

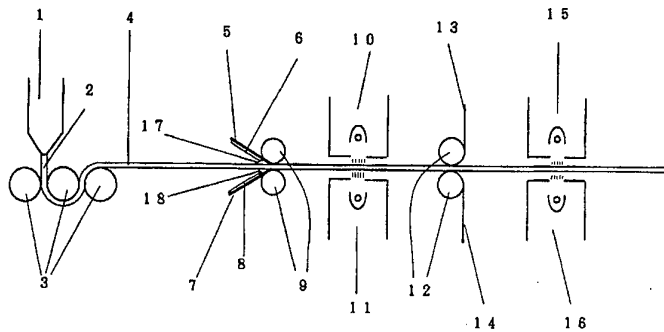


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08J 7/04, C09K 3/18, B32B 27/18, 27/30, 27/36</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO96/41831 (43) 国際公開日 1996年12月27日(27.12.96)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/01567 (22) 国際出願日 1996年6月10日(10.06.96) (30) 優先権データ 特願平7/167120 1995年6月9日(09.06.95) JP 特願平7/167833 1995年6月12日(12.06.95) JP (71) 出願人 (米国を除くすべ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] 〒104 東京都中央区京橋2丁目3番19号 Tokyo, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 中内 純(NAKAUCHI, Jun)[JP/JP] 川合 治(KAWAI, Osamu)[JP/JP] 〒739-06 広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社 大竹事業所内 Hiroshima, (JP) (74) 代理人 弁理士 生田哲郎(IKUTA, Tetsuo) 〒150 東京都渋谷区神宮前3丁目7番5号 青山MSビル7階 生田・名越法律特許事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54) Title : MOLDED RESIN ARTICLES HAVING MARPROOF ORGANIC HARD COAT LAYER AND NONFOGGING ORGANIC HARD COAT LAYER, PROCESS FOR THE PRODUCTION OF THE SAME, AND COATING MATERIALS THEREFOR

(54) 発明の名称 耐擦傷性有機ハードコート層及び防曇性有機ハードコート層を有する樹脂成形品及びその製造方法並びにそれに用いる被覆材



(57) Abstract

Molded articles (such as helmet shield, goggle or the like) comprising a base made of a resin such as polycarbonate, a marproof organic hard coat layer formed on one surface of the base and a nonfogging organic hard coat layer formed on the other surface thereof, which cause neither the delamination of the coat layers from the base nor optical distortion even when the articles have a curved surface having a radius of curvature of 50 mm or below; a process for the production of the articles; and coating materials for forming the above hard coat layers.

(57) 要約

ポリカーボネート等の樹脂基体の片面に耐擦傷性有機ハードコート層を設け、基体の他面に防曇性有機ハードコート層を設けた樹脂成形品であり、曲率半径50mm以下の曲面成形品に成形しても、有機ハードコート層が基体から剥離することもなく、又、光学歪みを生ずることもないヘルメットシールド、ゴーグル等の樹脂成形品、及び、その製造方法、並びに、各ハードコート層形成用被覆材である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	ES	スペイン	LK	セイロン	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SD	スーダン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LS	レソト	SE	スウェーデン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GA	ガボン	LT	リトアニア	SG	シンガポール
BB	バルバドス	GB	イギリス	LU	ルクセンブルグ	SI	スロヴェニア
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SK	スロバキア
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MC	モナコ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MD	モルドヴァ共和国	SR	スリナム
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	MG	マダガスカル	SZ	ス威士ランド
BR	ブラジル	IE	アイルランド	MK	マケドニア共和国	TD	チュニジア
BY	ベラルーシ	IL	イスラエル	ML	マリ	TG	トゴ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モリタニア	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	JP	日本	MW	マラウイ	TR	トルコ
CH	スイス	KE	ケニア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CN	中国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	US	アメリカ合衆国
CU	キューバ	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン
CZ	チェッコ共和国					VN	ベトナム

明 細 書

耐擦傷性有機ハードコート層及び防曇性有機ハードコート層
を有する樹脂成形品及びその製造方法
並びにそれに用いる被覆材

技 術 分 野

本発明は耐擦傷性有機ハードコート層及び防曇性有機ハードコート層を有する樹脂成形品に関するものである。

背 景 技 術

ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、透明性ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂等の樹脂は優れた耐衝撃性、透明性を備えていることから、ハイウェイの遮音板、自動車のヘッドランプ用レンズ、ヘルメットシールド、ゴーグル、各種機器カバー材などとして利用されている。

しかしながら、ポリカーボネート樹脂をはじめとする樹脂成形品は疎水性であることから、当該成形品を湿気の高い雰囲気下で使用すると成形品表面に結露が生じ、その透明性を損なうという難点がある。

また、樹脂成形品はガラス製品の如き高い表面硬度を備えていないため、該成形品表面に擦り傷が生じ、成形品の透明性を損なうという難点もある。

特開昭57-69043号公報、特開平2-16185号公報等には樹脂成形品の表面に親水性重合体のコート層を設けることにより、この樹脂成形品に結露防止性能を備えたものが示されているが、この親

水性重合体層と樹脂成形品表面との密着性は十分でなく、結露防止効果の耐久性が乏しいという難点がある。

また、特開平6-13615号公報には、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートに0.05~2重量%のHLB値6~11のノニオン系界面活性剤又はアニオン系界面活性剤を加えたコーティング剤を、プラスチック成形品表面に塗布し、その塗布面に光照射して硬化せしめ防曇性有機ハードコート層を有するプラスチック成形品を得る発明が開示されている。この方法で作った防曇性有機ハードコート層を備えたプラスチック成形品は従来品に比べかなり良好な防曇性は示すものの、高湿度の雰囲気下で使用した場合の防曇効果の耐久性はまだ満足できるものではなく、かつこのプラスチック成形品の耐擦傷性は不十分であり、屋外で使用する照明カバー、ハイウェイ用防音壁、自動車のヘッドランプ用レンズ、オートバイ用ヘルメットシールド、ゴーグルとして使用した場合にはこれら成形品表面に簡単に擦り傷が発生し、光線透過性が低下するという難点がある。

上述した如く、従来技術によっても、ある程度の防曇性と耐擦傷性とを備えた樹脂成形品を作ることは可能であるが、当該樹脂成形品の防曇性はその使用時間の経過とともに急激に低下して防曇性を失うとともに、耐擦傷性も不十分であり、経時的に擦り傷量の増大した製品となるという難点がある。

発 明 の 開 示

本発明者らは、上記した如き難点のない樹脂成形品、すなわち、満足できるレベルの恒久的な耐擦傷性と恒久的な防曇性とを備えた樹脂成形品を得ることを目的として種々検討した結果、本発明を完成

した。

本発明は、樹脂成形品の断面構造は、新規な構造、すなわち樹脂成形品の基体の片面にヘイズ値が5%以下なる耐擦傷性有機ハードコート層を設けるとともに、基体の他面に特定組成の防曇性有機ハードコート層を設けた樹脂成形品にあり、基体と有機ハードコート層との密着性が特に優れ、曲率半径50mm以下に曲げても基体と有機ハードコート層との間に剥離がみられないという特色がある。

なお、本発明において全てヘイズ値(%)は、下記の実施例の樹脂成形品の試験項目の項で定義した方法で算出した数値である。

10

図面の簡単な説明

第1図は耐擦傷性有機ハードコート層と防曇性有機ハードコート層を備えたポリカーボネート樹脂板の連続製造工程を示す図の一態様である。

- 15 1 : Tダイ
2 : Tダイより押し出されたシート
3 : 3本ロール
4 : 押し出されたシート
5、7、13、14 : 離型フィルム
20 6 : 耐擦傷性有機ハードコート層形成用被覆材
8 : 防曇性有機ハードコート層形成用被覆材
9、12 : プレスロール
10、11 : 第1の光照射設備
15、16 : 第2の光照射設備
25 17、18 : 未硬化被覆材の樹脂溜まり

発明を実施するための最良の形態

本発明の樹脂成形品の基体を構成する樹脂としては、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、透明なポリオレフィン樹脂等を挙げることができるが、特に、光透過性が良好なアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂が望ましく、更には良好な耐衝撃性を備えたポリカーボネート樹脂が好ましい。基体の厚みについては特に限定されないが、曲げ加工性を考慮すると板厚は0.5～5mmの範囲とするのが好ましい。

樹脂成形品の基体の形態としては、押し出しシート、キャストシートなど板状物の他、照明カバー、自動車用ヘッドランプ用レンズ、オートバイ用ヘルメットシールド、ゴーグルなど任意の形態が可能であり、また、種々の用途に適した成形品を打抜き成型法、熱成型法で作ることができる。

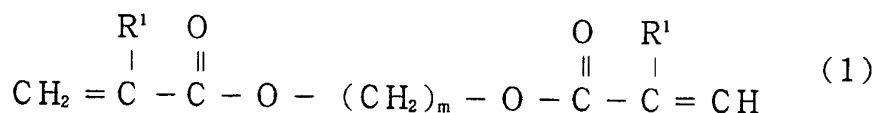
本発明の樹脂成形品は、耐擦傷性有機ハードコート層を有するにもかかわらず、曲率半径50mm以下の曲面を有する成形品に熱成形加工ができ、しかも、基体と耐擦傷性有機ハードコート層が密着性が良く剥離しないという特徴を有している。

あるオートバイ用ヘルメットゴーグルの場合、基体の外面（すなわち外表面）に耐擦傷性有機ハードコート層が存するので、砂ほこりなどが当たっても傷がつきにくく透明性を保持できるし、基体の内面（すなわち顔側に面した面）が使用者の汗などの湿気にあっても曇らないという利点がある。

本発明に用いる防曇性有機ハードコート層形成用被覆材は次の組成よりなる。

(a-1) 平均分子量150～2000のポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート10～90重量部；

(a-2) 下記一般式(1)で表されるジ(メタ)アクリレート0~40重量部;



5 (式中、R¹はH又はCH₃を、mは2~50の整数を示す。)

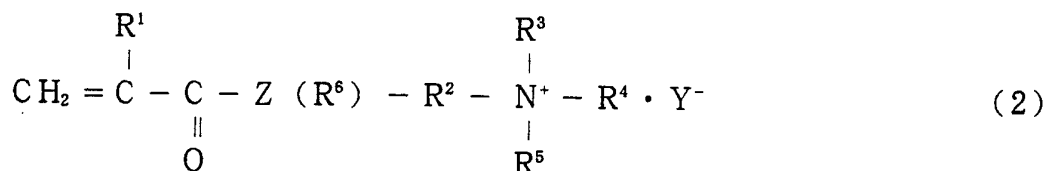
(a-3) 他の共重合可能な(メタ)アクリレート、ポリ(メタ)アクリレートの少なくとも1種0~90重量部;

