(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
2018年12月20日(20.12.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/230564 A1

(51) 国際特許分類:
C09D 129/04 (2006.01)　*C09D 4/06* (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01)　*C09D 7/63* (2018.01)
C08L 29/14 (2006.01)　*C09D 7/65* (2018.01)
C08L 33/00 (2006.01)　*C09D 139/06* (2006.01)
C08L 39/06 (2006.01)　*C09D 175/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2018/022436

(22) 国際出願日：　2018年6月12日(12.06.2018)

(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 2017-118438　2017年6月16日(16.06.2017)　JP

(71) 出願人: 株式会社ＡＤＥＫＡ (**ADEKA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 原 憲司 (**HARA, Kenji**); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号 株式会社ＡＤＥＫＡ内 Tokyo (JP). 入沢 正福 (**IRISAWA, Masatomi**); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目２番３５号 株式会社ＡＤＥＫＡ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 曾我 道治，外 (**SOGA, Michiharu** et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目１番１号 国際ビルディング ８階 曾我特許事務所 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, 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, 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, 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)）

WO 2018/230564 A1

(54) **Title:** COATING COMPOSITION

(54) 発明の名称： コーティング組成物

(57) **Abstract:** A coating composition containing a water-soluble polymer selected from the group consisting of (1) and (2). (1) Polyvinyl alcohol, a denatured substance thereof, or derivatives thereof; (2) polyvinylpyrrolidone, a denatured substance thereof, or derivatives thereof.

(57) 要約： 下記（１）及び（２）からなる群から選ばれる水溶性重合体を含有するコーティング組成物。 （１）ポリビニルアルコール、その変性体又はその誘導体 （２）ポリビニルピロリドン、その変性体又はその誘導体

明　細　書

発明の名称 ： コーティング組成物

技術分野

[0001] 本発明は、特定の水溶性重合体を含有するコーティング組成物に関する。該コーティング組成物は、導電性フィルム、各種光学フィルム、転写箔、ガスバリア膜等として有用である。更にパターン状硬化物を形成し得るため、各種レジスト材料としても有用である。

背景技術

[0002] 水溶性重合体は、塗料、インキ、接着剤、光学フィルム等、種々の用途に用いられている。

[0003] 例えば、下記特許文献１～４には、水溶性重合体を含有する各種コーティング材料が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２００８－０５０６０７号公報

特許文献2：特開２００９－１８６７７６号公報

特許文献3：特表２０１６－５２０１４６号公報

特許文献4：特許第３２９５１５３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、均一性、耐久性及び透明性に優れる硬化物を形成するコーティング組成物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

[0006] 本発明は、（１）ポリビニルアルコール、その変性体又はその誘導体及び（２）ポリビニルピロリドン、その変性体又はその誘導体からなる群から選ばれる水溶性重合体を含有するコーティング組成物である。

[0007] また、本発明は、上記コーティング組成物の硬化物である。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、均一性、耐久性及び透明性に優れる硬化物を形成するコーティング組成物を提供することができる。本発明の硬化物は、均一性、耐久性及び透明性に優れるため、帯電防止フィルム、保護フィルム、導電性フィルム、光学フィルム等として特に有用である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明のコーティング組成物並びに該コーティング組成物からなるパターン状硬化物について詳細に説明する。

[0010] 本発明のコーティング組成物は、下記（１）及び（２）からなる群から選ばれる水溶性重合体を含有する。

（１）ポリビニルアルコール、その変性体又はその誘導体

（２）ポリビニルピロリドン、その変性体又はその誘導体

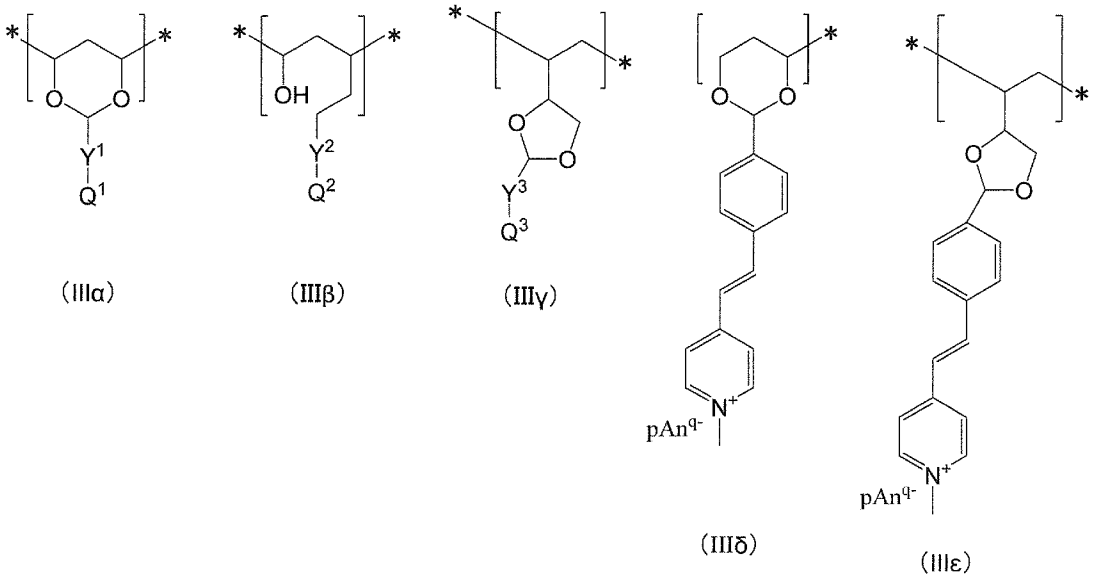
[0011] 上記（１）ポリビニルアルコール、その変性体又はその誘導体としては、一般的にポバールと呼ばれるビニルアルコールを重合させたポリビニルアルコール、部分けん化ポリビニルアルコール、完全けん化ポリビニルアルコールの他、（メタ）アクリル基変性ポリビニルアルコール、（メタ）アクリルアミド基変性ポリビニルアルコール、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、アセト酢酸エステル基変性ポリビニルアルコール、メチロール基変性ポリビニルアルコール、アミノ基変性ポリビニルアルコール、エステル基変性ポリビニルアルコール、カルボキシル基変性ポリビニルアルコール、アミド基変性ポリビニルアルコール、スチリルピリジニウム基変性ポリビニルアルコール、四級アンモニウム塩基変性ポリビニルアルコール、アリル基変性ポリビニルアルコール、オキシプロピレン基変性ポリビニルアルコール、ウレタン基変性ポリビニルアルコール、エーテル基変性ポリビニルアルコール、リン酸エステル基変性ポリビニルアルコール、アセタール基変性ポリビニルアルコール、ブチラール基変性ポリビニルアルコール、シラノール基変性ポリビニルアルコール、感光性基変性ポリビニルアルコール、側鎖に１，２－ジオール構造を有するポリビニルアルコールのような、変性されたポリビ

ニルアルコール；酢酸ビニルと共重合性を有する単量体との共重合体のけん化物等が挙げられる。水への溶解性が良好であり且つ硬化物の耐久性が向上することから、ポリビニルアルコールの変性割合は、ポリビニルアルコールの水酸基量に対して０．１～１０ｍｏｌ％が好ましく、０．５～６．０ｍｏｌ％がより好ましい。前記単量体としては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸及びそのエステル類、エチレン、プロピレン等のα－オレフィン、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、アリルスルホン酸ソーダ、メタリルスルホン酸ソーダ、スルホン酸ソーダ、スルホン酸ソーダモノアルキルマレート、ジスルホン酸ソーダアルキルマレート、Ｎ－メチロールアクリルアミド、アクリルアミドアルキルスルホン酸アルカリ塩等が挙げられる。（１）ポリビニルアルコール、その変性体又はその誘導体は、単独で用いてもよいし、二種類以上を併用してもよい。（１）ポリビニルアルコール、その変性体又はその誘導体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）によるポリスチレン換算重量平均分子量（Ｍｗ）が１０，０００～２００，０００、けん化度（加水分解率）が８５～１００であると、耐水性が向上し、膜の耐久性が向上するので好ましい。

[0012] 上記（１）ポリビニルアルコール、その変性体又はその誘導体としては、下記一般式（ＩＩＩα）、（ＩＩＩβ）、（ＩＩＩγ）、（ＩＩＩδ）及び（ＩＩＩε）からなる群より選ばれる構成単位を一つ以上有する感光性基を有するポリビニルアルコールを用いることもできる。

[0013]

[化1]



[0014] （式中、Y[1]、Y[2]及びY[3]は、それぞれ独立に直接結合又は２価の連結基を表し、

Q[1]、Q[2]及びQ[3]は、それぞれ独立に感光性基を表し、

Ａｎ[q-]はｑ価のアニオンを表し、ｑは１又は２を表し、ｐは電荷を中性に保つ係数を表し、

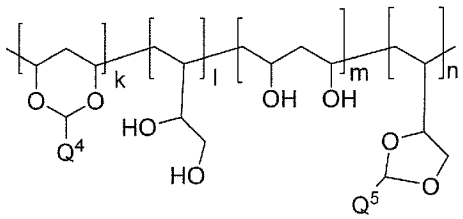
＊は結合手を意味する。）

[0015] 上記Q[1]、Q[2]及びQ[3]で表される感光性基としては、スチルバゾリウム基、シンナモイル基、ビニル基、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基又はメタアクリルアミド基、シンナミル基、シンナミリデン基、シンナミリデンアセチル基、カルコン基、クマリン基、イソクマリン基、２，５－ジメトキシスチルベン基、マレイミド基、α－フェニルマレイミド基、２－ピロン基、アジド基、チミン基、キノン基、マレイミド基、ウラシル基、ピリミジン基、スチリルピリジニウム基、又はスチリルキノリウム基等が挙げられる。

[0016] 上記一般式（ＩＩＩα）、（ＩＩＩβ）、（ＩＩＩγ）、（ＩＩＩδ）及び（ＩＩＩε）からなる群より選ばれる構成単位を一つ以上有する感光性基を有するポリビニルアルコールの中でも、下記一般式（ＩＶ）で表される水

溶性重合体が、安定性が高いので好ましい。

[0017] [化2]



(IV)

[0018] （式中、Q^4及びQ^5は、それぞれ独立に感光性基を表し、１００＜ｋ＋ｌ＋ｍ＋ｎ＜３０００である。）

[0019] 上記（１）ポリビニルアルコール、その変性体又はその誘導体としては、市販品を用いることもでき、例えば、ゴーセノールＮＬ－０５、ＮＨ－１８、ＮＨ－２０、ＮＨ－２６、ＮＭ－１４、ＡＨ－１７、Ａ－３００、ＧＭ－１４Ｌ、ＧＬ－０５、ＫＬ－０５、ＧＨ－２３、ＫＨ－１７（日本合成化学工業社製）；ゴーセネックスＺ－１００、Ｚ－２００、Ｚ－３００、Ｚ－４１０（日本合成化学工業社製）；Ｎｉｃｈｉｇｏ Ｇ－ｐｏｌｙｍｅｒ ＯＫＳ－１０８１、ＯＫＳ－１０８３（日本合成化学工業社製）；ＶＦ－１７、Ｖ－Ｓ２０（日本酢ビ・ポバール社製）；クラレポバールＰＶＡ－１０３、ＰＶＡ－１０５、ＰＶＡ－１１７、ＰＶＡ－２０５、ＰＶＡ－２１７、ＰＶＡ－４０５、ＰＶＡ－４２０（クラレ社製）；デンカポバールＫ－０５、Ｋ－１７Ｃ、Ｋ－２４Ｅ、Ｈ－１２、Ｈ－１７、Ｂ－０５、Ｂ－１７（電気化学工業社製）等が挙げられる。

