(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
2017 年 5 月 18 日(18.05.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/081963 A1

(51) 国際特許分類:
*C09D 163/00* (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
*B32B 27/34* (2006.01) *C09D 7/06* (2006.01)
*B32B 27/38* (2006.01) *C09D 179/08* (2006.01)
*C08G 59/24* (2006.01) *C09D 5/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/079741

(22) 国際出願日: 2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)

(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 2015-220433 2015 年 11 月 10 日(10.11.2015) JP

(71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町３番１号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 磯部　豊(ISOBE Yutaka); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家１２３９　株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 水元　清治(MIZUMOTO Kiyoharu); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家１２３９　株式会社ダイセル内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 鍬田　充生，外(KUWATA Mitsuo et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満６丁目３番１７号　みなと梅田ビル６階　鍬田充生特許事務所 Osaka (JP).

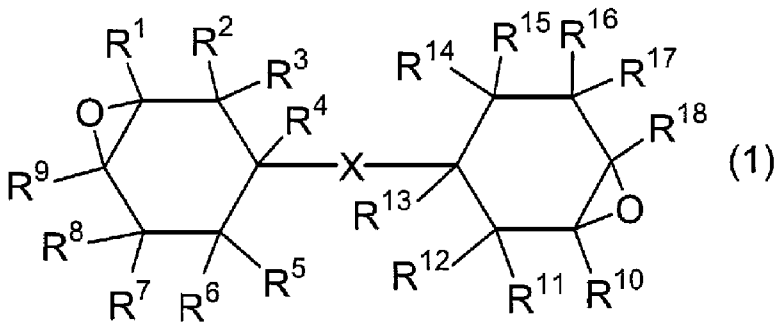
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, 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**: SURFACE TREATMENT KIT AS WELL AS COMPOSITE MOLDED ARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 表面処理キット並びに複合成形体及びその製造方法




(1)

(57) **Abstract**: Treating the surface of a metal molded article by using a surface treatment kit that includes a curable liquid composition (A) containing an alicyclic epoxy compound represented by formula (1) and a liquid composition (B) containing a polyamide-imide resin makes it possible to impart slidability and heat resistance to the surface of the molded article. (In the formula, $R^1$-$R^{18}$ are the same or different and represent a hydrogen atom, halogen atom, oxo group, hydroxy group, hydroperoxy group, amino group, sulfo group, or organic group; and X represents a direct bond or a linking group)

(57) 要約: 下記式（１）で表される脂環式エポキシ化合物を含む硬化性液状組成物（Ａ）とポリアミドイミド樹脂を含む液状組成物（Ｂ）とを含む表面処理キットで金属成形体の表面を処理すると、成形体の表面に摺動性と耐熱性とを付与できる。（式中、$R^1$～$R^{18}$は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、オキソ基、ヒドロキシ基、ヒドロパーオキシ基、アミノ基、スルホ基又は有機基を示し、Ｘは、直接結合又は連結基を示す）

WO 2017/081963 A1

# 明　細　書

## 発明の名称 ： 表面処理キット並びに複合成形体及びその製造方法

## 技術分野

[0001] 本発明は、摺動性や耐熱性などを要求される成形体の表面を処理するための表面処理キット並びに複合成形体及びその製造方法に関する。

## 背景技術

[0002] 各種成形体の表面を処理するためのコーティング剤として、接着性に優れたエポキシ樹脂が利用されている。特開平７－１８９８０４号公報（特許文献１）には、ポリアミドイミド又はポリイミド及び固体潤滑材を含む耐磨耗性の第１コーティング層を形成した後、第１コーティング層の上に、第１コーティング層よりも低い硬度を有するエポキシ樹脂で形成された第２コーティング層を形成した内燃機関のピストンが開示されている。この文献では、初期なじみ性に優れ、フッ素樹脂を含む従来のエポキシ樹脂ベースの単層コーティングに対して、耐磨耗性を向上させるために、第１コーティング層をポリアミドイミド又はポリイミドで形成している。

[0003] しかし、この文献には、エポキシ樹脂の詳細は記載されておらず、汎用のエポキシ樹脂では摺動性や剛性（硬さ）が低い。

[0004] 特開２００８－１８９８５３号公報（特許文献２）には、自動車クリア塗料、プラスチックフィルム用トップコート剤、プラスチック部品保護用コート剤、カラーフィルター保護膜形成用コート剤などに好適に利用できる光硬化性樹脂組成物として、３，４，３’４’－ジエポキシビシクロヘキシル化合物を含む脂環式ジエポキシ化合物と、この脂環式ジエポキシ化合物以外のエポキシ化合物、オキセタン化合物、ビニルエーテル化合物、アクリル系重合体及び２～６官能ポリオール化合物からなる群より選択された少なくとも１種の化合物との組み合わせが開示されている。

[0005] しかし、この組成物で形成された塗膜でも、耐熱性が低く、摺動性や剛性が十分でない。

[0006] 特開２０１４－１９１１７３号公報（特許文献３）には、プラスチック基材の少なくとも一方の表面に、３，４，３’４’－ジエポキシビシクロヘキシルと、水酸基含有シリコーン化合物及び／又はシリカフィラーと、酸発生剤とを含む硬化性組成物で形成されたハードコート層が積層されたハードコートフィルムが開示されている。

[0007] しかし、このハードコート層は、プラスチック基材の表面に形成することが前提であり、この文献では耐熱性の向上は意図されていない。

[0008] 特に、汎用の接着剤として利用されているビスフェノールＡ型エポキシ化合物などのエポキシ樹脂に比べて、脂環式エポキシ化合物は、一般的に摺動性や剛性に優れるものの、接着性や密着性が低い特性を有している。さらに、摺動性と密着性とは相反する特性であり、両特性を両立させるのは困難であった。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0009] 特許文献1：特開平７－１８９８０４号公報（請求項１、段落［０００２］［０００３］、表１）

特許文献2：特開２００８－１８９８５３号公報（請求項１、段落［００１４］、実施例）

特許文献3：特開２０１４－１９１１７３号公報（請求項１）

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0010] 従って、本発明の目的は、成形体の表面に摺動性と耐熱性とを付与できる表面処理キット及びこのキットで形成された積層体又は硬化性組成物並びに前記キットで処理して得られた複合成形体及びその製造方法を提供することにある。

[0011] 本発明の他の目的は、コーティングにより成形体の表面に、剛性の高い被膜を高い密着力で形成できる表面処理キット及びこのキットで形成された積

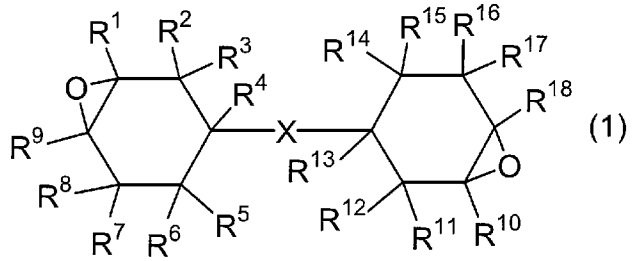
層体又は硬化性組成物並びに前記キットで処理して得られた複合成形体及びその製造方法を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、特定の脂環式エポキシ化合物を含む硬化性液状組成物と、ポリアミドイミド樹脂を含む液状組成物とを組み合わせて成形体の表面を処理することにより、成形体の表面に摺動性と耐熱性とを付与できることを見出し、本発明を完成した。

[0013] すなわち、本発明の表面処理キットは、金属で形成された成形体の表面を処理するための表面処理キットであって、式（１）

[0014] [化1]




(1)

[0015] （式中、Ｒ１～Ｒ１８は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、オキソ基、ヒドロキシ基、ヒドロパーオキシ基、アミノ基、スルホ基又は有機基を示し、Ｘは、直接結合又は連結基を示す）

で表される脂環式エポキシ化合物を含む硬化性液状組成物（Ａ）と、ポリアミドイミド樹脂を含む液状組成物（Ｂ）とを含む。

[0016] 前記硬化性液状組成物（Ａ）は硬化剤及び／又はレベリング剤をさらに含んでいてもよい。前記液状組成物（Ｂ）は、フッ素化合物、金属硫化物及び炭素材からなる群より選択された少なくとも１種の固体潤滑剤をさらに含んでいてもよい。前記式（１）において、Ｒ１～Ｒ１８のうち、少なくとも１つが水素原子であり、かつＸは直接結合であってもよい。

[0017] 本発明には、ポリアミドイミド樹脂を含む第１層と、前記硬化性液状組成物（Ａ）の硬化物を含む第２層とを有する積層体も含まれる。前記第２層の微小硬度計による押し込み硬さは３００Ｎ／ｍｍ$^2$以上であってもよい。前記

第２層の表面の算術平均粗さＲａは１～１００ｎｍ程度である。前記第２層の平均厚みは、第１層の平均厚みに対して２～１００倍程度であってもよい。また、本発明には、金属で形成された成形体と、この成形体に積層された前記積層体とを含み、かつこの積層体の第１層が前記成形体に接合又は接着している複合成形体も含まれる。前記金属はアルミニウム単体又はアルミニウムを含む合金であってもよい。この複合成形体は摺動部材であってもよい。前記複合成形体は、金属で形成された成形体の表面に、前記液状組成物（Ｂ）をコーティングして固化する第１層形成工程、得られた第１層の表面に、前記硬化性液状組成物（Ａ）をコーティングして硬化する第２層形成工程を含む製造方法によって製造されてもよい。

## 発明の効果

[0018] 本発明では、特定の脂環式エポキシ化合物を含む硬化性液状組成物と、ポリアミドイミド樹脂を含む液状組成物との組み合わせで成形体の表面が処理されるため、成形体の表面に摺動性と耐熱性とを付与できる。さらに、密着性の低い脂環式エポキシ化合物を用いるにも拘わらず、ポリアミドイミド樹脂との組み合わせによって、コーティングにより成形体の表面に、剛性の高い被膜を高い密着力で形成できる。

## 発明を実施するための形態

[0019] ［硬化性液状組成物（Ａ）］

本発明の表面処理キットは、金属で形成された成形体の表面を処理するための表面処理キットであり、脂環式エポキシ化合物を含む硬化性液状組成物（Ａ）を含む。

[0020] （脂環式エポキシ化合物）

脂環式エポキシ化合物は、前記式（１）で表され、前記式（１）のＲ$^{1}$～Ｒ$^{18}$において、ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

[0021] 有機基としては、炭素原子を含む限り、特に限定されず、例えば、炭化水素基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキル

オキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルチオ基、アルケニルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基、エポキシ基、エポキシ含有基、オキセタニル基、オキセタニル含有基、シアノ基、イソシアナート基、カルバモイル基、イソチオシアナート基、置換アミノ基などが挙げられる。

