

(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
2011 年 9 月 1 日(01.09.2011)

PCT

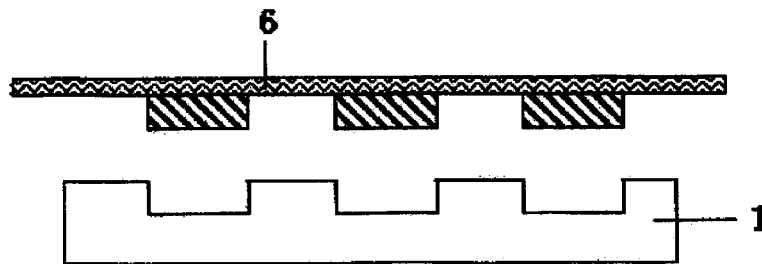
(10) 国際公開番号
WO 2011/105069 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 290/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/001020
- (22) 国際出願日: 2011 年 2 月 23 日(23.02.2011)
- (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 2010-038459 2010 年 2 月 24 日(24.02.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 太陽ホールディングス株式会社 (TAIYO HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1768508 東京都練馬区羽沢二丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 榎田 昇平 (MAKITA, Shohei) [JP/JP]; 〒3550215 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤 9 0 0 番地太陽インキ製造株式会社内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 天城国際特許事務所 (AMAGI INTERNATIONAL PATENT LAW OFFICE); 〒2120013 神奈川県川崎市幸区堀川町 5 8 0 番地ソリッドスクエア 東館 4 階 Kana-gawa (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ACTINIC RADIATION CURABLE RESIN COMPOSITION AND CURED PRODUCTS

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物と硬化物

[図4]



(57) Abstract: Provided is an actinic radiation curable resin composition which, when cured by irradiation with actinic radiation, can yield cured products that exhibit high hardness, low warpage, excellent adhesion under high-temperature and high-humidity conditions, and excellent wear resistance. Also provided are cured products obtained by curing the actinic radiation curable resin composition. The actinic radiation curable resin composition comprises: a urethane resin that has multiple (meth)acrylate groups; a photosensitive amide and/or a photosensitive amide derivative; a bifunctional (meth)acrylate having a cyclic skeleton that contains no double bond; and a photopolymerization initiator.

(57) 要約: 活性エネルギー線照射により硬化させた際に、高硬度であり、低反り性、高温高湿下での密着性、耐磨耗性に優れた硬化物が得られる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物と、該活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を硬化させることによって得られる硬化物を提供する。活性エネルギー線硬化性樹脂組成物において、複数の(メタ)アクリレート基を有するウレタン樹脂と、感光性アミド及び/又は感光性アミドの誘導体と、二重結合を含まない環状骨格を有する二官能(メタ)アクリレートと、光重合開始剤とを含む。



WO 2011/105069 A1

明 細 書

発明の名称： 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物と硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、低反り性、高温高湿下での密着性、及び耐摩耗性とが要求される用途に適用される活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 一般的に、主に携帯電話のボタンなどに使用される光硬化性樹脂には、透明性、低硬化収縮性などが求められる。さらに最近では、これら携帯電話などの高機能化に伴い、高温高湿下でも不具合が発生しない高信頼性も必要とされる。

また、ケースなど最外装に使用される場合には、これらの特性に加えて耐摩耗性、耐衝撃性などが要求される。

低硬化収縮性のある光硬化性樹脂としては、二官能ウレタンアクリレート樹脂を用いた感光性樹脂がある（特許文献1・特許文献2参照）。また、耐擦傷性や硬度を向上させるために三官能以上の感光性樹脂を用いる方法もある（特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2008-24803号（特許請求の範囲）

特許文献2：特開2002-53774号（特許請求の範囲）

特許文献3：特開2009-24168号（特許請求の範囲）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 低硬化収縮性を実現するには、単官能もしくは二官能の感光性樹脂などが用いられているが、これらは耐摩耗性・耐衝撃性に劣る。一方、耐摩耗性・耐衝撃性を向上させるには三官能以上の感光性樹脂などが良好であるが、これらは硬化収縮が大きく、硬化物の成型品に大きな反りを生じさせるという

