(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
2013 年 1 月 24 日(24.01.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/011691 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 290/06 (2006.01) *C09D 4/02* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) *C09D 175/16* (2006.01)
C08F 299/06 (2006.01) *C09D 183/07* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/004597

(22) 国際出願日: 2012 年 7 月 19 日(19.07.2012)

(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 2011-158482 2011 年 7 月 19 日(19.07.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ブリヂストン (BRIDGESTONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1048340 東京都中央区京橋１丁目１０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): 石原　健延 (ISHIHARA, Takenobu) [JP/JP]; 〒1878531 東京都小平市小川東町３－１－１　株式会社ブリヂストン　技術センター内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉村　憲司 (SUGIMURA, Kenji); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目２番１号　霞が関コモンゲート西館３６階 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, 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, JP, 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2013/011691 A1

(54) **Title**: LIGHT-CURING RESIN COMPOSITION, AND PLUMBING MEMBER AND FUNCTIONAL PANEL USING SAME

(54) 発明の名称 : 光硬化性樹脂組成物、並びに、それを用いた水周り部材及び機能性パネル

(57) **Abstract**: Provided are: a light-curing resin composition that exhibits improved water-repellency and slipperiness over the long term; and a plumbing member and functional panel using said light-curing resin composition. This light-curing resin composition contains the following: a (A) dimethyl silicone (meth)acrylate oligomer obtained by reacting (a) a silicone polyol, (b) isocyanate, and (c) a (meth)acrylate monomer that has a terminal functional group that can react with isocyanate; a (B) photopolymerizable oligomer and/or (C) photopolymerizable monomer that can copolymerize with the aforementioned (A) dimethyl silicone (meth)acrylate oligomer; and a (D) photopolymerization initiator.

(57) 要約:　撥水性及び滑り性を長期に渡って向上させることが可能な光硬化性樹脂組成物、並びに、それを用いた水周り部材及び機能性パネルを提供する。本発明の光硬化性樹脂組成物は、（Ａ）（ａ）シリコーンポリオールと、（ｂ）イソシアネートと、（ｃ）末端にイソシアネートと反応可能な官能基を有する（メタ）アクリレートモノマーと、を反応させて得られるジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマー、前記（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーと共重合可能な、（Ｂ）光重合性オリゴマー及び／又は（Ｃ）光重合性モノマー、並びに、（Ｄ）光重合開始剤を含有する。

明　細　書

発明の名称 ：

光硬化性樹脂組成物、並びに、それを用いた水周り部材及び機能性パネル

技術分野

[0001] 本発明は、光硬化性樹脂組成物、並びに、それを用いた水周り部材及び機能性パネルに関し、特に、撥水性及び滑り性（表面の水滴を容易に除去することができる滑水性）を長期に渡って向上させることが可能な光硬化性樹脂組成物、並びに、それを用いた水周り部材及び機能性パネルに関する。

背景技術

[0002] 建築用資材としての機能性パネルは、建築物の壁面、床面又は天井の壁面として配置される部材であり、その配置される場所に応じ、防音効果や湿度調節性等の様々な機能が付与されている。こうした機能性パネルは、特に住宅内における浴室、洗面所又は台所等の水周り部材として用いられる場合には、より過酷な使用環境に耐え得る撥水性、滑り性など種々の特性を有することが求められる。

[0003] これに対し、表面自由エネルギーの小さい低表面自由エネルギー化合物を配合することにより、表面自由エネルギーを低下させた組成物を部材表面に塗布して、部材に良好な撥水性を付与して汚れが付き難くすることが試みられており、かかる低表面自由エネルギー化合物として、フッ素樹脂やシリコーン系化合物等の疎水性材料が使用されている。

[0004] 例えば、下記特許文献１には、低表面自由エネルギー化合物を含有した塗料硬化物を表面に有する水回り部材が開示されており、更に、低表面自由エネルギー化合物として、シリコーン樹脂化合物、フッ素樹脂化合物が開示されている。

[0005] また、下記特許文献２には、基材樹脂表面に低表面自由エネルギー層を形成し、成形体表面を基材樹脂表面に比べ低表面自由エネルギー表面とした樹脂成形体が開示されており、更に、該樹脂成形体の表面と水の接触角が９０

度以上１７０度以下であること、該樹脂成形体の表面と水の転落角が１度以上８０度以下であることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２００２－６９３７８号公報

特許文献2：特開２０００－２３３１５６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、前記低表面自由エネルギー化合物を用いて作製した低表面自由エネルギー表面の内、フッ素樹脂化合物を使用して作製した表面は、水をはじき、該表面上に球状の水滴を形成するものの、該水滴は表面に強く付着して落下しないことがしばしば見受けられる。一方、シリコーン樹脂化合物を用いて作製した表面は初期の転落角は小さくても、繰返し使用するに従い表面の滑り性が低下し、転落角が大きくなる傾向がある。そのため、表面を粗面化すること等によって表面の接触角ができる限り大きくなるようにして、付着した水滴を表面から落下させる試みも行われているが、このように粗面化等された表面は、耐久性の点や汚れが付きやすいという点で問題がある。

さらに、上述したような低表面自由エネルギー化合物は、一般的に、ベース樹脂との相溶性が悪いという問題もある。

[0008] そこで、本発明の目的は、上記の問題を解決し、撥水性及び滑り性を長期に渡って向上させることが可能な光硬化性樹脂組成物を提供することにある。また、本発明の他の目的は、かかる光硬化性樹脂組成物を硬化させてなる塗布層を具え、撥水性及び滑り性が長期に渡って良好な水周り部材及び機能性パネルを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、光硬化性樹

脂組成物の構成成分として、（Ａ）（ａ）シリコーンポリオールと、（ｂ）イソシアネートと、（ｃ）末端にイソシアネートと反応可能な官能基を有する（メタ）アクリレートモノマーと、を反応させて得られるジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーを使用することで、ベース樹脂との相溶性が良く、表面の水滴を容易に除去することができる滑水性表面を形成し、且つ、長期の使用に耐え得る耐久性を有する皮膜を形成することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

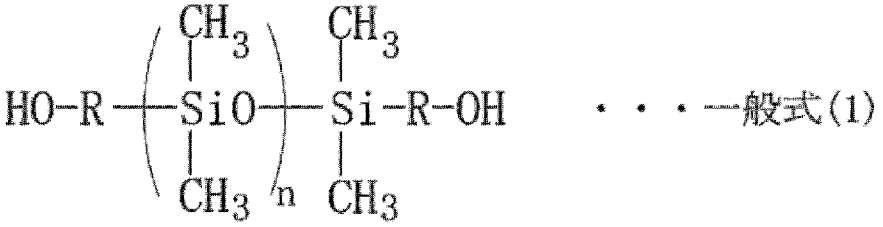
なお、本明細書において、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート又はメタクリレートを示すものとする。

[0010] また、本発明者らは、（ｂ）イソシアネートにおけるイソシアネート基（－ＮＣＯ）と（ａ）シリコーンポリオールにおける水酸基（－ＯＨ）との当量比（－ＮＣＯ／－ＯＨ）を１００／１００より大きく３００／１００以下とすることにより、末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを作製することができ、その後に、プレポリマーの末端におけるイソシアネート基に対して、例えば、水酸基及び（メタ）アクロイル基を有するモノマーを反応させて、末端に（メタ）アクロイル基を有する撥水性の高いジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーを作製することができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0011] 即ち、本発明の光硬化性樹脂組成物は、

（Ａ）（ａ）下記一般式（１）で表されるシリコーンポリオールと、（ｂ）イソシアネートと、（ｃ）末端にイソシアネートと反応可能な官能基を有する（メタ）アクリレートモノマーと、を反応させて得られるジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマー前記（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーと共重合可能な、（Ｂ）光重合性オリゴマー及び／又は（Ｃ）光重合性モノマー、並びに、（Ｄ）光重合開始剤を含有することを特徴とする。

[化1]



・・・一般式(1)

但し、前記一般式（１）中、ｎは、前記（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーの数平均分子量が７００～４００００となるように任意に選択される整数を表し、Ｒは、総炭素数１～３０のアルキレン基、又は、エーテル結合を有する総炭素数１～３０の官能基を表す。

[0012] 本発明の光硬化性樹脂組成物の好適例においては、前記（ｂ）イソシアネートにおけるイソシアネート基と前記（ａ）一般式（１）で表されるシリコーンポリオールにおける水酸基との当量比（イソシアネート基／水酸基）が１００／１００より大きく３００／１００以下である。

[0013] 本発明の光硬化性樹脂組成物の他の好適例においては、前記（Ｃ）光重合性モノマーの溶解性パラメータ（ＳＰ値）が２０．０（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以下である。

[0014] なお、前記（Ｃ）光重合性モノマーは１種単独でもよく、２種以上組み合わせてもよい。ここで、２種以上の光重合性モノマーを用いた場合のＳＰ値は、該モノマーが有するＳＰ値に各々のモノマーが有するＳＰ値に各配合割合（質量比）（モノマー全量を１とした場合の各モノマーの割合）を乗じ、これらを加算した値を意味する。例えば、光重合性モノマー全量１に対し、ＳＰ値１９．０の光重合性モノマーを３／４、ＳＰ値２１．０の光重合性モノマーを１／４の量で配合した場合、下記式（Ｘ）にしたがって、用いた光重合性モノマー全体のＳＰ値が求められる。

光重合性モノマーのＳＰ値＝（１９．０×３／４）＋（２１．０×１／４）＝１９．５・・・（Ｘ）

[0015] 本発明の光硬化性樹脂組成物の他の好適例においては、前記（Ｃ）光重合性モノマーが下記一般式（Ａ）で表される化合物を含む。

（$CH_2=CR^1COO)_nR^2$ ・・・一般式（Ａ）

但し、前記一般式（Ａ）中、R^1は、水素原子又はメチル基を表し、R^2は、炭素数５～２０のｎ価の炭化水素基を表し、ｎは、１～４の範囲内の整数を表す。

[0016] 本発明の光硬化性樹脂組成物の他の好適例においては、前記（Ｂ）光重合性オリゴマーが、１，２－ポリブチレンオキサイド単位を有する（メタ）アクリレートオリゴマーである。

[0017] 本発明の光硬化性樹脂組成物の他の好適例においては、前記（ｂ）イソシアネートが分子構造中に環状骨格を有するポリイソシアネート化合物である。

[0018] 本発明の光硬化性樹脂組成物の他の好適例においては、前記（ｃ）（メタ）アクリレートモノマーにおけるイソシアネート基と反応可能な官能基が水酸基である。

[0019] 本発明の光硬化性樹脂組成物の他の好適例においては、前記（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーの含有量が、（Ｂ）光重合性オリゴマー及び／又は（Ｃ）光重合性モノマーとの合計に対して０．０５質量％～１０質量％である。

[0020] また、本発明の水周り部材は、光硬化性樹脂組成物を硬化させてなる塗布層と、基材層とを具えることを特徴とする。

また、本発明の機能性パネルは、本発明の光硬化性樹脂組成物を硬化させてなる塗布層と、基材層とを具えることを特徴とする。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、（Ａ）（ａ）一般式（１）で表されるシリコーンポリオールと、（ｂ）イソシアネートと、（ｃ）末端にイソシアネートと反応可能な官能基を有する（メタ）アクリレートモノマーと、を反応させて得られるジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマー、（Ｂ）光重合性オリゴマー及び／又は（Ｃ）光重合性モノマー、並びに、（Ｄ）光重合開始剤を含み、撥水性及び滑り性を長期に渡って向上させることが可能な光硬化性樹

脂組成物を提供することができる。また、かかる光硬化性樹脂組成物を硬化させてなる塗布層を具え、撥水性及び滑り性が長期に渡って良好な水周り部材及び機能性パネルを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0022] （光硬化性樹脂組成物）

