

(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4月20日(20.04.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/064970 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)
B32B 27/16 (2006.01) *C09D 4/02* (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01) *C09D 7/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/077248
- (22) 国際出願日: 2016年9月15日(15.09.2016)
- (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 2015-201974 2015年10月13日(13.10.2015) 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番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 申 東美(SHIN Dongmi); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式会社千葉工場内 Chiba (JP). 伊藤 正広(ITO Masahiro); 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通12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20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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ACTIVE ENERGY RAY-CURABLE RESIN COMPOSITION, COATING MATERIAL, COATING FILM, AND 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、及びフィルム

(57) Abstract: Provided are: an active energy ray-curable resin composition which exhibits excellent compatibility with various resin materials, while providing a cured product that has various excellent properties such as hardness, smoothness and blocking resistance; a coating material which contains this resin composition; a coating film which is obtained from this coating material; and a multilayer film which has a layer composed of this coating film. An active energy ray-curable resin composition which is characterized by containing inorganic fine particles (A) having an average particle diameter within the range of 80-250 nm and a matrix resin (B), and which is also characterized in that: the mass ratio of the inorganic fine particles (A) to the matrix resin (B), namely the mass ratio (A)/(B) is within the range of from 30/70 to 70/30; and the matrix resin (B) contains, as an essential component, a dendrimer type poly(meth)acrylate compound (B1).

(57) 要約: 様々な樹脂材料との相溶性に優れ、かつ、硬化物における硬度や平滑性、耐ブロッキング性等の諸性能に優れ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、及び該塗膜からなる層を有する積層フィルムを提供すること。平均粒子径が80~250nmの範囲である無機微粒子(A)と、マトリックス樹脂(B)とを含有し、前記無機微粒子(A)と前記マトリックス樹脂(B)との質量比[(A)/(B)]が30/70~70/30の範囲であり、前記マトリックス樹脂(B)がデンドリマー型ポリ(メタ)アクリレート化合物(B1)を必須の成分と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。

WO 2017/064970 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、及びフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、様々な樹脂材料との相溶性に優れ、かつ、硬化物における硬度や平滑性、耐ブロッキング性等の諸性能に優れ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に関する。

背景技術

[0002] 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樹脂材料は、有機系材料のみからなる樹脂材料と比較して、硬化塗膜の高硬度化、屈折率の調整、耐ブロッキング性の付与など、高性能化や新機能の付与が可能となる新規材料として近年注目を集めている。無機微粒子分散型樹脂材料の用途は様々であるが、例えば、成形品やディスプレイ表面、各種フィルム材料を傷付きから保護するためのハードコート剤として広く用いられている。無機微粒子の添加による高性能化をより顕著なものとするために無機微粒子をより多く含有する樹脂材料の開発が期待されているが、多量の無機微粒子を含有する樹脂材料は無機微粒子の経時的な沈殿が生じやすく保存安定性に劣る他、有機系樹脂材料との相溶性が低い場合がある、塗膜の透明性や平滑性が低下する等の欠点があった。

[0003] 無機微粒子分散型樹脂材料として、グリシジルメタアクリレートのアクリル重合体にアクリル酸を付加して得られるポリマー、トリメチロールプロパントリアクリレート、多官能ウレタンアクリレート、及び平均粒子径が297～540nmの範囲であるシリカ微粒子を含有する防眩フィルム用樹脂組成物が知られている（特許文献1参照）。このような分散体は、有機系のみからなるハードコート剤と比較すると高硬度な塗膜が得られるものの、樹脂組成物の不揮発分中にシリカ微粒子を17%程度しか含有していないため、

より高い表面硬度が求められる近年の市場要求レベルに達するものではなかった。また、防眩フィルム用途の樹脂組成物であるため、含有するシリカ微粒子の粒子径が非常に大きく、透明性の高い硬化塗膜を実現するものではなかった。この他、アクリロイル基当量が 214 g/eq 、水酸基価が 262 mg KOH/g 、重量平均分子量が $40,000$ のアクリル重合体と、平均粒子径が $55 \sim 90 \text{ nm}$ の範囲であるアルミナ微粒子やジルコニア微粒子とを含有する反応性分散体が知られている（特許文献2参照）。このような分散体は、有機系のみからなるハードコート剤と比較すると高硬度な塗膜が得られるものの、分散体中の無機微粒子の平均粒子径が小さいため、昨今益々高まる塗膜硬度の要求レベルに対し十分な塗膜硬度が得られるものではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-62539号公報

特許文献2：特開2007-289943号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明が解決しようとする課題は、様々な樹脂材料との相溶性に優れ、かつ、硬化物における硬度や平滑性、耐ブロッキング性等の諸性能に優れ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ことにある。

課題を解決するための手段

[0006] 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、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物中の無機微粒子の大きさを平均粒子径が $80 \sim 250 \text{ nm}$ の範囲とすること、マトリックス樹脂として dendrimer 型ポリ（メタ）アクリレートを用いることにより、様々な樹脂材料との相溶性に優れ、かつ、硬化物における硬度や平滑性、耐ブロッキング性等の諸性能に優れる

活性エネルギー線硬化型樹脂組成物となることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0007] 即ち、本発明は、平均粒子径が80～250nmの範囲である無機微粒子（A）と、マトリックス樹脂（B）とを含有し、前記無機微粒子（A）と前記マトリックス樹脂（B）との質量比〔（A）／（B）〕が30/70～70/30の範囲であり、前記マトリックス樹脂（B）がデンドリマー型ポリ（メタ）アクリレート化合物（B1）を必須の成分と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に関する。

[0008] 本発明は更に、前記樹脂組成物を含む塗料に関する。

[0009] 本発明は更に、前記塗料からなる塗膜に関する。

[0010] 本発明は更に、前記塗膜からなる層を一層以上有する積層フィルムに関する。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、様々な樹脂材料との相溶性に優れ、かつ、硬化物における硬度や平滑性、耐ブロッキング性等の諸性能に優れ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、及び該塗膜からなる層を有する積層フィルムを提供できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の樹脂組成物を製造する際に用いることが出来る湿式ボールミルの縦断面図である。

[図2]本発明の樹脂組成物を製造する際に用いることが出来る湿式ボールミルの軸封装置の縦断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本願発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、平均粒子径が80～250nmの範囲である無機微粒子（A）と、マトリックス樹脂（B）とを含有し、前記無機微粒子（A）と前記マトリックス樹脂（B）との質量比〔（A）／（B）〕が30/70～70/30の範囲であり、前記マトリックス樹脂（B）がデンドリマー型ポリ（メタ）アクリレート化合物（B1）を必須の成

分とすることを特徴とする。

[0014] 本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、平均粒子径が80～250 nmの範囲である前記無機微粒子（A）を含有することにより、硬化物における硬度や平滑性、耐ブロッキング性等の諸性能に優れるものとなる。前記無機微粒子（A）の平均粒子径が80 nm未満の場合には得られる塗膜の表面硬度が低下し、250 nmを超える場合には得られる塗膜の平滑性が低下する。更に、硬化物における硬度や平滑性、耐ブロッキング性等の諸性能に一層優れることから、前記無機微粒子（A）の平均粒子径が90～180 nmの範囲であることがより好ましく、100～150 nmの範囲であることが特に好ましい。

[0015] 尚、本願発明において前記無機微粒子（A）の平均粒子径は、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物中の粒子径を以下の条件で測定した値である。

