

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7022603号
(P7022603)

(45)発行日 令和4年2月18日(2022.2.18)

(24)登録日 令和4年2月9日(2022.2.9)

(51)国際特許分類

C 08 F	2/44 (2006.01)	C 08 F	2/44	B
C 08 F	2/46 (2006.01)	C 08 F	2/46	
C 08 J	7/046(2020.01)	C 08 J	7/046	C E Y
B 32 B	27/18 (2006.01)	B 32 B	27/18	F
B 32 B	27/16 (2006.01)	B 32 B	27/16	1 0 1

請求項の数 7 (全17頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-10173(P2018-10173)
 (22)出願日 平成30年1月25日(2018.1.25)
 (65)公開番号 特開2019-127533(P2019-127533)
 A)
 (43)公開日 令和1年8月1日(2019.8.1)
 審査請求日 令和2年11月6日(2020.11.6)

(73)特許権者 000250384
 リケンテクノス株式会社
 東京都千代田区神田淡路町2丁目101
 番地
 (74)代理人 100184653
 弁理士 濑田 寧
 (72)発明者 毛利昌孝
 東京都千代田区神田淡路町2丁目101
 番地 リケンテクノス株式会社内
 審査官 松元 洋

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 防虫機能を有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、及びハードコート積層フィルム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 活性エネルギー線硬化性樹脂 100質量部；
 (B) ピレスロイド系化合物 10～100質量部；及び、
 (C) (メタ)アクリロイル基含有撥水剤 0.001～1.5質量部；
 を含み、ここで上記成分(B)100質量部に対して、上記成分(C)0.01～1.5
 質量部を含む
 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項2】

上記成分(C)(メタ)アクリロイル基含有撥水剤が、(メタ)アクリロイル基含有弗素
 系撥水剤を含む、請求項1に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項3】

更に(D)シランカップリング剤を、上記成分(A)活性エネルギー線硬化性樹脂100
 質量部に対して、0.01～10質量部含む請求項1又は2に記載の活性エネルギー線硬
 化性樹脂組成物。

【請求項4】

上記成分(D)シランカップリング剤が、アミノ基を有するシランカップリング剤を含む
 請求項3に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。

【請求項5】

請求項1～4の何れか1項に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を含む塗料からな

るハードコートを有するハードコート積層フィルム。

【請求項 6】

請求項5に記載のハードコート積層フィルムを含むガラス貼付用フィルム。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 4の何れか 1 項に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を含む物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、防虫機能を有するハードコートを形成することのできる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、該活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いたハードコート積層フィルムに関する。 10

【背景技術】

【0002】

従来から、建築物の窓ガラス、自動車のウィンドウ、及び画像表示装置のディスプレイ面板などのガラスの保護、及び飛散防止などを目的として、ハードコート積層フィルムがガラスに貼られて用いられている。近年、蚊の媒介するデング熱などの感染症に対する関心、ヒアリなどの強い毒を有する外来昆虫に対する関心が高まっており、このようなハードコート積層フィルムにも防虫機能を付与することが期待されている。しかし、活性エネルギー線硬化性樹脂に防虫剤を配合した塗料を用いて形成されたハードコートは、防虫剤の配合量を、十分な防虫機能を発現させるために多くすると、防虫剤がハードコート表面にブリードアウトして白濁した外観を呈するという問題（以下、この問題を「ブリード白化」ということがある。）があった。一方、防虫剤の配合量を、ブリード白化が起こらないように少なくすると、十分な防虫機能を発現させることができないという問題があった。 20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開平06-032999号公報

特開2005-144257号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】 30

【0004】

本発明の課題は、防虫機能、防虫機能の持続性に優れ、ブリード白化の抑制されたハードコートを形成することのできる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、該活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いたハードコート積層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】

【0005】

本発明者は、鋭意研究した結果、特定の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物により、上記課題を達成できることを見出した。

【0006】

すなわち、本発明は、

(A) 活性エネルギー線硬化性樹脂；

(B) ピレスロイド系化合物；及び、

(C) (メタ)アクリロイル基含有撥水剤；

を含み、ここで上記成分 (B) 100 質量部に対して、上記成分 (C) 0.01 ~ 1.5 質量部を含む

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物である。

【0007】

第2の発明は、

(A) 活性エネルギー線硬化性樹脂 100 質量部；

(B) ピレスロイド系化合物 10 ~ 100 質量部；及び、 50

(C) (メタ)アクリロイル基含有撥水剤 0.001~1.5質量部；
を含み、ここで上記成分(B)100質量部に対して、上記成分(C)0.01~1.5質量部を含む
活性エネルギー線硬化性樹脂組成物である。

【0008】

第3の発明は、上記成分(C) (メタ)アクリロイル基含有撥水剤が、(メタ)アクリロイル基含有弗素系撥水剤を含む、第1の発明又は第2の発明に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物である。

【0009】

第4の発明は、第1~3の発明の何れか1に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を含む塗料からなるハードコートを有するハードコート積層フィルムである。

10

【0010】

第5の発明は、第4の発明に記載のハードコート積層フィルムを含むガラス貼付用フィルムである。

【0011】

第6の発明は、第1~3の発明の何れか1に記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を含む物品である。

【発明の効果】

【0012】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いて形成されるハードコートは防虫機能、防虫機能の持続性に優れ、ブリード白化が抑制されている。そのため本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いて得られるハードコート積層フィルムは、建築物の窓ガラス、自動車のウィンドウ、及び画像表示装置のディスプレイ面板などのガラスの保護、及び飛散防止などを目的とするガラス貼付用フィルムであって、防虫機能を有するガラス貼付用フィルムとして好適に用いることができる。