以下に、本発明を詳細に説明する。本発明の光硬化性樹脂組成物は、（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーと、（Ｂ）光重合性オリゴマー及び／又は（Ｃ）光重合性モノマーと、（Ｄ）光重合開始剤とを含有し、必要に応じて、（Ｅ）その他の成分を含有する。

[0023] 本発明の光硬化性樹脂組成物において、（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーは、出発原料の一つとして使用する（ａ）シリコーンポリオールのジメチルシロキサン部位の表面エネルギーが低いため、低表面自由エネルギー化合物として作用し、例えば、該光硬化性樹脂組成物由来の塗布層を具える水周り部材及び機能性パネルの撥水性及び滑り性を向上させることができる。

[0024] そして、本発明の光硬化性樹脂組成物においては、（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーが長期に渡って表面に偏析する結果として、例えば、該光硬化性樹脂組成物由来の塗布層を具える水周り部材及び機能性パネルの撥水性及び滑り性を長期に渡って向上させることができる。

[0025] ＜（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマー＞

本発明の光硬化性樹脂組成物に用いる（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーは、（ａ）シリコーンポリオール成分と、（ｂ）イソシアネート成分と、（ｃ）（メタ）アクリレートモノマー成分と、を反応させて得られる。該（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーは、例えば、（ａ）シリコーンポリオールと（ｂ）イソシアネートとを反応させて、末端の一部又は全部にイソシアネート基を有するシリコーンポリオールプレポリマーを合成し、次に、該シリコーンポリオールプレポリマーにおけるイソシアネート基に（ｃ）（メタ）アクリレートモノマーを付加

させて得られる。

イソシアネートを用いてジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーを得ることにより、任意の繰り返し数を持ったプレポリマーを合成することができ、それにより分子量、または得られるオリゴマーの物性値（柔軟性、強度、接着性等）の調整が可能であることのほか、分子内に極性の高いウレタン結合を任意の個数含むことができるため、ベース樹脂との相溶性設計が容易であるという利点がある。

前記（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーの数平均分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、１０００～４００００が好ましい。前記数平均分子量はＧＰＣによりポリスチレンの標準から検量線を作成し、試料の保持時間より求めることができる。ＧＰＣの移動層溶剤にはテトラヒドロフランやクロロホルムを使用することができる。また、検出器は屈折率計（ＲＩ）、ＵＶ検出器などを使用することができる。このような方法を用いて得られた数平均分子量が１０００未満であると、（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマー中のジメチルシロキサン部位の相対量が低下するため、十分な効果を発揮させる為には、添加量を多くする必要がある。一方、数平均分子量が４００００を超えると、（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーと重合可能な（Ｂ）光重合性オリゴマー及び／又は（Ｃ）光重合性モノマーとの相溶性が著しく低下して分離してしまうと共に、架橋密度が低下することで膜表面が柔らかくなり、傷つきやすい表面となってしまう。

（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーは、（ａ）一般式（１）で表されるシリコーンポリオール、（ｂ）イソシアネート、（ｃ）末端にイソシアネートと反応可能な官能基を有する（メタ）アクリレートモノマー以外に、（ｄ）その他のポリオール成分を含んでもよい。その場合、（ａ）シリコーンポリオールと、（ｄ）その他のポリオールと、（ｂ）イソシアネートと、を共重合させて、末端の一部又は全部にイソシアネート基を有するシリコーンポリオールプレポリマーを合成し、次に、該シリコーン

ポリオールプレポリマーにおけるイソシアネート基に（ｃ）末端にイソシアネートと反応可能な官能基を有する（メタ）アクリレートモノマーを付加させて得られる。

（ｄ）その他のポリオール成分を含有することで、撥水性、ベース樹脂との相溶性、硬化物の硬さ等を任意に調整することができる。

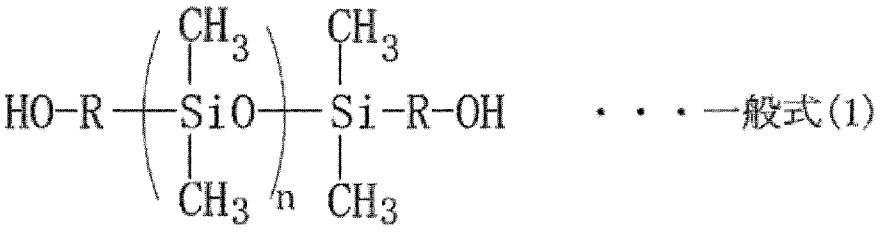
[0026] 前記（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーの含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、（Ｂ）光重合性オリゴマー及び／又は（Ｃ）光重合性モノマーとの合計に対して０．０５質量％～１０質量％であることが好ましく、０．１質量％～５．０質量％がより好ましい。ここで、（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーの含有量は、（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーの有効成分の量（固形分の量）である。

前記含有量が、０．０５質量％未満であると、本発明の光硬化性樹脂組成物を塗布した物品の撥水性、滑水性を十分に向上させることができないことがあり、１０質量％超であると、（Ｂ）光重合性オリゴマー及び／又は（Ｃ）光重合性モノマーとの相溶性が悪化して、均一な硬化物が得られないことがある。一方、前記（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーの含有量が前記より好ましい範囲内であると、（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーの表面偏析がより顕著となり、本発明の光硬化性樹脂組成物を塗布した物品の撥水性・滑水性をより長期に渡って発現させることができる。また、添加効果は５．０％でほぼ飽和するため、（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーの含有量を前記のより好ましい範囲内にすることはコスト的な面からも有利である。

[0027] －（ａ）シリコーンポリオール－

前記（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーの出発原料の一つとして使用する（ａ）シリコーンポリオールは、下記一般式（１）で表される。

[化2]



・・・一般式(1)

但し、前記一般式（１）中、ｎは、前記（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーの数平均分子量が７００～４００００となるように（前記シリコーンポリオールの数平均分子量が５００～４００００となるように）任意に選択される整数を表す限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

また、前記一般式（１）中、Ｒとしては、総炭素数１～３０のアルキレン基、又は、エーテル結合を有する総炭素数１～３０の官能基である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

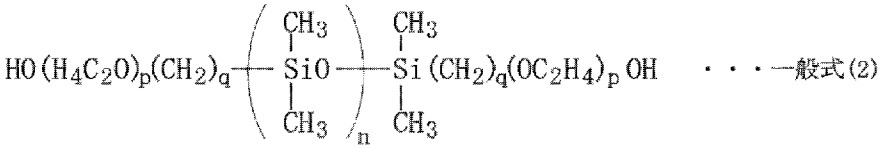
前記総炭素数１～３０のアルキレン基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、などのエーテル結合を有しない総炭素数１～３０のアルキレン基が挙げられる。

また、前記エーテル結合を有する総炭素数１～３０の官能基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、－C_3H_6－Ｏ－C_2H_4－、－C_3H_6－（OC_2H_4）$_m$－：ｍは総炭素数が３０を超えないような整数、－C_2H_4－Ｏ－C_2H_4－、－C_3H_6－Ｏ－C_3H_6－、などが挙げられる。

Ｒの総炭素数を３０以下としたのは、ジメチルシリコーン濃度、耐熱性等の観点からである。Ｒとしては、市場での入手のしやすさの観点から、プロピレン基、又は、－C_3H_6－Ｏ－C_2H_4－が好ましい。

[0028] さらに、前記一般式（１）の一例として、下記一般式（２）が挙げられる。

[化3]



・・・一般式(2)

但し、前記一般式（２）中、ｎは、前記（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーの数平均分子量が７００～４００００となるように（前記シリコーンポリオールの数平均分子量が５００～４００００となるように）任意に選択される整数を表し、ｐは、０～９の範囲内の整数を表し、ｑは、３～９の範囲内の整数を表す。

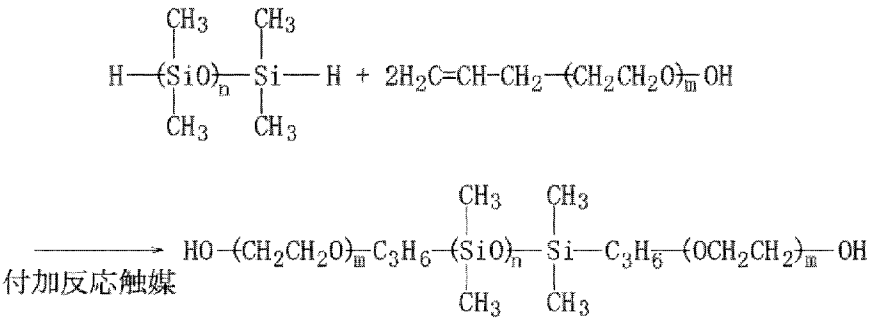
前記（ａ）シリコーンポリオールの市販品としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ＤＭＳ－Ｃ１６（Ｇｅｌｅｓｔ社製：数平均分子量≒７００：ｐ＝０、ｑ＝３）、ＦＭ－４４１１（チッソ株式会社製：数平均分子量≒１，０００：ｐ＝１、ｑ＝３）、ＦＭ－４４２１（チッソ株式会社製：数平均分子量≒５，０００：ｐ＝１、ｑ＝３）、ＦＭ－４４２５（チッソ株式会社製：数平均分子量≒１０，０００：ｐ＝１、ｑ＝３）、ＫＦ－６００１（信越化学工業株式会社製：数平均分子量≒１，７００：ｐ＝１、ｑ＝３）、ＫＦ－６００２（信越化学工業株式会社製：数平均分子量≒３，０００：ｐ＝１、ｑ＝３）、ＫＦ－６００３（信越化学工業株式会社製：数平均分子量≒５，５００：ｐ＝１、ｑ＝３）、Ｘ－２２－４９５２（信越化学工業株式会社製：数平均分子量≒４，０００：ｐ≒５、ｑ＝３）、などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

前記一般式（２）中、ｐ及びｑは、上記の範囲内の整数を表す。これらの長さを変えることでベース樹脂との相溶性を変化させることができる一方、長すぎると構造中のシリコーン濃度が相対的に低下するために、十分な機能を発揮することができない。ｐ及びｑが上記範囲内にあれば、本発明の目的である撥水性及び滑り性（表面の水滴を容易に除去することができる滑水性）を長期に渡って向上させるという目的への影響はなく、機能を十分に発現

することができる。

[0029] また、前記（ａ）シリコーンポリオールは、例えば、末端Ｓｉ－Ｈ基含有ジメチルポリシロキサンと各末端に水酸基とアルケニル基を有する化合物を白金系触媒により付加反応させることで製造することができる。

[化4]



[0030] 前記（ａ）シリコーンポリオールの数平均分子量（Ｍｎ）としては、５００～２００００である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。前記数平均分子量はＧＰＣによりポリスチレンの標準から検量線を作成し、試料の保持時間より求めることができる。ＧＰＣの移動層溶剤にはテトラヒドロフランやクロロホルムを使用することができる。また、検出器は屈折率計（ＲＩ）、ＵＶ検出器などを使用することができる。

前記数平均分子量が５００未満であると、構造中のジメチルシロキサン部位の相対量が低下するため、十分な効果を発揮させる為には、添加量を多くする必要があり、２００００超であると、（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーと重合可能な（Ｂ）光重合性オリゴマー及び／又は（Ｃ）光重合性モノマーとの相溶性が著しく低下して分離してしまうと共に、架橋密度が低下することで膜表面が柔らかくなり、傷つきやすい表面となってしまう。

[0031] －（ｂ）イソシアネート－

前記（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーの出発原料の一つとして使用する（ｂ）イソシアネートとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、分子構造中に環状骨格を有する

