

(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
2015 年 12 月 17 日(17.12.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/190553 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 290/06 (2006.01) C09D 4/00 (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01) C09D 175/14 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/066858
- (22) 国際出願日: 2015 年 6 月 11 日(11.06.2015)
- (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 2014-121041 2014 年 6 月 12 日(12.06.2014) JP
- (71) 出願人: 三菱レイヨン株式会社(MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 浜野 陽一(HAMANO, Yoichi); 〒4408601 愛知県豊橋市牛川通四丁目 1 番地の 2 三菱レイヨン株式会社内 Aichi (JP). 佐藤 寛之(SATO, Hiroyuki); 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目 1 番 1 号 三菱レイヨン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1080014 東京都港区芝 5 丁目 2 6 番 2 4 号 田町スクエア 3 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ACTIVE ENERGY BEAM-CURABLE RESIN COMPOSITION, RESIN MOLDED ARTICLES, AND METHOD FOR PRODUCING RESIN MOLDED ARTICLES

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線硬化型樹脂組成物、樹脂成形品及び樹脂成形品の製造方法

(57) Abstract: This active energy beam-curable resin composition contains: (A) a urethane poly(meth)acrylate synthesized from raw materials including a polyisocyanate and a hydroxy group-containing (meth)acrylate; (B) a (meth)acrylate having five or more functional groups; (C1) a photoinitiator having an extinction coefficient in a methanol solution of not less than 50,000 ml/g·cm at 254 nm; (C2) a photoinitiator other than (C1) having an extinction coefficient in a methanol solution of not less than 50,000 ml/g·cm at 302 nm; (C3) a photoinitiator other than (C1) and (C2) having an extinction coefficient in a methanol solution of not less than 100 ml/g·cm at 405 nm; and (D) an ultraviolet absorber.

(57) 要約: ポリイソシアネート及びヒドロキシ基含有(メタ)アクリレートを含む原料から合成されるウレタンポリ(メタ)アクリレート(A)、5官能以上の(メタ)アクリレート(B)、メタノール溶液中の吸光係数が254nmにおいて50000ml/g・cm以上である光重合開始剤(C1)、メタノール溶液中の吸光係数が302nmにおいて50000ml/g・cm以上である前記(C1)以外の光重合開始剤(C2)、メタノール溶液中の吸光係数が405nmにおいて100ml/g・cm以上である前記(C1)及び前記(C2)以外の光重合開始剤(C3)、並びに紫外線吸収剤(D)を含む活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

WO 2015/190553 A1

明 細 書

発明の名称：

活性エネルギー線硬化型樹脂組成物、樹脂成形品及び樹脂成形品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物、樹脂成形品及び樹脂成形品の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリメタクリルイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルスチレン樹脂等を成形した樹脂成形品は、軽量で耐衝撃性に優れているばかりでなく、透明性も良好である。これらの樹脂成形品は、自動車用プラスチック材料として、各種ランプレنز、グレージング、計器類のカバー等に用いられている。特にヘッドランプレنزについては、自動車の軽量化、デザインの多様化等の理由でほとんどが樹脂製である。しかし、樹脂成形品の表面は耐摩耗性が低いので、硬い物との接触、摩擦、引っ掻き等によって損傷を受け易く、このような損傷は成形品の価値を低下させる。また、自動車用材料として使用される樹脂成形品は、耐候性も必要である。特に、ポリカーボネート樹脂等は耐候性が低く、太陽光に含まれる紫外線によって黄変したり、表面にクラックが生じたりする。

[0003] このような樹脂成形品の欠点を改良する方法としては、例えば、ラジカル重合性化合物及び光重合開始剤を含む活性エネルギー線硬化型樹脂組成物（以下「樹脂組成物」という）を樹脂成形品の表面に塗布した後、活性エネルギー線を照射して、耐摩耗性や耐候性等に優れた硬化被膜を形成する方法が知られている（特許文献1）。また、多官能（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン化合物及び光重合開始剤を特定の割合で含有する樹脂組成物は、透明性、機械的強度、密着

性、耐候性、及び柔軟性に優れる積層体を形成できることが知られている（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2003-238845号公報

特許文献2：特開2012-126760号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、近年、これらの性能を維持した上で、更に硬化性に優れる樹脂組成物が求められている。しかし、硬化被膜に耐候性を付与する目的で樹脂組成物に添加されている紫外線吸収剤や光安定剤は、硬化時に活性エネルギー線を吸収したり、発生したラジカル種を補足したりするので、硬化性を低下させる原因となる。また、樹脂組成物中の（メタ）アクリレート濃度を下げて硬化時の収縮による歪みの発生を抑制することによって、硬化被膜の耐候性を向上させることが可能であるが、この方法は耐摩耗性を低下させる。以上のような背景から、これまでは、耐候性及び耐摩耗性に優れた硬化被膜を形成できる樹脂組成物の硬化性を向上させることは困難であった。

[0006] 本発明は、耐候性及び耐摩耗性に優れた硬化被膜を形成でき、硬化性に優れた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物、及びその硬化被膜で被覆された樹脂成形品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は次の〔1〕から〔8〕に係る発明である。

[0008] 〔1〕ポリイソシアネート及びヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートを含む原料から合成されるウレタンポリ（メタ）アクリレート（A）（以下「A成分」という）；5官能以上の（メタ）アクリレート（B）（以下「B成分」という）；メタノール中で測定した254nmにおける単位重量あたりの吸光係数が50000ml/g・cm以上である光重合開始剤（C1）（

以下「C 1 成分」という) ; C 1 成分以外の光重合開始剤であって、メタノール中で測定した 302 nm における単位重量あたりの吸光係数が 50000 ml / g · cm 以上である光重合開始剤 (C 2) (以下「C 2 成分」という) ; C 1 成分及び C 2 成分以外の光重合開始剤であって、メタノール中で測定した 405 nm における単位重量あたりの吸光係数が 100 ml / g · cm 以上である光重合開始剤 (C 3) (以下「C 3 成分」という) ; 並びに紫外線吸収剤 (D) (以下「D 成分」という) を含む活性エネルギー線硬化型樹脂組成物 (以下「本組成物」という)。

[0009] [2] ビニル基を有する重合性成分の総量に対して、A 成分が 0.1 質量%以上 50 質量%以下、B 成分が 50 質量%以上 99.9 質量%以下であり、ビニル基を有する重合性成分の総量 100 質量部に対して、C 1 成分が 0.1 質量部以上 5 質量部以下、C 2 成分が 0.1 質量部以上 5 質量部以下、C 3 成分が 0.1 質量部以上 5 質量部以下、D 成分が 0.1 質量部以上 15 質量部以下である、前記 [1] に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[0010] [3] D 成分として、290 nm 以上 400 nm 以下の領域における最大吸収波長が 290 nm 以上 320 nm 以下の範囲にある紫外線吸収剤 (D 1) (以下「D 1 成分」という) を含む、前記 [1] 又は [2] に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[0011] [4] さらにヒンダードアミン系光安定剤 (E) (以下「E 成分」という) を含む前記 [1] から [3] のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

[0012] [5] 前記 [1] から [4] のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、樹脂成形品の少なくとも一部の表面に塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜に活性エネルギー線を照射して硬化させることにより硬化被膜を形成してなる樹脂成形品。

