

(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
2016 年 1 月 7 日(07.01.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/002399 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 290/12 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01) C09D 4/02 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
C08F 299/00 (2006.01) C09D 133/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/065391
- (22) 国際出願日: 2015 年 5 月 28 日(28.05.2015)
- (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 2014-136772 2014 年 7 月 2 日(02.07.2014) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社(DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目 3 5
番 5 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊藤 正広(ITO Masahiro); 〒2908585 千
葉県市原市八幡海岸通 1 2 番地 D I C 株式会
社千葉工場内 Chiba (JP). 森谷 雅子(MORIYA
Masako); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通 1 2
番地 D I C 株式会社千葉工場内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233
東京都中央区日本橋三丁目 7 番 2 0 号 D I C
株式会社内 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, 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))

(54) Title: ACTIVE-ENERGY-RAY-CURABLE RESIN COMPOSITION, COATING MATERIAL, COATING, AND LAYERED FILM

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線硬化型樹脂組成物、塗料、塗膜、及び積層フィルム

(57) Abstract: Provided are an active-energy-ray-curable resin composition whereby excellent workability performance of a cured coating thereof can be demonstrated despite the coating also having extremely high surface hardness, a coating material including the resin composition, a coating comprising the coating material, and a film having a layer of the coating. An active-energy-ray-curable resin composition characterized by containing as an essential component a branched acrylic acrylate resin having a weight-average molecular weight (Mw) in the range of 6,000 to 70,000 in which a plurality of acrylic polymers (a) each having a (meth)acryloyl group in a side chain thereof are connected via a functional group other than the (meth)acryloyl group. A coating material including the active-energy-ray-curable resin composition, and a film having a coating layer obtained by curing the coating material.

(57) 要約: 得られる硬化塗膜が非常に高い表面硬度を有しながら、塗膜の加工性にも優れた性能を発現する、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物、該樹脂組成物を含む塗料、該塗料からなる塗膜、及び該塗膜層を有するフィルムを提供する。側鎖に(メタ)アクリロイル基を有するアクリル重合体(a)が、前記(メタ)アクリロイル基以外の官能基を介して複数連結してなる、重量平均分子量(Mw)が6,000~70,000の範囲の分岐状アクリルアクリレート樹脂(A)を必須成分として含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型樹脂組成物、これを含む塗料、該塗料を硬化させて得られる塗膜層を有するフィルム。

WO 2016/002399 A1

明 細 書

発明の名称：

活性エネルギー線硬化型樹脂組成物、塗料、塗膜、及び積層フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、非常に高い表面硬度を有しながら、加工性にも優れる塗膜を得ることができる、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物、該樹脂組成物を含む塗料、該塗料からなる塗膜、及び該塗膜層を有する積層フィルムに関する。

背景技術

[0002] ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET）、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アセチル化セルロース樹脂などを用いて製造されるプラスチックフィルムは、工業用途で多用されている。これらフィルムは、例えば、フラットパネルディスプレイの内部に組み込まれる偏光板保護フィルムや表面保護フィルムとして利用されるが、これらのフィルムには、高い耐擦傷性が求められている。

[0003] 耐擦傷性を高める方法としては、種々の方法が検討されているが、硬化に要するエネルギー量削減等の環境上の優位性の点から、近年、フィルム上に架橋密度の高い多官能アクリレートを主体とした活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を塗布し、紫外線（UV）や電子線（EB）等の活性エネルギー線で硬化させハードコート層を形成する方法が実施されるようになってきている。

[0004] ディ스플레이の軽量化、薄型化の進展により、使用されるフィルムも薄膜化されている。そこで、フィルムに塗布・硬化されるハードコート剤は従来よりも更に高硬度で、且つフレキシブル性を求められる用途にも対応した加工性の両立が求められている。このような用途に適用し得るハードコート剤としては、エポキシ基を含有するアクリル系重合体にアクリル酸を反応させて得られる、側鎖に二重結合を有するアクリル系重合体と、多官能アクリレートにより得られる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が知られている（例

えば、特許文献 1 参照)。

[0005] しかし、前記特許文献 1 で提供されている、側鎖に二重結合を有するアクリル系重合体と多官能アクリレートによる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物では、組成物中に含まれる二重結合の反応率が充分ではないことに起因して、一定の加工性は有するものの、塗膜硬度は未だ不足するものであった。

[0006] また、樹脂成分中に無機微粒子を分散させて得られる無機微粒子分散型活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、有機系材料のみからなる樹脂組成物と比較して、硬化塗膜の高硬度化、屈折率の調整、導電性の付与など、高性能化や新機能の付与が可能となる新規材料として提供されている（例えば、特許文献 2 参照）。このような無機微粒子を分散させてなる樹脂組成物から得られる塗膜は高硬度であるという特徴を有し、耐傷性を発現するハードコート層として用いることができるが、一方で加工性に劣るという面があり、フレキシブルディスプレイ用途への適用が困難な場合がある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開 2011-207947 号公報

特許文献2：国際公開WO2013/047590号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明が解決しようとする課題は、その硬化塗膜が非常に高い表面硬度を有すると共に、加工性にも優れた性能を発現する活性エネルギー線硬化型樹脂組成物、該樹脂組成物を含む塗料、該塗料からなる塗膜、及び該塗膜層を有する積層フィルム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、上記の課題を解決するため鋭意検討した結果、側鎖に（メタ）アクリロイル基を有するアクリル重合体（a）が、前記（メタ）アクリロイル基以外の官能基を介して複数連結してなる、重量平均分子量（Mw）

が6,000～70,000の範囲の分岐状アクリルアクリレート樹脂（A）を含む活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が、硬化後に非常に高い表面硬度を発現すると共に、プラスチック基材上に塗布硬化させた際の加工性（フレキシブル性）に富むことを見出し、本発明を完成した。

[0010] 即ち、本発明は、側鎖に（メタ）アクリロイル基を有するアクリル重合体（a）が、前記（メタ）アクリロイル基以外の官能基を介して複数連結してなる、重量平均分子量（Mw）が6,000～70,000の範囲の分岐状アクリルアクリレート樹脂（A）を必須成分として含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型樹脂組成物およびこれを含む塗料、硬化させてなる塗膜、並びに当該塗膜層を有する積層フィルムを提供するものである。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、非常に高い表面硬度、透明性を有すると共に、フレキシブルディスプレイとしての使用も可能な加工性を有する硬化塗膜、及びその硬化塗膜を与えうる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物、これを含む塗料を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、側鎖に（メタ）アクリロイル基を有するアクリル重合体（a）が、前記（メタ）アクリロイル基以外の官能基を介して複数連結してなる、重量平均分子量（Mw）が6,000～70,000の範囲の分岐状アクリルアクリレート樹脂（A）を必須成分として含有することを特徴とする。

[0013] 前記分岐状アクリルアクリレート樹脂（A）は、その重量平均分子量（Mw）が6,000～70,000の範囲であることにより、これを硬化させて得られる硬化塗膜に高い硬度と加工性とを付与することができる。これらの効果がより優れる観点、並びに活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の粘度が塗工に適したものに調整しやすい観点から、重量平均分子量（Mw）が8,000～50,000の範囲であることが好ましく、10,000～40,000の範囲であることがより好ましい。

[0014] 尚、本発明において、重量平均分子量（M_w）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）を用い、下記の条件により測定される値である。

[0015] 測定装置 ; 東ソー株式会社製 HLC-8220

カラム ; 東ソー株式会社製ガードカラムHXL-H

+東ソー株式会社製 TSK gel G5000HXL

+東ソー株式会社製 TSK gel G4000HXL

+東ソー株式会社製 TSK gel G3000HXL

+東ソー株式会社製 TSK gel G2000HXL

検出器 ; RI（示差屈折計）

データ処理：東ソー株式会社製 SC-8010

測定条件： カラム温度 40℃

溶媒 テトラヒドロフラン

流速 1.0 ml/分

標準 ; ポリスチレン

試料 ; 樹脂固形分換算で0.4質量%のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの（100 μl）

[0016] また、前記分岐状アクリルアクリレート樹脂（A）の（メタ）アクリロイル基当量は、高い表面硬度を有しながら加工性にも優れる硬化塗膜が容易に得られる点で、200 g/eq～700 g/eqの範囲であることが好ましく、200 g/eq～550 g/eqの範囲であるものがより好ましい。

[0017] 前記分岐状アクリルアクリレート樹脂（A）は、例えば、グリシジル基と（メタ）アクリロイル基とを有する化合物を単独重合させるか、又は該化合物と（メタ）アクリル酸エステルとを共重合させて得られるアクリル重合体の前駆体に、カルボキシル基と（メタ）アクリロイル基とを有する化合物とを反応させることで側鎖に水酸基を有するアクリル重合体を得て、この水酸基を介して、水酸基との反応性を有する化合物を用いて、アクリル重合体を複数連結させる方法により得ることができる。

[0018] より具体的には、先ず、グリシジル基と（メタ）アクリロイル基とを有す

る化合物の単独重合体、又は該化合物と（メタ）アクリル酸エステルとの共重合体（以下、これらを「前駆体（１）」と略記する。）を得、これとカルボキシル基と（メタ）アクリロイル基とを有する化合物とを反応させて得られるアクリル重合体（a 1）に、１分子中にイソシアネート基を２個以上有する化合物（b 1）を反応させてなる樹脂が挙げられる。グリシジル基とカルボキシル基との反応で生成する水酸基に対し、１分子中にイソシアネート基を２個以上有する化合物（b 1）を反応させることで、本発明で用いることができる分岐状アクリルアクリレート樹脂（A）を得ることができる。

[0019] ここで前駆体（１）の原料となるグリシジル基と（メタ）アクリロイル基とを有する化合物は、例えば、（メタ）アクリル酸グリシジル、 α -エチル（メタ）アクリル酸グリシジル、 α -n-プロピル（メタ）アクリル酸グリシジル、 α -n-ブチル（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸-3,4-エポキシブチル、（メタ）アクリル酸-4,5-エポキシペンチル、（メタ）アクリル酸-6,7-エポキシペンチル、 α -エチル（メタ）アクリル酸-6,7-エポキシペンチル、 β -メチルグリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸-3,4-エポキシシクロヘキシル、ラクトン変性（メタ）アクリル酸-3,4-エポキシシクロヘキシル、ビニルシクロヘキセンオキシド等が挙げられる。これらの中でも、得られるアクリル重合体（a 1）の（メタ）アクリロイル基当量を好ましい範囲に調節することが容易となる点で、（メタ）アクリル酸グリシジル、 α -エチル（メタ）アクリル酸グリシジル、及び α -n-プロピル（メタ）アクリル酸グリシジルを用いることが好ましく、（メタ）アクリル酸グリシジルを用いることがより好ましい。

[0020] 前記前駆体（１）を製造する際に、前記グリシジル基と（メタ）アクリロイル基とを有する化合物と共に重合させることが出来る、（メタ）アクリル酸エステルは、前記したものが何れも使用できるが、中でも、得られるアクリル重合体（a 1）の（メタ）アクリロイル基当量を好ましい範囲である、200 g/eq～700 g/eqの範囲に調節することが容易となり、かつ