20

【発明を実施するための形態】

【0013】

本明細書において、「化合物」の用語は、2種以上の化合物を含む混合物をも含む用語として使用する。「樹脂」の用語は、2種以上の樹脂を含む樹脂混合物や、樹脂以外の成分を含む樹脂組成物をも含む用語として使用する。本明細書において、「フィルム」の用語はシートをも含む用語として使用する。同様に「シート」の用語は、フィルムをも含む用語として使用する。本明細書において、「フィルム」及び「シート」の用語は、工業的にロール状に巻き取ることのできるものに使用する。「板」の用語は、工業的にロール状に巻き取ることのできないものに使用する。また本明細書において、ある層と他の層とを順に積層することは、それらの層を直接積層すること、及び、それらの層の間にアンカーコートなどの別の層を1層以上介在させて積層することの両方を含む。

30

【0014】

数値範囲に係る「以上」の用語は、ある数値又はある数値超の意味で使用する。例えば、20%以上は、20%又は20%超を意味する。数値範囲に係る「以下」の用語は、ある数値又はある数値未満の意味で使用する。例えば、20%以下は、20%又は20%未満を意味する。更に数値範囲に係る「~」の記号は、ある数値、ある数値超かつ他のある数値未満、又は他のある数値の意味で使用する。ここで、他のある数値は、ある数値よりも大きい数値とする。例えば、10~90%は、10%、10%超かつ90%未満、又は90%を意味する。

40

【0015】

実施例以外において、又は別段に指定されていない限り、本明細書及び特許請求の範囲において使用されるすべての数値は、「約」という用語により修飾されるものとして理解されるべきである。特許請求の範囲に対する均等論の適用を制限しようとすることなく、各数値は、有効数字に照らして、及び通常の丸め手法を適用することにより解釈されるべきである。

50

【0016】

本明細書において「防虫機能」とは、虫が近寄らないようにする機能（忌避機能）と虫を殺してしまう機能（殺虫機能）の両方を含む。

【0017】

1. 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物：

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、(A)活性エネルギー線硬化性樹脂；(B)ビレスロイド系化合物；及び、(C)(メタ)アクリロイル基含有撥水剤；を含む。以下、各成分について説明する。

【0018】

(A) 活性エネルギー線硬化性樹脂：

10

上記成分(A)活性エネルギー線硬化性樹脂は、紫外線や電子線等の活性エネルギー線により重合、硬化して、ハードコートを形成する働きをする。

【0019】

上記成分(A)としては、例えば、多官能(メタ)アクリレート、多官能チオール、これらと共に重合可能なモノマー、及びこれらの1種以上を構成モノマーとする重合体(プレポリマー又はオリゴマー)をあげることができる。該重合体としては、例えば、多官能(メタ)アクリレートと多官能チオールとの共重合体をあげることができる。

【0020】

上記多官能(メタ)アクリレートは、1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレートである。

20

【0021】

上記多官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、ジエチレングリコールジ(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、1,6-ヘキサンジオールジ(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、2,2'-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシポリエチレンオキシフェニル)プロパン、及び、2,2'-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシポリプロピレンオキシフェニル)プロパン等の(メタ)アクリロイル基含有2官能反応性モノマー；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、及びペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリロイル基含有3官能反応性モノマー；ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリロイル基含有4官能反応性モノマー；ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等の(メタ)アクリロイル基含有6官能反応性モノマー；及びこれらの1種以上を構成モノマーとする重合体(プレポリマー又はオリゴマー)であって、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あげることができる。

30

【0022】

上記多官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、ポリウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリアクリル(メタ)アクリレート、ポリエポキシ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールポリ(メタ)アクリレート、及び、ポリエーテル(メタ)アクリレートなどのプレポリマー又はオリゴマーであって、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あげることができる。

40

【0023】

上記多官能チオールは、1分子中に2個以上のチオール基を有する化合物である。上記多官能チオールの有するチオール基は、反応性と取扱いのバランスの観点から、好ましくは2級チオール基であってよい。

【0024】

上記多官能チオールとしては、例えば、1,2-エタンジチオール、エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1,4-ビス(3-メルカプトブチリルオキシ)ブタン、及びテトラエチレングリコールビス(3-メルカプトブチリルオキシエチル)等の1分子中に2個のチオール基を有する化合物；1,3,5-トリス(3-メルカプトブチリルオキシエチル)1,

50

3,5トリアジン 2,4,6(1H,3H,5H) トリオン、トリメチロールプロパントリス(3メルカプトブチレート)、トリメチロールエタントリス(3メルカプトブチレート)、及びトリス[(3メルカプトプロピオニルオキシ)エチル]イソシアヌレート等の1分子中に3個のチオール基を有する化合物；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)、及び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1分子中に4個のチオール基を有する化合物；ジペンタエリスリトールヘキサキス(3メルカプトプロピオネート)等の1分子中に6個のチオール基を有する化合物；及び、これらの1種以上を構成モノマーとする重合体(オリゴマー・やブレポリマー)をあげることができる。

【0025】

10

上記これらと共に重合可能なモノマーとしては、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-ブチル(メタ)アクリレート、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、ラウリル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロベンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロベンテニロキシエチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、フェニルセロソルブ(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-アクリロイルオキシエチルハイドロゲンフタレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、及び、トリメチルシロキシエチルメタクリレート等の(メタ)アクリロイル基含有単官能反応性モノマー；N-ビニルピロリドン、スチレン等の単官能反応性モノマーなどをあげることができる。

