

(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
2022年2月10日(10.02.2022)



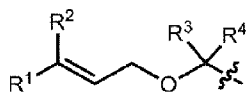
(10) 国際公開番号

WO 2022/030368 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)
C08K 5/06 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/028222
- (22) 国際出願日: 2021年7月30日(30.07.2021)
- (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 2020-134424 2020年8月7日(07.08.2020) JP
- (71) 出願人:株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津16
21番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 西島 悠輝 (NISHIJIMA, Yuki);
〒9592691 新潟県胎内市倉敷町2番28
号 株式会社クラレ内 Niigata (JP). 野口 大
樹 (NOGUCHI, Daiki); 〒7100801 岡山県倉敷
市酒津2045番地の1 株式会社クラ
レ内 Okayama (JP). 福本 隆司 (FUKUMOTO,
Takashi); 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町2番
28号 株式会社クラレ内 Niigata (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人大谷特許事務所
(OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京
都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門
E Sビル7階 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, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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,

(54) Title: COMPOSITION, RESIN COMPOSITION, AND MOLDED BODY INCLUDING THESE

(54) 発明の名称: 組成物、樹脂組成物及びそれらを含む成形体



(57) Abstract: A composition that includes a compound (A) including a structure represented by general formula (I) as a first component, that includes at least one of an antioxidant (B1) different from a phosphorus-based antioxidant and a light stabilizer (B2) as a second component, and that includes a resin component (C) as a third component. (In general formula (I), R¹ and R² each independently represent a C1-6 alkyl group; a C2-6 alkenyl group; an aryl group; or an aralkyl group. R³ and R⁴ each independently represent a hydrogen atom; a C1-6 alkyl group; a C2-6 alkenyl group; an aryl group; or an aralkyl group.)

(57) 要約: 下記一般式(1)で表される構造を含む化合物(A)を第1の成分として含み、リン系酸化防止剤とは異なる酸化防止剤(B1)及び光安定剤(B2)のうち少なくとも一方を第2の成分として含み、樹脂成分(C)を第3の成分として含む、組成物。(一般式(1)中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、炭素数1~6のアルキル基;炭素数2~6のアルケニル基;アリール基;又は、アラルキル基を表す。R³及びR⁴は、それぞれ独立して、水素原子;炭素数1~6のアルキル基;炭素数2~6のアルケニル基;アリール基;又は、アラルキル基を表す。)



SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：組成物、樹脂組成物及びそれらを含む成形体

技術分野

[0001] 本発明は、特定の不飽和二重結合含有化合物を含む組成物、樹脂組成物及び、それを含む成形体に関する。

背景技術

[0002] 樹脂は、フィルム、コーティング材、繊維、各種成形体などとして、様々な分野に広く用いられている。一般的に、樹脂単独からなる成形体や上記の各種樹脂製品は、熱や紫外線などをトリガーとした空気中の酸素との反応により劣化が進行し、長期間の使用に耐えられないことが知られている。そのため、光、特に紫外線や、酸素による樹脂劣化を防止するために、樹脂に光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などを配合して使用されている。

[0003] 例えば、特許文献1では、フェノール樹脂を含む組成物の黄変防止のため、リン系の酸化防止剤の添加が提案されている。また、特許文献2では、黄変等の樹脂の酸化劣化防止のため、フェノール系の新規酸化防止剤が提案されている。更に、特許文献3では、ポリウレタン／アクリル樹脂組成物の耐候性を改善するため、ヒンダードアミン系の光安定剤の添加が提案されている。しかしながら、リン系の酸化防止剤は加水分解を受けやすく、フェノール系の酸化防止剤は自身が酸化されて黄変の原因となるおそれがあり、ヒンダードアミン系の光安定剤は樹脂との相容性が低く配合可能な樹脂が限られるという問題がある。このように、従来の酸化防止剤や光安定剤には様々な課題がある。そのため、これらの課題が解決された酸化防止剤や光安定剤が望まれている。

[0004] 一方、特許文献4においては、酸素吸収性能を有する特定の不飽和二重結合含有化合物を含む樹脂組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2005-263940号公報
 特許文献2：特開2019-026737号公報
 特許文献3：特開平10-16169号公報
 特許文献4：国際公開公報第2019/107252号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 特許文献4に記載されるような、酸素吸収性能を示す不飽和二重結合含有化合物を用いて、樹脂組成物中の酸素濃度を低下させることにより、酸素による樹脂の劣化を防止することが考えられる。しかし、特許文献4では、樹脂組成物を用いて作製される樹脂や成形体の黄変抑制という点では十分な検討がなされておらず、まだ改善の余地が残されているのが実情である。

本発明は、優れた黄変抑制効果を示す組成物、樹脂組成物及びそれらを含む成形体を提供することを課題とする。

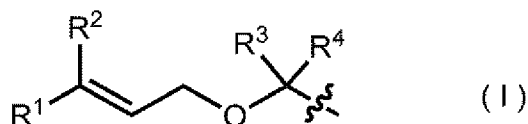
課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、上記の目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、不飽和二重結合を含む特定の構造を有する化合物と、特定の酸化防止剤及び光安定剤のうち少なくとも一方とを併用することにより、優れた黄変抑制効果を示す組成物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

- [0008] すなわち、本発明は下記〔1〕～〔10〕を提供する。

〔1〕 下記一般式(1)で表される構造を含む化合物(A)を第1の成分として含み、リン系酸化防止剤とは異なる酸化防止剤(B1)及び光安定剤(B2)のうち少なくとも一方を第2の成分として含み、樹脂成分(C)を第3の成分として含む、組成物。

- [0009] [化1]



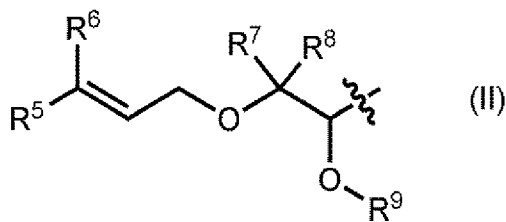
(一般式(1)中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアル

キル基；炭素数 2～6 のアルケニル基；アリール基；又は、アラルキル基を表す。R³及びR⁴は、それぞれ独立して、水素原子；炭素数 1～6 のアルキル基；炭素数 2～6 のアルケニル基；アリール基；又は、アラルキル基を表す。）

[2] 前記一般式 (I) における R¹及びR²が、それぞれ独立して、炭素数 1～4 のアルキル基である、上記 [1] に記載の組成物。

[3] 前記化合物 (A) が、下記一般式 (II) で表される構造を含む化合物である、上記 [1] に記載の組成物。

[0010] [化2]



(一般式 (II) 中、R⁵及びR⁶は、それぞれ独立して、炭素数 1～6 のアルキル基；炭素数 2～6 のアルケニル基；アリール基；又は、アラルキル基を表す。R⁷及びR⁸は、それぞれ独立して、水素原子；炭素数 1～6 のアルキル基；炭素数 2～6 のアルケニル基；アリール基；又は、アラルキル基を表す。R⁹は、水素原子；(メタ)アクリロイル基；炭素数 1～6 のアルキル基；炭素数 2～6 のアルケニル基；アリール基；又は、アラルキル基を表す。)

