

(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
2012 年 10 月 11 日(11.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/137869 A1

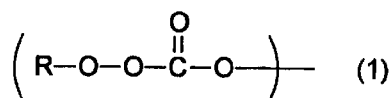
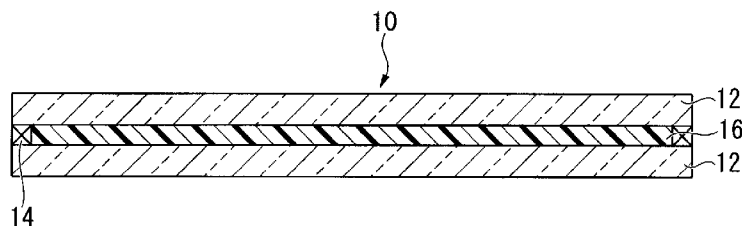
- (51) 国際特許分類:
C08F 20/02 (2006.01) *C08F 4/40* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *C08L 33/00* (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059372
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 5 日(05.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-083622 2011 年 4 月 5 日(05.04.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱
レイヨン株式会社 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.)
[JP/JP]; 〒1088506 東京都港区港南一丁目 6 番 4
1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松村 一成
(MATSUMURA Kazunari) [JP/JP]; 〒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 豊橋事業所内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒
1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号
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, 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, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT THEREOF, LAMINATE, AND METHOD FOR PRODUCING LAMINATE

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物、その硬化物、積層体およびその積層体の製造方法

[図1]



(57) Abstract: This curable resin composition comprises (A) a polymerizable (meth)acrylic-based monomer, (B) a thiourea compound component, and (C) a peroxide component having a structure of formula (1), and may have (D) a (meth) acrylic-based polymer component as an optional component. (In formula (1), R is a C₁₋₁₅ hydrocarbon group.) In the curable resin composition, preferably, the content of the (A) component is 5-100 mass% and the content of the (D) component is 0-95 mass% relative to the total mass of the (A) component and the (D) component.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/137869 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、(A) (メタ) アクリル系重合性単量体、(B) チオ尿素化合物成分、および (C) 下記式 (1) の構造を有する過酸化成分を含み、(D) (メタ) アクリル系重合体成分を任意成分として含んでもよい、硬化性樹脂組成物。(式 (1) 中、R は、炭素数が 1 ~ 15 の炭化水素基である。) 硬化性樹脂組成物は、前記 (A) 成分および前記 (D) 成分の合計質量に対して、前記 (A) 成分の含有量は 5 ~ 100 質量%、前記 (D) 成分の含有量は 0 ~ 95 質量%が好ましい。

明 細 書

発明の名称：

硬化性樹脂組成物、その硬化物、積層体およびその積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性樹脂組成物、その硬化物および該硬化物を備えた積層体に関する。本願は、2011年4月5日に、日本に出願された特願2011-083622号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 合わせガラス等の積層体は、飛散防止および突き抜け防止等の安全性、並びに透明性を有する他、所望に応じて、防音性、紫外線遮断性、赤外線遮断性、意匠性等を有することもできる。そのため、建築材料、工作機械、自動車等の分野に広く使用されている。

[0003] 積層体の製造方法としては、下記の方法が用いられる。

(i) ガラス板および樹脂板等の2枚の基材の間にポリビニルブチラール等の樹脂フィルムを挟み込んで加熱圧着する方法。

(ii) 2枚の基材の間に常温硬化性の樹脂液を流し込み、硬化することで接着する方法。常温硬化性の樹脂液としては、主に(メタ)アクリル系樹脂組成物が用いられている。

[0004] 常温で(メタ)アクリル系樹脂組成物を硬化させる重合開始系としては、ベンゾイルパーオキシドを硬化剤とし、第三級アミンを促進剤としたレドックス重合開始系が広く利用されている。しかし、レドックス重合開始系を用いた場合、硬化物が着色するという問題があり、無色透明性が要求される積層体への適応は困難である。

[0005] このような課題を解決する(メタ)アクリル系樹脂組成物としては、ベンゾイルパーオキシドと第三級アミンとを組み合わせた重合開始系以外に下記のものが開示されている。

(1) ハイドロパーオキシドを硬化剤とし、チオ尿素化合物を促進剤と

して含む（メタ）アクリル系樹脂組成物が、特許文献１に開示されている。

（２）過酸化物（ｔ－ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート等）を硬化剤とし、メルカプト化合物を促進剤として含む（メタ）アクリル系樹脂組成物が特許文献２に開示されている。

[0006] しかし、（１）の（メタ）アクリル系樹脂組成物は、硬化物の強度および透明性が十分とはいえない。

（２）の（メタ）アクリル系樹脂組成物は、常温で十分な重合反応が進まないため、硬化不良が懸念される。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献１：特開２００４－２１１００３号公報

特許文献２：特開２００３－１０５１５７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、常温で硬化し、優れた強度および透明性を有する硬化物が得られる硬化性樹脂組成物、その硬化物、該硬化物を備えた積層体、およびその積層体の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、以下の態様を有する。

[0010] 本発明の第１の態様は、

（Ａ）（メタ）アクリル系重合性単量体成分、

（Ｂ）チオ尿素化合物成分、および

（Ｃ）下記式（１）の構造を有する過酸化物成分

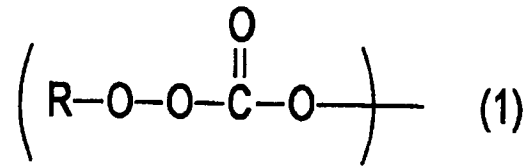
を含み、

（Ｄ）（メタ）アクリル系重合体成分

を任意成分として含んでもよい硬化性樹脂組成物である。

[0011]