[0013] [6] 硬化被膜の膜厚が 2 μm 以上 20 μm 以下である前記 [5] に記載の樹脂成形品。

[0014] [7] 硬化被膜を形成してなる樹脂成形品が自動車用ヘッドランプレンズである前記[5]又は[6]に記載の樹脂成形品。

[0015] [8] 樹脂成形品の少なくとも一部の表面に前記[1]から[4]のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜に活性エネルギー線を照射して硬化させることにより硬化被膜を形成する前記[5]から[7]のいずれかに記載の樹脂成形品の製造方法。

発明の効果

[0016] 本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、硬化性が優れており、耐候性及び耐摩耗性に優れた硬化被膜を形成することができる。また、本発明の製造方法によれば、耐候性及び耐摩耗性の優れた硬化被膜を有する本発明の樹脂成形品を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0017] 本明細書において、「(メタ)アクリレート」は「アクリレート」と「メタクリレート」の総称であり、アクリレート及びメタクリレートの一方又は両方を意味する。同様に、「(メタ)アクリロイル基」は「アクリロイル基」と「メタクリロイル基」の総称、「(メタ)アクリル酸」は「アクリル酸」と「メタクリル酸」の総称である。

[0018] [本組成物]

本組成物は、A成分、B成分、C1成分、C2成分、C3成分及びD成分を含む。

[0019] (A成分)

A成分は、硬化被膜の耐候性に寄与する成分である。A成分は、以下に説明するポリイソシアネート(a1)(以下「a1原料」という)と、ヒドロキシ基含有(メタ)アクリレート(a3)(以下「a3原料」という)を含む原料から合成されるウレタンポリ(メタ)アクリレートである。特に、得られた硬化被膜に高い耐候性を付与できるという点で、a1原料とポリオール(a2)(以下「a2原料」という)を反応させてから、a3原料を反応

させて得られたウレタンポリ（メタ）アクリレートが好ましい。ここで、ヒドロキシ基を2以上有するヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートはa 3原料に分類し、a 2原料には分類しないものとする。A成分としては一種の化合物だけを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0020] [a 1 原料]

a 1原料の具体例としては、トリレンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロ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、水添キシリレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネート、リジントリイソシアネート等のトリイソシアネートが挙げられる。更に、これらのポリイソシアネートと、アミノ基、水酸基、カルボキシル基、水等の活性水素原子を少なくとも2個有する化合物との反応により得られるポリイソシアネート、又は前記のポリイソシアネートの2量体～5量体等の多量体を用いることもできる。これらの中で、得られるA成分の粘度が下がり樹脂組成物の塗装作業性が向上する点や、樹脂組成物の硬化被膜（以下、単に「硬化被膜」ともいう）の黄変が少ないという点で、ジイソシアネートが好ましく、中でも、イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートがより好ましい。

[0021] [a 2 原料]

a 2原料の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、メチルペンタンジオール、2, 4-ジエチルペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサジオール、水添ビスフェノールA、スピログリコール等のジオール、トリメチロールプロ

パン、グリセロール等のトリオール、ペンタエリスリトール等のテトラオール等が挙げられる。更に、前記ポリオールにアルキレンオキシドを付加して得られるポリオキシアルキレン構造を有するポリアルキレンポリオール、前記ポリオールに ε -カプロラクトン等のラクトン類を付加して得られるポリカプロラクトン構造を有するポリカプロラクトンポリオール、前記ポリオールとアルキレンカーボネート、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネート等の炭酸エステルとのエステル交換反応により得られるポリカーボネートポリオール等も a 2 原料として使用可能である。これらは一種単独で、又は二種以上を併用して用いることができる。これらの中で、硬化被膜に耐候性や耐屈曲性を付与するという点や、A 成分の粘度が下がり樹脂組成物の塗装作業性が向上する点で、ジオールが好ましく、中でも、ポリアルキレンジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリカーボネートジオールがより好ましい。

[0022] [a 3 原料]

a 3 原料の具体例としては、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートのカプロラクトン変性品やアルキレンオキサイド変性品、モノエポキシ化合物と（メタ）アクリル酸との付加反応物等が挙げられる。ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートのヒドロキシアルキル基の炭素数は 1～10 が好ましく、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとしては、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、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）アクリレート等のヒドロキシアルキルモノ（メタ）アクリレート、グリセロールアクリレートメタアクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキルポリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートのカプロラクトン変性品としては、 γ -カプロラクトン、 δ -カプロラクトン、 ε -カプロラクトン等の

カプロラクトン変性品が挙げられる。ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アルキレンオキサイド変性品としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド等のアルキレンオキサイド変性品が挙げられる。モノエポキシ化合物と（メタ）アクリル酸との付加反応物としては、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレート等のモノエポキシ化合物と（メタ）アクリル酸との付加反応物等が挙げられる。これらの中で、A成分の粘度が下がり樹脂組成物の塗装作業性が向上するという点で、炭素数2～4のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシアルキルモノ（メタ）アクリレートが好ましく、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0023] [A成分の合成方法]

a 1 原料及び a 3 原料から A 成分を合成する方法については、従来知られる各種の方法に従って行なうことができる。例えば、30～90℃に加温した a 1 原料とジブチル錫ジラウレート等のウレタン化反応触媒との混合物中に、a 3 原料を1～3時間かけて滴下し、さらに1～3時間反応させることにより A 成分を合成できる。A 成分の合成に用いる a 1 原料及び a 3 原料の使用量は、 $(a 1 \text{ 原料のイソシアネート基総数}) / (a 3 \text{ 原料のヒドロキシ基総数})$ が0.5以上かつ1.0以下となる条件を満足するように設定することが好ましい。この値を0.5以上にすることによって、硬化被膜に基材への密着性を付与することができる。一方、この値を1.0以下にすることによって、イソシアネート基の反応率が高くなり、本組成物の貯蔵安定性を向上させることができる。この条件の特に好ましい範囲は0.9以上かつ1.0以下である。

[0024] また、a 1 原料、a 2 原料及び a 3 原料から A 成分を合成する方法についても、従来知られる各種の方法に従って行なうことができる。例えば、30～90℃に加温した a 1 原料とジブチル錫ジラウレート等のウレタン化反応触媒との混合物中に、a 2 原料を2～6時間かけて滴下し、さらに1～3時間反応させ、a 3 原料を1～3時間かけて滴下し、さらに1～3時間反応さ

せることにより、A成分を合成できる。A成分の合成に用いるa1原料、a2原料及びa3原料の使用量は、 $(a1原料のイソシアネート基総数) / (a2原料及びa3原料のヒドロキシ基総数)$ が0.5以上かつ1.0以下となる条件を満足するように設定することが好ましい。この値を0.5以上にすることによって、硬化被膜に基材への密着性を付与することができる。一方、この値を1.0以下にするによって、イソシアネート基の反応率が高くなり、本組成物の貯蔵安定性を向上させることができる。この条件の特に好ましい範囲は0.9以上かつ1.0以下である。

[0025] A成分の重量平均分子量は、500～40000が好ましく、2000～20000がより好ましい。重量平均分子量は大きい程、本組成物の硬化被膜の耐候性や耐屈曲性が良好となる。また、重量平均分子量は小さい程、本組成物の粘度が低くなり、塗装作業性が向上する。