問題がある。

本発明は、活性エネルギー線照射により硬化させた際に、反りを生じることなく、高温高湿下においても基材との高い密着性を有し、さらに耐磨耗性も有する硬化物が得られる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物と、該活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を硬化させることによって得られる硬化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

[0005] 発明者は、上記目的実現のため鋭意研究した結果、反りもなく、高温高湿下にさらされても基材との高い密着性を示し、さらに耐磨耗性を有する硬化物が得られる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物として、以下の内容を要旨とする発明に想到した。

[0006] すなわち、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、複数の（メタ）アクリレート基を有するウレタン樹脂、感光性アミド及び／又は感光性アミドの誘導体、二重結合を含まない環状骨格を有する二官能（メタ）アクリレート、及び光重合開始剤を含むことを特徴とする。

また、この感光性アミド及び／又は感光性アミドの誘導体が、N-（2-ヒドロキシエチル）アクリルアミド、N-（2-ヒドロキシエチル）メタアクリルアミド、N-アクリロイルモルホリン、N-メタクリロイルモルホリンの少なくとも1種からなることを特徴とする。

また、本発明の硬化物又は成型品は、上述した活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を硬化して得られる。

さらに、本発明の硬化物又は成型品のデュロメータ硬さDタイプが75°以上であることを特徴とする。

[0007] なお、本明細書及び特許請求の範囲において、「デュロメータ硬さDタイプ」とは、JIS K7215に準拠して測定された値をいう。

また、（メタ）アクリレートとは、アクリレートおよびメタクリレートを総称する用語であり、他の類似の表現についても同様である。ここで、アクリレートおよびメタクリレートは、単独で用いても、2種以上を混合して用

いてもよい。

発明の効果

- [0008] 本発明によれば、活性エネルギー線照射により硬化させた際に、反りを生じることなく、高温高湿下にさらされても基材との高い密着性を示し、さらに耐磨耗性をも有する高硬度の硬化物が得られる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物と、その硬化物が得られる。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1]本発明の硬化物の作製に用いる、表面に凹部を有した版体。
[図2]版体の凹部に本発明の活性エネルギー線樹脂組成物を充填した状態。
[図3]版体に被せた基材とその上から活性エネルギー線を照射する光源。
[図4]版体から基材と本発明の硬化成型体（硬化物）を離型した状態。

発明を実施するための形態

- [0010] 以下、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を構成する各成分、同組成物を活性エネルギー線照射により硬化させることによって得られる硬化物または成型品について説明する。
- [0011] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含まれる、複数の（メタ）アクリレート基を有するウレタン樹脂は、その重量平均分子量が、1,000～20,000の範囲にあることが好ましい。重量平均分子量が1,000未満であると、複数の（メタ）アクリレート基を有するウレタン樹脂によってもたらされる架橋密度が高くなり、樹脂の硬化収縮も大きくなるため、硬化成型物の反りも大きくなる。逆に、重量平均分子量が20,000を超えると、粘度が高くなり、本発明の用途では適用できなくなるため、好ましくない。

また、官能基数が大きいと架橋密度が高くなるため、硬化物の反りが大きくなり、強靱性も悪くなる傾向がある。そのため、複数の（メタ）アクリレート基を有するウレタン樹脂の中でも、二官能ウレタン（メタ）アクリレート樹脂や三官能ウレタン（メタ）アクリレート樹脂が好ましい。

[0012] このような複数の（メタ）アクリレート基を有するウレタン樹脂としては、二官能では新中村化学工業製U-108A、UA-112P、UA-5201、UA-512、UA-412A、UA-4200、UA-4400、UA-340P、UA-2235PE、UA-160TM、UA-122P、UA-512、UA-W2、UA-7000、UA-7100；サートマー製CN962、CN963、CN964、CN965、CN980、CN981、CN982、CN983、CN996、CN9001、CN9002、CN9788、CN9893、CN978、CN9782、CN9783；東亜合成化学工業製M-1100、M-1200、M-1210、M-1310、M-1600；根上工業製UN-9000PEP、UN-9200A、UN-7600、UN-333、UN-1255、UN-6060PTM、UN-6060P、SH-500B；共栄社化学製AH-600、AT-600；ダイセル・サイテック製エベクリル280、エベクリル284、エベクリル402、エベクリル8402、エベクリル8807、エベクリル9270などが挙げられる。

