

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5819481号
(P5819481)

(45) 発行日 平成27年11月24日(2015.11.24)

(24) 登録日 平成27年10月9日(2015.10.9)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 18/67 (2006.01)

C08G 18/67

C08F 299/06 (2006.01)

C08F 299/06

C08F 290/06 (2006.01)

C08F 290/06

請求項の数 9 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2014-111387 (P2014-111387)
 (22) 出願日 平成26年5月29日 (2014.5.29)
 (62) 分割の表示 特願2010-175528 (P2010-175528)
 の分割
 原出願日 平成22年8月4日 (2010.8.4)
 (65) 公開番号 特開2014-177641 (P2014-177641A)
 (43) 公開日 平成26年9月25日 (2014.9.25)
 審査請求日 平成26年5月30日 (2014.5.30)

(73) 特許権者 000190895
 新中村化学工業株式会社
 和歌山県和歌山市有本687番地
 (74) 代理人 100093377
 弁理士 辻 良子
 (74) 代理人 100108235
 弁理士 辻 邦夫
 (72) 発明者 湯浅 由英
 和歌山県和歌山市有本687番地 新中村
 化学工業株式会社内
 (72) 発明者 谷奥 章人
 和歌山県和歌山市有本687番地 新中村
 化学工業株式会社内

最終頁に続く

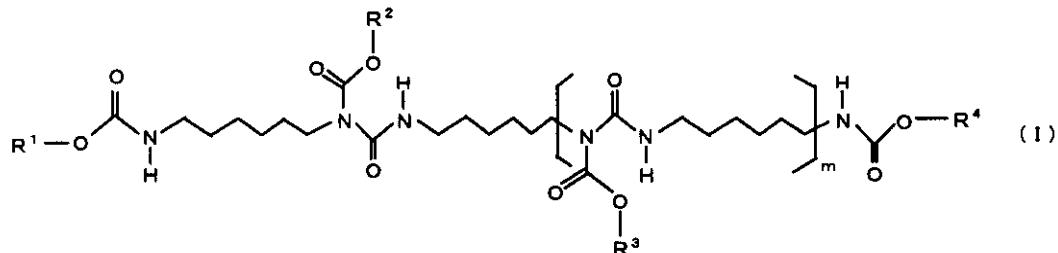
(54) 【発明の名称】ウレタン(メタ)アクリレートおよびそれを含有する光硬化性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の一般式(I)；

【化 1】



10

(式中、R¹およびR⁴は、それぞれ独立して、5個または7個のアクリロイルオキシ基および/またはメタクリロイルオキシ基を有する1価の有機基であり、R²およびR³は、それぞれ独立して、1個または2個以上のアクリロイルオキシ基および/またはメタクリロイルオキシ基を有する1価の有機基であり、mは1～5の整数である。)で表されることを特徴とするウレタン(メタ)アクリレート。

【請求項 2】

上記の一般式(I)において、R²およびR³がそれぞれ独立して1個または2個以上のアクリロイルオキシ基および/またはメタクリロイルオキシ基を有する1価の脂肪族炭化

20

水素基である、請求項 1 に記載のウレタン(メタ)アクリレート。

【請求項 3】

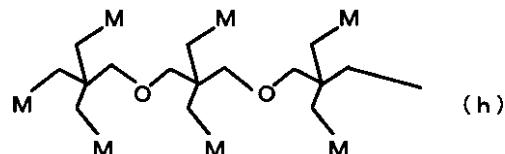
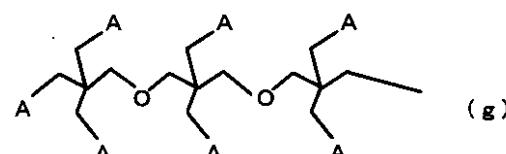
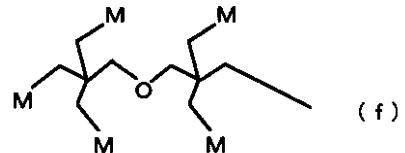
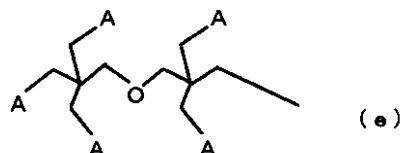
上記の一般式(Ⅰ)において、R²およびR³がそれぞれ独立して1個のアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有するアルキル基である請求項1または2に記載のウレタン(メタ)アクリレート。

【請求項 4】

上記の一般式(Ⅰ)において、R¹およびR⁴が、それぞれ独立して、下記の(e)～(h)で表されるいずれかの基である請求項1～3のいずれか1項に記載のウレタン(メタ)アクリレート。

【化2】

10



20

(式中、Aはアクリロイルオキシ基を、Mはメタクリロイルオキシ基を示す。)

【請求項 5】

請求項1～4のいずれか1項に記載のウレタン(メタ)アクリレートを含有することを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項1～4のいずれか1項に記載のウレタン(メタ)アクリレートと共に、更に当該ウレタン(メタ)アクリレート以外のエチレン性不飽和基含有化合物および光重合開始剤を含有する請求項5に記載の光硬化性樹脂組成物。

30

【請求項 7】

請求項1～4のいずれか1項に記載のウレタン(メタ)アクリレート、当該ウレタン(メタ)アクリレート以外のエチレン性不飽和基含有化合物および光重合開始剤の合計質量に基づいて、請求項1～4のいずれか1項に記載のウレタン(メタ)アクリレートを35～95質量%、当該ウレタン(メタ)アクリレート以外のエチレン性不飽和基含有化合物を3～60質量%および光重合開始剤を0.1～20質量%の割合で含有する、請求項6に記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】

溶剤を更に含有する請求項5～7のいずれか1項に記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 9】

40

請求項5～8のいずれか1項に記載の光硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定のウレタン(メタ)アクリレート、当該ウレタン(メタ)アクリレートを含有する光硬化性樹脂組成物および当該光硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜に関する。

より詳細には、本発明は、(メタ)アクリロイルオキシ基を10個以上有する、従来にない新規なウレタン(メタ)アクリレートおよびそれを含有する光硬化性樹脂組成物に関するものであり、本発明のウレタン(メタ)アクリレートは、粘度が低くて取り扱い性に

50

優れ、本発明のウレタン(メタ)アクリレートを含有する光硬化性樹脂組成物を用いることによって、各種基材との接着性に優れ、硬度が高く、耐傷つき性に優れ、しかも低カール性で反りがなく、その上耐候性に優れていて黄変などの変色の生じない硬化膜などを良好に形成することができる。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、トリアセチルセルロース、非晶性ポリオレフィンなどの透明なプラスチックからなるフィルムは、光学用途をはじめとして広範な用途に用いられているが、これらのプラスチックフィルムは、表面の硬度が低く、耐傷つき性に劣っているため、硬い物質との接触、引っ搔きなどによって表面に傷がつき易い。このため、これらのプラスチックフィルムの表面に、耐傷つき性や耐摩耗性に優れるハードコート層(ハードコート膜)を設けることが広く行われている。10

ハードコート層を設けたハードコートフィルムの代表的な用途の1つとして、各種ディスプレイの表面保護フィルムが挙げられるが、表面保護フィルムとして用いられるハードコートフィルムに対しては、表面硬度が高く、耐傷つき性に優れると共に、低カール性で反りがなく、しかも耐候性に優れていて黄変などの変色が生じないことが求められており、また伸びがあり亀裂などが生じにくいことが求められている。

【0003】

ハードコートフィルムは、一般に、上記で挙げたようなプラスチックからなる基材フィルムの表面に、多官能(メタ)アクリレートモノマーを主体とする光硬化性樹脂組成物や多官能(メタ)アクリレートオリゴマーを含有する光硬化性樹脂組成物の硬化膜層を形成することにより製造されているが、硬化時の収縮や熱による収縮が大きく、得られるハードコートフィルムに反り(カール)が発生し易かったり、また光硬化性樹脂組成物の種類などによっては黄変などの変色が生じ易かったり、硬さ、耐傷つき性、耐亀裂性などが十分でないという問題があった。20

【0004】

例えば、基材との密着性、耐擦傷性などの向上した塗膜を形成する光硬化性樹脂組成物の提供を目的として、2,4-トリレンジイソシアネート1モルにテトラメチロールメタントリアクリレート(別名:ペンタエリスリトールトリアクリレート)1モルを反応させた後、ビスフェノールAジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物0.5モルを更に反応させて得られる8個のアクリロイルオキシ基を有するウレタンアクリレートを含有する光硬化性樹脂組成物が知られている(特許文献1)。30

しかしながら、特許文献1の発明で用いられている前記ウレタンアクリレートは、2,4-トリレンジイソシアネートにテトラメチロールメタントリアクリレート(別名:ペンタエリスリトールトリアクリレート)を反応させた後に更にビスフェノールAジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物を反応させるという2段階の反応工程が必要なため、製造に手間および時間を要し、しかも原料として使用する2,4-トリレンジイソシアネートは毒性が非常に強いため、その取り扱いに細心の注意を払う必要がある。その上、特許文献1に記載されているこのウレタンアクリレートは、粘度が極めて高く、他の重合性モノマーを配合してもその粘度が十分に低下しないため、光硬化性樹脂組成物などとして使用する際に有機溶剤の使用が不可欠であり、しかもトルエンなどの汎用の溶剤には殆ど溶けず、溶剤の選択に問題がある。さらに、このウレタンアクリレートを含有する光硬化性樹脂組成物から形成される硬化膜は、耐候性に劣っていて、光に曝されたり、時間の経過に伴って、黄変し易い。40

【0005】

また、2,4-トリレンジイソシアネートまたはイソホロンジイソシアネートにペンタエリスリトールトリアクリレートを反応させて得られるアクリロイルオキシ基を6個有するウレタンアクリレートを含むハードコート膜用光硬化性樹脂組成物が知られており、この光硬化性樹脂組成物から形成された硬化膜は硬度が高く、基材との密着性に優れている50

とされている（特許文献2）。しかし、この硬化膜は伸びが小さいため、破損しやすく、また2,4-トリレンジイソシアネートに由来するウレタン化アクリル化合物を含む光硬化性樹脂組成物から得られる硬化膜は耐候性に劣り、黄変などの変色が生じやすい。

【0006】

また、表面硬度が高く、反りの生じないハードコート膜を形成することを目的として、6官能ウレタンアクリレート、4官能以上の（メタ）アクリルモノマー、（メタ）アクリレート基を有するシランカップリング剤で表面処理されたコロイダルシリカ、光重合開始剤および希釈溶媒を含有するハードコート用組成物が提案されている（特許文献3）。

しかしながら、このハードコート用組成物では、（メタ）アクリレート基を有するシランカップリング剤で表面処理されたコロイダルシリカの製造に当って、水混和性アルコールと水を共沸によって留去するなどの工程が必要であるため、ハードコート用組成物の製造に手間がかかり、生産性などの点で問題がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2006-328237号公報

【特許文献2】WO2007/046428号公報

【特許文献3】特開2008-150484号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、各種基材との接着性に優れ、硬度が高く、耐傷つき性に優れ、低カール性で反りが生じず、しかも耐候性に優れていて黄変などの変色の生じない硬化膜を形成することのできる光硬化性樹脂組成物の調製に有効なウレタン（メタ）アクリレートを提供することである。

そして、本発明の目的は、当該ウレタン（メタ）アクリレートを含有する光硬化性樹脂組成物および当該光硬化性樹脂組成物からなる硬化膜を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記の目的を達成すべく本発明者らは研究を重ね、その一環として、従来にない新しいウレタン（メタ）アクリレートを製造した。そして、当該新規なウレタン（メタ）アクリレートを用いて光硬化性樹脂組成物を調製し、当該光硬化性樹脂組成物を硬化させて硬化膜を形成したところ、当該硬化膜は、各種基材との接着性に優れていて各種基材に強固に接着すること、硬度が高く、傷つきにくいこと、低カール性で反りが生じにくいこと、その上耐候性に優れていて黄変などの変色を生じないことを見出した。さらに、本発明者らは、本発明者らの製造した当該新規なウレタン（メタ）アクリレートを含有する光硬化性樹脂組成物から形成した硬化膜は、総じて伸びがあり、破損しにくいことを見出し、それらの知見に基づいて本発明を完成した。