【0026】

20

上記成分(A)としては、これらの1種又は2種以上の混合物を用いることができる。なお本明細書において「(メタ)アクリレート」とは、アクリレート又はメタクリレートの意味である。

【0027】

(B)ピレスロイド系化合物：

上記成分(B)ピレスロイド系化合物は、防虫機能を発現させる働きをする。

【0028】

30

上記成分(B)としては、例えば、ピレトリン1、ピレトリン2、シネリン1、シネリン2、ジャスモリン1、及びジャスモリン2などの天然ピレスロイド；アレスリン、フタルスリン(Dテトラメトリン)、レスメトリン、フラメトリン、フェノトリン、ペルメトリン、シフェノトリン、ベラトリン、シラフルオフェン、及びエトフェンプロックス(2(4エトキシフェニル)2メチルプロピル=3フェノキシベンジルエーテル、CAS登録番号80844-07-1)などの合成ピレスロイド系化合物；などをあげることができる。これらの中で、虫以外の生物に対する毒性(哺乳類や鳥類などの温血動物に対する毒性、魚に対する毒性など。)の低さ、防虫機能、及び有機溶剤溶解性の観点から、エトフェンプロックスが好ましい。上記成分(B)としては、これらの1種又は2種以上の混合物を用いることができる。

【0029】

40

上記成分(B)の配合量は、上記成分(A)100質量部に対して、十分な防虫機能を発現させる観点から、通常10質量部以上、好ましくは15質量部以上、より好ましくは20質量部以上、更に好ましくは25質量部以上、最も好ましくは30質量部以上であってよい。一方、ブリード白化を抑制する観点から、通常100質量部以下、好ましくは70質量部以下、より好ましくは60質量部以下、更に好ましくは50質量部以下、最も好ましくは45質量部以下であってよい。

【0030】

(C)(メタ)アクリロイル基含有撥水剤：

上記成分(C)は(メタ)アクリロイル基含有撥水剤は、ブリード白化を抑制する働き、及び防虫機能の持続性を向上させる働きをする。

50

【0031】

撥水剤は、通常、ハードコートの表面に存在することにより、ハードコートの撥水性を向上させる働きをする物質であり、しばしばブリード白化の原因となる物質である。上記成分(C)も撥水剤の1種であるのだから、このような物質を用いることによりブリード白化が抑制されるのは驚くべきことである。理論に拘束される意図はないが、上記成分(C)は撥水性を発現させる構造を有するため、ウェット塗膜の表面近傍に集まり易い性質があり、然も分子内に(メタ)アクリロイル基を有することから、塗膜の硬化後(ハードコート形成後)は上記成分(A)と化学結合ないしは強く相互作用してそのまま表面近傍に集合した状態となって上記成分(B)がハードコート表面にブリードアウトするのを抑制する一種の「障壁」となり、そのためブリード白化が抑制され、更には防虫機能の持続性が向上しているのではないかと考察している。また上記成分(B)と上記成分(C)との相溶性、ないしは混和性が良好である場合には「障壁」にならないから、上記成分(C)としては、上記成分(B)との相溶性、ないしは混和性の低いものが好ましいと考察している。

10

【0032】

上記成分(C)としては、例えば、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス、及びアクリル・エチレン共重合体ワックス等のワックス系撥水剤；シリコーンオイル、シリコーン樹脂、ポリジメチルシロキサン、アルキルアルコキシシラン等のシリコーン系撥水剤；フルオロポリエーテル系撥水剤、フルオロポリアルルキル系撥水剤等の含弗素系撥水剤であって、(メタ)アクリロイル基を含有する撥水剤などをあげることができる。

20

【0033】

これらの中で、上記成分(C)としては、ブリード白化の抑制、及び防虫機能の持続性の観点から、含弗素系撥水剤であって(メタ)アクリロイル基を含有する撥水剤(以下、「(メタ)アクリロイル基含有弗素系撥水剤」と略すことがある。)が好ましい。ここで(メタ)アクリロイル基含有弗素系撥水剤は、分子内に1個以上の(メタ)アクリロイル基を有し、かつ分子内に1個以上の弗素・炭素結合(典型的には炭化水素基などの有機官能基の1個又は2個以上の水素原子が弗素原子に置換された構造)を有する化合物である。また該化合物は、弗素・炭素結合を有するため、上記成分(B)との相溶性、ないしは混和性は低い。

30

【0034】

上記(メタ)アクリロイル基含有弗素系撥水剤としては、例えば、(メタ)アクリロイル基含有フルオロエーテル系撥水剤、(メタ)アクリロイル基含有フルオロアルキル系撥水剤、(メタ)アクリロイル基含有フロオロアルケニル系撥水剤、(メタ)アクリロイル基含有フルオロポリエーテル系撥水剤、(メタ)アクリロイル基含有フルオロポリアルルキル系撥水剤、及び(メタ)アクリロイル基含有フロオロポリアルケニル系撥水剤などをあげることができる。

【0035】

上記成分(C)は撥水性を発現させる構造(例えば、弗素・炭素結合、シロキサン結合など)を有するという点で上記成分(A)とは明確に区別される。

40

【0036】

上記成分(C)としては、これらの1種又は2種以上の混合物を用いることができる。なお本明細書において「(メタ)アクリロイル基」とは、アクリロイル基又はメタクリロイル基の意味である。