で前記(a-1)~(a-3)を合計量100重量部となるように混合した架橋重合性混合物(A)100重量部に対し、

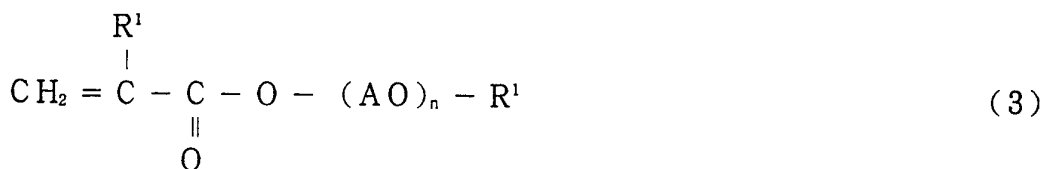
10 ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤の少なくとも1種よりなる界面活性剤(B)0.1~15重量部と;

下記一般式(2)で表されるモノマー5~95重量部と下記一般式(3)で表されるモノマー95~5重量部との親水性共重合体(C)0.1~20重量部、又は、重合性シランカップリング剤にて化学修飾した金属

15 酸化物微粒子(D)10~150重量部;



(式中、R¹は水素又はCH₃、R²はC₂~C₈のアルキレン基、R³~R⁵はC₁~C₅₀のアルキル基、R⁶はH又はアルキル基、ZはO又はN原子、Yは四級化剤のアニオンを示す。)



25 (式中、R¹は前記に同じ、AはC₂~C₁₀のアルキレン基を、nは1~100

の整数を示す。)

及び、重合開始剤 (E) 0.01~10 重量部を加えた組成物。

(a-1) 成分について

- 5 (a-1) 成分として用いられる分子量 150~2000 のポリアルキレングリコールジ (メタ) アクリレートは、本発明の樹脂成形品に耐久性のある防曇性有機ハードコート層を形成するのに必須の成分であり、特に、(a-1) 成分は親水性共重合体 (C) 又はシランカップリング剤で化学修飾した金属酸化物微粒子 (D) との相乗効果により、
10 非重合性の界面活性剤 (B) 成分を 15 重量%までの範囲で防曇性有機ハードコート層内に均一かつ強固に捕捉して防曇性有機ハードコート層に優れた防曇性を付与するのに効果を発揮する成分である。その効果は防曇性有機ハードコート層形成用被覆材 (以下、単に防曇性被覆材という) 中に (a-1) 成分を 10~90 重量部、特に 50~90
15 重量部なる割合で用いた場合に顕著なものとなる。

防曇性有機ハードコート層中への界面活性剤の優れた捕捉効果は被覆材として (a-1) のポリアルキレングリコールジ (メタ) アクリレートを使用するのみでは不十分であり、その効果は本発明の如く、四級アンモニウム塩基含有親水性共重合体 (C)、又は重合性ビ
20 ニル基含有シランカップリング剤で化学修飾した金属酸化物微粒子 (D) を併用することにより顕著なものにすることができる。

(a-2) 成分について

- (a-2) で示されるアルキレングリコールジ (メタ) アクリレートは、本発明で用いる防曇性被覆材にて形成する防曇性有機ハード
25 コート層に優れた膜密着性及び耐擦傷性を与える成分である。

(a-2) を構成する一般式 (1) の化合物のメチレン結合の数は 2 ~ 50、特に 4 ~ 15 の範囲のものを用いるのがよい。

該化合物の例としては、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1,4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1,6-ヘキサ
5 ジオールジ (メタ) アクリレート、1,9-ノナンジオールジ (メタ) アクリレート等を挙げることができる。

(a-2) の成分の防曇性被覆材中への混合量は、40 重量部までの
範囲とすることにより、耐擦傷性の高い防曇性有機ハードコート層
を形成しうる被覆材とすることができるが、シランカップリング剤
10 で化学修飾した金属酸化物微粒子 (D) を用いる場合には、(a-2)
成分を防曇性被覆材に加えなくても、該被覆材より耐擦傷性に優れた
防曇性有機ハードコート層を形成することができる。

(a-3) 成分について

15 (a-3) で示されるモノ又はポリ (メタ) アクリレートとしては、
メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、2-エ
チルヘキシル (メタ) アクリレート、フルフリル (メタ) アクリレ
ート、グリセリントリ (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、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) ア
20 クリレート、ジグリセリントテトラ (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、ポリエチレンオキサ
イド変性ビスフェノール A のジ (メタ) アクリレート、ポリエステ
ルポリ (メタ) アクリレート、ウレタンジ (メタ) アクリレート等
を挙げることができ、この成分は防曇性被覆材の粘度や、硬化特性
25 を向上させるため 90 重量部以下の適宜な割合で用いることが好ま
しい。

界面活性剤 (B) について

本発明で用いるノニオン系界面活性剤として好ましいのは、HLB値6~11のノニオン系界面活性剤であり、特に好ましいのは、一般式(4)で示されるものを用いるのがよい。

5



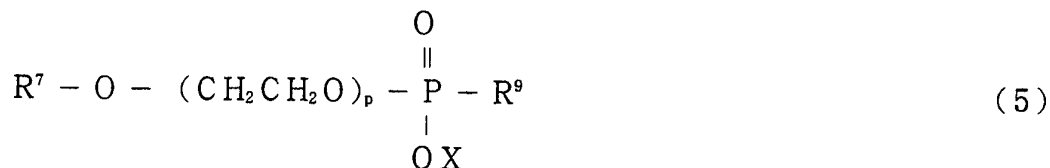
(式中、 R^{10} はアルキル基又はアルキルフェニル基、 p は1~50の整数を示す。)

10 ノニオン系界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等を挙げる事ができる。

15 これらノニオン系界面活性剤は、本発明の防曇性被覆材中、0.1~15重量部、特に0.1~10重量部なる割合で用いるのがよい。

本発明を実施するに際して用いるアニオン系界面活性剤としては、一般式(5)で示されるものであり、具体的にはポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレン誘導体のリン酸モノ又はジエステル類の完全中和物又は部分中和物を挙げる事ができる。

25



(式中、 R^7 はアルキル基又はフェニル基、 R^9 は $-OX$ 又は $-O-(CH_2CH_2O)_q-R^9$ (R^9 はアルキル基又はフェニル基、 q は 1~50 の整数を示す)、 X はアルカリ金属又はアンモニウム基を、 p は 1~50 の整数を示す。)

アニオン系界面活性剤の防曇性被覆材中への添加量は、0.1~15 重量部、特に 0.1~5 重量部の範囲とするのがよい。

10 本発明の防曇性被覆材より、より良好な防曇性有機ハードコート層を形成するには、ノニオン系界面活性剤 0.1~10 重量部とアニオン系界面活性剤 0.1~5 重量部とを併用して用いるのがよい。この被覆材より作った防曇性有機ハードコート層は湿熱履歴を繰り返した場合においても良好な防曇性を保持したものとなっている。

15

親水性共重合体 (C) について

親水性共重合体 (C) としては、一般式 (2) で示される化合物 5~95 重量部と一般式 (3) で示される化合物 95~5 重量部の共重合体であり、その具体例としてはトリメチルアミノプロピルメタクリルアミドメチル硫酸塩/繰り返し単位 23 のポリエチレングリコールモノメタクリレートモノメチルエーテル 5/95~95/5 (重量比) なる重合体を挙げる事ができる。

親水性共重合体 (C) の防曇性被覆材中への添加量は 0.1~50 重量部、特に 0.2~20 重量部とするのがよい。親水性共重合体 (C) を添加した防曇性被覆材より形成した防曇性有機ハードコート層は該層

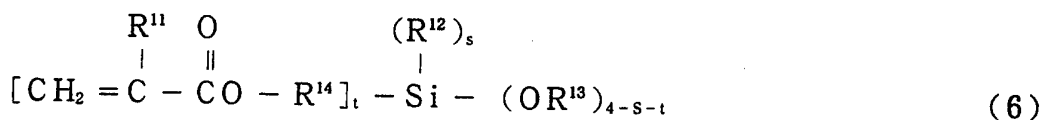
25

よりの界面活性剤の流出は極めて少なく恒久的防曇性を備えた防曇性有機ハードコート層とすることができる。

金属酸化物微粒子 (D) について

5 本発明を実施するに用いる重合性シランカップリング剤で化学修飾した金属酸化物微粒子 (D) は、防曇性被覆材中に 0.1~50 重量部なる割合で加えることにより、該被覆材より形成した防曇性有機ハードコート層の優れた防曇効果をさらに高めることができるとともに、耐擦傷性をも高めたものにする事ができる。

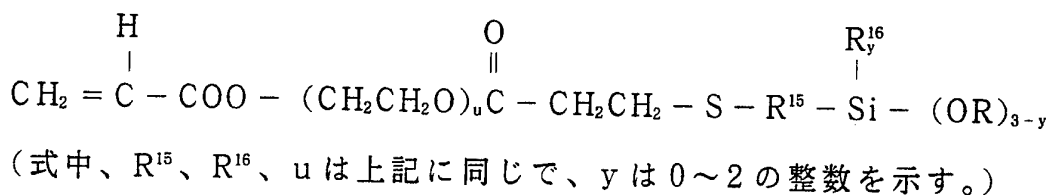
10 用い得るシランカップリング剤としては、一般式 (6) で示される化合物、



(式中、R¹¹ は H 又は CH₃、R¹²、R¹³ は H 又は C₁~C₁₀ のアルキル基、R¹⁴ は C₁~C₁₀ のアルキレン基、s は 0~1 の整数、t は 1~2 の整数を示す。)

又は、一級又は二級アミノ基含有シランとポリアルキレン (アルキレン結合中に -O- を含むものも含む) グリコールポリ (メタ) アクリレートとのマイケル付加反応生成物 [I]、或いは、メルカプト基含有シランとポリアルキレン (アルキレン結合中に -O- を含むものも含む) グリコールポリ (メタ) アクリレートとのマイケル付加反応生成物 [II] を挙げることができる。ポリアルキレングリコールポリアクリレートとしては防曇性有機ハードコート層中への界面活性剤の捕捉効果を高めるとの観点より、分子量 150~1000 のポリ

25 アルキレングリコールジアクリレートが特に好ましい。



5 アミノシラン化合物の具体例としては、次のようなものが挙げられる。

N - (2 - アミノエチル - 3 - アミノプロピル) トリメトキシシラン

3 - アミノプロピルトリエトキシシラン

3 - アミノプロピルトリメトキシシラン

メルカプトシランの具体例としては、次の化合物類を例示できる。

- 10 γ - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ - メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ - メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ - メルカプトプロピルエチルジメトキシシラン、 γ - メルカプトプロピルブチルジメトキシシラン、 γ - メルカプトブチルメチルジメトキシシラン、 γ - メルカプトブチルトリメトキシシラン、 γ - メルカプト - 2 - ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ - メルカプト - 2 - ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ - メルカプトプロピルトリアミノシラン。
- 15