【0010】

すなわち、本発明は、

（1）下記の一般式（I）；

【0011】

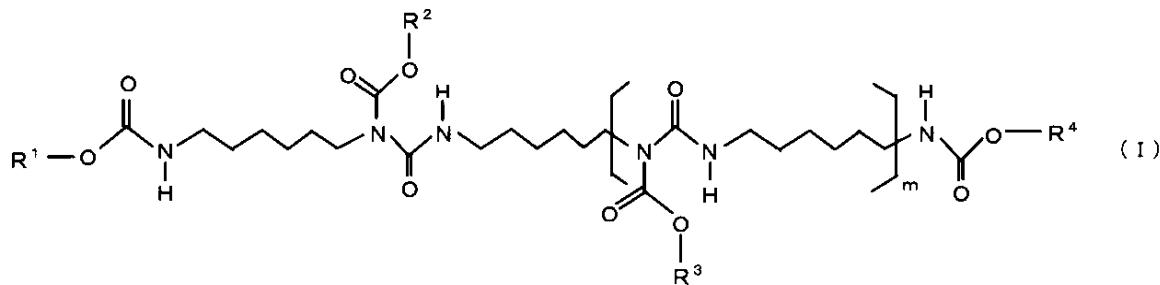
10

20

30

40

【化1】



10

(式中、R¹およびR⁴は、それぞれ独立して、4個以上のアクリロイルオキシ基および/またはメタクリロイルオキシ基を有する1価の有機基であり、R²およびR³は、それぞれ独立して、1個または2個以上のアクリロイルオキシ基および/またはメタクリロイルオキシ基を有する1価の有機基であり、mは1~5の整数である。)で表されることを特徴とするウレタン(メタ)アクリレートである。

【0012】

そして、本発明は、

(2) 上記の一般式(I)において、R²およびR³がそれぞれ独立して1個または2個以上のアクリロイルオキシ基および/またはメタクリロイルオキシ基を有する1価の脂肪族炭化水素基である前記(1)のウレタン(メタ)アクリレート；

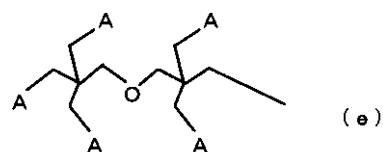
20

(3) 上記の一般式(I)において、R²およびR³がそれぞれ独立して1個のアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有するアルキル基である前記(1)または(2)のウレタン(メタ)アクリレート；および、

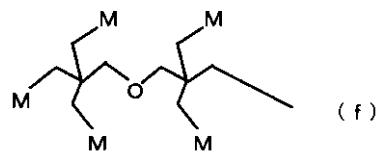
(4) 上記の一般式(I)において、R¹およびR⁴が、それぞれ独立して、下記の(e)~(h)で表されるいずれかの基である前記(1)~(3)のいずれかのウレタン(メタ)アクリレートである。

【0013】

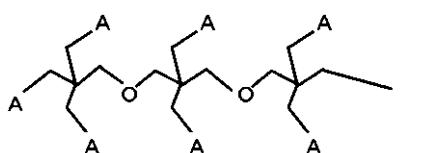
【化2】



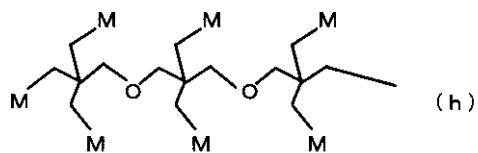
(e)



(f)



(g)



(h)

(式中、Aはアクリロイルオキシ基を、Mはメタクリロイルオキシ基を示す。)

30

【0014】

さらに、本発明は、

(5) 前記(1)~(4)のいずれかのウレタン(メタ)アクリレートを含有することを特徴とする光硬化性樹脂組成物；

(6) 前記(1)~(4)のいずれかのウレタン(メタ)アクリレートと共に、更に当該ウレタン(メタ)アクリレート以外のエチレン性不飽和基含有化合物および光重合開始剤を含有する前記(5)の光硬化性樹脂組成物；

(7) 前記(1)~(4)のいずれかのウレタン(メタ)アクリレート、当該ウレタン(メタ)アクリレート以外のエチレン性不飽和基含有化合物および光重合開始剤の合計質量に基づいて、前記(1)~(4)のウレタン(メタ)アクリレートを35~95質量%

40

50

、当該ウレタン(メタ)アクリレート以外のエチレン性不飽和基含有化合物を3~60質量%および光重合開始剤を0.1~20質量%の割合で含有する、前記(6)の光硬化性樹脂組成物；および、

(8) 溶剤を更に含有する前記(5)～(7)のいずれかの光硬化性樹脂組成物；である。

そして、本発明は、

(9) 前記(5)～(8)のいずれかの光硬化性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜である。

【発明の効果】

〔 0 0 1 5 〕

上記の一般式(I)で表される本発明の新規なウレタン(メタ)アクリレートは、粘度が低くて取り扱い性に優れている。そのため、当該本発明のウレタン(メタ)アクリレートを用いる場合は、溶剤(特に有機溶媒)を含有しない非溶剤型光硬化性樹脂組成物および溶剤を含有する溶剤型光硬化性樹脂組成物のいずれもが調製可能であり、非溶剤型光硬化性樹脂組成物にした場合は、光硬化性樹脂組成物を基材などに施した後に溶剤を除去する手間および時間を省くことができ、更に人体にとって有害な有機溶剤を使用しないため、安全性の点でも優れている。

本発明のウレタン(メタ)アクリレートを含有する光硬化性樹脂組成物から形成した硬化膜は、各種基材との接着性に優れていて各種基材に強固に接着し、しかも硬度が高く、耐傷つき性に優れており、更に低カール性で反りが生じにくく、その上耐候性に優れていて黄変などの変色を生じない。

さらに、本発明のウレタン(メタ)アクリレートを含有する光硬化性樹脂組成物から形成した硬化膜は、総じて伸びがあり、破損しにくい。

【発明を実施するための形態】

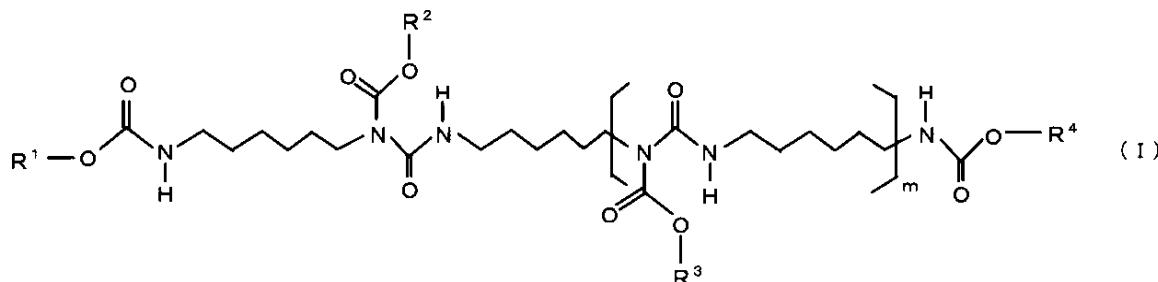
【 0 0 1 6 】

以下に本発明について詳細に説明する。

下記の一般式（I）で表されウレタン（メタ）アクリレートは、アクリロイルオキシ基および／またはメタクリロイルオキシ基を両者の合計で1分子当たり4個以上有する[以下、一般式（I）で表されるウレタン化アクリル化合物を「ウレタン（メタ）アクリレート（I）」という]。

[0 0 1 7]

【化 3】



【 0 0 1 8 】

上記の一般式(Ⅰ)で表されるウレタン(メタ)アクリレート(Ⅰ)において、R¹、R²、R³およびR⁴は、1個または2個以上のアクリロイルオキシ基および/またはメタクリロイルオキシ基を有する1価の有機基であり、R¹、R²、R³およびR⁴は同じであってもまたは互いに異なっていてもよい。ウレタン(メタ)アクリレート(Ⅰ)の製造の容易性、反応性などの点からは、R¹とR⁴が同じ基で、R²とR³が同じ基であることが好ましい。

[0 0 1 9]

原料の入手容易性、ウレタン(メタ)アクリレート(エ)の製造の容易性、反応性など

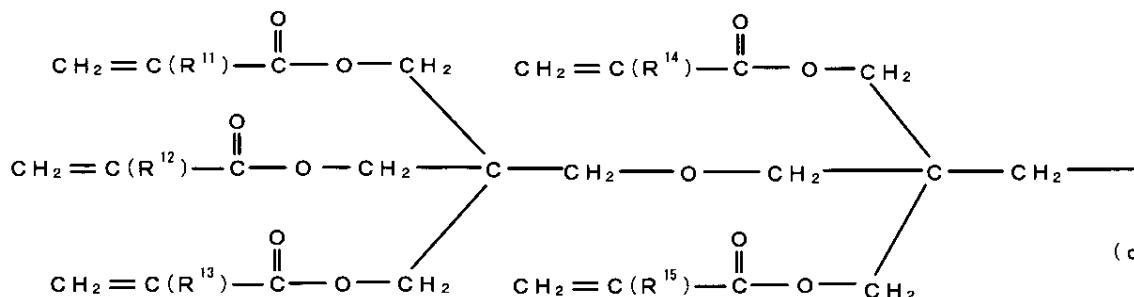
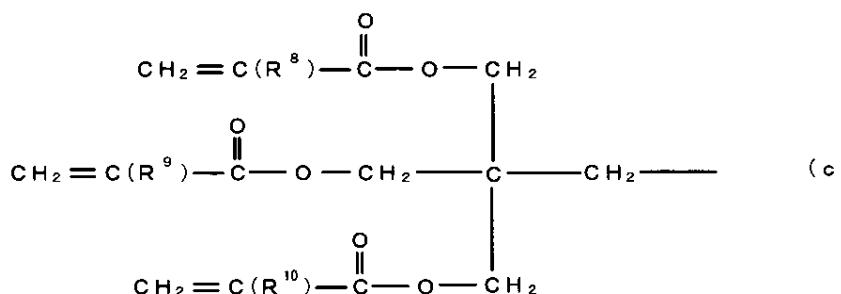
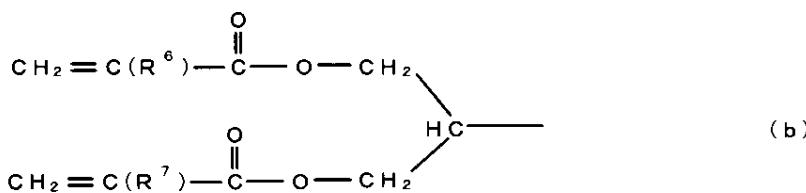
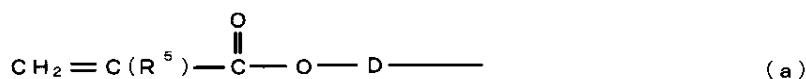
の点からは、ウレタン(メタ)アクリレート(Ⅰ)におけるR¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立して、1個または2個以上のアクリロイルオキシ基および/またはメタクリロイルオキシ基を有する1価の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、1個または2個以上のアクリロイルオキシ基および/またはメタクリロイルオキシ基を有するアルキル基(すなわち、アルキル基の水素原子の1個または2個以上がアクリロイルオキシ基および/またはメタクリロイルオキシ基で置換されたアルキル基)であることが好ましく、その際のアルキル基は鎖状アルキル基または分岐したアルキル基のいずれであってもよい。特に、R²およびR³が1個のアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有するアルキル基(1個のアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基で置換されたアルキル基)で、R¹とR⁴が1個または2個以上のアクリロイルオキシ基および/またはメタクリロイルオキシ基を有するアルキル基(1個または2個以上のアクリロイルオキシ基および/またはメタクリロイルオキシ基で置換されたアルキル基)であることがより好ましい。10