[0020] 上記（２）ポリビニルピロリドン、その変性体又はその誘導体としては、ビニルピロリドンを重合させたポリビニルピロリドンの他、（メタ）アクリル基変性ポリビニルピロリドン、（メタ）アクリルアミド基変性ポリビニルピロリドン、カルボキシル基変性ポリビニルピロリドン、アセト酢酸エステル基変性ポリビニルピロリドン、メチロール基変性ポリビニルピロリドン、アミノ基変性ポリビニルピロリドン、エステル基変性ポリビニルピロリドン、カルボキシル基変性ポリビニルピロリドン、アミド基変性ポリビニルピロリドン、スチリルピリジニウム基変性ポリビニルピロリドン、四級アンモニ

ウム塩基変性ポリビニルピロリドン、アリル基変性ポリビニルピロリドン、オキシプロピレン基変性ポリビニルピロリドン、ウレタン基変性ポリビニルピロリドン、エーテル基変性ポリビニルピロリドン、リン酸エステル基変性ポリビニルピロリドン、アセタール基変性ポリビニルピロリドン、ブチラール基変性ポリビニルピロリドン、シラノール基変性ポリビニルピロリドン、感光性基変性ポリビニルピロリドンのような、変性されたポリビニルピロリドン；ビニルピロリドンと共重合性を有する単量体との共重合体のけん化物等が挙げられる。前記単量体としては、例えば、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸及びそのエステル類、エチレン、プロピレン等のα－オレフィン、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、アリルスルホン酸ソーダ、メタリルスルホン酸ソーダ、スルホン酸ソーダ、スルホン酸ソーダモノアルキルマレート、ジスルホン酸ソーダアルキルマレート、Ｎ－メチロールアクリルアミド、アクリルアミドアルキルスルホン酸アルカリ塩誘導体等が挙げられる。上記（２）ポリビニルピロリドン、その変性体又はその誘導体は、１種類を単独で用いてもよく、２種類以上を任意の比率で組み合わせて用いてもよい。

[0021] 本発明のコーティング組成物には、上記（１）及び（２）で表されるものの他、従来公知の水溶性重合体を併用することができる。従来公知の水溶性重合体としては、例えば、水溶性ポリエステル、酸化澱粉、エーテル化・エステル化・グラフト化された変性澱粉、ゼラチン・カゼイン・カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、水溶性ポリアクリル酸エステル樹脂、水溶性ポリカーボネート樹脂、水溶性ポリ酢酸ビニル樹脂、水溶性スチレンアクリート樹脂、水溶性ビニルトルエンアクリレート樹脂、水溶性ポリウレタン樹脂、水溶性ポリアミド樹脂、水溶性尿素樹脂、水溶性ポリカプロラクトン樹脂、水溶性ポリスチレン樹脂、水溶性ポリ塩化ビニル樹脂、水溶性ポリアクリレート樹脂、水溶性ポリアクリロニトリル樹脂等の水溶性樹脂及びスチレン・ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル共重合体、ポリ酢酸

ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体等の水溶性重合体等が挙げられる。

[0022] 上記水溶性ポリエステルとしては、カルボキシル基及び／又はカルボキシル基の塩を置換基として有するものが、水に溶解、水分散して乳化、あるいはアルカリ水に溶解するため好ましく、該カルボキシル塩が、アルカリ金属塩、アンモニウム塩又はアミン塩であるものが、本発明の効果が高いのでさらに好ましい。

[0023] 水溶性ポリエステル中のカルボキシル基は、生成した水溶性ポリエステルの酸価が１５～２５０ＫＯＨｍｇ／ｇの間になるように調整するのが好ましい。酸価が１５ＫＯＨｍｇ／ｇ未満だとポリエステル（Ｂ）の水分散が困難になるとともに均一性が低下し、製膜性が低下する。また、酸価が２５０ＫＯＨｍｇ／ｇを超えると耐水性が不良となる。

[0024] 上記水溶性ポリエステルのうち、カルボキシル基の塩を置換基に有するものは、例えば３官能以上の多価カルボン酸と水酸基を１個又は２個有する化合物との重縮合により得られる。

[0025] 上記３官能以上の多価カルボン酸としては、例えば、トリメリット酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸、４－メチルシクロヘキセン－１，２，３トリカルボン酸無水物、トリメシン酸等が挙げられる。これらは混合して使用してもよい。

[0026] 上記水酸基を１個又は２個有する化合物としては、脂肪族ポリオール、ポリヒドロキシ芳香族化合物、ポリエーテルジオール類、ポリエステルジオール類、ポリエステルポリカーボネートジオール類、ポリカーボネートジオール類、ポリオレフィンジオール類、及びこれらの化合物の片末端水酸基が炭素原数１～２５のアルキル基でアルコキシ化されたもの等が挙げられる。これらは混合して使用してもよい。

[0027] 上記脂肪族ポリオールとしては、例えば、エチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、２－メチル－１，３－プロパンジオール、２－ブチル－２－エチル－１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、３－メチル－２，４－ペン

タンジオール、２，４－ペンタンジオール、１，５－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２－メチル－２，４－ペンタンジオール、２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，７－ヘプタンジオール、３，５－ヘプタンジオール、１，８－オクタンジオール、２－メチル－１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール等の脂肪族ジオール；シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオール、水添ビスフェノールＡ、水添ビスフェノールＦ等の脂環式ジオール；トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキシトール類、ペンチトール類、グリセリン、ポリグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、テトラメチロールプロパン等の三価以上のポリオール等が挙げられる。

[0028] 上記ポリエーテルジオール類としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等のエチレンオキサイド付加物；ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール等のプロピレンオキサイド付加物；低分子ポリオールのエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド付加物、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

[0029] 上記ポリエステルジオール類としては、低分子ジオール類と、その化学量論量より少ない量のジカルボン酸又はそのエステル、無水物、ハライド等のエステル形成性誘導体、及び／又は、ラクトン類もしくはその加水分解開環して得られるヒドロキシカルボン酸との直接エステル化反応及び／又はエステル交換反応により得られるものが挙げられる。

[0030] 上記ジカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、ドデカン二酸、２－メチルコハク酸、２－メチルアジピン酸、３－メチルアジピン酸、３－メチルペンタン二酸、２－メチルオクタン二酸、３，８－ジメチルデカン二酸、３，７－ジメチルデカン二酸、水添ダイマー酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸類；フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、ジメチルマロン酸、グルタール

酸、トリメチルアジピン酸、２，２－ジメチルグルタール酸、イタコン酸、１，３－シクロペンタンジカルボン酸、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸、２，５－ノルボルナンジカルボン酸、１，４－ナフタール酸、ジフェニン酸、４，４’－オキシ安息香酸、ジグリコール酸、チオジプロピオン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ナフタレン２，５－ジカルボン酸、ナフタレン２，６－ジカルボン酸、ピロメリット酸モノ無水物等の芳香族ジカルボン酸類；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸類等が挙げられる。

[0031] 上記ポリカーボネートジオール類としてはポリ（１，６－ヘキシレン）カーボネート、ポリ（３－メチル－１，５－ペンチレン）カーボネート等、ポリオレフィンジオール類としてはポリブタジエングリコール、水素添加型ポリブタジエングリコール、水素添加型ポリイソプレングリコール等が挙げられる。同一分子内に水酸基を１個又は２個有する化合物のうち、特にポリエーテルジオール及び／又はポリエステルジオールが好ましい。同一分子内に水酸基を１個又は２個有する化合物の分子量は３００～３，０００、好ましくは５００～２，０００である。

[0032] 上記ポリヒドロキシ芳香族化合物としては、例えば、４，４－ビフェノール、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン、４，４’－（１－α－メチルベンジリデン）ビスフェノール、４，４’－（１－α－エチルベンジリデン）ビスフェノール、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、９，９－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フルオレン、α、α’－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１，４－ジイソプロピルベンゼン、水添ビスフェノール化合物、レソルシノール、ヒドロキノン、２，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルヒドロキノン、１，４－ジヒドロキシナフタレン、１，２，４－トリヒドロキシベンゼン、２－[ビス（４－ヒドロキシフ

ェニル）メチル]ベンジルアルコール、サリチル酸、キシリレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン等が挙げられる。

[0033] また、上記水溶性ポリエステルは、ポリエステルに重合性の不飽和カルボン酸をグラフト重合する方法、あるいは特開昭６２－２４０３１８号公報に見られるようにグリコール又は末端が水酸基のポリエステルグリコールとテトラカルボン酸二無水物とを選択的なモノエステル化反応によって鎖延長させる方法により得ることもできる。

[0034] 上記水溶性ポリエステルとしては、市販品を用いることもでき、例えば、ニチゴーポリエスターＷＲ－９６１、ＷＲ－１０３１（日本合成化学工業社製）；ペスレジンＡ－６８０、Ａ－６９０、Ａ－２１０、Ａ－６９５ＧＥ（高松油脂社製）；プラスコートＺ－７３０、Ｚ－７６０（互応化学工業社製）；バイロナールＭＤ－１１００、ＭＤ－１２００、ＭＤ－１２４５、ＭＤ－１３３５、ＭＤ－１４８０、ＭＤ－１５００、ＭＤ－１９３０、ＭＤ－１９８５、ＭＤ－２０００（東洋紡社製）等が挙げられる。

[0035] 本発明のコーティング組成物には、水溶性重合体に、ジルコニウム化合物、チタン化合物、ビスアジド化合物、ブロックイソシアネート、エポキシ化合物からなる群から選ばれる一種以上の架橋剤（以下、「架橋剤」ともいう）をさらに加えることにより、水溶性重合体の側鎖の置換基と反応させることで耐水性及び耐熱性を向上させることができる。

[0036] 上記ジルコニウム化合物としては、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウム、臭化ジルコニウム等のハロゲン化ジルコニウム；硫酸ジルコニウム、塩基性硫酸ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、オキシ酢酸ジルコニウム、オキシ炭酸ジルコニウム等の鉱酸のジルコニウム塩；ギ酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、プロピオン酸ジルコニウム、カプリル酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウム、乳酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウム、オクチル酸ジルコニウム、クエン酸ジルコニウム、リン酸ジルコニウム等の有機酸のジルコニウム塩；炭酸ジルコニウムアンモニウム、硫酸ジルコニウムナトリウム、酢酸ジル

コニウムアンモニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、炭酸ジルコニウムカリウム、シュウ酸ジルコニウムナトリウム、クエン酸ジルコニウムナトリウム、クエン酸ジルコニウムアンモニウム、ジルコニウムラクテートアンモニウム等のジルコニウム錯塩の他、一種又は二種以上のキレート化剤を配位子とするジルコニウムキレート錯体が挙げられる。

[0037] 上記キレート化剤としては、ヒドロキシカルボン酸又はその塩、アミノアルコール、アミノカルボン酸、β－ジケトン、ジメチルグリオキシム、クエン酸、酒石酸、マレイン酸、ポリヒドラジド、リン酸エステル等が挙げられる。

[0038] 上記ジルコニウムキレート錯体としては、例えば、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムモノアセチルアセトネート、ジルコニウムビスアセチルアセトネート、ジルコニウムモノエチルアセトアセテート、ジルコニウムアセテート等が挙げられる。

