

(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
2020年8月20日(20.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/166533 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 9/00 (2006.01) *B32B 27/30* (2006.01)
B32B 17/10 (2006.01) *B32B 27/38* (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) *B32B 27/40* (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01) *C08G 59/17* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/004970

(22) 国際出願日: 2020年2月7日(07.02.2020)

(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 2019-025667 2019年2月15日(15.02.2019) JP

(71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: ▲ 高 ▼ 木 圭介 (TAKAGI Keisuke);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 佐々木 崇 (SASAKI Takashi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 桜田 智明 (SAKURADA Tomoaki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 T. S. パートナーズ, 外 (T.S. PARTNERS et al.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目8番地1 P M O 神田司町3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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: CURABLE COMPOSITION, CURED ARTICLE, AND LAMINATE

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、硬化物及び積層体

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide: a curable composition which has excellent adhesion to an inorganic substrate or to an inorganic compound layer, and from which a cured product that does not easily peel off even when exposed to a high-temperature and high-humidity environment for a long time can be obtained; and a laminate using the curable composition. This curable composition includes specific metal oxide fine particles A, a specific (meth)acrylate B, a compound C having a cationically polymerizable reactive group having an oxygen atom, a specific antioxidant, a cationic polymerization initiator, and a radical polymerization initiator, and may further include a specific urethane (meth)acrylate D, wherein the amount of the substance of the cationically polymerizable reactive group having an oxygen atom is 0.10-10 mmol/g.

(57) 要約: 無機基材や無機化合物層との密着性に優れ、高温高湿環境下に長期間晒されても剥がれが生じにくい硬化物が得られる硬化性組成物、及び前記硬化性組成物を用いた積層体を提供することを目的とする。特定の金属酸化物微粒子Aと、特定の(メタ)アクリレートBと、酸素原子を有するカチオン重合性反応基を有する化合物Cと、特定の酸化防止剤と、カチオン重合開始剤と、ラジカル重合開始剤と、を含み、特定のウレタン(メタ)アクリレートDをさらに含んでもよく、酸素原子を有するカチオン重合性反応基の物質量が0.10~10 mmol/gである、硬化性組成物。



WO 2020/166533 A1

明 細 書

発明の名称：硬化性組成物、硬化物及び積層体

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性組成物、硬化物及び積層体に関する。

背景技術

[0002] 硬化性組成物を硬化した硬化物は、（i）インプリント法、注型成形法等によって硬化性組成物から様々な形状の硬化物を短時間で形成できる、（i i）ガラスに比べて割れにくい、（i i i）ガラスに比べて軽量である、等の利点を有する。そのため、前記硬化物はガラスに代わる光学部材用の材料として注目されている。

[0003] 特許文献1には、（メタ）アクリレート等を用いた複合樹脂、ポリイソシアネート、及びシリカ微粒子を含む硬化性組成物を硬化した硬化物上に、金属酸化物の蒸着膜層を設けた積層体が開示されている。

特許文献2には、エチレン性不飽和基を有するシラン化合物で表面修飾されたシリカ微粒子と、環構造を有さない（メタ）アクリレートと、脂環式構造を有する（メタ）アクリレートと、重合開始剤とを含む硬化性組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2015-093400号公報

特許文献2：特許第6132776号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、特許文献1、2のような従来の硬化性組成物を硬化した硬化物は、ガラス基板等の無機基材や、金属酸化物膜等の無機化合物層との密着性が充分でなく、高温高湿環境下で長期にわたって使用されると剥がれが生じることがある。

[0006] 本発明は、無機基材や無機化合物層との密着性に優れ、高温高湿環境下に長期間晒されても剥がれが生じにくい硬化物が得られる硬化性組成物、前記硬化性組成物を用いた硬化物及び積層体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一態様は、芳香族環を有さず、メディアン径が5～20nmである中実の金属酸化物微粒子Aと、脂環式縮合環を有し、単独重合体のガラス転移温度が90～350℃である（メタ）アクリレートBと、前記（メタ）アクリレートBを除く、酸素原子を有するカチオン重合性反応基を有する化合物Cと、酸化防止剤と、カチオン重合開始剤と、ラジカル重合開始剤と、を含み、前記（メタ）アクリレートB及び前記化合物Cを除く、芳香族環を有さないウレタン（メタ）アクリレートDをさらに含んでもよい硬化性組成物であって、前記酸化防止剤は、フェノール部位を有する酸化防止剤とスルフィド部位を有する酸化防止剤とを含むか、フェノール部位を有する酸化防止剤とスルフィド部位を有する酸化防止剤とフェノール部位とスルフィド部位を有する酸化防止剤とを含むか、又はフェノール部位とスルフィド部位を有する酸化防止剤を含み、前記硬化性組成物中の酸素原子を有するカチオン重合性反応基の物質量が、前記硬化性組成物1gあたり、0.10～10mmol/gである、硬化性組成物である。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、無機基材や無機化合物層との密着性に優れ、高温高湿環境下に長期間晒されても剥がれが生じにくい硬化物が得られる硬化性組成物、前記硬化性組成物を用いた硬化物及び積層体を提供できる。

発明を実施するための形態

[0009] [用語の意味]

「（メタ）アクリロイル基」とは、アクリロイル基及びメタクリロイル基の総称である。

「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート及びメタクリレートの総称である。

「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸及びメタクリル酸の総称である。

「光」とは、紫外線、可視光線、赤外線、電子線及び放射線の総称である。

金属酸化物微粒子 A の有機分は、熱重量測定装置を用いて、窒素雰囲気下で金属酸化物微粒子 A を 10℃ から 500℃ まで 25℃/分の速度で昇温したときの熱重量減少量である。

硬化性組成物中の金属酸化物微粒子のメディアン径は、動的光散乱法による粒度分布測定器を用いて求めた値である。

硬化物中の金属酸化物微粒子のメディアン径は、薄片について透過型電子顕微鏡で観察し、この薄片で確認できる十分な数（例えば 100 個以上、好ましくは 200 個以上）の金属酸化物微粒子について直径を計測し、それらを平均した値である。

（メタ）アクリレートの単独重合体のガラス転移温度は、実施例に記載の方法で得られた評価用単独重合体について J I S K 7121-1987（対応国際規格 I S O 3146）に準じ、示差走査熱量測定（D S C）法で測定した中間点ガラス転移温度である。単独重合体のガラス転移温度が 90～350℃ であるとは、350℃ 以下にガラス転移温度が観測されるものの他に、D S C 法によって 350℃ 以下にガラス転移温度が観測されないものも含まれるとする。

硬化物の波長 400 nm の光の透過率は、実施例に記載の方法で得られた評価サンプルの硬化物について、J I S K 7361:1997（I S O 13468-1:1996）に記載された方法によって波長 400 nm の光を用いて 25℃ で測定された値である。

数値範囲を示す「～」は、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含むことを意味する。

[0010] [硬化性組成物]

本発明の硬化性組成物は、金属酸化物微粒子 A と、（メタ）アクリレート

Bと、化合物Cと、酸化防止剤と、カチオン重合開始剤と、ラジカル重合開始剤とを必須として含む。本発明の硬化性組成物は、ウレタン（メタ）アクリレートDをさらに含んでもよい。また、本発明の硬化性組成物は、必要に応じて他の（メタ）アクリレート、添加剤、溶媒等を含んでもよい。

[0011] 金属酸化物微粒子Aは、芳香族環を有さず、メディアン径が5～20nmである金属酸化物微粒子である。金属酸化物微粒子Aによって硬化物のアッベ数が向上する。また、金属酸化物微粒子Aは、高温高湿環境下でも酸化劣化、形状変化等の変質が起こりにくい。

[0012] 金属酸化物微粒子Aは、有機物で表面修飾されている金属酸化物微粒子であってもよい。「金属酸化物微粒子Aが芳香族環を有さない」とは、有機物で表面修飾されていない金属酸化物微粒子Aであるか、有機物で表面修飾されていたとしても、当該有機物が芳香族環を有さない金属酸化物微粒子Aであることを意味する。

[0013] 金属酸化物微粒子Aの金属種としては、Si、Zr、Ti、Al、Ce、Fe、W、Zn、Yを例示できる。他の成分との相溶性、及び入手性の点から、金属酸化物微粒子Aの金属種としては、Si、Zr、Ti、Al、Ce、Fe、W、Zn及びYからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、Si、Zr又はTiがより好ましい。

