部を仕込み、窒素雰囲気下、70℃に昇温した。次いで、*n*-メチルメタクリレート50重量部、グリシジルメタクリレート50重量部、及びアゾビスイソブチロニトリル3重量部を予め混合したモノマー液を2時間かけて滴下した。さらに70℃で1時間反応させた後、アゾビスブチロニトリル0.3重量部を加えて1時間反応させる工程を、モノマーの添加率が98%以上になるまで行った後、室温まで冷却した。メチルエチルケトンを加えて固形分50%のグリシジル基を含む化合物（7）を得た。重量平均分子量は25000であった。

[0286] 比較例用化合物の合成例208：化合物（208）

攪拌機、温度計、還流冷却器、ガス導入管を備えた反応容器に、メチルエチルケトン80重量部を仕込み、窒素雰囲気下、70℃に昇温した。次いで、*n*-ブチルメタクリレート80重量部、ヒドロキシエチルメタクリレート20重量部、及びアゾビスイソブチロニトリル3重量部を予め混合したモノマー液を2時間かけて滴下した。さらに70℃で1時間反応させた後、アゾビスブチロニトリル0.3重量部を加えて1時間反応させる工程を、モノマーの添加率が98%以上になるまで行った後、室温まで冷却した。メチルエチルケトンを加えて固形分50%のヒドロキシル基を含む化合物（8）を得た。重量平均分子量は20000であった。

[0287] <加飾シート用組成物の製造>

実施例201～230、比較例201～208

フリル基含有ウレタン樹脂（A2）、フリル基非含有ウレタン樹脂（203）～（206）、または化合物（207）～（208）と、重合性化合物（B）と、重合開始剤（C）を表8に示す重量部で配合し、加飾シート用組成物を得た。

[0288] [表8]

例番号	フリル基含有 ウレタン樹脂(A2)	固形分 換算 重量部	重合性化合物 (B)	固形分 換算 重量部	開始剤 (C)	固形分 換算 重量部	熱架橋剤	固形分 換算 重量部	溶媒 MEK/ PGMAC =1/1
実施例201	化合物(A2)-1	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例202	化合物(A2)-2	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例203	化合物(A2)-3	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例204	化合物(A2)-4	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例205	化合物(A2)-5	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例206	化合物(A2)-6	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例207	化合物(A2)-7	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例208	化合物(A2)-8	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例209	化合物(A2)-9	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例210	化合物(A2)-10	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例211	化合物(A2)-11	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例212	化合物(A2)-12	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例213	化合物(A2)-13	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例214	化合物(A2)-14	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例215	化合物(A2)-15	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例216	化合物(A2)-16	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例217	化合物(A2)-17	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例218	化合物(A2)-18	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例219	化合物(A2)-19	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例220	化合物(A2)-20	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例221	化合物(A2)-21	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例222	化合物(A2)-22	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例223	化合物(A2)-23	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例224	化合物(A2)-24	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例225	化合物(A2)-25	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
実施例226	化合物(A2)-2	90	UV7650B	110	Irg184	5	—	—	700
実施例227	化合物(A2)-2	100	UA-3061	100	Irg184	5	—	—	700
実施例228	化合物(A2)-14	80	V-5500	120	Irg184	5	—	—	700
実施例229	化合物(A2)-14	100	8KX-012C	100	Irg184	5	—	—	700
実施例230	化合物(A2)-25	115	EBECRYL1830	85	Irg184	5	—	—	700
比較例201	化合物(203)	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
比較例202	化合物(204)	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
比較例203	化合物(205)	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
比較例204	化合物(206)	100	PET-30	100	Irg184	5	—	—	700
比較例205	化合物(207)	100	PET-30	100	Irg184	5	SI-100	5	700
比較例206	化合物(208)	100	PET-30	100	Irg184	5	B-7982	5	700
比較例207	—	—	PET-30	200	Irg184	5	—	—	700
比較例208	—	—	UV-7650B	200	Irg184	5	—	—	700

[0289] なお、表8中の略語は以下の通りである。

（重合性化合物（B））

PET-30：日本化薬社製「KAYARAD PET-30」（3官能
アクリレート）

D P G D A : ダイセルオルネクス社製「D P G D A」(2官能アクリレート)

D P P A : サートマー社製「S R 3 9 9」(5官能アクリレート)