[0039] 上記ジルコニウム化合物の中でも、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムモノアセチルアセトネート、オキシ塩化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム及びジルコニウムラクテートアンモニウムが、安定性、水溶性及び反応性が高いので好ましい。これらのジルコニウム化合物は、一種を使用してもよいし、又は二種以上を使用してもよい。

[0040] 上記ジルコニウム化合物としては市販品を用いることもでき、例えば、酸塩化ジルコニウム、ジルコゾールＺＣ－２、ジルコゾールＺＮ、ジルコゾールＨＡ、ジルコゾールＡＣ－７、ジルコゾールＺＫ－１０、ジルコゾールＺＮ、ジルコゾールＺＡ－１０、ジルコゾールＺＡ－２０、オクチル酸ジルコニル、炭酸ジルコニル、（第一希元素化学工業社製）、オルガチックスＺＢ－１２６、オルガチックスＺＣ－７００、オルガチックスＺＣ－１２６、ＺＣ－３００（マツモトファインケミカル社製）等が挙げられる。

[0041] 上記チタン化合物としては、テトラメチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラノルマルプロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラノルマルブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テト

ラ－ｔ－ブチルチタネート、テトラオクチルチタネート、テトラ（２－エチルヘキシル）チタネート、テトラメチルチタネート等のチタンアルコキシド；チタンブチルダイマー、チタンブチルテトラマー等のチタンアルコキシドの加水分解反応により得られるオリゴマーやポリマー及びそれらの誘導体；チタンアセチルアセトナート、チタンオクチレングリコレート、チタンテトラアセチルアセトナート、チタンエチルアセトアセテート、チタントリエタノールアルミネート、シュウ酸チタン等のチタンキレート錯体；ポリヒドロキシチタンステアレート等のチタンアシレート；四塩化チタン、チタンラクテート、チタントリエタノールアミネート、ジイソプロポキシチタンビス（トリエタノールアミネート）等が挙げられる。これらのチタン化合物は、一種を使用してもよいし、又は二種以上を使用してもよい。

[0042] 上記チタン化合物としては市販品を用いることもでき、例えば、オルガチックスＴＡ－１０、オルガチックスＴＣ－１００、オルガチックスＴＣ－３００、オルガチックスＴＣ－３１０、オルガチックスＴＣ－３１５（マツモトファインケミカル社製）等が挙げられる。

[0043] 上記ビスアジド化合物としては、例えば、４’，４’－ジアジドスチルベン－２－２’－ジスルホン酸、４，４’－ジアジドベンザルアセトフェノン－２－スルホン酸、４，４’－ジアジドスチルベン－α－カルボン酸及びこれらの塩、例えばナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などの水溶性ビスアジド化合物；ｐ－フェニレンビスアジド、４，４’－ジアジドベンゾフェノン、４，４’－ジアジドスチルベン、４，４’－ジアジドフェニルメタン、４，４’－ジアジドベンザルアセトフェノン、２，６－ジ－（４’－アジドベンザル）シクロヘキサノン、２，６－ジ－（４’－アジドベンザル）－４－メチルシクロヘキサノン等の油溶性ビスアジド化合物等が挙げられる。

[0044] 上記ブロックイソシアネートとしては、イソシアネート化合物とブロック化剤を反応させて得られる化合物が挙げられる。

[0045] 上記イソシアネート化合物としては、メチルイソシアネート、エチルイソ

シアネート、プロピルイソシアネート、ｎ－ブチルイソシアネート、イソシアン酸メチル：２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、ｐ－フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、１，５－ナフチレンジイソシアネート、３，３’－ジメチルジフェニル－４，４’－ジイソシアネート、ジアニシジ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等の芳香族ジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン－４，４’－ジイソシアネート、トランス－１，４－シクロヘキシルジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート；１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リシンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；上記例示のジイソシアネートのイソシアヌレート三量化物、ビューレット三量化物、トリメチロールプロパンアダクト化物等；トリフェニルメタントリイソシアネート、１－メチルベンゾール－２，４，６－トリイソシアネート、ジメチルトリフェニルメタンテトライソシアネート等の三官能以上のイソシアネート等が挙げられる。

[0046] 上記ブロック化剤としては、従来用いられているものを用いることができ、例えば、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル等のカルボン酸エステル類、：マロン酸、アセチルアセトン、アセト酢酸エステル（アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等）等の活性メチレン化合物；ホルムアミドオキシム、アセトアミドオキシム、アセトオキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、メチルエチルケトオキシム（ＭＥＫオキシム）、メチルイソブチルケトオキシム（ＭＩＢＫオキシム）、ジメチルケトオキシム、ジエチルケトオキシム等のオキシム化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、２－エチルヘキサノール、ヘプタノール、ヘキサノール、オクタノール、イソノニルアルコール、ステアリルアルコール、ベンジルアルコール等の一価アルコール又はこれらの

異性体；メチルグリコール、エチルグリコール、エチルジグリコール、エチルトリグリコール、ブチルグリコール、ブチルジグリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、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誘導体；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、ニトロフェノール、クロロフェノール等のフェノール類又はこれらの異性体：乳酸メチル、乳酸アミル等の水酸基含有エステル；ジブチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルアミン、ジ－２－エチルヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジフェニルアミン、アニリン、カルバゾール等のアミン化合物；エチレンイミン、ポリエチレンイミン等のイミン化合物；モノメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリエチルエタノールアミン等のアルコールアミン；α－ピロリドン、β－ブチロラクタム、β－プロピオラクタム、γ－ブチロラクタム、δ－バレロラクタム、ε－カプロラクタム等のラクタム類；ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等のメルカプタン類；イミダゾール、２－エチルイミダゾール等のイミダゾール類；アセトアニリド、アクリルアミド、酢酸アミド、ダイマー酸アミド等の酸アミド類；コハク酸イミド、マレイン酸イミド、フタル酸イミド等の酸イミド類；尿素、チオ尿素、エチレン尿素等の尿素化合物；ベンゾトリアゾール類；３，５－ジメチルピラゾール等のピラゾール類等が挙げられる。これらのブロック化剤は、一種を使用してもよいし、又は二種以上を使用してもよい。

[0047] 上記エポキシ化合物としては、芳香族エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、脂肪族エポキシ化合物等のモノエポキシ化合物あるいはポリエポキシ化合物を用いることができる。

[0048] 上記架橋剤としては、１つの金属原子に対して、共有結合、水素結合などにより２座又はそれ以上の多座で配位することが可能なキレート型配位子を

有しているキレート化合物を用いることもできる。遷移金属化合物がキレート型配位子を有することで架橋反応速度が適度に調節される。キレート型配位子としては具体的には、ヒドロキシカルボン酸又はその塩、アミノアルコール、β－ジケトン等が挙げられる。

[0049] 上記架橋剤の配合量は、水溶性重合体１００質量部に対し、固形分換算で０．０１～３質量部とすることで、析出、増粘等の変化が無く、安定なため好ましい。

[0050] 本発明のコーティング組成物において、従来公知の架橋剤をさらに併用することもできる。従来公知の架橋剤としては、ポリオキサゾリン化合物、カルボジイミド化合物、ポリアミン類、ポリオール類、ジシアンジアミド誘導体、ヒドラジン化合物、ポリヒドラジド化合物（ジヒドラジド、トリヒドラジド）、アルデヒド類、メチロール化合物、活性化ビニル化合物、ポリイソシアネート系化合物、フェノール系化合物のアルキレンカーボネート化合物、多価金属塩、シランカップリング剤等の１００～１２０℃の熱乾燥温度で反応するものが挙げられる。

[0051] 本発明のコーティング組成物には、水溶性多官能（メタ）アクリレート及び水溶性多官能（メタ）アクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも１種を加えてもよい。

[0052] 上記水溶性多官能（メタ）アクリレートとしては、水に溶解する多官能（メタ）アクリレート、水分散して乳化する多官能（メタ）アクリレート、あるいはアルカリ水に溶解する多官能（メタ）アクリレートが挙げられ、構造としては、親水性の官能基であるエチレンオキサイド基、プロピレンオキサイド基、水酸基及びカルボキシル基からなる群より選ばれる一種類以上の基を分子内に有するもの、あるいはエチレンオキサイド変性、プロピレンオキサイド変性したものが挙げられる。尚、本明細書において、（メタ）アクリレートと表記したものは、アクリレート及びメタクリレートのいずれでもよいことを意味している。

[0053] 上記水溶性多官能（メタ）アクリルアミドは、水に溶解する多官能（メタ

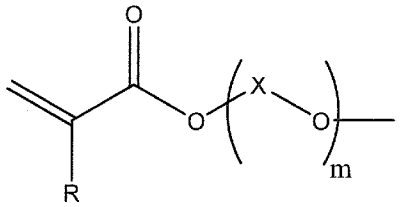
）アクリルアミド、水分散して乳化する多官能（メタ）アクリルアミド、あるいはアルカリ水に溶解する多官能（メタ）アクリルアミドが挙げられる。尚、本明細書において、（メタ）アクリルアミドの表記はアクリルアミド及びメタクリルアミドのいずれでもよいことを意味している。

[0054] 上記水溶性多官能（メタ）アクリレートとしては、例えば、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，４－シクロヘキサンジメタノール（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート及びブチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のアルキレングリコールジ（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、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート及びジブチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のジアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート；トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート及びトリブチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のトリアルキレングリコールジ（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、テトラプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート及びテトラブチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のテトラアルキレングリコールジ（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、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート及びポリブチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート；ポリエーテルトリ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオール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、ジプロピ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、カルボキシ－ポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル（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）アクリレート等が挙げられる。

[0055] 上記水溶性多官能（メタ）アクリルアミドとしては、例えば、Ｎ－[トリス（３－アクリルアミドプロポキシメチル）メチル]（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ’－ジアクリロイル－４，７，１０－トリオキサ－１，１３－トリデカンジアミン、Ｎ，Ｎ’，Ｎ’’－トリアクリロイルジエチレントリアミン、Ｎ，Ｎ’－｛[２－アクリルアミド－２－[（３－アシルアミドプロポキシ）メチル]プロパン－１，３－ジイル]ビス（オキシ）｝ビス（プロパン－１，３－ジイル）｝ジアクリルアミド、Ｎ，Ｎ’，Ｎ’’，Ｎ’’’－テトラアクリロイルトリエチレンテトラミン等が挙げられる。

[0056] 上記水溶性多官能（メタ）アクリレートの中では、下記一般式（Ｉ）で表される構造を有するものが、水との親和性が高いので好ましい。

[0057] [化3]



(I)

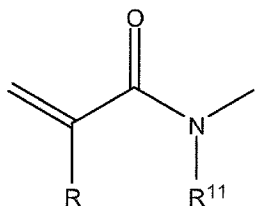
[0058] （式中、Ｒは、水素原子、メチル基又はハロゲン原子であり、Ｘは、炭素原子数１～６のアルキレン基を表し、ｍは、１～３０の数である。）

[0059] 上記一般式（Ｉ）において、炭素原子数１～６のアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等が挙げられる。

[0060] 上記一般式（Ｉ）において、ｍが５～２０であると、水との親和性が高いので好ましい。

[0061] 上記水溶性多官能（メタ）アクリルアミドの中では、下記一般式（ＩＩ）で表される構造を有するものが、水との親和性が高いので好ましい。

[0062] [化4]