[0014] 金属酸化物微粒子Aとしては、SiO₂微粒子、ZrO₂微粒子、TiO₂微粒子、Al₂O₃微粒子、CeO₂微粒子、Fe₃O₄微粒子、WO₃微粒子、ZnO微粒子、Y₂O₃微粒子を例示できる。他の成分との相溶性、及び入手性の点から、金属酸化物微粒子Aとしては、SiO₂微粒子、ZrO₂微粒子、TiO₂微粒子、Al₂O₃微粒子、CeO₂微粒子、Fe₃O₄微粒子、WO₃微粒子、ZnO微粒子、及びY₂O₃微粒子からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、SiO₂微粒子、ZrO₂微粒子又はTiO₂微粒子がより好ましい。

[0015] 金属酸化物微粒子Aが有機物で表面修飾されている場合、有機物の表面修

飾としては、表面処理による微粒子表面への有機物の被覆、静電相互作用、水素結合等の分子間力による微粒子表面への有機物の付着を例示できる。

金属酸化物微粒子 A の表面修飾に用いる有機物としては、有機ケイ素化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物を例示できる。

[0016] 金属酸化物微粒子 A の有機分は、20 質量%以下が好ましく、10 質量%以下がより好ましく、5 質量%以下がさらに好ましい。金属酸化物微粒子 A の有機分が前記上限値以下であれば、高温高湿下における有機分の酸化による黄変が抑えられ、硬化物の透明性の低下が抑えられる。金属酸化物微粒子 A の有機分は少なければ少ないほどよく、有機分の下限値は0 質量%である。

[0017] 金属酸化物微粒子 A の形状は、球状であってもよく、鎖状であってもよく、その他の形状でもよい。なかでも、金属酸化物微粒子 A が凝集しにくく、硬化物の透明性の低下が抑えられる点から、球状が好ましい。

金属酸化物微粒子 A は、中実の粒子であってもよく、中空の粒子であってもよい。なかでも、屈折率が高くなり、透過率の損失が少なくなる点から、中実の金属酸化物微粒子 A が好ましい。

[0018] 金属酸化物微粒子 A のメディアン径は、5～20 nm であり、6～15 nm が好ましく、7～10 nm がより好ましい。金属酸化物微粒子 A のメディアン径が前記範囲の下限値以上であれば、ハンドリング性がよい。また、金属酸化物微粒子 A が凝集しにくいため、硬化物の透明性が高くなる。金属酸化物微粒子 A のメディアン径が前記範囲の上限値以下であれば、金属酸化物微粒子 A による光の散乱が小さく、硬化性組成物及び硬化物の透明性が高くなる。

[0019] 金属酸化物微粒子 A としては、市販品を用いてもよい。

金属酸化物微粒子 A の市販品としては、オルガノシリカゾル（日産化学工業社製の MEK-ST-40、TOL-ST、IPA-ST、MEK-ST-UP、EG-ST、NPC-ST-30 等）、表面修飾ジルコニア粒子分散液（日本触媒社製のジルコスター ZP-153-A、pixel lig

ent 社製の PCPR-50-ETA 等)、チタニアゾル (catalyst and chemical 社製の Optolake 6320z (11RU-7・MK) 等) を例示できる。

硬化性組成物に含まれる金属酸化物微粒子 A は、1 種でもよく、2 種以上でもよい。

[0020] (メタ) アクリレート B は、脂環式縮合環を有し、単独重合体のガラス転移温度が 90～350℃である (メタ) アクリレートである。(メタ) アクリレート B は、エチレン性不飽和結合を有するため、光又は熱により重合できる。

(メタ) アクリレート B は、芳香族環を含まないことが好ましい。(メタ) アクリレート B がアッペ数の低い芳香族環を含まず、アッペ数の高い脂環式構造を有することで、硬化物のアッペ数が向上する。

[0021] 脂環式縮合環は、複数の脂環式環が縮合したものである。脂環式縮合環は、炭素原子間の結合力が高く、高温高湿下における酸化や結合切断が起こりにくい。そのため、(メタ) アクリレート B が脂環式縮合環を有することで、硬化物は着色しにくくなり、透明性が低下しにくい。

[0022] 脂環式縮合環としては、(メタ) アクリレート B の入手しやすさの点から、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンタニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルアダマンチル基、アダマンチル基及びアマンチル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の基に由来する環が好ましい。なかでも、イソボルニル基又はジシクロペンタニル基が好ましい。

[0023] (メタ) アクリレート B が有するエチレン性不飽和基の数は、入手の容易さや、分子内に占める脂環式縮合環の割合の大きさの点から、1 個又は 2 個が好ましく、1 個が特に好ましい。

[0024] (メタ) アクリレート B の単独重合体のガラス転移温度は、90～350℃であり、150～350℃が好ましく、200～350℃がより好ましく、250～350℃がさらに好ましい。前記単独重合体のガラス転移温度が

前記範囲の下限值以上であれば、高温高湿下で硬化物が軟化しにくく、硬化物の各種特性に優れる。前記単独重合体のガラス転移温度が前記範囲の上限值以下であれば、（メタ）アクリレートBを入手しやすい。

[0025] （メタ）アクリレートBとしては、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、1-アダマンチルメタクリレート、2-アダマンチルアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートを例示できる。

硬化性組成物に含まれる（メタ）アクリレートBは、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0026] 化合物Cは、酸素原子を有するカチオン重合性反応基を有する化合物（ただし、（メタ）アクリレートBを除く。）である。

化合物Cは、カチオン重合性反応基を含有するため、カチオン重合開始剤の存在下で光又は熱により重合できる。化合物Cのカチオン重合性反応基が反応すると、ヒドロキシ基やエーテル結合が発生し、硬化物の親水性が向上する。そのため、硬化物と無機基材及び無機化合物層との密着性が向上する。無機基材に前処理しなくても、硬化物と無機基材との密着強度が充分に高くなる。

硬化物のアッペ数の低下が抑えられる点から、化合物Cは芳香族環を有さないことが好ましい。

[0027] 化合物Cとしては、分子内にエポキシ基を1個以上有する化合物（以下、「エポキシ化合物」と記す。）、分子内にオキセタン基を1個以上有する化合物（以下、「オキセタン化合物」と記す。）が挙げられる。

エポキシ化合物としては、エポキシ（メタ）アクリレートが好ましく、芳香族環を有さず、エチレン性不飽和基の物質量が0.1～3.0mmol/gであるエポキシ（メタ）アクリレート（以下、「エポキシ（メタ）アクリレートC1」と記す。）がより好ましい。

[0028] エポキシ（メタ）アクリレートC1は、エポキシ化合物に（メタ）アクリル酸を付加させたもの（ただし、（メタ）アクリレートBを除く。）である

。エポキシ（メタ）アクリレートC1は、エポキシ基の開環によって形成された水酸基を有するため、特に表面にシラノール基を有する金属酸化物微粒子Aとの相溶性がよい。また、（メタ）アクリレートBとも相溶性がよい。そのため、エポキシ（メタ）アクリレートC1を含む硬化性組成物中では、金属酸化物微粒子Aと（メタ）アクリレートBとエポキシ（メタ）アクリレートC1とが相溶し、その結果、硬化物の透明性が高くなる。

[0029] エポキシ（メタ）アクリレートC1は、芳香族環を有さない。エポキシ（メタ）アクリレートが芳香族環を有さないことで、硬化物のアッペ数の低下が抑えられる。

エポキシ（メタ）アクリレートC1におけるエチレン性不飽和基の物質量は、エポキシ（メタ）アクリレートC1の1gあたり、0.1～3.0mmol/gであり、0.3～2.7mmol/gが好ましく、0.5～2.5mmol/gがより好ましい。前記エチレン性不飽和基の物質量が前記範囲の下限值以上であれば、十分に硬化できる。エチレン性不飽和基の物質量が前記範囲の上限値以下であれば、硬化性組成物を硬化するときに硬化物が収縮しにくく、硬化物にクラックが発生しにくい。そのため、硬化物を光学部材として好適に使用できる。

[0030] エポキシ（メタ）アクリレートC1の市販品としては、新中村化学工業社製のNKオリゴ（EA-5311、EA-5511等）、ナガセケムテックス社製のデナコールアクリレート（DA-722、DA-314等）、MIWON社製のエポキシアクリレート（Miramer PE230等）を例示できる。