【0020】

限定されるものではないが、R¹、R²、R³およびR⁴の具体例としては、以下の式(a)～(d)で表される、1個または2個以上のアクリロイルオキシ基および/またはメタクリロイルオキシ基を有するアルキル基(1個または2個以上のアクリロイルオキシ基および/またはメタクリロイルオキシ基で置換されたアルキル基)を挙げることができる。

【0021】

【化4】



[上記の式(a)中、Dはアルキレン基であり、式(a)～(d)中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴およびR¹⁵はそれぞれ独立して水素原子またはメチル基である。]

【0022】

上記の式(a)で表される1個のアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有するアルキル基において、式(a)中のアルキレン基Dは、炭素数2～10の鎖状または分岐したアルキレン基であることが好ましく、炭素数2～4の鎖状または分岐したアルキレン基であることがより好ましい。アルキレン基Dは、アクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基の他に、場合によりフェノキシ基、アルコキシ基、アリルオキシ基などで置換されていてもよい。アルキレン基Dの具体例としては、エチレン基、鎖状のプロピレン基(トリメチレン基)、分岐したプロピレン基、鎖状のブチレン基(テトラメチレン基)、分岐したブチレン基、鎖状のペンチレン基(ペンタメチレン基)、分岐したペンチレン、フェノキシプロピレン基などを挙げることができる。そのうちでも、アルキレン基Dは、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基であることが、ウレタン(メタ)アクリレート(I)を製造するための原料の入手性、反応性などの点から好ましい。

【0023】

また、上記の一般式(I)で表されるウレタン(メタ)アクリレート(I)において、

10

20

30

40

50

m は1～10の整数であり、ウレタン(メタ)アクリレート(I)を製造するための原料の入手性、取り扱い、反応性などの点から、 m は1～5であることが好ましく、 m は1であることがより好ましい。

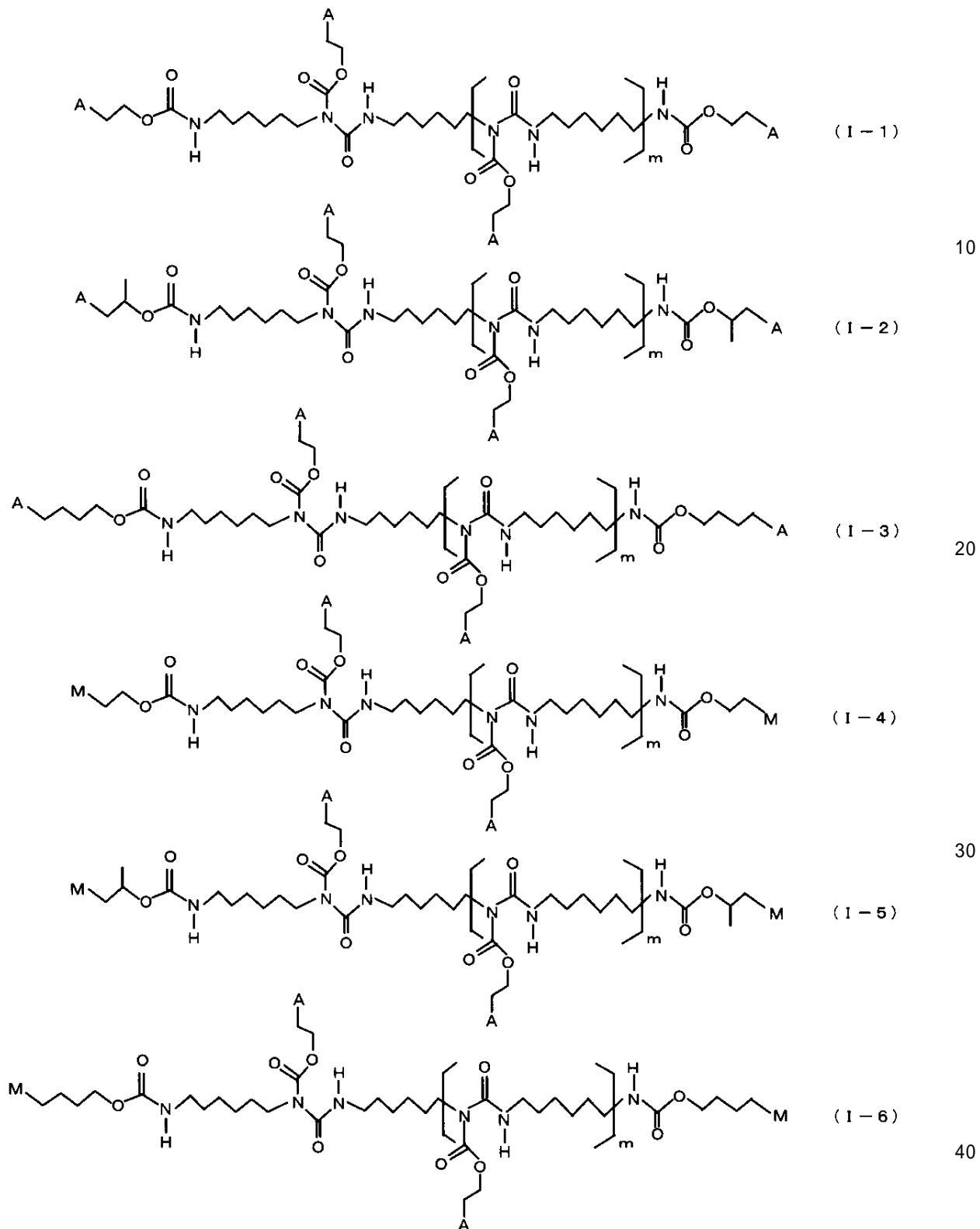
【0024】

限定されるものではないが、ウレタン(メタ)アクリレート(I)の具体例としては、以下の式(I-1)～(I-18)で表される化合物を挙げることができる。ここで、下記の式(I-1)～(I-18)中、Aはアクリロイルオキシ基を、Mはメタクリロイルオキシ基、R²およびR³はそれぞれ独立して1個または2個以上のアクリロイルオキシ基および/またはメタクリロイルオキシ基を有する1価の有機基を示し、mは1～5の整数を示す。

10

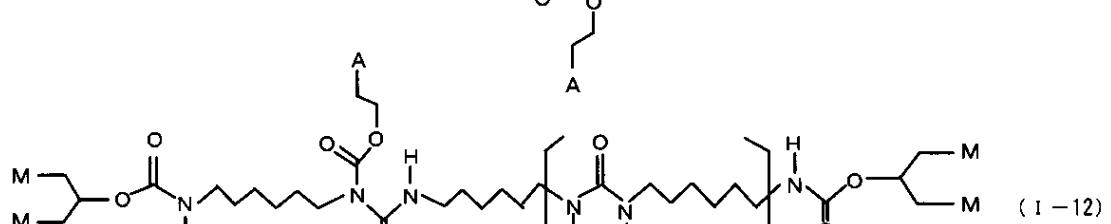
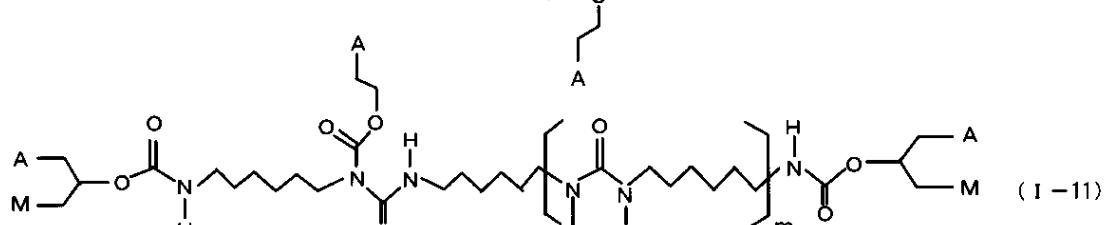
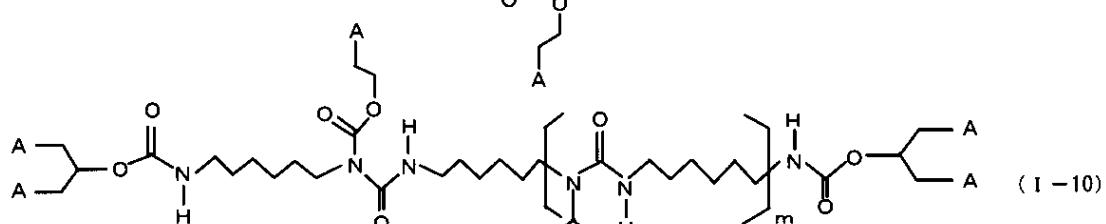
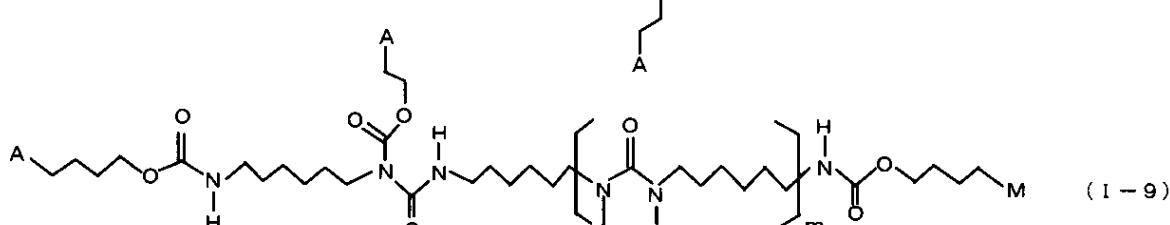
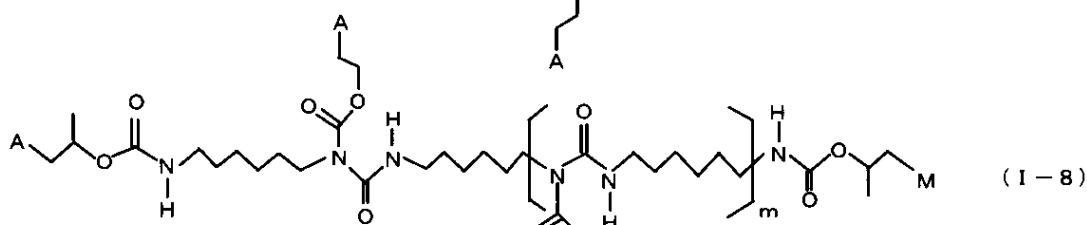
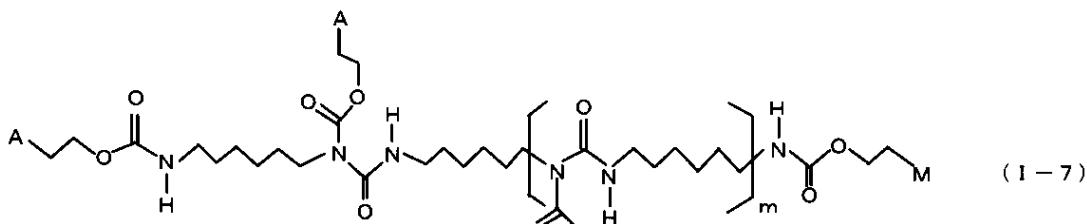
【0025】

