

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 7 月 26 日(26.07.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/099231 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) *C09D 101/00* (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01) *C09D 175/16* (2006.01)
C09D 5/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/051147
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 20 日(20.01.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-010837 2011 年 1 月 21 日(21.01.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本合成化学工業株式会社(The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒5300018 大阪府大阪市北区小松原町 2 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 辻本 篤志 (TSUJIMOTO Atsushi) [JP/JP]; 〒5310076 大阪府大阪市北区大淀中一丁目 1 番 8 8 号 日本合成化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 西藤 征彦, 外 (SAITOH Yukihiro et al.); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町 2 丁目 2 番 7 号 シティ・コーポ南森町 8 0 2 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: ACTIVE ENERGY RAY-CURABLE RESIN COMPOSITION AND COATING AGENT

(54) 発明の名称: 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物及びコーティング剤

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an active energy ray-curable resin composition, which forms a coating film that is capable of covering up projections and recesses formed because of fine particles or foreign substances present inside a coating material even if the coating film is formed by thin-film coating, and which exhibits excellent effects on appearance, smoothness and transparency of the coating film. The purpose of the present invention is to provide especially an active energy ray-curable resin composition for forming a coating film that has excellent transparency and followability to a design, said active energy ray-curable resin composition being capable of forming a thin coating film on a base that has a fine design without filling up the designed portion, while covering up projections and recesses formed because of fine particles or foreign substances contained in the cured coating film. In order to achieve the purpose, an active energy ray-curable resin composition of the present invention has a configuration that contains (A) a urethane (meth)acrylate compound and (B) a polysaccharide derivative.

(57) 要約: 薄膜塗装による塗膜であっても、塗料中に内在する微粒子や異物などに起因する凹凸を隠蔽することができ、塗膜の外観、平滑性、透明性に優れた効果を有するものであり、特に微細な意匠性のある基材に対しては、その意匠部分を閉塞することなく、薄膜塗装でき、かつ、硬化塗膜中に含まれる微粒子や異物の影響による凹凸を隠蔽することが可能であり、意匠追従性、透明性に優れた塗膜を形成するための活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を提供するため、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)及び多糖誘導体(B)を含有するという構成をとる。

WO 2012/099231 A1

明 細 書

発明の名称：

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物及びコーティング剤

技術分野

[0001] 本発明は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物及びコーティング剤に関し、更に詳しくは、塗膜表面の外観や、塗膜表面の平滑性、透明性に優れた塗膜を形成するための活性エネルギー線硬化性樹脂組成物、及びそれを用いてなるコーティング剤に関するものである。

背景技術

[0002] 従来より、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、ごく短時間の放射線の照射により硬化が完了するため、各種基材へのコーティング剤や接着剤、又はアンカーコート剤等として幅広く用いられている。

[0003] 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物をプラスチック基材の表面で硬化させて硬化塗膜を形成させる場合には、硬化時の収縮を抑制しプラスチック基材との密着性を向上させる目的や、硬化塗膜の表面硬度を向上させる目的で、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物中に無機フィラー等の微粒子を配合することがある。

[0004] 例えば、特許文献1には、分子中に少なくとも2個以上の（メタ）アクリロイル基と活性水素を有する放射線硬化型多官能（メタ）アクリレートとポリイソシアネートとを反応させた多官能ウレタンアクリレート、及び一次粒子径が1～200ナノメートルのコロイダルシリカを含有する硬化型樹脂組成物が記載されており、特許文献2には、分子中に少なくとも一個以上の（メタ）アクリロイル基を有する紫外線硬化性（メタ）アクリレート中に、分散剤を用いて一次粒子径が0.5ミクロン以下のアンチモン酸亜鉛ゾルを分散させた帯電防止性ハードコート樹脂組成物であり、塗膜にした際のヘイズが1.5以下で透明となる帯電防止性ハードコート樹脂組成物が記載されている。

[0005] 一方、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、上記の通りアンカーコート剤としても有用であり、例えば特許文献3には、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）アクリレート及びイソボルニル（メタ）アクリレートから選ばれる少なくとも1種のモノマーを構成成分とするアクリル樹脂、分子内に少なくとも2個の（メタ）アクリロイル基を有する化合物、および光重合開始剤を含有する金属蒸着の下塗り塗料用紫外線硬化型塗料が記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2001-113649号公報
特許文献2：特開平10-231444号公報
特許文献3：特開2002-347175号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記特許文献1及び2に開示の技術は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物中に微粒子を配合しているため硬化塗膜の表面に凹凸が形成されやすく、硬化塗膜の平滑性及び透明性が不十分なものであった。更に、上記微粒子以外にも、塗料化工程の際における濾過等で除ききれないマイクロゲル等や、塗布工程において混入する微細な異物等によっても硬化塗膜表面に凹凸が形成され易く平滑性及び透明性に悪影響が及ぼされやすいものであった。

[0008] また、微細な意匠性のある基材を塗装する場合は、意匠部分の閉塞を防ぐために、10 μ m以下といった硬化塗膜の薄膜化が求められるが、上記特許文献3に開示の技術は、下塗り塗膜の膜厚が10 μ m以下となる場合には、下地が隠蔽できない問題点があった（特許文献3の公開公報段落[0054]参照。）。

[0009] このように、近年では、特にアンカーコート用途において、硬化塗膜の薄

膜化が要求されているが、硬化塗膜の厚みが薄くなるほど、硬化塗膜中に含まれる微粒子や異物等の影響による凹凸を隠蔽することが困難となるため、薄膜化と凹凸隠蔽性を両立することは困難であった。

[0010] そこで、本発明は、このような背景下において、硬化塗膜の厚みが薄い場合でも、塗料中に内在する微粒子や異物などに起因する凹凸を隠蔽することが可能であり、平滑性、および透明性に優れた硬化塗膜を形成するための活性エネルギー線硬化性樹脂組成物及びそれを用いたコーティング剤を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0011] しかるに本発明者は、かかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物において、多糖誘導体を含有させることにより、溶剤成分を蒸発させる際の粘度変化を大きくし、塗膜表面の浮き上がりを抑制できるため、硬化塗膜表面の凹凸を隠蔽することができ、平滑な基材に対しては平滑性や透明性に優れ、微細な意匠性のある基材に対しては塗膜の外観や透明性に優れた硬化塗膜を得るための活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を見出し、本発明を完成した。