【0037】

上記成分(C)の配合量は、上記成分(B)100質量部に対して、ブリード白化の抑制、及び防虫機能の持続性の観点から、通常0.01質量部以上、好ましくは0.05質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上、更に好ましくは0.2質量部以上である。一方、上記成分(C)によるブリード白化を抑制する観点から、通常1.5質量部以下、好ましくは1質量部以下、より好ましくは0.8質量部以下、更に好ましくは0.6質量部以下、最も好ましくは0.5質量部以下である。

50

【0038】

上記成分(A)100質量部に対する上記成分(C)の配合量の下限は、上記成分(A)100質量部に対する上記成分(B)の配合量を勘案して決定される。例えば、上記成分(A)100質量部に対する上記成分(B)の配合量が10質量部である場合には、ブリード白化の抑制、及び防虫機能の持続性の観点から、通常0.001質量部以上、好ましくは0.005質量部以上、より好ましくは0.01質量部以上、更に好ましくは0.02質量部以上であってよい。例えば、上記成分(A)100質量部に対する上記成分(B)の配合量が100質量部である場合には、ブリード白化の抑制、及び防虫機能の持続性の観点から、通常0.01質量部以上、好ましくは0.05質量部以上、より好ましくは0.1質量部以上、更に好ましくは0.2質量部以上であってよい。一方、上記成分(A)100質量部に対する上記成分(C)の配合量の上限は、上記成分(C)によるブリード白化を抑制する観点から、通常1.5質量部以下、好ましくは1質量部以下、より好ましくは0.8質量部以下、更に好ましくは0.6質量部以下、最も好ましくは0.5質量部以下であってよい。

10

【0039】

(D)シランカップリング剤：

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物には、フィルム基材と本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いて形成されるハードコートとの密着性の観点、及びハードコートの表面硬度を高める観点から、更に(D)シランカップリング剤を含ませることが好ましい。

20

【0040】

シランカップリング剤は、加水分解性基(例えば、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；アセトキシ基等のアシルオキシ基；クロロ基等のハロゲン基；など)、及び有機官能基(例えば、アミノ基、メルカプト基、ビニル基、エポキシ基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、及びイソシアネート基など)の少なくとも2種類の異なる反応性基を有するシラン化合物である。これらの中で上記成分(D)としては、密着性の観点から、アミノ基を有するシランカップリング剤(アミノ基と加水分解性基を有するシラン化合物)が好ましい。

【0041】

アミノ基を有するシランカップリング剤としては、例えば、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、及び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などをあげることができる。

30

【0042】

上記成分(D)としては、これらの1種又は2種以上の混合物を用いることができる。

【0043】

上記成分(D)の配合量は、任意成分であるから特に制限されないが、上記成分(A)100質量部に対して、密着性向上効果を確実に得る観点から、好ましくは0.01質量部以上、より好ましくは0.05質量部以上、更に好ましくは0.1質量部以上であってよい。一方、塗料のポットライフの観点から、通常10質量部以下、好ましくは5質量部以下、より好ましくは2質量部以下、更に好ましくは1質量部以下であってよい。

40

【0044】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物には、活性エネルギー線による硬化性を良好にする観点から、1分子中に2個以上のイソシアネート基(-N=C=O)を有する化合物及び/又は光重合開始剤を更に含ませることが好ましい。

【0045】

上記1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物としては、例えば、メチレン

50

ビス - 4 - シクロヘキシリソシアネート ; トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、イソホロンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、トリレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート体、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット体等のポリイソシアネート ; 及び、上記ポリイソシアネートのブロック型イソシアネート等のウレタン架橋剤などをあげることができる。上記 1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を有する化合物としては、これらの 1 種又は 2 種以上の混合物を用いることができる。また、架橋の際には、必要に応じてジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジエチルヘキソエートなどの触媒を添加してもよい。

10

【 0 0 4 6 】

上記光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、メチル - o - ベンゾイルベンゾエート、4 - メチルベンゾフェノン、4、4' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、o - ベンゾイル安息香酸メチル、4 - フェニルベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - 4' - メチルジフェニルサルファイド、3, 3', 4, 4' - テトラ (tert - ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、2, 4, 6 - トリメチルベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；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、ベンジルメチルケタール等のベンゾイン系化合物；アセトフェノン、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、1 - ヒドロキシシクロヘキシリフェニルケトン等のアセトフェノン系化合物；メチルアントラキノン、2 - エチルアントラキノン、2 - アミルアントラキノン等のアントラキノン系化合物；チオキサントン、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2, 4 - ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン系化合物；アセトフェノンジメチルケタール等のアルキルフェノン系化合物；トリアジン系化合物；ビイミダゾール化合物；アシルフォスフィンオキサイド系化合物；チタノセン系化合物；オキシムエステル系化合物；オキシムフェニル酢酸エステル系化合物；ヒドロキシケトン系化合物；及び、アミノベンゾエート系化合物などをあげることができる。上記光重合開始剤としては、これらの 1 種又は 2 種以上の混合物を用いることができる。

20

【 0 0 4 7 】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物には、所望に応じて、レベリング剤、帯電防止剤、界面活性剤、チクソ性付与剤、汚染防止剤、印刷性改良剤、酸化防止剤、耐候性安定剤、耐光性安定剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、無機微粒子、有機微粒子、無機着色剤、及び有機着色剤などの添加剤を 1 種又は 2 種以上含ませることができる。

30

【 0 0 4 8 】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物には、塗工し易い濃度に希釈するため、所望に応じて溶剤を含ませることができる。上記溶剤は上記成分 (A) ~ (C) 、及びその他の任意成分と反応したり、これらの成分の自己反応 (劣化反応を含む) を触媒 (促進) したりしないものであれば、特に制限されない。上記溶剤としては、1 メトキシ 2 プロパノール、酢酸エチル、酢酸 n ブチル、トルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ダイアセトンアルコール、及びアセトンなどをあげることができる。上記溶剤としては、これらの 1 種又は 2 種以上の混合物を用いることができる。