[0031] 化合物Cとしては、エチレン性不飽和基を有さないエポキシ化合物を用いてもよい。エチレン性不飽和基を有さないエポキシ化合物の市販品としては、信越化学工業社製の脂環式エポキシ化合物（X-40-2670、X-40-2678等）、ダイセル化学工業社製のセロキサイド（2021P等）、JX日鉱日石エネルギー社製の脂環式エポキシ化合物（THI-DE等）、ADEKA社製のアデカレジン（EP-4088L等）を例示できる。

[0032] オキセタン化合物としては、オキセタン（メタ）アクリレートが好ましい。オキセタン（メタ）アクリレートは、オキセタン化合物に（メタ）アクリル酸を付加させたもの（ただし、（メタ）アクリレートBを除く。）である。

オキセタン（メタ）アクリレートの市販品としては、大阪有機化学工業社製のオキセタンアクリレート（OXE-10）、オキセタンメタクリレート（OXE-30）を例示できる。

[0033] 化合物Cとしては、エチレン性不飽和基を有さないオキセタン化合物を用いてもよい。エチレン性不飽和基を有さないオキセタン化合物の市販品としては、東亜合成社製のアロンオキセタン（OXT-101、OXT-212、OXT-221等）、丸善石油化学社製のオキセタン化合物（EOXTE）を例示できる。

硬化性組成物に含まれる化合物Cは、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0034] ウレタン（メタ）アクリレートDは、芳香族環を有さないウレタン（メタ）アクリレート（ただし、（メタ）アクリレートB及び化合物Cを除く。）である。

ウレタン（メタ）アクリレートDはアッペ数を低下させる芳香族環を有さないため、硬化物のアッペ数の低下が抑えられる。

[0035] ウレタン（メタ）アクリレートDは、ウレタン結合を有し、かつ（メタ）アクリロイル基を2つ以上有する。ウレタン（メタ）アクリレートDは、水素結合性を示すウレタン結合を有するため、特に表面にシラノール基を有する金属酸化物微粒子Aとの相溶性がよい。また、（メタ）アクリレートB及び化合物Cとも相溶性がよい。そのため、ウレタン（メタ）アクリレートDを含む硬化性組成物中では、金属酸化物微粒子Aと（メタ）アクリレートBと化合物Cとウレタン（メタ）アクリレートDが相溶し、その結果、硬化物の透明性が高くなる。さらに、水素結合性を示すウレタン結合を有しており、硬化物の柔軟性が向上するため、耐クラック性が高くなる。特に硬化物の厚みが5 mm以上のときや硬化物の体積が1 cm³以上となるときにその効果

が顕著となる。評価サンプルの作製の簡便さの観点から、硬化物の厚みは50mm以下、体積は50cm³以下が好ましい。

[0036] ウレタン（メタ）アクリレートDにおけるエチレン性不飽和基の物質量は、ウレタン（メタ）アクリレートDの1gあたり、0.1～3.0mmol/gであり、0.3～2.7mmol/gが好ましく、0.5～2.5mmol/gがより好ましい。かかる物質量が前記範囲の下限值以上であれば、十分に硬化できる。かかる物質量が前記範囲の上限値以下であれば、硬化性組成物を硬化するときに硬化物が収縮しにくく、硬化物にクラックが発生しにくい。そのため、硬化物を光学部材として好適に使用できる。

[0037] ウレタン（メタ）アクリレートDの市販品としては、新中村化学工業社製のNKオリゴ（UA-160TM、U-412A、UA-4200、UA-4400、UA-122P等）、ダイセル・オルネクス社製のEBECRYL（8402、8807、9260等）、ダイセル・オルネクス社製のKRM（8667、8904等）、共栄社化学社製のUA-306H、UA-306T、UA-306I、UA-510H、日本化薬社製のUX-3204、UX-4101、UX-8101を例示できる。

硬化性組成物に含まれるウレタン（メタ）アクリレートDは、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0038] 酸化防止剤は、フェノール部位を有する酸化防止剤とスルフィド部位を有する酸化防止剤とを含むか、フェノール部位を有する酸化防止剤とスルフィド部位を有する酸化防止剤とフェノール部位とスルフィド部位を有する酸化防止剤とを含むか、又はフェノール部位とスルフィド部位を有する酸化防止剤を含む

フェノール部位を有する酸化防止剤は、硬化物中に発生した着色の原因となるラジカルを捕捉し、硬化物の透明性の低下を抑える。スルフィド部位を有する酸化防止剤は、ラジカルを捕捉したフェノール部位を有する酸化防止剤を再生できる。よって、フェノール部位を有する酸化防止剤とスルフィド部位を有する酸化防止剤とを併用することによって、長期にわたって硬化物

の透明性の低下を抑制できる。

[0039] フェノール部位を有する酸化防止剤の市販品としては、BASFジャパン社製のIRGANOX（商品名）（259、1010、1035、1076、1098、1135等）、ADEKA社製のアデカスタブ（商品名）（AO-50、AO-60等）を例示できる。フェノール部位を有する酸化防止剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

スルフィド部位を有する酸化防止剤の市販品としては、東京化成工業社製の硫黄系酸化防止剤T0205、ADEKA社製のアデカスタブ（商品名）（AO-412S、AO-503等）を例示できる。スルフィド部位を有する酸化防止剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0040] 酸化防止剤は、フェノール部位を有する酸化防止剤、スルフィド部位を有する酸化防止剤及びフェノール部位とスルフィド部位を有する酸化防止剤以外の酸化防止剤を含んでもよい。

全ての酸化防止剤のうちのフェノール部位を有する酸化防止剤及びスルフィド部位を有する酸化防止剤の合計の割合は、50質量%以上が好ましく、100質量%が特に好ましい。

フェノール部位を有する酸化防止剤及びスルフィド部位を有する酸化防止剤の合計のうちのフェノール部位を有する酸化防止剤の割合は、5～95質量%が好ましく、10～90質量%がより好ましく、15～85質量%がさらに好ましい。

硬化性組成物に含まれる酸化防止剤は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0041] カチオン重合開始剤としては、光カチオン重合開始剤、熱カチオン重合開始剤を例示できる。硬化物を製造しやすい点から、光カチオン重合開始剤が好ましい。

光カチオン重合開始剤としては、アリールスルホニウム塩、ジアリールスルホニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、フェナシルスルホニウム塩、アルキルベンジルスルホニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、スルホニル

ジアゾメタンを例示できる。これらの中でも、透明性及び入手性の点から、アルキルベンジルスルホニウム塩、トリアリールスルホニウム塩が好ましく、トリアリールスルホニウム塩がより好ましい。

[0042] 熱カチオン重合開始剤としては、ベンジルスルホニウム塩、ベンジルアンモニウム塩、ホスホニウム塩、アリールスルホニウム塩、ジアリールスルホニウム塩、トリアリールスルホニウム塩を例示できる。これらの中でも、透明性及び入手性の点から、アルキルベンジルスルホニウム塩、アリールスルホニウム塩、トリアリールスルホニウム塩が好ましく、アリールスルホニウム塩がより好ましい。

硬化性組成物に含まれるカチオン重合開始剤は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0043] ラジカル重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤、熱ラジカル重合開始剤を例示できる。硬化物を製造しやすい点から、光ラジカル重合開始剤が好ましい。

光ラジカル重合開始剤としては、アルキルフェノン系、アシルホスフィンオキシド系、チタノセン系、オキシムエステル系、オキシフェニル酢酸エステル系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系、ベンジルー（ α -エトキシカルボニル）- α -モノオキシム、グリオキシエステル、3-ケトクマリン、2-エチルアンスラキノン、カンファーキノン、テトラメチルチウラムスルフィド、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシピバレート

を例示できる。感度及び相溶性の点から、アルキルフェノン系、アシルホスフィンオキシド系、ベンゾイン系又はベンゾフェノン系が好ましい。

[0044] 熱ラジカル重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシドを例示できる。分解温度の点から、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルペルオキシドが好ましい。

硬化性組成物に含まれるラジカル重合開始剤は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0045] 本発明の硬化性組成物は、界面活性剤、チクソトロピック剤、消泡剤、光安定剤、ゲル化防止剤、光増感剤、樹脂、樹脂オリゴマー、炭素化合物、金属微粒子、金属酸化物粒子（ただし、金属酸化物微粒子Aを除く。）、シランカップリング剤、他の有機化合物等の添加剤を含んでいてもよい。