[0012] 即ち、本発明の要旨は、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）及び多糖誘導体（B）を含有してなる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に関するものである。

また、本発明においては、前記活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を含有してなるコーティング剤、とりわけ金属蒸着のアンダーコート剤として用いるコーティング剤も提供するものである。

発明の効果

[0013] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、たとえ薄膜塗装による塗膜であっても、塗料中に内在する微粒子や異物などに起因する凹凸を隠蔽することができ、塗膜の外観、平滑性、透明性に優れた効果を有するものであり、特に微細な意匠性のある基材に対しては、その意匠部分を閉塞すること

なく、薄膜塗装でき、かつ、硬化塗膜中に含まれる微粒子や異物の影響による凹凸を隠蔽することが可能であり、意匠追従性、透明性に優れた効果を有するために、コーティング剤、とりわけ金属蒸着のアンダーコート剤として特に有用である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下に本発明を詳細に説明する。

本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）及び多糖誘導体（B）を含有してなるものである。

[0015] なお、本発明において、（メタ）アクリルとはアクリルあるいはメタクリルを、（メタ）アクリロイルとはアクリロイルあるいはメタクリロイルを、（メタ）アクリレートとはアクリレートあるいはメタクリレートをそれぞれ意味するものである。

[0016] [ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）]

本発明で用いるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）としては、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a1）、多価イソシアネート系化合物（a2）及びポリオール系化合物（a3）を反応させて得られるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1）、または、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a1）及び多価イソシアネート系化合物（a2）を反応させて得られるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A2）が挙げられ、これらの中から1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0017] これらの中でもプラスチック基材とアンダーコート層、アンダーコート層と金属蒸着膜との接着性付与の点で、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1）が好ましく、塗膜に機能性を付与するために微粒子を添加し、コーティング剤とする場合はウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A2）が好ましいが、目的とする塗膜の諸物性付与を考慮して適宜選択される。

[0018] 本発明で用いられるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の重量平均分子量は、500～50000であることが好ましく、更に好ましくは

1000～30000である。かかる重量平均分子量が小さすぎると硬化塗膜が脆くなる傾向があり、大きすぎると高粘度となり取り扱いにくくなる傾向がある。

[0019] なお、上記の重量平均分子量は、標準ポリスチレン分子量換算による重量平均分子量であり、高速液体クロマトグラフィー（昭和電工社製、「Shodex GPC system-11型」）に、カラム：Shodex GPC KF-806L（排除限界分子量： 2×10^7 、分離範囲：100～ 2×10^7 、理論段数：10,000段／本、充填剤材質：スチレンージビニルベンゼン共重合体、充填剤粒径：10 μ m）の3本直列を用いることにより測定される。

[0020] 上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）の60℃における粘度は、500～15万mPa・sであることが好ましく、特に好ましくは500～12万mPa・s、更に好ましくは1000～10万mPa・sである。かかる粘度が上記範囲外では塗工性が低下する傾向がある。

なお、粘度の測定法はE型粘度計による。

[0021] 〈ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1）〉

水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a1）としては、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-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、2-（メタ）アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、脂肪酸変性-グリシジル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アク

リロイルーオキシプロピルメタクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性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ペンタ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

これらの中でも、エチレン性不飽和基を1個有する水酸基（メタ）アクリレート系化合物が塗膜形成の際の硬化収縮を緩和することができる理由から好ましく、更に好ましくは、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-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートであり、特に2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートを用いることが、反応性および汎用性に優れる点で好ましい。

また、これらは1種または2種以上組み合わせて使用することができる。

[0022] 多価イソシアネート系化合物（a2）としては、例えば、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、ポリフェニルメタンポリイソシアネート、変性ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族系ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、リジントリイソシアネート等の脂肪族系ポリイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、1,3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン等の脂環式系ポリイソシアネート、或いはこれらポリイソシアネートの3量体化合物又は多量体化合物、アロファネート型ポリイソシアネート、ビュレッ

ト型ポリイソシアネート、水分散型ポリイソシアネート（例えば、日本ポリウレタン工業（株）製の「アクアネート１００」、「アクアネート１１０」、「アクアネート２００」「アクアネート２１０」等）、等が挙げられる。

これらの中でも、黄変が少ない点から、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族系ジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン等の脂環式系ジイソシアネートが、好ましく用いられ、特に好ましくは硬化収縮が小さい点でイソホロンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネートが用いられ、更に好ましくは、反応性および汎用性に優れる点でイソホロンジイソシアネートが用いられる。

[0023] ポリオール系化合物（a 3）としては、例えば、ポリエーテル系ポリオール、ポリエステル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、ポリブタジエン系ポリオール、（メタ）アクリル系ポリオール、ポリシロキサン系ポリオール等が挙げられる。

[0024] 上記ポリエーテル系ポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール等のアルキレン構造含有ポリエーテル系ポリオールや、これらポリアルキレングリコールのランダム或いはブロック共重合体が挙げられる。

[0025] 上記ポリエステル系ポリオールとしては、例えば、多価アルコールと多価カルボン酸との縮合重合体；環状エステル（ラクトン）の開環重合体；多価アルコール、多価カルボン酸及び環状エステルの３種類の成分による反応物などが挙げられる。

[0026] 前記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、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリメチレ

ングリコール、1, 4-テトラメチレンジオール、1, 3-テトラメチレンジオール、2-メチル-1, 3-トリメチレンジオール、1, 5-ペンタメチレンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサメチレンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタメチレンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタメチレンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、シクロヘキサンジオール類（1, 4-シクロヘキサンジオールなど）、ビスフェノール類（ビスフェノールAなど）、糖アルコール類（キシリトールやソルビトールなど）などが挙げられる。

[0027] 前記多価カルボン酸としては、例えば、マロン酸、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸等の脂肪族ジカルボン酸；1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、トリメリット酸等の芳香族ジカルボン酸などが挙げられる。

[0028] 前記環状エステルとしては、例えば、プロピオラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどが挙げられる。

[0029] 上記ポリカーボネート系ポリオールとしては、例えば、多価アルコールとホスゲンとの反応物；環状炭酸エステル（アルキレンカーボネートなど）の開環重合物などが挙げられる。

[0030] 前記多価アルコールとしては、前記ポリエステル系ポリオールの説明中で例示の多価アルコール等が挙げられ、上記アルキレンカーボネートとしては、例えば、エチレンカーボネート、トリメチレンカーボネート、テトラメチレンカーボネート、ヘキサメチレンカーボネートなどが挙げられる。

