

(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
2015年10月8日(08.10.2015)



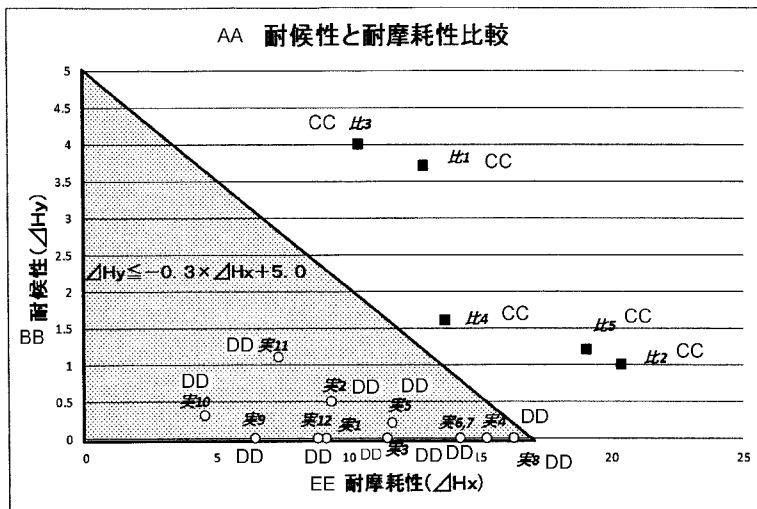
(10) 国際公開番号
WO 2015/152140 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)
C08F 290/00 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01) G02B 1/10 (2015.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/059881
- (22) 国際出願日: 2015年3月30日(30.03.2015)
- (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 2014-071226 2014年3月31日(31.03.2014) JP
- (71) 出願人: 三菱レイヨン株式会社(MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊藤 純(ITO, Jun); 〒4408601 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社内 Aichi (JP). 芹澤 昌史(SERIZAWA, Masashi); 〒4408601 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社内 Aichi (JP). 佐藤 寛之(SATOU, Hiroyuki); 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱レイヨン株式会社内 Tokyo (JP). 宮地 彬(MIYACHI, Akira); 〒4408601 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社内 Aichi (JP). 神原 リイナ(KANBARA, Riina); 〒4408601 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1080014 東京都港区芝5丁目2番2号 田町スクエア3階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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),

[続葉有]

(54) Title: CURABLE COMPOSITION, LAMINATE, AND AUTOMOBILE HEADLAMP LENS

(54) 発明の名称: 硬化性組成物、積層体及び自動車ヘッドランプレンズ



AA Comparison of weather resistance and wear resistance
 BB Weather resistance
 CC Comparative example
 DD Example
 EE Wear resistance

(57) Abstract: Provided are: a curable composition that makes it possible to form a cured film having excellent wear resistance and weather resistance; a laminate that is provided with the cured film; and an automobile headlamp lens. The curable composition makes it possible to obtain a cured film in which the relationship between a haze value (ΔHx) that is obtained by a wear resistance test and a haze value (ΔHy) that is obtained by a weather resistance test satisfies $\Delta H_y \leq -0.3 \times \Delta H_x + 5.0$ when a cured film having a thickness of 10 μm is produced.

(57) 要約: 耐摩耗性及び耐候性に優れる硬化膜を形成し得る硬化性組成物、並びに該硬化膜を備える積層体及び自動車ヘッドランプレンズを提供する。本発明に係る硬化性組成物は、膜厚10μmの硬化膜を作製した際、摩耗試験によって得られるヘイズ値ΔHxと耐候性試験によって得られるヘイズ値ΔHyとの関係が $\Delta H_y \leq -0.3 \times \Delta H_x + 5.0$ を満足する硬化膜を得ることができる。

WO 2015/152140 A1

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))

明 細 書

発明の名称：

硬化性組成物、積層体及び自動車ヘッドランプレンズ

技術分野

[0001] 本発明は硬化性組成物、積層体及び自動車ヘッドランプレンズに関する。

背景技術

[0002] ポリカーボネート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリスチレン樹脂等を含む樹脂成形品は、軽量で成形性に優れ、透明性が高く、ガラス製品に比べて耐衝撃性に優れているため、ガラスの代替として各種ランプレンズ、窓材、計器類のカバー等に用いられている。また、近年では、自動車の軽量化のため、窓ガラスやサンルーフに耐衝撃性に優れたポリカーボネート樹脂成形品が用いられている。しかし、ポリカーボネート樹脂成形品は表面の耐摩耗性が低いため、他の硬い物との接触、摩擦、引っ掻き等によって表面が損傷を受けやすく、表面に発生した損傷は商品価値を低下させる。また、ポリカーボネート樹脂成形品が自動車用部材として使用される場合には、自動車用部材は屋外で使用されるため、耐候性も重要である。ポリカーボネート樹脂は耐候性が低く、太陽光に含まれる紫外線等の活性エネルギー線により劣化し、黄変したり、表面にクラックが生じたりする。このようなポリカーボネート樹脂成形品の課題を解決するために、アクリル系、メラミン系、ウレタン系、シリコン系等の樹脂に紫外線吸収剤を添加した組成物をポリカーボネート樹脂成形品の表面に塗布し、熱、または紫外線、電子線などの活性エネルギー線を用いて硬化させ、硬化膜を形成する方法が行われている。特に活性エネルギー線を用いる硬化方法は、熱硬化法に比べて生産性に優れた等の利点があるため、広く利用されている。

[0003] しかしながら、硬化膜の耐摩耗性を高めると、硬化膜の柔軟性が低下するため、耐候性が低下する。一方、耐候性に優れた硬化膜は耐摩耗性が低い。このようなトレードオフの関係にある耐候性と耐摩耗性の両方ともをポリカ

ーポネート樹脂成形品に対して付与できる硬化膜の材料としては、アクリル系の化合物で表面処理されたシリカ粒子を含む組成物が知られている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2011-144309号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、屋外の環境に対して、さらに長期間にわたり硬化膜および基材の劣化を防ぐ観点から、硬化膜のさらなる耐摩耗性及び耐候性の向上が求められている。

[0006] 本発明は、耐摩耗性及び耐候性に優れる硬化膜を形成し得る硬化性組成物、並びに該硬化膜を備える積層体及び自動車ヘッドランプレンズを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は下記[1]～[14]である。

[0008] [1] 厚さ10 μ mの硬化膜を作製した際、下記摩耗試験によって得られるヘイズ値 ΔH_x と下記耐候性試験によって得られるヘイズ値 ΔH_y との関係が

$$\Delta H_y \leq -0.3 \times \Delta H_x + 5.0$$

を満足する硬化膜を得ることができる硬化性組成物。

[0009] [摩耗試験]

硬化膜の表面を、JIS K7204「摩耗輪によるプラスチック摩耗試験」に従って、摩耗輪CS-10F（商品名、TABER社製）を使用し、500g荷重（4.90N）で500回転摩耗する。

[0010] [耐候性試験]

硬化膜の表面に対し、耐候性試験機（装置名：メタルウェザー、型式：ダ

イプラ・メタルウェザー、KU-R4Ci-W型、ダイプラ・ウィンテス（株）製）を用いて、照射強度80mW/cm²にて144時間の耐候性試験を実施する。耐候性試験では、63℃で8時間、70℃で8時間、30℃で8時間の計24時間を1サイクルとし、6サイクルを実施する。

[0011] [ヘイズ値 ΔH_x および ΔH_y の測定]

摩耗試験又は耐候性試験前後の硬化膜の表面のヘイズ値を、ヘイズメーター（商品名：HM-65W、（株）村上色彩技術研究所製）を用いてJIS-K7105に従い4回測定し、その平均値を算出する。摩耗試験後のヘイズ値から摩耗試験前のヘイズ値を引いた値をヘイズ値 ΔH_x とする。耐候性試験後のヘイズ値から耐候性試験前のヘイズ値を引いた値をヘイズ値 ΔH_y とする。ヘイズ値 ΔH_x および ΔH_y の単位は%である。

[0012] [2] 前記 ΔH_x 及び前記 ΔH_y が、

$$\Delta H_x \geq 0 \text{ かつ } \Delta H_y \geq 0$$

の関係をさらに満足する[1]に記載の硬化性組成物。

[0013] [3] 一個以上のラジカル重合性不飽和結合を有する化合物（B）及び光重合開始剤（D）を含む[1]又は[2]に記載の硬化性組成物。

[0014] [4] JIS Z8830に規定されたBET吸着法により測定した比表面積から下記式により換算した平均一次粒子径が500nm以下の無機粒子（a）を含む[1]から[3]のいずれかに記載の硬化性組成物。

