

(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
2017年12月21日(21.12.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/217522 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 290/06 (2006.01) **C09D 175/14** (2006.01)
C09D 4/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/022246
- (22) 国際出願日: 2017年6月16日(16.06.2017)
- (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 2016-120970 2016年6月17日(17.06.2016) JP
- (71) 出願人: 日本合成化学工業株式会社 (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 谷口 亮輔 (TANIGUCHI Ryosuke); 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町2番4号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 西藤 征彦, 外 (SAITOH Yukihiro et al.); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町2丁目2番7号 シティ・コーポ南森町802 Osaka (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** ACTINIC-RAY-CURABLE RESIN COMPOSITION AND COATING MATERIAL COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物及びこれを用いてなるコーティング剤

(57) **Abstract:** Provided is an actinic-ray-curable resin composition which includes a urethane (meth)acrylate compound (A) having three or more isocyanurate structures on average per molecule. The actinic-ray-curable resin composition can form a cured coating film which has an excellent balance among not only hardness and scratch resistance but also gas-barrier properties, e.g., water-vapor-barrier properties and oxygen-barrier properties, and flexing properties.

(57) 要約: 硬度や耐擦傷性に加えて、水蒸気バリア性や酸素バリア性等のガスバリア性及び屈曲性にもバランスよく優れた硬化塗膜を形成することができる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物として、1分子あたり平均イソシアヌレート構造を3個以上有するウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を提供する。



WO 2017/217522 A1

明 細 書

発明の名称：

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物及びこれを用いてなるコーティング剤 技術分野

[0001] 本発明は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物及びコーティング剤に関し、さらに詳しくは、硬化塗膜とした際に、塗膜の硬度、耐擦傷性に優れ、さらには、水蒸気バリア性、酸素バリア性等のガスバリア性や屈曲性にもバランスよく優れた硬化塗膜を得ることができる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、及びこれを用いたコーティング剤に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、ごく短時間の放射線や紫外線等の活性エネルギー線の照射により硬化が完了することから、各種基材へのコーティング剤や接着剤、またはアンカーコート剤等として幅広く用いられている。例えば、液晶ディスプレイ等の光学部材用途として、プラスチックフィルムが広く使用されており、これらのプラスチックフィルムは、表面に傷が付きやすいという欠点があるため、硬度や耐擦傷性を付与するために、コーティング剤、とりわけハードコート用コーティング剤を塗布して使用されている。

[0003] これらのハードコート用コーティング剤には、硬化塗膜の硬度や耐擦傷性に加えて、硬化塗膜を形成したプラスチックフィルムの打ち抜き加工等の加工適正を向上させたり、近年開発が進んでいるフレキシブルディスプレイ用途で使用するために、硬化塗膜を形成したプラスチックフィルムを曲げてもクラック等が生じないよう、高い屈曲性を有することが求められるようになっている。

さらに、例えば近年開発が進んでいる有機ＥＬにおいては、表示素子が水分に弱く、環境中の湿度により劣化することが知られている。そのため、有機ＥＬを用いた表示装置に使われるプラスチックフィルムにおいては、水分

の侵入による表示不良や視認性の低下が生じないように、ハードコート層に高い水蒸気バリア性が要求されるようになっている。

[0004] このように、ハードコート用コーティング剤には、要求される項目が多く、これらの物性を全て満足する硬化塗膜を形成することができる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が求められている。

[0005] このような要望に応える活性エネルギー線硬化性樹脂組成物として、例えば、特許文献 1 には、ウレタン（メタ）アクリレート、トリペンタエリスルトールオクタ（メタ）アクリレート及び重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が開示され、この樹脂組成物をプラスチックフィルムに塗工した際に高い硬度が得られ、且つ、屈曲性にも優れる硬化塗膜を得られることが示されている。

[0006] また、特許文献 2 には、ポリオレフィンポリオール化合物、ヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和化合物及び 1 分子中にイソシアネート基を 2 個以上有する化合物を反応させて得られるエチレン性不飽和二重結合を有するウレタン化合物、光重合性単量体、光重合開始剤、及びウレタン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が開示され、柔軟性と低透湿性、さらにポリエチレンテレフタレート（PET）基材に対する接着性を兼ね備えることが示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献 1：特開 2013-23585 号公報

特許文献 2：特開 2010-144000 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献 1 に開示された硬化塗膜は、マンドレル試験機による屈曲性の評価が 6～10 である（表 1 を参照）。フレキシブルディスプレイ用途の場合や、フィルムを折り曲げ加工する際には、マンドレル試験機

による屈曲性の評価が5以下であることが要求されるため、特許文献1に開示された硬化塗膜では屈曲性が不十分である。また、水蒸気バリア性を有するものでもない。

[0009] また、特許文献2の技術では、水蒸気バリア性は有するものの、樹脂が柔らかく、硬化塗膜とした際には、硬度や耐擦傷性を満足することができないものであり、ハードコート用途には適用し難いものであった。

[0010] そこで、本発明では、このような背景下において、硬化塗膜を形成した際に、硬度や耐擦傷性に加えて、水蒸気バリア性や酸素バリア性等のガスバリア性及び屈曲性にもバランスよく優れた硬化塗膜を形成することができる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、及びこれを用いてなるコーティング剤を提供する。

課題を解決するための手段

[0011] しかるに本発明者は、かかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物において、イソシアヌレート構造を1分子中に多く含有してなるウレタン（メタ）アクリレート系化合物を用いることにより、硬化塗膜にした際に、硬度、耐擦傷性、屈曲性、ガスバリア性の全てにバランスよく優れる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得ることができることを見出した。

[0012] すなわち、本発明の要旨は、1分子あたり平均イソシアヌレート構造を3個以上有するウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に関するものである。

また、本発明は、上記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いてなるコーティング剤にも関するものである。

発明の効果

[0013] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、1分子あたり平均イソシアヌレート構造を3個以上有するウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）を含有することにより、硬度、耐擦傷性に加えて、水蒸気バリア性や酸素バリア性等のガスバリア性を有し、さらに屈曲性にもバランスよく優れる

硬化塗膜を得ることができる。

- [0014] 上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）が、イソシアヌレート系化合物（a 1）及び上記（a 1）成分以外のイソシアヌレート構造を有する水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）の反応生成物のウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A 1）であると、硬化塗膜のガスバリア性と屈曲性のバランスにより優れるようになる。
- [0015] 上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）が、イソシアヌレート系化合物（a 1）、上記（a 1）成分以外のイソシアヌレート構造を有する水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）及び鎖延長剤（a 3）の反応生成物のウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A 2）であると、硬化塗膜のガスバリア性と屈曲性のバランスにより優れるようになる。
- [0016] 上記イソシアヌレート構造を有する水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）の数平均分子量が200～2,000であると、硬化塗膜のガスバリア性により優れるようになる。
- [0017] 上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の重量平均分子量が1,000～20,000であると、硬化塗膜の屈曲性と硬度のバランスに一層優れるようになる。
- [0018] 上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A 1）が、上記イソシアヌレート系化合物（a 1）と上記イソシアヌレート構造を有する水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）とを（a 1）：（a 2）＝1：2～1：10のモル比で反応してなる反応生成物であると、ウレタンアクリレート系化合物の含有量が充分得られるため屈曲性に一層優れるようになる。
- [0019] さらに、イソシアヌレート構造を有するエチレン性不飽和基含有モノマー（B 1）を含有するものであると、硬化塗膜の耐擦傷性と屈曲性、ガスバリア性のバランスにより一層優れるようになる。
- [0020] 上記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含まれる硬化成分中のイソシアヌレート構造含有濃度が1.0 mmol/g以上であると、ガスバリア性、硬化塗膜の屈曲性と硬度のバランスにより一層優れるようになる。

[0021] 上記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物をコーティング剤として用いた場合には、硬度、耐擦傷性、屈曲性、水蒸気バリア性にバランスよく優れた硬化塗膜が得られるようになる。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明を詳細に説明するが、これらは望ましい実施態様の一例を示すものである。

なお、本明細書において、(メタ)アクリルとはアクリルあるいはメタクリルを、(メタ)アクリレートとはアクリレートあるいはメタクリレートを、(メタ)アクリロイロキシはアクリロイロキシあるいはメタクリロイロキシを、それぞれ意味するものである。