[0031] なお、ポリカーボネートポリオールは、分子内にカーボネート結合を有し、末端がヒドロキシル基である化合物であればよく、カーボネート結合とともにエステル結合を有していてもよい。

[0032] 上記ポリオレフィン系ポリオールとしては、飽和炭化水素骨格としてエチレン、プロピレン、ブテン等のホモポリマーまたはコポリマーを有し、その

分子末端に水酸基を有するものが挙げられる。

[0033] 上記ポリブタジエン系ポリオールとしては、炭化水素骨格としてブタジエンの共重合体を有し、その分子末端に水酸基を有するものが挙げられる。

ポリブタジエン系ポリオールは、その構造中に含まれるエチレン性不飽和基の全部または一部が水素化された水添化ポリブタジエンポリオールであってもよい。

[0034] 上記（メタ）アクリル系ポリオールとしては、（メタ）アクリル酸エステルを重合体又は共重合体の分子内にヒドロキシル基を少なくとも2つ有しているものが挙げられ、かかる（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。

[0035] 上記ポリシロキサン系ポリオールとしては、例えば、ジメチルポリシロキサンポリオールやメチルフェニルポリシロキサンポリオール等が挙げられる。

[0036] これらの中でも、ポリエステル系ポリオール、ポリエーテル系ポリオールが好ましく、特に好ましくは硬化時に柔軟性等の機械的物性に優れる点でポリエステル系ポリオールである。

[0037] 上記ポリオール系化合物（a3）の重量平均分子量としては、500～8000が好ましく、特に好ましくは550～5000、更に好ましくは600～3000である。ポリオール系化合物（a3）の分子量が大きすぎると、硬化時に塗膜硬度等の機械的物性が低下する傾向があり、小さすぎると硬化収縮が大きく安定性が低下する傾向がある。

[0038] ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1）の製造法は、通常、上記水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a1）、多価イソシアネート系化合物（a2）、ポリオール系化合物（a3）を、反応器に一括又は別々に

仕込み反応させればよいが、ポリオール系化合物（a 3）と多価イソシアネート系化合物（a 2）とを予め反応させて得られる反応生成物に、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 1）を反応させるのが、反応の安定性や副生成物の低減等の点で有用である。

[0039] ポリオール系化合物（a 3）と多価イソシアネート系化合物（a 2）との反応には、公知の反応手段を用いることができる。その際、例えば、多価イソシアネート系化合物（a 2）中のイソシアネート基：ポリオール系化合物（a 3）中の水酸基とのモル比を通常 $2n : (2n - 2)$ （ n は 2 以上の整数）程度にすることにより、イソシアネート基を残存させた末端イソシアネート基含有ウレタン（メタ）アクリレート系化合物を得た後、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 1）との付加反応を可能にする。

[0040] 上記ポリオール系化合物（a 3）と多価イソシアネート系化合物（a 2）とを予め反応させて得られる反応生成物と、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 1）との付加反応にも、公知の反応手段を用いることができる。

[0041] 反応生成物と水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 1）との反応モル比は、例えば、多価イソシアネート系化合物（a 2）のイソシアネート基が 2 個で、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 1）の水酸基が 1 個である場合は、反応生成物：水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 1）が 1：2 程度であり、多価イソシアネート系化合物（a 2）のイソシアネート基が 3 個で、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 1）の水酸基が 1 個である場合は、反応生成物：水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 1）が 1：3 程度である。

[0042] この反応生成物と水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 1）との付加反応においては、反応系の残存イソシアネート基含有率が 0.5 重量% 以下になる時点で反応を終了させることにより、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A 1）が得られる。

[0043] かかるポリオール系化合物（a 3）と多価イソシアネート系化合物（a 2

）との反応、更にその反応生成物と水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 1）との反応においては、反応を促進する目的で触媒を用いることも好ましく、かかる触媒としては、例えば、ジブチル錫ジラウレート、トリメチル錫ヒドロキシド、テトラ－*n*－ブチル錫等の有機金属化合物、オクトエ酸亜鉛、オクトエ酸錫、ナフテン酸コバルト、塩化第1錫、塩化第2錫等の金属塩、トリエチルアミン、ベンジルジエチルアミン、1，4－ジアザビシクロ〔2，2，2〕オクタン、1，8－ジアザビシクロ〔5，4，0〕ウンデセン、*N*，*N*，*N*′，*N*′－テトラメチル－1，3－ブタンジアミン、*N*－エチルモルホリン等のアミン系触媒、硝酸ビスマス、臭化ビスマス、ヨウ化ビスマス、硫化ビスマス等の他、ジブチルビスマスジラウレート、ジオクチルビスマスジラウレート等の有機ビスマス化合物や、2－エチルヘキサン酸ビスマス塩、ナフテン酸ビスマス塩、イソデカン酸ビスマス塩、ネオデカン酸ビスマス塩、ラウリル酸ビスマス塩、マレイン酸ビスマス塩、ステアリン酸ビスマス塩、オレイン酸ビスマス塩、リノール酸ビスマス塩、酢酸ビスマス塩、ビスマスリビスネオデカノエート、ジサリチル酸ビスマス塩、ジ没食子酸ビスマス塩等の有機酸ビスマス塩等のビスマス系触媒等が挙げられ、中でも、ジブチル錫ジラウレート、1，8－ジアザビシクロ〔5，4，0〕ウンデセンが好適である。

[0044] またポリオール系化合物（a 3）と多価イソシアネート系化合物（a 2）との反応、更にその反応生成物と水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 1）との反応においては、イソシアネート基に対して反応する官能基を有しない有機溶剤、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族類等の有機溶剤を用いることができる。

[0045] また、反応温度は、通常30～90℃、好ましくは40～80℃であり、反応時間は、通常2～10時間、好ましくは3～8時間である。

[0046] 本発明で用いられるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A 1）は、構造上の特性である金属蒸着層との接着性を活かす点で、20個以下のエチ

レン性不飽和基を有するものであることが好ましく、特に好ましくは10個以下のエチレン性不飽和基を有するものであり、更に好ましくは5個以下のエチレン性不飽和基を有するものである。

[0047] 得られたウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1）の重量平均分子量は500～50000であることが好ましく、更に好ましくは1000～30000である。かかる重量平均分子量が小さすぎると硬化塗膜が脆くなる傾向があり、大きすぎると高粘度となり取り扱いにくくなる傾向がある。

