

(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  
2013年10月3日(03.10.2013)



(10) 国際公開番号  
WO 2013/145497 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08F 20/20 (2006.01) C08F 299/02 (2006.01)  
B32B 27/00 (2006.01) C09D 4/02 (2006.01)  
B32B 27/30 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)  
C08F 2/48 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/084152
- (22) 国際出願日: 2012年12月28日(28.12.2012)
- (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 2012-075964 2012年3月29日(29.03.2012) JP
- (71) 出願人: オリジン電気株式会社 (ORIGIN ELECTRIC COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1718555 東京都豊島区高田1丁目1番1号 Tokyo (JP). 東邦化研工業株式会社 (TOHO KAKEN MANUFACTURING INCORPORATED) [JP/JP]; 〒1230845 東京都足立区西新井本町4丁目2番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小坂井 尚 (KOZAKAI, Takashi); 〒1718555 東京都豊島区高田1丁目1番1号 オリジン電気株式会社内 Tokyo (JP). 神宮 友行 (JINGU, Tomoyuki); 〒1718555 東京都豊島区高田1丁目1番1号 オリジン電気株式会社内

Tokyo (JP). 皆川 広樹 (MINAGAWA, Hiroki); 〒1230845 東京都足立区西新井本町4丁目2番2号 東邦化研工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 岡田 賢治, 外 (OKADA, Kenji et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋二丁目1番5号 瀬戸口ビル3階アイル知財事務所 Tokyo (JP).

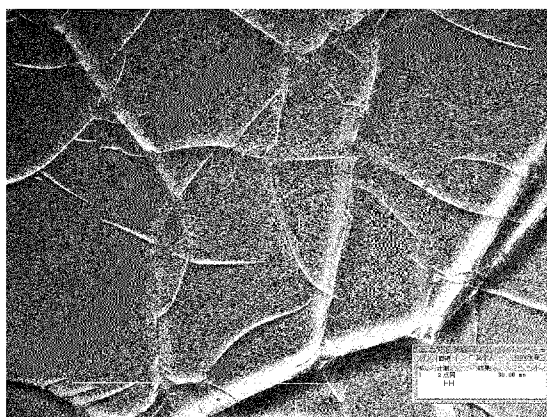
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, 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), ユーロパ (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

[続葉有]

(54) Title: ULTRAVIOLET CURABLE RESIN COMPOSITION AND AESTHETIC COATING

(54) 発明の名称: 紫外線硬化性樹脂組成物及び意匠性塗膜



AA: Measurement results  
SB: Mesh  
CC: Area  
DC: Large characters  
EE: Size in CMV  
FF: Mass phenomena  
GG: Results  
HH: Between 2 points

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide an ultraviolet curable resin composition and an aesthetic coating with which it is possible to apply beautiful design with a three-dimensional appearance without any special processes regardless of the heat resistance of the object to be coated. This ultraviolet curable resin composition comprises one type or more selected from among an acrylate-based monomer, an acrylate-based oligomer and an acrylic acid-based oligomer, and one type or more of a photoinitiator selected from among a benzophenone-based photoinitiator, an aminobenzoate-based photoinitiator and an  $\alpha$ -hydroxyalkyl phenone-based photoinitiator. Furthermore, this aesthetic coating comprises a coating layer which is obtained by coating and curing the ultraviolet curable resin composition on the surface of an object to be coated, the coating layer having a mesh design.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2013/145497 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

---

本発明の目的は、被塗布物の耐熱性にかかわらず、特別な操作を必要とせずに、立体的な外観を有する美しい意匠を施すことができる紫外線硬化性樹脂組成物及び意匠性塗膜を提供することである。本発明に係る紫外線硬化性樹脂組成物は、アクリレート系モノマー、アクリレート系オリゴマー及びアクリル酸系オリゴマーから選択される一種以上と、光重合開始剤としてベンゾフェノン系光重合開始剤、アミノベンゾエート系光重合開始剤及び  $\alpha$ -ヒドロキシアルキルフェノン系光重合開始剤から選択される一種以上とを含有する。また、本発明に係る意匠性塗膜は、本発明に係る紫外線硬化性樹脂組成物を被塗布物の表面に塗布して硬化した塗布層を備える意匠性塗膜であって、塗布層が、網目模様を有する。

## 明 細 書

**発明の名称**：紫外線硬化性樹脂組成物及び意匠性塗膜

### 技術分野

[0001] 本発明は、美しい意匠を施すことができる紫外線硬化性樹脂組成物及び意匠性塗膜に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、携帯電話などの家電には、高い意匠性が求められており、例えば、塗装によって立体的で特徴的な意匠を付与することが行われている。

[0003] 硬化触媒として大過剰の第2級アミンで中和したスルホン酸を用い、硬化触媒作用を利用してちぢみ柄を呈する塗膜を形成する塗料組成物が提案されている（例えば、特許文献1を参照。）。ビニール系重合体消泡剤の微粒子が塗膜表面で作用してハンマートーン模様を形成するハンマートーン塗料が提案されている（例えば、特許文献2を参照。）。また、界面活性剤を添加することなく、アルミニウム粉末、パール顔料等の光揮性フレークスを添加した塗料を、微細な液滴として噴霧塗布し、次いでこの塗料と同一又は同質の塗料を、この液滴より大きい液滴として噴霧塗布することで、立体感を与える塗装を形成できることが提案されている（例えば、特許文献3を参照。）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

- [0004] 特許文献1：特開平5-39443号公報  
特許文献2：特開平6-287482号公報  
特許文献3：特開平11-293156号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に記載の塗料組成物は、対象となる被塗装物として、金属類、木材、セメントの他、プラスチックが例示されているが、硬化において素材

到達最高温度を120～260℃で5秒～30分の処理をする必要があり、現実には耐熱性を有するものに限られる。特許文献2に記載の塗料は、模様を形成するために固形分濃度を所定の範囲内に収めなければならず、調整に手間がかかるという問題がある。また、特許文献3に記載の塗装方法は、吹付圧力の調整など特殊な技術を要するものであった。これまで、固形分濃度の調整、吹付圧力の調整などの特別な操作を必要とせずに、意匠性の高い立体的な外観を有する模様を形成することができる組成物又は塗装方法は提案されていない。

[0006] 本発明の目的は、被塗布物の耐熱性にかかわらず、特別な操作を必要とせずに、立体的な外観を有する美しい意匠を施すことができる紫外線硬化性樹脂組成物及び意匠性塗膜を提供することである。

#### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、樹脂組成物に特定のモノマー又はオリゴマー及び特定の光重合開始剤を組み合わせることで、紫外線硬化における一般的な操作で、網目模様を有する塗膜を形成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明に係る紫外線硬化性樹脂組成物は、アクリレート系モノマー、アクリレート系オリゴマー及びアクリル酸系オリゴマーから選択される一種以上と、光重合開始剤としてベンゾフェノン系光重合開始剤、アミノベンゾエート系光重合開始剤及び $\alpha$ -ヒドロキシアルキルフェノン系光重合開始剤から選択される一種以上とを含有することを特徴とする。

[0008] 本発明に係る紫外線硬化性樹脂組成物では、前記アクリレート系モノマーは、(メタ)アクリル酸とポリオールとのエステルであることが好ましい。適度に硬化して、効率的に網目模様を形成することができる。

[0009] 本発明に係る紫外線硬化性樹脂組成物では、前記(メタ)アクリル酸とポリオールとのエステルは、変性ビスフェノールAジアクリレート、変性ビスフェノールFジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート又はトリメチロールプロパントリ

アクリレートの少なくとも1種であることが好ましい。模様がより鮮明で、意匠性のより高い塗膜を形成することができる。

[0010] 本発明に係る紫外線硬化性樹脂組成物では、前記光重合開始剤の含有量が、前記アクリレート系モノマー、前記アクリレート系オリゴマー及び前記アクリル酸系オリゴマー100質量部に対して0.5～40質量部であることが好ましい。密着性が高く、硬化性、模様形成性の良い塗膜を形成することができる。

[0011] 本発明に係る紫外線硬化性樹脂組成物では、前記アクリレート系モノマー、前記アクリレート系オリゴマー及び前記アクリル酸系オリゴマーの含有量が、塗膜成分100質量部に対して40～100質量部であることが好ましい。効果的な網目模様を形成することができる。

[0012] 本発明に係る意匠性塗膜は、本発明に係る紫外線硬化性樹脂組成物を被塗布物の表面に塗布して硬化した塗布層を備える意匠性塗膜であって、前記塗布層が、網目模様を有することを特徴とする。

[0013] 本発明に係る意匠性塗膜では、前記塗布層を5mm×5mm角の格子状に分割し、分割された5mm×5mm角の領域の少なくとも一つが、前記網目模様によって2～200個の小区画に分割されていることが好ましい。より美しい意匠とすることができる。

[0014] 本発明に係る意匠性塗膜では、前記塗布層をアンダーコート層とし、かつ、該アンダーコート層の表面にトップコート層を更に備えることが好ましい。多様な意匠を付与することができる。塗膜の表面平滑性を高めることができる。また、耐久性を高めることができる。

[0015] 本発明に係る意匠性塗膜では、前記アンダーコート層と前記トップコート層との間に金属層を更に備えることが好ましい。更に美しいメタリック調の意匠とすることができる。

### 発明の効果

[0016] 本発明は、被塗布物の耐熱性にかかわらず、特別な操作を必要とせずに、立体的な外観を有する美しい意匠を施すことができる紫外線硬化性樹脂組成

物及び意匠性塗膜を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

- [0017] [図1]塗布層の第一例を示すマイクロ스코プによる撮影画像である。
- [図2]塗布層の第二例を示すマイクロ스코プによる撮影画像である。
- [図3]図1の塗布層を5mm×5mm角の格子状に分割した状態を示す。
- [図4]本実施形態に係る意匠性塗膜の一例を示す画像である。
- [図5]実施例1の意匠性塗膜の塗布層の表面状態及び断面状態を示すSEM画像である。
- [図6]実施例1の意匠性塗膜のトップコート層の表面状態及び断面状態を示すSEM画像である。