(II)

[0063] （式中、Ｒは、上記一般式（Ｉ）と同じであり、R^{11}は、水素原子又は炭素原子数１～４のアルキル基を表す。）

[0064] 上記水溶性多官能（メタ）アクリレートとしては、市販のものを用いることもでき、例えば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、１，４－シクロヘキサンジメタノール（メタ）アクリレート、Ａ－ＧＬＹ－９Ｅ、Ａ－ＧＬＹ－２０Ｅ、Ａ－６００、Ａ－１０００、Ａ－ＢＰＥ－３０、ＡＴＭ－３５Ｅ、Ａ－ＰＧ５０２７Ｅ、Ａ－ＰＧ５０５４Ｅ、１４Ｇ、ＧＬＹ－９Ｅ、ＧＬＹ－２０Ｅ（新中村化学社製）、ＰＥＧ４００ＤＡ-Ｄ、ＥＢＥＣＲＹＬ１１（ダイセルオルネクス製）、９ＥＧ－Ａ、１４ＥＧ－Ａ（共栄社化学）、等が挙げられる。

[0065] 上記水溶性多官能（メタ）アクリルアミドとしては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルフォリン、ジエチル（メタ）アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドＦＦＭ－２、ＦＦＭ－３，ＦＦＭ－４，ＦＦＭ－５（富士フィルム製）等が挙げられる。

[0066] 本発明のコーティング組成物には、有機酸をさらに加えることもできる。該有機酸としては、カルボキシル基を有する弱酸性の化合物なら制限なく用いることができ、例えば、硝酸、酢酸、クエン酸、リンゴ酸、乳酸、グリコール酸、炭酸、蟻酸、シュウ酸、プロピオン酸、オクチル酸、カプリル酸、グルクロン酸、ステアリン酸、安息香酸等が挙げられる。

[0067] 上記有機酸の配合量は、水溶性重合体１００質量部に対し、固形分換算で０．０１～１質量部とすることで、析出、相分離、増粘等の変化が無いため好ましい。

[0068] 本発明のコーティング組成物には、有機塩基を加えてｐＨを調整することにより、反応を制御したり保存安定性を高めたりすることができる。該有機塩基としては、アミン化合物、イミン化合物等が挙げられる。

[0069] 本発明のコーティング組成物において、架橋剤由来の金属分が含まれることがあるが、金属含有量は、コーティング組成物中、固形分換算で０．０１

～３質量％であり、好ましくは０．１～２質量％である。

[0070] 本発明のコーティング組成物には、必要に応じて、カップリング剤、増感剤、界面活性剤、光重合開始剤等を加えることもできる。

[0071] 上記カップリング剤としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシランなどのアルキル官能性アルコキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシランなどのアルケニル官能性アルコキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、２－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等のエポキシ官能性アルコキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ官能性アルコキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプト官能性アルコキシシラン、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラノルマルブトキシドなどのチタンアルコキシド類、チタンジオクチロキシビス（オクチレングリコレート）、チタンジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）などのチタンキレート類、ジルコウニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネートなどのジルコニウムキレート類、ジルコニウムトリブトキシモノステアレートなどのジルコニウムアシレート類、メチルトリイソシアネートシランなどのイソシアネートシラン類等を用いることができる。

[0072] 上記増感剤としては、光照射により硬化する場合の、光の適応可能な波長

範囲を拡大することができる化合物であり、例えば、ベンゾフェノン、３－ヒドロキシベンゾフェノン、４－ヒドロキシベンゾフェノン、４，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、２－メチルベンゾフェノン、３－メチルベンゾフェノン、４－メチルベンゾフェノン、２，５－ジメチルベンゾフェノン、３，４－ジメチルベンゾフェノン、４－メトキシベンゾフェノン、４，４－ジメトキシベンゾフェノン、３，３－ジメチル－４－メトキシベンゾフェノン、４－フェニルベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、アセトフェノン、４－メトキシアセトフェノン、２，４－ジメトキシアセトフェノン、２，５－ジメトキシアセトフェノン、２，６－ジメトキシアセトフェノン、４，４－ジメトキシアセトフェノン、４－エトキシアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、２，２－ジエトキシアセトフェノン、２－エトキシ－２－フェニルアセトフェノン、４－フェニルアセトフェノン等のアセトフェノン類、アントラキノン、ヒドロキシアントラキノン、１－ニトロアントラキノン、アミノアントラキノン、２－クロロアントラキノン、２－メチルアントラキノン、２－エチルアントラキノン、アントラキノンスルホン酸、１，２－ベンズアントラキノン、１，４－ヒドロキシアントラキノン（キニザリン）等のアントラキノン類、アントラセン、１，２－ベンゾアントラセン、９－シアノアントラセン、９，１０－ジシアノアントラセン、２－エチル－９，１０－ジメトキシアントラセン、９，１０－ビス（フェニルエチル）アントラセン等のアントラセン類、２，３－ジクロロ－６－ジシアノ－ｐ－ベンゾキノン、２，３－ジメトキシ－５－メチル－１，４－ベンゾキノン、メトキシベンゾキノン、２，５－ジクロロ－ｐ－ベンゾキノン、２，６－ジメチル－１，４－ベンゾキノン、９，１０－フェナンスレキノン、カンファーキノン、２，３－ジクロロ－１，４－ナフトキノン、キサントン等のキノン類、チオキサンソン、２－メチルチオキサンソン、２，４－ジメチルチオキサンソン、イソプロピルチオキサンソン、２，４－ジエチルチオキサンソン、２，４－イソプロピルチオキサンソン等のチオキサン類、ジベンゾスベロン、ジベンゾスベレン、ジベンゾスベレノール、ジベンゾスベラン等のシクロヘプ

タン類、２－メトキシナフタレン、ベンゾインイソプロピルエーテル、４－ベンゾイルジフェニル、ｏ－ベンゾイル安息香酸、ｏ－ベンゾイル安息香酸メチル、４－ベンゾイル－４－メチル－ジフェニルスルフィド、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル等の芳香族化合物、及び色素系増感性物質であるクマリン系、チアジン系、アジン系、アクリジン系、キサンテン系化合物等が挙げられる。

[0073] 上記界面活性剤としては、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルカルボン酸塩等のフッ素界面活性剤、高級脂肪酸アルカリ塩、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩等のアニオン系界面活性剤、高級アミンハロゲン酸塩、第四級アンモニウム塩等のカチオン系界面活性剤、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド等の非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、シリコーン系界面活性剤等の界面活性剤を用いることができる。これらの界面活性剤は組み合わせて用いてもよい。

[0074] 上記光重合開始剤として従来既知の化合物を用いることが可能であり、例えば、特開昭５７－１９７２８９号公報、特開平６－２２８２１８号公報、特開２００９－１０２４５５号公報、特開２０１２－００７０７１号公報、特表２０１６－５１０３１４号公報、国際公開第２０１４／０５０５５１号、特開平０６－２３９９１０号公報、特開２００３－１９２７１２号公報、特開２０１６－１８５９２９号公報に記載されているものの他、ベンゾフェノン、チオキサントン、１－クロル－４－プロポキシチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、エチルアントラキノン等の水素引抜型の光重合開始剤；フェニルビフェニルケトン、１－ヒドロキシ－１－ベンゾイルシクロヘキサン（α－ヒドロキシアルキルフェノン）、ベンゾイン、ベンジルジメチルケタール、１－ベンジル－１－ジメチルアミノ－１－（４’－モルホリノベンゾイル）プロパン、２－モルホリル－２－（４’－メチルメルカプト）ベンゾイルプロパン、４－ベンゾイル－４’－メチルジフェニルスルフィド、ベンゾインブチルエーテル、２－ヒドロキシ－２

－ベンゾイルプロパン、２－ヒドロキシ－２－（４’－イソプロピル）ベンゾイルプロパン、４－ブチルベンゾイルトリクロロメタン、４－フェノキシベンゾイルジクロロメタン、ベンゾイル蟻酸メチル、１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－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、１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）－フェニル］－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン、１，７－ビス（９’－アクリジニル）ヘプタン、９－ｎ－ブチル－３，６－ビス（２’－モルホリノイソブチロイル）カルバゾール、２－メチル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－フェニル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－ナフチル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２，２－ビス（２－クロロフェニル）－４，５，４’，５’－テトラフェニル－１－２’－ビイミダゾール、アシルホスフィンオキサイド、ビスアシルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイド等の光分解型光重合開始剤を用いることができ、光分解型光重合開始剤が、反応性の点から好ましい。

上記光分解型光重合開始剤の中でも、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　２９５９、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　８１９ＤＷ（ＢＡＳＦ社製）、ＥＳＡＣＵＲＥ　ＯＮＥ、ＥＳＡＣＵＲＥ　１００１Ｍ、ＥＳＡＣＵＲＥ　ＫＩＰ　１５０、ＥＳＡＣＵＲＥ　ＤＰ　２５０（Ｌａｍｂｅｒｔｉ社）等の水溶性開始剤等が、水への親和性が高いので好ましい。

[0075] また、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて熱重合開始剤、光塩基開始剤、無機フィラー、有機フィラー、顔料、染料等の着色剤、消泡剤、増粘剤、レベリング剤、有機金属カップリング剤、チクソ剤、炭素化合物、金属微粒子、金属酸化物、難燃剤、可塑剤、光安定剤、熱安定剤、老化防止剤、エラストマー粒子、連鎖移動剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、静電防止剤、離型剤、流動調整剤、密着促進剤、水溶性防腐剤、導電性物質、不飽和モノマー等の各種樹脂添加物等を添加することができる。

[0076] 本発明のコーティング組成物は、溶媒を含んでもよい。溶媒としては、水

が好ましく、溶媒として水のみの一液であることが環境低負荷並びに有機材料上に塗布する場合、有機材料を侵さないことから好ましい。溶媒としては、さらに有機溶剤と併用することもできる。

[0077] 上記有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、ジエチルケトン、アセトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン及び２－ヘプタノン等のケトン類；エチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、１，２－ジメトキシエタン、１，２－ジエトキシエタン及びジプロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸－ｎ－プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸シクロヘキシル、乳酸エチル、コハク酸ジメチル及びテキサノール等のエステル系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル及びエチレングリコールモノエチルエーテル等のセロソルブ系溶剤；メタノール、エタノール、イソ－又はｎ－プロパノール、イソ－又はｎ－ブタノール及びアミルアルコール等のアルコール系溶剤；エチレングリコールモノメチルアセテート、エチレングリコールモノエチルアセテート、プロピレングリコール－１－モノメチルエーテル（ＰＧＭ）、プロピレングリコール－１－モノメチルエーテル－２－アセテート（ＰＧＭＥＡ）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、３－メトキシブチルアセテート及びエトキシエチルプロピオネート等のエーテルエステル系溶剤；ベンゼン、トルエン及びキシレン等のＢＴＸ系溶剤；ヘキサン、ヘプタン、オクタン及びシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤；テレピン油、Ｄ－リモネン及びピネン等のテルペン系炭化水素油；ミネラルスピリット、スワゾール＃３１０（以上、コスモ松山石油製）；及びソルベッソ＃１００（以上、エクソン化学製）；等のパラフィン系溶剤；四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエチレン、塩化メチレン及び１，２－ジクロロエタン等のハロゲン化脂肪族炭化水素系溶剤；クロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素系溶剤；カルビトール系溶剤、アニリン、トリエチルアミン、ピリジン、酢酸、アセトニトリル、二硫化炭素、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ

－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。水との相溶性がよいという観点から、アルコール系溶剤が好ましい。

[0078] 本発明のコーティング組成物は、スピンコーター、バーコーター、ロールコーター、カーテンコーター、各種の印刷、浸漬等の公知の手段で、ガラス、金属、紙、プラスチック等の支持基体上に塗布される。また、本発明のコーティング組成物は、フィルム等の支持基体上に一旦塗布した後、他の支持基体上に転写することもできる。その塗布方法に制限はない。

[0079] 透明な支持基体の材料としては、例えば、ガラス等の無機材料；ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース（ＴＡＣ）、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース等のセルロースエステル；ポリアミド；ポリカーボネート；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ－１，４－シクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン－１，２－ジフェノキシエタン－４，４’－ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリスチレン；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン；ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルケトン；ポリエーテルイミド；ポリオキシエチレン、ノルボルネン樹脂等の高分子材料が挙げられる。透明支持基体の透過率は８０％以上であることが好ましく、８６％以上であることがさらに好ましい。ヘイズは、２％以下であることが好ましく、１％以下であることがさらに好ましい。屈折率は、１．４５～１．７０であることが好ましい。

[0080] 本発明のコーティング組成物を透明支持基体上に塗布した後に光照射による硬化を行う場合、照射される光の波長、強度及び照射時間等の照射条件は、光開始剤の活性、使用される光重合性樹脂の活性等により適宜調整される。光波長としては、通常は内部にまで充分に光を進入させるために波長ピーク３５０～４００ｎｍのものが好ましく、より好ましくは波長ピーク３６０

～３８０ｎｍのものである。また、光強度としては１～５００ｍＷ／ｃｍ^{2}が好ましく、より好ましくは５～３００ｍＷ／ｃｍ^{2}であり、照射時間は１～５００秒が好ましく、より好ましくは５～３００秒である。

[0081] 本発明のコーティング組成物を透明支持基体上に塗布した後に加熱による硬化を行う場合、加熱は、５０～２００℃、好ましくは７０～１５０℃で１０秒～１時間行う。５０℃より低いと架橋反応が進行しない恐れがある。一方、２００℃より高いと、水溶性重合体の分解が起こったり、光学フィルムの透明性が下がったりする恐れがある。

[0082] 本発明のコーティング組成物の具体的な用途としては、メガネ、撮像用レンズに代表される光学材料、帯電防止フィルム、光学フィルム、導電性フィルム、保護フィルム、熱線遮蔽材、転写箔、印刷版、絶縁ワニス、絶縁シート、積層板、プリント基板、フレキシブルディスプレイ用基板、タッチパネル用基板、印刷用マスク、成形材料、パテ、建材、ネイル材料、化粧品、サイディング、ガラス繊維含浸剤、目止め剤、半導体用・太陽電池用等のパッシベーション膜、層間絶縁膜、保護膜、液晶表示装置のバックライトに使用されるプリズムレンズシート、プロジェクションテレビ等のスクリーンに使用されるフレネルレンズシート、レンチキュラーレンズシート等のレンズシートのレンズ部、又はこのようなシートを用いたバックライト等、液晶カラーフィルタの保護膜やスペーサー、ＤＮＡ分離チップ、マイクロリアクター、ナノバイオデバイス、ハードディスク用記録材料、固体撮像素子、太陽電池パネル、発光ダイオード、有機発光デバイス、電極保護材、ルミネセントフィルム、蛍光フィルム、ＭＥＭＳ素子、アクチュエーター、ホログラム、プラズモンデバイス、偏光板、偏光フィルム、配向膜、マイクロレンズ等の光学レンズ、光学素子、位相差フィルム、光コネクター、光導波路、光学的造形用注型剤、食品、飲料容器、食品用包装材、歯科材料、衛生陶器、浴槽等の住宅設備機器等を挙げることができる。コーティング剤として適用できる基材としては、例えば、金属、木材、ゴム、プラスチック、ガラス、セラミック製品、紙、布等を挙げることができる。

[0083] 本発明のコーティング組成物は、透明性に優れる硬化物を形成できることから、位相差フィルム、光導波路、光学レンズなどに代表される光学素子に有用である。特に、本発明のコーティング組成物は、位相差が小さい硬化物を形成できることから、位相差フィルムに有用である。特に、本発明のコーティング組成物は、伝搬損失が小さい硬化物を形成できることから光導波路に有用である。

[0084] 本発明のコーティング組成物を布又は紙に含浸させ、硬化させることで、耐水性、剛直性等を付与することができる。

[0085] 本発明のコーティング組成物からパターン状硬化物を製造する場合には、下記の態様により行うことができる。

パターン状硬化物を製造する一つの態様は、工程（１）として、支持基体に、現像液に対する溶解性が互いに異なる複数の組成物からなる層を、一層塗布した後に乾燥することを繰り返して塗布し、続いて工程（２）として、膜の所定部分に活性エネルギー線を照射して露光し、さらに工程（３）として、膜を複数の現像液で繰り返し処理するものである。

パターン状硬化物を製造する別の態様は、工程（１）、工程（２）及び工程（３）を行う一連の流れを複数回繰り返すもので、工程（１）における組成物は、前記一連の流れごとに、現像液に対する溶解性がそれぞれに異なるものであり、工程（３）において現像に用いる現像液は、前記一連の流れごとにそれぞれ異なるものを用いる。

パターン状硬化物を製造する別の態様は、工程（１）として、支持基体に、組成物からなる下層を塗布した後に乾燥し、続いて上層として、組成物から得られるフィルムを積層して膜を形成するもので、上層と下層を構成する組成物は、現像液に対する溶解性が互いに異なるものである。続いて工程（２）として、膜の所定部分に活性エネルギー線を照射して露光し、さらに工程（３）として、膜を複数の現像液で繰り返し処理を行う。

[0086] 本発明のパターン状硬化物を製造する方法において、工程（１）として膜を形成した後、工程（２）として露光させる前にプレキュアとして、あるい

は工程（３）として現像を行った後でポストキュアとして、加熱工程を経てもよい。

加熱は、ホットプレート上に積層物を載せ昇温したり、サーマルヘッド、クリーン・オーブン等の加熱装置を使用して、プロキシミティ方式や吸着方式、コンベア方式等があり、またそれらを組み合わせることにより行うことができる。

加熱は、５０～２００℃で数秒～１時間行う。

[0087] 上記塗布の方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、カーテンコーティング法、押し出しコーティング法、ロールコーティング法、スピンコーティング法、ディップコーティング法、バーコーティング法、ダイコーター、カーテンコーター、スプレーコーティング法、スライドコーティング法、ブレードコーティング法、グラビアコーティング法、スクリーン印刷等の印刷コーティング法、静電塗装法等の各種の印刷、浸漬等の公知の手段を用いることができる。

[0088] 上記フィルムとしては、別の支持体に組成物を塗布し、乾燥させた後、支持体からはく離させたものを用いることができ、例えばドライフィルムを用いることができる。

[0089] 上記支持体としては、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース（ＴＡＣ）、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース等のセルロースエステル； ポリアミド； ポリカーボネート；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ－１，４－シクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン－１，２－ジフェノキシエタン－４，４’－ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリスチレン；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィン； ポリメチルメタクリレート等のアクリル系樹脂； ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリエーテルスルホン；ポリエーテルケトン；ポリエーテルイミド；ポリオキシエチレン、ノルボルネン樹脂等の高分子材料

の他、金属、木材、ゴム、プラスチック、ソーダガラス、石英ガラス、セラミック製品、紙、布、キャンバス、半導体基板等を挙げることができる。

実施例

[0090] 以下、実施例等を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0091] 以下、本発明のコーティング組成物及び該コーティング組成物から得られる硬化物に関し、製造例、実施例、評価例及び比較例により具体的に説明する。

[0092] [実施例１～３１及び比較例１～７]

＜水溶性重合体水溶液の調製＞

まず、イオン交換水９００．０ｇを室温で撹拌しているところに、下記Ａ－１～Ａ－６いずれかの水溶性重合体１００．０ｇを徐々に添加した。室温で１０分間撹拌した後に、内温が８５～９０℃になるまで加熱し、その温度で１時間撹拌を継続した。溶解を確認した後、室温まで冷却した。調製した水溶液を１μｍフィルターでろ過して、下記ＰＶ－１～ＰＶ－６の水溶性重合体水溶液を得た。

Ａ－１：日本合成化学工業製　ゴーセノールＮＬ－０５（けん化度９９）

Ａ－２：日本合成化学工業製　ゴーセノールＧＬ－０５（けん化度８７）

Ａ－３：日本合成化学工業製　ゴーセネックス　Ｚ－２００（けん化度９８）

Ａ－４：日本合成化学工業製　ゴーセネックス　Ｚ－３００（けん化度９８）

Ａ－５：日本合成化学工業製　ゴーセネックス　Ｚ－１００（けん化度９９）

Ａ－６：日本合成化学工業製　ゴーセネックス　Ｚ－２２０（けん化度９２）

ＰＶ－１：Ａ－１の水溶液

ＰＶ－２：Ａ－２の水溶液

ＰＶ－３：Ａ－３の水溶液

ＰＶ－４：Ａ－４の水溶液

ＰＶ－５：Ａ－５の水溶液

ＰＶ－６：Ａ－６の水溶液

[0093] ＜コーティング組成物の調製＞

下記の表１～６に示す各成分を混合し、室温で１時間撹拌後、１μｍフィルターでろ過し、実施例及び比較例のコーティング組成物を得た。なお、表１～表６中の各成分の詳細は下記の通りである。各成分の配合量及び合計量は質量基準である。ただし、ＰＶ－１～ＰＶ－１１の配合量は、固形分換算した量である。

ＰＶ－７：ポリビニルピロリドンＫ－９０（日本触媒製）の１０質量％水溶液

ＰＶ－８：ゴーセノールＧＬ－０５にＮ－メチロールアクリルアミドをポリビニルアルコールの水酸基量に対して３．０ｍｏｌ％となるように反応させて固形分を１０質量％に調整した水溶液

ＰＶ－９：Ｇ－Ｐｏｌｙｍｅｒ　ＯＫＳ－１０８３にＮ－メチロールアクリルアミドをポリビニルアルコールの水酸基量に対して２．５ｍｏｌ％となるように反応させて固形分を１０質量％に調整した水溶液

ＰＶ－１０：Ｇ－Ｐｏｌｙｍｅｒ　ＯＫＳ－１０８３にホルミルスチリルピリジニウムをポリビニルアルコールの水酸基量に対して３．４ｍｏｌ％となるように反応させて固形分を１０質量％に調整した水溶液

ＰＶ－１１：ゴーセノールＧＬ－０５にホルミルスチリルピリジニウムをポリビニルアルコールの水酸基量に対して３．４ｍｏｌ％となるように反応させて固形分を１０質量％に調整した水溶液