[0048] なお、上記の重量平均分子量とは、上記と同様にして測定される。

[0049] ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1）の60℃における粘度は500～15万mPa・sであることが好ましく、特に好ましくは500～12万mPa・s、更に好ましくは1000～10万mPa・sである。かかる粘度が上記範囲外では塗工性が低下する傾向がある。

尚、粘度の測定法は、上記と同様、E型粘度計による。

[0050] 〈ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A2）〉

本発明におけるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A2）は、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a1）及び多価イソシアネート系化合物（a2）を反応させて得られるものである。

[0051] 本発明で用いられるウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A2）は、硬化塗膜の硬度の点から3個以上のエチレン性不飽和基を有するものであることが好ましく、特に好ましくは4個以上のエチレン性不飽和基を有するものであり、更に好ましくは6個以上のエチレン性不飽和基を有するものであり、これらの中でもペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートとイソホロンジイソシアネートとを反応させてなる6個のエチレン性不飽和基を有するウレタン（メタ）アクリレートが殊に好ましい。

また、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A2）が含有するエチレン性不飽和基の上限は通常30個であり、好ましくは25個以下である。

[0052] なお、エチレン性不飽和基の個数を調整するためには、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a1）と、多価イソシアネート系化合物（a2）

とを、適宜選択して用いればよく、例えば、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 1）として3個のエチレン性不飽和基を有するものを用いて、多価イソシアネート系化合物（a 2）として、ジイソシアネート化合物を用いる場合には、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A 2）中のエチレン性不飽和基数は6個となる。

[0053] ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A 2）の製造方法については、上記ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A 1）の製造方法に準じて製造すればよい。

[0054] なお、多価イソシアネート系化合物（a 2）と水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 1）との反応モル比は、例えば、多価イソシアネート系化合物（a 2）のイソシアネート基が2個で、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 1）の水酸基が1個である場合は、多価イソシアネート系化合物（a 2）：水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 1）が1：2程度であり、多価イソシアネート系化合物（a 2）のイソシアネート基が3個で、水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 1）の水酸基が1個である場合は、多価イソシアネート系化合物（a 2）：水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 1）が1：3程度である。

[0055] この多価イソシアネート系化合物（a 2）と水酸基含有（メタ）アクリレート系化合物（a 1）との付加反応においては、反応系の残存イソシアネート基含有率が0.5重量%以下になる時点で反応を終了させることにより、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A 2）が得られる。

[0056] 得られたウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A 2）の重量平均分子量は500～50000であることが好ましく、更に好ましくは1000～30000である。かかる重量平均分子量が小さすぎると硬化塗膜が脆くなる傾向があり、大きすぎると高粘度となり取り扱いにくくなる傾向がある。

[0057] 尚、上記の重量平均分子量は、上記と同様にして測定される。

[0058] ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A 2）の60℃における粘度は500～15万mPa・sであることが好ましく、特に好ましくは500～

12万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、更に好ましくは1000～10万 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ である。かかる粘度が上記範囲外では塗工性が低下する傾向がある。

尚、粘度の測定法は、上記と同様、E型粘度計による。

[0059] 〔多糖誘導体（B）〕

本発明における多糖とは、単糖分子がグリコシド結合によって多数結合した糖のことであり、単糖類が10個以上結合した化合物である。それらは、生物による生合成産物として得られるが、生合成産物そのものとして、あるいは、人工的に化学改変した化合物として、工業的には食品の他に、繊維、製紙、化粧品や歯磨剤等の日用品、接着剤（糊）、医療など広い範囲に適用されている物質群である。

[0060] 本発明中における多糖誘導体（B）とは、生合成産物由来そのもの、および、生合成産物を人工的に改変した多糖化合物の全てを指すものとする。

本発明で用いられる多糖誘導体（B）としては、ホモ多糖類、ヘテロ多糖類が含まれ、例えば、 α -1, 4-グルカン（アミロース、アミロペクチン）、 α -1, 6-グルカン（デキストラン）、 β -1, 4-グルカン（セルロース）、 β -1, 6-グルカン（プスツラン）、 β -1, 3-グルカン（例えば、カードラン、ジゾフィラン等）、 α -1, 3-グルカン、 β -1, 2-グルカン（Crown Gall多糖）等の α -又は β -グルカン誘導体、 β -1, 4-ガラクトン、 β -1, 4-マンナン、 α -1, 6-マンナン、 β -1, 2-フラクタン（イヌリン）、 β -2, 6-フラクタン（レバン）、 β -1, 4-キシラン、 β -1, 3-キシラン、 β -1, 4-キトサン、 β -1, 4-N-アセチルキトサン（キチン）、プルラン、アガロース、アルギン酸等が挙げられ、アミロースを含有する澱粉なども含まれる。

これらの中でも、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物や溶剤との相溶性の点で α -グルカン誘導体又は β -グルカン誘導体が好ましく、特に好ましくは β -グルカン誘導体、更に好ましくはセルロース誘導体である。

[0061] 多糖誘導体（B）としては、多糖の水酸基の全部または一部が、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}(\text{R})$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{R})_2$ および $-\text{R}$ のよう

な他の置換基で置換されたものが好ましい。ここで、Rは、炭素数1～3の脂肪族基、炭素数3～10の脂環式基または炭素数4～20の芳香族もしくはヘテロ芳香族であって、そのR自体は置換基で任意に置換されていても良い。他の置換基は1種又は2種以上が置換されていても良い。

[0062] より好ましい多糖誘導体(B)としては、アシル化多糖が挙げられる。アシル化多糖の好ましいアシル基としては、アセチル、ブチリル、ベンゾイル、メチルベンゾイル、ジメチルベンゾイル、クロロベンゾイル、ジクロロベンゾイルが挙げられる。

[0063] また、多糖誘導体(B)としては、塗料中に内在する微粒子や異物などに起因する凹凸が隠蔽できる点で数平均分子量(M_n)が5,000～200,000のものが好ましく、特に好ましくは7,500～150,000であり、更に好ましくは10,000～100,000である。かかる数平均分子量が小さすぎると微粒子や混入する異物の浮き上がりを抑制することにより凹凸を隠蔽することができないため、表面平滑性および透明性を持つ薄膜硬化塗膜が得られにくくなる傾向があり、大きすぎると溶剤に対する溶解性や他の成分との相溶性が低下する傾向がある。