[0023] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、1分子あたり平均イソシアヌレート構造を3個以上有するウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)を含有することを特徴とするものである。1分子あたりの平均イソシアヌレート構造の数は、好ましくは3.5個以上、特に好ましくは4.0個以上、さらに好ましくは4.5個以上であり、上限は通常100個、好ましくは50個、更に好ましくは30個である。平均イソシアヌレート構造の数が少ないとガスバリア性、屈曲性が低下することとなる。

[0024] <ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)>

本発明で用いられるウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)は、1分子あたり平均イソシアヌレート構造を3個以上有するものであり、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物にイソシアヌレート構造を含有させるには、イソシアネート系化合物と水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物とを反応させてなるウレタン(メタ)アクリレート系化合物において、イソシアネート系化合物と水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物とのいずれかに、または、両方にイソシアヌレート構造を有するものを用い反応させればよい。なかでも特に、両方にイソシアヌレート構造を有するものを用い反応させてなるものが硬化塗膜のガスバリア性と屈曲性のバランスに優れる点で好ましい。

[0025] 具体的には、イソシアネート系化合物としてイソシアヌレート系化合物（a 1）を用い、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物としてイソシアヌレート構造を有する水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）（但し、前記イソシアヌレート系化合物（a 1）を除く。）を用いて、（a 1）及び（a 2）を反応させてなるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A 1）を用いることが硬化塗膜のガスバリア性と屈曲性のバランスに優れる点で好ましい。

[0026] また、本発明においては、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）が、イソシアヌレート系化合物（a 1）、イソシアヌレート構造を有する水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）及び鎖延長剤（a 3）の反応生成物のウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A 2）であることも好ましい。

具体的には、イソシアネート系化合物としてイソシアヌレート系化合物（a 1）を用い、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物としてイソシアヌレート構造を有する水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）（但し、前記イソシアヌレート系化合物（a 1）を除く。）を用い、さらに、鎖延長剤（a 3）を用いて、（a 1）～（a 3）を反応させてなるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A 2）を用いることも硬化塗膜のガスバリア性と屈曲性のバランスに優れる点で好ましい。

[0027] 〈イソシアネート系化合物〉

イソシアネート系化合物として用いられる上記イソシアヌレート系化合物（a 1）は、イソシアヌレート構造を有する多価イソシアネートであり、例えば、

芳香族系ジイソシアネート（例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、変性ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等）等の芳香族系多価イソシアネート；

脂肪族系ジイソシアネート（例えば、ペンタ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、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等）や脂肪族系トリイソシアネート（例えば、リジントリイソシアネート等）等の脂肪族系多価イソシアネート；

脂環式系ジイソシアネート（例えば、イソホロンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアナト）シクロヘキサン、1, 4-ビス（イソシアナト）シクロヘキサン、ノルボルネンジイソシアネート等）等の脂環式系多価イソシアネート；

等、各種多価イソシアネートのイソシアヌレート体があげられ、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。なお、イソシアヌレート体としては、三量体やそれ以上の多量体があげられるが、汎用性の点から三量体が好ましい。

また、上記の中でも、硬化塗膜の耐擦傷性と屈曲性のバランスに優れる点で、ジイソシアネートのイソシアヌレート体が好ましく、水蒸気バリア性にも優れる点で脂肪族系ジイソシアネートのイソシアヌレート体が特に好ましく、汎用性にも優れる点でヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体がさらに好ましい。

- [0028] 本発明において、イソシアヌレート構造が水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物に多く含有されている場合には、イソシアネート系化合物にイソシアヌレート構造を有しなくてもよいことがあり、このときに用いるイソシアヌレート構造を有しない多価イソシアネートとしては、例えば、芳香族ジイソシアネート（例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、変性ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等）等の芳香族系多価イソシアネート；
- 脂肪族系ジイソシアネート（例えば、ペンタ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、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネー

ト、リジンジイソシアネート等）や脂肪族系トリイソシアネート（例えば、リジントリイソシアネート等）等の脂肪族系多価イソシアネート；
脂環式系ジイソシアネート（例えば、イソホロンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 3-ビス（イソシアナト）シクロヘキサン、1, 4-ビス（イソシアナト）シクロヘキサン、ノルボルネンジイソシアネート等）等の脂環式系多価イソシアネート；及び
これら多価イソシアネートを用いて得られるアロファネート体及びビュレット体；
等があげられる。これらイソシアネート系化合物は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0029] 〈水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物〉

本発明において、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物として、イソシアヌレート構造を有する水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）が用いられる。

[0030] イソシアヌレート構造を有する水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）としては、例えば、

イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性モノ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸プロピレンオキサイド変性モノ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸プロピレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート等のイソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性モノまたはジ（メタ）アクリレート；

イソシアヌル酸ジエチレンオキサイド変性モノ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸ジエチレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸ジプロピレンオキサイド変性モノ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸ジプロピレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸トリエチレンオキサイド変性モノ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸トリプロピレンオキサイド変性モノ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸トリプロ

ピレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート等のイソシアヌル酸ポリアルキレンオキサイド変性モノまたはジ（メタ）アクリレート；
等があげられ、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0031] これらの中でも、ガスバリア性に優れる点でイソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性モノ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸アルキレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸プロピレンオキサイド変性モノ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸プロピレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレートが好ましく、硬化塗膜の耐擦傷性と屈曲性、ガスバリア性のバランスに優れる点でイソシアヌル酸エチレンオキサイド変性モノ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレートが特に好ましい。

[0032] また、イソシアヌレート構造を有する水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a2）の数平均分子量は200～2,000であることが硬化塗膜のガスバリア性に優れる点から好ましく、特に好ましくは300～1,500である。

[0033] 本発明において、イソシアヌレート構造がイソシアネート系化合物に多く含有されている場合には、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物にはイソシアヌレート構造を有しなくてもよいことがあり、このときに用いる水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物としては、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、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、2-（メタ）アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、脂肪酸変性-グリシジル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモ

ノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイロキシプロピル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールモノ（メタ）アクリレート等のエチレン性不飽和基を1つ含有する（メタ）アクリレート系化合物；

グリセリンジ（メタ）アクリレート、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、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート等のエチレン性不飽和基を2つ含有する（メタ）アクリレート系化合物；

ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性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、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等のエチレン性不飽和基を3つ以上含有する（メタ）アクリレート系化合物；

等があげられる。これら水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物は、1種を単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0034] 〈鎖延長剤（a3）〉

上記の鎖延長剤（a3）は、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物の分子量を大きくさせる機能を有するものであり、具体的には例えば、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、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,9-ノナンジオール、1,12-ドデカンジオール、2-メチルペンタン-2,4-ジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリ

スリトール等の脂肪族ポリオール、1, 1-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、イソシアヌル酸のエチレンオキサイド付加体、イソシアヌル酸のプロピレンオキサイド付加体等の環構造含有ポリオール等のポリオール化合物、3, 3'-ジアミノジプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ジアミノシクロヘキサン、1, 4-シクロヘキサビス(メチルアミン)、イソホロンジアミン等のアミン化合物、テトラエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、キシレンジチオール、1, 4-ブタンジオールビス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリスー[(3-メルカプトプロピオニルオキシ)-エチル]-イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)等のチオール化合物等があげられる。なかでもポリオール化合物が好ましく、ガスバリア性に優れる点で脂肪族ポリオール及び環構造含有ポリオールが好ましく、特にガラス転移温度(T_g)の高い硬化膜が得られ、ガスバリア性に優れることから、脂肪族ポリオールの中でもネオペンチルグリコールが、環構造含有ポリオールの中でも1, 1-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、イソシアヌル酸のエチレンオキサイド付加体、イソシアヌル酸のプロピレンオキサイド付加体が好ましい。これらの鎖延長剤(a 3)は単独もしくは2種以上併せて用いることができる。

[0035] 上記鎖延長剤(a 3)の数平均分子量としては、30~500が好ましく、さらには50~400、特に70~300が好ましい。大きすぎると硬度、ガスバリア性が低下する傾向があり、小さすぎると屈曲性が低下する傾向がある。