### 発明を実施するための形態

- [0018] 以下、添付の図面を参照して本発明の一態様を説明する。以下に説明する実施形態は本発明の実施例であり、本発明は、以下の実施形態に制限されるものではない。本発明の効果を奏する限り、種々の形態変更をしてもよい。
- [0019] 本実施形態に係る紫外線硬化性樹脂組成物は、アクリレート系モノマー、アクリレート系オリゴマー及びアクリル酸系オリゴマーから選択される一種以上と、光重合開始剤としてベンゾフェノン系光重合開始剤、アミノベンゾエート系光重合開始剤及び $\alpha$ -ヒドロキシアルキルフェノン系光重合開始剤から選択される一種以上とを含有する。
- [0020] アクリレート系モノマーは、(メタ)アクリル酸のエステルであり、紫外線の照射によって重合及び硬化して網目模様を形成する成分である。ここで、(メタ)アクリル酸は、アクリル酸、メタクリル酸を包含する。
- [0021] アクリレート系モノマーは、(メタ)アクリル酸とポリオールとのエステルであることが好ましい。ポリオールは、分子中に水酸基を2個以上有する化合物であり、多価アルコール、多価フェノールを包含する。
- [0022] 多価アルコールは、例えば、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、ジプロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ネオペ

ンチルグリコール、トリシクロデカンジメタノール、グリセリン若しくはジトリメチロールプロパン又はその変性物である。

[0023] 多価フェノールは、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF又はその変性物である。ここで、変性物は、例えば、エチレンオキシド（EO）変性物、プロピレンオキシド（PO）変性物である。

[0024] アクリル酸とポリオールとのエステルは、例えば、ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、変性ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（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、ジプロピレングリコールジ（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、トリプロピレングリコールジ（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、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、変性ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコール・ヒドロキシピバリン酸エステルジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ（メタ）アクリレート、グリセリンプロポキシトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレートである。これらは、1種を単独で使用するか、又は2種以上を併用してもよい。

[0025] アクリル酸とポリオールとのエステルは、適度に硬化して、効率的に網目模様を形成することができる点で、変性ビスフェノールAジアクリレート、変性ビスフェノールFジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート（PETIA）、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA）、トリメチロールプロパントリアクリレート（TMPTA）の少なくとも1種であることが好ましい。ここで、変性ビスフェノールAジアクリレー

ト又は変性ビスフェノールFジアクリレートは、E O変性物であることがより好ましい。

[0026] アクリレート系オリゴマーは、例えば、ウレタンアクリレートオリゴマー、ポリエステルアクリレートオリゴマーである。このうち、ポリエステルアクリレートオリゴマーがより好ましい。アクリレート系オリゴマーは、1種を単独で使用するか又は2種以上を併用してもよい。

[0027] アクリル酸系オリゴマーは、例えば、アクリル酸ダイマー、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、トリスアクリロイルオキシエチルイソシアヌレートである。

[0028] ベンゾフェノン系光重合開始剤は、紫外線の照射によってアクリレート系モノマー、アクリレート系オリゴマー又はアクリル酸系オリゴマーの重合反応を開始させる成分である。ベンゾフェノン系光重合開始剤は、ベンゾフェノン骨格を有する化合物であり、例えば、ベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、4, 4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノンである。

[0029] アミノベンゾエート系光重合開始剤は、例えば、2-エチルヘキシル-4-ジメチルアミノベンゾエート、エチル-4-ジメチルアミノベンゾエートである。

[0030]  $\alpha$ -ヒドロキシアルキルフェノン系光重合開始剤は、例えば、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトンである。

[0031] 本実施形態に係る紫外線硬化性樹脂組成物では、光重合開始剤の含有量が、アクリレート系モノマー、アクリレート系オリゴマー及びアクリル酸系オリゴマー100質量部に対して0.5~40質量部であることが好ましい。より好ましくは0.5~30質量部であり、更に好ましくは1~15質量部であり、特に好ましくは2~6質量部である。0.5質量部未満では、硬化性に劣り、被塗布物との密着性が得られない場合がある。40質量部を超えても配合量に応じた効果が得られず不経済である。ここで、アクリレート系モノマー、アクリレート系オリゴマー及びアクリル酸系オリゴマーの中から

2種以上併用したときは、光重合開始剤の含有量は、アクリレート系モノマー、アクリレート系オリゴマー及びアクリル酸系オリゴマーの合計質量100質量部に対する含有量である。

[0032] 紫外線硬化性樹脂組成物は、アクリル系樹脂を更に含有することが好ましい。アクリル系樹脂は、主に、ハジキ防止剤としての役割をもつ。アクリル系樹脂は、それ自体は重合反応性のない非重合性樹脂であり、アクリル酸エステル若しくはメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体である。本実施形態では、アクリル系樹脂の原料となるアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの種類に特に制限はない。

[0033] 紫外線硬化性樹脂組成物は、レベリング剤、顔料、染料、安定化剤などの各種添加剤を更に含有してもよい。レベリング剤は、例えば、フッ素系レベリング剤、シリコン系レベリング剤である。紫外線硬化性樹脂組成物を塗装して形成した塗膜上にトップコート層を形成する場合は、トップコート層の密着性に影響がない点で、フッ素系レベリング剤であることが好ましい。

[0034] 紫外線硬化性樹脂組成物は、光安定剤を更に含有することができる。光安定剤は、硬化時のピーク強度が高すぎる場合に、塗膜内部の進行を緩和し、模様をより安定して発現させる役割をもつ。光安定剤は、例えば、ヒンダードアミン系光安定剤（HALS）又はベンゾトリアゾール（BTZ）系紫外線吸収剤若しくはトリアジン（HPT）系紫外線吸収剤などの紫外線吸収剤（UVA）である。HALSとUVAとを併用することがより好ましい。光安定剤は、塗膜成分に対して3質量%以下であることが好ましく、1質量%以下であることがより好ましい。3質量%を超えると、基材との密着性が低下する場合がある。

[0035] 紫外線硬化性樹脂組成物は、更に溶剤を含有することが好ましい。溶剤は、主に、重合反応を進行させる媒質としての役割、塗膜成分を均一に溶解又は分散させる役割、塗装作業に適した粘度に調整する希釈剤としての役割及び硬化性を調整する役割をもつ。溶剤は、例えば、アセトン（AT）（沸点56.3℃）、酢酸エチル（EAC）（沸点77.1℃）、メチルエチルケ

トン (MEK) (沸点79.5℃) などの沸点が100℃以下の溶剤 (以降、低沸点溶剤という。)、メチルイソブチルケトン (MIBK) (沸点116.7℃)、酢酸ブチル (BAC) (沸点126.3℃)、イソブチルアルコール (I-BOH) (沸点108℃)、トルエン (TO) (沸点110.6℃) などの沸点が100℃を超え150℃以下の溶剤 (以降、中沸点溶剤という。)、ジイソブチルケトン (DIBK) (沸点168.2℃)、イソ酪酸イソブチル (IBIB) (151℃)、ブチルセロソルブ (ブチセロ) (沸点171.2℃)、イソホロン (沸点215.2℃) などの沸点が150℃を超える溶剤 (以降、高沸点溶剤という。) である。溶剤は、単独で使用するか、又は2種以上を併用してもよい。このなかで、アクリレート系モノマー、アクリレート系オリゴマー又はアクリル酸系オリゴマーの光硬化性をより良好にできる点で、低沸点溶剤を中沸点溶剤又は高沸点溶剤に混合して使用することがより好ましい。

[0036] 溶剤の沸点 (1 atm) は、50~200℃であることが好ましい。より好ましくは、50~130℃である。50℃未満では、塗装作業性に劣る場合がある。200℃を超えると、硬化性が劣る場合がある。

[0037] 本実施形態に係る紫外線硬化性樹脂組成物では、アクリレート系モノマー、アクリレート系オリゴマー及びアクリル酸系オリゴマーの含有量が、塗膜成分100質量部に対して40~100質量部であることが好ましい。より好ましくは、70~100質量部である。塗膜成分100質量部に対するアクリレート系モノマー、アクリレート系オリゴマー及びアクリル酸系オリゴマーの含有量が40質量部未満では、硬化性に劣り、効果的な網目模様が形成されない場合がある。ここで、塗膜成分とは、塗布層となって残る成分をいい、言い換えると、紫外線硬化性樹脂組成物のうち、塗布層を形成時に揮発する成分を除いた成分である。塗布層を形成時に揮発する成分は、例えば、溶剤である。

[0038] 図1は、塗布層の第一例を示すマイクロ스코プによる撮影画像である。図2は、塗布層の第二例を示すマイクロ스코プによる撮影画像である。本

実施形態に係る意匠性塗膜は、本実施形態に係る紫外線硬化性樹脂組成物を被塗布物の表面に塗布して硬化した塗布層を備える意匠性塗膜であって、図1又は図2に示すように塗布層が網目模様を有する。

[0039] 被塗布物の材質は、特に制限はなく、例えば、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS）、ポリプロピレン（PP）、ポリアミド（PA）、ポリカーボネート（PC）、ポリフェニレンエーテル（PPE）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリアセタール（POM）である。被塗布物の形状は、特に制限はないが、例えば、筐体、ボタン、パネル、キーボードなど携帯電話又はパソコンなどの家電製品の部品、ハンドル、ドアノブ、ボタン、ダッシュボード、エンジンカバー、ホイールキャップなどの自動車内外装部品である。意匠性塗膜は、これらの外表面若しくは内表面又は全表面に形成される。なお、被塗布物の表面を、意匠性塗膜との密着性を高めることを目的として表面処理を施してもよい。

[0040] 被塗布物の表面は、紫外線を反射しない性質を有することが好ましい。塗布物の表面が紫外線を反射すると、硬化反応が入射光だけでなく反射光によっても進行する二重硬化が起こり、模様が安定して形成されない場合がある。被塗布物の表面が紫外線を反射しない性質を有する形態例としては、被塗布物が紫外線を透過する形態又は被塗布物が紫外線を吸収する形態である。