[4] 前記第 2 の成分として、アミン系酸化防止剤を含む、上記 [1]～[3] のいずれか一つに記載の組成物。

[5] 樹脂成分 (C) 100 質量部に対して、前記第 1 の成分を 0.1～5 質量部、前記第 2 の成分を 0.1～5 質量部含む、上記 [1]～[4] のいずれか一つに記載の組成物。

[6] 前記第 1 の成分の質量 M_aと前記第 2 の成分の質量 M_bとの質量比 M_a/M_bが、0.1～20 である、上記 [1]～[5] のいずれか一つに記載の組成物。

[7] 樹脂成分 (C) が、硬化性樹脂の樹脂成分である、上記 [1] ~ [6] のいずれか一つに記載の組成物。

[8] 前記硬化性樹脂が、ポリウレタン樹脂及びエポキシ樹脂のうち少なくとも一種の硬化性樹脂である、上記 [7] に記載の組成物。

[9] 上記 [7] 又は [8] に記載の組成物を硬化してなる樹脂組成物。

[10] 上記 [1] ~ [8] のいずれか一つに記載の組成物、又は、上記 [9] に記載の樹脂組成物を含む、成形体。

発明の効果

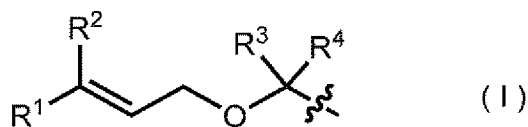
[0011] 本発明によれば、優れた黄変抑制効果を示す、組成物、樹脂組成物、及び、それらの成形体を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] [組成物]

本発明の実施形態に係る組成物は、下記一般式 (1) で表される構造を含む化合物 (A) を第 1 の成分として含み、リン系酸化防止剤とは異なる酸化防止剤 (B1) 及び光安定剤 (B2) のうち少なくとも一方を第 2 の成分として含み、樹脂成分 (C) を第 3 の成分として含む、組成物である。

[0013] [化3]



(一般式 (1) 中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基；炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基；アリール基；又は、アラルキル基を表す。R³及びR⁴は、それぞれ独立して、水素原子；炭素数 1 ~ 6 のアルキル基；炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基；アリール基；又は、アラルキル基を表す。)

[0014] 上記組成物は、不飽和二重結合を有する上記特定の化合物 (A) と、リン系酸化防止剤とは異なる酸化防止剤 (B1) 及び光安定剤 (B2) のうち少なくとも一方とを併用することにより、優れた黄変抑制効果を示す。この理

由は、これに限るものではないが、以下のように推測される。

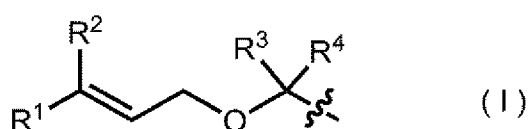
樹脂の黄変は主として樹脂の酸化に起因する。そして、樹脂の酸化は、[i] 紫外線等により生成されるアルキルラジカル ($R\cdot$) が、酸素と反応して過酸化ラジカル ($ROO\cdot$) を生成する反応 (以下、第 1 の反応という)、及び、[ii] $ROO\cdot$ が樹脂骨格から水素を引き抜き自身はヒドロペルオキシド ($ROOH$) となりながら $R\cdot$ を生成するとともに、 $ROOH$ が更に分解して新たなラジカルを生成することにより、酸化を加速させる反応 (以下、第 2 の反応という) のサイクルにより進行する。一般に、酸化防止剤や光安定剤は、第 2 の反応が進行する要因となる $ROO\cdot$ や $ROOH$ を分解したりクエンチしたりすることで酸化防止効果を発現するが、酸化防止剤や光安定剤では $ROO\cdot$ を生成する上記第 1 の反応を止めることができず、一定量の酸化が進行してしまうという問題がある。

これに対して、上記化合物 (A) は、酸素吸収性を持つため、樹脂成分 (C) に配合されると、樹脂酸化のサイクルの要因となる $ROO\cdot$ の発生そのものが低減され、上記第 1 の反応を抑制することができる。そのため、上記第 2 の反応を抑制する既存の酸化防止剤や光安定剤と化合物 (A) とを組み合わせることで用いることにより、第 1 の反応及び第 2 の反応の両方が抑制され、既存の酸化防止剤や光安定剤では達成できない、より優れた黄変抑制効果を示すものと考えられる。

[0015] <第 1 の成分>

上記組成物に第 1 の成分として含まれる化合物 (A) は、一般式 (1) で表される構造を含む化合物である。上述のとおり、化合物 (A) は、酸素吸収性を有しており、紫外線等に起因して樹脂や成形体内に生成されるアルキルラジカルと酸素とが反応することを抑制する。

[0016] [化4]



[0017] 一般式 (1) において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 6

のアルキル基；炭素数2～6のアルケニル基；アリール基；又は、アラルキル基を表す。

[0018] R¹及びR²が表す炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

[0019] R¹及びR²が表す炭素数2～6のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、イソブテニル基、ペンテニル基、プレニル基、ヘキセニル基（cis-3-ヘキセニル基等）、シクロヘキセニル基等が挙げられる。

[0020] R¹及びR²が表すアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。

[0021] R¹及びR²が表すアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、2-フェニルエチル基、2-ナフチルエチル基、ジフェニルメチル基等が挙げられる。

[0022] これらの中でも、組成物を用いて作製される樹脂や成形体の黄変をより効果的に抑制する観点、及び、組成物の保存安定性を向上させる観点から、R¹及びR²は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数2～6のアルケニル基であることが好ましく、炭素数1～4のアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることが更に好ましい。

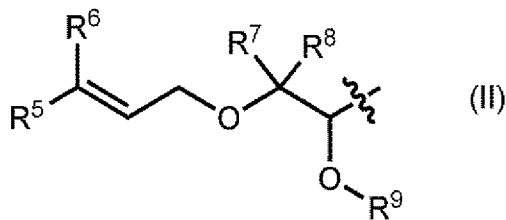
[0023] 一般式(1)において、R³及びR⁴は、それぞれ独立して、水素原子；炭素数1～6のアルキル基；炭素数2～6のアルケニル基；アリール基；又は、アラルキル基を表す。R³及びR⁴が表す炭素数1～6のアルキル基；炭素数2～6のアルケニル基；アリール基；及び、アラルキル基の例示は、上記のR¹及びR²についてのもと同じであり、重複する説明を省略する。

[0024] これらの中でも、R³及びR⁴は、それぞれ独立して、水素原子；炭素数1～3のアルキル基；炭素数2又は3のアルケニル基；又は、アリール基であ

ることが好ましく、水素原子又はメチル基であることがより好ましく、水素原子であることが更に好ましい。中でも得られる重合体の酸素吸収性能を向上させる観点等から、 R^3 及び R^4 はいずれも水素原子であることが好ましい。