、これに1分子中にイソシアネート基を2個以上有する化合物（b1）を更に付加させてなる分岐状アクリルアクリレート樹脂（A）を用いて得られる硬化塗膜が高硬度でありながら加工性にも富むものが容易に得られる観点で、炭素数1～22のアルキル基を持つ（メタ）アクリル酸エステル、及び脂環式のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルが好ましく、炭素数1～22のアルキル基を持つ（メタ）アクリル酸エステルがより好ましい。とりわけ、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸－n－ブチル、及び（メタ）アクリル酸－t－ブチルを用いることが特に好ましい。

[0021] ここで、得られる重合体（a1）の（メタ）アクリロイル基当量を好適な範囲に調整するには、共重合させる際の両者の質量比〔グリシジル基と（メタ）アクリロイル基とを有する化合物：（メタ）アクリル酸エステル〕が20／80～95／5の範囲となる割合で共重合させた重合体を前駆体として用いることが好ましく、30／70～90／10の範囲で用いることがより好ましく、60／40～90／10の範囲であることが更に好ましく、80／20～90／10の範囲で用いることが最も好ましい。

[0022] 前記前駆体（1）は、例えば、重合開始剤の存在下、60℃～180℃の温度領域で前記グリシジル基と（メタ）アクリロイル基とを有する化合物を単独で、又は前記化合物と（メタ）アクリル酸エステルとを併用して付加重合させることにより製造することができ、共重合体の場合は、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等の何れであってもよい。重合方法は、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等が利用できる。これらの中でも、前駆体（1）の製造と、これに続く該前駆体（1）と、カルボキシル基と（メタ）アクリロイル基とを有する化合物との反応と、1分子中にイソシアネート基を2個以上有する化合物（b1）との反応とを連続的に行うことが可能となる点で、溶液重合法であることが好ましい。

[0023] 前記前駆体（1）の製造を溶液重合法で行う際に用いる溶媒は、反応温度を勘案すると沸点が80℃以上のものであることが望ましく、例えば、メチ

ルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-*n*-アミルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジエチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、ジ-*n*-プロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ホロン等のケトン溶剤；*n*-ブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジオキサン等のエーテル溶剤；酢酸-*n*-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸-*n*-アミル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のエステル溶剤；トルエン、キシレン、ソルベッソ100、ソルベッソ150、スワゾール1800、スワゾール310、アイソパーE、アイソパーG、エクソンナフサ5号、エクソンナフサ6号等の炭化水素溶剤等が挙げられる。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。

[0024] 前記溶媒の中でも、得られる前駆体(1)の溶解性に優れる点から、メチルエチルケトンやメチルイソブチルケトン等のケトン溶剤や、酢酸イソプロピル、酢酸-*n*-ブチル等のエステル溶剤が好ましい。

[0025] ここで前駆体(1)の製造で用いる触媒は、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス-(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシエチルヘキサノエイト、1, 1'-ビス-(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、*t*-アミルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化物および過酸化水素等が挙げられる。

[0026] 触媒として過酸化物を用いる場合には、過酸化物を還元剤とともに用いて

レドックス型開始剤としてもよい。

[0027] この様にして得られる前駆体（１）は、更に、カルボキシル基と（メタ）アクリロイル基とを有する化合物とを反応させてアクリル重合体（a 1）とすることができる。該反応方法は、例えば、前駆体（１）を溶液重合法にて重合し、その反応系にカルボキシル基と（メタ）アクリロイル基とを有する化合物を加え、60℃～150℃の温度範囲で、トリフェニルホスフィン等の触媒を適宜用いるなどの方法が挙げられる。アクリル重合体（a 1）の（メタ）アクリロイル基当量は200eq～700g／eqの範囲であることが好ましいが、これは、前記前駆体（１）と、前記カルボキシル基と（メタ）アクリロイル基とを有する化合物との反応比率により調節することができる。通常、前記前駆体（１）が有するグリシジル基１モルに対して、カルボキシル基が0.9～1.2モルの範囲となるように反応させることにより、得られるアクリル重合体（a 1）の（メタ）アクリロイル当量を上記好ましい範囲に調整することが容易となる。

[0028] ここで用いるカルボキシル基と（メタ）アクリロイル基とを有する化合物は、例えば、（メタ）アクリル酸、（アクリロイルオキシ）酢酸、アクリル酸２－カルボキシエチル、アクリル酸３－カルボキシプロピル、コハク酸１－〔２－（アクリロイルオキシ）エチル〕、フタル酸１－（２－アクリロイルオキシエチル）、ヘキサヒドロフタル酸水素２－（アクリロイルオキシ）エチル及びこれらのラクトン変性物等の不飽和モノカルボン酸；マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸；無水コハク酸や無水マレイン酸等の酸無水酸と、ペンタエリスリトールトリアクリレート等の水酸基含有多官能（メタ）アクリレートモノマーとを反応させて得られるカルボキシル基含有多官能（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、２種類以上を併用しても良い。これらの中でも、得られるアクリル重合体（a 2）の（メタ）アクリロイル基当量を前記した好ましい範囲に調節することが容易となる点で、（メタ）アクリル酸、（アクリロイルオキシ）酢酸、アクリル酸２－カルボキシエチル、アクリル酸３－カルボキシプロピルが好ましく、

(メタ) アクリル酸が特に好ましい。

[0029] このようにして得られるアクリル重合体 (a 1) は、その分子構造中に、エポキシ基とカルボキシル基との反応で生じた水酸基を有する。この水酸基と 1 分子中にイソシアネート基を 2 個以上有する化合物 (b 1) を更に反応させることで、本発明で用いる分岐状アクリルアクリレート樹脂 (A) が得られる。

[0030] 更に、より合成が簡便な方法で製造できる点から、特に (メタ) アクリル酸グリシジルを用い、これを (メタ) アクリル酸エステルと共重合させて前駆体 (1) を得、該前駆体 (1) に (メタ) アクリル酸を用いて反応させて得られるアクリル重合体 (a 1) であることが特に好ましい。

[0031] この様にして得られるアクリル重合体 (a 1) の重量平均分子量としては、3, 000 ~ 15, 000 の範囲であることが好ましい。即ち、この範囲のアクリル重合体 (a 1) を用いることで、得られる分岐状アクリルアクリレート樹脂 (A) の分岐度が適当になり、得られる硬化塗膜の硬度と加工性とをバランスよく発現させることが容易となる。よりその効果が高められる点からは、アクリル重合体 (a 1) の重量平均分子量としては、4, 000 ~ 13, 000 の範囲であることが好ましく、5, 000 ~ 10, 000 の範囲であることが特に好ましい。

[0032] 本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、前記のアクリル重合体 (a 1) 中の水酸基と、1 分子中にイソシアネート基を 2 個以上有する化合物 (b 1) 中のイソシアネート基とを反応させることで樹脂に分岐構造を導入し、且つ分子量分布幅を増大させてなる分岐状アクリルアクリレート樹脂 (A) を用いることで、得られる塗膜の表面硬度を高めると共に、ウレタン結合を含ませることによって塗膜の加工性を向上させうることができるものと想定される。したがって、化合物 (b 1) としては、イソシアネート基を 2 個以上有する化合物であれば良く、特に限定されるものではないが、より分岐度を効率的に高めると共に、硬化塗膜の加工性をより発現させられる観点からは、1 分子中に 3 個以上のイソシアネート基を有する化合物を有する化

合物であることが好ましい。

[0033] 前記 1 分子中にイソシアネート基を 2 個以上有する化合物 (b 1) としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアナトメチルエステル、リジントリイソシアネート、 m -キシリレンジイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ビス(イソシアナトメチル)ナフタリン、メシチリレントリイソシアネート、ビス(イソシアナトメチル)スルフィド、ビス(イソシアナトエチル)スルフィド、ビス(イソシアナトメチル)ジスルフィド、ビス(イソシアナトエチル)ジスルフィド、ビス(イソシアナトメチルチオ)メタン、ビス(イソシアナトエチルチオ)メタン、ビス(イソシアナトエチルチオ)エタン、ビス(イソシアナトメチルチオ)エタン等の脂肪族ポリイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサジイソシアネート、メチルシクロヘキサジイソシアネート、ジシクロヘキシルジメチルメタンイソシアネート、2, 5-ビス(イソシアナトメチル)ビスシクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン、2, 6-ビス(イソシアナトメチル)ビスシクロ-[2, 2, 1]-ヘプタン、3, 8-ビス(イソシアナトメチル)トリシクロデカン、3, 9-ビス(イソシアナトメチル)トリシクロデカン、4, 8-ビス(イソシアナトメチル)トリシクロデカン、4, 9-ビス(イソシアナトメチル)トリシクロデカン等の脂環族ポリイソシアネート化合物；ジフェニルスルフィド-4, 4-ジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート化合物；2, 5-ジイソシアナトチオフェン、2, 5-ビス(イソシアナトメチル)チオフェン、2, 5-ジイソシアナトテトラヒドロチオフェン、2, 5-ビス(イソシアナトメチル)テトラヒドロチオフェン、3, 4-ビス(イソシアナトメチル)テトラヒドロチオフェン、2, 5-ジイソシアナト-1, 4-ジチアン、2, 5-ビス(イソシアナトメチル)-1, 4-ジチアン、4, 5-ジイソシアナト-1, 3-

ジチオラン、4, 5-ビス（イソシアナトメチル）-1, 3-ジチオラン等の複素環ポリイソシアネート化合物、及びこれらイソシアネート化合物の誘導体であるビウレット体、ヌレート体、アロファネート体、ポリオールアダクト体等を挙げることができ、単独でも2種以上を併用してもよい。

[0034] これらの中でも、得られる塗膜の加工性に優れると共に、透明性を損なわず、また黄変しにくい観点より、ヘキサメチレンイソシアネート、ヘキサメチレンイソシアネートのビウレット体、ヘキサメチレンイソシアネートのヌレート体を用いることが好ましい。

[0035] このような1分子中にイソシアネート基を2個以上有する化合物（b1）の使用割合としては、得られる分岐状アクリルアクリレート樹脂（A）の重量平均分子量（Mw）が6,000～70,000の範囲になるように用いることが好ましく、特に8,000～50,000の範囲になるように用いることが好ましく、更に10,000～40,000の範囲になるように用いることがより好ましい。具体的には、水酸基と（メタ）アクリロイル基とを有する重量平均分子量（Mw）が3,000～15,000の範囲のアクリル重合体（a1）中の水酸基1モルに対して、化合物（B）中のイソシアネート基を0.002～0.25モルとなるように用いることが好ましく、特に0.01～0.18モルとなるように用いることが好ましく、更に0.02～0.12モルとなるように用いることがより好ましい。

[0036] なお、この反応においては、種々のウレタン化反応触媒を用いることができ、その使用割合は、アクリル重合体（a1）の100質量部に対して、0.001～1.0質量部程度使用することが好ましい。

[0037] また、このウレタン化反応においては、前記アクリル重合体（a1）の合成時に用いた有機溶媒をそのまま使用し、溶媒中で反応を行ってもよく、例えば、40～120℃の温度で、1～20時間程度反応させることによって、容易に得ることができる。更に（メタ）アクリロイル基の重合を抑制するための重合禁止剤を併用してもよい。

[0038] また、本発明で用いる分岐状アクリルアクリレート樹脂（A）は、グリシ

ジル基を有する重量平均分子量 (Mw) が 2,000~14,000 の範囲のアクリル重合体 (a 2) と、1 分子中に (メタ) アクリロイル基とカルボキシル基とを有する化合物 (b 2) と、1 分子中にカルボキシル基を 2 個以上有する化合物 (b 3) とを反応させて得ることもできる。

