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

特許第6848621号
(P6848621)

(45)発行日　令和3年3月24日(2021.3.24)　(24)登録日　令和3年3月8日(2021.3.8)

(51)Int.Cl.		F I		
C08F 299/00	(2006.01)	C08F	299/00	
C08K 3/36	(2006.01)	C08K	3/36	
B32B 27/16	(2006.01)	B32B	27/16	101
B32B 27/00	(2006.01)	B32B	27/00	E

請求項の数 7　(全 31 頁)

(21)出願番号　特願2017-73975(P2017-73975)
(22)出願日　平成29年4月3日(2017.4.3)
(65)公開番号　特開2018-177838(P2018-177838A)
(43)公開日　平成30年11月15日(2018.11.15)
審査請求日　令和2年2月4日(2020.2.4)

(73)特許権者　000222118
東洋インキＳＣホールディングス株式会社
東京都中央区京橋二丁目２番１号
(73)特許権者　711004436
東洋インキ株式会社
東京都中央区京橋二丁目２番１号
(72)発明者　石井　崇裕
東京都中央区京橋二丁目２番１号　東洋インキＳＣホールディングス株式会社内
(72)発明者　小暮　健人
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

審査官　牟田　博一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】活性エネルギー線硬化性樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
シリカ粒子（Ａ）、活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）、および液状媒体（Ｃ）を含有する活性エネルギー線硬化性組成物であって、
活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）が、２つ以上の活性エネルギー線硬化性官能基を有する構成単位（ａ）５～７０重量％、ポリシロキサンモノ（メタ）アクリレート由来の構成単位（ｂ）２５～８５重量％、および、その他（メタ）アクリレート由来の構成単位（ｃ）５～３５重量％（ただし、（ａ）～（ｃ）の合計を１００重量％とする）を含む共重合体であり、
前記活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）は、反応性基を有する（メタ）アクリレートと、ポリシロキサンモノ（メタ）アクリレートと、その他（メタ）アクリレートと、の共重合体であるアクリル樹脂前駆体に、当該反応性基と反応する基と、２つ以上の（メタ）アクリロイル基と、を有する低分子化合物を反応してなる樹脂であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
【請求項２】
ポリシロキサンモノ（メタ）アクリレート由来の構成単位（ｂ）が、２５～７０重量％である請求項１に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
【請求項３】
２つ以上の活性エネルギー線硬化性官能基を有する構成単位（ａ）が、３０～７０重量％である請求項１または２に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項４】
更に、活性エネルギー線硬化性化合物（Ｄ）（ただし活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）を除く）を含む、請求項１～３いずれか１項に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
【請求項５】
活性エネルギー線硬化性化合物（Ｄ）が、４官能以上の（メタ）アクリレート化合物である事を特徴とする、請求項４に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
【請求項６】
基材と、請求項１～５いずれか１項に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物から形成された樹脂層とを有する加飾シート。
【請求項７】
基材と、請求項１～５いずれか１項に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物から形成された樹脂層とを有する化粧材。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、シリカ粒子（Ａ）、活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）、および液状媒体（Ｃ）を含有する事で耐汚染性、繰り返し耐汚染性、硬化性、経時安定性、粘着テープ剥離性、低光沢性の優れた活性エネルギー線硬化性組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
建装材用、パッケージ用、光学製品用などの表面コート剤は意匠感や、光学的特性を持たせる意味合いでコート剤にシリカ粒子が配合されている。そして、これらのコート剤は最終製品として最表面になるため、耐汚染性、粘着テープ剥離性などの性能を持たせるためシリコーン樹脂を添加することが多い。ところが、シリカ粒子とシリコーン樹脂をそのまま併用すると、目的とする耐汚染性や粘着テープ剥離性が発現しにくくなり、シリカ粒子未配合のコート剤と比較して性能が劣っていた。これを補うためにシリコーン樹脂を大量に配合するなどの方策が取られているが、その分コスト面で不利である。
【０００３】
一方で、シリカ粒子を添加しないグロスの系において、耐汚染性の優れた活性エネルギー線硬化性樹脂が報告されている。（特許文献１～４）しかし、これらの活性エネルギー線硬化性樹脂にシリカ粒子を添加したとしてもシリカ粒子の吸着性、硬化膜最表面の凹凸構造等のために低光沢性と耐汚染性を両立する事は難しい。また、低光沢性と耐汚染性を兼ね備えた樹脂も開発が進められているが、２つの物性が高いレベルで両立されている樹脂は開発されていない。（特許文献５、６）
【０００４】
さらに、これまで、シリカ粒子に対して様々な組成の樹脂を添加することで、シリカ粒子由来の硬化物の硬化性を付与する試みはされているものの、シリカ粒子由来の硬化性とシリコーン由来の耐汚染性を両立したシリコーン樹脂は開発されていない。
【０００５】
またシリカ粒子未配合品においても、電子線または紫外線硬化性樹脂をメインバインダーとした場合、その即硬化性が原因となり熱可塑性樹脂をメインバインダーとして使用した場合と比較してシリコーンが完全に表面に配向する前に硬化してしまい耐汚染性が劣るという欠点がある。（特許文献７～１１）
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】特開２００７－２６９９８５号公報
【特許文献２】特開２００９－１７９６８９号公報
【特許文献３】特開２００７－０７７１８８号公報

【特許文献４】特開２００１－００２７４４号公報
【特許文献５】特開２０１６－１２１３５０号公報
【特許文献６】特開２００８－０５６７４９号公報
【特許文献７】特開２００１－２２５４２０号公報
【特許文献８】特開２００７－０１５２３２号公報
【特許文献９】特開２００７－０１６１３９号公報
【特許文献１０】特開２００８－２４７０１６号公報
【特許文献１１】特開２０１１－２０１９３８号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】
本発明では、上記背景技術を鑑み、低光沢性および耐汚染性に優れる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００８】
本発明は、シリカ粒子（Ａ）、活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）、および液状媒体（Ｃ）を含有する活性エネルギー線硬化性組成物であって、
活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）が、２つ以上の活性エネルギー線硬化性官能基を有する構成単位（ａ）５～７０重量％、ポリシロキサンモノ（メタ）アクリレート由来の構成単位（ｂ）２５～８５重量％、および、その他（メタ）アクリレート由来の構成単位（ｃ）５～３５重量％（ただし、（ａ）～（ｃ）の合計を１００重量％とする）を含む共重合体であることを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に関する。
【０００９】
また、本発明は、ポリシロキサンモノ（メタ）アクリレート由来の構成単位（ｂ）が、２５～７０重量％である前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に関する。
【００１０】
また、本発明は、２つ以上の活性エネルギー線硬化性官能基を有する構成単位（ａ）が、３０～７０重量％である前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に関する。
【００１１】
また、本発明は、更に、活性エネルギー線硬化性化合物（Ｄ）（ただし活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）を除く）を含む、前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に関する。
【００１２】
また、本発明は、活性エネルギー線硬化性化合物（Ｄ）が、４官能以上の（メタ）アクリレート化合物であることを特徴とする、前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に関する。
【００１３】
また、本発明は、基材と、前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物から形成された樹脂層とを有する加飾シートに関する。
また、本発明は、基材と、前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物から形成された樹脂層とを有する化粧材に関する。
【発明の効果】
【００１４】
本発明によれば、シリカ粒子（Ａ）に対して、活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）を用いることで、耐汚染性、繰り返し耐汚染性、硬化性、経時安定性、粘着テープ剥離性、低光沢性の優れた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を提供することができる。
【発明を実施するための形態】
【００１５】
まず、本発明の各構成要素について説明する。本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、シリカ粒子（Ａ）と活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）を含むことで耐汚染性、繰り返し耐汚染性、硬化性、経時安定性、粘着テープ剥離性、低光沢性を実現することがで