【化 5】



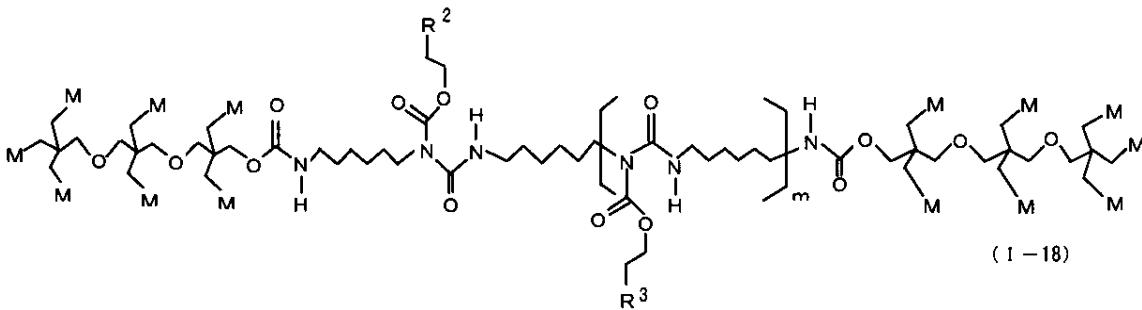
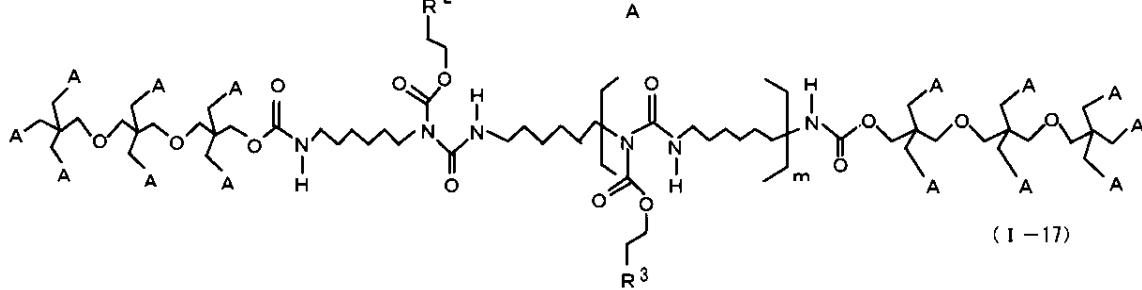
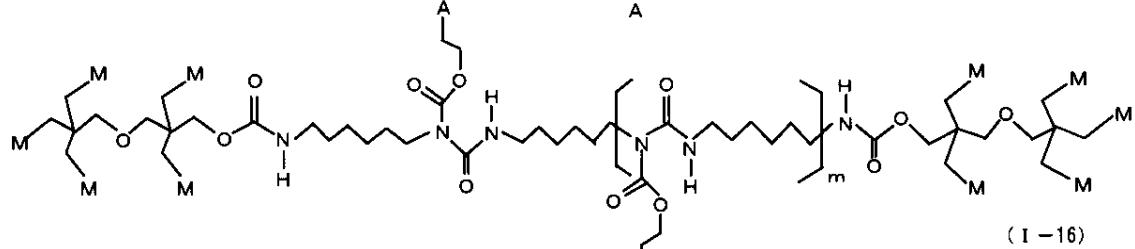
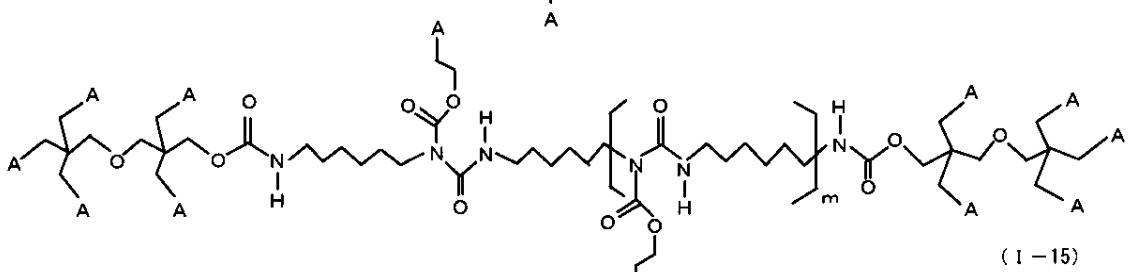
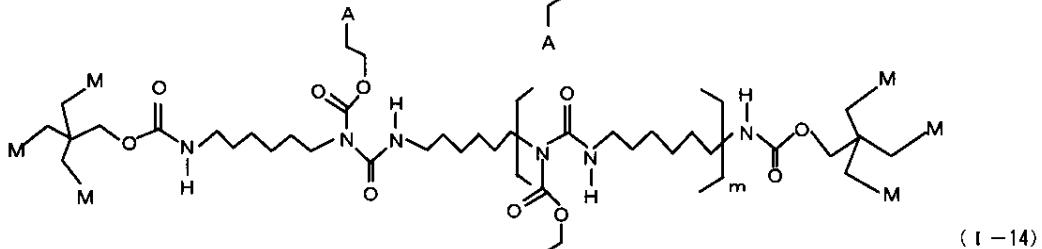
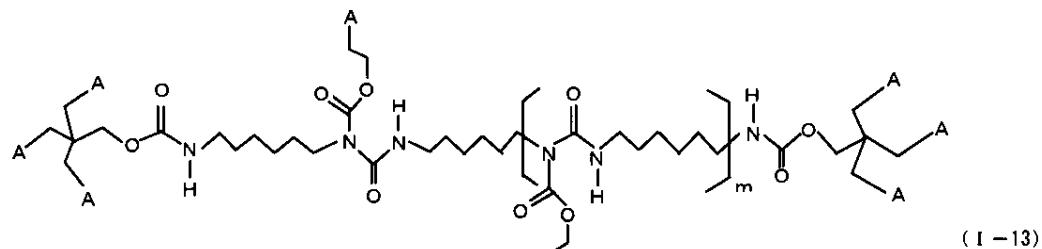
【0026】

【化6】



【0027】

【化7】



【0028】

前記したウレタン(メタ)アクリレート(I)のうち、本出願では、R¹およびR⁴が、それぞれ独立して、4個以上のアクリロイルオキシ基および/またはメタクリロイルオキシ基を有する1価の有機基であり、R²およびR³が、それぞれ独立して、1個または2個

以上のアクリロイルオキシ基および／またはメタクリロイルオキシ基を有する1価の有機基であり、mが1～5の整数であるウレタン(メタ)アクリレートを請求している。

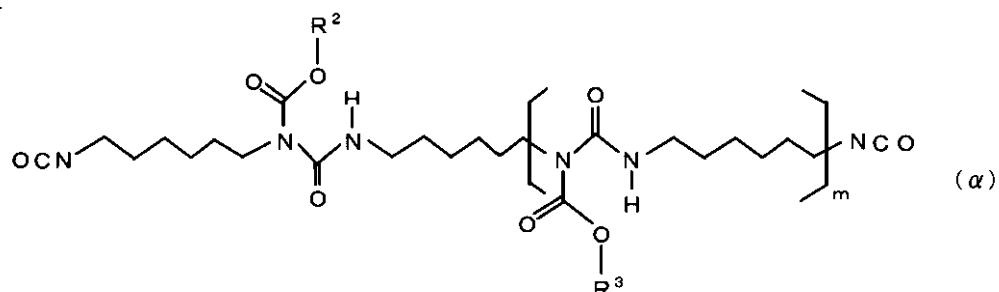
【0029】

ウレタン(メタ)アクリレート(I)は、下記の一般式()で表される2個以上のアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を有するジイソシアネート化合物[以下「ジイソシアネート化合物()」という]に、「アクリロイルオキシ基および／またはメタクリロイルオキシ基を1個または2個以上有し且つイソシアネート基と反応性の水酸基を1個有する化合物」[以下これを「(メタ)アクリレート化合物()」という]を反応させることによって製造することができる。

その際に、ジイソシアネート化合物()と(メタ)アクリレート化合物()とは、一般に、1:2～1:4のモル比、特に1:2～1:2.5のモル比で反応させることができ、目的とするウレタン(メタ)アクリレート(I)を円滑に製造できる点から好ましい。

【0030】

【化8】



10

20

(式中、R²およびR³はそれぞれ独立して1個または2個以上のアクリロイルオキシ基および／またはメタクリロイルオキシ基を有する1価の有機基であり、mは1～5の整数である。)

【0031】

ウレタン(メタ)アクリレート(I)の製造に用いられるジイソシアネート化合物()は、BASF社製「Laromer LR9000」などとして市場で販売されている。

【0032】

30

ウレタン(メタ)アクリレート(I)の製造に用いられる(メタ)アクリレート化合物()としては、1個または2個以上のアクリロイルオキシ基および／またはメタクリロイルオキシ基とイソシアネート基と反応性の水酸基を1個有する(メタ)アクリレート化合物であればいずれも使用可能であり、そのうちでも、ジイソシアネート()中のイソシアネート基との反応性の点から、1級水酸基または2級水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物が好ましく用いられる。

【0033】

1級水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物()としては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、ペントエリスリトールトリアクリレート、ペントエリスリトールトリメタクリレート、ジペントエリスリトールペンタアクリレート、ジペントエリスリトールペンタメタクリレート、トリペントエリスリトールヘプタアクリレート、トリペントエリスリトールヘプタメタクリレートなどを挙げることができる。

40

【0034】

また、2級水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物()としては、例えば、2-ヒドロキシブロピルアクリレート、2-ヒドロキシブロピルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシブロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシブロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシブロピルアクリレート、2-ヒドロキシ

50

- 3 - アクリロイルオキシプロピルメタクリレート、グリセリンジメタクリレートなどを挙げることができる。さらに、2級水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物()としては、アルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレートなどのグリシジル基を有する化合物と、アクリル酸および/またはメタクリル酸との付加反応により得られる化合物などを挙げることができる。

ウレタン(メタ)アクリレート(I)の製造に当っては、上記で例示した(メタ)アクリレート化合物()のうちの1種類のみを用いてもよいし、または2種類以上を併用してもよい。

【0035】

ウレタン(メタ)アクリレート(I)の製造に当っては、反応時間の短縮などを目的として、必要に応じて触媒を用いてもよい。触媒としては、塩基性触媒または酸性触媒のいずれかを用いることができる。

塩基性触媒としては、例えば、ピリジン、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミンなどのアミン類、トリブチルfosfin、トリフェニルfosfinなどのfosfin類を挙げることができる。

また、酸性触媒としては、例えば、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、トリブトキシアルミニウム、トリチタニウムテトラブトキシド、ジルコニウムテトラブトキシドなどの金属アルコキシド類、塩化アルミニウムなどのルイス酸類、2-エチルヘキサン錫、オクチル錫トリラウレート、ジブチル錫ジラウレート、オクチル錫ジアセテートなどの錫化合物を挙げることができる。

そのうちでも、少量にて反応を加速しうる点から、酸性触媒が好ましく用いられ、特に前記した錫化合物の1種または2種以上がより好ましく用いられる。

触媒の使用量は、ジイソシアネート化合物()および(メタ)アクリレート化合物()の合計質量に対して0.01~1質量%が好ましく、0.02~0.5質量%がより好ましい。

【0036】

ジイソシアネート化合物()と(メタ)アクリレート化合物()を反応させる際の反応温度は、反応速度を上げて効率よく目的とするウレタン(メタ)アクリレートを得るという点から、10~100が好ましく、50~90がより好ましい。

【0037】

ジイソシアネート化合物()と(メタ)アクリレート化合物()とを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレート(I)に光重合開始剤を添加して光硬化性樹脂組成物を調製する。

本発明の光硬化性樹脂組成物は、光重合性化合物(活性エネルギー線重合性化合物)として、ウレタン(メタ)アクリレート(I)のみを含有していてもよいし、またはウレタン(メタ)アクリレート(I)と共に他のエチレン性不飽和基含有化合物を含有していてもよい。ウレタン(メタ)アクリレート(I)と共に他のエチレン性不飽和基含有化合物を含有することにより、一般に光硬化性樹脂組成物の粘度が低下し、塗工性が良好になることが多い。

【0038】

他のエチレン性不飽和基含有化合物としては、ウレタン(メタ)アクリレート(I)以外の、エチレン性不飽和基を有する化合物であればいずれも使用でき、そのうちでも、ウレタン(メタ)アクリレート(I)以外の、分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を有する(メタ)アクリレートが、ウレタン(メタ)アクリレート(I)との共重合性が良好で、相溶性に優れる点から好ましく用いられる。

【0039】

分子内に2個以上のエチレン性不飽和基を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、1,3-ブタンジオールジ(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、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(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、エチ