[0046] 本発明の硬化性組成物は、溶媒を含んでもよい。ただし、硬化性組成物を硬化する前には、溶媒を除去することが好ましい。

溶媒としては、（メタ）アクリレートB、化合物C、ウレタン（メタ）アクリレートD、酸化防止剤、カチオン重合開始剤及びラジカル重合開始剤を溶解可能な溶媒であればいずれも使用できる。なかでも、エステル構造、ケトン構造、水酸基、芳香族炭化水素基、エーテル構造のいずれか1つ以上を有する溶媒が好ましい。溶媒としては、1-メトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-プロパノール、トルエンが好ましく、メチルエチルケトン、2-プロパノール、トルエンが特に好ましい。

本発明において溶媒を使用する場合、硬化性組成物中の溶媒の含有量は、目的の粘度、塗布性、目的とする膜厚等によって適宜調整すればよい。

[0047] 硬化性組成物中の金属酸化物微粒子Aの割合は、金属酸化物微粒子A、（メタ）アクリレートB、化合物C及びウレタン（メタ）アクリレートDの合計質量のうち、3～55質量%が好ましく、5～51質量%がより好ましく、15～50質量%がさらに好ましく、15～40質量%が特に好ましく、15～25質量%が最も好ましい。金属酸化物微粒子Aの割合が前記範囲の下限値以上であれば、硬化物のアッペ数が高くなる。金属酸化物微粒子Aの割合が前記範囲の上限値以下であれば、他の成分との相溶性がよく、硬化性組成物において金属酸化物微粒子Aが均一に分散しやすく、硬化物の透明性に優れる。また、硬化物が脆くなりにくく、硬化物にクラックが発生しにくい。

- [0048] 硬化性組成物中の（メタ）アクリレートBの割合は、金属酸化物微粒子A、（メタ）アクリレートB、化合物C及びウレタン（メタ）アクリレートDの合計質量のうち、3～70質量%が好ましく、5～66質量%がより好ましく、20～65質量%がさらに好ましく、30～55質量%が特に好ましく、45～50質量%が最も好ましい。（メタ）アクリレートBの割合が前記範囲の下限值以上であれば、硬化性組成物の硬化性がよい。（メタ）アクリレートBの割合が前記範囲の上限值以下であれば、硬化物のアッペ数が高くなる。
- [0049] 硬化性組成物中の化合物Cの割合は、金属酸化物微粒子A、（メタ）アクリレートB、化合物C及びウレタン（メタ）アクリレートDの合計質量のうち、3～80質量%が好ましく、10～65質量%がより好ましく、20～50質量%がさらに好ましく、22～46質量%が特に好ましく、24～42質量%が最も好ましい。化合物Cの割合が前記範囲の下限值以上であれば、他の成分との相溶性がよく、硬化物の透明性に優れる。化合物Cの割合が前記範囲の上限值以下であれば、硬化物のアッペ数が高くなる。
- [0050] 硬化性組成物中の酸素原子を有するカチオン重合性反応基の物質量は、硬化性組成物1gあたり、0.10～10mmol/gであり、0.3～8.0mmol/gが好ましく、0.5～6.0mmol/gがより好ましい。酸素原子を有するカチオン重合性反応基の物質量が前記範囲の下限值以上であれば、硬化物と無機基材及び無機化合物層との密着性が向上する。酸素原子を有するカチオン重合性反応基の物質量が前記範囲の上限值以下であれば、高温高湿環境下でも樹脂の変質が起こりにくい。
- [0051] ウレタン（メタ）アクリレートDは、本発明の硬化性組成物において必要に応じて含まれる。硬化性組成物中のウレタン（メタ）アクリレートDの割合は、金属酸化物微粒子A、（メタ）アクリレートB、化合物C及びウレタン（メタ）アクリレートDの合計質量のうち、0～60質量%が好ましく、1～56質量%がより好ましく、3～52質量%がさらに好ましい。ウレタン（メタ）アクリレートDの割合が前記範囲の下限值以上であれば、硬化物

の柔軟性を向上させることができるため、耐クラック性が高くなる。ウレタン（メタ）アクリレートDの割合が前記範囲の上限値以下であれば、硬化物のアッペ数が高くなる。

[0052] 硬化性組成物中の酸化防止剤の割合は、金属酸化物微粒子A、（メタ）アクリレートB、エポキシ（メタ）アクリレートC及びウレタン（メタ）アクリレートDの合計質量100質量部に対して、0.1～10質量部が好ましく、0.5～8質量部がより好ましく、1～6質量部がさらに好ましい。酸化防止剤の割合が前記範囲の下限値以上であれば、長期にわたって硬化物の透明性の低下を抑制できる。酸化防止剤の割合が前記範囲の上限値以下であれば、硬化物の硬化性の低下を防止できる。

[0053] 硬化性組成物中のカチオン重合開始剤の割合は、金属酸化物微粒子A、（メタ）アクリレートB、化合物C及びウレタン（メタ）アクリレートDの合計質量100質量部に対して、0.1～10質量部が好ましく、0.2～7質量部がより好ましく、0.5～5質量部がさらに好ましい。カチオン重合開始剤の割合が前記範囲の下限値以上であれば、容易に硬化物を形成できる。カチオン重合開始剤の割合が前記範囲の上限値以下であれば、均一に混合することから、硬化物に残存するカチオン重合開始剤が少なくなり、硬化物の物性の低下が抑えられる。

[0054] 硬化性組成物中のラジカル重合開始剤の割合は、金属酸化物微粒子A、（メタ）アクリレートB、化合物C及びウレタン（メタ）アクリレートDの合計質量100質量部に対して、0.1～10質量部が好ましく、0.2～7質量部がより好ましく、0.5～5質量部がさらに好ましい。ラジカル重合開始剤の割合が前記範囲の下限値以上であれば、容易に硬化物を形成できる。ラジカル重合開始剤の割合が前記範囲の上限値以下であれば、均一に混合することから、硬化物に残存するラジカル重合開始剤が少なくなり、硬化物の物性の低下が抑えられる。

[0055] 添加剤等の他の成分の合計の量は、金属酸化物微粒子A、（メタ）アクリレートB、化合物C及びウレタン（メタ）アクリレートDの合計質量100

質量部に対して、5質量部以下が好ましく、3質量部以下がより好ましい。

[0056] なお、本発明の硬化性組成物がウレタン（メタ）アクリレートDを含まない場合、各成分の割合の算定の基準は、ウレタン（メタ）アクリレートDの割合が0質量%のため、実質的には金属酸化物微粒子A、（メタ）アクリレートB及び化合物Cの合計となる。

[0057] [硬化物]

本発明の硬化物は、本発明の硬化性組成物を硬化した硬化物であり、脂環式縮合環を有するマトリックス樹脂と、マトリックス樹脂中に分散した金属酸化物微粒子とを含む。

マトリックス樹脂は、例えば、本発明の硬化性組成物における（メタ）アクリレートB、エポキシ（メタ）アクリレートC、ウレタン（メタ）アクリレートD等の、金属酸化物微粒子A以外の成分が硬化したものである。

[0058] 硬化物中の金属酸化物微粒子の割合は、マトリックス樹脂及び金属酸化物微粒子の合計のうち、3～55質量%が好ましく、5～51質量%がより好ましく、15～50質量%がさらに好ましい。金属酸化物微粒子の割合が前記範囲の下限值以上であれば、高温高湿環境下でも硬化物の酸化劣化、形状変化等の変質が起こりにくい。金属酸化物微粒子の割合が前記範囲の上限値以下であれば、硬化物の透明性に優れる。また、硬化物が脆くなりにくく、硬化物にクラックが発生しにくい。

硬化物中のマトリックス樹脂の割合は、マトリックス樹脂及び金属酸化物微粒子の合計のうち、45～97質量%が好ましく、49～95質量%がより好ましく、50～85質量%がさらに好ましい。

[0059] 硬化物の厚みは、特に限定されず、例えば、0.05～10.0mmにできる。

硬化物の形成方法としては、微細パターンの反転パターンを表面に有するモールドと硬化性組成物とを接触させた状態で前記硬化性組成物を硬化させ、微細パターンを表面に有する硬化物を形成する方法（インプリント法）を例示できる。また、モールドのキャビティ内に硬化性組成物を注入し、前記

