

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-14396

(P2017-14396A)

(43) 公開日 平成29年1月19日(2017.1.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 F 2/44 (2006.01)	C O 8 F 2/44 C	2 K O O 9
G O 2 B 1/14 (2015.01)	G O 2 B 1/14	4 J O 1 1
C O 8 F 265/06 (2006.01)	C O 8 F 265/06	4 J O 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2015-132685 (P2015-132685)	(71) 出願人	000006035
(22) 出願日	平成27年7月1日(2015.7.1)		三菱レイヨン株式会社
			東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
		(74) 代理人	100123788
			弁理士 宮崎 昭夫
		(74) 代理人	100127454
			弁理士 緒方 雅昭
		(72) 発明者	大谷 剛
			広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ
			ヨン株式会社内
		(72) 発明者	広瀬 公平
			広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ
			ヨン株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物及びそれを用いた成形体

(57) 【要約】

【課題】熱成形性に優れ、且つ耐熱性、耐擦傷性、表面硬度及び透明性に優れる成形体を提供できる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物並びにその成形体を提供する。

【解決手段】アクリル系重合体（A）、多官能アクリレート（B）、及び光重合開始剤（C）を含む活性エネルギー線硬化性樹脂組成物であって、前記アクリル系重合体（A）が、単量体単位としてメチルメタクリレートを含む75質量%以上、前記アクリル系重合体（A）と前記多官能アクリレート（B）との質量比（（A）：（B））が75：25～90：10である活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アクリル系重合体（A）、多官能アクリレート（B）、及び光重合開始剤（C）を含む活性エネルギー線硬化性樹脂組成物であって、

前記アクリル系重合体（A）が、単量体単位としてメチルメタクリレートを 75 質量%以上含み、

前記アクリル系重合体（A）と前記多官能アクリレート（B）との質量比（（A）：（B））が 75：25～90：10 である活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記光重合開始剤（C）が、2-〔2-オキソ-2-フェニルアセトキシ-エトキシ〕-エチル=オキシフェニルアセタートと 2-（2-ヒドロキシエトキシ）-エチル=オキシエチルアセタートとの混合物、及び／又は、2-ヒドロキシ-1-〔4-〔4-（2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル）-ベンジル〕-フェニル〕-2-メチルプロパン-1-オンを含む請求項 1 に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記多官能アクリレート（B）の質量平均分子量が 260 以上である請求項 1 又は 2 に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が熱成形された成形体であって、活性エネルギー線の照射によって硬化可能である成形体。

【請求項 5】

請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物である成形体。

【発明の詳細な説明】

【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それを用いた成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

熱可塑性樹脂は比較的容易に熱成形可能であるため、成形体の材料として用いられている。しかし、成形体の耐熱変形温度を高くしようとすると、熱成形するときに必要な温度も高くなってしまうため、成形性と耐熱性との両立は困難である。

【0003】

一方、熱可塑性樹脂の耐熱性、耐擦傷性、強度を向上させる方法として、架橋構造を導入する方法が挙げられる。しかし、架橋構造を導入した後は熱成形に必要な流動性が失われてしまうため、架橋構造を一定以上の割合で導入した熱可塑性樹脂は熱成形することができない。したがって、成形時は比較的低温で成形可能であり、成形後の後処理によって耐熱性、耐擦傷性、強度を向上させることができれば、成形性と前記機能とを両立させることができる。

【0004】

前記後処理としては、ポリマー分子間の架橋が挙げられる。該架橋には、例えばシラン架橋が用いられる。例えば、特許文献 1～3 に記載されているように、ポリオレフィン系ポリマー、シラノール触媒等を溶融混練して得られる樹脂組成物と、シラン架橋性ポリオレフィンとを混練して押出成形により成形品を得た後、水分と接触させて架橋させる方法が挙げられる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2004-098635 号公報

【特許文献 2】特開 2000-212291 号公報

10

20

30

40

50

【特許文献3】特開2006-131720号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献1～3に記載されている方法では水分と接触させる必要があり、水を嫌う材料が混在する系では用いることができない。また、硬化反応が遅いことから、短時間で処理することができない。

【0007】

本発明は、熱成形性に優れ、且つ耐熱性、耐擦傷性、表面硬度及び透明性に優れた成形体を提供できる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物並びにその成形体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は以下の〔1〕～〔5〕である。

【0009】

〔1〕アクリル系重合体（A）、多官能アクリレート（B）、及び光重合開始剤（C）を含む活性エネルギー線硬化性樹脂組成物であって、

前記アクリル系重合体（A）が、単量体単位としてメチルメタクリレートを75質量%以上含み、

前記アクリル系重合体（A）と前記多官能アクリレート（B）との質量比（（A）：（B））が75：25～90：10である活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【0010】

〔2〕前記光重合開始剤（C）が、2-〔2-オキソ-2-フェニルアセトキシエトキシ〕-エチル=オキシフェニルアセタートと2-（2-ヒドロキシエトキシ）-エチル=オキシエチルアセタートとの混合物、及び／又は、2-ヒドロキシ-1-〔4-〔4-（2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル）-ベンジル〕-フェニル〕-2-メチルプロパン-1-オンを含む〔1〕に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【0011】

〔3〕前記多官能アクリレート（B）の質量平均分子量が260以上である〔1〕又は〔2〕に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【0012】

〔4〕〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が熱成形された成形体であって、活性エネルギー線の照射によって硬化可能である成形体。

【0013】

〔5〕〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物である成形体。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、熱成形性に優れ、且つ耐熱性、耐擦傷性、表面硬度及び透明性に優れた成形体を提供できる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物並びにその成形体が提供される。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下、本発明を実施するための形態（以下、「本実施形態」と言う）について、詳細に説明するが、本発明は以下の記載に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施できる。

【0016】

なお、以下において、重合前のモノマー成分のことを「～単量体」といい、「単量体」を省略することもある。また、重合体を構成する構成単位のことを「～単量体単位」という。また、（メタ）アクリレートは、メタクリレートまたはアクリレートを示す。

【0017】

[活性エネルギー線硬化性樹脂組成物]