三官能ではサートマー製CN929、CN944B85、CN989、CN9008；ダイセル・サイテック製エベクリル264、エベクリル265、エベクリル1259、エベクリル8201、KRM8296、エベクリル294/25HD、エベクリル4820等が挙げられる。四官能以上では新中村化学工業製U-6HA、U-6H、U-15HA、UA-32P、U-324A、UA-7200；サートマー製CN968、CN9006、CN9010；根上工業製UN-3320HA、UN-3320HB、UN-3320HC、UN-3320HS、UN-904、UN-901T、UN-905、UN-952；ダイセル・サイテック製エベクリル1290、エベクリル1290K、KRM8200、エベクリル5129、エベクリル8210、エベクリル8301、エベクリル8405などが挙げられる。

[0013] これらの複数の（メタ）アクリレート基を有するウレタン樹脂は、単独あるいは2種以上を混合して用いても良い。

[0014] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含まれる感光性アミド及び感光性アミドの誘導体には、例えばN-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(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-プロピル(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、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-メチル-N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-1-メチル-2-メトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-モルホリノプロピル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロポキシプロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロポキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシプロピル)(メタ)アクリルアミドなどの脂肪族感光性アミド化合物、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、N-(メタ)アクリロイルモルホリン、N-(メタ)アクリロイルピペリジン、などの環状感光性アミド化合物などが挙げられる。好ましくは、(メタ)アクリロイル基を有する感光性アミド化合物であり、なかでもN-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタアクリルアミド、N-アクリロイルモルホリン、N-メタクリロイルモルホリン、の少なくとも1種が透明性の点からも特に好ましい。

[0015] このような感光性アミド及び／又は感光性アミドの誘導体は、複数の(メタ)アクリレート基を有するウレタン樹脂100質量部に対して、好ましくは15~200質量部、より好ましくは20~100質量部の割合で含まれる。この感光性アミド及び／又は感光性アミドの誘導体の配合量が15質量部未満であると密着性が不足し、一方200質量部を超えると硬化物が脆くなる傾向にあり好ましくない。

- [0016] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含まれる二重結合を有さない環状骨格を有する二官能（メタ）アクリレートは、二重結合を有さないことにより、反りを防止し、環状骨格を有することにより耐磨耗性を強化することができる。その重量平均分子量は、150～2,000の範囲にあることが好ましい。重量平均分子量が150未満であると、複数の（メタ）アクリレート基を有するウレタン樹脂によってもたらされる架橋密度が高くなり、樹脂の硬化収縮が大きくなるため、硬化成型物の反りも大きくなる。重量平均分子量が2,000を超えると、粘度が高くなり、本発明の用途では適用できなくなるおそれがあり好ましくない。
- [0017] この二重結合を有さない環状骨格を有する二官能（メタ）アクリレートには、例えばシクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデンカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、水素化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、水素化ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、水素化ヘキサフルオロビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、ビス（2-（メタ）アクリロイルオキシ）ヘキサヒドロフタル酸などの脂環骨格を有する二官能（メタ）アクリレートや、5-エチル-2-（2-ヒドロキシ-1,1ジメチルエチル）-5-（ヒドロキシメチル）-1,3-ジオキサンジアクリレート、1,4-ジ（メタ）アクリロイルピペラジンなどの複素環骨格を有する二官能（メタ）アクリレート、さらにはこれら二官能（メタ）アクリレートのエチレンオキシド、プロピレンオキシド、カプロラクトンなどの変性物が挙げられる。
- [0018] このような二重結合を有さない環状骨格を有する二官能（メタ）アクリレートは、複数の（メタ）アクリレート基を有するウレタン樹脂100質量部に対して、好ましくは10～100質量部、より好ましくは20～50質量部の割合で含まれる。この二重結合を有さない環状骨格を有する二官能（メタ）アクリレートの配合量が、10質量部未満であると耐磨耗性が不足し、一方100質量部を超えると硬化物が脆くなる傾向にあり好ましくない。
- [0019] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物中に含まれる光重合開始剤と