[0041] 塗布層は、本実施形態に係る紫外線硬化性樹脂組成物の光硬化物からなり、図1又は図2に示すように網目模様を有する。網目模様は、凹状、凸状又はクラック状の線状部がランダムに伸展して形成した模様であり、線状部が他の線状部に交差して網目となっている部分及び他の線状部に交差することなく伸展が停止している部分を含む。

[0042] 図3は、図1の塗布層を5mm×5mm角の格子状に分割した状態を示す。本実施形態に係る意匠性塗膜では、図3に示すように、塗布層を5mm×5mm角の格子状に分割し、分割された5mm×5mm角の領域（以降、単位領域という。）の少なくとも一つが、網目模様によって2～200個の小

区画に分割されていることが好ましい。より好ましくは3～150個の小区画に分割されている。2個未満では、美しい網目模様が形成されたとはいいい難い。200個を超えると、網目模様を目視で認識しにくくなり、意匠性が高いとはいいい難い。「単位領域が網目模様によって小区画に分割される」とは、線状部が単位領域内で他の線状部に交差して小区画に分割すること及び線状部が単位領域を横断して小区画に分割することをいう。図3を参照して具体的に説明すると、A1を付した単位領域は、網目模様によって2個の小区画に分割されている。A2を付した単位領域は、網目模様によって4個の小区画に分割されている。また、B1を付した単位領域は、網目模様がなく、小区画に分割されていない。B2を付した単位領域は、線状部が形成されているが、小区画に分割されていない。塗布層上の単位領域の全数に対する網目模様によって小区画に分割された単位領域の数の割合（以降、模様形成率という。）は、50%以上であることが好ましく、より好ましくは100%、すなわち全ての単位領域が網目模様によって小区画に分割されていることである。図3の塗膜では、塗布層上の単位領域が108個であって、網目模様によって小区画に分割された単位領域が78個であるので、模様形成率は72%であった。網目模様の観察は、製品の表面の全体について行うことが好ましいが、製品が大きいなど全体の観察が困難な場合、網目模様を評価すべき特定の領域がある場合などの事情に応じて製品の表面の一部について行ってもよい。また、観察は、マイクロスコプで、例えば倍率10倍若しくは100倍に拡大して観察するか、又は目視観察してもよい。

[0043] 網目模様は、塗布層において網目を1個以上含むように1cm<sup>2</sup>の領域を選択したとき、該領域内の網目の平均面積が0.005～0.5cm<sup>2</sup>であることが好ましい。より好ましくは0.0125～0.2cm<sup>2</sup>である。0.005cm<sup>2</sup>未満では、網目を目視で認識しにくくなり、意匠性が高いとはいいい難い。0.5cm<sup>2</sup>を超えると、美しい網目模様が形成されたとはいいい難い。ここで、1cm<sup>2</sup>の領域は、1cm×1cmの正方形に限らず、1cm<sup>2</sup>の面積を有すれば領域の形状は問わない。

[0044] 網目模様の網目の大きさは、例えば、選択するモノマー又はオリゴマーの種類、溶剤の沸点によって調整できる。網目の大きさとモノマー又はオリゴマーの種類との関係は、一例として、EO変性ビスフェノールAジアクリレート、EO変性ビスフェノールFジアクリレートは相対的に小さい網目の模様を形成し、PETIA、DPHAは相対的に大きな網目の模様を形成する。そして、TMPAは、小さい網目と大きい網目との中間程度の大きさの網目の模様を形成する。また、網目模様の網目の大きさは、2種以上のモノマー又はオリゴマーを併用して調整してもよい。一例としては、EO変性ビスフェノールAジアクリレートとDPHAとを併用し、EO変性ビスフェノールAジアクリレートに対するDPHAの配合割合を多くするほど、EO変性ビスフェノールAジアクリレートを単独で用いたときよりも網目模様の網目を大きくすることができる。網目の大きさと溶剤の沸点との関係は、溶剤の沸点が高いほど網目の大きさが大きくなる関係を有する。特に、溶剤の沸点が170℃以上であるとき、大きい網目となる。ここで、大きい網目は、例えば、単位領域が網目模様によって2~20個の小区画に分割されている状態、1cm<sup>2</sup>領域内の網目の平均面積が0.05~5cm<sup>2</sup>の状態である。小さい網目は、例えば、単位領域が網目模様によって41~200個の小区画に分割されている状態、1cm<sup>2</sup>領域内の網目の平均面積が0.005~0.025cm<sup>2</sup>の状態である。中間程度の大きさの網目は、例えば、単位領域が網目模様によって21~39個の小区画に分割されている状態、1cm<sup>2</sup>領域内の網目の平均面積が0.025cm<sup>2</sup>を超え0.05cm<sup>2</sup>未満の状態である。

[0045] 模様の光沢感は、樹脂組成物の溶剤の沸点、UV照射量、配合するモノマー又はオリゴマーの種類によって異なる。例えば、溶剤が高沸点溶剤である場合、UV照射量が低くやや未硬化な場合、又は光反応性の官能基数が少なく、反応性の低いモノマー若しくはオリゴマーの配合量が多い場合、図1に示すように網目の内部が平坦で光沢感が高くなり、溶剤が低沸点溶剤若しくは中沸点溶剤である場合、UV照射量が高い場合又は光反応性の官能基数が

多く、反応性の高いモノマー若しくはオリゴマーの配合量が多い場合は、図2に示すように網目の内部に縞状模様が形成されて光沢感が低い艶消し風となる。

[0046] 塗布層の厚さは、5～100 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。より好ましくは、15～60 $\mu\text{m}$ である。5 $\mu\text{m}$ 未満では、網目模様が効果的に形成されない場合がある。100 $\mu\text{m}$ を超えると、硬化に時間がかかり、生産性に劣る。また、未硬化となる場合がある。

[0047] 図4は、本実施形態に係る意匠性塗膜の一例を示す画像である。本実施形態に係る意匠性塗膜では、塗布層をアンダーコート層とし、かつ、アンダーコート層の表面にトップコート層を更に備えることが好ましい。トップコート層は、主に、色感、質感などの多様な意匠性を付与する役割、表面平滑性を向上させる役割及び塗布層を保護する役割をもつ。トップコート層は、例えば、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリルウレタン系樹脂、アクリルシリコン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、フッ素系樹脂などの硬化性樹脂を含有する。トップコート層は、有色顔料又は染料などの着色剤、パール顔料又はメタリック顔料などの高輝材料を含有してもよい。また、トップコート層は、レベリング剤、安定化剤などの各種添加剤を更に含有してもよい。トップコート層の態様は、例えば、クリア（無色透明）、カラークリア（有色透明）、ソリッドカラー（単色）である。

[0048] トップコート層の厚さは、5～50 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。より好ましくは、10～30 $\mu\text{m}$ である。

[0049] 本実施形態に係る意匠性塗膜では、アンダーコート層（塗布層）とトップコート層との間に金属層を更に備えることが好ましい。金属層の金属は、例えば、アルミニウム、スズ、インジウム、金、銀、銅、クロムである。

[0050] 金属層を設ける場合、トップコート層は、クリア又はカラークリアであることが好ましい。被塗布物の表面に、アンダーコート層（塗布層）、金属層及びクリアのトップコート層を順に設けることで、アンダーコート層（塗布層）の網目模様及び金属層のメタリック感の組み合わせによって立体的、か

つ、メタリック調の美しい意匠の塗膜となる。また、被塗布物の表面に、アンダーコート層（塗布層）、金属層及びカラークリヤのトップコート層を順に設けることで、塗布層の網目模様、金属層のメタリック感及びトップコート層の色感の組み合わせによって、立体的、かつ、メタリック調であって、カラーバリエーションが多様な非常に美しい塗膜となる。

[0051] 金属層の厚さは、3～100nmであることが好ましい。より好ましくは、10～70nmである。

[0052] ここまで、意匠性塗膜が、塗布層をアンダーコート層とし、かつ、アンダーコート層の表面にトップコート層を更に備える2層以上の形態について説明してきたが、本実施形態では、意匠性塗膜が、塗布層をトップコート層とした1層構成であってもよい。

[0053] 次に、本実施形態に係る塗膜の形成方法について説明する。本実施形態に係る意匠性塗膜の形成方法は、塗布層形成工程を有する。塗布層形成工程は、紫外線硬化性樹脂組成物を被塗布物の表面に塗布する第一塗布工程と、塗布面に紫外線を照射して硬化させる第一硬化工程とを含む。

[0054] 第一塗布工程において、紫外線硬化性樹脂組成物の塗布方法は、特に制限はなく、刷毛塗り法、ローラー塗り法、スプレーガンによる吹付法、ロールコーター法、浸漬法などの公知の方法である。

[0055] 塗布層形成工程は、第一塗布工程と第一硬化工程との間に、塗布面を乾燥させる第一予備乾燥工程を更に有することが好ましい。予備乾燥を行うことで、紫外線硬化性樹脂組成物中の溶剤分を揮発させ、残留溶剤による硬化阻害を防ぐ効果が得られる。乾燥方法は、例えば、自然乾燥、加熱乾燥であり、加熱乾燥がより好ましい。加熱温度は、50℃以上90℃以下であることが好ましく、60℃以上80℃以下であることがより好ましい。50℃未満では効率が悪い。90℃を超えると、塗膜の平滑性が損なわれる場合がある。また、被塗布物の材質によっては熱による変形が発生する場合がある。乾燥時間は、1分以上20分未満であることが好ましく、2分以上5分以下であることがより好ましい。1分未満では、予備乾燥の効果が得られない場合