ポリイソシアネート化合物が好ましい。

[0032] 前記（ｂ）イソシアネートが分子構造中に環状骨格を有するポリイソシアネート化合物であると、イソシアネートに由来する（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマー自体も分子構造中に環状骨格を有する。そして、該（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーの分子構造中に存在する環状骨格が立体障害となり、光硬化性樹脂組成物の内部に（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーが潜り込むことが抑制され、（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーが長期に渡って表面に偏析する。

[0033] 前記（ｂ）イソシアネートが分子構造中に環状骨格を有するポリイソシアネート化合物としては、分子構造中に環状骨格（環状構造部分）を有し、また、イソシアネート基（ＮＣＯ基）を複数有する限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ナフタレンジイソシアネート（ＮＤＩ）、トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、キシレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、パラフェニレンジイソシアネート（ＰＰＤＩ）、トリジンジイソシアネート（ＴＯＤＩ）、ジアニシジンジイソシアネート（ＤＡＤＩ）、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（Ｈ１２ＭＤＩ）、１，３－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン（Ｈ６ＸＤＩ）、テトラメチルキシレンジイソシアネート（ＴＭＸＤＩ）、ノルボルネンジイソシアネート（ＮＢＤＩ）、及びこれらの構造を含むＮＣＯ末端ウレタンプレポリマー、などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

これらの中でも、ナフタレンジイソシアネート（ＮＤＩ）、トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、キシレンジイソシアネート（ＸＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）が好ましい。

[0034] 前記（ａ）シリコーンポリオールと（ｂ）イソシアネートとの使用量は、適宜変更することができ、（ｂ）イソシアネートにおけるイソシアネート基

（－ＮＣＯ）と（ａ）シリコーンポリオールにおける水酸基との当量比（－ＮＣＯ／－ＯＨ）は、１００／１００より大きく３００／１００以下の範囲が好ましい。

なお、前記（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーの合成に際して、（ｂ）イソシアネートと（ａ）シリコーンポリオールにおける水酸基とを反応させて、末端の一部又は全部にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを合成する場合は、（ｂ）イソシアネートにおけるイソシアネート基（－ＮＣＯ）と（ａ）シリコーンポリオールにおける水酸基との当量比（－ＮＣＯ／－ＯＨ）を１より大きくすればよい。

このように、（ｂ）イソシアネートにおけるイソシアネート基（－ＮＣＯ）と（ａ）シリコーンポリオールにおける水酸基との当量比（－ＮＣＯ／－ＯＨ）を１より大きくすることにより、両末端がイソシアネート基のプレポリマーを合成することができ、このイソシアネート基を利用して、（ｃ）（メタ）アクリレートモノマーにおける官能基（例えば、イソシアネート基）と反応させることができる。

[0035] 前記（ａ）シリコーンポリオールと（ｂ）イソシアネートとの反応においては、ウレタン化反応用の触媒を用いることが好ましい。

前記ウレタン化反応用触媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズチオカルボキシレート、ジブチルスズジマレエート、ジオクチルスズチオカルボキシレート、オクテン酸スズ、モノブチルスズオキシド等の有機スズ化合物；塩化第一スズ等の無機スズ化合物；オクテン酸鉛等の有機鉛化合物；トリエチレンジアミン等の環状アミン類；ｐ－トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、フルオロ硫酸等の有機スルホン酸；硫酸、リン酸、過塩素酸等の無機酸；ナトリウムアルコラート、水酸化リチウム、アルミニウムアルコラート、水酸化ナトリウム等の塩基類；テトラブチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等のチタン化合物；ビスマス化合物；四級アンモニウム塩；などが挙げられ

る。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

これらの中でも、有機スズ化合物が好ましい。

前記ウレタン化反応用触媒の使用量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記（ａ）シリコーンポリオール１００質量部に対して、０．００１質量部～２．０質量部が好ましい。

[0036] －（ｃ）（メタ）アクリレートモノマー－

前記（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーの出発原料の一つとして使用する（ｃ）（メタ）アクリレートモノマーとしては、末端にイソシアネートと反応可能な官能基を有する限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0037] 前記イソシアネートと反応可能な官能基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水酸基（－ＯＨ）、カルボキシル基（－ＣＯＯＨ）、１級アミノ基、２級アミノ基、などが挙げられる。

これらの中でも、前記イソシアネートとの反応性の良さや、市販品の種類が豊富であり、かつ入手が容易であるという点で、水酸基が好ましい。

[0038] 前記水酸基（－ＯＨ）を有する（メタ）アクリレートモノマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－フェニルオキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、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トリ（メタ）アクリレート、などが挙げられる。

[0039] 前記カルボキシル基（－ＣＯＯＨ）を有する（メタ）アクリレートモノマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルサクシネート、２－アクリロイロキシエチル－コハク酸、フタル酸モノヒドロキシエチル（メタ）アクリレ

ート、などが挙げられる。

[0040] 前記アミノ基を有する（メタ）アクリレートモノマーとして、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、側鎖が１－アミノエチル基である（メタ）アクリル酸エステル、側鎖が１－アミノプロピル基である（メタ）アクリル酸エステル、などが挙げられる。

（ｃ）（メタ）アクリレートモノマーは構造内にイソシアネートと反応可能な官能基と光重合性の（メタ）アクリロイル基の両方を含有していてもよい。前記（メタ）アクリロイル基の数は任意のものを使用することができるが、数が多い（多官能である）程、（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーも多官能となる。一般的に、（メタ）アクリレートモノマーは、（Ｂ）光重合性オリゴマー又は（Ｃ）光重合性モノマーとの反応性は官能基数が多いほど高くなるが、官能基数が多すぎると立体障害により反応率が低下することがある。（メタ）アクリレートモノマーは、これらを考慮して官能基数は２～１０の間が好ましく、その間においては多い方が（１０に近い方が）より好ましい。この間において、（メタ）アクリレートモノマーは、官能基数が多いほど架橋が密になることで長期に安定して表面に偏析することができると共に表面硬度を高めることができるため好ましい。

上記（ｃ）（メタ）アクリレートモノマーは、一種単独で用いてもよいし、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

上記（ｃ）（メタ）アクリレートモノマーの使用量は適宜変更することができ、（ａ）シリコーンポリオールと（ｂ）イソシアネートが分子構造中に環状骨格を有するポリイソシアネート化合物からなる反応生成物（ウレタンプレポリマー）におけるイソシアネート基（－ＮＣＯ）に対して（ｃ）（メタ）アクリレートモノマーにおけるイソシアネートと反応可能な官能基の当量（官能基／－ＮＣＯ）を１当量よりも多く用いればよい。

[0041] ＜（Ｂ）光重合性オリゴマー及び／又は（Ｃ）光重合性モノマー＞

本発明の光硬化性樹脂組成物に用いる（Ｂ）光重合性オリゴマー及び／又は（Ｃ）光重合性モノマーは、ラジカル重合性の反応基、例えば、（メタ）

アクリロイル基［CH_2＝CHCO－又はCH_2＝C（CH_3）CO－］等を含有する。なお、本発明において、（Ｂ）光重合性オリゴマーからは、上述の（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーを除くものとする。

[0042] また、（Ｂ）光重合性オリゴマーと（Ｃ）光重合性モノマーとの配合量は、質量比で、１００：０～０：１００、好ましくは８０：２０～２０：８０、より好ましくは３０：７０～７０：３０の範囲である。（Ｃ）光重合性モノマーの配合量が少なすぎると、得られる光硬化性樹脂組成物の粘度が上昇して、塗布する場合の塗布性が悪化するおそれがあるとともに、耐薬品性および耐染色性等の物性を充分に確保できない可能性がある。また、光重合性モノマーの配合量が多すぎると、塗膜にした場合の柔軟性が低下して脆性が高くなる傾向にある。

[0043] －（Ｂ）光重合性オリゴマー－

前記（Ｂ）光重合性オリゴマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、アクリロイルオキシ基［CH_2＝CHCOO－］またはメタクロイルオキシ基［CH_2＝C（CH_3）COO－］を１つ以上有する（メタ）アクリレートオリゴマーが好ましく、１，２－ポリブチレンオキサイド単位を有する（メタ）アクリレートオリゴマーが特に好ましい。該１，２－ポリブチレンオキサイド単位を有する（メタ）アクリレートオリゴマーは極性が低いため、（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーとの相溶性が良く、広範囲にわたって（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーを添加することが可能である。そのため、（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーの添加量が多い場合でも白濁、層分離等を抑制でき、硬化後の特性を均一にすることができる上、塗膜の外観が良く、それを用いた水周り部材及び機能性パネルも良好な物性及び外観を形成することができる。また、光硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる樹脂の疎水性が高いため、水及び水周りで使用される洗浄剤やヘアカラーなどの染色剤に対する耐性が強く、汚れがつき難く、滑水性の

長期安定性がより良好となる。

また、前記（メタ）アクリレートオリゴマー（Ａ）が低極性であることは、具体的には、ｎ－ヘプタントレランスの値で表すことができ、かかる値は好ましくは０．５ｇ／１０ｇ以上、より好ましくは０．７ｇ／１０ｇ以上である。なお、ｎ－ヘプタントレランスとは、樹脂１０ｇを２５℃に保ちながら、これにｎ－ヘプタンを滴下し、白濁するまで添加することのできるｎ－ヘプタンの量（ｇ）の値を意味し、有機溶剤に対する溶解性の指標となるものであり、該値が大きいほど低極性であることを示す。

[0044] 前記（メタ）アクリレートオリゴマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ウレタン系（メタ）アクリレートオリゴマー、エポキシ系（メタ）アクリレートオリゴマー、エーテル系（メタ）アクリレートオリゴマー、エステル系（メタ）アクリレートオリゴマー、ポリカーボネート系（メタ）アクリレートオリゴマー、シリコーン系（メタ）アクリレートオリゴマー、などが挙げられる。これら（メタ）アクリレートオリゴマーは、ポリエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、多価アルコールとε－カプロラクトンの付加物などと、（メタ）アクリル酸との反応により、あるいは、ポリイソシアネート化合物及び水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物をウレタン化することにより合成することができる。

[0045] 前記（Ｂ）光重合性オリゴマーは、単官能オリゴマー、２官能オリゴマー、多官能オリゴマーのいずれであってもよく、得られる光硬化性樹脂組成物の適度な架橋密度を実現させる観点から、多官能オリゴマーであることが好ましい。

[0046] 前記（Ｂ）光重合性オリゴマーの中でも、水周り部材及び機能性パネルとして好適な特性を付与する観点から、耐薬品性に優れるウレタン系（メタ）アクリレートオリゴマーが好ましい。

前記ウレタン系（メタ）アクリレートオリゴマーは、例えば、（ｉ）ポリ

オールと（ｉｉ）ポリイソシアネートとからウレタンプレポリマーを合成し、該ウレタンプレポリマーに（ｉｉｉ）イソシアネートと反応可能な官能基を有する化合物、例えば、水酸基を有する（メタ）アクリレートを付加させることによって製造することができる。

[0047] ーー（ｉ）ポリオールーー

前記ウレタンプレポリマーの合成に用いるポリオールとしては、水酸基（ーＯＨ）を複数有する化合物である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリテトラメチレングリコール、ポリブタジエンポリオール、アルキレンオキサイド変性ポリブタジエンポリオール、ポリイソプレンポリオール、などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0048] 前記ポリエーテルポリオールは、付加重合により得ることができ、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコールに、エチレンオキシドやプロピレンオキシド等のアルキレンオキサイドを付加させることにより得ることができ、また、開環重合によりポリエーテルポリオールを得ることもできる。前記ポリエーテルポリオールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）の開環重合により得られるポリテトラメチレングリコール、などが挙げられる。

[0049] 前記ポリエステルポリオールは、付加重合により得ることができ、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、プロピレングリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の多価アルコールと、アジピン酸、グルタル酸、コハク酸、セバシン酸、ピメリン酸、スベリン酸等の多価カルボン酸とから得ることができ、また、開環重合によりポリエステルポリオールを得ることもできる。前記ポリエステルポリオールとしては、特に制限はなく、目的

