

(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
2015 年 12 月 17 日(17.12.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/190544 A1

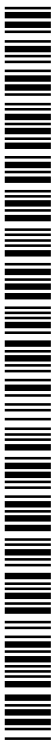
- (51) 国際特許分類:
C08F 299/06 (2006.01) *C08G 18/67* (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) *C09D 175/14* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/066839
- (22) 国際出願日: 2015 年 6 月 11 日(11.06.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-122213 2014 年 6 月 13 日(13.06.2014) JP
- (71) 出願人: 東亜合成株式会社(TOAGOSEI CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目 1 4
番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐内 康之(SANAI Yasuyuki); 〒1058419
東京都港区西新橋一丁目 1 4 番 1 号 東亜合成
株式会社内 Tokyo (JP). 大田 祐子(OTA Yuko); 〒
4550026 愛知県名古屋市港区昭和町 1 7 番地の
2 3 東亜合成株式会社内 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))



WO 2015/190544 A1

(54) Title: CURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硬化型組成物

(57) Abstract: [Problem] The problem addressed by the present invention is to provide a curable composition having superior hard-
ness, adhesion, and flexibility of a cured film thereof, having greater superiority in curl resistance, and superior storage stability such
that clouding does not arise even after long-term storage. [Solution] The curable composition contains a urethane (meth)ac-
rylate-containing reaction product (A) resulting from reacting: a compound (a1) that is the result of adding (meth)acrylic acid to
pentaerythritol and that has a hydroxyl value of 180-300 mgKOH/g; and a polyvalent isocyanate compound (a2).

(57) 要約: 【課題】硬化膜の硬度、密着性及び柔軟性に優れ、耐カール性がより優れたもので、さらに長期
間にわたる貯蔵を行っても濁りが発生することのない貯蔵安定性に優れた硬化型組成物を提供することを
課題とする。【解決手段】ペンタエリスリトールの(メタ)アクリル酸付加物であって、水酸基価が18
0~300mg KOH/gである化合物(a1)と多価イソシアネート化合物(a2)とを反応させてな
るウレタン(メタ)アクリレート含有反応生成物(A)を含む硬化型組成物。

明 細 書

発明の名称：硬化型組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ウレタン（メタ）アクリレートを含む硬化型組成物に関し、活性エネルギー線硬化型組成物及び塗料・コーティングの技術分野に属する。

背景技術

[0002] 従来、金属、ガラス及びプラスチック等の種々の基材に対しては、基材表面を保護したり、美観や意匠性を付与する目的で、塗料組成物を使用して基材上に保護膜を形成する手法が用いられる。特に、プラスチック基材は、軽量であり、耐衝撃性及び易成形性等に優れているが、表面が傷つきやすく硬度が低いため、そのまま使用すると外観を著しく損なうという欠点がある。このため、プラスチック基材の表面を塗料組成物で塗装し、いわゆるハードコート処理して、耐擦傷性を付与し表面硬度を向上することが求められる。

[0003] 従来、プラスチック基材の表面硬度を改善する方法として、硬化膜の硬度に優れる脂環式骨格を有する（メタ）アクリレートからなる活性エネルギー線硬化型組成物が知られている（特許文献1及び同2）。

[0004] 一方、硬化時の応力が少なく、密着性や耐カール性が良好なコーティング剤として、環状エーテルの光カチオン重合を利用したものが知られている（特許文献3）。この方法では、（メタ）アクリレートの光ラジカル重合を用いたコーティング剤と比べ、密着性や耐カール性が良好であることが実施例において開示されている。

[0005] 湿度の影響を受けにくく、密着性が良好なコーティング剤として、4-（メタ）アクリロイルモルホリンと水酸基を1つ以上有する3官能以上の（メタ）アクリレートを組み合わせる方法が知られている（特許文献4）。4-（メタ）アクリロイルモルホリンを用いることで良好な密着性が得られている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2003-268263号公報

特許文献2：特開2013-49802号公報

特許文献3：特開2007-284613号公報

特許文献4：特開2012-111943号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 脂環式骨格を有する（メタ）アクリレートはガラス転移点（ T_g ）が高く、硬度良好であることが多いが、活性エネルギー線硬化時の応力が大きいため基材に対する密着性が得られにくい傾向がある。又、特許文献1及び同2では、プラスチック基材に対する密着性は実施例において開示されていない。

又、特許文献2に記載された方法では、あらかじめ熱重合開始剤を用いて反応性高分子を製造するが、この時に用いる熱重合開始剤が残存していると、活性エネルギー線硬化型組成物の保存中に重合により硬化してしまうおそれがあり、十分な安定性を有しているとは言えない。

特許文献3に記載された方法では、カチオン重合は作業雰囲気下の湿度が硬化性に大きく影響することが知られている。特にハードコートでは薄膜で塗工することが多いため、湿度の影響が出やすく、梅雨や夏場には所望の硬化性やコーティングとしての性能が得られないおそれがある。

特許文献4に記載された方法では、硬化時の収縮が大きく、耐カール性良好なものとすることはできない。

[0008] 本発明者らは、硬化膜の硬度、密着性及び柔軟性に優れ、耐カール性がより優れたもの硬化型組成物を見出すため鋭意検討を行った。又、本発明者らは、有機溶剤を使用することなく製造する場合においても長期間にわたる貯蔵を行っても濁りが発生することのない、貯蔵安定性に優れたウレタン（メタ）アクリレート含有反応生成物の製造方法を見出すため鋭意検討を行った。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、貯蔵安定性が低下する原因が、ウレタン（メタ）アクリレート含有反応生成物に含まれる低分子量化合物が原因であることを突き止め、低分子量化合物を低減させるためには、原料脂肪族多価アルコール化合物の（メタ）アクリル酸付加物における水酸基価を特定値とすることによりこれを防止できることを見出した。これ加え、当該ウレタン（メタ）アクリレート含有反応生成物を含む硬化型組成物が、その硬化膜が硬度、密着性及び基材の変形に対する追従性に優れるという柔軟性を有するうえ、耐カール性がより優れたものとなることを見出し、本発明を完成した。

以下、本発明を詳細に説明する。

発明の効果

[0010] 本発明の硬化型組成物によれば、貯蔵中に濁りを発生することがないという貯蔵安定性に優れるため、塗料、コーティング等の配合原料として用いる際にハンドリング性が良好であり、さらに得られる硬化膜は硬度が高く、密着性、柔軟性及び耐カール性に優れたものとなる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明は、ペンタエリスリトールの（メタ）アクリル酸付加物であって、水酸基価が $180 \sim 300 \text{ mg KOH/g}$ である化合物（a1）〔以下、「化合物（a1）」という〕と多価イソシアネート化合物（a2）〔以下、「化合物（a2）」という〕を反応させてなるウレタン（メタ）アクリレート含有反応生成物（A）を含む硬化型組成物に関する。

又、本発明は、化合物（a1）と化合物（a2）を加熱・混合するウレタン（メタ）アクリレート含有反応生成物の製造方法にも関する。

[0012] 本発明者らは、硬化膜の硬度、密着性、柔軟性及び耐カール性に優れる硬化型組成物を検討した結果、3価以上の脂肪族多価アルコール化合物の（メタ）アクリル酸付加物であって水酸基価が 140 mg KOH/g 以上である化合物中と、多価イソシアネート化合物を反応させてなるウレタン（メタ）アクリレート含有反応生成物、及びエチレン性不飽和基を有する化合物の特

定割合で含有する活性エネルギー線硬化型組成物を見出した（特願2013-151502号明細書）。

しかしながら、本発明者らのその後の検討により、以下の問題を有することが判明した。

まず、原料ウレタン（メタ）アクリレート含有反応生成物は、有機溶剤を含まないか又は少量含むことが好ましい目的や用途においては、有機溶剤を使用することなく製造することが好ましい。即ち、有機溶剤を含まないか組成物は、乾燥工程が不要であり、又は有機溶剤を少量含む組成物は、乾燥工程を簡便にすることができる。又、有機溶剤を含まないか又は少量含む組成物は、厚塗りを要求される用途において好適に使用できる。加えて、有機溶剤を含まない組成物は、組成物の成分として1個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（以下、「単官能（メタ）アクリレート」という）を含む場合でも、単官能（メタ）アクリレートが揮発してしまうという問題がない。

しかしながら、有機溶剤を使用することなく製造されたウレタン（メタ）アクリレート含有反応生成物は、長期間保存していると濁り等が発生する問題を有することを見出した。

さらに、より高度な耐カール性が要求される用途においては、性能が不十分であることが判明した。

[0013] 本発明者らが詳細な検討を行った結果、前述した本発明の硬化型組成物とすることにより、貯蔵中に濁りを発生することがないという貯蔵安定性に優れるため、塗料、コーティング等の配合原料として用いる際にハンドリング性が良好であり、さらに得られる硬化膜は硬度が高く、密着性、柔軟性及び耐カール性に優れたものとなることを見いだした。

以下、必須成分である（A）成分、その他の成分、使用方法等について説明する。

[0014] 1. （A）成分

（A）成分は、化合物（a1）と化合物（a2）を反応させてなるウレタン（メタ）アクリレート含有反応生成物である。

(A) 成分の重量平均分子量（以下、「M_w」ともいう。）は、800～100,000であることが好ましく、1,000～10,000であることがより好ましく、1,200～5,000であることがさらに好ましく、1,500～3,000であることが特に好ましい。

本発明におけるM_wは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（以下、「GPC」という）により測定されたポリスチレン換算の重量平均分子量を意味する。