[0015] 平均一次粒子径 $d \text{ (nm)} = 6000 / (S \cdot \rho)$

S：JIS Z8830に規定されたBET吸着法により測定した比表面積（単位：cm²/g）

ρ ：無機粒子の密度（単位：g/cm³）。

[0016] [5] 前記無機粒子（a）がシリカ粒子及び/又はその表面がシランカップリング剤との反応で表面修飾されたシリカ粒子である[4]に記載の硬化性組成物。

[0017] [6] JIS Z8830に規定されたBET吸着法により測定した比表面積から換算した平均一次粒子径が500nm以下のシリカ粒子（a-1）

に、下記式（１）で表される化合物（a-2）を反応させて得られる表面修飾されたシリカ粒子（A）、

一個以上のラジカル重合性不飽和結合を有する化合物（B）、

下記式（１）で表される化合物および／またはその縮合物（C）、並びに光重合開始剤（D）

を含み、

（A）の含有量が（A）～（C）の合計100質量%に対して10～50質量%、

（B）の含有量が（A）～（C）の合計100質量%に対して50～90質量%、

（C）の含有量が（A）に対して0～0.08倍質量、

（D）の含有量が（A）～（C）の合計100質量部に対して0.01～10質量部、である硬化性組成物。



（式（１）中、 R^1 は（メタ）アクリロイル基を含む官能基、 R^2 は加水分解可能な官能基又は水酸基、 R^3 は R^1 及び R^2 以外の置換基を表す。また、 l は1～3の整数、 m は1～3の整数、 n は0～2の整数である。ただし $l+m+n=4$ である。）。

[0019] [7] （A）の含有量が（A）～（C）の合計100質量%に対して10～40質量%、

（B）の含有量が（A）～（C）の合計100質量%に対して60～90質量%、

である[6]に記載の硬化性組成物。

[0020] [8] 紫外線吸収剤（E）をさらに含み、（E）の含有量が（A）～（C）の合計100質量部に対して1～20質量部である[6]又は[7]に記載の硬化性組成物。

[0021] [9] 光安定剤（F）をさらに含み、（F）の含有量が（A）～（C）の合計100質量部に対して0.01～3質量部である[6]から[8]のい

ずれかに記載の硬化性組成物。

[0022] [10] 基材上に [1] ~ [9] のいずれかに記載の硬化性組成物の硬化膜を備える積層体。

[0023] [11] 硬化膜の厚さが 5 ~ 20 μm である [10] に記載の積層体。

[0024] [12] 樹脂成形品の表面に [1] ~ [9] のいずれかに記載の硬化性組成物の硬化膜を備える自動車ヘッドランプレンズ。

[0025] [13] 硬化膜の厚さが 5 ~ 20 μm である [12] に記載の自動車ヘッドランプレンズ。

[0026] [14] 前記樹脂成形品がポリカーボネート樹脂成形品である [12] 又は [13] に記載の自動車ヘッドランプレンズ。

発明の効果

[0027] 本発明によれば、耐摩耗性及び耐候性に優れる硬化膜を形成し得る硬化性組成物、並びに該硬化膜を備える積層体及び自動車ヘッドランプレンズを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]実施例 1 ~ 12 および比較例 1 ~ 5 の耐候性および耐摩耗性の関係を示した図である。

発明を実施するための形態

[0029] 本発明者らは前記課題を解決するため鋭意検討した結果、前記表面修飾されたシリカ粒子の調製において含まれる、シリカ粒子に表面修飾されなかった化合物の量を少なくすることで、優れた耐摩耗性、耐候性及び密着性を有する硬化膜が得られることを見出した。

[0030] 本発明に係る硬化性組成物は、厚さ 10 μm の硬化膜を作製した際、下記耐摩耗試験によって得られるヘイズ値 ΔH_x と下記耐候性試験によって得られるヘイズ値 ΔH_y との関係が、 $\Delta H_y \leq -0.3 \times \Delta H_x + 5.0$ を満足する硬化膜を得ることができる。 ΔH_y は、 $\Delta H_y \leq -0.3 \times \Delta H_x + 4.5$ を満足することが好ましく、 $\Delta H_y \leq -0.3 \times \Delta H_x + 4.0$ を満足することがより好ましい。

[0031] 本発明において、耐摩耗性は、下記方法で厚さ $10\mu\text{m}$ の硬化膜を作製し、下記に示す摩耗試験によって得られたヘイズ値 ΔH_x で評価する。また、耐候性は、下記方法で厚さ $10\mu\text{m}$ の硬化膜を作製し、下記に示す耐候性試験によって得られたヘイズ値 ΔH_y で評価する。

[0032] [硬化膜の作製]

硬化性組成物をポリカーボネート樹脂射出成形板（商品名：パンライトL-1225Z-100、クリヤー、帝人（株）製、厚さ 3mm ）に26号バーコーターで塗布し、 60°C の乾燥機中で90秒加熱乾燥する。次に、空気雰囲気中において高圧水銀灯を用い、 $1,800\text{mJ}/\text{cm}^2$ （波長 $320\sim 380\text{nm}$ の紫外線積算エネルギー、UV-351（製品名、オーク（株）製）にて測定）の紫外線を照射し、厚さが $10\mu\text{m}$ の硬化膜を備える耐摩耗性ポリカーボネート樹脂板（積層体）を作製する。該硬化膜に対して、下記摩耗試験及び下記耐候性試験を実施する。

[0033] [摩耗試験]

硬化膜の表面を、JIS K7204「摩耗輪によるプラスチック摩耗試験」に従って、摩耗輪CS-10F（商品名、TABER社製）を使用し、 500g 荷重（ 4.90N ）で500回転摩耗する。

[0034] [耐候性試験]

硬化膜の表面に対し、耐候性試験機（装置名：メタルウェザー、型式：ダイプラ・メタルウェザー、KU-R4Ci-W型、ダイプラ・ウィンテス（株）製）を用いて、照射強度 $80\text{mW}/\text{cm}^2$ にて144時間の耐候性試験を実施する。耐候性試験では、 63°C で8時間、 70°C で8時間、 30°C で8時間の計24時間を1サイクルとし、6サイクルを実施する。

[0035] [ヘイズ値 ΔH_x および ΔH_y の測定]

摩耗試験又は耐候性試験前後の硬化膜の表面のヘイズ値を、ヘイズメーター（商品名：HM-65W、（株）村上色彩技術研究所製）を用いてJIS-K7105に従い4回測定し、その平均値を算出する。摩耗試験後のヘイズ値から摩耗試験前のヘイズ値を引いた値をヘイズ値 ΔH_x とする。耐候性

試験後のヘイズ値から耐候性試験前のヘイズ値を引いた値をヘイズ値 ΔH_y とする。ヘイズ値 ΔH_x および ΔH_y の単位は%である。通常 $\Delta H_x \geq 0$ かつ $\Delta H_y \geq 0$ を満たす。

[0036] 本発明に係る硬化性組成物に含まれる各成分について以下に説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、本発明において「(メタ)アクリル」とは、「アクリル」又は「メタクリル」を意味する。

[0037] 本発明に係る硬化性組成物は、一個以上のラジカル重合性不飽和結合を有する化合物(B) (以下(B)成分とも示す)及び光重合開始剤(D) (以下(D)成分とも示す)を含むことが、短時間で耐摩耗性および耐候性に優れた硬化膜を作製できるため好ましい。

[0038] また、本発明に係る硬化性組成物は、JIS Z 8830に規定されたBET吸着法により測定した比表面積から下記式により換算した平均一次粒子径が500nm以下の無機粒子(a) (以下(a)成分とも示す)を含むことが、硬化性組成物の硬化膜の耐摩耗性向上の観点から好ましい。

[0039] 平均一次粒子径 $d \text{ (nm)} = 6000 / (S \cdot \rho)$

S : JIS Z 8830に規定されたBET吸着法により測定した比表面積
(単位 : cm^2/g)

ρ : 無機粒子の密度 (単位 : g/cm^3)

なお、無機粒子の密度は、日本化学会編、化学便覧 応用編、改訂3版、東京、丸善、1980、2 無機工業薬品、に記載されている真比重の値を利用する。

[0040] [(B)成分]

(B)成分は、一個以上のラジカル重合性不飽和結合を有する化合物である。(B)成分は、一個以上のラジカル重合性不飽和結合を有するモノマーやオリゴマーであれば特に限定されない。(B)成分としては、例えば(メタ)アクリレート、スチレン化合物、マレイミド化合物、フマル酸エステル等が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