本発明に係る活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、アクリル系重合体（A）、多官能アクリレート（B）、及び光重合開始剤（C）を含み、必要に応じてその他の成分（D）を含む。該活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に対して活性エネルギー線を照射することにより重合反応が進行し、硬化する。

【0018】

[アクリル系重合体（A）]

アクリル系重合体（A）は非重合性成分であり、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が未硬化の状態でも固体として取り扱うことを可能にする。具体的な固体の形状としては、ペレット、粉末、顆粒、フィルム、シート、繊維、ブロック、短冊等が挙げられる。未硬化の状態ではペレット、粉末、顆粒などの形状で取り扱うことができると、熱成形に用いられる成形体用の原料として輸送や保管の点で有利である。また、未硬化の状態ではフィルム、シート、繊維といった形状での巻取りや積載が可能になるだけでなく、切抜きや切断などの加工が可能になる。

【0019】

未硬化の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を常温で固体として取り扱うため、アクリル系重合体（A）のガラス転移点は30℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく、90℃以上がさらに好ましい。一方、未硬化の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を熱成形する際の成形温度が高くなりすぎたり、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を調製する時の温度が高くなりすぎたりすると、多官能アクリレート（B）の異常重合に繋がる可能性があるため、アクリル系重合体（A）のガラス転移点は180℃以下が好ましく、150℃以下がより好ましく、120℃以下がさらに好ましい。なお、ガラス転移点は示差走査熱量計（DSC）により測定した値である。

【0020】

未硬化の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に活性エネルギー線を照射して硬化させるため、アクリル系重合体（A）は透明であることが好ましい。特に、波長250～550nmの領域に感度を持つ光重合開始剤と紫外・可視領域で発光する光源とを組合せることが想定されるため、アクリル系重合体（A）は波長250～550nmの領域で高い透過率を有することが好ましい。また、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物からなる成形体とその硬化物が透明性に優れた外観を有するためには、可視光領域で高い透明性を維持することが重要であり、波長380～780nmの領域で高い透過率を有することが好ましい。

【0021】

アクリル系重合体（A）は、単量体単位としてメチルメタクリレートを75質量%以上含む。アクリル系重合体（A）が単量体単位としてメチルメタクリレートを75質量%以上含むことにより、波長250～780nmの範囲での高い透過率、30℃以上180℃以下のガラス転移点、コスト優位性等を活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に与えることができる。アクリル系重合体（A）は、単量体単位としてメチルメタクリレートを80質量%以上含むことが好ましく、85質量%以上含むことがより好ましく、90質量%以上含むことがさらに好ましい。アクリル系重合体（A）中の単量体単位としてのメチルメタクリレートの割合の上限は特に限定されないが、99.5質量%以下であることが好ましく、99質量%以下であることがより好ましい。

【0022】

アクリル系重合体（A）は、単量体単位としてメチルメタクリレート以外の重合性単量体を含むことができる。アクリル系重合体（A）が、メチルメタクリレートとの共重合成分として含む重合性単量体としては、メチルメタクリレートと共重合性を有するものであれば特に制限されない。該重合性単量体としては、例えば、メチルアクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、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、直鎖アルキル（メタ）アクリレート、分岐アルキル（メタ）アクリレート、不飽和アルキル（メタ）アクリレート、飽和アルキル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、*n*-デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、合成ラウリル（C12～C13）（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、イソステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、オレイル（メタ）アクリレート、ミリスチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（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、アダマンチル（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、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、4-*tert*-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ノニルフェノール（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、環状トリメチロールプロパンフォルマル（メタ）アクリレート等の環構造を有する（メタ）アクリレート；メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、アルコキシ化アルキル（メタ）アクリレート、アルコキシ化フェニル（メタ）アクリレート等のポリアルキレングリコール鎖を有する（メタ）アクリレート；1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート；スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル；（メタ）アクリル酸；N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等のアミノ基を有する（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、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等の水酸基を有する（メタ）アクリレート；（メタ）アクリロイルモルホリン、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等のアクリルアミド誘導体；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、酢酸ビニル、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル＝（メタ）アクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル（メタ）アクリレート、アクリル酸 2-ターシャリーブチル-6-（3-ターシャリーブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル）-4-メチルフェニル、アクリル酸 2-〔1-（2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-ターシャリーペンチルフェニル）エチル〕-4, 6-ジ-ターシャリーペンチルフェニル、3-（2H-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール-2-イル）-4-ヒドロキシフェネチル＝メタクリレート、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクチル（メタ）アクリレート等のフッ素を含有する（メタ）アクリレート等を挙げることができる。これらは単独で使用しても良く、2種以上を組み合わせ使用しても良い。

【0023】

これらの中でも、前記重合性単量体として、1種類以上のアクリレートを使用することが好ましい。メチルメタクリレートとアクリレートとを共重合することで、ポリメタクリレートの解重合反応（ジッパー開裂）を防ぐことができる。アクリレートとしては、例えば、メチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*i*-ブチルアクリレート等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性やコストの観点から、メチルアクリレートを用いることが好ましい。これらは単独で使用しても良く、2種以上を組み合わせ使用しても良い。

【0024】

アクリル系重合体（A）は、単量体単位としてアクリレートを0～20質量%含むことが好ましく、0.5～10質量%含むことがより好ましく、1～5質量%含むことが更に好ましい。単量体単位としてのアクリレートの含有率が前記範囲を満たすことにより、アクリル系重合体（A）が十分な耐熱性、耐候性、耐熱分解性、透明性、機械物性等を発揮することができる。

【0025】

アクリル系重合体 (A) の質量平均分子量 (M_w) は、50,000～200,000 であることが好ましく、70,000～150,000 であることがより好ましい。 M_w が前記範囲を満たすことにより、アクリル系重合体 (A) が十分な耐熱性、耐候性、耐熱分解性、透明性、機械物性、流動性、成形性等を発揮することができる。また、アクリル系重合体 (A) の数平均分子量 (M_n) は、25,000～200,000 であることが好ましく、35,000～150,000 であることがより好ましい。 M_n が前記範囲を満たすことにより、アクリル系重合体 (A) が十分な耐熱性、耐候性、耐熱分解性、透明性、機械物性、流動性、成形性等を発揮することができる。なお、 M_w 及び M_n は後述する方法により測定した値である。

