

(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2013-108009

(P2013-108009A)

(43) 公開日 平成25年6月6日(2013.6.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C08F 290/12</b> (2006.01)	C08F 290/12	4F006
<b>C09D 133/14</b> (2006.01)	C09D 133/14	4J037
<b>C09D 183/12</b> (2006.01)	C09D 183/12	4J038
<b>C09D 5/00</b> (2006.01)	C09D 5/00 Z	4J100
<b>C09D 7/12</b> (2006.01)	C09D 7/12	4J127
審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 44 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2011-254974 (P2011-254974)  
 (22) 出願日 平成23年11月22日 (2011.11.22)

(71) 出願人 000002886  
 D I C株式会社  
 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
 (74) 代理人 100124970  
 弁理士 河野 通洋  
 (72) 発明者 伊藤 正広  
 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  
 (72) 発明者 杉山 将志  
 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  
 (72) 発明者 渡辺 泰之  
 千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C株式  
 会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型樹脂組成物、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の製造方法、塗料、塗膜、及びフィルム

(57) 【要約】

【課題】 表面硬度と帯電防止性とを兼備し、更に透明性、耐カール性にも優れるハードコート層が得ら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。

【解決手段】

平均粒子径が95～250nmの範囲である無機微粒子(A)、アルカリ金属塩(B)、分子構造中にポリオキシアルキレン骨格を有するオルガノポリシロキサン(C)及び重量平均分子量(Mw)が5,000～80,000の範囲であり、分子構造中に(メタ)アクリロイル基を有するアクリル重合体(X)を必須の成分として含有し、その不揮発成分100質量部中に前記無機微粒子(A)を35～60質量部の範囲で含有することを特徴とする。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

平均粒子径が 95 ~ 250 nm の範囲である無機微粒子 (A)、アルカリ金属塩 (B)、分子構造中にポリオキシアルキレン骨格を有するオルガノポリシロキサン (C) 及び重量平均分子量 (Mw) が 5,000 ~ 80,000 の範囲であり、分子構造中に (メタ) アクリロイル基を有するアクリル重合体 (X) を必須の成分として含有し、その不揮発成分 100 質量部中に前記無機微粒子 (A) を 35 ~ 60 質量部の範囲で含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

## 【請求項 2】

前記無機微粒子 (A) がシリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、チタン酸バリウム、三酸化アンチモンからなる群方選ばれる 1 種類以上の無機微粒子である請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

10

## 【請求項 3】

前記無機微粒子 (A) が乾式シリカである請求項 2 記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

## 【請求項 4】

前記無機微粒子 (A) が、その粒子表面に、(メタ)アクリロイル基構造を含む修飾基を有する乾式シリカである請求項 3 記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

## 【請求項 5】

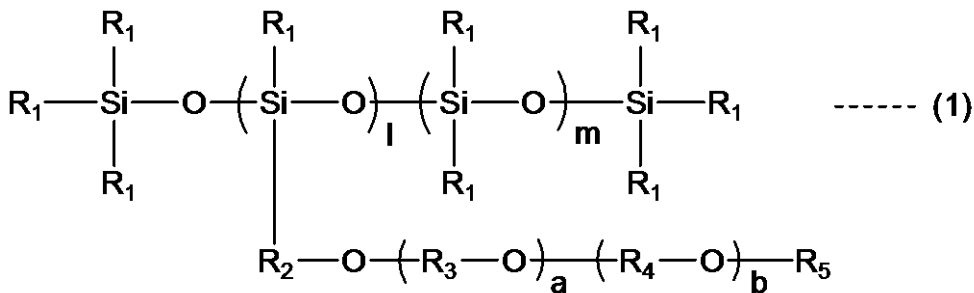
前記アルカリ金属塩 (B) が  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{C}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  からなる群から選ばれる 1 種類以上の化合物である請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

20

## 【請求項 6】

前記オルガノポリシロキサン (C) が、下記一般式 (1) で表される化合物である請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

## 【化 1】



30

(式中  $\text{R}_1$  は炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基である。 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$  及び  $\text{R}_4$  はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 4 のアルキレン基であり、 $\text{R}_3$  と  $\text{R}_4$  とは互いに異なるアルキレン基である。 $\text{R}_5$  は水素原子、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基又は (メタ)アクリロイル基である。また、 $l$  及び  $m$  はそれぞれ独立に 0 ~ 1000 の範囲の整数であり ( $l + m$ ) は 1 以上の整数、 $a$  及び  $b$  はそれぞれ独立に 0 ~ 100 の範囲の整数であり ( $a + b$ ) は 1 以上の整数である。)

40

## 【請求項 7】

不揮発分の合計 100 質量部中に前記アルカリ金属塩 (B) を 0.1 ~ 10 質量部含有し、かつ、前記オルガノポリシロキサン (C) を 0.5 ~ 10 質量部含有する請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

## 【請求項 8】

前記アクリル重合体 (X) が、反応性官能基と (メタ)アクリロイル基とを有する化合物 (y) を必須の成分として重合させて得られるアクリル重合体 (Y) と、前記化合物 (y) が有する反応性官能基と反応し得る官能基と (メタ)アクリロイル基とを有する化合物 (z) とを反応させて得られる重合体である請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

50

## 【請求項 9】

前記アクリル重合体 ( Y ) が、前記化合物 ( y ) と、その他のアクリル重合性単量体 ( v ) とを、これらの質量比 [ ( y ) / ( v ) ] が 10 / 90 ~ 90 / 10 の範囲となるような割合で重合させて得られる重合体である請求項 8 記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

## 【請求項 10】

前記化合物 ( y ) が、エポキシ基と ( メタ ) アクリロイル基とを有する化合物 ( y 1 ) であり、かつ、前記化合物 ( z ) が、カルボキシル基と ( メタ ) アクリロイル基とを有する化合物 ( z 1 ) である請求項 8 記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

## 【請求項 11】

前記アクリル重合体 ( X ) の ( メタ ) アクリロイル基当量が 220 ~ 1650 eq / g の範囲である請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

## 【請求項 12】

前記アクリル重合体 ( X ) が分子構造中に水酸基を有し、その水酸基当量が 35 ~ 250 mg KOH / g の範囲である請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

## 【請求項 13】

前記無機微粒子 ( A ) 及び前記アクリル重合体 ( X ) に加え、前記アクリル重合体 ( X ) 以外の、分子構造中に ( メタ ) アクリロイル基を有する化合物 ( d ) を含有する請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

## 【請求項 14】

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供給口、前記ベッセルに設置された排出口、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、前記無機微粒子と ( A ) と、前記アクリル重合体 ( X ) を必須の成分とする樹脂成分とを前記ベッセルに供給し、前記ベッセル内で前記回転シャフト及び前記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 ) の前記樹脂成分への分散とを行い、次いで前記排出口から排出する方法により製造されたものである請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

## 【請求項 15】

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、無機微粒子 ( A ) と、重量平均分子量 ( Mw ) が 5,000 ~ 80,000 の範囲であり、分子構造中に ( メタ ) アクリロイル基を有するアクリル重合体 ( X ) を必須の成分とする樹脂成分とを前記ベッセルに供給し、前記ベッセル内で回転シャフト及び攪拌翼を回転させて、メディアと原料とを攪拌混合することにより、前記無機微粒子 ( A ) の粉碎と、該無機微粒子 ( A ) の前記樹脂成分への分散とを行い、次いで前記排出口から排出することを特徴とする活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の製造方法。

## 【請求項 16】

請求項 1 ~ 14 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 17】

請求項 15 記載の製造方法により製造される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 18】

請求項 16 又は 17 記載の塗料を硬化させてなる塗膜。

【請求項 19】

請求項 18 記載の塗膜をプラスチックフィルムの片面又は両面に有する積層フィルム。

【請求項 20】

前記プラスチックフィルムがトリアセチルセルロースフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリメチルメタアクリレートフィルムの何れかである請求項 19 記載の積層フィルム。

【請求項 21】

前記塗膜の膜厚が 5 ~ 100  $\mu\text{m}$  の範囲である請求項 19 記載の積層フィルム。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、保存安定性に優れ、更に、その硬化塗膜が非常に高い表面硬度、透明性、耐カール性及び耐アルカリ性を示す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】

成形品やディスプレイ等の表面を傷付きから保護するためのハードコートフィルムは、プラスチックフィルム上に樹脂組成物を塗布してハードコート層を設置することにより得られる。該ハードコートフィルムには、引っかき傷や擦傷に対する耐傷性を担保するための表面硬度のみならず、硬化収縮によるカールが生じ難い所謂耐カール性、表面にホコリが付き難くするための帯電防止性、巻き取ったときにフィルム同士が張り付いてしまう現象を防止するための耐ブロッキング性、汚れを付き難くするための防汚性など、様々な機能が求められる。これら各種性能のうち、前記帯電防止性はディスプレイ等の製造工程における作業効率を向上させるために特に重要な性能である。即ち、ホコリが付着してしまったハードコートフィルムはそのままでは製造に用いることができないため、従来の帯電防止性が十分でないハードコートフィルムでは、ハードコートフィルム表面に付着したホコリを除去する工程を設けたり、表面にホコリを付着させないように使い捨ての保護シートを貼って使用する直前に剥がして使用したりする必要があった。製造工程数を減らし、廃棄となる保護シートの使用をなくすためには、ハードコートフィルムの帯電防止性を向上させてホコリの付着を防ぐ必要があり、これまで、帯電防止性が高く、かつ、表面硬度も十分に高いハードコートフィルム用樹脂組成物が多く検討されてきたが、いずれも、両者を高いレベルで兼備できるものではなかった。

20

30

【0003】

塗膜の表面硬度と帯電防止性とを兼備するハードコート層が得られる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物として、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランで表面修飾された平均粒子径が 30 nm のシリカ微粒子をエトキシレートペンタエリスリトールテトラアクリレートに分散したものと、ヘキサジオールジアクリレートと、トリオクチルメチルアンモニウム = ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドとを含有する樹脂組成物が知られている(特許文献 1 参照)。このような樹脂組成物は、シリカ微粒子を含有することにより、従来の樹脂成分のみからなるハードコート剤と比較して高い表面硬度を有する硬化塗膜が得られるものの、昨今益々高まる表面硬度の要求レベルを満たすものではなかった。また、十分に高い帯電防止性を実現するためには、帯電防止剤であるトリオクチルメチルアンモニウム = ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドを多めに添加する必要があるが、この場合には塗膜の表面硬度が更に低下してしまい、引用文献 1 に記載の樹脂組成物では、表面硬度と帯電防止性とを高いレベルで兼備するハードコート層を得ることは困難であった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

50

【特許文献1】特開2010-189620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、表面硬度と帯電防止性とを兼備し、更に透明性、耐カール性にも優れるハードコート層が得ら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】

本発明者は、上記の課題を解決するため鋭意検討した結果、平均粒子径が95～250nmの範囲である無機微粒子(A)、アルカリ金属塩(B)、分子構造中にポリオキシアルキレン骨格を有するオルガノポリシロキサン(C)及び重量平均分子量(Mw)が5,000～80,000の範囲であり、分子構造中に(メタ)アクリロイル基を有するアクリル重合体(X)を必須の成分として含有し、その不揮発成分100質量部中に前記無機微粒子(A)を35～60質量部の範囲で含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型樹脂組成物からなる塗膜が表面硬度と帯電防止性とを兼備し、更に透明性、耐カール性にも優れることを見出し、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95～250nmの範囲である無機微粒子(A)、アルカリ金属塩(B)、分子構造中にポリオキシアルキレン骨格を有するオルガノポリシロキサン(C)及び重量平均分子量(Mw)が5,000～80,000の範囲であり、分子構造中に(メタ)アクリロイル基を有するアクリル重合体(X)を必須の成分として含有し、その不揮発成分100質量部中に前記無機微粒子(A)を35～60質量部の範囲で含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に関する。

【0008】

本発明は更に、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の製造方法に関する。

【0009】

本発明は更に、前記樹脂組成物を含む塗料に関する。

【0010】

本発明は更に、前記塗料からなる塗膜に関する。

【0011】

本発明は更に、前記塗膜層を有するフィルムに関する。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、表面硬度と帯電防止性とを兼備し、更に透明性、耐カール性にも優れるハードコート層が得ら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できる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【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】