[0064] 上記の数平均分子量は、標準ポリスチレン分子量換算による数平均分子量であり、高速液体クロマトグラフィー(日本Waters社製、「Waters 2695(本体)」と「Waters 2414(検出器)」)に、カラム:Shodex GPC KF-806L(排除限界分子量:2×10⁷分離範囲:100～2×10⁷、理論段数:10,000段/本、充填剤材質:スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、充填剤粒径:10μm)の3本直列を用いることにより測定されるものである。

[0065] 本発明においては、上記の中でも、好適な多糖誘導体(B)としては、例えば、セルロースアセテートブチレート樹脂、セルロースアセテートプロピオネート樹脂等のセルロースアセテートアルキレート樹脂、セルロースアセテート樹脂等を挙げることができる。

また、上記の多糖誘導体(B)は、1種のみを単独で用いてもよいし、2

種以上を併用してもよい。

[0066] 本発明において、多糖誘導体（B）の含有量としては、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）100重量部に対して、3重量部以上であることが好ましく、特に好ましくは3～1000重量部、更に好ましくは5～500重量部、殊に好ましくは8～100重量部であることが好ましい。多糖誘導体（B）の含有量が多すぎると硬化塗膜のレベリング性を低下させたり、金属蒸着のアンダーコート用途で使用する際に硬化塗膜と金属蒸着層との接着性を低下させたり、活性エネルギー線硬化性成分割合が低下することとなるため充分な塗膜表面硬度が得難くなる傾向がある。

一方、多糖誘導体（B）の含有量が少なすぎると、塗料中に内在する微粒子や異物などに起因する凹凸の隠蔽効果が低下する傾向がある。

[0067] [エチレン性不飽和モノマー（C）]

上記エチレン性不飽和モノマー（C）としては、1分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有するエチレン性不飽和モノマー（ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）を除く）であればよく、例えば、単官能モノマー、2官能モノマー、3官能以上のモノマーが挙げられる。

[0068] 単官能モノマーとしては、エチレン性不飽和基を1つ含有するモノマーであればよく、例えば、スチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、 α -メチルスチレン、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニル、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-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシ-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-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカニル（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、

リレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、*n*-ステアシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェノールエチレンオキサライド変性（メタ）アクリレート、ノニルフェノールプロピレンオキサライド変性（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルフタレート等のフタル酸誘導体のハーフエステル（メタ）アクリレート、フルフリル（メタ）アクリレート、カルビトール（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、アクリロイルモルフォリン、2-ヒドロキシエチルアクリルアミド、*N*-メチロール（メタ）アクリルアミド、*N*-ビニルピロリドン、2-ビニルピリジン、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートモノエステル等が挙げられる。

[0069] また、前記の単官能モノマーの他にアクリル酸のミカエル付加物あるいは2-アクリロイルオキシエチルジカルボン酸モノエステルも挙げられ、アクリル酸のミカエル付加物としては、アクリル酸ダイマー、メタクリル酸ダイマー、アクリル酸トリマー、メタクリル酸トリマー、アクリル酸テトラマー、メタクリル酸テトラマー等が挙げられる。また、特定の置換基をもつカルボン酸である2-アクリロイルオキシエチルジカルボン酸モノエステルとしては、例えば2-アクリロイルオキシエチルコハク酸モノエステル、2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸モノエステル、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸モノエステル、2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸モノエステル、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸モノエステル、2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸モノエステル等が挙げられる。更に、オリゴエステルアクリレートも挙げられる。

[0070] 2官能モノマーとしては、エチレン性不飽和基を2つ含有するモノマーであればよく、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチ

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、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（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、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ（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、1, 6-ヘキサンジオールエチレンオキサイド変性ジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸変性ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性ジアクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートジエステル等が挙げられる。

[0071] 3官能以上のモノマーとしては、エチレン性不飽和基を3個以上含有するモノマーであればよく、例えば、トリメチロールプロパントリ（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）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（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（メタ）アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキサイド変性トリアクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジ

ペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、コハク酸変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0072] これらエチレン性不飽和モノマー（C）は単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0073] 本発明では、上記エチレン性不飽和モノマー（C）の中でも、活性エネルギー線照射により架橋させ網目構造を形成させることで、塗膜における耐水性、耐熱性等の耐久性を向上させる点でエチレン性不飽和基を2つ以上含有する多官能モノマーであることが好ましく、更には高次の網目構造を形成させる点でエチレン性不飽和基を3つ以上含有する多官能性モノマーであることが好ましい。

具体的には、例えば、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ペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートであることが高次の網目構造を形成した塗膜が得られる点で好ましい。

[0074] 本発明において、エチレン性不飽和モノマー（C）の含有量としては、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）100重量部に対して、10～500重量部であることが好ましく、特に20～300重量部、更には30～100重量部であることが好ましい。エチレン性不飽和モノマー（C）の含有量が多すぎると、金属を蒸着する際にアンダーコート層と金属蒸着層との接着性が低下する傾向があり、少なすぎると、架橋による高次の網目構造が形成されず、塗膜の耐久性が低下する傾向がある。

[0075] [光重合開始剤（D）]

本発明では、更に、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）、多糖誘導体（B）の他に、活性エネルギー線による硬化を行うために光重合開始

剤（D）を含有することが好ましい。

[0076] 光重合開始剤（D）としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル-（2-ヒドロキシ-2-プロピル）ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ（4-チオメチルフェニル）プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）ブタノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-〔4-（1-メチルビニル）フェニル〕プロパノンオリゴマー等のアセトフェノン類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、3, 3', 4, 4'-テトラ（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N, N-ジメチル-N-〔2-（1-オキソ-2-プロペニルオキシ）エチル〕ベンゼンメタナミニウムブロミド、（4-ベンゾイルベンジル）トリメチルアンモニウムクロリド等のベンゾフェノン類；2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、2-（3-ジメチルアミノ-2-ヒドロキシ）-3, 4-ジメチル-9H-チオキサントン-9-オンメソクロリド等のチオキサントン類；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、ビス（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド、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等のアシルフォスホンオキサイド類；等があげられる。なお、これら光重合開始剤（D）は、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

[0077] また、これらの助剤として、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、2-ジメチルアミノエチル安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸（*n*-ブトキシ）エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、2, 4-ジエチルチオキサソソ、2, 4-ジイソプロピルチオキサソソ等を併用することも可能である。