[0039] 具体的には、グリシジル基と (メタ) アクリロイル基とを有する化合物の単独重合体、又は該化合物と (メタ) アクリル酸エステルとの共重合体 (以下、これらを「前駆体 (2)」と略記する。) を得、これと 1 分子中に (メタ) アクリロイル基とカルボキシル基とを有する化合物 (b 2) と、1 分子中にカルボキシル基を 2 個以上有する化合物 (b 3) とを反応させて、前駆体 (2) の側鎖に (メタ) アクリロイル基を導入する反応と、当該反応で導入された (メタ) アクリロイル基を有するアクリル重合体 (a 2) を複数連結する反応とを行う。

[0040] ここで前駆体 (2) の原料となるグリシジル基と (メタ) アクリロイル基とを有する化合物は、例えば、(メタ) アクリル酸グリシジル、 α -エチル (メタ) アクリル酸グリシジル、 α -n-プロピル (メタ) アクリル酸グリシジル、 α -n-ブチル (メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸-3,4-エポキシブチル、(メタ) アクリル酸-4,5-エポキシペンチル、(メタ) アクリル酸-6,7-エポキシペンチル、 α -エチル (メタ) アクリル酸-6,7-エポキシペンチル、 β -メチルグリシジル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸-3,4-エポキシシクロヘキシル、ラクトン変性 (メタ) アクリル酸-3,4-エポキシシクロヘキシル、ビニルシクロヘキセンオキシド等が挙げられる。これらの中でも、得られるアクリル重合体 (a 1-2) の (メタ) アクリロイル基当量を前記した好ましい範囲に調節することが容易となる点で、(メタ) アクリル酸グリシジル、 α -エチル (メタ) アクリル酸グリシジル、及び α -n-プロピル (メタ) アクリル酸グリシジルを用いることが好ましく、(メタ) アクリル酸グリシジルを用いることがより好ましい。

[0041] 前記前駆体 (2) を製造する際に、前記グリシジル基と (メタ) アクリロ

イル基とを有する化合物と共に重合させることが出来る、(メタ)アクリル酸エステルは、前記したものが何れも使用できるが、中でも、得られる分岐状アクリルアクリレート樹脂(A)の(メタ)アクリロイル基当量を前記した好ましい範囲に調節することが容易となり、かつ、得られる硬化塗膜が高硬度でありながら加工性にも富むものが容易に得られる観点で、炭素数1~22のアルキル基を持つ(メタ)アクリル酸エステル、及び脂環式のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、炭素数1~22のアルキル基を持つ(メタ)アクリル酸エステルがより好ましい。とりわけ、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸-nブチル、(メタ)アクリル酸-tブチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボロニルを用いることが特に好ましい。

[0042] ここで、得られる分岐状アクリルアクリレート樹脂(A)の(メタ)アクリロイル基当量を好適な範囲に調整することが容易となり、高い表面硬度を有し、硬化時の耐カール性にも優れる硬化塗膜が得られる点から、共重合させる際の両者の質量比〔グリシジル基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物〕:〔(メタ)アクリル酸エステル〕は、20/80~95/5の範囲となる割合で用いることが好ましく、特に30/70~95/5の範囲となる割合で用いることがより好ましい。更に、低照射量での硬化性に優れる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が得られる点からは、60/40~90/10の範囲であることが好ましく、80/20~90/10の範囲であることが特に好ましい。

[0043] 前記前駆体(2)は、前記グリシジル基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物由来のエポキシ基を有するが、該前駆体(2)のエポキシ当量は、最終的に得られる分岐状アクリルアクリレート樹脂(A)のアクリロイル当量を200~700g/eqの範囲に調節することが容易となる点で、140~720g/eqの範囲であることが好ましく、150~480g/eqの範囲であることがより好ましく、150~240g/eqの範囲である

ことが更に好ましく、150～180 g／eqの範囲であることが特に好ましい。

[0044] 前記前駆体(2)は、例えば、重合開始剤の存在下、60℃～180℃の温度領域で前記グリシジル基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物を単独で、又は前記(メタ)アクリル酸エステルとを併用して重合させることにより製造することができるが、前記前駆体(2)の製造と、これに続く前記前駆体(2)と、1分子中に(メタ)アクリロイル基とカルボキシル基とを有する化合物(b2)と、1分子中にカルボキシル基を2個以上有する化合物(b3)との反応を連続的に行うことが可能となる点で、溶液重合で製造することが好ましい。

[0045] 前記前駆体(2)の製造を溶液重合法で行う際に用いる溶媒は、反応温度を勘案すると沸点が80℃以上のものであることが望ましく、例えば、メチルエチルケトン、メチルーn-プロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルーn-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルーn-アミルケトン、メチルーn-ヘキシルケトン、ジエチルケトン、エチルーn-ブチルケトン、ジエチルーn-プロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ホロン等のケトン溶媒；n-ブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジオキサン等のエーテル溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロ

ピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル溶剤；酢酸－*n*－プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸－*n*－ブチル、酢酸－*n*－アミル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチル－3－エトキシプロピオネート等のエステル溶媒；イソプロピルアルコール、*n*－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ジアセトンアルコール、3－メトキシ－1－プロパノール、3－メトキシ－1－ブタノール、3－メチル－3－メトキシブタノール等のアルコール溶媒；トルエン、キシレン、ソルベッソ100、ソルベッソ150、スワゾール1800、スワゾール310、アイソパーE、アイソパーG、エクソンナフサ5号、エクソンナフサ6号等の炭化水素溶媒等が挙げられる。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。

[0046] 前記溶媒の中でも、得られる前駆体(2)の溶解性に優れる点から、メチルエチルケトンやメチルイソブチルケトン等のケトン溶剤や、酢酸イソプロピル、酢酸－*n*－ブチル等のエステル溶剤が好ましい。

[0047] 前記前駆体(2)の製造で用いる触媒は、例えば、2, 2'－アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'－アゾビスー(2, 4－ジメチルバレロニトリル)、2, 2'－アゾビスー(4－メトキシ－2, 4－ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、*t*－ブチルペルオキシピバレート、*t*－ブチルパーオキシエチルヘキサノエイト、1, 1'－ビスー(*t*－ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、*t*－アミルペルオキシ－2－エチルヘキサノエート、*t*－ヘキシルペルオキシ－2－エチルヘキサノエート等の有機過酸化物および過酸化水素等が挙げられる。

[0048] 触媒として過酸化物を用いる場合には、過酸化物を還元剤とともに用いて

レドックス型開始剤としてもよい。

[0049] この様にして得られる前駆体(2)は、その重量平均分子量としては、2,000～14,000の範囲であることが、引き続き行う化合物(b2)、(b3)との反応で得られる分岐状アクリルアクリレート樹脂(A)の分子量を6,000～70,000の範囲に容易に調製可能である点で好ましい。

[0050] 次に、1分子中に(メタ)アクリロイル基とカルボキシル基とを有する化合物(b2)と、1分子中にカルボキシル基を2個以上有する化合物(b3)とをこの前駆体(2)と反応させる。該反応方法は、例えば、前駆体(2)を溶液重合法にて重合し、その反応系に化合物(b2)、(b3)を加え、60～150℃の温度範囲で、トリフェニルホスフィン等の触媒を適宜用いるなどの方法が挙げられる。得られる分岐状アクリルアクリレート樹脂(A)の(メタ)アクリロイル基当量は200～700 g/eqの範囲であることが好ましいが、これは、前記前駆体(2)と、1分子中に(メタ)アクリロイル基とカルボキシル基とを有する化合物(b2)と、1分子中にカルボキシル基を2個以上有する化合物(b3)との使用割合により調節することができる。通常、前記前駆体(2)が有するグリシジル基1モルに対して、1分子中に(メタ)アクリロイル基とカルボキシル基とを有する化合物(b2)中のカルボキシル基、及び1分子中にカルボキシル基を2個以上有する化合物(b3)中のカルボキシル基の合計のモル数が0.9～1.2モルとなるように用いることが好ましく、特に、0.95～1.1モルの範囲で用いることが好ましい。

[0051] また、前記反応において、前記化合物(b2)と(b3)との使用割合は、得られる分岐状アクリルアクリレート樹脂(A)の分岐度、重量平均分子量を鑑み、(b3)/(b2)(モル比)として、0.3/99.7～30/70の割合で用いることが好ましく、特に1/99～20/80の割合で用いることが好ましく、更には5/95～12/88の割合で用いることがより好ましい。

[0052] ここで用いる 1 分子中に (メタ) アクリロイル基とカルボキシル基とを有する化合物 (b 2) は、例えば、(メタ) アクリル酸、(アクリロイルオキシ) 酢酸、アクリル酸 2-カルボキシエチル、アクリル酸 3-カルボキシプロピル、コハク酸 1-[2-(アクリロイルオキシ) エチル]、フタル酸 1-(2-アクリロイルオキシエチル)、ヘキサヒドロフタル酸水素 2-(アクリロイルオキシ) エチル及びこれらのラクトン変性物等の不飽和モノカルボン酸；マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸；無水コハク酸や無水マレイン酸等の酸無水酸と、ペンタエリスリトールトリアクリレート等の水酸基含有多官能(メタ)アクリレートモノマーとを反応させて得られるカルボキシル基含有多官能(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。これらの中でも、得られる分岐状アクリルアクリレート樹脂(A)の(メタ)アクリロイル基当量を前記した好ましい範囲に調節することが容易となる点で、(メタ)アクリル酸、(アクリロイルオキシ)酢酸、アクリル酸 2-カルボキシエチル、アクリル酸 3-カルボキシプロピルが好ましく、(メタ)アクリル酸が特に好ましい。

[0053] また、1 分子中にカルボキシル基を 2 個以上有する化合物 (b 3) としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、塩素化マレイン酸、ヘット酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、グルタル酸、2, 4-ジエチルグルタル酸、デカメチレンジカルボン酸などの炭素数 2~50 の脂肪族ジカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジクロロフタル酸、ジクロロイソフタル酸、テトラクロロフタル酸、テトラクロロイソフタル酸、テトラクロロテレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸；テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂環式ジカルボン酸、ダイマー酸などが挙げられる。

[0054] 更に、1 モルのジオールと 2 モルの酸無水物との付加反応によって得られるジカルボン酸のハーフエステル体を使用することができる。そのようなジ

オールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ペンタンジオール、ジメチルブタンジオール、水添ビスフェノールA、ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、1, 8-オクタジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、2-メチル-1, 3-プロパンジオールなどが挙げられる。ハーフエステル体に使用される酸無水物としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、2, 4-ジエチルグルタル酸、フタル酸、マレイン酸、ジクロロフタル酸、テトラクロロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸などのジカルボン酸の酸無水物が挙げられる。その他、ポリエステル構造、ポリブタジエン構造を持つ末端ジカルボン酸など、ジカルボン酸構造を有するものであればいかなる化合物も使用し得る。

[0055] トリカルボン酸化合物としては、例えば、プロパン-1, 2, 3-トリカルボン酸、プロペン-1, 2, 3-トリカルボン酸、ブタン-1, 2, 3-トリカルボン酸、ペンタン-1, 2, 3-トリカルボン酸、ヘキサン-1, 2, 3-トリカルボン酸などの炭素数2～50の脂肪族トリカルボン酸；1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 3, 5-ベンゼン三酢酸などの芳香族トリカルボン酸；1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸などの脂環式トリカルボン酸などが挙げられる。