がある。20分以上では、白化が発生する場合がある。

[0056] 第一硬化工程において、光源の波長は200～450 nmであることが好ましい。より好ましくは250～300 nmである。紫外線の積算照射量は、500～2000 mJ/cm<sup>2</sup>であることが好ましい。より好ましくは、600～1200 mJ/cm<sup>2</sup>である。500 mJ/cm<sup>2</sup>未満では硬化が不足する場合がある。2000 mJ/cm<sup>2</sup>を超えると良好な網目模様が形成されない場合がある。また、過硬化によって白化が発生し、美観が劣る場合がある。ピーク強度は50～100 mW/cm<sup>2</sup>であることが好ましい。より好ましくは70～80 mW/cm<sup>2</sup>である。50 mW/cm<sup>2</sup>未満では硬化が不足する場合がある。100 mW/cm<sup>2</sup>を超えると良好な網目模様が形成されない場合がある。また、過硬化によって白化が発生し、美観が劣る場合がある。照射時間は、積算照射量及びピーク強度に応じて設定するため特に制限はないが、一例としては、積算照射量が500 mJ/cm<sup>2</sup>でピーク強度が50 mW/cm<sup>2</sup>のとき40秒であり、積算照射量が1000 mJ/cm<sup>2</sup>でピーク強度が80 mW/cm<sup>2</sup>のとき70秒であり、積算照射量が2000 mJ/cm<sup>2</sup>でピーク強度が100 mW/cm<sup>2</sup>のとき120秒である。

[0057] 網目模様の網目の大きさは、前記した選択するモノマーの種類又は溶剤の沸点の他、例えば、紫外線の積算照射量又はピーク強度によって調整できる。紫外線の積算照射量が少ないほど模様が大きくなる傾向にあり、積算照射量が多いほど模様が小さくなる傾向にある。また、ピーク強度が小さいほど模様が大きくなる傾向にあり、ピーク強度が大きいほど模様が小さくなる傾向にある。本実施形態は、選択するモノマーの種類、溶剤の沸点、紫外線の積算照射量及びピーク強度をそれぞれ調整することで、所望の大きさの網目模様を形成することができる。

[0058] 本実施形態に係る意匠性塗膜の形成方法では、塗布層形成工程の後に、金属層形成工程を更に有することが好ましい。金属層の形成方法は、特に制限はないが、例えば、物理蒸着法（PVD法）又はめっき法である。PVD法は、例えば、イオンプレーティング、真空蒸着、スパッタリングである。め

つき法は、例えば、電解めつき法、無電解めつき法である。本実施形態では、金属層は、模様をより鮮明にできる点で、PVD法で形成することがより好ましい。

[0059] 本実施形態に係る意匠性塗膜の形成方法では、塗布層形成工程又は金属層形成工程の後にトップコート層形成工程を更に有することが好ましい。トップコート層形成工程は、トップコート層を形成する樹脂組成物（以降、トップコート層形成用樹脂組成物という。）を塗布層又は金属層の表面に塗布する第二塗布工程と、塗布面を硬化させる第二硬化工程とを含む。

[0060] 第二塗布工程において、トップコート層形成用樹脂組成物の塗布方法は、特に制限はなく、例えば第一塗布工程において列挙した塗布方法を利用できる。

[0061] 第二硬化工程において、硬化方法は、トップコート層の材質によって選択する事項であり、例えば、紫外線硬化、熱硬化である。本実施形態では、紫外線硬化であることがより好ましい。第二硬化工程を紫外線硬化で行う場合、硬化条件は、第一硬化工程において示した光源の波長、紫外線の積算照射量、ピーク強度及び照射時間などの各種条件を採用してもよい。

## 実施例

[0062] 以下、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例に何ら限定されるものではない。

[0063] 使用した薬剤の種類及び呼称を表1に示す。実施例の紫外線硬化性樹脂組成物の組成及び意匠性塗膜の層構成を表2～表4に示す。比較例の紫外線硬化性樹脂組成物の組成及び意匠性塗膜の層構成を表5及び表6に示す。表2～表6では、表1に示す呼称を用いた。各層の形成は、次の要領で行った。

[0064] (塗布層形成工程)

塗布層の形成は次のとおり行った。すなわち、紫外線硬化性樹脂組成物を、ABS板（寸法10mm×15mm、厚さ1mm、型番タフエース、緑川化成工業社製）上にスプレー塗装法で塗装した後、塗布面を60℃で3分間予備乾燥した。次いで、紫外線光源として空冷水銀ランプ（型番H045-

L 3 1、アイグラフィックス社製）を用いて、紫外線を積算照射量 1 0 0 0 m J / c m<sup>2</sup>、ピーク強度 8 0 m W / c m<sup>2</sup>で 7 0 秒間照射して硬化・乾燥させ、塗布層を形成した。

[0065] （金属層形成工程）

金属層の形成は次のとおり行った。すなわち、塗布層上に真空蒸着装置（C-311型真空蒸着装置、昭和真空社製）を用いて、金属としてスズを蒸着させ、金属層を形成した。

[0066] （トップコート層形成工程）

トップコート層の形成は次のとおり行った。すなわち、トップコート層形成用樹脂組成物（VIOLET TOP T-390M-2、東邦化研工業社製）を、金属層上にスプレー塗装法で塗装した後、塗布面を 6 0 ° C で 3 分間予備乾燥した。次いで紫外線光源として空冷水銀ランプ（型番 H 0 4 5 - L 3 1、アイグラフィックス社製）を用いて紫外線を積算照射量 1 0 0 0 m J / c m<sup>2</sup>、ピーク強度 8 0 m W / c m<sup>2</sup>で約 1 分間照射して硬化・乾燥させ、トップコート層を形成した。

[0067]

[表1]

分類	呼称	成分	メーカー名/製品名
アクリレート系モノマー	EBECRYL150	EO変性ビスフェノールAシアクリレート	ダイセル・サイテック/EBECRYL150
アクリレート系モノマー	M-211B	EO変性ビスフェノールAシアクリレート	東亜合成/アロニックスM-211B
アクリレート系モノマー	DPHA-2C	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート混合物	日本化薬/KAYARD DPHA-2C
アクリレート系モノマー	NPGDA	ネオペンチルグリコールシアクリレート	日本化薬/KAYARD NPGDA
アクリレート系モノマー	M208	EO変性ビスフェノールFシアクリレート	東亜合成/アロニックスM208
アクリレート系モノマー	PETIA	ペンタエリスリトールトリアクリレート	日本化薬/KAYARD PETIA
アクリレート系モノマー	DPHA	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	日本化薬/KAYARD DPHA
アクリレート系モノマー	TMPTA	トリメチロールプロパントリアクリレート	日本化薬/KAYARD TMPTA
アクリレート系モノマー	M-480	非公開	東亜合成/アロニックスM-480
ベンゾフェノン系光重合開始剤	ベンゾフェノン	ベンゾフェノン	Insight High Technology/IHT-PI BP、BASF/ダロキュアBP
アルキルフェノン系光重合開始剤	Irg907	2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オン	BASF/イルガキュア907
アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤	TPO	2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド	BASF/LUCIRIN TPO
アルキルフェノン系光重合開始剤	369	2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン	BASF/イルガキュア369
アルキルフェノン系光重合開始剤	2-EAQ	2-エチルアントラキノン	日本化薬/KAYACURE 2-EAQ
アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤	819	ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド	BASF/イルガキュア819
アルキルフェノン系光重合開始剤	651	2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン	BASF/イルガキュア651
オキシフェニル系光重合開始剤	754	オキシフェニル酢酸、2-[2-オキシ-2-フェニルアセトキシエトキシ]エチルエステルとオキシフェニル酢酸、2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチルエステルの混合物	BASF/イルガキュア754
アルキルフェノン系光重合開始剤	MBF	フェニルグリオキシサル酸メチルエステル	BASF/ダロキュアMBF
アルキルフェノン系光重合開始剤	BMS	4-ベンゾイル 4'-メチルジフェニル スルフィド	Insight High Technology/IHT-PI BMS
アクリル系樹脂	AR7970	アクリル系非重合性樹脂	トクシキ/AR7970
添加剤	BYK340	フッ素系レベリング剤	BYK/BYK340
溶剤	AT	アセトン	試薬
溶剤	EAC	酢酸エチル	試薬
溶剤	IBIB	イソ酪酸イソブチル	試薬
溶剤	R-100	芳香族系混合溶剤	Mobil/ペガゾールR-100
溶剤	ブチセロ	ブチルセロソルブ	試薬
溶剤	MIBK	メチルエチルケトン	試薬
溶剤	DIBK	ジイソブチルケトン	試薬
溶剤	BAC	酢酸ブチル	試薬
溶剤	MEK	メチルエチルケトン	試薬
溶剤	I-BOH	イソブチルアルコール	試薬
溶剤	TO	トルエン	試薬

[0068]

[表2]

分類	呼称	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
紫外線硬化性樹脂組成物	アクリレート系モノマー	35	35	35	35	35	35	35
	アクリレート系モノマー	0	20	0	0	0	0	0
	アクリレート系モノマー	20	0	0	0	0	0	0
	アクリレート系モノマー	2	2	2	2	2	2	2
	アクリレート系モノマー	0	0	20	0	0	0	0
	アクリレート系モノマー	0	0	0	20	0	0	0
	アクリレート系モノマー	0	0	0	0	20	0	0
	アクリレート系モノマー	0	0	0	0	0	20	0
	アクリレート系モノマー	0	0	0	0	0	0	20
	アクリレート系モノマー	0	0	0	0	0	0	0
	アクリレート系モノマー	0	0	0	0	0	0	0
	アクリレート系モノマー	0	0	0	0	0	0	0
	アクリレート系モノマー	0	0	0	0	0	0	0
	アクリレート系モノマー	0	0	0	0	0	0	0
ベンゾフェノン系光重合開始剤	ベンゾフェノン	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
アクリル系樹脂	AR7970	2	2	2	2	2	2	2
添加剤	BYK340	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
溶剤	AT	10	10	10	10	10	10	10
溶剤	EAC	26.1	26.1	26.1	26.1	26.1	26.1	26.1
合計		100	100	100	100	100	100	100
厚さ[μm]		30	30	30	30	30	30	30
金属層		厚さ[nm]	12	12	12	12	12	12
トップコート層		厚さ[μm]	18	18	18	18	18	18

(アンダーコート層)

[表3]