- [0041] (メタ) アクリレートは、単官能 (メタ) アクリレート、多官能 (メタ) アクリレートのいずれであってもよい。
- [0042] 単官能 (メタ) アクリレートとしては、例えば、エチル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、エチルヘキシル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、イソボニル (メタ) アクリレート、テトラフルフリル (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールモノ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールモノ (メタ) アクリレート等が挙げられる。
- [0043] 多官能 (メタ) アクリレートとしては、例えば、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、テトラ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、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 (n=2~15) ジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (n=2~15) ジ (メタ) アクリレート、ポリブチレングリコール (n=2~15) ジ (メタ) アクリレート、2, 2-ビス (4- (メタ) アクリロキシエトキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス (4- (メタ) アクリロキシジエトキシフェニル) プロパン、トリメチロールプロパンジアクリレート、ビス (2- (メタ) アクリロキシエチル) -ヒドロキシエチル-イソシアヌレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリス (2- (メタ) アクリロキシエチル) イソシアヌレート、ペンタエリスリトールジ (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、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ジ (メタ) アクリレート、ジ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、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 (ジペンタエリスリトールと ϵ -カプロラクトンとの付加物の (メタ) アクリレート化物)、カプロラク

トン変性ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0044] また、上記以外にも、（メタ）アクリレートとしては、ビスフェノールA型ジエポキシと（メタ）アクリル酸とを反応させたエポキシジ（メタ）アクリレート等のエポキシポリ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体に2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートを反応させたウレタントリ（メタ）アクリレート、イソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートとを反応させたウレタンジ（メタ）アクリレート、イソホロンジイソシアネートとペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートとを反応させたウレタンヘキサ（メタ）アクリレート、ジシクロメタンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとを反応させたウレタンジ（メタ）アクリレート、ジシクロメタンジイソシアネートとポリ（ $n=6\sim 15$ ）テトラメチレングリコールとのウレタン化反応物に2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートを反応させたウレタンジ（メタ）アクリレート等のウレタンポリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタンとコハク酸及び（メタ）アクリル酸とを反応させたポリエステル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンとコハク酸、エチレングリコール、及び（メタ）アクリル酸とを反応させたポリエステル（メタ）アクリレート等のポリエステルポリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0045] これらの中でも、（B）成分としては、重合性に優れ、室温付近でも硬化させやすい観点から、（メタ）アクリレートが好ましい。それらの中でも多官能（メタ）アクリレートがさらに好ましく、それら中でもトリス（2-（メタ）アクリロキシエチル）イソシアヌレート、ジペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジ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、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 (ジペンタエリスリトールと ϵ -カプロラクトンとの付加物の (メタ) アクリレート化物)、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート等がより好ましい。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0046] [(D) 成分]

(D) 成分は光重合開始剤である。(D) 成分は活性エネルギー線の照射によりラジカルを発生し、重合性モノマー及びオリゴマーを重合できれば特に限定されず、硬化性組成物中における相溶性の観点から適宜選択することができる。

[0047] (D) 成分としては、例えば、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、アセトイン、ブチロイン、トルオイン、ベンジル、ベンゾフェノン、*p*-メトキシベンゾフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (ベンジルジメチルケタール)、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、メチルフェニルグリオキシレート、エチルフェニルグリオキシレート、4, 4-ビス (ジメチルアミノベンゾフェノン)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン等のカルボニル化合物；テトラメチルチウラムジスルフィド等の硫黄化合物；アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ジターシャリーブチルパーオキシド等のパーオキシド化合物；2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、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ホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド化合物等が挙げられる。

[0048] これらの中でも、(D) 成分としては、カルボニル化合物、アシルホスフ

インオキサイド化合物が好ましい。それらの中でも、(D)成分としては、ベンゾフェノン、メチルフェニルグリオキシレート、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドがより好ましい。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0049] [(a)成分]

(a)成分である無機粒子の平均一次粒子径は、硬化膜の透明性の観点から500nm以下である。該無機粒子の平均一次粒子径は、100nm以下であることが好ましく、50nm以下であることがより好ましい。該無機粒子としては、シリカ粒子、アルミナ粒子、銀粒子、金粒子、酸化銅粒子、酸化鉄粒子、酸化コバルト粒子、酸化チタン粒子、酸化亜鉛粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化セリウム粒子、ヒドロキシアパタイト粒子、フラーレン粒子、グラフェン粒子、酸化グラフェン粒子、カーボンナノチューブ粒子、ダイヤモンド粒子、メソポーラスカーボン粒子、SiC粒子、TiC粒子などが挙げられる。これらの無機粒子は表面修飾されていてもいなくても良い。それらの中でも、耐摩耗性や硬化膜の透明性の観点から、シリカ粒子及び/又はその表面がシランカップリング剤との反応で表面修飾されたシリカ粒子が好ましく、後述する表面修飾されたシリカ粒子(A)がさらに好ましい。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0050] 本発明に係る硬化性組成物は、JIS Z8830に規定されたBET吸着法により測定した比表面積から換算した平均一次粒子径が500nm以下のシリカ粒子(a-1)(以下(a-1)成分とも示す)に、下記式(1)で表される化合物(a-2)(以下(a-2)成分とも示す)を反応させて得られる表面修飾されたシリカ粒子(A)(以下(A)成分とも示す)、前記一個以上のラジカル重合性不飽和結合を有する化合物(B)、下記式(1)で表される化合物および/またはその縮合物(C)(以下(C)成分とも示す)、並びに前記光重合開始剤(D)を以下の含有量で含むことが、耐摩

耗性及び耐候性により優れる硬化膜が得られる観点から好ましい。(A)成分の含有量が(A)～(C)成分の合計100質量%に対して10～50質量%、(B)成分の含有量が(A)～(C)成分の合計100質量%に対して50～90質量%、(C)成分の含有量が(A)成分に対して0～0.08倍質量、(D)成分の含有量が(A)～(C)成分の合計100質量部に対して0.01～10質量部である。

[0051] $R^1_l - SiR^2_m R^3_n$ (1)

式(1)中、 R^1 は(メタ)アクリロイル基を含む官能基、 R^2 は加水分解可能な官能基又は水酸基、 R^3 は R^1 及び R^2 以外の置換基を表す。また、 l は1～3の整数、 m は1～3の整数、 n は0～2の整数である。ただし $l+m+n=4$ である。

[0052] [(A)成分]

(A)成分は、表面修飾されたシリカ粒子であって、(a-1)成分と(a-2)成分とを反応させて得られる。該反応により、シリカ粒子である(a-1)成分の表面は(a-2)成分により化学修飾される。

[0053] 硬化性組成物中の(A)成分の含有量は、硬化膜を形成した際に耐摩耗性と耐候性との両立が可能となる観点から、(A)～(C)成分の合計100質量%に対して10～50質量%である。該含有量は、高い耐摩耗性を得るために12質量%以上が好ましく、15質量%以上がより好ましい。また該含有量はクラック等の外観不具合発生抑制の観点から40質量%以下が好ましく、35質量%以下がより好ましい。

[0054] [(a-1)成分]

(a-1)成分は、平均一次粒子径が500nm以下のシリカ粒子である。該シリカ粒子の平均一次粒子径は、硬化膜の透明性の観点から500nm以下である。該シリカ粒子の平均一次粒子径は、100nm以下であることが好ましく、50nm以下であることがより好ましい。なお、該シリカ粒子の平均一次粒子径はBET吸着法による比表面積測定値(JIS Z8830に準ずる)から換算した値であり、前記無機粒子(a)における測定方法

と同様である。

[0055] このようなシリカ粒子としては、例えばコロイダルシリカが挙げられる。ここで、コロイダルシリカとは、無水ケイ酸の超微粒子を適当な液状溶剤に分散させたものを示す。コロイダルシリカは、水に分散させた形態や、有機溶剤に分散させた形態で用いられることができる。しかしながら、(a-2)成分であるシランカップリング剤を均一に分散できる観点から、コロイダルシリカは有機溶剤に分散させた形態で用いられることが好ましい。

[0056] 有機溶剤としては、メタノール、イソプロピルアルコール、n-ブタノール、エチレングリコール、ジメチルアセトアミド、エチレングリコールモノn-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、キシレン、トルエン等が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。なお、蒸留によって表面修飾されたシリカ粒子溶液の固形分濃度を調整できる観点から、有機溶剤の沸点は150℃以下であることが好ましい。

[0057] 有機溶剤に分散させた形態のコロイダルシリカとしては、例えば、メタノール分散シリカゾル(MA-ST、MA-ST-M)、イソプロピルアルコール分散シリカゾル(IPA-ST、IPA-ST-L、IPA-ST-ZL、IPA-ST-UP)、エチレングリコール分散シリカゾル(EG-ST、EG-ST-L)、ジメチルアセトアミド分散シリカゾル(DMAC-ST、DMAC-ST-L)、キシレン/ブタノール分散シリカゾル(XBA-ST)、メチルエチルケトン分散シリカゾル(MEK-ST、MEK-ST-L、MEK-ST-ZL、MEK-ST-UP)、メチルイソブチルケトン分散シリカゾル(MIBK-ST)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート分散シリカゾル(PMA-ST)、酢酸エチル分散シリカゾル(EAC-ST)(以上カッコ内は日産化学工業(株)の製品名)等が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0058] [(a-2)成分]

