

(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  
2011年2月17日(17.02.2011)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2011/019003 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 59/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/063409
- (22) 国際出願日: 2010年8月6日(06.08.2010)
- (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 2009-185805 2009年8月10日(10.08.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 隆 (SATO, Takashi) [JP/JP]; 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内 Kanagawa (JP). 上野 修一 (UENO, Shuichi) [JP/JP]; 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目2番2号
- (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, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, 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, 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))



WO 2011/019003 A1

(54) Title: THERMOSETTING RESIN COMPOSITION FOR SURFACE PROTECTION LAYERS

(54) 発明の名称: 表面保護層用熱硬化性樹脂組成物

(57) Abstract: A thermosetting resin composition characterized by comprising both a component which has an epoxy group and a curing component which contains cyclohexanetricarboxylic anhydride. A product obtained by curing the thermosetting resin composition exhibits excellent surface hardness, solvent resistance, transparency and adhesion to a substrate and is useful as a surface protection layer for a substrate.

(57) 要約: エポキシ基を有する成分と、シクロヘキサントリカルボン酸無水物を含有する硬化剤成分を含むことを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。該熱硬化性樹脂組成物を硬化させた硬化物は表面硬度、耐溶剤性、透明性、基材との密着性に優れ、基材の表面保護層として有用である。

## 明 細 書

**発明の名称**：表面保護層用熱硬化性樹脂組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、基材表面の劣化、損傷等を防止するための表面保護層に用いられる熱硬化性樹脂組成物に関し、特に、表面硬度、耐溶剤性、透明性、保護される基材との密着性に優れた表面保護層用熱硬化性樹脂組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 近年の表示機器や情報機器の部材はより軽量であることが要求されている。そのため、従来は金属やガラス材料により製造されていた部材も、ポリマー材料により製造された部材への変換が進んでいる。

[0003] しかしながら、一般的にポリマー材料は耐劣化性、耐損傷性、耐溶剤性等が金属材料やガラス材料よりも劣っている。これらの特性を向上させる目的から、ポリマー材料から製造された部材の表面には表面保護層が形成されている。

[0004] これらの表面保護層は、表面硬度、耐溶剤性、透明性、基材との密着性等の特性に優れていることが要求される。

[0005] 従来、各種のアクリレート系やシリコーン系の表面保護層が知られている（特許文献1～4参照）。しかしながら、アクリレート系の表面保護層は紫外線で硬化するために硬化むらができやすく、光開始剤による着色、耐溶剤性があまり良くないなどの問題がある。またシリコーン系の表面保護層も、基材との密着性がよくないなどの問題がある。

[0006] 特許文献1：特開2008-133367号公報

特許文献2：特開2008-129130号公報

特許文献3：特開2008-120986号公報

特許文献4：特開2008-46392号公報

### 発明の開示

[0007] 本発明の目的は、表面硬度、耐溶剤性、透明性、基材との密着性に優れた

表面保護層用熱硬化性樹脂組成物を提供することである。

[0008] 本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、エポキシ基を有する成分とシクロヘキサントリカルボン酸無水物を含有する硬化剤成分からなる組成物を硬化させると、表面硬度が高く、耐溶剤性、透明性、基材との密着性に優れた表面保護層が得られることを見出し本発明に至った。

[0009] 即ち本発明は、表面保護層用の樹脂組成物であって、エポキシ基を有する成分と、シクロヘキサントリカルボン酸無水物を含有する硬化剤成分を含むことを特徴とする熱硬化性樹脂組成物、該熱硬化性樹脂組成物の硬化物、基材と該基材上に設けられた表面保護層を有する積層物、及び、基材表面を保護する方法に関する。

[0010] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、表面硬度、耐溶剤性、透明性、基材との密着性に優れており、表面保護層形成用樹脂組成物として有用であり、ディスプレイ用前面板、自動車窓材等の製造に有用である。

### 発明を実施するための最良の形態

[0011] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ基を有する成分とシクロヘキサントリカルボン酸無水物を含有する硬化剤成分を含む。

[0012] 本発明で使用する硬化剤成分は、シクロヘキサントリカルボン酸無水物（硬化剤A）を含有する。シクロヘキサントリカルボン酸無水物としては、シクロヘキサノール-1, 2, 4-トリカルボン酸-1, 2-無水物、シクロヘキサノール-1, 2, 3-トリカルボン酸-1, 2-無水物などが挙げられる。これらの化合物は単独で使用してもいいし、混合して用いてもよい。シクロヘキサントリカルボン酸無水物は、例えば、トリメリット酸の水素添加で合成することができる。