粒子径測定装置：大塚電子株式会社製「ELS Z-2」

粒子径測定サンプル：活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を不揮発分1質量%のメチルイソブチルケトン溶液としたもの。

[0016] 本願発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が含有する前記無機微粒子（A）は、原料となる無機粒子（a）をマトリックス樹脂（B）、或いはマトリックス樹脂（B）と有機溶剤との配合物に分散させることにより得られる。前記無機粒子（a）は、例えば、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。

[0017] これら無機粒子（a）の中でも、入手が容易で扱いが簡便なことからシリカ粒子が好ましい。シリカ粒子は、例えば、フュームドシリカや、沈殿法シリカ、ゲルシリカ、ゾルゲルシリカ等と呼ばれる湿式シリカなど各種のシリカ粒子が挙げられ、いずれを用いても良い。

[0018] 前記無機粒子（a）は、各種シランカップリング剤にて微粒子表面に官能基を導入したものでも良い。該無機粒子（a）の表面に官能基を導入することにより、前記マトリックス樹脂（B）等の有機成分との混和性が高まり、

保存安定性が向上する。

[0019] 前記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；

[0020] 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

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；

[0021] 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；

[0022] 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；

[0023] 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等、アミノ系のシランカップリング剤；

[0024] 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；

[0025] 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；

[0026] 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；

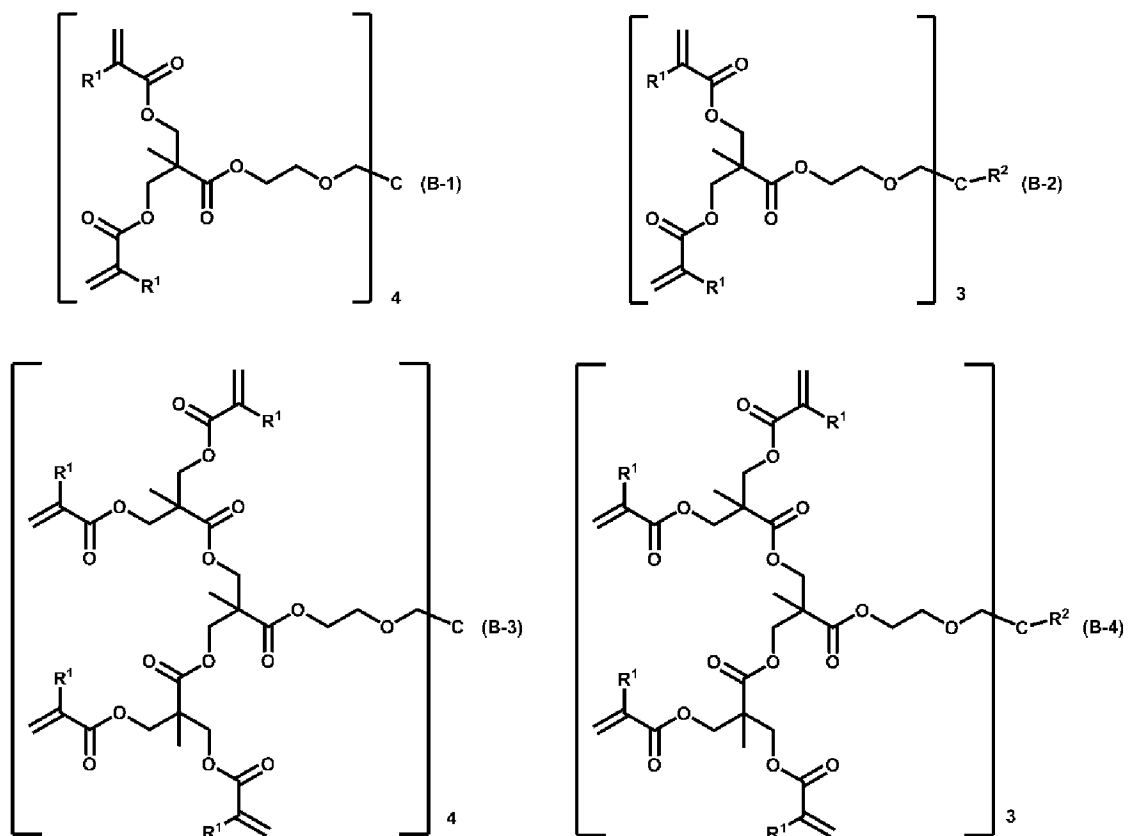
[0027] ビス (トリエトキシシリルプロピル) テトラスルファイド等、スルフィド系のシランカップリング剤；

[0028] 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、

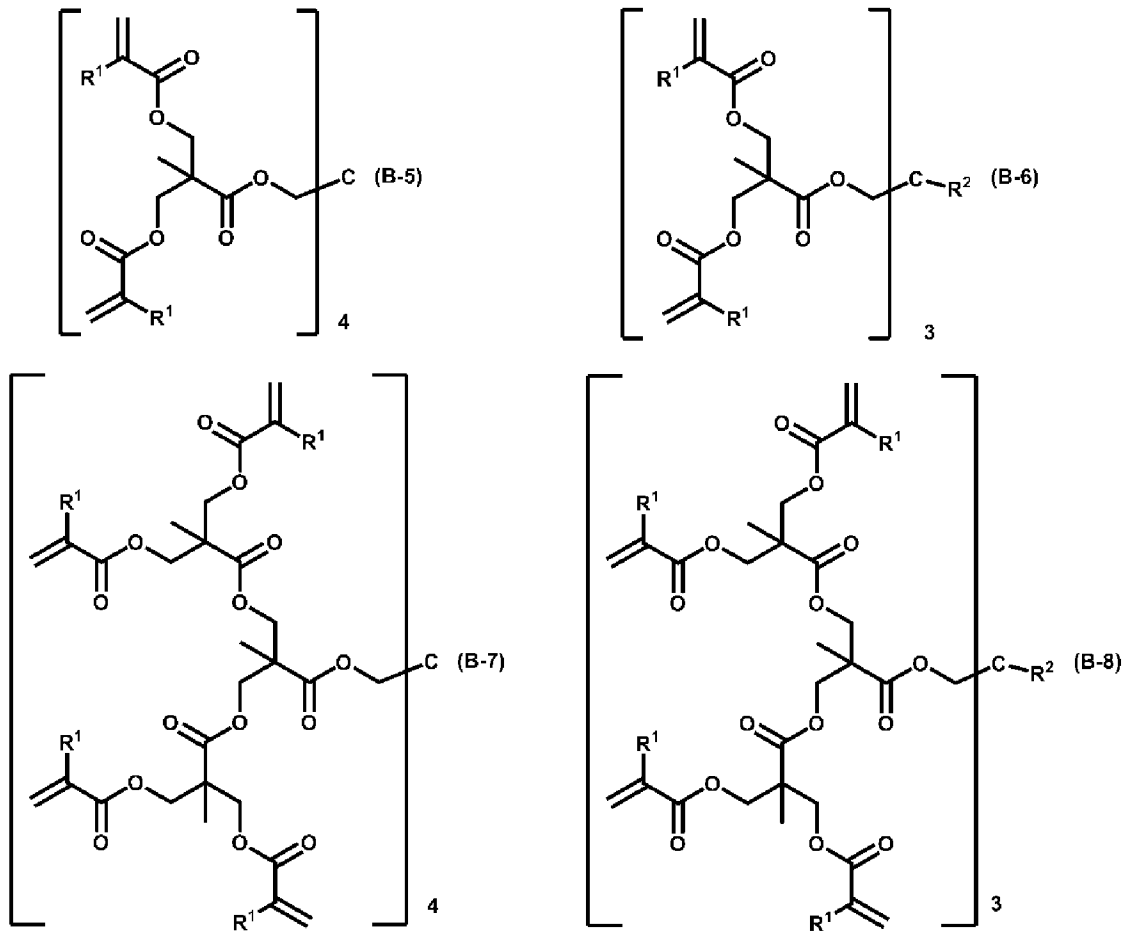
前記マトリックス樹脂（Ｂ）などの有機成分との混和性に優れ、表面硬度が高く平滑性にも優れる硬化塗膜が得られることから、（メタ）アクリロキシ系のシランカップリング剤が好ましく、３－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランがより好ましい。