[化1]



[0012] 式(1)中、Rは、炭素数が1～15の炭化水素基である。

[0013] 本発明の第2の態様は、前記(A)成分および前記(D)成分の合計質量に対して、前記(A)成分の含有量が5～100質量%であり、前記(D)成分の含有量が0～95質量%である、硬化性樹脂組成物である。

[0014] 本発明の第3の態様は、前記(A)成分および前記(D)成分の合計質量に対して、前記(A)成分の含有量が40～100質量%であり、前記(D)成分の含有量が0～60質量%である、前記第1の態様に記載の硬化性樹脂組成物である。

[0015] 本発明の第4の態様は、前記(A)成分および前記(D)成分の合計質量に対して、前記(A)成分の含有量が60～100質量%であり、前記(D)成分の含有量が0～40質量%である、前記第1の態様に記載の硬化性樹脂組成物である。

[0016] 本発明の第5の態様は、前記(A)成分および前記(D)成分の合計質量に対して、前記(A)成分の含有量が80～100質量%であり、前記(D)成分の含有量が0～20質量%である、前記第1の態様に記載の硬化性樹脂組成物である。

[0017] 本発明の第6の態様は、前記(A)成分および前記(D)成分の合計質量に対して、前記(A)成分の含有量が80～98質量%であり、前記(D)成分の含有量が2～20質量%である、前記第1の態様に記載の硬化性樹脂組成物である。

[0018] 本発明の第7の態様は、前記(A)成分および前記(D)成分の合計100質量部に対して、前記(C)成分0.05～5質量部、および、前記(D)成分0.1～10質量部を含む、前記第1～6のいずれか一つの態様に記

載の硬化性樹脂組成物である。

[0019] 本発明の第 8 の態様は、前記 (A) 成分および前記 (D) 成分の合計 100 質量部に対して、前記 (C) 成分 0.1 ~ 3 質量部、および、前記 (D) 成分 0.3 ~ 7 質量部を含む、前記第 1 ~ 6 のいずれか一つの態様に記載の硬化性樹脂組成物である。

[0020] 本発明の第 9 の態様は、前記 (A) 成分および前記 (D) 成分の合計 100 質量部に対して、前記 (C) 成分 0.15 ~ 1.5 質量部、および、前記 (D) 成分 0.5 ~ 4 質量部を含む、前記第 1 ~ 6 のいずれか一つの態様に記載の硬化性樹脂組成物である。

[0021] 本発明の第 10 の態様は、前記第 1 ~ 6 のいずれか一つの態様に記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物である。

[0022] 本発明の第 11 の態様は、前記第 7 の態様に記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物である。

[0023] 本発明の第 12 の態様は、前記第 8 の態様に記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物である。

[0024] 本発明の第 13 の態様は、前記第 9 の態様に記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物である。

[0025] 本発明の第 14 の態様は、2つの基材の間に、前記第 10 の態様に記載の硬化物からなる層を備えた積層体である。

[0026] 本発明の第 15 の態様は、2つの基材の間に、前記第 11 の態様に記載の硬化物からなる層を備えた積層体である。

[0027] 本発明の第 16 の態様は、2つの基材の間に、前記第 12 の態様に記載の硬化物からなる層を備えた積層体である。

[0028] 本発明の第 17 の態様は、2つの基材の間に、前記第 13 の態様に記載の硬化物からなる層を備えた積層体である。

[0029] 本発明の第 18 の態様は、2つの相対する基材の間に、前記第 1 ~ 6 のいずれか一つの態様に記載の硬化性樹脂組成物を流し込み、前記組成物を硬化させる前記第 14 の態様に記載の積層体の製造方法である。

[0030] 本発明の第 19 の態様は、2 つの相対する基材の間に、前記第 7 の態様に記載の硬化性樹脂組成物を流し込み、前記組成物を硬化させる前記第 15 の態様に記載の積層体の製造方法である。

[0031] 本発明の第 20 の態様は、2 つの相対する基材の間に、前記第 8 の態様に記載の硬化性樹脂組成物を流し込み、前記組成物を硬化させる前記第 16 の態様に記載の積層体の製造方法である。

[0032] 本発明の第 21 の態様は、2 つの相対する基材の間に、前記第 9 の態様に記載の硬化性樹脂組成物を流し込み、前記組成物を硬化させる前記第 17 の態様に記載の積層体の製造方法である。

発明の効果

[0033] 本発明の硬化性樹脂組成物によれば、常温で硬化し、優れた強度と透明性を有する硬化物が得られる。

本発明の硬化物は、優れた強度および透明性を有する。

本発明の積層体は、突き抜け防止等の優れた安全性および透明性を有する。

本発明の積層体の製造方法は、突き抜け防止等の優れた安全性および透明性を有する積層体を製造できる。

図面の簡単な説明

[0034] [図1]本発明の積層体の一例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0035] 本明細書および請求の範囲において、

「(メタ) アクリル」は、アクリルとメタクリルの総称であり、

「(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、

「(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であり、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{C}(=\text{O})-$ [Rは水素原子またはメチル基である。] で表される。

[0036] <硬化性樹脂組成物>

本発明の硬化性樹脂組成物は、(A) (メタ) アクリル系重合性単量体成分、(B) チオ尿素化合物成分、(C) 式(1)の構造を含有する過酸化成分を含む。本発明の硬化性樹脂組成物は、さらに(D) (メタ) アクリル系重合体成分を任意成分として含んでいてもよい。この明細書においては、