【0014】

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95～250nmの範囲である無機微粒子(A)、アルカリ金属塩(B)、分子構造中にポリオキシアルキレン骨格を有するオルガノポリシロキサン(C)、及び重量平均分子量(Mw)が5,000～80,000の範囲であり、分子構造中に(メタ)アクリロイル基を有するアクリル重合

10

20

30

40

50

体 ( X ) とを必須の成分として含有する。

【 0 0 1 5 】

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 ) を含有ことにより、表面硬度のより高い硬化塗膜が得られる。前記無機微粒子 ( A ) の平均粒子径は 9 5 ~ 2 5 0 n m の範囲であり、平均粒子径が 9 5 n m 未満の場合には、得られる塗膜の表面硬度が低下し、2 5 0 n m を超える場合には、得られる塗膜の透明性が低下する。中でも、得られる塗膜の硬度と透明性とをより高いレベルで兼備できる点で、平均粒子径が 1 0 0 ~ 1 8 0 n m の範囲であることがより好ましい。

【 0 0 1 6 】

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、粒子径測定装置 ( 大塚電子株式会社製「 E L S Z - 2 」 ) を用いて測定される値である。

10

【 0 0 1 7 】

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、原料となる無機微粒子 ( a ) を、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が含有する樹脂成分、即ち、前記アクリル重合体 ( X ) を必須の成分とする樹脂成分に分散させることにより得られる。前記無機微粒子 ( 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。

【 0 0 1 8 】

これら無機微粒子 ( a ) の中でも、入手が容易で、かつ、扱いが簡便な点で、シリカ微粒子が好ましい。シリカ微粒子は、例えば、湿式シリカ微粒子や、乾式シリカ微粒子等が挙げられる。前記湿式シリカ微粒子は、例えば、珪酸ナトリウムを鉱酸で中和して得られるシリカ微粒子が挙げられる。前記無機微粒子 ( a ) として湿式シリカ微粒子を用いる場合、得られる樹脂組成物中の無機微粒子 ( A ) の平均粒子径を前記好ましい値に調節することが容易となる点で、平均粒子径が 9 5 ~ 2 5 0 n m の範囲である湿式シリカ微粒子を用いることが好ましい。前記乾式シリカ微粒子は、例えば、四塩化珪素を酸素または水素炎中で燃焼することにより得られるシリカ微粒子が挙げられる。前記無機微粒子 ( a ) として乾式シリカ微粒子を用いる場合、得られる樹脂組成物中の無機微粒子 ( A ) の平均粒子径を前記好ましい値に調節することが容易となる点で、平均一次粒子径が 3 ~ 1 0 0 n m 、好ましくは 5 ~ 5 0 n m の範囲である乾式シリカ微粒子が凝集した二次粒子を用いることが好ましい。

20

30

【 0 0 1 9 】

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

【 0 0 2 0 】

本発明では、各種シランカップリング剤を用いて、前記無機微粒子 ( a ) の表面に官能基を導入しても良い。該無機微粒子 ( a ) の表面に官能基を導入することにより、分子構造中に ( メタ ) アクリロイル基を有するアクリル重合体 ( X ) 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。

40

【 0 0 2 1 】

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

50

- (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；

## 【0022】

ジエトキシ(グリシディルオキシプロピル)メチルシラン、2 - (3, 4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3 - プ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；

## 【0023】

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；

## 【0024】

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；

## 【0025】

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；

## 【0026】

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；

## 【0027】

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；

## 【0028】

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；

## 【0029】

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；

## 【0030】

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、分子構造中に(メタ)アクリロイル基を有するアクリル重合体(X)などの有機成分との混和性に優れ、表面硬度が高く透明性にも優れる硬化塗膜が得られる点で、(メタ)アクリロキシ系のシランカップリング剤が好ましく、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシランがより好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0031】

本発明では、帯電防止剤としてアルカリ金属塩(B)を用いる。該アルカリ金属塩(B)のカチオンは、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等が挙げられる。

## 【0032】

前記アルカリ金属塩(B)のアニオンは、例えば、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $SCN^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2B^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(C_2F_5SO_2)_2N^-$ 等が挙げられる。

## 【0033】

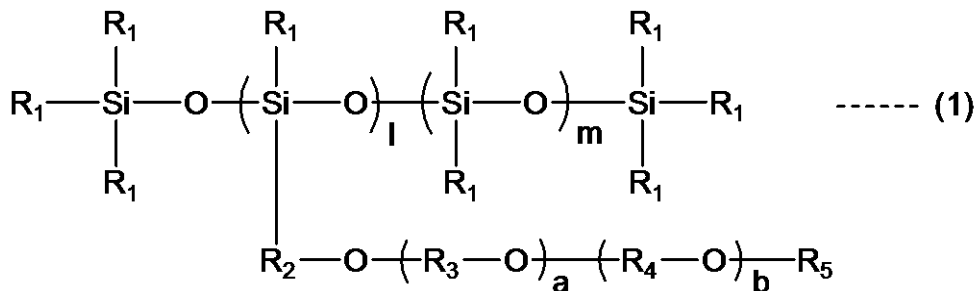
前記アルカリ金属塩(B)は、一種類を単独で用いても良いし、複数種を併用しても良い。中でも、特に帯電防止性に優れた塗膜が得られる点で、カチオンがリチウムイオンであるものが好ましい。また、同様の理由につき、アニオンが $NO_3^-$ 、 $SCN^-$ 、 $ClO_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、又は $(CF_3SO_2)_2N^-$ であるものが好ましく、 $ClO_4^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ 、又は $(CF_3SO_2)_2N^-$ であるものがより好ましい。即ち、前記アルカリ金属塩(B)は、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $Li(CF_3SO_2)_3C$ 、 $Li(CF_3SO_2)_2N$ からなる群から選ばれる一種類以上のものであることが特に好ましい。

## 【0034】

本発明において前記ポリオキシアルキレン骨格を有するオルガノポリシロキサン(C)は、前記アルカリ金属塩(B)を塗膜表面付近に誘引し、更に、塗膜表面のイオン電導性を高める機能を担い、これにより塗膜の帯電防止性能が発現する。ここで、オルガノポリシロキサンとは、 $(-Si-O-)$ 結合の繰り返し構造を有するポリシロキサンのSi原子上に種々の有機基を有する化合物のこと指し、本発明のオルガノポリシロキサン(C)は、該有機基の一部にポリオキシアルキレン骨格が含まれているものである。このようなオルガノポリシロキサン(C)は、例えば、下記一般式(1)や一般式(2)で表される化合物などが挙げられる。

## 【0035】

## 【化1】



(式中 $R_1$ は炭素原子数1~4のアルキル基である。 $R_2$ 、 $R_3$ 及び $R_4$ はそれぞれ独立に炭素原子数1~4のアルキレン基であり、 $R_3$ と $R_4$ とは互いに異なるアルキレン基である。 $R_5$ は水素原子、炭素原子数1~4のアルキル基又は(メタ)アクリロイル基である。また、 $l$ 及び $m$ はそれぞれ独立に0~1000の範囲の整数であり( $l+m$ )は1以上の整数、 $a$ 及び $b$ はそれぞれ独立に0~100の範囲の整数であり( $a+b$ )は1以上の整数である。)

## 【0036】

10

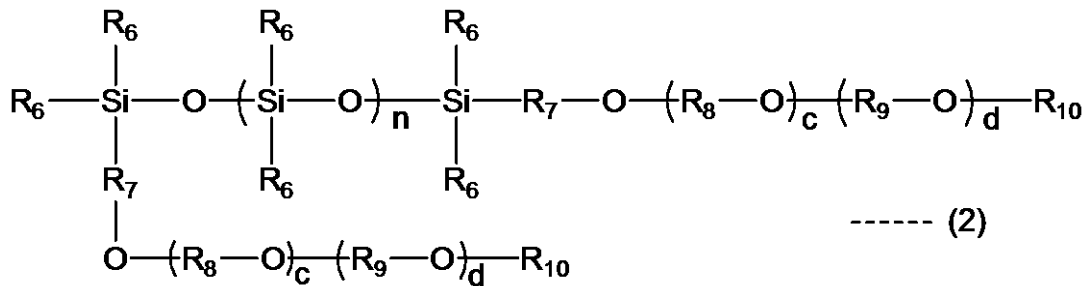
20

30

40



【化 2】



(式中 R<sub>6</sub> は炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基である。R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 及び R<sub>9</sub> はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 4 のアルキレン基であり、R<sub>8</sub> と R<sub>9</sub> とは互いに異なるアルキレン基である。R<sub>10</sub> は水素原子、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基又は (メタ) アクリロイル基である。また、n は 1 ~ 1000 の範囲の整数であり、c 及び d はそれぞれ独立に 0 ~ 100 の範囲の整数であり (c + d) は 1 以上の整数である。)

10

【0037】

前記一般式 (1) 中、R<sub>1</sub> は炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基であるが、後述する分子構造中に (メタ) アクリロイル基を有するアクリル重合体 (X) 等、本願発明の樹脂組成物が含有する他の成分との相溶性に優れることから、メチル基又はエチル基であることが好ましい。R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 及び R<sub>4</sub> はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 4 のアルキレン基であるが、硬化塗膜がより高い帯電防止性を有する樹脂組成物が得られることから、エチレン基又はプロピレン基であることが好ましい。R<sub>5</sub> は水素基、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基又は (メタ) アルキル基であるが、後述する分子構造中に (メタ) アクリロイル基を有するアクリル重合体 (X) 等、本願発明の樹脂組成物が含有する他の成分との相溶性に優れることから、メチル基又は (メタ) アクリロイル基であることが好ましい。

20

【0038】

前記一般式 (1) で表される化合物の市販品は、例えば、ビッケミー・ジャパン株式会社製「BYK-300」、「BYK-301」、「BYK-302」、「BYK-306」、「BYK-307」、「BYK-330」、「BYK-331」、「BYK-333」、「BYK-337」、「BYK-341」、「BYK-344」、「BYK-378」、「BYK-UV3500」、「BYK-UV3510」、エポニック社製「テゴラッド2100」、「テゴラッド2200N」、「テゴラッド2250」、「テゴラッド2300」、「テゴラッド2500」、信越化学工業株式会社製「KF-351A」、「KF-352A」、「KF-353」、「KF-354L」、「KF-355A」、「KF-615A」、「KF-945」、「KF-640」、「KF-642」、「KF-643」、「KF-6020」、「X22-6191」、「X22-4515」、「KF-6011」、「KF-6012」、「KF-6015」、「KF-6017」、東レ・ダウコーニング株式会社製「SF8428」、「FZ-2162」、「SH3749」、「FZ-77」、「L-7001」、「FZ-2104」、「FZ-2110」、「L-7002」、「SH8400」、「SH3773M」等が挙げられる。

30

【0039】

前記一般式 (2) 中、R<sub>6</sub> は炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基であるが、後述する分子構造中に (メタ) アクリロイル基を有するアクリル重合体 (X) 等、本願発明の樹脂組成物が含有する他の成分との相溶性に優れることから、メチル基又はエチル基であることが好ましい。R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 及び R<sub>9</sub> はそれぞれ独立に炭素原子数 1 ~ 4 のアルキレン基であるが、硬化塗膜がより高い帯電防止性を有する樹脂組成物が得られることから、エチレン基又はプロピレン基であることが好ましい。R<sub>10</sub> は水素基、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基又は (メタ) アルキル基であるが、後述する分子構造中に (メタ) アクリロイル基を有するアクリル重合体 (X) 等、本願発明の樹脂組成物が含有する他の成分との相溶性に優れることから、メチル基又は (メタ) アクリロイル基であることが好ましい。

40

【0040】

50

前記一般式(2)で表される化合物の市販品は、例えば、信越化学工業株式会社製「F-6004」、「XX-4952」、「X-22-4272」、「X-22-6266」、東レ・ダウコーニング株式会社製「BY16-201」、「SF8427」等が挙げられる。

【0041】

本発明において前記オルガノポリシロキサン(C)は一種類を単独で使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。中でも、特に帯電防止性能に優れる硬化塗膜が得られる点で、前記一般式(1)で表される化合物が好ましい。