[0013] 硬化剤成分中のシクロヘキサントリカルボン酸無水物の含有割合は任意であるが、耐溶剤性が向上するので10質量%以上が好ましく、より好ましくは30質量%以上である（それぞれ100%を含む）。

[0014] 硬化剤成分は、シクロヘキサントリカルボン酸無水物以外に酸無水物（硬化剤B）を単独または複数含むことができる。その種類は特に限定されず、

熱硬化性組成物及びその硬化物の特性を損なわない範囲で配合することができる。硬化剤成分中の硬化剤Bの含有割合は、好ましくは90質量%以下であり、より好ましくは70質量%以下である（それぞれゼロを含む）。

[0015] 使用できる硬化剤Bとしては、例えば、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルナジック酸無水物、トリアルキルトetraヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸二無水物、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、グリセリンビス（アンヒドロトリメリテート）モノアセテート、ドデセニル無水コハク酸、脂肪族二塩基酸ポリ無水物、クロレンド酸無水物、上記酸無水物の水添化合物等が挙げられる。これらのうちシクロヘキサントリカルボン酸無水物との相溶性がよいので、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸が好ましい。

[0016] 硬化剤成分は、酸無水物（硬化剤AおよびB）以外のエポキシ樹脂硬化剤（硬化剤C）を、本発明の効果を損なわない範囲で使用することができる。硬化剤Cとしては、シクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸、シクロヘキサン-1, 2, 3-トリカルボン酸、シクロヘキサン-1, 3, 5-トリカルボン酸、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸、3-メチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸、4-メチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸などのカルボン酸類が例示される。硬化剤成分中の硬化剤Cの含有割合は、好ましくは50質量%以下であり、より好ましくは30質量%以下である（それぞれゼロを含む）。

[0017] 本発明の熱硬化性樹脂組成物には、エポキシ基を有する成分としてエポキシ樹脂を単独または複数含むことができる。その種類は特に限定されず、熱硬化性樹脂組成物及びその硬化物の特性を損なわない範囲で配合することができる。

[0018] 本発明で使用できるエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、ヒドロキノン型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂、DPP型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートやビニルシクロヘキセンジエポキシサイド等の脂環式エポキシ樹脂、ビスフェノールAエチレンオキシサイド付加物のジグリシジルエーテル、ビスフェノールAプロピレンオキシサイド付加物のジグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、脂肪族多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ヘキサヒドロ無水フタル酸のジグリシジルエステル等の多塩基酸のポリグリシジルエステル、ブチルグリシジルエーテル、ラウリルグリシジルエーテル等のアルキルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル等のエポキシ基を1個もったグリシジルエーテル、上記エポキシ樹脂の核水添化物等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は単独で又は2種以上を適宜混合して使用することができる。これらのエポキシ樹脂のうち、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、その核水添物、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、脂肪族多価アルコールのポリグリシジルエーテルが液状で揮発しにくいために取り扱いが容易で好ましい。

[0019] 本発明に用いるエポキシ樹脂（エポキシ基を有する成分）と硬化剤成分の配合量は、所定の効果が得られる限り特に限定されるものではないが、通常、エポキシ基1当量に対して硬化剤（硬化剤A、B、Cの合計）0.1~2当量程度である。硬化剤量が0.1当量以上であると硬化が十分に進行する。2当量以下であると硬化物のガラス転移温度（ $T_g$ ）の低下、吸湿性の悪化、透明性の低下や長期間加熱下での変色を避けることができる。なお、エ

ポキシ基 1 当量に対して、酸無水物基は 1 モルが 1 当量、カルボキシル基は 1 モルが 1 当量として計算する。

[0020] 硬化促進剤の過度の使用は硬化物の透明性が損なわれやすく表面保護層の外観が損なわれるため好ましくないが、本発明の効果を損なわない範囲で適宜使用できる。例えば、ベンジルジメチルアミン、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ジメチルシクロヘキシルアミン等の 3 級アミン類； 1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール等のイミダゾール類；トリフェニルホスフィン、亜リン酸トリフェニル等の有機リン系化合物；テトラフェニルホスホニウムブロマイド、テトラ-n-ブチルホスホニウムブロマイド、トリフェニルベンジルホスホニウムブロマイド等の 4 級ホスホニウム塩類；1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセン-7 等やその有機酸塩等のジアザビシクロアルケン類；オクチル酸亜鉛、オクチル酸錫やアルミニウムアセチルアセトン錯体等の有機金属化合物類；テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド等の 4 級アンモニウム塩類；三ふっ化ホウ素、トリフェニルボレート等のホウ素化合物；塩化亜鉛、塩化第二錫等の金属ハロゲン化合物が挙げられる。