以下、化合物（a1）、化合物（a2）及び（A）成分の製造方法について説明する。

[0015] 1-1. 化合物（a1）

化合物（a1）は、ペンタエリスリトールの（メタ）アクリル酸付加物であって水酸基価が180～300mg KOH/gである化合物である。

化合物（a1）の水酸基価は、180～300mg KOH/gあり、190～290mg KOH/gであることが好ましく、200～280mg KOH/gであることがより好ましい。

化合物（a1）の水酸基価が180mg KOH/gに満たないと、得られる（A）成分の保存安定性が低下してしまい、又、得られる組成物の硬化膜が硬度、基材との密着性、基材の変形に対する追従性及び耐カール性が不十分なものになってしまう。一方、化合物（a1）の水酸基価が300g KOH/gを超えるとウレタン化反応により得られる（A）成分中のウレタン（メタ）アクリレート分子量が高くなりすぎ、コーティング剤としたときに表面平滑性が悪くなったり、他の成分との相溶性が悪いものになってしまう。

尚、水酸基価は、JIS K0070-1992に定められた方法に準じて測定した値を採用する。

[0016] 化合物（a1）は、ペンタエリスリトールと（メタ）アクリル酸のエステル化反応により得られた化合物が好ましい。

当該反応に用いられる（メタ）アクリル酸は、アクリル酸又はメタクリル

酸のいずれかを使用してもよいし、アクリル酸及びメタクリル酸の両方を使用してもよいが、アクリル酸のみを使用することが好ましい。

又、化合物（a 1）の製造には、（メタ）アクリル酸の代わりに、（メタ）アクリル酸等価体として、（メタ）アクリル酸ハライドや、（メタ）アクリル酸無水物、（メタ）アクリル酸エステル等を使用してもよい。

[0017] 化合物（a 1）を、ペンタエリスリトールと（メタ）アクリル酸のエステル化反応により製造する場合において、（メタ）アクリル酸の使用割合は、得られる（メタ）アクリル酸エステル化物の水酸基価が180～300mg KOH/gとなる量であれば、特に制限はない。

（メタ）アクリル酸の使用モル量は、使用するペンタエリスリトールの水酸基のモル量より少ないことが好ましく、ペンタエリスリトールの水酸基の合計モル数に対して、0.75～1.25モル当量が好ましく、より好ましくは0.85～1.15モル当量である。

[0018] 化合物（a 1）は、水酸基を有しないペンタエリスリトールのテトラ（メタ）アクリレート（以下、「PETet」という）、及び、水酸基を1個有するペンタエリスリトールのトリ（メタ）アクリレート（以下、「PETri」という）を少なくとも含むことが好ましく、PETet、PETri、及び、水酸基を2個有するペンタエリスリトールのジ（メタ）アクリレート（以下、「PEDi」という）を少なくとも含むことがより好ましい。

又、化合物（a 1）中におけるPETet及びPETriの割合は、PETet及びPETri合計量として、50重量%以上含むことが好ましく、65重量%以上がより好ましく、80重量%以下がさらに好ましい。

さらに、化合物（a 1）中におけるPETet、PETri及びPEDiの割合は、PETet、PETri及びPEDi合計量として、80重量%以上含むことが好ましく、90重量%以上がより好ましく、93重量%以上がさらに好ましい。

[0019] 化合物（a 1）の製造方法としては、特に制限はなく、公知のエステル化反応を用いることができるが、触媒や安定剤を使用することが好ましい。

触媒としては、酸触媒を好適に挙げることができる。又、安定剤としては、ハイドロキノンモノメチルエーテル等の公知の重合禁止剤を好適に挙げることができる。又、安定剤、特に重合禁止剤として、酸素を用いることも好ましい。例えば、酸素含有雰囲気中において、化合物（a 1）の製造を行うことにより、不必要な（メタ）アクリル酸や（メタ）アクリレートの重合を防止することができる。又、雰囲気中の酸素の含有割合は、1～20体積％であることが好ましく、1～10体積％であることがより好ましい。

又、化合物（a 1）の製造方法は、液液抽出（分液）を少なくとも行い精製する方法を含むことが好ましい。上記態様であると、水酸基価が180～300mg KOH/gである化合物を容易に製造することができる。

[0020] 1-2. 化合物（a 2）

化合物（a 2）は、多価イソシアネート化合物である。

化合物（a 2）としては、種々の化合物が使用可能である。

又、化合物（a 2）としては、2価イソシアネート化合物であることが好ましく、又、脂肪族多価イソシアネート化合物であることが好ましい。

好ましい化合物（a 2）の具体例としては、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、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート及びノルボルナンジイソシアネート等の脂肪族2価イソシアネートが挙げられ、2, 4-トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート及びジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族2価イソシアネートが挙げられ、並びにこれら化合物のヌレート型三量体等が挙げられる。

又、化合物（a 2）は、1種単独で使用しても、2種以上を併用してもよいが、1種単独で使用するが好ましい。

[0021] 1-3. (A) 成分の製造方法

(A) 成分は、化合物（a 1）中の水酸基と化合物（a 2）中のイソシアネート基がウレタン化反応して製造されたものである。

[0022] (A) 成分の製造時における、化合物（a 1）中の水酸基と、化合物（a

2) のイソシアネート基との反応比率（モル比）は、水酸基：イソシアネート基＝1：0.6～1：1.3であることが好ましく、水酸基：イソシアネート基＝1：0.8～1：1.2であることがより好ましく、水酸基：イソシアネート基＝1：0.9～1：1であることがさらに好ましい。上記態様であると、得られる硬化膜の硬度がより優れる。

[0023] (A) 成分の製造方法としては、特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

例えば、化合物(a1)と化合物(a2)を加熱・攪拌すれば良い。当該製造方法によれば、得られる(A)成分を保存安定性に優れるものとすることができる。

[0024] 水酸基とイソシアネート基との付加反応は、無触媒でも可能であるが、反応を効率的に進めるために、ウレタン化触媒を添加してもよい。

ウレタン化触媒の例としては、ジブチルスズジラウレート等の有機錫化合物；鉄アセチルアセトナート、亜鉛アセチルアセトナート及びルテニウムアセチルアセトナート等のアセチルアセトナート金属錯体；ナフテン酸鉛及び酢酸カリウム等の金属有機弱酸塩；及び、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルベンジルアミン、トリオクチルアミン、1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン、1,8-ジアザビスクロ[5.4.0]ウンデセン-7、1,5-ジアザビスクロ[4.3.0]ノネン-5等の3級アミン系化合物；並びにトリエチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン化合物等が挙げられる。

ウレタン化触媒の割合としては、使用する化合物(a1)、化合物(a2)及び触媒等に応じて適宜設定すれば良いが、反応溶液に対して、0.01～1,000wtppmが好ましく、より好ましくは0.1～1,000wtppmである。

[0025] 反応温度としては、使用する化合物(a1)、化合物(a2)及び触媒の種類及び割合等に応じて適宜設定すれば良く、60～130℃が好ましく、より好ましくは70～90℃である。

[0026] 反応により生成する（A）成分の分子量が高くなると反応混合物が高粘度となり、攪拌が困難となる場合があるため、反応成分中に反応溶媒を配合することもできる。

反応溶媒としては、ウレタン化反応に関与しないものが好ましく、例えば、トルエン及びキシレン等の芳香族化合物、並びにジメチルホルムアミド等の有機溶媒が挙げられる。

有機溶媒を使用する場合の配合量は、（A）成分の粘度等に応じて適宜設定すれば良いが、反応溶液中に0～70重量%となるように設定することが好ましい。

ここで、反応溶液とは、原料化合物のみを使用する場合には、原料化合物の合計量を意味し、原料化合物に加え反応溶媒等を使用する場合は、これらを含めた合計量を意味する。具体的には、化合物（a1）、化合物（a2）及び必要に応じ用いる反応溶媒等を合わせた溶液の意味に用いられる。

[0027] ウレタン化反応では、分子量調整の目的で、鎖延長剤を少量配合することもできる。

鎖延長剤としては、ウレタン化反応で通常使用されるものを使用することができる。

鎖延長剤の具体例としては、低分子量ポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール及びポリエステルポリオール等を挙げることができる。

低分子量ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール及びトリメチロールプロパン等の並びにこれらのアルキレンオキシド付加物等のポリオールが挙げられる。

ポリエーテルポリオールとしては、例えば、オキシアルキレン単位を3個以上有するポリアルキレングリコールが挙げられ、具体例として、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びポリテトラメチレングリコ

ール等が挙げられる。

ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、カーボネートとジオールとの反応生成物が挙げられる。カーボネートとして具体的には、ジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネート、並びにジメチルカーボネート及びジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート等が挙げられる。ジオールとしては、前記した低分子量ポリオールが挙げられる。

ポリエステルポリオールとしては、例えば、前記した低分子量ポリオール、ポリエーテルポリオール及びポリカーボネートポリオールよりなる群から選ばれる少なくとも1種と、酸成分との反応物が挙げられる。酸成分としては、例えば、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、マレイン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及びテレフタル酸等の二塩基酸又はその無水物等が挙げられる。又、ポリカーボネートジオールとカプロラク톤の開環反応物等も挙げられる。

鎖延長剤の使用割合としては、最終的に得られる（A）成分全体100重量部に対して、20重量部以下の好ましく、より好ましくは10重量部以下である。

[0028] 又、イソシアネート基が残留している場合、（A）成分はイソシアネート基を有していない又はイソシアネート基が少ないことが硬度や安定性の観点から好ましいため、イソシアネート基の封止剤として、水酸基及び2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物（以下、「水酸基含有多官能（メタ）アクリレート」ともいう。）を添加してもよい。