[0026] A成分の重量平均分子量は、例えば以下の方法で測定することができる。A成分の0.4質量%のテトラヒドロフラン溶液を調製する。次に、東ソー社製カラム（「TSK-gel super HZM-M」、「TSK-gel HZM-M」、「TSK-gel HZ2000」、いずれも商品名）が装着された東ソー（株）製GPCシステム（商品名：HLC-8220GPC）に上記の溶液10 μ lを注入し、流量0.35ml/分、溶離液テトラヒドロフラン及びカラム温度40℃の条件で測定を行い、標準ポリスチレンで換算した値として重量平均分子量を得ることができる。

[0027] 本組成物中のA成分の含有量は、ビニル基を有する重合性成分の総量に対して、0.1質量%以上50質量%以下が好ましく、10質量%以上40質量%以下がより好ましい。A成分の含有量が多い程、得られる硬化被膜の耐候性や耐屈曲性が良好となる。また、A成分の含有量は少ない程、得られる硬化被膜の耐摩耗性が良好となる。ここでビニル基を有する重合性成分とは、本組成物の必須成分であるA成分及びB成分、並びに任意成分であるビニル基を有するその他の重合性の化合物を意味する。

[0028] (B成分)

B成分は、硬化被膜の耐摩耗性に寄与する成分であり、5官能以上の（メタ）アクリレートである。B成分の具体例としては、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等のペンタ（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、トリペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等のヘキサ（メタ）アクリレート；トリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレート等のヘプタ（メタ）アクリレート；トリペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート等のオクタ（メタ）アクリレート；5官能以上のポリウレタンポリ（メタ）アクリレート；5官能以上のポリエポキシポリ（メタ）アクリレート；5官能以上のポリエステルポリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。更に、5官能以上の（メタ）アクリレートのアルキレンオキサイド変性品、カプロラクトン変性品及びカーボネート変性品等の変性品等が挙げられる。B成分としては一種の化合物だけを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。これらの中で、粘度が低く、本組成物の塗装作業性が向上するという点、硬化被膜の耐摩耗性が高いという点で、ペンタ（メタ）アクリレート及びヘキサ（メタ）アクリレートが好ましく、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート及びジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0029] 本組成物中のB成分の含有量は、ビニル基を有する重合性成分の総量に対して、50質量%以上99.9質量%以下が好ましく、60質量%以上90質量%以下がより好ましい。B成分の含有量が多い程、硬化被膜の耐摩耗性が高くなる傾向がある。また、B成分の含有量は少ない程、硬化被膜の耐候性や耐屈曲性が高くなる傾向がある。

[0030] （C1成分）

C1成分は、メタノール中で測定した254nmにおける単位重量あたりの吸光係数が50000ml/g・cm以上の光重合開始剤である。このメタノール中の吸光係数（ β ）は、次の式により導かれる。

$$\beta = A / (m \cdot L) \quad (ml / (g \cdot cm))$$

ここで、

A : 吸光度

m : 質量濃度 (メタノール 1 m l に溶解している光開始剤の質量)

L : 光路長

である。

[0031] 尚、吸光度 A は、光重合開始剤のメタノール溶液を 254 nm の光が通った際に、強度がどの程度弱まるかを示す値で、次の式により導かれる。この値は、分光光度計により測定することができる。

$$A = -\log_{10} (I / I_0)$$

ここで、

I : 透過光強度

I₀ : 入射光強度

である。

[0032] なお、302 nm と 405 nm の光についての吸光係数も、254 nm の場合と同様に算出できる。

[0033] C1 成分は、本組成物を効率的に硬化させるための成分であり、特に塗膜の最表層の硬化に有効に寄与する。

[0034] C1 成分の具体例としては、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、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-オン等のカルボニル化合物；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-(0-アセチルオキシム)等の窒素化合物；ビス(η⁵-2, 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)チタニウム等のチタン化合物等が挙げられる。これらは一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。特に、本組成物に高い硬化性を付与できる観点から、C1 成分としては、カルボニル化合物が好ましく、ベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-1

ー {4ー [4ー (2ーヒドロキシー2ーメチループロピオニル)ーベンジル]
フェニル}ー2ーメチループロパンー1ーオンがより好ましい。

[0035] 本組成物中のC 1成分の含有量は、ビニル基を有する重合性成分の総量100質量部に対して、0.001質量部以上5質量部以下が好ましく、0.01質量部以上4質量部以下がより好ましく、0.1質量部以上3質量部以下がさらに好ましく、0.2質量部以上2質量部以下が特に好ましい。C 1成分の含有量が多い程、本組成物の硬化性が向上する。また、C 1成分の含有量は少ない程、本組成物の硬化被膜の透明性が向上する。

[0036] 本願明細書において光重合開始剤とは、活性エネルギー線の照射により開裂してラジカルとなり、ラジカル重合を促進する化合物のことである。

[0037] (C 2成分)

C 2成分は、C 1成分以外であって、メタノール中で測定した302 nmにおける単位重量あたりの吸光係数が50000 ml/g・cm以上の光重合開始剤である。C 2成分は、本組成物の硬化被膜を効率的に得ることができる成分であり、特に塗膜の表層に近い部分の硬化に寄与する。

[0038] C 2成分の具体例としては、2ーメチルー1ー [4ー (メチルチオ) フェニル]ー2ーモルフォリノプロパンー1ーオン等の硫黄化合物、3, 6ービス (2ーメチルー2ーモルホリノプロピオニル)ー9ーnーオクチルカルバゾール等の窒素化合物等が挙げられる。これらは一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。特に、本組成物に高い硬化性を付与できる観点から、C 2成分としては、硫黄化合物が好ましく、2ーメチルー1ー [4ー (メチルチオ) フェニル]ー2ーモルフォリノプロパンー1ーオンがより好ましい。

[0039] 本組成物中のC 2成分の含有量は、ビニル基を有する重合性成分の総量100質量部に対して、0.001質量部以上5質量部以下が好ましく、0.01質量部以上4質量部以下がより好ましく、0.1質量部以上3質量部以下がさらに好ましく、0.2質量部以上2質量部以下が特に好ましい。C 2成分の含有量が多い程、本組成物の硬化性が向上する。また、C 2成分の含

有量は少ない程、本組成物の硬化被膜の透明性が向上する。

[0040] (C 3 成分)

C 3 成分は、C 1 成分及びC 2 成分以外であって、メタノール中で測定した405nmにおける単位重量あたりの吸光係数が100ml/g・cm以上の光重合開始剤である。C 3 成分は、本組成物の硬化被膜を効率的に得ることができる成分であり、特に塗膜の深層の硬化性に寄与する。

[0041] C 3 成分の具体例としては、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチル-ベンジル)-1-(4-モルフォリル-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン等の硫黄化合物、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド等のリン化合物等が挙げられる。これらは一種を単独で用いてもよいし、二種以上を併用してもよい。特に、本組成物に高い硬化性を付与できる観点から、C 3 成分としては、リン化合物が好ましく、アシルフォスフィンオキサイドがより好ましく、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド及びビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイドがさらに好ましい。

[0042] 本組成物中のC 3 成分の含有量は、ビニル基を有する重合性成分の総量100質量部に対して、0.001質量部以上5質量部以下が好ましく、0.01質量部以上4質量部以下がより好ましく、0.1質量部以上3質量部以下がさらに好ましく、0.5質量部以上2質量部以下が特に好ましい。C 3 成分の含有量は多い程、本組成物の硬化性が向上する。また、C 3 成分の含有量は少ない程、本組成物の硬化被膜の透明性が向上する。

[0043] (D 成分)