(A) (メタ) アクリル系重合性単量体成分を(A)成分、(B) チオ尿素化合物成分を(B)成分、(C) 式(1)の構造を含有する過酸化成分を(C)成分、(D) (メタ) アクリル系重合体成分を(D)成分という。本発明の硬化性樹脂組成物において、(A)成分および(D)成分の含有量は、前記(A)成分および前記(D)成分の合計質量に対して、前記(A)成分5～100質量%であり、前記(D)成分0～95質量%であることが好ましい。

[0037] [(A)成分]

(A)成分である(メタ)アクリル系重合性単量体は、(メタ)アクリロイル基を有する化合物である。分子構造内に1つの(メタ)アクリロイル基を有する単官能化合物であってもよく、分子構造内に2つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能化合物であってもよい。

[0038] (A)成分の具体例としては、(メタ)アクリル酸、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、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*i*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、*n*-ノニル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート

、アダマンチル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（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、グリシジル（メタ）アクリレート、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、2-（メタ）アクリロイルオシエチルアシッドホスフェート、2-エチルヘキシルジエチレングリコール（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、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 3-プロピレングリコールジ（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、1, 3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリブ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、ポリカーボネートジオールジ（メタ）アクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性トリス（（メタ）アクロキシエチル）イソシアヌレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物ジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0039] （A）成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の硬化性樹脂組成物は、本発明の積層体の必要特性によって異なるため一概にはいえないが、硬化物の耐候性が良好となる点からは、少なくともアルキル（メタ）アクリレートを（A）成分として含むことが好ましい。アルキル（メタ）アクリレートとしては、硬化物の透明性の点からは、メチルメタクリレートが好ましく、柔軟性の点からは、エチル（メタ）アクリレート、 n -ブチル（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-エチルヘキシルジエチレングリコール（メタ）アクリレートが好ましく、強度の点からは、ジ（メタ）アクリレート類が好ましい。

[0040] 〔（B）成分〕

（B）成分であるチオ尿素化合物は促進剤であり、（C）成分と反応して

ラジカルを発生させる。

[0041] (B) 成分の具体例としては、チオ尿素、エチレンチオ尿素、N, N' -ジメチルチオ尿素、N, N' -ジエチルチオ尿素、N, N' -ジプロピルチオ尿素、N, N' -ジー n -ブチルチオ尿素、N, N' -ジラウリルチオ尿素、N, N' -ジフェニルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、1 -アセチル - 2 -チオ尿素、1 -ベンゾイル - 2 -チオ尿素等が挙げられる。

[0042] (B) 成分は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

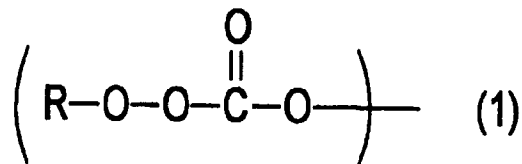
(B) 成分としては、硬化物の強度の点から、N, N' -ジエチルチオ尿素、N, N' -ジー n -ブチルチオ尿素が特に好ましい。

[0043] (B) 成分の配合量は、(A) 成分と (D) 成分の合計量を 100 質量部とした場合、0.05 ~ 5 質量部が好ましく、0.1 ~ 3 質量部がより好ましく、0.2 ~ 2 質量部がさらに好ましく、0.15 ~ 1.5 質量部が特に好ましい。(B) 成分の配合量を 0.05 質量部以上とすることで、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化性が良好となる。また、本発明の硬化物の強度が良好となる。(B) 成分の配合量を 5 質量部以下とすることで、本発明の硬化物の透明性が良好となる。

[0044] [(C) 成分]

(C) 成分である下記式 (1) の構造を含有する過酸化物は、硬化剤であり、(B) 成分と反応してラジカルを発生する。

[0045] [化2]



[0046] 式 (1) 中、R は、炭素数が 1 ~ 15 の炭化水素基である。R は、飽和または不飽和でもよく、直鎖または分岐または環状でもよい。R は、(A) 成分への溶解性の点から、炭素数 4 ~ 8 の炭化水素基が好ましく、飽和で分岐状であることが好ましい。

[0047] (C) 成分の具体例としては、t -ヘキシルパーオキシイソプロピルモノ

カーボネート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシアリルモノカーボネート、1,6-ビス(*t*-ブチルパーオキシカルボニロキシ)ヘキサン等が挙げられる。

[0048] (C)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(C)成分としては、(A)成分への溶解性および硬化物の透明性の点から、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキシルモノカーボネートが特に好ましい。

[0049] (C)成分の配合量は、(A)成分と(D)成分の合計量を100質量部とした場合、0.1~10質量部が好ましく、0.3~7質量部がより好ましく、0.5~4質量部がさらに好ましい。(C)成分の配合量を0.1質量部以上とすることで、本発明の硬化性樹脂組成物の硬化性が良好となる。また、本発明の硬化物の強度が良好となる。(C)成分の配合量を10質量部以下とすることで、本発明の硬化物の透明性が良好となる。

[0050] [(D)成分]