[0029] 本発明で用いるマトリックス樹脂（Ｂ）は、デンドリマー型ポリ（メタ）アクリレート化合物（Ｂ１）を必須の成分とする。デンドリマー型ポリ（メタ）アクリレート化合物とは、規則性のある多分岐構造を有し、各分岐鎖の末端に（メタ）アクリロイル基を有する化合物のことをいい、デンドリマー型の他、ハイパーブランチ型或いはスターポリマーなどと呼ばれている。このような化合物は、例えば、下記構造式（Ｂ－１）～（Ｂ－８）で表されるものなどが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、規則性のある多分岐構造を有し、各分岐鎖の末端に（メタ）アクリロイル基を有する化合物であればいずれのものも用いることができる。

[0030] [化1]



[0031] [化2]



(式中 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 は炭素原子数 1 ～ 4 の炭化水素基を表す。)

[0032] 本発明では、このような分子構造を有するデンドリマー型ポリ(メタ)アクリレート化合物(B1)として、大阪有機化学株式会社製「ビスコート#1000」[重量平均分子量(Mw) 1,500～2,000、一分子あたりの平均(メタ)アクリロイル基数14]、「ビスコート1020」[重量平均分子量(Mw) 1,000～3,000]、「SIRIUS501」[重量平均分子量(Mw) 15,000～23,000]、MIWON社製「SP-1106」[重量平均分子量(Mw) 1,630、一分子あたりの平均(メタ)アクリロイル基数18]、SARTOMER社製「CN2301」、「CN2302」[一分子あたりの平均(メタ)アクリロイル基数16]、「CN2303」[一分子あたりの平均(メタ)アクリロイル基数6]

、「CN2304」[一分子あたりの平均(メタ)アクリロイル基数18]、新日鉄住金化学株式会社製「エスドリマーHU-22」、新中村化学株式会社製「A-HBR-5」、第一工業製薬株式会社製「ニューフロンティアR-1150」、日産化学株式会社製「ハイパーテックUR-101」等の市販品を用いても良い。これら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。

[0033] 前記デンドリマー型ポリ(メタ)アクリレート化合物(B1)の中でも、様々な樹脂材料との相溶性に優れ、かつ、硬化物における硬度や平滑性、耐ブロッキング性等の諸性能に優れる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物となることから、一分子あたりの平均(メタ)アクリロイル基数が5~50の範囲であるものが好ましく、10~30の範囲であることが特に好ましい。また、その重量平均分子量(Mw)が500~30,000の範囲であることが好ましい。

[0034] 尚、本発明において、重量平均分子量(Mw)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。

[0035] 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H_{XL}-H

+東ソー株式会社製 TSK gel G5000H_{XL}

+東ソー株式会社製 TSK gel G4000H_{XL}

+東ソー株式会社製 TSK gel G3000H_{XL}

+東ソー株式会社製 TSK gel G2000H_{XL}

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重量%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 μ l）

[0036] 本発明では、前記マトリックス樹脂（B）として、デンドリマー型ポリ（メタ）アクリレート化合物（B1）以外のその他の樹脂を併用しても良い。その他の樹脂は、例えば、前記デンドリマー型ポリ（メタ）アクリレート化合物（B1）以外のその他の（メタ）アクリレート化合物（B2）や、（メタ）アクリロイル基を有さないその他の樹脂（B3）等が挙げられる。

[0037] 前記その他の（メタ）アクリレート化合物（B2）は、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、（メタ）アクリロイル基含有アクリル樹脂等が挙げられる。

[0038] 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ヒ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ヒ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ヒ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ヒ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；

[0039] 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；

[0040] 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；

[0041] 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、ジトリメチロ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；

[0042] 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や ε -カプロラクトンで置換した（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0043] 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原料とするウレタン（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0044] 前記ウレタン（メタ）アクリレートの原料として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。

[0045] 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；

[0046] 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；

[0047] 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。

[0048] 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。

[0049] 前記ウレタン（メタ）アクリレートの原料として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；

[0050] 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。

- [0051] 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 $[(\text{NCO}) / (\text{OH})]$ 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、必要に応じて公知慣用のウレタン化触媒を用いて行う方法などが挙げられる。
- [0052] 前記ウレタン（メタ）アクリレートの重量平均分子量（Mw）は、 $800 \sim 20,000$ 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。
- [0053] 前記（メタ）アクリロイル基含有アクリル樹脂は、例えば、グリシジル基含有アクリル樹脂中間体に（メタ）アクリル酸を反応させて得られるものや、カルボキシル基含有アクリル樹脂中間体にグリシジル（メタ）アクリレートを反応させて得られるもの等が挙げられる。
- [0054] 前記グリシジル基含有アクリル樹脂中間体は、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート等のグリシジル基含有アクリル単量体と、その他の（メタ）アクリレート化合物とアクリル重合させて得られる。ここで用いるその他の（メタ）アクリレート化合物は、例えば、（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）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸テトラデシル、（メタ）アクリル酸ヘキサデシル、（メタ）アクリル酸ステアシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル、（メタ）アクリル酸ドコシル等の炭素数 $1 \sim 22$ のアルキル基を持つ（メタ）アクリル酸エステル；
- [0055] （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、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペン

テニルオキシエチル等の脂環式のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル；

[0056] （メタ）アクリル酸ベンゾイルオキシエチル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸フェニルエチル、（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、（メタ）アクリル酸フェノキシジエチレングリコール、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル等の芳香環を有する（メタ）アクリル酸エステル；

[0057] （メタ）アクリル酸ヒドロキエチル；（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸グリセロール；ラクトン変性（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ポリエチレングリコール、（メタ）アクリル酸ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール基を有する（メタ）アクリル酸エステル等のヒドロキシアルキル基を有するアクリル酸エステル；

[0058] フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル、フマル酸メチルエチル、フマル酸メチルブチル、イタコン酸メチルエチルなどの不飽和ジカルボン酸エステル；

[0059] スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレンなどのスチレン誘導体；

[0060] ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、ジメチルブタジエンなどのジエン系化合物；

