

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7279560号
(P7279560)

(45)発行日 令和5年5月23日(2023.5.23)

(24)登録日 令和5年5月15日(2023.5.15)

(51)国際特許分類

F I

C 0 9 D 175/14 (2006.01) C 0 9 D 175/14
C 0 9 D 175/08 (2006.01) C 0 9 D 175/08
C 0 9 D 175/06 (2006.01) C 0 9 D 175/06
C 0 9 D 5/00 (2006.01) C 0 9 D 5/00 Z
C 0 9 D 4/02 (2006.01) C 0 9 D 4/02

請求項の数 6 (全13頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2019-135095(P2019-135095)
(22)出願日 令和1年7月23日(2019.7.23)
(65)公開番号 特開2021-17513(P2021-17513A)
(43)公開日 令和3年2月15日(2021.2.15)
審査請求日 令和4年2月9日(2022.2.9)

(73)特許権者 000168414
荒川化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区平野町1丁目3番7号
(72)発明者 成田 侑祐里
大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学工業株式会社研究所内
(72)発明者 柏木 宏章
大阪市鶴見区鶴見1丁目1番9号荒川化学工業株式会社研究所内
審査官 桜田 政美

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物、硬化物、積層体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエステルジオール(a1-1)と、ポリイソシアネート(a1-2)との反応物である両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(a1)、水酸基含有単官能(メタ)アクリレート(a2)及び水酸基含有多官能(メタ)アクリレート(a3)との反応物であるポリウレタン(メタ)アクリレート(A)、

並びに、水酸基不含有(メタ)アクリレート(B)を含み、

(A)成分及び(B)成分の含有比率が、固形分重量で(A)成分/(B)成分 = $0.7 \sim 1.7$ である、活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物。

【請求項2】

(a2)成分及び(a3)成分の使用量が、(a1)成分1モルに対して、(a2)成分1~1.5モル、(a3)成分0.5~1モルである請求項1に記載の活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物。

【請求項3】

(a2)成分及び(a3)成分の使用モル比率が、(a2)/(a3) = 1~3である請求項1又は2に記載の活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物。

【請求項4】

(B)成分が、脂環族(メタ)アクリレートである請求項1~3のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物。

【請求項5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物の硬化物。

【請求項 6】

基材の少なくとも片面に、請求項 5 に記載の硬化物を有する積層体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物、硬化物、積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

スマートフォンやタブレット等のモバイル機器、デジタルカメラやオーディオ等のデジタル家電、無線機やモデムの通信機器等の IT 関連の技術進歩に伴い、エレクトロニクス分野に用いられる活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物の需要が高まっている。当該コーティング剤組成物は、紫外線等の活性エネルギー線により短時間で硬化させることができ、硬度、透明性、柔軟性、耐擦傷性、耐溶剤性等の特性も付与できる。その一方で、このような光学・電子用途では、複雑な形状の基材への加工が要求されており、高硬度でありながら、優れた屈曲性を有する硬化物が必要とされている。

【0003】

高い硬度と優れた屈曲性の両立を目的とした技術としては、例えば、イソシアヌレート骨格を有するイソシアネート系化合物及び水酸基含有（メタ）アクリレート化合物を反応させてなるウレタン（メタ）アクリレート化合物、並びに、脂環構造含有イソシアネート系化合物、水酸基含有（メタ）アクリレート化合物及びポリオール系化合物を反応させてなるウレタン（メタ）アクリレート系化合物を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物（特許文献 1）や、ペンタエリスリトールの（メタ）アクリル酸化合物、多価イソシアネート化合物及びポリオールを反応させてなるウレタン（メタ）アクリレートを含む硬化型組成物（特許文献 2）が開示されている。しかしながら、これらはいずれも得られたウレタン（メタ）アクリレートの骨格上、硬度と屈曲性を十分に両立しているものではなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2015 - 199921 号公報
特開 2016 - 060793 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、高い硬度を有しながら、耐溶剤性及び屈曲性にも優れる硬化物を与える活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物；当該コーティング剤組成物の硬化物、及び当該硬化物を有する積層体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、コーティング剤組成物中のポリウレタン（メタ）アクリレートの構造に着目して鋭意検討したところ、その構造に単官能（メタ）アクリレート及び多官能（メタ）アクリレートの双方を組み込むことにより前記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、以下の活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物、硬化物、積層体に関する。