(a-2)成分は、下記式(1)で表される化合物である。

[0059] $R^1_l - SiR^2_m R^3_n$ (1)

式(1)中、 R^1 は(メタ)アクリロイル基を含む官能基、 R^2 は加水分解可能な官能基又は水酸基、 R^3 は R^1 及び R^2 以外の置換基を表す。また、 l は1~3の整数、 m は1~3の整数、 n は0~2の整数である。ただし $l+m+n=4$ である。

[0060] (a-2)成分である(メタ)アクリロイル基を有するシランカップリング剤は、加水分解してシラノール化合物とし、(a-1)成分であるシリカ粒子と脱水縮合反応させることにより、得られた表面修飾されたシリカ粒子(A)成分と、(B)成分との分散均一性を向上させることができる。また、(B)成分中のラジカル重合性不飽和結合と化学結合形成が可能な、活性エネルギー線硬化性を有する反応性シリカ粒子を形成することができる。

[0061] R^1 としては、(メタ)アクリロイルアルキル基、(メタ)アクリロイルオキシアルキル基等が挙げられる。(メタ)アクリロイルアルキル基および(メタ)アクリロイルオキシアルキル基のアルキル基としては、炭素数1~10のアルキル基が挙げられる。(メタ)アクリロイルアルキル基としては、例えば(メタ)アクリロイルメチル基、(メタ)アクリロイルエチル基、(メタ)アクリロイルプロピル基、(メタ)アクリロイルブチル基等が挙げられる。(メタ)アクリロイルオキシアルキル基としては、例えば(メタ)アクリロイルオキシメチル基、(メタ)アクリロイルオキシエチル基、(メタ)アクリロイルオキシプロピル基等が挙げられる。式(1)において R^1 の l が2又は3である場合には、 R^1 は互いに同じ基であってもよく、異なる基であってもよい。

[0062] R^2 の加水分解可能な官能基とは、水との反応によって水酸基に置き換わることができる官能基を示す。 R^2 の加水分解可能な官能基としては、例えば、ハロゲン基、アルコキシ基、エステル基等が挙げられる。ハロゲン基としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。アルコキシ基としては、

メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ等が挙げられる。これらの中でも、 R^2 の加水分解可能な官能基としてはアルコキシ基が好ましい。式(1)において R^2 の m が2又は3である場合には、 R^2 は互いに同じ基であってもよく、異なる基であってもよい。

[0063] R^3 は任意の置換基であり、 R^1 及び R^2 以外の置換基である。 R^3 としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基が挙げられる。

[0064] (a-2)成分としては、例えば、2-(メタ)アクリロイルエチルメチルジメトキシシラン、2-(メタ)アクリロイルエチルトリメトキシシラン、2-(メタ)アクリロイルエチルメチルジエトキシシラン、2-(メタ)アクリロイルエチルトリエトキシシラン、2-(メタ)アクリロイルエチルトリヒドロキシシラン、2-(メタ)アクリロイルエチルエチルジメトキシシラン、2-(メタ)アクリロイルエチルプロピルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルプロピルメチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルプロピルメチルジエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルプロピルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルプロピルトリヒドロキシシラン、3-(メタ)アクリロイルプロピルエチルジメトキシシラン、3-(メタ)アクリロイルプロピルプロピルジメトキシシラン、4-(メタ)アクリロイルブチルメチルジメトキシシラン、4-(メタ)アクリロイルブチルトリメトキシシラン、4-(メタ)アクリロイルブチルメチルジエトキシシラン、4-(メタ)アクリロイルブチルトリエトキシシラン、4-(メタ)アクリロイルブチルトリヒドロキシシラン、4-(メタ)アクリロイルブチルエチルジメトキシシラン、4-(メタ)アクリロイルブチルプロピルジメトキシシラン、が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0065] また、(a-2)成分としては、式(1)における $m=3$ のシランカップリング剤(この場合、必然的に $l=1$ 、 $n=0$ である。)を用いることが好ましい。 $m=3$ のシランカップリング剤は、 $m=1$ 又は2のシランカップリ

ング剤より加水分解し易く、かつ、シリカ粒子（ $a-1$ ）との反応性に優れるため、シリカ粒子（ $a-1$ ）に対する表面修飾効果が高くなる。このため、 $m=3$ のシランカップリング剤により表面修飾されたシリカ粒子（A）を用いた硬化性組成物は、安定性に優れ、その硬化膜は耐摩耗性および耐候性に優れる。その中でも（ $a-2$ ）成分としては、入手の容易さの観点から、2-（メタ）アクリロイルエチルトリメトキシシラン、2-（メタ）アクリロイルエチルトリエトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルプロピルトリメトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルプロピルトリエトキシシランが好ましい。

[0066] （A）成分である、表面修飾されたシリカ粒子の製造方法は特に限定されない。例えば、溶剤に分散させた（ $a-1$ ）成分に、前記（ $a-2$ ）成分を加えて混合し、加水分解及び脱水縮合反応を行う方法が挙げられる。

[0067] 前記方法において、分散液中の（ $a-1$ ）成分の含有量（固形分）は、10～70質量%であることが好ましい。また、（ $a-1$ ）成分の分散安定性が向上する観点から、該含有量は15～60質量%であることがより好ましい。

[0068] 使用する（ $a-1$ ）成分にもよるが、（ $a-2$ ）成分の使用量は、（A）成分を製造する際に（ $a-1$ ）成分との未反応物が少なくなるような量であることが好ましい。例えば、（ $a-2$ ）成分の使用量は、（ $a-1$ ）成分100質量部に対し5～50質量部が好ましく、5～20質量部がより好ましい。

[0069] 加水分解及び脱水縮合反応の方法としては、例えば（ $a-1$ ）成分の分散溶剤、水及び加水分解反応によって生じた低級アルコールを、大気圧又は減圧下で、トルエン等の非極性溶剤とともに共沸留出させ、分散溶剤を非極性溶剤に置換した後、加熱下で攪拌する方法が挙げられる。

[0070] 加水分解反応では、（ $a-1$ ）成分または（ $a-2$ ）成分に水が含まれる場合は水を添加しなくても良いが、反応を進行させるために水を添加することが好ましい。水の添加量は（ $a-2$ ）成分のモル数に対して0.1～5倍

であることが好ましい。また、加水分解反応では触媒がなくても良いが、必要に応じて (a-2) 成分 1 モルに対し 0.5 ~ 0.6 モルの 0.001 ~ 0.1 mol/L の塩酸又は酢酸水溶液等の加水分解触媒を加え、室温又は加熱下で攪拌することが好ましい。

[0071] [(B) 成分の含有量]

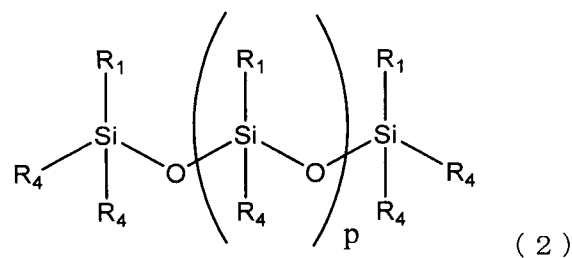
硬化性組成物中の (B) 成分の含有量は、硬化膜を形成した際に耐摩耗性と耐候性との両立が可能となる観点から、(A) ~ (C) 成分の合計 100 質量%に対して 50 ~ 90 質量%である。該含有量は、55 ~ 90 質量%が好ましく、60 ~ 90 質量%がより好ましく、65 ~ 88 質量%がさらに好ましい。

[0072] [(C) 成分]

(C) 成分は、(A) 成分を製造する過程で使用される (a-2) 成分および/または (A) 成分を製造する過程で生成する副生物であり、前記式 (1) で表される化合物および/またはその縮合物である。(C) 成分としては、例えば (A) 成分を合成した際に (a-1) 成分に被覆されなかった未反応の (a-2) 成分や、硬化性組成物を調製する際に別途添加される化合物等が挙げられる。(C) 成分は (a-2) 成分と同じであってもよく、異なってもよい。

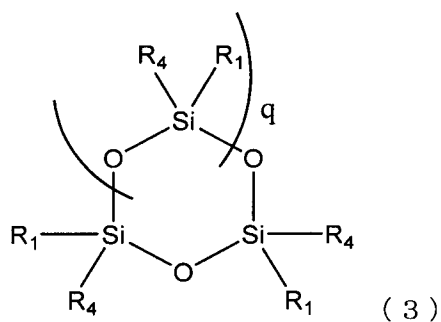
[0073] 前記式 (1) で表される化合物の縮合物の例としては、下記式 (2) ~ (4) に示される化合物が挙げられる。