[0021] 更に、高融点イミダゾール化合物、ジシアンジアミド、アミンをエポキシ樹脂等に付加したアミン付加型促進剤等の高融点分散型潜在性促進剤；イミダゾール系、リン系、ホスフィン系促進剤の表面をポリマーで被覆したマイクロカプセル型潜在性促進剤；アミン塩型潜在性硬化促進剤；ルイス酸塩、ブレンステッド酸塩等の高温解離型の熱カチオン重合型潜在性硬化促進剤等の潜在性硬化促進剤も使用することができる。

[0022] これらの硬化促進剤は単独又は 2 種以上を混合して使用することができる。硬化促進剤の使用は任意であるが、その使用量はエポキシ基を有する成分と硬化剤成分の合計 100 質量部に対して 0~3 質量部であるのが好ましく、0.1~3 質量部であるのがより好ましく、0.1~1 質量部であるのがさらに好ましい。

- [0023] 本発明の熱硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、脂肪族又は芳香族カルボン酸、フェノール化合物等の炭酸ガス発生防止剤；ポリアルキレングリコール等の可撓性付与剤；酸化防止剤；可塑剤；滑剤；シラン系等のカップリング剤；無機充填剤の表面処理剤；難燃剤；帯電防止剤；着色剤；レベリング剤；イオントラップ剤；摺動性改良剤；各種ゴム；有機ポリマービーズ等の耐衝撃性改良剤；揺変性付与剤；界面活性剤；表面張力低下剤；消泡剤；沈降防止剤；光拡散剤；紫外線吸収剤；抗酸化剤；離型剤；蛍光剤；導電性充填剤；粘度調整用低粘度溶剤等の添加剤を得られる熱硬化性樹脂組成物及びその硬化物の特性を損なわない範囲で配合することができる。
- [0024] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は上記各成分を均一に混合することにより得られるが、必要に応じて適当な溶媒にこれらの成分を溶解してもよい。
- [0025] この場合の溶媒としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンなどのケトン類；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類；メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノールなどのアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコールなどの脂肪族ポリオール類；エチレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート、エチレングリコール-1-モノエチルエーテル-2-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-2-アセテート、プロピレングリコール-1-モノエチルエーテル-2-アセテートなどの酢酸エステル類を用いることができる。
- [0026] このうち、溶解性、塗布性の点から、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテートが好ましい。
- [0027] 本発明の熱硬化性樹脂組成物の各成分を混合する順序および熱硬化性樹脂組成物の固形分濃度については特に制限はなく、使用目的または基材に対する塗布方法に応じて適宜選択される。溶媒を用いる場合、エポキシ基を有する成分、硬化剤成分および硬化促進剤の合計濃度は好ましくは10～60質

量%、より好ましくは20～60質量%である。

[0028] 本発明の熱硬化性樹脂組成物（保護層用組成物）を基材表面の少なくとも一部に塗布し、該基材上で硬化させることにより表面保護層（硬化物）を形成でき、該硬化物で表面を保護された積層物が得られる。基材への塗布方法としてはスプレー法、スピコート法、ロールコータ法、印刷法などを任意に使用し得る。硬化方法には、特に制限はなく、密閉式硬化炉や連続硬化が可能なトンネル炉等の従来公知の硬化装置を採用することができる。加熱方法は特に制約されることなく、熱風循環、赤外線加熱、高周波加熱等、従来公知の方法で行うことができる。硬化温度及び硬化時間は、80℃～250℃で30秒～10時間の範囲が好ましい。硬化物の内部応力を低減したい場合は、80～120℃、0.5時間～5時間の条件で前硬化した後、120～180℃、0.1時間～5時間の条件で後硬化することが好ましい。短時間硬化を目的とする場合は150～250℃、30秒～30分の条件で硬化することが好ましい。