10

20

30

40

50

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、ビスフェノールA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、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(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、トリス(2-アクリロキシエチル)イソシアヌレート、グリセリントリ(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、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、及びこれらのエチレンオキシドまたはプロピレンオキシドまたは-カブロラクトン変性(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート(I)以外のウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、または2種以上を組わせて用いてもよい。

そのうちでも、他のエチレン性不飽和基含有化合物を併用する場合は、硬度が高くて耐傷つき性に優れる硬化膜を形成でき、成膜性に優れる点から、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)アクリレートの1種または2種以上が好ましく用いられる。

なお、本明細書中における「(メタ)アクリレート」とは、「アクリレート」および「メタクリレート」の両方を意味する。

【0040】

光硬化性樹脂組成物中に、ウレタン(メタ)アクリレート(I)と共に他のエチレン性不飽和基含有化合物を含有させる場合は、光硬化性樹脂組成物の低粘度化(塗工性の向上)、硬度の高い硬化膜の形成、硬化膜の基材への接着性などの点から、ウレタン(メタ)アクリレート(I)、他のエチレン性不飽和基含有化合物および光重合開始剤の合計質量に基づいて、ウレタン(メタ)アクリレート(I)を35~95質量%、更には40~90質量%、特に45~85質量%の割合で含有し、他のエチレン性不飽和基含有化合物を3~60質量%、更には5~55質量%、特に10~50質量%の割合で含有することが好ましい。

他のエチレン性不飽和基含有化合物の含有量が多くなり過ぎると、硬化膜の硬度の低下、耐傷つき性の低下などが生ずることがある。

【0041】

本発明の光硬化性樹脂組成物中に含有させる光重合開始剤としては、活性エネルギー線の照射によって光重合開始作用を示す公知の光重合開始剤のいずれもが使用でき、そのうちでも、光硬化性樹脂組成物および硬化膜の可視領域における透明性を確保するために、UV吸収の最大波長ピークが400nm以下のものが好ましく用いられる。

【0042】

本発明の光硬化性樹脂組成物で用い得る光重合開始剤としては、例えば、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-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]-フェニル]-2-メチル-プロパン-1-オン、フェニルグリオキシリックアシッドメチルエステル、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]-ブタノン-1、2-ジメチルアミノ-2-[4-メチル-ベンジル]-1-[4-モルフォリン-4-イル-フェニル]-ブタン-1-オン、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフオスフィンオキサイドなどを挙げることができ、また、ベンゾフェノンおよび/または2-イソプロピルチオキサントンと重合促進剤の2-エチルヘキシル-4-ジメチルアミノベンゾエートおよび/またはエ

10

20

30

40

50

チル - 4 - ジメチルアミノベンゾエートといった組み合わせも使用できる。

本発明で、これらの光重合開始剤を単独で用いてもよいし、または2種以上を組み合わせて用いてもよい。

そのうちでも、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オンおよび / または 2 - ヒドロキシ - 1 - { 4 - [4 - (2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロピオニル) - ベンジル] - フェニル } - 2 - メチル - プロパン - 1 - オンが、硬化膜の黄変が少なく、表面硬化性に優れる点から好ましく用いられる。

【 0 0 4 3 】

光硬化性樹脂組成物における光重合開始剤の含有量は、ウレタン (メタ) アクリレート (I) 、他のエチレン性不飽和基含有化合物および光重合開始剤の合計質量に対して、0.1 ~ 2.0 質量 % が好ましく、1 ~ 1.0 質量 % がより好ましい。光重合開始剤の含有量が少なすぎると硬化不良となることがあり、一方多すぎると硬化物に臭気が残ったり、硬化物の硬度が低下することがある。

【 0 0 4 4 】

本発明のウレタン (メタ) アクリレート (I) は、特許文献 1 などに記載されている (メタ) アクリロイルオキシ基を 4 個以上有する従来のウレタン (メタ) アクリレートに比べて粘度が大幅に低い。そのため、ウレタン (メタ) アクリレート (I) に対して適当な他のエチレン性不飽和基含有化合物を組み合わせることで、溶剤を配合しなくても塗工が十分に可能な、低い粘度を有する、ウレタン (メタ) アクリレート (I) を含有する無溶剤型の本発明の光硬化性樹脂組成物を調製することができる。

かかる点から、本発明の光硬化性樹脂組成物は、溶剤を含有しても、または溶剤を含有しなくてもいずれでもよいが、光硬化性樹脂組成物の粘度を一層低下させて、取り扱い性、塗工性、基材との接着性などを一層向上させるために、必要に応じて溶剤、特に有機溶剤を含有していてもよい。

溶剤としては、ウレタン (メタ) アクリレート (I) 、他のエチレン性不飽和基含有化合物および光重合開始剤を均一に溶解することができ、さらに光硬化性樹脂組成物を塗布する基材を膨潤させ得る溶剤が好ましく用いられる。また、光硬化性樹脂組成物を基材などに塗布した後、活性エネルギー線によって硬化を行なう前に溶剤を揮発させる必要があることから、溶剤の沸点は 200 以下であることが好ましい。

【 0 0 4 5 】

本発明の光硬化性樹脂組成物に用い得る溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、オクタノールなどのアルコール系溶剤、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのグリコール系溶剤、前記グリコール系溶剤のモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノイソプロピルエーテル、モノブチルエーテルなどのエーテルアルコール系溶剤、前記グリコール系溶剤のジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、メチルブチルエーテル、エチルプロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エチルブチルエーテルなどのポリエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン系溶剤、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、キシレンなどの炭化水素系溶剤を挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよいし、または2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 4 6 】

溶剤の使用の有無、溶剤を使用する場合はその使用量は、光硬化性樹脂組成物に含まれるウレタン (メタ) アクリレート (I) や他のエチレン性不飽和基含有化合物の種類や粘度、それらの含有量、光硬化性樹脂組成物の用途などに応じて決めるとよい。

光硬化性樹脂組成物を用いて塗膜を形成する場合は、光硬化性樹脂組成物の常温 (25)

10

20

30

40

50

)における粘度が1~20000mPa・sであることが好ましく、1~10000mPa・sであることがより好ましく、1~5000mPa・sであることがさらに好ましい。光硬化性樹脂組成物の粘度が前記範囲になるようにして、溶剤の使用の有無、溶剤の種類、溶剤の使用量などを決めるといい。

【0047】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲内で、所望により、レベリング剤、消泡剤、スリップ剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、光増感剤、重合禁止剤、顔料、染料などの各種添加成分を適宜配合することができる。

【0048】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、ウレタン(メタ)アクリレート(I)および光重合開始剤、場合により更に他のエチレン性不飽和基含有化合物、溶剤、さらには必要により前記した各種添加成分を所定の割合で配合し、均一に混合することによって調製することができる。

【0049】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、種々の用途に使用することができ、そのうちでも、基材上にハードコート層(硬度の高い硬化膜層)を形成するために有効に使用することができる。

本発明の光硬化性樹脂組成物を用いて基材上にハードコート層を形成するに当っては、液状にした本発明の光硬化性樹脂組成物を基材上に施して、光硬化性樹脂組成物が溶剤を含有している場合には溶剤を揮発させて、基材上に溶剤を含まない光硬化性樹脂組成物層を形成し、次いで紫外線などの活性エネルギー線を照射して硬化させて基材上に硬度の高い硬化膜(ハードコート層)を形成する方法が好ましく採用される。

その際の基材としては、例えば、ポリエチレンテレフタート、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、トリアセチルセルロース、ノルボルネン系樹脂などからなるフィルム、シート、板状体、場合によって所定の形状を有するブロック状体などの成形体を挙げることができ、基材の形状やサイズ、厚さなどは特に限定されない。また、基材の表面は、平面状、曲面状、その他の形状であってもよく、更に平滑であってもまたは粗面化されていてもよい。

【0050】

本発明の光硬化性樹脂組成物を基材上に施すに当っては、塗工法(バーコーター、マイヤーバー、エアナイフなどを用いるもの)、印刷法(グラビア印刷、リバースグラビア印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷など)、ディップ法、スピンドル法のいずれもが採用できる。

【0051】

基材上に形成させる硬化膜の厚さ(硬化後の膜厚)は、表面硬度の向上、活性エネルギー線を照射して形成される硬化膜の反り防止(カール防止)、充分な膜強度、生産コストなどの観点から、0.5~50μmであることが好ましく、1~30μmであることがより好ましく、1~20μmであることが更に好ましい。

【0052】

本発明の光硬化性樹脂組成物を硬化させる際に照射する活性エネルギー線は、光重合開始剤を活性化できるエネルギー量を有するエネルギー光線であれば限定されず、例えば、可視光線、紫外線、電子線、X線、放射線などを挙げることができる。そのうちでも、取り扱い性、経済性、工業化適正などの点から紫外線が好ましく使用され、その線源としては、紫外線レーザー(半導体励起固体レーザー、Arレーザー、He-Cdレーザーなど)、高圧水銀ランプ、超高压水銀ランプ、水銀ランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、メタルハライドランプ、紫外線LED(発光ダイオード)、蛍光灯などを用いることができる。紫外線の照射量は、10~5000mJ/cm²が好ましく、100~2000mJ/cm²がより好ましい。

【0053】

本発明の光硬化性樹脂組成物を硬化させて形成される硬化膜は、基材と良好に接着して

10

20

30

40

50

おり、表面硬度が高く、耐傷つき性に優れると共に、低カール性で反りがなく、その上耐候性に優れています。

そのため、本発明の光硬化性樹脂組成物から形成したハードコート層を表面に有するフィルム、シート、板状体などは、光学表示材料（例えば、反射防止フィルムや反射防止シート、タッチパネル用フィルムやタッチパネル用シートなど）として有用であり、また本発明の光硬化性樹脂組成物は光ディスクなどの表面へのハードコート材料として有用である。

【実施例】

【0054】

以下に、実施例、比較例などによって本発明について具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。

以下の例中、ウレタン（メタ）アクリレートの粘度の測定、光硬化性樹脂組成物から形成した硬化膜の鉛筆硬度、耐傷つき性、耐候性（耐黄変性）、耐カール性、基材への接着性、引張り特性および外観は、次のようにして測定または評価した。

【0055】

（1）ウレタン（メタ）アクリレートの粘度：

JIS K 7117-2に準じて、測定試料の温度制御が可能な恒温水槽を付属した円錐-平板型回転粘度計（コーン・プレート型粘度計）を使用して、40における粘度を測定し、3回測定の平均値をその粘度の値とした。

【0056】

（2）硬化膜の鉛筆硬度：

JIS K 5600-5-4に準じ、芯の硬度が2B～4Hの鉛筆を使用し、鉛筆を45度の角度に傾けて、鉛筆の上から750gの荷重をかけて、30mm/分の速度で、試験片（硬化膜を形成したポリエスチルフィルム、縦×横=10cm×15cm）上の硬化膜を10mm程度引っ掻き（鉛筆を硬化膜上で10mm程度走行させ）、傷のつき具合を目視により確認した。同じ硬化膜に対して同じ硬さの鉛筆を使用して同じ試験を5回行って、5回のうち、1回も傷がつかないかまたは1回のみで傷がついた時の鉛筆芯の硬さを、その硬化膜の鉛筆硬度とした。硬化膜の鉛筆硬度はF以上であることが好ましく、H以上であることがより好ましく、2H以上であることが更に好ましい。

【0057】

（3）硬化膜の耐傷つき性：

試験片（硬化膜を形成したポリエスチルフィルム、縦×横=10cm×15cm）の硬化膜上に2cm²のスチールワール#0000（日本スチールワール株式会社製「ボンスター」）を載せ、スチールワールを、1cm²あたり500gの荷重をかけた状態で600cm/分の移動速度で硬化膜上を100往復させ、硬化膜の中央部の縦×横=1cm×1cmの面積部分に生じた傷の本数を目視によって数えて、下記の評価基準に従って耐傷つき性を評価した。