[0074] [化1]



[0075] 式(2)中、 R_1 は(メタ)アクリロイル基を含む官能基、 R_4 は R_1 、前記式(1)における R^2 、前記式(1)における R^3 、OH又は R_7 のいずれかの置換基を表す。なお、 R_7 は(A)成分合成時あるいは塗料に含まれるアルコキシ基等のアルコール由来の構造を表し、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、 i -ブトキシ基、 t -ブトキシ基、1-メトキシ-2-プロポキシ基が挙げられる。また、 p は0~10の整数を表す。

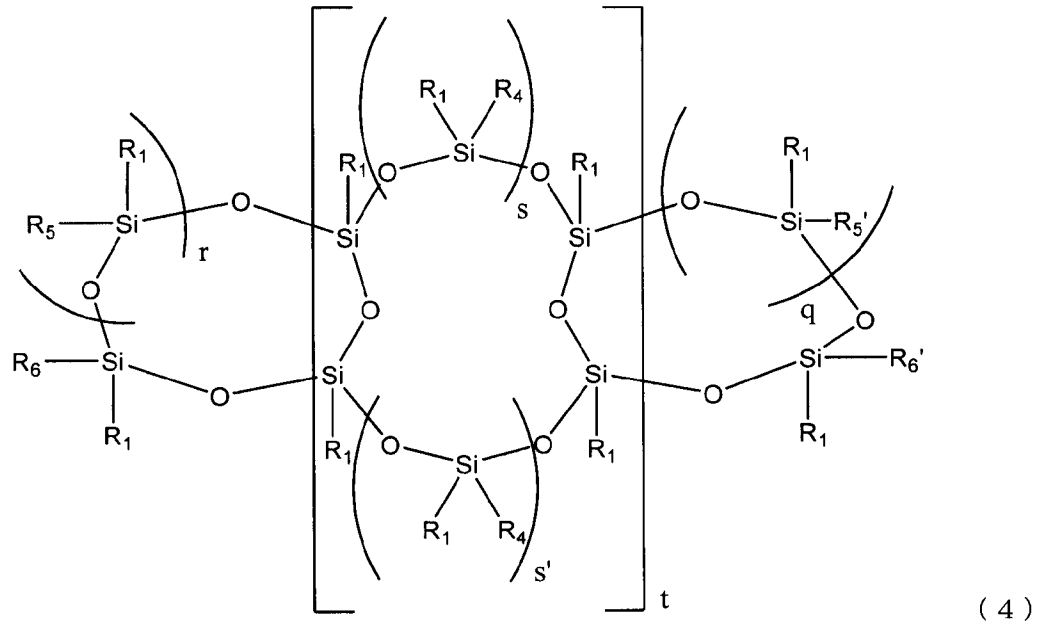
[0076] [化2]



[0077] 式(3)中、 R_1 および R_4 は式(2)と同義である。 q は0~10の整数を表す。

[0078]

[化3]



[0079] 式(4)中、 R_1 および R_4 は式(2)と同義である。 R_5 、 $R_{5'}$ は、 R_1 、前記式(1)における R_2 、前記式(1)における R_3 、OH又は前記式(2)における R_7 のいずれかの置換基あるいは R_5 と $R_{5'}$ がエーテル結合で結合していることを表す。また、 R_6 、 $R_{6'}$ は、 R_1 、前記式(1)における R_2 、前記式(1)における R_3 、OH又は前記式(2)における R_7 のいずれかの置換基あるいは R_6 と $R_{6'}$ がエーテル結合で結合していることを表す。 r および q は0~10の整数かつ $r+q \geq 1$ を表し、 s および s' は0~10の整数を表し、 t は0~10の整数を表す。

[0080] 硬化性組成物中の(C)成分の含有量は、硬化膜の耐候性向上の観点から、(A)成分に対して0.08倍質量以下である。また、該含有量は0.06倍質量以下が好ましく、0.04倍質量以下がより好ましい。(C)成分の含有量は少ないほど硬化膜の耐候性が向上するため、(C)成分は含まなくてもよい。なお、(A)成分を合成する際に(a-1)成分に被覆されなかった未反応の(a-2)成分を完全に取り除くことは容易でないことか

ら、(C)成分の含有量はできるだけ減らすことが好ましい。(C)成分の含有量を減らすためには、(a-2)成分の使用量を減らし、かつより低沸点で水で共沸する溶媒を選択して加水分解反応および脱水縮合反応をすることが好ましい。このような溶媒としては、酢酸エチル、メチルエチルケトン、エタノール、イソプロパノール等が挙げられ、この中でも酢酸エチル、メチルエチルケトンがより好ましい。なお、(C)成分の含有量は以下の方法により測定することができる。

[0081] [(C)成分の含有量の測定方法]

ヘキサンに(a-1)成分と(a-2)成分とを反応させた反応液を加えて再沈殿操作を行う。固液分離した後、ヘキサン溶液を濃縮乾燥させ、(C)成分を得る。(a-1)成分と(a-2)成分とを反応させた反応液の質量と得られた(C)成分の質量との比から(C)成分の含有量を算出する。

[0082] [(D)成分の含有量]

硬化性組成物中の(D)成分の含有量は、(A)～(C)成分の合計100質量部に対して0.01～10質量部である。該含有量は0.01～8質量部が好ましく、1～7質量部がより好ましく、2～6質量部がさらに好ましい。

[0083] 硬化性組成物は、耐候性及び耐久性をより改善する目的で、さらに紫外線吸収剤(E)(以下(E)成分とも示す)、光安定剤(F)(以下(F)成分とも示す)を含むことが好ましい。

[0084] [(E)成分]

(E)成分は紫外線吸収剤である。(E)成分は特に限定されず、硬化性組成物に均一に溶解し、かつその耐候性が良好であれば使用可能である。(E)成分としては、硬化性組成物に対する溶解性が良好であり、耐候性改善効果が高い観点から、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、ヒドロキシフェニルトリアジン系、サリチル酸フェニル系、又は安息香酸フェニル系から誘導された化合物であって、それらの最大吸収波長が240～380nmの範囲である紫外線吸収剤が好ましい。特に、硬化性組成物中に多量に含

有させることができる観点から、(E)成分としてはベンゾフェノン系、ヒドロキシフェニルトリアジン系の紫外線吸収剤が好ましい。また、基材としてポリカーボネート等を用いた場合にその黄変を防ぐことができる観点から、(E)成分としてはベンゾトリアゾール、ヒドロキシフェニルトリアジン系の紫外線吸収剤が好ましい。

[0085] ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤としては、2-ヒドロキシベンゾフェノン、5-クロロ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクチロキシベンゾフェノン、4-ドデシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノンなどが挙げられる。ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤としては、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。ヒドロキシフェニルトリアジン系の紫外線吸収剤としては、2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-ドデシロキシプロピル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-トリデシロキシプロピル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-(2'-エチル)オキシ)-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-ビス(2-ヒドロキシ-4-ブチロキ

シフェニル) - 6 - (2, 4-ビス-ブチロキシフェニル) - 1, 3, 5-トリアジン、2 - (2-ヒドロキシ-4 - [1-オクチロキシカルボニルエトキシ] フェニル) - 4, 6-ビス (4-フェニルフェニル) - 1, 3, 5-トリアジンなどが挙げられる。サリチル酸フェニル系の紫外線吸収剤としては、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) フェニルサリシレートなどが挙げられる。安息香酸フェニル系の紫外線吸収剤としては、3-ヒドロキシフェニルベンゾエート、フェニレン-1, 3-ジベンゾエートなどが挙げられる。

[0086] これらの中でも、(E)成分としては、ベンゾトリアゾール系、ヒドロキシフェニルトリアジン系の紫外線吸収剤が好ましい。それらの中でも、(E)成分としては、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-ドデシロキシプロピル) オキシ] -2-ヒドロキシフェニル] -4, 6-ビス (2, 4-ジメチルフェニル) -1, 3, 5-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-[1-オクチロキシカルボニルエトキシ] フェニル) -4, 6-ビス (4-フェニルフェニル) -1, 3, 5-トリアジンがより好ましい。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0087] 硬化性組成物中の(E)成分の含有量は、硬化性を低下させることなく、硬化膜に耐候性を付与できる観点から、(A)~(C)成分の合計100質量部に対して1~20質量部が好ましく、1~10質量部がより好ましく、1~5質量部がさらに好ましい。

[0088] [(F)成分]

(F)成分は光安定剤である。特に、(F)成分は(E)成分と併用することで、硬化膜の耐候性をより向上させることができる。(F)成分としては、例えばヒンダードアミン系光安定剤が挙げられる。ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4