[0025] 一般式 (I) で表される構造を含む化合物 (A) は、樹脂や成形体の黄変をより効果的に抑制する観点、及び、組成物の保存安定性を向上させる観点等から、下記一般式 (II) で表される構造を含む化合物、又は、下記一般式 (III) ~ (V) のいずれかで表される化合物であることが好ましく、下記一般式 (III) 又は下記一般式 (V) で表される化合物であることがより好ましい。

[0026] [化5]



(一般式 (II) 中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基；炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基；アリール基；又は、アラルキル基を表す。 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立して、水素原子；炭素数 1 ~ 6 のアルキル基；炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基；アリール基；又は、アラルキル基を表す。 R^9 は、水素原子；(メタ)アクリロイル基；炭素数 1 ~ 6 のアルキル基；炭素数 2 ~ 6 のアルケニル基；アリール基；又は、アラルキル基を表す。)

[0027] 一般式 (II) において、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 の例示は、それぞれ一般式 (I) における R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 についてのもと同じであり、重複する説明は省略する。

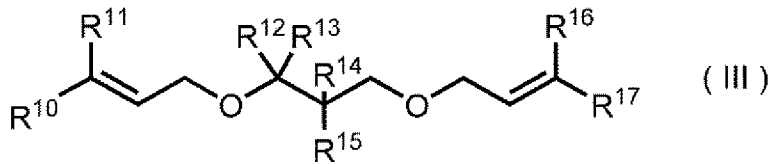
[0028] 一般式 (II) において、 R^9 が示す(メタ)アクリロイル基としては、アクリロイル基又はメタアクリロイル基を表す。

[0029] 一般式 (II) において、 R^9 が示す炭素数 1 ~ 6 のアルキル基；炭素数 2 ~

6のアルケニル基；アリール基；及び、アラルキル基の例示は、一般式（I）におけるR¹についてのもと同じであり、重複する説明は省略する。

一般式（II）において、R⁹は、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数2～6のアルケニル基であることが好ましく、メチル基又はプレニル基であることが更に好ましい。

[0030] [化6]



[0031] 一般式（III）中、R¹⁰、R¹¹、R¹⁶及びR¹⁷は、それぞれ独立して、炭素数1～6のアルキル基；炭素数2～6のアルケニル基；アリール基；又は、アラルキル基を表す。R¹²及びR¹³は、それぞれ独立して、水素原子；炭素数1～6のアルキル基；炭素数2～6のアルケニル基；アリール基；又は、アラルキル基を表す。R¹⁴は水素原子又はメチル基を表し、R¹⁵は、水酸基；（メタ）アクリロイルオキシ基；4-ビニルフェノキシ基；又は、炭素数2～6のアルケニルオキシ基を表す。

[0032] 一般式（III）において、R¹⁰、R¹¹、R¹²及びR¹³は、それぞれ前記一般式（I）におけるR¹、R²、R³及びR⁴についてのもと同じであり、重複する説明は省略する。

一般式（III）において、R¹⁴は水素原子又はメチル基を表し、好ましくは水素原子である。R¹⁵は、水酸基；（メタ）アクリロイルオキシ基；4-ビニルフェノキシ基；又は、炭素数2～6のアルケニルオキシ基を表し、好ましくは水酸基又は（メタ）アクリロイルオキシ基である。なお、前記炭素数2～6のアルケニルオキシ基は、炭素数2～6のビニルオキシ基であってもよい。

[0033] 一般式（III）において、R¹⁵が示す（メタ）アクリロイルオキシ基としては、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基が挙げられる。

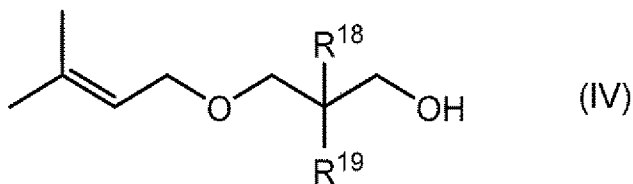
[0034] 一般式（III）において、R¹⁵が示す炭素数2～6のアルケニルオキシ基と

しては、ビニルオキシ基、アリルオキシ基、1-プロペニルオキシ基、イソプロペニルオキシ基、1-ブテニルオキシ基、2-ブテニルオキシ基、3-ブテニルオキシ基、2-メチルアリルオキシ基、1-シクロブテニルオキシ基、1-ペンテニルオキシ基、2-メチル-2-ブテニルオキシ基、1-シクロペンテニルオキシ基、1-ヘキセニルオキシ基、2-メチル-2-ペンテニルオキシ基、1-シクロヘキセニルオキシ基等が挙げられる。

[0035] 一般式 (III) において、 R^{16} 及び R^{17} は、それぞれ独立して、炭素数 1～6 のアルキル基；炭素数 2～6 のアルケニル基；アリール基；又は、アラルキル基を表し、その例示や好ましいものは、前記一般式 (I) における R^1 及び R^2 において説明したものと同一である。

これらの中でも、 R^{16} 及び R^{17} は、それぞれ独立して、炭素数 1～6 のアルキル基又は炭素数 2～6 のアルケニル基であることが好ましく、炭素数 1～4 のアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることが更に好ましい。

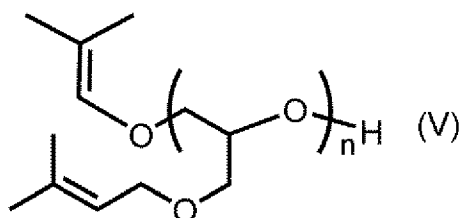
[0036] [化7]



[0037] 一般式 (IV) において、 R^{18} は水素原子又はメチル基を表し、 R^{19} は、水酸基；(メタ)アクリロイルオキシ基；スチリルオキシ基；又は、炭素数 2～5 のアルケニルオキシ基を表す。

[0038] 一般式 (IV) において、 R^{19} が示す、(メタ)アクリロイルオキシ基、及び、炭素数 2～5 のアルケニルオキシ基は、一般式 (III) における R^{15} において説明したものと同一である。

[0039] [化8]



(ただし、一般式 (V) で表される化合物は、ポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) が 200~50,000 である。)

[0040] 一般式 (I) で表される構造を有する化合物、一般式 (II) で表される構造を有する化合物、一般式 (III)、一般式 (IV)、及び、一般式 (V) で表される化合物の製造方法に特に制限はなく、公知の方法を単独で又は組み合わせて応用することにより製造することができる。

[0041] 上記組成物中における化合物 (A) の含有量は、樹脂成分 (C) に由来する特徴を発現しやすくする観点から、樹脂成分 (C) 100 質量部に対して、30 質量部以下が好ましく、10 質量部以下がより好ましく、5 質量部以下が更に好ましく、3 質量部以下がより更に好ましく、また十分な黄変抑制効果を得るためには、0.1 質量部以上が好ましく、0.2 質量部以上がより好ましく、0.3 質量部以上が更に好ましく、0.5 質量部以上がより更に好ましい。