【硬化膜の耐傷つき性の評価基準】

A：傷が全くない。

B：1～10本の傷が生じている。

C：11～20本の傷が生じている。

D：21～30本の傷が生じている。

E：31～50本の傷が生じている。

F：50本以上の傷が生じている。

【0058】

（4）耐候性：

（i）耐候性試験を行う前の試験片（硬化膜を形成したポリエスチルフィルム）について、JIS Z-8722に準じて、分光色差計（マクベス社製「COLOR-EYE 3100」）を使用して、そのb値を反射モードで測定した。

（ii）JIS K 7350-4に準じて、カーボンアーカサンシャインウェザーメータ

10

20

30

40

50

一（スガ試験機株式会社製「紫外線ロングライフ・フェードメーター」）を使用して、試験片（硬化膜を形成したポリエステルフィルム）を、ブラックパネル温度63、湿度50%RHの条件下で150時間暴露し、150時間暴露後のb値を、前記（i）と同じようにして測定した。

b値の値がゼロのときは黄変が全くないことを示し、b値がプラスの方向に大きくなるほど、黄色の度合いが強いことを示す。

なお、基材として用いたポリエステルフィルムについて耐候性試験前および上記と同じ耐候性試験を予め行ったところ、そのb値は、いずれも0.43であった（耐候性試験前および耐候性試験後の両方でほぼ無色透明であった）。

【0059】

10

（5）耐カール性：

試験片（硬化膜を形成したポリエステルフィルム、縦×横=10cm×10cm）を80の乾燥炉に1時間放置した後、23、50%RHの条件下で24時間養生した。水平な台上で、試験片の4辺の台から浮き上がった高さ（反りの大きさ）をそれぞれ測定して（単位；mm）、その平均値を探って耐カール性の評価を行った。当該平均値が大きい程、反りが大きく、耐カール性に劣っていることを示す。実用的には当該平均値が3.5mm以下であることが好ましく、3mm以下であることがより好ましく、2.5mm以下であることが更に好ましい。

【0060】

20

（6）接着性：

試験片（硬化膜を形成したポリエステルフィルム、縦×横=10cm×15cm）の硬化膜層に、JIS K5600-5-6に準じて、1mm間隔で縦および横共に11本の切れ目を入れて100個の碁盤目を形成し、碁盤目を形成した部分の全体を覆うようにしてセロハンテープ（幅×長さ=24mm×70mm）を表面に密着させた後、セロハンテープを一気に剥がし、その時に剥離せずに基材（ポリエステルフィルム）上に残存したマス目の個数を数えて接着性の評価を行った。基材への接着性の点からは、ポリエステルフィルム上に残存したマス目の個数が95個以上であることが好ましく、98個以上であることがより好ましい。

【0061】

30

（7）引張り特性：

引張試験機（インストロン社製「5569型万能材料試験機」）を使用して、JIS K7127に準じて、試験片（硬化膜を形成したポリエステルフィルムを打抜きダイを用いて、チャック間距離が50mmで試験片タイプ5の形状に打抜いたもの）の縦方向の両端から20mmの位置で把持して、20mm/分の引張り測度で引っ張って、試験片の硬化膜に亀裂が生じた際の試験片の伸び率（元の縦方向の寸法に対する伸びた寸法）（%）を測定して、引張り特性の評価を行なった。亀裂が生じた際の伸び率の値が大きいほど硬化膜の破損が生じにくいことを示す。

【0062】

40

（8）外観：

試験片（硬化膜を形成したポリエステルフィルム）の硬化膜層の状態を目視により観察して、下記の評価基準によって評価した。

【硬化膜の外観の評価基準】

：透明性が高く、バーコーターによる縦筋やクラックがなく、良好。

×：バーコーターによる縦筋および／またはクラックがあり、不良。

【0063】

《実施例1》[ウレタン（メタ）アクリレート（I-1）の製造]

（i）冷却管、攪拌装置および温度計を取り付けた反応容器に、上記の一般式（）で表されるジイソシアネート化合物（）において、R²およびR³がいずれも2-アクリロイルオキシエチル基であり、mがほぼ1であるジイソシアネート化合物[以下「ジイソシアネート化合物（-A）」という]」という]（BASF社製「Laromer L

50

R 9 0 0 0 」) 7 0 . 0 質量部およびジブチル錫ジラウレート 0 . 1 質量部を仕込み、50 に昇温した後、2 - ヒドロキシエチルアクリレート(日本触媒株式会社製「B H E A」) 2 9 . 9 質量部を1時間かけて滴下した後、90 で5時間攪拌して反応を行なった。この反応液中の残存イソシアネート量をフーリエ変換赤外光度計(F T - I R)(SHIMA ZU社製「I R A f f i n i t y - 1」)を使用して測定したところ、ウレタン化反応が定量的に行われ、最終的にはイソシアネート量がほぼゼロになり、アクリロイル基とウレタン結合が分子内に導入されたことが確認されて、上記の式(I - 1)で表されるウレタン(メタ)アクリレート[以下「ウレタン(メタ)アクリレート(I - 1)」]という]が99 . 9 質量部得られた。

(ii) 上記(i)で得られたウレタン(メタ)アクリレート(I - 1)の粘度を上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すように、11 . 4 Pa · s / 40 であった。

【0064】

《実施例2》[ウレタン(メタ)アクリレート(I - 2)の製造]

(i) 冷却管、攪拌装置および温度計を取り付けた反応容器に、実施例1で使用したのと同じジイソシアネート化合物(-A)(BASF社製「Laromer LR 9000」)67 . 5 質量部およびジブチル錫ジラウレート 0 . 1 質量部を仕込み、50 に昇温した後、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート(大阪有機化学工業株式会社製「H P A」) 3 2 . 4 質量部を1時間かけて滴下した後、90 で5時間攪拌して反応を行なった。この反応液中の残存イソシアネート量をF T - I Rを使用して測定したところ、ウレタン化反応が定量的に行われ、最終的にはイソシアネート量がほぼゼロになり、アクリロイル基とウレタン結合が分子内に導入されたことが確認されて、上記の式(I - 2)で表されるウレタン(メタ)アクリレート[以下「ウレタン(メタ)アクリレート(I - 2)」]という]が99 . 9 質量部得られた。

(ii) 上記(i)で得られたウレタン(メタ)アクリレート(I - 2)の粘度を上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すように、21 . 9 Pa · s / 40 であった。

【0065】

《実施例3》[ウレタン(メタ)アクリレート(I - 3)の製造]

(i) 冷却管、攪拌装置および温度計を取り付けた反応容器に、実施例1で使用したのと同じジイソシアネート化合物(-A)(BASF社製「Laromer LR 9000」)65 . 2 質量部およびジブチル錫ジラウレート 0 . 1 質量部を仕込み、50 に昇温した後、4 - ヒドロキシブチルアクリレート(大阪有機化学工業株式会社製「4 - H B A」) 3 4 . 7 質量部を1時間かけて滴下した後、90 で5時間攪拌して反応を行なった。この反応液中の残存イソシアネート量をF T - I Rを使用して測定したところ、ウレタン化反応が定量的に行われ、最終的にはイソシアネート量がほぼゼロになり、アクリロイル基とウレタン結合が分子内に導入されたことが確認されて、上記の式(I - 3)で表されるウレタン(メタ)アクリレート[以下「ウレタン(メタ)アクリレート(I - 3)」]という]が99 . 9 質量部得られた。

(ii) 上記(i)で得られたウレタン(メタ)アクリレート(I - 3)の粘度を上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すように、4 . 6 Pa · s / 40 であった。

【0066】

《実施例4》[ウレタン(メタ)アクリレート(I - 11)の製造]

(i) 冷却管、攪拌装置および温度計を取り付けた反応容器に、実施例1で使用したのと同じジイソシアネート化合物(-A)(BASF社製「Laromer LR 9000」)55 . 8 質量部およびジブチル錫ジラウレート 0 . 1 質量部を仕込み、50 に昇温した後、2 - ヒドロキシ-3 - アクリロイルオキシプロピルメタクリレート(新中村化学工業株式会社製「N K エステル 7 0 1 A」) 4 4 . 1 質量部を1時間かけて滴下した後、90 で5時間攪拌して反応を行なった。この反応液中の残存イソシアネート量をF T - I Rを使用して測定したところ、ウレタン化反応が定量的に行われ、最終的にはイソシ

10

20

30

40

50

アネート量がほぼゼロになり、アクリロイル基とウレタン結合が分子内に導入されたことが確認されて、上記の式(I - 11)で表されるウレタン(メタ)アクリレート[以下「ウレタン(メタ)アクリレート(I - 11)」という]が99.9質量部得られた。

(ii) 上記(i)で得られたウレタン(メタ)アクリレート(I - 11)の粘度を上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すように、15.7 Pa · s / 40 であった。

【0067】

《実施例5》[ウレタン(メタ)アクリレート(I - 13)含有混合物の製造]

(i) 冷却管、攪拌装置および温度計を取り付けた反応容器に、実施例1で使用したのと同じジイソシアネート化合物(- A)(BASF 社製「 Laromer LR 900 0 」)40.5質量部およびジブチル錫ジラウレート0.1質量部を仕込み、50 に昇温した後、ペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物[トリアクリレート:テトラアクリレートの含有比=75:25(質量比)、東亞合成株式会社製「アロニックスM - 306」]59.4質量部を1時間かけて滴下した後、90 で5時間攪拌して反応を行なった。この反応液中の残存イソシアネート量をFT - IRを使用して測定したところ、ウレタン化反応が定量的に行われ、最終的にはイソシアネート量がほぼゼロになり、上記の式(I - 13)で表されるウレタン(メタ)アクリレート(I - 13)を85.4質量部およびペンタエリスリトールテトラアクリレート14.9質量部からなる混合物[以下「ウレタン(メタ)アクリレート(I - 13)含有混合物」という]99.9質量部が得られた。

(ii) 上記(i)で得られたウレタン(メタ)アクリレート(I - 13)含有混合物の粘度を上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すように、24.6 Pa · s / 40 であった。

【0068】

《実施例6》[ウレタン(メタ)アクリレート(I - 15)含有混合物の製造]

(i) 冷却管、攪拌装置および温度計を取り付けた反応容器に、実施例1で使用したのと同じジイソシアネート化合物(- A)(BASF 社製「 Laromer LR 900 0 」)34.1質量部およびジブチル錫ジラウレート0.1質量部を仕込み、50 に昇温した後、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物[ペンタアクリレート:ヘキサアクリレートの含有比=50:50(質量比)、新中村化学工業株式会社製「NKエステルA - 9550W」]65.8質量部を1時間かけて滴下した後、90 で5時間攪拌して反応を行なった。この反応液中の残存イソシアネート量をFT - IRを使用して測定したところ、ウレタン化反応が定量的に行われ、最終的にはイソシアネート量がほぼゼロになり、上記の式(I - 15)で表されるウレタン(メタ)アクリレート(I - 15)を67.0質量部およびジペンタエリスリトールヘキサアクリレート32.9質量部からなる混合物が得られた[以下「ウレタン(メタ)アクリレート(I - 15)含有混合物」という]が99.9質量部得られた。

(ii) 上記(i)で得られたウレタン(メタ)アクリレート(I - 15)含有混合物の粘度を上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すように、20.5 Pa · s / 40 であった。

【0069】

《比較例1》[ウレタン(メタ)アクリレート(B - 1)含有混合物の製造]

(i) 冷却管、攪拌装置および温度計を取り付けた反応容器に、ヘキサメチレンジイソシアネート三量体29.7質量部およびジブチル錫ジラウレート0.1質量部を仕込み、50 に昇温した後、実施例5で使用したのと同じペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物[トリアクリレート:テトラアクリレートの含有比=75:25(質量比)、東亞合成株式会社製「アロニックスM - 306」]70.2質量部を1時間かけて滴下した後、90 で5時間攪拌して反応を行なった。この反応液中の残存イソシアネート量をFT - IRを使用して測定したところ、ウレタン化反応が定量的に行われ、最終的にはイソシアネート量がほぼゼロになり、下記の式