重合開始剤 (E) について

- 20 また、これらシランカップリング剤で化学修飾する金属酸化物微粒子の具体例としては、粒子径が 1nm~1 μ m、好ましくは 5~20nm の酸化チタン微粒子、酸化ケイ素微粒子、アルミナ微粒子等であり、特にコロイダルシリカ、エアロジル等を挙げることができるが、特にコロイダルシリカを用いることが好ましい。

- 25 コロイダルシリカの分散媒としては水、メタノール、エタノール、

イソプロパノール、ブタノール、セルソルブ、ジメチルアセトアジド、トルエン、キシレン等がある。

ここで、「シランカップリング剤で化学修飾した」なる語は、金属酸化物微粒子の表面の一部または全部に重合性シランカップリング剤の加水分解物又はその縮合物が保持された状態を指し、金属酸化物微粒子の表面特性が改善されていることを意味する。

また、防曇性有機ハードコート層形成用被覆材を構成する重合開始剤（E）としては公知の任意の重合開始剤を用いることができるが、特に光重合開始剤であることが好ましく、例えばベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾイン、ベンゾインイソプロピルエーテル、メチルベンゾイルホルメート、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1オン、1-(4-イソプロピルフェニル)2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ベンゾイルジエトキシホスフィンオキシドなどを挙げるができる。

重合開始剤（E）の使用量は、(a-1)～(a-3)の混合物100重量部に対し、0.01～10重量部の範囲とするのがよい。

本発明で用いる防曇性有機ハードコート層形成用被覆材は上記の如き構成としたことにより、樹脂成形品表面に塗工し硬化せしめることにより、優れた耐久性を有する防曇性と耐擦傷性を与えることができる。また、樹脂成形品の基体が板の場合、曲率半径50mm以下に加熱成形した場合においても防曇性有機ハードコート層は樹脂板に対して剥離を起こすことなく十分に密着している。

耐擦傷性有機ハードコート層形成用被覆材について

次に、本発明の樹脂成形品の基体の他方の表面に設けるスチールウールテストによるヘイズ値が5%以下の耐擦傷性有機ハードコート層を形成しうる被覆材について説明する。

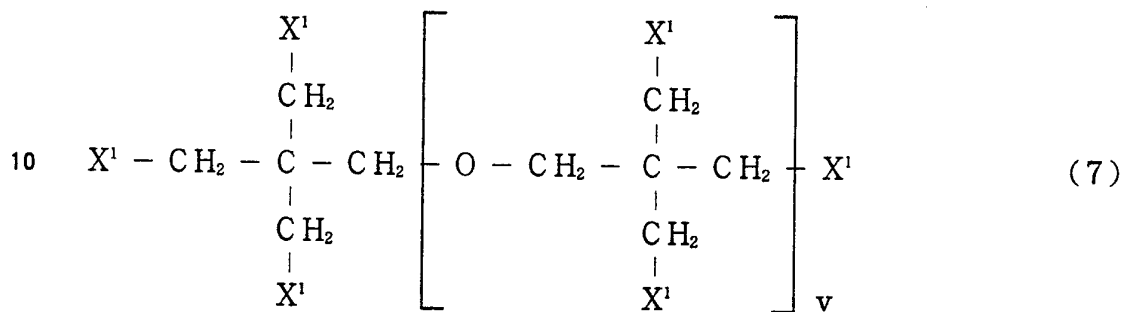
- 5 本発明においては、ヘイズ値が5%以下であることが必要であり、好ましくは3.5%以下、特に好ましくは1.5%以下である。ヘイズ値が5%を超えると、屋外で使用した場合、塵芥により擦傷され透明性を失うので好ましくない。

本発明を実施するに際して用いる耐擦傷性有機ハードコート層形成用被覆材を構成する架橋重合性化合物 [I] としては、例えば多価アルコールと(メタ)アクリル酸またはそれらの誘導体とから得られるエステル化合物、あるいは多価アルコールと多価カルボン酸と(メタ)アクリル酸またはそれらの誘導体とから行られるエステル化合物が挙げられる。

- 15 この多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、平均分子量が約300~約1000のポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、2,3-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、1,9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール(すなわち2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール)、2-エチルヘキシル-1,3-ヘキサジオール、2,2'-チオジエタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の2価のアルコール；トリメチロールプロパン(すなわち1,1,1-トリメチロールプロパン)、ペンタグリセロール(すなわち1,1,1-トリメチロールエタン)、グリセロール、1,2,4-ブタン
- 20
- 25

トリオール、1,2,6-ヘキサントリオール等の3価のアルコール：その他、ペンタエリスリトール（すなわち2,2-ビス（ヒドロキシメチル）-1,3-プロパンジオール）、ジグリセロール、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。

- 5 多価アルコールのポリ（メタ）アクリレートとして得られる架橋重合性化合物 [I] の具体例としては、下記一般式（7）で表される化合物が挙げられる。



- （式中、 v は0～4の整数を、分子中に4個以上存在する X^1 はそのうちの2個以上が（メタ）アクリロイルオキシ基を、その残りの X^1 は
15 各々独立に水素原子、水酸基、アミノ基、アルキル基または置換アルキル基を示す。）

- この一般式（7）で表される化合物としては、具体的には、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ペンタグリセロールトリ（メタ）ア
20 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、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトール（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、等が挙げられる。

- また、上記一般式の化合物以外の多価アルコールのポリ（メタ）ア
25 クリレートとしては、例えばジエチレングリコール（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、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

5 架橋重合性化合物 [I] として多価アルコールと（メタ）アクリル酸またはその誘導体とから得られるエステル化合物を用いる場合、特に好ましいエステル化合物は、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、テ
10 トラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタグリセロールアクリレート及びリペンタグリセロールペンタアクリレートである。

15 また、架橋重合性化合物 [1] として用い得る多価アルコールと多価カルボン酸と（メタ）アクリル酸またはそれらの誘導体とから得られるエステル化合物は、基本的には、多価アルコールのヒドロキシ基と、多価カルボン酸及び（メタ）アクリル酸またはその誘導体の両者のカルボキシル基とが最終的には等量となるような混合物を
20 反応させることによって得られる。

このエステル化合物のうち好ましいものは、多価アルコールとして、2価のアルコール、又は3価のアルコール、若しくは2価のアルコールと3価のアルコールとの混合物を用い、多価カルボン酸として、2価カルボン酸を用いて得られたエステル化合物が挙げられる。

25 3価のアルコールと2価のアルコールとの混合物を用いる場合は、3価のアルコールと2価のアルコールとのモル比は任意に選べる。

また、2価カルボン酸と(メタ)アクリル酸またはその誘導体とを併用する場合のモル比は、(メタ)アクリル酸またはその誘導体のカルボキシル基1モルに対して2価カルボン酸のカルボキシル基が2モル以下の範囲内とすることが好ましい。

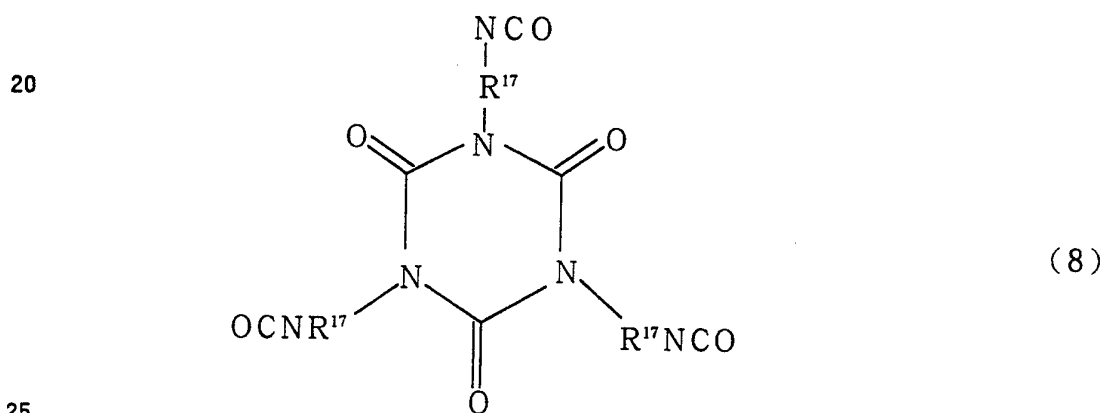
- 5 2価カルボン酸が上記範囲より過剰にある場合には生成するエステルの粘度が高くなり過ぎて塗膜の形成が困難になる場合がある。

上述のエステル化合物の合成に用いる2価カルボン酸またはその誘導体としては、例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸；テトラヒドロフタル酸、3,6-エンドメチレンテトラヒドロフタル酸等の脂環族ジカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の芳香族ジカルボン酸；その他チオグリコール類、チオジバレリン酸、ジグリコール酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、及びこれらの塩化物、無水物、ならびにエステルを挙げることができる。

- 15 架橋重合性化合物 [I] として用いる上述のエステル化合物の具体例としては、マロン酸/トリメチロールエタン/(メタ)アクリル酸、マロン酸/トリメチロールプロパン/(メタ)アクリル酸、マロン酸/グリセリン/(メタ)アクリル酸、マロン酸/ペンタエリスリトール/(メタ)アクリル酸、コハク酸/トリメチロールエタン/
- 20 (メタ)アクリル酸、コハク酸/トリメチロールプロパン/(メタ)アクリル酸、コハク酸/グリセリン/(メタ)アクリル酸、コハク酸/ペンタエリスリトール/(メタ)アクリル酸、アジピン酸/トリメチロールエタン/(メタ)アクリル酸、アジピン酸/トリメチロールプロパン/(メタ)アクリル酸、アジピン酸/ペンタエリスリトール/(メタ)アクリル酸、アジピン酸/グリセリン/(メタ)アクリル酸、
- 25 グルタル酸/トリメチロールエタン/(メタ)ア

クリル酸、グルタル酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、グルタル酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、グルタル酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、セバシン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、セバシン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、セバシン酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、セバシン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、フマル酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、フマル酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、フタル酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、フマル酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、イタコン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、イタコン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、イタコン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、または無水マレイン酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸の組み合わせによる飽和または不飽和ポリエステルポリ（メタ）アクリレートが挙げられる。