[0042] <第2の成分>

上記組成物は、第2の成分として、リン酸系酸化防止剤とは異なる酸化防止剤 (B1) (以下、単に「酸化防止剤 (B1)」という場合がある) 及び光安定剤 (B2) のうち少なくとも一方を含む。上記第2の成分は、過酸化ラジカルやヒドロペルオキシドをクエンチする機能を果たす。

リン酸系酸化防止剤とは異なる酸化防止剤 (B1) としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、ヒドロキシルアミン系酸化防止剤、アスコルビン酸類、亜硝酸類等が挙げられる。特に、組成物を用いて作製される樹脂や成形体の黄変をより効果的に抑制する観点からフェノール系酸化防止剤が好ましい。

酸化防止剤の市販品としては、イルガノックス1010、イルガノックス1076、イルガノックス1330、イルガノックス3114、イルガノックス3125 (以上、BASF社製)、アデカスタブAO-60、アデカスタブAO-80 (以上、株式会社ADEKA製)、スミライザーBHT、スミライザーGA-80、スミライザーGS、スミライザーGM (以上、住友

化学株式会社製)、DSTP「ヨシトミ」、DLTP「ヨシトミ」、DMTP P (ヨシトミ) (以上、三菱ケミカル株式会社製)、SEENOX 412 S (シプロ化成株式会社製)、CYANOX 1212 (サイアナミド社製) 等が挙げられる。

一般に、樹脂の黄変は、樹脂上の炭素ラジカルが酸素と結合して生じた過酸化ラジカルから連鎖的に酸化が進行することで起こると言われている。上記組成物においては、化合物(A)が酸素を除去する事で過酸化ラジカルの生成を抑制し、これによって樹脂の黄変がある程度抑制される。加えて、酸化防止剤(B1)又は光安定剤(B2)が、化合物(A)では除去しきれなかった酸素から生成する過酸化ラジカルをクエンチすることで、樹脂の黄変を十分に抑制することができるものと考えられる。なお、リン系酸化防止剤は、過酸化ラジカルのクエンチの生成物であるヒドロペルオキシドを安定な化合物へクエンチする機能を有するが、過酸化ラジカル自体をクエンチする機能に乏しいため、化合物(A)との組み合わせでは十分な黄変抑制の効果が得られない。

上記酸化防止剤(B1)とともにリン酸系酸化防止剤が含まれていてもよいが、リン酸系酸化防止剤の加水分解をできるだけ少なくする観点から、その含有量を少なくすることが好ましい。リン酸系酸化防止剤の含有量は、組成物全体の質量に対して、好ましくは0.5質量%以下、より好ましくは0.1質量%以下、更に好ましくは0質量%である。

[0043] 光安定剤(B2)としては、例えば、アミン系光安定剤が挙げられる。

アミン系光安定剤としては、例えば、1,6-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/ジブromoエタン重縮合物、1,6-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2,4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物、1,6-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジルアミノ)ヘキサン/2,4-ジクロロ-6-第3オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1,5,8,12-テトラキス〔2,4-ビス(N-ブチル-N-(2

、2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1,5,8,12-テトラアザドデカン、1,5,8,12-テトラキス〔2,4-ビス(N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]-1,5,8,12-テトラアザドデカン、1,6,11-トリス〔2,4-ビス(N-ブチル-N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]アミノウンデカン、1,6,11-トリス〔2,4-ビス(N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ)-s-トリアジン-6-イル]アミノウンデカン等が挙げられる。

市販のアミン系光安定剤としては、例えば、アデカスタブLA-52、LA-63P、LA-72、LA-77G、LA-81、(株式会社ADEKA製)、Tinuvin249、TINUVIN111FDL、123、144、292、5100(BASF社製)、KAMISTAB29、(ケミプロ化成株式会社製)等が挙げられる。

[0044] 上記組成物中における第2成分の含有量は、より効果的に黄変抑制を行う観点から、樹脂成分(C)100質量部に対して、好ましくは0.3~5質量部であり、より好ましくは0.3~3質量部であり、更に好ましくは0.5~3質量部である。

[0045] 上記組成物中において、上記第1の成分の質量Maと上記第2の成分の質量Mbとの質量比Ma/Mbは、組成物を用いて作製される樹脂又は成形体の黄変をより効果的に抑制する観点から、0.1~10であることが好ましく、0.3~5であることがより好ましく、0.5~5であることが更に好ましい。

[0046] <第3成分>

上記組成物に第3の成分として含まれる樹脂成分(C)として、熱硬化性樹脂やエネルギー線硬化性樹脂等の硬化性樹脂の樹脂成分や、熱可塑性樹脂の樹脂成分を用いることができる。

上記硬化性樹脂の樹脂成分としては、硬化性樹脂を構成するモノマー、オリゴマー、プレポリマー、及び、これらのうち2種類以上の混合物が挙げられ、更にこれらの成分や混合物に加えて、それらの重合物を含むものが挙げられる。

上記熱可塑性樹脂の樹脂成分としては、熱可塑性樹脂そのもの、又は、熱可塑性樹脂を主成分とし、用途に応じて、モノマー、オリゴマー、プレポリマーや他の成分を更に含むものが挙げられる。

樹脂成分（C）としては、塗料、接着剤、コーティング剤等に用いられる樹脂を構成する樹脂成分、容器、筐体、保護部材、チューブ等の各種成形品に用いられる樹脂を構成する樹脂成分、フィルムや繊維等に用いられる樹脂を構成する樹脂成分であれば特に制限はなく、熱硬化性樹脂やエネルギー線硬化性樹脂等の硬化性樹脂の樹脂成分や、熱可塑性樹脂の樹脂成分を用いることができる。

樹脂や成形体を得るのに高温での加熱が不要であるという観点から、樹脂成分（C）としては硬化性樹脂の樹脂成分が好ましい。

[0047] 上記硬化性樹脂としては、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、アリル樹脂、シリコン樹脂、フラン樹脂等が挙げられる。このうち、透明性や耐熱性などの観点から、ポリウレタン樹脂及びエポキシ樹脂のうち少なくとも1種であることが好ましい。

上記硬化性樹脂の樹脂成分を含む組成物は、加熱や活性エネルギー線を照射することで硬化し、樹脂組成物や樹脂や成形体となる。

[0048] ポリウレタン樹脂としては、ポリオール成分とポリイソシアネート成分とを含む液状の硬化性化合物（ポリウレタン硬化液）を用いることができる。

ポリオール成分としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、低分子ポリオール等を用いることができる。

ポリエステルポリオールとしては、ポリエチレンアジペートポリオール、ポリブチレンアジペートポリオール、ポリエチレンブチレンアジペートポリ

オール、ポリヘキサメチレンイソフタレートアジペートポリオール、ポリエチレンサクシネートポリオール、ポリブチレンサクシネートポリオール、ポリエチレンセバケートポリオール、ポリブチレンセバケートポリオール、ポリ-ε-カプロラクトンポリオール、ポリ(3-メチル-1,5-ペンチレンアジペート)ポリオール等が挙げられる。