10

20

30

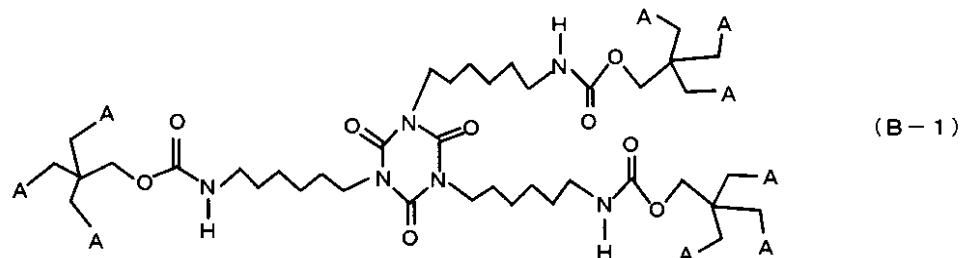
40

50

(B-1) で表されるウレタン(メタ)アクリレート(B-1)を82.3質量部およびペンタエリスリトールテトラアクリレート17.6質量部からなる混合物[以下「ウレタン(メタ)アクリレート(B-1)含有混合物」という]99.9質量部が得られた。

【0070】

【化9】



10

(式中、Aはアクリロイルオキシ基を示す。)

(ii) 上記(i)で得られたウレタン(メタ)アクリレート(B-1)含有混合物の粘度を上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すように、58.0Pa·s/40であった。

【0071】

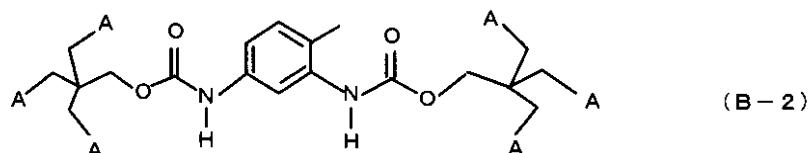
《比較例2》[既知のウレタン(メタ)アクリレート(B-2)の粘度測定]

下記の式(B-2)で表される2,4-トリレンジイソシアネートとペンタエリスリトールトリアクリレートを反応させたウレタン(メタ)アクリレート(B-2)を含有するウレタン(メタ)アクリレート含有混合物(共栄社化学株式会社製「UA-306T」)について、上記した方法で粘度を測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。

20

【0072】

【化10】



30

(式中、Aはアクリロイルオキシ基を示す。)

【0073】

《比較例3》[ウレタン(メタ)アクリレート(B-3)含有混合物の製造]

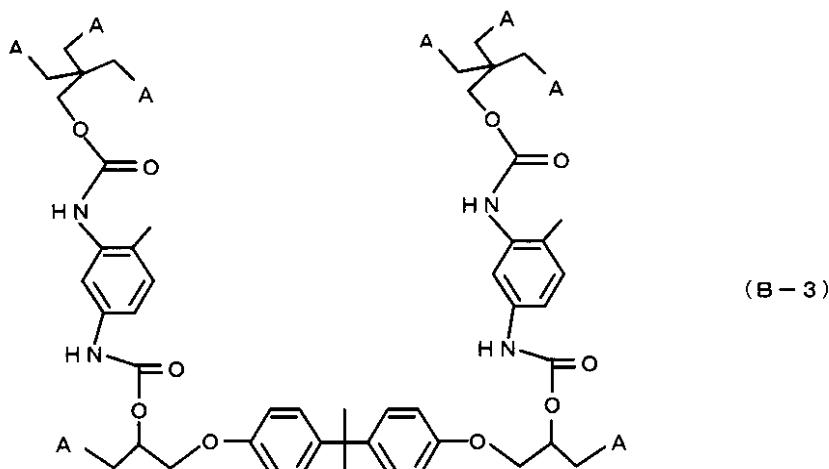
(i) 冷却管、攪拌装置および温度計を取り付けた反応容器に、2,4-トリレンジイソシアネート(シグマアルドリッヂ社製)21.3質量部およびジブチル錫ジラウレート0.1質量部を仕込み、30に昇温した後、ビスフェノールAグリセロラート(1グリセリン/フェノール)ジアクリラート(シグマアルドリッヂ社製)29.8質量部をメチルエチルケトン29.8質量部に溶かし、1時間かけて滴下した後、50で1時間攪拌して反応を行った。その後、実施例5で使用したのと同じペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物[トリアクリレート:テトラアクリレートの含有比=75:25(質量比)、東亞合成株式会社製「アロニックスM-306」]48.8質量部を1時間かけて滴下した後、90で5時間攪拌して反応を行った。この反応液中の残存イソシアネート量をFT-IRを使用して測定したところ、ウレタン化反応が定量的に行われ、最終的にはイソシアネート量がほぼゼロになり、反応液中の溶剤を留去した後、下記の式(B-3)で表されるビスフェノールAに由来する構造単位を有するウレタン(メタ)アクリレート(特許文献1の[化3]に記載されているJSR株式会社製化合物)を87.7質量部およびペンタエリスリトールテトラアクリレート12.2質量部からなる混合物[以下「ウレタン(メタ)アクリレート(B-3)含有混合物」という]が99.9質量部得られた。

40

【0074】

50

【化11】



(式中、Aはアクリロイルオキシ基を示す。)

(iii) 上記(i)で得られたウレタン(メタ)アクリレート(B-3)含有混合物の粘度を上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。

【0075】

【表1】

	ウレタン(メタ)アクリレート			
	記号(名称)	化学式 ¹⁾	官能基数 ²⁾	粘度 (Pa·s/40°C)
実施例1	ウレタン(メタ)アクリレート(I-1)	(I-1)	4	11.4
実施例2	ウレタン(メタ)アクリレート(I-2)	(I-2)	4	21.9
実施例3	ウレタン(メタ)アクリレート(I-3)	(I-3)	4	4.6
実施例4	ウレタン(メタ)アクリレート(I-11)	(I-11)	6	15.7
実施例5	ウレタン(メタ)アクリレート(I-13)含有混合物	(I-13)	8	24.6
実施例6	ウレタン(メタ)アクリレート(I-15)含有混合物	(I-15)	12	20.5
比較例1	ウレタン(メタ)アクリレート(B-1)含有混合物	(B-1)	9	58.0
比較例2	ウレタン(メタ)アクリレート(B-2)含有混合物	(B-2)	6	5.0
比較例3	ウレタン(メタ)アクリレート(B-3)含有混合物	(B-3)	8	>1000 ³⁾

1) 明細書中の化学式

2) ウレタン(メタ)アクリレート1分子中のアクリロイルオキシ基とメタクリロイルオキシ基の合計数

3) 粘度が高すぎて測定できず。

【0076】

上記の表1にみるように、ウレタン(メタ)アクリレート(I)に含まれる実施例1～4のウレタン(メタ)アクリレートおよびウレタン(メタ)アクリレート(I)に含まれるウレタン(メタ)アクリレートを含有する実施例5～6のウレタン(メタ)アクリレート含有混合物は、粘度が低くて取り扱い性に優れており、ウレタン(メタ)アクリレート(I)と共に粘度の低い他のエチレン性不飽和基含有化合物を選択して組み合わせることによって、溶剤を用いなくても塗工可能な低粘度の光硬化性樹脂組成物を得ることができる。

10

20

30

40

50

それに対して、比較例 3 のウレタン(メタ)アクリレート(B - 3)含有混合物は、粘度が極めて高く、他のエチレン性不飽和基含有化合物を併用しただけでは塗工可能な光硬化性樹脂組成物を得ることができず、塗工可能な光硬化性樹脂組成物を得るために多量の溶剤を使用する必要がある。

また、本発明者らがウレタン(メタ)アクリレート(B - 3)含有混合物の溶剤溶解性について調査したところ、汎用のトルエンには極めて溶解しにくく、特定の溶剤を選択して使用する必要があった。

【 0 0 7 7 】

《実施例 7 ~ 1 1 》 [光硬化性樹脂組成物の製造および硬化膜の形成]

(i) 冷却管、攪拌装置及び温度計を取り付けた反応容器に、実施例 1 ~ 3 で得られたウレタン(メタ)アクリレート(I - 1) ~ (I - 3)、実施例 4 で得られたウレタン(メタ)アクリレート(I - 11)、実施例 5 で得られたウレタン(メタ)アクリレート(I - 13)含有混合物または実施例 6 で得られたウレタン(メタ)アクリレート(I - 15)含有混合物、光重合開始剤 [1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニル - ケトン(チバスペシャリティケミカルズ株式会社製「イルガキュア 184 」] および酢酸ブチルを、下記の表 2 に示す量で仕込み、 40 ~ 50 で 1 時間攪拌して光硬化性樹脂組成物を製造した。

(ii) 上記(i)で得られた光硬化性樹脂組成物を、バーコーター No. 4 を用いて易接着処理ポリエステルフィルム(東洋紡績株式会社製「コスモシャイン A - 4300 」、厚み = 125 μm)に塗布し、 80 で 1 分間乾燥させた後、空気雰囲気下で、高圧水銀ランプ(ウシオ電機株式会社製「 UV L - 7000N 」)を使用して、光量 500 mJ / cm²で紫外線を照射し、膜厚 3 ~ 4 μm の硬化膜を有するポリエステルフィルムを製造した。

(iii) 上記(ii)で得られた硬化膜を有するポリエステルフィルムについて、硬化膜の鉛筆硬度、耐傷つき性、耐候性(耐黄変性)、耐カール性、基材への接着性、引張り特性および外観を上記した方法で測定または評価したところ、下記の表 2 に示すとおりであった。

【 0 0 7 8 】

《比較例 4 ~ 6 》 [光硬化性樹脂組成物の製造および硬化膜の形成]

(i) 比較例 1 ~ 3 のウレタン(メタ)アクリレート(B - 1)含有混合物、ウレタン(メタ)アクリレート(B - 2)含有混合物およびウレタン(メタ)アクリレート(B - 3)含有混合物を用いて、実施例 7 ~ 1 1 の(i)と同様にして光硬化性樹脂組成物を製造した。

(ii) 上記(i)で得られた光硬化性樹脂組成物を用いて、実施例 7 ~ 1 1 の(ii)と同様にして膜厚 3 ~ 4 μm の硬化膜を有するポリエステルフィルムを製造し、その硬化膜の鉛筆硬度、耐傷つき性、耐候性(耐黄変性)、耐カール性、基材への接着性、引張り特性および外観を上記した方法で測定または評価したところ、下記の表 3 に示すとおりであった。

【 0 0 7 9 】

《比較例 7 ~ 1 3 》 [光硬化性樹脂組成物の製造および硬化膜の形成]

(i) 下記に示す既知のウレタン(メタ)アクリレートまたはウレタン(メタ)アクリレート含有混合物を用いて、実施例 7 ~ 1 1 の(i)と同様にして光硬化性樹脂組成物を製造した。

(ii) 上記(i)で得られた光硬化性樹脂組成物を用いて、実施例 7 ~ 1 1 の(ii)と同様にして膜厚 3 ~ 4 μm の硬化膜を有するポリエステルフィルムを製造し、その硬化膜の鉛筆硬度、耐傷つき性、耐候性(耐黄変性)、耐カール性、基材への接着性、引張り特性および外観を上記した方法で測定または評価したところ、下記の表 3 または表 4 に示すとおりであった。

【 0 0 8 0 】

[比較例 7 ~ 1 3 で用いたウレタン(メタ)アクリレートまたはウレタン(メタ)アクリ

10

20

30

40

50

レート含有混合物の記号と内容]

* ウレタン(メタ)アクリレート(B - 4) :

ヘキサメチレンジイソシアネートと 2 - ヒドロキシ - 3 - アクリロイルオキシプロピルメタクリレートを反応させたウレタン(メタ)アクリレート [新中村化学工業株式会社製「 U - 4 H A 」、化合物 1 分子当りのアクリロイルオキシ基とメタクリロイルオキシ基の合計 (以後「官能基数」という) = 4]