[0036] 本発明で用いられるウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A 1)は、上記のイソシアヌレート系化合物(a 1)のイソシアネート基と水酸基含有

(メタ) アクリレート系化合物 (a 2) の水酸基との官能基モル比を調整し、必要に応じてジブチル錫ジラウレート等の反応触媒や、重合禁止剤を用いて、イソシアヌレート系化合物 (a 1) と水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (a 2) とを反応させて得ることができる。

[0037] 具体的には、イソシアヌレート系化合物 (a 1) と水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (a 2) との反応モル比は、例えば、イソシアヌレート系化合物 (a 1) と水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (a 2) とが (a 1) : (a 2) = 1 : 2 ~ 1 : 10 のモル比で反応してなることが好ましく、特には 1 : 2. 1 ~ 1 : 8、さらには 1 : 2. 2 ~ 1 : 6 である。

[0038] このイソシアヌレート系化合物 (a 1) と水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (a 2) との付加反応においては、反応系の残存イソシアネート基含有率が 0. 1 重量% 以下になる時点で反応を終了させることにより、ウレタン (メタ) アクリレート系化合物 (A 1) が得られる。

[0039] かかるイソシアヌレート系化合物 (a 1) と水酸基含有 (メタ) アクリレート系化合物 (a 2) との反応においては、反応を促進する目的で反応触媒を用いることが好ましく、かかる反応触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、トリメチル錫ヒドロキシド、テトラ-*n*-ブチル錫等の有機金属化合物、オクテン酸亜鉛、オクテン酸錫、オクチル酸錫、ナフテン酸コバルト、塩化第 1 錫、塩化第 2 錫等の金属塩、トリエチルアミン、ベンジルジエチルアミン、1, 4-ジアザビシクロ [2, 2, 2] オクタン、1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] ウンデセン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ブタンジアミン、N-エチルモルホリン等のアミン系触媒、硝酸ビスマス、臭化ビスマス、ヨウ化ビスマス、硫化ビスマス等の他、ジブチルビスマスジラウレート、ジオクチルビスマスジラウレート等の有機ビスマス化合物や、2-エチルヘキサン酸ビスマス塩、ナフテン酸ビスマス塩、イソデカン酸ビスマス塩、ネオデカン酸ビスマス塩、ラウリル酸ビスマス塩、マレイン酸ビスマス塩、ステアリン酸ビスマス塩、オレイン酸ビスマス塩、リノール酸ビスマス塩、酢酸ビスマス塩、ビスマスリビスネオデカノエート

、ジサリチル酸ビスマス塩、ジ没食子酸ビスマス塩等の有機酸ビスマス塩等のビスマス系触媒、無機ジルコニウム、有機ジルコニウム、ジルコニウム単体等のジルコニウム系触媒、2-エチルヘキサン酸亜鉛／ジルコニウムテトラアセチルアセトナート等の2種類以上の触媒を併用したものがあげられ、なかでも、ジブチル錫ジラウレート、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセンが好適である。なお、これらの触媒は1種または2種以上組み合わせ使用することができる。

[0040] また、イソシアヌレート系化合物(a 1)と水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(a 2)との反応においては、重合禁止剤を製造時の反応安定性の点から用いることが好ましく、重合禁止剤としては、例えば、4-メトキシフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルクレゾール、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、チオジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N, N'-ヘキサン-1, 6-ジイルビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]等があげられ、なかでも4-メトキシフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルクレゾールが好ましい。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0041] また、イソシアヌレート系化合物(a 1)と水酸基含有(メタ)アクリレート系化合物(a 2)との反応においては、イソシアネート基に対して反応する官能基を有しない有機溶剤、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、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類、トルエン、キシレン等の芳香族類等の有機溶剤を用いることができる。

また、後記で説明するエチレン性不飽和化合物(B)を含有する際には、エチレン性不飽和化合物(B)を希釈モノマーとし、この存在下で反応させることもできる。

[0042] 本発明で用いられるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A 2）も、上記のイソシアヌレート系化合物（a 1）のイソシアネート基、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）の水酸基、さらに鎖延長剤（a 3）の官能基の官能基モル比を調整し、必要に応じてジブチル錫ジラウレート等の反応触媒や、重合禁止剤を用いて、イソシアヌレート系化合物（a 1）、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 2）及び鎖延長剤（a 3）を反応させて得ることができる。なお、反応条件等については、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A 1）の場合に準じて行うことができる。

[0043] 本発明で用いられるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）は、イソシアヌレート構造含有濃度が 1.3 mmol/g 以上であることが好ましく、特に好ましくは $1.5 \sim 3.0 \text{ mmol/g}$ 、さらに好ましくは $1.8 \sim 2.5 \text{ mmol/g}$ である。

かかるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）のイソシアヌレート構造含有濃度が高すぎると、硬化塗膜が軟らかくなり耐擦傷性が低下する傾向があり、低すぎると、ガスバリア性が低下する傾向があり、また、硬化塗膜が硬くなるため屈曲性も低下する傾向がある。

[0044] ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）のイソシアヌレート構造含有濃度は、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の各構成原料（イソシアネート系化合物、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物、（必要に応じて鎖延長剤））につき、下記式 1 より算出されるものである。

[式 1]

$$\text{イソシアヌレート構造含有濃度 (mmol/g)} = 1000 \times \Sigma (N \times W / M)$$

N : 各構成原料に含まれる平均イソシアヌレート構造の数

W : 各構成原料が、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）中に占める重量割合

M : 各構成原料の数平均分子量

[0045] またイソシアネート系化合物に含まれる平均イソシアヌレート構造の数 N_i

は下記式 2 より求めるものとする。

[式 2]

$$N_i = (A_i \times M_i / 4202) - 2$$

A_i : イソシアネート系化合物に含まれるイソシアネート基の重量割合

M_i : イソシアネート系化合物の数平均分子量

[0046] なお、数平均分子量は、標準ポリスチレン分子量換算による数平均分子量であり、例えば、高速液体クロマトグラフィー（Waters 社製、「ACQUITY APC システム」）に、カラム：ACQUITY APC XT 450×1 本、ACQUITY APC XT 200×1 本、ACQUITY APC XT 45×2 本の 4 本直列を用いることにより測定することができる。

[0047] ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）のイソシアヌレート構造含有濃度は、例えば、イソシアヌレート構造を含有する反応原料と、イソシアヌレート構造を含有しない反応原料との仕込み比率を変えること等により調整することができる。

[0048] 本発明で用いられるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）は、重量平均分子量が 1,000～20,000 であることが好ましく、特に好ましくは 1,200～18,000、さらに好ましくは 1,500～15,000、殊に好ましくは 2,000～10,000 である。

かかる重量平均分子量が大きすぎると粘度が高くなり取り扱いが困難となる傾向があり、小さすぎると硬化塗膜の屈曲性と硬度のバランスが低下する傾向がある。

[0049] なお、上記の重量平均分子量とは、標準ポリスチレン分子量換算による重量平均分子量であり、例えば、高速液体クロマトグラフィー（Waters 社製、「ACQUITY APC システム」）に、カラム：ACQUITY APC XT 450×1 本、ACQUITY APC XT 200×1 本、ACQUITY APC XT 45×2 本の 4 本直列を用いることにより測定することができる。

[0050] 上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）は単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0051] <活性エネルギー線硬化性樹脂組成物>

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物には、さらに、エチレン性不飽和化合物（B）を含有することができる。

エチレン性不飽和化合物（B）としては、エチレン性不飽和基を1個有するエチレン性不飽和基含有モノマー（単官能モノマー）、エチレン性不飽和基を2個以上有するエチレン性不飽和基含有モノマー（多官能モノマー）があげられる。

[0052] 上記単官能モノマーとしては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系モノマー、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、アクリロニトリル、2-メトキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、（2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキソラン-4-イル）-メチル（メタ）アクリレート、シクロヘキサンスピロ-2-（1,3-ジオキソラン-4-イル）-メチル（メタ）アクリレート、3-エチル-3-オキセタニルメチル（メタ）アクリレート、 γ -ブチロラクトン（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレー

ト、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、*n*-ステアシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノールエチレンオキサイド変性（*n* = 2）（メタ）アクリレート、ノニルフェノールプロピレンオキサイド変性（*n* = 2, 5）（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-（メタ）アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルフタレート等のフタル酸誘導体のハーフ（メタ）アクリレート、フルフリル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、カルビトール（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルモルフォリン、ポリオキシエチレン第2級アルキルエーテルアクリレート等の（メタ）アクリレート系モノマー、2-ヒドロキシエチルアクリルアミド、*N*-メチロール（メタ）アクリルアミド、*N*-ビニルピロリドン、2-ビニルピリジン、酢酸ビニル等があげられる。

[0053] 上記多官能モノマーとしては、2官能モノマーや、3官能モノマー等があげられ、2官能モノマーとしては、例えば、エチレングリコールジ（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、テトラ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、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（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、ブチレングリコールジ（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、エチレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジ（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、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸変性ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジアクリレート等があげられる。

[0054] 上記3官能以上のモノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エトキシ化グリセリントリアクリレート等があげられる。

[0055] また、アクリル酸のミカエル付加物あるいは2-アクリロイルオキシエチルジカルボン酸モノエステルも併用可能であり、かかるアクリル酸のミカエル付加物としては、アクリル酸ダイマー、メタクリル酸ダイマー、アクリル酸トリマー、メタクリル酸トリマー、アクリル酸テトラマー、メタクリル酸

テトラマー等があげられる。

上記 2-アクリロイルオキシエチルジカルボン酸モノエステルとしては、特定の置換基をもつカルボン酸であり、例えば 2-アクリロイルオキシエチルコハク酸モノエステル、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸モノエステル、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸モノエステル、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸モノエステル、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸モノエステル、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸モノエステル等があげられる。さらに、その他オリゴエステルアクリレートもあげられる。

[0056] これらの中でも、硬度の点では、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の多官能のエチレン性不飽和基含有モノマーを含有することが好ましい。

[0057] また、屈曲性の点では、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、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、カルビトール（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロイルモルフォリン等の単官能のエチレン性不飽和基含有モノマーを含有することが好ましい。

[0058] さらに、硬度と屈曲性のバランスに優れる点では、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリ

スリトールテトラ（メタ）アクリレート等の高分子量の多官能のエチレン性不飽和基含有モノマーを含有することが好ましい。

[0059] ガスバリア性の点では、イソシアヌレート構造を有するエチレン性不飽和基含有モノマー（B 1）を含有することが好ましい。

また、硬化塗膜の耐擦傷性と屈曲性、ガスバリア性のバランスに優れる点で、イソシアヌレート構造を有するエチレン性不飽和基含有モノマー（B 1）を含有することが好ましく、硬化塗膜の硬度、耐擦傷性、屈曲性、ガスバリア性の全てにバランスよく優れる点からは、イソシアヌル酸エチレンオキサライド変性ジアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサライド変性トリアクリレート等の、2～6官能、特には2～3官能のイソシアヌレート構造を有するエチレン性不飽和基含有モノマーを含有することが特に好ましい。

かかるエチレン性不飽和化合物（B）は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0060] ここで、エチレン性不飽和化合物（B）中において、イソシアヌレート構造を有するエチレン性不飽和基含有モノマー（B 1）を50重量%以上含有することが、硬化塗膜のガスバリア性と屈曲性のバランスに優れる点で好ましく、さらには60重量%以上、特には70重量%以上である。なお、上限は通常100重量%である。

[0061] かかるエチレン性不飽和化合物（B）の含有量は、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）100重量部に対して10～900重量部であることが好ましく、特に好ましくは25～400重量部、さらに好ましくは40～250重量部である。

かかるエチレン性不飽和化合物（B）の含有量が多すぎると、得られる硬化塗膜の耐擦傷性と屈曲性のバランスが損なわれる傾向があり、少なすぎると硬化塗膜の硬度が低下する傾向がある。

なお、かかるエチレン性不飽和化合物（B）は、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に別途配合するものであってもよいし、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）等の製造原料として製造時に一部を系中に残

存させたものであってもよい。

[0062] また、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）とイソシアヌレート構造を有するエチレン性不飽和基含有モノマー（B1）のイソシアヌレート構造含有濃度比は、 $(A)/(B1) = 20/80 \sim 80/20$ が好ましく、 $30/70 \sim 70/30$ が特に好ましく、 $40/60 \sim 60/40$ がさらに好ましい。

[0063] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物においては、活性エネルギー線による硬化を効率的に行なうために、さらに光重合開始剤（C）を含有することが好ましい。

[0064] 上記光重合開始剤（C）としては、光の作用によりラジカルを発生するものであれば特に限定されず、例えば、

ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパノンオリゴマー、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-オン等のアセトフェノン類；

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、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；

ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、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、

2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド等のベンゾフェノン類；

2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2-(3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシ)-3, 4-ジメチル-9H-チオキサントン-9-オンメソクロリド等のチオキサントン類；

2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルフォスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド等のアシルフォスホンオキシド類、1, 2-オクタンジエン-1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]、エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)等のオキシムエステル類；

等があげられる。

これら光重合開始剤(C)は、単独、もしくは2種以上を併せて用いることができる。

[0065] また、これら光重合開始剤(C)の助剤として、例えば、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、2-ジメチルアミノエチル安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等を併用することも可能である。

これらの助剤も単独、もしくは2種以上を併せて用いることができる。

[0066] かかる光重合開始剤 (C) の含有量は、ウレタン (メタ) アクリレート系化合物 (A) (エチレン性不飽和化合物 (B) を含有する場合は、さらに (B) との合計) 100重量部に対して、0.1～20重量部であることが好ましく、特に好ましくは1～10重量部、さらに好ましくは2～5重量部である。かかる含有量が少なすぎると硬化速度が低下したり、接着力が低下したりする傾向があり、多すぎても硬化性は向上せず、高温条件下において黄変が発生する傾向がある。

[0067] さらに、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、未反応成分の抑制、密着力の向上の点からポリチオール化合物を含有することができる。

ポリチオール化合物としては、特に制限されないが、分子内にメルカプト基を2～6個有する化合物が好ましく、例えば、炭素数2～20程度のアルカンジチオール等の脂肪族ポリチオール類、キシリレンジチオール等の芳香族ポリチオール類、アルコール類のハロヒドリン付加物のハロゲン原子をメルカプト基で置換してなるポリチオール類、ポリエポキシド化合物の硫化水素反応生成物からなるポリチオール類、分子内に水酸基2～6個を有する多価アルコール類と、チオグリコール酸、 β -メルカプトプロピオン酸、または β -メルカプトブタン酸とのエステル化物からなるポリチオール類等をあげることができ、これらは1種を単独でまたは2種以上を併用することができる。

[0068] ポリチオール化合物の含有量は、ウレタン (メタ) アクリレート系化合物 (A) (エチレン性不飽和化合物 (B) を含有する場合は (A) と (B) の合計) 100重量部に対し、0.01～10重量部であることが好ましく、特に好ましくは0.1～5重量部である。

[0069] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物には、ウレタン (メタ) アクリレート系化合物 (A)、必要に応じて含有されるエチレン性不飽和化合物 (B)、光重合開始剤 (C) 以外に、さらに必要に応じて、ウレタン (メタ) アクリレート系化合物 (A) 以外のウレタン (メタ) アクリレート系化合

物や、その他の架橋性基含有化合物（D）、アクリル樹脂、表面調整剤、レベリング剤、重合禁止剤等を添加することができ、さらには、油、酸化防止剤、難燃剤、帯電防止剤、充填剤、安定剤、補強剤、艶消し剤、研削剤、有機微粒子、無機粒子等を配合することも可能である。

[0070] 上記その他の架橋性基含有化合物（D）としては、例えば、エポキシ化合物、オキセタン化合物、カルボン酸化合物、アジリジン化合物、ポリイソシアネート化合物、ポリオール化合物、ポリアミン化合物等があげられる。

[0071] なお、上記その他の架橋性基含有化合物（D）を含有する場合の含有量としては、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含まれる硬化成分100重量部に対して0.1～20重量部であることが好ましく、特に好ましくは0.5～15重量部、さらに好ましくは1～10重量部である。