低分子ポリオールとしては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-ビス(ヒドロキシエチル)シクロヘキサン、2,7-ノルボルナンジオール、等が挙げられる。

[0049] 上記ポリイソシアネート成分とは、分子中に少なくとも2個以上のイソシアネート基を有する化合物であり、具体的には、例えば、トリ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、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、ナフチレン-1,5-ジイソシアネート、o-トルイジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネート類、また、これらのイソシアネート類とポリオールとの生成物、また、イソシアネート類の縮合によって生成した3官能以上のポリイソシアネート類が挙げられる。

ポリイソシアネート成分の市販品としては、例えば、東ソー株式会社製の「コロネートHX」、「コロネートHL-S」、「コロネートL」、「コロネート2031」、「コロネート2030」、「コロネート2037」、「コロネート2234」、「コロネート2785」、「アクアネート200」、及び「アクアネート210」、住化コベストロウレタン株式会社製の「スミジュールN3300」、「デスマジュールN3400」、及び「スミジュ

ールN-75」、旭化成ケミカルズ株式会社製の「デュラネートE-405-80T」、「デュラネート24A-100」、及び「デュラネートTSE-100」、並びに、三井化学株式会社製の「タケネートD-110N」、「タケネートD-120N」、「タケネートM-631N」、及び「MT-オレスターNP1200」の商品名により市販されているものを使用できる。

[0050] エポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上のグリシジル基を有する一般に公知のエポキシ樹脂を使用することができる。具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、キシレンノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、3官能フェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、及び、アラルキルノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0051] 熱可塑性樹脂としては、化合物(A)の揮発を防止して組成物の調製を容易にする観点から、200℃以下の温度で混練可能なものであることが好ましい。

具体的な熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、ポリ塩化ビニル、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリフッ化ビニリデン、ナイロン12、アセタール樹脂、ポリカーボネート等が挙げられる。

これらの中でも、樹脂の黄変を効果的に抑制する観点から、ABS樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂が好ましい。

[0052] 上記組成物中の樹脂成分(C)の含有量は、組成物全体を100質量%としたときに、70~99質量%であることが好ましく、80~99質量%で

あることがより好ましく、90～99質量%であることが更に好ましい。樹脂成分（C）の含有量が上記の下限値以上であれば、組成物から得られる成形体の強度を向上させやすくなる。また、組成物中の樹脂成分（C）の含有量が上記の上限値以下であれば、相対的に化合物（A）及び酸化防止剤（B）の含有量が多くなるため、組成物を用いて作製される成形体の黄変をより効果的に抑制しやすくなり、また、組成物の保存安定性を向上させやすくなる。

[0053] <他の成分>

上記組成物は、第1～第3の成分以外の成分を他の成分として含んでもよい。例えば、上記樹脂成分（C）が硬化性樹脂である場合、組成物は重合開始剤を含んでもよい。

[0054] 上記重合開始剤の種類に特に制限はなく、使用される硬化性樹脂の種類等に応じて適宜選択することができるが、具体的には、ラジカル重合開始剤が好ましい。ラジカル重合開始剤としては、例えば、熱でラジカルを発生する熱ラジカル重合開始剤、光でラジカルを発生する光ラジカル重合開始剤等が挙げられる。

[0055] 熱ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルペルオキシド等のジアシルペルオキシド系；*t*-ブチルペルオキシベンゾエート等のペルオキシエステル系；クメンヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシド系；ジクミルペルオキシド等ジアルキルペルオキシド系；メチルエチルケトンペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド等のケトンペルオキシド系；ペルオキシケタール系；アルキルペルエステル系；ペルカーボネート系等の有機過酸化物等が挙げられる。

[0056] 光ラジカル重合開始剤としては、市販品を用いることができる。例えば、イルガキュア（登録商標、以下同じ）651、イルガキュア184、イルガキュア2959、イルガキュア127、イルガキュア907、イルガキュア369、イルガキュア379、イルガキュア819、イルガキュア784、イルガキュアOXE01、イルガキュアOXE02、イルガキュア754（

以上、BASF社製)等が挙げられる。これらは、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0057] ラジカル重合性単量体と硬化性樹脂とを含む組成物を塗料用途等に用いる場合、通常は空気雰囲気下で硬化を行うため空気中の酸素により重合反応が阻害されやすい。しかし、上記組成物は、化合物(A)を含んでいるため、空気中であっても重合反応が阻害されにくくなるという利点がある。

[0058] 上記組成物中における重合開始剤の含有量に特に制限はないが、本発明の効果がより顕著に奏されること等から、組成物100質量部に対し0.001質量部以上であることが好ましく、0.01質量部以上であることがより好ましく、0.1質量部以上であることが更に好ましく、また、10質量部以下であることが好ましく、5質量部以下であることがより好ましい。

[0059] 上記組成物は、第1～第3の成分以外の成分として、希釈剤、顔料、染料、充填剤、紫外線吸収剤、増粘剤、低収縮化剤、老化防止剤、可塑剤、骨材、難燃剤、安定剤、繊維強化材、レベリング剤、及びたれ止め剤等を適宜含んでもよい。また、上記組成物は、希釈剤として、例えばスチレン、(メタ)アクリル酸エステル等を含んでもよく、重合性の観点から(メタ)アクリル酸エステルを含む場合に本発明の効果がより顕著に奏されるため特に好ましい。

顔料としては、例えば、酸化チタン、ベンガラ、アニリンブラック、カーボンブラック、シアニンプルー、及びクロムエロー等が挙げられる。充填剤としては、例えば、タルク、マイカ、カオリン、炭酸カルシウム、及びクレー等が挙げられる。

[0060] <組成物の製造方法>

上記組成物は、化合物(A)と、酸化防止剤(B1)及び光安定剤(B2)のうち少なくとも一方と、樹脂成分(C)とを混合することにより得ることができる。具体的には、化合物(A)、酸化防止剤(B1)及び光安定剤(B2)、樹脂成分(C)、及び必要に応じて任意成分を、空気中又は不活性ガス雰囲気下で攪拌等によって混合することにより、組成物を得ることが

できる。

各成分を混合するに当たっては、樹脂成分（C）が、液状の硬化性樹脂等の、室温で液状のものである場合は、20～60℃の温度で攪拌することによって組成物を調製することができる。また、熱可塑性樹脂等の室温で固体の樹脂成分（C）を用いる場合は、100～300℃の温度で熔融混練を行うことで組成物を調製することができる。

[0061] <組成物の用途>

上記組成物は、例えば、塗料、接着剤、コーティング剤、容器、筐体、保護部材、チューブ等の各種成形品、フィルム、繊維、半導体封止剤等の各電子材料部品等の用途に好ましく用いることができる。特に、塗料やコーティング剤のように色調変化を抑制することが求められる用途や、容器、保護部材、フィルム等であって、透光性が求められる用途には、上記組成物によって黄変抑制効果がもたらされるため、特に好ましく用いることができる。

[0062] [樹脂組成物及び成形体]