D P H A : 新中村化学工業社製「A - D P H」(6官能アクリレート)

U V - 7 6 5 0 B : 日本合成化学社製「紫光U V - 7 6 5 0 B」(ウレタンアクリレートオリゴマー)

U A - 3 0 6 1 : 共栄社製化学社製「U A - 3 0 6 1」(ウレタンアクリレート)

V - 5 5 0 0 : D I C社製「ユニディックV - 5 5 0 0」(エポキシアクリレート)

8 K X - 0 1 2 C : 大成ファインケミカル社製「アクリット8 K X - 0 1 2 C」(アクリルアクリレート)

E B E C R Y L 1 8 3 0 : ダイセルオルネクス社製「E B E C R Y L 1 8 3 0」(エステルアクリレート)

(開始剤(C))

I r g 1 8 4 : B A S F (旧チバジャパン)社製「I r g 1 8 4」(光重合開始剤)

I r g 3 6 9 : B A S F (旧チバジャパン)社製「I r g 3 6 9」(光重合開始剤)

T P O : B A S F (旧チバジャパン)社製「T P O」(光重合開始剤)

(熱架橋剤)

S I - 1 0 0 : サンエイド社製「サインエイド S I - 1 0 0」(熱カチオン重合発生剤)

B - 7 9 8 2 : B a x e n d e n社製「7 9 8 2」(ブロックイソシアネート)

(溶媒)

M E K : メチルエチルケトン

P G M A C : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

[0290] <硬化性評価>

実施例 1 と同様に、実施例 201～230 および比較例 201～208 で得られた組成物を、PET 基材（厚み $100\ \mu\text{m}$ ：東洋紡績社製「コスモシャイン A4100」）に、バーコーターを用いて塗工した後、熱風乾燥器を用いて 80°C 、1 分間乾燥することにより膜厚 $5\ \mu\text{m}$ の塗工膜を得た。塗工膜をベルトコンベア式の紫外線照射装置（高圧水銀灯 $120\text{W}/\text{cm}^2$ 灯）を用いて、コンベアスピード $10\text{m}/\text{分}$ で紫外線照射（積算光量 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）して硬化させ、続いて、熱風乾燥器を用いて、 160°C 、10 分間加熱を行うことにより、加熱成型後の塗膜状態を想定した硬化膜を得た。硬化膜の鉛筆硬度試験および耐擦傷試験を行った結果を表 9 に示す。

[0291] （鉛筆硬度試験）

実施例 1 と同様に、JIS-K-5600 の試験方法に則って行い、硬度の判定を行った。加飾フィルムを想定した場合、H 以上が使用可能レベルである。

[0292] （耐擦傷試験）

実施例 1 と同様に、#0000 スチールウールを使用し、 $500\text{g}/\text{cm}^2$ 荷重をかけて、10 往復擦傷した後、目視にて傷の有無を判定した。加飾フィルムを想定した場合、傷がないことが望ましい。

[0293] （判定基準）

○：傷無し

△：わずかに傷あり

×：多数の傷あり

[0294] <伸張性評価>

実施例 1 と同様に、実施例 201～230 および比較例 201～208 で得られた組成物を、ポリカーボネート基材（厚み 1mm ：三菱ガス化学社製「ユーピロン・シート NF-2000」）に、バーコーターを用いて塗工した後、熱風乾燥器を用いて 80°C 、1 分間乾燥することにより膜厚 $5\ \mu\text{m}$ の塗工膜を得た。塗工膜をベルトコンベア式の紫外線照射装置（高圧水銀灯 12

0 W / c m² 灯)を用いて、コンベアスピード 1 0 m / 分で紫外線照射 (積算光量 4 0 0 m J / c m²) して硬化膜を得た。この硬化膜を使用し成型加工を想定した伸張性試験を行った結果および自動車分野などの特定用途向けを想定した耐薬品性試験を行った結果を表 9 に示す。

[0295] (伸張性試験)

各硬化膜を基材と共に、J I S K 6 2 5 1 - 1 号規格に準拠したダンベル形状に裁断することにより伸張性試験片を得た。なお、チャック間距離は 4 c m であり幅は 1 c m である。試験機として島津製作所製「E Z - S X」を使用し、このダンベル片を用いて引っ張り試験を行った。