[0078] これらの中でも、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾイルイソプロピルエーテル、4-（2-ヒドロキシエトキシ）-フェニル（2-ヒドロキシ-2-プロピル）ケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンを用いることが好ましい。

[0079] 光重合開始剤（D）の含有量としては、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）（エチレン性不飽和モノマー（C）を含有する場合はその合計）100重量部に対して、0.1～40重量部であることが好ましく、特に好ましくは1～20重量部、殊に好ましくは2～20重量部である。

光重合開始剤（D）の含有量が少なすぎると硬化不良となる傾向があり、多すぎると塗料から析出するなど溶液安定性が低下する傾向があったり、脆化や着色の問題が起こりやすい傾向がある。

[0080] かくして本発明のウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）及び多糖誘導体（B）、好ましくは更にエチレン性不飽和モノマー（C）、光重合開始剤（D）を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物が得られるが、必要に応じて更に、表面調整剤、レベリング剤、重合禁止剤等を添加することができる。

[0081] 表面調整剤としては特に限定されず、例えば、アルキッド樹脂等を挙げることができる。

かかるアルキッド樹脂は、塗布時の造膜性を付与する作用や、金属蒸着面との接着性を上げる作用を有する。

- [0082] レベリング剤としては、塗液の基材への濡れ性付与作用、表面張力の低下作用を有するものであれば、公知一般のレベリング剤を用いることができ、例えば、シリコン変性樹脂、フッ素変性樹脂、アルキル変性の樹脂等を用いることができる。
- [0083] 重合禁止剤としては、例えば、p-ベンゾキノン、ナフトキノン、トルキノン、2,5-ジフェニルー p-ベンゾキノン、ハイドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチルハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、モノ-tert-ブチルハイドロキノン、p-tert-ブチルカテコール等を挙げることができる。
- [0084] また、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物には、油、酸化防止剤、難燃剤、帯電防止剤、充填剤、安定剤、補強剤、艶消し剤、研削剤、有機微粒子、無機微粒子、高分子化合物（アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、等）等を配合することも可能である。
- [0085] また、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、有機溶剤を配合し、粘度を調整して使用することも可能である。かかる有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、エチルセロソルブ等のセロソルブ類、トルエン、キシレン等の芳香族類、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、ジアセトンアルコール等が挙げられる。これら上記の有機溶剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。
- [0086] 2種以上を併用する場合は、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類とメチルエチルケトン等のケトン類やメタノール等のアルコール類との組み合わせや、メチルエチルケトン等のケトン類とメタノール等のアルコール類の組み合わせ、メタノール等のアルコール類の中から2種以上を選び併用すること等が、塗膜外観の点で好ましい。

- [0087] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、上記有機溶剤を用いて、通常3～60重量%、好ましくは5～40重量%に希釈し、基材に塗布することができる。
- [0088] なお、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を製造するにあたり、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）、多糖誘導体（B）、エチレン性不飽和モノマー（C）、光重合開始剤（D）の混合方法については、特に限定されるものではなく、種々の方法により混合することができる。
- [0089] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、各種基材へのトップコート剤やアンカーコート剤など、塗膜形成用の硬化性樹脂組成物として有効に用いられるものであり、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を基材に塗工した後（有機溶剤で希釈した組成物を塗工した場合には、さらに乾燥させた後）、活性エネルギー線を照射することにより硬化される。塗工方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、スプレー、シャワー、ディッピング、ロール、スピン、スクリーン印刷等のようなウェットコーティング法が挙げられる。
- [0090] かかる活性エネルギー線としては、遠紫外線、紫外線、近紫外線、赤外線等の光線、X線、 γ 線等の電磁波の他、電子線、プロトン線、中性子線等が利用できるが、硬化速度、照射装置の入手のし易さ、価格等から紫外線照射による硬化が有利である。尚、電子線照射を行う場合は、光重合開始剤（D）を用いなくても硬化し得る。
- [0091] 紫外線照射により硬化させる方法としては、150～450nm波長域の光を発する高圧水銀ランプ、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、無電極放電ランプ、LED等を用いて、30～3000mJ/cm²程度照射すればよい。
- 紫外線照射後は、必要に応じて加熱を行って硬化の完全を図ることもできる。
- [0092] 塗工膜厚（硬化後の膜厚）としては、通常1～50 μ mであることが好ましく、特に2～30 μ m、更には3～25 μ mであることが好ましい。中

でも特に、薄塗りの場合は、 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ であることが好ましく、厚塗りの場合は、 $15 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましく、特に好ましくは $15 \sim 25 \mu\text{m}$ である。

[0093] 本発明においては、たとえ薄膜塗装による塗膜であっても、塗料中に内在する微粒子や異物などに起因する凹凸や、基材自身に存在する凹凸などの影響を隠蔽することができるため、薄塗りの場合に非常に有効である。

[0094] 本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を塗工する対象である基材としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体（ABS）、ポリスチレン系樹脂等やそれらの成型品（フィルム、シート、カップ、等）、金属（アルミニウム、銅、鉄、SUS、亜鉛、マグネシウム、これらの合金等）、ガラス等が挙げられる。

[0095] また、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、金属蒸着のアンカーコート剤として用いることも好ましく、具体的には、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物をプラスチックなどの基材表面に塗布し、活性エネルギー線照射により硬化させた後、塗膜面上に、金属が蒸着され、必要に応じて更にその上にトップコート層が形成され、多層構造体とするのに好ましく用いられる。

[0096] かかるプラスチック基材としては、例えば、ABS、ポリカーボネート、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、それらの複合基材、またはガラス繊維や無機物を混合した前記材料の複合基材等が通常用いられる。

[0097] 上記の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の硬化塗膜の膜厚としては、乾燥膜厚が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましく、特には $2 \sim 15 \mu\text{m}$ である。

また、蒸着する金属としては、例えば、アルミニウム（Al）、スズ（Sn）、インジウム（In）、インジウムスズ（InSn）等が挙げられる。

[0098] 本発明のウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）及び多糖誘導体（B）を含有してなる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、たとえ薄膜塗装