【0042】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、表面硬度が高く、かつ、帯電防止性にも優れる硬化塗膜が得られる点で、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の不揮発分の合計100質量部中に前記アルカリ金属塩(B)を0.1~10質量部の範囲で含有することが好ましく、0.5~5質量部の範囲で含有することがより好ましい。また、同様の理由につき、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の不揮発分の合計100質量部中に前記オルガノポリシロキサン(C)を0.1~10質量部の範囲で含有することが好ましく、0.5~5質量部の範囲で含有することがより好ましい。

10

【0043】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、樹脂成分として、重量平均分子量(Mw)が5,000~80,000の範囲であり、分子構造中に(メタ)アクリロイル基を有するアクリル重合体(X)を含有する。

20

【0044】

前記分子構造中に(メタ)アクリロイル基を有するアクリル重合体(X)は、その重量平均分子量(Mw)が5,000~80,000の範囲であることにより、前記無機微粒子(A)を安定的に分散することができるため樹脂組成物の保存安定性が向上する。重量平均分子量(Mw)が5,000未満の場合には、前記無機微粒子(A)の分散性が低下するため、樹脂組成物の保存安定性や、硬化塗膜の透明性が低下する。また、重量平均分子量(Mw)が80,000を超える場合には、粘度が高くなり、塗料用途として扱い難いものとなる。中でも、前記無機微粒子(A)の分散性により優れ、かつ、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が塗工に適した粘度となる点で、重量平均分子量(Mw)が8,000~50,000の範囲であることが好ましく、10,000~45,000の範囲であることがより好ましい。

30

【0045】

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。

【0046】

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<sub>X</sub>L-H  
           + 東ソー株式会社製 TSKgel G5000H<sub>X</sub>L  
           + 東ソー株式会社製 TSKgel G4000H<sub>X</sub>L  
           + 東ソー株式会社製 TSKgel G3000H<sub>X</sub>L  
           + 東ソー株式会社製 TSKgel G2000H<sub>X</sub>L

40

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(100μl)

【0047】

50

また、前記分子構造中に(メタ)アクリロイル基を有するアクリル重合体(X)の(メタ)アクリロイル基当量は、高い表面硬度を有し、硬化時の耐カール性にも優れる硬化塗膜が得られる点で、 $220\text{ g/eq} \sim 1650\text{ g/eq}$ の範囲であることが好ましく、 $240\text{ g/eq} \sim 1100\text{ g/eq}$ の範囲であるものがより好ましい。更に、経時安定性に優れる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が得られる点で、 $350\text{ g/eq} \sim 800\text{ g/eq}$ の範囲であるものが更に好ましく、 $380\text{ g/eq} \sim 650\text{ g/eq}$ の範囲であるものが特に好ましい。

#### 【0048】

前記分子構造中に(メタ)アクリロイル基を有するアクリル重合体(X)は、例えば、反応性官能基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物(y)を必須の成分として重合させて得られるアクリル重合体(Y)と、前記化合物(y)が有する反応性官能基と反応し得る官能基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物(z)とを反応させて得られる重合体が挙げられる。

10

#### 【0049】

より具体的には、エポキシ基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物(y1)を必須の成分として重合させて得られるアクリル重合体(Y1)と、カルボキシル基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物(z1)とを反応させて得られるアクリル重合体(X1)や、カルボキシル基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物(y2)を必須の成分として重合させて得られるアクリル重合体(Y2)と、エポキシ基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物(z2)とを反応させて得られるアクリル重合体(X2)、水酸基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物(y3)を必須の成分として重合させて得られるアクリル重合体(Y3)と、イソシアネート基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物(z3)とを反応させて得られるアクリル重合体(X3)等が挙げられる。

20

#### 【0050】

まず、前記アクリル重合体(X1)について説明する。

前記アクリル重合体(X1)の原料となる前記アクリル重合体(Y1)は、前記エポキシ基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物(y1)の単独重合体でも良いし、他の重合性化合物(v1)との共重合体でも良い。

#### 【0051】

前記アクリル重合体(Y1)の原料成分となるエポキシ基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物(y1)は、例えば、(メタ)アクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -エチル(メタ)アクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -n-プロピル(メタ)アクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -n-ブチル(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-3,4-エポキシブチル、(メタ)アクリル酸-4,5-エポキシペンチル、(メタ)アクリル酸-6,7-エポキシペンチル、 $\alpha$ -エチル(メタ)アクリル酸-6,7-エポキシペンチル、 $\alpha$ -メチルグリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸-3,4-エポキシシクロヘキシル、ラクトン変性(メタ)アクリル酸-3,4-エポキシシクロヘキシル、ビニルシクロヘキセンオキシド等が挙げられる。これら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、得られるアクリル重合体(X1)の(メタ)アクリロイル基当量を前記した好ましい範囲に調節することが容易となる点で、(メタ)アクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -エチル(メタ)アクリル酸グリシジル、及び $\alpha$ -n-プロピル(メタ)アクリル酸グリシジルが好ましく、(メタ)アクリル酸グリシジルがより好ましい。

30

40

#### 【0052】

前記アクリル重合体(Y1)を製造する際に、前記エポキシ基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物(y1)と共に重合させることが出来る他の重合性化合物(v1)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

50

ステアリル、(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 ~ 22 のアルキル基を持つ(メタ)アクリル酸エステル；

【0053】

(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；

【0054】

(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；

10

【0055】

(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；

【0056】

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；

20

【0057】

スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレンなどのスチレン誘導体；

【0058】

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；

【0059】

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；

【0060】

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；

【0061】

酢酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル；

30

【0062】

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；

【0063】

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；

【0064】

アクリルアミドやそのアルキド置換アミド；

【0065】

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；

【0066】

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、プ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 $\alpha$ -オレフィン；

40

【0067】

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；

【0068】

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

50

オロプロピル(メタ)アクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-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;

【0069】

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;

【0070】

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。これらの中でも、得られるアクリル重合体(X1)の(メタ)アクリロイル基当量を前記した好ましい範囲に調節することが容易となり、かつ、得られる硬化塗膜が高硬度でありながら韌性にも富むものとなる点で、炭素数1~22のアルキル基を持つ(メタ)アクリル酸エステル、及び脂環式のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステルが好ましく、炭素数1~22のアルキル基を持つ(メタ)アクリル酸エステルがより好ましい。とりわけ、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、及び(メタ)アクリル酸-t-ブチル、(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が特に好ましい。

10

20

【0071】

前記アクリル重合体(Y1)は、前記した通り、前記エポキシ基と(メタ)アクリロイルとを有する化合物(y1)の単独重合体でも良いし、前記エポキシ基と(メタ)アクリロイルとを有する化合物(y1)と前記他の重合性化合物(v1)との共重合体でも良い。これらの中でも、得られるアクリル系重合体(X1)の(メタ)アクリロイル基当量を好適な範囲に調整することが容易となり、高い表面硬度を有し、硬化時の耐カール性にも優れる硬化塗膜が得られる点で、共重合させる際の両者の質量比〔エポキシ基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物(y1)〕：〔他の重合性化合物(v1)〕が10/90~90/10の範囲となる割合で共重合させた重合体が好ましく、15/85~80/20の範囲であることがより好ましい。更に、経時安定性に優れる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が得られる点で、20/80~50/50の範囲であることが更に好ましく、25/75~45/55の範囲であることが特に好ましい。

30

【0072】

前記アクリル重合体(Y1)は、前記化合物(y1)由来のエポキシ基を有するが、該アクリル重合体(Y1)のエポキシ当量は、得られるアクリル重合体(X1)のアクリロイル当量を220~1650g/eqの範囲に調節することが容易となる点で、150~1600g/eqの範囲であることが好ましく、170~1100g/eqの範囲であることがより好ましく、270~750g/eqの範囲であることが更に好ましく、300~550g/eqの範囲であることが特に好ましい。

40

【0073】

前記アクリル重合体(Y1)は、例えば、重合開始剤の存在下、60~150の温度領域で前記化合物(y1)を単独で、又は前記化合物(y1)と前記化合物(v1)とを併用して付加重合させることにより製造することができ、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等が挙げられる。重合の方法は、例えば、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等が挙げられる。これらの中でも、前記アクリル重合体(Y1)の製造と、これに続く前記アクリル系重合体(Y1)と前記カルボキシ基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物(z1)との反応とを連続的に行うことが可能となる点で、溶液重合法が好ましい。

【0074】

50

前記アクリル重合体 ( Y 1 ) の製造を溶液重合法で行う際に用いる溶媒は、反応温度を勘案すると沸点が 80 以上のものであり、例えば、メチルエチルケトン、メチル - n - プロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチル - n - ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル - n - アミルケトン、メチル - n - ヘキシルケトン、ジエチルケトン、エチル - n - ブチルケトン、ジ - n - プロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ホロン等のケトン溶媒；

【 0 0 7 5 】

n - ブチルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジオキサンのエーテル溶媒；

【 0 0 7 6 】

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のグリコールエーテル溶剤

10

20

【 0 0 7 7 】

酢酸 - n - プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸 - n - ブチル、酢酸 - n - アミル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチル - 3 - エトキシプロピオネート等のエステル溶媒；

【 0 0 7 8 】

イソプロピルアルコール、n - ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ジアセトンアルコール、3 - メトキシ - 1 - プロパノール、3 - メトキシ - 1 - ブタノール、3 - メチル - 3 - メトキシブタノール等のアルコール溶媒；

30

【 0 0 7 9 】

トルエン、キシレン、ソルベッソ 100、ソルベッソ 150、スワゾール 1800、スワゾール 310、アイソパー E、アイソパー G、エクソナフサ 5 号、エクソナフサ 6 号等の炭化水素溶媒が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2 種以上を併用しても良い。

【 0 0 8 0 】

前記溶媒の中でも、得られるアクリル重合体 ( Y 1 ) の溶解性に優れる点から、メチルエチルケトンやメチルイソブチルケトン等のケトン溶剤や、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溶剤が好ましい。

【 0 0 8 1 】

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

40

【 0 0 8 2 】

触媒として過酸化物を用いる場合には、過酸化物を還元剤とともに用いてレドックス型開始剤としてもよい。

50

## 【 0 0 8 3 】

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

10

## 【 0 0 8 4 】

前記アクリル重合体 ( X 1 ) は、前アクリル重合体 ( Y 1 ) と、カルボキシル基と ( メタ ) アクリロイル基とを有する化合物 ( z 1 ) とを反応させて得られる。該反応方法は、例えば、アクリル重合体 ( Y 1 ) を溶液重合法にて重合し、その反応系にカルボキシル基と ( メタ ) アクリロイル基とを有する化合物 ( z 1 ) を加え、60 ~ 150 の温度範囲で、トリフェニルホスフィン等の触媒を適宜用いるなどの方法が挙げられる。アクリル重合体 ( X 1 ) の ( メタ ) アクリロイル基当量は 220 ~ 1650 g / e q の範囲であることが好ましいが、これは、前記アクリル系重合体 ( Y 1 ) と、前記カルボキシル基と ( メタ ) アクリロイル基とを有する化合物 ( z 1 ) との反応比率により調節することができる。通常、前記アクリル重合体 ( Y 1 ) が有するエポキシ基 1 モルに対して、前記化合物 ( z 1 ) が有するカルボキシル基が 0 . 8 ~ 1 . 1 モルの範囲となるように反応させることにより、得られるアクリル重合体 ( X 1 ) の ( メタ ) アクリロイル当量を上記好ましい範囲に調整することが容易となる。

20

## 【 0 0 8 5 】

このようにして得られるアクリル重合体 ( X 1 ) は、その分子構造中に、エポキシ基とカルボキシル基との反応で生じた水酸基を有する。アクリル重合体 ( X 1 ) のアクリロイル当量を好適な範囲に調整する目的で、必要に応じて、該水酸基に、イソシアネート基と ( メタ ) アクリロイル基とを有する化合物 ( w ) を付加反応させても良い。このようにして得られるアクリル重合体 ( X 1 ' ) も、前記アクリル重合体 ( X 1 ) 同様、本願発明のアクリル重合体 ( X ) として用いることができる。