[0296] 伸張条件：室温下、1 0 0 m m / 分の引っ張り速度で実施した。

[0297] 伸長判定：チャック間距離の 4 c m を基準とし、元の長さの 7 0 % に相当する 2 . 8 c m、8 0 % に相当する 3 . 2 c m にそれぞれ引っ張った際の、塗膜の傷の有無を確認した。加飾フィルムを想定した場合まったく傷がないことが望ましく、より長く伸張できる方がさらに望ましい。

[0298] (判定基準)

○：傷無し

△：1 0 ~ 2 0 本程度の傷が入る

×：多数の傷が入る

[0299] (耐薬品性試験)

各硬化膜を基材と共に 4 c m 四方の正方形に裁断を行った後、熱風乾燥器 (1 6 0 °C) で 1 0 分ベークを行い、(理想的に) 熱架橋が進行した硬化膜を得た。

[0300] 日焼け止めクリーム (Neutrogena 社製「Ultra Sheer、SPF # 5 5」) を、試験片の中央部分に 3 0 m g 乗せた後、3 c m 四方の正方形に裁断された P E T フィルム (厚さ 5 0 μ m) をその上に被せた。P E T フィルム上部から均一に荷重を加えることにより均一な円状 (直径 1 . 8 c m) にクリームを伸ばした。

[0301] 以下の条件下にて、熱風乾燥器 (8 0 °C、1 2 時間) で静置し、室温まで

放冷した後に水道水でクリームを洗い流し、試験片表面の外観を目視で観察することにより、薬品耐性を判定した。

[0302] 条件：PETフィルムを剥がし、試験片およびクリームが解放された状態。

[0303] (判定基準)

○：外観変化がなく（透明）

△：うっすらと曇っている

×：白化が発生（透明性なし）

[0304]

[表9]

例番号	鉛筆硬度	耐擦傷性	伸張性		成型性	薬品耐性
			70%	80%		
実施例201	H	○	○	○	○	○
実施例202	H	○	○	○	○	○
実施例203	H	○	○	○	○	○
実施例204	H	○	○	△	○	○
実施例205	H	○	○	△	○	○
実施例206	H	○	○	○	○	○
実施例207	H	○	○	○	○	○
実施例208	H	○	○	○	○	○
実施例209	H	○	○	○	○	○
実施例210	H	○	○	○	○	○
実施例211	H	○	○	○	○	○
実施例212	H	○	○	○	○	○
実施例213	H	○	○	○	○	○
実施例214	H	○	○	○	○	○
実施例215	H	○	○	△	○	○
実施例216	H	○	○	△	○	○
実施例217	H	○	○	△	○	○
実施例218	H	○	○	△	○	○
実施例219	H	○	○	△	○	○
実施例220	H	○	○	○	○	○
実施例221	H	○	○	○	○	○
実施例222	H	○	○	○	○	○
実施例223	H	○	○	○	○	○
実施例224	H	○	○	○	○	○
実施例225	H	○	○	○	○	○
実施例226	H	○	○	○	○	○
実施例227	H	○	○	○	○	○
実施例228	H	○	○	○	○	○
実施例229	H	○	○	○	○	○
実施例230	H	○	○	○	○	○
比較例201	4B	×	×	×	×	×
比較例202	4B	×	×	×	×	×
比較例203	3B	×	×	×	×	×
比較例204	3B	×	×	×	×	×
比較例205	5B	△	△	×	×	×
比較例206	4B	△	×	×	×	×
比較例207	3H	○	×	×	×	△
比較例208	H	△	△	×	×	△

[0305] 実施例201～230に示すように、本発明のフリル基含有ウレタン樹脂を使用した加飾シート用組成物は、比較例201～204のフリル基を含有しないウレタン樹脂を使用した加飾シート用組成物に対して、得られる架橋

膜の物性において、優れたハードコート性（鉛筆硬度、耐擦傷性）と伸張性を両立できることが明らかとなった。

[0306] 比較例 205 のような熱カチオン発生剤を用いてエポキシ架橋による熱架橋を利用する系や、比較例 206 のようなブロックイソシアと水酸基とによる熱架橋を利用する系と比較して、本発明のフランとアクリルとの熱架橋を利用する系（実施例 201～230）は、塗膜のハードコート性（鉛筆硬度、耐擦傷）の観点で明らかに優れていることが明らかとなった。架橋に利用する反応形態の差が硬化性に反映することが推察されるが詳細は明らかではない。