硬化性組成物を硬化させて硬化物を形成する方法（注型成形法）でもよい。

硬化方法は、光硬化又は熱硬化が挙げられ、重合開始剤に応じて適宜選択すればよい。硬化方法としては、硬化物の製造のしやすさの点から、光硬化が好ましい。

[0060] 本発明の硬化性組成物を硬化した硬化物の厚み 1 mm あたりの波長 400 nm の光の透過率は、30%以上が好ましく、50%以上がより好ましく、88%以上がさらに好ましい。前記透過率が前記下限値以上であれば、硬化物の透明性がさらに優れる。また、前記透過率は、95%以下が好ましく、93%以下がより好ましく、91%以下がさらに好ましく、90%以下がさらにより好ましい。前記透過率が前記上限値以上であれば、透明性がさらに優れる。

[0061] 硬化物の厚み 1 mm あたりの波長 400 nm の光の透過率は下式 1 から求める。

$$T = T_1 \times (1 - r)^2 \quad \dots \text{式 1}$$

ただし、 T は、硬化物の厚み 1 mm あたりの波長 400 nm の光の透過率である。 $r = \{ (n - 1) / (n + 1) \}^2$ である。 T_1 は、硬化物の厚み 1 mm あたりの波長 400 nm の光の内部透過率であり、下式 2 から求める。 n は、硬化物の 25℃ における波長 400 nm の光に対する屈折率である。

$$T_1 = (T_Y / 100)^{1/Y} \times 100 \quad \dots \text{式 2}$$

ただし、 T_Y は、硬化物の厚み Y mm あたりの波長 400 nm の光の内部透過率であり、下式 3 から求める。

$$T_Y = (\text{硬化物の厚み } Y \text{ mm あたりの波長 } 400 \text{ nm の光の透過率}) / (1 - r)^2 \quad \dots \text{式 3}$$

[0062] 式 2 及び式 3 から求めた、硬化物の厚み 1 mm あたりの波長 400 nm の光の内部透過率は、50%以上が好ましく、90%以上がより好ましく、95%以上がさらに好ましく、97%以上が特に好ましい。前記内部透過率が前記範囲の下限値以上であれば、硬化物の透明性が特に優れる。前記内部透過率は高ければ高いほどよく、上限は 100% である。

[0063] 温度 65℃、相対湿度 90%の雰囲気中で 1000 時間保持した後における、硬化物の厚み 1 mm あたりの波長 400 nm の光の内部透過率は、50%以上が好ましく、90%以上がより好ましく、95%以上がさらに好ましく、96%以上が特に好ましい。前記内部透過率が前記範囲の下限值以上であれば、長期にわたって硬化物の透明性の低下を抑制できる。

[0064] 以上説明したように、本発明の硬化性組成物は、金属酸化物微粒子 A、（メタ）アクリレート B、化合物 C、特定の酸化防止剤、カチオン重合開始剤、及びラジカル重合開始剤を含み、酸素原子を有するカチオン重合性反応基の物質量が特定の範囲に制御されている。カチオン重合開始剤を用いて化合物 C のカチオン重合性反応基が反応させると、ヒドロキシ基やエーテル結合が発生して硬化物の親水性が向上するため、硬化物と無機基材及び無機化合物層との密着性が向上する。そのため、高温高湿環境下に長期間晒されても、硬化物と無機基材の間や、硬化物と無機化合物層との間で剥がれが生じにくくなる。

また、特定の金属酸化物微粒子 A、（メタ）アクリレート B 及び化合物 C、又はさらに特定のウレタン（メタ）アクリレート D を組み合わせるため、形成される硬化物の透明性にも優れる。

[0065] 硬化物のガラス転移温度は、90～350℃が好ましく、100～350℃がより好ましく、150～350℃がさらに好ましく、200～350℃が特に好ましい。硬化物のガラス転移温度が下限値以上であれば、高温高湿下で硬化物が軟化しにくい。硬化物のガラス転移温度が上限値以下であれば、本発明の硬化性組成物を入手しやすい。

[0066] 硬化物の波長 589 nm の光に対する屈折率は、1.45 以上が好ましく、1.48～1.53 がより好ましい。屈折率が前記範囲内であれば、ガラス基板等の他部材と組み合せた場合であってもフレネル反射が起こりにくく、透過率の損失が少ない。

[0067] 硬化物の下式 5 から求めたアッペ数は、54 以上が好ましく、56 以上がより好ましく、58 以上がさらに好ましい。アッペ数が前記範囲の下限值以

上であれば、色収差が発生しにくい。アッペ数は高ければ高いほどよく、上限は特に限定されないが、有機物であることを考慮すると70程度である。

$$\nu_D = (n_D - 1) / (n_F - n_C) \quad \cdots \text{式5}$$

ただし、 ν_D は、アッペ数である。 n_D は、波長589nmの光に対する屈折率である。 n_F は、波長486nmの光に対する屈折率である。 n_C は、波長656nmの光に対する屈折率である。

[0068] [積層体]

本発明の積層体は、本発明の硬化性組成物が硬化した硬化物と、前記硬化物上に設けられている無機化合物層とを有する。本発明の積層体としては、例えば、無機基材と、無機基材の表面に設けられた本発明の硬化性組成物が硬化した硬化物と、前記硬化物の前記無機基材の反対側の表面に設けられた無機化合物層とを有する積層体を例示できる。

[0069] 積層体における硬化物の厚みは、特に限定されず、例えば、0.05～10.0mmにできる。

硬化物の形成方法としては、微細パターンの反転パターンを表面に有するモールドと硬化性組成物とを接触させた状態で前記硬化性組成物を硬化させ、微細パターンを表面に有する硬化物を形成する方法（インプリント法）を例示できる。また、モールドのキャビティ内に硬化性組成物を注入し、前記硬化性組成物を硬化させて硬化物を形成する方法（注型成形法）でもよい。

硬化方法は、光硬化又は熱硬化が挙げられ、重合開始剤に応じて適宜選択すればよい。硬化方法としては、硬化物の製造のしやすさの点から、光硬化が好ましい。

[0070] 無機基材としては、ガラス、石英ガラス、金属等の無機材料製基材を例示できる。無機基材は、平面状の基材であってもよく、曲面状の基材であってもよい。

無機基材の厚みは、特に限定されず、例えば、0.025～5.0mmにできる。

[0071] 無機化合物層を形成する無機化合物としては、金属化合物を例示できる。

金属化合物の金属種としては、Si、Zn、Zr、Ti、Ta、Nb、In、Sn、Y、W、Al、Cr、Gaを例示できる。光学特性制御の点から、金属化合物の金属種としては、Si、Zn、Zr、Ti、Ta、Nb、In、Sn、Y、W、Al、Cr及びGaからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、Si、Ti、Ta又はNbがより好ましい。

[0072] 無機化合物層を形成する無機化合物としては、 SiO_2 、 SiC 、 ZnO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 Y_2O_3 、 WO_3 、 Al_2O_3 、 TiC 、 TiN 、 Cr_2O_3 、 Ga_2O_3 を例示できる。光学特性制御の点から、無機化合物としては、 SiO_2 、 SiC 、 ZnO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 Y_2O_3 、 WO_3 、 Al_2O_3 、 TiC 、 TiN 、 Cr_2O_3 及び Ga_2O_3 からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく、 SiO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 又は Nb_2O_5 がより好ましい。

[0073] 無機化合物層としては、金属化合物の蒸着膜層を例示できる。

無機化合物層の厚みは、特に限定されず、例えば、10～5000nmにできる。

無機化合物層を形成する方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法を例示できる。

[0074] 以上説明した本発明の積層体は、本発明の硬化性組成物を硬化した硬化物を有するため、硬化物と無機基材及び無機化合物層との密着性に優れ、高温高湿環境下に長期間晒されても剥がれが生じにくい。

実施例

[0075] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の記載によっては限定されない。例1～5、7は実施例であり、例6は比較例である。

[0076] [評価方法]

(金属酸化物微粒子のメディアン径)

動的光散乱法による粒度分布測定器（大塚電子社製、FPAR1000）

を用いて求めた。

[0077] (評価サンプルⅠの作製)

離型処理した石英ガラス基板の表面に(メタ)アクリレート又は硬化性組成物を塗布した。離型処理したスライドガラス基板と石英ガラス基板とを厚み $100\mu\text{m}$ のスペーサーを介して向かい合わせ、それらの間に硬化性組成物を挟み込んだ。その状態で、高圧水銀ランプから紫外線を露光量： $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ で硬化性組成物に照射した。離型処理した石英ガラス基板を剥がし、硬化物の表面をエタノールで洗浄し、乾燥させた後、 180°C で15分間熱処理した。スライドガラス基板を剥がすことで、厚み $100\mu\text{m}$ の評価サンプルⅠ(硬化物)を得た。