本発明の実施形態に係る樹脂組成物は、組成物を硬化することにより得られる。また、本発明の実施形態に係る成形体は、上記の組成物又は樹脂組成物を成形することによって得られる。組成物を成形する際、樹脂成分（C）を硬化させながら成形を行ってもよいし、熔融混練して調製された組成物を熔融して成形してもよい。

樹脂成分（C）を硬化する工程においては、樹脂成分（C）を硬化できればその方法に特に制限はなく、組成物や重合開始剤の種類等に応じて適宜の方法を選択して用いることができる。例えば、上記組成物が熱ラジカル重合開始剤を含む場合は、加熱して硬化させる方法が挙げられ、光ラジカル重合開始剤を含む場合は、UV等の活性エネルギー線を照射して硬化させる方法が挙げられる。

また、両者を含む場合に活性エネルギー線を照射した後に加熱してもよい。用途等にもよるが本発明の効果がより顕著に奏されること等から、活性エネルギー線を照射して硬化させる方法が好ましい。

これらのラジカル重合性単量体を塗料用途等に用いる場合、通常は空気雰囲気下で硬化を行うため空気中の酸素により重合反応が阻害されやすいが、上記化合物（A）を含むことにより、重合反応の阻害を抑制しやすくなる。

実施例

[0063] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0064] 実施例及び比較例で得られた組成物の評価方法を以下に説明する。

<Y I 値の変化>

各実施例及び比較例で得られた成形体のY I 値を、J I S K 7 3 7 3 に準じて、分光光度計（株式会社島津製作所製UV 3 6 0 0）を用いて測定した。次に、スーパーUV試験機（岩崎電気株式会社製：SUV-w 1 6 1）を用いて、ブラックパネル温度6 0℃、相対湿度5 0%、照射エネルギー1 0 0 mW/c m²の条件で紫外線を7 2 h照射した後、再度同様の手順でY I 値を測定した。そして、紫外線照射前後のY I 値の差異を算出し、Y I 値の変化（ΔY I）とした。ΔY Iが小さいほど黄変しにくいことを示す。

[0065] 実施例及び比較例で使用した原料や化合物は以下のとおりである。

<樹脂成分（C）>

以下の成分を含むウレタン硬化液

- ・イソシアネート化合物：コロネート2 0 3 7（東ソー株式会社製）
- ・1, 4-ブタンジオール（BDO）（富士フイルム和光純薬株式会社製）
- ・ポリ（3-メチル-1, 5-ペンチレンアジペート）ポリオール：P-2 0 1 0（株式会社クラレ製）

[0066] <化合物（A）>

- ・化合物（A-1）：1, 3-ビス（3-メチル-2-ブテノキシ）-2-ヒドロキシプロパン
- ・化合物（A-2）：α-（3-メチル-2-ブテノキシ）-ω-ヒドロキシポリ [オキシ（3-メチル-2-ブテノキシメチルエタン-1, 2-ジイル）]

[0067] <酸化防止剤 (B1)>

・ヒンダードフェノール系酸化防止剤：Irganox 1010 (BASF社製)

<光安定剤 (B2)>

・アミン系光安定剤：アデカスタブ LA-52 (株式会社 ADEKA 製)

<リン系酸化防止剤>

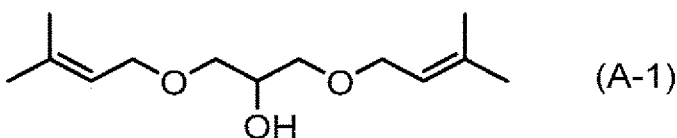
・アデカスタブ PEP-36 (株式会社 ADEKA 製)

[0068] 化合物 (A-1) 及び (A-2) は以下の方法によって合成した。

[製造例 1] (化合物 (A-1) の製造)

攪拌機、温度計、滴下ロートを備えた反応器に、窒素気流下、3-メチル-2-ブテン-1-オール 61.8 g (0.717 mol)、水酸化カリウム 36.84 g (0.657 mol) を仕込んだ。内温を 10℃以下に保持し、攪拌しながらエピクロロヒドリン 19.34 g (0.209 mol) を滴下し、滴下終了後 50℃に昇温した。内温 50℃で 6時間攪拌し、その後 25℃まで冷却した。反応液を 4M塩酸水溶液で中和し、上層をイオン交換水 310 mL で洗浄した。得られた有機層を蒸留により精製し、下記の式 (A-1) で表される 1,3-ビス(3-メチル-2-ブテノキシ)-2-ヒドロキシプロパン 28.77 g (0.126 mol; 収率 60.3%) を得た。

[0069] [化9]

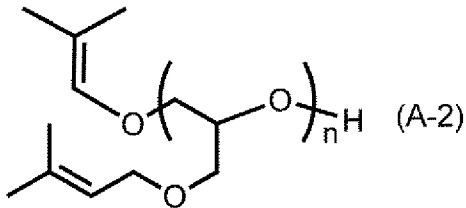


[0070] [製造例 2] (化合物 (A-2) の製造)

攪拌機、温度計、滴下ロートを備えた反応器に、窒素気流下、3-メチル-2-ブテン-1-オール 1654 g (19.2 mol)、50%水酸化ナトリウム水溶液 1842 g (23.0 mol)、ドデシルベンジルジメチルアンモニウムクロリド 28 g (0.084 mol) を仕込んだ。内温を 60℃以下に保持し、攪拌しながらエピクロロヒドリン 1776 g (19.2 m

o 1) を滴下し、滴下終了後 90℃ に昇温した。内温 90℃ で 9 時間攪拌し、その後 25℃ まで冷却した。反応液を 7.5% 炭酸水素ナトリウム水溶液 5000 g で洗浄後、上層をイオン交換水 5000 mL で洗浄した。得られた有機層から蒸留により水及び未反応の 3-メチル-2-ブテン-1-オールを留去し、前記一般式 (A-2) で表される α -(3-メチル-2-ブテノキシ)- ω -ヒドロキシポリ [オキシ(3-メチル-2-ブテノキシメチルエタン-1, 2-ジイル)] 1996 g (収率 73%) を得た。GPC 測定より、得られた化合物の数平均分子量 = 300、重量平均分子量 = 360 (ポリスチレン換算) であった。

[0071] [化10]



[0072] <実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 6>

表 1 に記載の配合にしたがって各成分を室温で混合することにより、組成物を調製した。そして、得られた各組成物を幅 50 mm × 奥行 50 mm × 厚さ 1 mm の四角形状の SUS 304 製の成型型に注入し、温度 70℃、常圧の条件で加熱を行うことにより、各組成物を硬化させながら成形して成形体を作製した。表 1 に各組成物から得られた成形体の評価結果を示す。

[0073]

[表1]