きる。
【００１６】
＜シリカ粒子（Ａ）＞
特に限定されるものではなく、以下の例示は本発明を限定するものではないが、シリカ粒子（Ａ）としては、周知の方法で製造され市販されているシリカ粒子粉末を用いることができる。または、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に使用できる溶剤又は水によって懸濁した状態のコロイダルシリカを用いることができる。
【００１７】
シリカ粒子（Ａ）は、表面にシランカップリング剤やマイクロクリスタリン、アルミナ等の有機物、無機物が吸着したものや、これらの成分を有さない未処理のものがある。シリカ粒子（Ａ）は特に限定されないが、未処理のシリカ、表面がシランカップリング剤やマイクロクリスタリンにより処理されているシリカを用いることが好ましく、さらに好ましくは、コストの点で未処理のシリカである。シリカ粒子の粒径は５ｎｍ～１００μｍが好ましく、１μｍ～１００μｍが更に好ましく、１μｍ～５０μｍが更に好ましいが、膜厚や光沢に応じて適宜選択されるため、特に制限されない。同様に、形状についても特に制限されない。
【００１８】
本発明においては、シリカ粒子（Ａ）の添加量は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物中の固形分の全量を基準として３～３０重量％使用する事が好ましい。シリカ粒子（Ａ）が３重量％より少ないと満足する意匠感や光学特性が得られず、３０重量％より多いと活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の流動性を下げ、塗工適性を悪化させる原因となる場合がある。
【００１９】
なお、本願では、「（メタ）アクリロイル」、「（メタ）アクリル」、「（メタ）アクリル酸」、「（メタ）アクリレート」、及び「（メタ）アクリロイルオキシ」と表記した場合には、特に説明がない限り、それぞれ、「アクリロイル及び／又はメタクリロイル」、「アクリル及び／又はメタクリル」、「アクリル酸及び／又はメタクリル酸」、「アクリレート及び／又はメタクリレート」、及び「アクリロイルオキシ及び／又はメタクリロイルオキシ」を表すものとする。
【００２０】
＜活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）＞
活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）が、２つ以上の活性エネルギー線硬化性官能基を有する構成単位（ａ）５～７０重量％、ポリシロキサンモノ（メタ）アクリレート由来の構成単位（ｂ）２５～８５重量％、および、その他（メタ）アクリレート由来の構成単位（ｃ）５～３５重量％（ただし、（ａ）～（ｃ）の合計を１００重量％とする）を含む共重合体である。
【００２１】
活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）はポリシロキサン基を付与することで、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を形成した際に、塗膜の表面の耐汚染性を付与することが可能になる。また、活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）は活性エネルギー線に対する硬化性を示す。
【００２２】
活性エネルギー線硬化性官能基としては特に限定されないが、（メタ）アクリロイル基等が挙げられる。
【００２３】
２つ以上の活性エネルギー線硬化性官能基を有する構成単位（ａ）を構築する方法としては、活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）の前駆体であるアクリル樹脂に（メタ）アクリロイル基等の活性エネルギー線硬化性官能基を導入する方法が挙げられる。このような方法として例えば、
１）前駆体である樹脂中のイソシアネート基に、水酸基と２つ以上の（メタ）アクリロイ

ル基を有する化合物（α）を反応させる方法、
２）前駆体である樹脂中の水酸基と、２つ以上のイソシアネート基を有する化合物（β）とを反応させた後に、水酸基と２つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（α）を反応させる方法、
３）前駆体である樹脂中のエポキシ基に、カルボキシ基と（メタ）アクリロイル基を有する化合物（γ）を反応させた後、反応によって生成した水酸基にイソシアネート基と（メタ）アクリロイル基を有する化合物（δ）を反応させる方法、
４）前駆体である樹脂中のエポキシ基に、カルボキシ基と（メタ）アクリロイル基を有する化合物（γ）を反応させた後、酸クロライドと（メタ）アクリロイル基を有する化合物（ε）を反応させる方法、
５）前駆体である樹脂中の水酸基に、酸無水物基を１つ有する化合物（ζ）を反応させた後、反応によって生成したカルボキシ基にエポキシ基と（メタ）アクリロイル基を持つ化合物（η）を反応させる方法、
６）前駆体である樹脂中の水酸基に、酸無水物基を２つ有する化合物（θ）を反応させた後、反応によって生成したカルボキシ基および残存した酸無水物基に、それぞれ、エポキシ基と（メタ）アクリロイル基を持つ化合物（η）および水酸基と（メタ）アクリレートを持つ化合物を反応させる方法、
７）水酸基と（メタ）アクリロイル基を有する化合物（ι）と２つ以上のイソシアネート基を有する化合物（β）とを反応させた後、重合を行う事で樹脂中にイソシアネート基を導入し、水酸基と２つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（α）を反応させる方法、
等が挙げられるが、上記例示は本発明を限定するものではない。
汎用性の観点で、上記１）～３）、５）、６）が好ましく、上記１）、２）が更に好ましい。

【００２４】
前駆体である樹脂中にイソシアネート基を導入するための、イソシアネート基含有モノマーとしては、２－イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、４－イソシアナトブチルメタクリレート、４－イソシアネートブチルアクリレート、１，１－（ビスアクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート、イソシアン酸３－イソプロペニル-α,α-ジメチルベンジル、メタクリロイルオキシエトキシエチルイソシアネート、アクリロイルオキシエトキシエチルイソシアネート、（メタ）アクリロイルオキシプロピルイソシアネート等が挙げられる。
また、イソシアネート基としては、ブロックイソシアネート基も含まれ、使用する事ができる。ブロックイソシアネート基とは、通常の条件では、イソシアネート基を他の官能基で保護することにより該イソシアネート基の反応性を抑える一方で、加熱により脱保護し、活性なイソシアネート基を再生させることができるイソシアネートブロック体のことを示す。
例えば、メタクリル酸２－（０－［１’－メチルプロピリデンアミノ］カルボキシアミノ）エチル、２－［（３，５－ジメチルピラゾリル）カルボニルアミノ］エチルメタクリレート等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、２種以上併用しても良い。

【００２５】
水酸基と２つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（α）としては、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールアクリレート 、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸ＥＯ変性ジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【００２６】
前駆体である樹脂中に水酸基を導入するための、水酸基含有モノマーとしては、２－ヒド

ロキシエチル（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、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシビニルベンゼン、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピルアクリレートまたは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）、２－メチルプロペン酸２，３－ジヒドロキシプロピル、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、２種以上を併用しても良い。

【００２７】

２つ以上のイソシアネート基を有する化合物（β）としては、トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ペンタン－１，５－ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、２，４，４，－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、４，４’－メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート))、ω,ω’－ジイソシアネートジメチルシクロヘキサン、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレン－１，５－ジイソシアネート、トリジンジイソシアネート等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、２種以上併用しても良い。

【００２８】

前駆体である樹脂中のエポキシ基を導入するための、エポキシ基含有モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸グリシジル、α－エチル（メタ）アクリル酸グリシジル、α－ｎ－プロピル（メタ）アクリル酸グリシジル、α－ｎ－ブチル（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸－３，４－エポキシブチル、（メタ）アクリル酸－４，５－エポキシペンチル、（メタ）アクリル酸－３，４－エポキシブチル、（メタ）アクリル酸－６，７－エポキシペンチル、α－エチル（メタ）アクリル酸－６，７－エポキシペンチル、β－メチルグリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸－３，４－エポキシシクロヘキシル、ラクトン変性（メタ）アクリル酸－３，４－エポキシシクロヘキシル、ビニルシクロヘキセンオキシド等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、２種以上併用しても良い。

【００２９】

カルボキシ基と（メタ）アクリロイル基を有する化合物（γ）としては、例えば、（メタ）アクリル酸、２－アクリロイロキシエチルコハク酸、２－アクリロイロキシエチルフタル酸、２－アクリロイロキシヘキサヒドロフタル酸等、（メタ）アクリル酸ダイマー等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、２種以上併用しても良い。

【００３０】

イソシアネート基と（メタ）アクリロイル基を有する化合物（δ）としては、前述のイソシアネート基含有モノマーとして例示したものを使用することができる。

【００３１】

酸クロライドと（メタ）アクリロイル基を有する化合物（ε）としては、アクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド、２－トリフルオロメチルアクリル酸クロリド、アクリル酸ブロミド、メタクリル酸ブロミド、２－トリフルオロメチルアクリル酸ブロミドなどが挙げられる。これらの中でも、入手の容易さの観点から、アクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド、２－トリフルオロメチルアクリル酸クロリドが好ましい。

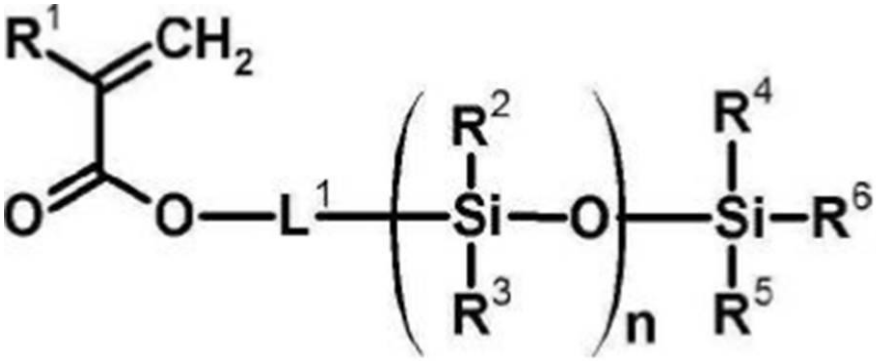
【００３２】

酸無水物基を１つ有する化合物（ζ）としては、トリメリット酸無水物、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フマル酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、ブタン－１，２，３，４－テトラカルボン酸二無水物等が挙げられ、これらは単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００３３】