40

【 0 0 4 9 】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、これらの成分を混合、攪拌することにより得ることができる。

【 0 0 5 0 】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いてハードコートを形成する方法は特に制限されず、公知のウェブ塗布方法を使用することができる。上記方法としては、例えば、ロールコート、グラビアコート、リバースコート、ロールブラッシュ、スプレーコート、エアナイフコート、及びダイコートなどの方法をあげることができる。

【 0 0 5 1 】

50

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いて形成されるハードコートの厚みは、特に制限されないが、防虫機能の持続性、耐擦傷性及び表面硬度の観点から、好ましくは0.5μm以上、より好ましくは1μm以上、更に好ましくは2μm以上であってよい。一方、ウェブハンドリング性の観点から、好ましくは100μm以下、より好ましくは60μm以下、更に好ましくは30μm以下、最も好ましくは20μm以下であってよい。

【0052】

2. ハードコート積層フィルム：

本発明のハードコート積層フィルムは、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いて形成されるハードコート（以下、「第1ハードコート」と呼ぶことがある。）を少なくとも1層有するハードコート積層フィルムである。本発明のハードコート積層フィルムは、通常、実使用状態において正面側の表面となる側から順に第1ハードコート、及び樹脂フィルムの層を有する。ここで実使用状態とは、ハードコート積層フィルムが各種物品の部材として用いられた状態をいう。

10

【0053】

第1ハードコート：

第1ハードコートは、防虫機能の観点から、通常、実使用状態において正面側の表面を形成する。第1ハードコート形成用塗料、即ち本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物については上述した。本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いて第1ハードコートを形成する方法は特に制限されず、公知のウェブ塗布方法を使用することができる。上記方法としては、例えば、ロールコート、グラビアコート、リバースコート、ロールプラッシュ、ディップコート、スプレーコート、スピンドルコート、エアナイフコート、及びダイコートなどの方法をあげることができる。

20

【0054】

上記第1ハードコートの厚みは、特に制限されないが、防虫機能の持続性、耐擦傷性及び表面硬度の観点から、好ましくは0.5μm以上、より好ましくは1μm以上、更に好ましくは2μm以上であってよい。一方、本発明のハードコート積層フィルムの耐屈曲性を良好に保ち、フィルムロールとして容易に取り扱えるようにする観点、及びカールを抑制する観点から、好ましくは100μm以下、より好ましくは60μm以下、更に好ましくは30μm以下、最も好ましくは20μm以下であってよい。

30

【0055】

樹脂フィルムの層：

上記樹脂フィルムの層は、任意の樹脂フィルムからなり、上記第1ハードコートを形成するためのフィルム基材となる層である。上記樹脂フィルムとしては、例えば、ポリ塩化ビニル系樹脂；芳香族ポリエステル、脂肪族ポリエステルなどのポリエステル系樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン、及びポリメチルペンテンなどのポリオレフィン系樹脂；アクリル系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；ポリ（メタ）アクリルイミド系樹脂；ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合樹脂（ABS樹脂）、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、スチレン・エチレン・プロピレン・スチレン共重合体、及びスチレン・エチレン・エチレン・プロピレン・スチレン共重合体などのスチレン系樹脂；セロファン、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、及びアセチルセルロースブチレートなどのセルロース系樹脂；ポリ塩化ビニリデン系樹脂；ポリフッ化ビニリデンなどの含弗素系樹脂；その他、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール、ポリエーテルエーテルケトン、ナイロン、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリエーテルイミド、ポリスルファン、ポリエーテルスルファン；などの樹脂フィルムをあげることができる。これらのフィルムは無延伸フィルム、一軸延伸フィルム、及び二軸延伸フィルムを包含する。またこれらのフィルムは、これらの1種又は2種以上を、2層以上積層した積層フィルムを包含する。

40

【0056】

本発明のハードコート積層フィルムを透明性が必要とされる用途、例えば、建築物の窓ガラス、及び自動車のウィンドウなどの保護、飛散防止、紫外線遮蔽、及び赤外線遮蔽など

50

を目的とするガラス貼付用フィルム；画像表示装置、例えば、スマートフォン、タブレット端末、カーナビゲーション、及びデジタルサイネージなどの画像表示装置のディスプレイ面板の保護、及び飛散防止などを目的とするハードコート積層フィルムとして用いる場合には、上記樹脂フィルムとしては、高い透明性を有するものが好ましく、高い透明性を有し、かつ着色のない透明樹脂フィルムがより好ましい。

【0057】

上記透明樹脂フィルムの全光線透過率（JIS K 7361-1：1997に従い、日本電色工業株式会社の濁度計「NDH2000（商品名）」を用いて測定。）は、通常80%以上、好ましくは85%以上、より好ましくは88%以上、更に好ましくは90%以上であってよい。全光線透過率は高い方が好ましい。

10

【0058】

上記透明樹脂フィルムの黄色度指数（JIS K 7105：1981に従い、島津製作所社製の色度計「SolidSpec-3700（商品名）」を用いて測定。）は、通常5以下、好ましくは3以下、より好ましくは2以下、更に好ましくは1以下であってよい。黄色度指数は低い方が好ましい。