[0072] また、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、塗工時の粘度を調整するために、希釈のための有機溶剤を使用することも好ましい。かかる有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、トルエン、キシレン等の芳香族類、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、ジアセトンアルコール等があげられる。これら上記の有機溶剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合は、グリコールエーテル類、ケトン類、酢酸エステル類、アルコール類の中から2種以上を選択して組み合わせることが塗膜外観の点で好ましい。

[0073] かくして本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られる。

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含まれる硬化成分中のイソシアヌレート構造含有濃度が通常1.0mmol/g以上であることが必要であり、好ましくは1.4～3.0mmol/g、さらに好ましくは1.6～2.5mmol/g、特に好まし

くは 1.8 ~ 2.2 mmol/g である。イソシアヌレート構造含有濃度が高すぎると硬化塗膜が軟らかくなり、耐擦傷性が低下し、低すぎると水蒸気バリア性が低下し、また硬化塗膜が硬くなるため屈曲性も低下する。

[0074] 上記硬化成分には、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）、必要に応じてさらに上記エチレン性不飽和化合物（B）や（A）以外のウレタン（メタ）アクリレート系化合物、及びその他の架橋性基含有化合物（D）を含有する場合は、これらが含まれるものとする。

[0075] 上記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含まれる硬化成分中のイソシアヌレート構造含有濃度は、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）、エチレン性不飽和化合物（B）、及びその他の架橋性基含有化合物（D）の各成分に基づき、下記式 3 で算出されるものである。

[0076] [式 3]

$$\text{イソシアヌレート構造含有濃度 (mmol/g)} = 1000 \times \Sigma (N \times W / M)$$

N : 各硬化成分に含まれる平均イソシアヌレート構造の数

W : 各硬化成分が、硬化成分中に占める重量割合

M : 各硬化成分の数平均分子量

[0077] またイソシアネート系化合物に含まれる平均イソシアヌレート構造の数 N_i は下記式 4 より求めるものとする。

[式 4]

$$N_i = (A_i \times M_i / 4202) - 2$$

A_i : イソシアネート系化合物に含まれるイソシアネート基の重量割合

M_i : イソシアネート系化合物の数平均分子量

[0078] なお、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）以外のウレタン（メタ）アクリレート系化合物を含有する場合は、これらの各構成原料に基づき、上記式 3 に含めて算出するものである。

[0079] かかる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物においては、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）を、好ましくは 25 重量%以上、特に好ましく

は30重量%以上、さらに好ましくは35重量%以上、殊に好ましくは40重量%以上含有するものである。なお、上限は屈曲性の点から通常100重量%である。

[0080] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の粘度（60℃）は、塗工性等の点から、100～200,000mPa・sであることが好ましく、特に好ましくは500～100,000mPa・s、さらに好ましくは1,000～50,000mPa・sである。粘度が低すぎると塗工の際に膜厚の制御が困難になる傾向があり、高すぎると取り扱いが困難になったり、塗工性が低下したりする傾向がある。

なお、上記粘度は、E型粘度計を用いて測定した粘度である。

[0081] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、各種基材へのトップコート剤やアンカーコート剤等、塗膜形成用の硬化性樹脂組成物として有効に用いられるものである。

特に、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、硬化塗膜に硬度、耐擦傷性に加えて、屈曲性やガスバリア性が要求される用途に有用であり、例えば、フレキシブルディスプレイ等の光学表示用部材やタッチパネルの保護フィルムの表面コーティング剤や、打ち抜き加工用等のコーティング剤、光学表示用部材間の接着剤として有用である。

[0082] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、基材に塗工した後（有機溶剤で希釈した組成物を塗工した場合には、さらに乾燥させた後）、活性エネルギー線を照射することにより硬化させることができる。

[0083] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を塗工する対象である基材としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アクリル系樹脂アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS）、ポリスチレン系樹脂等やそれらの成型品（フィルム、シート、カップ等）等のプラスチック基材、それらの複合基材、またはガラス繊維や無機物を混合した前記材料の複合基材等、金属（アルミニウム、銅、鉄、SUS、亜鉛、マグネシウム、これらの合金等であり、金属蒸着膜等の金属膜を含む

。) や、ガラス等の基材上にプライマー層を設けた基材等があげられる。

[0084] 塗工方法としては、例えば、スプレー、シャワー、ディッピング、ロール、スピン、カーテン、フロー、スリット、ダイ、グラビア、コンマ、ディスペンサー、スクリーン印刷、インクジェット印刷等のようなウェットコーティング法があげられ、通常は常温の条件下で基材に塗工することができる。

[0085] 活性エネルギー線としては、遠紫外線、紫外線、近紫外線、赤外線等の光線、X線、 γ 線等の電磁波の他、電子線、プロトン線、中性子線等が利用できるが、硬化速度、照射装置の入手のし易さ、価格等から紫外線照射による硬化が有利である。なお、電子線照射を行う場合は、光重合開始剤 (C) を用いなくても硬化し得る。

[0086] 紫外線照射により硬化させる際には、150～450 nm 波長域の光を発する高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、無電極放電ランプ、LED等を用いて、通常30～3000 mJ/cm² (好ましくは100～1500 mJ/cm²) の紫外線を照射することができる。

紫外線照射後は、必要に応じて加熱を行って硬化の完全を図ることもできる。

[0087] 硬化後の塗膜の膜厚としては、通常1～1000 μ mであり、好ましくは2～500 μ m、特に好ましくは5～200 μ mである。

[0088] また、硬化後の塗膜の水蒸気透過度が、100 g/m²・day以下であることが好ましく、特に90 g/m²・day以下、さらには80 g/m²・day以下であることが好ましい。通常水蒸気透過度の下限値は、0 g/m²・dayである。

なお、上記水蒸気透過度は、膜厚約50 μ mの硬化塗膜単層を用い、JIS Z 0208に準じたカップ法で行い、40℃、90%RH雰囲気下で測定した値である。

[0089] また、硬化後の塗膜の酸素透過度が、20 cc/m²・day・atm以下であることが好ましく、特に15 cc/m²・day・atm以下、さらには1

$0\text{ cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であることが好ましい。通常酸素透過度の下
 限値は、 $0\text{ cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ である。

なお、上記酸素透過度は、膜厚約 $70\text{ }\mu\text{m}$ のコーティング層を設けた PET
 フィルムを用い、酸素透過度試験機（MOC CON 社製、「O x t r a n 1
 0 0 A」）を用い、 23°C 、 $80\%\text{RH}$ 条件下で測定を行った。その後、 1
 $00\text{ }\mu\text{m}$ 厚の硬化塗膜単層の酸素透過度（ $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ ）を算出
 した。

実施例

[0090] 以下、実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその
 要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、例中、
 「部」、「%」とあるのは、重量基準を意味する。また、重量平均分子量の
 測定、イソシアヌレート構造含有濃度の算出は、上記に記載の方法にしたが
 って行なった。

[0091] [製造例 1：ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A 1－1）]

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた 4 つロ
 フラスコに、イソシアヌレート構造を有するヘキサメチレンジイソシアネー
 トの三量体（a 1－1）（イソシアネート基含有量： 21.1% 、平均イソ
 シアネート基数 4.6 、平均イソシアヌレート構造数 2.6 、数平均分子量
 923 ） 14.7 g （ 0.025 モル）、イソシアヌル酸エチレンオキサイ
 ド変性ジアクリレート（a 2－1）とイソシアヌル酸エチレンオキサイド変
 性トリアクリレート（B 1－1）との混合物（含有重量比：（a 2－1）／
 （B 1－1）＝ $35/65$ 、水酸基価 49.7 mg KOH/g 、平均イソシ
 アヌレート構造数 1.0 、数平均分子量 532 ） 85.3 g （ 0.076 モ
 ル）、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート 0.03 g 、重合禁止剤とし
 て $2,6\text{-ジ-}t\text{-ブチルクレゾール}$ 0.08 g を仕込み、 70°C で
 6 時間反応させた。残存イソシアネート基が 0.1% となった時点で反応を
 終了し、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A 1－1） 44.6 g （
 重量平均分子量（Mw）： $3,300$ ）とイソシアヌル酸エチレンオキサイ

ド変性トリアクリレート (B 1 - 1) 55.4 g との混合物を得た。

[0092] [製造例 2 : ウレタン (メタ) アクリレート系化合物 (A 1 - 2)]