【0007】

1. ポリエステルジオール（a1 - 1）と、ポリイソシアネート（a1 - 2）との反応物である両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（a1）、水酸基含有単官能（メタ）アクリレート（a2）及び水酸基含有多官能（メタ）アクリレート（a3）

10

20

30

40

50

との反応物であるポリウレタン(メタ)アクリレート(A)、並びに、水酸基不含有(メタ)アクリレート(B)を含み、

(A)成分及び(B)成分の含有比率が、固形分重量で(A)成分/(B)成分 = $\frac{0.7}{1.7}$ である、活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物。

【0008】

2.(a2)成分及び(a3)成分の使用量が、(a1)成分1モルに対して、(a2)成分1~1.5モル、(a3)成分0.5~1モルである前項1に記載の活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物。

【0009】

3.(a2)成分及び(a3)成分の使用モル比率が、(a2)/(a3) = 1~3である前項1又は2に記載の活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物。

10

【0010】

4.(B)成分が、脂環族(メタ)アクリレートである前項1~3のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物。

【0011】

5.前項1~4のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物の硬化物。

【0012】

6.基材の少なくとも片面に、前項5に記載の硬化物を有する積層体。

【発明の効果】

20

【0013】

本発明に係る活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物は、高い硬度を有しつつ、耐溶剤性及び屈曲性にも優れた硬化物を与える。前記の効果を実現するため、当該コーティング剤組成物は、例えば、偏光板、携帯電話、スマートフォン、パソコン等の液晶パネルや有機ELパネル等のコーティング剤に適用できる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物(以下、単に“コーティング剤組成物”という)は、ポリウレタン(メタ)アクリレート(A)(以下、(A)成分という。)、並びに、水酸基不含有(メタ)アクリレート(B)(以下、(B)成分という。)を含む。

30

【0015】

(A)成分は、硬化物に適度な硬さと柔らかさを付与し、優れた耐溶剤性と屈曲性を発揮させる成分である。具体的には、両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー(a1)(以下、(a1)成分という。)、水酸基含有単官能(メタ)アクリレート(a2)(以下、(a2)成分という。)及び水酸基含有多官能(メタ)アクリレート(a3)(以下、(a3)成分という。)との反応物である。

【0016】

(a1)成分は、ウレタンプレポリマーであり、両末端にイソシアネート基を有する。これにより(a2)成分及び(a3)成分のいずれとも反応でき、最終的に得られるコーティング剤組成物の硬化物が高い硬度と屈曲性を有したものとなる。

40

【0017】

(a1)成分は、ポリエーテルジオール及び/又はポリエステルジオール(a1-1)(以下、(a1-1)成分という。)と、ポリイソシアネート(a1-2)(以下、(a1-2)成分という。)との反応物である。各反応成分について詳細に説明する。

【0018】

(a1-1)成分としては、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオールであれば、特に限定されず、各種公知のものを使用できる。

【0019】

ポリエーテルジオールとしては、特に限定されず、例えば、ポリエチレングリコール、

50

ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、及びこれらの共重合体等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を併用しても良い。また市販品としては、例えば、『PEG400』、『PEG600』、『PEG1000』、『PEG2000』、『PEG10000』（三洋化成工業（株）製）、『アデカポリエーテルポリオールP-1000』、『アデカポリエーテルポリオールP-2000』、『アデカポリエーテルポリオールP-3000』（以上、ADEKA（株）製）、『PTMG650』、『PTMG1000』、『PTMG1500』、『PTMG2000』、『PTMG3000』（以上、三菱ケミカル（株）製）等が挙げられる。

【0020】

ポリエステルジオールとしては、特に限定されず、ジオールと多塩基酸との重縮合物等が挙げられる。ジオールとしては、特に限定されず、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ヘキサジオール、オクタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAのエチレングリコール又はプロピレングリコール付加物等が挙げられる。また、多塩基酸としては、特に限定されず、例えば、アジピン酸、マレイン酸、コハク酸、シュウ酸、フマル酸、マロン酸、グルタル酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸等の二塩基酸；無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族多塩基酸；これらに対応する酸無水物やその誘導体及びダイマー酸、水添ダイマー酸等が挙げられる。なお、当該エステル化反応には、必要に応じて、公知の触媒を使用しても良く、例えば、ジブチルスズオキシサイドやオクチル酸第一スズ等のスズ化合物やテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のアルコキシチタン等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を併用しても良い。また市販品としては、『クラレポリオールP510』、『クラレポリオールP1010』、『クラレポリオールP2010』、『クラレポリオールP3010』、『クラレポリオールP4010』（以上、（株）クラレ製）、『アデカニューエースYT-101』、『アデカニューエースYG-108』、『アデカニューエースY9-10』、『アデカニューエースNS-2400』（以上、（株）ADEKA製）、『PLACCEL 205』、『PLACCEL 208』、『PLACCEL 210』（（株）ダイセル製）等が挙げられる。