[0056] また、このトリカルボン酸の代わりに、1モルのトリオールと3モルの酸無水物との付加反応によって得られるトリカルボン酸のハーフエステル体を使用することができる。そのようなトリオールとしては、例えば、グリセリン、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 7-ヘプタントリオール、1, 2, 8-オクタントリオール、1, 2, 9-ノナントリオール、1, 2, 10-

ーデカントリオール、1, 3, 5-シクロヘキサントリオール、1, 2, 4-シクロヘキサントリオール、1, 3, 5-ベンゼントリオール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、2, 6-ビス(ヒドロキシメチル)-4-クレゾール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどが挙げられる。ハーフエステル体に使用される酸無水物としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、フタル酸、マレイン酸、ジクロロフタル酸、テトラクロロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸メチルヘキサヒドロフタル酸などの酸無水物が挙げられる。

[0057] テトラカルボン酸化合物としては、例えば、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸などの炭素数2～50の脂肪族テトラカルボン酸；ベンゼンテトラカルボン酸などの芳香族テトラカルボン酸；シクロヘキサンテトラカルボン酸などの脂環式テトラカルボン酸などが挙げられる。

[0058] また、このテトラカルボン酸の代わりに、1モルのテトラオールと4モルの酸無水物との付加反応によって得られるテトラカルボン酸のハーフエステル体を使用することができる。そのようなテトラオールとしては、例えばペンタエリスリトールなどが挙げられる。ハーフエステル体に使用される酸無水物としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、フタル酸、マレイン酸、ジクロロフタル酸、テトラクロロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸などの酸無水物が挙げられる。その他、テトラカルボン酸構造を有するものであればいかなる化合物も使用し得る。これらのテトラカルボン酸型化合物の原料は、1種単独で、または、2種以上を配合して使用してもよい。前記のテトラカルボン酸のなかでも、ペンタエリスリトールとメチルヘキサヒドロ無水フタル酸等が、より好ましく挙げられる。さらに5官能基以上の官能基を有する化合物としては、例えば、ジトリメチロールプロパンのジカルボン酸とのハーフエステル（5官能）、ジペンタエリスリトールのジカルボン酸とのハーフエステル（6官能）、さらに5官能以上のポリオールのジカルボン酸とのハーフエステル（多官能）等が挙げられる。

- [0059] なお、この反応においては、トリフェニルホスフィン等の反応触媒を用いることができ、その使用割合はアクリル重合体（a 1）の100質量部に対して、0.1～5.0質量部程度使用することが好ましい。
- [0060] また、この反応においては、前記前駆体（2）の合成時に用いた有機溶媒をそのまま使用し、溶媒中で反応を行ってもよく、例えば、80～130℃の温度で、1～20時間反応させることによって、容易に得ることができる。更に（メタ）アクリロイル基の重合を抑制するための重合禁止剤を併用してもよい。
- [0061] 前記した分岐状アクリルアクリレート樹脂（A）の製造方法の中でも、より合成が簡便である点から、前記前駆体（1）を用いる方法であることが好ましく、特に（メタ）アクリル酸グリシジルを用い、これを（メタ）アクリル酸エステルと共重合させて前駆体（1）を得、該前駆体（1）に（メタ）アクリル酸を反応させてアクリル重合体（a）を得、これとヘキサメチレンイソシアネートのビウレット体とを反応させて得られる分岐状アクリルアクリレート樹脂であることが特に好ましい。
- [0062] また、本発明においては、塗料としての粘度の調製が容易であり、硬化性が良好である観点、並びに得られる塗膜の表面硬度が高くなる観点より、前記分岐状アクリルアクリレート樹脂（A）以外の（メタ）アクリレート（C）を併用してもよい。
- [0063] 本願で用いることができる（メタ）アクリレートとしては、特に限定されるものではなく、例えば、各種の（メタ）アクリレート単量体や、ウレタン（メタ）アクリレート等が挙げられる。
- [0064] 前記（メタ）アクリレート単量体は、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、n-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、グリシジル（メタ）アクリレート、アクリロイルモルフォリン、N-ビニルピロリドン、テトラヒドロフルフリールアクリレート、シクロヘキシル（メタ）

アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、セチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-エトキシエチル（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（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、リン酸（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性リン酸（メタ）アクリレート、フェノキシ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性フェノキシ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性フェノキシ（メタ）アクリレート、ノニルフェノール（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ノニルフェノール（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性ノニルフェノール（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシプロピレングリコール（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルハイドロゲンフタレート、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルハイドロゲンフタレート、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロハイドロゲンフタレート、2-（メタ）アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロハイドロゲンフタレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロプロピル（メタ）アクリレート、オクタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、オクタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、アダマンチルモノ（メタ）アクリレートなどのモノ（メタ）アクリレート；

[0065] 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、エトキシ化ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ

(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ (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、エトキシ化ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレートなどのジ (メタ) アクリレート；

[0066] 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、トリス 2-ヒドロキシエチルイソシアヌレートトリ (メタ) アクリレート、グリセリントリ (メタ) アクリレート等のトリ (メタ) アクリレート；

[0067] ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジ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、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、ジトリメチロールプロパンペンタ (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、ジトリメチールプロパンヘキサ (メタ) アクリレート等の 4 官能以上の (メタ) アクリレート；

[0068] および、上記した各種多官能 (メタ) アクリレートの一部をアルキル基で置換した (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0069] 前記ウレタン (メタ) アクリレートは、例えば、例えば、ポリイソシアネート化合物と、水酸基含有 (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) アクリレートが挙げられる。

[0070] 前記ウレタン (メタ) アクリレートの原料に用いる前記ポリイソシアネート化合物は、各種のジイソシアネートモノマーや、分子内にイソシアヌレート環構造を有するヌレート型ポリイソシアネート化合物などが挙げられる。

[0071] 前記ジイソシアネートモノマーは、例えば、ブタン-1, 4-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサ

メチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、m-テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；

[0072] シクロヘキサン-1, 4-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート；

[0073] 1, 5-ナフチレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジベンジルジイソシアネート、ジアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、テトラアルキルジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネートなどが挙げられる。

[0074] 前記分子内にイソシアヌレート環構造を有するヌレート型ポリイソシアネート化合物は、例えば、ジイソシアネートモノマーとモノアルコールおよび／又はジオールとを反応させて得られるものが挙げられる。該反応で用いるジイソシアネートモノマーとしては前記した各種のジイソシアネートモノマーが挙げられ、それぞれ単独で使用しても良いし、二種類以上を併用しても良い。また、該反応で用いるモノアルコールは、ヘキサノール、オクタノール、n-デカノール、n-ウンデカノール、n-ドデカノール、n-トリデカノール、n-テトラデカノール、n-ペンタデカノール、n-ヘプタデカノール、n-オクタデカノール、n-ノナデカノール等が挙げられ、ジオールは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール等が挙げられる。これらモノアルコールやジオールはそれぞれ単独で使用しても良いし、二種類以上を併用しても良い。

- [0075] これらポリイソシアネート化合物の中でも、より加工性に優れる硬化塗膜が得られる点で、前記ジイソシアネートモノマーが好ましく、前記脂肪族ジイソシアネート及び前記脂環式ジイソシアネートがより好ましい。
- [0076] 前記ウレタン（メタ）アクリレート为原料に用いる前記水酸基含有（メタ）アクリレート化合物は、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、グリセリンジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の脂肪族（メタ）アクリレート化合物；
- [0077] アクリル酸4-ヒドロキシフェニル、アクリル酸 β -ヒドロキシフェネチル、アクリル酸4-ヒドロキシフェネチル、アクリル酸1-フェニル-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸3-ヒドロキシ-4-アセチルフェニル、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート等の分子構造中に芳香環を有する（メタ）アクリレート化合物等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で使用しても良いし、二種類以上を併用しても良い。
- [0078] これら水酸基（メタ）アクリレート化合物の中でも、加工性に優れ、かつ、高い表面硬度を有する硬化塗膜が得られる点で、グリセリンジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の分子構造中に（メタ）アクリロイル基を2つ以上有する脂肪族（メタ）アクリレート化合物が好ましい。更に、より高い表面硬度を示す硬化塗膜が得られる点で、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の分子構造中に（メタ）アクリロイル基を3つ以上有する脂肪族（メタ）アクリレート化合物がより好ましい。
- [0079] 前記ウレタン（メタ）アクリレートを製造する方法は、例えば、前記ポリイソシアネート化合物と、前記水酸基含有（メタ）アクリレート化合物とを、前記ポリイソシアネート化合物が有するイソシアネート基と、前記水酸基含有（メタ）アクリレート化合物が有する水酸基とのモル比〔（NCO）／

(OH)] が、 $1/0.95 \sim 1/1.05$ の範囲となる割合で用い、 $20 \sim 120^\circ\text{C}$ の温度範囲内で、必要に応じて種々のウレタン化触媒を用いて行う方法などが挙げられる。

[0080] 前記ポリイソシアネート化合物と、前記分子構造中に水酸基を一つ有する(メタ)アクリレート化合物とから前記ウレタン(メタ)アクリレートを製造する際、その反応はペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートや、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどのアクリレート化合物を含む系で行っても良い。このような方法で得られるウレタン(メタ)アクリレートは、具体的には、前記ポリイソシアネート化合物と、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートと、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートとを含有する原料を反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートや、前記ポリイソシアネート化合物と、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートと、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートとを含有する原料を反応させて得られるウレタンアクリレート等が挙げられる。

[0081] このようにして得られるウレタン(メタ)アクリレートの重量平均分子量(Mw)は、前記分岐状アクリルアクリレート樹脂(A)との相溶性に優れる点で、 $800 \sim 20,000$ の範囲であることが好ましく、 $900 \sim 1,000$ の範囲であることがより好ましい。

[0082] これら化合物(C)はそれぞれ単独で用いても良いし、二種類以上を併用しても良い。中でも、より高硬度の塗膜が得られることから1分子中に3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレートが好ましい。前記3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレートとしては、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)アクリレートが好ましい。また、3個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレートとしてのウレタン(メタ)アクリレートとしては、

ジイソシアネート化合物と、グリセリンジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の分子構造中に（メタ）アクリロイル基を2つ以上有する水酸基含有（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）アクリレートが好ましく、ジイソシアネート化合物と（メタ）アクリロイル基を3つ以上有する水酸基含有（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）アクリレートがより好ましい。

[0083] また、本発明で用いることができる（メタ）アクリレート（C）としては、多分岐状の（メタ）アクリレートであってもよい。このような多分岐状の（メタ）アクリレートとしては、デンドリマー、コア－シェル、ハイパーブランチ等の名称で提供されているものを何れも使用することができ、例えば、WO 08/047620号公報、特開2012-111963号公報、特表平10-508052号公報等にてその製造方法とともに提供されているものを、いずれも好適に用いることができる。また、このような多分岐状の（メタ）アクリレートとして市販されているものとしては、大阪有機社製のSIRIUS501等が挙げられる。