(D)成分である(メタ)アクリル系重合体は任意成分であるが、(D)成分をさらに加えることで、本発明の硬化物の強度を向上することができる。(メタ)アクリル系重合体は、組成中に(メタ)アクリル系モノマー単位を50質量%以上含む重合体である。(メタ)アクリル系モノマーは、(メタ)アクリロイル基を有するモノマーであり、単位は、重合体を構成する繰り返し単位である。(メタ)アクリル系モノマーは、単官能モノマーであってもよく、多官能モノマーであってもよい。(A)成分への溶解性の点から、単官能モノマーが好ましい。

[0051] (メタ)アクリル系モノマーの具体例としては、(メタ)アクリル酸、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、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*i*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-オクチル(メタ)ア

クリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、*n*-ノニル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（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、グリシジル（メタ）アクリレート、3-（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-エチルヘキシルジエチレングリコール（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、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 3-プロピレングリコールジ（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、1, 3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリブ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、ポリカーボネートジオールジ（メタ）アクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性トリス（（メタ）アクリロキシエチル）イソシアヌレート、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物ジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0052] (D) 成分に含まれる（メタ）アクリル系モノマー単位は、1種でもよく、2種以上でもよい。また、(D) 成分は、（メタ）アクリル系モノマー単位以外の他のモノマー単位を含んでいてもよい。他のモノマーとしては、（

メタ) アクリル系モノマーと共重合可能なものであればよく、例えば、スチレン等のビニル系モノマーが挙げられる。(メタ) アクリル系モノマー単位の割合は、(D) 成分中、70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましい。この割合の上限は特に限定されず、100質量%であってもよい。

[0053] (D) 成分の好ましい具体例としては、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、メチルメタクリレート単位とn-ブチルメタクリレート単位とからなる共重合体、メチルメタクリレート単位とn-ブチルアクリレート単位とからなる共重合体等が挙げられる。これらの中でも、(A) 成分への溶解性および硬化物の透明性の点から、メチルメタクリレート単位とn-ブチルメタクリレート単位とからなる共重合体が好ましい。

[0054] (D) 成分の重量平均分子量は、10,000~500,000が好ましく、30,000~200,000がより好ましい。重量平均分子量が10,000以上であると、硬化物の強度の向上に効果がある。重量平均分子量が500,000以下であると、(A) 成分への溶解性が良好となる。

[0055] (D) 成分は、本発明の硬化性樹脂組成物において、(A) 成分に溶解した状態で用いられる。(A) 成分へ溶解する方法としては、常温での攪拌、加熱下での攪拌等が挙げられる。短時間で溶解することができることから、加熱下での攪拌が特に好ましく、その場合は、40~100℃で0.5~5時間かけて行うことが好ましい。

[0056] (D) 成分の配合量は、(A) 成分と(D) 成分の合計量を100質量%とした場合、0~60質量%が好ましく、0~40質量%がより好ましく、0~20質量%がさらに好ましく、2~20質量%が特に好ましい。(D) 成分を配合することで、硬化物の強度が向上することがある。(D) 成分の配合量は少ないほど粘度が低下し、成型時の作業性が良好となる。

[0057] [その他の成分]

本発明の硬化性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、その他

の成分を含んでもよい。

その他の成分の具体例としては、ビニル系モノマー等のアクリル系以外のラジカル重合性単量体、ビニル系モノマー等のアクリル系以外のラジカル重合性単量体の重合体、並びに酸化防止剤、可塑剤、紫外線吸収剤、シランカップリング剤、消泡剤、重合禁止剤、充填剤および蛍光体等の各種添加剤が挙げられる。

また、硬化物の強度をより向上するために、(C)成分以外の過酸化物およびアゾ化合物等の熱重合開始剤、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等の光重合開始剤をその他の成分として加えてもよい。

その他の成分の含有量は、特に限定されないが、(A)～(D)成分の合計100質量部に対して、10質量部以下が好ましく、5質量部以下がより好ましい。

[0058] [製造方法]

本発明の硬化性樹脂組成物の製造方法は、特に限定されないが、作業性の点から、あらかじめ複数の(A)成分の攪拌混合、または(A)成分と(D)成分の攪拌混合を行い、樹脂液としておくことが好ましい。(A)成分のみを用いる場合、(A)成分が単一の(メタ)アクリル系重合性単量体であれば、特に攪拌作業は必要ない。(A)成分が複数の(メタ)アクリル系重合性単量体であれば、常温または40～80℃程度の加熱下で、1～30分かけて攪拌混合を行うことが好ましい。(A)成分と(D)成分を用いる場合、40～100℃程度の加熱下で0.5～5時間かけて攪拌混合することが好ましい。

[0059] (B)成分は、(A)成分と(D)成分の攪拌混合時に同時に混合してもよいし、硬化性樹脂組成物を硬化する直前に樹脂液に常温で攪拌混合してもよい。

(C)成分は、硬化性樹脂組成物の貯蔵安定性の点から、硬化性樹脂組成物を硬化する直前に樹脂液に常温で攪拌混合することが好ましい。

[0060] [作用効果]

本発明の硬化性樹脂組成物は、促進剤である（Ｂ）成分、すなわちチオ尿素化合物に、硬化剤である（Ｃ）成分、すなわち式（１）の構造を含有する過酸化物を組み合わせている。このような特定の組み合わせの重合開始系によれば、常温で硬化し、しかも優れた強度および透明性を有する硬化物が得られる。

[0061] <硬化物>

本発明の硬化物は、本発明の硬化性樹脂組成物を硬化して得られるものである。

硬化方法としては、特に限定されないが、（Ｂ）成分を溶解した樹脂液に（Ｃ）成分を加える方法、（Ｃ）成分を溶解した樹脂液に（Ｂ）成分を加える方法、（Ｂ）成分を溶解した樹脂液と（Ｃ）成分を溶解した樹脂液とを混合する方法等が挙げられる。作業性および貯蔵安定性の点から、（Ｂ）成分を溶解した樹脂液に（Ｃ）成分を加える方法が好ましい。