【0021】

前記のポリエーテルジオールと前記ポリエステルジオールは2種以上を組み合わせても良い。これらの中でも、硬化物が高い硬度を示す点から、ポリエステルジオールが好ましい。

【0022】

(a1-1)成分の物性は、特に限定されず、例えば、数平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によるポリスチレン換算値、以下同様）が、通常、400～5000程度であり、好ましくは500～2000程度である。また、(a1-1)成分の1分子中の平均水酸基数も、特に限定されず、通常1～3個程度、好ましくは1～2個程度である。なお、平均水酸基数とは、(a1-1)成分の1分子中に存在する水酸基の平均個数を意味する。

【0023】

(a1-2)成分としては、特に限定されず、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、3,3-ジメチルジフェニルメタ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、1,5-ナフタレンジイソシアネート等の芳香族系ジイソシアネート；テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の

10

20

30

40

50

脂肪族ジイソシアネート；ジシクロヘキシルメタン - 4, 4' - ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 4 - シクロヘキサジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、シクロヘキサン - 1, 4 - ジイルビス（メチレン）ジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、水添トリレンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート等が挙げられ、これらは単独でも2種以上を組み合わせても良い。中でも、硬化物が高い硬度を示す点から脂環族ジイソシアネートが好ましく、イソホロンジイソシアネートがより好ましい。

【0024】

(a2)成分は、分子内に1個以上のヒドロキシル基と1個の(メタ)アクリレート基を有する化合物である。(a2)成分由来の骨格が(A)成分に組み込まれると、活性エネルギー線を照射した際にコーティング剤組成物の塗膜が硬化し、高い硬度と優れた屈曲性を発揮する。(a2)成分としては、特に限定されず、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、3 - ヒドロキシプロピルアクリレート、3 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6 - ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、4 - ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、5 - ヒドロキシシクロオクチル(メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を組み合わせても良い。中でも、全炭素数5～8のものが好ましく、2 - ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、4 - ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートがより好ましい。なお、(メタ)アクリレートとは、メタクリレート又はアクリレートを意味する。以下の(メタ)も同様である。

【0025】

(a2)成分の使用量としては、特に限定されないが、硬化物が柔軟となり、優れた屈曲性を有する点から、(a1)成分1モルに対して、1～1.5モル程度が好ましく、1.1～1.3モル程度がより好ましい。

【0026】

(a3)成分は、分子内に1個以上のヒドロキシル基と2個以上の(メタ)アクリレート基を有する化合物である。(a3)成分由来の骨格が(A)成分に組み込まれると、活性エネルギー線を照射した際にコーティング剤組成物の塗膜が良好に硬化し、優れた耐溶剤性を発揮する。(a3)成分としては、特に限定されず、例えば、エリスリトールジ(メタ)アクリレート、エリスリトールトリ(メタ)アクリレート等のエリスリトール(メタ)アクリレート類；ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等のペンタエリスリトール(メタ)アクリレート類；ジペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等のジペンタエリスリトール(メタ)アクリレート類；トリペンタエリスリトール(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を組み合わせても良い。中でも、硬化物の全体を硬くして、高い弾性率を有する点から、ペンタエリスリトール(メタ)アクリレート類、ジペンタエリスリトール(メタ)アクリレート類が好ましく、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ペンタ(メタ)アクリレートがより好ましい。

【0027】

なお、前記の(a3)成分には、水酸基不含有多官能(メタ)アクリレートを含んだ混合物でも良い。水酸基不含有多官能(メタ)アクリレートとしては、特に限定されず、例えば、エリスリトールテトラ(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ヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。水酸基不含有多官能(メタ)アクリレートの含有量としては、(a3)成分100重量部に対して、55～70重量部程度である。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 8 】