による塗膜であっても、塗料中に内在する微粒子や異物などに起因する凹凸を隠蔽することができ、塗膜の平滑性、透明性に優れた効果を有するものである。そして、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、塗料、粘着剤、接着剤、粘接着剤、インク、保護コーティング剤、アンカーコーティング剤、磁性粉コーティングバインダー、サンドブラスト用被膜、版材など、各種の被膜形成材料として有用である。中でも、金属蒸着のアンカーコート剤として非常に有用である。

実施例

[0099] 以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、例中、「部」、「%」は、重量基準を意味する。

[0100] ・ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）として以下のものを調製した。

（A-1）：温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート16.1g（0.07モル）、2官能ポリエステルポリオール（水酸基価54mg KOH/g）75.2g（0.04モル）、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.02g、反応触媒としてジブチルスズジラウレート0.02gを仕込み、60℃で3時間反応させ、2-ヒドロキシエチルアクリレート8.6g（0.07モル）、を仕込み、60℃で3時間反応させ、残存イソシアネート基が0.3%となった時点で反応を終了し、2官能ウレタンアクリレート（A-1）（重量平均分子量10,000、60℃粘度15,000mPa・s）を得た。

[0101] ・多糖誘導体（B）として、以下のものを用意した。

（B-1）：セルロースアセテートブチレート系樹脂（イーストマン ケミカル ジャパン株式会社製、商品名「CAB551-0.01」：数平均分子量16,000）

（B-2）：セルロースアセテートブチレート系樹脂（イーストマン ケミ

カル ジャパン株式会社製、商品名「C A B 5 5 1 - 0. 2」：数平均分子量 3 0, 0 0 0)

(B - 3) : セルロースアセテートブチレート系樹脂 (イーストマン ケミカル ジャパン株式会社製、商品名「C A B 5 0 0 - 5」：数平均分子量 5 7, 0 0 0)

(B - 4) : セルロースアセテートブチレート系樹脂 (イーストマン ケミカル ジャパン株式会社製、商品名「C A B 3 8 1 - 2 0」：数平均分子量 7 0, 0 0 0)

(B - 5) : セルロースアセテートプロピオネート系樹脂 (イーストマン ケミカル ジャパン株式会社製、商品名「C A B 5 0 4 - 0. 2」：数平均分子量 1 5, 0 0 0)

[0102] ・エチレン性不飽和モノマー (C) として、以下のものを用意した。

(C - 1) : ペンタエリスリトールトリアクリレート

[0103] ・光重合開始剤 (D) として、以下のものを用意した。

(D - 1) : 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (B A S F ・ジャパン社製、「イルガキュア 1 8 4」)

[0104] ・アクリル系樹脂 (B') 溶液として、以下のものを調整した。

(B' - 1) : 還流冷却器、攪拌器、窒素ガス吹き込み口および温度計を備えた 4 ツ口丸底フラスコに、酢酸エチル 5 5 部、トルエン 4 5 部を仕込み、攪拌しながら 9 0 °C に昇温し、ブチルアクリレート 1 0 0 部に重合開始剤としてアゾビスブチロニトリル (A I B N) を 0. 0 5 部加えた溶液を 2 時間にわたり滴下した。その後、1 時間後と 2 時間後に酢酸エチル 1 0 部に A I B N 0. 0 5 部を溶解させた重合開始剤溶液を追加し、還流下で 7 時間反応させた後、酢酸エチルで希釈してアクリル樹脂 (B' - 1) 溶液 (重量平均分子量 1 8 万、数平均分子量 6 5, 0 0 0、固形分 3 0 %) を得た。

[0105] [実施例 1 ~ 1 1]

上記のウレタン (メタ) アクリレート系化合物 (A)、多糖誘導体 (B)、エチレン性不飽和モノマー (C)、光重合開始剤 (D) を固形分換算で表

1 に示す割合で配合した後、光重合開始剤を除いた固形分が 30% になるように酢酸エチルで希釈し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。

[0106] [比較例 1]

固形分換算で、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）を 100 部、エチレン性不飽和モノマー（C）を 42.9 部、光重合開始剤（D）5.7 部配合した後、光重合開始剤（D）を除いた固形分が 30% になるように酢酸エチルで希釈し、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。

[0107] [比較例 2]

実施例 1 において、多糖誘導体（B-1）の代わりにアクリル系樹脂（B'-1）を用いた以外は実施例 1 と同様にして、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。

[0108] 得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物について、以下の評価を行った。

評価結果は表 1 に示す。

[0109] <評価用硬化塗膜の形成>

上記で得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物において、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物から溶剤を除いた成分 100 部に対して、微粒子（アクリルビーズ：平均粒子径 $5\ \mu\text{m}$ 、新日本石油株式会社製「NMB-0520」）を 0.1 部配合したものを、バーコーターにて硬化塗膜が $4\sim 5\ \mu\text{m}$ となるように易接着層付のポリエチレンテレフタレートフィルム基材（厚さ $125\ \mu\text{m}$ ）に塗工し、 60°C で 5 分間乾燥した後、高圧水銀灯ランプ 80W、1 灯を用いて、 $18\ \text{cm}$ の高さから $3.4\ \text{m}/\text{min}$ のコンベア速度で 2 パスの紫外線照射（積算照射量 $800\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ ）を行い、硬化塗膜を得た。

[0110] なお、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）と多糖誘導体（B）を含有するものであり、上記の微粒子の配合については、凹凸形状の隠蔽性を評価するために、あえて配合したものである。

[0111] <平滑性（表面粗さ）>

上記の評価用のための塗膜表面形成にて得られた硬化塗膜に対して、表面粗さ計（株式会社東京精密社製「SURFCOM 480A」）を用いて、フィルター種別：ガウシアン、 λ s フィルタ：カットオフ比300、算出規格：JIS' 01、評価長さ10mm、測定速度0.3mm/s、カットオフ値0.8mmの条件において測定し、表面粗さRa値を測定した。

[評価]

- ◎・・・Ra値が0.050未満
- ・・・Ra値が0.050以上0.100未満
- △・・・Ra値が0.100以上0.120未満
- ×・・・Ra値が0.120以上

[0112] <透明性>

上記の評価用のための塗膜表面形成にて得られた硬化塗膜に対して、ヘイズメータ（日本電色工業株式会社製「NDH 2000」）を用いて、ヘイズ値を測定した。

[評価]

- ・・・ヘイズ値が0.9未満
- ×・・・ヘイズ値が0.9以上

[0113] <密着性>

上記の評価用のための塗膜表面形成にて得られた硬化塗膜に対して、JISK 5400（1990年版）に準じて碁盤目テープ法により基材密着性を評価した。

[評価]