エポキシ基と（メタ）アクリロイル基を持つ化合物（η）としては、前述のエポキシ基含有モノマーとして例示したものを使用することができる。

【００３４】
酸無水物基を２つ有する化合物（θ）としては、ピロメリット酸二無水物、ナフタレン－１，４，５，８－テトラカルボン酸二無水物及びベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ブタン－１，２，３，４－テトラカルボン酸二無水物、３，３’４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物等が挙げられ、これらは単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。
【００３５】
水酸基と（メタ）アクリレートを持つ化合物（ι）としては、前述の水酸基含有モノマーとして例示したものを使用することができる。
【００３６】
活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）を調製するに当たり、エチレン性不飽和単量体１００重量％中の２つ以上の活性エネルギー線硬化性官能基を有する構成単位（ａ）の割合は、５～７０重量％が好ましく、１５～７０重量％が更に好ましく、３０～７０重量％が更に好ましい。
【００３７】
活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）を調製するに当たり、２つ以上の活性エネルギー線硬化性官能基を有する構成単位（ａ）の活性エネルギー線硬化性官能基の数は２つ以上が好ましく、３つ以上がさらに好ましい。
【００３８】
本発明のポリシロキサンモノ（メタ）アクリレート由来の構成単位（ｂ）を構成するためのモノマーとしては、１分子中に１つの（メタ）アクリロイル基と、オルガノポリシロキサン単位を有しするものであれば特に限定されないが、下記一般式（１）で表される化合物が、入手性、製造コストや性能の面から好ましい。
【００３９】
一般式（１）
【化１】



（一般式（１）中、R^1は水素原子、または、メチル基であり、R^2～R^6はそれぞれ独立に、炭素数１～４のアルキル基であり、L^1は、炭素数１～２０の置換または無置換の直鎖、分岐または脂環式のアルキレン基、または置換または無置換のアリーレン基が挙げられ、ｎは１～３００の整数である。）
【００４０】
一般式（１）における、R^2～R^6の炭素数１～４のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、ターシャリブチル基、イソブチル基、または、セカンダリーブチル基が挙げられる。
【００４１】
一般式（１）におけるL^1は、炭素数１～２０の置換または未置換の直鎖、分岐、または脂環式のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン、または、１，

２－シクロヘキセン基、１，３－シクロヘキセン基、１，４－シクロヘキセン基、２－メチルプロペン基等が挙げられる。

【００４２】

一般式（１）におけるL^1は、置換または未置換のアリーレン基としてはフェニレン基、ノニルフェニレン基、または、パラクミルフェニレン基等が挙げられる。

【００４３】

ポリシロキサンモノ（メタ）アクリレート由来の構成単位（ｂ）の成分の存在により、得られる硬化性樹脂組成物の表面に耐汚染性や繰り返し耐汚染性が付与されるものとなり、さらに組成物表面に現れるシリカ粒子（Ａ）に対しても表面の被覆を施すことによって、さらなる耐汚染性が付与される。

【００４４】

一般式（１）で示されるポリシロキサンモノ（メタ）アクリレートにおける、好ましいｎの範囲としては、ｎ＝５～２００であり、好ましくはｎ＝５～１７０であり、さらに好ましくはｎ＝３０～１００である。上記範囲内であると、耐汚染性に優れる。

【００４５】

一般式（１）で示されるポリシロキサンモノ（メタ）アクリレートとしては、商品名「Ｘ－２２－１７４ＤＸ」（信越シリコーン社製）「Ｘ－２２－２４２６」（信越シリコーン社製）、商品名「Ｘ－２２－１７４ＡＳＸ」（信越シリコーン社製）、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－０７１１」（ＪＮＣ（株）社製）、商品名「サイラプレーンＦＭ－０７２５」（ＪＮＣ（株）社製）等として容易に入手することが出来る。また、これらのモノマーを単独で用いても、複数混合してもよい。

【００４６】

活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）を調整するに当たり、ポリシロキサンモノ（メタ）アクリレート由来の構成単位（ｂ）は、エチレン性不飽和単量体１００重量％中、耐汚染性の観点で２５～８５重量％含有することが望ましく、好ましくは２５～８０重量％、より好ましくは２５～７０重量％である。

【００４７】

活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）を調整するに当たり使用することができるモノマーとしては、２つ以上の活性エネルギー線硬化性官能基を有する構成単位（ａ）を構築するためのモノマー、およびポリシロキサンモノ（メタ）アクリレートとラジカル重合可能な（メタ）アクリレートであれば特に限定されず、用途に応じて適宜選択することができる。例えば、

【００４８】

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、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソアミル（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、２－エチルヘキシル（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、ラウリル（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、ステアリル（メタ）アクリレート、又はイソステアリル（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；

【００４９】

シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ターシャリ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、又はイソボルニル（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；

【００５０】

トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート、又はテトラフルオロプロピル（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；テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、又は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；

【００５１】

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、又は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；

【００５２】

2-ヒドロキシエチル（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、グリセロールモノ（メタ）アクリレート、４-ヒドロキシビニルベンゼン、２－ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレートまたは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）等の水酸基を有する（メタ）アクリレート類；

【００５３】

メトキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、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、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、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、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、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ｎ － ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ｎ － ブトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、２ － メトキシエチル(メタ)アクリレート、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；

【００５４】

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；

あるいは、これらの混合物があげられる。

【００５５】

その他の重合性単量体としては、エポキシ基を有する（メタ）アクリレート（ａ）、ポリシロキサンモノ（メタ）アクリレート（ｂ）との重合性および、モノマー同士の相溶性の観点からアルキル（メタ）アクリレート類が好ましい。

【００５６】

アルキル（メタ）アクリレート類は特に限定されないが、直鎖アルキル（メタ）アクリレート類としてはメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレートが好ましい。

【００５７】

分岐アルキル（メタ）アクリレート類としてはターシャリブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレートが好ましい。

【００５８】

また、上記以外にその他の重合性単量体も使用することができる。重合性単量体としては、

スチレン、α－メチルスチレン、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸ビニル、又は（メタ）アクリル酸アリル等のビニル類；

（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、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド、又は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；

（メタ）アクリロニトリル等のニトリル類；

【００５９】

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、又は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；

などが挙げられる。

【００６０】

活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）を得る方法としては、フリーラジカル重合、及びリビングラジカル重合等、公知の方法が使用できる。

【００６１】

フリーラジカル重合法の場合は、重合開始剤を使用するのが好ましい。重合開始剤としては例えば、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）、２，２'－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）、ジメチル１，１'－アゾビス（１－シクロヘキサンカーボキシレート）、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）、または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。有機過酸化物の例としては、過酸化ベンゾイル、ｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキサエート、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、またはジアセチルパーオキシド等が挙げられる。これらの重合開始剤は、単独で、若しくは２種類以上組み合わせて用いることができ、活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）の物性の観点から、好ましくは２，２'－アゾビスイソブチロニトリル、２，２'－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、ジメチル２，２'－アゾビス（２－メチルプロピオネート）である。反応温度は好ましくは４０～１５０℃、より好ましくは５０～１１０℃、反応時間は好ましくは３～３０時間、より好ましくは５～２０時間である。

【００６２】

リビングラジカル重合法は一般的なラジカル重合に起こる副反応が抑制され、更には、重合の成長が均一に起こる為、容易にブロックポリマーや分子量の整った樹脂を合成できる。

【００６３】

中でも、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤とし、遷移金属

錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法は、広範囲の単量体に適応できる点、既存の設備に適応可能な重合温度を採用できる点で好ましい。原子移動ラジカル重合法は、下記の参考文献１～８等に記載された方法で行うことができる。

【００６４】

（参考文献１）Ｆｕｋｕｄａら、Ｐｒｏｇ．Ｐｏｌｙｍ．Ｓｃｉ．２００４，２９，３２９

（参考文献２）Ｍａｔｙｊａｓｚｅｗｓｋｉら、Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．２００１，１０１，２９２１

（参考文献３）Ｍａｔｙｊａｓｚｅｗｓｋｉら、Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．１９９５，１１７，５６１４

（参考文献４）Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ １９９５，２８，７９０１，Ｓｃｉｅｎｃｅ，１９９６，２７２，８６６

（参考文献５）ＷＯ９６／０３０４２１

（参考文献６）ＷＯ９７／０１８２４７

（参考文献７）特開平９－２０８６１６号公報

（参考文献８）特開平８－４１１１７号公報

【００６５】

上記重合には有機溶剤を用いることが好ましい。有機溶剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ｎ－プロピル、アセトン、メチルエチルケトン、および、メチルイソブチルケトン等が用いられる。これらの重合溶媒は、２種類以上混合して用いてもよい。