[0061] 塩化ビニル、臭化ビニルなどのハロゲン化ビニルやハロゲン化ビニリデン；

[0062] メチルビニルケトン、ブチルビニルケトンなどの不飽和ケトン；

[0063] 酢酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル；

[0064] メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル；

[0065] アクリロニトリル、メタクリロニトリル、シアン化ビニリデンなどのシアン化ビニル；

[0066] アクリルアミドやそのアルキド置換アミド；

[0067] N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのN-置換

マレイミド；

- [0068] フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ブロモトリフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレンもしくはヘキサフルオロプロピレンの如きフッ素含有 α -オレフィン；
- [0069] トリフルオロメチルトリフルオロビニルエーテル、ペンタフルオロエチルトリフルオロビニルエーテルもしくはヘプタフルオロプロピルトリフルオロビニルエーテルの如き（パー）フルオロアルキル基の炭素数が1から18なる（パー）フルオロアルキル・パーフルオロビニルエーテル；
- [0070] 2, 2, 2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、1 H, 1 H, 5 H-オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-ヘプタデカフルオロデシル（メタ）アクリレートもしくはパーフルオロエチルオキシエチル（メタ）アクリレートの如き（パー）フルオロアルキル基の炭素数が1から18なる（パー）フルオロアルキル（メタ）アクリレート；
- [0071] 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシリル基含有（メタ）アクリレート；
- [0072] N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートもしくはN, N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等のN, N-ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート等が挙げられる。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。
- [0073] 前記カルボキシル基含有アクリル樹脂中間体は、例えば、（メタ）アクリル酸等のグリカルボキシル基含有アクリル単量体と、前述のその他の（メタ）アクリレート化合物とアクリル重合させて得られる。
- [0074] 前記（メタ）アクリロイル基含有アクリル樹脂は、重量平均分子量（Mw）が5, 000～80, 000の範囲であることが好ましい。また、その（メタ）アクリロイル基当量は、220 g/eq～1650 g/eqの範囲であることが好ましい。

[0075] 前記その他の（メタ）アクリレート化合物（B 2）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、硬化物における硬度や平滑性、耐ブロッキング性等の諸性能に優れる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物となることから、（メタ）アクリレート単量体又はウレタン（メタ）アクリレートを用いることが好ましく、3官能以上のものが特に好ましい。3官能以上の（メタ）アクリレート単量体は、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官能以上のウレタン（メタ）アクリレートは、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原料とするウレタン（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原料とするウレタン（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0076] 前記（メタ）アクリロイル基を有さないその他の樹脂（B 3）は、例えば、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、2種類以上を併用しても良い。中でも、各種のプラスチックフィルムやプラスチック基材に対する密着性や耐水性にすぐれることからアクリル樹脂が好ましい。

[0077] 前記マトリックス樹脂（B）として、デンドリマー型ポリ（メタ）アクリレート化合物（B 1）以外のその他の樹脂を併用する場合、様々な樹脂材料との相溶性に優れ、かつ、硬化物における硬度や平滑性、耐ブロッキング性等の諸性能に優れる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物となることから、マトリックス樹脂（B）100質量部中、前記デンドリマー型ポリ（メタ）アクリレート化合物（B 1）の含有量が5～100質量部の範囲であることが

好ましく、10～60質量部の範囲であることがより好ましい。

- [0078] 本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、前記無機微粒子（A）及び前記マトリックス樹脂（B）の他、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；
- [0079] 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；
- [0080] 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；
- [0081] 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

ルー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。

[0082] 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。

[0083] 前記光重合開始剤の市販品は、例えば、チバス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

ユアー 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 DETX」、「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。

[0084] 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しうる量であり、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、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物 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、0.1～10 質量部の範囲で用いることがより好ましい。

[0085] 本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は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。

[0086] 本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は有機溶剤を含有しても良い。ここで用いる有機溶剤は、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）等のケトン溶剤；テトラヒドロフラン（THF）、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；カルピトール、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、保存安定性や硬化塗膜の平滑性に優れる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物となることからケトン溶剤が好ましく、メチルエチルケトン又はメチルイソブチルケトンがより好ましい。有機溶剤は主に活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の粘度を調整する目的で使用され、目的の用途等に応じて任意の量を添加して良い。

[0087] 本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、必要に応じて各種の添加剤を含有しても良い。ここで用いる添加剤は、例えば、有機溶剤、分散補助剤、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、無機フィラー等が挙げられる。

[0088] 前記分散補助剤は、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。これら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PM-2M」等が挙げられる。

[0089] 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-オ-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。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。

[0090] 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。

[0091] 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、メチルヒ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。

[0092] 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、シリコーンビーズ、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 μm 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。

[0093] 前記フッ素系添加剤は、例えば、D I C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。

[0094] 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。

[0095] 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。

[0096] これら各種の添加剤は、所望の性能等に応じて任意の量添加することができるが、通常、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物100質量部中、0.01～40質量部の範囲で用いることが好ましい。

[0097] 本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、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（a）をマトリックス樹脂（B）中に混合分散する方法にて製造することができる。なかでも、均一かつ安定な分散体を得られることから、ボールミル又はビーズミルを用いることが好ましい。前記無機微粒子（a）をマトリックス樹脂（B）中に混合分散する方法は、例えば、マトリックス樹脂（B）全量に無機微粒子（a）を分散させて一括で活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を製造する方法でも良いし、マトリックス樹脂（B）の一部に無機微粒子（a）を分散させてプレ分散体を製造した後、残りのマトリックス樹脂（B）を配合する方法でも良い。また、各種の添加剤は分散工程で添加しても良いし、無機微粒子（a）をマトリックス樹脂（B）中に分散した後添加しても良い。

[0098] 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。

[0099] 即ち、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、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（a）及び前記マトリックス樹脂（B）を含む原料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（a）の粉碎と、該無機微粒子（a）の前記マトリックス樹脂（B）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。

[0100] このような製造方法について、前記湿式ボールミルの具体的な構造の一例を示した図面により、更に詳しく説明する。

[0101] 図1に示す湿式ボールミルは、内部にメディアが充填されたベッセル（p1）、回転シャフト（q1）、前記回転シャフト（q1）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（r1）、前記ベッセル（p1）に設置された原料の供給口（s1）、前記ベッセル（p1）に設置された分散体の排出口（t1）、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（u1）を有する。ここで、前記軸封装置（u1）は、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ものであり、このような軸封装置（u 1）は、例えば、図 2 に示される構造を有するものが挙げられる。

[0102] 図 1 に示す湿式ボールミルにおいて、原料は図 1 中の供給口（s 1）を経てベッセル（p 1）に供給される。前記ベッセル（p 1）内にはメディアが充填されており、回転シャフト（q 1）の回転駆動により回転する攪拌翼（r 1）によって原料とメディアとが攪拌混合され、前記無機微粒子（a）の粉碎と、該無機微粒子（a）の前記マトリックス樹脂（B）への分散が行われる。前記回転シャフト（p 1）はその内側が、排出口（t 1）側に開口部を有する空洞となっている。該空洞内にはセパレータとしてスクリーンタイプのセパレータ 2 が設置されており、該セパレータ 2 の内側に排出口（t 1）へと続く流路が設けられている。前記ベッセル（p 1）内の分散体は、原料の供給圧によって押され、前記回転シャフト（p 1）の開口部から、その内側の前記セパレータ 2 まで運ばれる。前記セパレータ 2 が粒子径の大きいメディアを通さず、粒子径の小さい無機微粒子（A）を含む分散体のみを通過させることにより、前記メディアはベッセル（p 1）内に留まり、分散体のみが排出口（t 1）から排出される。