- ・・・100/100（全て密着）
- ×・・・99/100～0/100（一部剥離～全て剥離）

[0114]

[表1]

	ウレタン(メタ) アクリレート系 化合物(A)	多糖誘導体 (B)	アクリル系樹脂 (B')	エチレン性不 飽和モノマー (C)	光重合開始剤 (D)	平滑性		透明性		密着性
						Ra	評価	ヘイズ値	評価	
実施例1	A-1 (100)	B-1 (25)	---	C-1 (53.6)	D-1 (7.1)	0.073	○	0.61	○	○
実施例2	A-1 (100)	B-2 (25)	---	C-1 (53.6)	D-1 (7.1)	0.073	○	0.60	○	○
実施例3	A-1 (100)	B-3 (25)	---	C-1 (53.6)	D-1 (7.1)	0.025	◎	0.58	○	○
実施例4	A-1 (100)	B-4 (25)	---	C-1 (53.6)	D-1 (7.1)	0.021	◎	0.52	○	○
実施例5	A-1 (100)	B-5 (25)	---	C-1 (53.6)	D-1 (7.1)	0.087	○	0.61	○	○
実施例6	A-1 (100)	B-1 (42.3)	---	C-1 (61.2)	D-1 (8.2)	0.071	○	0.63	○	○
実施例7	A-1 (100)	B-1 (66.7)	---	C-1 (71.4)	D-1 (9.5)	0.023	◎	0.57	○	○
実施例8	A-1 (100)	B-4 (4.2)	---	C-1 (44.6)	D-1 (6.0)	0.076	○	0.42	○	○
実施例9	A-1 (100)	B-4 (11.1)	---	C-1 (47.6)	D-1 (6.3)	0.038	◎	0.62	○	○
実施例10	A-1 (100)	B-4 (42.3)	---	C-1 (61.2)	D-1 (8.2)	0.020	◎	0.81	○	○
実施例11	A-1 (100)	B-4 (66.7)	---	C-1 (71.4)	D-1 (9.5)	0.015	◎	0.66	○	○
比較例1	A-1 (100)	---	---	C-1 (42.9)	D-1 (5.7)	0.122	×	1.01	×	○
比較例2	A-1 (100)	---	B'-1 (25)	C-1 (53.6)	D-1 (7.1)	0.262	×	0.45	○	○

[0115] 上記評価結果より、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A)及び多

糖誘導体（B）を含有してなる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物から得られる実施例 1 ～ 11 の硬化塗膜は微粒子を含有するにも関わらず、平滑性に優れ、透明性に優れた硬化塗膜が得られることが分かる。

一方、多糖誘導体（B）を含有しない活性エネルギー線硬化性樹脂組成物から得られる比較例 1 の硬化塗膜は、表面平滑性、透明性に劣るものであった。

また、多糖誘導体（B）の代わりにアクリル系樹脂（B'）を含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物から得られる比較例 2 の硬化塗膜は、透明性は優れるが平滑性に劣るものであり、凹凸を隠蔽する効果は有しないものであった。

なお、上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

産業上の利用可能性

[0116] 本発明のウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）及び多糖誘導体（B）を含有してなる活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、たとえ薄膜塗装による塗膜であっても、塗料中に内在する微粒子や異物などに起因する凹凸を隠蔽することができ、塗膜の平滑性、透明性に優れた効果を有するものである。そして、本発明の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、塗料、粘着剤、接着剤、粘接着剤、インク、保護コーティング剤、アンカーコーティング剤、磁性粉コーティングバインダー、サンドブラスト用被膜、版材など、各種の被膜形成材料として有用である。中でも、金属蒸着のアンカーコート剤として非常に有用である。

請求の範囲

- [請求項1] ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）及び多糖誘導体（B）を含有してなることを特徴とする活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] 多糖誘導体（B）が、セルロース誘導体であることを特徴とする請求項1記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 多糖誘導体（B）の数平均分子量が、1万～10万であることを特徴とする請求項1または2記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 多糖誘導体（B）の含有量が、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A）100重量部に対して3重量部以上であることを特徴とする請求項1～3いずれか記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] エチレン性不飽和モノマー（C）を含有してなることを特徴とする請求項1～4いずれか記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] 更に、光重合開始剤（D）を含有してなることを特徴とする請求項1～5いずれか記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項1～6いずれか記載の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を含有してなることを特徴とするコーティング剤。
- [請求項8] 金属蒸着のアンダーコート剤として用いることを特徴とする請求項7記載のコーティング剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051147

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/44(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D101/00(2006.01)i, C09D175/16(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)

C08F2/00-2/60, C09D4/00-201/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-261916 A (Kawamura Institute of Chemical Research), 26 September 2001 (26.09.2001), claims 1 to 12; paragraphs [0001], [0160] to [0162], [0174] (Family: none)	1-8
X A	JP 2001-190274 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 17 July 2001 (17.07.2001), claims 1 to 4; paragraphs [0036], [0037] (Family: none)	1,3-6 2,7,8
A	JP 2001-261758 A (Kawamura Institute of Chemical Research), 26 September 2001 (26.09.2001), claims 1 to 15 (Family: none)	1-8



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
17 April, 2012 (17.04.12)

Date of mailing of the international search report
01 May, 2012 (01.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051147

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-278926 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 10 October 2001 (10.10.2001), claims 1 to 9; paragraph [0023] (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F2/44(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D5/00(2006.01)i, C09D101/00(2006.01)i, C09D175/16(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F2/00-2/60, C09D4/00-201/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2001-261916 A (財団法人川村理化学研究所) 2001.09.26, 請求項 1 - 1 2, 【0 0 0 1】, 【0 1 6 0】 - 【0 1 6 2】, 【0 1 7 4】 (ファミリーなし)	1-8
X A	JP 2001-190274 A (関西ペイント株式会社) 2001.07.17, 請求項 1 - 4, 【0 0 3 6】, 【0 0 3 7】 (ファミリーなし)	1, 3-6 2, 7, 8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

久保田 英樹

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

4 J

3 7 7 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-261758 A (財団法人川村理化学研究所) 2001.09.26, 請求項 1 - 1 5 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2001-278926 A (大阪瓦斯株式会社) 2001.10.10, 請求項 1 - 9, 【0 0 2 3】 (ファミリーなし)	1-8