さらに、架橋重合性化合物（I）として、例えば下記一般式（8）で示されるイソシアネート、



（式中、R¹⁷は炭素数1～12の脂肪族アルキレン基を示す。）、ヘキサ

メチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルエタンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネートまたはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネートと、活性水素を有するアクリル系単量体、例えば

5 2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシ(メタ)アクリルアミド、3-アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等とを、

10 イソシアネート基1モル当たりアクリル系単量体1モル以上を常法により反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレート; トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌル酸のトリ(メタ)アクリレート等のポリ[(メタ)アクリロイルオキシエチル]イソシアヌレートが挙げられる。

15

本発明で用いる耐擦傷性有機ハードコート層形成用被覆材は、架橋重合性化合物[I]50重量%以上とこれと共重合可能な化合物[II]50重量%以下とからなる混合物を用いた場合、ヘイズ値を5%以下、好ましくは3%以下、特に好ましくは1.5%以下にすることができる。

20 この共重合可能な化合物[II]としては、例えば分子中に1個の(メタ)アクリロイル基を有する化合物等が用いられる。具体的には、例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-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、

25 ラウリル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(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、
 グリシジル (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、ベンジル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メ
 タ) アクリレート、1-アダマンチル (メタ) アクリレート、3,5-
 5 ジメチル-1-アダマンチル (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、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレー
 ト、1,4-ブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、エトキシ
 トキシエチル (メタ) アクリレート、エチルカルビトール (メタ) ア
 クリレート、2-ヒドロキシ-3-クロロプロピル (メタ) アクリレー
 10 ト、(メタ) アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル (メタ) アクリ
 ルアミド、N-ヒドロキシメチル (メタ) アクリルアミド、N-ヒド
 ロキシプロピル (メタ) アクリルアミド、2,2,2-トリフルオロエチ
 ル (メタ) アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル (メタ)
 アクリレート、1H,1H,5H-オクタフルオロペンチル (メタ) アク
 15 リレート、N-ヒドロキシブチル (メタ) アクリルアミド、ヒドロキ
 シメチルジアセトン (メタ) アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル
 -N-メチル (メタ) アクリルアミドが挙げられる。

また、下記一般式 (9) 又は (10) で表されるモノ (メタ) アクリ
 レートも挙げられる。



(式中、w は 1~10 を示し、X² は (メタ) アクリロイルオキシ基を
 25 示し、R²² はアルキル基、置換アルキル基、フェニル基、置換フェニ

ル基、ベンジル基または置換ベンジル基を示す。)

この一般式 (9) 又は一般式 (10) で表されるモノ (メタ) アクリレートとしては、例えばメトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、
5 フェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ブトキシエチレングリコール (メタ) アクリレートが挙げられる。

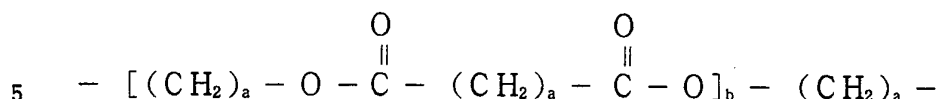
さらに、共重合可能な化合物 [II] として、例えば β - (メタ) アクリロイルオキシエチルヒドロゲンフタレート、 β - (メタ) アクリロイルオキシエチルヒドロゲンサクシネート、 β - (メタ) ア
10 クリロイルオキシプロピルヒドロゲンサクシネート、及び公知の各種エポキシ (メタ) アクリレート、ウレタン (メタ) アクリレートも挙げられる。

化合物 [II] は得られる硬化被膜の用途に応じて選ばれるが、表面硬度の高い被膜を望む場合は化合物 [II] として該モノマーから
15 作られた単独重合体のガラス転移温度の高いものを形成できるモノマーが用いられる。

具体的な化合物としては、例えば *t*-ブチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、1-アダマンチル (メタ) アクリレート、3,5-ジメチル
20 -1-アダマンチル (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、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

これら化合物 [II] を用いる場合は、耐擦傷性有機ハードコート層形成用被覆材中に 50 重量% 以下の割合で含有されることが必要であり、30 重量% 以下とすることにより、ヘイズ値 5% 以下、好ましくは 3% 以下、更に好ましくはヘイズ値 1.5% 以下の耐擦傷性有機ハー
25

(式中、 R^{18} は水素又はメチル基、 R^{19} は炭素数 1~8 の炭化水素基、 R^{20} はフェニレン基、置換フェニレン基又は炭素数 2~12 のアルキレン基、 R^{21} はポリカプロラクトンジオール、又は



(a は 1~8 の整数、 b は 0~10 の整数を表す) を示す。

縮合混合物 ($b-1$) は、多価アルコールのヒドロキシル基と多価カルボン酸及び(メタ)アクリル酸両者のカルボキシル基とが最終的には等量となるような混合物を反応させることにより得られる飽和又は不飽和ポリエステルポリ(メタ)アクリレートであるが、その内本発明において特に好ましい組み合わせとしては、マロン酸/トリメチロールエタン/(メタ)アクリル酸、マロン酸/トリメチロールプロパン/(メタ)アクリル酸、マロン酸/グリセリン/(メタ)アクリル酸、マロン酸/ペンタエリスリトール/(メタ)アクリル酸、コハク酸/トリメチロールエタン/(メタ)アクリル酸、コハク酸/トリメチロールプロパン/(メタ)アクリル酸、コハク酸/グリセリン/(メタ)アクリル酸、コハク酸/ペンタエリスリトール/(メタ)アクリル酸、アジピン酸/トリメチロールエタン/(メタ)アクリル酸、アジピン酸/トリメチロールエタン/(メタ)アクリル酸、アジピン酸/トリメチロールプロパン/(メタ)アクリル酸、アジピン酸/グリセリン/(メタ)アクリル酸、アジピン酸/ペンタエリスリトール/(メタ)アクリル酸、グルタル酸/トリメチロールエタン/(メタ)アクリル酸、グルタル酸/トリメチロールプロパン/(メタ)アクリル酸、グルタル酸/グリセリン/(メタ)アクリル酸、グルタル酸/ペンタエリスリトール/(メタ)アクリル酸、セバシン酸/トリメチロールエタン/(メタ)アクリル

- 酸、セバシン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、セバシン酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、セバシン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、フマル酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、フマル酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、フマル酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、フマル酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、イタコン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、イタコン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、イタコン酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、イタコン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸／トリメチロールエタン／（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸／トリメチロールプロパン／（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸／グリセリン／（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸／ペンタエリスリトール／（メタ）アクリル酸、等の組み合わせによる縮合物が挙げられる。
- 15 多官能性（メタ）アクリレート（b-2）の好ましい例としては、トリメチロールプロパントルイレンジイソシアネート、或いはヘキサメチレンジイソシアネート、トリレ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、キシレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、イソホロジイソシアネート又はトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の3量化により得られる次の一般式（8）で示されるイソシアネートと、活性水素を有する（メタ）アクリルモノマー、例えば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-3-メトキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル（メタ）アクリレート、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシ（メタ）

5 アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシ(メタ)アクリルアミド、1,2,3-プロパントリオール-1,3ジメタクリレート、3-アクリロイルオキシ-2ヒドロキシプロピルメタクリレート等をイソシアネート1分子当たり3モル以上を常法により
5 反応させて得られるウレタン(メタ)アクリレート等を挙げる事ができる。

本発明で使用する一般式(11)で表されるウレタン(メタ)アクリレート(b-3)の好ましい例としては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸などの2塩基酸とエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールなどの2価のアルコール、ヘキサメチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、5-メチルフェニレン-1,3-ジイソシアネートなどの2価イソシアネートの組み合わせからなるもの、及び、ポリカプロラクトンジオールと上記2価イソシアネートの組み合わせからなるものが挙げられる。

15 本発明で使用する1ないし2個の(メタ)アクリレートを有し、25℃での粘度が150cp以下であるモノマー(b-4)の好ましい例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(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、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、
20 イソボルニル(メタ)アクリレート、2エチルヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等が挙げ
25 られる。中でも塗膜の基材への密着性と耐擦傷性のバランスで1,6-ヘキサジオールジアクリレート若しくは1,9-ノナンジオールジア

クリレートを使用することが特に好ましい。

本発明で使用するモノマー (b-1) 及び (b-2) の使用量は (b-1) 及び (b-2) の合計が、単量体混合物 (B) 100 重量部に対し 20~80 重量部が好ましく、20~80 重量部の範囲とした被覆材より形成した耐擦傷性有機ハードコート層を有する本発明の樹脂シート、特にポリカーボネートシートは十分な耐擦傷性を有し、かつ優れた熱成形加工性を備えたものとすることができる。

本発明で使用するモノマー (b-1) の使用量は、単量体混合物 (B) 100 重量部に対し 20~80 重量部が好ましく、この被覆材より成形した耐擦傷性有機ハードコート層を備えた本発明の樹脂シート、特にポリカーボネートシートは耐擦傷性に優れ、かつ、良好の熱成形加工性を備えたものとなっている。

また、本発明では有機ハードコート層の可とう性を付与し熱成形性を向上させる目的でモノマー (b-4) を併用できるが、その使用量は単量体混合物 (B) 100 重量部に対し 20 重量部までとするのがよい。

本発明の防曇性を備え、かつヘイズ値が 5% 以下の耐擦傷性を有する樹脂成形品の好ましい適用例であるポリカーボネート樹脂板の連続的製法の一実施例について第 1 図を用いて説明する。

第 1 図中において、1 は溶融したポリカーボネート樹脂をシート状に押し出す T ダイを、2 は T ダイより押し出されたシート基体を、3 は溶融押し出したシート基体の厚みを正確にコントロールする 3 本のロールである。3 本のロール部を通過したシート基体は、内面に耐擦傷性有機ハードコート層形成用被覆材 6 を塗布した離形性フィルム (ポリエステルフィルム) 5 と、防曇性有機ハードコート層形成用被覆材 8 を内面に塗布した離形性フィルム 7 を接合しプレスロール 9 の

プレス圧を調整しながら、各未硬化有機ハードコート層の厚みをコントロールする。未硬化有機ハードコート層を塗布したポリカーボネート樹脂板は、次いで10、11よりなる第1の光照射設備により紫外線を照射されポリカーボネート樹脂板の両面に耐擦傷性有機ハードコート層と防曇性有機ハードコート層とを密着したポリカーボネート樹脂板となり、次いでプレスローラ12を通じ、該ポリカーボネート樹脂板の両面より離型性フィルム13、14を剥離し、本発明の樹脂成形品とする。

第1図においては、これら有機ハードコート層の硬化をさらに完全にするため第2の光照射部15、16を通過せしめ、所定長さに切断され、本発明のポリカーボネート樹脂板とする。