Ｂ－１：オルガチックスＴＡ－１０（マツモトファインケミカル社製；テトライソプロピルチタネート、成分濃度９９％、Ｔｉ含有量１７％）

Ｂ－２：オルガチックスＴＣ－１００（マツモトファインケミカル社製；チタンアセチルアセトネート，２－プロパノール溶液（溶剤系キレート）、

成分濃度７５％、Ｔｉ含有量１０％）

Ｂ－３：オルガチックスＴＣ－３１５（マツモトファインケミカル社製；チタンラクテート，水溶液（水系キレート）、成分濃度４４％、Ｔｉ含有量８％）

Ｂ－４：オルガチックスＺＣ－７００（マツモトファインケミカル社製；ジルコニウムテトラアセチルアセトネートのトルエン／メタノール溶液（溶剤系キレート）、成分濃度２０％、Ｚｒ含有量４％）

Ｂ－５：オルガチックスＺＣ－１２６（マツモトファインケミカル社製；オキシ塩化ジルコニウムの水溶液（水系キレート）、成分濃度３０％、Ｚｒ含有量１１％）

Ｂ－６：ジルコゾールＺＮ（第一稀元素化学工業社製；オキシ硝酸ジルコニウムの水溶液、成分濃度　４６％、Ｚｒ含有量２５％）

Ｂ－７：ジルコゾールＡＣ－７（第一稀元素化学工業社製；炭酸ジルコニウムアンモニウムの水溶液、成分濃度３０％、Ｚｒ含有量１３％）

Ｂ－８：ジルコゾールＺＡ－２０（第一稀元素化学工業社製；オキシ酢酸ジルコニウムの水溶液、成分濃度３５％、Ｚｒ含有量２０％）

Ｂ－９：オルガチックスＷＳ－７００（マツモトファインケミカル製；有機チタン変性ポリエチレンイミン、成分濃度１５％、Ｔｉ含有量５％）

Ｂ－１０：日本触媒製、エポクロスＷＳ－７００（オキサゾリン化合物、固形分２５質量％）

Ｃ－１：ＤＬ－乳酸

Ｃ－２：クエン酸

Ｃ－３：酢酸

Ｃ－４：グリコール酸

Ｄ－１：５％アンモニア水

Ｄ－２：トリエチルアミン

Ｄ－３：２．３８％ＴＭＡＨ水溶液

Ｄ－４：ポリエチレンイミン７００００（純正化学製、３０％水溶液）

Ｅ－１：ヒドロキシプロピルセルロースＮＩＳＳＯ　ＨＰＣ　Ｌ（日本曹達製）の１０％水溶液

Ｅ－２：高松油脂製、ペスレジンＡ－６９０（親水基：ＣＯＯＨ、固形分２０質量％、酸価５０ｍｇＫＯＨ／ｇ）

Ｅ－３：日本合成化学工業製、ポリエスターＷ－１０３１（親水基：ＣＯＯＨ、固形分３０質量％、酸価８０ｍｇＫＯＨ／ｇ）

Ｆ－１：新中村化学工業社製　ＮＫエステル　Ａ－６００（水溶性多官能アクリレート）

Ｆ－２：新中村化学工業社製　ＮＫエステル　Ａ－ＧＬＹ－２０Ｅ（水溶性多官能アクリレート）

Ｆ－３：新中村化学工業社製　ＮＫエコノマー　Ａ－ＰＧ５０５４Ｅ（水溶性多官能アクリレート）

Ｆ－４：富士フィルム社製　ＦＦＭ－３（水溶性多官能アクリルアミド）

Ｆ－５：ＫＪケミカルズ社製　ヒドロキシエチルアクリルアミド（ＨＥＡＡ）（水溶性単官能アクリルアミド）

Ｇ－１：ＢＡＳＦ社製　ＩＲＧＡＣＵＲＥ　２９５９

Ｇ－２：Ｎ，Ｎ－ビス（２－ヒドロキシエチル）ブタン－１－アミニウム＝フェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィネート

[0094]

[表1]

表1

	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
PV-1							
PV-2							
PV-3	100	100	100	100	100	100	100
PV-4							
PV-5							
PV-6							
PV-7							
PV-8							
PV-9							
PV-10							
PV-11							
B-1							
B-2	0.2						
B-3		0.24					
B-4			0.54				
B-5				0.18			
B-6					0.08		
B-7						0.15	
B-8							0.1
B-9							
B-10							
C-1							
C-2							
C-3							
C-4							
D-1							
D-2							
D-3							
D-4							
E-1							
E-2							
E-3							
F-1							
F-2							
F-3							
F-4							
F-5							
G-1							
G-2							
合計量	100.2	100.24	100.54	100.18	100.08	100.15	100.1
相溶性	○	○	○	○	○	○	○
均一性	○	○	○	○	○	○	○
耐久性	△	△	○	○	○	○	○
液晶汚染性	△	○	○	○	○	○	○
透明性	>95	>95	>95	>95	>95	>95	>95
位相差	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5

[0095]

[表2]

表2

	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
PV-1							
PV-2							
PV-3	100	100		50			20
PV-4			100		100	30	
PV-5				50		70	80
PV-6							
PV-7							
PV-8							
PV-9							
PV-10							
PV-11							
B-1							
B-2							
B-3							0.96
B-4							
B-5	0.18	0.18		0.18			0.54
B-6		0.08	0.16	0.08	0.08		
B-7							
B-8						0.5	
B-9							
B-10							
C-1	0.01			0.02			
C-2			0.02				
C-3						0.01	
C-4					0.01		
D-1							
D-2							
D-3							
D-4							
E-1							
E-2							
E-3							
F-1							
F-2							
F-3							
F-4							
F-5							
G-1							
G-2							
合計量	100.19	100.26	100.18	100.28	100.09	100.51	101.5
相溶性	○	○	○	○	○	○	○
均一性	○	○	○	○	○	○	○
耐久性	○	○	○	○	○	○	○
液晶汚染性	○	○	○	○	△	○	○
透明性	>95	>95	>95	>95	>95	>95	>95
位相差	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5

[0096]

[表3]

表3

	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
PV-1	30						
PV-2	20						
PV-3	50		100		100	100	80
PV-4							
PV-5		100		100			
PV-6							
PV-7							20
PV-8							
PV-9							
PV-10							
PV-11							
B-1		0.12					
B-2							
B-3							
B-4							
B-5	0.9		0.16	0.16	0.16	0.16	0.18
B-6			0.15	0.15	0.15	0.15	0.08
B-7							
B-8							
B-9							
B-10							
C-1			0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
C-2							
C-3							
C-4							
D-1			0.25				0.25
D-2				0.01			
D-3					0.25		
D-4						0.1	
E-1							
E-2							
E-3							
F-1							
F-2							
F-3							
F-4							
F-5							
G-1							
G-2							
合計量	100.9	100.12	100.59	100.35	100.59	100.44	100.54
相溶性	○	△	○	○	○	○	○
均一性	○	△	○	○	○	○	○
耐久性	○	○	○	○	△	○	○
液晶汚染性	○	△	○	○	○	○	○
透明性	>95	>95	>95	>95	>95	>95	>95
位相差	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5

[0097]

[表4]

表4

	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28
PV-1							
PV-2							
PV-3	80	100	100	90	50		
PV-4					35		
PV-5							
PV-6							
PV-7							
PV-8						40	50
PV-9						40	30
PV-10							
PV-11							
B-1							
B-2							
B-3			0.1				
B-4							
B-5	0.18	0.16	0.16	0.1	0.1	0.1	
B-6	0.08	0.08	0.08			0.1	
B-7							
B-8							
B-9		0.1					0.1
B-10				1	2		
C-1	0.03	0.03	0.03				
C-2							
C-3							
C-4							
D-1	0.25	0.25	0.25				
D-2							
D-3							
D-4			0.1				
E-1	20						
E-2				10			
E-3					10		
F-1						5	
F-2						5	
F-3						10	
F-4							10
F-5							10
G-1						5	
G-2							5
合計量	100.54	100.62	100.72	101.1	97.1	105.2	105.1
相溶性	○	○	○	△	△	△	○
均一性	○	○	○	○	○	○	○
耐久性	○	○	○	△	○	○	○
液晶汚染性	○	○	○	○	△	○	○
透明性	>95	>95	>95	>95	>95	>95	>95
位相差	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5

[0098]

[表5]

表5

	実施例29	実施例30	実施例31
PV-1			
PV-2			90
PV-3	90		
PV-4		40	
PV-5		40	
PV-6			
PV-7			
PV-8			
PV-9			
PV-10	10		10
PV-11		20	
B-1			
B-2			
B-3			
B-4			
B-5	0.15	0.13	0.15
B-6	0.14	0.13	0.14
B-7			
B-8			
B-9			
B-10			
C-1	0.03	0.02	0.03
C-2			
C-3			
C-4			
D-1	0.23	0.2	0.23
D-2			
D-3			
D-4			
E-1			
E-2			
E-3			
F-1			
F-2			
F-3			
F-4			
F-5			
G-1			
G-2			
合計量	100.55	100.48	100.55
相溶性	○	○	○
均一性	○	○	○
耐久性	○	△	△
液晶汚染性	○	△	○
透明性	>95	>95	>95
位相差	<5	<5	<5

[0099]

[表6]

表6

	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
PV-1							
PV-2							100
PV-3							
PV-4							
PV-5							
PV-6							
PV-7							
PV-8							
PV-9							
PV-10							
PV-11						100	
B-1							
B-2							
B-3							
B-4							
B-5				0.18			
B-6							
B-7							
B-8							
B-9							
B-10	1	1	0.1				
C-1							
C-2							
C-3							
C-4							
D-1							
D-2							
D-3							
D-4							
E-1			80	100	80		
E-2	100		10				
E-3		100					
F-1					5		
F-2					5		
F-3					10		
F-4							
F-5		1					
G-1		0.1			5		
G-2							
合計量	101	102.1	90.1	100.18	105	100	100
相溶性	○	△	○	○	○	○	○
均一性	○	△	△	△	△	○	△
耐久性	×	×	××	××	××	×	××
液晶汚染性	×	×	△	△	△	○	○
透明性	90	88	87	85	85	92	>95
位相差	12	10	12	<5	<5	<5	<5

[0100] [コーティング組成物の評価]

上記実施例１～３１で得られたコーティング組成物及び比較例１～７で得られた比較コーティング組成物について、下記評価を行った。評価結果を表１～６に示す。

[0101]（溶液相溶性）

実施例１～３１で得られたコーティング組成物及び比較例１～７で得られた比較コーティング組成物の状態を目視で確認した。判定基準は下記の通りである。

〇：透明で均一

△：白濁

×：相溶せず（相分離）

[0102]（塗膜の均一性）

＜実施例１～２６、２９～３１及び比較例１、３、４、６、７＞

ａ１）塗膜の作製

各コーティング組成物を、ガラス基板上にスピンコーターを用いて塗布し、９０℃のホットプレートで５分間のプリベークを行った後、１４０℃で１５分間加熱を行うことで評価用基板を作製した。スピンコートの条件は、触針式形状測定器（アルバック製Ｄｅｋｔａｋ１５０）により膜厚が５．０～５．５μｍとなるように調整した。

ｂ１）塗膜の状態

作製した基板上の塗膜について、目視で表面の状態を確認すると同時に、ヘイズ測定によって評価を行った。測定には日本電色製ヘイズメーターＮＤＨ５０００を使用し、判定基準は下記の通りとした。

〇：塗膜が均一、ヘイズ１未満

△：塗膜が均一、ヘイズ１以上３未満

×：塗膜が白化あるいはムラが認められ且つヘイズ３以上

××：塗膜の一部が剥離、あるいは溶出

＜実施例２７、２８及び比較例２、５＞

ａ２）塗膜の作製

各コーティング組成物を、ガラス基板上にスピンコーターを用いて塗布し、９０℃のホットプレートで５分間のプリベークを行った後、高圧水銀ランプを用い、３６５ｎｍの波長を含む光を５００ｍＪ／ｃｍ^{2}照射し、更に１４