[0078] (ガラス転移温度)

示差走査熱量計(TAインスツルメント社製、DSC-Q20)を用い、窒素雰囲気下で評価サンプルⅠを 10°C から 350°C まで $20^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温し、ガラス転移温度を求めた。

[0079] (エチレン性不飽和基の物質質量)

FT-NMR装置(日本電子社製、JNM-AL300)を用いて、エポキシアクリレート又は硬化性組成物の ^1H -NMRスペクトルを測定した(300MHz 、溶媒： CDCl_3 、基準：テトラメチルシラン)。内部標準を1,4-ビス(トリフルオロベンゼン)とし、 6ppm 付近のエチレン性不飽和基の物質質量を算出した。ただし、エポキシアクリレートC-1及びC-2については、エチレン性不飽和基とエポキシ基の物質質量が同等である化合物のため、前記の「エチレン性不飽和基の物質質量」に記載の方法にて算出したエチレン性不飽和基の物質質量をカチオン重合性反応基の物質質量とした。

[0080] (カチオン重合性反応基の物質質量)

各原料のカチオン性重合性反応基数と分子量から、下式4によりカチオン重合性反応基の物質質量を算出した。

カチオン性重合反応基＝カチオン性重合性反応基数／分子量・・・式4

また、硬化性組成物中に含まれる各原料の割合から、硬化性組成物中のカ

チオン重合性反応基の物質量を算出した。

[0081] (硬化性組成物の屈折率)

アッペ屈折計（アタゴ社製、多波長アッペ屈折計DR-M2）を用い、温度25℃、波長589nmにおいて測定した。

[0082] (硬化性組成物のアッペ数)

アッペ屈折計（同上）を用い、温度25℃で、波長589nm、486nm及び656nmのそれぞれの屈折率を測定し、下式5から算出した。

$$\nu_D = (n_D - 1) / (n_F - n_C) \quad \cdots \text{式5}$$

ただし、 ν_D は、アッペ数であり、 n_D は、波長589nmの光に対する屈折率である。 n_F は、波長486nmの光に対する屈折率である。 n_C は、波長656nmの光に対する屈折率である。

[0083] (評価サンプルII、IIIの作製)

離型処理した石英ガラス基板の表面に硬化性組成物を塗布した。離型処理していないスライドガラス基板と離型処理した石英ガラス基板とを厚み1mmのスペーサーを介して向かい合わせ、それらの間に硬化性組成物を挟み込んだ。その状態で、高圧水銀ランプから紫外線を露光量：3000mJ/cm²で硬化性組成物に照射した。離型処理した石英ガラス基板を剥がし、硬化物の表面をエタノールで洗浄し、乾燥させた後、180℃で15分間熱処理して、スライドガラス基板の表面に厚み1mmの硬化物が形成された評価サンプルIIを得た。

評価サンプルIIIは、離型処理していないスライドガラス基板に代えて、プライマー処理したスライドガラス基板を用いる以外は評価サンプルIIと同様にして作製した。

[0084] (評価サンプルIVの作製)

評価サンプルII又はIIIの硬化物上に、スパッタリングガス圧力0.30Pa、ArとO₂の流量比1：9、成膜室内温度30℃で金属酸化物（SiO₂、TiO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅、ZrO₂）をスパッタリング成膜し、膜厚200nmの無機化合物層を成膜した。

[0085] (硬化物の屈折率)

屈折率測定装置（米国メトリコン社製プリズムカプラ：2010/M）を用いて、温度：25℃で、評価サンプルⅠの厚み100μmの硬化物について、波長473nm、594nm及び658nmの光に対する屈折率を測定し、装置付属のMetriCon Fitを用いて波長589nmの光に対する屈折率を算出した。

[0086] (硬化物のアッペ数)

前記屈折率測定装置付属のMetriCon Fitを用いて各波長における評価サンプルⅠの硬化物の屈折率を算出し、前記式5からアッペ数を算出した。

[0087] (耐湿熱試験)

評価サンプルⅠⅠ、ⅠⅠⅠ、ⅠⅤを温度65℃、相対湿度90%の雰囲気下で1000時間保持した。

[0088] (透過率の測定)

耐湿熱試験の前後の評価サンプルⅠⅠ、ⅠⅠⅠの硬化物について、紫外・可視・近赤外分光光度計（島津製作所社製、Solid Spec-3700）を用い、波長400nmの光に対する透過率を測定した。

[0089] (硬化物とスライドガラス基板との密着性)

耐湿熱試験後の評価サンプルⅠⅠ、ⅠⅠⅠの硬化物について、下記の基準でスライドガラス基板との密着性を評価した。

○：剥がれや浮きが発生しなかった。

×：剥がれや浮きが発生した。

[0090] (硬化物と無機化合物層との密着性)

JIS Z1522で規定されている粘着テープを、耐湿熱試験後の評価サンプルⅠⅤの無機化合物層上に貼り付けた後に剥離した。次いで、無機化合物層側の外観を目視し、無機化合物層の剥がれを確認して、下記の基準で無機化合物層との密着性の評価を行った。

○：剥がれが一切発生しなかった。

△：一部剥がれが発生した。

×：完全に剥がれた。

[0091] [原料]

本実施例で使用した原料を以下に示す。

(金属酸化物微粒子A分散液)

金属酸化物微粒子A-1分散液：オルガノシリカゾル（日産化学工業社製、MEK-ST-40、分散媒：メチルエチルケトン、SiO₂濃度：40質量%、粒子形状：球状、粒子径（メディアン径）：10nm、微粒子の有機分：3質量%）。

金属酸化物微粒子A-2分散液：オルガノシリカゾル（日産化学工業社製、TOL-ST、分散媒：トルエン、SiO₂濃度：40質量%、粒子形状：球状、粒子径（メディアン径）：10nm、微粒子の有機分：5質量%）。

金属酸化物微粒子A-3分散液：表面修飾ジルコニア粒子分散液（日本触媒社製、ジルコスター（製品名）ZP-153-A、分散媒：メチルエチルケトン、ZrO₂濃度：70質量%、粒子径（メディアン径）：11nm、微粒子の有機分：12質量%）。

金属酸化物微粒子A-4分散液：表面修飾ジルコニア粒子分散液（pixel intelligent社製、（製品名）PCPR-50-ETA、分散媒：酢酸エチル、ZrO₂濃度：50質量%、粒子径（メディアン径）：10nm、微粒子の有機分：17質量%）。

金属酸化物微粒子A-5分散液：チタニアゾル（catalyst and chemical社製、（製品名）Optolake 6320z（11RU-7・MK）、分散媒：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、TiO₂濃度：20質量%、粒子径（メディアン径）：13nm、微粒子の有機分：8質量%）。

[0092] ((メタ)アクリレートB)

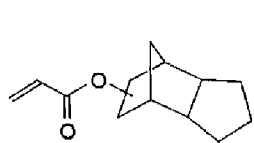
アクリレートB-1：ジシクロペンタニルアクリレート（下式B-1で表される化合物。東京化成工業社製、単独重合体のガラス転移温度：120℃

）。

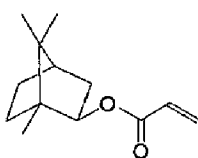
アクリレート B-2 : イソボルニルアクリレート (下式 B-2 で表される化合物。東京化成工業社製、単独重合体のガラス転移温度 : 90℃)。

メタクリレート B-3 : 1-アダマンチルメタクリレート (下式 B-3 で表される化合物。大阪有機化学工業社製、ADMA、単独重合体のガラス転移温度 : 250℃)。

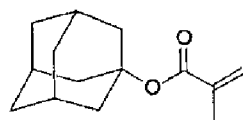
[0093] [化1]



式B-1



式B-2



式B-3

[0094] (化合物 C)

エポキシアクリレート C-1 : エポキシアクリレート (新中村化学工業社製、NKオリゴEA-5311、トリメチロールプロパンとエピクロロヒドリンとの反応物にアクリル酸を付加した化合物、エチレン性不飽和基の物質質量 : 2.8 mmol/g、カチオン重合性反応基の物質質量 : 2.8 mmol/g)。