第1図の17、18は未硬化被覆材の樹脂溜まりであり、この樹脂溜まりを設けることにより、プレスロール9による被膜の膜厚コントロールを効率よく実施することができる。

ポリカーボネート樹脂板の第1の光照射に際しては、樹脂板を30～70℃に加温した状態で一定時間処理することにより、未硬化樹脂によりポリカーボネート樹脂シートの表面から0.3～5μmの範囲が膨潤され、この状態で未硬化有機ハードコート層の光硬化を行うことにより、極めて優れた密着性とともにより優れた熱成形性を有する有機ハードコート層を備えたポリカーボネート樹脂板を作ることができる。

ポリカーボネート樹脂板の加熱は、赤外線ヒータや第1光照射部の紫外線ランプから発生する熱などを利用することができる。

上述の如く作成したポリカーボネート樹脂板より、防曇性有機ハードコート層を内側とし、曲率半径50～150mmを有する成形品とするには、次の如くするのがよい。

ポリカーボネート樹脂板を所定の形状、例えばオートバイのヘルメットシールドの形状に打ち抜いて型を作る。この型を加熱炉に入れ150～200℃、好ましくは160～170℃に加熱し、この加熱した型を成形型に入れ、その防曇性有機ハードコート層を内側にして曲率半径50～150mmを有する曲面成型物とし、冷却後成形型より取り出す。

本発明のポリカーボネート樹脂板は、打ち抜き成型時に有機ハードコート層がポリカーボネートシート基体から剥離することなく、また、曲げ加工を行っても光学歪みを生じることなく、オートバイ用ヘルメットシールドとして極めて優れた特性を備えている。

また、自動車ヘッドランプ用レンズ等の場合は、先ず基体を射出成形等適宜な方法により成形した後で、その表面に被覆材をそれぞれスプレー法、塗付法その他適当な方法で被覆させて硬化させることが可能である。

上述した如く、本発明の樹脂成形品は優れた耐擦傷性と防曇性を有しており、かつ、50mm以下の曲率半径にまで曲げ加工できるという大きな特徴を有しており、上記用途の他、車輛用窓材、冷凍用ショーケース用窓材としても有用である。

20 〈実施例〉

以下、実施例により、本発明を更に詳細に説明する。なお、実施例中「部」とあるのは、重量部を示し、樹脂成形品の試験項目は以下の方法により実施した。

25 [防曇性能]

23℃、50RH%の雰囲気下に24時間放置し、調温した試験片を

同条件で試験片面より20~30cmの距離より呼気を吹きかけ、防曇性ハードコート面の曇りの発生状態を次の基準で判定した。

5 なお、この判定は試験片を防曇性有機ハードコート層を内側とし、165℃×5分間なる条件で加温し、曲率半径100mmの木型内に押しつけて曲面成形する前後で実施した。

○：繰り返し呼気を吹きかけても曇りが生じない

△：繰り返し呼気をかけても曇りは生じないが、試験片の透明性が低下する

×：繰り返し呼気をかけると曇りが生じる

10

[有機ハードコート層の密着性]

試験片のハードコート面に1mm×1mmの碁盤目を100個作り、この碁盤目面に粘着テープ（ニチバン（株）製、セロテープ）を貼り付けた後、一気に粘着テープを引き剥がす操作を3回繰り返し、有機ハードコート層の碁盤目の試験片の残存数をn/100で求めた。

15

[防曇性有機ハードコート層の耐傷つき性]

試験片を40℃の飽和水蒸気雰囲気中に5分間放置した後、試験片の防曇ハードコート面を爪先で擦った際の傷の発生状況を次の基準で判定した。

20

○：全く傷がつかない

×：擦ったハードコート膜に剥離が生じた

[成形性]

25 100mm×100mmの試験片を160℃の熱風炉中で10分間加温し、この加熱サンプルを曲率半径15mmの木型に、防曇性ハードコート

面が内側となるように押しつけ曲げ加工を行ったもののハードコート面の状態を次の基準で判定した。

[ヘイズ値及びスチールウールテスト]

- 5 # 000 のスチールウールを径 25mm の円形パット面に装着し、試料を往復摩耗試験機の台上に、耐擦傷性ハードコート面を上にして固定し、このハードコート面に上記円形パット面を当接し、荷重 200g / c m² をかけた状態で、試験片を 100 往復回転させ、試料の耐摩耗性試験を行った。摩耗性試験を終了した試料片を洗浄乾燥した後、試験片の摩耗部のヘイズ値をヘイズメーターにより曇価として測定し、
10 下式により試験片のスチールウールテストによる耐摩耗性をヘイズ値 (%) として表した。

$$\text{ヘイズ値 (\%)} = \frac{(\text{スチールウールテスト実})}{(\text{施後の試料片の曇価 (\%)})} - \frac{(\text{スチールウールテスト実})}{(\text{施前の試料片の曇価 (\%)})}$$

15

〈実施例 1~7〉

(a-1)、(a-2)、(a-3) の架橋重合性化合物として次のものを用意した。

(a-1) :

20 A-200 : 平均分子量 200 のポリエチレングリコールジアクリレート (新中村化学製、商品名 NK エステル A-200)

A-400 : 平均分子量 400 のポリエチレングリコールジアクリレート (新中村化学製、商品名 NK エステル A-400)

A-600 : 平均分子量 600 のポリエチレングリコールジアクリレート (新中村化学製、商品名 NK エステル A-600)

25

(a-2) :

C6DA : 1,6-ヘキサンジオールジアクリレート (大阪有機化学工業 (株) 製)

(a-3) :

5 BPE-10 : エチレンオキサイド10モル変性ビスフェノールAのジアクリレート (第一工業製薬製、商品名ニューフロンティアBPE-10)

BPE-4 : エチレンオキサイド4モル変性ビスフェノールAのジアクリレート (新中村化学製、NKエステルA-PPE-4)

10 TAS : トリメチロールプロパン/コハク酸/アクリル酸 = 2/1/4 (モル比) の縮合物

[ノニオン系界面活性剤]

E-905 : HLB値9.2のノニオン系界面活性剤 (花王 (株) 製、エマルゲン905)

15 A-212E : HLB値1.3のノニオン系界面活性剤 (第一製薬 (株) 製、ブライサーフA-212E)

E-920 : HLB値13.7のノニオン系界面活性剤 (花王 (株) 製、エマルゲン920)

20 E-931 : HLB値9.2のノニオン系界面活性剤 (花王 (株) 製、エマルゲン931)

[アニオン系界面活性剤]

東邦化学工業 (株) 製、フォスファノールLO-529

25 [親水性共重合体 (C)]

攪拌器付きフラスコ中に、ジメチルアミノプロピルメタクリルア

ミド88部、メタノール228部を入れ、攪拌下にジメチル硫酸138部、メタノール41.3部の混合物をフラスコ内温15℃以下に保って滴下し、滴下終了後30分間攪拌して、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミドの四級化物の溶液を得た。

- 5 この溶液にアゾビスイソブチロニトリル3.7部、n-オクチルメルカプタン2.4部、メタノール384部、ユニット数23のポリエチレングリコールモノメタクリレート485部を加え、60℃で窒素雰囲気下で6時間重合した。得られた重合体溶液を真空下50℃で3時間乾燥し、固体状の親水性共重合体(C)を得た。

10

[光重合開始剤(E)]

APO: 2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイト(BASF社製、Lucirin TPO)

- 15 [耐擦傷性有機ハードコート層形成用被覆材]

トリメチロールエタン/コハク酸/アクリル酸=2/1/4(モル比)で縮合した架橋性化合物(以下TASと示す)20部、ウレタン化ペンタアクリレート(新中村化学(株)製、NKエステルU-6HA:以下U-6HAという)20部と1,6-ヘキサンジオールジアクリレート(大阪有機化学工業製)60部を混合した組成物に光重合開始剤としてAPO3重量部、ベンゾフェノン1重量部を混合したものを調製した。

20

<実施例1~7及び比較例1~6>

- 25 第1図に示した如く、ポリカーボネートをTダイよりシート状に溶融押し出し成形し、3本プレスロール間を通して板厚2mmのポリ

カーボネート板とした。このポリカーボネート板の上面にフィルム厚50 μ mのポリエステル製離型フィルムの内面に、上記耐擦傷性ハードコート形成用被覆材を塗布したものを、その塗布面がポリカーボネート板面に当接するように接合するとともに、ポリカーボネート板の下面に表1、表2に示した防曇性有機ハードコート層形成用被覆材をフィルム厚50 μ mのポリエステル製離型フィルム面に塗布したものをその塗工面がポリカーボネート面になるように当接し、プレスロールにて密着させるとともに、ポリカーボネート板を45 $^{\circ}$ Cに加熱した。塗膜の厚さは各々耐擦傷性有機ハードコート層8 μ m、防曇性有機ハードコート層12 μ mとした。

未硬化被膜をポリカーボネート板との接触時間を50秒とした後、その上下面に出力120W/cmのメタルハライドランプ（オゾンレスタイプ）を配設した中をラインスピード1.6m/分で通過させた後、離型性フィルムを剥離し、本発明の耐擦傷性有機ハードコート層と防曇性有機ハードコート層を有するポリカーボネート板を得た。

25 20 15 10 5

表 1

		実 施 例							
		1	2	3	4	5	6	7	
防曇性有機被覆材ハイドコート層	(a-1)	A-200	15	15	15	10	15	15	15
		A-400	20	20	-	10	20	20	15
		A-600	-	-	10	-	-	-	-
	(a-2)	C6DA	5	5	5	5	20	5	15
		(a-3)	60	60	50	50	60	60	55
	架橋重合性単量体混合物 (A)	BPE-10			20				
		BPE-4							
		TAS	0	0	10	10	10	15	10
		E-905	5	5	5	5	3	1.5	1.2
		A-212E	-	-	-	-	2	1.5	1.8
ノニオン界面活性剤 (B)	-	-	-	-	-	-	-	-	
親水性共重合体 (C)	-	5	3	10	3	3	3	5	
重合開始剤 (E)	APO	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
防曇性の有機被覆材の性能	防曇性能	○	○	○	○	○	○	○	
	加熱成形前	△	○	○	○	○	○	○	
	加熱成形後								
	密着性 (n/100)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	
耐擦傷性の有機被覆材の性能	耐傷つき性	○	○	○	○	○	○	○	
	ポリカーボネート板の打ち抜き特性	○	○	○	○	○	○	○	
	ハードコート被覆材のポリカーボネート板含浸による膨潤厚 (μm)	2	2	2	2	2	2	2	
	ヘイズ値 (%)	0.1	1.1	0.8	0.9	1.0	0.8	1.1	
	ハードコート層の密着性 (n/100)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	
	曲面成形性 (曲率半径 mm)	40	40	40	40	40	40	40	