分類	呼称	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
紫外線硬化性樹脂組成物	アクリレート系モノマー	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
	アクリレート系モノマー	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	アクリレート系モノマー	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	アクリレート系モノマー	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	ベンゾフェノン系光重合開始剤	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	アクリル系樹脂	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	添加剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	溶剤	36.1	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	溶剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	溶剤	0	26.1	0	0	0	0	0	0	0	0
	溶剤	0	0	26.1	0	0	0	0	0	0	0
	溶剤	0	0	0	26.1	0	0	0	0	0	0
	溶剤	0	0	0	0	26.1	0	0	0	0	0
	溶剤	0	0	0	0	0	26.1	0	0	0	0
	溶剤	0	0	0	0	0	0	26.1	0	0	0
	溶剤	0	0	0	0	0	0	0	26.1	0	0
	溶剤	0	0	0	0	0	0	0	0	26.1	0
溶剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0	26.1	
溶剤	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	26.1
合計		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
金属層		30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
トッブコート層		12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
		18	18	18	18	18	18	18	18	18	18

(アンダーコート層)

[0070]

[表4]

分類	呼称	実施例18	実施例19	実施例20
紫外線硬化性樹脂組成物	アクリレート系モノマー	36.5	31.1	57
	アクリレート系モノマー	0	0	0
	アクリレート系モノマー	20.9	17.8	0
	アクリレート系モノマー	2.1	1.8	0
	ベンゾフェノン系光重合開始剤	0.3	15.2	4.5
	アクリル系樹脂	2.1	1.8	2
	添加剤	0.4	0.3	0.4
	溶剤	10.5	8.8	10
	溶剤	27.2	23.2	26.1
	合計		100	100
塗布層 (アンダーコート層)		厚さ[μm]		
金属層		厚さ[nm]		
トップコート層		厚さ[μm]		
		12	12	12
		18	18	18

[0071]

[表5]

分類	呼称	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
紫外線硬化性樹脂組成物	アクリル系モノマー	35	35	35	35	35	35	35
	アクリル系モノマー	0	0	0	0	0	0	0
	アクリル系モノマー	20	20	20	20	20	20	20
	アクリル系モノマー	2	2	2	2	2	2	2
	ベンゾフェノン系重合開始剤	0	0	0	0	0	0	0
	アルキルフェノン系重合開始剤	4.5	0	0	0	0	0	0
	アシルオキシ系重合開始剤	0	4.5	0	0	0	0	0
	アルキルフェノン系重合開始剤	0	0	4.5	0	0	0	0
	アルキルフェノン系重合開始剤	0	0	0	4.5	0	0	0
	アシルオキシ系重合開始剤	0	0	0	0	4.5	0	0
	アルキルフェノン系重合開始剤	0	0	0	0	0	4.5	0
	オキシフェニル系重合開始剤	0	0	0	0	0	0	4.5
	アクリル系樹脂	2	2	2	2	2	2	2
	添加剤	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	溶剤	10	10	10	10	10	10	10
溶剤	26.1	26.1	26.1	26.1	26.1	26.1	26.1	
合計	100	100	100	100	100	100	100	
金属層		30	30	30	30	30	30	30
トッポコート層		12	12	12	12	12	12	12
トッポコート層		18	18	18	18	18	18	18

[表6]

分類	呼称	比較例8	比較例9
紫外線硬化性樹脂組成物	アクリレート系モノマー	EBECRYL150	35
	アクリレート系モノマー	M-211B	0
	アクリレート系モノマー	DPHA-2C	20
	アクリレート系モノマー	NPGDA	2
	ベンゾフェノン系光重合開始剤	ベンゾフェノン	0
	アルキルフェノン系光重合開始剤	MBF	4.5
	アルキルフェノン系光重合開始剤	BMS	0
	アクリル系樹脂	AR7970	2
	添加剤	BYK340	0.4
	溶剤	AT	10
	溶剤	EAC	26.1
	合計		100
		厚さ[μm]	30
金属層		厚さ[nm]	12
トップコート層		厚さ[μm]	18

[0073] 得られた意匠性塗膜について、次の評価を行った。

[0074] <網目模様の評価>

意匠性塗膜の表面をマイクロスコップを用いて、模様の大きさに応じて倍率10倍又は100倍で観察し、網目模様が形成された部分を撮影し、当該撮影画像を用いて塗布層の網目模様を次のとおり評価した。評価結果を表7に示す。網目模様が形成されていない場合は撮影を行わず、網目模様の評価を行わなかった場合は、表7において「NA0」（実用不適レベル）と記載した。

[0075] （網目の大きさ）

網目の大きさは、撮影画像を5mm×5mm角の格子状に分割し、分割された5mm×5mm角の領域（単位領域）のうち網目模様によって小区画に分割された単位領域を任意に5つ選び、それぞれ小区画の数を記録し、網目の大きさを次のとおり評価した。

特大：単位領域が網目模様によって2～5個の小区画に分割されている（実用レベル）。

大：単位領域が網目模様によって6～20個の小区画に分割されている（実用レベル）。

中：単位領域が網目模様によって21～40個の小区画に分割されている（実用レベル）。

小：単位領域が網目模様によって41～80個の小区画に分割されている（実用レベル）。

極小：単位領域が網目模様によって81～200個の小区画に分割されている（実用レベル）。

NA1：網目模様によって小区画に分割された単位領域がない（実用不適レベル）。

NA2：単位領域が網目模様によって201個以上の小区画に分割されていて、視認性に劣る（実用不適レベル）。

[0076]（網目の平均面積）

網目の平均面積は、撮影画像中において、網目を1個以上含むように1cm<sup>2</sup>の領域を任意に選択し、該領域内の網目の平均面積を求めた。

[0077]（網目形成率）

網目形成率は、撮影画像中の単位領域の全数に対する網目模様によって小区画に分割された単位領域の数の割合を求めた。

[0078]（光沢感）

光沢感は、次のとおり評価した。

高：網目の内部において平坦な部分が面積の半分以上を占める（実用レベル）。

低：網目の内部において縞状模様が形成された部分が面積の3/4以上を占める（実用レベル）。

中：網目の内部において縞状模様が形成された部分が面積の半分以上3/4未満を占める（実用レベル）。

[0079]

[表7]

	網目模様の評価			
	網目の大きさ	網目の平均面積[cm <sup>2</sup> ]	網目形成率[%]	光沢感
実施例1	中	0.04	100	低
実施例2	中	0.04	100	低
実施例3	小	0.02	100	高
実施例4	大	0.3	92	高
実施例5	大	0.2	95	高
実施例6	中	0.04	100	低
実施例7	中~大	0.08	100	低
実施例8	中	0.04	100	低
実施例9	中	0.06	100	低
実施例10	大	0.3	88	中
実施例11	大	0.3	90	高
実施例12	中	0.05	100	低
実施例13	中~大	0.08	100	中
実施例14	中	0.04	100	低
実施例15	中	0.05	100	低
実施例16	中	0.04	100	低
実施例17	中	0.06	100	低
実施例18	大	0.2	100	高
実施例19	中	0.04	100	低
実施例20	小	0.02	100	高
比較例1	NAO	NAO	NAO	NAO
比較例2	NAO	NAO	NAO	NAO
比較例3	NAO	NAO	NAO	NAO
比較例4	NAO	NAO	NAO	NAO
比較例5	NAO	NAO	NAO	NAO
比較例6	NAO	NAO	NAO	NAO
比較例7	NAO	NAO	NAO	NAO
比較例8	NAO	NAO	NAO	NAO
比較例9	NAO	NAO	NAO	NAO

[0080] <表面状態及び断面状態の観察>

(塗布層)

実施例1において、塗布層形成後の網目模様が形成された部分を走査型電子顕微鏡（型式：JSM-5500LV、日本電子社製）を用いて倍率200倍で斜め上から表面状態を、倍率700倍で真横から断面状態をそれぞれ観察した。撮影したSEM画像を図5に示す。図5に示すように、塗布層の表面には微細な凹凸が形成されていた。

[0081] (トップコート層)

実施例1において、トップコート層を形成後の網目模様が形成された部分を走査型電子顕微鏡を用いて倍率800倍で斜め上から表面状態を、倍率5

00倍で真横から断面状態をそれぞれ観察した。撮影したSEM画像を図6に示す。図6に示すように、トップコート層の表面は平滑であった。トップコート層を設けることで、外観は立体的な網目模様を有しながら、表面平滑性の高い塗膜とすることができることが確認できた。

[0082] <塗膜の一般性能評価>

実施例1及び実施例2の意匠性塗膜について、塗膜の一般性能評価を行った。塗膜の一般性能評価は、次のとおり行った。結果を表8に示す。

[0083] (硬度)

JIS K-5600-5-4:1999「引っかき硬度：鉛筆法」に準じて試験を行った。試験には、三菱ユニHを用いた。評価基準は次のとおりである。

＋：傷跡が生じなかった（実用レベル）。

－：傷跡が生じた（実用不適）。

[0084] (密着性)

JIS K-5600-5-6:1999「クロスカット法」に準じて、1mm×1mmの碁盤目状の切込みを100個入れ、粘着テープによる剥離試験を行った。評価基準についても同規格に準じて評価を行った。

＋：0（実用レベル）

－：1～5（実用不適）

[0085] (耐摩耗性)

RCA磨耗試験機（型式：7-IBB、NORMAN TOOL INC社製）を用いて、塗膜の表面に9.8Nの荷重をかけながら砂消しゴムを接触させて2000回擦って表面状態を目視で観察した。

＋：被塗装物の露出がない（実用レベル）

－：被塗装物が露出した（実用不適）

[0086] (冷熱サイクル)