[0029] 水酸基含有多官能（メタ）アクリレートとしては、種々の化合物が使用でき、3価以上の多価アルコールから誘導される（メタ）アクリレートであって、（メタ）アクリロイル基を2個以上有し、水酸基を1個以上有する（メタ）アクリレートであることが好ましい。

水酸基含有多官能（メタ）アクリレートとして具体的には、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンのアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールのジ又

はトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールのアルキレンオキサイド付加物のジ又はトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンのジ又はトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンのアルキレンオキサイド付加物のジ又はトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールのジ、トリ、テトラ又はペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールのアルキレンオキサイド付加物のジ、トリ、テトラ又はペンタ（メタ）アクリレート及びイソシアヌレートのアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールのジ、トリ、テトラ、ペンタ、ヘキサ、又はヘプタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールのアルキレンオキサイド付加物のジ、トリ、テトラ、ペンタ、ヘキサ又はヘプタ（メタ）アクリレート及びイソシアヌレートのアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

この場合、アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

中でも、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のジ又はトリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンのジ又はトリ（メタ）アクリレート及びジペンタエリスリトールのジ、トリ、テトラ又はペンタ（メタ）アクリレートが好ましく挙げられる。

[0030] （A）成分は、ウレタン（メタ）アクリレート含有反応生成物であり、化合物（a 1）中に含まれる水酸基を1個有するPETri〔ペンタエリスリトールのトリ（メタ）アクリレート〕及び水酸基を2個有するPEDi〔ペンタエリスリトールのジ（メタ）アクリレート〕等の水酸基と化合物（a 2）のイソシアネート基が反応したウレタン（メタ）アクリレートその他、化合物（a 1）に含まれるPETet〔ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート〕を含む混合物である。

（A）成分は、ウレタン（メタ）アクリレート、及び、PETetを少なくとも含むことが好ましく、水酸基を1個有するPETriと化合物（a 2）とが反応したウレタン（メタ）アクリレート、及び、PETetを少なく

とも含むことがより好ましく、水酸基を2個有するP E D iと水酸基を1個有するP E T r iと化合物(a 2)とが反応したウレタン(メタ)アクリレート、水酸基を1個有するP E T r iと化合物(a 2)とが反応したウレタン(メタ)アクリレート、及び、P E T e tを少なくとも含むことが更に好ましい。

(A)成分は、ウレタン(メタ)アクリレートとP E T e tの混合物であることが好ましい。

ウレタン(メタ)アクリレートとP E T e tとの割合としては、目的に応じて適宜設定すればよいが、ウレタン(メタ)アクリレート:P E T e t = 80:20~92:8の重量比で含むことが好ましく、ウレタン(メタ)アクリレート:P E T e t = 75:25~90:10の重量比で含むことがより好ましい。上記範囲であると、得られる硬化膜の硬度及び密着性がより優れる。

[0031] さらに、(A)成分としては、G P Cにより測定した分子量分布において、分子量1,000以下の成分が20面積%以下であるものが、保存安定性に優れ、他のエチレン性不飽和基を有する化合物との相溶性が良好であり、また得られる硬化膜の基材に対する密着性が良好であるという理由で好ましい。この割合としては、より好ましくは5~18面積%である。

さらに又、(A)成分としては、G P Cにより測定した分子量分布において、分子量500以下の成分が18面積%以下であるものが、保存安定性に優れ、硬化膜に柔軟性を付与できるという理由で好ましい。この割合としては、より好ましくは10~13面積%である。

尚、本発明におけるG P Cにより測定した分子量分布は、以下の条件で測定した値を意味する。

- ・検出器：示差屈折計(R I検出器)
- ・カラムの種類：架橋ポリスチレン系カラム
- ・カラムの温度：25~50℃の範囲内
- ・溶離液：テトラヒドロフラン(以下、「T H F」という)

[0032] (A) 成分の粘度は目的に応じて適宜設定すれば良く、有機溶剤を含まない場合は、 $8,000 \sim 600,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ が好ましく、より好ましく $8,000 \sim 400,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。

尚、本発明において有機溶剤を含まない場合の (A) 成分の粘度とは、E 型粘度計を使用して 50°C で測定した値を意味する。

又、(A) 成分を有機溶剤の存在下に製造した場合において、(A) 成分の有機溶剤溶液の粘度としても目的に応じて適宜設定すれば良く、(A) 成分の濃度にも依存するが、E 型粘度計を使用し 25°C で測定した値として、 $10 \sim 600,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ が好ましい。

[0033] 2. 硬化型組成物

本発明は、前記 (A) 成分を必須成分とする硬化型組成物に関する。

組成物の製造方法としては、常法に従えば良く、例えば、(A) 成分、必要に応じてその他の成分を攪拌混合して製造することができる。

この場合、必要に応じて加熱することもできる。加熱温度としては、使用する組成物が含む成分、組成物をコーティングする基材及び使用目的等に応じて適宜設定すればよいが、 $30^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ が好ましい。

[0034] 組成物の粘度は目的に応じて適宜設定すれば良く、有機溶剤を含まない無溶剤型組成物の場合も、有機溶剤を含む溶剤型組成物の場合も、 $200 \sim 600,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ が好ましく、より好ましくは $200 \sim 400,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ である。

本発明の組成物をコーティング用途で使用する場合は、前記粘度範囲が好ましいが、さらに低粘度が要求されるコーティング剤の場合は、E 型粘度計を使用して 25°C で測定した値として、 $200 \sim 3,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ が好ましい。

[0035] 本発明の組成物の硬化物は、硬度、柔軟性及び耐カール性に優れるものである。

具体的に、硬度としては、膜厚 $100 \mu\text{m}$ のプラスチックフィルム上に形成された膜厚 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ の硬化膜の鉛筆硬度が H 以上という効果を奏する

ものである。又、柔軟性としては、マンドレル屈曲試験において直径5 mmの芯棒において硬化膜の割れや剥がれが見られないという効果を奏するものである。さらに、耐カール性としては、膜厚1～30 μm の硬化膜が形成された、膜厚100 μm のプラスチックフィルムを10 cm×10 cmにカットした時の、四隅の浮き上がり高さが8 mm以下であるという効果を奏するものである。

[0036] 本発明の組成物は、活性エネルギー線硬化型組成物及び熱硬化型組成物として使用する

ことができ、活性エネルギー線硬化型組成物として好ましく使用できる。

[0037] 本発明の組成物は、前記（A）成分を必須成分とするものであるが、目的に応じて種々の成分を配合することができる。

その他成分の好ましい例としては、具体的には、（A）成分以外のエチレン性不飽和基を有する化合物〔以下、「（B）成分」という〕、光重合開始剤〔以下、「（C）成分」という〕、熱重合開始剤〔以下、「（D）成分」という〕及び有機溶剤〔以下、「（E）成分」という〕等が挙げられる。

以下、これらの成分について説明する。

[0038] 2-1. （B）成分

（B）成分は、（A）成分以外のエチレン性不飽和基を有する化合物であり、組成物の硬化物に種々の物性を付与する目的で配合する。

（B）成分におけるエチレン性不飽和基としては、（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリルアミド基、ビニル基及び（メタ）アリル基等が挙げられ、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

尚、下記において、「単官能」とは、エチレン性不飽和基を1個有する化合物を意味し、「X官能」とはエチレン性不飽和基をX個有する化合物を意味し、「多官能」とはエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物を意味する。

[0039] （B）成分において、単官能エチレン性不飽和化合物の具体例としては、（メタ）アクリル酸、アクリル酸のマイケル付加型のダイマー、 ω -カルボ

キシーポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル（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、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、エチルカルビトール（メタ）アクリレート、ブチルカルビトール（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトール（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、フェノールのアルキレンオキサイド付加物の（メタ）アクリレート、アルキルフェノールのアルキレンオキサイド付加物の（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、tert-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、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、4-ヒドロキシブチルアクリレート、パラクミルフェノールのアルキレンオキサイド付加物の（メタ）アクリレート、オルトフェニルフェノール（メタ）アクリレート、オルトフェニルフェノールのアルキレンオキサイド付加物の（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、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカンメチロール（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、N-（2-（メタ）アクリロキシエチル）ヘキサヒドロフタルイミド、N-（2-（メタ）アクリロキシエチル）テトラヒドロフタルイミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等が挙げられる。

[0040] 2官能（メタ）アクリレート化合物としては、具体的には、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（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、テトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールFのアルキレンオキサイド付加物のジ（メタ）アクリレート、

ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート及びノナンジオールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。このほかに、ビスフェノール骨格や、ポリエーテル骨格、ポリアルキレン骨格を有するエポキシ（メタ）アクリレート、ポリエステル骨格、ポリエーテル骨格又はポリカーボネート骨格を有するウレタン（メタ）アクリレート、及びポリエステル（メタ）アクリレート等も用いることができる。

[0041] 3官能以上の(メタ)アクリレート化合物として、具体的には、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)アクリレート及びトリス(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート等が挙げられる。

このほかに、水酸基含有多官能（メタ）アクリレートとポリイソシアネートとをウレタン化させることで得られる、（Ａ）成分以外の多官能ウレタン（メタ）アクリレート、ノボラック骨格を有する多官能エポキシ（メタ）アクリレート等、多官能ポリエステル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0042] (B) 成分としては、得られる硬化膜の硬度の観点から、多官能エチレン性不飽和化合物を含むことが好ましく、多官能（メタ）アクリレート化合物を含むことがより好ましい。