* ウレタン(メタ)アクリレート(B - 5) 含有混合物 :

ヘキサメチレンジイソシアネートに、実施例 5 で使用したのと同じ、ペンタエリスリトルトリアクリレートとペンタエリスリトルテトラアクリレートの混合物 (東亞合成株式会社製「アロニックス M - 306 」) を反応させた、ヘキサメチレンジイソシアネートとペンタエリスリトルトリアクリレートとの反応物であるウレタン(メタ)アクリレート (B - 5) とペンタエリスリトルテトラアクリレートを含有する混合物 [新中村化学工業株式会社製「 N K オリゴ U A - 1100H 」、官能基数 = 6]

* ウレタン(メタ)アクリレート(B - 6) 含有混合物 :

ヘキサメチレンジイソシアネートに、実施例 6 で使用したのと同じ、ジペンタエリスリトルペンタアクリレートとジペンタエリスリトルヘキサアクリレートの混合物 (新中村化学工業株式会社製「 N K エステル A - 9550W 」) を反応させた、ヘキサメチレンジイソシアネートとジペンタエリスリトルペンタアクリレートとの反応物であるウレタン(メタ)アクリレート (B - 6) とジペンタエリスリトルヘキサアクリレートを含有する混合物 (新中村化学工業株式会社製「 U - 10 H A 」、官能基数 = 10)

* ウレタン(メタ)アクリレート(B - 7) :

イソホロンジイソシアネートに、4 - ヒドロキシブチルアクリレートを反応させたウレタン(メタ)アクリレート (新中村化学工業株式会社製「 U - 2 P B A 」、官能基数 = 2)

* ウレタン(メタ)アクリレート(B - 8) 含有混合物 :

イソホロンジイソシアネートに、実施例 5 で使用したのと同じ、ペンタエリスリトルトリアクリレートとペンタエリスリトルテトラアクリレートの混合物 (東亞合成株式会社製「アロニックス M - 306 」) を反応させた、イソホロンジイソシアネートとペンタエリスリトルトリアクリレートとの反応物であるウレタン(メタ)アクリレート (B - 8) とペンタエリスリトルテトラアクリレートを含有する混合物 (新中村化学工業株式会社製「 U - 6 L P A 」、官能基数 = 6)

* ウレタン(メタ)アクリレート(B - 9) 含有混合物 :

メチレンビスフェニルジイソシアネートの水添物に、実施例 5 で使用したのと同じ、ペンタエリスリトルトリアクリレートとペンタエリスリトルテトラアクリレートの混合物 (東亞合成株式会社製「アロニックス M - 306 」) を反応させた、メチレンビスフェニルジイソシアネートの水添物とペンタエリスリトルトリアクリレートとの反応物であるウレタン(メタ)アクリレート (B - 9) とペンタエリスリトルテトラアクリレートを含有する混合物 (新中村化学工業株式会社製「 U - 6 H M A 」、官能基数 = 6)

* ウレタン(メタ)アクリレート(B - 10) :

ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体に、2 - ヒドロキシプロピルアクリレートを反応させたウレタン(メタ)アクリレート (新中村化学工業株式会社製「 U A - 3330 L A 」、官能基数 = 3)

【 0081 】

10

20

30

40

【表2】

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
【光硬化性樹脂組成物（質量部）】					
・光重合性化合物 ¹⁾					
ウレタン（メタ）アクリレート（I-1）（K=4）	100				
ウレタン（メタ）アクリレート（I-2）（K=4）		100			
ウレタン（メタ）アクリレート（I-3）（K=4）			100		
ウレタン（メタ）アクリレート（I-11）（K=6）				100	
ウレタン（メタ）アクリレート（I-13）（K=8）					85
ペンタエリスリトールテトラアクリレート					15
・光重合開始剤（イルガキュア184）	5	5	5	5	5
溶剤以外の合計量	105	105	105	105	105
・溶剤（酢酸ブチル）	70	70	70	70	70
固体分濃度（質量%）	60	60	60	60	60
【硬化膜の性能】					
鉛筆硬度	F~H	H	F	H	H~2H
耐傷つき性	C	C	C	C	B
耐候性（耐黄変性）					
耐候性試験前のb値	0.93	0.91	0.88	0.58	0.57
耐候性試験後のb値	0.75	0.75	0.76	0.44	0.48
耐カール性（反りの高さ）(mm)	3.5	3	3.5	3	2
接着性（基盤目試験）	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
引張特性（亀裂発生時の伸び）(%)	36	37	35	13	5
外観	○	○	○	○	○

1) ウレタン（メタ）アクリレートにおける「(K=○)」は官能基数を示す。

【0082】

10

20

30

【表3】

	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
【光硬化性樹脂組成物（質量部）】					
・光重合性化合物					
ウレタン（メタ）アクリレート（B-1）（K=9）	82				
ウレタン（メタ）アクリレート（B-2）（K=6）		100			
ウレタン（メタ）アクリレート（B-3）（K=8）			88		
ウレタン（メタ）アクリレート（B-4）（K=4）				100	
ウレタン（メタ）アクリレート（B-5）（K=6）					79
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	18		12		21
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート					
・光重合開始剤（イルガキュア184）	5	5	5	5	5
溶剤以外の合計量	105	105	105	105	105
・溶剤（酢酸ブチル）	70	70	70	70	70
固体分濃度（質量%）	60	60	60	60	60
【硬化膜の性能】					
鉛筆硬度	H~2H	2H	H~2H	H	H~2H
耐傷つき性	B	A	A	D	B
耐候性（耐黄変性）					
耐候性試験前のb値	0.58	0.88	1.07	0.87	0.91
耐候性試験後のb値	0.59	1.09	3.07	0.78	0.85
耐カール性（反りの高さ）(mm)	5	6.5	3	7	11
接着性（基盤目試験）	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
引張り特性（亀裂発生時の伸び）(%)	3	1	3	7	3
外観	○	○	○	○	○

1) ウレタン（メタ）アクリレートにおける「(K=○)」は官能基数を示す。

【0083】

10

20

30

【表4】

	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13
【光硬化性樹脂組成物（質量部）】					
・光重合性化合物					
ウレタン（メタ）アクリレート（B-6）（K=10）	54				
ウレタン（メタ）アクリレート（B-7）（K=2）		100			
ウレタン（メタ）アクリレート（B-8）（K=6）			80		
ウレタン（メタ）アクリレート（B-9）（K=6）				81	
ウレタン（メタ）アクリレート（B-10）（K=3）					100
ペンタエリスリトールテトラアクリレート			20	19	
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	46				
・光重合開始剤（イルガキュア184）	5	5	5	5	5
溶剤以外の合計量	105	105	105	105	105
・溶剤（酢酸ブチル）	70	70	70	70	70
固体分濃度（質量%）	60	60	60	60	60
【硬化膜の性能】					
鉛筆硬度	2H	H	H	H~2H	HB
耐傷つき性	A	E	B	B	F
耐候性（耐黄変性）					
耐候性試験前のb値	0.85	0.89	0.88	0.87	0.93
耐候性試験後のb値	0.86	0.76	0.80	0.84	0.75
耐カール性（反りの高さ）（mm）	31	1.5	2.5	5	4
接着性（碁盤目試験）	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
引張り特性（亀裂発生時の伸び）（%）	1	45	2	3	41
外観	○	○	○	○	○

1) ウレタン（メタ）アクリレートにおける「(K=○)」は官能基数を示す。

【0084】

上記の表2にみるように、ウレタン（メタ）アクリレート（I）に属するウレタン（メタ）アクリレート（I-1）、（I-2）、（I-3）、（I-11）または（I-13）を含有する実施例7～11の光硬化性樹脂組成物から形成された硬化膜は、鉛筆硬度がF～2Hで硬度が高く、耐傷つき性の評価結果がBまたはCで傷つきにくく、耐候性試験後のb値が小さく黄変が生じにくく、反りの高さが2～3.5mmと小さくて耐カール性に優れており、碁盤目試験の結果がいずれも100/100で基材への接着性に優れ、引張り特性試験の伸び5%以上（5～37%）であって破損しにくく、しかも外観にも優れている。

【0085】

それに対して、ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体を用いて製造したウレタン（メタ）アクリレート（B-1）を含有する比較例4の光硬化性樹脂組成物から形成された硬化膜は、鉛筆硬度、耐傷つき性、耐候性、基材への接着性および外観は良好であるものの、反りが5mmと高くて耐カール性に劣っている。

また、2,4-トリレンジイソシアネートを用いて製造したウレタン（メタ）アクリレート（B-2）およびビスフェノールAに由来する構造単位を有するウレタン（メタ）アクリレート（B-3）を含有する比較例5および6の光硬化性樹脂組成物から形成された硬化膜は、鉛筆硬度、耐傷つき性、基材への接着性、耐カール性および外観は良好である

10

20

30

40

50

ものの、耐候性に大きく劣っていて黄変し易く、しかも引張り特性試験の伸びが3%と小さく、破損し易い。

また、ヘキサメチレンジイソシアネートを用いて製造したウレタン(メタ)アクリレート(B-4)または(B-5)を含有する比較例7および8の光硬化性樹脂組成物から形成された硬化膜は、反りの高さが7mmまたは11mmと大きくて耐カール性に劣っており、その上比較例7の光硬化性樹脂組成物から形成した硬化膜は耐傷つき性の点でも劣っており、また比較例8の光硬化性樹脂組成物から形成した硬化膜は引張り特性試験の伸びが3%と小さく耐破損性の点でも劣っている。

【0086】

また、ヘキサメチレンジイソシアネートを用いて製造したウレタン(メタ)アクリレート(B-6)を含有する比較例9の光硬化性樹脂組成物から形成された硬化膜は、反りの高さが31mmと極めて大きくて耐カール性に大きく劣っており、更に引張り特性試験の伸びが1%と極めて小さく、破損し易い。

イソホロンジイソシアネートを用いて製造したウレタン(メタ)アクリレート(B-7)を含有する比較例10の光硬化性樹脂組成物から形成された硬化膜は、耐傷つき性の評価結果がEで、傷つき易い。

イソホロンジイソシアネートを用いて製造したウレタン(メタ)アクリレート(B-8)を含有する比較例11の光硬化性樹脂組成物から形成された硬化膜は、引張り特性試験の伸びが2%と小さく、破損し易い。

メチレンビスフェニルジイソシアネートの水添物を用いて製造したウレタン(メタ)アクリレート(B-9)を含有する比較例12の光硬化性樹脂組成物から形成された硬化膜は、反りの高さが5mmと大きくて耐カール性に劣っており、更に引張り特性試験の伸びが3%と小さく、破損し易い。

ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体を用いて製造したウレタン(メタ)アクリレート(B-10)を含有する比較例13の光硬化性樹脂組成物から形成された硬化膜は、鉛筆硬度がHBで硬さに劣り、耐傷つき性の評価結果がFで耐傷つき性に劣っており、さらに反りの高さが5mmと大きくて耐カール性に劣っている。

【産業上の利用可能性】

【0087】

本発明のウレタン(メタ)アクリレート(I)は粘度が低くて取り扱い性に優れ、本発明のウレタン(メタ)アクリレート(I)を含有する溶剤型光硬化性樹脂組成物から形成した硬化膜は各種基材との接着性に優れていて各種基材に強固に接着し、しかも硬度が高く、耐傷つき性に優れ、低カール性で反りが生じにくく、耐候性に優れていて黄変などの変色を生じないため、本発明のウレタン(メタ)アクリレート(I)およびそれを含有する光硬化性樹脂組成物は、各種基材へのハードコート膜形成用材料として有用である。

10

20

30

フロントページの続き

(72)発明者 西村 啓佑
和歌山県和歌山市有本687番地 新中村化学工業株式会社内

審査官 杉江 渉

(56)参考文献 特開2012-036253 (JP, A)
国際公開第2014/065517 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00 - 18/87
C08G 71/00 - 71/04
C08F 283/01
C08F 290/00 - 290/14
C08F 299/00 - 299/08