(a 3) 成分の市販品としては、例えば、『アロニックス M 3 0 5 』、『アロニックス M 3 0 6 』、『アロニックス M 4 0 0 』、『アロニックス M 4 0 2 』、『アロニックス M 4 0 3 』、『アロニックス M 4 0 4 』、『アロニックス M 4 0 5 』、『アロニックス M 4 0 6 』(東亜合成 (株) 製)、『K A Y A R A D D P H A 』(日本化薬 (株) 製)、『A - 9 5 5 0 』、『A - D P H 』(新中村化学工業 (株) 製)、『ビスコート # 3 0 0 』、『ビスコート # 8 0 2 』(大阪有機化学工業 (株) 製)、『M i r a m e r M 6 0 0 』(M I W O N S p e c i a l t y C h e m i c a l C o , L t d . 製) 等が挙げられる。

【 0 0 2 9 】

(a 3) 成分の使用量としては、特に限定されないが、硬化物が優れた耐溶剤性と屈曲性を有する点から、(a 1) 成分 1 モルに対して、0 . 5 ~ 1 モル程度が好ましく、0 . 7 ~ 0 . 9 モル程度がより好ましい。

【 0 0 3 0 】

また、(a 2) 成分及び (a 3) 成分の使用モル比率は、硬化物の優れた屈曲性と高い弾性率を両立する観点から、(a 2) / (a 3) = 1 ~ 3 程度が好ましく、1 . 3 ~ 1 . 7 程度がより好ましい。

【 0 0 3 1 】

(A) 成分は、特に限定されず、各種公知の方法により製造されるものであり、例えば、(a 1 - 1) 成分と (a 1 - 2) 成分とを反応させて、(a 1) 成分を製造し、次いで得られた (a 1) 成分に、(a 2) 成分及び (a 3) 成分を反応させることにより得られる。なお、(a 2) 成分及び (a 3) 成分は、(a 1) 成分中へ同時に加えても良く、(a 2) 成分を先に加えた後 (a 3) 成分を加えても良く、(a 3) 成分を先に加えた後 (a 2) 成分を加えても良い。

【 0 0 3 2 】

反応条件としては、特に限定されず、通常は温度が 6 0 ~ 9 0 程度、時間が 0 . 5 ~ 3 時間程度である。なお、(A) 成分の製造は、いずれも無溶剤下で行っても良いが、後述する (B) 成分の存在下で行うこともできる。

【 0 0 3 3 】

(A) 成分の他の物性としては、特に限定されないが、重量平均分子量が、5 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 程度が好ましく、6 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 程度がより好ましい。なお、ここでの重量平均分子量は、GPC 法 (ゲルパーミエーションクロマトグラフ法によるポリスチレン換算値) で測定した値である。

【 0 0 3 4 】

(B) 成分は、分子内に水酸基を有さない (メタ) アクリレートであれば、特に限定されない。(B) 成分としては、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、n - プロピル (メタ) アクリレート、n - ブチル (メタ) アクリレート、t - ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、n - ペンチル (メタ) アクリレート、n - ヘキシル (メタ) アクリレート、n - ヘプチル (メタ) アクリレート、n - オクチル (メタ) アクリレート、2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレート、n - ノニル (メタ) アクリレート、n - デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、トリ n - デシル (メタ) アクリレート、n - ラウリル (メタ) アクリレート、n - ミリスチル (メタ) アクリレート、n - パルミチル (メタ) アクリレート、n - ステアリル (メタ) アクリレート、イソステアリル (メタ) アクリレート等の脂肪族 (メタ) アクリレート；シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ノルボルニル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ノルボルナニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ (メタ) アクリレート等の脂環族 (メタ) アクリレート；フェニル (メタ) アクリレート、ベンジルアクリレート、2 -

10

20

30

40

50

フェニルエチル(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等の芳香族(メタ)アクリレート；メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエトキシエチル(メタ)アクリレート等のアルコキシアルキル基含有(メタ)アクリレート；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等のモノアルキレングリコール(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、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリアルキレングリコール(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、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート等のアルコキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは単独でも2種以上併用しても良い。中でも、硬化物の全体を硬くして、高い弾性率を有する点から、脂環族(メタ)アクリレートが好ましく、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレートがより好ましい。