又、(B)成分としては、得られる硬化膜の基材への密着性及び耐カール性の観点から、水酸基を有するエチレン性不飽和化合物を含むことが好ましく、水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物を含むことがより好ましく、水酸基を有する単官能(メタ)アクリレート化合物がさらに好ましい。

水酸基を有するエチレン性不飽和化合物としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレートが好ましく例示でき、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）

）アクリレートが特に好ましく例示できる。

又、（Ｂ）成分は、単官能エチレン性不飽和化合物及び／又は２官能エチレン性不飽和化合物であることが好ましい。

[0043] （Ｂ）成分は、１種単独で含有していても、２種以上を含有していてもよい。

（Ｂ）成分の含有割合としては、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の合計量１００重量部に対して、３～６０重量部が好ましく、４～４５重量部であることがより好ましく、５～３０重量部であることが特に好ましい。上記範囲であると、得られる硬化膜の耐カール性及び硬度により優れる。

[0044] ２－２．（Ｃ）成分

本発明の組成物を活性エネルギー線硬化型組成物として使用し、さらに電子線硬化型組成物として使用する場合は、（Ｃ）成分（光重合開始剤）を含有させず、電子線により硬化させることも可能である。

本発明の組成物を活性エネルギー線硬化型組成物として使用する場合は、硬化の容易性やコストの観点から、（Ｃ）成分を更に含有することが好ましい。

本発明における（Ｃ）成分としては、種々の公知の光重合開始剤を使用することができる。

又、（Ｃ）成分としては、光ラジカル重合開始剤であることが好ましい。

[0045] （Ｃ）成分の具体例としては、２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、１－〔４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル〕－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン、２－メチル－１－〔４－（メチルチオ）フェニル〕－２－モルフォリノプロパン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）ブタン－１－オン、ジエトキシアセトフェノン、オリゴ〔２－ヒドロキシ－２－メチル－１－〔４－（１－メチルビニル）フェニル〕プロパノン〕及び２－ヒドロキシ－１－〔４－〔４－（２

ーヒドロキシー2ーメチルプロピオニル)ベンジル}フェニル}ー2ーメチルプロパンー1ーオン等のアセトフェノン系化合物;ベンゾフェノン、4ーフェニルベンゾフェノン、2,4,6ートリメチルベンゾフェノン及び4ーベンゾイルー4'ーメチルジフェニルスルファイド等のベンゾフェノン系化合物;メチルベンゾイルフォルメート、オキシフェニル酢酸の2ー(2ーオキソー2ーフェニルアセトキシエトキシ)エチルエステル及びオキシフェニル酢酸の2ー(2ーヒドロキシエトキシ)エチルエステル等の α ーケトエステル系化合物;2,4,6ートリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2,4,6ートリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2,6ージメトキシベンゾイル)ー2,4,4ートリメチルペンチルフォスフィンオキサイド等のフォスフィンオキサイド系化合物;ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル及びベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン系化合物;チタノセン系化合物;1ー〔4ー(4ーベンゾイルフェニルスルファニル)フェニル〕ー2ーメチルー2ー(4ーメチルフェニルスルフィニル)プロパンー1ーオン等のアセトフェノン/ベンゾフェノンハイブリッド系光開始剤;2ー(0ーベンゾイルオキシム)ー1ー〔4ー(フェニルチオ)〕ー1,2ーオクタジオン等のオキシムエステル系光重合開始剤;並びにカンファークイノン等が挙げられる。

[0046] これらの中でも、アセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、及び、フォスフィンオキサイド系化合物が好ましく挙げられ、アセトフェノン系化合物が特に好ましく挙げられる。

[0047] (C)成分は、1種のみを使用しても、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

(C)成分の含有割合は、硬化性成分の合計量100重量部に対して、0.01~10重量部であることが好ましく、0.5~7重量部であることがより好ましく、1~5重量部であることが特に好ましい。上記範囲であると、組成物の硬化性に優れ、又、得られる硬化膜の耐擦傷性に優れる。

尚、硬化性成分とは、熱又は活性エネルギー線により硬化する成分であり、（A）成分を意味し、前記した（B）成分を配合する場合は、（A）成分及び（B）成分を意味する。

[0048] 2-3. (D) 熱重合開始剤

組成物を熱硬化型組成物として使用する場合には、熱重合開始剤を配合することができる。

本発明の組成物は、熱重合開始剤を配合し、加熱硬化させることもできる。

熱重合開始剤としては、種々の化合物を使用することができ、有機過酸化物及びアゾ系開始剤が好ましい。

有機過酸化物の具体例としては、1, 1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス（*t*-ヘキシルパーオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス（*t*-ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、1, 1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、2, 2-ビス（4, 4-ジブチルパーオキシシクロヘキシル）プロパン、1, 1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）シクロドデカン、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（*m*-トルオイルパーオキシ）ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ブタン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*n*-ブチル-4, 4-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）バレレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、 α 、 α' -ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-

ジメチルー 2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、p-メンタンハイドロパーオキサイド、2, 5-ジメチルー 2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキシノー 3、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、t-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、t-ヘキシルハイドロパーオキサイド、t-ブチルハイドロパーオキサイド等が挙げられる。

アゾ系化合物の具体例としては、1, 1'-アゾビス (シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2- (カルバモイルアゾ) イソブチロニトリル、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾジ-t-オクタン、アゾジ-t-ブタン等が挙げられる。

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。又、有機過酸化物は還元剤と組み合わせることによりレドックス反応とすることも可能である。

[0049] これら熱重合開始剤の使用量としては、硬化性成分合計量 100 重量部に対して、10 重量部を超えないことが好ましい。

熱重合開始剤を単独で用いる場合は、通常のラジカル熱重合の常套手段にしたがって行えばよく、場合によっては光重合開始剤と併用し、光硬化させた後にさらに反応率を向上させる目的で熱硬化を行うこともできる。

[0050] 2-4. (E) 有機溶剤

本発明の組成物は、組成物の塗布性や取扱い性の観点から、(E) 有機溶剤を更に含有することが好ましい。

本発明における有機溶剤としては、種々の公知の有機溶剤を使用することができる。

(E) 成分としては、(A) 成分を溶解するものが好ましく、(B) 成分を含有する場合は、(A) 成分及び (B) 成分を溶解するものがより好ましい。

[0051] (E) 成分の好ましい具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール及びブタノール等のアルコール化合物；エチレングリコールモノメチルエーテル及びプロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコールモノエーテル化合物；ダイアセトンアルコール等のアセトンアルコール；ベンゼン、トルエン及びキシレン等の芳香族化合物；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル化合物；アセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン等のケトン化合物；ジブチルエーテル等のエーテル化合物；並びに N-メチルピロリドン等が挙げられる。

これらの中でも、アルキレングリコールモノエーテル化合物、ケトン化合物が好ましく、アルキレングリコールモノエーテル化合物がより好ましい。

[0052] (E) 成分は、1 種のみを使用しても、2 種類以上を組み合わせ使用してもよい。

(E) 成分の含有割合は、硬化性成分の合計量 100 重量部に対して、10～1,000 重量部であることが好ましく、50～500 重量部であることがより好ましく、50～300 重量部であることがさらに好ましい。上記範囲であると、組成物を塗工に適当な粘度とすることができ、後記する公知の塗布方法で組成物を容易に塗布することができる。

[0053] 2-5. その他の成分

本発明の組成物は、(A) 成分～(E) 成分以外のその他の成分をさらに含有していてもよい。

その他の成分としては、公知の添加剤を用いることができるが、例えば、紫外線吸収剤、光安定剤、酸性物質、無機粒子、酸化防止剤、シランカップリング剤、表面改質剤、ポリマー、酸発生剤、顔料、染料、粘着性付与剤、重合禁止剤等が挙げられる。

後記するその他の成分は、1 種のみを使用しても良く、2 種以上を併用しても良い。

[0054] <紫外線吸収剤>

紫外線吸収剤の具体例としては、2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-オドキシロキシプロピル) オキシ] -2-ヒドロキシフェニル] -4, 6-ビス (2, 4-ジメチルフェニル) -1, 3, 5-トリアジン、2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-トリデシロキシプロピル) オキシ] -2-ヒドロキシフェニル] -4, 6-ビス (2, 4-ジメチルフェニル) -1, 3, 5-トリアジン、2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-(2-エチルヘキシロキシ) プロピル) オキシ] -2-ヒドロキシフェニル] -4, 6-ビス (2, 4-ジメチルフェニル) -1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ビス (2-ヒドロキシ-4-ブチロキシフェニル) -6-(2, 4-ビスブチロキシフェニル) -1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-[1-オクチロキシカルボニルエトキシ] フェニル) -4, 6-ビス (4-フェニルフェニル) -1, 3, 5-トリアジン等のトリアジン系紫外線吸収剤；2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル) -4, 6-ビス (1-メチル-1-フェニルエチル) フェノール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル) -2H-ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-5-(2-(メタ) アクリロイルオキシエチル) フェニル] -2H-ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、オクチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート等のシアノアクリレート系紫外線吸収剤、酸化チタン粒子、酸化亜鉛粒子、酸化錫粒子等の紫外線を吸収する無機粒子等が挙げられる。

[0055] 前記化合物の中でも、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が特に好ましい。

紫外線吸収剤の含有割合は、硬化性成分の合計量100重量部に対して、0.01~10重量部であることが好ましく、0.05~5重量部であることがより好ましく、0.1~2重量部であることがさらに好ましい。