表 2

		比較例							
		1	2	3	4	5	6		
防曇性有機ハイドコート層形成用被覆材	架橋重合性単量体混合物 (A)	(a-1)	A-200	20	20	15	15	15	15
		(a-2)	C6DA	-	20	20	20	20	20
		(a-3)	BPE-10	-	-	5	5	5	5
	ノニオン界面活性剤 (B)		E-905	80	60	60	60	60	60
			E-920	5	5	-	-	-	-
			E-931	-	-	-	5	-	-
			A-212E	-	-	-	-	-	5
	親水性共重合体 (C)			-	-	-	3	3	3
		重合開始剤 (E)	APO	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	防曇性有機ハイドコート層の性能	防曇性能	加熱成形前	○	○	×	○	○	○
加熱成形後			△	△	×	×	×	○	
密着性 (n/100)		加熱成形前	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	
		加熱成形後	0/100	0/100	100/100	0/100	0/100	0/100	
耐傷つき性		○	○	○	○	○	○		

25 20 15 10 5

〈実施例 8～14 及び比較例 7～13〉

表 3、表 4 に示した防曇性有機ハードコート層形成用被覆材と実施例 1 で用いた耐擦傷性有機ハードコート層形成用被覆材を用い、実施例 1 と同じようにして、耐擦傷性と防曇性とを備えたポリカーボネート板を作りその性能を試験した結果を表 3、表 4 に示した。

10

15

20

25

〈実施例 15～17、比較例 14〉

[防曇性有機ハードコート層形成用被覆材 (X V)]

5 フラスコにイソプロパノール 195 重量部、分子量 200 のポリエチレングリコールジアクリレート (新中村化学^(株)製、NK エステル A - 200) 180 重量部、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン (信越シリコン^(株)製、KBM - 803) 39 重量部、トリフェニルフォスフィン

5 の 3 重量%イソプロパノール溶液 25 重量部を順次加えた溶液を 3 日間室温下で攪拌反応せしめた。

この反応において、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランとポリエチレングリコールジアクリレートとがマイケル付加反応した重合性シランカップリング剤を含む溶液が得られたことを確認した。

10

次いで、得られた反応液 160 部と、上記で用いたものと同種のポリエチレングリコールジアクリレート 4 重量部との混合液を激しく攪拌しながら、コロイダルシリカのイソプロパノール溶液 (日産化学工業^(株)製、IPA - ST : 固形分 30 重量%) 234 重量部を加え、次いで 0.01 規定の塩酸水溶液 6 重量部を加え、40 °C で 1 時間攪拌してシランカップリング剤にてコロイダルシリカの化学修飾を行った。

15

次いで、この反応液に分子量 400 のポリエチレングリコールジアクリレート (新中村化学^(株)製、NK エステル A - 400) を 47 重量部加えた混合物をロータリーエバポレーターにてこの混合物中の揮発性成分を減圧下に留却した。

20

上記の如くして得た反応液 100 重量部に、HLB 値 9.2 のノニオン系界面活性剤 (花王^(株)製、エマルゲン 905) 3 重量部、一般式 (4) のアニオン系界面活性剤 (東邦化学工業^(株)製、フォスファノール LO - 529) 1.8 重量部、光重合開始剤としてアシルフォスフィンオキサ

25

イド1.5重量部を加えて溶解し、防曇性有機ハードコート層形成組成物 [X V] とした。

[防曇性有機ハードコート層形成用被覆材 (X VI)]

5 フラスコにイソプロパノール207重量部、分子量200のポリエチレングリコールジアクリレート（新中村化学^(株)製、NKエステルA-200）167重量部、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン（信越シリコーン^(株)製、KBM-903）40重量部を加え室温にて3日間攪拌し、マイケル付加反応を行い、アクリロイルオキシ基とポリエチレ
10 ングリコール単位を有するシラン化合物を作った。

上記反応液82重量部に分子量200の上記で用いたものと同種のポリエチレングリコールジアクリレート57重量部を加え、激しく攪拌しながら、コロイダルシリカのイソプロパノール溶液（日産化学^(株)製、IPA-ST：固形分30重量%）134重量部、水1重量部を加え、
15 40℃にて1時間反応せしめ、重合性シランカップリング剤で化学修飾したシリカ微粒子の溶液を得た。

この溶液に分子量400のポリエチレングリコールジアクリレート（新中村化学^(株)製、NKエステルA-400）61重量部加え、ロータリーエバポレーターにより揮発性成分を減圧下に留却した。

20 上記の如くして得た反応液100重量部に、HLB値9.2のノニオン系界面活性剤（花王^(株)製、エマルゲン905）3重量部、一般式（4）のアニオン系界面活性剤（東邦化学工業^(株)製、フォスファノールLO-529）1.8重量部、光重合開始剤としてアシルフォスフィンオキサイド1.5重量部を加えて溶解し、防曇性有機ハードコート層形成用被
25 覆材 [X VI] を得た。

[防曇性有機ハードコート層形成用被覆材 (X VII)]

防曇性有機ハードコート層形成用被覆材 X VIの製法と同様の方法により、表5に示した防曇性有機ハードコート層形成用被覆材 [X VII]を作った。

5

実施例1において、防曇性有機ハードコート層形成用被覆材として、上記の如くして得た防曇性有機ハードコート層形成用被覆材 (X V)、(X VI)、(X VII)を用いる以外は全く同様にして耐擦傷性有機ハード

10

コート層と防曇性有機ハードコート層とを有するポリカーボネート

板を製造した。

これらのポリカーボネート板の特性を検討した結果を表5に示した。

15

20

25

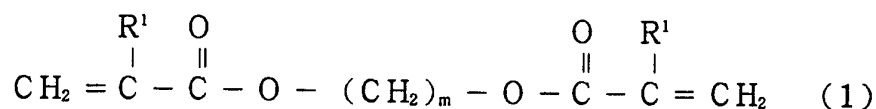
請 求 の 範 囲

1. 基体の片面にヘイズ値が5%以下なる耐擦傷性有機ハードコート層を設け、基体の他面に下記被覆材より形成される防曇性有機ハードコート層を設けたことを特徴とする樹脂成形品。

〈防曇性有機ハードコート層形成用被覆材〉

(a-1) 平均分子量150~2000のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート10~90重量部；

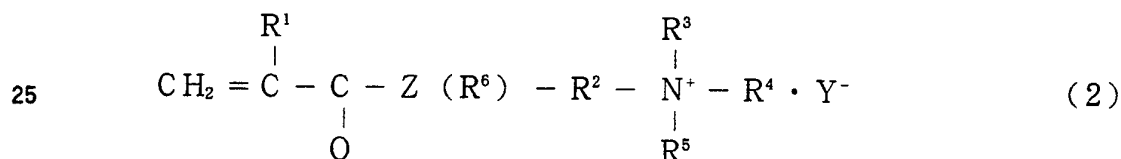
(a-2) 下記一般式(1)で表されるジ(メタ)アクリレート0~40重量部；



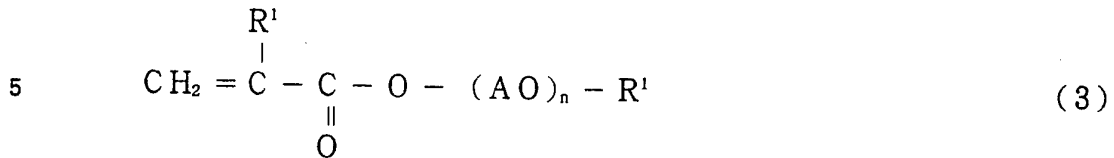
(式中、R¹は、H又はCH₃を、mは2~50の整数を示す。)

(a-3) 他の共重合可能な(メタ)アクリレート、ポリ(メタ)アクリレートの少なくとも1種0~90重量部；で、前記(a-1)~(a-3)を合計量100重量部となるように混合した架橋重合性混合物(A)100重量部に対し、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤から選ばれた界面活性剤(B)0.1~15重量部と；

下記一般式(2)で表されるモノマー5~95重量部と下記一般式(3)で表されるモノマー95~5重量部との親水性共重合体(C)0.1~20重量部、又は、重合性シランカップリング剤にて化学修飾した金属酸化物微粒子(D)10~150重量部；及び、



(式中、 R^1 は水素又は CH_3 、 R^2 は $C_2 \sim C_8$ のアルキレン基、 $R^3 \sim R^5$ は $C_1 \sim C_{50}$ のアルキル基、 R^6 は H 又はアルキル基、Z は O 又は N 原子、Y は四級化剤のアニオンを示す。)



(式中、 R^1 は前記に同じ、A は $C_2 \sim C_{10}$ のアルキレン基を、n は 1 ~ 100 の整数を示す。)

重合開始剤 (E) 0.01 ~ 10 重量部を加えた組成物。

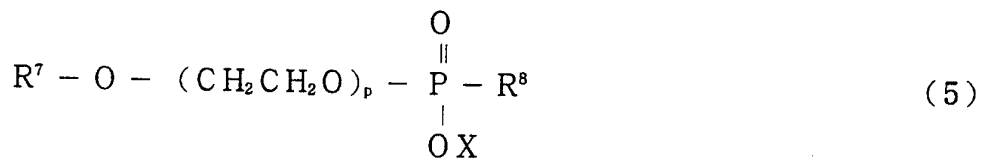
10

2. 界面活性剤 (B) として HLB 値が 6 ~ 11 のノニオン系界面活性剤 0.1 ~ 10 重量部なる割合で用いた防曇性有機ハードコート層形成用被覆材を用いることを特徴とする請求項 1 記載の樹脂成形品。

15

3. 界面活性剤 (B) として HLB 値が 6 ~ 11 のノニオン系界面活性剤 0.1 ~ 10 重量部と、一般式 (5) で示されるアニオン系界面活性剤 0.1 ~ 5 重量部とを併用した防曇性有機ハードコート層形成用被覆材を用いることを特徴とする請求項 1 記載の樹脂成形品。

20



25

(式中、 R^7 はアルキル基又はフェニル基、 R^8 は $-OX$ 又は $-O - (CH_2CH_2O -)_q - R^9$ (式中 R^9 はアルキル基又はフェニル基、q は 1 ~ 50 の整数を示す)、X はアルカリ金属又はアンモニウム塩を、p は 1 ~ 50 の整数を示す。)

4. 重合性シランカップリング剤として、分子量150~1000のポリアルキレングリコールジアクリレートとメルカプトシラン又はアミノシランとのマイケル付加物を用いることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の樹脂成形品。

5

5. ヘイズ値が5%以下なる耐擦傷性有機ハードコート層が、下記耐擦傷性有機ハードコート層形成用被覆材より形成されることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の樹脂成形品。