10

【0035】

20

(A)成分及び(B)成分の含有比率は、固形分重量で、 $(A)/(B) = 0.7 \sim 1.7$ である。当該含有比率が0.7未満であると、コーティング剤組成物の塗膜表面が十分に硬化せず、硬化物の鉛筆硬度が低下し、耐溶剤性も劣る。また、当該含有比率が1.7を超えると、コーティング剤組成物の塗膜全体が十分に硬化せず、硬化物の弾性率が低下する。また、硬化物が優れた屈曲性と高い弾性率を有する点から、 $1 \sim 1.5$ が好ましい。

【0036】

本発明のコーティング剤組成物には、更に単官能チオール、多官能チオール、無機フィラー、シランカップリング剤、コロイダルシリカ、表面調整剤、界面活性剤、光吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、レベリング剤、消泡剤、光増感剤、スリップ剤、湿潤剤、防錆剤、顔料、顔料分散体等の添加剤を含めても良い。これらの添加剤の含有量としては、特に限定されないが、固形分重量で、(A)成分及び(B)成分の合計100重量部に対して、1~7重量部以下である。

30

【0037】

単官能チオールとしては、特に限定されず、例えば、1-ノナンチオール、tert-ノナンチオール、1-ドデカンチオール、tert-ドデカンチオール等が挙げられる。

【0038】

多官能チオールとしては、特に限定されず、例えば、1,2-エタンジチオール、1,3-プロパンジチオール、1,4-ブタンジチオール、1,5-ペンタンジチオール、1,6-ヘキサジチオール、1,7-ヘプタンジチオール、1,8-オクタンジチオール、1,9-ノナンジチオール、トリアジンジチオール、テトラエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、3-メルカプトメチル-3,5,5-トリメチルシクロヘキシルチオール、1,3-ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(3-メルカプトブチルオキシ)ブタン、テトラエチレングリコール-ビス(3-メルカプトプロピオネート)等の2官能チオール；トリアジントリチオール、1,2,3-プロパントリチオール、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、1,3,5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン等の3官能チオール；ペンタエリスリトールテトラキスチオグルコレートペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)等の4官

40

50

能チオール等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を組み合わせても良い。

【0039】

本発明の活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物は、(A)成分及び(B)成分、必要に応じて、前記添加剤を混合することにより得られる。混合温度、各成分の混合方法及び添加順序については、特に限定されない。

【0040】

また、コーティング剤組成物の粘度を調整する目的で、必要に応じて、有機溶剤を配合しても良い。有機溶剤としては、特に限定されず、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジアセトンアルコール等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を組み合わせ使用することもできる。

【0041】

本発明の活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物は、活性エネルギー線を照射するに際して、光重合開始剤を配合する。光重合開始剤としては、特に限定されず、例えば、ベンゾイン化合物、アセトフェノン化合物、アシルホスフィンオキシド化合物、チタノセン化合物、チオキサントン化合物、オキシムエステル化合物等の光重合開始剤、アミンやキノン等の光増感剤等が挙げられ、より具体的には、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、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、2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]フェニル]-2-メチル-プロパン-1-オン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン、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、ビス(2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム、1,2-オクタジオン1-[4-(フェニルチオ)-2-(o-ベンゾイルオキシム)]、エタノン1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(o-アセチルオキシム)等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を組み合わせても良い。

【0042】

光重合開始剤の含有量としては、特に限定されないが、活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物の硬化性の点から、(A)成分及び(B)成分の合計100重量部に対して、通常は0.5~10重量部程度、好ましくは0.5~7重量部程度、より好ましくは1~4重量部程度である。

【0043】

本発明の硬化物は、前記コーティング剤組成物を硬化させたものである。

【0044】

本発明の硬化物は特に限定されず、例えば、本発明のコーティング剤組成物を基材に塗工し、活性エネルギー線を照射することにより得られる。

【0045】

基材としては、特に限定されず、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム(PE Tフィルム)、シクロオレフィンポリマー(COPフィルム)、ポリプロピレンフィルム、ポリブテンフィルム、ポリブタジエンフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリウレタンフィルム、エチレン酢酸ビニルフィルム、アイオノマー樹脂フィルム、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体フィルム、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカ

10

20

30

40

50

ーボネートフィルム、ポリイミドフィルム、フッ素樹脂フィルム等のプラスチックフィルム；金属、木材、紙、ガラス、スレート等が挙げられる。なお、基材は軽剥離のもの、重剥離のものも使用でき、また未処理のもの、プラズマ処理されたものを使用できる。

【0046】

塗工方法としては、特に限定されず、例えば、アプリケーター、バーコーター、ロールコーター、ナイフコーター、グラビアコーター等が挙げられる。活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物の塗工量も特に限定されず、通常は、硬化後の膜厚が10～500 μm程度となるように塗工する。

【0047】

活性エネルギー線としては、特に限定されず、例えば、紫外線、赤外線、可視光線等の光線、電子線、X線、線、線、線、中性子線等が挙げられる。本発明においては、光線が好ましく、紫外線がより好ましい。

10

【0048】

紫外線の光源としては、特に限定されず、例えば、キセノンランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、ケミカルランプ、無電極ランプ、LEDランプ等が挙げられる。また、紫外線の照射強度も特に限定されず、通常、100～1000 mJ/cm²程度である。また、紫外線を照射した後は、完全に硬化させる目的に、必要に応じて加熱させても良い。

【0049】

得られた硬化物の物性としては、特に限定されないが、例えば、弾性率が、優れた屈曲性を有する点から、好ましくは370～1000 MPaであり、より好ましくは370～550 MPaである。なお、弾性率は、テンシロン引張試験機で測定した値である。

20

【0050】

また、硬化物の屈曲性としては、特に限定されないが、JIS K5600-5-1に準拠した屈曲性試験の値（直径が小さい方が屈曲性に優れる）で、好ましくは直径が10 mm以下であり、より好ましくは8 mm以下である。

【0051】

本発明の積層体は、基材の少なくとも片面に本発明の硬化物を有するものである。基材、硬化方法等は前述と同様である。

【実施例】

30

【0052】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら各例に限定されるものではない。なお、各例中、部及び%は特記しない限り全て重量基準である。

【0053】

製造例1（（A-1）成分の製造）

攪拌装置、冷却器、滴下口、ト、温度計を備えた反応装置に数平均分子量1000のポリエステルポリオール（アジピン酸及び3-メチル-1,5-ペンタンジオールの反応物、商品名：『クラレポリオールP1010』、（株）クラレ製）52部、イソホロンジイソシアネート24部を仕込んだ後、系内温度が70 になるまで昇温し、2-エチルヘキサン酸スズ0.02部を加えた。80 で90分攪拌後、両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。次いでこの溶液に、2-ヒドロキシエチルアクリレート8部及びM306（ペンタエリスリトールトリアクリレート/ペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物、商品名：『アロニックスM-306』（ペンタエリスリトールトリアクリレートの含有重量比率65～70%）、東亜合成（株）製）15部を加えた。30分後に2-エチルヘキサン酸スズ0.02部を加え、さらに30分後に2-エチルヘキサン酸スズ0.05部を加えた。さらに80 でさらに2時間攪拌を続けた。IRスペクトルでイソシアネート基の吸収2270 cm⁻¹が消滅したことを確認し、（A-1）成分を得た。

40

【0054】

製造例2～9、比較製造例1～2

50

表 1 に示す組成で、製造例 1 と同様に合成し、(A - 2) ~ (A - 9) 成分、(C - 1) 成分及び (C - 2) 成分をそれぞれ得た。

【 0 0 5 5 】

【表 1】

	成分番号	ポリウレタン(メタ)アクリレート(A)の組成(モル%)							
		ウレタンプレポリマー(a1)				(a2)成分		(a3)成分	
		(a1-1)成分		(a1-2)成分					
製造例1	A-1	P1010	1	IPDI	2	HEA	1.25	M306	0.75
製造例2	A-2	P1010	1	IPDI	2	HEA	1.15	M306	0.85
製造例3	A-3	P1010	1	IPDI	2	HEA	1	M306	1
製造例4	A-4	P1010	1	IPDI	2	HEA	0.75	M306	1.25
製造例5	A-5	P1010	1	IPDI	2	HEA	0.5	M306	1.5
製造例6	A-6	P1010	1	IPDI	2	HEA	1.4	M306	0.6
製造例7	A-7	YG108	1	IPDI	2	HEA	1.5	M306	0.5
製造例8	A-8	P1010	1	IPDI	2	HEA	1.25	M305	0.75
製造例9	A-9	P1010	1	IPDI	2	HBA	1.25	M306	0.75
比較製造例1	C-1	P1010	1	IPDI	2	HEA	2	-	
比較製造例2	C-2	P1010	1	IPDI	2	-		M306	2