[0056] <光安定剤>

光安定剤としては、公知の光安定剤を用いることができるが、中でも、ヒンダードアミン系光安定剤（HALS）が好ましく挙げられる。

ヒンダードアミン系光安定剤の具体例としては、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジニル）セバケート、メチル（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジニル）セバケート、２，４－ビス〔Ｎ－ブチル－Ｎ－（１－シクロヘキシロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イル）アミノ〕－６－（２－ヒドロキシエチルアミン）－１，３，５－トリアジン、デカン二酸ビス（２，２，６，６－テトラメチル－１－（オクチロキシ）－４－ピペリジニル）エステル等が挙げられる。

ヒンダードアミン系光安定剤の市販品としては、BASF社製、TINUVIN 111FDL、TINUVIN 123、TINUVIN 144、TINUVIN 152、TINUVIN 292、TINUVIN 5100等が挙げられる。

[0057] 紫外線吸収剤の含有割合は、硬化性成分の合計量１００重量部に対して、０．０１～５重量部であることが好ましく、０．０５～２重量部であることがより好ましく、０．１～１重量部であることがさらに好ましい。

[0058] <酸性物質>

本発明の組成物は、プラスチック等の基材への密着材に優れるものであるが、酸性物質を添加することでさらに密着性を向上させることができる。

酸性物質としては、活性エネルギー線の照射により酸を発生する光酸発生剤や、硫酸、硝酸、塩酸、ｐ－トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、リン酸等が挙げられる。

これらの中でも、無機酸又は有機酸が好ましく、有機スルホン酸化合物がより好ましく、芳香族スルホン酸化合物がさらに好ましく、ｐ－トルエンスルホン酸が特に好ましい。

酸性物質の含有割合は、硬化性成分の合計量１００重量部に対して、０．０００１～５重量部であることが好ましく、０．０００１～１重量部であることがより好ましく、０．０００５～０．５重量部であることがさらに好ま

しい。上記範囲であると、基材との密着性により優れ、基材の腐蝕や他の成分の分解といった問題の発生を防ぐことができる。

[0059] <無機粒子>

無機粒子としては、金属酸化物粒子が好ましい。

金属酸化物粒子としては、珪素、ジルコニウム、チタン、アンチモン、スズ、セリウム、アルミニウム、亜鉛及びインジウムよりなる群から選ばれた1種以上の金属からなる金属酸化物粒子又は複合金属酸化物粒子が好ましく挙げられる。

[0060] 無機粒子の平均粒子径は、用途に応じて選択すればよいが、1～1,000nmが好ましく、5～500nmがさらに好ましく、10～100nmが特に好ましい。上記範囲であると、硬化膜の透明性や外観が良好である。

なお、本発明において、無機粒子の平均粒子径は、BET法によって得られる試料の比表面積から真球状粒子と仮定したときの粒子径を意味する。

[0061] 無機粒子は、表面修飾された粒子であってもよい。

表面修飾剤としては、公知のものをを用いることができるが、シランカップリング剤やチタンカップリング剤等が好適に挙げられる。

中でも、シランカップリング剤がより好ましく、エチレン性不飽和基及びアルコキシシリル基を有する化合物が特に好ましい。上記態様であると、得られる硬化膜の硬度及び耐カール性により優れる。シランカップリング剤の具体例としては、後記する化合物と同様の化合物が挙げられる。

又、無機粒子の表面修飾量としては、特に制限はないが、無機粒子に対し表面修飾剤を、表面修飾剤及び無機粒子の全重量に対して、1.0～45.0重量%の割合で反応させたものであることが好ましい。

[0062] 無機粒子の含有割合は、硬化性成分の合計量100重量部に対して、25～400重量部であることが好ましく、30～200重量部であることがより好ましく、50～150重量部であることがさらに好ましい。上記態様であると、得られる硬化膜の透明性、密着性、耐擦傷性及び耐カール性により優れる。

[0063] ＜酸化防止剤＞

本発明の組成物は、硬化膜の耐熱性や耐候性を良好にする目的で、酸化防止剤をさらに含有していてもよい。

本発明に用いられる酸化防止剤としては、例えばフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、又は、硫黄系酸化防止剤等が挙げられる。

フェノール系酸化防止剤としては、例えば、ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン等のヒンダードフェノール類を好ましく挙げることができる。市販されているものとしては、(株)アデカ製のAO-20、AO-30、AO-40、AO-50、AO-60、AO-70、AO-80等が挙げられる。

リン系酸化防止剤としては、トリアルキルホスフィン、トリアリールホスフィン等のホスフィン類や、亜リン酸トリアルキルや亜リン酸トリアリール等が好ましく挙げられる。これらの誘導体で市販品としては、例えば(株)アデカ製、アデカスタブPEP-4C、PEP-8、PEP-24G、PEP-36、HP-10、260、522A、329K、1178、1500、135A、3010等が挙げられる。

硫黄系酸化防止剤としては、チオエーテル系化合物が挙げられ、市販品としては(株)アデカ製AO-23、AO-412S、AO-503A等が挙げられる。

[0064] 酸化防止剤の含有割合は、硬化性成分の合計量100重量部に対して、0.01～5重量部であることが好ましく、0.1～1重量部であることがより好ましい。上記態様であると、組成物の安定性に優れ、又、硬化性及び接着力が良好である。

[0065] ＜シランカップリング剤＞

本発明の組成物は、基材との密着性をより良好にする目的で、シランカップリング剤をさらに含有していてもよい。

本発明に用いられるシランカップリング剤は、特に限定はなく、公知のものを用いる事ができる。

シランカップリング剤の好ましい具体例としては、2-(3,4-エポキ

シシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチルブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

又、前述したエチレン性不飽和基及びアルコキシシリル基を有する化合物を用いることもできる。

[0066] シランカップリング剤の含有割合は、硬化性成分の合計量100重量部に対して、0.1~10重量部であることが好ましく、1~5重量部であることがより好ましい。上記範囲であると、基材との密着性により優れる。

[0067] <表面改質剤>

本発明の組成物は、塗布時のレベリング性を高める目的や、硬化膜の滑り性を高めて耐擦傷性を高める目的等のため、表面改質剤を添加してもよい。

表面改質剤としては、表面調整剤、界面活性剤、レベリング剤、消泡剤、スベリ性付与剤、防汚性付与剤等が挙げられ、これら公知の表面改質剤を使用することができる。

それらのうち、シリコーン系表面改質剤及びフッ素系表面改質剤が好適に挙げられる。具体例としては、シリコーン鎖とポリアルキレンオキサイド鎖とを有するシリコーン系ポリマー及びオリゴマー、シリコーン鎖とポリエステル鎖とを有するシリコーン系ポリマー及びオリゴマー、パーフルオロアルキル基とポリアルキレンオキサイド鎖とを有するフッ素系ポリマー及びオリゴマー、並びに、パーフルオロアルキルエーテル鎖とポリアルキレンオキサイド鎖とを有するフッ素系ポリマー及びオリゴマー等が挙げられる。

又、滑り性の持続力を高めるなどの目的で、分子中にエチレン性不飽和基、好ましくは（メタ）アクリロイル基を有する表面改質剤を使用してもよい。

[0068] 表面改質剤の含有割合は、硬化性成分の合計量 100 重量部に対して、0.01～1.0 重量部であることが好ましい。上記範囲であると、塗膜の表面平滑性に優れる。

[0069] ＜ポリマー＞

本発明の組成物は、得られる硬化膜の耐カール性をより改良する目的等で、（A）成分以外のポリマーをさらに含有していてもよい。

好適なポリマーとしては、（メタ）アクリル系ポリマーが挙げられ、好適な構成モノマーとしては、メチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、グリシジル（メタ）アクリレート、N-（2-（メタ）アクリロキシエチル）テトラヒドロフタルイミド等が挙げられる。（メタ）アクリル酸を共重合したポリマーの場合、グリシジル（メタ）アクリレートを付加させて（メタ）アクリロイル基をポリマー鎖に導入してもよい。

ポリマーの含有割合は、硬化性成分の合計量 100 重量部に対して、0.01～10 重量部であることが好ましい。上記範囲であると、得られる硬化膜の耐カール性により優れる。

[0070] 3. 使用方法

本発明の組成物の使用方法としては、常法に従えば良い。

例えば、組成物に、活性エネルギー線を照射するか又は加熱することにより硬化させて硬化物を得ることができる。

具体的には、コーティング剤及び接着剤等の用途の場合には、適用される基材に組成物を通常の塗装方法により塗布した後、活性エネルギー線硬化型組成物の場合には活性エネルギー線を照射して硬化させる方法、又熱硬化型組成物の場合には加熱して硬化させる方法等が挙げられる。成形材料等の用途の場合には、所定の型枠に組成物を注入した後、活性エネルギー線硬化型組

成物の場合には活性エネルギー線を照射することにより硬化させる方法、又熱硬化型組成物の場合は加熱して硬化させる方法等が挙げられる。

活性エネルギー線の照射方法や加熱方法は、従来の硬化方法として知られている一般的な方法を採用すれば良い。

又、組成物に（Ｃ）成分（光重合開始剤）及び（Ｄ）成分（熱重合開始剤）を併用し、これを活性エネルギー線照射した後、加熱硬化させることにより、基材との密着性を向上させる方法も採用することができる。

[0071] 本発明の組成物が適用できる基材としては、種々の材料に適用でき、プラスチック、木材、金属、無機材料及び紙等が挙げられる。

プラスチックの具体例としては、ポリビニルアルコール、トリアセチルセルロース及びジアセチルセルロース等のセルロースアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルサルホン、ノルボルネン等の環状オレフィンモノマーとする環状ポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル、エポキシ樹脂及びポリウレタン樹脂等が挙げられる。