ーピペリジル)セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、2-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロン酸ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)、2, 4-ビス[N-ブチル-(1-シクロヘキシロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アミノ]-6-(2-ヒドロキシエチルアミン)-1, 3, 5-トリアジン、セバシン酸とビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-(オクチロキシ)-4-ピペリジニル)エステルとの反応物等が挙げられる。これらの中でも、(F)成分としては、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート及びセバシン酸とビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-(オクチロキシ)-4-ピペリジニル)エステルとの反応物が好ましい。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

[0089] 硬化性組成物中の(F)成分の含有量は、硬化性を低下させることなく、硬化膜に耐候性及び耐久性を付与できる観点から、(A)~(C)成分の合計100質量部に対して0.01~3質量部が好ましく、0.05~2質量部がより好ましく、0.05~1質量部がさらに好ましい。

[0090] [その他の成分]

硬化性組成物には、さらに、必要に応じて、溶剤、酸化防止剤、黄変防止剤、ブルーイング材、顔料、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、沈降防止剤、帯電防止剤、防曇剤等が含まれてもよい。

[0091] 溶剤は(A)成分の製造に際して用いられるが、硬化性組成物を均一に溶解させたり、塗布を容易にしたりする観点から用いても良い。任意成分として用いられる溶剤は、硬化性組成物の均一溶解性、分散安定性、基材との密着性、並びに硬化膜の平滑性及び均一性を向上させることができる。これらの目的で使用できる溶剤は、特に限定されないが、例えば、アルコール系、炭化水素系、ハロゲン化炭化水素系、エーテル系、ケトン系、エステル系、多価アルコール誘導体等の有機溶剤が挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。硬化性組成物中の溶剤の含有量は、(A

) ~ (C) 成分の合計 100 質量部に対して 100 ~ 500 質量部が好ましく、150 ~ 300 質量部がより好ましい。

[0092] 本発明に係る積層体は、基材上に本発明に係る硬化性組成物の硬化膜を備える。該硬化膜の厚さは、短時間で耐候性および耐摩耗性に優れた硬化膜を作製できる観点から 5 ~ 20 μm であることが好ましく、7 ~ 15 μm であることがより好ましい。該硬化膜は、基材上に本発明に係る硬化性組成物を塗布し、活性エネルギー線を照射することにより形成することができる。基材に硬化性組成物を塗布する方法としては、ハケ塗り、スプレーコート、ディップコート、フローコート、スピコート、カーテンコート、バーコート法等の方法を用いることができる。硬化性組成物の塗布作業性、塗布膜の平滑性、均一性、硬化膜の基材に対する密着性向上の観点から、硬化性組成物に適当な有機溶剤を添加して塗布することが好ましい。また、硬化性組成物の粘度を調整するために、硬化性組成物を加温してから塗布しても良い。

[0093] 基材上に塗布された硬化性組成物は、活性エネルギー線の照射により架橋し、硬化膜が形成される。紫外線の照射により硬化性組成物を硬化させる場合には、例えば塗布膜の厚さが好ましくは 1 ~ 50 μm 、より好ましくは 3 ~ 20 μm になるように、基材上に硬化性組成物を塗布し、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ等を用いて、波長 340 nm ~ 380 nm の紫外線を 1000 ~ 5000 mJ/cm^2 照射することができる。活性エネルギー線を照射する雰囲気は、空気中でもよいし、窒素、アルゴン等の不活性ガス中でもよい。

[0094] 硬化性組成物を塗布する工程と活性エネルギー線を照射する工程との間に、加熱処理を行ってもよい。加熱処理は、近赤外線ランプの照射、温風の循環等によって行うことができる。硬化性組成物を塗布後、炉内の基材表面温度（以下加熱温度）が 40 ~ 90 $^{\circ}\text{C}$ 、加熱時間が 60 ~ 180 秒で加熱処理した場合、屋外において長期にわたり密着性を維持できる。加熱温度が 40 $^{\circ}\text{C}$ 以上であることにより、塗布膜内の有機溶剤等を十分に除去でき、耐水性、耐候性が向上する。また、加熱温度が 90 $^{\circ}\text{C}$ 以下であることにより、外観

が良好となり、耐候性が向上する。加熱時間が60秒以上であることにより、塗布膜内の有機溶剤等を十分に除去でき、耐水性、耐候性が向上する。また、加熱時間が180秒以下であることにより、外観が良好であり、耐候性が向上する。加熱温度は50～70℃、加熱時間は90～120秒であることがより好ましい。

[0095] 本発明に係る硬化性組成物を硬化して得られる硬化膜は、耐摩耗性、耐候性に優れ、クラックのない優れた外観を有する。そのため、本発明に係る硬化性組成物は基材としての各種合成樹脂成形品の表面改質に使用できる。合成樹脂成形品の合成樹脂としては、耐摩耗性や耐候性等の改善が望まれている各種熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂が挙げられる。これらの樹脂としては、例えばポリメチルメタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ（ポリエステル）カーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ABS樹脂（アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合樹脂）、AS樹脂（アクリロニトリルスチレン共重合樹脂）、ポリアミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリメタクリルイミド樹脂、ポリアリルジグリコールカーボネート樹脂などが挙げられる。これらは一種を用いてもよく、二種以上を併用してもよい。特に、ポリメチルメタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリメタクリルイミド樹脂は、透明性に優れかつ耐摩耗性の改善が強く望まれているため、本発明に係る硬化性組成物の適用が有効である。合成樹脂成形品としては、これらの樹脂のシート状成形品、フィルム状成形品、各種射出成形品等が挙げられる。

[0096] 特に、ポリカーボネート樹脂成形品等の樹脂成形品の表面に本発明に係る硬化性組成物の硬化膜を備える自動車ヘッドランプレンズは、その表面が耐摩耗性、耐候性に優れ、クラックのない優れた外観を有する硬化膜によって覆われているため好ましい。また、基材としてのポリカーボネート樹脂成形品の表面に硬化性組成物を塗布し、活性エネルギー線を照射することにより硬化膜を形成した積層体は、自動車の窓ガラス代替用ポリカーボネート樹脂成形品としても好適である。

実施例

[0097] 以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。なお、実施例及び比較例における「部」は「質量部」を表す。また、実施例及び比較例における評価は次の方法で行った。

[0098] [表面修飾されたシリカ粒子を含む分散液 (E A - C S 1) の製造]

表面修飾されたシリカ粒子の酢酸エチル分散液 (E A - C S 1) を以下に示す方法で調製した。攪拌機、温度計及びコンデンサーを備える 200 ミリリットルの 3 ツロフラスコに、(a - 1) 成分として酢酸エチル分散シリカゾル (商品名: E A C - S T、日産化学工業 (株) 製、分散媒: 酢酸エチル、 SiO_2 濃度: 30 質量%、平均一次粒子径: 15 nm、以下 E A C - S T と略記する) 120 g と、(a - 2) 成分として 3 - メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン (商品名: K B M - 5 0 3、信越化学工業 (株) 製、以下 K B M - 5 0 3 と略記する) 3.6 g、蒸留水 0.78 g を入れた。これを攪拌しながら昇温させ、還流下で 2 時間攪拌しながら加水分解及び脱水縮合反応を行った。その後、常圧、還流下で 4 時間攪拌しながらアルコール、水等を酢酸エチルと一緒に留出させた。さらに、酢酸エチルを留出させながら約 80°C で 2 時間反応を行い、固形分濃度を 50 質量% とした。これにより (E A - C S 1) を得た。(E A - C S 1) は乳白色の分散液であった。

[0099] [(E A - C S 1) 中の (C) 成分量の確認]

前記方法で調製した (E A - C S 1) 中に含まれる (C) 成分量は以下の手順で確認した。ヘキサン 500 ml を攪拌しながら (E A - C S 1) 50 g をゆっくり加えて再沈殿を行い、固液分離した後ヘキサン溶液を減圧濃縮して (E A - C S 1) 中に含まれる (C) 成分の質量を測定した。(E A - C S 1) 中に含まれる (C) 成分の含有量は 0.29 質量% ((C) の含有量は (A) の含有量の 0.006 倍質量) であった。

[0100] [表面修飾されたシリカ粒子を含む分散液 (E A - C S 2) の製造]

前記 (E A - C S 1) の製造において K B M - 5 0 3 を 3 - アクリロイル

オキシプロピルトリメトキシシラン（商品名：KBM-5103、信越化学工業（株）製、以下KBM-5103と略記する）3.39gに変更した以外は、前記（EA-CS1）の製造と同様の方法で製造し、（EA-CS2）を得た。

[0101] [（EA-CS2）中の（C）成分の確認]

（EA-CS1）を（EA-CS2）に変更した以外は（EA-CS1）中の（C）成分の確認と同様の方法で測定を行い、（EA-CS2）中に含まれる（C）成分の含有量は0.18質量%であった。

[0102] [シランカップリング剤縮合物（C1）の製造]