[0029] 上記したように、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、基材上に任意の方法で容易に任意の厚みに塗布することができ、加熱乾燥により表面硬度、耐溶剤性、透明性、基材との密着性、平滑性、強靱性、耐熱性、耐光性に優れた表面保護層を容易に得ることができる。積層物の用途によって異なるが、表面保護層の厚みは3～50μmであるのが好ましい。3μm以上であると硬度向上の効果が表れ、50μm以下であると基材を湾曲させても表面保護層にクラックが容易に入らない。

[0030] 本発明の表面保護層により保護する基材の材料としては、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、MS樹脂（メチルメタクリレート-スチレン共重合樹脂）、環状ポリオレフィン等があげられる。なお、基材の形状、厚さは特に限定されない。

[0031] 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、高硬度等が求められるディスプレイ用前面板、屋外環境に曝されることで高硬度、高耐溶剤性、高耐光性等が求められる自動車窓材等の表面保護層の形成に特に有用である。



## 実施例

[0032] 以下に実施例および比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定して解釈されるものではない。

### [0033] 鉛筆硬度

J I S K 5 4 0 0 に従い、鉛筆引っかきを用いて、表面保護層の鉛筆硬度を測定した。即ち、測定する表面保護層を有するポリカーボネートシート上に、鉛筆を45度の角度で、上から1kgの荷重をかけ5mm程度引っかき、傷の付き具合を確認した。傷を生じなかった最も硬い鉛筆の硬度を鉛筆硬度とした。

### [0034] 耐溶剤性

25°Cの2-プロパノール（IPA）、N-メチルピロリドン（NMP）、又は、メチルエチルケトン（MEK）を、ポリカーボネートシート上の表面保護層に滴下した。これらの溶剤に侵されないリングやガラス板で滴下した溶剤を囲み溶剤が揮発しないようにした。15分経過の後に外観の変化を目視にて観察した。

表面保護層に変化のないものをA、表面が変化しているが基材のポリカーボネートまで変化が及んでいないものをB、基材のポリカーボネートまで及んでいるものをCとした。

### [0035] 密着性

J I S K 5 6 0 0 に従い、ポリカーボネートシート上の表面保護層に1mm間隔で縦、横6本の切れ目を入れて25個の碁盤目を作り、セロハン粘着テープをその表面に密着させた後、一気に剥がしたときに剥離せずに残存したます目の個数で評価した。全てのます目がはく離せずに残ったものをAとした。

### [0036] 参考例

ポリカーボネートシート（三菱ガス化学（株）製ユーピロンNF-2000、1.5mm厚）に対し鉛筆硬度を評価した。

### [0037] 実施例 1

シクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸-1, 2-無水物（三菱ガス化学（株）製）24.5質量部と、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製jER828、エポキシ当量187）50.6質量部、トリフェニルベンジルホスホニウム臭素塩（サンアプロ（株）製UCAT5003）0.27質量部を混合し、1-メトキシ-2-プロパノールを溶媒として50質量%に希釈して保護層用熱硬化性樹脂組成物を得た。

この組成物をポリカーボネートシート（三菱ガス化学（株）製ユーピロンNF-2000、1.5mm厚）上にバーコータをもちいて塗布し、熱風乾燥器内にて120℃、3時間加熱硬化して約10μm厚の表面保護層を有するポリカーボネートシートを得た。このシートに対し先述の試験を実施した。

#### [0038] 実施例2

シクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸-1, 2-無水物（三菱ガス化学（株）製）26.5質量部と、脂環式エポキシ樹脂（3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート：ダイセル化学工業株式会社製CEL2021P）48.3質量部、トリフェニルベンジルホスホニウム臭素塩（サンアプロ（株）製UCAT5003）0.33部を混合し、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテートを溶媒として50質量%に希釈して保護層用熱硬化性樹脂組成物を得た。

この組成物をポリカーボネートシート（三菱ガス化学（株）製ユーピロンNF-2000、1.5mm厚）上にバーコータをもちいて塗布し、熱風乾燥器内にて120℃、3時間加熱硬化して約10μm厚の表面保護層を有するポリカーボネートシートを得た。このシートに対し先述の試験を実施した。

#### [0039] 実施例3

シクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸-1, 2-無水物（三菱ガス化学（株）製）24.5質量部と、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の核水添化物（ジャパンエポキシレジン（株）製YX8000、エポキシ当量2

0.5) 56.3質量部、トリフェニルベンジルホスホニウム臭素塩（サンアプロ（株）製UCAT5003）0.27質量部を混合し、1-メトキシ-2-プロパノールを溶媒として50質量%に希釈して保護層用熱硬化性樹脂組成物を得た。