しては、例えば、ベンゾイン、ベンジル、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n-プロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインn-ブチルエーテルなどのベンゾイン類；ベンゾインアルキルエーテル類；ベンゾフェノン、p-メチルベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、メチルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノー1-プロパノン、N, N-ジメチルアミノアセトフェノンなどのアセトフェノン類；2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類；アントラキノン、クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノンなどのアントラキノン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-(ジメチルアミノ)エチルベンゾエート、p-ジメチル安息香酸エチルエステルなどの安息香酸エステル類；フェニルジスルフィド2-ニトロフルオレン、ブチロイン、アニソインエチルエーテル、アゾビスイソブチロニトリル、テトラメチルチウラムジスルフィド等を挙げることができる。

[0020] これらの光重合開始材は、1種もしくは2種以上を組み合わせ用いることができる。この光重合開始剤は、複数の(メタ)アクリレート基を有するウレタン樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1~10質量部、より好ましくは0.3~5質量部の割合で含まれる。

[0021] また、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物には、さらに硬化物の密着性、機械的強度、線膨張係数などの特性を向上させる目的で、必要によ

り無機充填材を配合することができる。無機充填材として、例えば、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、微粉状酸化ケイ素、無定形シリカ、タルク、クレイ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、雲母粉などの公知慣用の無機充填剤が使用できる。その配合比率は本活性エネルギー線硬化性樹脂組成物 100 質量部に対して 10～100 質量部が好適である。

[0022] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物には、さらに必要に応じてフタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックなどの公知慣用の着色剤、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、*t*-ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジンなどの公知慣用の光重合禁止剤、微粉シリカ、有機ベントナイト、モンモリロナイトなどの公知慣用の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、高分子系などの消泡剤及び／又はレベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系等のシランカップリング剤などのような公知慣用の添加剤類を配合することができる。

[0023] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、1～50 dPa・s の粘度を有することが好ましい。この粘度は、複数の（メタ）アクリレート基を有するウレタン樹脂 100 質量部に対して、好ましくは 1～100 質量部、より好ましくは 10～50 質量部の範囲内で反応性希釈剤の量を調節することにより提供することができる。反応性希釈剤量が 1 質量部以下では粘度が高く作業性が低下し、一方、100 質量部以上では硬化物の架橋密度が低下し、十分な耐磨耗性が得られなくなるので好ましくない。

[0024] 反応性希釈剤には公知慣用のものを用いることができる。例えば、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、4-ヒドロキシブチルアクリレートなどのヒドロキシアルキルアクリレート類；イソボロニルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、*N*-アクリロイルモルホリン、*N*-ビニルピロリジノンなどの環状骨格を有する単

官能感光性モノマー類；エチレングリコール、メトキシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコールのモノ又はジアクリレート類；N，N－ジメチルアクリルアミド、N－メチロールアクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなどのアクリルアミド類；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などのアミノアルキルアクリレート類；ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリス－ヒドロキシエチルイソシアヌレートなどの多価アルコール又はこれらのエチレオキサイド付加物もしくはプロピレンオキサイド付加物などの多価アクリレート類；フェノキシアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、及びこれらのフェノール類のエチレンオキサイド付加物もしくはプロピレンオキサイド付加物などのアクリレート類；グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレートなどのグリシジルエーテルのアクリレート類；及びメラミンアクリレート、及び／又は上記アクリレートに対応する各メタクリレート類などが挙げられる。これらの中で、特に分子中に1個のエチレン性不飽和基を有する化合物である単官能（メタ）アクリレート化合物が、希釈効果が高く好ましい。

[0025] 本発明にかかる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、下記の塗布方法で基材などに塗布後、活性エネルギー線を照射し、硬化する。なお、この硬化物又は成型物は、反り防止の点から、デュロメータ硬さDタイプが75°以上であることが好ましい。