3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランを東芝シリコン（株）製のTSL-8370（商品名）からKBM-503に変更した以外は特許文献1の合成例1と同じ方法で、表面修飾されたシリカ粒子のトルエン溶液（TOL-CS）を調製した。具体的には、以下に示す方法で調製した。

[0103] 攪拌機、温度計およびコンデンサーを備える3リットルの4ツ口フラスコに、イソプロパノールシリカゲル（商品名：IPA-ST、日産化学工業（株）製、分散媒：イソプロパノール、SiO₂濃度：30質量%、一次粒子径：12nm、以下IPA-STと略記する）2000部と、KBM-503 382部とを入れた。これを攪拌しながら昇温させ、揮発成分の還流が始まると同時に0.001mol/Lの塩酸水溶液を139部徐々に滴下させた。滴下終了後、還流下で2時間攪拌しながら加水分解を行った。加水分解終了後、常圧でアルコール、水等の揮発成分を留出させた。固形分（IPA-STのSiO₂600部とKBM-503の317部との合計917部）濃度が60質量%の時点でトルエン600部を追加し、アルコール、水等をトルエンと一緒に共沸留出させた。さらに、トルエン1500部を数回に分けて追加し、完全に溶媒置換を行い、トルエン分散系とした。この時の固形分濃度は40質量%であった。さらに、トルエンを留出させながら110℃で4時間反応を行い、固形分濃度を60質量%とした。これにより（TOL-

CS)を得た。

[0104] (TOL-CS)中に含まれる(C)成分量は以下の手順で確認した。ヘキサン10000部を攪拌しながら(TOL-CS)1000部をゆっくり加えて再沈殿を行い、固液分離した後ヘキサン溶液を減圧乾燥した残渣の質量から、(TOL-CS)中に含まれるシランカップリング剤縮合物((C)成分、以下(C1))が263部であることを確認した。

[0105] [実施例1]

(EA-CS1)、(B)、(D)、(E)および有機溶媒を表1に記載の配合比で配合し、硬化性組成物を調製した。

[0106] この硬化性組成物をポリカーボネート樹脂射出成形板(商品名:パンライトL-1225Z-100、クリヤー、帝人(株)製、厚さ3mm)に26号バーコーターで塗布し、60℃の乾燥機中で90秒加熱乾燥した。次に、空気雰囲気中において高圧水銀灯を用い、1,800mJ/cm²(波長320~380nmの紫外線積算エネルギー、UV-351(製品名、オーク(株)製)にて測定)の紫外線を照射し、厚さが10μmの硬化膜を備える耐摩耗性ポリカーボネート樹脂板(積層体)を得た。

[0107] [実施例2~11、比較例1、2]

実施例1において、(EA-CS1)を(EA-CS1)および(C1)に変更し、配合比を表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様の方法で積層体を得た。

[0108] [実施例12]

実施例1において、(EA-CS1)を(EA-CS2)に変更し、配合比を表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様の方法で積層体を得た。

[0109] [比較例3~5]

実施例1において、(EA-CS1)をMIBK-SDに変更し、配合比を表1に示すように変更したこと以外は実施例1と同様の方法で積層体を得た。

MIBK-SD：メチルイソブチルケトン分散シリカゾル（日産化学工業（株）製、分散媒：メチルイソブチルケトン、SiO₂濃度：30質量%、平均一次粒子径：10～15nm）

DPCA20：ジペンタエリスリトール1モルとε-カプロラクトン2モルとの付加物のアクリレート化物（商品名：カヤラッドDPCA-20、日本化薬（株）製）

DPHA：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（商品名：アロニックスM-406、東亜合成（株）製）

M-315：トリス（2-アクリロキシエチル）イソシアヌレート（商品名：アロニックスM-315、東亜合成（株）製）

BP：ベンゾフェノン

BDK：ベンジルジメチルケタール

MPG：メチルフェニルグリオキシレート

チヌビン400：2-[4-[(2-ヒドロキシ-3-ドデシロキシプロピル)オキシ]-2-ヒドロキシフェニル]-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン（商品名、BASFジャパン（株）製）

PGM：プロピレングリコールモノメチルエーテル

ECA：エチルカルビトールアセテート。

[0113] 表1、図1から明らかなように、本発明に係る硬化性組成物は耐候性と耐摩耗性に優れていることが明らかである。比較例1、3～5は、成分(C)の含有量が多いため、耐候性評価結果の ΔH_y 値が大きく、耐候性が低いことを示している。また、比較例2は成分(A)の含有量が少ないため、耐摩耗性評価結果の ΔH_x が大きく、耐摩耗性が低いことを示している。

[0114] この出願は、2014年3月31日に提出された日本出願特願2014-071226を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

[0115] 以上、実施形態及び実施例を参照して本願発明を説明したが、本願発明は

上記実施形態及び実施例に限定されるものではない。本願発明の構成や詳細には、本願発明の範囲内で当業者が理解し得る様々な変更をすることができる。

請求の範囲

[請求項1] 厚さ10 μ mの硬化膜を作製した際、下記摩耗試験によって得られるヘイズ値 ΔH_x と下記耐候性試験によって得られるヘイズ値 ΔH_y との関係が

$$\Delta H_y \leq -0.3 \times \Delta H_x + 5.0$$

を満足する硬化膜を得ることができる硬化性組成物。

[摩耗試験]

硬化膜の表面を、JIS K7204「摩耗輪によるプラスチック摩耗試験」に従って、摩耗輪CS-10F（商品名、TABER社製）を使用し、500g荷重（4.90N）で500回転摩耗する。

[耐候性試験]

硬化膜の表面に対し、耐候性試験機（装置名：メタルウェザー、型式：ダイプラ・メタルウェザー、KU-R4Ci-W型、ダイプラ・ウィンテス（株）製）を用いて、照射強度80mW/cm²にて144時間の耐候性試験を実施する。耐候性試験では、63℃で8時間、70℃で8時間、30℃で8時間の計24時間を1サイクルとし、6サイクルを実施する。

[ヘイズ値 ΔH_x および ΔH_y の測定]

摩耗試験又は耐候性試験前後の硬化膜の表面のヘイズ値を、ヘイズメーター（商品名：HM-65W、（株）村上色彩技術研究所製）を用いてJIS-K7105に従い4回測定し、その平均値を算出する。摩耗試験後のヘイズ値から摩耗試験前のヘイズ値を引いた値をヘイズ値 ΔH_x とする。耐候性試験後のヘイズ値から耐候性試験前のヘイズ値を引いた値をヘイズ値 ΔH_y とする。ヘイズ値 ΔH_x および ΔH_y の単位は%である。

[請求項2] 前記 ΔH_x 及び前記 ΔH_y が、

$$\Delta H_x \geq 0 \text{ かつ } \Delta H_y \geq 0$$

の関係をさらに満足する請求項1に記載の硬化性組成物。

[請求項3] 一個以上のラジカル重合性不飽和結合を有する化合物（B）及び光重合開始剤（D）を含む請求項1に記載の硬化性組成物。

[請求項4] J I S Z 8 8 3 0に規定されたB E T吸着法により測定した比表面積から下記式により換算した平均一次粒子径が5 0 0 n m以下の無機粒子（a）を含む請求項1に記載の硬化性組成物。

$$\text{平均一次粒子径 } d \text{ (nm)} = 6000 / (S \cdot \rho)$$

S : J I S Z 8 8 3 0に規定されたB E T吸着法により測定した比表面積（単位：c m² / g）

ρ : 無機粒子の密度（単位：g / c m³）

[請求項5] 前記無機粒子（a）がシリカ粒子及び／又はその表面がシランカップリング剤との反応で表面修飾されたシリカ粒子である請求項4に記載の硬化性組成物。

[請求項6] J I S Z 8 8 3 0に規定されたB E T吸着法により測定した比表面積から換算した平均一次粒子径が5 0 0 n m以下のシリカ粒子（a - 1）に、下記式（1）で表される化合物（a - 2）を反応させて得られる表面修飾されたシリカ粒子（A）、

一個以上のラジカル重合性不飽和結合を有する化合物（B）、

下記式（1）で表される化合物および／またはその縮合物（C）、
並びに

光重合開始剤（D）

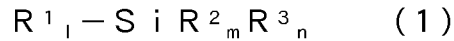
を含み、

（A）の含有量が（A）～（C）の合計1 0 0質量%に対して1 0～5 0質量%、

（B）の含有量が（A）～（C）の合計1 0 0質量%に対して5 0～9 0質量%、

（C）の含有量が（A）に対して0～0. 0 8倍質量、

（D）の含有量が（A）～（C）の合計1 0 0質量部に対して0. 0 1～1 0質量部、である硬化性組成物。



(式(1)中、 R^1 は(メタ)アクリロイル基を含む官能基、 R^2 は加水分解可能な官能基又は水酸基、 R^3 は R^1 及び R^2 以外の置換基を表す。また、 l は1～3の整数、 m は1～3の整数、 n は0～2の整数である。ただし $l+m+n=4$ である。)