表1

| | | 成分及び評価項目 | | | | | | | | | |
|--------------|---------------------------|-----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 成分量 [質量部] | 樹脂成分(C) ウレタン 硬化液 | コロネート2037 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 |
| | | | BDO | 3.4 | 3.4 | 3.4 | 3.4 | 3.4 | 3.4 | 3.3 | 3.4 |
| | P2010 | 37.5 | 37.5 | 37.5 | 37.5 | 37.5 | 37.5 | 36.2 | 37.5 | 37.5 | 37.5 |
| | 化合物(A) (A-1) | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | - | 1.0 | - | - | - |
| | (A-2) | - | - | 0.5 | - | - | - | - | 1.0 | - | - |
| | 酸化防止剤(B1) アデカスタブLA-52 | 0.5 | - | - | 0.5 | - | - | - | - | - | 1.0 |
| | 光安定剤(B2) Irganox1010 | - | 0.5 | - | - | - | - | - | - | 1.0 | - |
| | リン系酸化防止剤 アデカスタブ PEP-36 | - | - | - | - | 0.5 | - | - | - | - | - |
| 評価 | ΔYI | 14.9 | 11.4 | 14.9 | 15.7 | 15.7 | 21.1 | 15.5 | 15.1 | 17.5 | 20.5 |

[0074] 表1の結果から明らかなように、一般式(1)で表される構造を有する化合物(A)と酸化防止剤(B1)又は光安定剤(B2)とを併用した実施例1の組成物を用いて作製した成形体は、化合物(A)を含んでいない比較例2、5、6の組成物を用いて作製した成形体に比べて、Y1値の変化が小さく、黄変しづらいことが判る。

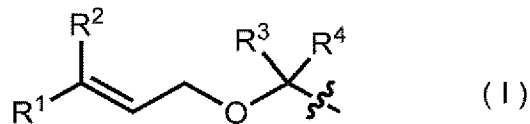
また、実施例1、2と比較例3との比較、及び、実施例3と比較例4との比較から明らかなように、化合物(A)と酸化防止剤(B1)又は光安定剤(B2)とを併用することにより、化合物(A)のみを用いた組成物に比べて、成形体のY1値の変化を更に小さくすることができることが判る。

さらに、実施例1、2と比較例1との比較から明らかなように、化合物(A)とリン系酸化防止剤とを併用した組成物を用いて作製した成形体に比べて、リン系酸化防止剤とは異なる酸化防止剤又は光安定剤と化合物(A)とを併用した組成物を用いて作製した成形体は、Y1値の変化を小さくすることができることが判る。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式 (I) で表される構造を含む化合物 (A) を第1の成分として含み、リン系酸化防止剤とは異なる酸化防止剤 (B1) 及び光安定剤 (B2) のうち少なくとも一方を第2の成分として含み、樹脂成分 (C) を第3の成分として含む、組成物。

[化1]

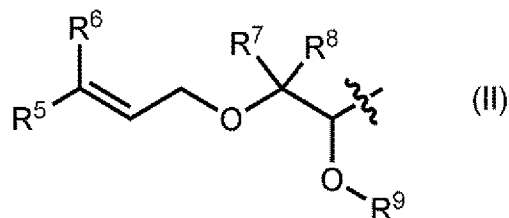


(一般式 (I) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、炭素数 1～6 のアルキル基；炭素数 2～6 のアルケニル基；アリール基；又は、アラルキル基を表す。 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立して、水素原子；炭素数 1～6 のアルキル基；炭素数 2～6 のアルケニル基；アリール基；又は、アラルキル基を表す。)

[請求項2] 前記一般式 (I) における R^1 及び R^2 が、それぞれ独立して炭素数 1～4 のアルキル基である、請求項 1 に記載の組成物。

[請求項3] 前記化合物 (A) が、下記一般式 (II) で表される構造を含む化合物である、請求項 1 に記載の組成物。

[化2]



(一般式 (II) 中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立して炭素数 1～6 のアルキル基；炭素数 2～6 のアルケニル基；アリール基；又は、アラルキル基を表す。 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立して、水素原子；炭素数 1～6 のアルキル基；炭素数 2～6 のアルケニル基；アリール基；又は、アラルキル基を表す。 R^9 は、水素原子；(メタ) アクリロイル基；炭素数 1～6 のアルキル基；炭素数 2～6 のアルケニル基

; アリール基 ; 又は、 アラルキル基を表す。)

- [請求項4] 前記第2の成分として、アミン系酸化防止剤を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項5] 樹脂成分(C) 100質量部に対して、前記第1の成分を0.1～5質量部、前記第2の成分を0.1～5質量部含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項6] 前記第1の成分の質量 M_a と前記第2の成分の質量 M_b との質量比 M_a/M_b が、0.1～20である、請求項1～5のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項7] 樹脂成分(C)が、硬化性樹脂の樹脂成分である、請求項1～6のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項8] 前記硬化性樹脂が、ポリウレタン樹脂及びエポキシ樹脂のうち少なくとも一種の硬化性樹脂である、請求項7に記載の組成物。
- [請求項9] 請求項7又は8に記載の組成物を硬化してなる樹脂組成物。
- [請求項10] 請求項1～8のいずれか1項に記載の組成物、又は、請求項9に記載の樹脂組成物を含む、成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/028222

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| <i>C08L 101/00</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/06</i> (2006.01)i; <i>C08K 5/17</i> (2006.01)i; <i>C08L 63/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 75/04</i> (2006.01)i FI: C08L101/00; C08L75/04; C08L63/00 C; C08K5/17; C08K5/06 | | |
| 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) C08K3/00-13/08;C08L1/00-101/14 | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021 | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | WO 2019/107252 A1 (KURARAY CO., LTD.) 06 June 2019 (2019-06-06) claims, paragraphs [0048]-[0059] | 1-10 |
| Y | JP 2015-193861 A (SOKEN KAGAKU KK) 05 November 2015 (2015-11-05) paragraph [0034] | 1-10 |
| Y | JP 2013-067793 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MANUFACTURING CO., LTD.) 18 April 2013 (2013-04-18) paragraph [0160] | 1-10 |
| Y | JP 2014-024930 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 06 February 2014 (2014-02-06) paragraphs [0077], [0081], [0084] | 1-10 |
| Y | JP 2018-035296 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 08 March 2018 (2018-03-08) claims | 1-10 |
| Y | JP 2012-530813 A (CHEMTURA CORP.) 06 December 2012 (2012-12-06) paragraph [0003] | 1-10 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 17 September 2021 | | Date of mailing of the international search report 28 September 2021 |
| Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan | | Authorized officer Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/028222

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | JP 2006-520426 A (EASTMAN CHEMICAL COMPANY) 07 September 2006 (2006-09-07) paragraph [0005] | 1-10 |
| Y | WO 2019/208259 A1 (KURARAY CO., LTD.) 31 October 2019 (2019-10-31) paragraphs [0061]-[0076] | 1-10 |
| A | JP 59-104338 A (TEIJIN LTD.) 16 June 1984 (1984-06-16) entire text | 1-10 |
| A | JP 9-188645 A (KURARAY CO., LTD.) 22 July 1997 (1997-07-22) entire text | 1-10 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/028222