この組成物をポリカーボネートシート（三菱ガス化学（株）製ユーピロンNF-2000、1.5mm厚）上にバーコータをもちいて塗工し、熱風乾燥器内にて120℃、3時間加熱硬化して約10μm厚の表面保護層を有するポリカーボネートシートを得た。このシートに対し先述の試験を実施した。

[0040] 比較例 1

アクリル樹脂（（株）クラレ製パラペットHR-L）を1-メトキシ-2-プロパノールに溶解し10質量%の溶液を得た。この溶液をポリカーボネートシート（三菱ガス化学（株）製ユーピロンNF-2000、1.5mm厚）上にバーコータをもちいて塗布し、熱風乾燥器内にて120℃、3時間加熱硬化して約10μm厚の表面保護層を有するポリカーボネートシートを得た。このシートに対し先述の試験を実施した。

[0041] 比較例 2

ヘキサヒドロ無水フタル酸およびメチルヘキサヒドロ無水フタル酸の混合物（新日本理化（株）社製MH700G）33.5質量部と、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製JER828、エポキシ当量187）41.3質量部、トリフェニルベンジルホスホニウム臭素塩（サンアプロ（株）製UCAT5003）0.22質量部を混合し、1-メトキシ-2-プロパノールを溶媒として50質量%に希釈して保護層用熱硬化性樹脂組成物を得た。

この組成物をポリカーボネートシート（三菱ガス化学（株）製ユーピロンNF-2000、1.5mm厚）上にバーコータをもちいて塗布し、熱風乾燥器内にて120℃、3時間加熱硬化して約10μm厚の表面保護層を有するポリカーボネートシートを得た。このシートに対し先述の試験を実施した。

[0042] 比較例 3

ヘキサヒドロ無水フタル酸およびメチルヘキサヒドロ無水フタル酸の混合物（新日本理化（株）社製 MH700G）33.5質量部と、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の核水添化物（ジャパンエポキシレジン（株）製 YX8000、エポキシ当量205）45.3質量部、トリフェニルベンジルホスホニウム臭素塩（サンアプロ（株）製 UCAT5003）0.22質量部を混合し、1-メトキシ-2-プロパノールを溶媒として50質量%に希釈して保護層用熱硬化性樹脂組成物を得た。

この組成物をポリカーボネートシート（三菱ガス化学（株）製ユーピロンNF-2000、1.5mm厚）上にバーコータをもちいて塗布し、熱風乾燥器内にて120℃、3時間加熱硬化して約10μm厚の表面保護層を有するポリカーボネートシートを得た。このシートに対し先述の試験を実施した。

[0043] 下記表1から明らかなように、エポキシ基を有する成分とシクロヘキサントリカルボン酸無水物を含む硬化剤成分を含有する組成物を硬化することにより、硬度が高く、耐溶剤性が良く、密着性の良い表面保護層が得られた。

[0044] [表1]

表1

	参考例	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
鉛筆硬度	4B	F	F	HB	HB	HB	3B
耐溶剤性 (IPA)	—	A	A	A	B	A	B
耐溶剤性 (NMP)	—	B	B	B	C	C	C
耐溶剤性 (MEK)	—	B	B	B	C	C	C
密着性	—	A	A	A	—	—	A

## 請求の範囲

- [請求項1] エポキシ基を有する成分と、シクロヘキサントリカルボン酸無水物を含有する硬化剤成分を含むことを特徴とする表面保護層用の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記シクロヘキサントリカルボン酸無水物がシクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸-1, 2-無水物である請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] エポキシ基1当量に対する硬化剤量が、酸無水物基1モルを1当量、カルボキシル基1モルを1当量として、0.1~2当量である請求項1または2に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] アルコール、エステルおよびケトンのうちから選ばれる1種類以上の有機溶剤を更に含む請求項1~3のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記有機溶剤がメタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノールおよびプロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテートのうちから選ばれる1種類以上である請求項4に記載の熱硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項1~5のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物を硬化させた硬化物。
- [請求項7] 請求項6に記載の硬化物からなる表面保護層を有する積層物。
- [請求項8] 前記積層物がディスプレイ用前面板または自動車窓材である請求項7に記載の積層物。
- [請求項9] 基材表面の少なくとも一部に、請求項1~5のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂組成物を塗布し、次いで、塗布した熱硬化性樹脂組成物を硬化させて該基材上に表面保護層を形成することを特徴とする基材表面の保護方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063409