に応じて適宜選択することができ、例えば、εーカプロラクトンの開環重合により得られるラクトン系ポリエステルポリオール、などが挙げられる。

[0050] 前記（ｉ）ポリオールとして、ブチレンオキサイド変性ポリオールを用いることで、前記１，２ーポリブチレンオキサイド単位を有する（メタ）アクリレートオリゴマーを製造することができる。該ブチレンオキサイド変性ポリオールは、アルカリ触媒の存在下、多価アルコールに１，２－ブチレンオキサイド（ＢＯ）を付加重合させて得られるポリエーテルポリオールである。また、１，２－ブチレンオキサイド（ＢＯ）だけでなく、プロピレンオキサイド（ＰＯ）等の他のアルキレンオキサイドを同時に付加重合させたポリエーテルポリオールであってもよい。この場合、１，２－ブチレンオキサイド（ＢＯ）と他のアルキレンオキサイドとの比率はモル比で２０：８０～１００：０、好ましくは５０：５０～１００：０であるのが望ましい。これらブチレンオキサイド変性ポリオールのＧＰＣによる数平均分子量は、通常１００～１５０００、好ましくは５００～５０００である。

[0051] ーー（ｉｉ）ポリイソシアネートーー

前記ポリイソシアネートとしては、イソシアネート基（－ＮＣＯ）を複数有する化合物である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、粗製ジフェニルメタンジイソシアネート（クルードＭＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）や、これらのイソシアヌレート変性物、カルボジイミド変性物、グリコール変性物、などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0052] ーーウレタン化反応用触媒ーー

前記ウレタンプレポリマーの合成においては、ウレタン化反応用の触媒を用いることが好ましい。前記ウレタン化反応用触媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジブチルスズジラウレ

ート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズチオカルボキシレート、ジブチルスズジマレエート、ジオクチルスズチオカルボキシレート、オクテン酸スズ、モノブチルスズオキシド等の有機スズ化合物；塩化第一スズ等の無機スズ化合物；オクテン酸鉛等の有機鉛化合物；トリエチレンジアミン等の環状アミン類；ｐ－トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、フルオロ硫酸等の有機スルホン酸；硫酸、リン酸、過塩素酸等の無機酸；ナトリウムアルコラート、水酸化リチウム、アルミニウムアルコラート、水酸化ナトリウム等の塩基類；テトラブチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート等のチタン化合物；ビスマス化合物；四級アンモニウム塩；などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

これらの中でも、有機スズ化合物が好ましい。

前記ウレタン化反応用触媒の使用量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記（ｉ）ポリオール１００質量部に対して、０．００１質量部～２．０質量部が好ましい。

[0053] －－（ｉｉｉ）イソシアネートと反応可能な官能基を有する化合物－－

また、ウレタンプレポリマーに付加させる（ｉｉｉ）イソシアネートと反応可能な官能基を有する化合物は、イソシアネートと反応可能な官能基（例えば、水酸基）を１つ以上有し、光重合性を示す官能基（（メタ）アクリロイルオキシ基［CH_2＝CHCOO－またはCH_2＝C（CH_3）COO－］）を１つ以上有する化合物である。

前記（ｉｉｉ）イソシアネートと反応可能な官能基を有する化合物は、前記ウレタンプレポリマーにおけるイソシアネート基に付加することができる。

前記（ｉｉｉ）イソシアネートと反応可能な官能基を有する化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、２－ヒド

ロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、４－ヒドロキシブチルビニルエーテル、３－エチル－３－ヒドロキシメチルオキセタン、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルサクシネート、フタル酸モノヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、側鎖が１－アミノエチル基である（メタ）アクリル酸エステル、側鎖が１－アミノプロピル基である（メタ）アクリル酸エステル、などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0054] このような（Ｂ）光重合性オリゴマーを配合することにより、光硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる塗布層が示すガラス転移温度を最適化することができ、撥水性及び滑り性に優れた効果を発揮し得る光硬化性樹脂組成物を得ることができる。

[0055] －（Ｃ）光重合性モノマー－

前記（Ｃ）光重合性モノマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、（メタ）アクリロイルオキシ基［CH_2＝ＣＨＣＯＯ－又はCH_2＝Ｃ（CH_3）ＣＯＯ－］を１つ以上有する（メタ）アクリレートモノマーが好ましく、（ｉ）単官能性モノマー、（ｉｉ）２官能性モノマー及び（ｉｉｉ）多官能性モノマーのいずれであってもよい。

[0056] なお、前記（Ｃ）光重合性モノマーは１種単独でもよく、２種以上組み合わせてもよい。ここで、２種以上の光重合性モノマーを用いた場合のＳＰ値は、該モノマーが有するＳＰ値に各々のモノマーが有するＳＰ値に各配合モル割合（質量比）（モノマー全量を１とした場合の各モノマーの割合）を乗じ、これらを加算した値を意味する。例えば、光重合性モノマー全量１に対し、ＳＰ値１９．０の光重合性モノマーを３／４、ＳＰ値２１．０の光重合性モノマーを１／４の量で配合した場合、下記式（Ｘ）にしたがって、用いた光重合性モノマー全体のＳＰ値が求められる。

光重合性モノマーのＳＰ値＝（１９．０×３／４）＋（２１．０×１／４）＝１９．５・・・（Ｘ）

[0057] －（ｉ）単官能性モノマー－

前記（ｉ）単官能性モノマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、イソボルニル（メタ）アクリレート、ボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、４－ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルモルホリン、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、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、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（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、ヘプチル（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、ノニル（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、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ミリスチル（メタ）アクリレート、パルミチル（メタ）アクリレート、イソステアリル（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、ブトキシエチル（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、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルアクリレート、フェノキシエチル（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、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシエチル（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、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、７－ア

ミノー３，７－ジメチルオクチル（メタ）アクリレート、などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0058] －（ｉｉ）２官能性モノマー－

前記（ｉｉ）２官能性モノマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、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、１，９－ノナンジオールジ（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、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡのアルキレンオキシド付加ジオールのジ（メタ）アクリレート、水添ビスフェノールＡのアルキレンオキシド付加ジオールのジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡのジグリシジルエーテルに（メタ）アクリレートを付加させたエポキシ（メタ）アクリレート、などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0059] －（ｉｉｉ）多官能性モノマー－

前記（ｉｉｉ）多官能性モノマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ（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、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ヘキサ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0060] 前記光重合性モノマーの溶解性パラメーター（ＳＰ値）としては、特に制

限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、２０．０（Ｊ／ｃｍ^3）$^{0.5}$以下が好ましく、１９．６（Ｊ／ｃｍ^3）$^{0.5}$以下がより好ましい。また、前記ＳＰ値の下限値としては、特に制限はないが、通常、１７．０（Ｊ／ｃｍ^3）$^{0.5}$以上が好ましい。ＳＰ値が低いことで、（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーとの相溶性が良くなり、広範囲にわたって（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーを添加することが可能である。そのため、（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーの添加量が多い場合でも白濁、層分離等を抑制でき、硬化後の外観が良く、それを用いた水周り部材及び機能性パネルも良好な外観を形成することができる。

ここで、ＳＰ値（δ）とは、一般に液体のモル蒸発エネルギー（ΔＥｖ）およびモル体積（Ｖ）より、次式：

ＳＰ値（δ）＝（ΔＥｖ／Ｖ）$^{0.5}$

によって定義される。さらに、ＳＰ値はＦｅｄｏｒｓ法によれば化学構造のみから推算することができる（「溶解パラメーター値（Ｓｏｌｕｂｉｌｉｔｙ　Ｐａｒａｍｅｔｅｒ　Ｖａｌｕｅｓ）」、ポリマーハンドブック（Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｈａｎｄｂｏｏｋ）、第４版（Ｊ．　Ｂｒａｎｄｒｕｐ他編集）参照）。なお、本明細書においてＳＰ値とは、Ｆｅｄｏｒｓ法よって算出される値を意味し、該値が低いほど光重合性モノマー（Ｃ）が低極性であることを示す。

[0061] また、前記（Ｃ）光重合性モノマーとしては、下記一般式（Ａ）：

（CH_2＝CR^1COO）$_n$$R^2$　・・・一般式（Ａ）

で表されるモノマーが好ましい。一般式（Ａ）中、R^1は水素原子又はメチル基であり、R^2は炭素数５～２０のｎ価の炭化水素基であり、ヘテロ原子を含まず、鎖状であっても環状であってもよい。また、基中の－CH_2－は、－ＣＨ＝ＣＨ－で置き換えられてもよい。ｎは１～４の整数である。

[0062] すなわち、一般式（Ａ）において、たとえば鎖状であって飽和モノマーである場合、ｎ＝１のときにR^2は炭素数５～２０のアルキル基となり、ｎ＝２

のときにR^2は炭素数５～２０のアルキレン基となる。さらに、鎖状であって飽和モノマーである場合、ｎ＝３のときにR^2は炭素数５～２０のアルカントリイル基となり、ｎ＝４のときにR^2は炭素数５～２０のアルカンテトライル基となる。このようなR^2としては、たとえば、－CH_2CH_3、－$CH_2CH_2CH_3$、－$CH(CH_3)CH_3$、シクロヘキシル基、シクロヘプタン基、シクロオクタン基、シクロノナン基、シクロデカン基等のアルキル基、－CH_2CH_2－、－$CH_2CH_2CH_2$－、－$CH(CH_3)CH_2$－等のアルキレン基、$CH_3CH_2C(CH_2-)_3$で表されるようなアルカントリイル基、$C(CH_2-)_4$で表されるようなアルカンテトライル基などがある。

[0063] R^2の炭素数が５未満であると、鎖状の炭化水素基の場合にはモノマーのＳＰ値が上昇する傾向にあり（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーとの相溶性が低下し、環状の炭化水素基の場合には入手自体が困難となる。また、R^2の炭素数が２０を超えると、得られる光硬化性樹脂組成物の架橋密度が低下する傾向にある。仮に、架橋密度が必要以上に低下すると、ヘアカラーなどの染色剤が塗布層内部に浸出しやすくなるため、パネルが染色されてしまうおそれがある。

[0064] 一般式（Ａ）で表されるモノマーの具体例としては、例えば、イソボルニル（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、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、イソアミル（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、３－メチル－１，５－ペンタンジオールジ（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、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（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、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、などが挙げられる。

これらの中でも、より好適なＳＰ値を有するために良好な低極性を示す傾向にあり、（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーとの

相溶性のみならず、耐薬品性や耐染色性をもさらに向上させることが可能となる点で、１，９－ノナンジオールジ（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、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（メタ）アクリレートが好ましく、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0065] 前記溶解性パラメーター（ＳＰ値）が２０．０（Ｊ／ｃｍ^3）$^{0.5}$以下である光重合性モノマー、特に、一般式（Ａ）で表されるモノマーは、極性が低いため、（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーとの相溶性が良く、広範囲にわたって（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーを添加することが可能である。そのため、（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーの添加量が多い場合でも白濁、層分離等を抑制でき、硬化後の外観が良く、それを用いた水周り部材及び機能性パネルも良好な外観を形成することができる。また、光硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる樹脂の疎水性が高いため、水及び水周りで使用される洗浄剤やヘアカラーなどの染色剤に対する耐性が強く、汚れがつき難く、滑水性の長期安定性がより良好となる。