30

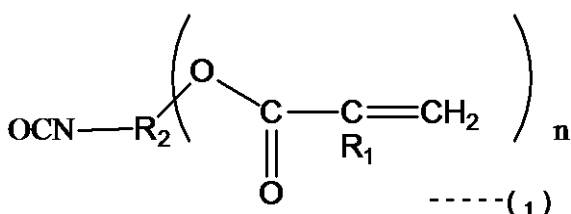
## 【 0 0 8 6 】

前記イソシアネート基と ( メタ ) アクリロイル基とを有する化合物 ( w ) は、例えば、下記一般式 1 で示される化合物が挙げられ、1つのイソシアネート基と1つの ( メタ ) アクリロイル基を有する単量体、1つのイソシアネート基と2つの ( メタ ) アクリロイル基を有する単量体、1つのイソシアネート基と3つの ( メタ ) アクリロイル基を有する単量体、1つのイソシアネート基と4つの ( メタ ) アクリロイル基を有する単量体、1つのイソシアネート基と5つの ( メタ ) アクリロイル基を有する単量体等が挙げられる。

40

## 【 0 0 8 7 】

## 【 化 1 】



## 【 0 0 8 8 】

50

一般式(1)中、 $R_1$ は水素原子又はメチル基である。 $R_2$ は炭素原子数2から4のアルキレン基である。 $n$ は1～5の整数を表す。

【0089】

これらイソシアネート基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物(w)の具体的な製品の例としては、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート(商品名:昭和電工株式会社製「カレンズAOI」など)、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(商品名:昭和電工株式会社製「カレンズMOI」など)、1,1-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート(商品名:昭和電工株式会社製「カレンズBEI」など)が挙げられる。

【0090】

前記化合物(w)のその他の例としては、ジイソシアネート化合物の一つのイソシアネート基に水酸基含有(メタ)アクリレート化合物付加させて得られる化合物が挙げられる。該反応で用いるジイソシアネート化合物は、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;

【0091】

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;

【0092】

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。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】

また、該反応で用いる水酸基含有(メタ)アクリレート化合物は、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;

【0094】

アクリル酸4-ヒドロキシフェニル、アクリル酸-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。

【0095】

前記アクリル重合体(X1)と、イソシアネート基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物(w)との反応は、例えば、前述した方法でアクリル重合体(X1)を製造した後の系中に、前記イソシアネート基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物(w)を滴下しながら加え、50～120に加熱するなどの方法で行うことができる。

【0096】

前記アクリル重合体(X1)と(X1')とでは、分子中により多くの水酸基を含有し、該水酸基と無機微粒子(A)との相互作用により無機微粒子(A)に対する分散能が高まることから、前記アクリル重合体(X1)が好ましい。

【0097】

10

20

30

40

50



次に、前記アクリル重合体 (X2) について説明する。

前記アクリル重合体 (X2) の原料となる前記アクリル重合体 (Y2) は、前記カルボキシル基と (メタ) アクリロイル基とを有する化合物 (y2) の単独重合体でも良いし、他の重合性化合物 (v2) との共重合体でも良い。

【0098】

前記アクリル重合体 (Y2) の原料成分となるカルボキシル基と (メタ) アクリロイル基とを有する化合物 (y2) は、例えば、(メタ) アクリル酸、(アクリロイルオキシ) 酢酸、アクリル酸 2 - カルボキシエチル、アクリル酸 3 - カルボキシプロピル、コハク酸 1 - [2 - (アクリロイルオキシ) エチル]、フタル酸 1 - (2 - アクリロイルオキシエチル)、ヘキサヒドロフタル酸水素 2 - (アクリロイルオキシ) エチル及びこれらのラクトン変性物等の不飽和モノカルボン酸；マレイン酸等の不飽和ジカルボン酸；無水コハク酸や無水マレイン酸等の酸無水酸と、ペンタエリスリトールトリアクリレート等の水酸基含有多官能 (メタ) アクリレートモノマーとを反応させて得られるカルボキシル基含有多官能 (メタ) アクリレート等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2 種類以上を併用しても良い。これらの中でも、前記アクリル重合体 (X2) の (メタ) アクリロイル基当量を前記した好ましい範囲に調節することが容易となる点で、(メタ) アクリル酸、(アクリロイルオキシ) 酢酸、アクリル酸 2 - カルボキシエチル、アクリル酸 3 - カルボキシプロピルが好ましく、(メタ) アクリル酸が特に好ましい。

10

【0099】

前記アクリル重合体 (Y2) を製造する際に、前記カルボキシル基と (メタ) アクリロイル基とを有する化合物 (y2) と共に重合させることが出来る他の重合性化合物 (v2) は、例えば、前記化合物 (v1) として例示した各種の化合物が挙げられる。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。中でも、得られるアクリル重合体 (X2) の (メタ) アクリロイル基当量を前記した好ましい範囲に調節することが容易となり、かつ、得られる硬化塗膜が高硬度でありながら韌性にも富むものとなる点で、炭素数 1 ~ 22 のアルキル基を持つ (メタ) アクリル酸エステル、及び脂環式のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸エステルが好ましく、炭素数 1 ~ 22 のアルキル基を持つ (メタ) アクリル酸エステルがより好ましい。とりわけ、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸 - n - ブチル、及び (メタ) アクリル酸 - t - ブチルが特に好ましい。

20

30

【0100】

前記アクリル重合体 (Y2) は、前記した通り、前記カルボキシル基と (メタ) アクリロイルとを有する化合物 (y2) の単独重合体でも良いし、前記カルボキシル基と (メタ) アクリロイルとを有する化合物 (y2) と、前記他の重合性化合物 (v2) との共重合体でも良い。これらの中でも、得られるアクリル系重合体 (X2) の (メタ) アクリロイル基当量を好適な範囲に調整することが用意となる点で、共重合させる際の両者の質量比〔カルボキシル基と (メタ) アクリロイル基とを有する化合物 (y2)〕：〔他の重合性化合物 (v2)〕が 10 / 90 ~ 90 / 10 の範囲となる割合で共重合させた重合体が好ましく、15 / 85 ~ 80 / 20 の範囲であることがより好ましく、20 / 80 ~ 50 / 50 の範囲であることが更に好ましく、25 / 75 ~ 45 / 55 の範囲であることが特に好ましい。

40

【0101】

前記アクリル重合体 (Y2) は、例えば、重合開始剤の存在下、60 ~ 150 の温度領域で前記化合物 (y2) を単独で、又は前記化合物 (y2) と前記化合物 (v2) とを併用して付加重合させることにより製造することができ、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等が挙げられる。重合の方法は、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等が利用できる。これらの中でも、前記アクリル重合体 (Y2) の製造と、これに続く前記アクリル系重合体 (Y2) と前記エポキシ基と (メタ) アクリロイル基とを有する化合物 (z1) との反応とを連続的に行うことが可能となる点で、溶液重合法が好ましい。

50

## 【0102】

前記アクリル重合体(Y2)の製造を溶液重合法で行う際に用いる溶媒は、前記アクリル重合体(Y1)の製造を溶液重合法で行う場合に用いる溶媒として例示した各種の溶媒が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。中でも、得られるアクリル重合体(Y2)の溶解性に優れる点から、メチルエチルケトンやメチルイソブチルケトン等のケトン溶剤が好ましい。

## 【0103】

前記アクリル重合体(Y2)の製造で用いる触媒は、前記アクリル重合体(Y1)の製造で用いる触媒として例示した各種の触媒が挙げられる。

## 【0104】

前記アクリル重合体(X2)の原料として用いるエポキシ基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物(z2)は、例えば、(メタ)アクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -エチル(メタ)アクリル酸グリシジル、 $n$ -プロピル(メタ)アクリル酸グリシジル、 $n$ -ブチル(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-3,4-エポキシブチル、(メタ)アクリル酸-4,5-エポキシペンチル、(メタ)アクリル酸-6,7-エポキシペンチル、 $\alpha$ -エチル(メタ)アクリル酸-6,7-エポキシペンチル、 $\alpha$ -メチルグリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸-3,4-エポキシシクロヘキシル、ラクトン変性(メタ)アクリル酸-3,4-エポキシシクロヘキシル、ビニルシクロヘキセンオキシド等が挙げられる。これら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、得られるアクリル重合体(X2)の(メタ)アクリロイル基当量を前記した好ましい範囲に調節することが容易となる点で、(メタ)アクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -エチル(メタ)アクリル酸グリシジル、及び $n$ -プロピル(メタ)アクリル酸グリシジルが特に好ましい。

## 【0105】

前記アクリル重合体(X2)は、前アクリル重合体(Y2)と、エポキシ基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物(z2)とを反応させて得られる。該反応方法は、例えば、アクリル重合体(Y2)を溶液重合法にて重合し、その反応系にエポキシ基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物(z2)を加え、60~150の温度範囲で、トリフェニルホスフィン等の触媒を適宜用いるなどの方法が挙げられる。アクリル重合体(X2)の(メタ)アクリロイル基当量は220~1650g/eqの範囲であることが好ましいが、これは、前記アクリル系重合体(Y2)と、前記エポキシ基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物(z2)との反応比率により調節することができる。通常、前記アクリル重合体(Y2)が有するカルボキシル基1モルに対して、前記化合物(z2)が有するエポキシ基が0.9~1.25モルの範囲となるように反応させることにより、得られるアクリル重合体(X2)の(メタ)アクリロイル当量を上記好ましい範囲に調整することが容易となる。

## 【0106】

このようにして得られるアクリル重合体(X2)は、その分子構造中に、カルボキシル基とエポキシ基との反応で生じた水酸基を有する。アクリル重合体(X2)のアクリロイル当量を好適な範囲に調整する目的で、必要に応じて、該水酸基に、前記イソシアネート基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物(w)を付加反応させても良い。このようにして得られるアクリル重合体(X2')も、前記アクリル重合体(X2)同様、本願発明のアクリル重合体(X)として用いることができる。

## 【0107】

前記アクリル重合体(X2)と、イソシアネート基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物(w)との反応は、例えば、前述した方法でアクリル重合体(X2)を製造した後の系中に、前記イソシアネート基と(メタ)アクリロイル基とを有する化合物(w)を滴下しながら加え、50~120に加熱するなどの方法で行うことができる。

## 【0108】

前記アクリル重合体(X2)と(X2')とは、分子中により多くの水酸基を含有し

10

20

30

40

50

、該水酸基と無機微粒子（A）との相互作用により無機微粒子（A）に対する分散能が高まることから、前記アクリル重合体（X2）が好ましい。

【0109】

次に、前記アクリル重合体（X3）について説明する。

前記アクリル重合体（X3）の原料となる前記アクリル重合体（Y3）は、前記水酸基と（メタ）アクリロイル基とを有する化合物（y3）の単独重合体でも良いし、他の重合性化合物（v3）との共重合体でも良い。

【0110】

前記アクリル重合体（Y3）の原料成分となる水酸基と（メタ）アクリロイル基とを有する化合物（y3）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、2,3-ジヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。これらの中でも、前記アクリル重合体（X3）の（メタ）アクリロイル基当量を前記した好ましい範囲に調節することが容易となり、かつ、水酸基価が高く前記無機微粒子（A）の分散性に優れる前記アクリル重合体（X3）が得られる点で、2-ヒドロキシエチルアクリレート及び2-ヒドロキシプロピルアクリレートが好ましい。

10

【0111】

前記アクリル重合体（Y3）を製造する際に、前記水酸基と（メタ）アクリロイル基とを有する化合物（y3）と共に重合させることが出来る他の重合性化合物（v3）は、例えば、前記化合物（v1）として例示した各種の化合物が挙げられる。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。中でも、得られるアクリル重合体（X3）の（メタ）アクリロイル基当量を前記した好ましい範囲に調節することが容易となり、かつ、得られる硬化塗膜が高硬度でありながら韌性にも富むものとなる点で、炭素数1~22のアルキル基を持つ（メタ）アクリル酸エステル、及び脂環式のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステルが好ましく、炭素数1~22のアルキル基を持つ（メタ）アクリル酸エステルがより好ましい。とりわけ、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸-n-ブチル、及び（メタ）アクリル酸-t-ブチルが特に好ましい。

20

30

【0112】

前記アクリル重合体（Y3）は、前記した通り、水酸基と（メタ）アクリロイルとを有する化合物（y3）の単独重合体でも良いし、他の重合性化合物（v3）との共重合体でも良い。これらの中でも、得られるアクリル系重合体（X3）の（メタ）アクリロイル基当量を好適な範囲に調整するには、共重合させる際の両者の質量比〔水酸基と（メタ）アクリロイル基とを有する化合物（y3）〕：〔他の重合性化合物（v3）〕が10/90~90/10の範囲となる割合で共重合させた重合体が好ましく、15/85~80/20の範囲であることがより好ましく、20/80~50/50の範囲であることが更に好ましく、25/75~45/55の範囲であることが特に好ましい。