[0084] 本発明において、前記分岐状アクリルアクリレート樹脂（A）とその他の（メタ）アクリレート（C）との使用割合としては、特に限定されるものではなく、目的とする硬化塗膜の硬度、及び加工性、更には透明性や耐傷性等を鑑みて適宜設定し得るものであるが、表面硬度が特に高く、且つ加工性も良好な塗膜を容易に得られる観点から、前記分岐状アクリルアクリレート樹脂（A）と（メタ）アクリレート（C）との質量比（A）／（C）としては、10／90～100／0の範囲であることが好ましく、特に30／70～90／10の範囲であることが好ましく、60／40～80／20であることが更に好ましい。

[0085] 本発明においては、更に塗膜の表面硬度を高めたり、その他の性能、例えば、アンチブロッキング性等を付与したりする目的のために、無機微粒子（

D)を併用することができる。

[0086] 前記無機微粒子(D)の配合割合としては、目的とする性能に応じて適宜設定できるものであるが、透明性の高い硬化塗膜が得られる点より、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物中の不揮発分100質量部に対して無機微粒子(D)を30～55質量部の範囲で含有することが好ましい。即ち、前記無機微粒子(D)の含有量が30質量部以上の場合、硬化時の硬度や耐擦傷性の改善効果が顕著なものとなる。また、前記無機微粒子(D)の含有量が55質量部以下の場合、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の保存安定性や透明性が良好なものとなる。中でも、樹脂組成物が保存安定性に優れ、かつ、高い表面硬度と透明性、耐カール性とを兼備する硬化塗膜が得られる点で、該組成物中の不揮発分100質量部に対して、無機微粒子(D)を35～50質量部の範囲で含有することがより好ましい。

[0087] 前記無機微粒子(D)の平均粒子径は、組成物中に分散している状態で、動的光散乱法にて測定した値として95～250nmの範囲であることが塗膜の表面硬度と透明性とのバランスに優れる点から好ましい。即ち、平均粒子径が95nm以上の場合、得られる塗膜の表面硬度が一層高くなり、一方、250nm以下である場合、得られる塗膜の透明性が良好なものとなる。中でも、得られる塗膜の硬度と透明性とをより高いレベルで兼備できる点で、平均粒子径が100～130nmの範囲であることがより好ましい。

[0088] 尚、本願発明における、前記無機微粒子(D)の動的光散乱法による平均粒子径とは、「ISO 13321」に準拠して測定、キュムラント法により算出されるものであり、具体的には、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物をMIBKで希釈し、濃度1.0%のMIBK溶液に調整した後、このMIBK溶液を用い、粒子径測定装置(大塚電子株式会社製「ELS Z-2」)にて測定される値である。

[0089] ここで用いる無機微粒子(D)は、具体的には、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、チタン酸バリウム、三酸化アンチモン等の無機微粒子が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、二種類以上を併用し

ても良い。これら無機微粒子（D）の中でも、入手が容易で、かつ、扱いが簡便な点で、シリカ微粒子が好ましく、該シリカ微粒子は、例えば、湿式シリカ、及び乾式シリカが挙げられる。前記湿式シリカは、例えば、珪酸ナトリウムを珪酸と反応させて得られる所謂沈降法シリカ又はゲル法シリカが挙げられる。また、斯かる湿式シリカを用いる場合、その乾燥状態での平均粒子径が95～250nmの範囲であることが、最終的に得られる樹脂組成物中に分散する該無機微粒子の平均粒子径を前記好ましい値に調節することが容易となる点で好ましい。

[0090] 一方、乾式シリカ微粒子は、例えば、四塩化珪素を酸素または水素炎中で燃焼することにより得られるものであり、分散させる前の状態においてその平均一次粒子径が3～100nm、特に5～50nmの範囲である乾式シリカ微粒子が凝集した二次粒子であることが、最終的に得られる樹脂組成物中の無機微粒子（D）の平均粒子径を前記した95～250nmの範囲に調節することが容易となる点から好ましい。

[0091] 上記したシリカ微粒子の中でも、より表面硬度の高い硬化塗膜が得られる点で、乾式シリカ微粒子が好ましい。

[0092] 本発明では、前記無機微粒子（D）は、上記した各種無機微粒子にシランカップリング剤を用いて、前記無機微粒子の表面に反応性官能基を導入したものをを用いることができる。無機微粒子（D）の表面に反応性官能基を導入することにより、前記分岐状アクリルアクリレート樹脂（A）、その他の（メタ）アクリレート（C）等の有機成分との混和性が高まり、分散安定性、保存安定性が向上する。

[0093] ここで用いるシランカップリング剤は、例えば、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、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、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-

メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシ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、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、特殊アミノシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-クロロ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、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、アリルトリクロロシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、トリクロロビニルシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン等、ビニル系のシランカップリング剤；

[0094] ジエトキシ(グリシディルオキシプロピル)メチルシラン、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-ブリシドキシプロピルトリエトキシシラン等、エポキシ系のシランカップリング剤；

[0095] p-スチリルトリメトキシシラン等、スチレン系のシランカップリング剤；

[0096] 3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシ

ラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン等、(メタ)アクリロキシ系のシランカップリング剤；

[0097] 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- β -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等、アミノ系のシランカップリング剤；

[0098] 3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等、ウレイド系のシランカップリング剤；

[0099] 3-クロロプロピルトリメトキシシラン等、クロロプロピル系のシランカップリング剤；

[0100] 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、メルカプロ系のシランカップリング剤；

[0101] ビス (トリエトキシシリルプロピル) テトラスルファイド等、スルフィド系のシランカップリング剤；

[0102] 3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等、イソシアネート系のシランカップリング剤が挙げられる。これらシランカップリング剤はそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。これらの中でも、有機成分との混和性に優れ、表面硬度が高く透明性にも優れる硬化塗膜が得られる点で、(メタ)アクリロキシ系のシランカップリング剤が好ましく、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランがより好ましい。

[0103] 本発明の樹脂組成物は、必要に応じて分散補助剤を含有していても良い。該分散補助剤は、例えば、イソプロピルアシッドホスフェート、トリイソデシルホスファイト、エチレンオキサイド変性リン酸ジメタクリレート等のリ

ン酸エステル化合物等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、二種類以上を併用しても良い。これらの中でも、分散補助性能に優れる点で、エチレンオキサイド変性リン酸ジメタクリレートが好ましい。

[0104] 前記分散補助剤の市販品は、例えば、日本化薬株式会社製「カヤマーPM-21」、「カヤマーPM-2」、共栄社化学株式会社製「ライトエステルP-2M」等が挙げられる。

[0105] 前記分散補助剤を用いる場合は、より保存安定性の高い樹脂組成物となる点で、本発明の樹脂組成物100質量部中に、0.5～5.0質量部の範囲で含有することが好ましい。

[0106] また、本発明の樹脂組成物は、有機溶剤を含有していてもよい。該有機溶剤は、例えば、前記分岐状アクリルアクリレート樹脂(A)を溶液重合法で製造した場合には、その際に用いた溶剤をそのまま含有していても良いし、更に別の溶剤を追加で添加してもよい。或いは、前記分岐状アクリルアクリレート樹脂(A)の製造時に使用した有機溶剤を一度除去して、別の溶剤を用いても良い。用いる溶剤の具体例は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン溶剤；テトラヒドロフラン、ジオキソラン等の環状エーテル溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル；トルエン、キシレン等の芳香族溶剤；カルビトール、セロソルブ、メタノール、イソプロパノール、ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール溶剤；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル等のグリコールエーテル系溶剤が挙げられる。これらはそれぞれ単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。これらの中でも、保存安定性に優れ、かつ、塗料として用いた際の塗装性に優れる樹脂組成物となる点で、ケトン溶剤が好ましく、メチルイソブチルケトンがより好ましい。

[0107] 本発明の樹脂組成物は、更に、紫外線吸収剤、酸化防止剤、シリコン系添加剤、有機ビーズ、フッ素系添加剤、レオロジーコントロール剤、脱泡剤、

離型剤、帯電防止剤、防曇剤、着色剤、有機溶剤、無機フィラー等の添加剤を含有していても良い。

[0108] 前記紫外線吸収剤は、例えば、2-[4-{(2-ヒドロキシ-3-ドデシルオキシプロピル)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-トリデシルオキシプロピル)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-トリアジン等のトリアジン誘導体、2-(2'-キサンテンカルボキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-o-ニトロベンジロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-キサンテンカルボキシ-4-ドデシロキシベンゾフェノン、2-o-ニトロベンジロキシ-4-ドデシロキシベンゾフェノン等が挙げられる。

[0109] 前記酸化防止剤は、例えば、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン系酸化防止剤、有機硫黄系酸化防止剤、リン酸エステル系酸化防止剤等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で使用しても良いし、二種類以上を併用しても良い。

[0110] 前記シリコン系添加剤は、例えば、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、環状ジメチルポリシロキサン、メチルハイドロゲンポリシロキサン、ポリエーテル変性ジメチルポリシロキサン共重合体、ポリエステル変性ジメチルポリシロキサン共重合体、フッ素変性ジメチルポリシロキサン共重合体、アミノ変性ジメチルポリシロキサン共重合体など如きアルキル基やフェニル基を有するポリオルガノシロキサン、ポリエーテル変性アクリル基を有するポリジメチルシロキサン、ポリエステル変性アクリル基を有するポリジメチルシロキサン等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で使用しても良いし、二種類以上を併用しても良い。

[0111] 前記有機ビーズは、例えば、ポリメタクリル酸メチルビーズ、ポリカーボネートビーズ、ポリスチレンビーズ、ポリアクリルスチレンビーズ、シリコンビーズ、ガラスビーズ、アクリルビーズ、ベンゾグアナミン系樹脂ビー

ズ、メラミン系樹脂ビーズ、ポリオレフィン系樹脂ビーズ、ポリエステル系樹脂ビーズ、ポリアミド樹脂ビーズ、ポリイミド系樹脂ビーズ、ポリフッ化エチレン樹脂ビーズ、ポリエチレン樹脂ビーズ等が挙げられる。これら有機ビーズの平均粒径の好ましい値は1～10 μ mの範囲である。これらはそれぞれ単独で使用しても良いし、二種類以上を併用しても良い。

[0112] 前記フッ素系添加剤は、例えば、DIC株式会社「メガファック」シリーズ等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で使用しても良いし、二種類以上を併用しても良い。

[0113] 前記離型剤は、例えば、エポニックデグザ社製「テゴラッド2200N」、「テゴラッド2300」、「テゴラッド2100」、ビッケミー社製「UV3500」、東レ・ダウコーニング社製「ペイントッド8526」、「SH-29PA」等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で使用しても良いし、二種類以上を併用しても良い。

[0114] 前記帯電防止剤は、例えば、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド又はビス（フルオロスルホニル）イミドのピリジニウム、イミダゾリウム、ホスホニウム、アンモニウム、又はリチウム塩が挙げられる。これらはそれぞれ単独で使用しても良いし、二種類以上を併用しても良い。

[0115] 前記各種の添加剤の使用量は、その効果を十分発揮し、また紫外線硬化を阻害しない範囲が好ましく、具体的には、本願発明樹脂組成物100質量部中に、それぞれ0.01～40質量部の範囲で用いることが好ましい。

[0116] 本発明の樹脂組成物は、更に、光重合開始剤を含有することが好ましい。該光重合開始剤は、例えば、ベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4,4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、3,3',4,4'-テトラ（*t*-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノンなど各種のベンゾフェノン；