80℃まで加温後、5分以内に-40℃まで温度を低下させる。これを1サイクルとして、10サイクル繰り返した後、塗膜の表面状態を目視で確認

した。

＋：塗膜に剥がれ、フクレ又は変色のいずれもない（実用レベル）。

－：塗膜に剥がれ、フクレ又は変色の少なくともいずれか一つがある（実用不適）。

[0087]（耐湿性）

塗膜を形成した部材を、雰囲気温度 65℃及び雰囲気湿度 95%RHに 48時間放置した後、塗膜の表面状態を目視で確認した。

＋：塗膜に剥がれ、フクレ又は変色のいずれもない（実用レベル）。

－：塗膜に剥がれ、フクレ又は変色の少なくともいずれか一つがある（実用不適）。

[0088]（耐水性）

塗膜を形成した部材を、70℃の温水中に2時間浸漬した後、塗膜の表面状態を目視で確認した。

＋：塗膜に剥がれ、フクレ又は変色のいずれもない（実用レベル）。

－：塗膜に剥がれ、フクレ又は変色の少なくともいずれか一つがある（実用不適）。

[0089]（耐熱性）

塗膜を形成した部材を、雰囲気温度 80℃で 24時間放置した後、塗膜の表面状態を目視で確認した。

＋：塗膜に剥がれ、フクレ又は変色のいずれもない（実用レベル）。

－：塗膜に剥がれ、フクレ又は変色の少なくともいずれか一つがある（実用不適）。

[0090]（耐移行性）

塗膜を形成した部材に、ミラーマットを密着させ、4.9Nの荷重をかけた状態で、雰囲気温度 65℃及び雰囲気湿度 95%RHに 24時間放置した後、塗膜の表面状態を目視で確認した。

＋：塗膜にミラーマットが移行又はその他外観上の不具合が発生していない（実用レベル）。

－：塗膜に移行又は外観上の不具合が発生している（実用不適）。

[0091] （耐候性）

サンシャインウェザーメーター（型番S80B、スガ試験機社製）を用いて、塗膜の表面に光源としてカーボンアークランプを用いて255W/m<sup>2</sup>で150時間照射し、シャワーを用いて2.1L/分の水を1時間あたり12分間連続でかけた。その後、塗膜表面の色の変化を、色彩色差計（型式：CR-300、コニカミノルタ社製）を用いて測定した。

＋：色差が3以下である（実用レベル）。

－：色差が3を超える（実用不適）。

[0092]

[表8]

	塗膜の一般性能評価								
	硬度	密着性	耐摩耗性	冷熱サイクル	耐湿性	耐水性	耐熱性	耐移行性	耐候性
実施例1	+	+	+	+	+	+	+	+	+
実施例2	+	+	+	+	+	+	+	+	+

[0093] 実施例1～実施例20の紫外線硬化性樹脂組成物はいずれも光硬化して網目模様を形成した。実施例1～7より、用いるアクリレート系モノマーの種類又は配合比を変更することで、網目の大きさを調整できることが確認できた。実施例8～17より、用いる溶剤の沸点の違いによって、網目の大きさを調整できることが確認できた。具体的には、溶剤の沸点が高いほど網目が大きくなる傾向が見られた。

[0094] 比較例1～比較例9の紫外線硬化性樹脂組成物は、いずれもベンゾフェノン系以外の光重合開始剤を用いたため、光硬化しても網目模様は形成されなかった。

[0095] 表9及び表10に示すアクリレート系モノマー、アクリレート系オリゴマー及びアクリル酸系オリゴマーを用いて紫外線硬化性樹脂組成物を調製した。具体的には、紫外線硬化性樹脂組成物は、表9及び表10に示すアクリレート系モノマー、アクリレート系オリゴマー又はアクリル酸系オリゴマーを55質量部と、酢酸エチル30質量部と、アセトン10質量部と、ベンゾフェノン系光重合開始剤4.5質量部と、フッ素系レベリング剤（BYK34

0、BYK社製) 0.5質量部とを配合して調製した。得られた紫外線硬化性樹脂組成物を、ABS板(寸法10mm×15mm、厚さ1mm、型番タフエース、緑川化成工業社製)上にスプレー塗装法で塗装した後、塗布面を60℃で3分間予備乾燥した。次いで、紫外線光源として空冷水銀ランプ(型番H045-L31、アイグラフィックス社製)を用いて、紫外線を積算照射量1000mJ/cm<sup>2</sup>、ピーク強度80mW/cm<sup>2</sup>で70秒間照射して硬化・乾燥させ、厚さ30μmの塗布層を形成した。模様が発現の有無及び模様の大さを評価した。評価結果を表9及び表10に示す。表9及び表10に示すとおり、実施例21~40の紫外線硬化性樹脂組成物はいずれも光硬化して網目模様を形成した。

[0096]

[表9]

実施例	アクリレート系モノマー			官能基数	模様の大きさ	備考
	製品名	メーカー	化合物名称			
実施例21	アロニックスM-200	東亜合成	トリプロピレングリコールアクリレート	1	大	全光沢
実施例22	アロニックスM-110	東亜合成	フェノールEO変性アクリレート	1	中	模様の中が虹彩模様
実施例23	アロニックスM-140	東亜合成	N-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタルイミド	1	小~中	全光沢
実施例24	KAYARAD R-712	日本化薬	2,2'-メチレンビス[p-フェニレンポリ(オキシエチレン)オキシ]ジエチルアクリレート	2	中	網目のみ
実施例25	アロニックスM-240	東亜合成	ポリエチレングリコールアクリレート	2	小	
実施例26	ミラマーM240	MIWON	ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールアクリレート(HPNDA)	2	小	
実施例27	アロニックスM-313	東亜合成	イソシアヌル酸EO変性ジ及びトリアクリレート	2.5	小	
実施例28	KAYARAD THE-330	日本化薬	EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート	3	小~中	全光沢
実施例29	アロニックスM-360	東亜合成	トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート	3	大	全光沢
実施例30	アロニックスM-315	東亜合成	イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート	3	大	全面艶消し
実施例31	アロニックスM-408	東亜合成	ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(DTMPTA)	4	小~中	
実施例32	ミラマーM410	MIWON	Ditrimethylolpropane Tetraacrylate(DTMPPTA)	4	大	

[表10]

	アクリル酸系オリゴマー			模様の 大きさ
	製品名	メーカー	化合物名称 官能基数	
実施例33	アロニックスM-325	東亜合成	ε-カプロラク톤変性トリス(アクリロキシエチル)イソシ アヌレート 3	中
実施例34	アロニックスM-327	東亜合成	トリスアクリロイルオキシエチルイソシアヌレート 3	中
	アクリレート系オリゴマー			模様の 大きさ
	製品名	メーカー	化合物名称 官能基数	模様の 大きさ
実施例35	エベクリル812	ダイセルサイテック	ポリエステテルアクリレート 4	中
実施例36	Miramer PS4610	MIWON	ポリエステテルアクリレート 4	中～大
実施例37	アロニックスM-7300K	東亜合成	ポリエステテルアクリレート 3以上	大
実施例38	アロニックスM-7100	東亜合成	ポリエステテルアクリレート 3以上	中～大
実施例39	アロニックスM-6500	東亜合成	ポリエステテルアクリレート 2	小
実施例40	アロニックスM-6250	東亜合成	ポリエステテルアクリレート 2	極小

## [0098] (実施例 4 1)

アクリレート系オリゴマー（アロニックスM-6500、東亜合成社製）57.5質量部と、酢酸エチル30.8質量部と、アセトン10質量部と、 $\alpha$ -ヒドロキシアルキルフェノン系光重合開始剤（1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、イルガキュア184、BASF社製）1.2質量部と、フッ素系レベリング剤（BYK340、BYK社製）0.5質量部とを配合して調製した。得られた紫外線硬化性樹脂組成物を、ABS板（寸法10mm×15mm、厚さ1mm、型番タフエース、緑川化成工業社製）上にスプレー塗装法で塗装した後、塗布面を60℃で3分間予備乾燥した。次いで、紫外線光源として空冷水銀ランプ（型番H045-L31、アイグラフィックス社製）を用いて、紫外線を積算照射量1500mJ/cm<sup>2</sup>、ピーク強度80mW/cm<sup>2</sup>で70秒間照射して硬化・乾燥させ、塗布層を形成した。模様が発現し、模様の大きさは大であった。

## [0099] (実施例 4 2)

実施例 4 1 において、紫外線の積算照射量を2000mJ/cm<sup>2</sup>に変更した以外は実施例 4 1 と同様にして塗布層を形成した。模様が発現し、模様の大きさは小であった。

## [0100] (実施例 4 3)

実施例 1 において、光重合開始剤を液状アミノベンゾエート系光重合開始剤（2-エチルヘキシル-4-ジメチルアミノベンゾエート、ダロキュアEHA、BASF社製）に変更した以外は実施例 1 と同様にして塗布層を形成した。模様が発現し、模様の大きさは大であった。