D 成分は、紫外線吸収剤であり、樹脂成形品の耐候性を向上させる成分である。紫外線吸収剤は、紫外線を受けると分子配列を変えて紫外線のエネルギーを吸収し、元の分子配列に戻るときに熱エネルギーを放散する過程を繰

り返すことで紫外線を吸収することができ、それ自身は消失しない化合物である。D成分は、特に、290nm以上400nm以下の領域における最大吸収波長が290nm以上320nm以下の範囲にある紫外線吸収剤が好ましい。尚、この最大吸収波長は、測定波長範囲で吸収域を持たない任意の溶剤で希釈し、分光光度計を用いて、290nm以上500nm以下の範囲の透過率を測定することにより求めることができる。

[0044] また、D成分は、重量平均分子量500以上であり、本組成物に均一に溶解し、かつ耐候性が良好なものが好ましい。特に、本組成物に対する良好な溶解性及び耐候性改善の観点から、トリアジン系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸フェニル系、及び安息香酸フェニル系の化合物、並びにそれらの化合物から誘導されたものが好ましい。本組成物に多量に含有できることから、ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤が好ましい。また、ポリカーボネート等の基材の黄変を効果的に防止できることから、トリアジン系又はベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤が好ましい。

[0045] D成分の具体例としては、2-エチルヘキシル-p-ジメチルアミノベンゾエート（290nm以上400nm以下の領域における最大吸収波長（以下同じ）：310nm）等ベンゾエート系；2-エチルヘキシル-p-メトキシシンナメート（最大吸収波長：310nm）等のシンナメート系；1,4-ビス（4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ）ブタン（最大吸収波長：310nm）等のヒドロキシフェノン系；エチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート（最大吸収波長：305nm）、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート（最大吸収波長：310nm）等のシアノアクリレート系；ジメチル（p-メトキシベンジリデン）マロネート（最大吸収波長：305nm）、テトラエチル-2,2-（1,4-フェニレンジメチリデン）-ビスマロネート（最大吸収波長：320nm）等のマロネート系；p-t-ブチルフェニルサリシレート（最大吸収波長：310nm）等のサリシレート系；2-（2-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル）-2H-ベンゾトリアゾール（最大吸収波長：340

nm)、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール(最大吸収波長:350nm)等のベンゾトリアゾール系;2-[4-{(2-ヒドロキシ-3-ドデシロキシ-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-トリデシロキシ-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-(オクチル-2-メチルエタノエート)オキシ-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(4-フェニルフェニル)-1,3,5-トリアジン[BASF社製、商品名チヌビン479](最大吸収波長:310nm)、2-[4-{(2-ヒドロキシ-3-ドデシロキシ-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-トリデシロキシ-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[BASF社製、商品名チヌビン400](最大吸収波長:320nm)等のトリアジン系等が挙げられる。また、これらの紫外線吸収剤は一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。これらのうち、硬化被膜と基材の耐候性が良好という点で、トリアジン系の紫外線吸収剤が好ましく、2-[4-{(2-ヒドロキシ-3-ドデシロキシ-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-トリデシロキシ-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-(オクチル-2-メチルエタノエート)オキシ-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(4-フェニルフェニル)-1,3,5-トリアジンが特に好ましい。

[0046] 本組成物中のD成分の含有量は、ビニル基を有する重合性成分の総量100質量部に対して、0.1質量部以上15質量部以下が好ましく、3質量部

以上10質量部以下がより好ましい。(D)成分の含有量は大きい程、得られる硬化被膜の耐候性が良好となる。また、(D)成分の含有量は小さい程、得られる硬化被膜の硬化性が良好となる。

[0047] (E成分)

E成分はヒンダードアミン系光安定剤であり、耐候性向上を目的として、必要に応じて本組成物に添加できる成分である。

[0048] E成分の具体例としては、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-エトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-プロポキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-ブトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-ペンチロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-ヘキシロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-ヘプチロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-オクトキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-ノニロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-デカニロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1-ドデシロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(4-メトキシベンジリデン)マロネート、テトラキス(2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシラート、テトラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシラート、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと β,β,β,β -テトラメチル-3,9-(2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5])ウンデカン)ジエタノールとの縮合物、1,2,

3,4-ブタンテトラカルボン酸と2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと β,β,β,β -テトラメチル-3,9-(2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5])ウンデカン)ジエタノールとの縮合物等のN-R型ヒンダードアミン系光安定剤;デカンジカルボン酸と2,2,6,6-テトラメチル-1-オクトキシ-4-ピペリジノールとのジエステル化合物と1,1-ジメチルエチルヒドロパーオキシドとオクタンとの反応生成物(BASF社製、商品名チヌビン123)、2,4-ビス[N-ブチル-N-(1-シクロヘキシロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アミノ]-6-(2-ヒドロキシエチルアミン)-1,3,5-トリアジン(BASF社製、商品名チヌビン152)等のN-OR型ヒンダードアミン系光安定剤等が挙げられる。また、これらのヒンダードアミン系光安定剤は一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。この中でも、硬化被膜の耐候性が良好という点で、N-OR型ヒンダードアミン系光安定剤が好ましく、デカンジカルボン酸と2,2,6,6-テトラメチル-1-オクトキシ-4-ピペリジノールとのジエステル化合物と1,1-ジメチルエチルヒドロパーオキシドとオクタンとの反応生成物、2,4-ビス[N-ブチル-N-(1-シクロヘキシロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アミノ]-6-(2-ヒドロキシエチルアミン)-1,3,5-トリアジンが特に好ましい。

[0049] 本組成物中のE成分の含有量は、ビニル基を有する重合性成分の総量100質量部に対して、0質量部以上5質量部以下が好ましく、0質量部以上3質量部以下がより好ましい。E成分の含有量は大きい程、得られる硬化被膜の耐候性が良好となる。その観点から、E成分を添加する場合はE成分の含有量は0.1質量部以上が好ましい。また、E成分の含有量は小さい程、本組成物の硬化性が良好となる。

[0050] (その他の重合性成分)

本組成物は、必要に応じ、耐摩耗性向上等を目的として、A成分及びB成分以外のビニル基を有するその他の重合性成分(以下「その他の重合性成分

」という)を含んでもよい。その他の重合性成分としては、(メタ)アクリロイル基含有単量体が好ましい。(メタ)アクリロイル基含有単量体としては、単官能(メタ)アクリレート、2官能(メタ)アクリレート、3官能(メタ)アクリレート、4官能(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミドが挙げられる。

[0051] 単官能(メタ)アクリレートの具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、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、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、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、クレゾール(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、フェニル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、エチルジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ポリウレタンモノ(メタ)アクリレート、ポリエポキシモノ(メタ)アクリレート、ポリエステルモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0052] 2官能(メタ)アクリレートの具体例としては、1, 4-ブタンジオールジ(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、1, 4-シクロヘキサンジオールジ(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、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、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、グリセロール1, 3-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、ト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ヒドロキシピバレートジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジイルジメチレンジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、水添ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールF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、ポリカーボネートジ（メタ）アクリレート、又はこれらの単量体のポリアルキレンオキサイド付加物、ポリカプロラクトン付加物、ポリカーボネート付加物、ポリウレタンジ（メタ）アクリレート、ポリエポキシジ（メタ）アクリレート、ポリエステルジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0053] 3官能（メタ）アクリレートの具体例としては、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トリ（メタ）アクリレート、ポリウレタントリ（メタ）アクリレート、ポリエポキシトリ（メタ）アクリレート、ポリエステルトリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0054] 4官能（メタ）アクリレートの具体例としては、ジトリメチロールプロパントトラ（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、ポリウレタンテトラ（メタ）アクリレート、ポリエポキシテトラ（メタ）アクリレート、ポリエステルテトラ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0055] （メタ）アクリルアミドの具体例としては、（メタ）アクリルアミド、イソブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、t-オクチル（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