[0062] 本発明の硬化物は、例えば、すべての成分を含む本発明の硬化性樹脂組成物を静置することで、硬化させて製造することができる。静置する雰囲気温度としては、特に限定はされないが、１０～４５℃が好ましく、１５～４０℃がより好ましく、２０～３５℃がさらに好ましい。雰囲気温度を１０℃以上とすることで、硬化性樹脂組成物の硬化性が良好になる。また、硬化物の強度が良好になる。雰囲気温度を４５℃以下とすることで、硬化までの時間が長くなり、成型作業が行いやすくなる。また、硬化時の発熱が小さくなり、積層体を製造する際、中間層の発泡や用いる基材の変形が抑制される。静置時間は、硬化反応の進行速度が、静置温度、（Ｂ）成分の量、（Ｃ）成分の量によって大きく異なるため一概にはいえないが、静置温度が１５～４０℃であると、静置時間を０．５～３０時間とすると硬化反応はおおよそ終了する。

[0063] 硬化反応は、酸素によって阻害を受けるため、密閉セルや容器中に注入しての硬化、窒素等の不活性ガス雰囲気下での硬化、ポリエチレンテレフタレートフィルム等による被覆下での硬化等、酸素と硬化性樹脂組成物との接触

を避けるようにして硬化することが好ましい。また、脱泡作業を行い、硬化性樹脂組成物中の溶存酸素量を減少させておくことが好ましい。

[0064] <積層体>

本発明の積層体は、2つの基材の間に本発明の硬化物からなる層を中間層として備えるものである。図1は、本発明の積層体の一例を示す断面図である。積層体10は、2つの基材12と、基材12の周縁に沿って2つの基材12の間に設けられた枠状のガスケット14と、2つの基材12とガスケット14とに囲まれた隙間に本発明の硬化性樹脂組成物を注入し、硬化させる中間層16とを有する。

[0065] 基材としては、ガラス板、樹脂板および樹脂フィルム等が挙げられる。樹脂板および樹脂フィルムの材質としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート等の透明樹脂が好ましい。

中間層の厚さは、0.05～30mmが好ましい。

[0066] 本発明の積層体の具体例としては、本発明の硬化物を中間層として備えた合わせガラス；本発明の硬化物を中間層として備えた樹脂板とガラスの積層体；本発明の硬化物を中間層として備えた樹脂板と樹脂板の積層体；本発明の硬化物を中間層として備えた樹脂フィルムと樹脂フィルムの積層体等が挙げられる。

本発明の積層体の用途としては、建材、工作機械窓、車輛グレージング、ディスプレイ部材、太陽電池部材、照明部材等が挙げられる。

[0067] 本発明の積層体の製造方法は、2つの相対する基材の間に本発明の硬化性樹脂組成物を流し込み、組成物を硬化させるというものであれば特に限定はされない。このような方法としては、例えば、2つの基材の間にガスケット等を用いて隙間を設け、この隙間に脱泡した本発明の硬化性樹脂組成物を注入し、注入口を密閉し、組成物を硬化させて、得られる硬化物の層と2つの基材とを一体化する方法等が挙げられる。

[0068] 本発明の硬化物は、透明性および強度に優れるため、それを備えた積層体は、高い透明性と、突き抜け防止等の安全性を有する。また、本発明の硬化

性樹脂組成物は、常温で硬化することが可能であるため、積層体の製造時の省エネルギー性にも優れる。

実施例

[0069] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。本実施例中、「部」は「質量部」を意味する。本実施例における測定および評価は、以下の方法にしたがって実施した。

[0070] (重量平均分子量)

重量平均分子量は、ポリマーを溶剤であるテトラヒドロフランに溶解し、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィを用いて測定した分子量をポリスチレン換算して求めた。

[0071] (硬化性)

硬化性樹脂組成物の硬化性について、目視で以下のような評価を行った。

〔硬化性の評価基準〕

A：セルに密閉した状態で、25℃に24時間静置した後、硬化している。

C：セルに密閉した状態で、25℃に24時間静置した後、硬化していない。

[0072] (硬化物の透明性)

3mm厚の硬化物のヘーズをJIS K7136に準じて測定した。測定には、村上色彩技術研究所製ヘーズメーターHM-150型を用いた。以下の基準で評価を行った。

〔硬化物の透明性の評価基準〕

AA：ヘーズが2%未満。

A：ヘーズが2%以上、5%未満。

B：ヘーズが5%以上、10%未満。

C：ヘーズが10%以上。

D：硬化しなかったため、評価せず。

[0073] (硬化物の強度)

3 mm厚の硬化物から、J I S K 6 2 5 1に規定されているダンベル状3号形を打ち抜き、得られたダンベル状試験片について引張強さ測定を実施した。引張速度は、5 0 0 mm / m i nとした。試験は3本の試験片について行い、その平均値を評価した。なお、引張強さは、下記式(2)を用いて算出した。

$$\text{引張強さ (MPa)} = \text{最大点荷重 (N)} / \text{試験片の断面積 (mm}^2\text{)} \cdots \cdots (2)$$

[硬化物の強度の評価基準]