[0066] また、前記光重合性モノマーの官能基数は、通常１～６であり、１～４であることが好ましい。なお、官能基数が１である場合、架橋密度が低下する傾向にあるが環状骨格のモノマーを使用することでガラス転移温度が高くなり、良好な膜物性を保持することができる。また、官能基数が２～６、好ましくは２～４であると、光硬化性樹脂組成物の架橋反応を適度に保持することができる傾向にあるため、特に染色剤が塗布層内部に浸出して水周り部材及び機能性パネルが染色される現象をより有効に抑止しやすくなるものと推定される。したがってこの場合にも、良好な防汚性のみならず、耐薬品性や耐染色性をも有効に保持したまま、好適な硬化性を有する塗布層が形成された水周り部材及び機能性パネルを得ることができる。

[0067] （Ｂ）光重合性オリゴマーと（Ｃ）光重合性モノマーは、オリゴマーのみ、モノマーのみ使用してもよいが、オリゴマーとモノマーを組み合わせて使用することが好ましい。

[0068] ＜（Ｄ）光重合開始剤＞

本発明の光硬化性樹脂組成物に用いる（Ｄ）光重合開始剤は、紫外線等の光を照射されることによって、上述した（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマー、（Ｂ）光重合性オリゴマー及び／又は（Ｃ）光重合性モノマーの重合を開始させる作用を有する。

前記（Ｄ）光重合開始剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、４－ジメチルアミノ安息香酸、４－ジメチルアミノ安息香酸エステル、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、アセトフェノンジエチルケタール、アルコキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン及び３，３－ジメチル－４－メトキシベンゾフェノン、４，４－ジメトキシベンゾフェノン、４，４－ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン誘導体、ベンゾイル安息香酸アルキル、ビス（４－ジアルキルアミノフェニル）ケトン、ベンジル及びベンジルメチルケタール等のベンジル誘導体、ベンゾイン及びベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン誘導体、ベンゾインイソプロピルエーテル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオフェノン、１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン、キサントン、チオキサントン及びチオキサントン誘導体、フルオレン、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（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキシド、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、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）－ブタノン－１、などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0069] 本発明の光硬化性樹脂組成物における前記（Ｄ）光重合開始剤の配合量と

しては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーと（Ｂ）光重合性オリゴマー及び／又は（Ｃ）光重合性モノマーとの合計１００質量部に対して、０．１質量部～１０質量部の範囲が好ましい。前記（Ｄ）光重合開始剤の配合量が０．１質量部以上であれば、重合反応を十分に開始させることができ、一方、１０質量部を超えると、重合反応を開始させる効果が飽和する一方、着色が顕著となり、また光硬化性樹脂組成物の原料のコストが高くなる。

[0070] ＜（Ｅ）その他の成分＞

－光増感剤－

本発明の光硬化性樹脂組成物には、求められる硬化反応性や安定性等を考慮し、必要に応じてさらに光増感剤を含有させてもよい。該光増感剤は、光を照射させることによって、エネルギーを吸収し、該エネルギーまたは電子が重合開始剤に移動して、重合を開始させる作用を有する。該光増感剤としては、ｐ－ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等が挙げられる。これら光増感剤の配合量は、（Ａ）光重合性シリコーンオリゴマーと（Ｂ）光重合性オリゴマー及び／又は（Ｃ）光重合性モノマーとの合計１００質量部に対して、０．１質量部～１０質量部の範囲が好ましい。

[0071] －重合禁止剤－

さらに、本発明の光硬化性樹脂組成物には、求められる硬化反応性や安定性等を考慮し、必要に応じて重合禁止剤を含有させてもよい。該重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ｐ－メトキシフェノール、２，４－ジメチル－６－ｔ－ブチルフェノール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ブチルヒドロキシアニソール、３－ヒドロキシチオフェノール、α－ニトロソ－β－ナフトール、ｐ－ベンゾキノン、２，５－ジヒドロキシ－ｐ－キノン等が挙げられる。これら重合禁止剤の配合量は、（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーと（Ｂ）光重合性オリゴマー及び／又は（Ｃ）光重合性モノマーとの合計１００

質量部に対して、０．１質量部～１０質量部の範囲が好ましい。

[0072] －有機溶媒－

また、本発明の光硬化性樹脂組成物は、希釈溶媒としてエーテル、ケトン、エステル等の有機溶媒を含有していてもよく、該有機溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＭＡ）、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、メチルイソブチルケトン（ＭＩＢＫ）、アセトン、乳酸ブチル、などが挙げられる。これらの希釈溶媒は、１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0073] 本発明の光硬化性樹脂組成物は、上述のとおり必要に応じて希釈溶媒を用い、塗布液状としてこれを基材上の面に塗布することができる。塗布する方法としては、特に制限はなく、公知の方法を採用することができ、例えば、グラビアコート、ロールコート、リバースコート、ナイフコート、ダイコート、リップコート、ドクターコート、エクストルージョンコート、スライドコート、ワイヤーバーコート、カーテンコート、押出コート、スピンコート、などが挙げられる。

[0074] （水周り部材）

前記水周り部材は、本発明の光硬化性樹脂組成物を硬化させてなる塗布層と、基材層とを具えることを特徴とする。前記水周り部材は、表面での水切れ性が要求される部材である。前記水周り部材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、キッチンシンク、キッチン用壁材、洗面台、浴室用壁材、浴槽、浴室用天井材、浴室用床材、浴室用カウンター、便器、貯水用タンク、などが挙げられる。

[0075] （機能性パネル）

本発明の機能性パネルは、本発明の光硬化性樹脂組成物を硬化させてなる塗布層と、基材層とを具え、例えば、該塗布層が該基材層上に形成されていることが好ましい。

本発明の機能性パネル全体の厚さとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、通常、２．５ｍｍ以上が好ましい。なお、

本発明の機能性パネル全体の厚さの上限としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。前記塗布層を基材層上の表面及び裏面の双方に形成してもよく、必要に応じてこれら基材層及び塗布層に加え、これらの層間に種々の材質からなる中間層を形成した多層構造としてもよい。この際、前記塗布層は上述のとおり優れた撥水性及び滑り性を有するため、前記塗布層を機能性パネルの最表面層として形成するのが望ましい。前記中間層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、基材層と塗布層との接着性を向上させるためのアンダーコート層、機能性パネルの意匠性を向上させるための模様や色彩を付与した化粧層、などが挙げられる。

[0076] このようにして得られる本発明の機能性パネルは、基材層に前記塗布層が形成されているため、優れた撥水性及び滑り性を有すると共に、耐摩耗性、耐薬品性、耐温水性及び耐染色性にも優れており、水垢に代表される種々の汚れの付着を有効に抑制しつつ、酸やアルカリを含んだ刺激性の強い洗浄剤の使用によっても変質や劣化が発生し難い。また、ヘアーカラーのような染色剤の使用によっても変色や染色が生じ難い。従って、本発明の機能性パネルは、特に住宅内の浴室又は台所に配置される機能性パネルとして好適である。

[0077] ＜塗布層＞

本発明の光硬化性樹脂組成物を基材上に塗布し、次いで光硬化させることによって、基材層上に塗布層を形成することができる。光硬化させる方法としては、紫外線等の光を照射する方法が一般的である。塗布層を形成する基材層上の面は、表面及び裏面のうち、一方の面だけであっても双方の面であってもよく、必要に応じて適宜選択すればよい。なお、本発明の光硬化性樹脂組成物を硬化させる際の光の照射量は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、紫外線を採用する場合、通常、照射強度２０ｍＷ／ｃｍ^2～２０００ｍＷ／ｃｍ^2、照射量１００ｍＪ／ｃｍ^2～５０００ｍＪ／ｃｍ^{2}であり、これによって、本発明の光硬化性樹脂組成物は、通常数秒～数十

秒で硬化する。このように短時間で硬化させることが可能であるので、得られる機能性パネルの生産性の向上を図ることができる。

[0078] 前記塗布層の厚さとしては、特に制限はなく、要求される意匠性や耐薬品性の程度から目的に応じて適宜選択することができるが、通常、１μｍ～２００μｍの範囲の厚さであると想定される。

[0079] なお、紫外線を照射する場合、紫外線硬化反応はラジカル反応であるため、酸素による阻害を受け易い。そのため、前記光硬化性樹脂組成物を基材に塗布した後、酸素との接触を回避し得るよう、窒素雰囲気下で該組成物を硬化させてもよい。また、光硬化させることによって形成された塗布層の表面自由エネルギーは、良好な撥水性及び滑り性を充分に確保する観点から、通常１２ｍＪ／ｍ^2～３０ｍＪ／ｍ^{2}であるのが望ましい。

[0080] ＜基材層＞

本発明の機能性パネルに用いられる基材層の材質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スレート、コンクリート、金属、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、ガラス等の無機質材；木質材；ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、不飽和ポリエステル樹脂等の有機質材；これらの複合材；などが挙げられる。

これらの中でも、有機質剤にガラス繊維や炭素繊維等の繊維を加えた材質、いわゆるＦＲＰ（繊維強化プラスチック）が好ましい。前記ＦＲＰとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、充填剤及びガラス繊維若しくは炭素繊維を含むシート状のシートモールディングコンパウンド（ＳＭＣ）、ＳＭＣと同様の複合材であって短繊維を含む塊状のバルクモールディングコンパウンド（ＢＭＣ）、などが挙げられる。前記ＦＲＰは、一般に、熱硬化性樹脂、有機過酸化物（硬化剤）、充填剤、低収縮剤、内部離型剤、強化材、架橋剤、及び増粘剤等を配合したものであって、所定の温度に設定した金型内に入れて加圧し、建材として配置する場所に応じた形状に成形して用いられるものである。これらの中でも、熱硬化性樹脂として不飽和ポリエステル、充填剤、及び強化

材としてガラス繊維若しくは炭素繊維を含むＦＲＰであると、得られる機能性パネル全体の強度および耐久性等をより向上させることができる。

[0081] 前記不飽和ポリエステルは、無水マレイン酸、フマル酸等の多塩基酸の不飽和酸と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレングリコール、トリメチルペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、トリメチルプロパンモノアリルエーテル、水素添加ビスフェノール、ビスフェノールジオキシプロピルエーテル等の多価アルコールとから生成される。

[0082] 前記充填剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、などが挙げられる。これらの中でも、コストダウンの観点からは炭酸カルシウムが好ましく、ＦＲＰ自体の耐薬品性を向上させる観点からは水酸化アルミニウムが好ましい。しかしながら、上述のとおり、前記塗布層を形成すれば、基材として充填剤に炭酸カルシウムを用いたＦＲＰを採用しても、機能性パネル全体の耐薬品性を充分に向上させることができるため、低コストのＦＲＰからなる基材層を有した機能性パネルを容易に実現できる。

[0083] 前記強化材としてのガラス繊維及び炭素繊維としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、繊維長が２０ｍｍ～５０ｍｍ程度、繊維径が５μｍ～２５μｍ程度のものが好適に用いられ、ＦＲＰ中に１０質量％～７０質量％の量で含有されているのが望ましい。前記基材層として用いられるＦＲＰは、これらの成分を混合し、ＦＲＰ製造装置等により所定の厚み及び大きさを有するＦＲＰとして製造される。

[0084] なお、前記基材層の厚さとしては、特に制限はなく、機能性パネルの用途により変動し得るが、通常、２．５ｍｍ以上である。前記基材層の厚さの上限としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

実施例

[0085] 以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

[0086] ＜製造例１＞

数平均分子量１，０００のシリコーンポリオール（サイラプレーンＦＭ－４４１１、一般式（２）、ｐ＝１、ｑ＝３、（一般式（１）におけるＲの総炭素数５）、チッソ株式会社製）０．１ｍｏｌと、数平均分子量１０００のポリエチレングリコール（ＰＥＧ＃１０００、日油株式会社）０．１ｍｏｌ、ジブチルスズジラウレート０．０６ｇを反応容器に加え攪拌した。次いで、イソホロンジイソシアネート（ＶＥＳＴＡＮＡＴ　ＩＰＤＩ、エボニックデグサ社製）０．３ｍｏｌを室温で加えた。これを７０℃に加温し、３００ｒｐｍで２時間半反応させウレタンプレポリマー溶液を得た。得られたプレポリマー溶液全量にペンタエリスリトールトリアクリレート（ＰＥ－３Ａ、共栄社化学株式会社製）０．２ｍｏｌを加えて更に４時間攪拌し反応を完結させ、数平均分子量約３，０００のジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーを得た。