０℃で１５分間加熱を行うことで評価用基板を作製した。スピンコートの条件は、触針式形状測定器（アルバック製Ｄｅｋｔａｋ１５０）により膜厚が５．０～５．５μｍとなるように調整した。

ｂ２）塗膜の状態

作製した基板上の塗膜について、目視で表面の状態を確認すると同時に、ヘイズ測定によって評価を行った。測定には日本電色製ヘイズメーターＮＤＨ５０００を使用し、判定基準は下記の通りとした。

〇：塗膜が均一、ヘイズ１未満

△：塗膜が均一、ヘイズ１以上３未満

×：塗膜が白化あるいはムラが認められ且つヘイズ３以上

[0103]（耐久性）

上記ａ１）及びａ２）で作製した基板を８５℃、８５％ＲＨの条件で２４時間放置した後の塗膜の表面状態を確認すると同時に、ヘイズ測定によって評価を行った。測定には日本電色製ヘイズメーターＮＤＨ５０００を使用し、判定基準は下記の通りとした。

〇：塗膜が均一、ヘイズ１未満

△：塗膜が均一、ヘイズ１以上３未満

×：塗膜が白化あるいはムラが認められ且つヘイズ３以上

××：塗膜の一部が剥離、あるいは溶出

[0104]（液晶汚染性）

上記ａ１）及びａ２）で作製した基板の塗膜上に、下記液晶化合物Ｎｏ．１～Ｎｏ．１１よりなる液晶組成物を６０℃で２４時間接触させた後、液晶組成物を取り出した。接触前後における液晶組成物の電圧保持率（ＶＨＲ：Voltage Holding Ratio）をそれぞれ測定し、ＶＨＲの低下率（（接触前のＶＨＲ－接触後のＶＨＲ）／接触前のＶＨＲ×１００％）を求め、下記基準により評価を行った。評価は、液晶組成物を液晶評価用ＴＮセル（セル厚５μｍ、電極面積８ｍｍ×８ｍｍ配向膜ＪＡＬＳ２０９６）に注入し、ＶＨＲをＶＨＲ－１Ａ（東陽テクニカ製）を用い測定した。測定条件は、パルス電圧

幅：６０μｓ、フレーム周期：１６．７ｍｓ、波高：±５Ｖ、測定温度：２５℃とした。

○：ＶＨＲの低下率が１％未満

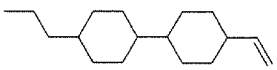
△：ＶＨＲの低下率が１～３％

×：ＶＨＲの低下率が３％超

[0105] 本発明のコーティング組成物は、ＶＨＲの低下率が低く、液晶汚染性が低いことから、液晶ディスプレイ用コーティング材及びレジスト材料として有用である。

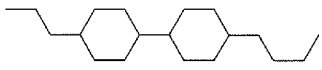
[0106] [化5]

液晶化合物No. 1



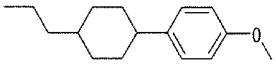
20%

液晶化合物No. 2



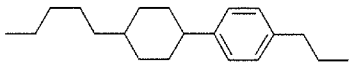
7%

液晶化合物No. 3



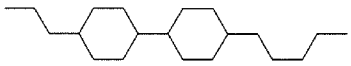
4%

液晶化合物No. 4



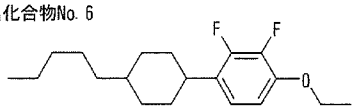
6%

液晶化合物No. 5



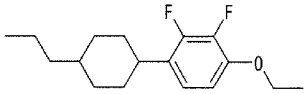
7%

液晶化合物No. 6



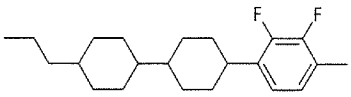
10%

液晶化合物No. 7



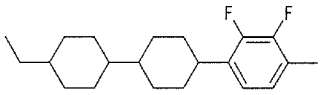
11%

液晶化合物No. 8



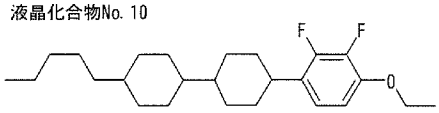
11%

液晶化合物No. 9



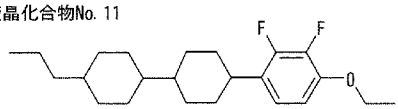
9%

液晶化合物No. 10



8%

液晶化合物No. 11



7%

[0107] （透明性）

各コーティング組成物をガラス基板上にスピンコーターを用いて塗布し、９０℃のホットプレートで５分間のプリベークを行った後、高圧水銀ランプ

を用い、３６５ｎｍの波長を含む光を５００ｍＪ／ｃｍ^{2}照射し、更に１４０℃で１５分間加熱を行うことで評価用基板を作製した。スピンコートの条件は、触針式形状測定器（アルバック製Ｄｅｋｔａｋ１５０）により膜厚が５．０～５．５μｍとなるように調整した。評価用基板の紫外可視吸収（ＵＶ－Ｖｉｓ）スペクトルを日本分光製紫外可視吸光度計Ｖ－６７０にて測定した。ガラス基板をリファレンスとし、塗膜の４００ｎｍにおける透過率を算出した。

[0108]（位相差）

各コーティング組成物をガラス基板上にスピンコーターを用いて塗布し、９０℃のホットプレートで５分間のプリベークを行った後、高圧水銀ランプを用い、３６５ｎｍの波長を含む光を５００ｍＪ／ｃｍ^{2}照射し、更に１４０℃で１５分間加熱を行うことで評価用基板を作製した。スピンコートの条件は、触針式形状測定器（アルバック製Ｄｅｋｔａｋ１５０）により膜厚が５．０～５．５μｍとなるように調整した。評価用基板の５００ｎｍにおける面内位相差Ｒ０の値を大塚電子社製　ＲＥＴＳ－１００にて測定した。

[0109]（フォトリソ性）

実施例２７及び２８で得られたコーティング組成物をガラス基板上に、触針式形状測定器（アルバック製Ｄｅｋｔａｋ１５０）により膜厚が５．０～５．５μｍとなるように条件を調整したスピンコーターを用いて塗布した後、９０℃のホットプレートで１０分間のプリベークを行なった。その後、室温まで冷却し、フォトマスク（Ｌｉｎｅ／Ｓｐａｃｅ＝５０μｍ／５０μｍ）を介し、高圧水銀ランプを用い、３６５ｎｍの波長を含む光を５００ｍＪ／ｃｍ^{2}照射し、２３℃のイオン交換水に１分間浸漬した後、エアーガンで付着した水を除去し、基板を１４０℃のオーブン内で３０分間乾燥させた。

乾燥後のパターンをレーザー顕微鏡で確認したところ、いずれのコーティング組成物で作製した基板においても、パターン状硬化物のパターン幅が５０±３μｍ以内であり、良好なパターンが得られた。

[0110]　表１～６の評価結果より、本発明のコーティング組成物は、均一性、耐久

性及び透明性に優れ、液晶汚染性が低く且つ位相差が小さい硬化物を形成できることが明らかである。

[0111] [実施例３２、３３及び比較例８]

（光導波路の作製）

焼成シリコン基板に、下記表７に示すコーティング組成物を各クラッド材料としてスピンコート法により３０μｍの厚さで積層し、光量１０ｍＷ／ｃｍ^{2}の紫外線を２００秒照射後、１２０℃にて１５分間加熱して硬化物を形成した。次いで、形成された硬化物上に、下記表７に示すコーティング組成物を各コア材料としてスピンコート法により２０μｍの厚さで積層し、ネガ型のフォトマスクを使用して、光量１０ｍＷ／ｃｍ^{2}の紫外線を４０秒照射した。水で現像し、１４０℃で３０分間加熱硬化させ、線幅２０μｍのパターン状硬化物を形成した。更に、下記表７に示すコーティング組成物を各クラッド材料としてスピンコート法によりパターン状硬化物の上面から３０μｍの厚さとなるように積層し、光量１０ｍＷ／ｃｍ^{2}の紫外線を２００秒間照射後、１４０℃にて３０分間加熱することで、シリコン基板上に光導波路を作製した。

[0112] （光導波路の光伝送損失の測定方法）

波長８５０ｎｍのアイソレータ付ＡＳＥ（Amplified Spontaneous Emission）光源を用い、カットバック法により測定した伝送損失から接続損失を差し引いて光伝送損失を算出した。測定結果を表７に示す。光伝送損失が小さいほど、長距離伝送に適しているといえる。

[0113] [表7]

表7

	実施例32	実施例33	比較例8
コア材料	実施例27	実施例28	比較例6
クラッド材料	実施例31	実施例31	実施例31
光伝送損失（dB/cm）	0.1	0.1	1.5

[0114] 表７の結果より、本発明のコーティング組成物は、水で現像可能なことから、低環境負荷であり、且つ光伝送損失が小さい硬化物を形成できることか

ら、光導波路の製造に有用である。

[0115] [実施例３４～３６及び比較例９、１０]

（コーティング紙の作製）

トイレットペーパー（春日製紙工業株式会社製　コアユース）に下記表８に示すコーティング組成物を含侵させて、２枚張り合わせ、９０℃において１時間乾燥した。乾燥後、光量１０ｍＷ／ｃｍ^{2}の紫外線を２００秒照射後、１２０℃にて１５分間加熱し、コーティング紙を得た。５ｃｍ×５ｃｍの大きさに裁断したコーティング紙を２００ｍＬのイオン交換水に投下し、メカニカルスターラーで５分間攪拌し、コーティング紙の耐水性を評価した。判定基準は下記の通りとした。評価結果を表８に示す。なお、表中のＵＶ照射なしは、上記コーティング紙の作製において、光量１０ｍＷ／ｃｍ^{2}の紫外線を照射しなかったことを意味する。また、表中の－は、未評価を意味する。

○：２枚のトイレットペーパーが接着された状態を維持していた

△：２枚のトイレットペーパーが剥離したが、形状を維持していた

×：２枚のトイレットペーパーが剥離し、更に、形状を維持できなかった

[0116] [表8]

表8

	実施例34	実施例35	実施例36	比較例9	比較例10
使用したコーティング組成物	実施例17	実施例28	実施例29	比較例7	なし
UV照射なし	○	×	△	×	×
UV照射あり	-	○	○	-	-

[0117] 表８の結果より、本発明のコーティング組成物は、紙の耐水性を向上させることから、紙用のコーティング剤として有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記（１）及び（２）からなる群から選ばれる水溶性重合体を含有するコーティング組成物。

（１）ポリビニルアルコール、その変性体又はその誘導体

（２）ポリビニルピロリドン、その変性体又はその誘導体

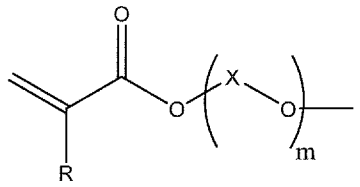
[請求項2] ジルコニウム化合物、チタン化合物、ビスアジド化合物、ブロックイソシアネート及びエポキシ化合物からなる群から選ばれる一種以上の架橋剤をさらに含有する請求項１に記載のコーティング組成物。