エポキシアクリレート C-2 : エポキシアクリレート (新中村化学工業社製、NKオリゴEA-5511、グリシジルエーテルにアクリル酸を付加した化合物、エチレン性不飽和基の物質質量 : 1.5 mmol/g、カチオン重合性反応基の物質質量 : 1.5 mmol/g)。

エポキシ化合物 C-3 : 脂環式エポキシ化合物 (ダイセル化学工業社製、セロキサイド2021P、分子量 : 252.3、カチオン重合性反応基の物質質量 : 7.9 mmol/g)。

オキセタン化合物 C-4 : オキセタン化合物 (東亜合成社製、アロンオキセタンOXT-221、分子量 : 214.3、カチオン性重合性反応基の物質質量 : 9.3 mmol/g)。

[0095] (ウレタン (メタ) アクリレート D)

ウレタンアクリレートD-1：ウレタンアクリレート（新中村化学工業社製、UA-4200、質量平均分子量：1300、エチレン性不飽和基の物質質量：1.5mmol/g）。

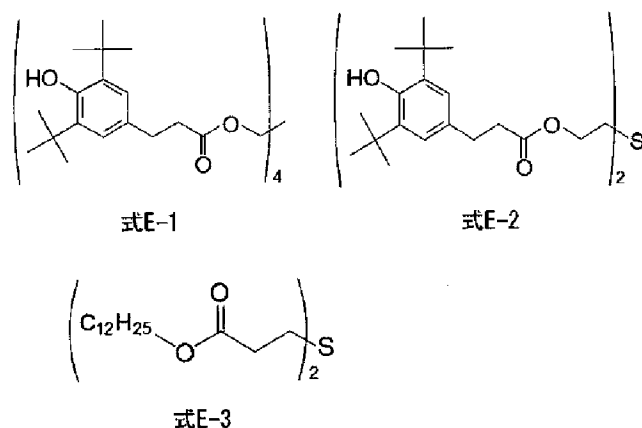
[0096] （酸化防止剤）

酸化防止剤E-1：テトラキス〔メチレン-3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン（下式E-1で表される化合物。BASFジャパン社製、IRGANOX（商品名）1010）。

酸化防止剤E-2：2,2'-チオジエチルビス（3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート）（下式E-2で表される化合物。BASFジャパン社製、IRGANOX（商品名）1035）。

酸化防止剤E-3：3,3'-チオジプロピオン酸ジドデシル（下式E-3で表される化合物。東京化成工業社製）。

[0097] [化2]



[0098] （カチオン重合開始剤）

光カチオン重合開始剤F-1：トリアリールスルホニウム塩系光酸発生剤（サンアプロ社製、CPI-100P）。

熱カチオン重合開始剤F-2：アリールスルホニウム塩系熱酸カチオン重合開始剤（三新化学工業社製、SI-110）。

[0099] (ラジカル重合開始剤)

ラジカル重合開始剤G-1 : 2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン (BASFジャパン社製、Irgacure (商品名) 1173)。

ラジカル重合開始剤G-2 : 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド (BASFジャパン社製、Irgacure (商品名) TPO)。

[0100] [例1～7]

固形分の割合が表1に示す割合となるように、金属酸化物微粒子A分散液、(メタ)アクリレートB、化合物C、及びウレタン(メタ)アクリレートDを、溶媒としてメチルエチルケトン、トルエン、酢酸エチル又はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを単独又は二種以上用いて均一になるように混合し、40℃で溶媒を減圧留去した。次いで、得られた混合物に、酸化防止剤、カチオン重合開始剤及びラジカル重合開始剤を表1に示す添加量で添加して硬化性組成物を得た。

各例の評価結果を表2及び表3に示す。

[0101]

[表1]

配合 [質量部]		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
金属酸化物粒子A	A-1		25					10
	A-2	55					55	
	A-3			15				
	A-4				10			
	A-5					5		
(メタ)アクリレートB	B-1	20		50			20	
	B-2				40	35		
	B-3		45					5
化合物C	C-1	5					5	
	C-2		30	35	50	60		
	C-3							5
	C-4							75
ウレタン(メタ) アクリレートD	D-1	20					20	5
酸化防止剤E	E-1	1	1	1	1	1	1	1
	E-2	1	1	1	1	1	1	1
	E-3	2	2	2	2	2	2	2
カチオン重合開始剤F	F-1		0.5		0.5			0.5
	F-2	0.5		0.5		0.5		
ラジカル重合開始剤G	G-1		0.5		0.5			0.5
	G-2	0.5		0.5		0.5	0.5	

[0102]

[表2]

	例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
硬化性組成物におけるエチレン性不飽和基の物質量 [mmol/g]	1.42	2.37	2.98	2.69	2.58	1.42	1.45
硬化性組成物における酸素原子を有するカチオン重合性反応基の物質量 [mmol/g]	0.14	0.45	0.53	0.75	0.90	0.14	7.40
硬化性組成物の屈折率 n_D	1.483	1.479	1.482	1.489	1.481	1.485	1.461
硬化物の屈折率 n_D	1.513	1.523	1.512	1.518	1.511	1.507	1.495
硬化性組成物のアッペ数 ν_D	58.2	57.4	58.0	57.3	58.5	59.2	60.2
硬化物のアッペ数 ν_D	59.0	58.0	58.3	57.8	59.1	58.4	61.5
耐湿熱試験前の硬化物の厚さ1mmあたりの透過率(波長400nm) [%]	89.3	89.6	88.1	88.9	51.8	89.7	89.9
耐湿熱試験後の硬化物の厚さ1mmあたりの透過率(波長400nm) [%]	88.9	88.3	88.0	88.6	50.2	89.0	89.0
耐湿熱試験前の硬化物の厚さ1mmあたりの内部透過率(波長400nm) [%]	97.2	97.8	95.9	96.9	56.4	97.5	97.4
耐湿熱試験後の硬化物の厚さ1mmあたりの内部透過率(波長400nm) [%]	96.8	96.4	95.8	96.6	54.6	96.8	96.4

[0103] [表3]

		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7
硬化物とスライドガラス基板との密着性	プライマー処理無	○	○	○	○	○	×	○
	プライマー処理有	○	○	○	○	○	○	○
硬化物と無機化合物層との密着性	無機化合物: SiO_2	○	-	-	○	-	×	○
	無機化合物: TiO_2	○	-	-	-	○	×	-
	無機化合物: Nb_2O_5	-	○	-	○	-	-	○
	無機化合物: Ta_2O_5	-	-	○	-	○	-	-
	無機化合物: ZrO_2	-	-	-	○	-	-	-

[0104] 表3に示すように、金属酸化物微粒子A、（メタ）アクリレートB、化合物C、酸化防止剤、カチオン重合開始剤、及びラジカル重合開始剤を含み、酸素原子を有するカチオン重合性反応基の物質量が特定の範囲に制御された例1～5、7では、硬化物とガラス基材及び無機化合物層との密着性が優れていた。

上記成分に加えて、ウレタン（メタ）アクリレートDをさらに含む例1および7では、耐湿熱試験後の透過率が高かった。

一方、カチオン重合開始剤を含まない例6では、硬化物と無機化合物層との密着性が劣っており、プライマー処理していないガラス基材と硬化物との密着性も劣っていた。

[0105] なお、2019年2月15日に出願された日本特許出願2019-025667号の明細書、特許請求の範囲、図面、および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] 芳香族環を有さず、メディアン径が5～20nmである金属酸化物微粒子Aと、

脂環式縮合環を有し、単独重合体のガラス転移温度が90～350℃である（メタ）アクリレートBと、

前記（メタ）アクリレートBを除く、酸素原子を有するカチオン重合性反応基を有する化合物Cと、

酸化防止剤と、

カチオン重合開始剤と、

ラジカル重合開始剤と、を含み、

前記（メタ）アクリレートB及び前記化合物Cを除く、芳香族環を有さないウレタン（メタ）アクリレートDをさらに含んでもよい硬化性組成物であって、

前記酸化防止剤は、フェノール部位を有する酸化防止剤とスルフィド部位を有する酸化防止剤とを含むか、フェノール部位を有する酸化防止剤とスルフィド部位を有する酸化防止剤とフェノール部位とスルフィド部位を有する酸化防止剤とを含むか、又はフェノール部位とスルフィド部位を有する酸化防止剤を含み、