【００６６】

２つ以上の活性エネルギー線硬化性官能基を有する構成単位（ａ）を構築する方法のうち、イソシアネート基と水酸基を反応させる方法としては、特に制限されず各種公知の方法を採用することができる。通常は、共重合体と、水酸基と２つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（α）とを混合し、必要に応じて各成分と反応せず、且つ相溶性のよい溶剤を用いてもよい。さらに、イソシアネート基と水酸基の反応には、３０～１１０℃の温度領域での反応が好適に進行する。反応の温度領域を考慮し、使用する溶剤は、例えば、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンが好ましく、単独で用いても、複数混合してもよい。この反応では、反応時間を短くする目的で、触媒を用いることができる。触媒としては、具体的には、ジオクチル錫、オクチル酸スズ、ジブチルスズジラウレート、スタナスオクトエート、ジブチルジラウリン酸、オクチル酸亜鉛、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシ ビス（エチルアセトアセテート）、チタンテトラノルマルブトキシド、チタンテトラ-2-エチルヘキソキシド、チタンテトラアセチルアセトネート等の金属化合物、あるいはトリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエチレンジアミン、ジメチルベンジルアミン等の３級アミン、ナフテン酸鉛、酢酸カリウム等のカルボキシレート、トリエチルホルフィン、等のトリアルキルホルフィンを０．０１～１ＰＨＲ添加する事が好ましい。

【００６７】

２つ以上の活性エネルギー線硬化性官能基を有する構成単位（ａ）を構築する方法のうち、エポキシ基とカルボキシ基の反応方法としては、特に制限されず各種公知の方法を採用することができる。通常は、カルボキシ基と（メタ）アクリレートを持つ化合物とを混合し、必要に応じて各成分と反応せず、且つ相溶性のよい溶剤を用いてもよい。さらに、カルボキシ基と（メタ）アクリレートを持つ化合物の付加反応には、８０～１２０℃の温度領域での反応が好適に進行する。反応の温度領域を考慮し、使用する溶剤は、溶剤沸点が１００℃以上の、例えば、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンが好ましく、単独で用いても、複数混合してもよい。この付加反応では、反応時間を短くする目的で、触媒を用いることができる。触媒としては、具体的には、ピリジン、ピロール、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミンやアンモニア等のアミン類、トリブチルフォスフィン、トリフェニルフォスフィン等のフォスフィン類

等の塩基性触媒、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、トリブトキシアルミニウム、テトラブトキシトリチタニウム等の金属アルコキシド化合物、塩化アルミニウム等のルイス酸、ジブチル錫ジラウレート等の有機錫化合物等の酸触媒が挙げられる。

【００６８】

エポキシ基と、カルボキシ基と（メタ）アクリレートを持つ化合物との反応物を酸クロライドと（メタ）アクリレートを持つ化合物を持つ化合物を反応させる方法としては、特に制限されず各種公知の方法を採用することができる。前記化合物を混合し、必要に応じて前記化合物と反応せず、且つ相溶性のよい溶剤を用いてもよい。さらに、－２０～１２０℃の温度領域での反応が好適に進行する。

また、副生成物をトラップする目的で塩基を用いることができる。たとえば、トリエチルアミン、ピリジン、２－メチルピリジン、２－メチル－５－エチルピリジン、２，６－ジメチルピリジン、トリエチレンテトラミン、トリエタノールアミン、ピペラジン、ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン、炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属の炭酸水素塩などが挙げられる。これらは１種を単独で使用してもよいし、２種以上を混合して使用してもよい。

塩基の使用量は、エポキシ基とカルボキシ基と（メタ）アクリレートを持つ化合物の反応物に対して、１～１０倍モルの範囲が好ましく、後処理の容易さの観点から、１～５倍モルの範囲がより好ましい。

【００６９】

活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）の分子量は、特に限定されるものではないが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定した重量平均分子量が３，０００～１０００，０００であることが好ましく、５，０００～７００，０００であることがより好ましく、８，０００～５００，０００であることがより好ましい。

【００７０】

活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）の二重結合当量は、特に限定されるものではないが、１３０～１７００である事が好ましい。更に好ましくは２００～１６００であり、更に好ましくは２３０～１６００であり、２６０～１５００である。

二重結合当量は「二重結合を有する樹脂の質量（ｇ）／二重結合を有する樹脂中に含まれる二重結合の数（ｍｏｌ）」によって示され、下記の式により算出した。

[二重結合当量]＝[活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）の全量（ｇ）]／[２つ以上の活性エネルギー線硬化性官能基を有する構成単位（ｂ）に由来する活性エネルギー線硬化性官能基の量（ｍｏｌ）]

【００７１】

活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）の添加量としては、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物中の固形分の全量を基準として０．１～２０重量％、好ましくは０．３～１０重量％である。０．１重量％よりも少ないと粘度の低減効果が低く、２０重量％以上では、皮膜の架橋度が下がり、膜物性が低下する場合がある。

【００７２】

活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）中に、二重結合をもつ構造単位とポリシロキサン基をもつ構造単位が本発明に規定する含有量で含む場合に耐汚染性が良好である。二重結合をもつ構造単位が存在しないもしくは量が少ない場合は、耐汚染性に必要な膜の硬さが付与されないため耐汚染性が発現しない。また、ポリシロキサン基をもつ構造単位が存在しないもしくは量が少ない場合は、膜の最表面に活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）の偏析量が必要量に達しないために耐汚染性が付与されない。

【００７３】

活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）の代わりにシリコーン（メタ）アクリレート等のポリシロキサンユニットを持つモノマーを活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に添加したとしても、ブリードしてしまい、必要な耐汚染性が付与されない。

【００７４】

＜液状媒体（Ｃ）＞

液状媒体（Ｃ）としては特に限定されないが、水や、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、ペンタノール、プロパノールなどのアルコール類、エチレングリコールなどの多価アルコール類及びその誘導体、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジメチルアセトアミドなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ｎ－プロピル、などのエステル類、トルエン、キシレンなどの非極性溶媒を用いることができる。

【００７５】

＜活性エネルギー線硬化性樹脂組成物＞

次に活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の製造方法について説明する。

製造方法は特に限定されないが、一部の液状媒体（Ｃ）中で活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）と必要に応じて活性エネルギー線硬化性化合物（Ｄ）を混合したのちにシリカ粒子（Ａ）を添加し、攪拌したのちに更に液状媒体（Ｃ）を添加し、希釈することが好ましい。

【００７６】

＜活性エネルギー線硬化性化合物（Ｄ）＞

活性エネルギー線硬化性化合物（Ｄ）としては、好ましくは重合性オリゴマー、重合性モノマー等が挙げられる。重合性オリゴマーは表面保護層に耐性、柔軟性、硬化性を付与することができ、数平均分子量（ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）により測定した。以下、同じとする。）１００以上のものが好適に用いられる。

【００７７】

重合性オリゴマーとしては、分子中にラジカル重合性不飽和基を持つオリゴマー、例えばエポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリエーテル（メタ）アクリレート、アクリル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【００７８】

エポキシ（メタ）アクリレート系オリゴマーは、例えば、比較的低分子量のビスフェノール型エポキシ樹脂やノボラック型エポキシ樹脂のオキシラン環に、（メタ）アクリル酸を反応しエステル化することにより得ることができる。また、このエポキシ（メタ）アクリレート系オリゴマーを部分的に二塩基性カルボン酸無水物で変性したカルボキシル変性型のエポキシ（メタ）アクリレートオリゴマーも用いることができる。ウレタン（メタ）アクリレート系オリゴマーは、例えば、ポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールとポリイソシアネートの反応によって得られるポリウレタンオリゴマーを、（メタ）アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。ポリエステル（メタ）アクリレート系オリゴマーとしては、例えば多価カルボン酸と多価アルコールの縮合によって得られる両末端に水酸基を有するポリエステルオリゴマーの水酸基を（メタ）アクリル酸でエステル化することにより、あるいは、多価カルボン酸にアルキレンオキシドを付加して得られるオリゴマーの末端の水酸基を（メタ）アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。ポリエーテル（メタ）アクリレート系オリゴマーは、ポリエーテルポリオールの水酸基を（メタ）アクリル酸でエステル化することにより得ることができる。

【００７９】

さらに、重合性オリゴマーとしては、他にポリブタジエンオリゴマーの側鎖に（メタ）アクリレート基をもつ疎水性の高いポリブタジエン（メタ）アクリレート系オリゴマー、主鎖にポリシロキサン結合をもつシリコーン（メタ）アクリレート系オリゴマー、小さな分子内に多くの反応性基をもつアミノプラスト樹脂を変性したアミノプラスト樹脂（メタ）アクリレート系オリゴマー、あるいはノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、脂肪族ビニルエーテル、芳香族ビニルエーテル等の分子中にカチオン重合性官能基を有するオリゴマーなどがある。

活性エネルギー線硬化性化合物（Ｄ）としては４官能以上の（メタ）アクリレートが好ましい。また、ウレタン（メタ）アクリレート、もしくは、ポリエステル（メタ）アクリレート系オリゴマーが好ましい。

【００８０】
重合性モノマーとしては、分子中にラジカル重合性不飽和基を持つ（メタ）アクリレート系モノマーが好適であり、中でも多官能性（メタ）アクリレートが好ましい。多官能性（メタ）アクリレートとしては、分子内にエチレン性不飽和結合を２個以上有する（メタ）アクリレートであればよく、特に制限はない。具体的にはエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルジ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジシクロペンテニルジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジ（メタ）アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ（メタ）アクリレート、イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、プロピオン酸変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールＡジアクリレートなどが挙げられる。これらの多官能性（メタ）アクリレートは１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