10

〈耐擦傷性有機ハードコート層形成用被覆材〉

[1] 分子中に少なくとも2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する架橋重合性化合物 [I] 又は該架橋重合性化合物 [I] 50重量%以上とそれと共重合可能な化合物50重量%以下とからなる混合物 [II] のいずれか10~90重量部

15

[2] 光重合開始剤0.01~10重量部

[3] 紫外線吸収剤0~30重量部

[4] ヒンダードアミン系光安定剤0~5重量部

20 6. 樹脂成形品が有機樹脂シートであることを特徴とする請求項5に記載の樹脂成形品。

7. 基体がポリカーボネート樹脂板であり、その内側面に防曇性有機ハードコート層が形成され、曲率半径50mm以下の成形品に成形されたことを特徴とする請求項5に記載の樹脂成形品。

25

8. 下記の耐擦傷性有機ハードコート層形成用被覆材からなる耐擦傷性有機ハードコート層を基体の外側面に有することを特徴とする請求項7記載の樹脂成形品。

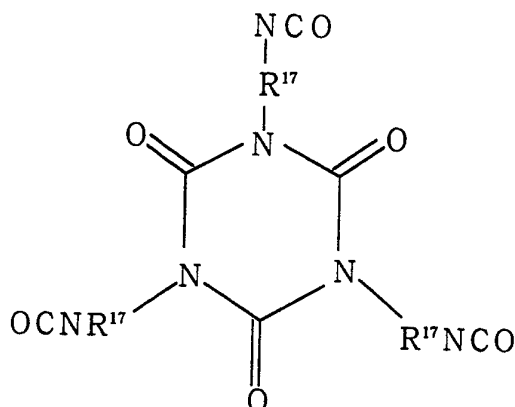
5 <耐擦傷性有機ハードコート層形成用被覆材>

分子中に2個以上の(メタ)アクリロイルオキシ基を有し、かつ、25℃での粘度が150cp以上である多官能(メタ)アクリレート単量体(Ⅲ)20~80重量%と、分子中に1個ないし2個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有し、かつ、25℃での粘度が150cp
 10 未満である多官能(メタ)アクリレート単量体(Ⅳ)20~80重量%からなる単量体混合物[1]100重量部に対し、光重合開始剤[2]0.1~10重量部、紫外線吸収剤[3]0~6重量部、ヒンダードアミン系光安定剤[4]0~5重量部を混合してなる光硬化性樹脂組成物。

15

9. 多官能アクリレート単量体(Ⅲ)が2価のカルボン酸/多価アルコール/(メタ)アクリル酸の縮合反応により得られる多官能アクリレート(b-1)1~99重量%、及び、一般式(8)で表されるイソシアネートと活性酸素を有する(メタ)アクリレートとの反応により得られる多官能(メタ)アクリレート(b-2)1~99重量%、一般式(11)で表されるウレタン(メタ)アク

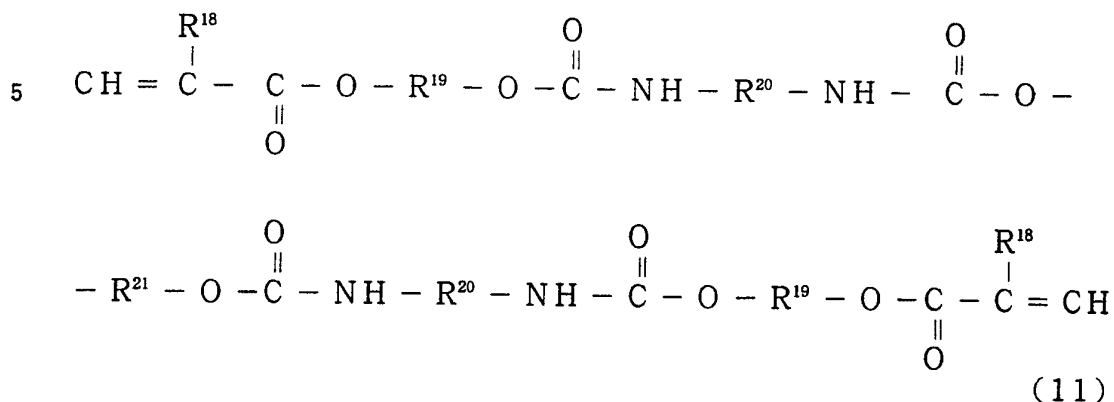
25



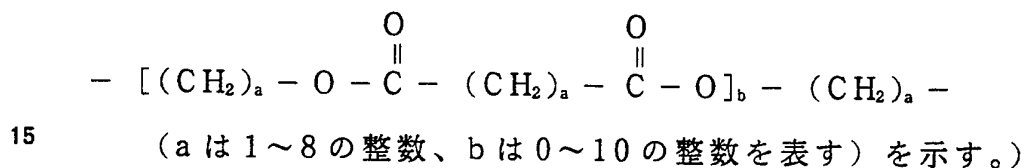
(8)

リレート単量体 (b-3) 0~20 重量部の混合物であることを特徴とする請求項 8 記載の樹脂成形品。

(式中、R¹⁷ は炭素数 1~12 の脂肪族アルキレン基を示す。)



10 (式中、R¹⁸ は水素又はメチル基、R¹⁹ は炭素数 1~8 の炭化水素基、R²⁰ はフェニレン基、置換フェニレン基又は炭素数 2~12 のアルキレン基、R²¹ はポリカプロラクトンジオール、又は



10. 基体がポリカーボネートであることを特徴とする請求項 8 記載の樹脂成形品。

20 11. 基体がポリカーボネートであることを特徴とする請求項 9 記載の樹脂成形品。

12. 請求項 7 のポリカーボネート樹脂板がヘルメットシールド形状に裁断され、150~200℃に加温後、防曇性有機ハードコート層面を内側面とし、曲率半径 50~150mm に曲面成形されたこと

25

を特徴とするポリカーボネート樹脂製ヘルメットシールド。

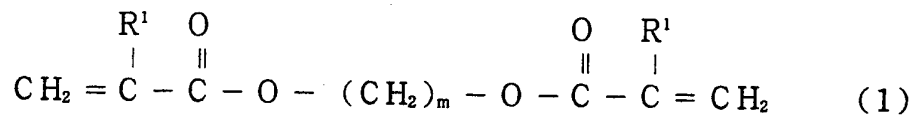
- 1 3. 連続押し出し成形法によりポリカーボネート樹脂板の基体を形成し、その片面にヘイズ値が5%以下なる耐擦傷性有機ハードコート層を形成しうる耐擦傷性有機ハードコート層形成性紫外線硬化型被覆材よりなる未硬化被膜を設け、ポリカーボネート樹脂板の他面に請求項1、請求項2又は請求項3記載の防曇性有機ハードコート層形成用紫外線硬化型被覆材の未硬化被膜を設け、これらの未硬化被膜面に光透過性の離型性フィルムを密着した状態で未硬化被膜に光を照射し、これら被膜を硬化せしめた後に離型性フィルムを剥離することを特徴とする、耐擦傷性有機ハードコート層と防曇性有機ハードコート層を有するポリカーボネート樹脂板の連続的製法。
- 1 4. ポリカーボネート樹脂板の厚さが0.5~5mmであることを特徴とする請求項13記載のポリカーボネート樹脂板の連続的製法。
- 1 5. ポリカーボネート樹脂板を30~70℃に加温した状態で光を照射することを特徴とする請求項13又は請求項14記載のポリカーボネート樹脂板の連続的製法。
- 1 6. 有機ハードコート層形成用被覆材によるポリカーボネート樹脂板の膨潤厚が0.01~5 μ mであることを特徴とする請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載のポリカーボネート樹脂成形品。

17. 耐擦傷性有機ハードコート層のヘイズ値が3%以下であることを特徴とする請求項1又は請求項16記載の樹脂成形品。

18. 耐擦傷性有機ハードコート層のヘイズ値が1.5%以下であることを特徴とする請求項1又は請求項16記載の樹脂成形品。

19. (a-1) 平均分子量150~2000のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート10~90重量部;

(a-2) 下記一般式(1)で表されるジ(メタ)アクリレート0~40重量部;



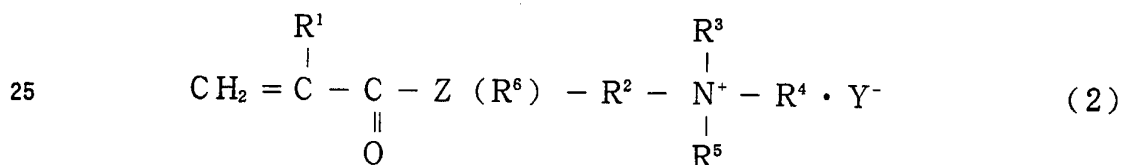
(式中、R¹は、H又はCH₃を、mは2~50の整数を示す。)

(a-3) 他の共重合可能な(メタ)アクリレート、ポリ(メタ)アクリレートの少なくとも1種0~90重量部;

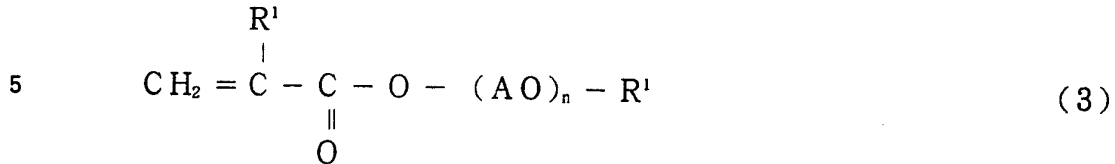
で、前記(a-1)~(a-3)を合計量100重量部となるように混合した架橋重合性混合物(A)100重量部に対し、

ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤から選ばれた界面活性剤(B)0.1~15重量部と;

下記一般式(2)で表されるモノマーと下記一般式(3)で表されるモノマーとの親水性共重合体(C)0.1~20重量部、又は、重合性ビニル基含有シランカップリング剤にて化学修飾した金属酸化物微粒子(D)10~150重量部;及び



(式中、R¹は水素又はCH₃、R²はC₂~C₈のアルキレン基、R³~R⁵はC₁~C₅₀のアルキル基、R⁶はH又はアルキル基、ZはO又はN原子、Yは四級化剤のアニオンを示す。)



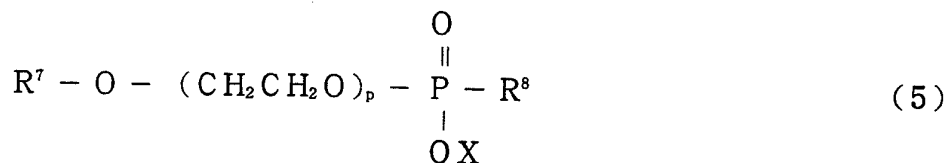
(式中、R¹は前記に同じ、AはC₂~C₁₀のアルキレン基を、nは1~100の整数を示す。)