【0059】

上記透明樹脂フィルムとしては、例えば、トリアセチルセルロース等のセルロースエステル系樹脂；ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂；エチレンノルボルネン共重合体等の環状炭化水素系樹脂；ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、及びビニルシクロヘキサン・（メタ）アクリル酸メチル共重合体等のアクリル系樹脂；ポリ（メタ）アクリルイミド系樹脂；芳香族ポリカーボネート系樹脂；ポリプロピレン、及び4-メチル-ペンテン-1等のポリオレフィン系樹脂；ポリアミド系樹脂；ポリアリレート系樹脂；ポリマー型ウレタンアクリレート系樹脂；及びポリイミド系樹脂；などのフィルムをあげることができる。これらのフィルムは無延伸フィルム、一軸延伸フィルム、及び二軸延伸フィルムを包含する。またこれらのフィルムは、これらの1種又は2種以上を、2層以上積層した積層フィルムを包含する。

20

【0060】

本発明のハードコート積層フィルムを透明性が必要とされない用途、例えば、化粧シート、加飾フィルムなどに用いる場合には、上記樹脂フィルムは着色されたものであってもよく、不透明なものであってもよく、着色透明なものであってもよい。また高い意匠性を付与するため、上記樹脂フィルムは、全面的に又は部分的に、印刷層を設けられたものであってもよく、エンボスの施されたものであってもよい。

30

【0061】

上記樹脂フィルムの厚みは、特に制限されず、所望により任意の厚みにすることができる。本発明のハードコート積層フィルムを高い剛性を必要としない用途に用いる場合には、取扱いの観点、及び飛散防止フィルムとしての規格に適合させる観点から、通常10μm以上、好ましくは30μm以上、より好ましくは50μm以上であってよい。一方、経済性の観点から、通常250μm以下、好ましくは150μm以下、より好ましくは100μm以下であってよい。本発明のハードコート積層フィルムを高い剛性を必要とする用途に用いる場合には、通常200μm以上、好ましくは300μm以上、より好ましくは400μm以上であってよい。また物品の薄型化の要求に応える観点から、通常1500μm以下、好ましくは1000μm以下、より好ましくは700μm以下であってよい。

40

【0062】

上記樹脂フィルムの第1ハードコート形成面に、又は両面に、上記第1ハードコートとの密着強度を高めるため、事前にコロナ放電処理やアンカーコート形成などの易接着処理を施してもよい。

【0063】

上記アンカーコートを形成するためのアンカーコート剤としては、特に制限されず、任意のアンカーコート剤を用いることができる。上記アンカーコート剤としては、例えば、ポリエステル系、アクリル系、ポリウレタン系、アクリルウレタン系、及びポリエステルウ

50

レタン系のアンカーコート剤をあげることができる。上記アンカーコート剤としては、これらの1種以上を用いることができる。

【0064】

上記アンカーコート剤には、本発明の目的に反しない限度において、所望により、酸化防止剤、耐候性安定剤、耐光性安定剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、帯電防止剤、界面活性剤、着色剤、赤外線遮蔽剤、レベリング剤、チクソ性付与剤、及びフィラー等の添加剤を1種、又は2種以上含ませてもよい。

【0065】

上記アンカーコート剤を用いて上記アンカーコートを形成する方法は特に制限されず、公知のウェブ塗布方法を使用することができる。上記方法としては、例えば、ロールコート、グラビアコート、リバースコート、ロールブラッシュ、スプレーコート、エアナイフコート、及びダイコートなどの方法をあげることができる。

10

【0066】

上記アンカーコートの厚みは、特に制限されないが、通常0.01~5μm程度、好ましくは0.1~2μmであってよい。

【0067】

本発明のハードコート積層フィルムは、所望により、上記第1ハードコート、樹脂フィルムの層以外の任意の層を有していてもよい。上記任意の層としては、例えば、第2のハードコート、アンカーコート層、粘着剤層、透明導電層、高屈折率層、低屈折率層、反射防止機能層、紫外線遮蔽層、紫外線反射層、赤外線遮蔽層、赤外線反射層、電磁波遮蔽層、電磁波反射層、視界制御(目隠し)層、及び視野角制御層などをあげることができる。

20

【0068】

図1は本発明のハードコート積層フィルムの一例を示す断面の概念図である。実使用状態において正面側の表面となる側(窓ガラスとの貼付面の反対側)から順に第1ハードコート1、透明樹脂フィルムの層2、赤外線遮蔽層3、及び粘着剤層4を有し、窓ガラスの屋内側に貼付して用いられる。

【0069】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、上述のように好ましい特性を有することから、物品又は物品の部材にハードコートを形成するための塗料として好適に用いることができる。本発明のハードコート積層フィルムは、上述のように好ましい特性を有することから、物品又は物品の部材として好適に用いることができる。

30

【0070】

上記物品又は物品の部材としては、例えば、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、及びエレクトロルミネセンスディスプレイなどの画像表示装置、及びこれらのディスプレイ面板、透明導電性基板、及び筐体などの部材；テレビ、パソコン、タブレット型情報機器、スマートフォン、及びこれらの筐体やディスプレイ面板などの部材；更には冷蔵庫、洗濯機、食器棚、衣装棚、及びこれらを構成するパネル；建築物の窓や扉など；車両、車両の窓、風防、ルーフウインドウ、及びインストルメントパネルなど；電子看板、及びこれらの保護板；ショーウインドウ；太陽電池、及びその筐体や前面板などの部材；などをあげることができる。

40

【0071】

電気製品の筐体、及び自動車のインストルメントパネルなどの三次元形状の物品に、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いてハードコートを形成する方法としては、例えば、任意の方法で三次元形状の物品の基体を成形した後、上記基体の表面の一部又は全部に、ディップコート、スプレーコート、スピンドルコート、及びエアナイフコートなどの方法により、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を、1回又は2回以上繰り返して塗工することによりハードコートを形成する方法をあげることができる。