【００８１】
本発明においては、前記多官能性（メタ）アクリレートとともに、その粘度を低下させるなどの目的で、単官能性（メタ）アクリレートを、本発明の目的を損なわない範囲で適宜併用することができる。単官能性（メタ）アクリレートとしては、例えば、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、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、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、イソボルニル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらの単官能性（メタ）アクリレートは１種を単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。エチレンオキサイド変性トリメチロールアクリレートはそのエチレンオキサイドくり返し単位数（モル変性と表現される）が１～２０モルのもの等が挙げられるが、そのうち３～９モル変性のものが架橋した皮膜の物性に優れ、好ましい。

【００８２】
活性エネルギー線硬化性化合物（Ｄ）は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物中の固形分の全量を基準とし、２０～９５重量％用いる事が好ましい。２０重量％より少ないと皮膜物性が劣化し、９５重量％より多いと耐汚染性、粘着テープ剥離性等の塗膜物性を十分に発現させることが難しい場合がある。

【００８３】
活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）と活性エネルギー線硬化性化合物（Ｄ）の比率としては、重量比が１：３～１：１００が好ましい。活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）の量が不足すると満足する耐汚染性や繰り返し耐汚染性が発現されず、活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）の量が多いと塗工時にハジキの原因や硬化膜のゆず肌の原因となる場合がある。

【００８４】
活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）とシリカ（Ａ）の比率としては、重量比が１：１～１：１００が好ましく、１：１～１：５０が更に好ましく、１：１～１：３０が更に好まし

い。シリカ（Ａ）の量が不足すると満足する低光沢性や光学特性が発現されず、シリカ（Ａ）の量が多いと活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の流動性を下げ、塗工適性を悪化させる原因となる場合がある。

【００８５】

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の固形分の割合は、８０重量％以下が好ましい。固形分が８０重量％より多い場合、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の流動性を下げ、塗工適性を悪化させる原因、塗工時にハジキの原因、硬化膜のゆず肌の原因となる場合がある。

【００８６】

ラジカル重合性の架橋成分を紫外線により架橋させる場合には、光重合開始剤としてアセトフェノン類、ベンゾフェノン類、チオキサントン類、芳香族ジアゾニウム塩、メタロセンなどが挙げられる。また、重合促進剤として、アミン類、ホスフィン類を併用することも可能である。電子線により架橋させる場合にはこれらを配合しなくても良い。また、カチオン反応性の成分を紫外線により架橋させる場合には、カチオン系開始剤としては、ルイス酸のジアゾニウム塩、ルイス酸のヨードニウム塩、ルイス酸のスルホニウム塩、ルイス酸のホスホニウム塩、その他のハロゲン化物、トリアジン系開始剤、ボレート系開始剤、およびその他の光酸発生剤などが挙げられる。電子線により架橋させる場合にはこれらを配合しなくても良い。

【００８７】

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、必要に応じてさらに有機／無機フィラーを配合させることができ、艶調整や磨耗性を付与することができる。例えば、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂等の樹脂を溶剤に不溶になるまで高分子化し微粒子化した有機フィラー類、アルミナ、タルク、シリカ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、天然マイカ、合成マイカ、水酸化アルミニウム、沈降性硫酸バリウム、沈降性炭酸バリウム、チタン酸バリウム、硫酸バリウム等の無機フィラーが挙げられる。

【００８８】

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、必要に応じて着色剤、各種添加剤、例えば、シランカップリング剤、レベリング剤、消泡剤等を配合させることができ、シリコーン系、ポリマー系など特に限定されない。

【００８９】

＜加飾シート＞

本発明の加飾シートは、基材を有し、樹脂層（硬化膜）が本発明の感光性組成物を用いて形成されていれば特に制限はなく、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、ラミネート用加飾シート、転写用加飾シート、また建材用の化粧シートなどが挙げられる。

【００９０】

ラミネート用加飾シートは、基材上の片側に本発明の感光性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。

【００９１】

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、本発明の感光性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。

【００９２】

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。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、スピンコート法、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公知のコート法、印刷法を用いて積層することができる。

【００９３】

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。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、公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、公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、スピンコート法、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。

【００９４】

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構わない。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－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。

【００９５】

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種以上自由に混合して使用可能である。

【００９６】

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、ポリエチレンテレフタレート、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。

【００９７】

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ても構わない。

【００９８】

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。

【００９９】

加飾シートの製造方法としては、例えば、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を基材上に、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。

【０１００】

成膜方法としては、公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、スピンコート法、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。

【０１０１】

＜化粧材＞

本発明の加飾シート（化粧シート）をベニヤ板やパーティクルボード等に貼りつけて得られる化粧材は、住宅及びオフィスビルの内外装材、並びに家具等に用いることができる。このように使用される化粧シートの代表的な構成は以下のものが挙げられ、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物はその表面保護層を形成する。

1) 基材 / インキ層 / 表面保護層
2) 基材 / インキ層 / プライマー層 / 表面保護層
3) 基材 / インキ層 / 透明性樹脂層 / プライマー層 / 表面保護層
4) 基材 / シーラー層 / インキ層 / 表面保護層
5) インキ層 / 基材 / 表面保護層　等である。

この時、インキ層はベタ層、絵柄層、ベタ層 / 絵柄層　等必要に応じていずれかのパターンで構成されるが、特に制限はなく、必要な意匠性に応じて選択される。

【０１０２】

基材としては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリ乳酸などのポリエステル、ポリスチレン、ＡＳ樹脂、ＡＢＳ樹脂などのポリスチレン系樹脂、ナイロン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、セロハン、アルミ等からなるフィルム状もしくはシート状のもの、薄葉紙、クラフト紙、チタン紙、上質紙、リンター紙、バライタ紙、硫酸紙、和紙や、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリブタジエン樹脂等を含浸せしめた含浸紙等の紙基材が用いられる。さらに各基材は、金属酸化物などを表面に蒸着コート処理および/またはポリビニルアルコールなどがコート処理されていても良く、さらにコロナ処理などの表面処理が施されていても良い。

【０１０３】

インキ層は、化粧シート基材の上面に印刷模様層を形成するものである。インキ層に用いられるインキ組成物は、油性、水性のいずれのものでも構わない。インキ組成物は基本的に樹脂成分、顔料や染料等の着色剤および適宜加えられる消泡剤、レベリング剤等の添加剤、体質顔料、溶媒から構成される。樹脂成分として使用されるものとしては、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ニトロセルロースなどのセルロース系樹脂、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、セラック、スチレン化セラック、カゼイン、スチレン－マレイン酸樹脂、ロジン－マレイン酸樹脂等が挙げられる。着色剤、添加剤、体質顔料、溶媒は公知公用のものを用いることができる。

【０１０４】

プライマー層は、インキ層上に設けられ、活性エネルギー線硬化性組成物の基材への浸み込みを抑制、およびまたはインキ層との密着性を付与するものである。プライマー層にはインキ層と同様の樹脂及び添加剤、体質顔料、溶媒等の公知公用のものを用いることが出来る。

【０１０５】

シーラー層は、紙基材の様な浸透性基材の浸透防止を目的として設けられるが、フィルム基材とインキ層の密着性を付与する目的で設けても良い。シーラー層にはインキ層と同様

の樹脂及び添加剤、体質顔料、溶媒等の公知公用のものを用いることが出来る。更に、インキ層、プライマー層、シーラー層に硬化剤を加えて、２液硬化型としても良い。この場合、いずれか1層もしくは２ 層または全層に加えても良く、必要な物性によって適宜選択される。この硬化剤としては、各組成物中の樹脂が水酸基を有するならば、イソシアネート基を有するものが好ましく、カルボキシル基を有するもので有れば、エポキシ基を有するものが好ましい。また、活性エネルギー線硬化性組成物との密着性を向上する目的で、上記に挙げたエチレン性不飽和二重結合を有するものを加え、活性エネルギー線硬化性を有するものとしても良い。

【０１０６】

化粧シートは、絵柄模様層上に艶調整等を目的として、透明性樹脂層を形成してもよい。透明性樹脂層は、透明性のものであれば特に限定されず、無色透明、着色透明、半透明等のいずれも含む。上記透明性樹脂層を構成する樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、メラミン－尿素共縮合体、珪素樹脂、ポリシロキサン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、アイオノマー、ポリメチルペンテン、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステル、ポリカーボネート、セルローストリアセテート等を挙げることができる。また、上述の電離放射線硬化型樹脂を用いてもよい。これら樹脂は単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

【実施例】

【０１０７】

以下に、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。なお、特にことわりがない限り、「部」とは「重量部」、「％」とは「重量％」を意味する。また、樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）の測定方法は以下の通りである。