[0056] その他の重合性成分は一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0057] その他の重合性成分は、ビニル基を有する重合性成分の総量100質量部に対して、0～50質量部が好ましく、0～30質量部がより好ましい。その他の重合性成分の含有量は大きい程、得られる硬化被膜の耐摩耗性や基材への密着性が良好となる。また、その他重合性成分の含有量は小さい程、得られる硬化被膜の耐候性が良好となる。

[0058] (その他の成分)

本組成物は、必要に応じて、C 1 成分、C 2 成分及びC 3 成分以外の光重合開始剤、酸化防止剤、表面調整剤、消泡剤、熱安定剤、帯電防止剤、防曇剤、樹脂、微粒子、チクソトロピック剤、カップリング剤、並びに有機溶剤等のその他の成分を含むことができる。

[0059] C 1 成分、C 2 成分及びC 3 成分以外の光重合開始剤の具体例としては、ベンゾイン、ベンゾインモノメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アセトイン、ベンジル、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、メチルフェニルグリオキシレート、エチルフェニルグリオキシレート等が挙げられる。

[0060] 酸化防止剤の具体例としては、ヒンダードフェノール化合物、有機ホスファイト化合物及び有機ホスフォナイト化合物が挙げられる。

[0061] 表面調整剤、消泡剤の具体例としては、ポリシロキサン等の非シリコーン系消泡剤又は表面調整剤、フッ素変性ポリシロキサン等のポリシロキサン系消泡剤又は表面調整剤、アルキルメタクリレートとポリアクリレートとアクリル酸との共重合体等のアクリル酸系消泡剤又は表面調整剤、ブタジエン共重合体系消泡剤又は表面調整剤及びミネラルオイル系消泡剤又は表面調整剤が挙げられる。

[0062] 熱安定剤の具体例としては、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 6-ジメチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(モノ-ノニルフェニル)ホスファイト及びトリス(ジ-ノニルフェニル)ホスファイトの混合物、ジメチルベンゼンホスホネート並びにトリメチルホスフェートが挙げられる。

[0063] 帯電防止剤の具体例としては、グリセロールモノステアレート、ステアリルスルホン酸ナトリウム及びドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムが挙げられる。

[0064] 防曇剤の具体例としては、グリセロール-1-メタクリロイルオキシエチ

ルウレタン及びグリセロールー１－メタクリロイルオキシプロピルウレタンが挙げられる。

[0065] 樹脂の具体例としては、アクリル樹脂、アクリロニトリル系樹脂、ブタジエン系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂及びフェノール系樹脂が挙げられる。

[0066] 微粒子の具体例としては、アクリルビーズ、ウレタンビーズ等の有機フィラー、シリカ、チタン等の無機フィラー及びシランカップリング剤等で表面有機化処理された無機フィラーが挙げられる。これらを本組成物に配合する方法としては、例えば、予め分散された状態のものを配合する方法及び本組成物に微粒子を配合した後に三本ロールやダイノミル等を用いて分散させる方法が挙げられる。また、分散性を向上させるために、カルボン酸系、ポリカルボン酸系、ポリアクリル酸系等の分散剤を用いることができる。

[0067] チクソトロピック剤の具体例としては、アマイド系、酸化ポリエチレン系、水素添加ひまし油系等の有機系チクソトロピック剤、シリカ、ベントナイト、及びそれらの有機シランカップリング処理物、表面処理炭酸カルシウム等の無機系チクソトロピック剤が挙げられる。

[0068] カップリング剤の具体例としては、（メタ）アクリロイルオキシ基、ビニル基、エポキシ基、アミノ基等の官能基が付加されたシランカップリング剤及びチタンカップリング剤が挙げられる。

[0069] 有機溶剤の具体例としては、*n*－ヘキサン、*n*－ヘプタン、*n*－オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン等の炭化水素系、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族系溶剤、メタノール、エタノール、*n*－ブタノール、エチ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メチルエーテル等のアルコール系溶剤、酢酸エチル、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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル*n*－アミルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、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ジブチルエーテル等のエチレングリコール系溶剤、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶剤、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶剤及びエチレンカーボネート等のカーボネート系溶剤が挙げられる。溶剤の含有量は、ビニル基を有する重合性成分の総量100質量部に対して、50質量部以上500質量部以下が好ましく、100質量部以上300質量部以下がより好ましい。溶剤の含有量が多い程、樹脂組成物の粘度が低くなり、塗装作業性やレベリング性が向上する。また、溶剤の含有量は少ない程、VOC排出量が低減される。

[0070] [基材]

本組成物は、基材である各種樹脂成形品の表面の改質に使用できる。この樹脂成形品としては、従来から耐摩耗性や耐候性等について改善の要望のある各種の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂が挙げられる。具体的には、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、アクリロニトリルスチレン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリメタクリルイミド樹脂、ポリアリルジグリコールカーボネート樹脂等が挙げられる。特に、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリルイミド樹脂は、透明性に優れかつ耐摩耗性改良要求も強いため、本組成物を適用することが非常に有効である。なお、樹脂成形品とは、これらの樹脂からなるシート状成形品、フィルム状成形品、各種射出成形品等の各種形状の成形品である。

[0071] 基材の厚みは、剛性の観点から0.01～10mmが好ましく、0.1～5mmがより好ましい。

[0072] [塗装方法]

本組成物を、基材の表面に塗布し、得られた塗膜に活性エネルギー線を照射することにより、耐摩耗性、耐候性に優れた硬化被膜を基材の表面に形成することができる。本組成物を基材に塗布するには、例えば、ハケ塗り、ス

プレーコート、ディップコート、スピンコート、カーテンコート、バーコート等の方法を用いることができる。本組成物の塗布作業性、塗膜の平滑性及び均一性、硬化被膜の基材に対する密着性の観点から、有機溶剤を添加して塗布することが好ましい。また、粘度を調整するために本組成物を加温したり、亜臨界流体で希釈したりしてから塗装してもよい。本組成物の塗膜の厚みは、本組成物の硬化性、硬化被膜の耐候性及びの耐摩耗性の観点から、0.001mm以上0.05mm以下であることが好ましく、0.002mm以上0.03mm以下がより好ましく、0.004mm以上0.02mm以下が更に好ましい。

[0073] [乾燥方法]

本発明の樹脂成形品の製造方法において、塗装工程と硬化工程の間で塗膜を加熱する処理を行ってもよい。一般に加熱には、近赤外線ランプの照射、温風の循環等の方法が用いられる。本組成物は、塗装後、加熱炉内中で塗膜表面温度（以下「加熱温度」という）が40℃以上90℃以下、加熱時間が60秒以上180秒以下とした場合、硬化被膜の耐候性がより良好となる。さらに好ましくは、加熱温度が50℃以上70℃以下、加熱時間が90秒以上120秒以下である。加熱温度は高いほど塗膜内部に残る有機溶剤が少なくなるので、耐水性が向上し、低いほど硬化被膜の外観が良好になる傾向がある。また加熱時間は長いほど塗膜内部に残る有機溶剤が少なく、強靱な塗膜が形成されることから耐水性が向上し、短いほど硬化被膜の外観が良好になる傾向がある。