【0026】

アクリル系重合体 (A) の製造方法としては、例えば、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法、沈殿重合法等、公知の方法を用いることができる。これらの方法の中でも塊状重合法と懸濁重合法が好ましく、塊状重合法がより好ましい。塊状重合法は種々のアクリル樹脂を得る重合法の中でも、大量生産に向く方法であり、生産速度 (生産量)、製造コストなどの点で有利である。

【0027】

本発明では、アクリル系重合体 (A) と多官能アクリレート (B) との質量比 ((A) : (B)) は、75 : 25～90 : 10 であり、77 : 23～88 : 12 が好ましく、80 : 20～85 : 15 がより好ましい。アクリル系重合体 (A) の比率が75質量%以上であることにより、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が未硬化の状態でも固体としての取扱い性が良好となる。また、アクリル系重合体 (A) の比率が90質量%以下であることにより、後述の多官能アクリレート (B) の効果が十分発揮される。

【0028】

[多官能アクリレート (B)]

多官能アクリレート (B) は重合性成分であり、活性エネルギー線の照射により重合が進行して架橋構造を形成する。さらに、多官能アクリレート (B) は、活性エネルギー線照射前では活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の可塑剤として機能し、熱成形時の成形温度を下げる。本発明者は鋭意検討の結果、熱成形時の黄変やゲル化を防ぐ点でメタクリレートよりもアクリレートの方が優れることを見出した。なお、多官能アクリレート (B) は、架橋構造を形成するため2官能以上のアクリレートであり、3官能以上のアクリレートであることが好ましい。

【0029】

多官能アクリレート (B) は低揮発性であることが好ましい。具体的には、未硬化の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を調製する時や熱成形時に多官能アクリレート (B) の揮発量が少ないことが好ましい。そのため、多官能アクリレート (B) の質量平均分子量 (M_w) は大きい方が好ましい。多官能アクリレート (B) の質量平均分子量 (M_w) は、260以上が好ましく、360以上がより好ましく、460以上が更に好ましい。多官能アクリレート (B) の M_w の上限は特に限定されないが、例えば50,000以下とすることができる。なお、 M_w は3000以下の場合は構造式から算出した分子量を使用し、 M_w が3000を超える場合は後述する方法により測定した値を使用する。

【0030】

多官能アクリレート (B) としては、例えば、2官能アクリレートとして、1,9-ノナンジオールジアクリレート、1,10-デカンジオールジアクリレート、1,12-ドデカンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、プロポキシ化ビスフェノールAジアクリレート、アルコキシ化ビスフェノールAジアクリレート、シクロヘキサジメタノールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート、ジオキサングリコールジアクリレート、アルコキシ化ヘキサジオールジアクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、アルコキシ化ネ

10

20

30

40

50

オペンチルグリコールジアクリレート、9, 9-ビス〔4- (2-アクリロイルオキシエトキシ) フェニル〕フルオレン、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートジアクリレート; 2官能のウレタンアクリレート; 2官能のエポキシアクリレート、その他の同一分子内にアクリロイル基を平均2個有するポリマー等が挙げられる。

【0031】

また、3官能以上のアクリレートとして、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、アルコキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトール (トリ) テトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトール (ペンタ) ヘキサアクリレート、エトキシ化ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ε-カプロラクトン変性トリス (アクロキシエチル) イソシアヌレート、3官能以上のウレタンアクリレート、3官能以上のエポキシアクリレート、ポリグリセリンポリエチレンオキサイドポリアクリレート、トリペンタエリスリトールポリアクリレート、2- (2-ビニロキシエトキシ) エチルアクリレートのカチオン重合体である超多官能アクリルペンダントポリマー、その他の同一分子内にアクリロイル基を平均3個以上有するポリマー等が挙げられる。これらは単独で使用しても良く、2種以上を組み合わせて使用しても良い。

【0032】

これらの中でも、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に活性エネルギー線を照射して製造される成形体が良好な耐熱性、耐擦傷性、表面硬度、耐候性、透明性を有し、且つ低揮発性でアクリル系重合体 (A) との相溶性が良好であり、コスト面でも有利であることから、多官能アクリレート (B) としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトール (トリ) テトラアクリレート、ジペンタエリスリトール (ペンタ) ヘキサアクリレート、トリペンタエリスリトールポリアクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリアクリレート、及びそれらのアルコキシ化体とカプロラクトン変性体が好ましい。

【0033】

前述したように、本発明では、アクリル系重合体 (A) と多官能アクリレート (B) との質量比 ((A) : (B)) は、75 : 25 ~ 90 : 10であり、77 : 23 ~ 88 : 12が好ましく、80 : 20 ~ 85 : 15がより好ましい。多官能アクリレート (B) の比率が10質量%以上であることにより、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物である成形体には、活性エネルギー線の照射によって形成された架橋構造によって良好な耐熱性、耐擦傷性、表面硬度が与えられ、熱成形温度も十分低く抑えることができる。また、多官能アクリレート (B) の比率が25質量%以下であることにより、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を未硬化の状態でも固体で取り扱うことが可能になり、硬化前の成形体が優れた寸法安定性を実現できる。また、活性エネルギー線照射時の硬化収縮も十分低く抑えることができる。

【0034】

〔光重合開始剤 (C) 〕

光重合開始剤 (C) は、活性エネルギー線を照射することで開裂し、重合反応を開始させるラジカルを発生する化合物である。活性エネルギー線としては、装置コストや生産性の点から紫外・可視光線が好ましい。

【0035】

紫外線によってラジカルを発生する光重合開始剤 (C) としては、例えば、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、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、メチルオルソベンゾイルベンゾエート、4-フェニルベンゾフェノン、トープチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、チオキサントン類 (2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン等)、アセトフェノン類 (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

10

20

30

40

50

ニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、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-[2-オキソ-2-フェニルアセトキシ-エトキシ]-エチル=オキシフェニルアセタートと2-(2-ヒドロキシエトキシ)-エチル=オキシエチルアセタートとの混合物、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)、ベンゾインエーテル類(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)、アシルホスフィンオキシド類(2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド等)、メチルベンゾイルホルメート、1, 7-ビスアクリジニルヘプタン、9-フェニルアクリジン等が挙げられる。