[0087] ＜製造例２＞

製造例１において、数平均分子量１，０００のシリコーンポリオール（サイラプレーンＦＭ－４４１１、一般式（２）、ｐ＝１、ｑ＝３、（一般式（１）におけるＲの総炭素数５）、チッソ株式会社製）を用いる代わりに、数平均分子量約７００のシリコーンポリオール（ＤＭＳ－Ｃ１６、一般式（２）、ｐ＝０、ｑ＝３、（一般式（１）におけるＲの総炭素数３）、Ｇｅｌｅｓｔ社製）を用いたこと以外は、製造例１と同様にして、数平均分子量約３０００のジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーを得た。

[0088] ＜製造例３＞

製造例１において、数平均分子量１，０００のシリコーンポリオール（サイラプレーンＦＭ－４４１１、一般式（２）、ｐ＝１、ｑ＝３、（一般式（１）におけるＲの総炭素数５）、チッソ株式会社製）を用いる代わりに、数平均分子量約５０００のシリコーンポリオール（ＦＭ－４４２１、一般式（２）、ｐ＝１、ｑ＝３、（一般式（１）におけるＲの総炭素数５）、チッソ株式会社製）を用いたこと以外は、製造例１と同様にして、数平均分子量約

７０００のジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーを得た。

[0089] ＜製造例４＞

製造例１において、数平均分子量１，０００のシリコーンポリオール（サイラプレーンＦＭ－４４１１、一般式（２）、ｐ＝１、ｑ＝３、（一般式（１）におけるＲの総炭素数５）、チッソ株式会社製）を用いる代わりに、数平均分子量約１００００のシリコーンポリオール（ＦＭ－４４２５、一般式（２）、ｐ＝１、ｑ＝３、（一般式（１）におけるＲの総炭素数５）、チッソ株式会社製）を用いたこと以外は、製造例１と同様にして、数平均分子量約１２０００のジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーを得た。

[0090] ＜製造例５＞

製造例１において、数平均分子量１，０００のシリコーンポリオール（サイラプレーンＦＭ－４４１１、一般式（２）、ｐ＝１、ｑ＝３、（一般式（１）におけるＲの総炭素数５）、チッソ株式会社製）を用いる代わりに、数平均分子量約１７００のシリコーンポリオール（ＫＦ６００１、一般式（２）、ｐ＝１、ｑ＝３、（一般式（１）におけるＲの総炭素数５）、信越化学工業株式会社製）を用いたこと以外は、製造例１と同様にして、数平均分子量約４０００のジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーを得た。

[0091] ＜製造例６＞

製造例１において、数平均分子量１，０００のシリコーンポリオール（サイラプレーンＦＭ－４４１１、一般式（２）、ｐ＝１、ｑ＝３、（一般式（１）におけるＲの総炭素数５）、チッソ株式会社製）を用いる代わりに、数平均分子量約３０００のシリコーンポリオール（ＫＦ６００２、一般式（２）、ｐ＝１、ｑ＝３、（一般式（１）におけるＲの総炭素数５）、信越化学工業株式会社製）を用いたこと以外は、製造例１と同様にして、数平均分子量約５０００のジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーを得た。

[0092] ＜製造例７＞

製造例１において、数平均分子量１，０００のシリコーンポリオール（サイラプレーンＦＭ－４４１１、一般式（２）、ｐ＝１、ｑ＝３、（一般式（１）におけるＲの総炭素数５）、チッソ株式会社製）を用いる代わりに、数平均分子量約５５００のシリコーンポリオール（ＫＦ６００３、一般式（２）、ｐ＝１、ｑ＝３、（一般式（１）におけるＲの総炭素数５）、信越化学工業株式会社製）を用いたこと以外は、製造例１と同様にして、数平均分子量約７５００のジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーを得た。

[0093] ＜製造例８＞

製造例１において、数平均分子量１，０００のシリコーンポリオール（サイラプレーンＦＭ－４４１１、一般式（２）、ｐ＝１、ｑ＝３、（一般式（１）におけるＲの総炭素数５）、チッソ株式会社製）を用いる代わりに、数平均分子量約４０００のシリコーンポリオール（Ｘ－２２－４９５２、一般式（２）、ｐ≒５、ｑ＝３、（一般式（１）におけるＲの総炭素数≒１３）、信越化学工業株式会社製）を用いたこと以外は、製造例１と同様にして、数平均分子量約６０００のジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーを得た。

[0094] ＜製造例９＞

製造例１において、ペンタエリスリトールトリアクリレート（ＰＥ－３Ａ、共栄社化学株式会社製）を添加する代わりに、２－ヒドロキシエチルアクリレート（商品名：ライトエステルＨＯＡ、共栄社化学社製）を添加したこと以外は、製造例１と同様にして、数平均分子量約３０００のジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーを得た。

[0095] ＜製造例１０＞

製造例１において、ペンタエリスリトールトリアクリレート（ＰＥ－３Ａ、共栄社化学株式会社製）を添加する代わりに、ジプロピレングリコールアクリレート（商品名：ＤＰＧＡ、第一工業製薬社製）を添加したこと以外は

、製造例１と同様にして、数平均分子量約３０００のジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーを得た。

[0096] ＜製造例１１＞

製造例１において、ペンタエリスリトールトリアクリレート（ＰＥ－３Ａ、共栄社化学株式会社製）を添加する代わりに、２－アクリロイルオキシエチルサクシネート（商品名：Ａ－ＳＡ、新中村化学工業社製）を添加したこと以外は、製造例１と同様にして、数平均分子量約３０００のジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーを得た。

[0097] ＜製造例１２＞

製造例１において、イソホロンジイソシアネート（ＶＥＳＴＡＮＡＴ　ＩＰＤＩ、エボニックデグサ社製）を添加する代わりに、分子構造中に環状骨格を有さないポリイソシアネート化合物としてのヘキサメチレンジイソシアネート（商品名：ＨＤＩ、エボニックデグサ製）を添加したこと以外は、製造例１と同様にして、数平均分子量約３０００のジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーを得た。

[0098] ＜製造例１３＞

製造例１において、数平均分子量１０００のポリエチレングリコール（ＰＥＧ＃１０００、日油株式会社）を加えず、かつイソホロンジイソシアネート０．３ｍｏｌを添加する代わりに、イソホロンジイソシアネート０．２ｍｏｌを添加したこと以外は、製造例１と同様にして、数平均分子量約２０００のジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーを得た。

[0099] ＜製造例１４＞

製造例１において、イソホロンジイソシアネート０．３ｍｏｌを添加する代わりに、イソホロンジイソシアネート０．２２ｍｏｌを添加したこと以外は、製造例１と同様にして、数平均分子量約４００００のジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーを得た。

[0100] ＜製造例１５＞

ポリジメチルシロキサンの片側の末端をジオールに変性したシリコーン化

合物［（株）信越化学製、Ｘ－２２－１７６ＤＸ］３０．０ｇにイソボルニルアクリレート１３２．６ｇ、ジブチルスズジラウレート０．０３ｇを反応容器に加え攪拌した。次いで、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）［エボニックデグサ社製］３．１４ｇを室温で加えた。これを５０℃に加温し１００ｒｐｍで３時間反応させウレタンプレポリマー溶液を得た。得られたプレポリマー溶液全量に２－ヒドロキシエチルアクリレートを２．２４ｇ加えて更に６時間攪拌し反応を完結させ、シリコーンオリゴマーを得た。

[0101] ＜光硬化性樹脂組成物の調製及び評価＞

表１～６に示す配合処方に従い、撹拌装置に各成分を投入及び混合して、光硬化性樹脂組成物を調製した。得られた光硬化性樹脂組成物を、ＦＲＰ（デックマット（登録商標）２４１５、ＤＩＣ化工（株）製）からなる基材の上面に、厚さ２０μｍになるように塗布した。次いで、ＵＶ照射（１０００ｍＷ／ｃｍ^2、４０００ｍＪ／ｃｍ^2）して光硬化性樹脂組成物を硬化させ、サンプルを得た。下記の方法で、撥水性、滑り性を評価し、表１～６に示す結果を得た。なお、表１～６中、初期とは、サンプルの作製直後を意味し、耐久試験後とは、５０℃の水に５０時間浸漬後を意味する。

[0102] （１）相溶性

相溶性の評価は目視で行った。ベース樹脂となる（Ｂ）光重合性オリゴマー及び／又は（Ｃ）光重合性モノマーに対して、（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーを添加した際の相溶性を以下の基準に従って判断した。

○：透明

△：薄く白濁

×：濃く白濁

[0103] （２）撥水性

撥水性の評価は、水の接触角を測定して行った。なお、接触角の測定には、協和界面科学社製ＤＭ－５００を用いた。基材の上に１．５μＬの水滴を滴下し、直後及び耐久試験後の水接触角を測定した。測定は３回行い、その

平均値を接触角の値とした。

[0104] （３）滑り性

滑り性の評価は、水の転落角を測定して行った。なお、滑り性の評価には、協和界面科学社製ＤＭ－５００及びＤＭ－ＳＡを用いた。基材の上に３０μＬの水滴を滴下し、７．５度／秒のスピードでステージを傾け、水滴が動き出した角度を転落角の値とした。測定は２回行い、その平均値を転落角の値とした。

[0105]

[表1]

				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
配合	クレーム範囲内のシリコーン((A)ジメチルシリコーン(メタ)アクリレートオリゴマー)	SIU 1300 *1	質量部	0.1	3	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		SIU 1500 *2					0.1	3	10										
		製造例1で得られたオリゴマー *3		—	—	—	—	—	—	0.01	0.05	0.1	3	10	11	3	3	3	3
	クレーム範囲外のシリコーン	製造例16で得られたインストレート型(HDI) *4		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		サイアプレーンM-0711 *5(有効成分:100質量%)		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		サイアプレーンFM-7711 *6(有効成分:100質量%)		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(B)(メタ)アクリレートオリゴマー	1,2-ポリブタジエン末端ヒドロキシル基含有ウレタンアクリレートオリゴマー *7		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	—	50	50	—
		1,2-ポリブタジエン末端ヒドロキシル基含有ウレタンアクリレートオリゴマー *7-2		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—
	(C)(メタ)アクリレートモノマー	I.BHX-A *8		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	—	—	50
		A-SA *9		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—
	(D)光重合開始剤	IRGACURE 184 *10		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
評価	相溶性		—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	○
	撥水性(水滴静角)	初期	°	101.1	101.0	100.8	101.3	102.7	101.5	91.5	92.4	98.6	103.9	98.3	98.3	97.1	98.5	98.2	95.4
		耐久試験後	°	95.3	96.1	97.6	99.2	98.7	95.8	90.2	90.7	94.5	97.1	94.4	94.2	94.8	91.8	94.7	92.8
	滑り性(水転落角)	保持率	%	94.3	95.1	96.8	97.9	96.1	94.4	98.8	98.2	95.8	96.2	96.0	95.8	97.8	95.1	96.4	97.3
		初期	°	51.0	32.0	39.0	52.0	45.0	41.0	59.0	58.0	52.0	44.0	41.0	40.3	45.0	39.0	48.0	39.0
		耐久試験後	°	53.0	32.0	40.0	53.0	46.0	47.0	59.0	59.0	52.0	46.0	51.0	49.0	49.0	46.0	50.0	45.0

[0106]

[表2]