AA : 5 MPa 以上。

A : 3 MPa 以上、5 MPa 未満。

B : 1. 5 MPa 以上 3 MPa 未満

C : 1. 5 MPa 未満。

D : 硬化しなかったため、評価せず。

[0074] [合成例1]

攪拌機、冷却管、温度計を備えた重合装置中に、脱イオン水の145部、分散安定剤としてケン化度80%、重合度1,700のポリビニルアルコールの0.5部を加えて攪拌した。ポリビニルアルコールを完全に溶解した後、攪拌を停止し、メチルメタクリレートの40部、n-ブチルメタクリレートの60部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルの0.1部、n-ドデシルメルカプタンの0.5部、硫酸ナトリウムの0.3部を加えて再度攪拌した。攪拌下で窒素置換を行い、70℃に昇温して重合を行った。重合発熱のピークを検出後、98℃に昇温して、さらに0.5時間反応を行い、40℃に冷却した。得られた水性懸濁液を目開き45 μmのナイロン製濾過布で濾過し、濾過物を脱イオン水で洗浄した。脱水後、40℃で20時間乾燥して、粒状の(メタ)アクリル系重合体を得た。この重合体は、メチルメタクリレートとn-ブチルメタクリレートとの共重合体であって、モノマーの質量比はメチルメタクリレート/n-ブチルメタクリレート=40/60、重量平均分子量(Mw)は60,000であった。以下、この(メタ)アクリ

ル系重合体をポリマー 1 という。

[0075] [製造例 1]

(A) 成分として、メチルメタクリレートの 54.5 部、*n*-ブチルアクリレートの 45 部、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレートの 0.5 部を配合し、常温で攪拌混合した。配合物を樹脂液 1 とした。

[0076] [製造例 2]

(A) 成分として、メチルメタクリレートの 49.5 部、*n*-ブチルアクリレートの 10 部、2-エチルヘキシルメタクリレートの 20 部、2-エチルヘキシルアクリレートの 20 部、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレートの 0.5 部を配合し、常温で攪拌混合した。配合物を樹脂液 2 とした。

[0077] [製造例 3]

冷却器を備えた反応容器に、(A) 成分として、メチルメタクリレートの 54.5 部、*n*-ブチルアクリレートの 40 部、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレートの 0.5 部を入れ、攪拌しながら、(D) 成分として、ポリマー 1 の 5 部を少量ずつ加えた。すべて加えた後、反応溶液を 60℃ に昇温し、温度を維持したまま 2 時間攪拌した。2 時間後、ポリマー 1 が完全に溶解したことを確認した後、冷却し、樹脂液 3 を得た。

[0078] [実施例 1]

樹脂液 1 の 100 部に、(B) 成分として和光純薬株式会社製 *N,N'*-ジエチルチオ尿素の 0.2 部を加え、完全に溶解するまで攪拌混合した。攪拌混合したものに、さらに (C) 成分として *t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネートの 2 部を加え、攪拌混合した。これを脱泡したものを、ポリエチレンテレフタレートフィルムで被覆したガラス板の 2 枚と塩化ビニル樹脂製のガスケットとで作製したセルに流し込み、密閉した。25℃ に 24 時間静置した後、両面のガラスおよびポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がし取り、厚さ 3 mm の硬化物を得た。

硬化性樹脂組成物および硬化物について各評価を行った。結果を表 1 に示

す。

[0079] [実施例 2 ～ 16]

組成比を表 1 のように変更した以外は、実施例 1 と同様に硬化物を得て、各評価を行った。

[0080] [比較例 1 ～ 3]

比較例 1 ～ 3 では、組成比を表 1 のように変更した。比較例 1 では、硬化剤として化薬アクゾ株式会社製クメンハイドロパーオキサイドを用いた。比較例 2 では、促進剤として和光純薬株式会社製チオサリチル酸を用いた。比較例 3 では、硬化剤として日油株式会社製 t-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエートを用いた。それ以外は、実施例 1 と同様に、硬化物を得て、各評価を行った。比較例 2 と 3 に関しては、樹脂液が硬化せず、硬化物が得られなかったため、硬化物に関する評価は実施しなかった。

[0081]

[表1]

	実施例																比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	1	2	3
(A)成分(部)	MMA	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	49.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5
	n-BA	45	45	45	45	45	45	45	45	45	10	40	45	45	45	45	45	45	45
	EHMA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-
	EHA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-
	BDMA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(D)成分(部)	ポリマー1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-
(B)成分(部)	ジエチルチオ尿素	0.2	0.5	0.5	0.7	1	-	-	0.5	0.5	0.2	0.2	0.1	0.5	0.5	2	1	-	1
	ジブチルチオ尿素	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	ジフェニルチオ尿素	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
(C)成分(部)	パーヘキシルI	2	1	2	3	2	2	2	-	-	2	2	2	0.4	5	2	-	2	-
	パーブチルI	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	パーブチルE	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
その他成分(部)	カヤケメンH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-
	パーブチルO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2
	チオサリチル酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
	硬化性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C
ヘーズ / %	硬化物の透明性評価	1.7	1.5	1.8	1.3	1.5	1.3	1.0	3.1	1.9	3.0	1.5	1.6	3.5	1.6	1.9	19	D	D
	引張強さ / MPa	6.52	8.35	8.63	7.89	8.38	9.31	4.47	4.30	4.52	6.45	8.18	1.79	4.54	6.30	8.75	1.03	D	D
硬化物の強度評価	硬化物の強度評価	AA	AA	AA	AA	AA	AA	A	A	A	AA	AA	B	A	AA	AA	C	C	D