【0036】

これらの中でも、低揮発性で且つラジカル発生能力が高いため、2-[2-オキソ-2-フェニルアセトキシ-エトキシ]-エチル=オキシフェニルアセタートと2-(2-ヒドロキシエトキシ)-エチル=オキシエチルアセタートとの混合物、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-オンを使用することが好ましい。

【0037】

また、成形体に厚みがあって深部硬化性が必要な場合や、成形体に紫外線を吸収する機能が必要な場合には、アシルホスフィンオキシド類である2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシドを使用することが好ましい。

【0038】

これらの光重合開始剤(C)は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの光重合開始剤(C)を併用する場合には、吸収波長の異なる2種以上を併用することが好ましい。また、必要に応じて、過硫酸塩(過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等)、過氧化物(ベンゾイルパーオキシド等)、アゾ系開始剤等の熱重合開始剤を併用してもよい。

【0039】

光重合開始剤(C)の含有量は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に含まれるアクリル系重合体(A)と多官能アクリレート(B)との合計100質量部に対して、0.01~10質量部が好ましく、0.1~5質量部がより好ましく、0.2~3質量部が更に好ましい。光重合開始剤(C)の含有量が0.01質量部以上であることにより、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化が十分に進行し、活性エネルギー線照射後の成形体が十分な耐熱性、耐擦傷性、表面硬度を有する。光重合開始剤(C)の含有量が10質量部以下であることにより、硬化後の成形体内に未反応の光重合開始剤(C)が残らず、硬化後の成形体が十分な耐熱性、耐擦傷性、表面硬度を有し、着色がなく、耐候性が高い。

【0040】

[その他の成分(D)]

その他の成分(D)は、必要に応じて添加される成分であり、アクリル系重合体(A)、多官能アクリレート(B)及び光重合開始剤(C)以外の成分である。その他の成分(D)としては、難燃剤、難燃助剤、可塑剤、界面活性剤、離型剤、スリッパ剤、潤滑剤、光安定剤、紫外線吸収剤、充填剤、密着性付与剤、着色剤、顔料、染料、強化剤、無機フィラー、マイカ粉、耐衝撃性改良剤、重合禁止剤、酸化防止剤、熱安定剤、pH調整剤、流動性向上剤、帯電防止剤、導電性付与剤、応力緩和剤、結晶化促進剤、加水分解抑制剤、相溶化剤、核剤、増感剤、消泡剤、カップリング剤、抗菌・防カビ剤、防錆剤等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。なお、活性エネルギー線

10

20

30

40

50

硬化性樹脂組成物は、その他の成分（D）として微量の有機溶剤を含んでもよい。

【0041】

重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン系重合禁止剤として、ヒドロキノン（HQ）、ハイドロキノンモノメチルエーテル（MEHQ）等が挙げられる。フェノール系重合禁止剤としては、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、カテコール、ピクリン酸、ターシャリーブチルカテコール、2, 6-ジターシャリーブチル-p-クレゾール（BHT）、4, 4'-チオビス〔エチレン（オキシ）（カルボニル）（エチレン）〕ビス〔2, 6-ビス（1, 1-ジメチルエチル）フェノール〕などが挙げられる。フェノチアジン系重合禁止剤としては、フェノチアジン、ビス（α-メチルベンジル）フェノチアジン、3, 7-ジオクチルフェノチアジン、ビス（α, α-ジメチルベンジル）フェノチアジン等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。なお、ここで挙げた重合禁止剤のうち、BHTなどのフェノール系重合禁止剤は、酸化防止剤としても使用することができる。

10

【0042】

酸化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノール系、ベンズイミダゾール系、リン系、イオウ系、ヒンダードアミン系などが挙げられ、ヒンダードフェノール系の酸化防止剤が好ましい。

【0043】

ヒンダードフェノール系の酸化防止剤としては、例えば、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〕、ネオオジエチレンビス〔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、3, 3', 3'', 5, 5', 5''-ヘキサ-tert-ブチル-a, a', a''-（メシチレン-2, 4, 6-トリイル）トリ-p-クレゾール、4, 6-ビス（オクチルチオメチル）-o-クレゾール、4, 6-ビス（ドデシルチオメチル）-o-クレゾール、エチレンビス（オキシエチレン）ビス〔3-（5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル）プロピオネート〕、ヘキサメチレンビス〔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〕、1, 3, 5-トリス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6（1H, 3H, 5H）-トリオン、1, 3, 5-トリス〔（4-tert-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-キシリン）メチル〕-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6（1H, 3H, 5H）-トリオン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-（4, 6-ビス（オクチルチオ）-1, 3, 5-トリアジン-2-イルアミン）フェノール等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を併用しても良い。これらの中でも低揮発性で且つ酸化防止剤としての効果が大きいため、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〕が好ましい。

20

30

【0044】

また、リン系の酸化防止剤としては、例えば、トリス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）フォスファイト、ビス（2, 4-ビス（1, 1-ジメチルエチル）-6-メチルフェニル）エチルエステル亜りん酸、テトラキス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）（1, 1-ビフェニル）-4, 4'-ジイルビスホスフォナイト、ビス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2, 4-ジクミルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラキス（2, 4-tert-ブチルフェニル）（1, 1-ビフェニル）-4, 4'-ジイルビスホスフォナイト、ジ-tert-ブチル-m-クレジル-ホスフォナイト等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

40

【0045】

紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾトリアジン系化合物、ベンゾエート系化合物、ベンゾフェノン系化合物、オキシベンゾフェノン系化合物

50

、フェノール系化合物、オキサゾール系化合物、マロン酸エステル系化合物、シアノアクリレート系化合物、ラクトン系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾオキサジノン系化合物等が挙げられる。これらの中でも、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾトリアジン系化合物が好ましい。これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0046】

光安定剤としては、例えば、ヒンダードアミン系の酸化防止剤が挙げられる。ヒンダードアミン系のラジカル補足剤である1次酸化防止剤としては、例えば市販品では、Chimassorb 2020FDL、Chimassorb 944FDL、Tinuvin 622SF、Uvinul 5050H、Tinuvin 144、Tinuvin 765、Tinuvin 770DF、Tinuvin 4050FF（以上商品名、BASF社製）等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