## [0101] (実施例 4 4)

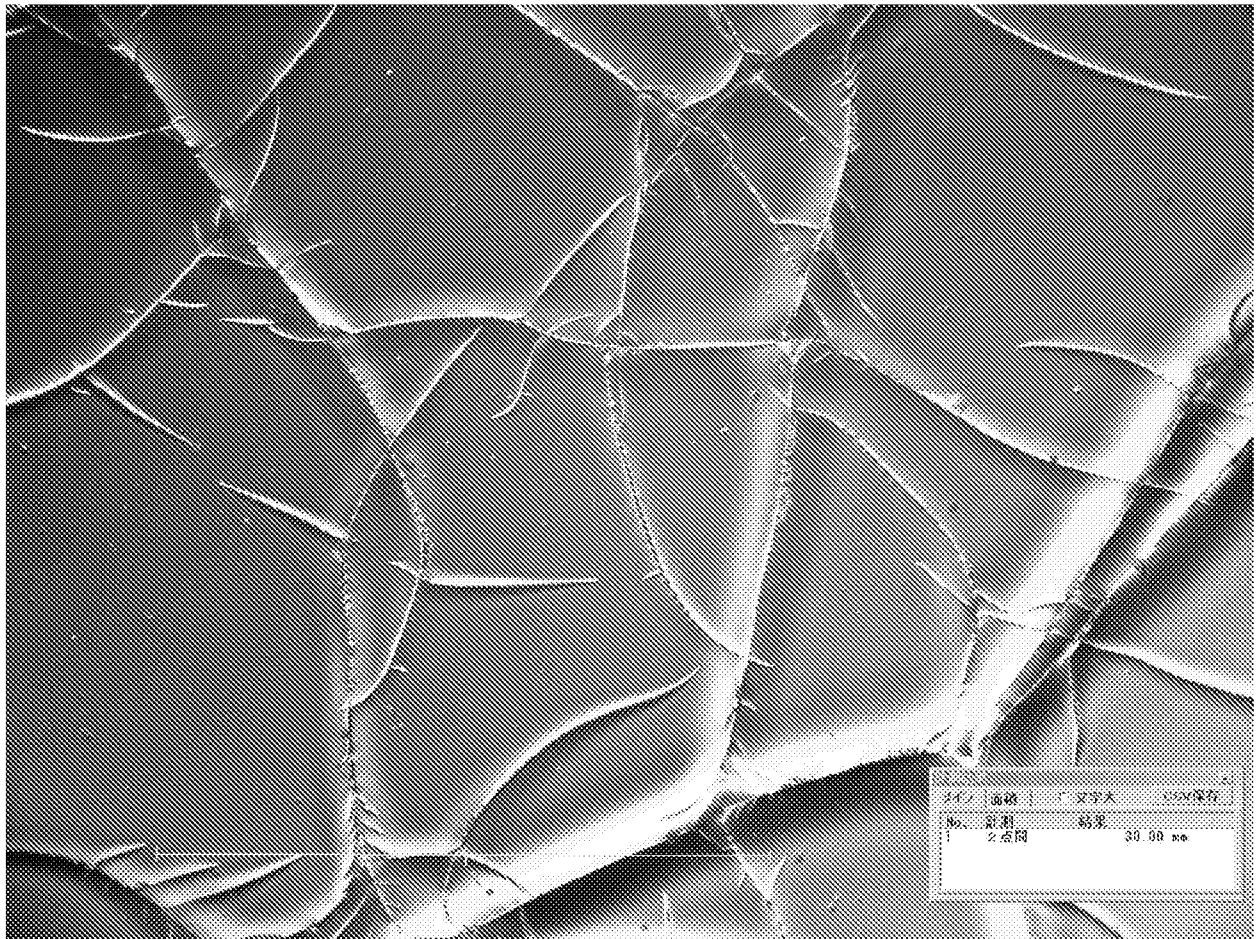
実施例 1 において、光重合開始剤を液状アミノベンゾエート系光重合開始剤（エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、ダロキュアEDB、BASF社製）に変更した以外は実施例 1 と同様にして塗布層を形成した。模様が発現し、模様の大きさは大であった。

## 請求の範囲

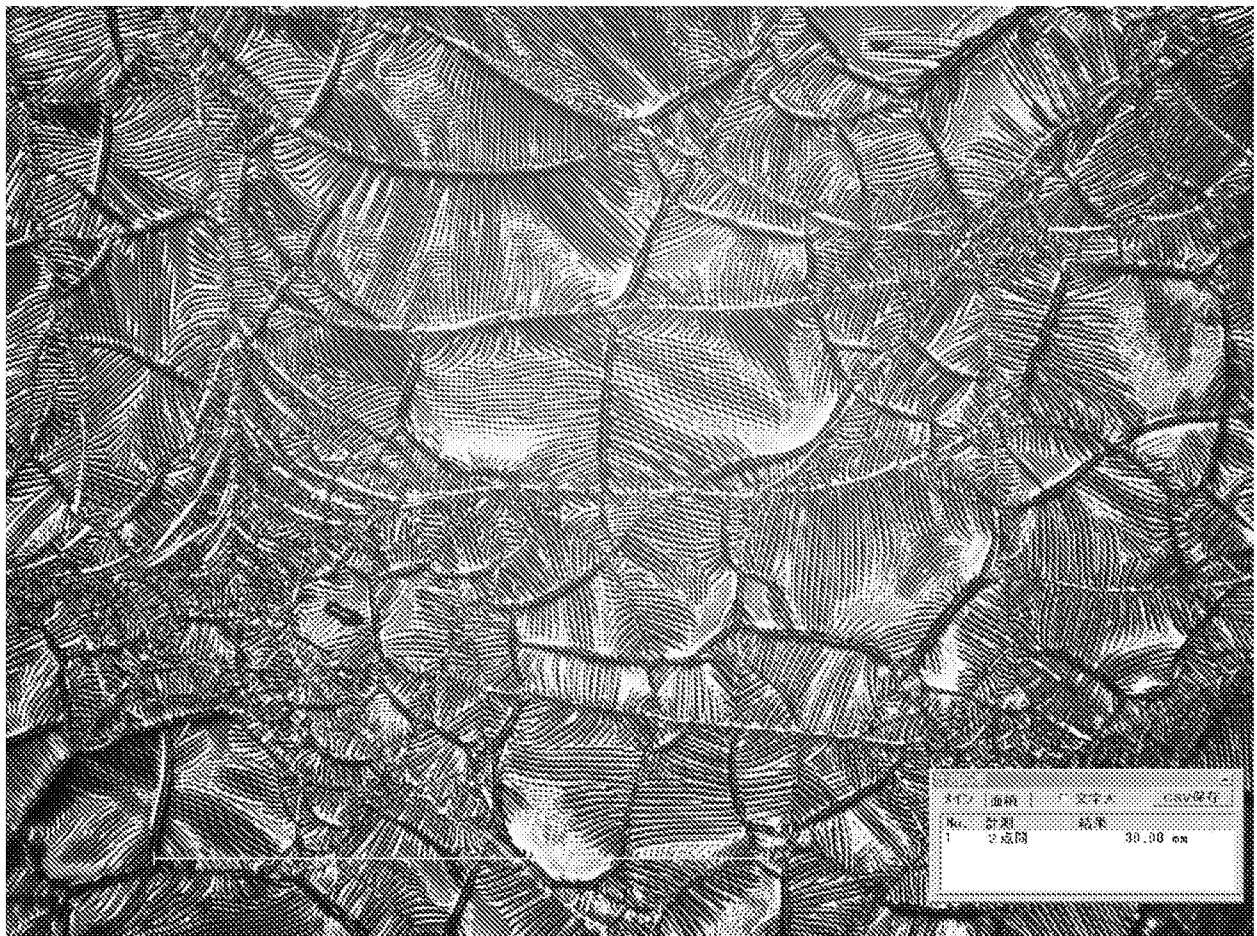
- [請求項1]           アクリレート系モノマー、アクリレート系オリゴマー及びアクリル酸系オリゴマーから選択される一種以上と、
- 光重合開始剤としてベンゾフェノン系光重合開始剤、アミノベンゾエート系光重合開始剤及び $\alpha$ -ヒドロキシアルキルフェノン系光重合開始剤から選択される一種以上とを含有することを特徴とする紫外線硬化性樹脂組成物。
- [請求項2]           前記アクリレート系モノマーは、(メタ)アクリル酸とポリオールとのエステルであることを特徴とする請求項1に記載の紫外線硬化性樹脂組成物。
- [請求項3]           前記(メタ)アクリル酸とポリオールとのエステルは、変性ビスフェノールAジアクリレート、変性ビスフェノールFジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート又はトリメチロールプロパントリアクリレートの少なくとも1種であることを特徴とする請求項2に記載の紫外線硬化性樹脂組成物。
- [請求項4]           前記光重合開始剤の含有量が、前記アクリレート系モノマー、前記アクリレート系オリゴマー及び前記アクリル酸系オリゴマー100質量部に対して0.5～40質量部であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一つに記載の紫外線硬化性樹脂組成物。
- [請求項5]           前記アクリレート系モノマー、前記アクリレート系オリゴマー及び前記アクリル酸系オリゴマーの含有量が、塗膜成分100質量部に対して40～100質量部であることを特徴とする請求項1～4のいずれか一つに記載の紫外線硬化性樹脂組成物。
- [請求項6]           請求項1～5のいずれか一つに記載の紫外線硬化性樹脂組成物を被塗布物の表面に塗布して硬化した塗布層を備える意匠性塗膜であって、
- 前記塗布層が、網目模様を有することを特徴とする意匠性塗膜。

- [請求項7] 前記塗布層を5 mm×5 mm角の格子状に分割し、分割された5 mm×5 mm角の領域の少なくとも一つが、前記網目模様によって2～200個の小区画に分割されていることを特徴とする請求項6に記載の意匠性塗膜。
- [請求項8] 前記塗布層をアンダーコート層とし、かつ、該アンダーコート層の表面にトップコート層を更に備えることを特徴とする請求項6又は7に記載の意匠性塗膜。
- [請求項9] 前記アンダーコート層と前記トップコート層との間に金属層を更に備えることを特徴とする請求項6～8のいずれか一つに記載の意匠性塗膜。