【０１０８】

（樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）および数平均分子量（Ｍｎ））

樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）および数平均分子量（Ｍｎ）は、ＧＰＣ　ＬＦ－Ｇ（昭和電工社製）、ＧＰＣ　ＬＦ－６０４（昭和電工社製）を２本連結させ用い、ＲＩおよびＵＶ検出器を装備したＧＰＣ（昭和電工社製、ＧＰＣ－１０４）で、溶離液として、テトラヒドロフランを用いて測定した測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）および数平均分子量（Ｍｎ）である。

（二重結合当量）

二重結合当量は「二重結合を有する樹脂の質量（ｇ）／二重結合を有する樹脂中に含まれる二重結合の数（ｍｏｌ）」によって示され、下記の式により算出した。

[二重結合当量]＝[活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）の全量（ｇ）]／[２つ以上の活性エネルギー線硬化性官能基を有する構成単位（ｂ）に由来する活性エネルギー線硬化性官能基の量（ｍｏｌ）]

【０１０９】

まず、実施例および比較例に用いた活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）について説明する。

各樹脂の配合量を表１－１および表２－１に、各構成単位の重量％を表１－２および表２－２に示す。各構成単位の重量％は、対応するモノマーの仕込み重量をもとに算出した値である。

【０１１０】

＜活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）の製造方法＞

（活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ－１）の調製）

セパラブル４口フラスコに温度計、冷却管、窒素ガス導入管、撹拌装置を取り付けた反応容器に酢酸ノルマルプロピル１４２．３部を仕込み、９０℃に昇温し、反応容器内を窒素置換した後、滴下管より２－イソシアナトエチルメタクリレート１５．０部、ポリシロキ

サンメタクリレート（ＦＭ－０７２１；ＪＮＣ株式会社製）を７０．０部、ブチルメタクリレートを１５．０部、酢酸ノルマルプロピル３７．９部の混合物を２時間かけて滴下しながら、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル５．５部を１０分毎、１３回に分けて添加した。その後、更に４時間反応を継続した。その後室温まで冷却した後に、窒素置換よりエアーバブリングに切り替え、ペンタエリスリトールトリアクリレートを２８．８部、ｐ－メトキシフェノールを０．２部、ジオクチル錫を０．１部加えてから撹拌しながら、６０℃まで昇温し、８時間保持して反応させた。その後、室温まで冷却し、活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ－１）を得た。

【０１１１】

（活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ－２、Ｂ－５～Ｂ－１０、Ｂ－１２～Ｂ－２８、Ｂ－３０、Ｂ－３３、Ｂ－３７～Ｂ－４４）の調製）

前述の（Ｂ－１）の作成方法に従い、表に示すモノマー組成によって、活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ－２、Ｂ－５～Ｂ－１０、Ｂ－１２～Ｂ－２８、Ｂ－３０、Ｂ－３３、Ｂ－３７～Ｂ－４４）を得た。得られたエネルギー線硬化性樹脂の構成単位の割合、二重結合当量、重量平均分子量（Ｍｗ）、数平均分子量（Ｍｎ）は表に示す通りである。

【０１１２】

（活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ－３）の調製）

セパラブル４口フラスコに温度計、冷却管、窒素ガス導入管、撹拌装置を取り付けた反応容器にメチルイソブチルケトン８０．２部を仕込み、９０℃に昇温し、反応容器内を窒素置換した後、滴下管よりグリセリンモノメタクリレート１５．０部、ポリシロキサンメタクリレート（ＦＭ－０７２１；ＪＮＣ株式会社製）を７０．０部、ブチルメタクリレートを１５．０部、メチルイソブチルケトン１００．０部の混合物を２時間かけて滴下しながら、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル５．５部を１０分毎、１３回に分けて添加した。その後、更に４時間反応を継続した。その後室温まで冷却した後に、窒素置換よりエアーバブリングに切り替え、ヘキサメチレンジイソシアネートを３１．５部、ｐ－メトキシフェノールを０．２部、ジオクチル錫を０．１部加えてから撹拌しながら、６０℃まで昇温し、８時間保持して反応させた。その後室温まで冷却した後に、ペンタエリスリトールトリアクリレートを５５．９部、ｐ－メトキシフェノールを０．３部、ジオクチル錫を０．１部加えてから撹拌しながら、６０℃まで昇温し、８時間保持して反応させた。その後、室温まで冷却し、活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ－３）を得た。

【０１１３】

（活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ－４、Ｂ－３６）の調製）

前述の（Ｂ－３）の作成方法に従い、表に示すモノマー組成によって、活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ－４、Ｂ－３６）を得た。得られたエネルギー線硬化性樹脂、二重結合当量、重量平均分子量（Ｍｗ）、数平均分子量（Ｍｎ）は表に示す通りである。

【０１１４】

（活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ－１１）の調製）

セパラブル４口フラスコに温度計、冷却管、窒素ガス導入管、撹拌装置を取り付けた反応容器に酢酸ノルマルプロピル１４２．３部を仕込み、９０℃に昇温し、反応容器内を窒素置換した後、滴下管よりグリシジルメタクリレート１５．０部、ポリシロキサンメタクリレート（ＦＭ－０７２１；ＪＮＣ株式会社製）を７０．０部、ブチルメタクリレートを１５．０部、酢酸ノルマルプロピル３７．９部の混合物を２時間かけて滴下しながら、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル５．５部を１０分毎、１３回に分けて添加した。その後、更に４時間反応を継続した。その後室温まで冷却した後に、窒素置換よりエアーバブリングに切り替え、アクリル酸を７．６部、ｐ－メトキシフェノールを０．２部、Ｎ，Ｎ’－ジメチルベンジルアミンを１．１部加えてから撹拌しながら、１０５℃まで昇温し、１０時間保持して反応させた。その後、室温まで冷却した。その後、２－イソシアナトエチルアクリレートを１４．９部、ｐ－メトキシフェノールを０．２部、ジオクチル錫を０．１部加えてから撹拌しながら、６０℃まで昇温し、８時間保持して反応させた。その後

、室温まで冷却し、活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ－１１）を得た。
【０１１５】
（活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ－２９）の調製）
セパラブル４口フラスコに温度計、冷却管、窒素ガス導入管、撹拌装置を取り付けた反応容器に酢酸ノルマルプロピル１４２．３部を仕込み、９０℃に昇温し、反応容器内を窒素置換した後、滴下管よりグリシジルメタクリレート１５．０部、ポリシロキサンメタクリレート（ＦＭ－０７２１；ＪＮＣ株式会社製）を７０．０部、ブチルメタクリレートを１５．０部、酢酸ノルマルプロピル３７．９部の混合物を２時間かけて滴下しながら、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル５．５部を１０分毎、１３回に分けて添加した。その後、更に４時間反応を継続した。その後室温まで冷却した後に、窒素置換よりエアーバブリングに切り替え、アクリル酸を７．６部、ｐ－メトキシフェノールを０．２部、Ｎ，Ｎ’－ジメチルベンジルアミンを１．１部加えてから撹拌しながら、１０５℃まで昇温し、１０時間保持して反応させた。その後、室温まで冷却し、活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ－２９）を得た。
【０１１６】
（活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ－３２、Ｂ－３４）の調製）
前述の（Ｂ－２９）の作成方法に従い、表に示すモノマー組成によって、活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ－３２、Ｂ－３４）を得た。得られたエネルギー線硬化性樹脂、二重結合当量、重量平均分子量（Ｍｗ）、数平均分子量（Ｍｎ）は表に示す通りである。
【０１１７】
（活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ－３５）の調製）
セパラブル４口フラスコに温度計、冷却管、窒素ガス導入管、撹拌装置を取り付けた反応容器に酢酸ノルマルプロピル１４２．３部を仕込み、９０℃に昇温し、反応容器内を窒素置換した後、滴下管よりポリシロキサンメタクリレート（ＦＭ－０７２１；ＪＮＣ株式会社製）を１００．０部、酢酸ノルマルプロピル３７．９部の混合物を２時間かけて滴下しながら、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル５．５部を１０分毎、１３回に分けて添加した。その後、更に４時間反応を継続し、活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ－３５）を得た。
【０１１８】
（活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ－４５）の調製）
前述の（Ｂ－３５）の作成方法に従い、表に示すモノマー組成によって、活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ－４５）を得た。得られたエネルギー線硬化性樹脂、二重結合当量、重量平均分子量（Ｍｗ）、数平均分子量（Ｍｎ）は表に示す通りである。
【０１１９】
表１および表２中に記載の化合物を下記に示す。
・ＦＭ０７２１　（ＪＮＣ（株）社製サイラプレーン）
・ＦＭ０７１１　（ＪＮＣ（株）社製サイラプレーン）
・ＦＭ０７２５　（ＪＮＣ（株）社製サイラプレーン）
・Ｘ－２２－１７４ＡＳＸ　（信越シリコーン社製）
・Ｘ－２２－１７４ＤＸ　（信越シリコーン社製）
・Ｘ－２２－２４２６　（信越シリコーン社製）
【０１２０】