10

【0047】

離型剤やスリップ剤としては、例えば、脂肪酸、脂肪酸アマイド、有機リン酸化合物、リン酸エステル化合物、酸性リン酸エステル化合物、フッ素含有化合物、シリコン系化合物、長鎖アルキル基を有する化合物、パラフィン、ワックス、油脂、長鎖アルキルアルコール等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0048】

〔活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の調製方法〕

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を均一な状態で得るためには、固体のアクリル系重合体（A）と多官能アクリレート（B）とを混合する必要がある。そのため、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の調製方法としては、例えば、揮発性成分を使用する方法、加熱混練する方法等が挙げられる。

20

【0049】

（揮発性成分を使用する方法）

揮発性成分を使用する方法は、アクリル系重合体（A）を液状で取り扱うために溶剤等の揮発性成分を使用する方法である。例えば、アクリル系重合体（A）と揮発性成分とを混合してシラップ状の液体を得た後、多官能アクリレート（B）、光重合開始剤（C）、及び必要に応じてその他の成分（D）を加えて混合することで、均一なシラップ状の液体が得られる。次いで、揮発性成分を除去することで、固体状で未硬化の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られる。

30

【0050】

前記揮発性成分としては、例えば、溶剤や低分子量の重合性成分が挙げられる。溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン（MIBK）、ジイソブチルケトン（DIBK）、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、イソホロン等のケトン類、トルエン、キシレン、ノルマルヘキサン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ノルマルヘプタン、ナフサ、ターペン、石油ベンジン、d-リモネン、イソパラフィン類、エチルベンゼン、キシレン、ベンゼン等の炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ノルマルプロピルアルコール、イソブタノール、1-ブタノール、2-ブタノール等のアルコール類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等の酢酸エステル類、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モノエチルエーテル、エチレングリコールモノノルマルブチルエーテル、エチレングリコールモノターシャリーブチルエーテル、酢酸2-メトキシメチル、酢酸2-エトキシエチル等のセロソルブ類やグリコールエーテル類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類、ジクロロメタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、1,2-ジクロロプロパン等の塩化炭化水素類、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）等の含窒素溶剤、γ-ブチロラクトン、乳酸エチル等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

40

【0051】

低分子量の重合性成分としては、分子量が260未満の1官能の重合性成分が挙げられ

50

る。例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*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、スチレン、 α -メチルスチレン等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0052】

アクリル系重合体（A）を液体として扱うため、アクリル系重合体（A）の製造を塊状重合法によって行い、その重合率を制御することもできる。例えば、アクリル系重合体（A）の原料である単量体を塊状重合法によって重合させて重合率20～80%程度のシラップ状液体を製造する。前記シラップ状液体に多官能アクリレート（B）、光重合開始剤（C）、及び必要に応じてその他の成分（D）を添加し混合して均一な液体を得る。その後、残存した単量体を脱気押出等の方法で除去する。この時、塊状重合法に使用するアクリル系重合体（A）の原料である単量体としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレートが好ましい。単量体はより揮発しやすい方が好ましい。

【0053】

（加熱混練する方法）

加熱混練する方法は、固体のアクリル系重合体（A）を、多官能アクリレート（B）、光重合開始剤（C）、及び必要に応じてその他の成分（D）と混合するために加熱する方法である。加熱温度はアクリル系重合体（A）が溶融する温度であることが好ましいが、アクリル系重合体（A）が多官能アクリレート（B）で膨潤し始める温度まで加熱すれば、均一な活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られる場合がある。一方、加熱温度は300℃以下が好ましく、250℃以下がより好ましい。加熱温度が300℃以下であればアクリル系重合体（A）の熱分解を防ぐことができる。また、加熱温度が250℃以下であれば多官能アクリレート（B）が混練時に異常重合する現象を抑えやすくなる。加熱混練する装置としては、一般的な混練装置を適用することが可能であり、例えば、ロールミル、ニーダ、バンバリーミキサー、2軸押出機、単軸押出機等が挙げられる。

【0054】

〔成形体（未硬化）〕

本発明に係る成形体（以下、未硬化の成形体とも示す）は、本発明に係る活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が熱成形された成形体であって、活性エネルギー線の照射によって硬化可能である。活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の熱成形方法としては、射出成形、シート成形、ブロー成形、インジェクションブロー成形、インフレーション成形、Tダイ成形、プレス成形、押出成形、発泡成形、流延法によるフィルム成形等、公知の方法を用いることが可能であり、圧空成形、真空成形等の二次加工成形法も用いることができる。熱成形の際の熱成形温度は、80～250℃が好ましく、100～200℃がより好ましい。

【0055】

〔成形体（硬化物）〕

本発明に係る成形体（以下、硬化物である成形体とも示す）は、本発明に係る活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化物である。硬化物である成形体は、前記未硬化の成形体に対して活性エネルギー線を照射することで得ることができる。活性エネルギー線としては、例えば、紫外線、可視光線、電子線等が挙げられるが、紫外線を使用することが装置サイズ、コスト、光重合開始剤（C）との組み合わせの点で好ましい。以下、紫外線を使用する場合について説明する。紫外線を発生させる光源としては、例えば、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、LED（発光ダイオード）、無電極ランプ等が挙げられる。使用する紫外線領域中の波長帯は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の透過スペクトルと光重合開始剤（C）の吸収波長を考慮して選択することが好ましい。

【0056】

紫外線の照射量は、光重合開始剤（C）の吸収波長や含有量に応じて決定すればよい。例えば積算光量は400～4000 mJ/cm²が好ましく、400～2000 mJ/cm²

m^2 がより好ましい。積算光量が $400 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以上であれば、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を十分に硬化させることができ、表面硬度が上昇し、耐擦傷性が向上する。また、積算光量が $4000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 以下であれば、硬化物である成形体の着色や基材の劣化を防止することができる。照射強度も特に制限されないが、基材の劣化等を招かない程度の出力に抑えることが好ましい。