[0074] [硬化方法]

本組成物の塗膜に活性エネルギー線を照射すると硬化して硬化被膜となる。用いられる活性エネルギー線としては、例えば、 α 線、 β 線、 γ 線、紫外線が挙げられる。汎用性の観点から、活性エネルギー線としては紫外線が好ましい。紫外線発生源としては、例えば、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ、マグネトロンを利用した無電極UVランプ、LEDが挙げられる。

- [0075] 塗膜を硬化させる際の雰囲気としては、空気、窒素、アルゴン等の不活性ガスが挙げられる。実用性及び経済性の観点から、雰囲気としては空気が好ましい。活性エネルギー線として紫外線を使用する場合の好ましい硬化条件としては、例えば、高圧水銀灯を用いて波長340～380nmの積算光量が100～5000mJ/cm²となるように照射することが好ましい。

実施例

- [0076] 以下、本発明について実施例を用いて説明する。尚、以下の記載において「部」は質量部を意味する。

- [0077] [合成例1] ウレタンジアクリレート(UA1)の合成

保温機能付き滴下漏斗、還流冷却器、攪拌羽及び温度センサーを装備したフラスコ中に、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート(住化バイエルウレタン(株)製、商品名:デスモジュールW)2mol、ジラウリン酸n-ブチル錫(旭電化工業(株)製、商品名:アデカスタブBT-11)300ppmを仕込み、40℃に加温した。保温機能付き滴下漏斗を40℃に加温した状態で3-メチルペンタン構造を有するポリカーボネートジオール(数平均分子量800、(株)クラレ製、商品名:クラレポリオールC770)1molを4時間かけて滴下した。40℃にて2時間攪拌し、さらに1時間かけて70℃まで昇温させた。その後2-ヒドロキシエチルアクリレート(大阪有機化学工業(株)製、商品名:HEA)2molを2時間かけて滴下し、さらに2時間攪拌することでウレタンジアクリレート(UA1)を合成した。

- [0078] GPCシステム(東ソー(株)製、商品名:HLC-8220GPC)を用いて以下の条件にて測定したウレタンジアクリレート(UA1)の重量平均分子量は、標準ポリスチレン換算で6100であった。

(GPC測定条件)

カラム:「TSK-gel super HZM-M」、「TSK-gel HZM-M」、「TSK-gel HZ2000」

溶離液: THF

流量：0.35 ml/min

注入量：10 μ l

カラム温度：40℃

検出器：UV-8020。

[0079] [合成例2] ウレタンジアクリレート (UA2) の合成

合成例1と同じ装置に、2-ヒドロキシエチルアクリレート（大阪有機化学工業（株）製、商品名：HEA）2mol、ジラウリン酸n-ブチル錫（旭電化工業（株）製、商品名：アデカスタブBT-11）200ppm、ハイドロキノンモノメチルエーテル（川口化学工業（株）製、商品名：MQ）500ppmを仕込み、60℃に加温した。滴下漏斗でイソホロンジイソシアネート（住化バイエルウレタン（株）製、商品名：デスモジュールI）1molを4時間かけて滴下した。その後、60℃にて2時間攪拌してウレタンジアクリレート (UA2) を合成した。合成例1と同様に測定したウレタンジアクリレート (UA2) の重量平均分子量は580であった。

[0080] [実施例1]

(1) 活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の調製と塗装

表1に示す配合比で調製した樹脂組成物を、厚さ3mmのポリカーボネート樹脂板（帝人（株）製、商品名：パンライトL-1225Z）に、硬化被膜の厚みが8 μ mになるようにバーコート塗装した。次いで、塗装した樹脂板を60℃のオーブン中で3分間加熱して有機溶剤分を揮発させた。

[0081] (2) 塗膜の硬化性の評価

前記(1)で得られた乾燥した塗膜に、空气中で高圧水銀ランプを用いて、波長250nm～260nmのピーク照度が10mW/cm²で、この波長範囲の積算光量が5.8mJ/cm²、波長280nm～320nmのピーク照度が39mW/cm²で、この波長範囲の積算光量が27mJ/cm²、波長395nm～445nmのピーク照度が38mW/cm²で、この波長範囲の積算光量が27mJ/cm²の紫外線を照射し、指先で軽く触れてタックフリーか否かを確認した。タックフリーでない場合は、この紫外線照射工程を

タックフリーになるまで繰り返し行った。紫外線の照射回数により以下の基準で硬化性を評価した。その評価結果を表 1 に示す。

(硬化性の評価基準)

A : 紫外線の照射回数が 1 ~ 2 回

B : 紫外線の照射回数が 3 ~ 5 回

F : 紫外線の照射回数が 6 回以上

[0082] (3) 硬化被膜の耐摩耗性の評価

前記(1)で得られた乾燥した塗膜に、空气中で高圧水銀ランプを用いて波長 250 nm ~ 260 nm のピーク照度が 37 mW / cm² で、この波長範囲の積算光量が 470 mJ / cm²、波長 280 nm ~ 320 nm のピーク照度が 150 mW / cm² で、この波長範囲の積算光量が 2200 mJ / cm²、波長 395 nm ~ 445 nm のピーク照度が 140 mW / cm² で、この波長範囲の積算光量が 2200 mJ / cm² の紫外線を照射して硬化させた。このようにして得られた硬化被膜付の樹脂成形品の表面に形成された硬化被膜を、コーティングテスター(株)製の平面摩擦試験機に取り付けたボンスター販売(株)製のスチールウール #000 で、荷重 250 g / cm²、50 往復の条件で摩擦した。摩擦によるヘイズ増加値を(株)村上色彩技術研究所製のヘイズメーター HM-65W を用い、JIS-K7105 に従って測定した摩擦前後ヘイズ値から算出した。得られたヘイズ増加値により以下の基準で耐摩耗性を評価した。その評価結果を表 1 に示す。

(耐摩耗性の評価基準)

A : ヘイズ増加値が 1 % 未満

B : ヘイズ増加値が 1 % 以上 3 % 未満

F : ヘイズ増加値が 3 % 以上

[0083] (4) 硬化被膜付の樹脂成形品の耐候性評価

前記(3)と同様にして製造した硬化被膜付の樹脂成形品について、以下の方法で実施した耐候性試験前後のヘイズ値とイエローインデックス(YI)値を測定した。ヘイズ値は(株)村上色彩技術研究所製の前記ヘイズメー

ターを用いて測定した。Y I 値は瞬間マルチ測光システム（商品名：M C P D-3000、大塚電子（株）製）を用いて測定した三刺激値（X、Y、Z）から次式を用いて算出した。

$$\text{イエローインデックス (Y I) 値} = 100 \times (1.28 \times X - 1.06 \times Z) / Y$$

[0084] （耐候性試験の方法）

使用装置：サンシャインカーボンウエザオメーター（スガ試験機（株）製、W E L S U N-H C-B 型）耐候試験機

試験条件：ブラックパネル温度 $63 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 、降雨 12 分間、照射 48 分間のサイクルの条件で 1500 時間