[0022] 炭化水素基には、例えば、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基が含まれる。

[0023] 脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基が挙げられる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、イソオクチル基、デシル基、ドデシル基などの$C_{1-20}$アルキル基（好ましくは$C_{1-10}$アルキル基、さらに好ましくは$C_{1-4}$アルキル基）などが挙げられる。アルケニル基としては、例えば、ビニル基、アリル基、メタリル基、１－プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基などの$C_{2-20}$アルケニル基（好ましくは$C_{2-10}$アルケニル基、さらに好ましくは$C_{2-4}$アルケニル基）などが挙げられる。アルキニル基としては、例えば、エチニル基、プロピニル基などの$C_{2-20}$アルキニル基（好ましくは$C_{2-10}$アルキニル基、さらに好ましくは$C_{2-4}$アルキニル基）などが挙げられる。

[0024] 脂環式炭化水素基としては、例えば、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、シクロドデシル基などの$C_{3-12}$シクロアルキル基（特に$C_{5-8}$シクロアルキル基）；シクロヘキセニル基などの$C_{3-12}$シクロアルケニル基；ビシクロヘプタニル基、ビシクロヘプテニル基などの$C_{4-15}$架橋環式炭化水素基などが挙げられる。

[0025] 芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基などの$C_{6-14}$アリール基（特に$C_{6-10}$アリール基）などが挙げられる。

[0026] アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロピルオキシ基、ブトキシ基、イソブチルオキシ基などの$C_{1-10}$アルコキシ

基（好ましくは$C_{1-6}$アルコキシ基、さらに好ましくは$C_{1-4}$アルコキシ基）などが挙げられる。アルケニルオキシ基としては、例えば、アリルオキシ基などの$C_{2-10}$アルケニルオキシ基（好ましくは$C_{2-6}$アルケニルオキシ基、さらに好ましくは$C_{2-4}$アルケニルオキシ基）が挙げられる。アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、トリルオキシ基、ナフチルオキシ基などの$C_{6-20}$アリールオキシ基（特に$C_{6-14}$アリールオキシ基）などが挙げられる。アラルキルオキシ基としては、例えば、ベンジルオキシ基、フェネチルオキシ基などの$C_{7-20}$アラルキルオキシ基（特に$C_{7-18}$アラルキルオキシ基）などが挙げられる。

[0027] アシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、（メタ）アクリロイル基、ベンゾイル基などの$C_{1-20}$アシル基（特には$C_{1-12}$アシル基）などが挙げられる。アシルオキシ基としては、例えば、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、（メタ）アクリロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基などの$C_{1-20}$アシルオキシ基（特には$C_{1-12}$アシルオキシ基）などが挙げられる。

[0028] アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基などの$C_{1-6}$アルキルチオ基（特に$C_{1-4}$アルキルチオ基）などが挙げられる。アルケニルチオ基としては、例えば、アリルチオ基などの$C_{2-6}$アルケニルチオ基（特に$C_{2-4}$アルケニルチオ基）などが挙げられる。アリールチオ基としては、例えば、フェニルチオ基、トリルチオ基、ナフチルチオ基などの$_{6-20}$アリールチオ基（特に$C_{6-14}$アリールチオ基）などが挙げられる。アラルキルチオ基としては、例えば、ベンジルチオ基、フェネチルチオ基などの$C_{6-20}$アラルキルチオ基（特に$C_{7-18}$アラルキルチオ基）などが挙げられる。

[0029] アルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基などの$C_{1-10}$アルコキシ－カルボニル基（特に$C_{1-6}$アルコキシ－カルボニル基）などが挙げられる。アリールオキシカルボニル基としては、例えば、フェノキシカルボニル基、トリルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル

基などの$C_{6-20}$アリールオキシ－カルボニル基（特に$C_{6-14}$アリールオキシ－カルボニル基）などが挙げられる。アラルキルオキシカルボニル基としては、例えば、ベンジルオキシカルボニル基などの$C_{7-20}$アラルキルオキシ－カルボニル基（特に$C_{7-18}$アラルキルオキシ－カルボニル基）などが挙げられる。

[0030] エポキシ含有基としては、例えば、グリシジル基、グリシジルオキシ基などが挙げられる。オキセタニル含有基としては、例えば、エチルオキセタニルオキシ基などの$C_{1-10}$アルキルオキセタニルオキシ基などが挙げられる。

[0031] 置換アミノ基としては、例えば、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのモノ又はジアルキルアミノ基（特にモノ又はジ－$C_{1-6}$アルキルアミノ基）、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などのアシルアミノ基（特に$C_{1-11}$アシルアミノ基）などが挙げられる。

[0032] これらの有機基は、二種以上の有機基を組み合わせた（結合した）基であってもよい。二種以上の有機基の組み合わせとしては、例えば、脂肪族炭化水素基と脂環式炭化水素基との組み合わせ（シクロヘキシルメチル基、メチルシクロヘキシル基など）、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基との組み合わせ［ベンジル基、フェネチル基などの$C_{7-18}$アラルキル基（特に、$C_{7-10}$アラルキル基）、シンナミル基などの$C_{6-10}$アリール－$C_{2-6}$アルケニル基、トリル基などの$C_{1-4}$アルキル置換アリール基、スチリル基などの$C_{2-4}$アルケニル置換アリール基など］、アルコキシ基と脂肪族炭化水素基との組み合わせ（メトキシエチル基など）、脂肪族炭化水素基とアリールオキシ基との組み合わせ（メチルフェノキシ基など）などが挙げられる。

[0033] 前記有機基は、さらに置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、オキソ基、ヒドロキシ基、ヒドロパーオキシ基、アミノ基、スルホ基などが挙げられる。

[0034] これらのうち、$R^1$～$R^{18}$としては、水素原子、直鎖又は分岐鎖状の$C_{1-6}$アルキル基（特にメチル基などの直鎖状$C_{1-3}$アルキル基）などが汎用され、

剛性の点から、$R^1$～$R^{18}$のうち、少なくとも１つが水素原子であるのが好ましく、全てが水素原子であるのが特に好ましい。

[0035] Ｘにおいて、連結基としては、例えば、二価の炭化水素基、カルボニル基、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、アミド結合、ウレタン結合、及びこれらの連結基が複数連接した基などが挙げられる。前記二価の炭化水素基には、二価の脂肪族炭化水素基、二価の脂環式炭化水素基、二価の芳香族炭化水素基が含まれる。

[0036] 二価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基などが挙げられる。

[0037] アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、ブチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、イソヘキシレン基、オクタメチレン基、イソオクチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基などの$C_{1-20}$アルキレン基などが挙げられる。

[0038] アルケニレン基としては、例えば、ビニレン基、アリレン基、メタリレン基、１－プロペニレン基、イソプロペニレン基、１－ブテニレン基、２－ブテニレン基、ブタジエニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、オクテニレン基などの$C_{2-20}$アルケニレン基などが挙げられる。アルケニレン基は、炭素－炭素二重結合の一部又は全部がエポキシ化されたアルケニレン基であってもよい。

[0039] アルキニレン基としては、例えば、エチニレン基、プロピニレン基などの$C_{2-20}$アルキニレン基などが挙げられる。

[0040] 二価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、１，２－シクロペンチレン基、１，３－シクロペンチレン基、シクロペンチリデン基、１，３－シクロヘキシレン基、１，４－シクロヘキシレン基、シクロヘキシリデン基、シクロドデカン－ジイル基などの$C_{3-12}$シクロアルキレン基（特に$C_{5-8}$シクロアルキレン基）；シクロヘキセニレン基などの$C_{3-12}$シクロアルケニレン基；ビシクロヘプタニレン基、ビシクロヘプテニレン基などの$C_{4-15}$架橋環式炭化水素連結基などが挙げられる。二

価の脂環式炭化水素基は、エポキシ基を有していてもよく、例えば、エポキシシクロヘキシレン基などのエポキシ$C_{5-12}$シクロアルキレン基であってもよい。

[0041] 二価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基などの$C_{6-14}$アリーレン基などが挙げられる。

[0042] これら二価の炭化水素基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、$R^1$～$R^{18}$で有機基の置換基として例示された置換基に加えて、メチル基やエチル基などの$C_{1-4}$アルキル基、メトキシ基やエトキシ基などの$C_{1-4}$アルコキシ基、カルボニル基などが挙げられる。

[0043] これらの連結基は、二種以上の連結基を組み合わせた（結合又は連接した）基であってもよい。二種以上の連結基の組み合わせとしては、例えば、二価の脂肪族炭化水素基と二価の脂環式炭化水素基との組み合わせ（例えば、シクロヘキシレンメチレン基、メチレンシクロヘキシレン基、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイル基、ジシクロヘキシルプロパン－４，４’－ジイル基など）、二価の脂肪族炭化水素基と二価の芳香族炭化水素基との組み合わせ（例えば、トリレン基、キシリレン基、ジフェニルメタン－４，４’－ジイル基、ジフェニルプロパン－４，４’－ジイル基など）、エステル結合と二価の炭化水素基との組み合わせ（例えば、カルボニルオキシメチレン基、カルボニルオキシ水添キシリレンオキシカルボニル基など）、カーボネート結合と二価の炭化水素基との組み合わせ（例えば、メチレンオキシカルボニルオキシメチレン基、メチレンオキシカルボニルオキシ水添キシリレンオキシカルボニルオキシメチレン基など）、複数のエステル結合の組み合わせ（例えば、ポリカプロラクトンなどのポリエステル結合など）、複数のエーテル結合の組み合わせ（例えば、ポリオキシエチレン基などのポリエーテル結合など）、複数のエーテル結合と複数のエステル結合との組み合わせ（ポリエーテルエステル結合）、複数のウレタン結合の組み合わせ（ポリウレタン結合）、エポキシシクロアルキレン基とポリエステル結合との組み合わせなどが挙げられる。

[0044] これらのうち、Ｘとしては、直接結合、アルキレン基（メチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、エチレン基などのＣ$_{1-4}$アルキル基を有していてもよいＣ$_{1-4}$アルキレン基など）、エーテル結合含有基（例えば、メチレンオキシメチレン基などのＣ$_{1-4}$アルキレンオキシＣ$_{1-4}$アルキレン基など）、エステル結合とアルキレン基との組み合わせ（例えば、カルボニルオキシメチレン基などのカルボニルオキシＣ$_{1-4}$アルキレン基など）、カーボネート結合とアルキレン基との組み合わせ（例えば、メチレンオキシカルボニルオキシメチレン基などのＣ$_{1-4}$アルキレンオキシカルボニルオキシＣ$_{1-4}$アルキレン基など）などが好ましく、摺動性（表面平滑性）及び剛性に優れる点から、直接結合が特に好ましい。

[0045] 前記式（１）で表される脂環式エポキシ化合物は、同一の脂環式エポキシ化合物のみであってもよく、置換基Ｒ$^{1}$～Ｒ$^{18}$及び／又は基Ｘの種類が異なる複数種の脂環式エポキシ化合物の組み合わせであってもよい。

[0046] 好ましい脂環式エポキシ化合物としては、例えば、３，４，３’，４’－ジエポキシビシクロヘキシル、（３，４，３’，４’－ジエポキシ－６－メチル）ビシクロヘキシルなどのメチル基などのＣ$_{1-4}$アルキル基を有していてもよいジエポキシビＣ$_{5-8}$シクロアルキル；３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（３，４－エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート、３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルメチル（３，４－エポキシ－６－メチル）シクロヘキサンカルボキシレートなどのＣ$_{1-4}$アルキル基を有していてもよいエポキシＣ$_{5-8}$シクロアルキルＣ$_{1-4}$アルキル（エポキシ）Ｃ$_{5-8}$シクロアルカンカルボキシレートなどが挙げられる。これらの脂環式エポキシ化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0047] （硬化剤）