[0026] 塗布方法は、ディップコート法、フローコート法、ロールコート法、バーコーター法、スクリーン印刷法、カーテンコート法、グラビア印刷法、オフセット印刷法等の任意の方法を適用することができる。

[0027] 活性エネルギー線の照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ又はメタルハライドランプなどが適当

である。その他、レーザー光線、電子線なども活性エネルギー線として利用できる。

[0028] ここで、凹版を用いて本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を充填し、充填した樹脂組成物を活性エネルギー線により硬化させ、その硬化物を凹部から取り出すことにより成型品を得る方法について例示する。

[0029] 図 1 には、表面に所望の形状が形成された版体を示している。一般的には、ステンレスなどの金属製のものが用いられる。

[0030] 図 2 には、この版体に本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を充填する状態を示している。一般的には、ドクターナイフなどを用いて活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を版体の凹部へ充填する。

[0031] 図 3 には、その上部から基材を被せ、さらにその上部の光源から紫外線を照射して本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を硬化させる状態を示している。一般的に、基材には紫外線を透過する透明なポリエチレンテレフタレートやポリカーボネート製のフィルムが用いられる。

[0032] 図 4 には、硬化物を版体から離型し成型品を得る状態を示している。図 1 から図 4 の一連の工程は、専用の装置を用いることで、連続的に成型品を製造することができる。

実施例

[0033] 以下に実施例および比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものではないことはもとよりである。

[0034] (活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の調製)

上述の通り作製した樹脂に、表 1 と表 2 に示す成分を同表に示す組成で配合し、攪拌して溶解させ、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を調製した。

[0035]

[表1]

	実 施 例				
	1	2	3	4	5
EBECRYL 8807	100	100		100	100
CN929			100		
KAYARAD RM-1001	50	50	50		25
HEAA				50	25
NKエステルA-DCP	20		20	20	20
CD406		20			
イルガキュア184	3	3	3	3	3
合 計	173	173	173	173	173

[0036] [表2]

	比 較 例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
EBECRYL 8807	100	100	100	100	100	100	100	100
KAYARAD RM-1001	50							50
HEAA		50						
ビームセット770			50					
アロニックスM-111				50				
ライトアクリレートHB-XA					50			
4HBA						50		
アロニックスM-5700							50	
ネオマーBA-641								20
イルガキュア184	3	3	3	3	3	3	3	3
合 計	153	153	153	153	153	153	153	173

[0037] なお、表1と表2の成分は次の通りである。

EBECRYL 8807：脂肪族二官能ウレタンアクリレート（ダイセル・サイテック社製）

CN929：脂肪族三官能ウレタンアクリレート（サートマー社製）

KAYARAD RM-1001：N-アクリロイルモルホリン（日本化薬社製）

H E A A : N - (2 - ヒドロキシエチル) アクリルアミド (興人社製)

ビームセット 7 7 0 : N - ビニルホルムアミド (荒川化学工業社製)

アロニックス M - 1 1 1 : エチレンオキシド 1 モル付加ノニルフェノールアクリレート (東亜合成社製)

ライトアクリレート I B - X A : イソボロニルアクリレート (共栄社化学社製)

4 H B A : 4 - ヒドロキシブチルアクリレート (日本化成社製)

アロニックス M - 5 7 0 0 : 2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルアクリレート (東亜合成社製)

N K エステル A - D C P : トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (新中村化学工業社製)

C D 4 0 6 : シクロヘキサンジメタノールジアクリレート (サートマー社製)

ネオマー B A - 6 4 1 : エチレンオキシド 4 モル付加ビスフェノール A 型ジアクリレート (三洋化成工業社製)

イルガキュア 1 8 4 : 1 - ヒドロキシ - シクロヘキシルフェニルケトン (チバ・ジャパン社製)

[0038] こうして調製した活性エネルギー線硬化性樹脂組成物について、反り、密着性、RCA 磨耗性を以下の評価方法で評価した。その結果を表 3 と 4 に示す。

[0039] (反り試験用硬化塗膜作製方法)