【0072】

上記基体の成形方法としては、例えば、熱可塑性樹脂シートを、メンブレンプレス成形、圧空プレス成形、真空成形、及び真空圧空成形などの所謂三次元成形する方法；熱可塑性

50

樹脂を射出成形、ブロー成形、及び押出成形する方法；及び、硬化性樹脂を、所望の形状の型に注入し、硬化させる方法；などをあげることができる。

【実施例】

【0073】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0074】

測定方法

(イ) ヘーズ：

JIS K 7136：2000に従い、日本電色工業株式会社の濁度計「NDH2000（商品名）」を用いて測定した。 10

【0075】

(ロ) ブリード白化：

温度80℃、相対湿度50%の環境下で24時間処理した後、上記(イ)の方法に従い、ヘーズを測定した。

【0076】

(ハ) 防虫機能1：

ハードコート積層フィルムのハードコート面に直径6cm、深さ5cmのポリエチレンテレフタレートカップを仰向けに貼付け、上記カップの底に穴を開け、該穴から10匹のチカイエカ(メス)を上記カップに入れた後、上記穴を脱脂綿で栓をし、5質量%蔗糖水を餌として綿に含ませた。24時間経過後のノックダウン数と死虫数の和を計数した。試験は3回繰り返して行い、3回の試験の総和を算出した。 20

【0077】

(二) 防虫機能2：

チカイエカ(メス)の替わりにイエバエ(メス)を用いたこと以外は上記(ハ)防虫機能1と同様に行った。

【0078】

(ホ) 防虫機能3：

チカイエカ(メス)の替わりにチャバネゴキブリ(メス)を用いたこと以外は上記(ハ)防虫機能1と同様に行った。

【0079】

(ヘ) 長期防虫1(防虫機能の持続性)：

ハードコート積層フィルムを温度80℃、相対湿度50%の環境下で120時間処理した後、処理後のハードコート積層フィルムのハードコート面に直径6cm、深さ5cmのポリエチレンテレフタレートカップを仰向けに貼付け、上記カップの底に穴を開け、該穴から10匹のチカイエカ(メス)を上記カップに入れた後、上記穴を脱脂綿で栓をし、5質量%蔗糖水を餌として綿に含ませた。24時間経過後のノックダウン数と死虫数の和を計数した。試験は3回繰り返して行い、平均値を算出した。 30

【0080】

(ト) 長期防虫2：

チカイエカ(メス)の替わりにイエバエ(メス)を用いたこと以外は上記(ヘ)長期防虫1と同様に行った。 40

【0081】

(チ) 長期防虫3：

チカイエカ(メス)の替わりにチャバネゴキブリ(メス)を用いたこと以外は上記(ヘ)長期防虫1と同様に行った。

【0082】

使用した原材料

(A) 活性エネルギー線硬化性樹脂：

(A-1) 大阪有機化学工業株式会社の「STAR 501(商品名)」。ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートと4官能チオールとの所謂デンドリマー構造を有する共重

合体。2個以上のアクリロイル基を有する。

(A-2) 新中村化学工業株式会社のプロポキシペンタエリスリトールトリアクリレートとプロポキシペンタエリスリトールペンタアクリレートとの混和物「ATM-4PL(商品名)」。

(A-3) 新中村化学工業株式会社のウレタンアクリレート「U-15HA(商品名)」。アクリロイル基の数15個。

(A-4) 昭和電工株式会社の1分子中に4個の2級チオール基を有する化合物「カレンズMTPE-1(商品名)」。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)。

【0083】

10

(B) ピレスロイド系化合物：

(B-1) 三井化学アグロ株式会社のピレスロイド系化合物「エトフェンプロックス(商品名)」。2(4エトキシフェニル)2メチルプロピル=3フェノキシベンジルエーテル。

【0084】

(C) (メタ)アクリロイル基含有撥水剤：

(C-1) 信越化学工業株式会社のアクリロイル基含有フルオロポリエーテル系撥水剤「KY1203(商品名)」。固形分20質量%。

(C-2) ユニマテック株式会社のアクリロイル基含有フルオロアルキル系撥水剤(2(パーフルオロブチル)エチルアクリレート)「CHEMINOXFAAC-4(商品名)」。固形分100質量%。

20

(C-3) 株式会社ネオスの(メタ)アクリロイル基含有弗素系撥水剤「フタージェント601ADH2(商品名)」。固形分25質量%。

【0085】

(C'-1) 共栄社化学株式会社のシリコーン系レベリング剤「GL-01(商品名)」。固形分20質量%。

(C'-2) 信越化学工業株式会社のシリコーン・弗素系オイル「FL-100-450CS(商品名)」。

【0086】

30

(D) シランカップリング剤：

(D-1) 信越化学工業株式会社の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「KBM-602(商品名)」。

【0087】

(E) 任意成分：

(E-1) BASF社のアセトフェノン系光重合開始剤(1ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン)「IRGACURE184(商品名)」。

(E-2) 1メトキシ2プロパノール。

【0088】

例1

(1) 上記成分(A-1)81質量部、上記成分(A-2)12質量部、上記成分(A-4)7質量部、上記成分(B-1)25質量部、上記成分(C-1)0.2質量部(固形分換算0.04質量部)、上記成分(D-1)0.4質量部、上記成分(E-1)4質量部、及び上記成分(E-2)125質量部を混合攪拌し、活性エネルギー線硬化性樹脂を得た。