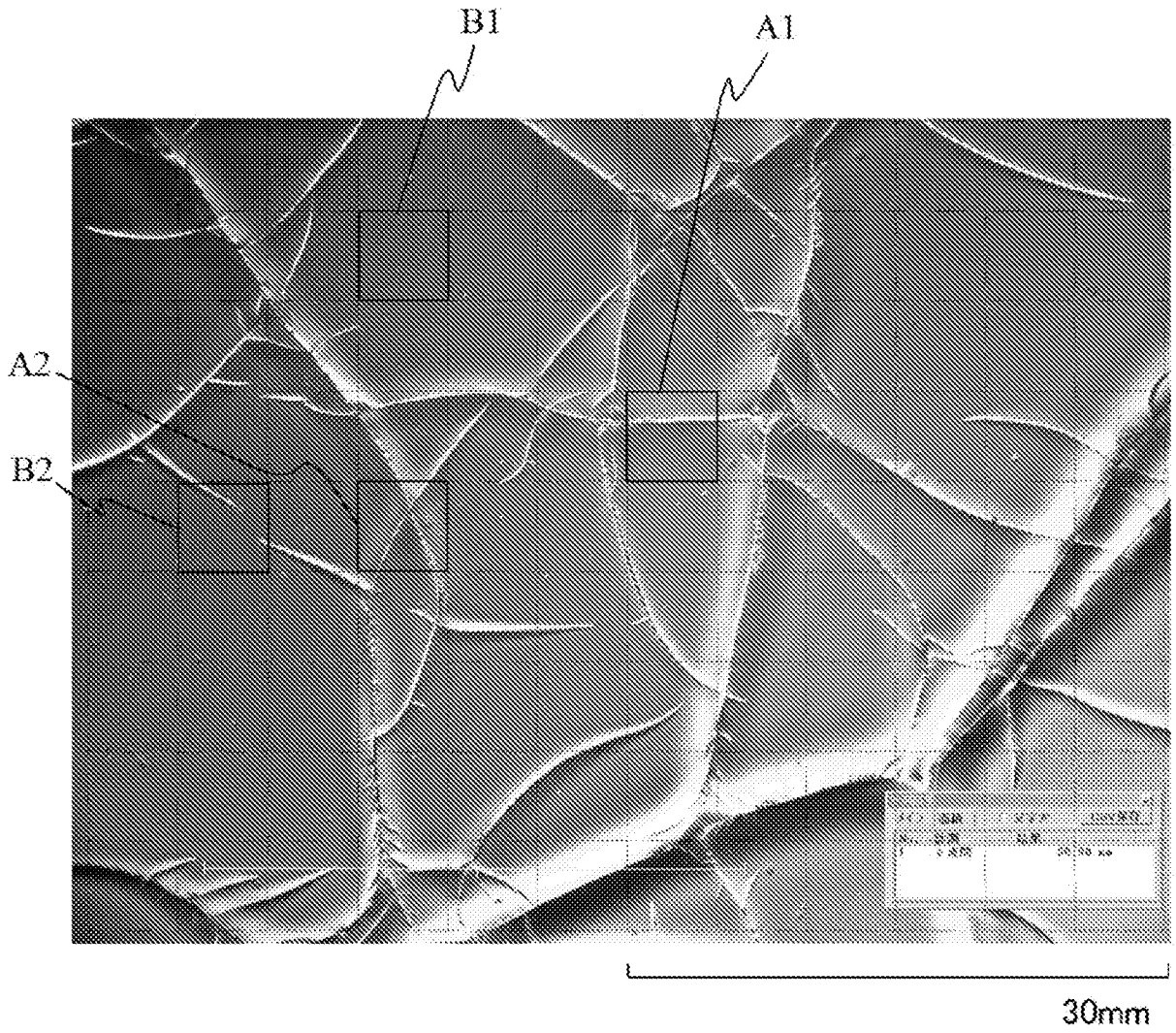
[図1]



[図2]



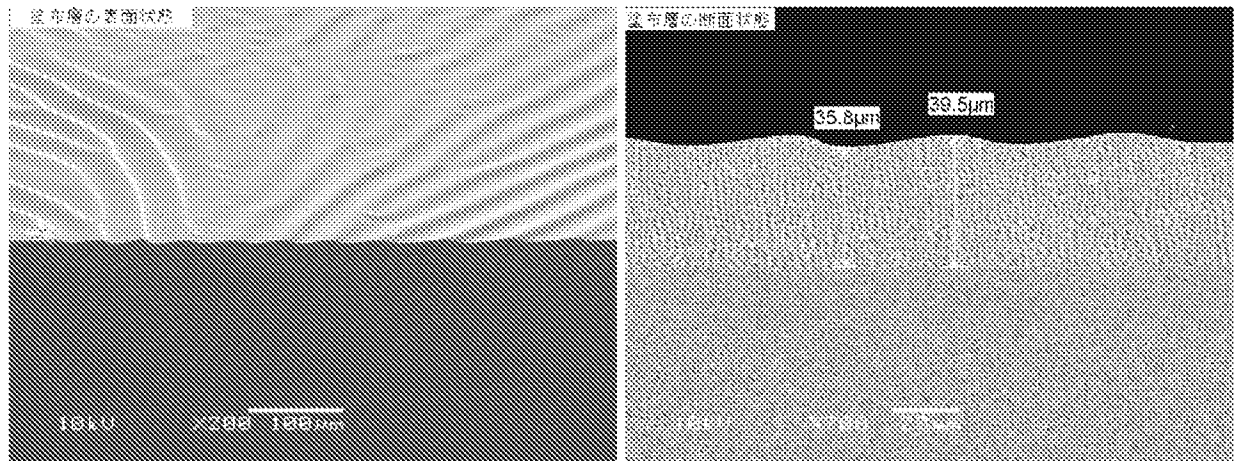
[図3]



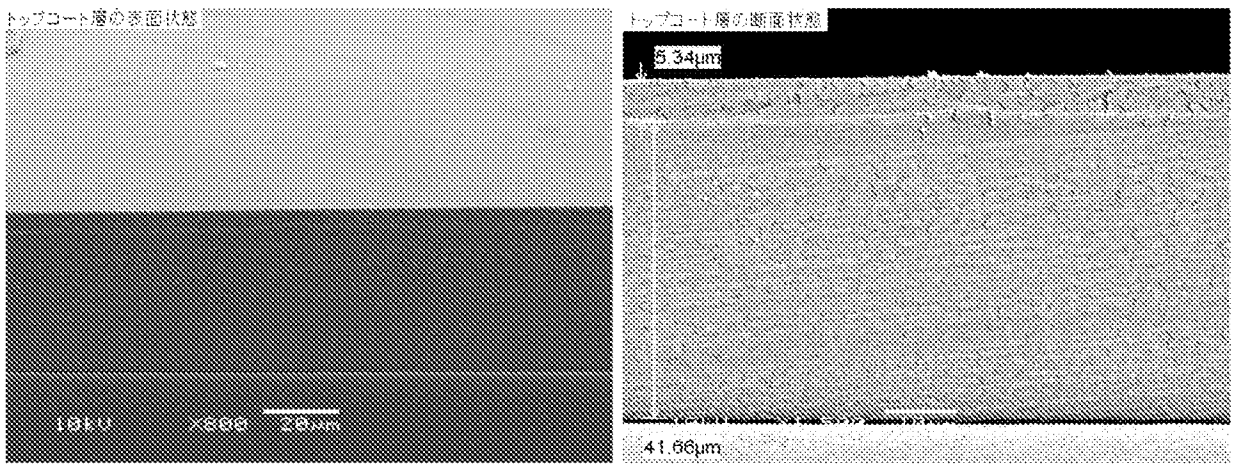
[図4]



【図5】



【図6】



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/084152

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F20/20(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, C08F299/02(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D7/12(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)

C08F20/10-20/40, C08F120/10-120/40, C08F220/10-220/40, B32B27/00-27/30, C08F2/46-2/50, C08F299/02, C09D4/02, C09D7/12

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-275205 A (Kawamura Institute of Chemical Research), 25 September 2002 (25.09.2002), claims; paragraphs [0001], [0007], [0022] to [0034], [0050] to [0052], [0077]; examples; fig. 1 (Family: none)	1-8 9
X Y	JP 9-53024 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Yugen Kaisha Kurusu Denko, Yugen Kaisha Hosei Sangyo, Seiko Advance Ltd.), 25 February 1997 (25.02.1997), claims; paragraphs [0006] to [0008], [0023] to [0027], [0029] to [0031]; example 2 (Family: none)	1-8 9

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  
13 March, 2013 (13.03.13)

Date of mailing of the international search report  
26 March, 2013 (26.03.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/084152

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-211094 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 23 August 2007 (23.08.2007), claims; paragraphs [0001] to [0006], [0046] to [0047]; comparative examples 1, 2 (Family: none)	1-9 9
X Y	JP 4-120115 A (Union Carbide Chemicals and Plastics Co., Inc.), 21 April 1992 (21.04.1992), paragraphs [0061] to [0063], example 33 & EP 0434098 A2 & CA 2033035 A1	1-8 9
X	JP 2006-152114 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 15 June 2006 (15.06.2006), claims; example 3; comparative examples 7, 8 (Family: none)	1-5
A	JP 6-312495 A (Iwasaki Electric Co., Ltd.), 08 November 1994 (08.11.1994), claims; examples; fig. 3, 4 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F20/20(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, C08F299/02(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D7/12(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 (IPC))

Int.Cl. C08F20/10-20/40, C08F120/10-120/40, C08F220/10-220/40, B32B27/00-27/30, C08F2/46-2/50, C08F299/02, C09D4/02, C09D7/12

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	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2002-275205 A (財団法人川村理化学研究所) 2002.09.25, 特許請求の範囲, 段落[0001], [0007], [0022]-[0034], [0050]-[0052], [0077], 実施例, 図1 (ファミリーなし)	1-8 9
X Y	JP 9-53024 A (大日本インキ化学工業株式会社; 有限会社来栖電工; 有限会社豊成産業; 株式会社セイコーアドバンス) 1997.02.25, 特許請求の範囲, 段落[0006]-[0008], [0023]-[0027], [0029]-[0031], 実施例2 (ファミリーなし)	1-8 9

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日  
13.03.2013

国際調査報告の発送日  
26.03.2013

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
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)	4 J	9 5 5 2
藤本 保		
電話番号 03-3581-1101 内線 3457		

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
X Y	JP 2007-211094 A (三菱レイヨン株式会社) 2007. 08. 23, 特許請求 の範囲, 段落[0001]-[0006], [0046]-[0047], 比較例 1, 2 (ファミリーなし)	1-9 9
X Y	JP 4-120115 A (ユニオン・カーバイド・ケミカルズ・アンド・プラ ステイツクス・カンパニー・インコーポレイテッド) 1992. 04. 21, 段 落[0061]-[0063]例 33 & EP 0434098 A2 & CA 2033035 A1	1-8 9
X	JP 2006-152114 A (三菱レイヨン株式会社) 2006. 06. 15, 特許請求 の範囲, 実施例 3, 比較例 7, 8 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 6-312495 A (岩崎電気株式会社) 1994. 11. 08, 特許請求の範囲, 実施例, 図 3, 4 (ファミリーなし)	1-9