硬化性液状組成物（Ａ）は、さらに硬化剤を含むのが好ましい。硬化剤としては、カチオン重合開始剤（酸発生剤）や慣用の硬化剤［例えば、酸及び酸無水物系硬化剤、アミン系硬化剤、ポリアミノアミド系硬化剤、イミダゾール系硬化剤、有機酸ヒドラジド系硬化剤、潜在性硬化剤（ジシアンジアミ

ド類など）、ポリメルカプタン系硬化剤、フェノール系硬化剤など］などが挙げられる。

[0048] これらのうち、カチオン重合開始剤（酸発生剤）やアミン系硬化剤が汎用される。カチオン重合開始剤には、重合の種類に応じて、光酸発生剤及び熱酸発生剤が含まれる。

[0049] 光酸発生剤としては、例えば、スルホニウム塩（スルホニウムイオンとアニオンとの塩）、ヨードニウム塩（ヨードニウムイオンとアニオンとの塩）、セレニウム塩（セレニウムイオンとアニオンとの塩）、アンモニウム塩（アンモニウムイオンとアニオンとの塩）、ホスホニウム塩（ホスホニウムイオンとアニオンとの塩）、遷移金属錯体イオンとアニオンとの塩などが挙げられる。これらの光酸発生剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの光酸発生剤のうち、反応性を向上でき、硬化物の硬度を向上できる点から、酸性度の高い酸発生剤、例えば、スルホニウム塩が好ましい。

[0050] スルホニウム塩としては、例えば、トリフェニルスルホニウム塩、トリ－ｐ－トリルスルホニウム塩、トリ－ｏ－トリルスルホニウム塩、トリス（４－メトキシフェニル）スルホニウム塩、１－ナフチルジフェニルスルホニウム塩、２－ナフチルジフェニルスルホニウム塩、トリス（４－フルオロフェニル）スルホニウム塩、トリ－１－ナフチルスルホニウム塩、トリ－２－ナフチルスルホニウム塩、トリス（４－ヒドロキシフェニル）スルホニウム塩、ジフェニル［４－（フェニルチオ）フェニル］スルホニウム塩、[４－（４－ビフェニルチオ）フェニル]－４－ビフェニルフェニルスルホニウム塩、４－（ｐ－トリルチオ）フェニルジ－（ｐ－フェニル）スルホニウム塩などのトリアリールスルホニウム塩；ジフェニルフェナシルスルホニウム塩、ジフェニル４－ニトロフェナシルスルホニウム塩、ジフェニルベンジルスルホニウム塩、ジフェニルメチルスルホニウム塩などのジアリールスルホニウム塩；フェニルメチルベンジルスルホニウム塩、４－ヒドロキシフェニルメチルベンジルスルホニウム塩、４－メトキシフェニルメチルベンジルスルホニウム塩などのモノアリールスルホニウム塩；ジメチルフェナシルスルホニウム

塩、フェナシルテトラヒドロチオフェニウム塩、ジメチルベンジルスルホニウム塩などのトリアルキルスルホニウム塩などが挙げられる。これらのスルホニウム塩は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのスルホニウム塩のうち、トリアリールスルホニウム塩が好ましい。

[0051] カチオンと塩を形成するためのアニオン（対イオン）としては、例えば、$SbF_6^-$、$PF_6^-$、$BF_4^-$、フッ化アルキルフルオロリン酸イオン［$(CF_3CF_2)_3PF_3^-$、$(CF_3CF_2CF_2)_3PF_3^-$など］、$(C_6F_5)_4B^-$、$(C_6F_5)_4Ga^-$、スルホン酸アニオン（トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロエタンスルホン酸アニオン、ノナフルオロブタンスルホン酸アニオン、メタンスルホン酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン、ｐ－トルエンスルホン酸アニオンなど）、$(CF_3SO_2)_3C^-$、$(CF_3SO_2)_2N^-$、過ハロゲン酸イオン、ハロゲン化スルホン酸イオン、硫酸イオン、炭酸イオン、アルミン酸イオン、ヘキサフルオロビスマス酸イオン、カルボン酸イオン、アリールホウ酸イオン、チオシアン酸イオン、硝酸イオンなどが挙げられる。これらのアニオンのうち、溶解性などの点から、フッ化アルキルフルオロリン酸イオンが好ましい。

[0052] 光酸発生剤は市販の光酸発生剤を使用できる。市販の光酸発生剤としては、例えば、サンアプロ（株）製「ＣＰＩ－１０１Ａ」、「ＣＰＩ－１１０Ａ」、「ＣＰＩ－１００Ｐ」、「ＣＰＩ－１１０Ｐ」、「ＣＰＩ－２１０Ｓ」、「ＣＰＩ－２００Ｋ」などを利用できる。

[0053] 熱酸発生剤としては、例えば、アリールスルホニウム塩、アリールヨードニウム塩、アレン－イオン錯体、第４級アンモニウム塩、アルミニウムキレート、三フッ化ホウ素アミン錯体などが挙げられる。これらの熱酸発生剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの熱酸発生剤のうち、反応性を向上でき、硬化物の硬度を向上できる点から、酸性度の高い酸発生剤、例えば、アリールスルホニウム塩が好ましい。アニオンとしては、光酸発生剤と同様のアニオンなどが挙げられ、$SbF_6^-$などのアンチモンのフッ化物イオンであってもよい。

[0054] 熱酸発生剤も市販の熱酸発生剤を使用できる。市販の熱酸発生剤としては、例えば、三新化学工業（株）製「サンエイドＳＩ－６０Ｌ」、「サンエイドＳＩ－６０Ｓ」、「サンエイドＳＩ－８０Ｌ」、「サンエイドＳＩ－１００Ｌ」や、（株）ＡＤＥＫＡ製「ＳＰ－６６」、「ＳＰ－７７」などを利用できる。

[0055] アミン系硬化剤としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジプロピレンジアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、ポリプロピレントリアミンなどの脂肪族ポリアミン；メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス（４－アミノ－３－メチルジシクロヘキシル）メタン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、Ｎ－アミノエチルピペラジン、３，９－ビス（３－アミノプロピル）－３，４，８，１０－テトラオキサスピロ［５．５］ウンデカンなどの脂環式ポリアミン；ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、トリレン－２，４－ジアミン、トリレン－２，６－ジアミン、メシチレン－２，４－ジアミン、３，５－ジエチルトリレン－２，４－ジアミン、３，５－ジエチルトリレン－２，６－ジアミン、ビフェニレンジアミン、４，４－ジアミノジフェニルメタン、２，５－ナフチレンジアミン、２，６－ナフチレンジアミンなどの芳香族ポリアミンなどが挙げられる。これらのアミン系硬化剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのうち、脂肪族ポリアミン（エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミンなど）、脂環式ポリアミン（メンセンジアミン、イソホロンジアミンなど）、芳香族ポリアミン（キシレンジアミン、メタフェニレンジアミンなど）などが汎用される。

[0056] これらのうち、重合を促進し、硬化物の硬度を向上できる点から、カチオン重合開始剤（酸発生剤）が好ましい。

[0057] 硬化剤の割合は、硬化剤の種類に応じて、脂環式エポキシ化合物１００重

量部に対して０．０１～２００重量部（例えば０．１～１５０重量部）程度の範囲から選択できる。

[0058] カチオン重合開始剤の割合は、脂環式エポキシ化合物１００重量部に対して０．０１～１０重量部程度の範囲から選択でき、例えば０．０５～５重量部、好ましくは０．１～３重量部、さらに好ましくは０．３～２重量部（特に０．５～１．５重量部）程度である。カチオン重合開始剤の割合が少なすぎると、硬化反応の進行が低下し、硬化物の硬度が低くなる虞があり、多すぎると、組成物の保存安定性が低下したり、硬化物が着色する虞がある。

[0059] アミン系硬化剤などの慣用の硬化剤の割合は、脂環式エポキシ化合物１００重量部に対して、例えば５０～２００重量部、好ましくは８０～１５０重量部程度であってもよい。

[0060] （レベリング剤）

レベリング剤としては、表面張力低下能を有していればよく、慣用のレベリング剤（アセチレングリコールのエチレンオキサイド付加体など）を使用できるが、表面張力低下能に優れる点から、シリコーン系レベリング剤、フッ素系レベリング剤が好ましい。本発明では、前記脂環式エポキシ化合物とレベリング剤とを組み合わせることにより、表面平滑性を向上でき、摺動性を向上できる。さらに、特定のレベリング剤を用いることにより、硬度を維持できるだけでなく、配合割合を制御することにより硬度を向上させることもできる。

[0061] シリコーン系レベリング剤としては、ポリオルガノシロキサン骨格を有するレベリング剤であればよい。ポリオルガノシロキサン骨格としては、単官能性のＭ単位（一般的に$R_3SiO_{1/2}$で表される単位）、二官能性のＤ単位（一般的に$R_2SiO_{2/2}$で表される単位）、三官能性のＴ単位（一般的に$RSiO_{3/2}$で表される単位）、四官能性のＱ単位（一般的に$SiO_{4/2}$で表される単位）で形成されたポリオルガノシロキサンであればよいが、通常、Ｄ単位で形成されたポリオルガノシロキサンが使用される。ポリオルガノシロキサンの有機基（Ｒ）としては、前記脂環式エポキシ化合物の式（１）の$R^1$

～$R^{18}$として例示された炭化水素基の中から選択できるが、通常、$C_{1-4}$アルキル基、アリール基が使用され、メチル基、フェニル基（特にメチル基）が汎用される。シロキサン単位の繰り返し数（重合度）は、例えば２～３０００、好ましくは３～２０００、さらに好ましくは５～１０００程度である。

[0062] フッ素系レベリング剤としては、フルオロ脂肪族炭化水素骨格を有するレベリング剤であればよい。フルオロ脂肪族炭化水素骨格としては、例えば、フルオロメタン、フルオロエタン、フルオロプロパン、フルオロイソプロパン、フルオロブタン、フルオロイソブタン、フルオロｔ－ブタン、フルオロペンタン、フルオロヘキサンなどのフルオロ$C_{1-10}$アルカンなどが挙げられる。

[0063] これらのフルオロ脂肪族炭化水素骨格は、少なくとも一部の水素原子がフッ素原子に置換されていればよいが、摺動性及び剛性を向上できる点から、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロ脂肪族炭化水素骨格が好ましい。

[0064] さらに、フルオロ脂肪族炭化水素骨格は、エーテル結合を介した繰り返し単位であるポリフルオロアルキレンエーテル骨格を形成していてもよい。繰り返し単位としてのフルオロ脂肪族炭化水素基は、フルオロメチレン基、フルオロエチレン基、フルオロプロピレン基、フルオロイソプロピレン基などのフルオロ$C_{1-4}$アルキレン基からなる群より選択された少なくとも１種であってもよい。これらのフルオロ脂肪族炭化水素基は、同一であってもよく、複数種の組み合わせであってもよい。フルオロアルキレンエーテル単位の繰り返し数（重合度）は、例えば１０～３０００、好ましくは３０～１０００、さらに好ましくは５０～５００程度であってもよい。