40

(2) 東レ株式会社の厚み50μmの両面易接着二軸延伸ポリエチレンテレフタレート系樹脂フィルム「ルミラー(商品名)」の片面の上に、ダイ方式の塗工装置を使用し、上記(1)で得た活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を硬化後の厚みが8μmとなるように塗布し、乾燥炉で乾燥した後、紫外線を照射してハードコートを形成し、ハードコート積層フィルムを得た。

(3) 温度25、相対湿度50%の環境下で24時間状態調節を行った後、上記試験(

50

イ) ~ (チ)を行った。結果を表1に示す。

【0089】

なお表中「H C」とは活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を意味する。表中「B / C」は、上記成分(B)100質量部に対する上記成分(C)の配合量(質量部)を意味する。また表に記載した配合(質量部)の値は、全て固形分換算の値である。

【0090】

例2~19

活性エネルギー線硬化性樹脂の配合を表1~3の何れか1に示すように変更したこと以外は、全て例1と同様に行った。結果を表1~3の何れか1に示す。なお例17と例18はブリード白化が著しかったため、防虫機能1~3、長期防虫1~3の試験は省略した。

10

【0091】

【表1】

	例1	例2	例3	例4	例5	例6
A-1	81	81	81	81	81	81
A-2	12	12	12	12	12	12
A-3						
A-4	7	7	7	7	7	7
B-1	25	25	25	37	37	37
C-1	0.04	0.08	0.20	0.04	0.08	0.15
D-1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
E-1	4	4	4	4	4	4
E-2	125	125	125	140	140	140
B/C	0.16	0.32	0.80	0.11	0.22	0.41
ヘーズ %	0.8	0.8	1.3	0.9	0.9	1.3
ブリード白化 %	1.4	1.0	1.9	1.4	1.1	1.6
防虫機能1匹	24	24	23	30	30	30
防虫機能2匹	22	23	21	30	30	30
防虫機能3匹	23	23	20	30	30	30
長期防虫1匹	21	23	23	30	30	30
長期防虫2匹	19	21	20	29	30	30
長期防虫3匹	20	20	20	29	30	30

20

【0092】

【表2】

	例7	例8	例9	例10	例11	例12
A-1	81	81	81	81	81	81
A-2	12	12	12	12	12	12
A-3						
A-4	7	7	7	7	7	7
B-1	37	37	55	55		12
C-1	0.30	0.80		0.15	0.04	0.04
D-1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
E-1	4	4	4	4	4	4
E-2	140	125	155	155	100	110
B/C	0.81	2.2	0.00	0.27	—	0.33
ヘーズ %	2.3	4.8	4.4	2.4	0.7	0.8
ブリード白化 %	2.3	4.7	6.6	2.5	0.9	1.0
防虫機能1匹	30	22	30	30	0	13
防虫機能2匹	30	20	30	30	0	11
防虫機能3匹	30	20	30	30	0	10
長期防虫1匹	30	22	12	30	0	12
長期防虫2匹	29	20	11	30	0	10
長期防虫3匹	30	19	11	30	0	11

30

【0093】

40

50

【表3】

	例13	例14	例15	例16	例17	例18	例19
A-1	81	81	81	81	81	81	
A-2	12	12	12	12	12	12	
A-3							93
A-4	7	7	7	7	7	7	7
B-1	19	31	25	25	25	25	25
C-1	0.04	0.04					0.08
C-2			0.08				
C-3				0.08			
C'-1					0.08		
C'-2						0.08	
D-1	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
E-1	4	4	4	4	4	4	4
E-2	120	135	125	125	125	125	125
B/C	0.21	0.13	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
ヘーズ %	0.8	0.9	0.8	0.8	9.7	10.2	0.8
ブリード白化 %	1.3	1.1	1.1	1.0	10.1	12.1	1.3
防虫機能1匹	20	28	24	24	—	—	23
防虫機能2匹	18	27	24	24	—	—	25
防虫機能3匹	18	28	22	23	—	—	21
長期防虫1匹	18	28	23	24	—	—	23
長期防虫2匹	17	26	22	22	—	—	21
長期防虫3匹	16	27	20	22	—	—	21

【0094】

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いて得られるハードコート積層フィルムは、防虫機能、防虫機能の持続性に優れ、ブリード白化が抑制されている。

【図面の簡単な説明】

【0095】

【図1】本発明のハードコート積層フィルムの一例を示す断面の概念図である

【符号の説明】

【0096】

1：第1ハードコート（本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を用いて形成されるハードコート）

2：透明樹脂フィルムの層

3：赤外線遮蔽層

4：粘着剤層

10

20

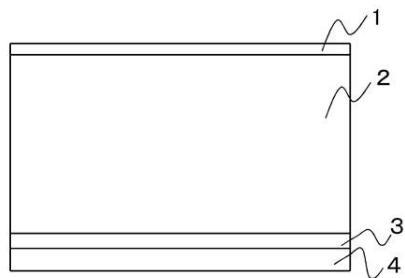
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

		F I	
C 0 9 D	4/00 (2006.01)	B 3 2 B	27/18
C 0 9 D	5/14 (2006.01)	C 0 9 D	4/00
C 0 9 D	7/63 (2018.01)	C 0 9 D	5/14
		C 0 9 D	7/63

(56)参考文献

特開2013-056431 (JP, A)
特開2017-128001 (JP, A)
特開平11-256076 (JP, A)
特開2008-265236 (JP, A)
特開平01-212558 (JP, A)
特開平06-032999 (JP, A)
特開2005-144257 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 8 F 2 / 0 0 - 2 / 6 0
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)