10

【 0 0 5 6 】

表 1 に示す略号は、以下の化合物を示す。

【 0 0 5 7 】

< (a 1 - 1) 成分 >

- ・ P 1 0 1 0 : ポリエステルジオール (アジピン酸及び 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオールの反応物、商品名 : 『クラレポリオール P 1 0 1 0 』、(株) クラレ製)
- ・ Y G 1 0 8 : ポリエステルジオール (アジピン酸 / フタル酸及び 1 , 6 - ヘキサジオールの反応物、商品名 : 『アデカニューエース Y G - 1 0 8 』、(株) A D E K A 製)

< (a 1 - 2) 成分 >

- ・ I P D I : イソホロンジイソシアネート

< (a 2) 成分 >

- ・ H E A : 2 - ヒドロキシエチルアクリレート
- ・ H B A : 4 - ヒドロキシブチルアクリレート

< (a 3) 成分 >

- ・ M 3 0 6 : ペンタエリスリトールトリアクリレート / ペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物、商品名 : 『アロニックス M - 3 0 6 』 (ペンタエリスリトールトリアクリレートの含有重量比率 6 5 ~ 7 0 %)、東亜合成 (株) 製
- ・ M 3 0 5 : ペンタエリスリトールトリアクリレート / ペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物、商品名 : 『アロニックス M - 3 0 5 』 (ペンタエリスリトールトリアクリレートの含有重量比率 5 5 ~ 6 3 %)、東亜合成 (株) 製

【 0 0 5 8 】

実施例 1

(A - 1) 成分を 5 5 部、(B) 成分として、イソボルニルアクリレート 4 5 部、及び光重合開始剤として、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオフェノン (商品名 : 『 L u n a c u r e 1 0 0 』、D K S H ジャパン (株) 製) を 2 部加えて室温で混合し、活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物を得た。

【 0 0 5 9 】

実施例 2 ~ 1 4、比較例 1 ~ 7

表 2 に示す組成に、光重合開始剤として 2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオフェノン (商品名 : 『 L u n a c u r e 1 0 0 』、D K S H ジャパン (株) 製) を 2 部混合し、活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物をそれぞれ得た。

20

30

40

50

【 0 0 6 0 】

< 積層体の作製 >

市販の重剥離ポリエチレンテレフタレートフィルム（（商品名：『SP-PET-03-75BU』、パナック（株）製）（以下、重剥離PETという。）の表面に、実施例1の活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物をアプリケーションで硬化物の膜厚が200 μmとなるように塗工した。その後、200W水銀ランプを用いて積算光量800 mJ / cm²になるよう紫外線を照射して積層体を作製した。実施例2～14、比較例1～7の活性エネルギー線硬化型コーティング剤組成物についても同様に作製した。

【 0 0 6 1 】

< 鉛筆硬度 >

前記積層体から重剥離PETを剥がした後、JIS K5600-5-4に従って、硬化物層の表面に750 gの荷重をかけて鉛筆硬度を測定した。硬度がB以上を良好とした。

【 0 0 6 2 】

< 耐溶剤性 >

前記積層体から重剥離PETを剥がした後、メチルエチルケトンを染み込ませた綿棒で硬化物の表面を20往復こすった。80 の循環乾燥機で30秒間乾燥し、外観を目視評価した。以下に評価基準を示す。

【 0 0 6 3 】

(評価基準)

：硬化物の表面に変化なし

x：硬化物の表面が白濁する

【 0 0 6 4 】

< 弾性率 >

前記積層体から重剥離PETを剥がした後、硬化物層を長さ9 cm、幅1.5 cmに裁断し、テンシロン引張り試験機（オリエンテック社製）を使用して、引張り速度200 mm / minで評価し、硬化物の弾性率を測定した。370 MPa以上を良好とした。

【 0 0 6 5 】

< 屈曲性 >

JIS K5600-5-1に従って、円筒形マンドレル屈曲試験機を用いて、各積層体の屈曲性を評価した。割れや剥がれが見られない最小の直径（mm）を測定値として、値が小さいほど良好とした。なお、比較例6のコーティング剤組成物より得た積層体については評価に供さなかった。