樹脂組成物を縦 2 c m、横 2 c m、深さ 1 m m のテフロン (登録商標) 製型に注ぎ、その上を易接着処理済 P E T フィルムで覆い、U V コンベア炉 (メタルハライドランプ、8 0 W、3 灯) を用いて積算光量 1 0 0 0 m J / c m² で露光し、離型して硬化塗膜を得た。

[0040] (反り試験)

上記方法にて作製した硬化塗膜を、反りを生じた辺が上を向くように平らな台に置き、反りのある一辺を指で台に押さえつけて、反対側の浮き上がった

た辺の台からの高さを読み取り、反りの大きさを測定した。

○：硬化塗膜の反りが5 mm未満

△：硬化塗膜の反りが5 mm以上 10 mm未満

×：硬化塗膜の反りが10 mm以上

[0041] [試験方法]

(密着性及びRCA磨耗性試験用硬化物作製方法)

樹脂組成物を、バーコーターを用いて易接着処理済PETに50 μ mの厚みで塗布し、
上から未処理PETで覆い、UVコンベア炉（高圧水銀灯、80W、3灯）を用いて露光量1000 mJ/cm²で露光し、未処理PETを剥がして硬化塗膜を得た。

[0042] (密着性試験)

上記の方法で作製した硬化塗膜を85℃85%RHの恒温槽に10日間保管し、その後取り出して室温に戻す。室温に戻ったら、JIS K 5600-5-6に従って基盤目状にクロスカットを入れ、次いでセロハン粘着テープによるピーリングテスト後の基盤目の残り数を以下の基準で評価した。

○：基盤目の残り数が70以上100以下

△：基盤目の残り数が30以上70未満

×：基盤目の残り数が0以上30未満

[0043] (RCA磨耗試験)

上記の方法で作製した硬化塗膜をNORMAN TOOL, INC. 製RCA磨耗試験機及びRCA磨耗試験機用専用磨耗紙を用いて175 gの荷重で50回磨耗し、その後の硬化塗膜表面の磨耗度合いを光学顕微鏡で観察した。

○：ほぼ磨耗していない

△：若干の磨耗あり

×：明らかな磨耗あり

[0044] (デュロメータ硬さDタイプ測定用硬化物作製方法)

樹脂組成物を直径2.5 cm、深さ3 mmのステンレス製型に注ぎ、その上をガラス板で覆い、UVコンベア炉（高圧水銀灯、80 W、3 灯）を用いて露光量1000 mJ/cm²で露光し、離型して硬化塗膜を得た。

（デュロメータ硬さDタイプ測定方法）

上記方法にて作製した硬化塗膜を、JIS K7215に従って測定した。なお硬度値の読み取りは、荷重面が密着してから30秒後に行った。このとき、75° 以上の場合を高硬度とした。

[0045] [表3]

	実施例				
	1	2	3	4	5
密着性	○	○	○	○	○
反り	○	○	○	○	○
耐摩耗性試験	○	○	○	○	○
デュロメータ硬さタイプD	77	81	81	79	80

[0046] [表4]

	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
密着性	○	○	○	×	×	○	○	○
反り	△	△	△	×	△	△	△	○
耐摩耗性試験	△	△	×	×	△	×	×	×
デュロメータ硬さタイプD	73	70	73	29	66	24	34	79

[0047] 表3に示す結果から明らかなように、実施例1～5は、反り、密着性、耐摩耗性が優れている。また、デュロメータ硬さDタイプが75° 以上であるため高い硬度を有しており、反りも抑制できていた。

表4の比較例1～3は、感光性アミド及び／又は感光性アミドの誘導体を含有するため密着性は良好である。しかし、デュロメータ硬さDタイプが70° 以上はあるが、硬度不足であり、反りにも問題がある。また、二重結合を含まない環状骨格を有する二官能（メタ）アクリレートを含有しないため耐摩耗性が劣る。

比較例 4 と 5 は、感光性アミド及び／又は感光性アミドの誘導体と、二重結合を含まない環状骨格を有する二官能（メタ）アクリレートを含むしないため、全ての特性が劣っていた。さらにデュロメータ硬さ D タイプが 75° 未満のため硬度も不足し、反りの問題もある。