[0307] また、本発明の加飾シート用組成物を利用した架橋膜は伸張性に優れる結果となり、加飾フィルムに適応可能な十分な伸張性を有することが明らかとなった。

[0308] 実施例 226～230 が示すように、種々の重合性化合物（B）や重合開始剤（C）との配合において十分な伸張性とハードコート性を有する架橋膜を得ることが明らかとなった。

[0309] また、比較例 207 のように多官能アクリレートを単独で用いた場合、架橋度が高くなるため鉛筆硬度や耐擦傷性などのハードコート性は非常に優れるが、伸張性が非常に悪いため加飾シートに適応することは難しい。さらに比較例 8 のように一般に硬化性と伸張性のバランスが良いとされるウレタンアクリレートを単独で用いた場合、鉛筆硬度は問題なく、伸張性も比較例 7 よりは良化しているが十分ではなく、本発明の架橋組成物を用いた場合と比較して劣る結果となっている。

[0310] したがって、本発明の加飾シート用組成物は、フリル基含有ウレタン樹脂（A2）、重合組成物（B）、重合開始剤（C）から構成されることで、種々の熱成型に対応可能な加飾フィルムを得るための、優れた伸張性とハードコート性を合わせ持つ架橋膜を得られることが明らかとなった。

[0311] <真空成型性試験>

実施例 201～230 および比較例 201～208 で得られた組成物を、

ポリカーボネート基材（厚み 1 mm：三菱ガス化学社製「ユーピロン・シート NF-2000」）に、バーコーターを用いて塗工した後、熱風乾燥器を用いて 80℃、1 分間乾燥させることにより膜厚 5 μ m の塗工膜を得た。塗工膜をベルトコンベア式の紫外線照射装置（高圧水銀灯 120 W / cm^2 灯）を用いて、コンベアスピード 10 m / 分で紫外線照射（積算光量 400 mJ / cm^2 ）して加飾シートを得た。

[0312] 続いて、加飾シートを、真空成型機（成光産業社製「300X」）にセッティングを行い、直方体（縦：65 mm、横 65 mm、高さ 25 mm）の型を用いて、加熱真空成型（ヒーター温度 300℃、推定基材表面温度 200℃）を実施した。外観を観察し、成型に伴加飾シートのヒビや割れの有無がないか確認した結果を表 9 に示す。

[0313] （判定基準）

○：ヒビや割れがなく透明

△：部分的にヒビや割れを確認

×：全体的なヒビや割れを確認

[0314] 本発明の加飾シート用組成物から形成された硬化膜を有する加飾シートは、成型性に優れる結果となった。故に種々の成型方式に対応可能な成型性を有していることが明らかとなった。

[0315] 本発明の加飾シート用架橋組成物から形成された硬化膜を有する加飾シートは、優れた薬品耐性を示した（実施例 1～30、比較例 1～8）。日焼け止めクリームに対する耐性を有することで、自動車用途、特に自動車の内装部品などに好ましく利用することが可能である。

[0316] 本発明の加飾シート用組成物より得られる架橋膜は、成型性とハードコート性が高いレベルで両立しているため、本発明の組成物を利用することで、種々の成型方式に対応可能な優れた加飾フィルムを得ることが可能である。

[0317] 加飾フィルムの用途としては、プラスチックの加飾であれば特に制限はないが、例えば、スマートフォンなどの携帯電話、モバイルパソコンを含むノート型パソコンなどの電子機器や、自動車用の内外装部品、建材などの分野で