[0065] これらの骨格のうち、カチオン硬化性シリコーン樹脂との親和性に優れ、ポリオルガノシロキサン骨格が好ましい。

[0066] このような骨格を有するレベリング剤は、各種の機能性を付与するために、加水分解縮合性基、エポキシ基に対する反応性基などの機能性基、ラジカル重合性基、ポリエーテル基、ポリエステル基、ポリウレタン基などを有し

ていてもよい。また、シリコーン系レベリング剤がフルオロ脂肪族炭化水素基を有していてもよく、フッ素系レベリング剤がポリオルガノシロキサン基を有していてもよい。

[0067] 加水分解性基としては、例えば、ヒドロキシシリル基；トリクロロシリル基などのトリハロシリル基；ジクロロメチルシリル基などのジハロ$C_{1-4}$アルキルシリル基；ジクロロフェニルシリル基などのジハロアリールシリル基；クロロジメチルシリル基などのハロジ$C_{1-4}$アルキルシリル基；トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基などのトリ$C_{1-4}$アルコキシシリル基；ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基などのジ$C_{1-4}$アルコキシ$C_{1-4}$アルキルシリル基；ジメトキシフェニルシリル基、ジエトキシフェニルシリル基などのジ$C_{1-4}$アルコキシアリールシリル基；メトキシジメチルシリル基、エトキシジメチルシリル基などの$C_{1-4}$アルコキシジ$C_{1-4}$アルキルシリル基；メトキシジフェニルシリル、エトキシジフェニルシリルなどの$C_{1-4}$アルコキシジアリールシリル基；メトキシメチルフェニルシリル基、エトキシメチルフェニルシリル基などの$C_{1-4}$アルコキシ$C_{1-4}$アルキルアリールシリル基などが挙げられる。これらのうち、反応性などの点から、トリメトキシシリル基などのトリ$C_{1-4}$アルコキシシリル基が好ましい。

[0068] エポキシ基に対する反応性基としては、例えば、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物基（無水マレイン酸基など）、イソシアネート基などが挙げられる。これらのうち、反応性などの点から、ヒドロキシル基、アミノ基、酸無水物基、イソシアネート基などが汎用され、取り扱い性や入手容易性などの点から、ヒドロキシル基が好ましい。

[0069] ラジカル重合性基としては、例えば、（メタ）アクリロイルオキシ基、ビニル基などが挙げられる。これらのうち、（メタ）アクリロイルオキシ基が汎用される。

[0070] ポリエーテル基としては、例えば、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシブチレン基、ポリオキシエチレン－ポリオキシプロピレン基などのポリオキシ$C_{2-4}$アルキレン基などが挙げられる。ポリエーテ

ル基において、オキシアルキレン基の繰り返し数（付加モル数）は、例えば、２～１０００、好ましくは３～１００、さらに好ましくは５～５０程度である。これらのうち、ポリオキシエチレン基やポリオキシプロピレン基などのポリオキシ$C_{2-3}$アルキレン基（特にポリオキシエチレン基）が好ましい。

[0071] ポリエステル基としては、例えば、ジカルボン酸（テレフタル酸などの芳香族カルボン酸やアジピン酸などの脂肪族カルボン酸など）とジオール（エチレングリコールなどの脂肪族ジオールなど）との反応により形成されるポリエステル基、環状エステル（例えば、カプロラクトンなどのラクトン類）の開環重合により形成されるポリエステル基などが挙げられる。

[0072] ポリウレタン基としては、例えば、慣用のポリエステル型ポリウレタン基、ポリエーテル型ポリウレタン基などが挙げられる。

[0073] これらの機能性基は、ポリオルガノシロキサン骨格又はフルオロ脂肪族炭化水素骨格に対して、直接結合で導入されていてもよく、連結基（例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、エーテル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、又はこれらを組み合わせた連結基など）を介して導入されていてもよい。

[0074] これらの機能性基のうち、脂環式エポキシ化合物と反応して、硬化物の硬度を向上できる点から、加水分解縮合性基、エポキシ基に対する反応性基が好ましく、エポキシ基に対する反応性基（特にヒドロキシル基）が特に好ましい。

[0075] なお、ヒドロキシル基は、（ポリ）オキシアルキレン基［（ポリ）オキシエチレン基など］の末端ヒドロキシル基であってもよい。このようなレベリング剤としては、例えば、ポリジメチルシロキサンなどのポリオルガノシロキサン骨格の側鎖に（ポリ）オキシエチレン基などの（ポリ）オキシ$C_{2-3}$アルキレン基が導入されたシリコーン系レベリング剤（ポリジメチルシロキサンポリオキシエチレンなど）、（ポリ）オキシエチレンなどの（ポリ）オキシ$C_{2-3}$アルキレン骨格の側鎖にフルオロ脂肪族炭化水素基が導入されたフッ素系レベリング剤（フルオロアルキルポリオキシエチレンなど）などが挙げ

られる。

[0076] シリコーン系レベリング剤としては、市販のシリコーン系レベリング剤を使用できる。市販のシリコーン系レベリング剤としては、例えば、ビックケミー・ジャパン（株）製ＢＹＫシリーズのレベリング剤（「ＢＹＫ－３００」、「ＢＹＫ－３０１／３０２」、「ＢＹＫ－３０６」、「ＢＹＫ－３０７」、「ＢＹＫ－３１０」、「ＢＹＫ－３１５」、「ＢＹＫ－３１３」、「ＢＹＫ－３２０」、「ＢＹＫ－３２２」、「ＢＹＫ－３２３」、「ＢＹＫ－３２５」、「ＢＹＫ－３３０」、「ＢＹＫ－３３１」、「ＢＹＫ－３３３」、「ＢＹＫ－３３７」、「ＢＹＫ－３４１」、「ＢＹＫ－３４４」、「ＢＹＫ－３４５／３４６」、「ＢＹＫ－３４７」、「ＢＹＫ－３４８」、「ＢＹＫ－３４９」、「ＢＹＫ－３７０」、「ＢＹＫ－３７５」、「ＢＹＫ－３７７」、「ＢＹＫ－３７８」、「ＢＹＫ－ＵＶ３５００」、「ＢＹＫ－ＵＶ３５１０」、「ＢＹＫ－ＵＶ３５７０」、「ＢＹＫ－３５５０」、「ＢＹＫ－ＳＩＬＣＬＥＡＮ３７００」、「ＢＹＫ－ＳＩＬＣＬＥＡＮ３７２０」など）、Ａｌｇｉｎ Ｃｈｅｍｉｅ社製ＡＣシリーズのレベリング剤（「ＡＣ ＦＳ１８０」、「ＡＣ ＦＳ３６０」、「ＡＣ Ｓ２０」など）、共栄社化学（株）製ポリフローシリーズのレベリング剤（「ポリフローＫＬ－４００Ｘ」、「ポリフローＫＬ－４００ＨＦ」、「ポリフローＫＬ－４０１」、「ポリフローＫＬ－４０２」、「ポリフローＫＬ－４０３」、「ポリフローＫＬ－４０４」など）、信越化学工業（株）製ＫＰシリーズのレベリング剤（「ＫＰ－３２３」、「ＫＰ－３２６」、「ＫＰ－３４１」、「ＫＰ－１０４」、「ＫＰ－１１０」、「ＫＰ－１１２」など）、東レ・ダウコーニング（株）製レベリング剤（「ＬＰ－７００１」、「ＬＰ－７００２」、「８０３２ＡＤＤＩＴＩＶＥ」、「５７ＡＤＤＩＴＩＶＥ」、「Ｌ－７６０４」、「ＦＺ－２１１０」、「ＦＺ－２１０５」、「６７ＡＤＤＩＴＩＶＥ」、「８６１８ＡＤＤＩＴＩＶＥ」、「３ＡＤＤＩＴＩＶＥ」、「５６ＡＤＤＩＴＩＶＥ」など）などが挙げられる。

[0077] フッ素系レベリング剤としては、市販のフッ素系レベリング剤を使用でき

る。市販のフッ素系レベリング剤としては、例えば、ダイキン工業（株）製オプツールシリーズのレベリング剤（「ＤＳＸ」、「ＤＡＣ－ＨＰ」）、ＡＧＣセイミケミカル（株）製サーフロンシリーズのレベリング剤（「Ｓ－２４２」、「Ｓ－２４３」、「Ｓ－４２０」、「Ｓ－６１１」、「Ｓ－６５１」、「Ｓ－３８６」など）、ビックケミー・ジャパン（株）製ＢＹＫシリーズのレベリング剤（「ＢＹＫ－３４０」など）、Ａｌｇｉｎ　Ｃｈｅｍｉｅ社製ＡＣシリーズのレベリング剤（「ＡＣ　１１０ａ」、「ＡＣ　１００ａ」など）、ＤＩＣ（株）製メガファックシリーズのレベリング剤（「メガファックＦ－１１４」、「メガファックＦ－４１０」、「メガファックＦ－４４４」、「メガファックＥＸＰ　ＴＰ－２０６６」、「メガファックＦ－４３０」、「メガファックＦ－４７２ＳＦ」、「メガファックＦ－４７７」、「メガファックＦ－５５２」、「メガファックＦ－５５３」、「メガファックＦ－５５４」、「メガファックＦ－５５５」、「メガファックＲ－９４」、「メガファックＲＳ－７２－Ｋ」、「メガファックＲＳ－７５」、「メガファックＦ－５５６」、「メガファックＥＸＰ　ＴＦ－１３６７」、「メガファックＥＸＰ　ＴＦ－１４３７」、「メガファックＦ－５５８」、「メガファックＥＸＰ　ＴＦ－１５３７」など）、住友スリーエム（株）製ＦＣシリーズのレベリング剤（「ＦＣ－４４３０」、「ＦＣ－４４３２」など）、（株）ネオス製フタージェントシリーズのレベリング剤（「フタージェント１００」、「フタージェント１００Ｃ」、「フタージェント１１０」、「フタージェント１５０」、「フタージェント１５０ＣＨ」、「フタージェントＡ－Ｋ」、「フタージェント５０１」、「フタージェント２５０」、「フタージェント２５１」、「フタージェント２２２Ｆ」、「フタージェント２０８Ｇ」、「フタージェント３００」、「フタージェント３１０」、「フタージェント４００ＳＷ」など）、北村化学産業（株）製ＰＦシリーズのレベリング剤（「ＰＦ－１３６Ａ」、「ＰＦ－１５６Ａ」、「ＰＦ－１５１Ｎ」、「ＰＦ－６３６」、「ＰＦ－６３２０」、「ＰＦ－６５６」、「ＰＦ－６５２０」、「ＰＦ－６５１」、「ＰＦ－６５２」、「ＰＦ－３３２０」など）