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/42 (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)

C08G59/00, C08L63/00, C07D307/89

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 2005-036218 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., NOF Corp.),	1-9
Y	10 February 2005 (10.02.2005), claims 1 to 4; paragraphs [0006], [0026], [0028]; examples (Family: none)	1-9
Y	WO 2005/049597 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 02 June 2005 (02.06.2005), claims 1 to 5; paragraph [0019] & US 2007/0123716 A1 & US 7569708 B2 & EP 1686121 A1 & WO 2005/049597 A1 & DE 602004025494 D & KR 10-2006-0123168 A & CN 1882558 A	1-9

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 October, 2010 (07.10.10)Date of mailing of the international search report  
26 October, 2010 (26.10.10)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063409

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2009/041389 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 02 April 2009 (02.04.2009), claims 1 to 6; paragraphs [0005], [0031]; examples & EP 2194085 A	1-7,9 1-9
X Y	JP 2008-063333 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 21 March 2008 (21.03.2008), claims 7, 11; paragraphs [0020], [0023]; examples & US 2008/0039591 A1 & EP 1887001 A1 & CN 101121704 A & KR 10-2008-0013745 A	1-7,9 1-9
X Y	JP 2008-081596 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 10 April 2008 (10.04.2008), claim 1; paragraph [0019]; examples (Family: none)	1-7,9 1-9
Y	JP 2007-039522 A (Stanley Electric Co., Ltd.), 15 February 2007 (15.02.2007), claims 1, 10; paragraph [0001]; examples (Family: none)	1-9
Y	JP 2007-039521 A (Stanley Electric Co., Ltd.), 15 February 2007 (15.02.2007), claims 1, 9; paragraph [0030] (Family: none)	1-9
Y	JP 2006-182961 A (Stanley Electric Co., Ltd.), 13 July 2006 (13.07.2006), claims 1, 9, 11; examples (Family: none)	1-9
A	WO 2008/059856 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 22 May 2008 (22.05.2008), claims 1, 4, 7, 8; paragraph [0001] & US 2010/0140638 A & EP 2100908 A1 & KR 10-2009-0077957 A & CN 101535366 A	1-9
A	JP 2008-106226 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 08 May 2008 (08.05.2008), claims; paragraph [0001] (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G59/42(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. C08G59/00, C08L63/00, C07D307/89

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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 2005-036218 A (三菱瓦斯化学株式会社、日本油脂株式会社)	1-9
Y	2005.02.10, 【請求項1】～【請求項4】、【0006】、【0026】、 【0028】、実施例 (ファミリーなし)	1-9
Y	WO 2005/049597 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2005.06.02, 請求の範 囲1-5, [0019] & US 2007/0123716 A1 & US 7569708 B2 & EP 1686121 A1 & WO 2005/049597 A1 & DE 602004025494 D & KR 10-2006-0123168 A & CN 1882558 A	1-9

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

07.10.2010

国際調査報告の発送日

26.10.2010

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)

川上 智昭

4J

3766

電話番号 03-3581-1101 内線 3457



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2009/041389 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2009.04.02, 請求の範囲 1-6, [0005]、[0031]、実施例 & EP 2194085 A	1-7, 9 1-9
X Y	JP 2008-063333 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2008.03.21, 【請求項 7】、【請求項 11】、【0020】、【0023】、【実施例】 & US 2008/0039591 A1 & EP 1887001 A1 & CN 101121704 A & KR 10-2008-0013745 A	1-7, 9 1-9
X Y	JP 2008-081596 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2008.04.10, 【請求項 1】、【0019】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-7, 9 1-9
Y	JP 2007-039522 A (スタンレー電気株式会社) 2007.02.15, 【請求項 1】、【請求項 10】、【0001】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2007-039521 A (スタンレー電気株式会社) 2007.02.15, 【請求項 1】、【請求項 9】、【0030】 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2006-182961 A (スタンレー電気株式会社) 2006.07.13, 【請求項 1】、【請求項 9】、【請求項 11】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2008/059856 A1 (日立化成工業株式会社) 2008.05.22, 請求の範囲 1, 4, 7, 8, [0001] & US 2010/0140638 A & EP 2100908 A1 & KR 10-2009-0077957 A & CN 101535366 A	1-9
A	JP 2008-106226 A (日立化成工業株式会社) 2008.05.08, 【特許請求の範囲】、【0001】 (ファミリーなし)	1-9