[0117] キサントン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントンなどのキサントン、チオキ

- サントン類；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など各種のアシロインエーテル；
- [0118] ベンジル、ジアセチルなどの α -ジケトン類；テトラメチルチウラムジスルフィド、p-トリルジスルフィドなどのスルフィド類；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チルなど各種の安息香酸；
- [0119] 3, 3'-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2'-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、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)-ブタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、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, 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、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、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-ベンゾイル-4'-メチルジメチルスルフィド、2, 2'-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンジル- β -メトキシエチルアセタール、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、 α , α -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-[ジ(エトキシカルボニルメチル)アミノ]フェニル-S-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(4-エトキシ)フェニル-S-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(3-ブロモ-4-エトキシ)フェニル-S-トリアジンアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、 β -クロルアントラキノン等が挙げられる。こ

れらはそれぞれ単独で用いても良いし、二種類以上を併用しても良い。

[0120] 前記光重合開始剤の中でも、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、チオキサントン及びチオキサントン誘導体、2, 2'-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、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, 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-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オンの群から選ばれる1種または2種類以上の混合系を用いることにより、より広範囲の波長の光に対して活性を示し、硬化性の高い塗料が得られるため好ましい。

[0121] 前記光重合開始剤の市販品は、例えば、チバスペシャルティケミカルズ社製「イルガキュアー184」、「イルガキュアー149」、「イルガキュアー261」、「イルガキュアー369」、「イルガキュアー500」、「イルガキュアー651」、「イルガキュアー754」、「イルガキュアー784」、「イルガキュアー819」、「イルガキュアー907」、「イルガキュアー1116」、「イルガキュアー1664」、「イルガキュアー1700」、「イルガキュアー1800」、「イルガキュアー1850」、「イルガキュアー2959」、「イルガキュアー4043」、「ダロキュアー1173」；ビーエーエスエフ社製「ルシリンTPO」；日本化薬株式会社製「カヤキュアーDET X」、「カヤキュアーMBP」、「カヤキュアーDMBI」、「カヤキュアーEPA」、「カヤキュアーOA」；ストウファ・ケミカル社製「バイキュアー10」、「バイキュアー55」；アクゾ社製「トリゴナルP1」；サンドズ社製「サンドレイ1000」；アプジョン社製「ディープ」；ワードブレンキンソップ社製「クオンタキュアーPDO」、「クオンタキュアーITX」、「クオンタキュアーEPD」等が挙げられる。

- [0122] 前記光重合開始剤の使用量は、光重合開始剤としての機能を十分に発揮する量であり、かつ、結晶の析出や塗膜物性の劣化が生じない範囲が好ましく、具体的には、樹脂組成物100質量部に対して0.05～20質量部の範囲で用いることが好ましく、なかでも0.1～10質量部の範囲で用いることが特に好ましい。
- [0123] 本発明の樹脂組成物は、さらに、前記光重合開始剤と併せて、種々の光増感剤を使用しても良い。光増感剤は、例えば、アミン類、尿素類、含硫黄化合物、含燐化合物、含塩素化合物またはニトリル類もしくはその他の含窒素化合物等が挙げられる。
- [0124] 本発明においては、更に熱重合開始剤を使用することもできる。熱重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス-(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシピバレート、t-ブチルパーオキシエチルヘキサノエート、1, 1'-ビス-(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、t-アミルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化物および過酸化水素等が挙げられ、樹脂組成物100質量部に対して、0.05～20質量部の範囲で用いることが好ましい。
- [0125] 本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を製造する方法は、無機微粒子(D)を併用する場合、例えば、ディスパー、タービン翼等攪拌翼を有する分散機、ペイントシェイカー、ロールミル、ボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル等の分散機を用い、前記無機微粒子(D)を前記分岐状アクリルアクリレート樹脂(A)中に混合分散する方法、あるいは、前記無機微粒子(D)を、前記分岐状アクリルアクリレート樹脂(A)、前記(メタ)アクリレート(C)からなる樹脂成分中に混合分散する方法が挙げられる。前記無機微粒子(D)が湿式シリカ微粒子である場合には、上記したいずれの分散機を用いた場合にも均一かつ安定な分散体を得られる。一方

、前記無機微粒子（C）が乾式シリカ微粒子である場合には、均一かつ安定な分散体を得るために、ボールミル又はビーズミルを用いることが好ましい。

[0126] 本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を製造する際に好ましく用いることが出来るボールミルは、例えば、内部にメディアが充填されたベッセル、回転シャフト、前記回転シャフトと同軸状に回転軸を有し、前記回転シャフトの回転駆動により回転する攪拌翼、前記ベッセルに設置された原料の供給口、前記ベッセルに設置された分散体の排出口、及び前記回転シャフトがベッセルを貫通する部分に配設された軸封装置を有し、前記軸封装置が、2つのメカニカルシールユニットを有し、かつ、該2つのメカニカルシールユニットのシール部が外部シール液によりシールされた構造を有する軸封装置である湿式ボールミルが挙げられる。

[0127] 即ち、無機微粒子（D）を含有する活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を製造する方法は、例えば、内部にメディアが充填されたベッセル、回転シャフト、前記回転シャフトと同軸状に回転軸を有し、前記回転シャフトの回転駆動により回転する攪拌翼、前記ベッセルに設置された原料の供給口、前記ベッセルに設置された分散体の排出口、及び前記回転シャフトがベッセルを貫通する部分に配設された軸封装置を有する湿式ボールミルであって、前記軸封装置が2つのメカニカルシールユニットを有し、かつ、該2つのメカニカルシールユニットのシール部が外部シール液によりシールされた構造を有する軸封装置である湿式ボールミルの前記供給口から、前記無機微粒子（D）、前記樹脂（A）、前記（メタ）アクリレート（C）を成分とする樹脂成分とを前記ベッセルに供給し、前記ベッセル内で回転シャフト及び攪拌翼を回転させて、メディアと原料とを攪拌混合することにより、前記無機微粒子（D）の粉碎と、該無機微粒子（D）の前記樹脂成分への分散とを行い、次いで前記排出口から排出する方法が挙げられる。

[0128] 本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、塗料用途に用いることが出来る。該塗料は、各種基材上に塗布し、活性エネルギー線を照射して硬化

させることにより、基材表面を保護するコート層として用いることができる。この場合、本発明の塗料を被表面保護部材に直接塗布して用いても良いし、プラスチックフィルム上に塗布したものを保護フィルムとして用いてもよい。或いは、本発明の塗料をプラスチックフィルム上に塗布し、塗膜を形成したものを反射防止フィルム、拡散フィルム、及びプリズムシート等の光学フィルムとして用いても良い。本発明の塗料を用いて得られる塗膜は表面硬度が高く透明性にも優れる特徴があるため、様々な種類のプラスチックフィルム上に用途に応じた膜厚で塗布し、保護フィルム用途やフィルム状成形品として用いることが出来る。

[0129] 更に塗膜を得るために、活性エネルギー線の照射の前、又は後に加熱処理工程を含むことができる。加熱処理を行うことで、より高い硬度の塗膜を得ることができる。この時の加熱温度としては、用いる基材（プラスチックフィルム）の耐熱性等によって適宜選択することができるが、表面硬度をより一層高められる観点からは、80～200℃の範囲で、1～180分程度の処理を行うことが好ましい。

[0130] 前記プラスチックフィルムは、例えば、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、トリアセチルセルロース樹脂、ABS樹脂、AS樹脂、ノルボルネン系樹脂、環状オレフィン、ポリイミド樹脂等からなるプラスチックフィルムやプラスチックシートが挙げられる。

[0131] 上記プラスチックフィルムのうち、トリアセチルセルロースフィルムは、液晶ディスプレイの偏光版用途に特に好適に用いられるフィルムであるが、一般に厚さが40～100μmと薄いため、ハードコート層を設置した場合にも表面硬度を十分に高くすることが難しく、また、大きくカールしやすい特徴がある。本願発明の樹脂組成物からなる塗膜は、トリアセチルセルロースフィルムを基材として用いた場合にも、表面硬度が高く、耐カール性や加工性、透明性にも優れるという効果を奏し、好適に用いることが出来る。該トリアセチルセルロースフィルムを基材として用いる場合、本願発明の塗料

を塗布する際の塗布量は、乾燥後の膜厚が $1 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $2 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲となるように塗布することが好ましい。その際の塗布方法は、例えば、バーコーター塗工、メイヤーバー塗工、エアナイフ塗工、グラビア塗工、リバースグラビア塗工、オフセット印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷法等が挙げられる。

[0132] 上記プラスチックフィルムのうち、ポリエステルフィルムは、例えば、ポリエチレンテレフタレートが挙げられ、その厚さは一般に $100 \sim 300 \mu\text{m}$ 程度である。安価で加工しやすいことからタッチパネルディスプレイなど様々な用途に用いられるフィルムであるが、非常に柔らかく、ハードコート層を設置した場合にも表面硬度を十分に高くすることが難しい特徴がある。該ポリエチレンフィルムを基材として用いる場合、本願発明の塗料を塗布する際の塗布量は、その用途に合わせて、乾燥後の膜厚が $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $7 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲となるように塗布することが好ましい。一般に、 $20 \mu\text{m}$ を超えるような膜厚で塗料を塗布した場合には、比較的薄い膜厚で塗布した場合と比較して大きくカールし易い傾向があるが、本願発明の塗料は耐カール性に優れる特徴を有するため、 $20 \mu\text{m}$ を越える比較的高い膜厚で塗った場合にもカールが生じ難く、好適に用いることが出来る。その際の塗布方法は、例えば、バーコーター塗工、メイヤーバー塗工、エアナイフ塗工、グラビア塗工、リバースグラビア塗工、オフセット印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷法等が挙げられる。

[0133] 上記プラスチックフィルムのうち、ポリメチルメタクリレートフィルムは、一般に厚さが $100 \sim 2,000 \mu\text{m}$ 程度と比較的厚く丈夫であるため、液晶ディスプレイの前面板用途など、特に高い表面硬度を要求される用途に好適に用いられるフィルムである。該ポリメチルメタクリレートフィルムを基材として用いる場合、本願発明の塗料を塗布する際の塗布量は、その用途に合わせて、乾燥後の膜厚が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $7 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲となるように塗布することが好ましい。一般に、ポリメチルメタクリレートフィルムのような比較的厚いフィルムの上に $30 \mu\text{m}$ を超えるよう

な膜厚で塗料を塗布した場合には、表面硬度の高い積層フィルムとなる反面、透明性が低下する傾向があるが、本願発明の塗料は従来の塗料と比べて非常に高い透明性を有するため、高い表面硬度と透明性とを兼備する積層フィルムが得られる。その際の塗布方法は、例えば、バーコーター塗工、メイヤーバー塗工、エアナイフ塗工、グラビア塗工、リバースグラビア塗工、オフセット印刷、フレキソ印刷、スクリーン印刷法等が挙げられる。

[0134] 本発明の塗料を硬化させ塗膜とする際に照射する活性エネルギー線は、例えば、紫外線や電子線が挙げられる。紫外線により硬化させる場合には、光源としてキセノンランプ、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、LEDランプを有する紫外線照射装置が使用され、必要に応じて光量、光源の配置などが調整される。高圧水銀灯を使用する場合には、通常80～160W/cmの範囲である光量を有したランプ1灯に対して搬送速度5～50m/分の範囲で硬化させることが好ましい。一方、電子線により硬化させる場合には、通常10～300kVの範囲である加速電圧を有する電子線加速装置にて、搬送速度5～50m/分の範囲で硬化させることが好ましい。