などが挙げられる。

[0078] これらのレベリング剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用でき、例えば、複数種のシリコーン系レベリング剤、複数種のフッ素系レベリング剤をそれぞれ組み合わせてもよく、シリコーン系レベリング剤とフッ素系レベリング剤とを組み合わせて使用してもよい。これらのレベリング剤のうち、脂環式エポキシ化合物との親和性に優れ、エポキシ基と反応でき、硬化物の硬度や外観を向上できる点から、ヒドロキシル基を有するシリコーン系レベリング剤が好ましい。

[0079] ヒドロキシル基を有するシリコーン系レベリング剤としては、例えば、ポリオルガノシロキサン骨格（ポリジメチルシロキサンなど）の主鎖又は側鎖にポリエーテル基を導入したポリエーテル変性ポリオルガノシロキサン、ポリオルガノシロキサン骨格の主鎖又は側鎖にポリエステル基を導入したポリエステル変性ポリオルガノシロキサン、（メタ）アクリル系樹脂にポリオルガノシロキサンを導入したシリコーン変性（メタ）アクリル系樹脂などが挙げられる。これらのレベリング剤において、ヒドロキシル基は、ポリオルガノシロキサン骨格が有していてもよく、ポリエーテル基、ポリエステル基、（メタ）アクリロイル基が有していてもよい。このようなレベリング剤としては、例えば、ビックケミー・ジャパン（株）製「ＢＹＫ－３７０」、「ＢＹＫ－ＳＩＬＣＬＥＡＮ３７００」、「ＢＹＫ－ＳＩＬＣＬＥＡＮ３７２０」などを使用できる。

[0080] レベリング剤の割合は、脂環式エポキシ化合物１００重量部に対して０．０１～２０重量部程度の範囲から選択でき、例えば０．０５～１５重量部、好ましくは０．１～１０重量部、さらに好ましくは０．２～５重量部程度である。レベリング剤の割合が少なすぎると、硬化物の摺動性が低下する虞があり、多すぎると、硬化物の硬度が低下する虞がある。

[0081] 特に、シリコーン系レベリング剤の割合は、脂環式エポキシ化合物１００重量部に対して、例えば０．１～１０重量部、好ましくは０．２～５重量部、さらに好ましくは０．３～３重量部（特に０．５～２重量部）程度であっ

てもよい。フッ素系レベリング剤の割合は、脂環式エポキシ化合物１００重量部に対して、例えば０．０５～５重量部、好ましくは０．１～３重量部、さらに好ましくは０．２～１重量部（特に０．３～０．８重量部）程度であってもよい。レベリング剤の割合をこれらの範囲に調整すると、硬化物の摺動性を向上できるだけでなく、従来はレベリング剤の機能として想定されていなかった硬化物の硬度も向上できる。

[0082] （他の添加剤）

硬化性液状組成物（Ａ）は、他の硬化性樹脂を含んでいてもよい。他の硬化性樹脂としては、例えば、他のエポキシ樹脂（脂環式エポキシ化合物以外のエポキシ樹脂）、オキセタン樹脂、ビニルエーテル樹脂などが挙げられる。これらの硬化性樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの硬化性樹脂のうち、反応性や混和性などの点から、他のエポキシ樹脂が好ましい。他のエポキシ樹脂としては、例えば、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、長鎖脂肪族エポキシ樹脂などが例示できる。他の硬化性樹脂の割合は、脂環式エポキシ化合物１００重量部に対して１００重量部以下程度であり、例えば、５０重量部以下（例えば、１～５０重量部）、好ましくは３０重量部以下（例えば、５～３０重量部）程度である。

[0083] 硬化性液状組成物（Ａ）は、摺動性や剛性を損なわない範囲で、慣用の添加剤を含んでいてもよい。慣用の添加剤としては、例えば、硬化促進剤（イミダゾール類、アルカリ金属又はアルカリ土類金属アルコキシド、ホスフィン類、アミド化合物、ルイス酸錯体化合物、硫黄化合物、ホウ素化合物、縮合性有機金属化合物など）、充填剤（酸化チタン、アルミナなどの無機充填剤など）、安定化剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤、熱安定剤など）、可塑剤、滑剤、消泡剤、帯電防止剤、難燃剤などを含有していてもよい。これらの添加剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの添加剤の合計割合は、脂環式エポキシ化合物１００重量部に対して１００重量部以下程度であり、例えば３０重量部以下（例えば０．０１～３０重

量部）、好ましくは１０重量部以下（例えば０．１～１０重量部）程度である。

[0084] さらに、硬化性液状組成物（Ａ）は、有機溶媒、例えば、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなど）、エーテル類（ジオキサン、テトラヒドロフランなど）、脂肪族炭化水素類（ヘキサンなど）、脂環式炭化水素類（シクロヘキサンなど）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエンなど）、ハロゲン化炭素類（ジクロロメタン、ジクロロエタンなど）、エステル類（酢酸メチル、酢酸エチルなど）、水、アルコール類（エタノール、イソプロパノール、ブタノール、シクロヘキサノールなど）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブなど）、セロソルブアセテート類、アミド類（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）などを含有していてもよい。これらの溶媒は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0085] 硬化性液状組成物（Ａ）の固形分重量は、成形工程のプロセスに応じて、その工程に適した液状組成物の粘度に調整するために、任意に選択でき、特に限定されない。

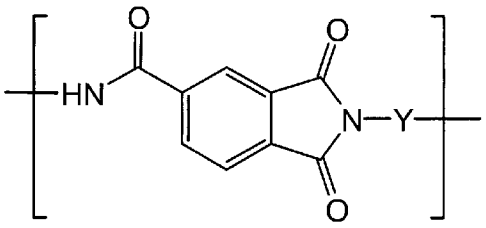
[0086] ［液状組成物（Ｂ）］

液状組成物（Ｂ）は、ポリアミドイミド樹脂を含み、ポリアミドイミド樹脂が成形体を被覆する被覆層の耐熱性を向上できるとともに、金属成形体に対する密着性も向上できる。ポリアミドイミド樹脂は、主鎖にイミド結合及びアミド結合を有するポリマーであり、トリカルボン酸無水物（又はそのハライドや低級アルキルエステルなどの反応性誘導体）と多価イソシアネートとを反応させたポリアミドイミドや、トリカルボン酸無水物と多価アミンとを反応させてイミド結合を形成した後、多価イソシアネートを反応させてアミド化したポリアミドイミドなどであってもよい。

[0087] ポリアミドイミド樹脂は、通常、前記トリカルボン酸無水物としてトリメリット酸無水物を用いて得られた樹脂であり、例えば、式（２）

[0088]

[化2]



(2)

[0089] （式中、Ｙは、二価の炭化水素基を含む基を示す）
で表される繰り返し単位を有する樹脂であってもよい。

[0090] 前記式（２）のＹにおいて、二価の炭化水素基としては、前記式（１）のＸとして例示された二価の炭化水素基などが挙げられる。二価の炭化水素基は、エチレン基などの$C_{1-10}$アルキレン基やシクロヘキシレン基などの$C_{5-8}$シクロアルキレン基などであってもよいが、耐熱性の点から、フェニレン基やナフチレン基などの二価の芳香族炭化水素基を含むのが好ましい。二価の芳香族炭化水素基を含む基は、直接結合；アルキレン基（例えば、メチレン基、エチレン基、ジメチルメチレン基（プロパン－２，２－ジイル基）などの$C_{1-4}$アルキレン基など）；カルボニル基；スルホニル基；エーテル結合；チオエーテル（スルフィド）結合などの連結基を介して、複数の二価の芳香族炭化水素基（例えば、１，４－フェニレン基など）が結合した基であってもよい。この基において、二価の芳香族炭化水素基及びアルキレン基は、置換基（例えば、メチル基やエチル基などの$C_{1-4}$アルキル基、メトキシ基やエトキシ基などの$C_{1-4}$アルコキシ基、塩素原子やフッ素原子などのハロゲン原子、ヒドロキシル基など）を有していてもよい。

[0091] Ｙとしては、例えば、フェニレン基（１，４－フェニレン基、１，３－フェニレン基など）、ナフチレン基（１，５－ナフチレン基、２，６－ナフチレン基など）、ビフェニレン基（４，４’－ビフェニレン基、３，３’－ビフェニレン基など）、ビスフェノール残基［ジフェニルメタン－４，４’－ジイル基（ビスフェノールＦ残基）、ジメチルジフェニルメタン－４，４’－ジイル基（ビスフェノールＡ残基）、ジフェニルカルボニル－４，４’－ジイル基、ジフェニルスルホニル－４，４’－ジイル基（ビスフェノールＳ

残基）、ジフェニルチオ－４，４’－ジイル基、ジフェニルオキシ－４，４’－ジイル基など］、又はこれらの基がさらに直接結合や前記連結基（カルボニル基、スルホニル基、エーテル結合、チオエーテル結合など）を介して結合した基や、これらの基のベンゼン環に前記置換基が置換した基などが挙げられる。これらの基は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0092] これらのうち、フェニレン基、ビフェニレン基、ビスフェノール残基などが汎用され、ベンゼン環に置換基（フッ素原子や塩素原子などのハロゲン原子、メチル基などの$C_{1-3}$アルキル基、メトキシ基などの$C_{1-3}$アルコキシ基など）を有していてもよいビフェニレン基やジフェニルメタン－４，４’－ジイル基（ビスフェノールＦ残基）が好ましい。

[0093] ポリアミドイミド樹脂の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）において、ポリスチレン換算で、例えば１，０００以上であり、例えば３，０００～５００，０００、好ましくは５，０００～３００，０００、さらに好ましくは８，０００～１００，０００（特に１０，０００～５０，０００）程度である。分子量が小さすぎると、耐熱性や機械的特性が低下する虞がある。

[0094] ポリアミドイミド樹脂のガラス転移温度は１５０℃以上であってもよく、例えば１８０～４００℃、好ましくは２００～３８０℃、さらに好ましくは２５０～３５０℃（特に２８０～３３０℃）程度である。ガラス転移温度が低すぎると、耐熱性が低下する虞がある。本発明では、ポリアミドイミド樹脂のガラス転移温度は、示差走査熱量計（ＤＳＣ）を用いて測定できる。

[0095] 液状組成物（Ｂ）は、ポリアミドイミド樹脂に加えて、固体潤滑剤を含んでいてもよい。固体潤滑剤としては、慣用の固体潤滑剤、例えば、フッ素化合物（ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂、フッ化黒鉛など）、ホウ素化合物（窒化ホウ素など）、金属硫化物（二硫化モリブデンなどの硫化モリブデン、二硫化タングステンなどの硫化タングステンなど）、炭素材（グラファイトやカーボンブラックなど）、金属単体（銀、鉛、ニッケルなど）、マイカ、有機モリブデン化合物、メラミンシアヌレートなどが挙げら

れる。これらの固体潤滑剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの固体潤滑剤のうち、フッ素化合物（特にポリテトラフルオロエチレン）、金属硫化物（特に二硫化モリブデン）、炭素材（特にグラファイト）が好ましい。