[0085] ＜透明度による耐候性の評価＞

耐候性試験後のヘイズ増加値により以下の基準で透明度を評価した。その評価結果を表 1 に示す。

（透明度の評価基準）

A：ヘイズ増加値が 0.5 % 未満

B：ヘイズ増加値が 0.5 % 以上 3 % 未満

F：ヘイズ増加値が 3 % 以上

[0086] ＜黄変度による耐候性の評価＞

耐候性試験前後の Y I 増加値により以下の基準で黄変度を評価した。その評価結果を表 1 に示す。

（黄変度の評価基準）

A：Y I 増加値が 1 未満

B：Y I 増加値が 1 以上 3 未満

F：Y I 増加値が 3 以上

[0087] [実施例 2～14 及び比較例 1～6]

活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の組成を表 1 から 3 に示す配合に変更した以外は、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、これを用いて硬化被膜付の樹脂成形品を作製し、評価を行った。その評価

結果を表1から3に示す。

[0088] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
塗料組成物(部)	A成分	UA1	25	40	10	—	25	25
		UA2	—	—	—	25	—	—
	B成分	DPHA	75	60	90	75	—	75
		DPCA-20	—	—	—	—	75	—
	その他の重合性成分	TMPTA	—	—	—	—	10	—
	C1成分	BNP	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	—
		Irg. 127	—	—	—	—	—	0.67
	C2成分	MMMP	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
		TPO	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33
	C3成分	BTPO	—	—	—	—	—	—
	その他の光重合開始剤	MPG	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
		HHBT	6.67	6.67	6.67	6.67	6.67	6.67
	D成分	OHBT	—	—	—	—	—	—
		HBPB	—	—	—	—	—	—
	E成分	Tin. 123	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
評価結果	表面調整剤	L-7001	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	希釈溶剤	PGM	189	189	189	189	189	189
		酢酸ブチル	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33
		ECA	5	5	5	5	5	5
	合計		313.04	313.04	313.04	313.04	313.04	313.04
	硬化性	紫外線照射回数	2	2	1	1	2	2
		評価	A	A	A	A	B	A
	耐摩耗性	ヘイズ増加値(%)	0.3	1.1	0.2	0.1	0.8	0.2
		評価	A	B	A	A	A	A
	耐候性	ヘイズ増加値(%)	0.1	0.1	0.3	2.1	0.1	1.9
		評価	A	A	A	B	A	B
		YI増加値	0.6	0.7	0.5	0.8	0.5	0.7
		評価	A	A	A	A	A	A
	透明度							
	黄変度							

[0089]

[表2]

		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
		25	25	25	25	25	25	25
塗料組成物 (部)	A成分	UA1	—	—	—	—	—	—
	UA2	—	—	—	—	—	—	—
B成分	DPHA	75	75	75	75	75	75	75
	DPCA-20	—	—	—	—	—	—	—
その他の重合性成分	TMPTA	—	—	—	—	—	—	—
	BNP	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
C1成分	Irg. 127	—	—	—	—	—	—	—
	MMMP	1.33	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67	0.67
C2成分	TPO	1.33	—	1.33	1.33	1.33	1.33	1.33
	BTPO	—	0.67	—	—	—	—	—
C3成分	MPG	0.67	0.67	—	0.67	0.67	0.67	0.67
	HHBT	6.67	6.67	6.67	10	—	—	6.67
その他の光重合開始剤	OHBT	—	—	—	—	6.67	—	—
	HBPB	—	—	—	—	—	6.67	—
D成分	Tin. 123	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	—
	L-7001	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
表面調整剤	PGM	189	189	189	189	189	189	189
	酢酸ブチル	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33
希釈溶剤	ECA	5	5	5	5	5	5	5
	合計	313.7	312.38	312.37	316.37	313.04	313.04	312.54
硬化性	紫外線照射回数	1	2	2	2	2	2	2
	評価	A	A	A	A	A	A	A
耐摩耗性	ヘイズ増加値(%)	0.3	0.3	0.3	0.4	0.7	0.3	0.2
	評価	A	A	A	A	A	A	A
透明度	ヘイズ増加値(%)	0.2	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.5
	評価	A	A	A	A	A	A	B
耐候性	YI増加値	0.8	0.8	0.7	0.4	0.2	1.5	0.8
	評価	A	A	A	A	A	B	A
黄変度	YI増加値	0.8	0.8	0.7	0.4	0.2	1.5	0.8
	評価	A	A	A	A	A	B	A
評価結果								

[0090]

[表3]

塗料組成物 (部)		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
A成分	UA1	—	100	25	25	25	25
	UA2	—	—	—	—	—	—
B成分	DPHA	100	—	75	75	75	75
	DPCA-20	—	—	—	—	—	—
その他の重合性成分	TMPTA	—	—	—	—	—	—
	BNP	0.67	0.67	—	0.84	1.11	0.67
C1成分	Irg. 127	—	—	—	—	—	—
	MMMP	0.67	0.67	0.84	—	1.11	0.67
C2成分	TPO	1.33	1.33	1.66	1.66	—	1.33
	BTPO	—	—	—	—	—	—
その他の光重合開始剤	MPG	0.67	0.67	0.84	0.84	1.11	0.67
	HHBT	6.67	6.67	6.67	6.67	6.67	—
D成分	OHBT	—	—	—	—	—	—
	HBPB	—	—	—	—	—	—
E成分	Tin. 123	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	L-7001	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
表面調整剤	PGM	189	189	189	189	189	189
	酢酸ブチル	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33	8.33
希釈溶剤	ECA	5	5	5	5	5	5
	合計	313.04	313.04	313.04	313.04	313.03	306.37
硬化性	紫外線照射回数	1	4	5<	5<	3	1
	評価	A	B	F	F	B	A
耐摩耗性	ヘイズ増加値(%)	0.1	7.8	1.5	0.4	0.3	0.2
	評価	A	F	B	A	A	A
耐候性	ヘイズ増加値(%)	5.8	0.1	0.2	0.2	2.5	3.1
	評価	F	A	A	A	F	F
透明度	YI増加値	1.2	0.5	0.8	0.7	1.7	8.2
	評価	B	A	A	A	B	F
評価結果							

[0091] 実施例及び比較例で使用した光重合開始剤の254 nm、302 nm及び405 nmにおける吸光係数を表4に示す。

[0092]

[表4]

光重合開始剤	吸光係数 β [ml/(g·cm)]		
	254nm	302nm	405nm
BNP	91430	1720	0
Irg. 127	73400	1124	7
MMMP	3936	60630	0
TPO	5096	3004	165
BTPO	19530	18230	899
MPG	9245	634	0

[0093] 表1から表4中の略号は以下の通りである。

- ・「UA1」：合成例1で合成したウレタンジアクリレート (UA1)
- ・「UA2」：合成例2で合成したウレタンジアクリレート (UA2)
- ・「DPHA」：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (日本化薬 (株) 製、商品名：KAYARAD DPHA)
- ・「DPCA-20」：1分子あたり2個のカプロラクトンにより変性されたジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (日本化薬 (株) 製、商品名：KAYARAD DPCA-20)
- ・「TMP TA」：トリメチロールプロパントリアクリレート (大阪有機化学工業 (株) 製、商品名：TMP 3A-3)
- ・「BNP」：ベンゾフェノン (大同化成工業 (株) 製、商品名：BENZOPHENONE)
- ・「Irg. 127」：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 (BASF社製、商品名：イルガキュア127)
- ・「MMMP」：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 (BASF社製、商品名：イルガキュア907)
- ・「TPO」：2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィン

オキサイド（BASF社製、商品名：ルシリンTPO）

・「BTPO」：ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキサイド（BASF社製、商品名：イルガキュア819）