比較例 6 と 7 は、感光性アミド及び／又は感光性アミドの誘導体を含んでいないが、極性基である水酸基を有する感光性モノマーを含むため密着性は高い。しかし、デュロメータ硬さ D タイプが 75° 未満であるため硬度も不足しており、反りにも問題がある。また、二重結合を含まない環状骨格を有する二官能（メタ）アクリレートを含むしないため、実施例 1 ～ 3 と同様に反りと耐磨耗性が劣っている。

比較例 8 は、硬化物のデュロメータ硬さ D タイプが 75° 以上と高硬度であり、反りも問題ない。また、感光性アミド及び／又は感光性アミドの誘導体を含むするため、密着性が良好である。しかしながら、環状骨格を有する二官能（メタ）アクリレートが二重結合を含むため、耐磨耗性に劣っていた。

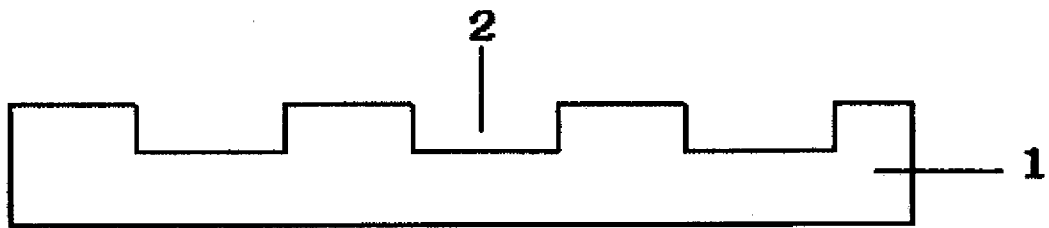
符号の説明

- [0048] 1…版体
2…凹部
3…樹脂組成物
4…基材
5…光源
6…硬化成型体

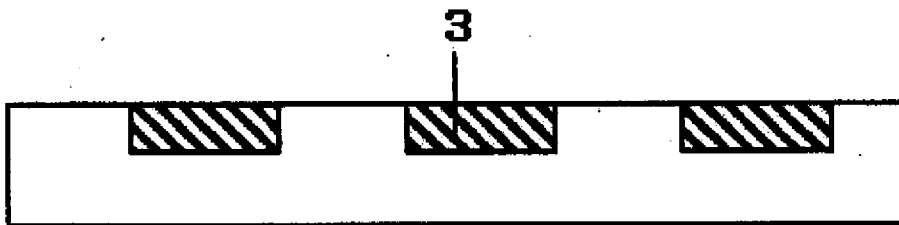
請求の範囲

- [請求項1] 複数のアクリレート基又はメタクリレート基を有するウレタン樹脂と、
感光性アミド及び／又は感光性アミドの誘導体と、
二重結合を含まない環状骨格を有する二官能アクリレート及び／又は二官能メタクリレートと、
光重合開始剤と、
を含有す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] 前記感光性アミド又は前記誘導体が、N－（2－ヒドロキシエチル）アクリルアミド、N－（2－ヒドロキシエチル）メタアクリルアミド、N－アクリロイルモルホリン、N－メタアクリロイルモルホリンの少なくとも1種からなることを特徴とする請求項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] 請求項1又は2に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物。

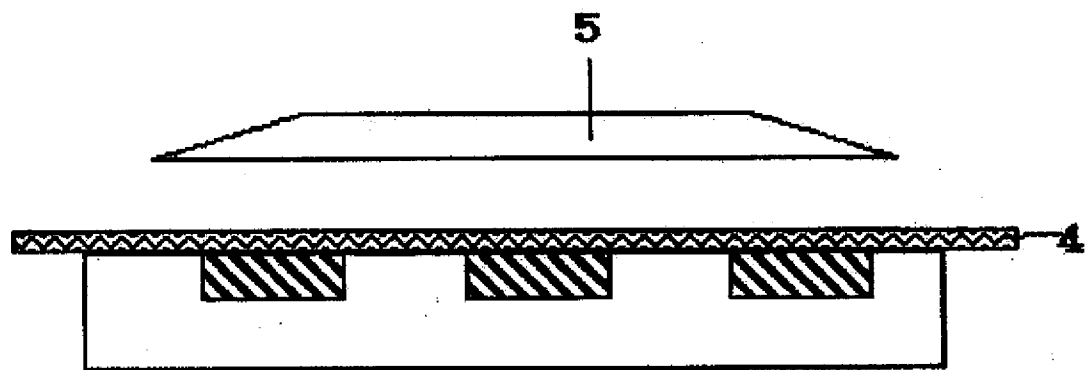
[図1]