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた 4 つ口フラスコに、イソシアヌレート骨格を有するヘキサメチレンジイソシアネートの三量体 (a 1 - 2) (イソシアネート基含有量 : 23.4%、平均イソシアネート基数 3.7、平均イソシアヌレート構造数 1.7、数平均分子量 664) 13.5 g (0.025 モル)、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジアクリレート (a 2 - 1) とイソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート (B 1 - 1) との混合物 (含有重量比 : (a 2 - 1) / (B 1 - 1) = 35 / 65、水酸基価 49.7 mg KOH / g、平均イソシアヌレート構造数 1.0、数平均分子量 532) 86.5 g (0.077 モル)、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート 0.03 g、重合禁止剤として 2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール 0.08 g を仕込み、70℃で 6 時間反応させた。残存イソシアネート基が 0.1% となった時点で反応を終了し、ウレタン (メタ) アクリレート系化合物 (A 1 - 2) 43.8 g (重量平均分子量 (Mw) : 2,400) とイソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート (B 1 - 1) 56.2 g との混合物を得た。

[0093] [製造例 3 : ウレタン (メタ) アクリレート系化合物 (A 1 - 3)]

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた 4 つ口フラスコに、イソシアヌレート骨格を有するヘキサメチレンジイソシアネートの三量体 (a 1 - 3) (イソシアネート基含有量 : 23.0%、平均イソシアネート基数 3.5、平均イソシアヌレート構造数 1.5、数平均分子量 632) 13.7 g (0.025 モル)、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジアクリレート (a 2 - 1) とイソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート (B 1 - 1) との混合物 (含有重量比 : (a 2 - 1) / (B 1 - 1) = 35 / 65、水酸基価 49.7 mg KOH / g、平均イソシアヌレート構造数 1.0、数平均分子量 532) 86.3 g (0.076 モル)、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート 0.03 g、重合禁止剤とし

て2, 6-ジ-tert-ブチルクレゾール0.08gを仕込み、70℃で6時間反応させた。残存イソシアネート基が0.1%となった時点で反応を終了し、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1-3)43.9g(重量平均分子量(Mw):2,300)とイソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート(B1-1)56.1gとの混合物を得た。

[0094] [製造例4:ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1-4)]

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、イソシアヌレート骨格を有するヘキサメチレンジイソシアネートの三量体(a1-3)(イソシアネート基含有量:23.0%、平均イソシアネート基数3.5、平均イソシアヌレート構造数1.5、数平均分子量632)28.4g(0.052mol)、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジアクリレート(a2-1)とイソシアヌル酸エチレンオキサイド変性モノアクリレート(a2-2)とイソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート(B1-1)との混合物(含有重量比:(a2-1)/(a2-2)/(B1-1)=50/13/37、水酸基価124mgKOH/g、平均イソシアヌレート構造数1.0、数平均分子量524)71.6g(0.158mol)、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート0.03g、重合禁止剤として2, 6-ジ-tert-ブチルクレゾール0.08gを仕込み、70℃で6時間反応させた。残存イソシアネート基が0.1%となった時点で反応を終了し、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1-4)73.5g(重量平均分子量(Mw):5,200)とイソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート(B1-1)26.5gとの混合物を得た。

[0095] [製造例5:ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A2-1)]

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、イソシアヌレート骨格を有するヘキサメチレンジイソシアネートの三量体(a1-3)(イソシアネート基含有量:23.0%、平均イソシアネート基数3.5、平均イソシアヌレート構造数1.5、数平均分子量

632) 20.3 g (0.037 mol)、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジアクリレート (a2-1) とイソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート (B1-1) との混合物 (含有重量比: (a2-1) / (B1-1) = 35 / 65、水酸基価 49.7 mg KOH / g、平均イソシアヌレート構造数 1.0、数平均分子量 532) 41.8 g (0.037 mol)、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート 0.03 g、重合禁止剤として 2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール 0.08 g を仕込み、70℃で3時間反応させた後、鎖延長剤としてシクロヘキサンジメタノール (a3-1) 3.2 g (0.022 mol) を仕込み 70℃で3時間反応させた。さらにイソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジアクリレート (a2-1) とイソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート (B1-1) との混合物 (含有重量比: (a2-1) / (B1-1) = 35 / 65、水酸基価 49.7 mg KOH / g、平均イソシアヌレート構造数 1.0、数平均分子量 884) 34.7 g (0.031 mol) を仕込み3時間反応させた後、残存イソシアネート基が 0.1% となった時点で反応を終了し、ウレタン (メタ) アクリレート系化合物 (A2-1) 50.8 g (重量平均分子量 (Mw) : 8,600) とイソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート (B1-1) 49.2 g との混合物を得た。

[0096] [比較製造例 1 : ウレタン (メタ) アクリレート系化合物 (A' - 1)]

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた 4 つ口フラスコに、イソシアヌレート骨格を有するヘキサメチレンジイソシアネートの三量体 (a1-1) (イソシアネート基含有量: 21.1%、平均イソシアネート基数 4.6、平均イソシアヌレート構造数 2.6、数平均分子量 923) 28.7 g (0.048 mol)、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との混合物 (水酸基価 117.2 mg KOH / g) を 71.3 g (0.149 mol)、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート 0.03 g、重合禁止剤として 2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール 0.08 g を仕込み、70℃で6時間反応させた。

残存イソシアネート基が0.1%となった時点で反応を終了し、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A' - 1）70.0g（重量平均分子量（Mw）：9,900）とペンタエリスリトールテトラアクリレート30.0gとの混合物を得た。

[0097] 〔比較製造例2：ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A' - 2）〕

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート6.6g（0.03モル）、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との混合物（水酸基価48mg KOH/g）93.4g、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール0.06g、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート0.02gを仕込み、60℃で反応させ、残存イソシアネート基が0.3%以下となった時点で反応を終了し、イソシアヌレート構造を有しないウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A' - 2）（重量平均分子量（Mw）：2,200）44.0gと、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート（B-3）の未反応分8.6gと、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（B-2）47.4gとの混合物を得た。

[0098] 〔比較製造例3：ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A' - 3）〕

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート18.1g（0.081モル）、2官能水添ポリブタジエンポリオール（水酸基価65.5mg KOH/g、数平均分子量1,700）69.8g（0.041モル）、反応触媒としてジブチル錫ジラウレート0.02gを仕込み、80℃で6時間反応させた後、4-ヒドロキシブチルアクリレート12.0g（0.083モル）、重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチルクレゾール0.04gを仕込み、60℃で3時間反応させ、残存イソシアネート基が0.3%となった時点で反応を終了し、イソシアヌレート構造を有しないウレタンアクリレート（A' - 3）（重量平均分子量（Mw）：7,800）100gを得た。

[0099] <実施例1>

上記製造例1で得られたウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1-1）45部とイソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート（B1-1）55部との混合物、光重合開始剤（C）として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（BASFジャパン社製、「イルガキュア184」）を4部、希釈溶剤として酢酸エチル150部を均一に混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含まれる硬化成分中のイソシアヌレート構造含有濃度は、 2.02 mmol/g であった。

[0100] <実施例2>

上記製造例2で得られたウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1-2）44部とイソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート（B1-1）56部との混合物、光重合開始剤（C）として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（BASFジャパン社製、「イルガキュア184」）を4部、希釈溶剤として酢酸エチル150部を均一に混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含まれる硬化成分中のイソシアヌレート構造含有濃度は、 1.97 mmol/g であった。

[0101] <実施例3>

上記製造例3で得られたウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1-3）44部とイソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート（B1-1）56部との混合物、光重合開始剤（C）として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（BASFジャパン社製、「イルガキュア184」）を4部、希釈溶剤として酢酸エチル150部を均一に混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含まれる硬化成分中のイソシアヌレート構造含有濃度は、 1.94 mmol/g であった。

[0102] <実施例4>

上記製造例4で得られたウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1-

4) 73部とイソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート (B1-1) 27部との混合物、光重合開始剤 (C) として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (BASFジャパン社製、「イルガキュア184」) を4部、希釈溶剤として酢酸エチル150部を均一に混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含まれる硬化成分中のイソシアヌレート構造含有濃度は、 0.2 mmol/g であった。