[0096] 固体潤滑剤の割合は、ポリアミドイミド樹脂１００重量部に対して５００重量部以下（例えば０．１～５００重量部、好ましくは１０～２００重量部）程度である。固体潤滑剤の割合が多すぎると、固化した塗膜の機械的特性が低下する虞がある。

[0097] 液層状組成物（Ｂ）は、用途に応じて、前記割合で固体潤滑剤を含んでいてもよいが、基材に対する密着性の点からは、固体潤滑剤を含まないのが好ましい。

[0098] 液状組成物（Ｂ）も、耐熱性や摺動性を損なわない範囲で、他の添加剤を含んでいてもよい。慣用の添加剤としては、硬化剤（エポキシ樹脂など）、充填剤（酸化チタン、アルミナなどの無機充填剤など）、安定化剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐光安定剤、熱安定剤など）、可塑剤、消泡剤、帯電防止剤、難燃剤などを含有していてもよい。これらの添加剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの添加剤の割合は、ポリアミドイミド樹脂１００重量部に対して１００重量部以下程度であり、例えば３０重量部以下（例えば、０．０１～３０重量部）、好ましくは１０重量部以下（例えば、０．１～１０重量部）程度である。

[0099] さらに、液状組成物（Ｂ）は、有機溶媒、例えば、アミド類（例えば、Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミドなどのＮ－モノ又はジ$Ｃ_{1-4}$アルキルホルムアミド；Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドなどのＮ－モノ又はジ$Ｃ_{1-4}$アルキルアセトアミド；Ｎ－メチルピロリドンなど）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなど）、エーテル類（ジオキサン、テトラヒドロフランなど）、脂肪族炭化水素類（ヘキサンなど）、脂環式炭化水素類（シクロヘキサンなど）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエンなど）

、ハロゲン化炭素類（ジクロロメタン、ジクロロエタンなど）、エステル類（酢酸メチル、酢酸エチルなど）、水、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、シクロヘキサノールなど）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブなど）、セロソルブアセテート類などを含有していてもよい。これらの溶媒は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの溶媒のうち、Ｎ－メチルピロリドンなどのポリアミドイミド樹脂に対する良溶媒が好ましい。

[0100] 液状組成物（Ｂ）の固形分重量は、成形工程のプロセスに応じて、その工程に適した液状組成物の粘度に調整するために、任意に選択でき、特に限定されないが、例えば１～８０重量%程度の範囲から選択できる。

[0101] ［積層体及び複合成形体］

本発明では、前記表面処理キットを用いて、成形体の表面を処理すればよく、前記硬化性液状組成物（Ａ）と前記液状組成物（Ｂ）とを混合した硬化性液状組成物をコーティング剤として用いてもよいが、摺動性をより向上できる点から、ポリアミドイミド樹脂を含む第１層（耐熱層又はプライマー層）と、硬化性液状組成物（Ａ）の硬化物を含む第２層（摺動層又はトップコート層）とを有する積層体を形成するのが好ましい。この積層体の製造方法は、特に限定されず、各々独立して製造した第２層と第１層とを接着層などを介して一体化してもよいが、第１層の第２層に対する密着性が優れているため、液状組成物（Ｂ）をコーティングして固化して得られた第１層の表面に、硬化性液状組成物（Ａ）をコーティングして硬化することにより第２層を形成する方法が好ましい。

[0102] 第２層は、硬度が高く、微小硬度計による押し込み硬さが３００Ｎ／ｍｍ$^2$以上（例えば３００～１０００Ｎ／ｍｍ$^2$）であってもよく、好ましくは４５０Ｎ／ｍｍ$^2$以上（例えば４５０～８００Ｎ／ｍｍ$^2$）、さらに好ましくは５５０Ｎ／ｍｍ$^2$以上（例えば５５０～７００Ｎ／ｍｍ$^2$程度）である。押し込み硬さが小さすぎると、第２層の耐磨耗性を長期間持続するのが困難となる虞がある。なお、本発明では、押し込み硬さは、後述する実施例に記載の方

法で測定できる。

[0103] 第２層の表面は、平滑性に優れており、ＪＩＳ Ｂ０６０１（２００１）に準拠した算術平均粗さＲａが１００ｎｍ以下（例えば１～１００ｎｍ）であってもよく、例えば２～５０ｎｍ、好ましくは３～３０ｎｍ（例えば４～２０ｎｍ）、さらに好ましくは５～１５ｎｍ（特に７～１０ｎｍ）程度である。本発明では、第１層に含まれるポリアミドイミド樹脂と第２層に含まれる前記（１）で表される脂環式エポキシ化合物（特にＸが直接結合である脂環式エポキシ化合物）との組み合わせにより、算術平均粗さＲａが２０ｎｍ以下（特に１０ｎｍ以下）の高い表面平滑性も実現できる。算術平均粗さＲａが大きすぎると、表面平滑性が低下して摺動性の低下に繋がる虞がある。

[0104] 第１層の平均厚みは、例えば０．５μｍ以上であってもよく、例えば０．５～３０μｍ、好ましくは０．８～１０μｍ、さらに好ましくは１～５μｍ（特に１．５～３μｍ）程度である。第１層が薄すぎると、耐熱性及び金属成形体及び第２層に対する密着性が低下する虞がある。

[0105] 第２層の平均厚みは、例えば１μｍ以上であってもよく、例えば１～１００μｍ、好ましくは５～８０μｍ、さらに好ましくは１０～５０μｍ程度である。第２層が薄すぎると、摺動性及び剛性が低下する虞がある。

[0106] 本発明では、第１層及び第２層の平均厚みは、例えば、光学式膜厚計を用いて、任意の１０箇所の平均値として測定できる。

[0107] 本発明の複合成形体は、金属で形成された成形体と、この成形体に積層された前記積層体とを含み、かつこの積層体の第１層が前記成形体に接合又は接着している。前記積層体の第１層は、第２層に対する密着性だけでなく、前記成形体に対する密着性にも優れており、接着層を介在させることなく、成形体に接合できる。そのため、本発明の複合成形体は、金属で形成された成形体の表面に、前記液状組成物（Ｂ）をコーティングして固化する第１層形成工程、得られた第１層の表面に、前記硬化性液状組成物（Ａ）をコーティングして硬化する第２層形成工程を経て製造してもよい。

[0108] 第１層形成工程において、液状組成物（Ｂ）のコーティング方法としては

、慣用の方法、例えば、ロールコーティング、エアナイフコーティング、ブレードコーティング、ロッドコーティング、リバースコーティング、バーコーティング、コンマコーティング、ダイコーティング、グラビアコーティング、スクリーンコーティング法、スプレー法、スピナー法などが挙げられる。これらの方法のうち、ブレードコーティング法、バーコーティング法、グラビアコーティング法などが汎用される。

[0109] 液状組成物（Ｂ）を固化する方法は、自然乾燥であってもよいが、第１層の強度及び成形体に対する密着性を向上できる点から、加熱して乾燥する方法が好ましい。乾燥のための加熱温度は、例えば６０℃以上（例えば６０～３００℃）程度であってもよい。

[0110] 本発明では、液状組成物（Ｂ）の固化方法は、第１層の強度及び成形体に対する密着性をより向上できる点から、加熱して乾燥（予備加熱）した後、さらに焼成する方法が特に好ましい。

[0111] 予備加熱温度は、例えば４０～１５０℃、好ましくは５０～１２０℃、さらに好ましくは６０～１００℃（特に７０～９０℃）程度である。予備加熱時間は、３分以上（例えば３分～２時間）、好ましくは５分以上（例えば５分～１時間）、さらに好ましくは８分以上（例えば８～３０分）程度であってもよい。

[0112] 焼成温度は１２０℃以上あってもよく、例えば１２０～３００℃、好ましくは１５０～２８０℃、さらに好ましくは１６０～２５０℃（特に１８０～２３０℃）程度である。焼成温度が低すぎると、第１層の強度及び成形体に対する密着性が低下する虞がある。焼成時間は１分以上（例えば１分～３時間）、好ましくは１０分以上（例えば１０分～２時間）、さらに好ましくは３０分以上（例えば３０分～１．５時間）程度である。

[0113] なお、第１層を形成するための焼成処理は、第２層形成工程において第２層を形成するための加熱処理（例えば、後述する第２層形成工程におけるエージング処理）であってもよく、その場合、第２層を形成するためのエージング処理が第１層の焼成処理も兼ねる。第２層の表面平滑性を向上できる点

から、第１層を形成するための焼成処理は、第２層形成工程ではなく、第１層形成工程で焼成するのが好ましい。

[0114] 第２層形成工程において、硬化性液状組成物（Ａ）のコーティング方法としては、前記第１層形成工程と同様のコーティング方法を利用でき、ブレードコーター法、バーコーター法、グラビアコーター法などが汎用される。

[0115] 第２層形成工程において、硬化性液状組成物（Ａ）は、硬化処理の前に、加熱して乾燥（予備加熱）してもよい。予備加熱温度は、例えば４０～１５０℃、好ましくは５０～１２０℃、さらに好ましくは６０～１００℃（特に７０～９０℃）程度である。予備加熱時間は、１０秒以上（例えば１０秒～１０分）、好ましくは２０秒以上（例えば２０秒～５分）、さらに好ましくは３０秒以上（例えば３０秒～２分）程度であってもよい。

[0116] 硬化処理において、硬化性液状組成物（Ａ）は、硬化剤の種類に応じて、活性エネルギー線を照射することにより硬化してもよく、加熱して硬化してもよい。これらのうち、通常、活性エネルギー線を照射することにより硬化できる。

[0117] 活性エネルギー線として、熱及び／又は光エネルギー線を利用でき、特に光エネルギー線を利用して光照射するのが有用である。光エネルギー線としては、放射線（ガンマー線、Ｘ線など）、紫外線、可視光線、電子線（ＥＢ）などが利用でき、通常、紫外線、電子線である場合が多い。特に、硬化剤を使用せずに重合ができ、高い耐候性を要求される用途では、電子線で照射してもよい。

[0118] 光源としては、例えば、紫外線の場合は、Ｄｅｅｐ　ＵＶ　ランプ、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、ハロゲンランプ、レーザー光源（ヘリウム－カドミウムレーザー、エキシマレーザーなどの光源）などを用いることができる。照射光量（照射エネルギー）は、塗膜の厚みにより異なるが、例えば５０～１００００ｍＪ／ｃｍ$^2$、好ましくは７０～５０００ｍＪ／ｃｍ$^2$、さらに好ましくは１００～１０００ｍＪ／ｃｍ$^2$程度であってもよい。さらに、二次元又は三次元状成形体に対する密着性を向上させる

ために、光量や照射時間を増加してもよく、照射光量は、例えば３００～１００００ｍＪ／ｃｍ$^2$（特に４００～３０００ｍＪ／ｃｍ$^2$）程度であってもよい。

[0119] 電子線の場合は、電子線照射装置などの露光源によって、電子線を照射する方法が利用できる。照射量(線量)は、塗膜の厚みにより異なるが、例えば１～２００ｋＧｙ（グレイ）、好ましくは５～１５０ｋＧｙ、さらに好ましくは１０～１００ｋＧｙ（特に２０～８０ｋＧｙ）程度である。加速電圧は、例えば１０～１０００ｋＶ、好ましくは５０～５００ｋＶ、さらに好ましくは１００～３００ｋＶ程度である。