重合開始剤(E) 0.01~10重量部；

10 よりなることを特徴とする防曇性有機ハードコート層形成用被覆材。

20 20. 界面活性剤(B)としてHLB値が6~11のノニオン系界面活性剤0.1~10重量部なる割合で用いた防曇性有機ハードコート層形成用被覆材を用いることを特徴とする請求項19記載の防曇性有機ハードコート層形成用被覆材。

20 21. 界面活性剤(B)としてHLB値が6~11のノニオン系界面活性剤0.1~10重量部と、一般式(5)で示されるアニオン系界面活性剤0.1~5重量部とを併用した請求項20記載の防曇性有機ハードコート層形成用被覆材。

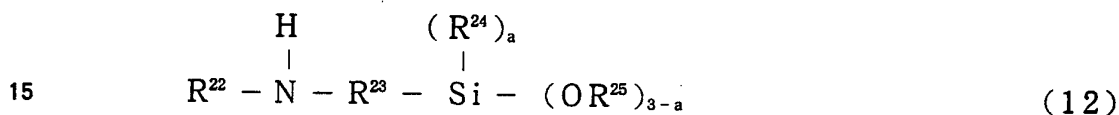


(式中、R⁷はアルキル基又はフェニル基、R⁸は-OX又は-O-(CH₂CH₂O)_q-R⁹(式中R⁹はアルキル基又はフェニル基、q

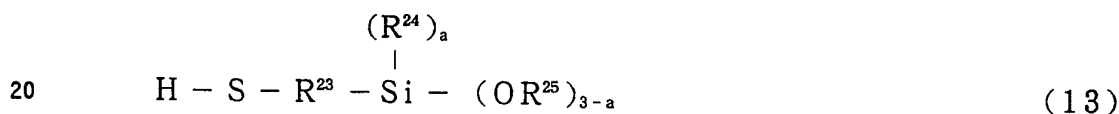
は1～50の整数を示す)、Xはアルカリ金属又はアンモニウム塩を、pは1～50の整数を示す。)

2 2. 重合性シランカップリング剤として、分子量150～1000のポリアルキレングリコールジアクリレートとメルカプト基含有シラン又は一級又は二級アミノ基含有シランとのマイケル付加物を用いることを特徴とする請求項19ないし請求項21のいずれか1項に記載の防曇性有機ハードコート層形成用被覆材。

10 2 3. 重合性シランカップリング剤として下記一般式(12)で示されるシラン化合物又は一般式(13)で示される化合物と、ポリ(メタ)アクリレートのマイケル付加反応生成物を用いることを特徴とする請求項22記載の樹脂成形品。

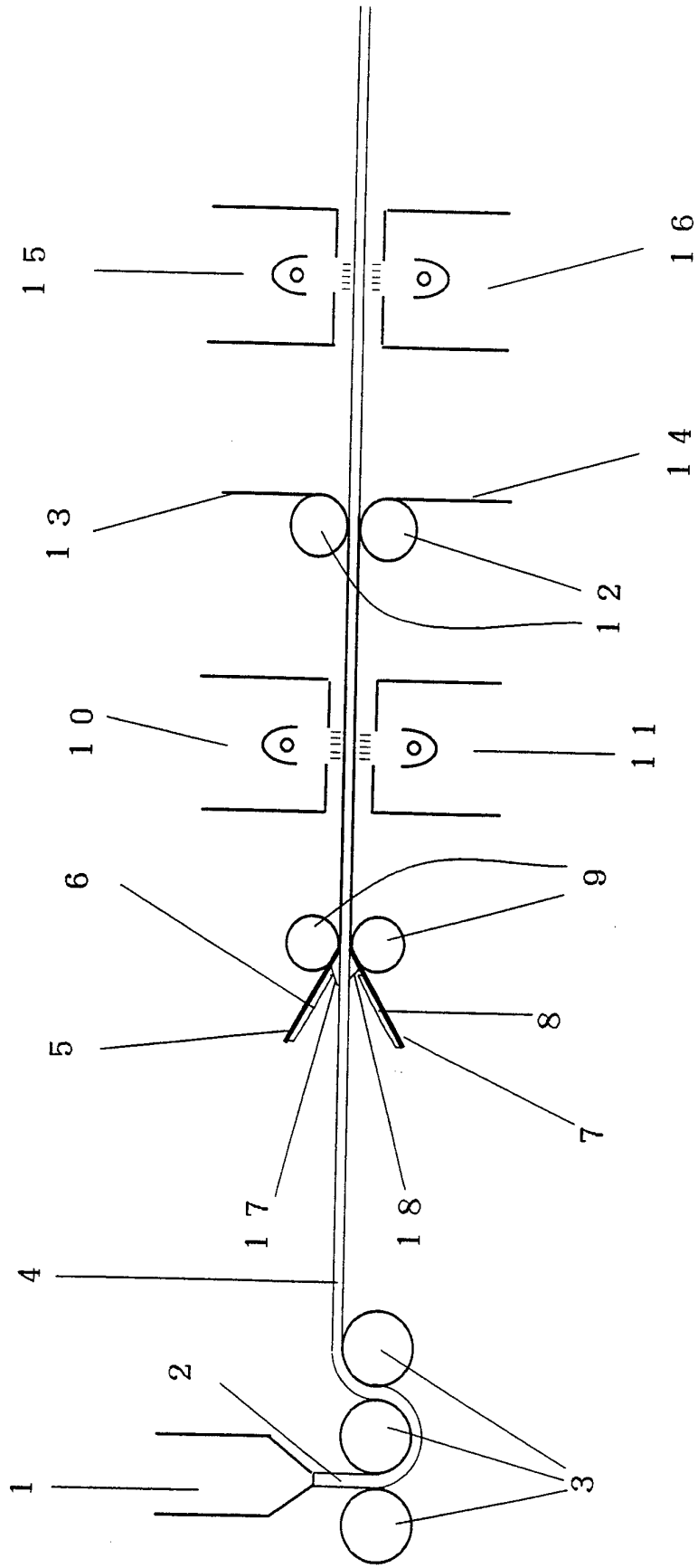


(式中R²²は水素原子又は炭素数1～10のアルキル基、R²³は炭素数1～10の直鎖もしくは置換アルキレン基、R²⁴、R²⁵は水素原子又は炭素数1～10のアルキレン基、aは0～2の整数を示す。)



(式中R²³は炭素数1～10の直鎖もしくは置換アルキレン基、R²⁴、R²⁵は水素原子又は炭素数1～10のアルキレン基、aは0～2の整数を示す。)

1/1



第 1 図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01567

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08J7/04, C09K3/18, B32B27/18, B32B27/30, B32B27/36

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)

Int. Cl⁶ C08J7/04, C09K3/18, B32B27/18, B32B27/30, B32B27/36

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1996
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1996

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.
A	JP, 6-73212, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), March 15, 1994 (15. 03. 94), Claim; column 14, line 19 to column 15, line 11 (Family: none)	1 - 23
A	JP, 3-141944, A (Daiichi Shoko Co., Ltd.), June 17, 1991 (17. 06. 91), Claim; page 2, lower part, right column, lines 11 to 14; page 3, upper part, right column, line 14 to lower part, left column, line 2 (Family: none)	1 - 3, 19 - 21
A	JP, 2-129235, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), May 17, 1990 (17. 05. 90), Claim; page 4, lower part, left column, line 13 to page 5, upper part, left column, line 4; page 7, lower part, left column, lines 3 to 6; page 8, upper part, right column, lines 3 to 20 (Family: none)	5 - 11

 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 document 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
August 29, 1996 (29. 08. 96)Date of mailing of the international search report
September 10, 1996 (10. 09. 96)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl⁶ C08J7/04, C09K3/18, B32B27/18, B32B27/30, B32B27/36</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl⁶ C08J7/04, C09K3/18, B32B27/18, B32B27/30, B32B27/36</p>														
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <p>日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1996年 日本国登録実用新案公報 1994-1996年</p>														
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>J P, 6-73212, A (三菱レイヨン株式会社)、15. 3月. 1994 (15. 03. 94)、クレーム、第14欄第19行~第15欄第11行 (ファミリーなし)</td> <td>1~23</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>J P, 3-141944, A (第一商工株式会社)、17. 6月. 1991 (17. 06. 91)、クレーム、第2頁下段右欄第11~14行、第3頁上段右欄第14行~同頁下段左欄第2行 (ファミリーなし)</td> <td>1~3、 19~21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>J P, 2-129235, A (三菱レイヨン株式会社)、17. 5月. 1990 (17. 05. 90)、クレーム、第4頁下段左欄第13行~第5頁上段左欄第4行、第7頁下段左欄第3~6行、第8頁上段右欄第3~20行 (ファミリーなし)</td> <td>5~11</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	A	J P, 6-73212, A (三菱レイヨン株式会社)、15. 3月. 1994 (15. 03. 94)、クレーム、第14欄第19行~第15欄第11行 (ファミリーなし)	1~23	A	J P, 3-141944, A (第一商工株式会社)、17. 6月. 1991 (17. 06. 91)、クレーム、第2頁下段右欄第11~14行、第3頁上段右欄第14行~同頁下段左欄第2行 (ファミリーなし)	1~3、 19~21	A	J P, 2-129235, A (三菱レイヨン株式会社)、17. 5月. 1990 (17. 05. 90)、クレーム、第4頁下段左欄第13行~第5頁上段左欄第4行、第7頁下段左欄第3~6行、第8頁上段右欄第3~20行 (ファミリーなし)	5~11
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 請求の範囲の番号												
A	J P, 6-73212, A (三菱レイヨン株式会社)、15. 3月. 1994 (15. 03. 94)、クレーム、第14欄第19行~第15欄第11行 (ファミリーなし)	1~23												
A	J P, 3-141944, A (第一商工株式会社)、17. 6月. 1991 (17. 06. 91)、クレーム、第2頁下段右欄第11~14行、第3頁上段右欄第14行~同頁下段左欄第2行 (ファミリーなし)	1~3、 19~21												
A	J P, 2-129235, A (三菱レイヨン株式会社)、17. 5月. 1990 (17. 05. 90)、クレーム、第4頁下段左欄第13行~第5頁上段左欄第4行、第7頁下段左欄第3~6行、第8頁上段右欄第3~20行 (ファミリーなし)	5~11												
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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」 先行文献ではあるが、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</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>29. 08. 96</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>10.09.96</p>												
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>井出 隆 一 印</p> <p>4 F 7310</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3429</p>												