				実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	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
配合	クレーム範囲内のシリコーン((A)ジメチル・シリコーン(メタ)アクリレートオリゴマー)	製造例2で得られたオリゴマー *3-2	質量部	0.1	3	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		製造例3で得られたオリゴマー *3-3		—	—	—	0.1	3	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		製造例4で得られたオリゴマー *3-4		—	—	—	—	—	—	0.1	3	10	—	—	—	—	—	—
		製造例5で得られたオリゴマー *3-5		—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1	3	10	—	—	—
		製造例6で得られたオリゴマー *3-6		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1	3	10
	(B)(メタ)アクリレートオリゴマー	1,2-ポリブチレンオキサイド構造を有するウレタンアクリレートオリゴマー *7		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	(C)(メタ)アクリレートモノマー	I.6HX-A *8		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		A-SA *9		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(D)光重合開始剤	IRGACURE 184 *10		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
評価	相溶性		—	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	○	△
	撥水性(水接触角)	初期	°	97.5	98.1	97.9	100.1	102.8	100.5	98.5	100.7	98.0	99.3	101.8	98.7	99.6	101.8	99.4
		耐久試験後	°	93.1	94.6	93.8	98.2	96.7	98.2	94.3	97.0	95.5	95.5	98.1	95.6	95.1	98.2	95.4
		保持率	%	95.5	96.4	95.8	98.1	94.1	97.7	95.7	96.3	97.4	96.2	96.4	96.9	95.5	96.5	96.0
	滑り性(水転落角)	初期	°	54.0	48.0	44.0	48.0	42.0	41.0	52.0	41.0	43.0	51.0	43.0	41.0	49.0	44.0	40.0
		耐久試験後	°	55.0	48.0	49.0	50.0	42.0	44.0	52.0	42.0	46.0	54.0	46.0	48.0	49.0	46.0	46.0

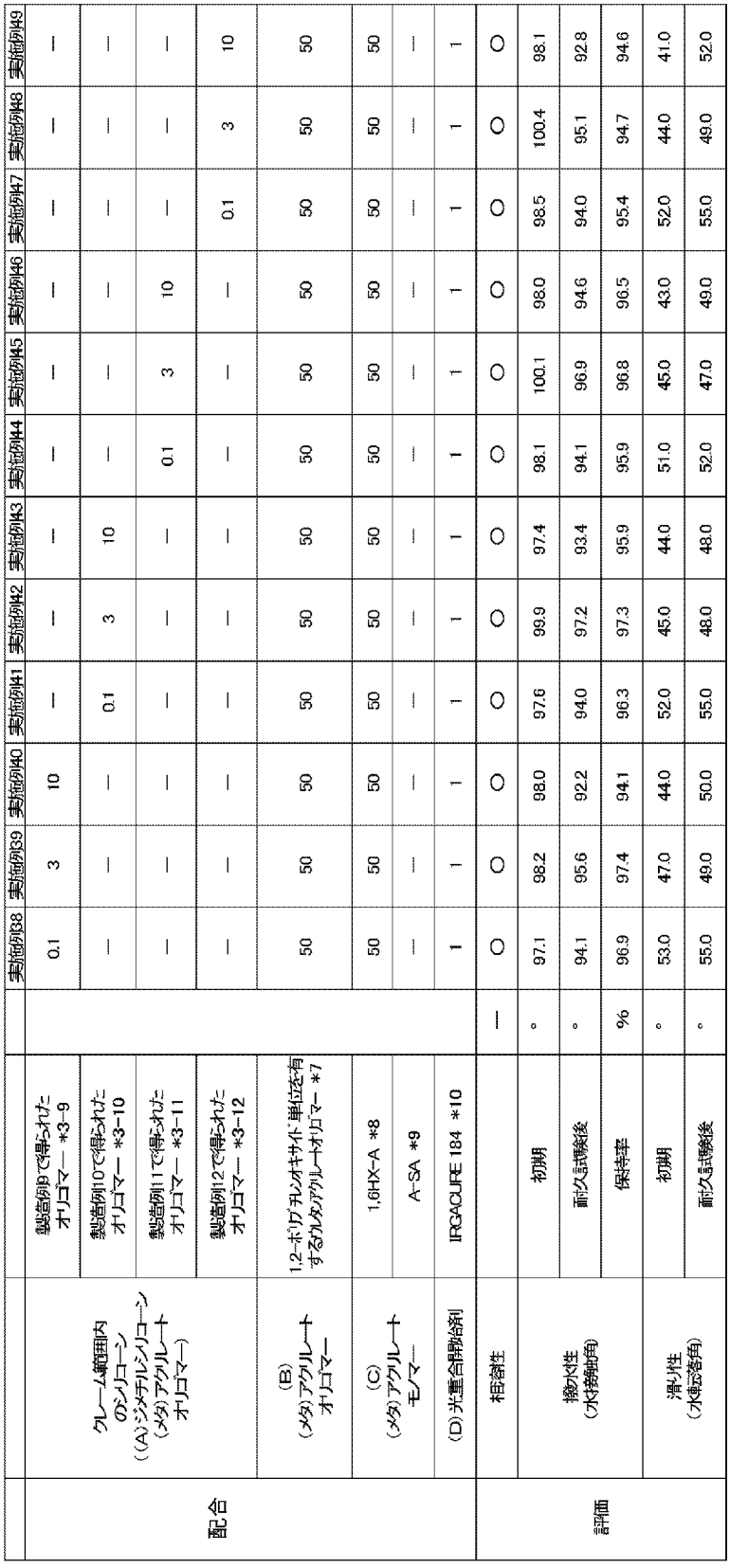
[0107]

[表3]

				実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37
配合	クレーム範囲内のシリコーン((A)ジメチルシリコーン(メタ)アクリレートオリゴマー)	製造例7で得られたオリゴマー *3-7		0.1	3	10	—	—	—
		製造例8で得られたオリゴマー *3-8		—	—	—	0.1	3	10
	(B)(メタ)アクリレートオリゴマー	1,2-ポリブチレンオキサイド単位を有するウレタンアクリレートオリゴマー *7		50	50	50	50	50	50
	(C)(メタ)アクリレートモノマー	1,6HX-A *8		50	50	50	50	50	50
		A-SA *9		—	—	—	—	—	—
	(D)光重合開始剤	IRGACURE 184 *10		1	1	1	1	1	1
評価	相溶性		—	○	○	△	○	○	△
	撥水性(水接触角)	初期	°	100.3	103.1	100.1	99.5	102.0	99.6
		耐久試験後	°	95.4	99.2	98.6	95.0	97.8	95.4
		保持率	%	95.1	96.2	98.5	95.5	95.9	95.8
	滑り性(水転落角)	初期	°	46.0	41.0	43.0	50.0	45.0	40.0
		耐久試験後	°	47.0	43.0	44.0	52.0	47.0	48.0

[0108]

[表4]



				実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49
配合	クレーム範囲内のオリゴマー((A)シメチルシリコーン(メタ)アクリレートオリゴマー)	製造例9で得られたオリゴマー *3-9		0.1	3	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		製造例10で得られたオリゴマー *3-10		—	—	—	0.1	3	10	—	—	—	—	—	—
		製造例11で得られたオリゴマー *3-11		—	—	—	—	—	—	0.1	3	10	—	—	—
		製造例12で得られたオリゴマー *3-12		—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.1	3	10
	(B)(メタ)アクリレートオリゴマー	1,2-ポリブタジエン末端ウレタンジアクリレート *7		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	(C)(メタ)アクリレートモノマー	1,6HX-A *8		50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
		A-SA *9		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	(D)光重合開始剤	IRGACURE 184 *10		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
評価	相溶性		—	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	撥水性(水接触角)	初期	°	97.1	98.2	98.0	97.6	99.9	97.4	98.1	100.1	98.0	98.5	100.4	98.1
		耐久試験後	°	94.1	95.6	92.2	94.0	97.2	93.4	94.1	96.9	94.6	94.0	95.1	92.8
		保持率	%	96.9	97.4	94.1	96.3	97.3	95.9	95.9	96.8	96.5	95.4	94.7	94.6
	滑り性(水転落角)	初期	°	53.0	47.0	44.0	52.0	45.0	44.0	51.0	45.0	43.0	52.0	44.0	41.0
		耐久試験後	°	55.0	49.0	50.0	55.0	48.0	48.0	52.0	47.0	49.0	55.0	49.0	52.0

[0109]

[表5]

				実施例50	実施例51	実施例52	実施例53	実施例54	実施例55
配合	クレーム範囲内のシリコーン((A)ジメチルシリコーン(メタ)アクリレートオリゴマー)	製造例13で得られたオリゴマー *3-13	質量部	0.1	3	10	—	—	—
		製造例14で得られたオリゴマー *3-14		—	—	—	0.1	3	10
	(B)(メタ)アクリレートオリゴマー	1,2-ポリブチレンオキサイド単位を有するウレタンアクリレートオリゴマー *7		50	50	50	50	50	50
	(C)(メタ)アクリレートモノマー	1,6HX-A *8		50	50	50	50	50	50
		A-SA *9		—	—	—	—	—	—
	(D)光重合開始剤	IRGACURE 184 *10		1	1	1	1	1	1
評価	相溶性		—	○	○	○	○	△	△
	撥水性(水接触角)	初期	°	97.9	98.9	97.5	100.7	102.3	102.1
		耐久試験後	°	94.4	95.1	92.6	97.6	99.1	99.0
		保持率	%	96.4	96.2	95.0	96.9	96.9	97.0
	滑り性(水転落角)	初期	°	55.0	48.0	45.0	42.0	38.0	39.0
		耐久試験後	°	55.0	50.0	49.0	44.0	42.0	42.0

[0110]

[表6]

				比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
配合	クレーム範囲内のシリコーン（(A)ジメチルシリコーン(メタ)アクリレートオリゴマー）	SIU 1300 *1	質量部	—	—	—	—	—	—	—
		SIU 1500 *2		—	—	—	—	—	—	—
		製造例1で得られたオリゴマー *3		—	—	—	—	—	1	1
		製造例15で得られたインストレート型(HDI) *4		—	1	—	—	—	—	—
	クレーム範囲外のシリコーン	サイラプレーンFM-0711 *5（有効成分：100質量%）		—	—	1	1	—	—	—
		サイラプレーンFM-7711 *6（有効成分：100質量%）		—	—	—	—	1	—	—
	(B)(メタ)アクリレートオリゴマー	1,2-ポリブチレンオキサイド単位を有するウレタンアクリレートオリゴマー *7		50	50	50	50	50	—	50
	(C)(メタ)アクリレートモノマー	1.6HX-A *8		50	50	50	—	50	—	50
		A-SA *9		—	—	—	50	—	—	—
	(D)光重合開始剤	IRGACURE 184 *10		1	1	1	1	1	1	1
	相溶性			○	×	△	×	△	○	-
評価	撥水性（水接触角）	初期	°	86.1	98.0	94.6	98.2	98.7	97.8	硬化せず評価不能
		耐久試験後	°	82.2	83.8	88.7	82.9	89.2	90.1	硬化せず評価不能
		保持率	%	95.5	85.5	93.8	84.4	90.4	92.1	硬化せず評価不能
	滑り性（水転落角）	初期	°	78.0	52.0	64.0	53.0	54.0	45.0	硬化せず評価不能
		耐久試験後	°	80以上	76.0	80以上	74.0	80以上	80以上	硬化せず評価不能

[0111] ＊１　（ａ）一般式（２）で表される（ｑ＝３）（一般式（１）におけるＲの総炭素数３）シリコーンポリオールと、（ｂ）イソシアネートとしてのイソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）と、（ｃ）（メタ）アクリレートモノマーと、を反応させて得られるジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマー（Ｍｉｗｏｎ社製、「ＳＩＵ１３００」、数平均分子量：約７０００、官能基数６）