[0103] 前記湿式ボールミルは、図 2 に示すような軸封装置（u 1）を有す。前記軸封装置（u 1）は、前記シャフト（q 1）上に固定される回転環 3 と、図 1 中の軸封装置のハウジング 1 に固定される固定環 4 とがシール部を形成するように配設された構造を有するメカニカルシールユニットを 2 つ有し、かつ、該ユニットにおける回転環 3 と固定環 4 との並びが 2 つのユニットで同方向を向いている。ここでシール部とは、前記回転環 3 と固定環 4 とによって形成される一对の摺動面を言う。また、2 つのメカニカルシールユニット間には液封空間 1 1 があり、これに連通する外部シール液供給口 5 と外部シール液排出口 6 とを有する。前記液封空間 1 1 には、外部シール液タンク 7 からポンプ 8 によって供給される外部シール液（R）が、前記外部シール液供給口 5 を経て供給され、前記外部シール液排出口 6 を経て前記タンク 7

に戻されることにより循環供給される。これにより、前記液封空間 11 に外部シール液 (R) が液密に充填されると共に、前記シール部において回転環 3 と固定環 4 との間に形成される間隙 9 が外部シール液 (R) で満たされる。このシール液 (R) によって、前記回転環 3 と前記固定環 4 との摺動面の潤滑と冷却が行われる。

[0104] また、外部シール液 (R) の流入圧により固定環 4 が回転環 3 へ押し付けられる力 P1 と、スプリング 10 により固定環 4 が回転環 3 へ押し付けられる力 P2 と、外部シール液 (R) の流入圧により固定環 4 が回転環 3 から引き離される力を P3 とのバランスが成り立つようにシール液 (R) の流入圧とスプリング 10 の圧が設定されている。これにより、摺動面である固定環 4 と回転環 3 との間隙 9 には外部シール液 (R) が液密に充填され、該間隙 9 には前記マトリックス樹脂 (B) が入りこむことが無い。該間隙 9 に前記マトリックス樹脂 (B) が流入する場合には、前記回転環 3 と前記固定環 4 との摺動によりメカノラジカルが発生し、前記マトリックス樹脂 (B) が有する (メタ) アクリロイル基が重合を起こしてゲル化や増粘を生じることがあるが、前記軸封装置 (u1) のような軸封装置を有する本願発明の湿式ボールミルを用いることにより、そのようなリスクが回避される。

[0105] 前記軸封装置 (u1) のような軸封装置は、例えば、タンデム型メカニカルシール等が上げられる。また、軸封装置として前記タンデム型メカニカルシールを有する湿式ボールミル Y の市販品は、例えば、アシザワ・ファインテック株式会社製「LMZ」シリーズ等が挙げられる。

[0106] 前記外部シール液 (R) は、非反応性の液体であり、例えば、前述した各種の有機溶剤等が挙げられる。これらの中でも、保存安定性や硬化塗膜の平滑性に優れる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物となることからケトン溶剤が好ましく、メチルエチルケトン又はメチルイソブチルケトンがより好ましい。

[0107] 図 1 中のベッセル (p1) 内に充填されるメディアは、例えば、種々の微小ビーズが用いられる。微小ビーズの素材は、例えば、ジルコニア、ガラス

、酸化チタン、銅、珪酸ジルコニア等が挙げられる。これらの中でも、最も硬く磨耗が少ないことからジルコニアの微小ビーズが好ましい。

[0108] 前記メディアは、図1中のスクリーンタイプのセパレータ2でのスラリーとのメディアの分離が良好であること、前記無機微粒子(a)の粉碎能が高いため分散時間が比較的短時間となること、前記無機微粒子(a)への衝撃が強すぎず無機微粒子(a)の過分散現象が生じ難いことから、平均粒子径がメジアン径で10～1000 μ mの範囲であるものが好ましい。

[0109] 前記過分散現象とは、無機微粒子の破壊により新たな活性表面が生成し、再凝集を起こす現象をいう。過分散現象が生じた場合、分散液はゲル化する。

[0110] 図1中のベッセル(p1)内のメディアの充填率は、分散に要する動力が最小となり、最も効率的に粉碎を行うことができる点で、ベッセル内容積の75～90体積%の範囲であることが好ましい。

[0111] 前記攪拌翼(r1)は、メディアと前記無機微粒子(a)とが衝突する際の衝撃が大きく、分散効率が高まることから、先端部の周速が5～20m/secの範囲となるように回転駆動されることが好ましく、8～20m/secの範囲であることがより好ましい。

[0112] このような湿式ボールミルを用いて本発明の樹脂組成物を製造する際、その製造方法は回分式であっても連続式であっても良い。また、連続式の場合には、スラリーの取り出し後再度供給する循環型であっても、非循環型であっても良い。これらの中でも、生産効率が高くなり、また、得られる分散体の均質性にも優れる点で循環型であることが好ましい。

[0113] また、このような湿式ボールミルを用いて本発明の樹脂組成物を製造する際には、メジアン径が400～1000 μ mの範囲である比較的大きい粒子をメディアとして用いてプレ分散工程を行った後、メジアン径が15～400 μ mの範囲である比較的小さい粒子をメディアとして用いて本分散工程を行う、二段工程で行うことが好ましい。

[0114] 前記プレ分散工程では、メジアン径が400～1000 μ mの範囲である

比較的大きいメディアを用いる。このようなメディアは無機微粒子（a）と衝突した際に与える衝撃力が大きいため、粒径が大きい無機微粒子（a）の粉砕性が高く、これを用いて原料の無機微粒子（A）をある程度の粒子径まで粉砕する。前記分散工程では、メジアン径が15～400 μ mの範囲である比較的小さいメディアを用いる。このようなメディアは無機微粒子（a）と衝突した際に与える衝撃力は小さいが、粒径が大きいメディアと比べて同一体積中に含まれる粒子の数が多くなることから、無機微粒子（a）との衝突回数が多くなる。したがって、プレ分散工程である程度まで粉砕された無機微粒子（a）を更に微細な粒子へと粉砕する目的で用いられる。ここで、前記プレ分散工程が長すぎると、前記過分散現象が生じる恐れがあるため、該プレ分散工程はスラリーが前記ベッセル（p1）内を1～3サイクル循環する範囲で行うことが好ましい。

[0115] 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。本発明の塗料をプラスチックフィルム上に塗布する場合には、その片面に塗布しても良いし、両面に塗布しても良い。また、所望の性能に応じて、本発明の塗膜からなる層を複数層有する多層フィルムとしても良い。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。

[0116] 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

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。

[0117] 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40～100 μm 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、耐カール性や靱性、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4～20 μm の範囲、好ましくは6～15 μm 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。

[0118] 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100～300 μm 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5～100 μm の範囲、好ましくは7～80 μm の範囲となるように塗布することが好ましい。一般に、30 μm 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、30 μm 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。

[0119] 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100～2,000 μm 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5～100 μm の範囲、好ましくは7～80 μm 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 μm 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。

[0120] 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。

[0121] 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。

[0122] 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。

[0123] 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型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。

[0124] 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。

[0125] 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。

[0126] 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。

[0127] ここで、本発明の活性エネルギー線硬化型化合物が含有する前記アクリル重合体（X）や、前記化合物（c）が、分子構造中水酸基を有する化合物である場合、前記B－ステージ化工程をより効率的に行う目的で、ポリイソシアネート化合物と併用してもよい。

[0128] 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 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ となる様に塗装するのが好ましく、 $1 \sim 6 \mu\text{m}$ となるように塗装することがより好ましい。

[0129] 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。

[0130] 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。

[0131] 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Ｂ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、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。

[0132] 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。

[0133] 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繁体側の面には粘着剤層が形成されていてもよい。