[0135] また、本発明の塗料を塗布する基材は、プラスチックフィルムのみならず、各種のプラスチック成形品、例えば、携帯電話、電家製品、自動車のバンパー等の表面コーティング剤としても好適に用いることができる。この場合、その塗膜の形成方法としては、例えば、塗装法、転写法、シート接着法等が挙げられる。

[0136] 前記塗装法は、前記塗料をスプレーコートするか、もしくはカーテンコーター、ロールコーター、グラビアコーター等の印刷機器を用いて成形品にトップコートとして塗装した後、活性エネルギー線を照射して硬化させる方法である。

[0137] 前記転写法は、離型性を有する基体シート上に前記した本発明の塗料を塗布して得られる転写材を成形品表面に接着させた後、基体シートを剥離して成形品表面にトップコートを転写し、次いで活性エネルギー線を照射し硬化させる方法、又は、該転写材を成形品表面に接着させた後、活性エネルギー

線を照射して硬化させ、次いで基体シートを剥離する事により成型品表面にトップコートを転写する方法が挙げられる。

[0138] 他方、前記シート接着法は、基体シート上に前記本発明の塗料からなる塗膜を有する保護シート、又は、基体シート上に前記塗料からなる塗膜と加飾層とを有する保護シートをプラスチック成形品に接着することにより、成形品表面に保護層を形成する方法である。

[0139] これらの中でも、本発明の塗料は転写法及びシート接着法用途に好ましく用いることができる。

[0140] 前記転写法では先ず転写材を作成する。該転写材は、例えば、前記塗料を単独、またはポリイソシアネート化合物と混合したものを基材シート上に塗布し、加熱して塗膜を半硬化（Ｂ－ステージ化）させて製造することができる。

[0141] 転写材を製造するには、まず、基材シート上に前記した本発明の塗料を塗装する。前記塗料を塗装する方法は、例えば、グラビアコート法、ロールコート法、スプレーコート法、リップコート法、コンマコート法などのコート法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法などの印刷法等が挙げられる。塗装する際の膜厚は、耐摩耗性および耐薬品性が良好となることから、硬化後の塗膜の厚さが $1 \sim 50 \mu\text{m}$ となる様に塗装するのが好ましく、 $3 \sim 40 \mu\text{m}$ となるように塗装することがより好ましい。

[0142] 前期方法で基材シート上に前記塗料を塗装した後、加熱乾燥させて塗膜を半硬化（Ｂ－ステージ化）させる。加熱は通常 $55 \sim 160^\circ\text{C}$ 、好ましくは $100 \sim 140^\circ\text{C}$ である。加熱時間は通常 $30 \text{秒} \sim 30 \text{分間}$ 、好ましくは $1 \sim 10 \text{分}$ 、より好ましくは $1 \sim 5 \text{分}$ である。

[0143] 前記転写材を用いた成形品の表面保護層の形成は、例えば、前記転写材のＢ－ステージ化された樹脂層と成形品とを接着した後、活性エネルギー線を照射して樹脂層を硬化させて行う。具体的には、例えば、転写材のＢ－ステージ化された樹脂層を成形品表面に接着させ、その後、転写材の基体シートを剥離することにより転写材のＢ－ステージ化された樹脂層を成形品表面上

に転写させた後、活性エネルギー線照射によりエネルギー線硬化させて樹脂層の架橋硬化を行う方法（転写法）や、前記転写材を成形金型内に挟み込み、キャビティ内に樹脂を射出充填させ、樹脂成形品を得ると同時にその表面に転写材を接着させ、基体シートを剥離して成形品上に転写した後、活性エネルギー線照射によりエネルギー線硬化せしめて樹脂層の架橋硬化を行う方法（成形同時転写法）等が挙げられる。

[0144] 次にシート接着法は、具体的には、予め作成しておいた保護層形成用シートの基体シートと成形品とを接着させた後、加熱により熱硬化せしめてベースステージ化してなる樹脂層の架橋硬化を行う方法（後接着法）や、前記保護層形成用シートを成形金型内に挟み込み、キャビティ内に樹脂を射出充填させ、樹脂成形品を得ると同時にその表面と保護層形成用シートを接着させ後、加熱により熱硬化せしめて樹脂層の架橋硬化を行う方法（成形同時接着法）等が挙げられる。

[0145] 次に、本発明の塗膜は、前記したプラスチックフィルム上に本発明の塗料を塗布、硬化させて形成された塗膜、又は、プラスチック成形品の表面保護剤として本発明の塗料をコーティング、硬化して形成された塗膜であり、また、本発明の積層フィルムは、プラスチックフィルム上に塗膜が形成されたフィルムである。

[0146] 前記フィルムの各種用途のなかでも、前記した通り、プラスチックフィルム上に本発明の塗料を塗布、活性エネルギー線を照射して得られるフィルムを、液晶ディスプレイやタッチパネルディスプレイ等に用いられる偏光板用保護フィルムとして用いることが塗膜硬度に優れる点から好ましい。具体的には、液晶ディスプレイやタッチパネルディスプレイ等に用いられる偏光板の保護フィルム上に本発明の塗料を塗布、活性エネルギー線を照射・硬化させてなるフィルムにした場合、硬化塗膜が高硬度と高い透明性とを兼備した保護フィルムとなる。偏光板の保護フィルム用途においては、本発明の塗料を塗布したコーティング層の反対側の面には粘着剤層が形成されていてもよい。

実施例

[0147] 以下に本発明を具体的な製造例、実施例を挙げてより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。例中の部及び％は、特に記載のない限り、すべて質量基準である。

[0148] 本発明の実施例では、重量平均分子量（M_w）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）を用い、下記の条件により測定した値である。

[0149] 測定装置 ; 東ソー株式会社製 HLC-8220

カラム ; 東ソー株式会社製ガードカラムHXL-H

+東ソー株式会社製 TSKgel G5000HXL

+東ソー株式会社製 TSKgel G4000HXL

+東ソー株式会社製 TSKgel G3000HXL

+東ソー株式会社製 TSKgel G2000HXL

検出器 ; RI（示差屈折計）

データ処理：東ソー株式会社製 SC-8010

測定条件： カラム温度 40℃

溶媒 テトラヒドロフラン

流速 1.0ml/分

標準 ; ポリスチレン

試料 ; 樹脂固形分換算で0.4質量％のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの（100μl）

[0150] [鉛筆硬度試験]

1. 試験片の作成方法

各実施例及び比較例で得られた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、フィルム上に、硬化後において所定の膜厚となるようにバーコーターで塗布し、活性エネルギー線照射、及び加熱処理によって硬化塗膜を有する積層フィルムを得た。

2. 鉛筆硬度試験方法

上記で得られた硬化塗膜の表面を、JIS K 5400に従い、荷重5

00 g の鉛筆引っかき試験によって評価した。5 回試験を行い、1 回以上傷がついた硬度の一つ下の硬度を、その塗膜の鉛筆硬度とした。

[0151] [耐摩耗性試験]

1. 硬化塗膜の作成方法

上記鉛筆硬度試験の場合と同様の方法で塗膜を作成した。

2. 耐スチールウール性試験

スチールウール（日本スチールウール株式会社製「ボンスター#0000」）0.5 g で直径2.4センチメートルの円盤状の圧子を包み、該圧子に1 kg 重の荷重をかけてフィルムの塗膜表面を100往復させた。試験前後の塗膜のヘーズ値をスガ試験機株式会社製「ヘーズコンピュータHZ-2」を用いて測定し、それらの差 δH で評価した。 δH 値が小さいほど耐擦傷性に優れる硬化塗膜である。

[0152] [折り曲げ性試験]

1. 硬化塗膜の作成方法

ポリエステルフィルム（膜厚75 μm ）上に上記鉛筆硬度試験の場合と同様の方法で塗膜を作成した（硬化後の膜厚：18 μm ）。

2. 折り曲げ性試験

マンドレル試験機（TP技研社製「屈曲試験機」）を用いて、積層フィルムを試験棒に巻きつけ、フィルムの硬化塗膜層にクラックが生じるか否かを目視確認する試験を行い、クラックが生じない試験棒の最小径を評価結果とした。最小径が小さいほど、折り曲げ性に優れる塗膜である。

[0153] 合成例1：分岐状アクリルアクリレート樹脂（A-1）の製造

攪拌装置、冷却管、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた高圧密閉反応装置に、メチルイソブチルケトン254質量部を仕込み、攪拌しながら系内温度が150℃になるまで昇温し、次いで、グリシジルメタアクリレート229質量部、メチルメタアクリレート153質量部および t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（日本油脂株式会社製「パーブチルO」）23質量部と1, 1'-ビス-（ t -ブチルペルオキシ）シクロヘキサン（日

本油脂株式会社製「パーヘキサC」) 12質量部からなる混合液を3時間かけて滴下ロートより滴下した後、150℃で2時間保持した。次いで、90℃まで降温した後、メトキノン0.1質量部およびアクリル酸118質量部を仕込んだ後、トリフェニルホスフィン3質量部を添加後、さらに110℃まで昇温して酸価が3mg KOH/g以下であることを確認し、アクリル重合体(a-1)を得た。該アクリル重合体(a-1)の性状値は以下のようであった。

重量平均分子量(Mw) : 6,500、

固形分換算のアクリル酸に由来する理論アクリロイル基当量 : 309 g / eq。

次いで、HDI 10質量部、オクチル酸錫0.1質量部を加えて、80℃で5時間保持し、NCO%が0.3以下であることを確認した。次いでメチルイソブチルケトンで希釈を行い、分岐状アクリルアクリレート樹脂(A-1)のメチルイソブチルケトン溶液(不揮発分50.0質量%)を得た。該分岐状アクリルアクリレート樹脂(A-1)の各性状値は以下のようであった。

重量平均分子量(Mw) : 20,600、

固形分換算のアクリル酸に由来する理論アクリロイル基当量 : 316 g / eq。

[0154] 合成例2～4、比較合成例7, 8

合成例1において、グリシジルメタアクリレート(GMA)、メチルメタアクリレート(MMA)、アクリル酸(AA)の使用量、及び得られたアクリル重合体と反応させる化合物を表1記載のものとする以外は合成例1と同様に、分岐状アクリルアクリレート樹脂(A-2)～(A-4)、及び比較用のアクリル重合体(A'-1)を得た。比較用の分岐状アクリルアクリレート樹脂(A'-2)は、HDI 17.5質量部、オクチル酸錫0.1質量部を加えて、80℃で1時間保持したところでゲル化が発生したため反応を中止した。

[0155] 合成例 5 : 分岐状アクリルアクリレート樹脂 (A-5) の製造

攪拌装置、冷却管、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた高圧密閉反応装置に、メチルイソブチルケトン 254 質量部を仕込み、攪拌しながら系内温度が 150℃になるまで昇温し、次いで、グリシジルメタアクリレート 229 質量部、メチルメタアクリレート 153 質量部および *t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (日本油脂株式会社製「パーブチル O」) 23 質量部と 1, 1'-ビス-(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン (日本油脂株式会社製「パーヘキサ C」) 12 質量部からなる混合液を 3 時間かけて滴下ロートより滴下した後、150℃で 2 時間保持して、前駆体 (2-5) を得た。該前駆体 (2-5) の性状値は以下のようであった。