木材としては、自然の木材及び合成木材等が挙げられる。

金属としては、鋼板、アルミ及びクロム等の金属、酸化亜鉛（ ZnO ）及び酸化インジウムスズ（ ITO ）等の金属酸化物等が挙げられる。

無機材料としては、ガラス、モルタル、コンクリート及び石材等が挙げられる。

これらの中でも、プラスチック基材が特に好ましい。

[0072] 本発明の組成物の基材への塗工方法としては、目的に応じて適宜設定すれば良く、バーコーター、アプリケーター、ドクターブレード、ディップコーター、ロールコーター、スピンコーター、フローコーター、ナイフコーター、コンマコーター、リバースロールコーター、ダイコーター、リップコーター、グラビアコーター及びマイクログラビアコーター等で塗工する方法が挙げられる。

[0073] 基材に対する組成物硬化膜の膜厚は、目的に応じて適宜設定すればよい。硬化膜の厚さとしては、使用する基材や製造した硬化膜を有する基材の用途に応じて選択すればよいが、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0074] 組成物が活性エネルギー線硬化型組成物で有機溶剤を含む場合は、加熱・乾燥させ、有機溶剤を蒸発させる。乾燥温度は、適用する基材が変形等の問題を生じない温度以下であれば特に限定されるものではない。

[0075] 本発明の組成物を硬化させるための活性エネルギー線としては、電子線、紫外線及び可視光線が挙げられるが、紫外線又は可視光線が好ましく、紫外線が特に好ましい。紫外線照射装置としては、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、紫外線（UV）無電極ランプ、発光ダイオード（LED）等が挙げられる。

照射エネルギーは、活性エネルギー線の種類や配合組成に応じて適宜設定すべきものであるが、一例として高圧水銀ランプを使用する場合を挙げると、UV-A領域の照射エネルギーで $100 \sim 5,000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ が好ましく、 $200 \sim 2,000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ がより好ましい。

[0076] 4. 用途

本発明の組成物は、好ましくは活性エネルギー線硬化型組成物として、種々の用途に使用することができ、具体的には、塗料等のコーティング剤、インキ、ナノインプリント及びレンズシート等の賦型樹脂、樹脂フィルム、並びに、接着剤等が挙げられる。

[0077] 本発明の活性エネルギー線硬化型組成物を硬化した硬化物、特に硬化膜は、硬度、基材との密着性、基材の変形に対する追従性及び耐カール性に優れるものであり、この特性を生かしてコーティング剤として好ましく使用することができる。さらに、コーティング剤としては、プラスチックを基材とする、いわゆるハードコート用コーティング剤により好ましく使用することができる。

例えば、表示板用前面板、建材用途、照明器具、携帯電話、スマートフォ

ン、タブレット端末のディスプレイや筐体、家電製品の筐体、眼鏡等の各種レンズが挙げられる。

表示板用前面板の具体例としては、電光掲示板、ディスプレイ、看板、広告及び標識等が挙げられる。

基材として木材使用した例としては、階段、床及び家具等の木工製品が挙げられる。基材として金属を使用した例としては、台所用キッチンパネル及びステンレスシンク等の金属製品等が挙げられる。

[0078] 本発明の組成物から製造された樹脂フィルムは、特に光学フィルムとして好ましく使用することができる。

本発明の組成物から形成される光学フィルムは、種々の光学用途に使用できるものである。より具体的には、偏光板の偏光子保護フィルム、プリズムシート用支持フィルム及び導光フィルム等の液晶表示装置やタッチパネル一体型液晶表示装置に使用されるフィルム、各種機能性フィルム（例えば、ハードコートフィルム、加飾フィルム、透明導電性フィルム）及び表面形状を付したフィルム（例えば、モスアイ型反射防止フィルムや太陽電池用テクスチャー構造付きフィルム）のベースフィルム、太陽電池等屋外用の耐光性（耐候性）フィルム、LED照明・有機EL照明用フィルム、フレキシブルエレクトロニクス用透明耐熱フィルム等の用途が挙げられる。

さらに、透明導電性フィルムとしては、タッチパネルのカバーガラスにITO等のタッチセンサを直接形成するカバー一体型タッチパネルにおいて、カバーの材料としてガラスに代えプラスチックを使用し、プラスチックにITO等のタッチセンサを直接形成する、いわゆるOPS（One Plastic Solution）にも使用することができる。

実施例

[0079] 以下に、実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

又、以下において、特に断りのない限り、「部」とは重量部を意味し、「％」とは重量％を意味する。

[0080] 1. 製造例1) 原料製造例 1〔化合物 (a 1) の製造〕

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー及び吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、5容量%酸素含有窒素ガスを吹き込みながら、アクリル酸301部(4.18モル)、ペンタエリスリトール〔広栄化学(株)製。以下、「PE」という。〕167部(1.23モル)、硫酸7部、ハイドロキノンモノメチルエーテル(以下、「MEHQ」という)0.14部及びトルエン224部を混合し、反応温度約80℃及び370 Torr(絶対圧)の条件で縮合水を除去しながら、PE中の全水酸基の45モル%がエステル化されるまで反応させた。

発生した縮合水は28部であり、未反応のPEを42部回収した。反応終了後に、トルエン870部を追加した。

このトルエンを追加した反応液の酸分に対して1倍モル量に相当する20%水酸化ナトリウム水溶液を攪拌下に添加して中和処理を実施し、過剰なアクリル酸及び硫酸を除去した。有機層を分離し、攪拌下で有機層100部に対して水10部を添加し水洗処理を行った。有機層を分離し、減圧下に加熱してトルエンを留去した。

得られたアクリレートは185部であり、水酸基価は204 mg KOH/gであった。

[0081] 2) 原料製造例 2〔化合物 (a 1) の製造〕

アクリル酸301部(4.18モル)、PE167部(1.23モル)、硫酸7部、MEHQ0.14部及びトルエン224部を使用する以外は、原料製造例1と同様の条件で縮合水を除去しながら、PET中の全水酸基の30%がエステル化されるまで反応させた。

発生した縮合水は18部であり、未反応のPEを83.5部回収した。反応終了後に、トルエン870部を追加した。

原料製造例1と同様の操作により、同様の量の水酸化ナトリウム水溶液及び水を使用して、中和処理及び水洗処理を行った後、トルエンを留去した。

得られたアクリレートは120部であり、水酸基価は224 mg KOH/gであった。

[0082] 3) 原料製造例3〔化合物(a1)の製造〕

アクリル酸301部(4.18モル)、PE167部(1.23モル)、硫酸7部、MEHQの0.14部及びトルエン224部を使用する以外は、原料製造例1と同様の条件で縮合水を除去しながら、PET中の全水酸基の15%がエステル化されるまで反応させた。

発生した縮合水は10部であり、未反応のPEを101部回収した。反応終了後に、トルエン870部を追加した。

原料製造例1と同様の操作により、同様の量の水酸化ナトリウム水溶液及び水を使用して、中和処理及び水洗処理を行った後、トルエンを留去した。

得られたアクリレートは50部であり、水酸基価は240 mg KOH/gであった。

[0083] 4) 原料製造例4〔化合物(a1)の製造〕

製造例1と同様のフラスコに、5容量%酸素含有窒素ガスを吹き込みながら、アクリル酸1163部(16.2モル)、PE732部(5.4モル)、p-トルエンスルホン酸(29部)、塩化第二銅(4部)を混合し、反応温度約90℃、外温102℃、内外温差ΔT12℃、及び101 kPa(絶対圧)の条件で縮合水を除去せずに、PE中の全水酸基の48%がエステル化されるまで反応させた。

反応終了後に冷却し、反応液に20%水酸化ナトリウム水溶液(32部)を添加し、強酸触媒を中和した。

分液ロートに反応液(1,959部)を入れ、次いでシクロヘキサン(600部)、メチルエチルケトン(2,400部)、さらに水(1,250部)を添加し混合した後、静置により液液分離を行い、下層を抜き出し有機相を分離した。次いで有機相の酸分に対して等モル量の20%水酸化ナトリウム水溶液(840部)を攪拌下添加し、中和処理を実施した。有機相を分離し水洗処理を実施した。水洗後、再度有機相を分離し減圧下に加熱して溶剤

を留去した。

得られたアクリレートは874部であり、水酸基価は280mg KOH/gであった。

[0084] 5) 比較原料製造例1〔化合物(a1)以外のアクリレートの製造〕

アクリル酸1,000部(13.89モル)、PE555部(4.08モル)、硫酸23部、MEHQ0.4部及びトルエン744部を使用する以外は、原料製造例1と同様の条件で縮合水を除去しながら、PET中の全水酸基の63%がエステル化されるまで反応させた。

発生した縮合水は185部であった。反応終了後に、トルエン690部を追加した。

このトルエンを追加した反応液の酸分に対して1.1倍モル量に相当する20重量%水酸化ナトリウム水溶液を使用する以外は、原料製造例1と同様の量の水を使用し、原料製造例1と同様の操作で、中和処理及び水洗処理を行った後、トルエンを留去した。

得られたアクリレートは865部であり、水酸基価は163mg KOH/gであった。

[0085] 6) 製造例1〔(A)成分の製造〕

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、5容量%酸素含有窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、原料製造例1で得られた化合物(a1)(水酸基価:204mg KOH/g)の100部、2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール(以下、「DBC」という)0.07部、ジブチルスズジラウレート(以下、「DBTL」という)0.07部を仕込み、70℃でヘキサメチレンジイソシアネート(以下、「HDI」という)29部を約1時間で滴下し、80℃で6時間反応させ、反応生成物のIR(赤外吸収)分析で残存イソシアネート基が0.25%以下となったことを確認して反応を終了した。