実施例

[0134] 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。

[0135] 本発明の実施例では、重量平均分子量（Mw）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。

[0136] 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 H_{XL}-H

+東ソー株式会社製 TSK gel G5000H_{XL}

+東ソー株式会社製 TSK gel G4000H_{XL}

+東ソー株式会社製 TSK gel G3000H_{XL}

+東ソー株式会社製 TSK gel G2000H_{XL}

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重量%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)

[0137] 本願実施例で用いた無機粒子 (a)

・ (a-1) : 東ソー・シリカ株式会社製「NIPSIL SS-50F」

湿式シリカ

・ (a-2) : 東ソー・シリカ株式会社製「NIPSIL SAZ-20B

」湿式シリカ

・ (a-3) : 日本アエロジル株式会社製「アエロジルR7200」粒子表

面に (メタ) アクリロイル基を有するフュームドシリカ

・ (a-4) : 日本アエロジル株式会社製「アエロジルR8200」フュー

ムドシリカ

[0138] 本願実施例で用いたデンドリマー型ポリ (メタ) アクリレート化合物 (B1)

・ (B1-1) : MIWON社製「Miramer SP-1106」重量平

均分子量 (Mw) 1,630、一分子あたりの平均 (メタ) アクリロイル基
数18

・ (B1-2) : 大阪有機化学株式会社製「ビスコート#1000」重量平

均分子量 (Mw) 1,500~2,000、一分子あたりの平均 (メタ) ア
クリロイル基数14

・ (B1-3) : 大阪有機化学株式会社製「SIRIUS 501」重量平

均分子量 (Mw) 15,000~23,000

[0139] 本願実施例で用いたその他の (メタ) アクリレート化合物 (B2)

・ (メタ) アクリレート単量体 (B2-1) : 東亜合成株式会社製「アロニ

ックスM-404」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を質量比30/70~40/60で含有する混合物

[0140] ・ウレタン（メタ）アクリレート（B2-2）

攪拌装置を備えた反応装置にヘキサメチレンジイソシアネート85質量部、ジブチル錫ジラウリート0.2質量部及びメトキノン0.2質量部を加え、攪拌しながら60℃まで昇温した。次いで、ペンタエリスリトールトリアクリレート（東亜合成株式会社製「アロニクスM-305」）493質量部を10回に分けて10分毎に仕込んだ。更に10時間反応させ、赤外線スペクトルで 2250 cm^{-1} のイソシアネート基の吸収が消失したことを確認して反応を終了し、ウレタン（メタ）アクリレート（B2-2）を得た。該ウレタン（メタ）アクリレート（B2-2）の各性状値は以下のようであった。重量平均分子量（Mw）：1,500、理論アクリロイル基当量：120 g/eq

[0141] ・（メタ）アクリロイル基含有アクリル樹脂（B2-3）

攪拌装置、冷却管、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた反応装置に、メチルイソブチルケトン181質量部を仕込み、攪拌しながら系内温度が110℃になるまで昇温し、次いで、グリシジルメタアクリレート288質量部、メチルメタアクリレート192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（日本乳化剤株式会社製「パーブチルO」）19.2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、110℃で15時間保持した。次いで、90℃まで降温した後、メトキノン0.64質量部およびアクリル酸147質量部を仕込んだ後、トリフェニルホスフィン3.1質量部を添加後、さらに100℃まで昇温して8時間保持し、（メタ）アクリロイル基含有アクリル樹脂（B2-3）のメチルイソブチルケトン溶液1200質量部（不揮発分50.0質量%）を得た。該（メタ）アクリロイル基含有アクリル樹脂（B2-3）の各性状値は以下のようであった。重量平均分子量（Mw）：12,000、固形分換算の理論アクリロイル

基当量：321 g / eq、水酸基価86 mg KOH / g

[0142] 本願実施例で用いた（メタ）アクリロイル基を有さないその他の樹脂（B3）

・アクリル樹脂（B3-1）：DIC株式会社製「アクリディック W F U - 5 8 0」

・アクリル樹脂（B3-2）：DIC株式会社製「アクリディック B L - 6 1 6」

・アクリル樹脂（B3-3）：DIC株式会社製「アクリディック W X U - 8 8 0」

[0143] 実施例1

下記要領で活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を調整し、各種評価を行った。結果を表1に示す。

[0144] ◆活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の調整

前記無機粒子（a-1）（「NIPSIL SS-50F」）55質量部、前記 dendrimer 型ポリ（メタ）アクリレート化合物（B1-1）（「Miramer SP1106」）15質量部、（メタ）アクリレート単量体（B2-1）（「アロニックスM-404」）30質量部、メチルイソブチルケトン80質量部及びプロピレングリコールモノメチルエーテル20質量部を配合し、不揮発分50質量%のスラリーとしたものを、湿式ボールミル（アシザワ株式会社製「スターミルLMZ015」）を用いて混合分散し、分散体を得た。

[0145] 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：50分

[0146] 得られた分散体に、光開始剤（チバスペシャルティケミカルズ社製「イル

ガキュア#184」) 2質量部を加え、更にメチルイソブチルケトンを加えて不揮発分率を40質量%に調製し、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を得た。

[0147] ◆無機微粒子(A)の平均粒子径の測定

活性エネルギー線硬化型樹脂組成物中の無機微粒子(A)の平均粒子径は、粒子径測定装置(大塚電子株式会社製「ELS Z-2」)を用いて測定した。

[0148] ◆貯蔵安定性の評価

前記活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、40℃の温度条件下で1ヶ月間静置し、各経過時における沈降物の有無を評価した。

○：沈降物が見られない

△：3週間後に沈降物が見られる

×：1週間後に沈降物が見られる

[0149] ◆塗膜外観の評価

1. 積層フィルムの作成

前記活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、厚さ75μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上に、硬化後の膜厚が3μmとなるようにバーコーターで塗布し、70℃で1分乾燥させ、窒素下で高圧水銀灯を用いて250mJ/cm²の照射量で通過させて硬化させることにより、硬化塗膜を有する積層フィルムを得た。

2. 評価

積層フィルム上の塗膜外観を目視観察し、表面が平滑であるものを○、表面に凹凸やブツ、干渉縞等の荒れが見られるものを×として評価した。

[0150] ◆塗膜透明性の評価

1. 積層フィルムの作成

前記塗膜外観の評価と同様にして積層フィルムを得た。

2. 評価

スガ試験機株式会社製「ヘーズコンピュータHZ-2」を用いて積層フィ

ルム上の硬化塗膜のヘーズ値を測定した。

[0151] ◆耐ブロッキング性の評価

1. 積層フィルムの作成

前記塗膜外観の評価と同様にして積層フィルムAを得た。活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の代わりに紫外線硬化型ハードコート剤（D I C株式会社製「ユニディック 17-806」）を用い、同様の方法で積層フィルムBを得た。

2. 評価

積層フィルムAとBとの塗装面同士が接するように二枚のフィルムを重ね、荷重をかけて擦り合わせ、スムーズに滑る場合（アンチブロッキング性がある）○、滑らない場合（ブロッキングする）×と判定した。

[0152] ◆耐カール性の評価

1. 積層フィルムの作成

前記活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、厚さ50 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム上に、硬化後の膜厚が3 μm となるようにバーコーターで塗布し、70℃で1分乾燥させ、窒素下で高圧水銀灯を用いて250 mJ/cm^2 の照射量で通過させて硬化させることにより、硬化塗膜を有する積層フィルムを得た。