【0057】

紫外線照射時の成形体の温度は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化反応の進行に影響を与える。紫外線照射時の成形体の温度は、 $20 \sim 200^\circ\text{C}$ が好ましく、 $40 \sim 150^\circ\text{C}$ がより好ましく、 $50 \sim 130^\circ\text{C}$ が更に好ましい。紫外線照射時の成形体の温度が 20°C 以上であることにより、発生するラジカルの反応性が高く、多官能アクリレート（B）の運動性も高いため反応率が高くなる。反応率が高いと架橋構造が形成されやすく、耐熱性、耐擦傷性、表面硬度などが向上する。また、残存二重結合基量が少ないため耐候性に優れる硬化物である成形体を得られる。一方、紫外線照射時の成形体の温度が 200°C 以下であることにより、成形体の形状を活性エネルギー照射後まで維持することができる。また、硬化収縮や熱収縮が大きくなることによる寸法安定性の低下や割れの発生を防ぐことができる。また、紫外線照射時に成形体を加熱する時間は短い方が好ましい。

【0058】

〔用途〕

本発明に係る活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、各種成形体の材料として好適に用いることができる。該成形体の用途としては、例えば、家庭用品、OA機器、AV機器、電池電装用途、照明機器、ハウジング用途、サニタリー用途、弾性遊戯機器用途、ヘッドランプカバー、リアランプカバー、リアコンビランプカバー、バイザー、バグガード、計器カバー、メータパネル等の車両用部品、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機ELディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ、リアプロジェクションテレビ等のディスプレイに用いられる導光板、拡散板、偏光板保護フィルム、 $1/4$ 波長板、 $1/2$ 波長板、視野角制御フィルム、液晶光学補償フィルム等の位相差フィルム、ディスプレイ前面板、ディスプレイ基盤、レンズ、タッチパネル、太陽電池に用いられる透明基盤等が挙げられる。該成形体は、その他にも、光通信システム、光交換システム、光計測システムの分野において、導波路、レンズ、光ファイバー、光ファイバーの被覆材料、LEDのレンズ、レンズカバーなどにも用いることができる。また、該成形体は他の樹脂の改質材として用いることもできる。

【実施例】

【0059】

以下、具体的な実施例及び比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0060】

〔評価方法〕

（マルテンス硬さ）

本発明では、下記の条件で測定した数値をマルテンス硬さとして扱った。

装置：FISCHERSCOPE HM2000（商品名、ヘルムートフィシャー社製、微小硬度計）

圧子：ビッカース圧子（四面ダイヤモンド錐体）

評価プログラム：〔押し込み（ $100 \text{ mN} / 5 \text{ 秒}$ ）〕→〔クリープ（ 100 mN 、5秒）→〔除荷（ $100 \text{ mN} / 5 \text{ 秒}$ ）〕。

【0061】

（ M_w 及び M_n の測定）

重合体の M_w 及び M_n は、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）（東ソー（株）製、商品名：HLC-8220）を使用し、以下の条件にて測定した。

カラム：TSK GUARD コバルトLUMN SUPER HZ-L（ $4.6 \times 35 \text{ mm}$ ）と2本のTSK-GEL SUPER HZM-N（ $6.0 \times 150 \text{ mm}$ ）を直列

に接続

溶離液：テトラヒドロフラン

測定温度：40℃

流速：0.6 mL/分

尚、重合体のMw及びMnは、Polymer Laboratories製のPMM A (Mp (ピークトップ分子量) = 141, 500、55, 600、10, 290及び1, 590の4種)を用いて作成した検量線を使用して求めた。

【0062】

(常温取り扱い性)

ペレット状で未硬化の活性エネルギー線硬化性樹脂を、温度23℃、湿度50%の条件で粒子同士の凝集が無く元の性状を維持できるかを確認した。評価は以下の基準で行った。

○：ペレット状を維持できる。

×：粒子同士の凝集がある。

【0063】

[原料]

実施例及び比較例において使用した原料について以下に示す。

- ・メチルメタクリレート (MMA)：三菱レイヨン社製、アクリエステルM (商品名)
- ・メチルアクリレート (MA)：三菱化学社製
- ・メタクリル酸アルキル (SLMA)：三菱レイヨン社製、アクリエステルSLMA (商品名)
- ・2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオンアミジン) 二塩酸塩 (V-50)：和光純薬工業社製
- ・2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (V-60 (AIBN))：和光純薬工業社製
- ・1-オクタンチオール：和光純薬工業社製
- ・硫酸ナトリウム：和光純薬工業社製
- ・メタクリル酸2-スルホエチルナトリウム：三菱レイヨン社製、アクリエステルSEM-Na (商品名)
- ・1, 9-ノナンジオールジメタクリレート (C9DMA)：新中村化学工業社製、NKエステルNOD-N (商品名)
- ・1, 9-ノナンジオールジアクリレート (C9DA)：大阪有機化学工業社製、V#260 (商品名)
- ・トリメチロールプロパントリメタクリレート (TMPTMA)：新中村化学工業社製、NKエステルTMPT (商品名)
- ・トリメチロールプロパントリアクリレート (TMPTA)：東亜合成社製社製、アロニックスM-309 (商品名)
- ・ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート (DTMPTA)：東亜合成社製、アロニックスM-408 (商品名)
- ・ジペンタエリスリトール (ペンタ) ヘキサアクリレート (DPHA)：日本化薬社製、KAYARAD DPHA (商品名)
- ・2-[2-オキソ-2-フェニルアセトキシ-エトキシ]-エチル=オキシフェニルアセタートと2-(2-ヒドロキシエトキシ)-エチル=オキシエチルアセタートとの混合物 (Irg. 754)：BASF社製、Irgacure 754 (商品名)
- ・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 (Irg. 127)：BASF社製、Irgacure 127 (商品名)
- ・ペンタエリスリトールテラキス [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]：BASF社製、Irganox 1010 (商品名)
- ・4-メトキシフェノール (MEHQ)：東京化成工業社製。

【0064】

〔製造例 1〕分散剤 (1) の合成

攪拌機、冷却管及び温度計を備えた容量 1 2 0 0 L の反応容器内に、1 7 質量 % 水酸化カリウム水溶液を 6 1 . 6 質量部、MMA を 1 9 . 1 質量部及び脱イオン水を 1 9 . 3 質量部仕込んだ。次いで、反応装置内の液を室温にて攪拌し、発熱ピークを確認した後、更に 4 時間攪拌した。この後、反応装置内の反応液を室温まで冷却してメタクリル酸カリウム水溶液を得た。