40

【0113】

前記アクリル重合体（Y3）は、例えば、重合開始剤の存在下、60~150の温度領域で前記化合物（y3）を単独で、又は前記化合物（y3）と前記化合物（v3）とを併用して付加重合させることにより製造することができ、ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等が挙げられる。共重合方法は、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等が利用できる。これらの中でも、前記アクリル重合体（Y3）の製造と、これに続く前記アクリル系重合体（Y3）と前記イソシアネート基と（メタ）アクリロイル基とを有する化合物（z3）との反応とを連続的に行うことが可能となる点で、溶液重合法が好ましい。

【0114】

前記アクリル重合体（Y3）の製造を溶液重合法で行う際に用いる溶媒は、前記アクリ

50

ル重合体 ( Y 1 ) の製造を溶液重合法で行う場合に用いる溶媒として例示した各種の溶媒が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。中でも、得られるアクリル重合体 ( Y 3 ) の溶解性に優れる点から、メチルエチルケトンやメチルイソブチルケトン等のケトン溶剤が好ましい。

【 0 1 1 5 】

前記アクリル重合体 ( Y 3 ) の製造で用いる触媒は、前記アクリル重合体 ( Y 1 ) の製造で用いる触媒として例示した各種の触媒が挙げられる。

【 0 1 1 6 】

前記アクリル重合体 ( X 3 ) の原料として用いるイソシアネート基と ( メタ ) アクリロイル基とを有する化合物 ( z 3 ) は、例えば、前記イソシアネート基と ( メタ ) アクリロイル基とを有する化合物 ( w ) として例示した各種の化合物が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、二種類以上を併用しても良い。これらの中でも、得られるアクリル重合体 ( X 3 ) がより多官能の化合物となり、より高硬度な塗膜が得られる点で、1分子中に2個以上の ( メタ ) アクリロイル基を有するものが好ましく、具体的には、1, 1 - ビス ( アクリロイルオキシメチル ) エチルイソシアネートが好ましい。

10

【 0 1 1 7 】

前記アクリル重合体 ( X 3 ) は、前アクリル重合体 ( Y 3 ) と、イソシアネート基と ( メタ ) アクリロイル基とを有する化合物 ( z 3 ) とを反応させて得られる。該反応は、例えば、アクリル重合体 ( Y 3 ) を溶液重合法にて重合し、その反応系にイソシアネート基と ( メタ ) アクリロイル基とを有する化合物 ( z 3 ) を加え、50 ~ 120 の温度範囲で、オクタン酸スズ ( I I ) 等の触媒を適宜用いるなどの方法で行うことができる。アクリル重合体 ( X 3 ) の ( メタ ) アクリロイル基当量は220 ~ 1650 g / e q の範囲であることが好ましいが、これは、前記アクリル系重合体 ( Y 3 ) と、前記イソシアネート基と ( メタ ) アクリロイル基とを有する化合物 ( z 3 ) との反応比率により調節することができる。通常、前記アクリル重合体 ( Y 3 ) が有する水酸基1モルに対して、前記化合物 ( z 3 ) が有するイソシアネート基が0.7 ~ 0.9モルの範囲となるように反応させることにより、得られるアクリル重合体 ( X 3 ) の ( メタ ) アクリロイル当量を上記好ましい範囲に調整することが容易となる。

20

【 0 1 1 8 】

前記アクリル重合体 ( X ) の中でも、前記無機微粒子 ( A ) との馴染みがよく、得られる分散体の貯蔵安定性に優れる点で、前記アクリル重合体 ( X 1 ) 及び ( X 2 ) が好ましい。ここで、前記アクリル重合体 ( X 1 ) 及び ( X 2 ) の水酸基価は、前記無機微粒子 ( A ) の分散性により優れる点で、35 ~ 250 m g K O H / g の範囲であることが好ましく、50 ~ 230 m g K O H / g の範囲であることがより好ましく、65 ~ 160 m g K O H / g の範囲であることが更に好ましく、80 ~ 150 m g K O H / g の範囲であることが特に好ましい。更に、より合成が簡便な点で前記アクリル重合体 ( X 1 ) が好ましく、前記化合物 ( y 1 ) として ( メタ ) アクリル酸グリシジルを用い、前記化合物 ( z 1 ) として ( メタ ) アクリル酸を用いてなるアクリル重合体 ( X ) がより好ましい。

30

【 0 1 1 9 】

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 ) 、アルカリ金属塩 ( B ) 、分子構造中にポリオキシアルキレン骨格を有するオルガノポリシロキサン ( C ) 、及び前記アクリル重合体 ( X ) とを必須の成分とし、これらの不揮発分の合計100質量部中に前記無機微粒子 ( A ) を35 ~ 60質量部の範囲で含有する。前記無機微粒子 ( A ) の含有量が35質量部未満の場合には、硬化時の耐カール性が低下する。また、前記無機微粒子 ( A ) の含有量が60質量部を超える場合には、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の保存安定性が低下する。中でも、樹脂組成物が保存安定性に優れ、かつ、高い表面硬度と透明性、耐カール性とを兼備する硬化塗膜が得られる点で、これらの合計100質量部中に、無機微粒子 ( A ) を40 ~ 55質量部の範囲で含有することがより好ましい。

40

【 0 1 2 0 】

50

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が前記無機微粒子(A)、アルカリ金属塩(B)、分子構造中にポリオキシアルキレン骨格を有するオルガノポリシロキサン(C)、及び前記アクリル重合体(X)を主たる成分とする場合、表面硬度が高く、かつ、帯電防止性にも優れる硬化塗膜が得られる点で、これらの不揮発分の合計100質量部中に前記アルカリ金属塩(B)を0.1~10質量部の範囲で含有することが好ましく、0.5~5質量部の範囲で含有することがより好ましい。また、同様の理由につき、前記無機微粒子(A)、アルカリ金属塩(B)、分子構造中にポリオキシアルキレン骨格を有するオルガノポリシロキサン(C)、及び前記アクリル重合体(X)の不揮発分の合計100質量部中に前記オルガノポリシロキサン(C)を0.1~10質量部の範囲で含有することが好ましく、0.5~5質量部の範囲で含有することがより好ましい。

10

**【0121】**

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、前記分子構造中に(メタ)アクリロイル基を有するアクリル重合体(X)に加え、アクリル重合体(X)以外の、分子構造中に(メタ)アクリロイル基を有する化合物(d)を含有しても良い。本発明では、粘度がより低く、塗料用途として使用しやすい活性エネルギー線硬化型樹脂組成物となる点で、該化合物(d)を用いることが好ましい。この際、前記無機微粒子(A)、前記アクリル重合体(X)及び前記化合物(d)の合計100質量部中、前記アクリル重合体(X)の含有量は、より耐カール性と韌性とに優れる硬化塗膜が得られる点では35~60質量部の範囲であることが好ましく、40~50質量部の範囲であることがより好ましい。また、より表面硬度が高く耐擦傷性にも優れる硬化塗膜が得られる点では5~35質量部の範囲であることが好ましく、10~25質量部の範囲であることが更に好ましい。

20

**【0122】**

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が前記化合物(d)を含有し、前記無機微粒子(A)、アルカリ金属塩(B)、分子構造中にポリオキシアルキレン骨格を有するオルガノポリシロキサン(C)、前記アクリル重合体(X)、及び前記化合物(d)を主たる成分とする場合、表面硬度が高く、かつ、帯電防止性にも優れる硬化塗膜が得られる点で、これらの不揮発分の合計100質量部中に前記アルカリ金属塩(B)を0.1~10質量部の範囲で含有することが好ましく、0.5~5質量部の範囲で含有することがより好ましい。また、同様の理由につき、前記無機微粒子(A)、アルカリ金属塩(B)、分子構造中にポリオキシアルキレン骨格を有するオルガノポリシロキサン(C)、前記アクリル重合体(X)、及び前記化合物(d)の不揮発分の合計100質量部中に前記オルガノポリシロキサン(C)を0.1~10質量部の範囲で含有することが好ましく、0.5~5質量部の範囲で含有することがよりこのましい。

30

**【0123】**

前記分子構造中に(メタ)アクリロイル基を有する化合物(d)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)アクリレートが挙げられる。

**【0124】**

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ルールアクリレート、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

40

50

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фта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фтаレート、2-(メタ)アクリロイルオキシプロピルヒドロゲンфта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фта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фта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、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；

10

## 【0125】

ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ヘキサジオールジ(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；

20

## 【0126】

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；

## 【0127】

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；

30

## 【0128】

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 - 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。

## 【0129】

前記ウレタン(メタ)アクリレートは、例えば、例えば、ポリイソシアネート化合物と、水酸基含有(メタ)アクリレート化合物とを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートが挙げられる。

40

## 【0130】

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

## 【0131】

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；

50

## 【0132】

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ジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート；

## 【0133】

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 - フェレンジイソシアネート、1, 4 - フェ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。

10

## 【0134】

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。

20

## 【0135】

これらポリイソシアネート化合物の中でも、韌性に優れた硬化塗膜が得られる点で、前記ジイソシアネートモノマーが好ましく、前記脂肪族ジイソシアネート及び前記脂環式ジイソシアネートがより好ましい。

30

## 【0136】

前記ウレタン(メタ)アクリレートの原料に用いる前記水酸基含有(メタ)アクリレート化合物は、例えば、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレート、グリセリンジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の脂肪族(メタ)アクリレート化合物；

## 【0137】

アクリル酸 4 - ヒドロキシフェニル、アクリル酸 - 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。

40

## 【0138】

これら水酸基(メタ)アクリレート化合物の中でも、韌性に優れ、かつ、高い表面硬度を有する硬化塗膜が得られる点で、グリセリンジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の分子構造中に(メタ)アクリロイル基を2つ以上有する脂肪族(メタ)アクリレート化合物が好ましい。更に、より高い表面硬度を示す硬化塗膜が得られる点で、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の分子構造中に(メタ)アクリロイル基を3つ以上有する脂肪族(メタ)アクリレ-

50

ト化合物がより好ましい。

【0139】

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、 $20 \sim 120$ 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。

【0140】

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

【0141】

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

【0142】

これら化合物(d)はそれぞれ単独で用いても良いし、二種類以上を併用しても良い。中でも、より高硬度の塗膜が得られることから3官能以上の(メタ)アクリレート単量体又は3官能以上のウレタン(メタ)アクリレートが好ましい。前記3官能以上の(メタ)アクリレート単量体としては、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートが好ましい。また、前記3官能以上のウレタン(メタ)アクリレートとしては、ジイソシアネート化合物と、グリセリンジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の分子構造中に(メタ)アクリロイル基を2つ以上有する水酸基含有(メタ)アクリレート化合物とを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートが好ましく、ジイソシアネート化合物と(メタ)アクリロイル基を3つ以上有する水酸基含有(メタ)アクリレート化合物とを反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレートがより好ましい。

【0143】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が、前記無機微粒子(A)、前記分子構造中に(メタ)アクリロイル基を有するアクリル重合体(X)に加えて、前記化合物(d)を含有する場合、樹脂組成物が保存安定性に優れ、かつ、高い表面硬度と透明性とを兼備する硬化塗膜が得られる点で、前記無機微粒子(A)、前記アクリル重合体(X)及び前記化合物(d)の合計100質量部中、無機微粒子(A)を35~60質量部の範囲で含有することが好ましく、40~55質量部の範囲で含有することがより好ましい。

【0144】

本発明の樹脂組成物は、必要に応じて分散補助剤を含有していても良い。該分散補助剤は、例えば、イソプロピルアシッドホスフェート、トリイソデシルホスファイト、エチレンオキサイド変性リン酸ジメタクリレート等のリン酸エステル化合物等が挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いても良いし、二種類以上を併用しても良い。これらの中でも、分散補助性能に優れる点で、エチレンオキサイド変性リン酸ジメタクリレートが好ましい