2. 評価

積層フィルムを10 cm 四方に切り、4角の水平からの浮きを測定し、その平均値で評価した。値が小さいほどカールが小さく、耐カール性に優れた塗膜である。

[0153] ◆表面硬度の評価

1. 積層フィルムの作成

前記活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を厚さ125 μm のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に硬化後の膜厚が2 μm となるようにバーコーターで塗布し、70℃で1分乾燥させ、窒素下で高圧水銀灯を用いて250 mJ/cm^2 の照射量で通過させて硬化させることにより、硬化塗膜

を有するPET積層フィルムを得た。

同様に、前記活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を厚さ60 μ mのトリアセチルセルロース(TAC)フィルム上に、硬化後の膜厚が5 μ mとなるようにバーコーターで塗布し、70℃で1分乾燥させ、窒素下で高圧水銀灯を用いて250mJ/cm²の照射量で通過させて硬化させることにより、硬化塗膜を有するTAC積層フィルムを得た。

2. 評価

上記積層フィルム上の硬化塗膜について、JIS K 5400に従い、ポリエチレンテレフタレートフィルムを基材とするものについては荷重750g、トリアセチルセルロースフィルムを基材とするものについては荷重500g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。

[0154] ◆アクリル樹脂との相溶性

1. 相溶性の評価

前記活性エネルギー線硬化型樹脂組成物80質量部と、前記アクリル樹脂(B3-1)～(B3-3)の何れか20質量部とを配合して混合した際、透明な混合物が得られたものを○、濁りが生じたものを×として評価した。

2. 塗膜の評価

前記前記活性エネルギー線硬化型樹脂組成物80質量部と、前記アクリル樹脂(B3-1)～(B3-3)の何れか20質量部との混合物を、厚さ75 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム上に、硬化後の膜厚が3 μ mとなるようにバーコーターで塗布し、70℃で1分乾燥させ、窒素下で高圧水銀灯を用いて250mJ/cm²の照射量で通過させて硬化させることにより、硬化塗膜を有する積層フィルムを得た。積層フィルム上の塗膜外観を目視観察し、表面が平滑であるものを○、表面に凹凸やブツ、干渉縞等の荒れが見られるものを×として評価した。

[0155] 実施例2～8、比較例1～5

分散体調整時の配合組成を表1、2に示す割合とした以外は実施例1と同

様にして活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を調整し、これらについて実施例1と同様の評価を行った。結果を表1、2に示す。なお、比較例3、4で調整した活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は過分散が生じ、貯蔵安定性試験時に沈殿が生じたため、その他の評価を行わなかった。

[0156] [表1]

表1

	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
(a-1) 「NIPSIL SS-50F」 [質量部]	55							
(a-2) 「SAZ-20B」 [質量部]		50						
(a-3) 「AEROSIL R7200」 [質量部]			50	50		55	50	50
(a-4) 「AEROSIL R8200」 [質量部]					50			
(B1-1) 「Miramar SP-1106」 [質量部]	15	20	10	20	20	45		
(B1-2) 「ビスコート#1000」 [質量部]							20	
(B1-3) 「SIRIUS 501」 [質量部]								20
(B2-1) 「アロニックスM-404」 [質量部]	30			30	30			
(B2-2) ウレタン(メタ)ケルレート [質量部]		30	40					
(B2-3) (メタ)アクリル基含有アクリル樹脂 [質量部]							30	30
平均粒子径 [nm]	120	119	115	120	115	116	117	120
貯蔵安定性	○	○	○	○	○	○	○	○
塗装外観	○	○	○	○	○	○	○	○
透明性	0.8	0.9	0.6	0.5	0.9	0.8	0.8	0.9
耐ブロッキング性	○	○	○	○	○	○	○	○
耐カール性 [mm]	0.5	0.2	0.8	1.8	2.4	2.1	1	1.1
鉛筆硬度(PETフィルム)	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H	3H
鉛筆硬度(TACフィルム)	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H
アクリル樹脂(B3-1)との相溶性	○	○	○	○	○	○	○	○
アクリル樹脂との相溶性(B3-1) (塗膜外観)	○	○	○	○	○	○	○	○
アクリル樹脂(B3-2)との相溶性	○	○	○	○	○	○	○	○
アクリル樹脂との相溶性(B3-2) (塗膜外観)	○	○	○	○	○	○	○	○
アクリル樹脂(B3-3)との相溶性	○	○	○	○	○	○	○	○
アクリル樹脂との相溶性(B3-3) (塗膜外観)	○	○	○	○	○	○	○	○

[0157]

[表2]

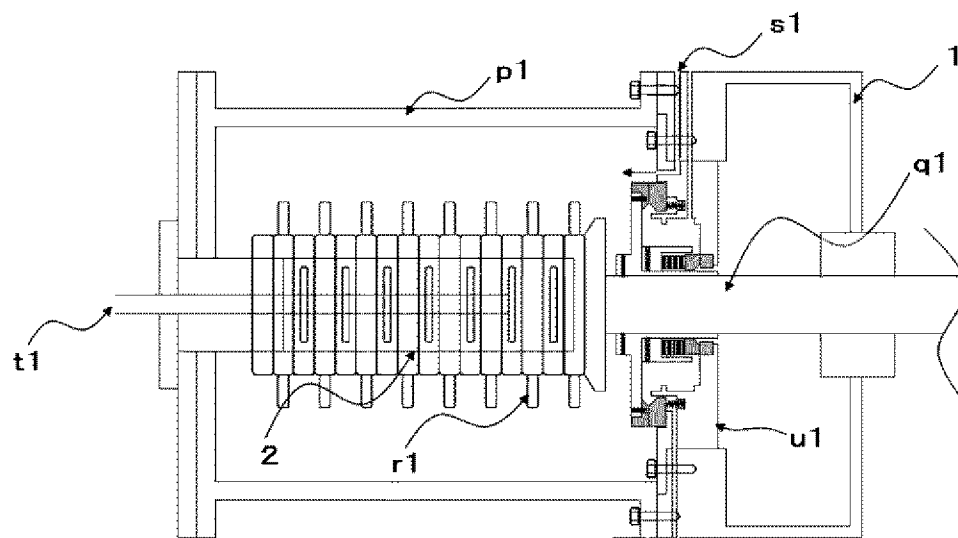
表 2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
(a-1) 「NIPSIL SS-50F」 [質量部]		55			
(a-2) 「SAZ-20B」 [質量部]					
(a-3) 「AEROSIL R7200」 [質量部]	50		50	50	50
(B2-1) 「アロニックスM-404」 [質量部]	30	25	40	50	
(B2-3) (※)アクリル基含有アクリル樹脂 [質量部]	40	40	20		100
平均粒子径 [nm]	120	119	過分散	過分散	118
貯蔵安定性	○	○	×	×	○
塗装外観	○	○	-	-	×
透明性	0.9	0.8	-	-	1.5
耐ブロッキング性	○	○	-	-	○
耐カール性 [mm]	1.4	0.5	-	-	1.6
鉛筆硬度(PETフィルム)	H	H	-	-	H
鉛筆硬度(TACフィルム)	2H	2H	-	-	2H
アクリル樹脂(B3-1)との相溶性	○	○	-	-	○
アクリル樹脂との相溶性(B3-1) (塗膜外観)	×	×	-	-	×
アクリル樹脂(B3-2)との相溶性	×	×	-	-	×
アクリル樹脂との相溶性(B3-2) (塗膜外観)	×	×	-	-	×
アクリル樹脂(B3-3)との相溶性	×	×	-	-	×
アクリル樹脂との相溶性(B3-3) (塗膜外観)	×	×	-	-	×