【0 0 6 5】

次いで、攪拌機、冷却管及び温度計を備えた容量 1 , 0 5 0 L の反応容器内に、脱イオン水を 9 0 0 質量部、アクリエステル S E M - N a を 6 0 質量部、前記メタクリル酸カリウム水溶液を 1 0 質量部及び MMA を 1 2 質量部入れて攪拌し、重合装置内を窒素置換しながら、5 0 °C に昇温した。その中に、重合開始剤として V - 5 0 を 0 . 0 8 部添加し、更に 6 0 °C に昇温した。昇温後、滴下ポンプを利用して MMA を 0 . 2 4 部 / 分の速度で 7 5 分間連続的に滴下した。反応溶液を 6 0 °C で 6 時間保持した後、室温に冷却して、透明な水溶液である固形分 1 0 質量 % の分散剤 (1) を得た。

【0 0 6 6】

〔製造例 2〕アクリル系重合体 (A - 1) の合成

脱イオン水 1 5 0 質量部、硫酸ナトリウム 0 . 3 質量部及び製造例 1 で製造した分散剤 (1) 0 . 2 6 質量部を混合して懸濁用水分散媒を調製した。冷却管付セパラブルフラスコに、MMA を 9 9 質量部、MA を 1 質量部、連鎖移動剤として n - オクタンチオールを 0 . 2 質量部、A I B N を 0 . 1 質量部仕込み、攪拌して均一な原料組成物を得た。次いで、該原料組成物に前記懸濁用水分散媒を加えた後、窒素バブリングによりセパラブルフラスコ内の雰囲気窒素を置換しながら、攪拌回転数を上げてシラップ分散液を得た。該シラップ分散液を 7 5 °C に昇温し、セパラブルフラスコの外温を保持した。重合発熱ピークが出た後、該シラップ分散液が 7 5 °C になった時点で、該シラップ分散液を 8 5 °C に昇温し、3 0 分保持して重合を完結させ、懸濁液を得た。該懸濁液を 4 0 °C 以下に冷却した後に、該懸濁液を濾過布で濾過し、濾過物を脱イオン水で洗浄し、4 0 °C で 1 6 時間乾燥して、アクリル系重合体 (A - 1) を得た。アクリル系重合体 (A - 1) の質量平均分子量 M_w は 9 8 , 0 0 0 、数平均分子量 M_n は 5 2 , 0 0 0 であった。

【0 0 6 7】

〔製造例 3〕アクリル系重合体 (A - 2) の合成

脱イオン水 1 5 0 質量部、硫酸ナトリウム 0 . 3 質量部及び製造例 1 で製造した分散剤 (1) 0 . 2 6 質量部を混合して懸濁用水分散媒を調製した。冷却管付セパラブルフラスコに、MMA を 7 0 質量部、S L M A を 3 0 質量部、連鎖移動剤として n - オクタンチオールを 0 . 2 質量部、A I B N を 0 . 1 質量部仕込み、攪拌して均一な原料組成物を得た。次いで、該原料組成物に前記懸濁用水分散媒を加えた後、窒素バブリングによりセパラブルフラスコ内の雰囲気窒素を置換しながら、攪拌回転数を上げてシラップ分散液を得た。該シラップ分散液を 7 5 °C に昇温し、セパラブルフラスコの外温を保持した。重合発熱ピークが出た後、該シラップ分散液が 7 5 °C になった時点で、該シラップ分散液を 8 5 °C に昇温し、3 0 分保持して重合を完結させ、懸濁液を得た。該懸濁液を 4 0 °C 以下に冷却した後に、該懸濁液を濾過布で濾過し、濾過物を脱イオン水で洗浄し、4 0 °C で 1 6 時間乾燥して、アクリル系重合体 (A - 2) を得た。アクリル系重合体 (A - 2) の M_w は 1 0 5 , 0 0 0 、 M_n は 5 4 , 0 0 0 であった。

【0 0 6 8】

〔多官能 (メタ) アクリレート の加熱試験〕

多官能 (メタ) アクリレートが熱成形時に異常重合したり着色したりしないことを確認するため、加熱試験を実施した。加熱試験では、多官能 (メタ) アクリレート 1 0 0 質量部に対して M E H Q を 0 . 2 質量部、I r g a n o x 1 0 1 0 を 1 . 0 質量部添加して、これを試験管に約 0 . 5 m L 投入して 2 0 0 °C で 3 0 分間加熱し、前後の変化を観察した。結果を表 1 に示す。表 1 に示されるように、メタクリレートはいずれも着色し、ゲル化したものもあったのに対して、アクリレートはいずれも外観の変化が無く、ゲル化も発

生しなかった。また、いずれのサンプルも試験前後での揮発は確認できなかった。以下の実施例では、DTMPTAとDPHAを多官能アクリレート（B）として使用した。

【0069】

【表1】

多官能(メタ) アクリレート	分子量 [g/mol]	MEHQ [質量部]	Irganox 1010 [質量部]	200℃で30分 加熱後の変化
TMPTMA	338	0.2	1.0	着色あり、ゲル化
TMPTA	296	0.2	1.0	変化なし
C9DMA	296	0.2	1.0	着色あり
C9DA	268	0.2	1.0	変化なし
DTMPTA	467	0.2	1.0	変化なし
DPHA	557	0.2	1.0	変化なし

10

【0070】

【実施例1】

製造例2のアクリル系重合体（A-1）8.5gとアセトン34gとを混合し、50℃で約1時間攪拌して均一で透明なシラップ状溶液を得た。次いでDTMPTAを1.5g、MEHQを20mg、Irganox 1010を50mg、Irgacure 127を50mg投入し、均一で透明なシラップ状溶液になるまで攪拌した。得られたシラップ状溶液をガラス板上に塗布した後、60℃の乾燥機で2時間乾燥させた。得られたフィルム状サンプルを粉碎し、ペレット状で未硬化の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。未硬化の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は室温23℃、湿度50%の環境下でペレットとして取り扱うことが可能であり、ペレットの粒同士が融着したり、多官能アクリレート（B）であるDTMPTAがブリードしたりすることは無かった。