重量平均分子量 (M_w) : 4, 000、

次いで、90℃まで降温した後、メトキノン 0.1 質量部およびアクリル酸 111 質量部、アジピン酸 10 質量部を仕込んだ後、トリフェニルホスフィン 3 質量部を添加して、さらに 110℃まで昇温して酸価が 3 mg KOH / g 以下であることを確認し、分岐状アクリルアクリレート (A-5) を得た。該アクリルアクリレート (A-5) の性状値は以下のようであった。

重量平均分子量 (M_w) : 22, 000、

固形分換算のアクリル酸に由来する理論アクリロイル基当量 : 312 g / eq。

[0156] 合成例 6、比較合成例 9

合成例 5 において、グリシジルメタアクリレート (GMA)、メチルメタアクリレート (MMA) の使用量、及び得られた前駆体と反応させるアクリル酸 (AA) と化合物を表 1 記載のものとする以外は合成例 5 と同様にして、分岐状アクリルアクリレート樹脂 (A-5) ~ (A-6) を得た。比較用の分岐状アクリルアクリレート樹脂 (A'-3) は、110℃で 1 時間保持したところでゲル化が発生したため反応を中止した。

[0157]

[表1]

	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	比較 合成例7	比較 合成例8	比較 合成例9
MMA	153	153	34	276	153	153	153	153	153
GMA	229	229	308	149	229	229	229	229	229
AA	118	118	158	75	111	111	118	118	111
パーチル O	23	15	27	23	23	23	23	23	23
パーヘキサ C	12	8	12	12	12	12	12	12	12
アクリル重合体 Mw	6,500	8,500	5,500	6,000	-	-	40,000	6,500	-
前駆体 Mw					4,000	4,000			4,000
HDI	10		10					17.5	
24A-100		12.5		10					
AdA					10				17.5
SeA						12.5			
反応後のMw	20,600	32,000	19,000	23,000	22,000	23,000	-	ゲル化	ゲル化
樹脂	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A'-1	A'-2	A'-3

[0158] 表1の脚注：

HDI：ヘキサメチレンジイソシアネート

24A-100：旭化成ケミカルズ株式会社製 ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット体

AdA：アジピン酸

SeA：セバシン酸

[0159] 実施例1

前記合成例1で得られた分岐状アクリルアクリレート樹脂（A-1）120質量部に、DPHA（アロニクスM-404）40質量部、イルガキュア184 4質量部を加えて活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を得た。

[0160] この活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、乾燥膜厚18 μ になるようにPETフィルム上（東洋紡製75 μ A4300）に塗工し、高圧水銀ランプを備えた照射機により500mJ/cm²で硬化を行い、積層フィルムを得た。

[0161] 実施例2～9及び比較例1

実施例1と同様にして、表2に記載の配合量（質量基準）で各材料を配合することによって、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を調製した。なお、実施例8は、硬化塗膜にさらに150℃30分の加熱処理を行った。実施例9は、無機微粒子（D）を配合したものであり、その調製方法は湿式ボール

ミルによる分散を行った。結果を表 2 に示す。

[0162] 前記湿式ボールミルによる分散の各条件は以下の通りである。

メディア：メジアン径 100 μm のジルコニアビーズ

ミルの内容積に対する樹脂組成物の充填率：70 体積%

攪拌翼の先端部の周速：11 m/sec

樹脂組成物の流速：200 ml/min

分散時間：60 分

[0163] [表2]

	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	比較例1
A-1	120	160						120	100	
A-2			120							
A-3				120						
A-4					120					
A-5						120				
A-6							120			
A'-1										120
アロックスM-404	40	20	40	40	40	40	40	40	10	40
R7200									40	
加熱温度	-	-	-	-	-	-	-	150℃	-	-
乾燥膜厚	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18
鉛筆硬度	4H	4H	5H	4H	4H	4H	4H	5H	5H	4H
耐SW	0.8	0.9	0.7	0.9	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	1.6
マンドレル性	4	2	4	2	4	4	2	4	4	8

[0164] なお、表 2 中の略号は以下のとおりである。

アロニックスM-404：東亜合成株式会社製 ジペンタエリスリトール
ヘキサアクリレート／ジペンタエリスリトールペンタアクリレート

アエロジルR7200：日本アエロジル株式会社製「アエロジルR7200」一次平均粒子径が12 nmであり、粒子表面に（メタ）アクリロイル基を有するシリカ微粒子

請求の範囲

- [請求項1] 側鎖に（メタ）アクリロイル基を有するアクリル重合体（a）が、前記（メタ）アクリロイル基以外の官能基を介して複数連結してなる、重量平均分子量（Mw）が6,000～70,000の範囲の分岐状アクリルアクリレート樹脂（A）を必須成分として含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。
- [請求項2] 前記分岐状アクリルアクリレート樹脂（A）の（メタ）アクリロイル基当量が200～700 eq/gの範囲である請求項1記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。
- [請求項3] 前記分岐状アクリルアクリレート樹脂（A）が、水酸基と（メタ）アクリロイル基とを有する重量平均分子量（Mw）が3,000～15,000の範囲のアクリル重合体（a1）と、1分子中にイソシアネート基を2個以上有する化合物（b1）とを反応させて得られるものである請求項1又は2記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。
- [請求項4] 前記分岐状アクリルアクリレート樹脂（A）が、前記水酸基と（メタ）アクリロイル基とを有する重量平均分子量（Mw）が3,000～15,000の範囲の線状アクリル重合体（a1）中の水酸基1モルに対し、前記イソシアネート基を有する化合物（b1）中のイソシアネート基が0.002～0.25モルとなるように用いて反応させてなるものである請求項3記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。
- [請求項5] 前記1分子中にイソシアネート基を2個以上有する化合物（b1）が、ヘキサメチ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のピウレット体、又はヘキサメチレンジイソシアネートのヌレート体である請求項3又は4記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。
- [請求項6] 前記分岐状アクリルアクリレート樹脂（A）が、グリシジル基を有する重量平均分子量（Mw）が2,000～14,000の範囲のアクリル重合体（a2）と、1分子中に（メタ）アクリロイル基とカルボキシル基とを有する化合物（b2）と、1分子中にカルボキシル基を

2個以上有する化合物（b 3）とを反応させて得られるものである請求項1又は2記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[請求項7] 前記分岐状アクリルアクリレート樹脂（A）が、グリシジル基と水酸基と（メタ）アクリロイル基とを有する重量平均分子量（M_w）が2,000～14,000の範囲のアクリル重合体（a 2）中のグリシジル基1モルに対し、1分子中に（メタ）アクリロイル基とカルボキシル基とを有する化合物（b 2）中のカルボキシル基、及び1分子中にカルボキシル基を2個以上有する化合物（b 3）中のカルボキシル基の合計のモル数が0.9～1.2モルとなるように用いて反応させてなるものである請求項6記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[請求項8] 前記1分子中に（メタ）アクリロイル基とカルボキシル基とを有する化合物（b 2）が、（メタ）アクリル酸である請求項6又は7記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[請求項9] 前記1分子中にカルボキシル基を2個以上有する化合物（b 3）が、アジピン酸、セバシン酸又はダイマー酸である請求項6～8の何れか1項記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[請求項10] 更に、前記分岐状アクリルアクリレート樹脂（A）以外の（メタ）アクリレート（C）を含有する請求項1～9の何れか1項記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[請求項11] 前記（メタ）アクリレート（C）が、1分子中に3個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレートである請求項10記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[請求項12] 前記（メタ）アクリレート（C）が、水酸基を有するものである請求項10記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[請求項13] 前記（メタ）アクリレート（C）が、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタリスリトールテトラア

クリレート、ペントリスリトールトリアクリレート、又はペンタエリスリトールジアクリレートである請求項 10 記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[請求項14] 更に、無機微粒子 (D) を含有する請求項 1 ～ 13 の何れか 1 項記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[請求項15] 前記無機微粒子 (D) が乾式シリカである請求項 14 記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[請求項16] 請求項 1 ～ 15 の何れか 1 項記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を含むことを特徴とする塗料。

[請求項17] 請求項 16 記載の塗料を硬化させてなることを特徴とする塗膜。

[請求項18] 前記硬化が、60℃以上の加熱処理工程を含むものである請求項 17 記載の塗膜

[請求項19] 請求項 17 又は 18 記載の塗膜をプラスチックフィルムの片面又は両面に有することを特徴とする積層フィルム。

[請求項20] 前記塗膜の膜厚が 1 ～ 100 μm の範囲である請求項 19 記載の積層フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/065391

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F290/12(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08F299/00(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/14(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)

C08F290/12, C08F299/00, C09D4/02, C09D4/06, C09D7/12, C09D133/14

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 2007-254694 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 04 October 2007 (04.10.2007), claims; paragraphs [0020] to [0038], [0057] to [0061], [0076], [0077], [0079], [0084], [0087] to [0100] (Family: none)	1-5, 10-20 6-9
A	JP 2004-323858 A (Sony Corp., Sony Chemicals Corp.), 18 November 2004 (18.11.2004), claims; paragraphs [0050] to [0057], [0065], [0067], [0117] to [0132] (Family: none)	1-20

☒ 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
10 August 2015 (10.08.15)

Date of mailing of the international search report
18 August 2015 (18.08.15)

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/JP2015/065391

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-246637 A (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 14 September 1999 (14.09.1999), claims; paragraphs [0013] to [0019], [0025], [0039], [0043] to [0055] (Family: none)	1-20
A	JP 8-160616 A (Toagosei Co., Ltd.), 21 June 1996 (21.06.1996), claims; paragraphs [0013] to [0018], [0020], [0022], [0028], [0030] to [0046] (Family: none)	1-20
A	JP 2007-320993 A (Kyoisha Chemical Co., Ltd.), 13 December 2007 (13.12.2007), claims; paragraphs [0029] to [0045], [0049] to [0095] (Family: none)	1-20

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F290/12(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08F299/00(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D133/14(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. C08F290/12, C08F299/00, C09D4/02, C09D4/06, C09D7/12, C09D133/14

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 2007-254694 A（東洋インキ製造株式会社）2007.10.04, 特許請求の範囲, [0020]-[0038], [0057]-[0061], [0076], [0077], [0079], [0084], [0087]-[0100]（ファミリーなし）	1-5, 10-20 6-9
A	JP 2004-323858 A（ソニー株式会社, ソニーケミカル株式会社）2004.11.18, 特許請求の範囲, [0050]-[0057], [0065], [0067], [0117]-[0132]（ファミリーなし）	1-20

☒ 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

1 0 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 8 . 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）

内田 靖恵

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

4 J

9 5 5 3

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
A	JP 11-246637 A (太陽インキ製造株式会社) 1999. 09. 14, 特許請求の範囲, [0013]-[0019], [0025], [0039], [0043]-[0055] (ファミリーなし)	1-20
A	JP 8-160616 A (東亜合成株式会社) 1996. 06. 21, 特許請求の範囲, [0013]-[0018], [0020], [0022], [0028], [0030]-[0046] (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2007-320993 A (共栄社化学株式会社) 2007. 12. 13, 特許請求の範囲, [0029]-[0045], [0049]-[0095] (ファミリーなし)	1-20