[0103] <実施例5>

上記製造例5で得られたウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A2-1) 51部とイソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート (B1-1) 49部との混合物、光重合開始剤 (C) として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (BASFジャパン社製、「イルガキュア184」) を4部、希釈溶剤として酢酸エチル150部を均一に混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含まれる硬化成分中のイソシアヌレート構造含有濃度は、 0.91 mmol/g であった。

[0104] <比較例1>

上記比較製造例1で得られたウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A'-1) 70部とペンタエリスリトールテトラアクリレート (B-1) 30部との混合物、光重合開始剤 (C) として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (BASFジャパン社製、「イルガキュア184」) を4部、希釈溶剤として酢酸エチル150部を均一に混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含まれる硬化成分中のイソシアヌレート構造含有濃度は、 0.82 mmol/g であった。

[0105] <比較例2>

上記比較製造例2で得られたウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A'-2) 44部と、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (B-2) 4

7部と、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート（B-3）9部との混合物、光重合開始剤（C）として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル（BASFジャパン社製、「イルガキュア184」）を4部、希釈溶剤として酢酸エチル150部を均一に混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含まれる硬化成分中のイソシアヌレート構造含有濃度は、 0 mmol/g であった。

[0106] <比較例3>

イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジアクリレート（B1-2）とイソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート（B1-1）との混合物100部（含有重量比：（B1-2）／（B1-1）＝10／90、平均イソシアヌレート構造数1.0、数平均分子量532）、光重合開始剤（C）として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル（BASFジャパン社製、「イルガキュア184」）を4部、希釈溶剤として酢酸エチル150部を均一に混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含まれる硬化成分中のイソシアヌレート構造含有濃度は、 1.88 mmol/g であった。

[0107] <比較例4>

上記比較製造例3で得られたウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A'-3）100部、光重合開始剤（C）として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル（BASFジャパン社製、「イルガキュア184」）を4部、希釈溶剤としてトルエン150部を均一に混合し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含まれる硬化成分中のイソシアヌレート構造含有濃度は、 0 mmol/g であった。

[0108] 実施例1～5、比較例1～4の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物について、下記の通り評価した。結果を表1に示す。

[0109] [評価用の塗膜サンプルの作製]

上記の実施例1～5、比較例1～4で得られた活性エネルギー線硬化性樹脂

脂組成物を、易接着層を設けた厚み $125\mu\text{m}$ PETフィルム上にバーコーターを用いて、硬化後の膜厚が下記の各評価に則した膜厚となるよう塗工し、 60°C で3分間乾燥させた。その後、高圧水銀ランプ 80W 、1灯を用いて、 18cm の高さから $5.1\text{m}/\text{分}$ のコンベア速度で2パスの紫外線照射（積算照射量 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）を行い、硬化塗膜を形成した。

また、上記の比較例4で得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を、易接着層を設けた厚み $125\mu\text{m}$ PETフィルム上にバーコーターを用いて、硬化後の膜厚が下記の各評価に則した膜厚となるよう塗工し、 $90^{\circ}\text{C}\times 3$ 分間乾燥させた。その後、高圧水銀ランプ 80W 、1灯を用いて、 18cm の高さから $3.4\text{m}/\text{分}$ のコンベア速度で2パスの紫外線照射（積算照射量 $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）を行い、硬化塗膜を形成した。

[0110] <鉛筆硬度>

上記で得られた硬化塗膜（膜厚 $10\mu\text{m}$ ）について、JIS K 5600-5-4に準じて鉛筆硬度を測定した。

（評価）

○・・・H以上

×・・・F以下

[0111] <耐擦傷性>

上記で得られた硬化塗膜（膜厚 $10\mu\text{m}$ ）について、真鍮製2桁ブラシを用いて、5往復して塗膜に傷を付け、表面の傷付き度合いを目視により観察し、以下のとおり評価した。

（評価）

○・・・傷が付かなかった

×・・・傷が付いた

[0112] <屈曲性>

上記で得られた硬化塗膜（膜厚 $5\mu\text{m}$ ）について、JIS K 5600-5-1に準じて、円筒形マンドレル屈曲試験機を用いて屈曲性を評価した。評価用硬化塗膜を試験棒に巻き付けた際に、割れまたは剥がれが生じる最

大の径（整数値、mm）を測定し、下記のとおり評価した。

（評価）

○・・・2未満（2mmの径でも割れまたは剥がれが生じない）

×・・・2以上

[0113] ＜水蒸気バリア性＞

実施例1～5、比較例1～4において、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）または（A'）とエチレン性不飽和化合物（B）の合計100部に対して希釈溶剤の量を11部に変更した以外は同様にして活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。

[0114] （測定方法）

上記の実施例1～5、比較例1～3で得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を、未処理PETフィルム上にアプリケーションャーを用いて、硬化後の膜厚がおよそ50μmとなるように塗工し、60℃で20分間乾燥させた後、剥離PETフィルムでラミネートした。その後、直径7cmの円形に切り出し、高圧水銀ランプ80W、1灯を用いて、18cmの高さから5.1m／分のコンベア速度で2パスの紫外線照射（積算照射量500mJ／cm²）を行い、硬化塗膜つきシートを形成した。上記シートから未処理PETフィルム及び剥離PETフィルムを剥がし、硬化塗膜単層を取り出し、水蒸気透過度測定用サンプルとした。

また、上記の比較例4で得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を、未処理PETフィルム上にアプリケーションャーを用いて、硬化後の膜厚がおよそ50μmとなるように塗工し、90℃で20分間乾燥させた後、剥離PETフィルムでラミネートした。その後、直径7cmの円形に切り出し、高圧水銀ランプ80W、1灯を用いて、18cmの高さから3.4m／分のコンベア速度で2パスの紫外線照射（積算照射量800mJ／cm²）を行い、硬化塗膜つきシートを形成した。上記シートから未処理PETフィルム及び剥離PETフィルムを剥がし、硬化塗膜単層を取り出し、水蒸気透過度測定用サンプルとした。

水蒸気透過度測定に関しては、J I S Z 0208に準じたカップ法で行い、40℃、90%RH雰囲気下で評価した。評価基準は下記の通りである。

(評価)

○・・・水蒸気透過度が $50\text{ g/m}^2\cdot\text{day}$ 以下

×・・・水蒸気透過度が $50\text{ g/m}^2\cdot\text{day}$ より大きい

[0115] <酸素バリア性>

実施例1～5、比較例1～4において、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）または（A'）とエチレン性不飽和化合物（B）の合計100部に対して希釈溶剤の量を11部に変更した以外は同様にして活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。

[0116] (測定方法)

上記の実施例1～5、比較例1～4で得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を、未処理PETフィルム上にアプリケーションを用いて、硬化後の膜厚がおよそ $70\mu\text{m}$ となるように塗工し、60℃で20分間乾燥させた後、高圧水銀ランプ80W、1灯を用いて、18cmの高さから5.1m/分のコンベア速度で2パスの紫外線照射（積算照射量 500 mJ/cm^2 ）を行い、酸素透過度測定用サンプルを得た。

また、上記の比較例4で得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を、未処理PETフィルム上にアプリケーションを用いて、硬化後の膜厚がおよそ $70\mu\text{m}$ となるように塗工し、90℃で20分間乾燥させた後、高圧水銀ランプ80W、1灯を用いて、18cmの高さから3.4m/分のコンベア速度で2パスの紫外線照射（積算照射量 800 mJ/cm^2 ）を行い、酸素透過度測定用サンプルを得た。

酸素透過度試験機（MOCON社製、「Oxtran100A」）を用い、23℃、80%RH条件下で測定を行った。その後、 $100\mu\text{m}$ 厚の硬化塗膜単層の酸素透過度（ $\text{cc/m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ ）を算出した。

酸素透過度測定に関しては、J I S K 7126に準じた方法で行い、

23℃、80%RH雰囲気下で評価した。評価基準は下記の通りである。

(評価)

○・・・酸素透過度が $10\text{ cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 以下

×・・・酸素透過度が $10\text{ cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ より大きい

[0117]

[表1]