【 0 0 6 6 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	コーティング組成物の組成 (重量%)					マンドレル (mm)	耐溶剤性	鉛筆硬度	弾性率 (MPa)
	(A) 成分	(B) 成分	その他の成分						
実施例1	A-1	55	IBXA	45	—	5	○	B	427
実施例2	A-2	55	IBXA	45	—	8	○	B	410
実施例3	A-3	55	IBXA	45	—	8	○	B	572
実施例4	A-4	55	IBXA	45	—	8	○	H	504
実施例5	A-5	55	IBXA	45	—	8	○	HB	459
実施例6	A-6	55	IBXA	45	—	3	○	B	421
実施例7	A-7	55	IBXA	45	—	4	○	HB	444
実施例8	A-8	55	IBXA	45	—	8	○	HB	500
実施例9	A-9	55	IBXA	45	—	6	○	B	415
実施例10	A-1	60	IBXA	40	—	5	○	B	374
実施例11	A-1	50	IBXA	50	—	6	○	B	525
実施例12	A-1	30	IBXA	70	—	6	○	6B	679
実施例13	A-1	55	FA-513AS	45	—	6	○	B	536
実施例14	A-1	55	DPGDA	45	—	9	○	F	427
比較例1	C-1	55	IBXA	45	—	4	×	4B	311
比較例2	C-2	55	IBXA	45	—	16	○	2H	測定不可
比較例3	C-1	55	IBXA	38	M306	7	×	B	360
比較例4	A-1	80	IBXA	20	—	5	○	測定せず	212
比較例5	A-1	20	IBXA	80	—	6	×	8B	775
比較例6	A-1	55	—	HEA	45	未測定	○	8B	20
比較例7	A-1	55	—	M306	45	16	○	4H	測定不可

10

20

(A) 成分及び (B) 成分の含有量については、固形分重量での (A) 成分と (B) 成分との含有比率で示す。

【0067】

表 2 における各記号は以下の成分を表す。

< ポリウレタン (メタ) アクリレート >

- ・ A - 1 : 製造例 1 のポリウレタンアクリレート
- ・ A - 2 : 製造例 2 のポリウレタンアクリレート
- ・ A - 3 : 製造例 3 のポリウレタンアクリレート
- ・ A - 4 : 製造例 4 のポリウレタンアクリレート
- ・ A - 5 : 製造例 5 のポリウレタンアクリレート
- ・ A - 6 : 製造例 6 のポリウレタンアクリレート
- ・ A - 7 : 製造例 7 のポリウレタンアクリレート
- ・ A - 8 : 製造例 8 のポリウレタンアクリレート
- ・ A - 9 : 製造例 9 のポリウレタンアクリレート
- ・ C - 1 : 比較製造例 1 のポリウレタンアクリレート
- ・ C - 2 : 比較製造例 2 のポリウレタンアクリレート

30

< (B) 成分 >

- ・ IBXA : イソボルニルアクリレート
- ・ FA - 5 1 3 A S : ジシクロペンタニルアクリレート (商品名: 『ファンクリル FA - 5 1 3 A S』、日立化成 (株) 製)
- ・ D P G D A : ジプロピレングリコールジアクリレート

40

< その他の成分 >

- ・ HEA : 2 - ヒドロキシエチルアクリレート
- ・ M 3 0 6 : ペンタエリスリトールトリアクリレート / ペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物、商品名: 『アロニックス M - 3 0 6』 (ペンタエリスリトールトリアクリレートの含有重量比率 6 5 ~ 7 0 %)、東亜合成 (株) 製

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類
- | | F I | | |
|--------------------------------|---------------|--|---|
| B 3 2 B 27/30 (2006.01) | B 3 2 B 27/30 | | A |
| B 3 2 B 27/40 (2006.01) | B 3 2 B 27/40 | | |
- (56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 1 9 9 7 4 8 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 1 9 4 0 6 1 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 0 6 0 4 4 2 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
- C 0 9 D 1 7 5 / 1 4
 - C 0 9 D 1 7 5 / 0 8
 - C 0 9 D 1 7 5 / 0 6
 - C 0 9 D 5 / 0 0
 - C 0 9 D 4 / 0 2
 - B 3 2 B 2 7 / 3 0
 - B 3 2 B 2 7 / 4 0