・「MPG」：メチルフェニルグリオキシレート（昭和興産（株）製、商品名：VICURE55）

・「HHBT」：2-[4-(2-ヒドロキシ-3-ドデシロキシ-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-トリアジンと2-[4-(2-ヒドロキシ-3-トリデシロキシ-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-トリアジンの混合物（BASF社製、商品名：チヌビン400）

・「OHBT」：2-[4-(オクチル-2-メチルエタノエート)オキシ-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-[ビス（4-フェニルフェニル）]-1,3,5-トリアジン（BASF社製、商品名：チヌビン479）

・「HBPB」：2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール（BASF社製、商品名：チヌビンPS）

・「Tin. 123」：デカンジカルボン酸と2,2,6,6-テトラメチル-1-オクトキシ-4-ピペリジノールとのジエステル化合物と1,1-ジメチルエチルヒドロパーオキシドとオクタンとの反応生成物（BASF社製、商品名：チヌビン123）

・「L-7001」：オクタメチルシクロテトラシロキサン（東レ・ダウコーニング（株）製、商品名：L-7001）

・「PGM」：プロピレングリコールモノメチルエーテル（（株）ダイセル製、商品名：メトキシプロパノール）

・「酢酸ブチル」：酢酸ブチル（日本合成化学工業（株）製、商品名：酢酸ブチル）

・「ECA」：エチルカルビトールアセテート（（株）ダイセル製、商品名：エチルジグリコルアセテート）

[0094] 表 1 から 3 に示す評価結果より、A 成分、B 成分、C 1 成分、C 2 成分、C 3 成分及び D 成分を含む実施例は、硬化性、耐摩耗性及び耐候性がいずれも良好であることが分かった。

[0095] 一方、A 成分を含まない比較例 1 は耐候性試験後の透明性が不良であり、B 成分を含まない比較例 2 は耐摩耗性が不良であった。C 1 成分を含まない比較例 3 と C 2 成分を含まない比較例 4 は硬化性が不良であり、C 3 成分を含まない比較例 5 は耐候性試験後の透明性が不良であった。D 成分を含まない比較例 6 は耐候性試験後の透明性及び黄変性が不良であった。

請求の範囲

- [請求項1] ポリイソシアネート及びヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートを含む原料から合成されるウレタンポリ（メタ）アクリレート（A）；
 5官能以上の（メタ）アクリレート（B）；
 メタノール中で測定した254nmにおける単位重量あたりの吸光係数が50000ml/g・cm以上である光重合開始剤（C1）；
 前記（C1）以外の光重合開始剤であって、メタノール中で測定した302nmにおける単位重量あたりの吸光係数が50000ml/g・cm以上である光重合開始剤（C2）；
 前記（C1）及び前記（C2）以外の光重合開始剤であって、メタノール中で測定した405nmにおける単位重量あたりの吸光係数が100ml/g・cm以上である光重合開始剤（C3）；並びに
 紫外線吸収剤（D）
 を含む活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。
- [請求項2] ビニル基を有する重合性成分の総量に対して、前記（A）が0.1質量%以上50質量%以下、前記（B）が50質量%以上99.9質量%以下であり、ビニル基を有する重合性成分の総量100質量部に対して、前記（C1）が0.1質量部以上5質量部以下、前記（C2）が0.1質量部以上5質量部以下、前記（C3）が0.1質量部以上5質量部以下、前記（D）が0.1質量部以上15質量部以下である、請求項1に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。
- [請求項3] 前記（D）として、290nm以上400nm以下の領域における最大吸収波長が290nm以上320nm以下の範囲にある紫外線吸収剤（D1）を含む、請求項1又は2に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。
- [請求項4] さらにヒンダードアミン系光安定剤（E）を含む、請求項1から3のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項1から4のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

脂組成物を、樹脂成形品の少なくとも一部の表面に塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜に活性エネルギー線を照射して硬化させることにより硬化被膜を形成してなる樹脂成形品。

[請求項6] 硬化被膜の膜厚が $2\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下である請求項5に記載の樹脂成形品。

[請求項7] 硬化被膜を形成してなる前記樹脂成形品が自動車用ヘッドランプレンズである請求項5又は6に記載の樹脂成形品。

[請求項8] 樹脂成形品の少なくとも一部の表面に請求項1～4のいずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜に活性エネルギー線を照射して硬化させることにより硬化被膜を形成する請求項5から7のいずれか1項に記載の樹脂成形品の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/066858

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F290/06(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D175/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F290, 299, C08F2, C08J7/04, C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2007-131837 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 31 May 2007 (31.05.2007), claims; paragraphs [0035] to [0038]; examples & WO 2007/043570 A1	1-6, 8 7
Y A	JP 2003-26715 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 29 January 2003 (29.01.2003), claims; paragraphs [0029], [0038] to [0047], [0054], [0058] (Family: none)	1-6, 8 7
Y A	JP 2009-67827 A (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 02 April 2009 (02.04.2009), claims; paragraphs [0002], [0025] to [0027]; examples & CN 101386717 A	1-6, 8 7

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 August 2015 (05.08.15)

Date of mailing of the international search report
15 September 2015 (15.09.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/066858

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-248233 A (Nagase Chemtex Corp.), 12 September 2000 (12.09.2000), claims; paragraphs [0044] to [0046]; examples & US 6326414 B1	1-6, 8
Y	JP 2000-26806 A (Nagase-Ciba Ltd.), 25 January 2000 (25.01.2000), claims; paragraphs [0033] to [0036] & US 6335382 B1 & WO 2004/074391 A1	1-6, 8
A	JP 2002-275392 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 25 September 2002 (25.09.2002), claims (Family: none)	1-8
A	JP 2005-132962 A (Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.), 26 May 2005 (26.05.2005), claims (Family: none)	1-8
A	WO 2011/115162 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 22 September 2011 (22.09.2011), claims & JP 5573836 B & US 2013/0004718 A1 & CN 102791755 A & TW 201144940 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F290/06(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D175/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F290, 299, C08F2, C08J7/04, C09D

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2007-131837 A（大日本インキ化学工業株式会社）2007.05.31, 特許請求の範囲、[0035]-[0038]実施例 & WO 2007/043570 A1	1 - 6, 8 7
Y A	JP 2003-26715 A（信越ポリマー株式会社）2003.01.29, 特許請求の範囲、[0029][0038]-[0047][0054][0058]（ファミリーなし）	1 - 6, 8 7
Y A	JP 2009-67827 A（豊田合成株式会社）2009.04.02, 特許請求の範囲、[0002][0025]-[0027]実施例 & CN 101386717 A	1 - 6, 8 7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 9 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

渡辺 陽子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 2 7 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2000-248233 A (ナガセケムテックス株式会社) 2000.09.12, 特許請求の範囲、[0044]-[0046]、実施例 & US 6326414 B1	1 - 6 , 8
Y	JP 2000-26806 A (長瀬チバ株式会社) 2000.01.25, 特許請求の範囲、[0033]-[0036] & US 6335382 B1 & WO 2004/074391 A1	1 - 6 , 8
A	JP 2002-275392 A (大日本インキ化学工業株式会社) 2002.09.25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 8
A	JP 2005-132962 A (綜研化学株式会社) 2005.05.26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1 - 8
A	WO 2011/115162 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2011.09.22, 特許請求の範囲 & JP 5573836 B & US 2013/0004718 A1 & CN 102791755 A & TW 201144940 A	1 - 8