[請求項3] 水溶性多官能（メタ）アクリレート及び水溶性多官能（メタ）アクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも１種をさらに含有する請求項１又は２に記載のコーティング組成物。

[請求項4] カルボキシル基及び／又はカルボキシル基の塩を置換基として有する水溶性ポリエステルをさらに含有する請求項１に記載のコーティング組成物。

[請求項5] 前記水溶性多官能（メタ）アクリレートが、下記一般式（Ｉ）で表される構造を有する請求項３に記載のコーティング組成物。

[化1]

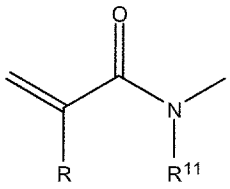


(I)

（式中、Ｒは、水素原子、メチル基又はハロゲン原子であり、Ｘは、炭素原子数１～６のアルキレン基を表し、ｍは、１～３０の数である。）

[請求項6] 前記水溶性多官能（メタ）アクリルアミドが、下記一般式（ＩＩ）で表される構造を有する請求項３に記載のコーティング組成物。

[化2]



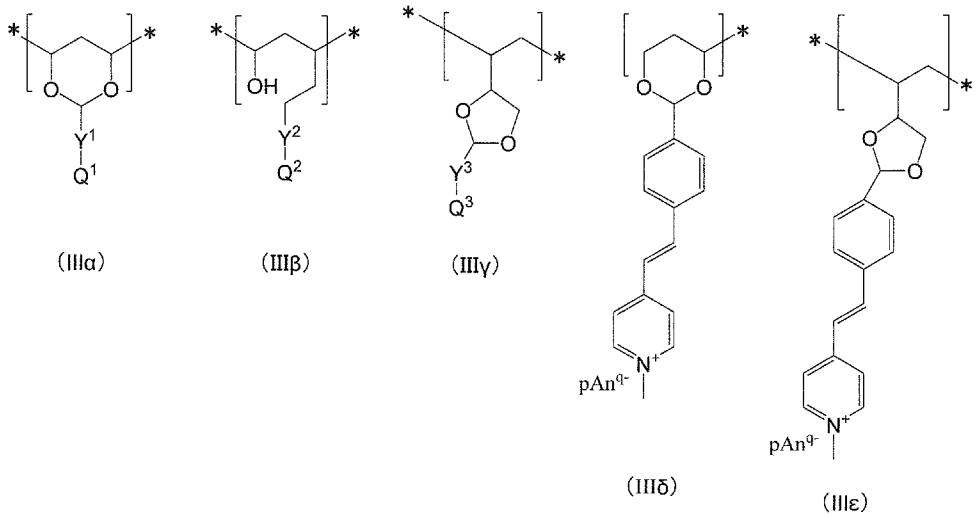
(II)

（式中、Ｒは、水素原子、メチル基又はハロゲン原子であり、R^{11}は、水素原子又は炭素原子数１～４のアルキル基を表す。）

[請求項7] 前記水溶性重合体が、側鎖にアセト酢酸エステル基又は感光性基を有するポリビニルアルコールである請求項１～６のいずれか一項に記載のコーティング組成物。

[請求項8] 前記感光性基を有するポリビニルアルコールが、下記一般式（ＩＩＩα）、（ＩＩＩβ）、（ＩＩＩγ）、（ＩＩＩδ）及び（ＩＩＩε）からなる群より選ばれる構成単位を一つ以上有する請求項７に記載のコーティング組成物。

[化3]



(IIIα) (IIIβ) (IIIγ) (IIIδ) (IIIε)

（式中、Y^1、Y^2及びY^3は、それぞれ独立に直接結合又は２価の連結基を表し、

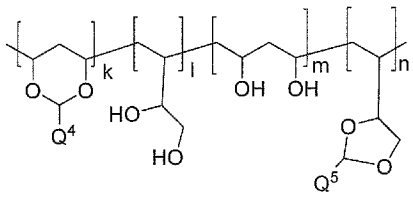
Q^1、Q^2及びQ^3は、それぞれ独立に感光性基を表し、

An^{q-}はｑ価のアニオンを表し、ｑは１又は２を表し、ｐは電荷を中性に保つ係数を表し、

＊は結合手を意味する。）

[請求項9] 前記感光性基を有するポリビニルアルコールが、下記一般式（ＩＶ）で表される水溶性重合体である請求項７又は８に記載のコーティング組成物。

[化4]



(IV)

（式中、Q^4及びQ^5は、それぞれ独立に感光性基を表し、１００＜ｋ＋ｌ＋ｍ＋ｎ＜３０００である。）

[請求項10] 上記一般式（ＩＩＩα）、（ＩＩＩβ）及び（ＩＩＩγ）におけるQ^1、Q^2及びQ^3、並びに上記一般式（ＩＶ）におけるQ^4及びQ^5が、スチルバゾリウム基、シンナモイル基、ビニル基、アクリル基、メタクリル基、アクリルアミド基又はメタアクリルアミド基、シンナミル基、シンナミリデン基、シンナミリデンアセチル基、カルコン基、クマリン基、イソクマリン基、２，５－ジメトキシスチルベン基、マレイミド基、α－フェニルマレイミド基、２－ピロン基、アジド基、チミン基、キノン基、マレイミド基、ウラシル基、ピリミジン基、スチリルピリジニウム基、又はスチリルキノリウム基から選択される請求項８又は９に記載のコーティング組成物。

[請求項11] 布又は紙に含浸される請求項１～１０のいずれか一項に記載のコーティング組成物。

[請求項12] 光学素子に使用される請求項１～１０のいずれか一項に記載のコーティング組成物。

[請求項13] 請求項１～１２のいずれか一項に記載のコーティング組成物の硬化物。

[請求項14] 請求項１～１２のいずれか一項に記載のコーティング組成物を硬化

させる工程を有する硬化物の製造方法。

[請求項15] 請求項１～１２のいずれか一項に記載のコーティング組成物のパターン状硬化物。

[請求項16] 請求項１～１２のいずれか一項に記載のコーティング組成物をパターン状に硬化させる工程を有するパターン状硬化物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/022436

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C09D129/04(2006.01)i, C08L29/04(2006.01)i, C08L29/14(2006.01)i, C08L33/00(2006.01)i, C08L39/06(2006.01)i, C09D4/06(2006.01)i, C09D7/63(2018.01)i, C09D7/65(2018.01)i, C09D139/06(2006.01)i, C09D175/04(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)
Int.Cl. C09D129/04, C08L29/04, C08L29/14, C08L33/00, C08L39/06, C09D4/06, C09D7/63, C09D7/65, C09D139/06, C09D175/04

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 2016-193985 A (ADEKA CORPORATION) 17 November 2016, claims 1-4, paragraphs [0017]-[0022], [0025], [0031], examples 1-9 (Family: none)	1, 2, 7-16
X	WO 2016/136752 A1 (ADEKA CORPORATION) 01 September 2016, paragraphs [0001], [0002], [0029], production examples 2, 3, 10-14, 17, 18, 21-30 & US 2018/0039179 A1 (paragraphs [0001], [0002], [0034], production examples 2, 3, 10-14, 17, 18, 21-30)	1, 4, 12-16

☒ 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	Date of mailing of the international search report
07 September 2018 (07.09.2018)	18 September 2018 (18.09.2018)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/022436

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-25723 A (ICHIMURA, Kunihiro) 01 February 2007, claims, paragraph [0063], examples 52-56 (Family: none)	1, 7-16
X	JP 4-240644 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 27 August 1992, claims, paragraph [0017], example 1, comparative example 2 (Family: none)	1, 3, 5, 7-16
X	JP 64-29836 A (BASF AG.) 31 January 1989, claims, examples 1, 2, table 1 & US 4957852 A (claims, examples 1, 2, table 1)	1, 3, 6-16
X	JP 2-118575 A (AUTOTYPE INTERNATIONAL LIMITED) 02 May 1990, claims, examples 1-5 & EP 313220 A2	1, 3, 5, 7-16
X	JP 11-258797 A (GOO CHEMICAL CO., LTD.) 24 September 1999, claims, paragraphs [0010]-[0042], examples & US 6136507 A (claims, columns 1-14, examples)	1, 3, 5-16
X	JP 2000-282267 A (NIPPON PAINT CO., LTD.) 10 October 2000, claims, examples (Family: none)	1, 2, 13, 14
X	JP 2002-188076 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 05 July 2002, claims, examples (Family: none)	1, 2, 13, 14
E,X	WO 2018/117138 A1 (ADEKA CORPORATION) 28 June 2018, claims, examples (Family: none)	1, 2, 7-16
P,X	WO 2018/097147 A1 (ADEKA CORPORATION) 31 May 2018, claims, examples (Family: none)	1, 3, 5-16

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０２２４３６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09D129/04(2006.01)i, C08L29/04(2006.01)i, C08L29/14(2006.01)i, C08L33/00(2006.01)i, C08L39/06(2006.01)i, C09D4/06(2006.01)i, C09D7/63(2018.01)i, C09D7/65(2018.01)i, C09D139/06(2006.01)i, C09D175/04(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.　C09D129/04, C08L29/04, C08L29/14, C08L33/00, C08L39/06, C09D4/06, C09D7/63, C09D7/65, C09D139/06, C09D175/04

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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 2016-193985 A（株式会社ＡＤＥＫＡ）2016.11.17, 請求項１～４,【００１７】～【００２２】,【００２５】,【００３１】, 実施例１～９（ファミリーなし）	1,2,7-16
X	WO 2016/136752 A1（株式会社ＡＤＥＫＡ）2016.09.01, ［０００１］, ［０００２］,［００２９］, 製造例２，３，１０～１４，１７，１８，２１～３０ & US 2018/0039179 A1([0001],[0002],[0034], Production Example 2,3,10-14,17,18,21-30)	1,4,12-16

☑　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 ０７．０９．２０１８	国際調査報告の発送日 １８．０９．２０１８
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｚ　４０４０ 青鹿　喜芳 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８０

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	JP 2007-25723 A（市村　國宏）2007.02.01，特許請求の範囲、［００６３］，実施例５２～５６（ファミリーなし）	1,7-16
X	JP 4-240644 A（東京応化工業株式会社）1992.08.27，特許請求の範囲、［００１７］，実施例１・比較例２（ファミリーなし）	1,3,5,7-16
X	JP 64-29836 A（ビーエーエスエフ・アクチエンゲゼルシヤフト）1989.01.31，特許請求の範囲、例１，２、第１表 & US 4957852 A(Claims,EXAMPLE1,2 TABLE1)	1,3,6-16
X	JP 2-118575 A（オートタイプ・インターナショナル・リミテツド）1990.05.02，特許請求の範囲、実施例１～５ & EP 313220 A2	1,3,5,7-16
X	JP 11-258797 A（互応化学工業株式会社）1999.09.24，特許請求の範囲、［００１０］－［００４２］，実施例 & US 6136507 A(Claims,第１欄-第１４欄、EXAMPLES)	1,3,5-16
X	JP 2000-282267 A（日本ペイント株式会社）2000.10.10，特許請求の範囲，実施例（ファミリーなし）	1,2,13,14
X	JP 2002-188076 A（株式会社日本触媒）2002.07.05，特許請求の範囲，実施例（ファミリーなし）	1,2,13,14
E,X	WO 2018/117138 A1（株式会社ＡＤＥＫＡ）2018.06.28，特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1,2,7-16
P,X	WO 2018/097147 A1（株式会社ＡＤＥＫＡ）2018.05.31，特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1,3,5-16