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|----------------------------------------|-------------|----|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| WO | 2019/107252 | A1 | 06 June 2019 | KR 10-2020-0091857 CN 111479797 TW 201927735 | A A A |
| JP | 2015-193861 | A | 05 November 2015 | US 2012/0238705 paragraph [0084] WO 2011/062173 EP 2502940 CN 102597012 KR 10-2012-0116393 | A1 A1 A1 A A |
| JP | 2013-067793 | A | 18 April 2013 | (Family: none) | |
| JP | 2014-024930 | A | 06 February 2014 | (Family: none) | |
| JP | 2018-035296 | A | 08 March 2018 | (Family: none) | |
| JP | 2012-530813 | A | 06 December 2012 | US 2011/0028619 paragraph [0005] WO 2011/049728 CN 102482302 KR 10-2012-0050979 | A1 A1 A A |
| JP | 2006-520426 | A | 07 September 2006 | US 2004/0183053 paragraph [0005] WO 2004/078837 KR 10-2005-0115891 CN 1756796 | A1 A1 A A |
| WO | 2019/208259 | A1 | 31 October 2019 | TW 201945412 | A |
| JP | 59-104338 | A | 16 June 1984 | (Family: none) | |
| JP | 9-188645 | A | 22 July 1997 | (Family: none) | |

| <p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 101/00(2006.01)i; C08K 5/06(2006.01)i; C08K 5/17(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i; C08L 75/04(2006.01)i FI: C08L101/00; C08L75/04; C08L63/00 C; C08K5/17; C08K5/06</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-----------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|---------------------------|---|------------------------------------------------------------------------|------|---|----------------------------------------------------------------------------------------|------|---|-------------------------------------------------------------------|------|---|----------------------------------------------------------------------------|------|
| <p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08K3/00-13/08;C08L1/00-101/14</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)</p> | | | 日本国実用新案公報 | 1922 - 1996年 | 日本国公開実用新案公報 | 1971 - 2021年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996 - 2021年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994 - 2021年 | | | | | | | | | | | | | |
| 日本国実用新案公報 | 1922 - 1996年 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971 - 2021年 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996 - 2021年 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994 - 2021年 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2019/107252 A1 (株式会社クラレ) 06.06.2019 (2019 - 06 - 06) 請求の範囲、段落 [0048] - [0059]</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2015-193861 A (綜研化学株式会社) 05.11.2015 (2015 - 11 - 05) 段落 [0034]</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2013-067793 A (大日精化工業株式会社) 18.04.2013 (2013 - 04 - 18) 段落 [0160]</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2014-024930 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 06.02.2014 (2014 - 02 - 06) 段落 [0077]、[0081]、[0084]</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2018-035296 A (旭化成株式会社) 08.03.2018 (2018 - 03 - 08) 特許請求の範囲</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2012-530813 A (ケムチュア コーポレイション) 06.12.2012 (2012 - 12 - 06) 段落 [0003]</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> | | | 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 | Y | WO 2019/107252 A1 (株式会社クラレ) 06.06.2019 (2019 - 06 - 06) 請求の範囲、段落 [0048] - [0059] | 1-10 | Y | JP 2015-193861 A (綜研化学株式会社) 05.11.2015 (2015 - 11 - 05) 段落 [0034] | 1-10 | Y | JP 2013-067793 A (大日精化工業株式会社) 18.04.2013 (2013 - 04 - 18) 段落 [0160] | 1-10 | Y | JP 2014-024930 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 06.02.2014 (2014 - 02 - 06) 段落 [0077]、[0081]、[0084] | 1-10 | Y | JP 2018-035296 A (旭化成株式会社) 08.03.2018 (2018 - 03 - 08) 特許請求の範囲 | 1-10 | Y | JP 2012-530813 A (ケムチュア コーポレイション) 06.12.2012 (2012 - 12 - 06) 段落 [0003] | 1-10 |
| 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 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | WO 2019/107252 A1 (株式会社クラレ) 06.06.2019 (2019 - 06 - 06) 請求の範囲、段落 [0048] - [0059] | 1-10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | JP 2015-193861 A (綜研化学株式会社) 05.11.2015 (2015 - 11 - 05) 段落 [0034] | 1-10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | JP 2013-067793 A (大日精化工業株式会社) 18.04.2013 (2013 - 04 - 18) 段落 [0160] | 1-10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | JP 2014-024930 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 06.02.2014 (2014 - 02 - 06) 段落 [0077]、[0081]、[0084] | 1-10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | JP 2018-035296 A (旭化成株式会社) 08.03.2018 (2018 - 03 - 08) 特許請求の範囲 | 1-10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Y | JP 2012-530813 A (ケムチュア コーポレイション) 06.12.2012 (2012 - 12 - 06) 段落 [0003] | 1-10 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table> | | | * 引用文献のカテゴリー | “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの | “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの | “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 | “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 | “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 | “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） | “&” 同一パテントファミリー文献 | “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 | | | | | | | | | | |
| * 引用文献のカテゴリー | “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの | “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 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| “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 | “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 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| “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） | “&” 同一パテントファミリー文献 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| “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 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>国際調査を完了した日</p> <p>17.09.2021</p> | <p>国際調査報告の発送日</p> <p>28.09.2021</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p> | <p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>吉田 早希 4J 1589</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| C. 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の カテゴリ* | 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 |
| Y | JP 2006-520426 A (イーストマン ケミカル カンパニー) 07.09.2006 (2006 - 09 - 07) 段落 [0005] | 1-10 |
| Y | W0 2019/208259 A1 (株式会社クラレ) 31.10.2019 (2019 - 10 - 31) 請求の範囲、 [0061] - [0076] | 1-10 |
| A | JP 59-104338 A (帝人株式会社) 16.06.1984 (1984 - 06 - 16) 全文 | 1-10 |
| A | JP 9-188645 A (株式会社クラレ) 22.07.1997 (1997 - 07 - 22) 全文 | 1-10 |

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/028222

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|-------------------|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| WO 2019/107252 A1 | 06.06.2019 | KR 10-2020-0091857 A CN 111479797 A TW 201927735 A | |
| JP 2015-193861 A | 05.11.2015 | US 2012/0238705 A1 段落 [0 0 8 4] WO 2011/062173 A1 EP 2502940 A1 CN 102597012 A KR 10-2012-0116393 A | |
| JP 2013-067793 A | 18.04.2013 | (ファミリーなし) | |
| JP 2014-024930 A | 06.02.2014 | (ファミリーなし) | |
| JP 2018-035296 A | 08.03.2018 | (ファミリーなし) | |
| JP 2012-530813 A | 06.12.2012 | US 2011/0028619 A1 段落 [0 0 0 5] WO 2011/049728 A1 CN 102482302 A KR 10-2012-0050979 A | |
| JP 2006-520426 A | 07.09.2006 | US 2004/0183053 A1 段落 [0 0 0 5] WO 2004/078837 A1 KR 10-2005-0115891 A CN 1756796 A | |
| WO 2019/208259 A1 | 31.10.2019 | TW 201945412 A | |
| JP 59-104338 A | 16.06.1984 | (ファミリーなし) | |
| JP 9-188645 A | 22.07.1997 | (ファミリーなし) | |