[請求項7] (A)の含有量が(A)～(C)の合計100質量%に対して10～40質量%、

(B)の含有量が(A)～(C)の合計100質量%に対して60～90質量%、

である請求項6に記載の硬化性組成物。

[請求項8] 紫外線吸収剤(E)をさらに含み、(E)の含有量が(A)～(C)の合計100質量部に対して1～20質量部である請求項6に記載の硬化性組成物。

[請求項9] 光安定剤(F)をさらに含み、(F)の含有量が(A)～(C)の合計100質量部に対して0.01～3質量部である請求項6に記載の硬化性組成物。

[請求項10] 基材上に請求項1～9のいずれか1項に記載の硬化性組成物の硬化膜を備える積層体。

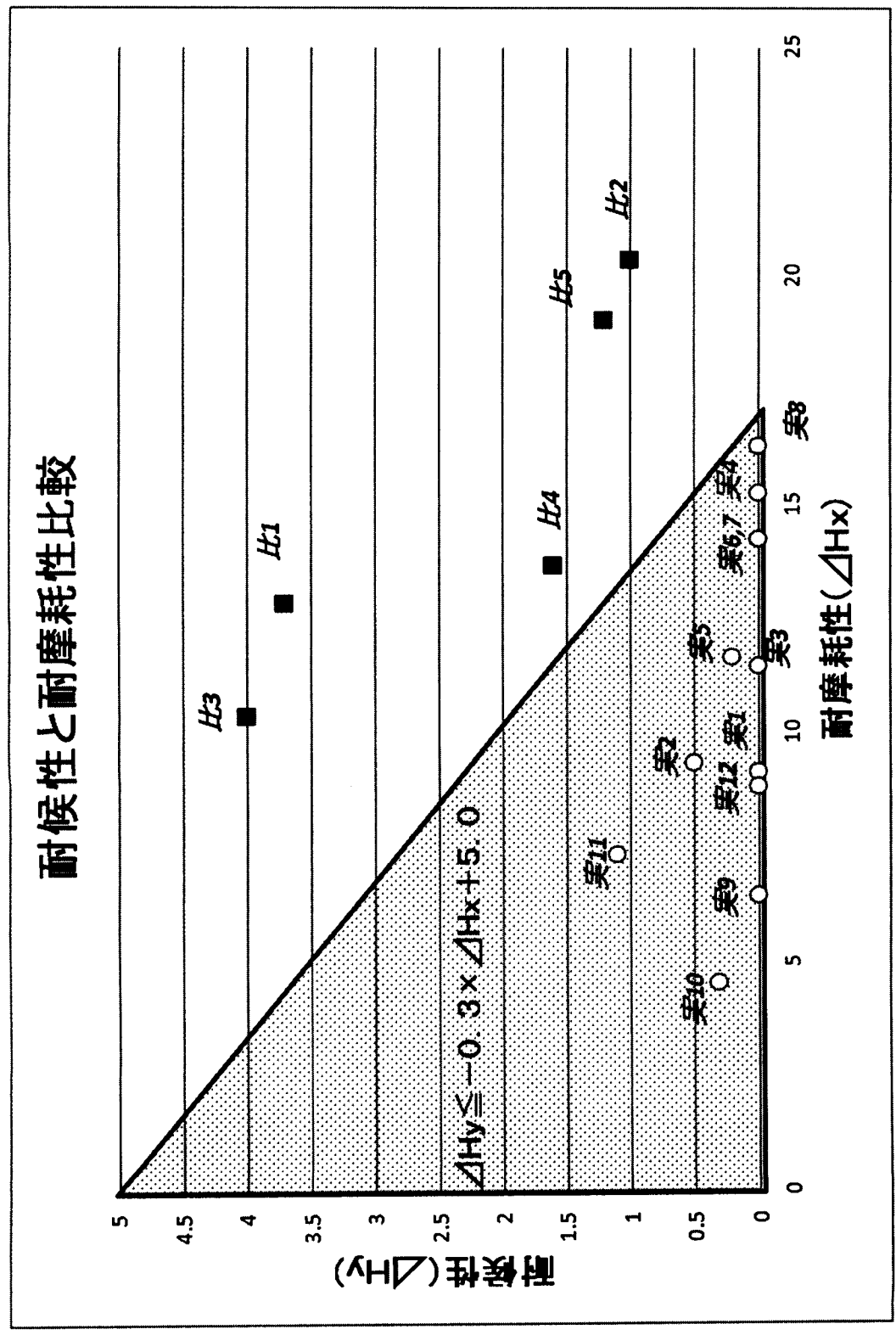
[請求項11] 硬化膜の厚さが5～20 μ mである請求項10に記載の積層体。

[請求項12] 樹脂成形品の表面に請求項1～9のいずれか1項に記載の硬化性組成物の硬化膜を備える自動車ヘッドランプレンズ。

[請求項13] 硬化膜の厚さが5～20 μ mである請求項12に記載の自動車ヘッドランプレンズ。

[請求項14] 前記樹脂成形品がポリカーボネート樹脂成形品である請求項12に記載の自動車ヘッドランプレンズ。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059881

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/44(2006.01)i, C08F290/00(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i, G02B1/10(2015.01)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)

C08F2/44, C08F290/00, C08J7/04, C09D7/12, C09D201/00, G02B1/10

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-67157 A (Nidek Co., Ltd.), 05 April 2012 (05.04.2012), claims; paragraphs [0013] to [0016], [0023] to [0025]; examples (Family: none)	1-14
A	JP 2007-186573 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 26 July 2007 (26.07.2007), claims; examples (Family: none)	12-14
A	JP 2011-219623 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 04 November 2011 (04.11.2011), claims; examples (Family: none)	12-14

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
21 April 2015 (21.04.15)

Date of mailing of the international search report
28 April 2015 (28.04.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/059881

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 2013-204029 A (Admatechs Co., Ltd.), 07 October 2013 (07.10.2013), the entire specification (Family: none)	1-14
A	WO 2013/118713 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 15 August 2013 (15.08.2013), the entire description & US 2014/0378571 A & WO 2013/118713 A1 & EP 2813521 A1 & CN 104080815 A & KR 10-2014-0120939 A & TW 201402618 A	1-14
P,A	WO 2015/019941 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 12 February 2015 (12.02.2015), the entire description (Family: none)	1-14

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C08F2/44(2006.01)i, C08F290/00(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i, G02B1/10(2015.01)i</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C08F2/44, C08F290/00, C08J7/04, C09D7/12, C09D201/00, G02B1/10</p>														
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2015年													
日本国実用新案登録公報	1996-2015年													
日本国登録実用新案公報	1994-2015年													
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p> <p>CAplus/REGISTRY(STN)</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2012-67157 A（株式会社ニデック）2012.04.05, 特許請求の範囲、[0013]-[0016]、[0023]-[0025]、実施例 ファミリーなし</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2007-186573 A（三菱レイヨン株式会社）2007.07.26, 特許請求の範囲、実施例 ファミリーなし</td> <td>12-14</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2012-67157 A（株式会社ニデック）2012.04.05, 特許請求の範囲、[0013]-[0016]、[0023]-[0025]、実施例 ファミリーなし	1-14	A	JP 2007-186573 A（三菱レイヨン株式会社）2007.07.26, 特許請求の範囲、実施例 ファミリーなし	12-14			
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 2012-67157 A（株式会社ニデック）2012.04.05, 特許請求の範囲、[0013]-[0016]、[0023]-[0025]、実施例 ファミリーなし	1-14												
A	JP 2007-186573 A（三菱レイヨン株式会社）2007.07.26, 特許請求の範囲、実施例 ファミリーなし	12-14												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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）</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			* 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	
* 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														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>21.04.2015</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>28.04.2015</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P）</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>繁田 えい子</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>	<table border="1"> <tr> <td>4 J</td> <td>9 3 4 2</td> </tr> </table>	4 J	9 3 4 2										
4 J	9 3 4 2													

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 2011-219623 A (三菱レイヨン株式会社) 2011. 11. 04, 特許請求の範囲、実施例 ファミリーなし	12-14
A	JP 2013-204029 A (株式会社アドマテックス) 2013. 10. 07, 明細書全体 ファミリーなし	1-14
A	WO 2013/118713 A1 (昭和電工株式会社) 2013. 08. 15, 明細書全体 & US 2014/0378571 A & WO 2013/118713 A1 & EP 2813521 A1 & CN 104080815 A & KR 10-2014-0120939 A & TW 201402618 A	1-14
PA	WO 2015/019941 A1 (昭和電工株式会社) 2015. 02. 12, 明細書全体 ファミリーなし	1-14