[0120] 活性エネルギー線（特に電子線）の照射は、必要であれば、不活性ガス（例えば、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガスなど）雰囲気中で行ってもよい。

[0121] なお、活性エネルギー線により硬化した後、硬化後の第２層を加熱処理（アニール処理又はエージング処理）してもよい。エージング処理においては、加熱温度は、例えば３０～２５０℃、好ましくは５０～２２０℃、さらに好ましくは６０～２００℃（特に１２０～１６０℃）程度である。加熱時間は、例えば、１０分～１０時間、好ましくは３０分～５時間、さらに好ましくは４５分～３時間程度である。

[0122] 一方、熱カチオン重合開始剤を用いて、熱硬化させる場合、加熱温度は、例えば３０～２００℃、好ましくは５０～１９０℃、さらに好ましくは６０～１８０℃程度である。

[0123] 硬化処理としては、幅広い支持体に利用できる点から、紫外線などの活性エネルギー線を用いた硬化処理が好ましい。

[0124] 本発明では、前記表面処理キットで処理される成形体を形成する金属としては、材質は特に限定されないが、例えば、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅、クロムなどが挙げられる。金属は、前記金属単体であってもよく、前記金属の合金（例えば、ステンレス、鋼など）であってもよい。さらに、金属の表面は、防錆処理のために、亜鉛メッキなどのメッキ処理が施されていて

もよい。これらのうち、アルミニウムや鉄を含む金属が汎用され、アルミニウムを含む金属（アルミニウム単体又はアルミニウム合金など）が好ましい。

## 実施例

[0125] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、実施例及び比較例で使用した原料の詳細は下記の通りであり、実施例及び比較例で得られた積層体を以下の項目で評価した。

[0126] ［原料］

（トップコート層用樹脂）

脂環式エポキシ化合物Ａ：３，４，３’，４’－ジエポキシビシクロヘキシル

脂環式エポキシ化合物Ｂ：３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（３，４－エポキシ）シクロヘキサンカルボキシレート、（株）ダイセル製「セロキサイド２０２１Ｐ」

ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂：三菱化学（株）製「ｊＥＲ８２８」

（プライマー層用樹脂）

ポリアミドイミドＡ：東洋紡（株）製「バイロマックスＨＲ－１１ＮＮ」

ポリアミドイミドＢ：住鉱潤滑剤（株）製「ドライコート３５００」

アクリルオリゴマー：カナヱ塗料（株）製「レイマジック」

（添加剤）

硬化剤：[４－（４－ビフェニルチオ）フェニル]－４－ビフェニルフェニルスルホニウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート

レベリング剤：水酸基を有するポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン溶液、ビックケミー・ジャパン（株）製「ＢＹＫ－ＳＩＬＣＬＥＡＮ３７２０」。

[0127] ［膜厚］

アルミニウム板上に塗装して硬化した塗装膜の厚みは、デュアルタイプ膜

厚計（（株）ケツト科学研究所製「ＬＺ－９９０」）を用いて測定した。

[0128] ［付着性（クロスカット法）］

アルミニウム板上に塗装して硬化した塗装膜の密着性は、塗装面に２ｍｍ×２ｍｍのマス目を５マス×５マスの２５個作成し、その表面に粘着セロハンテープを貼着し、急激に剥がした後に、２５個のマスのうち、全面積の８０％以上が残っているマスの数をカウントすることによって、簡易的に密着性を評価した。

[0129] ［沸騰水耐性］

精製水を入れたＳＵＳ製ビーカー中に、クリップで塗装アルミニウム板（複合成形体）を浸漬し、ホットプレートで加熱し、５時間沸騰させた後、塗装面の状態を目視及びクロスカット法で評価した。

[0130] ［スクラッチ試験］

スクラッチ試験によりアルミニウム板上に塗装した塗膜の耐久性及び密着性を評価した。Ｍａｃｒｏ Ｍｅｃｈａｎｉｃａｌ Ｔｅｓｔｅｒ（ＮＡＮＯＶＥＡ社製）を用いて、荷重０．３Ｎ～５０Ｎの範囲で、荷重負荷速度５０Ｎ／ｍｉｎ、スクラッチ速度１０ｍｍ／ｍｉｎで直線スクラッチテストを実施し、摺動痕の観察から、塗装の変形開始荷重と、剥離荷重とを評価した。

[0131] ［押し込み硬さ］

微小硬度計（（株）エリオニクス製「ＥＮＴ－２１００」）を用いて、以下の条件で測定し、平均値（ｎ＝９）を求めた。

[0132] 測定モード：負荷－除荷モード

表面検出：傾斜（２．０）

負荷曲線：１０秒かけて５ｍＮ（線形）

クリープ：１０秒間　５ｍＮ

除荷曲線：１０秒かけて０ｍＮ（線形）

圧子：バーコビッチ圧子。

[0133] ［平滑性］

微細形状測定機（（株）小坂研究所製「ＥＴ４０００Ａ」）を用いて、ＪＩＳ　Ｂ０６０１（２００１）に準拠して、算術平均粗さＲａを測定した。

[0134] 実施例１

アセトンにて脱脂したアルミニウム板上に、プライマー層（第１層）として、ポリアミドイミドＡをワイヤーバー＃３を用いて塗布した後、８０℃で１５分間予備加熱（プリベイク）し、続いて２００℃で６０分間焼成した。

[0135] 得られたプライマー層の上に、トップコート層（第２層）として、脂環式エポキシ化合物Ａ１００重量部、硬化剤０．２５重量部及びレベリング剤１重量部をワイヤーバー＃２０を用いて塗布した後、８０℃で１分間プリベイクし、続いてベルトコンベア式高圧水銀ランプ（ウシオ電機（株）製「ＵＶＣ－０２５１６Ｓ１」）を用いて、１２０Wランプ出力で、コンベア速度５．５ｍ／分で紫外線を照射し、積算光量４００ｍＪ／ｃｍ$^2$の紫外線で処理した。最後に、１５０℃で１時間熱処理（エージング処理）することによって、トップコート層の塗工膜を硬化させ、プライマー層及びトップコート層を有する複合成形体（塗装アルミニウム板）を作製した。塗膜の平均厚み（プライマー層及びトップコート層の合計厚み）は３７μｍであった。

[0136] 実施例２

トップコート層のエージング処理の処理温度を２００℃に変更する以外は実施例１と同様にして複合成形体を作製した。塗膜の平均厚みは３６μｍであった。

[0137] 実施例３

アセトンにて脱脂したアルミニウム板上に、プライマー層（第１層）として、ポリアミドイミドＡをワイヤーバー＃３を用いて塗布した後、８０℃で６０分間加熱した。

[0138] 得られたプライマー層の上に、トップコート層（第２層）として、脂環式エポキシ化合物Ａ１００重量部、硬化剤０．２５重量部及びレベリング剤１重量部をワイヤーバー＃２０を用いて塗布した後、８０℃で１分間プリベイクし、続いてベルトコンベア式高圧水銀ランプ（ウシオ電機（株）製「ＵＶ

Ｃ－０２５１６Ｓ１」）を用いて、１２０Ｗランプ出力で、コンベア速度５．５ｍ／分で紫外線を照射し、積算光量４００ｍＪ／ｃｍ$^2$の紫外線で処理した。最後に、エージング処理として、１５０℃で１時間熱処理した後、さらに２００℃で１時間熱処理することによって、トップコート層の塗工膜を硬化させ、プライマー層及びトップコート層を有する複合成形体（塗装アルミニウム板）を作製した。塗膜の平均厚み（プライマー層及びトップコート層の合計厚み）は３１μｍであった。

[0139] 実施例４

トップコート層のエージング処理を２００℃で１時間に変更する以外は実施例３と同様にして複合成形体を作製した。塗膜の平均厚みは３６μｍであった。

[0140] 実施例５

ポリアミドイミドＡの代わりにポリアミドイミドＢを用いる以外は実施例１と同様にして複合成形体を作製した。塗膜の平均厚みは２９μｍであった。

[0141] 実施例６

脂環式エポキシ化合物Ａの代わりに脂環式エポキシ化合物Ｂを用いる以外は実施例１と同様にして複合成形体を作製した。塗膜の平均厚みは３１μｍであった。

[0142] 比較例１

アセトンにて脱脂したアルミニウム板上に、トップコート層として、脂環式エポキシ化合物Ａ１００重量部及び硬化剤０．２５重量部をワイヤーバー＃２０を用いて塗布した後、８０℃で１分間プリベイクし、続いてベルトコンベア式高圧水銀ランプ（ウシオ電機（株）製「ＵＶＣ－０２５１６Ｓ１」）を用いて、１２０Ｗランプ出力で、コンベア速度５．５ｍ／分で紫外線を照射し、積算光量４００ｍＪ／ｃｍ$^2$の紫外線で処理した。最後に、１５０℃で１時間熱処理（エージング処理）することによって、トップコート層の塗工膜を硬化させ、トップコート層のみを有する複合成形体（塗装アルミニウ

ム板）を作製した。塗膜の平均厚み（トップコート層のみの厚み）は２９μｍであった。

[0143] 比較例２

脂環式エポキシ化合物Ａの代わりに脂環式エポキシ化合物Ｂを用いる以外は比較例１と同様にして複合成形体を作製した。塗膜の平均厚みは２６μｍであった。

[0144] 比較例３

脂環式エポキシ化合物Ａの代わりにビスフェノールＡ型エポキシ樹脂を用いる以外は比較例１と同様にして複合成形体を作製した。塗膜の平均厚みは３２μｍであった。

[0145] 比較例４

アセトンにて脱脂したアルミニウム板上に、トップコート層として、脂環式エポキシ化合物Ａ１００重量部、硬化剤０．２５重量部及びレベリング剤１重量部をワイヤーバー＃２０を用いて塗布した後、８０℃で１分間プリベイクし、続いてベルトコンベア式高圧水銀ランプ（ウシオ電機（株）製「ＵＶＣ－０２５１６Ｓ１」）を用いて、１２０Ｗランプ出力で、コンベア速度５．５ｍ／分で紫外線を照射し、積算光量４００ｍＪ／ｃｍ$^2$の紫外線で処理した。最後に、１５０℃で１時間熱処理（エージング処理）することによって、トップコート層の塗工膜を硬化させ、トップコート層のみを有する複合成形体（塗装アルミニウム板）を作製した。塗膜の平均厚み（トップコート層のみの厚み）は３７μｍであった。

[0146] 比較例５

脂環式エポキシ化合物Ａの代わりにビスフェノールＡ型エポキシ樹脂を用いる以外は実施例１と同様にして複合成形体を作製した。塗膜の平均厚みは３８μｍであった。

[0147] 比較例６

アセトンにて脱脂したアルミニウム板上に、プライマー層（第１層）として、アクリルオリゴマーをワイヤーバー＃３を用いて塗布した後、８０℃で

１分間プリベイクし、続いてベルトコンベア式高圧水銀ランプ（ウシオ電機（株）製「ＵＶＣ－０２５１６Ｓ１」）を用いて、８０Ｗランプ出力で、コンベア速度６．７ｍ／分で紫外線を照射し、積算光量２００ｍＪ／ｃｍ$^2$の紫外線で処理した。