[0082] 表中の略語は下記の通りである。

MMA : メチルメタクリレート、

n-B A : n-ブチルアクリレート、

E HMA : 2-エチルヘキシルメタクリレート、

E H A : 2-エチルヘキシルアクリレート、

B DMA : 1, 3-ブチレンジグリコールジメタクリレート、

ポリマー 1 : 合成例 1 で得たメチルメタクリレートと n-ブチルメタクリレートの共重合体、

ジエチルチオ尿素 : 和光純薬工業株式会社製 N, N'-ジエチルチオ尿素、

ジブチルチオ尿素 : 和光純薬工業株式会社製 N, N'-ジ-n-ブチルチオ尿素、

ジフェニルチオ尿素 : 和光純薬工業株式会社製 N, N'-ジフェニルチオ尿素、

パーヘキシル I : 日油株式会社製 t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、製品名 : パーヘキシル I、

パーブチル I : 日油株式会社製 t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、製品名 : パーブチル I、

パーブチル E : 日油株式会社製 t-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキシルモノカーボネート、製品名 : パーブチル E、

カヤクメン H : 化薬アクゾ株式会社製 クメンハイドロパーオキサイド、製品名 : カヤクメン H、

パーブチル O : 日油株式会社製 t-ブチルパーオキシ 2-エチルヘキサノエート、製品名 : パーブチル O、

チオサリチル酸 : 和光純薬工業株式会社製チオサリチル酸。

[0083] 表 1 に示すとおり、実施例 1 ~ 16 はいずれも硬化性樹脂組成物の硬化性、硬化物の透明性が良好であり、評価は全て A 以上であった。また、実施例 1 ~ 16 の硬化性樹脂組成物の硬化物の強度の評価は、実施例 13 の B を除

き、A以上であった。

一方、比較例1は、硬化性の評価はAであったが、(C)成分を含まないので硬化物の透明性および強度の評価がともにCであった。比較例2に関しては、(B)成分を含まないので十分な重合反応が起こらず、硬化性の評価がCであった。比較例3に関しては、(C)成分を含まないので十分な重合反応が起こらず、硬化性の評価がCであった。

産業上の利用可能性

[0084] 本発明によれば、常温で硬化し、優れた強度と透明性を有する硬化物が得られる硬化性樹脂組成物、その硬化物、該硬化物を備えた積層体、およびその積層体の製造方法を提供することができるため、産業上極めて有用である。

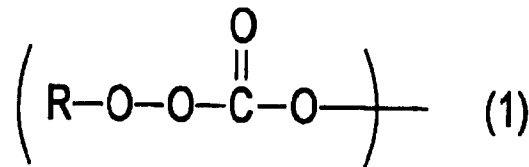
符号の説明

- [0085] 1 0 積層体
 1 2 基材
 1 6 中間層（硬化物）

請求の範囲

- [請求項1] (A) (メタ) アクリル系重合性単量体成分、
 (B) チオ尿素化合物成分、および
 (C) 下記式 (1) の構造を有する過酸化物成分
 を含み、
 (D) (メタ) アクリル系重合体成分
 を任意成分として含んでいてもよい硬化性樹脂組成物。

[化1]



(式 (1) 中、R は、炭素数が 1 ～ 15 の炭化水素基である。)

- [請求項2] 前記 (A) 成分および前記 (D) 成分の合計質量に対して、
 前記 (A) 成分の含有量が 5 ～ 100 質量%であり、
 前記 (D) 成分の含有量が 0 ～ 95 質量%である、請求項 1 に記載
 の硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記 (A) 成分および前記 (D) 成分の合計質量に対して、
 前記 (A) 成分の含有量が 40 ～ 100 質量%であり、
 前記 (D) 成分の含有量が 0 ～ 60 質量%である、請求項 1 に記載
 の硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記 (A) 成分および前記 (D) 成分の合計質量に対して、
 前記 (A) 成分の含有量が 60 ～ 100 質量%であり、
 前記 (D) 成分の含有量が 0 ～ 40 質量%である、請求項 1 に記載
 の硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記 (A) 成分および前記 (D) 成分の合計質量に対して、
 前記 (A) 成分の含有量が 80 ～ 100 質量%であり、
 前記 (D) 成分の含有量が 0 ～ 20 質量%である、請求項 1 に記載

の硬化性樹脂組成物。

- [請求項6] 前記（Ａ）成分および前記（Ｄ）成分の合計質量に対して、
前記（Ａ）成分の含有量が８０～９８質量％であり、
前記（Ｄ）成分の含有量が２～２０質量％である、請求項１に記載
の硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記（Ａ）成分および前記（Ｄ）成分の合計１００質量部に対して
、
前記（Ｃ）成分０．０５～５質量部、および
前記（Ｄ）成分０．１～１０質量部を含む、請求項１～６のいずれ
か一項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項8] 前記（Ａ）成分および前記（Ｄ）成分の合計１００質量部に対して
、
前記（Ｃ）成分０．１～３質量部、および
前記（Ｄ）成分０．３～７質量部を含む、請求項１～６のいずれか
一項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項9] 前記（Ａ）成分および前記（Ｄ）成分の合計１００質量部に対して
、
前記（Ｃ）成分０．１５～１．５質量部、および
前記（Ｄ）成分０．５～４質量部を含む、請求項１～６のいずれか
一項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項10] 請求項１～６のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を硬化して
得られる硬化物。
- [請求項11] 請求項７に記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。
- [請求項12] 請求項８に記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。
- [請求項13] 請求項９に記載の硬化性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。
- [請求項14] ２つの基材の間に、請求項１０に記載の硬化物からなる層を備えた
積層体。
- [請求項15] ２つの基材の間に、請求項１１に記載の硬化物からなる層を備えた