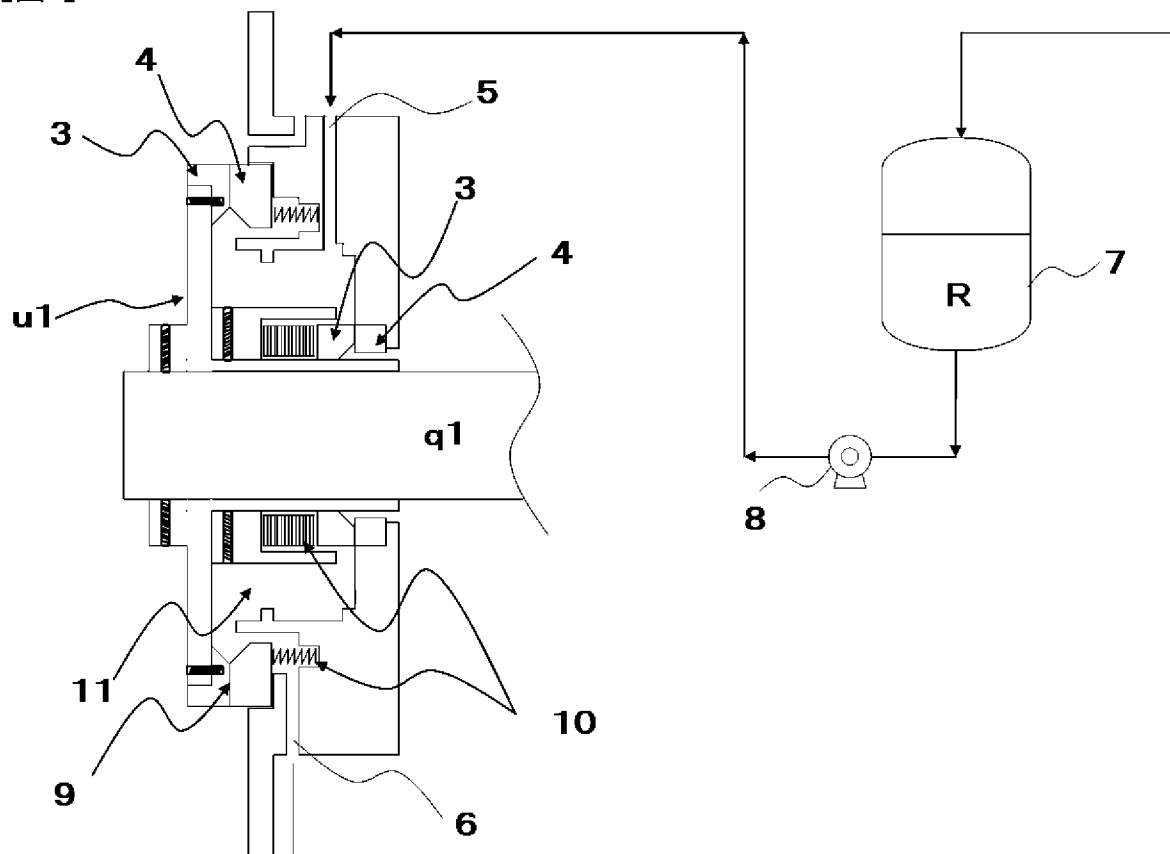
請求の範囲

- [請求項1] 平均粒子径が80～250nmの範囲である無機微粒子（A）と、マトリックス樹脂（B）とを含有し、前記無機微粒子（A）と前記マトリックス樹脂（B）との質量比〔（A）／（B）〕が30/70～70/30の範囲であり、前記マトリックス樹脂（B）がデンドリマー型ポリ（メタ）アクリレート化合物（B1）を必須の成分と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] 前記無機微粒子（A）がシリカである請求項1記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。
- [請求項3] 前記デンドリマー型ポリ（メタ）アクリレート化合物（B1）の一分子あたりの平均（メタ）アクリロイル基数が10～30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4] 請求項1～3の何れか一つ記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を含有する塗料。
- [請求項5] 請求項4記載の塗料を硬化させてなる塗膜。
- [請求項6] 請求項5記載の塗膜からなる層を一層以上有する積層フィルム。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/077248

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/44(2006.01)i, B32B27/16(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D7/12(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)

C08F2/00-2/60, C08F290/00-290/14, C09D4/00-201/10

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2016/129507 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 18 August 2016 (18.08.2016), claims 1 to 17; paragraphs [0089], [0091]; paragraph [0118], example 1-29 (Family: none)	1-6
P, A	JP 2015-203834 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 16 November 2015 (16.11.2015), claims 1 to 13; paragraphs [0025], [0026] (Family: none)	1-6
A	JP 2015-110745 A (Cemedine Co., Ltd.), 18 June 2015 (18.06.2015), claims 1 to 5; paragraph [0050] (Family: none)	1-6

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 September 2016 (30.09.16)

Date of mailing of the international search report
22 November 2016 (22.11.16)

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/JP2016/077248

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 2014-77102 A (Kawamura Institute of Chemical Research), 01 May 2014 (01.05.2014), claims 1 to 18 (Family: none)	1-6
A	WO 2013/164941 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 07 November 2013 (07.11.2013), claims 1 to 5; paragraphs [0013], [0014] & TW 201404791 A	1-6
A	WO 2010/116821 A1 (Kimoto Co., Ltd.), 14 October 2010 (14.10.2010), claims 1 to 13; paragraphs [0044] to [0046] & US 2012/0028037 A1 claims 1 to 20; paragraphs [0053] to [0055] & CN 102369222 A	1-6
A	JP 2008-250307 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 16 October 2008 (16.10.2008), claims 1 to 8; paragraphs [0052], [0063] to [0077] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F2/44(2006.01)i, B32B27/16(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i,
C09D4/02(2006.01)i, C09D7/12(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. C08F 2/00-2/60, C08F 290/00-290/14, C09D 4/00-201/10

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 (STN), 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
P, X	WO 2016/129507 A1（三菱化学株式会社） 2016.08.18, 請求項1-17, [0089], [0091], [0118] の実施例1-29（ファミリーなし）	1-6
P, A	JP 2015-203834 A（日本化薬株式会社） 2015.11.16, 請求項1-13, [0025], [0026] （ファミリーなし）	1-6

☑ 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

30.09.2016

国際調査報告の発送日

22.11.2016

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）

久保田 英樹

4 J

3776

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
A	JP 2015-110745 A (セメダイン株式会社) 2015.06.18, 請求項 1 - 5, [0050] (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2014-77102 A (一般財団法人川村理化学研究所) 2014.05.01, 請求項 1 - 18 (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2013/164941 A1 (横浜ゴム株式会社) 2013.11.07, 請求項 1 - 5, [0013], [0014] & TW 201404791 A	1-6
A	WO 2010/116821 A1 (株式会社 きもと) 2010.10.14, 請求項 1 - 13, [0044] - [0046] & US 2012/0028037 A1, 請求の範囲 1 - 20, [0053] - [0055] & CN 102369222 A	1-6
A	JP 2008-250307 A (株式会社日本触媒) 2008.10.16, 請求項 1 - 8, [0052], [0063] - [0077] (ファミリーなし)	1-6