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物										硬化塗膜					
	ウレタン（メタ） アクリレート系 化合物（A）	エチレン性 不飽和モノマー （B）	1分子あたりのイ ソシアヌレート構 造の平均含有数	硬化成分中の イソシアヌレート 構造含有濃度 （mmol/g）	鉛筆硬度		耐擦 傷性	屈曲性		水蒸気バリア性		酸素バリア性			
						評価		（mm）	評価	水蒸気 透過度 （g/m ² ・day）	評価	酸素透過度 （cc/m ² ・ day・atm）	評価		
実施例 1	A1-1 （45）	B1-1 （55）	5.6	2.02	H	○	○	<2	○	40	○	6	○		
実施例 2	A1-2 （44）	B1-1 （56）	4.7	1.97	H	○	○	<2	○	50	○	6	○		
実施例 3	A1-3 （44）	B1-1 （56）	4.5	1.94	H	○	○	<2	○	50	○	6	○		
実施例 4	A1-4 （73）	B1-1 （27）	9.8	2.02	H	○	○	<2	○	35	○	7	○		
実施例 5	A2-1 （51）	B1-1 （49）	8.3	1.91	H	○	○	<2	○	35	○	8	○		
比較例 1	A'-1 （70）	B-1 （30）	2.6	0.82	2H	○	○	6	×	50	○	14	×		
比較例 2	A'-2 （44）	B-2 （47） B-3 （9）	0	0	3H	○	○	12	×	120	×	23	×		
比較例 3	—	B1-1 （90） B1-2 （10）	1	1.88	H	○	○	2	×	50	○	6	○		
比較例 4	A'-3 （100）	—	0	0	<6B	×	×	<2	○	40	○	測定不能	×		

[0118] 表 1 より、実施例 1 ～ 5 の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、硬度、耐擦傷性、屈曲性、水蒸気バリア性及び酸素バリア性にバランスよく優れた硬化塗膜が得られることが分かる。したがって、実施例 1 ～ 5 の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物をコーティング剤として用いた場合にも、硬度、耐擦傷性、屈曲性、水蒸気バリア性及び酸素バリア性にバランスよく優れていた。

[0119] これに対して、組成物中の 1 分子あたりのイソシアヌレート構造の数が本発明で規定するよりも低い比較例 1 では、硬化塗膜の屈曲性が十分に得られないものであった。

また、イソシアヌレート構造を有しないウレタン（メタ）アクリレート系化合物を含有し、イソシアヌレート構造を有するウレタン（メタ）アクリレート系化合物を含有しない比較例 2 においては、水蒸気透過度及び酸素透過度が高く、ガスバリア性に劣るものであり、屈曲性も得られないものであった。

ウレタン（メタ）アクリレート系化合物を含有せず、イソシアヌレート構造を有するエチレン性不飽和モノマーのみを用いた比較例 3 においては、硬化塗膜の屈曲性が充分でないものであった。

さらに、イソシアヌレート構造を有しないウレタン（メタ）アクリレート系化合物を含有し、イソシアヌレート構造を有するウレタン（メタ）アクリレート系化合物を含有せず、かつ、イソシアヌレート構造を有するエチレン性不飽和モノマーも含有しない比較例 4 は、硬度及び耐擦傷性に劣るものであった。

即ち、本発明の構成要件を満たさない比較例の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物では、硬度、耐擦傷性、屈曲性、ガスバリア性の全てをバランスよく満足する硬化塗膜を得られないものであった。

[0120] 上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

産業上の利用可能性

[0121] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、各種の被膜形成材料として有用である。特に、光学表示用部材、タッチパネルの保護フィルムのコーティング、アンダーコート等、各種コーティング剤として有用である。また、光学表示用部材間の接着剤層、有機EL表示素子の封止材としても有用である。ガスバリア性フィルムやシートを成形することもできる。

請求の範囲

- [請求項1] 1分子あたり平均イソシアヌレート構造を3個以上有するウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] 上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）が、イソシアヌレート系化合物（a1）及び上記（a1）成分以外のイソシアヌレート構造を有する水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a2）の反応生成物のウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1）であることを特徴とする請求項1記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）が、イソシアヌレート系化合物（a1）、上記（a1）成分以外のイソシアヌレート構造を有する水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a2）及び鎖延長剤（a3）の反応生成物のウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A2）であることを特徴とする請求項1記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 上記イソシアヌレート構造を有する水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a2）の数平均分子量が200～2,000であることを特徴とする請求項2または3記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] 上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の重量平均分子量が1,000～20,000であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] 上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1）が、上記イソシアヌレート系化合物（a1）と上記イソシアヌレート構造を有する水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a2）とを（a1）：（a2）＝1：2～1：10のモル比で反応してなる反応生成物であることを特徴とする請求項2記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物

。

- [請求項7] さらに、イソシアヌレート構造を有するエチレン性不飽和基含有モノマー（B 1）を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
- [請求項8] 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含まれる硬化成分中のイソシアヌレート構造含有濃度が 1.0 mmol/g 以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
- [請求項9] 請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いてなることを特徴とするコーティング剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/022246

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F290/06(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D175/14(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)

C08F290/06, C09D4/02, C09D175/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-271619 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 19 October 1993 (19.10.1993), claims; examples (Family: none)	1-9
X	JP 2005-281412 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 13 October 2005 (13.10.2005), claims; examples (Family: none)	1, 5, 7-9
X	JP 2012-017404 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 26 January 2012 (26.01.2012), claims; examples (Family: none)	1, 5, 7-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 July 2017 (07.07.17)

Date of mailing of the international search report
12 September 2017 (12.09.17)

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/JP2017/022246

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-039343 A (Koei Chemical Co., Ltd.), 19 February 1993 (19.02.1993), claims; examples (Family: none)	1, 5, 7-9
A	WO 2008/108358 A1 (DIC Corp.), 12 September 2008 (12.09.2008), & US 2010/0104765 A1 & EP 2133374 A1	1-9
A	WO 2007/043570 A1 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 19 April 2007 (19.04.2007), & JP 2007-131837 A & TW 200726810 A	1-9
A	JP 2008-222772 A (DIC Corp.), 25 September 2008 (25.09.2008), (Family: none)	1-9
A	JP 2008-222816 A (DIC Corp.), 25 September 2008 (25.09.2008), (Family: none)	1-9
A	JP 2010-083959 A (DIC Corp.), 15 April 2010 (15.04.2010), (Family: none)	1-9
A	WO 2011/048776 A1 (Toyota Industries Corp.), 28 April 2011 (28.04.2011), & JP 2011-88995 A & US 2012/0202911 A1 & EP 2492320 A1	1-9
A	JP 2000-273128 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 03 October 2000 (03.10.2000), (Family: none)	1-9
A	JP 58-087117 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 24 May 1983 (24.05.1983), (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F290/06(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D175/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F290/06, C09D4/02, C09D175/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 5-271619 A（大日本インキ化学工業株式会社）1993. 10. 19, 特許請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	1-9
X	JP 2005-281412 A（日立化成工業株式会社）2005. 10. 13, 特許請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	1, 5, 7-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 07. 2017

国際調査報告の発送日

12. 09. 2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

安田 周史

4 J

3 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-017404 A (日立化成工業株式会社) 2012. 01. 26, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 5, 7-9
X	JP 5-039343 A (広栄化学工業株式会社) 1993. 02. 19, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1, 5, 7-9
A	WO 2008/108358 A1 (D I C株式会社) 2008. 09. 12, & US 2010/0104765 A1 & EP 2133374 A1	1-9
A	WO 2007/043570 A1 (大日本インキ化学工業株式会社) 2007. 04. 19, & JP 2007-131837 A & TW 200726810 A	1-9
A	JP 2008-222772 A (D I C株式会社) 2008. 09. 25, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2008-222816 A (D I C株式会社) 2008. 09. 25, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2010-083959 A (D I C株式会社) 2010. 04. 15, (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2011/048776 A1 (株式会社豊田自動織機) 2011. 04. 28, & JP 2011-88995 A & US 2012/0202911 A1 & EP 2492320 A1	1-9
A	JP 2000-273128 A (日立化成工業株式会社) 2000. 10. 03, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 58-087117 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1983. 05. 24, (ファミリーなし)	1-9