。

## 【0145】

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

。

## 【0146】

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

。

## 【0147】

また、本発明の樹脂組成物は、有機溶剤を含有していてもよい。該有機溶剤は、例えば、前記アクリル重合体(X)を溶液重合法で製造した場合には、その際に用いた溶剤をそのまま含有していても良いし、更に別の溶剤を追加で添加してもよい。或いは、前記アクリル重合体(X)の製造時に使用した有機溶剤を一度除去して、別の溶剤を用いても良い。用いる溶剤の具体例は、アセトン、メチルエチルケトン(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、保存安定性に優れ、かつ、塗料として用いた際の塗装性に優れる樹脂組成物となる点で、ケトン溶剤が好ましく、メチルイソブチルケトンがより好ましい。

## 【0148】

本発明の樹脂組成物は、更に、紫外線吸収剤、酸化防止剤、シリコン系添加剤、有機ビーズ、フッ素系添加剤、レオロジーコントロール剤、脱泡剤、防曇剤、着色剤、有機溶剤、無機フィラー等の添加剤を含有していても良い。

## 【0149】

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-オ-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。

## 【0150】

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。

## 【0151】

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

10

20

30

40

50

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。

【0152】

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 $\mu$ mの範囲である。これらはそれぞれ単独で使用しても良いし、二種類以上を併用しても良い。

10

【0153】

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

【0154】

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

【0155】

本発明の樹脂組成物は、更に、光重合開始剤を含有する。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；

20

【0156】

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；

【0157】

ベンジル、ジアセチルなどの-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；

30

【0158】

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-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、-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

40

50

ン、2, 4 - ビス - トリクロロメチル - 6 - ( 3 - プロモ - 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、 - 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。

【0159】

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。

10

【0160】

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 - 184」、「イルガキュア - 149」、「イルガキュア - 261」、「イルガキュア - 369」、「イルガキュア - 500」、「イルガキュア - 651」、「イルガキュア - 754」、「イルガキュア - 784」、「イルガキュア - 819」、「イルガキュア - 907」、「イルガキュア - 1116」、「イルガキュア - 1664」、「イルガキュア - 1700」、「イルガキュア - 1800」、「イルガキュア - 1850」、「イルガキュア - 2959」、「イルガキュア - 4043」、「ダロキュア - 1173」；ピ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 - DETX」、「カヤキュア - MBP」、「カヤキュア - DMBI」、「カヤキュア - EPA」、「カヤキュア - OA」；ストウファ・ケミカル社製「バイキュア - 10」、「バイキュア - 55」；アクゾ社製「トリゴナルP1」；サンドズ社製「サンドレイ1000」；アブジョン社製「ディーブ」；ワードブレンキンソップ社製「クオンタキュア - PDO」、「クオンタキュア - ITX」、「クオンタキュア - EPD」等が挙げられる。

20

30

【0161】

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、樹脂組成物100質量部に対して0.05～20質量部の範囲で用いることが好ましく、なかでも0.1～10質量部の範囲で用いることが特に好ましい。

【0162】

本発明の樹脂組成物は、さらに、前記光重合開始剤と併せて、種々の光増感剤を使用しても良い。光増感剤は、例えば、アミン類、尿素類、含硫黄化合物、含燐化合物、含塩素化合物またはニトリル類もしくはその他の含窒素化合物等が挙げられる。

【0163】

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、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 ) を前記アクリル重合体 ( X ) 中に混合分散する方法、あるいは、前記無機微粒子 ( a ) を、前記アクリル重合体 ( X ) 及び前記化合物 ( d ) からなる樹脂成分中に混合分散する方法が挙げられる。前記無機微粒子 ( a ) が湿式シリカ微粒子である場合には、上記したいずれの分散機を用いた場合にも均一かつ安定な分散体を得られる。一方、前記無機微粒子 ( a ) が乾式シリカ微粒子である場合には、均一かつ安定な分散体を得るために、ボールミル又はビーズミルを用いることが好ましい。

40

【0164】

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

50

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。

【0165】

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)と、前記アクリル重合体(X)とを必須の成分とする樹脂成分とを前記ベッセルに供給し、前記ベッセル内で回転シャフト及び攪拌翼を回転させて、メディアと原料とを攪拌混合することにより、前記無機微粒子(a)の粉碎と、該無機微粒子(a)の前記樹脂成分への分散とを行い、次いで前記排出口から排出する方法が挙げられる。

10

20

【0166】

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。

【0167】

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(u1)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。

30

【0168】

前記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場合、前記無機微粒子(a)と前記アクリル重合体(X)とを湿式ボールミルに供給して混合分散する方法が挙げられる。この際、前記無機微粒子(a)及び前記アクリル重合体(X)に加えて、前記アルカリ金属塩(B)、前記オルガノポリシロキサン(C)、前記化合物(d)、前記分散補助剤、前記有機溶剤、前記各種の添加剤も一緒に湿式ボールミルに供給して混合分散しても良いし、前記無機微粒子(a)と前記アクリル重合体(X)とを湿式ボールミルに供給して混合分散した後に、得られた分散体に前記アルカリ金属塩(B)、前記オルガノポリシロキサン(C)、前記化合物(d)、前記分散補助剤、前記有機溶剤、及び前記各種の添加剤を加えても良い。中でも、製造が簡便となる点で、前記無機微粒子(a)、前記アクリル重合体(X)、前記化合物(d)、前記分散補助剤及び前記有機溶剤を湿式ボールミルに供給して混合分散した後に、得られた分散体に前記アルカリ金属塩(B)、前記オルガノポリシロキサン(C)及び前記各種の添加剤を加える方法が好ましい。また、光重合開始剤は、分散時にゲル化等が生じることを防ぐ目的で、分散後の分散体に後で添加することが好ましい。

40

【0169】

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(s1)を経てベッセル(

50

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 ) の前記アクリル重合体 ( X ) や、化合物 ( d ) 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。

10

## 【 0 1 7 0 】

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 1 1 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。

20

## 【 0 1 7 1 】

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 P 1 と、スプリング 1 0 により固定環 4 が回転環 3 へ押し付けられる力 P 2 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 P 3 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 1 0 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 には前記アクリル重合体 ( X ) や前記化合物 ( d ) が入りこむことが無い。該間隙 9 に前記アクリル重合体 ( X ) や前記化合物 ( d ) が流入する場合には、前記回転環 3 と前記固定環 4 との摺動により該アクリル重合体 ( X ) 及び該化合物 ( d ) からメカノラジカルが発生し、これらが有する ( 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 ( u 1 ) 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。

30

## 【 0 1 7 2 】

前記軸封装置 ( u 1 ) 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「 L M Z 」シリーズ等が挙げられる。

40

## 【 0 1 7 3 】

前記外部シール液 ( R ) は、非反応性の液体であり、例えば、前記アクリル重合体 ( X ) を製造する際に用いる有機溶剤として列記した各種の有機溶剤等が挙げられる。これらの中でも、前記アクリル重合体 ( X ) の製造時に用いる溶剤と同一のものが好ましく、したがって、ケトン溶剤が好ましく、メチルエチルケトン ( M E K ) 又はメチルイソブチルケトン ( M I B K ) が特に好ましい。

## 【 0 1 7 4 】

50

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。

【0175】

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 $\mu\text{m}$ の範囲であるものが好ましい。

10

【0176】

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。

【0177】

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。

【0178】

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。

20

【0179】

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。

【0180】

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 $\mu\text{m}$ 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 $\mu\text{m}$ 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。

30

【0181】

前記プレ分散工程では、メジアン径が400~1000 $\mu\text{m}$ 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いため、粒径が大きい無機微粒子(a)の粉碎性が高く、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碎する。前記本分散工程では、メジアン径が15~400 $\mu\text{m}$ 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碎された無機微粒子(a)を更に微細な粒子へと粉碎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。

40

【0182】

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

50

膜を形成したものを反射防止フィルム、拡散フィルム、及びプリズムシート等の光学フィルムとして用いても良い。本発明の塗料を用いて得られる塗膜は表面硬度が高く透明性にも優れる特徴があるため、様々な種類のプラスチックフィルム上に用途に応じた膜厚で塗布し、保護フィルム用途やフィルム状成形品として用いることが出来る。

【0183】

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

【0184】

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 $\mu\text{m}$ 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 $\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは6～15 $\mu\text{m}$ の範囲となるように塗布することが好ましい。その際の塗布方法は、例えば、パーコーター塗工、メイヤーバー塗工、エアナイフ塗工、グラビア塗工、リバーズグラビア塗工、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。

【0185】

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 $\mu\text{m}$ 程度である。安価で加工しやすいことからタッチパネルディスプレイなど様々な用途に用いられるフィルムであるが、非常に柔らかく、ハードコート層を設置した場合にも表面硬度を十分に高くすることが難しい特徴がある。該ポリエチレンフィルムを基材として用いる場合、本願発明の塗料を塗布する際の塗布量は、その用途に合わせて、乾燥後の膜厚が5～100 $\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは7～80 $\mu\text{m}$ の範囲となるように塗布することが好ましい。一般に、30 $\mu\text{m}$ を超えるような膜厚で塗料を塗布した場合には、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 $\mu\text{m}$ を超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、パーコーター塗工、メイヤーバー塗工、エアナイフ塗工、グラビア塗工、リバーズグラビア塗工、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。

【0186】

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 $\mu\text{m}$ 程度と比較的厚く丈夫であるため、液晶ディスプレイの前面板用途など、特に高い表面硬度を要求される用途に好適に用いられるフィルムである。該ポリメチルメタクリレートフィルムを基材として用いる場合、本願発明の塗料を塗布する際の塗布量は、その用途に合わせて、乾燥後の膜厚が5～100 $\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは7～80 $\mu\text{m}$ の範囲となるように塗布することが好ましい。一般に、ポリメチルメタクリレートフィルムのような比較的厚いフィルムの上に30 $\mu\text{m}$ を超えるような膜厚で塗料を塗布した場合には、表面硬度の高い積層フィルムとなる反面、透明性が低下する傾向があるが、本願発明の塗料は従来の塗料と比べて非常に高い透明性を有するため、高い表面硬度と透明性とを兼備する積層フィルムが得られる。その際の塗布方法は、例えば、パーコーター塗工、メイヤーバー塗工、エアナイフ塗工、グラビア塗工、リバーズグラビア塗工、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。

【0187】

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

10

20

30

40

50

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。

【0188】

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。

10

【0189】

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。

【0190】

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。

20

【0191】

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。

【0192】

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。

【0193】

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。

30

【0194】

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(d)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。

【0195】

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0.5～30μmとなる様に塗装するのが好ましく、1～6μmとなるように塗装することがより好ましい。

40

【0196】

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55～160、好ましくは100～140である。加熱時間は通常30秒～30分間、好ましくは1～10分、より好ましくは1～5分である。

【0197】

50



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満させ、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。

【0198】

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満させ、樹脂成形品を得ると同時にその表面と保護層形成用シートを接着させ後、加熱により熱硬化せしめて樹脂層の架橋硬化を行う方法（成形同時接着法）等が挙げられる。

【0199】

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。

【0200】

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】

【0201】

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。

【0202】

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。

【0203】

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 <sub>x</sub> L - H	
		+ 東ソー株式会社製	TSK gel G5000 H <sub>x</sub> L	
		+ 東ソー株式会社製	TSK gel G4000 H <sub>x</sub> L	
		+ 東ソー株式会社製	TSK gel G3000 H <sub>x</sub> L	
		+ 東ソー株式会社製	TSK gel G2000 H <sub>x</sub> L	
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	

10

20

30

40

50

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)

【0204】

本願実施例で用いた無機微粒子 (a)

・無機微粒子 (a-1) : 日本アエロジル株式会社製「アエロジル R7200」一次平均粒子径が 12 nm であり、粒子表面に (メタ) アクリロイル基を有するシリカ微粒子

・無機微粒子 (a-2) : 日本アエロジル株式会社製「アエロジル R711」一次平均粒子径が 12 nm であり、粒子表面に (メタ) アクリロイル基を有するシリカ微粒子

・無機微粒子 (a-3) : 日本アエロジル株式会社製「アエロジル OX50」(一次平均粒子径が 40 nm のシリカ微粒子) 100 部、水 4 部及び 3-トリメキシシリル-プロピルメタクリレート 18 部を混合し、140 で熱処理して得たシリカ微粒子