【表１－１】

	表1－1		B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10	B-11	B-12	B-13	B-14	B-15	B-16	B-17	B-18	B-19	B-20	B-21	B-22	B-23	B-24	B-25	B-26	B-27	B-28
配合量	イソシアネート基含有モノマー	2－イソシアナトエチルメタクリレート	15	15			15	15	15	15	15	20		10	10	35	9	5	10	44	13	4.5	10	4	5	15		12	7	7
	水酸基含有モノマー	グリセリンモノメタクリレート			15	15																								
	エポキシ基含有モノマー	グリシジルメタクリレート											15																	
	ポリシロキサンモノ(メタ)アクリレート（重合体）	FM0711					70																				45			
		FM0721	70	70	70	70							70			50	85	85	42	46	81	75	83	60	90	40		68		
		FM0725						70						80	80														85	85
		X-22-174ASX							70			45																		
		X-22-174DX								70																				
		X-22-2426									70																			
	その他(メタ)アクリレート	ブチルメタクリレート	15	15	15	15	15	15	15	15	15	35	15	10	10	15	6	10	38	10	6	20.5	7	36	5	45	35	20	8	8
		メチルメタクリレート																												
		ターシャリブチルメタクリレート																												
	2つ以上のイソシアネート基を有する化合物(α)	ヘキサメチレンジイソシアネート			31.5	31.5							7.6																	
		アクリル酸																												
	水酸基と2つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物(α)	ペンタエリスリトールトリアクリレート（重合体の変性）	28.8		55.9		28.8	28.8	28.8	28.8	28.8	38.5		19.2		67.3	17.3	9.6	19.2	84.6	25.0	8.7	19.2	7.7	9.6	28.8	38.5	23.1	13.5	
		ジペンタエリスリトールペンタアクリレート		50.7		98.2									33.8															23.7
	イソシアネート基と(メタ)アクリロイル基を有する化合物(δ)	2－イソシアナトエチルアクリレート											14.9																	

【０１２１】

【表１－２】

	表1-2	官能基数	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10	B-11	B-12	B-13	B-14	B-15	B-16	B-17	B-18	B-19	B-20	B-21	B-22	B-23	B-24	B-25	B-26	B-27	B-28
構成単位の重量%	2つ以上の活性エネルギー線硬化性官能基を有する構成単位(a)																													
	(2－イソシアナトエチルメタクリレート)-(ペンタエリスリトールトリアクリレート)	3	34																											
	(2－イソシアナトエチルメタクリレート)-(ジペンタエリスリトールペンタアクリレート)	5		44											33														25	
	(グリシジルメタクリレート)-(アクリル酸)-(2－イソシアナトエチルアクリレート)	2											31																	
	(グリセリンモノメタクリレート)-(ヘキサメチレンジイソシアネート)-(ペンタエリスリトールトリアクリレート)	6			55																									
	(グリセリンモノメタクリレート)-(ヘキサメチレンジイソシアネート)-(ジペンタエリスリトールペンタアクリレート)	10				63																								
ポリシロキサンモノ(メタ)アクリレート由来の構成単位(b)	FM0711	-					54																				33			
	FM0721	-	54	46	37	30							57			30	73	78	39	25	65	69	70	56	82	31		55			
	FM0725	-						54						67	60														75	69
	X-22-174ASX	-							54			33																		
	X-22-174DX	-								54																				
	X-22-2426	-									54																			
その他(メタ)アクリレート由来の構成単位(c)	ブチルメタクリレート	-	12	10	8	7	12	12	12	12	12	25	12	8	7	9	5	9	35	5	5	19	6	33	5	35	25	16	7	6
	Mn	-	8700	21000	23800	25800	5700	13700	5500	8700	18700	4500	2300	9100	25000	7900	10700	10700	6700	8100	8700	9000	10700	7700	15000	6700	4700	6000	11100	31000
	Mw	-	32300	52600	44800	46800	25300	45600	24800	32300	49600	19800	8200	34500	54600	30300	38300	38300	29800	33300	32300	35300	35300	29300	43300	29800	23300	27800	38500	65600
	Mw/Mn	-	3.7	2.5	1.9	1.8	4.4	3.3	4.5	3.7	2.7	4.4	3.6	3.8	2.2	3.8	3.6	3.6	4.4	4.1	3.7	3.9	3.3	3.8	2.9	4.4	5.0	4.6	3.5	2.1
	二重結合当量	-	463	323	343	251	463	463	463	463	463	372	606	645	432	255	706	1191	645	223	519	1312	645	1463	1191	463	372	554	879	573

【０１２２】

【表２－１】

	表2-1		B-29	B-30	B-32	B-33	B-34	B-35	B-36	B-37	B-38	B-39	B-40	B-41	B-42	B-43	B-44	B-45
配合量	イソシアネート基含有モノマー	2－イソシアナトエチルメタクリレート		20		30				3	40	49	1	1	60	1	30	0
	水酸基含有モノマー	グリセリンモノメタクリレート							0.5									
		2－ヒドロキシエチルメタクリレート																
	エポキシ基含有モノマー	グリシジルメタクリレート	15		70		15											
	ポリシロキサンモノ(メタ)アクリレート	FM0711																
		FM0721	70	20	20	25	70	100	91	95	20	49	70	95	30	20	70	70
		FM0725																
	その他(メタ)アクリレート	ブチル(メタ)アクリレート	15	30	10	45			8.5	2	40	2	29	4	10	79	0	30
		メチル(メタ)アクリレート		30			15											
(重合体)	イソシアネート基含有モノマー	イソホロンジイソシアネート																
		ヘキサメチレンジイソシアネート							1.1									
	カルボキシ基と(メタ)アクリロイル基を有する化合物(γ)	アクリル酸	7.6		35.5		7.6											
(重合体の変性)	水酸基と2つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物(α)	ペンタエリスリトールトリアクリレート		38.5						5.8	76.9	94.2	1.9	1.9	115.4	1.9	57.7	
		ジペンタエリスリトールペンタアクリレート							3.3									
	水酸基含有モノマー	2－ヒドロキシエチルメタクリレート				25.2												

【０１２３】
【表２－２】

表2-2		官能基数	B-29	B-30	B-32	B-33	B-34	B-35	B-36	B-37	B-38	B-39	B-40	B-41	B-42	B-43	B-44	B-45
構成単位の重量%	2つ以上の活性エネルギー線硬化性官能基を有する構成単位(a)	グリシジルメタクリレート	1	20		76		20										
		-(アクリル酸)																
		(2-イソシアナトエチルメタクリレート)-(ペンタエリスリトールトリアクリレート)	3		42					8	66	74	3	3	81	2.9	56	
		(2-イソシアナトエチルメタクリレート)-(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)	1			44												
		(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)-(イソホロンジイソシアネート)-(2-イソシアナトエチルアクリレート)	1															
		(グリセリンモノメタクリレート)-(イソホロンジイソシアネート)-(ジペンタエリスリトールペンタアクリレート)	10															
		(グリセリンモノメタクリレート)-(ヘキサメチレンジイソシアネート)-(ジペンタエリスリトールペンタアクリレート)	6						5									
		(2-イソシアナトエチルメタクリレート)ー(2-イソシアナトエチルアクリレート)	1															
	ポリシロキサンモノ(メタ)アクリレート由来の構成単位(b)	FM0711	-															
		FM0721	-	66	14	16	20	66	100	87	90	11	25	69	93	14	19.6	44	70
		FM0725	-																
	その他(メタ)アクリレート由来の構成単位(c)	ブチル(メタ)アクリレート	-	14	22	8	36			8	2	23	1	28	4	5	77.5		30
		メチル(メタ)アクリレート	-		22			14											
	Mn		-	2500	6700	3900	3700	2400	19000	4000	9000	5500	7500	6700	8700	8500	2600	9700	13000
	Mw		-	8000	29800	9100	8900	8200	21000	11200	21200	12300	15300	28300	30300	27300	7000	37800	20000
	Mw/Mn		-	3.2	4.4	2.3	2.4	3.4	1.2	2.8	2.4	2.2	2.0	4.2	3.5	3.2	2.7	3.9	1.5
	二重結合当量		-	1072	372	286	676	1072	0	3484	1918	236	211	5556	5556	190	5556	281	0