20

【0071】

次に、ペレット状で未硬化の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物をフィルム状に熱成形した。まず、188μmの厚さのポリエチレンフタレート（PET）製のフィルム2枚の間に、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製の0.5mmの厚さのスペーサーを使用してペレット状で未硬化の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物約1.5gを挟持した。次いで熱プレス機（東洋精機社製、製品名：ミニテストプレス）を使用し、約3分間予熱後、約1MPaの圧力で約3分間熱プレス成形することで0.5mmの厚さのフィルム状サンプル片を得た。なお、熱プレス成形温度は、所定の厚さで均一なフィルム状サンプルが得られる最低の温度とした。具体的には、前記方法を100℃から10℃刻みで上昇させながら試していった。樹脂が均一な厚みで広がり円盤状になる最低の温度を熱プレス成形温度とした。本実施例では、熱プレス成形温度は130℃であり、得られたフィルム状サンプルは透明で表面のタック感は無かった。

30

40

【0072】

次に、前記フィルム状サンプルに、紫外線を照射することで硬化させた。紫外線照射装置としては6インチ・UVコンベアーシステム（ヘレウス社製、Model LC-6B Benchtop Conveyor（商品名））を使用し、Dバルブを使用して積算光量が1000mJ/cm²になるように調整した。前記フィルム状サンプルを厚さ2mmの鉄板の上にセロテープ（登録商標）で貼り付けて乾燥機に投入し、60℃に加熱した。60℃に加熱された鉄板ごとフィルム状サンプルをコンベアーに投入し、紫外線を照射して硬化させた。得られたフィルム状サンプルは透明であり、紫外線照射前後で、マルテンス硬さが61N/mm²から148N/mm²まで上昇した。評価結果を表2に示す。

【0073】

50

〔実施例 2、3〕

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の組成を表 2 に記載のように変更した以外は、実施例 1 と同様に実施した。評価結果を表 2 に示す。実施例 2、3 では、実施例 1 と同様に透明なフィルム状サンプルが得られ、紫外線照射によってマルテンス硬さが上昇した。

【0074】

〔比較例 1〕

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の組成をアクリル系重合体（A-1）のみとした以外は、実施例 1 と同様に実施した。評価結果を表 2 に示す。マルテンス硬さは良好であったが、熱プレス成形に必要な温度が 200℃であり、実施例 1～3 と比較して 70℃高かった。

【0075】

〔比較例 2〕

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の組成をアクリル系重合体（A-2）のみとした以外は、実施例 1 と同様に実施した。評価結果を表 2 に示す。熱プレス成形温度は 130℃であり実施例 1～3 と同等であったが、紫外線照射前のマルテンス硬さが 101 N/mm² であり、実施例 1～3 よりも高かった。

【0076】

〔比較例 3〕

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の組成を表 2 に記載のように変更した以外は、実施例 1 と同様に実施した。評価結果を表 2 に示す。本比較例では、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が多官能アクリレート（B）を 30 質量%含むため、紫外線照射前の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が柔らかくなりすぎてしまい、常温取り扱い性が「×」となった。また、マルテンス硬さは紫外線照射前が 5 N/mm² でありとても低く、特定の形状が維持できない可能性があった。さらに、紫外線照射後のマルテンス硬さも 51 N/mm² と低い値であった。

【0077】

〔比較例 4〕

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の組成を表 2 に記載のように変更した以外は、実施例 1 と同様に実施した。評価結果を表 2 に示す。本比較例では、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が多官能アクリレート（B）を 5 質量%しか含まないため、紫外線照射前の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が比較的硬く、熱プレス成形温度が実施例 1～3 と比較して 20℃高くなった。また、マルテンス硬さは、紫外線照射前が 118 N/mm²、紫外線照射後が 128 N/mm² であり、紫外線照射による高硬度化がほとんど進まないことがわかった。

【0078】

10

20

30

【表 2】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
アクリル系重合体(A) (質量%)	A-1	85	80	80	100		70	95
	A-2					100		
多官能アクリレート(B) (質量%)	DTPMTA	15		20			30	5
	DPHA		20					
光重合開始剤(C) (質量%)	Irgacure 127	0.5		0.5			0.5	0.5
	Irgacure 754		0.5					
その他の成分(D) (質量%)	MEHQ	0.2	0.2	0.2			0.2	0.2
	Irganox 1010	1	1	1			1	1
常温取り扱い性		○	○	○	○	○	×	○
熱プレス成形温度(°C)		130	130	130	200	130	110	150
マルテンス硬さ (N/mm ²)	紫外線照射前	61	42	33	191	101	5	118
	紫外線照射後	148	108	108	-	-	51	124

【産業上の利用可能性】

【0079】

本発明に係る活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、高い耐熱性、優れた耐擦傷性、表面硬度を有するため、例えば、家庭用品、OA機器、AV機器、電池電装用、照明機器、ハウジング用途、サニタリー用途、弾性遊戯機器用途、ヘッドランプカバー、リアランプカバー、リアコンビランプカバー、バイザー、バグガード、計器カバー、メータパネル等の車両用部品、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機ELディスプレイ、フィールドエミッションディスプレイ、リアプロジェクションテレビ等のディスプレイに用いられる導光板、拡散板、偏光板保護フィルム、1/4波長板、1/2波長板、視野角制御フィルム、液晶光学補償フィルム等の位相差フィルム、ディスプレイ前面板、ディスプレイ基盤、レンズ、タッチパネル、太陽電池に用いられる透明基盤等に好適に用いることができる。その他にも、光通信システム、光交換システム、光計測システムの分野において、導波路、レンズ、光ファイバー、光ファイバーの被覆材料、LEDのレンズ、レンズカバーなどにも用いることができる。また、他の樹脂の改質材として用いることもできる。

フロントページの続き

(72)発明者 岡本 英子

広島県大竹市御幸町２０番１号 三菱レイヨン株式会社内

Fターム(参考) 2K009 AA15 CC24 DD05

4J011 PA69 PC02 PC07 PC08 QA12 QA23 QA24 SA06 SA61

4J026 AA45 BA28 DA12 DB07 GA07