・無機微粒子 (a-4) : 日本アエロジル株式会社製「アエロジル 90G」(一次平均粒子径が 20 nm のシリカ微粒子) 100 部、水 4 部及び 3-トリメキシシリル-プロピルメタクリレート 18 部を混合し、140 で熱処理して得たシリカ微粒子

・無機微粒子 (a-5) : 日本アエロジル株式会社製「アエロジル 50」一次平均粒子径が 30 nm であり、粒子表面に修飾基を持たないシリカ微粒子

・無機微粒子 (a-6) : 日揮触媒化製株式会社製「ELCOM V-8804」粒子表面に (メタ) アクリロイル基を有するシリカ微粒子

【0205】

本願実施例で用いたアルカリ金属塩 (B)

・アルカリ金属塩溶液 (B-1) : 三光化学工業株式会社製「サンコノール A600-50R」[Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N のポリエチレングリコールジアクリレート溶液。Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N を 50 質量% 含有する]

・アルカリ金属塩溶液 (B-2) : 三光化学工業株式会社製「サンコノール PETA-20R」[Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N のペンタエリスリトールトリアクリレート溶液。Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N を 20 質量% 含有する]

【0206】

本願実施例で用いたポリオキシアルキレン骨格を有するオルガノポリシロキサン (C)

・オルガノポリシロキサン (C-1) : エポニック社製「テゴラッド 2200N」[上記一般式 (1) で表される化合物]

・オルガノポリシロキサン (C-2) : ビックケミー・ジャパン株式会社製「BYK-UV-3500」[上記一般式 (1) で表される化合物]

・オルガノポリシロキサン (C-3) : ビックケミー・ジャパン株式会社製「BYK-333」[上記一般式 (1) で表される化合物]

【0207】

製造例 1

アクリル重合体 (X-1) の製造

攪拌装置、冷却管、滴下口および窒素導入管を備えた反応装置に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 480 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、グリシジルメタクリレート 91 質量部、メチルメタクリレート 318 質量部、シクロヘキサンメタクリレート 45 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」) 15 質量部からなる混合液を 3 時間かけて滴下口より滴下した後、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 0.1 質量部およびアクリル酸 46 質量部を仕込んだ後、トリフェニルホスフィン 5 質量部を添加後、さらに 100 まで昇温して 8 時間保持し、アクリル重合体 (X-1) のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液 1000 質量部 (不揮発分 50.0 質量%) を得た。該アクリル重合体 (X-1) の各性状値は以下のものであった。重量平均分子量 (Mw) : 24,000、固形分換算の理論アクリロイル基当量 : 747 g / eq、水酸基価 75 mg KOH / g

10

20

30

40

50

## 【0208】

## 製造例 2

## アクリル重合体 (X - 2) の製造

攪拌装置、冷却管、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた反応装置に、メチルイソブチルケトン 480 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 130 質量部、メチルメタアクリレート 304 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」) 15 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 0.1 質量部およびアクリル酸 66 質量部を仕込んだ後、トリフェニルホスフィン 5 質量部を添加後、さら

10

## 【0209】

## 製造例 3

## アクリル重合体 (X - 3) の製造

攪拌装置、冷却管、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた反応装置に、プロピレングリコールモノメチルエーテル 455 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 166 質量部、メチルメタアクリレート 208 質量部、イソボロニルメタアクリレート 42 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」) 40 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 0.1 質量部およびアクリル酸 84 質量部を仕込んだ後、トリフェニルホスフィン 5 質量部を添加後、さらに 100 まで昇温して 8 時間保持し、アクリル重合体 (X - 3) のプロピレングリコールモノメチルエーテル溶液 1000 質量部 (不揮発分 50.0 質量%) を得た。該アクリル重合体 (X - 3) の各性状値は以下のようであった。重量平均分子量 (Mw) : 11,000、固形分換算の理論アクリロイル基当量 : 409 g / eq、水酸基価 137 mg KOH / g

20

## 【0210】

## 製造例 4

## アクリル重合体 (X - 4) の製造

攪拌装置、冷却管、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた反応装置に、メチルイソブチルケトン 485 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 230 質量部、メチルメタアクリレート 115 質量部、シクロヘキサンメタアクリレート 38 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」) 10 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 0.1 質量部およびアクリル酸 117 質量部を仕込んだ後、トリフェニルホスフィン 5 質量部を添加後、さらに 100 まで昇温して 8 時間保持し、アクリル重合体 (X - 4) のメチルイソブチルケトン溶液 1000 質量部 (不揮発分 50.0 質量%) を得た。該アクリル重合体 (X - 4) の各性状値は以下のようであった。重量平均分子量 (Mw) : 42,000、固形分換算の理論アクリロイル基当量 : 297 g / eq、水酸基価 189 mg KOH / g

30

40

## 【0211】

## 製造例 5

## アクリル重合体 (X - 5) の製造

攪拌装置、冷却管、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた反応装置に、メチルイソブチルケトン 470 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 321 質量部、メチルメタアクリレート 17 質量部お

50

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」) 25 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 0.1 質量部およびアクリル酸 163 質量部を仕込んだ後、トリフェニルホスフィン 5 質量部を添加後、さらに 100 まで昇温して 8 時間保持し、アクリル重合体 (X - 5) のメチルイソブチルケトン溶液 1000 質量部 (不揮発分 50.0 質量%) を得た。該アクリル重合体 (X - 5) の各性状値は以下のものであった。重量平均分子量 (Mw) : 22,000、固形分換算の理論アクリロイル基当量 : 221 g / eq、水酸基価 253 mg KOH / g

#### 【0212】

本願実施例で用いた分子構造中に (メタ) アクリロイル基を有する化合物 (d)

- ・化合物 (d - 1) : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
- ・化合物 (d - 2) : ヘキサンジオールジアクリレート
- ・化合物 (d - 3) : エトキシレートペンタエリスリトールテトラアクリレート

#### 【0213】

#### 製造例 6

#### 化合物 (d - 4) の製造

攪拌装置を備えた反応装置にジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート 166 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」) 630 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  $22500\text{ cm}^{-1}$  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、ウレタンアクリレート (d - 3) を得た。該ウレタンアクリレート (d - 4) の各性状値は以下のものであった。重量平均分子量 (Mw) : 1,400、理論アクリロイル基当量 : 120 g / eq

#### 【0214】

#### 実施例 1

前記製造例 2 で得たアクリル重合体 (X - 2) のメチルイソブチルケトン溶液 20 質量部 (20 質量部中アクリル重合体 (X - 2) は 10.0 質量部)、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (d - 1) 45 質量部、無機微粒子 (a - 1) 45 質量部、メチルイソブチルケトン (以下「MIBK」と略記する) 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 (以下「PGM」と略記する) 10 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 LMZ 015」) を用いて混合分散し、分散体を得た。

#### 【0215】

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  $100\text{ }\mu\text{m}$  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 :  $11\text{ m/s}$

樹脂組成物の流速 :  $200\text{ ml/min}$

分散時間 : 60 分

#### 【0216】

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、アルカリ金属塩溶液 (B - 1) 5 質量部、オルガノポリシロキサン (C - 1) 2 質量部を加え、更に MIBK 及び PGM を加えて不揮発分率を 40 質量%に調整し、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を得た。該活性エネルギー線硬化型樹脂組成物について、下記各種試験によりその性能を評価し、結果を表 1 に示した。

#### 【0217】

#### 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。

10

20

30

40

50

## 【0218】

## 活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の貯蔵安定性試験

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

## 【0219】

## 塗膜の鉛筆硬度試験

## 1. 試験片の作成方法

前記活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、下記プラスチックフィルム上に、硬化後の膜厚がそれぞれ所定の値となるようにパ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/cm<sup>2</sup>の照射量で通過させて硬化させることにより、硬化塗膜を有する試験片を得た。

・トリアセチルセルロースフィルム（以下「TAC」と略記する）（膜厚80μm）上、10μm

・ポリエチレンテレフタレートフィルム（以下「PET」と略記する）（膜厚188μm）上、10、20、50μm

・ポリメチルメタクリレートフィルム（以下「PMMA」と略記する）（膜厚300μm）上、10、20、50μm

## 2. 鉛筆硬度試験方法

上記試験片の硬化被膜をJIS K 5400に従い、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、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、ポリメチルメタクリレートフィルムを基材とするものについては荷重1000g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。

## 【0220】

## 塗膜の帯電防止性試験

## 1. 試験片の作成方法

上記鉛筆硬度試験の場合と同様の方法で試験片を作成した。尚、塗膜の帯電防止性は基材フィルムの種類や、塗膜の膜厚の違いによる差がほとんどないことから、試験はポリエチレンテレフタレートフィルム（膜厚188μm）上、膜厚10μmの条件で作成した試験片に対してのみ行った。

## 2. 帯電防止性試験方法

高抵抗率計（三菱化学株式会社製「ハイレスタUP MCP-HT450型」）を用いて塗膜の表面抵抗値を測定した。表面抵抗値の値が小さいほど帯電防止性に優れる。

## 【0221】

## 塗膜の透明性試験

## 1. 硬化塗膜の作成方法

上記鉛筆硬度試験の場合と同様の方法で試験片を作成した。尚、塗膜の透明性については、試験片全体の膜厚が最も薄いトリアセチルセルロースフィルム（膜厚80μm）上、膜厚10μmの条件で作成した試験片、及び試験片全体の膜厚が最も厚いポリメチルメタクリレートフィルム（膜厚188μm）上、膜厚50μmの条件で作成した試験片に対してのみ行った。

## 2. 透明性試験方法

スガ試験機株式会社製「ヘーズコンピュータHZ-2」を用いて塗膜のヘーズ値を測定した。ヘーズ値が低いほど塗膜の透明性は高い。

## 【0222】

## 塗膜の耐スチールウール性試験

## 1. 硬化塗膜の作成方法

10

20

30

40

50

上記鉛筆硬度試験の場合と同様の方法で塗膜を作成した。尚、塗膜の耐スチールウール性は、基材フィルムの種類による違いがほとんどないことから、試験はトリアセチルセルロースフィルム（膜厚 80 μm）上、膜厚 10 μm の条件で作成した試験片に対してのみ行った。

## 2. 耐スチールウール性試験

スチールウール（日本スチールウール株式会社製「ボンスター # 0000」0.5 g で直径 2.4 センチメートルの円盤状の圧子を包み、該圧子に 1000 g 重の荷重をかけて評価用フィルムの塗膜層面を 100 往復させた。試験前後の塗膜のヘーズ値をスガ試験機株式会社製「ヘーズコンピュータ HZ-2」を用いて測定し、それらの差 H で評価した。H 値が小さいほど耐擦傷性に優れた硬化塗膜である。

10

### 【0223】

#### 塗膜の耐カール性試験

##### 1. 硬化塗膜の作成方法

上記鉛筆硬度試験の場合と同様の方法で塗膜を作成した。尚、塗膜の耐カール性は、特にカールが発生しやすいトリアセチルセルロースフィルム（膜厚 80 μm）上、膜厚 10 μm の条件で作成した試験片と、ポリエチレンテレフタレートフィルム（膜厚 188 μm）上、膜厚 50 μm の条件で作成した試験片に対してのみ行った。

##### 2. 耐カール性試験

試験片を 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。

20

### 【0224】

#### 塗膜の折り曲げ性試験

##### 1. 硬化塗膜の作成方法

上記鉛筆硬度試験の場合と同様の方法で塗膜を作成した。尚、塗膜の折り曲げ性は、該性能が求められることの多いトリアセチルセルロースフィルム（膜厚 80 μm）上、膜厚 10 μm の条件で作成した試験片に対してのみ行った。

##### 2. 折り曲げ性試験

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

30

### 【0225】

#### 塗膜の耐アルカリ性試験

##### 1. 硬化塗膜の作成方法

上記鉛筆硬度試験の場合と同様の方法で塗膜を作成した。尚、塗膜の耐アルカリ性は、基材フィルムの種類や硬化塗膜層の膜厚による違いがほとんどないことから、試験はトリアセチルセルロースフィルム（膜厚 80 μm）上、膜厚 10 μm の条件で作成した試験片に対してのみ行った。

##### 2. 耐アルカリ性試験

塗膜に 5% 水酸化ナトリウム水溶液に浸した脱脂綿（3 cm × 3 cm）を密着させ、乾燥を防ぐためにガラス蓋でカバーを行い、24 時間 25℃ で放置し、塗膜の表面状態を評価した。