前記硬化性組成物中の酸素原子を有するカチオン重合性反応基の物質量が、前記硬化性組成物1gあたり、0.10～10mmol/gである、硬化性組成物。

[請求項2] 前記金属酸化物微粒子A、前記（メタ）アクリレートB、前記化合物C、及び前記ウレタン（メタ）アクリレートDの合計質量のうち、前記金属酸化物微粒子Aの割合が3～55質量%であり、前記（メタ）アクリレートBの割合が3～70質量%であり、前記化合物Cの割合が3～80質量%であり、前記ウレタン（メタ）アクリレートDの割合が0～80質量%であり、

前記金属酸化物微粒子A、前記（メタ）アクリレートB、前記化合

物C、及び前記ウレタン（メタ）アクリレートDの合計質量100質量部に対して、前記酸化防止剤の割合が0.1～10質量部であり、前記カチオン重合開始剤の割合が0.1～10質量部であり、前記ラジカル重合開始剤の割合が0.1～10質量部である、請求項1に記載の硬化性組成物。

[請求項3] 前記金属酸化物微粒子A、前記（メタ）アクリレートB、前記化合物C、及び前記ウレタン（メタ）アクリレートDの合計質量のうち、前記化合物Cの割合が10～80質量%である、請求項1又は2に記載の硬化性組成物。

[請求項4] 前記（メタ）アクリレートBにおける脂環式縮合環が、ノルボルニル基、イソボルニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンタニル基、テトラシクロドデカニル基、ノルアダマンチル基、アダマンチル基及びアマンチル基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基に由来する環である、請求項1～3のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項5] 前期化合物Cが、分子内にエポキシ基を1個以上有する化合物、または分子内にオキセタン基を1個以上有する化合物である、請求項1～4のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項6] 前記化合物Cが、前記（メタ）アクリレートBを除く、芳香族環を有さず、エチレン性不飽和基の物質量が0.1～3.0mmol/gであるエポキシ（メタ）アクリレートである、請求項1～5のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項7] 前記金属酸化物微粒子Aの金属種が、Si、Zr、Ti、Al、Ce、Fe、W、Zn及びYからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～6のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項8] 前記金属酸化物微粒子Aが、SiO₂微粒子、ZrO₂微粒子、TiO₂微粒子、Al₂O₃微粒子、CeO₂微粒子、Fe₃O₄微粒子、WO₃微粒子、ZnO微粒子、及びY₂O₃微粒子からなる群から選ば

れる少なくとも1種である、請求項1～7のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項9] 前記カチオン重合開始剤が、アリールスルホニウム塩、ジアリールスルホニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、フェナシルスルホニウム塩、アルキルベンジルスルホニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、およびスルホニルジアゾメタンから選択される光カチオン重合開始剤、および／またはベンジルスルホニウム塩、ベンジルアンモニウム塩、ホスホニウム塩、アリールスルホニウム塩、ジアリールスルホニウム塩、およびトリアリールスルホニウム塩から選択される熱カチオン重合開始剤である、請求項1～8のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項10] 前記ラジカル重合開始剤が、アルキルフェノン系、アシルホスフィンオキシド系、チタノセン系、オキシムエステル系、オキシフェニル酢酸エステル系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、チオキサントン系、ベンジルー（ α -エトキシカルボニル）- α -モノオキシム、グリオキシエステル、3-ケトクマリン、2-エチルアンスラキノン、カンファーキノン、テトラメチルチウラムスルフィド、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、およびtert-ブチルペルオキシピバレートから選択される光ラジカル重合開始剤、および／または2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、およびジクミルペルオキシドから選択される熱ラジカル重合開始剤である、請求項1～9のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項11] 前記硬化性組成物を硬化した硬化物の厚み1mmあたりの波長400nmの光の透過率が、30%以上である、請求項1～10のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項12] 請求項1～11のいずれか一項に記載の硬化性組成物が硬化した硬

化物。

[請求項13] 請求項1～11のいずれか一項に記載の硬化性組成物が硬化した硬化物と、前記硬化物上に設けられている無機化合物層とを有する、積層体。

[請求項14] 前記無機化合物層を形成する無機化合物が、Si、Zn、Zr、Ti、Ta、Nb、In、Sn、Y、W、Al、Cr及びGaからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属種を含む、請求項13に記載の積層体。

[請求項15] 前記無機化合物層を形成する無機化合物が、 SiO_2 、 SiC 、 ZnO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 In_2O_3 、 SnO_2 、 Y_2O_3 、 WO_3 、 Al_2O_3 、 TiC 、 TiN 、 Cr_2O_3 及び Ga_2O_3 からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項13又は14に記載の積層体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/004970

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B32B9/00(2006.01)i, B32B17/10(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, B32B27/38(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, C08G59/17(2006.01)i

FI: C08G59/17, B32B9/00A, B32B17/10, B32B27/30A, B32B27/20Z, B32B27/18Z, B32B27/40, B32B27/38

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.Cl. B32B9/00, B32B17/10, B32B27/18, B32B27/20, B32B27/30, B32B27/38, B32B27/40, C08G59/17

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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 2000-336127 A (SHIN ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 05.12.2000 (2000-12-05), whole document	1-15
A	JP 2009-244860 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 22.10.2009 (2009-10-22), whole document	1-15
A	WO 2015/002269 A1 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 08.01.2015 (2015-01-08), whole document	1-15
A	WO 2017/099184 A1 (AGC INC.) 15.06.2017 (2017-06-15), whole document	1-15
A	JP 2014-232206 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 11.12.2014 (2014-12-11), whole document	1-15
P, A	WO 2019/069594 A1 (AGC INC.) 11.04.2019 (2019-04-11), whole document	1-15

☐ 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
09.03.2020

Date of mailing of the international search report
24.03.2020

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/004970

JP 2000-336127 A	05.12.2000	(Family: none)
JP 2009-244860 A	22.10.2009	WO 2009/099049 A1 whole document CN 101932960 A KR 10-2010-0138902 A TW 200949317 A
WO 2015/002269 A1	08.01.2015	CN 105358584 A whole document KR 10-2016-0030896 A TW 201512284 A
WO 2017/099184 A1	15.06.2017	US 2018/0273656 A1 whole document CN 108368211 A TW 201736476 A
JP 2014-232206 A	11.12.2014	(Family: none)
WO 2019/069594 A1	11.04.2019	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B32B 9/00(2006.01)i; B32B 17/10(2006.01)i; B32B 27/18(2006.01)i; B32B 27/20(2006.01)i; B32B 27/30(2006.01)i; B32B 27/38(2006.01)i; B32B 27/40(2006.01)i; C08G 59/17(2006.01)i FI: C08G59/17; B32B9/00 A; B32B17/10; B32B27/30 A; B32B27/20 Z; B32B27/18 Z; B32B27/40; B32B27/38		
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）） B32B9/00; B32B17/10; B32B27/18; B32B27/20; B32B27/30; B32B27/38; B32B27/40; C08G59/17		
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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020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
A	JP 2000-336127 A（信越化学工業株式会社）05.12.2000（2000-12-05） 文献全体	1-15
A	JP 2009-244860 A（住友化学株式会社）22.10.2009（2009-10-22） 文献全体	1-15
A	WO 2015/002269 A1（東洋インキSCホールディングス株式会社）08.01.2015 （2015-01-08） 文献全体	1-15
A	WO 2017/099184 A1（AGC株式会社）15.06.2017（2017-06-15） 文献全体	1-15
A	JP 2014-232206 A（東洋インキSCホールディングス株式会社）11.12.2014（2014- 12-11） 文献全体	1-15
P, A	WO 2019/069594 A1（AGC株式会社）11.04.2019（2019-04-11） 文献全体	1-15
☐ 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、一般的な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抵触するものではなく、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 09.03.2020		国際調査報告の発送日 24.03.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 堀 洋樹 4J 3034 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/004970

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2000-336127	A	05.12.2000	(ファミリーなし)	
JP	2009-244860	A	22.10.2009	WO 2009/099049	A1
				文献全体	
				CN 101932960	A
				KR 10-2010-0138902	A
				TW 200949317	A
WO	2015/002269	A1	08.01.2015	CN 105358584	A
				文献全体	
				KR 10-2016-0030896	A
				TW 201512284	A
WO	2017/099184	A1	15.06.2017	US 2018/0273656	A1
				文献全体	
				CN 108368211	A
				TW 201736476	A
JP	2014-232206	A	11.12.2014	(ファミリーなし)	
WO	2019/069594	A1	11.04.2019	(ファミリーなし)	