使用可能である。

請求の範囲

- [請求項1] フリル基含有化合物（A）と、重合性化合物（B）と、重合開始剤（C）と、を含む加飾シート用組成物。
- [請求項2] フリル基含有化合物（A）が、重量平均分子量が1000以上の重合体である、請求項1記載の加飾シート用組成物。
- [請求項3] フリル基含有化合物（A）が、フリル基含有（メタ）アクリル樹脂（A1）である、請求項1または2記載の加飾シート用組成物。
- [請求項4] フリル基含有化合物（A）が、フリル基含有単量体（a1-1）を含む単量体の重合体である、請求項1または2記載の加飾シート用組成物。
- [請求項5] 単量体（a1-1）が、フルフリルメタクリレートである、請求項3記載の加飾シート用組成物。
- [請求項6] フリル基含有化合物（A）が、フリル基含有ウレタン樹脂（A2）である、請求項1記載の加飾シート用組成物。
- [請求項7] フリル基含有ウレタン樹脂（A2）が、片末端に少なくとも一つの活性水素基を有するフリル基含有（メタ）アクリル共重合体（a2）と、ポリイソシアネート（b2）との反応物である、請求項6記載の加飾シート用組成物。
- [請求項8] フリル基含有ウレタン樹脂（A2）が、片末端に少なくとも一つの活性水素基を有するフリル基含有（メタ）アクリル共重合体（a2）と、ポリイソシアネート（b2）と、ポリオール（c2）（ただし、（a2）は除く）との反応物である、請求項6記載の加飾シート用組成物。
- [請求項9] 前記（メタ）アクリル共重合体（a2）が、フリル基を有する単量体、フリル基を有しない単量体、および少なくとも一つの活性水素基を有するメルカプト化合物の共重合体である、請求項7または8記載の加飾シート用組成物。
- [請求項10] 基材上に、請求項1～9いずれか記載の加飾シート用組成物から形

成された硬化膜を有する加飾シート。

[請求項11] 請求項10記載の加飾シートから形成された成型加工品。

[請求項12] 請求項1～9いずれか記載の加飾シート用組成物を基材に塗布する第一の工程と、活性エネルギー線を照射することにより硬化する第二の工程と、成型加工する第三の工程、とを含む成形加工品の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/015595

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/44(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08F290/00(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F2/44, B32B27/00, C08F290/00, C09D4/00, C09D7/12

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 63-68604 A (Nippon Mektron, Ltd.), 28 March 1988 (28.03.1988), claims; page 3, upper right column, line 15 to lower left column, line 15; examples (Family: none)	1-4, 10-12 5-9
Y A	JP 2009-20496 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 29 January 2009 (29.01.2009), claims; examples (Family: none)	1-5, 10-12 6-9
Y	JP 2015-38173 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 26 February 2015 (26.02.2015), claims; paragraph [0001] (Family: none)	1-5, 10-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 May 2017 (17.05.17)

Date of mailing of the international search report
30 May 2017 (30.05.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/015595

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2015-189209 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 02 November 2015 (02.11.2015), claims & US 2016/0214345 A1 claims & WO 2015/046549 A1 & EP 3053738 A1 & CN 105593015 A & KR 10-2016-0063353 A	1-5, 10-12
A	JP 2016-27116 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 18 February 2016 (18.02.2016), the entire specification (Family: none)	1-12
P, X P, A	JP 2017-49374 A (Fujifilm Corp.), 09 March 2017 (09.03.2017), claims; examples (Family: none)	1-5, 10-12 6-9
P, X P, A	WO 2016/204148 A1 (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 22 December 2016 (22.12.2016), claims; paragraph [0001]; examples (Family: none)	1-5, 10-12 6-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F2/44(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08F290/00(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F2/44, B32B27/00, C08F290/00, C09D4/00, C09D7/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 7 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 63-68604 A (日本メクトロン株式会社) 1988.03.28, 特許請求の範囲、3 頁右上欄 15-左下欄 15 行、実施例 ファミリーなし	1-4, 10-12 5-9
Y A	JP 2009-20496 A (日立化成工業株式会社) 2009.01.29, 特許請求の範囲、実施例 ファミリーなし	1-5, 10-12 6-9

☑ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 5 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 5 . 2 0 1 7

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

繁田 えい子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 3 4 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2015-38173 A (三菱レイヨン株式会社) 2015. 02. 26, 特許請求の範囲、[0001] ファミリーなし	1-5, 10-12
Y	JP 2015-189209 A (大日本印刷株式会社) 2015. 11. 02, 特許請求の範囲 & US 2016/0214345 A1, 特許請求の範囲 & WO 2015/046549 A1 & EP 3053738 A1 & CN 105593015 A & KR 10-2016-0063353 A	1-5, 10-12
A	JP 2016-27116 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2016. 02. 18, 明細書全体 ファミリーなし	1-12
PX PA	JP 2017-49374 A (富士フイルム株式会社) 2017. 03. 09, 特許請求の範囲、実施例 ファミリーなし	1-5, 10-12 6-9
PX PA	WO 2016/204148 A1 (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2016. 12. 22, 特許請求の範囲、[0001]、実施例 ファミリーなし	1-5, 10-12 6-9