[0148] 得られたプライマー層の上に、実施例１と同様の方法でトップコート層を形成し、複合成形体を作製した。塗膜の平均厚みは３８μｍであった。

[0149] 実施例及び比較例で得られた複合成形体を評価した結果を表１に示す。

[0150] [表1]

表１

| | 膜厚 (μm) | 付着性 | 沸騰水耐性 (クロスカット法) | スクラッチ試験 (N) | | 押し込み硬さ (N/mm$^2$) | 平滑性 Ra (μm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | 変形開始 | 剥離 | | |
| 実施例１ | 37 | 25/25 | 剥離なし (25/25) | 14 | 18 | 573 | 0.008 |
| 実施例２ | 36 | 25/25 | 剥離なし (25/25) | 10 | 12 | － | 0.009 |
| 実施例３ | 31 | 25/25 | － | － | － | － | － |
| 実施例４ | 36 | 25/25 | － | － | － | － | － |
| 実施例５ | 29 | 25/25 | 剥離なし (25/25) | 11 | 13 | － | 0.015 |
| 実施例６ | 31 | 25/25 | － | 6 | 12 | 320 | 0.031 |
| 比較例１ | 29 | 0/25 | － | － | － | － | － |
| 比較例２ | 26 | 0/25 | － | － | － | － | － |
| 比較例３ | 32 | 16/25 | － | － | － | － | － |
| 比較例４ | 37 | 0/25 | 剥離 | － | － | － | － |
| 比較例５ | 38 | 25/25 | － | 3 | 14 | 250 | 0.113 |
| 比較例６ | 38 | 25/25 | 剥離 | 10 | 12 | － | － |

[0151] 表１の結果から明らかなように、実施例の複合成形体が高い密着性及び耐熱性を有しており、表面の平滑性が優れていた。これに対して、比較例１～４の複合成形体は、密着性が低く、比較例５の複合成形体は、押し込み硬さが低く、比較例６の複合成形体は耐熱性が低かった。

## 産業上の利用可能性

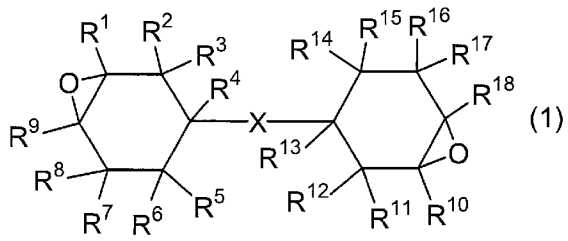
[0152] 本発明の表面処理キットは、摺動性及び耐熱性を要求される金属で形成された各種成形体（二次元又は三次元状成形体）を被覆するための表面処理剤として利用でき、例えば、各種産業機器、自動車や航空機などの輸送機、電

子及び電気機器などの部材（例えば、シリンダー、ピストン、ベアリングなどの摺動部材など）の表面処理剤として有効に利用できる。

# 請求の範囲

[請求項1] 金属で形成された成形体の表面を処理するための表面処理キットであって、式（１）

[化1]




(1)

（式中、Ｒ１～Ｒ１８は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、オキソ基、ヒドロキシ基、ヒドロパーオキシ基、アミノ基、スルホ基又は有機基を示し、Ｘは、直接結合又は連結基を示す）

で表される脂環式エポキシ化合物を含む硬化性液状組成物（Ａ）と、ポリアミドイミド樹脂を含む液状組成物（Ｂ）とを含む表面処理キット。

[請求項2] 硬化性液状組成物（Ａ）が硬化剤をさらに含む請求項１記載の表面処理キット。

[請求項3] 硬化性液状組成物（Ａ）がレベリング剤をさらに含む請求項１又は２記載の表面処理キット。

[請求項4] 液状組成物（Ｂ）が、フッ素化合物、金属硫化物及び炭素材からなる群より選択された少なくとも１種の固体潤滑剤をさらに含む請求項１～３のいずれかに記載の表面処理キット。

[請求項5] 式（１）において、Ｒ１～Ｒ１８のうち、少なくとも１つが水素原子であり、かつＸが直接結合である請求項１～４のいずれかに記載の表面処理キット。

[請求項6] ポリアミドイミド樹脂を含む第１層と、請求項１記載の硬化性液状組成物（Ａ）の硬化物を含む第２層とを有する積層体。

[請求項7] 第２層の微小硬度計による押し込み硬さが３００Ｎ／ｍｍ$^2$以上である請求項６記載の積層体。

[請求項8] 第２層の表面の算術平均粗さＲａが１～１００ｎｍである請求項６又は７記載の積層体。

[請求項9] 第２層の平均厚みが、第１層の平均厚みに対して２～１００倍である請求項６～８のいずれかに記載の積層体。

[請求項10] 金属で形成された成形体と、この成形体に積層された請求項６～９のいずれかに記載の積層体とを含み、かつこの積層体の第１層が前記成形体に接合又は接着している複合成形体。

[請求項11] 金属がアルミニウム単体又はアルミニウムを含む合金である請求項１０記載の複合成形体。

[請求項12] 摺動部材である請求項１０又は１１記載の複合成形体。

[請求項13] 金属で形成された成形体の表面に、液状組成物（Ｂ）をコーティングして固化する第１層形成工程、得られた第１層の表面に、硬化性液状組成物（Ａ）をコーティングして硬化する第２層形成工程を含む請求項１０～１２のいずれかに記載の複合成形体の製造方法。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/079741

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*C09D163/00*(2006.01)i, *B32B27/34*(2006.01)i, *B32B27/38*(2006.01)i, *C08G59/24*(2006.01)i, *C08L63/00*(2006.01)i, *C09D7/06*(2006.01)i, *C09D179/08*(2006.01)i, *C09D5/00*(2006.01)n
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)
C09D1/00-201/10, B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26, C08G59/24, C08L63/00

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 | 1996-2016 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2016 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2016 |

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. |
|---|---|---|
| X | JP 60-067531 A (Toshiba Corp.), 17 April 1985 (17.04.1985), claims; page 1, lower right column, lines 1 to 3; page 2, upper right column, lines 9 to 12; page 9, lower right column, lines 10 to 14; page 13, lower right column, lines 7 to 9; page 14, lower left column, lines 1 to 7; examples & US 4599155 A column 1, lines 2 to 5; column 1, line 60 to column 2, line 2; column 18, lines 23 to 27; column 23, lines 18 to 19; column 24, lines 22 to 30 & EP 139234 A2 | 1-3,6-10,13 |

☒ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 07 November 2016 (07.11.16) | 15 November 2016 (15.11.16) |

| Name and mailing address of the ISA/ | Authorized officer |
|---|---|
| Japan Patent Office<br>3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915,Japan | Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2016/079741

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | JP 8-217813 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 27 August 1996 (27.08.1996), paragraph [0050] (Family: none) | 1-13 |
| A | JP 2015-185504 A (Hitachi Metals, Ltd.), 22 October 2015 (22.10.2015), paragraph [0053] (Family: none) | 1-13 |
| A | JP 7-189804 A (Toyota Motor Corp.), 28 July 1995 (28.07.1995), claims; examples (Family: none) | 1-13 |
| A | JP 2008-189853 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 21 August 2008 (21.08.2008), claims; examples (Family: none) | 1-13 |
| A | JP 11-349895 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 21 December 1999 (21.12.1999), claims; examples & US 6322892 B1 claims; examples | 1-13 |
| A | JP 9-143248 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 03 June 1997 (03.06.1997), claims; examples (Family: none) | 1-13 |
| A | JP 60-071631 A (Toshiba Corp.), 23 April 1985 (23.04.1985), claims; examples & US 4831063 A claims; examples & EP 135887 A2 | 1-13 |
| P,A | JP 2016-120476 A (Toyota Motor Corp.), 07 July 2016 (07.07.2016), claims; examples & US 2016/0186684 A1 claims; examples & EP 3037490 A1 & CN 105736576 A | 1-13 |
| P,A | JP 2016-121314 A (Daicel Corp.), 07 July 2016 (07.07.2016), claims; examples & WO 2016/103951 A1 | 1-13 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０７９７４１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D163/00(2006.01)i, B32B27/34(2006.01)i, B32B27/38(2006.01)i, C08G59/24(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C09D7/06(2006.01)i, C09D179/08(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)n

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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D1/00-201/10, B32B1/00-43/00, B05D1/00-7/26, C08G59/24, C08L63/00

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 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０１６年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１６年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１６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 |
|---|---|---|
| X | JP 60-067531 A（株式会社東芝）1985.04.17,<br>特許請求の範囲，第1頁右下欄第1-3行，第2頁右上欄第9-12行，<br>第9頁右下欄第10-14行，第13頁右下欄第7-9行，<br>第14頁左下欄第1-7行，実施例<br>& US 4599155 A,<br>第1欄第2-5行，同欄第60行-第2欄第2行，第18欄第23-27行，<br>第23欄第18-19行，第24欄第22-30行，<br>& EP 139234 A2 | 1-3,6-10,13 |

☑　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<br>０７．１１．２０１６ | 国際調査報告の発送日<br>１５．１１．２０１６ |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>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）　４Ｚ　５８１１<br>佐藤　貴浩<br>電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０ |

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 |
|---|---|---|
| A | JP 8-217813 A（東洋インキ製造株式会社）1996.08.27,<br>段落[0050]<br>(ファミリーなし) | 1-13 |
| A | JP 2015-185504 A（日立金属株式会社）2015.10.22,<br>段落[0053]<br>(ファミリーなし) | 1-13 |
| A | JP 7-189804 A（トヨタ自動車株式会社）1995.07.28,<br>特許請求の範囲，実施例<br>(ファミリーなし) | 1-13 |
| A | JP 2008-189853 A（ダイセル化学工業株式会社）2008.08.21,<br>特許請求の範囲，実施例<br>(ファミリーなし) | 1-13 |
| A | JP 11-349895 A（関西ペイント株式会社）1999.12.21,<br>特許請求の範囲，実施例<br>& US 6322892 B1，特許請求の範囲，実施例 | 1-13 |
| A | JP 9-143248 A（東洋インキ製造株式会社）1997.06.03,<br>特許請求の範囲，実施例<br>(ファミリーなし) | 1-13 |
| A | JP 60-071631 A（株式会社東芝）1985.04.23,<br>特許請求の範囲，実施例<br>& US 4831063 A，特許請求の範囲，実施例<br>& EP 135887 A2 | 1-13 |
| P，A | JP 2016-120476 A（トヨタ自動車株式会社）2016.07.07,<br>特許請求の範囲，実施例<br>& US 2016/0186684 A1，特許請求の範囲，実施例<br>& EP 3037490 A1 & CN 105736576 A | 1-13 |
| P，A | JP 2016-121314 A（株式会社ダイセル）2016.07.07,<br>特許請求の範囲，実施例<br>& WO 2016/103951 A1 | 1-13 |