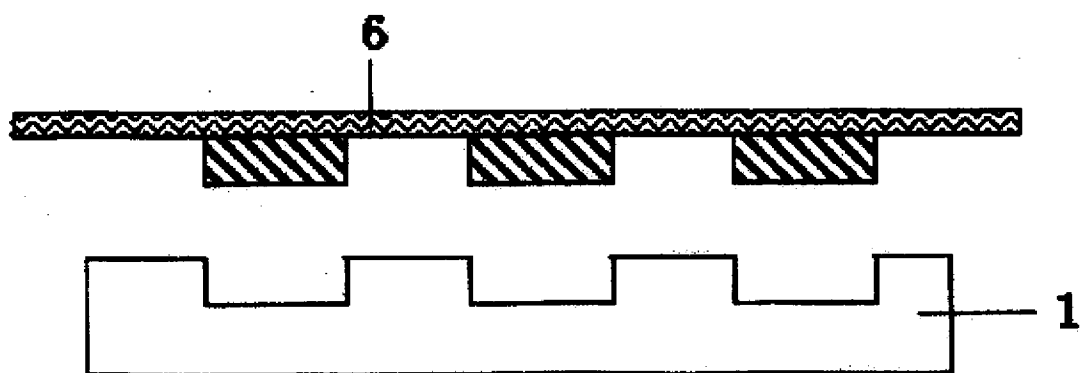
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/001020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F290/06(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)

C08F283/01, C08F290/00-290/14, C08F299/00-299/08

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-183824 A (Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.), 16 July 1996 (16.07.1996), claims 1 to 4; paragraphs [0025], [0033] to [0034] (Family: none)	1-3
X	JP 8-183821 A (Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.), 16 July 1996 (16.07.1996), claims 1 to 4; paragraphs [0025], [0033] to [0034] & US 5591563 A	1-3
X	JP 8-183823 A (Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.), 16 July 1996 (16.07.1996), claims 1 to 5; paragraphs [0046], [0054] to [0056] (Family: none)	1-3

☒ 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
23 May, 2011 (23.05.11)Date of mailing of the international search report
31 May, 2011 (31.05.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/001020

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-183820 A (Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.), 16 July 1996 (16.07.1996), claims 1 to 4; paragraphs [0024], [0032] to [0033] & US 5731388 A	1-3
X	JP 8-183822 A (Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.), 16 July 1996 (16.07.1996), claims 1 to 4; paragraphs [0036], [0044] to [0045] (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F290/06 (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. C08F283/01, C08F290/00-290/14, C08F299/00-299/08

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

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
X	JP 8-183824 A（竹本油脂株式会社）1996. 07. 16, 請求項 1-4, 【0025】, 【0033】 - 【0034】（ファミリーなし）	1-3
X	JP 8-183821 A（竹本油脂株式会社）1996. 07. 16, 請求項 1-4, 【0025】, 【0033】 - 【0034】 & US 5591563 A	1-3
X	JP 8-183823 A（竹本油脂株式会社）1996. 07. 16, 請求項 1-5, 【0046】, 【0054】 - 【0056】（ファミリーなし）	1-3

☒ 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

2 3 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 5 . 2 0 1 1

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）

鈴木 亨

4 J

3 5 5 6

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

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
X	JP 8-183820 A (竹本油脂株式会社) 1996. 07. 16, 請求項 1-4, 【0024】, 【0032】 - 【0033】 & US 5731388 A	1-3
X	JP 8-183822 A (竹本油脂株式会社) 1996. 07. 16, 請求項 1-4, 【0036】, 【0044】 - 【0045】 (ファミリーなし)	1-3