得られたウレタンアクリレート含有反応生成物〔以下、「(UA-1)」という〕を、下記条件でGPC測定した分子量をポリスチレン換算したMw

は2,026であり、50℃での粘度は13,800 mPa・sであった。
下記の条件でGPC測定により得られた分子量1000以下の成分は16面積%、分子量500以下の成分は14面積%であった。

○GPC測定条件

・装置：Waters（株）製 GPC システム名 1515 2414
717P RI

・検出器：RI検出器

・カラム：ガードカラム 昭和電工（株）製 Shodex KFG（8μm 4.6×10mm）、本カラム2種類 Waters（株）製 styragel HR 4E THF（7.8×300mm）+styragel HR 1 THF（7.8×300mm）

・カラムの温度：40℃

・溶離液組成：THF（内部標準として硫黄を0.03%含むもの）、流量0.75 mL/分

尚、製造例2～同4、並びに比較製造例1及び同2においても、同様の条件でGPC測定を行った。

[0086] 7) 製造例2〔(A)成分の製造〕

原料製造例2で得られた化合物(a1)（水酸基価：224 mg KOH/g）の100部を用い、HDIの32部を適下した以外は、製造例1と同様にウレタン化反応を行った。

得られたウレタンアクリレート含有反応生成物〔以下、「(UA-2)」という〕のMwは2,330であり、50℃での粘度は23,300 mPa・sであった。GPC測定により得られた分子量1,000以下の成分は14面積%、分子量500以下の成分は13面積%であった。

[0087] 8) 製造例3〔(A)成分の製造〕

原料製造例3で得られた化合物(a1)（水酸基価：240 mg KOH/g）の100部を用い、HDIの35部を適下した以外は、製造例1と同様にウレタン化反応を行った。

得られたウレタンアクリレート含有反応生成物〔以下、「(UA-3)」という〕のMwは3,630であり、50℃での粘度は45,300 mPa・sであった。GPC測定により得られた分子量1,000以下の成分は13面積%、分子量500以下の成分は11面積%であった。

[0088] 9) 製造例4〔(A)成分の製造〕

原料製造例2で得られた化合物(a1)(水酸基価:224 mg KOH/g)の100部を用い、イソホロンジイソシアネート(以下、「IPDI」という)42部を適下した以外は、製造例1と同様にウレタン化反応を行った。

得られたウレタンアクリレート含有反応生成物〔以下、「(UA-4)」という〕のMwは2,290であり、50℃での粘度は350,000 mPa・sであった。GPC測定により得られた分子量1,000以下の成分は14面積%、分子量500以下の成分は13面積%であった。

[0089] 10) 製造例5〔(A)成分の製造〕

製造例1と同様のフラスコに、原料製造例4で得られた化合物(a)(水酸基価:280 mg KOH/g)の100部、DBCの0.07部、DBTLの0.07部、溶剤として酢酸エチル(以下、「EtOA」という)90gを仕込み、55℃でHDIの40部を約1時間で滴下し、75℃で6時間反応させ、残存イソシアネート基が0.25%以下となったことを確認して反応を終了した。

得られたウレタンアクリレート含有反応生成物〔以下、「(UA-5)」という〕のMwは3,825であり、(UA-5)を61重量%含むEtOA溶液の25℃での粘度は168 mPa・sであった。GPC測定により得られた分子量1000以下の成分は7.5面積%、分子量500以下の成分は面積6.9%であった。尚、この値は、溶剤のEtOAを除いた値である。

[0090] 11) 製造例6〔(A)成分の製造〕

製造例1と同様のフラスコに、化合物(a2)としてHDI三量体〔旭化

成(株)製商品名:デュラネートTPA-100。以下、「TPA」という]の29.7部、DBCの0.04部、DBTLの0.04部、メチルエチルケトン(以下、「MEK」という)50部を仕込み、65℃で原料製造例1で得られた化合物(a1)(水酸基価:204mg KOH/g)の50部をMEK50部で希釈した溶液を約1時間で滴下した。75℃で2時間反応させ、反応生成物のIR(赤外吸収)分析で残存イソシアネート基が0.25%以下となったことを確認して反応を終了した。

得られたウレタンアクリレート含有反応生成物〔以下、「(UA-6)」という〕のMwは51,000であり、(UA-6)を44%含むMEK溶液の25℃での粘度は57mPa・sであった。GPC測定により得られた分子量1000以下の成分は16面積%、分子量500以下の成分は14面積%であった。

[0091] 1.2) 比較製造例1 [(A)成分以外のウレタンアクリレートの製造]

攪拌装置及び空気の吹き込み管を備えた0.5Lセパラブルフラスコに、ペンタエリスリトールトリアクリレート(PETri)とペンタエリスリトールテトラアクリレート(PETet)との混合物〔東亜合成(株)製アロニックスM-305:水酸基価100mg KOH/g。以下、「M-305」ともいう。〕159.2g(PETri0.3モルとPETet0.2モルとを含有)、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.092g、DBTLの0.055gを仕込み、液温を70℃~75℃で攪拌しながら、HDIの25.2g(0.15モル)を滴下した。滴下終了後、80℃で3時間攪拌し、反応生成物のIR(赤外吸収)分析でイソシアネート基が消失していることを確認して反応を終了し、ウレタンアクリレート含有反応生成物〔以下、「(UA'-1)」という〕を得た。

(UA'-1)のMwは1,350であり、25℃での粘度は29,900mPa・sであった。GPC測定により得られた分子量1,000以下の成分は32面積%、分子量500以下の成分は26面積%であった。

[0092] 1.3) 比較製造例2 [(A)成分以外のウレタンアクリレートの製造]

比較原料製造例 1 で得られた水酸基価 163 mg KOH/g のペンタエリスリトールのアクリレート 100 部を用い、HDI の 23 部を適下した以外は、製造例 1 と同様にウレタン化反応を行った。

得られたウレタンアクリレート含有反応生成物〔以下、「(UA' - 2)」という〕の Mw は 1,650 であり、50℃での粘度は 5,500 mPa・s であった。GPC 測定により得られた分子量 1,000 以下の成分は 18 面積%、分子量 500 以下の成分は 16 面積%であった。

[0093] 1.4) 比較製造例 3 [(A) 成分以外のウレタンアクリレートの製造]

製造例 6 において、化合物 (a1) に代え M-305 の 50 部を MEK の 50 部で希釈した液を使用した以外は製造例 6 と同様に反応を行った。

得られたウレタンアクリレート含有反応生成物〔以下、「(UA' - 3)」という〕の Mw は 3,400 であり、(UA' - 3) を 40% 含む MEK 溶液の 25℃での粘度は 4 mPa・s であった。GPC 測定により得られた分子量 1,000 以下の成分は 33 面積%、分子量 500 以下の成分は 27 面積%であった。

[0094] 製造例 1 ～同 6、及び比較製造例 1 ～同 3 において、使用した原料化合物及び得られたウレタンアクリレート含有反応生成物の物性を、表 1 及び 2 にまとめた。

なお、保存安定性の評価は、以下の方法により行った。

100 ml スクリュー缶に、ウレタンアクリレート反応生成物 60 g を入れ、室温で静置した。定期的に蓋をあけ、反応生成物の経時変化を目視で観察し、析出物の有無を確認した。

[0095]

[表1]

		UA-1	UA-2	UA-3	UA-4	UA-5	UA-6
原料	化合物(a1) 水酸基価 (mgKOH/g)	204	224	240	224	280	204
	化合物(a2)	HDI	HDI	HDI	IPDI	HDI	TPA
物性	粘度50°C (mPa・s)	13,800	23,300	45,300	350,000	168* /25°C	57** /25°C
	Mw	2,030	2,330	3,630	2,290	3,825	51,000
	分子量1,000 以下(面積%)	16	14	13	14	7.5	16
	分子量500 以下(面積%)	14	13	11	13	6.9	14
	保存安定性	析出 せず	析出 せず	析出 せず	析出 せず	析出 せず	析出 せず

* EtOA溶液の粘度 ** MEK溶液の粘度

[0096] [表2]

		UA'-1	UA'-2	UA'-3
原料	化合物(a1) 水酸基価 (mgKOH/g)	100	163	100
	化合物(a2)	HDI	HDI	TPA
物性	粘度50°C (mPa・s)	29,900 /25°C	5,500	4** /25°C
	Mw	1,350	1,650	3,400
	分子量1,000 以下(面積%)	32	18	33
	分子量500 以下(面積%)	26	16	27
	保存安定性	3ヶ月で 析出	8ヶ月で 析出	析出 せず

** MEK溶液の粘度

[0097] 2. 実施例及び比較例

1) 組成物の調製

後記する表3及び4に従い、前記で得られた(A)成分及び(A)成分以外のウレタンアクリレート〔以下、「(A)’成分」という〕の100部に対して、(C)成分(光重合開始剤)の1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン〔BASFジャパン(株)製Irgacure184。以下、「Irg184」という。〕の5部、並びに粘度調整のため(E)成分(有機溶剤)を後記表3及び表4の割合となるよう攪拌・混合して、活性エネルギー線硬化型組成物を得た。

[0098] 得られた組成物をバーコーター#8を用い、東洋紡(株)製ポリエチレンテレフタレートフィルムA-4300(膜厚:100 μ m。以下、「PETフィルム」という)に乾燥後の膜厚が5 μ mとなるよう塗工し、100℃の乾燥機にて3分乾燥させた。