【０１２４】
（活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の作成）
〈実施例１〉
攪拌羽根を有する混合機を用いて酢酸ノルマルブチル１６．７部にエサキュアＯＮＥ（ランバルティ製）２．３部、イルガキュア９０７（ＢＡＳＦ社製）０．６部を溶解させた。得られた溶液に、ＵＶ－６３００Ｂ（日本合成化学社製）３３．６部を溶解させた。その後、活性エネルギー線硬化性樹脂Ｂ－１を固形分として３．１部添加し、溶解させた後にサイロスフィアＣ１５０４（シリカ粒子、富士シリシア化学社製）９．７部を添加し、攪拌混合した。得られた混合液に、酢酸ノルマルブチル/イソプロピルアルコール＝３/８に調製した混合溶液を３４．０部添加し、攪拌混合することで、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。
〈実施例２〉
攪拌羽根を有する混合機を用いて酢酸ノルマルブチル１７．２部に、ＵＶ－６３００Ｂ（日本合成化学社製）を３４．６部を溶解させた。その後、活性エネルギー線硬化性樹脂Ｂ－１を固形分として３．２部添加し、溶解させた後にサイロスフィアＣ１５０４（シリカ粒子、富士シリシア化学社製）１０．０部を添加し、攪拌混合した。得られた混合液に、酢酸ノルマルブチル/イソプロピルアルコール＝３/８に調製した混合溶液を３５．０部添加し、攪拌混合することで、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。
【０１２５】
〈実施例３～３２および比較例１～２、４～１７〉
前述の実施例１の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の作成方法に従い、表３および４に記載の活性エネルギー線硬化性化合物（Ｄ）、活性エネルギー線硬化性樹脂（Ｂ）を用いて活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。

【０１２６】
（活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いた塗工物の作成）
前述で調製した活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を、１００μｍ厚のコロナ処理ＰＥＴ基材（東洋紡績社製「コスモシャインＡ４１００」）にバーコーター＃４で塗工し、４０℃で３０秒乾燥後、表３および４に記載の活性エネルギー線を下記条件で照射し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物塗工物を得た。

紫外線照射の場合は、下記条件で行い塗工物を得た。
紫外線照射：１２０Ｗ－２００ｍＪ／ｃｍ^2

電子線照射の場合は、下記条件で行い塗工物を得た。
電子線照射：１２５ｋＶ－３０ｋＧｙ
【０１２７】
得られた塗工物について、下記の方法で保存安定性、耐汚染性、繰り返し耐汚染性、低光沢性、粘着テープ剥離性及び硬化性を評価した。評価結果を表３および４に記す。
【０１２８】
（耐汚染性評価）
活性エネルギー線硬化性樹脂組成物塗工物の塗膜面に対して油性マジックで筆記後、１０分室温で乾燥させたのち、拭き取りを行い、後残りの状況を評価した。
評価基準
◎　：乾拭きにて軽く拭き取り後、後残りなし
◎○：乾拭きにて軽く拭き取り後、書き跡が残らないがまわりがほんの少し黒く残る
○+ ：乾拭きにて軽く拭き取り後、書き跡が残らないがまわりが少し黒く残る
○　：乾拭きにて軽く拭き取り後、書き跡が残らないがまわりが黒く残る
○△：乾拭きにて軽く拭き取り後、書き跡が薄く残り、まわりが黒く残る

△　：乾拭きにて軽く拭き取り後、書き跡の残りあり
×　：乾拭きにて拭き取り後、まったく拭き取れない
実用レベルは〇以上である。
【０１２９】
（繰り返し耐汚染性評価）
活性エネルギー線硬化性樹脂組成物塗工物の塗膜面に対して油性マジックで筆記後、１０分室温で乾燥させたのち拭き取りを行うことを５回行い、後残りの状況を評価した。
評価基準
◎　：乾拭きにて軽く拭き取り後、後残りなし
◎〇：乾拭きにて軽く拭き取り後、書き跡が残らないがまわりがほんの少し黒く残る
〇+ ：乾拭きにて軽く拭き取り後、書き跡が残らないがまわりが少し黒く残る
〇　：乾拭きにて軽く拭き取り後、書き跡が残らないがまわりが黒く残る
〇△：乾拭きにて軽く拭き取り後、書き跡が薄く残り、まわりが黒く残る
△　：乾拭きにて軽く拭き取り後、書き跡の残りあり
×　：乾拭きにて拭き取り後、まったく拭き取れない
実用レベルは〇以上である。
【０１３０】
（硬化性評価）
活性エネルギー線硬化性樹脂組成物塗工物に対し、スチールウールに８００ｇの荷重をかけて１０往復させた後、塗膜面の変化を評価した。
評価基準
◎：変化なし
〇：わずかに傷・光沢変化あり
△：目視できる程度の傷・光沢変化あり
×：顕著な傷・光沢変化あり
実用レベルは△以上である。
【０１３１】
（低光沢性評価）
活性エネルギー線硬化性樹脂組成物塗工物の６０°光沢度を、グロスメーター（ＢＹＫ－Ｇａｒｄｎｅｒ社製「ｍｉｃｒｏ－ＴＲＩ－ｇｌｏｓｓμ」）を用いて5回測定しその平均値を以下の通りに評価した。
◎：１３未満
〇：１３～２５未満
×：２５以上
実用レベルは〇以上である。
【０１３２】
（保存安定性評価）
本発明のシリカ分散体含有活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の保存安定性を評価するために、実施例および比較例の各活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を２５℃の恒温室に１０日間放置した。放置前の粘度と放置後の粘度の変化幅を以下の基準で評価した。
評価基準
◎：粘度変化率が５％未満
〇：粘度変化率が５～１０％未満
×：粘度変化率が１０％以上
実用レベルは〇以上である。
【０１３３】
（粘着テープ剥離性評価）
　活性エネルギー線硬化性樹脂組成物塗工物の塗膜面にニチバン社製セロテープ（登録商標）(２４㎜幅)を貼り付け剥離の抵抗感を評価した。
評価基準

◎：ほとんど抵抗がない
○：やや抵抗があるがスムーズに剥がれる
×：剥がれない、もしくは基材から剥がれる
実用レベルは○以上である
【０１３４】

【表３】

表3	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
活性エネルギー線硬化性樹脂(B)	B－1	B-1	B-1	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10	B-11	B-12	B-13	B-14	B-15	B-16	B-17
活性エネルギー線硬化性化合物(D)	UV6300B	UV6300B	UV1700B	DPHA	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B
活性エネルギー線	UV	EB	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV
耐汚染性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎○	◎○	◎○	◎○	◎	◎○	◎○	◎○	◎○	◎	○+	○+	◎○
繰り返し耐汚染性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎○	◎○	◎○	◎○	◎	◎○	○+	○+	◎○	◎	○	○	○+
耐スチール・ウール耐性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	△	○
光沢度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	◎
保存安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
粘着テープ剥離性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32
活性エネルギー線硬化性樹脂(B)	B-18	B-19	B-20	B-21	B-22	B-23	B-24	B-25	B-26	B-27	B-28	B－1
活性エネルギー線硬化性化合物(D)	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	PET30
活性エネルギー線	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV
耐汚染性	◎	◎	○+	◎○	○+	○	◎	◎○	◎	○	○+	○+
繰り返し耐汚染性	◎	◎	○	○+	○	○	◎	◎○	◎	○	○+	○+
耐スチール・ウール耐性	◎	◎	△	○	△	△	◎	◎	◎	○	◎	○
光沢度	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	○	◎	◎
保存安定性	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
粘着テープ剥離性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎

【０１３５】
【表４】

表4	比較例1	比較例2	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17
活性エネルギー線硬化性樹脂(B)	B－29	B－30	B－32	B－33	B－34	B－35	B－36	B－37	B－38	B－39	B－40	B－41	B－42	B－43	B－44	B－45
活性エネルギー線硬化性化合物(D)	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B	UV6300B
活性エネルギー線	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV	UV
耐汚染性	△	○△	○△	△	△	×	△	△	○△	○△	○△	×	×	×	×	×
繰り返し耐汚染性	×	○△	△	△	△	×	×	×	○△	○△	○△	×	×	×	×	×
耐スチールウール耐性	△	◎	◎	○	△	×	×	×	◎	◎	×	×	◎	×	◎	×
光沢度	◎	◎	◎	◎	◎	×	△	△	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	△
保存安定性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	◎	◎	×	◎	◎	◎
粘着テープ剥離性	◎	×	◎	×	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	×	×	◎	◎

【０１３６】
表３および４中に記載の化合物を下記に示す。
（活性エネルギー線硬化性樹脂化合物（Ｄ））
・ＵＶ－６３００Ｂ　（日本合成化学社製「紫光ＵＶ－７６５０Ｂ」（７官能ウレタンアクリレート系オリゴマー））
・ＵＶ－１７００Ｂ　（日本合成化学社製「紫光ＵＶ－７６５０Ｂ」（１０官能ウレタンアクリレート系オリゴマー））
・ＤＰＨＡ　　（Miwon Specialty Chemical社製「Miramer　M600」（６官能ポリエステルアクリレート系オリゴマー））
・ＰＥＴ－３０　　（日本化薬社製「ＫＡＹＡＲＡＤ　ＰＥＴ－３０」（３官能ポリエステルアクリレート系オリゴマー））
【０１３７】
以上のように、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が、保存安定性、硬化性、耐汚染性、繰り返し耐汚染性、低光沢度、粘着テープ剥離性に優れた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物であることが分かった。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開２０１４－５３３９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１６－１２１３５０（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－２７４４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１７－１７９０４５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｆ２９０／００、２９９／００