積層体。

[請求項16] 2つの基材の間に、請求項12に記載の硬化物からなる層を備えた積層体。

[請求項17] 2つの基材の間に、請求項13に記載の硬化物からなる層を備えた積層体。

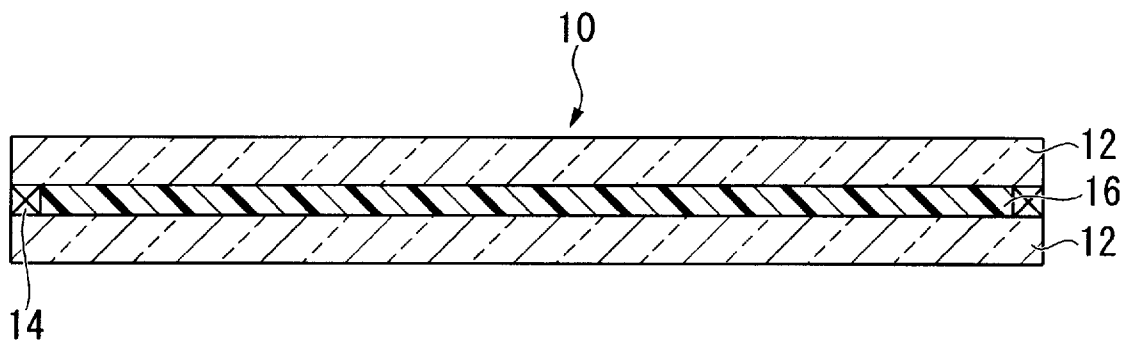
[請求項18] 2つの相対する基材の間に、請求項1～6のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物を流し込み、前記組成物を硬化させる請求項14に記載の積層体の製造方法。

[請求項19] 2つの相対する基材の間に、請求項7に記載の硬化性樹脂組成物を流し込み、前記組成物を硬化させる請求項15に記載の積層体の製造方法。

[請求項20] 2つの相対する基材の間に、請求項8に記載の硬化性樹脂組成物を流し込み、前記組成物を硬化させる請求項16に記載の積層体の製造方法。

[請求項21] 2つの相対する基材の間に、請求項9に記載の硬化性樹脂組成物を流し込み、前記組成物を硬化させる請求項17に記載の積層体の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059372

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F20/02(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08F2/38(2006.01)i, C08F4/40(2006.01)i, C08L33/00(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)

C08F20/02, B32B27/30, C08F2/38, C08F4/40, C08L33/00

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-084782 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 05 April 2007 (05.04.2007), paragraphs [0017], [0054], [0059], [0062] (Family: none)	1-21
A	JP 2010-168580 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 05 August 2010 (05.08.2010), paragraphs [0018], [0019], [0060], [0062] & EP 2383317 A1 & WO 2010/074289 A1 & CN 102264849 A & KR 10-2011-0117091 A & TW 201111400 A	1-21
A	JP 2010-132876 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 17 June 2010 (17.06.2010), paragraphs [0010], [0026] to [0027] (Family: none)	1-21



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
25 May, 2012 (25.05.12)

Date of mailing of the international search report
05 June, 2012 (05.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059372

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 2010-111757 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 20 May 2010 (20.05.2010), paragraphs [0013] to [0015], [0019] to [0020] (Family: none)	1-21
A	JP 2004-211003 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 29 July 2004 (29.07.2004), claims; paragraph [0035] (Family: none)	1-21
A	JP 2003-105157 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 09 April 2003 (09.04.2003), claims; paragraphs [0106] to [0107] (Family: none)	1-21
A	JP 2002-105142 A (Kayaku Akzo Corp.), 10 April 2002 (10.04.2002), claims; paragraphs [0028] to [0032] (Family: none)	1-21

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F20/02 (2006.01)i, B32B27/30 (2006.01)i, C08F2/38 (2006.01)i, C08F4/40 (2006.01)i, C08L33/00 (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. C08F20/02, B32B27/30, C08F2/38, C08F4/40, C08L33/00

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	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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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)

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

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
A	JP 2007-084782 A (株式会社日本触媒) 2007.04.05, 段落【0017】、【0054】、【0059】、【0062】 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2010-168580 A (株式会社日本触媒) 2010.08.05, 段落【0018】、【0019】、【0060】、【0062】 & EP 2383317 A1 & WO 2010/074289 A1 & CN 102264849 A & KR 10-2011-0117091 A & TW 201111400 A	1-21

☒ 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

2 5 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 6 . 2 0 1 2

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)

河野 隆一郎

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

4 J

3 7 0 8

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 2010-132876 A (三菱レイヨン株式会社) 2010.06.17, 段落【0010】、【0026】－【0027】 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2010-111757 A (電気化学工業株式会社) 2010.05.20, 段落【0013】－【0015】、【0019】－【0020】 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2004-211003 A (株式会社日本触媒) 2004.07.29, 【特許請求の範囲】、段落【0035】 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2003-105157 A (三菱レイヨン株式会社) 2003.04.09, 【特許請求の範囲】、段落【0106】－【0107】 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 2002-105142 A (化薬アクゾ株式会社) 2002.04.10, 【特許請求 の範囲】、段落【0028】－【0032】 (ファミリーなし)	1-21