＊２　（ａ）一般式（２）で表される（ｑ＝３）（一般式（１）におけるＲ

の総炭素数３）シリコーンポリオールと、（ｂ）イソシアネートとしてのイソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）と、（ｃ）（メタ）アクリレートモノマーと、を反応させて得られるジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマー（Ｍｉｗｏｎ社製、「ＳＩＵ１５００」、数平均分子量：約８０００、官能基数１０）

＊３　製造例１で得られたジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマー

＊３－２　製造例２で得られたジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマー

＊３－３　製造例３で得られたジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマー

＊３－４　製造例４で得られたジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマー

＊３－５　製造例５で得られたジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマー

＊３－６　製造例６で得られたジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマー

＊３－７　製造例７で得られたジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマー

＊３－８　製造例８で得られたジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマー

＊３－９　製造例９で得られたジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマー

＊３－１０　製造例１０で得られたジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマー

＊３－１１　製造例１１で得られたジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマー

＊３－１２　製造例１２で得られたジメチルシリコーン（メタ）アクリレー

トオリゴマー

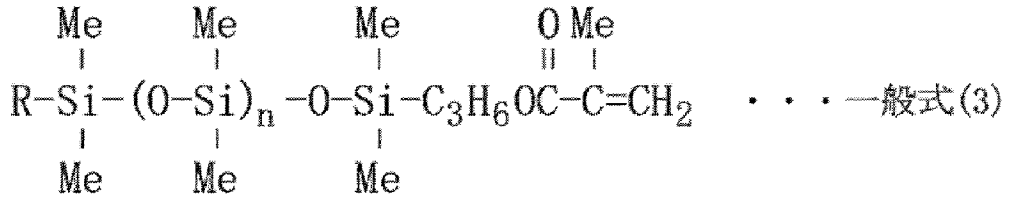
＊３－１３　製造例１３で得られたジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマー

＊３－１４　製造例１４で得られたジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマー

＊４　製造例１５で得られたシリコーンオリゴマー

＊５　チッソ株式会社製、「ＦＭ－０７１１」、片末端メタクリル変性ジメチルシリコーンオイル、数平均分子量（Ｍｎ）１０００、下記一般式（３）で表される請求項範囲外の化合物

[化5]

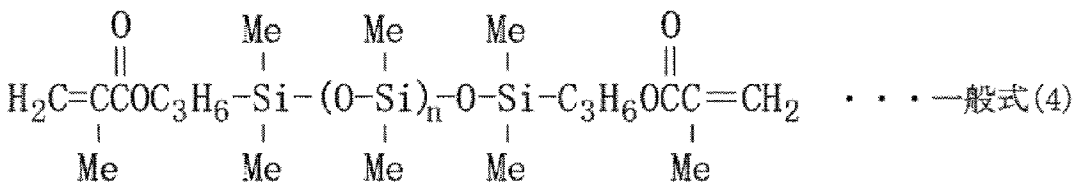


・・・一般式(3)

但し、一般式（３）中、Ｒはアルキル基を表し、Ｍｅはメチル基を表し、ｎは任意の整数を表す。ここで、Ｒは末端の反応性をなくすためにアルキル基とし、本発明に本質的な寄与はない。

＊６　チッソ株式会社製、「ＦＭ－７７１１」、両末端メタクリル変性ジメチルシリコーンオイル、数平均分子量（Ｍｎ）１０００、比重０．９８、屈折率１．４１９、粘度２０ｍｍ^2／ｓ、下記一般式（４）で表される請求項範囲外の化合物

[化6]



・・・一般式(4)

但し、一般式（４）中、Ｍｅはメチル基を表し、ｎは任意の整数を表す。

＊７　下記の方法で合成した１，２－ポリブチレンオキサイド単位を有する

ウレタンアクリレートオリゴマー

＊７－２　共栄社化学株式会社製　ＵＦ－８００１

＊８　共栄社化学株式会社製、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、ＳＰ値＝１９．６（Ｊ／ｃｍ^3）$^{0.5}$

＊９　新中村工業株式会社製、２－アクリロイルオキシエチルサクシネート、ＳＰ値＝２２．７（Ｊ／ｃｍ^3）$^{0.5}$

＊１０　チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製、「ＩＲＧＡＣＵＲＥ１８４」、１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン

[0112] ＜１，２－ポリブチレンオキサイド単位を有するウレタンアクリレートオリゴマーの合成方法＞

プロピレングリコール（関東化学株式会社製）１ｍｏｌに水酸化カリウムを触媒として反応温度１１０℃でブチレンオキサイド１２ｍｏｌを付加してポリオールを得た。該ポリオールに、２，４－トリレンジイソシアネート２ｍｏｌを、窒素ガス導入管、攪拌機及び冷却管の付いた反応容器に仕込み、７０℃で２時間反応させた。次に２－ヒドロキシエチルアクリレート４ｍｏｌ、触媒としてジブチル錫ジラウレートを微量徐々に加え、さらに７０℃で１５時間反応させて、数平均分子量約１５００の１，２－ブチレングリコールユニット含有ウレタンアクリレートオリゴマーを得た。

このようにして得られた１，２－ポリブチレンオキサイド単位を有するウレタンアクリレートオリゴマーのｎ－ヘプタントレランスの値は１．０ｇ／１０ｇであった。

[0113] 表１～６の実施例と比較例の結果から、（Ａ）（ａ）前記一般式（１）で表されるシリコーンポリオールと、（ｂ）イソシアネートと、（ｃ）末端にイソシアネートと反応可能な官能基を有する（メタ）アクリレートモノマーとを反応させて得られるジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーを使用することで、撥水性及び滑り性を長期に渡って向上させることが可能な光硬化性樹脂組成物が得られることが分かる。

請求の範囲

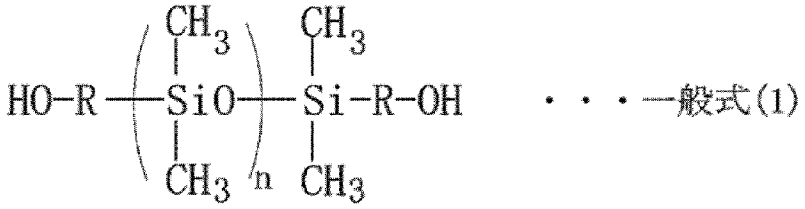
[請求項1] （Ａ）（ａ）下記一般式（１）で表されるシリコーンポリオールと、（ｂ）イソシアネートと、（ｃ）末端にイソシアネートと反応可能な官能基を有する（メタ）アクリレートモノマーと、を反応させて得られるジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマー、

前記（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーと共重合可能な、（Ｂ）光重合性オリゴマー及び／又は（Ｃ）光重合性モノマー、並びに、

（Ｄ）光重合開始剤

を含有することを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

[化1]



・・・一般式(1)

但し、前記一般式（１）中、ｎは、前記（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーの数平均分子量が７００～４００００となるように任意に選択される整数を表し、Ｒは、総炭素数１～３０のアルキレン基、又は、エーテル結合を有する総炭素数１～３０の官能基を表す。

[請求項2] 前記（ｂ）イソシアネートにおけるイソシアネート基と前記（ａ）一般式（１）で表されるシリコーンポリオールにおける水酸基との当量比（イソシアネート基／水酸基）が１００／１００より大きく３００／１００以下あることを特徴とする請求項１に記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項3] 前記（Ｃ）光重合性モノマーの溶解性パラメータ（ＳＰ値）が２０．０（Ｊ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以下であることを特徴とする請求項１又は２に記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項4] 前記（Ｃ）光重合性モノマーが下記一般式（Ａ）で表される化合物を含むことを特徴とする請求項１から３のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

（CH_2＝ＣＲ^{1}ＣＯＯ）$_n$Ｒ^2 ・・・一般式（Ａ）

但し、前記一般式（Ａ）中、Ｒ^{1}は、水素原子又はメチル基を表し、Ｒ^{2}は、炭素数５～２０のｎ価の炭化水素基を表し、ｎは、１～４の範囲内の整数を表す。

[請求項5] 前記（Ｂ）光重合性オリゴマーが、１，２－ポリブチレンオキサイド単位を有する（メタ）アクリレートオリゴマーであることを特徴とする請求項１から４のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項6] 前記（ｂ）イソシアネートが分子構造中に環状骨格を有するポリイソシアネート化合物であることを特徴とする請求項１から５のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項7] 前記（ｃ）（メタ）アクリレートモノマーにおけるイソシアネート基と反応可能な官能基が、水酸基であることを特徴とする請求項１から６のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項8] 前記（Ａ）ジメチルシリコーン（メタ）アクリレートオリゴマーの含有量が、前記（Ｂ）光重合性オリゴマー及び／又は（Ｃ）光重合性モノマーとの合計に対して０．０５質量％～１０質量％であることを特徴とする請求項１から７のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項9] 請求項１から８のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物を硬化させてなる塗布層と、基材層とを具えることを特徴とする水周り部材。

[請求項10] 請求項１から８のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物を硬化させてなる塗布層と、基材層とを具えることを特徴とする機能性パネル。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/004597

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F290/06(2006.01)i, *B32B27/00*(2006.01)i, *C08F299/06*(2006.01)i, *C09D4/02*(2006.01)i, *C09D175/16*(2006.01)i, *C09D183/07*(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)
C08F290/06, B32B27/00, C08F299/06, C09D4/02, C09D175/16, C09D183/07

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 A	JP 2008-156435 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 10 July 2008 (10.07.2008), claims 1 to 4, 6, 7; paragraphs [0073] to [0086], table 1 (Family: none)	1-4,6-10 5
X A	JP 10-120745 A (JSR Corp.), 12 May 1998 (12.05.1998), claim 1; paragraph [0003]; paragraphs [0055] to [0067], table 1 (Family: none)	1-4,6-8,10 5,9

☒ 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	Date of mailing of the international search report
02 October, 2012 (02.10.12)	09 October, 2012 (09.10.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/004597

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-111800 A (DH Material Inc.), 20 May 2010 (20.05.2010), claims 1 to 8; paragraph [0048]; paragraphs [0090] to [0114], table 3 (Family: none)	1,2,6-10 3-5
A	JP 2011-021058 A (DH Material Inc.), 03 February 2011 (03.02.2011), claims 1 to 8; paragraphs [0012], [0013], [0018]; paragraphs [0127] to [0150], table 2 (Family: none)	9
A	JP 2006-348196 A (JSR Corp.), 28 December 2006 (28.12.2006), paragraph [0082]; paragraph [0088], table 1 (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／００４５９７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F290/06(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C08F299/06(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D175/16(2006.01)i, C09D183/07(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F290/06, B32B27/00, C08F299/06, C09D4/02, C09D175/16, C09D183/07

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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 A	JP 2008-156435 A（日本合成化学工業株式会社）2008.07.10 請求項１－４、６、７、【0073】－【0086】表１ （ファミリーなし）	1-4、6-10 5
X A	JP 10-120745 A（ジェイエスアール株式会社）1998.05.12 請求項１、【0003】、【0055】－【0067】表１ （ファミリーなし）	1-4、6-8、10 5、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 ０２．１０．２０１２	国際調査報告の発送日 ０９．１０．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 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）　４Ｊ　４７７２ 中村　英司 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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 A	JP 2010-111800 A (ディーエイチ・マテリアル株式会社)2010.05.20 請求項１－８、【0048】、【0090】－【0114】表３ (ファミリーなし)	1、2、6-10 3-5
A	JP 2011-021058 A (ディーエイチ・マテリアル株式会社) 2011.02.03 請求項１－８、【0012】、【0013】、【0018】、【0127】－【0150】表２ (ファミリーなし)	9
A	JP 2006-348196 A (ＪＳＲ株式会社) 2006.12.28 【0082】、【0088】表１ (ファミリーなし)	1-10