乾燥後に、コンベアを備えた高圧水銀ランプ(アイグラフィックス(株)製H06-L41、ランプ出力80W/cm)を用いて、UV-A照度450mW/cm²、照射エネルギー200mJ/cm²で紫外線を照射した。

得られた硬化膜を使用し、以下の方法に従い評価した。それらの結果を表3及び4に示す。

[0099] 3. 評価方法

1) 鉛筆硬度

得られた硬化膜について、JIS K5600-5-4に準じ、750g荷重にて鉛筆硬度を測定した。

[0100] 2) 密着性

得られた硬化膜に、カッターナイフで縦横1mm間隔の切り込みを入れて、1mm×1mmの大きさの升目100個を形成し、この基盤目上にニチバン(株)製#405のセロハンテープを貼り付けた後に強く剥がした。剥離後の残膜数により、以下の3水準で評価した。

◎: 残膜升目数が90個以上

○: 残膜升目数が80～89個

×：残膜升目数が79個以下

[0101] 3) 耐擦傷性

得られた硬化膜について、スチールウール#0000を使用し、5kg荷重、100回往復後の硬化膜表面を目視で観察し、傷の有無を確認し、以下の3水準で評価した。

◎：傷なし、○：傷が5本以下、×：傷が5本超過

[0102] 4) 耐カール性

PETフィルム上に形成した硬化膜を100mm×100mmに切り出し、四隅の浮き上がった高さを測定し、その平均値を求めた。数値がより小さいものの方が、耐カール性が良好であることを示す。

[0103] 5) 屈曲性（柔軟性）

マンドレル試験（JIS K5600-5-1）に従い、直径3mmから10mmの芯棒に硬化膜を形成したPETフィルムを巻き付け、硬化膜に割れや剥がれが見られない最小径を評価した。

[0104]

[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
組成物	(A)成分	UA-1 100	UA-2 100	UA-3 100	UA-4 100	UA-5 100	UA-6 100
	(C)成分	Irg184 5	Irg184 5	Irg184 5	Irg184 5	Irg184 5	Irg184 5
	(E)成分	MEK 100	MEK 100	MEK 100	MEK 100	EtOA 64	MEK 127
評価結果	鉛筆硬度	3H	3H	3H	3H	2H	2H
	密着性	○	◎	◎	◎	◎	◎
	耐擦傷性	◎	◎	◎	◎	○	◎
	耐カール性 (mm)	5	5	2	4	3	0
	屈曲性 (mm)	4	3	3	3	2	2

[0105]

[表4]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3
組成物	(A)'成分	UA'-1 100	UA'-2 100	UA'-3 100
	(C)成分	Irg184 5	Irg184 5	Irg184 5
	(E)成分	MEK 100	MEK 100	MEK 150
評価結果	鉛筆硬度	3H	3H	2H
	密着性	×	×	○
	耐擦傷性	◎	◎	◎
	耐カール性 (mm)	18	10	11
	屈曲性 (mm)	8	6	3

[0106] 尚、表3及び4の各成分欄の下部に記載の数値は、組成物中の含有量（単位：重量部）を表す。

[0107] 4. 評価結果

実施例1～同6の結果から明らかなように、本発明の組成物は、硬度、密着性、耐擦傷性、耐カール性及び屈曲性のいずれにも優れ、良好な表面硬度を維持しながら柔軟性を両立しているものであった。

これに対して、比較例1～同3の組成物は、水酸基価が180mg KOH/gに満たない原料から製造されたウレタンアクリレートを含む組成物であり、比較例1及び2の組成物は、硬度及び耐擦傷性に優れるものの、密着性、耐カール性及び屈曲性に劣り、比較例3の組成物は、硬度、密着性、耐擦傷性及び屈曲性に優れるものの、耐カール性に劣り、表面硬度と柔軟性を両立できなかった。

産業上の利用可能性

[0108] 本発明の組成物は、好ましくは活性エネルギー線硬型組成物として、コーティング剤、インキ、賦型樹脂、樹脂フィルム及び接着剤等の種々の用途に使用可能であり、得られる硬化膜が表面硬度、密着性及び柔軟性を両立できるため、コーティング剤組成物として好ましく使用できる。

請求の範囲

- [請求項1] ペンタエリスリトールの（メタ）アクリル酸付加物であって、水酸基価が180～300 mg KOH/gである化合物（a1）と多価イソシアネート化合物（a2）とを反応させてなるウレタン（メタ）アクリレート含有反応生成物（A）を含む硬化型組成物。
- [請求項2] 前記化合物（a1）の水酸基価が190～290 mg KOH/gである請求項1記載の硬化型組成物。
- [請求項3] 前記化合物（a2）が脂肪族多価イソシアネートである請求項1又は請求項2に記載の硬化型組成物。
- [請求項4] 前記（A）成分が、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（以下、「GPC」という）により測定した分子量分布において、分子量1,000以下の成分を20面積%以下含む請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の硬化型組成物。
- [請求項5] 前記（A）成分が、GPCにより測定した分子量分布において、分子量500以下の成分を18面積%以下含む請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の硬化型組成物。
- [請求項6] 前記化合物（a1）が、水酸基を有しないペンタエリスリトールのテトラ（メタ）アクリレート、水酸基を1個有するペンタエリスリトールのトリ（メタ）アクリレート、及び、水酸基を2個有するペンタエリスリトールのジ（メタ）アクリレートを少なくとも含む請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の硬化型組成物。
- [請求項7] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の組成物を含む活性エネルギー線硬化型組成物。
- [請求項8] さらに光重合開始剤を含む請求項7記載の活性エネルギー線硬化型組成物。
- [請求項9] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の組成物を含む活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物。
- [請求項10] さらに光重合開始剤を含む請求項9記載の活性エネルギー線硬化型

コーティング剤組成物。

[請求項11] プラスチックコーティング用である請求項9又は請求項10記載の活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物。

[請求項12] ペンタエリスリトールの（メタ）アクリル酸付加物であって、水酸基価が180～300mg KOH/gである化合物（a1）と多価イソシアネート化合物（a2）とを、有機溶剤を使用することなく加熱混合するウレタン（メタ）アクリレート含有反応生成物の製造方法。

[請求項13] 前記化合物（a1）の水酸基価が190～270mg KOH/gである請求項12記載のウレタン（メタ）アクリレート含有反応生成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/066839

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F299/06(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08G18/67(2006.01)i, C09D175/14 (2006.01)i		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F299/06, C08F290/06, C08G18/67, C09D175/14 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 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015 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 2014-091786 A (San Nopco Ltd.), 19 May 2014 (19.05.2014), claims 1, 4; paragraphs [0018], [0032], [0104] to [0106], [0108], [0113] (Family: none)	1-3, 6-11 4, 5, 12, 13
X	JP 2009-062423 A (Aica Kogyo Co., Ltd.), 26 March 2009 (26.03.2009), claims 1 to 3; paragraphs [0007], [0009], [0011], [0015], [0021], [0022]; paragraphs [0024] to [0028], example 3; comparative examples 1 to 4 (Family: none)	1-13
☒ 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 30 July 2015 (30.07.15)		Date of mailing of the international search report 11 August 2015 (11.08.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/066839

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 2000-256641 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 19 September 2000 (19.09.2000), claim 1; paragraphs [0020], [0021], [0023], [0024], [0038], [0040], [0041]; examples 1, 14 to 16 (Family: none)	1-3, 6, 12 4, 5, 7-11, 13
A	JP 2010-180319 A (Kyoisha Chemical Co., Ltd.), 19 August 2010 (19.08.2010), paragraph [0045] (Family: none)	1-13
A	JP 06-234818 A (Takemoto Oil & Fat Co., Ltd.), 23 August 1994 (23.08.1994), paragraph [0027]; paragraph [0033], synthesis example 3 (Family: none)	1-13
A	JP 05-117361 A (Hayakawa Rubber Co., Ltd.), 14 May 1993 (14.05.1993), paragraph [0037], example 4 (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08F299/06(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08G18/67(2006.01)i, C09D175/14(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. C08F299/06, C08F290/06, C08G18/67, C09D175/14			
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 5 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 5 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 5 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 2014-091786 A（サンノプロ株式会社）2014.05.19 請求項 1、4、[0018]、[0032]、[0104] - [0106]、[0108]、[0113] （ファミリーなし）	1-3、6-11 4、5、12、13	
X	JP 2009-062423 A（アイカ工業株式会社）2009.03.26 請求項 1-3、[0007]、[0009]、[0011]、[0015]、[0021]、[0022]、 [0024] - [0028] 実施例 3、比較例 1-4 （ファミリーなし）	1-13	
☒ 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 3 0 . 0 7 . 2 0 1 5		国際調査報告の発送日 1 1 . 0 8 . 2 0 1 5	
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） 中村 英司 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7	4 J 4 7 7 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2000-256641 A (住友ベークライト株式会社) 2000. 09. 19 請求項 1、[0020]、[0021]、[0023]、[0024]、[0038]、[0040]、[0041] 実施例 1、14-16 (ファミリーなし)	1-3、6、12 4、5、7-11、 13
A	JP 2010-180319 A (共栄社化学株式会社) 2010. 08. 19 [0045] (ファミリーなし)	1-13
A	JP 06-234818 A (竹本油脂株式会社) 1994. 08. 23 [0027]、[0033] 合成例 3 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 05-117361 A (早川ゴム株式会社) 1993. 05. 14 [0037] 実施例 4 (ファミリーなし)	1-13