40

○：変化が見られない

△：プリスターが見られる

×：塗膜が白濁する

### 【0226】

#### 実施例 2 ~ 17

組成を表 1、2 及び 3 に示す配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得た。これらについて実施例 1 と同様の試験を行った。結果を表 1、2 に示す。

50

【 0 2 2 7 】

【 表 1 】

表1

実施例	1	2	3	4	5	6	7	
無機微粒子(a-1)[質量部]	45	45	45	45	45	35	40	
無機微粒子(a-2)[質量部]								
アクリル重合体(x-1)溶液[質量部] (固形分[質量部])								
アクリル重合体(x-2)溶液[質量部] (固形分[質量部])	20 (10)	40 (20)	60 (30)	80 (40)	100 (50)	40 (20)	40 (20)	
アクリル重合体(x-3)溶液[質量部] (固形分[質量部])								
アクリル重合体(x-4)溶液[質量部] (固形分[質量部])								
化合物(d-1)[質量部]	45	35	25	15	5	45	40	
化合物(d-4)[質量部]								
アルカリ金属塩溶液(B-1)[質量部] (アルカリ金属塩分[質量部])	5 (2.5)	5 (2.5)	5 (2.5)	5 (2.5)	5 (2.5)	5 (2.5)	5 (2.5)	
アルカリ金属塩溶液(B-2)[質量部] (アルカリ金属塩分[質量部])								
オルガノポリシロキサン(C-1)[質量部]	2			2		2	2	
オルガノポリシロキサン(C-2)[質量部]		2			2			
オルガノポリシロキサン(C-3)[質量部]			2					
イルガキュア#184[質量部]	2	2	2	2	2	2	2	
MIBK[質量部]	120	115	110	100	90	115	115	
PGM[質量部]	20	15	10	10	10	15	15	
無機微粒子(A)の平均粒子径[nm]	125	125	130	135	135	125	125	
安定性	○	○	○	○	○	○	○	
鉛筆硬度	TAC上10μm	4H	4H	4H	3H	3H	4H	4H
	PET上10μm	4H	4H	3H	2H	2H	3H	3H
	PET上20μm	7H	7H	6H	5H	4H	6H	6H
	PET上50μm	9H	9H	9H	8H	8H	9H	9H
	PMMA上10μm	5H	5H	4H	3H	2H	4H	4H
	PMMA上20μm	8H	8H	7H	6H	5H	7H	7H
	PMMA上50μm	9H	9H	9H	8H	7H	9H	9H
帯電防止性[Ω]	PET上10μm	$4 \times 10^{11}$	$2 \times 10^{11}$	$2 \times 10^{11}$	$2 \times 10^{11}$	$1 \times 10^{11}$	$8 \times 10^{10}$	$9 \times 10^{10}$
透明性	TAC上10μm	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.2	0.3
	PMMA上50μm	0.5	0.5	0.6	0.8	0.9	0.3	0.4
耐スチールウール性(TAC上10μm)	0.4	0.8	1.1	1.2	1.6	0.8	0.8	
耐カール性[mm]	TAC上10μm	28	17	12	8	2	24	21
	PET上50μm	14	11	9	7	2	12	12
折り曲げ性[mm](TAC上10μm)	16	12	12	10	8	16	16	
耐アルカリ性(TAC上10μm)	○	○	○	○	○	○	○	

【 0 2 2 8 】

【表 2】

表2

実施例	8	9	10	11	12	13	14
無機微粒子(a-1)[質量部]	55		45	45	45	45	45
無機微粒子(a-2)[質量部]		45					
アクリル重合体(X-1)溶液[質量部] (固形分[質量部])			40 (20)				
アクリル重合体(X-2)溶液[質量部] (固形分[質量部])	40 (20)	40 (20)				30 (15)	50 (25)
アクリル重合体(X-3)溶液[質量部] (固形分[質量部])				40 (20)			
アクリル重合体(X-4)溶液[質量部] (固形分[質量部])					40 (20)		
化合物(d-1)[質量部]	25	35	35	35	35		
化合物(d-4)[質量部]						40	30
アルカリ金属塩溶液(B-1)[質量部] (アルカリ金属塩分[質量部])	5 (2.5)	5 (2.5)		5 (2.5)		5 (2.5)	
アルカリ金属塩溶液(B-2)[質量部] (アルカリ金属塩分[質量部])			8 (1.6)		8 (1.6)		8 (1.6)
オルガノポリシロキサン(C-1)[質量部]		2	2			2	
オルガノポリシロキサン(C-2)[質量部]	2			2	2		
オルガノポリシロキサン(C-3)[質量部]							2
イルガキュア#184[質量部]	2	2	2	2	2	2	2
MIBK[質量部]	115	115	115	115	115	120	115
PGM[質量部]	15	15	15	15	15	15	10
無機微粒子(A)の平均粒子径[nm]	125	130	130	125	115	125	125
安定性	○	○	○	○	○	○	○
鉛筆硬度	TAC上10 $\mu$ m	4H	4H	4H	4H	4H	4H
	PET上10 $\mu$ m	3H	3H	3H	3H	3H	3H
	PET上20 $\mu$ m	6H	6H	6H	6H	6H	6H
	PET上50 $\mu$ m	9H	9H	9H	9H	9H	9H
	PMMA上10 $\mu$ m	4H	4H	4H	4H	4H	4H
	PMMA上20 $\mu$ m	7H	7H	7H	7H	7H	7H
	PMMA上50 $\mu$ m	9H	9H	9H	9H	9H	9H
帯電防止性[ $\Omega$ ]	PET上10 $\mu$ m	$7 \times 10^{11}$	$4 \times 10^{11}$	$9 \times 10^{11}$	$3 \times 10^{11}$	$8 \times 10^{11}$	$4 \times 10^{11}$
透明性	TAC上10 $\mu$ m	0.8	0.4	0.4	0.3	0.3	0.5
	PMMA上50 $\mu$ m	0.7	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4
耐スチールウール性(TAC上10 $\mu$ m)	0.8	0.8	1	0.8	0.8	0.8	0.9
耐カール性[mm]	TAC上10 $\mu$ m	15	17	16	17	17	18
	PET上50 $\mu$ m	10	11	10	12	11	12
折り曲げ性[mm](TAC上10 $\mu$ m)	12	12	12	12	12	10	10
耐アルカリ性(TAC上10 $\mu$ m)	○	○	○	○	○	○	○

【 0 2 2 9 】

比較例 1

10

20

30

40

50



ヘキサンジオールジアクリレート(c-2)20質量部、エトキシレートペンタエリスリトールテトラアクリレート(c-3)40質量部、前記無機微粒子(a-6)100質量部、イオン液体 $[(CH_3)(C_8H_{17})_3N^+(CF_3SO_2)_2N^-]$ 0.2質量部、及びメチルイソブチルケトン40質量部を配合したものを、ホモディスパーを用いて混合分散し、分散体を得た。該分散体について実施例1と同様に活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を調製し、実施例1と同様の試験を行った。結果を表3に示す

【0230】

前記ホモディスパーによる分散の各条件は以下の通りである。

回転速度：2400r/min

分散時間：15分

10

【0231】

比較例2及び3

組成を表3に示す配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た。比較例2については実施例1と同様の試験を行い、結果を表3に示した。比較例3については、表3に示す配合で組成物を調整したところ、安定性が悪く沈殿が生じたため、鉛筆硬度等の塗膜性能を評価するに至らなかった。

【0232】

【表 3】

表3

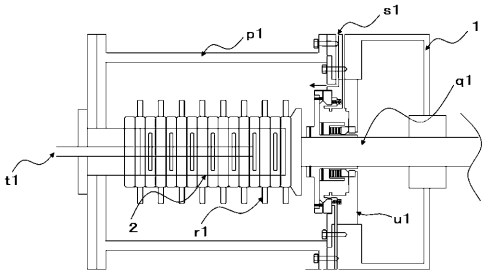
比較例		1	2	3
無機微粒子(a-1)[質量部]			30	65
無機微粒子(a-6)[質量部]		100		
アクリル重合体(x-2)溶液[質量部] (固形分[質量部])			40 (20)	40 (20)
化合物(d-1)[質量部]			50	15
化合物(d-2)[質量部]		20		
化合物(d-3)[質量部]		40		
イオン液体[質量部]		0.2		
イルガキュア#184[質量部]		2	2	2
MIBK[質量部]		40	115	115
PGM[質量部]			15	15
無機微粒子(A)の平均粒子径[nm]		30	125	140
安定性		○	○	×
鉛筆硬度	TAC上10 $\mu$ m	H	4H	-
	PET上10 $\mu$ m	F	3H	-
	PET上20 $\mu$ m	2H	5H	-
	PET上50 $\mu$ m	3H	8H	-
	PMMA上10 $\mu$ m	H	4H	-
	PMMA上20 $\mu$ m	2H	6H	-
	PMMA上50 $\mu$ m	3H	8H	-
帯電防止性[ $\Omega$ ]	PET上10 $\mu$ m	$8 \times 10^{12}$	$>10 \times 10^{15}$	-
透明性	TAC上10 $\mu$ m	0.3	0.2	-
	PMMA上50 $\mu$ m	0.5	0.5	-
耐スチールウール性(TAC上10 $\mu$ m)		0.8	0.9	-
耐カール性[mm]	TAC上10 $\mu$ m	16	>30	-
	PET上50 $\mu$ m	11	20	-
折り曲げ性[mm](TAC上10 $\mu$ m)		12	16	-
耐アルカリ性(TAC上10 $\mu$ m)		△	○	-

10

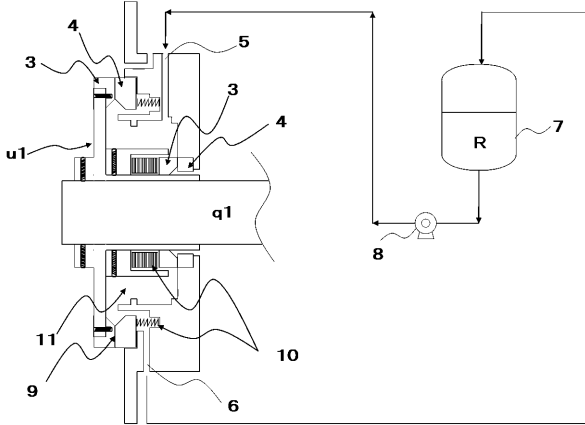
20

30

【 図 1 】



【 図 2 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)	
C 0 9 C	1/28	(2006.01)	C 0 9 C	1/28	
C 0 9 C	1/40	(2006.01)	C 0 9 C	1/40	
C 0 9 C	1/02	(2006.01)	C 0 9 C	1/02	
C 0 9 C	1/36	(2006.01)	C 0 9 C	1/36	
C 0 9 C	1/00	(2006.01)	C 0 9 C	1/00	
C 0 9 C	3/10	(2006.01)	C 0 9 C	3/10	
C 0 8 F	8/00	(2006.01)	C 0 8 F	8/00	
C 0 8 J	7/04	(2006.01)	C 0 8 J	7/04	C E P M
			C 0 8 J	7/04	C E Y
			C 0 8 J	7/04	C F D

(72)発明者 小林 伸生  
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

(72)発明者 谷本 洋一  
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

(72)発明者 水口 良  
千葉県佐倉市坂戸631番地 D I C 株式会社総合研究所内

F ターム(参考) 4F006 AA02 AA22 AA35 AB24 AB54 AB73 AB76 BA02 BA03 BA09  
BA16 DA04 EA03  
4J037 AA09 AA18 AA22 AA25 CC16 EE28 EE29 EE43  
4J038 CG141 DL151 FA112 FA282 GA01 HA116 HA216 HA446 KA03 KA08  
PA17 PC08  
4J100 AL03P AL08R AL10Q BA03H BA10H BC04R BC08R DA30 HA62 HC29  
HE05 HE14 JA01  
4J127 AA03 AA04 BA041 BB041 BB052 BB081 BB112 BB221 BB222 BC022  
BC031 BC122 BD171 BD422 BD452 BE11X BE111 BE21Y BE212 BE31X  
BE311 BE34Y BE341 BF62Y BF622 BG04X BG04Y BG041 BG042 BG10Y  
BG101 BG17X BG17Y BG171 BG172 BG27Y BG272 CB371 CC111 DA12  
DA57 DA70 FA08