

(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
2020年1月30日(30.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/022341 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 101/00 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
B29C 39/24 (2006.01) C08K 3/40 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) C08L 33/12 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/028879

(22) 国際出願日: 2019年7月23日(23.07.2019)

(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 2018-140475 2018年7月26日(26.07.2018) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社
(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小西 翔太(KONISHI, Shota); 〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内 Ehime (JP). 近藤 昇(KONDO, Noboru);

〒7928521 愛媛県新居浜市惣開町5番1号 住友化学株式会社内 Ehime (JP).

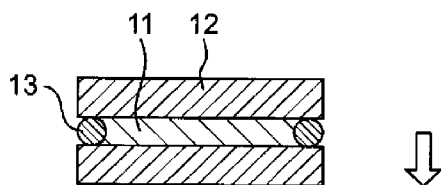
(74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (YAMAO, Norihito et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号 梅田阪急ビル オフィスタワー 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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.

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN STRUCTURE

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂製構造体

[図2]



(57) Abstract: The present invention provides a thermoplastic resin structure fulfilling (1) and (2). (1): The inorganic particle content of the structure is less than 0.8 parts by mass relative to 100 parts by mass of the thermoplastic resin. (2): The inorganic particle area ratio, defined by $\pi/4 \times r^2 N/S$ (in the formula, $r = d + 3\sigma$), is at least 0.5% in at least one surface of the structure, when the number of inorganic particles identified from image analysis of an SEM image of the structure surfaces is $N/\mu m^2$, the circle equivalent average diameter of the particles is $d \mu m$, the standard deviation thereof is $\sigma \mu m$, and the visual field area is $S \mu m^2$.

(57) 要約: 本発明は、下記(1)及び(2): (1) 前記構造体中の無機粒子の含有量が、熱可塑性樹脂100質量部に対して、0.8質量部未満である; (2) 前記構造体表面のSEM像の画像解析から同定した無機粒子の個数を N 個/ μm^2 、粒子の円相当平均径を $d \mu m$ 、その標準偏差を $\sigma \mu m$ 、視野の面積を $S \mu m^2$ とし、 $\pi/4 \times r^2 N/S$ (式中、 $r = d + 3\sigma$) で定義される無機粒子の面積率が少なくとも前記構造体の一つの面において0.5%以上であるを満たす熱可塑性樹脂製構造体を提供する。

[続葉有]

WO 2020/022341 A1

(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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：熱可塑性樹脂製構造体

技術分野

[0001] 本開示は、熱可塑性樹脂製構造体に関する。

背景技術

[0002] 熱可塑性樹脂は、優れた透明性、機械的特性及び成形加工性を有し得ることから、様々な用途に用いられている。

[0003] 上記熱可塑性樹脂は、種々の用途においてガラス代替品として注目されているが、耐久性、特に耐擦傷性が十分でないことから、耐擦傷性を向上させるために、ポリメチルメタクリレートのシートにシリカ含有の熱硬化性樹脂組成物によりコーティングを施し、耐擦傷性を向上させたシートが開発されている（例えば、特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特表２００７－５１０５３１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 熱可塑性樹脂製構造体は、用途に応じて種々の形状に加工される。しかしながら、特許文献１に記載の表面コーティングを有するプラスチック体は、ある程度の耐擦傷性を有するものの、加工時にコーティングに皺やクラックが発生する問題が生じ得る。

[0006] 従って、本開示は、耐擦傷性と加工性に優れた熱可塑性樹脂製構造体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] 本開示は、以下の態様を含む。

[１] 下記（１）及び（２）を満たす熱可塑性樹脂製構造体。

（１）前記構造体中の無機粒子の含有量が、熱可塑性樹脂１００質量部に対

して、0.8質量部未満である。

(2) 前記構造体表面のSEM像の画像解析から同定した無機粒子の個数を N 個/ μm^2 、粒子の円相当平均径を $d\ \mu\text{m}$ 、その標準偏差を $\sigma\ \mu\text{m}$ 、視野の面積を $S\ \mu\text{m}^2$ とし、 $\pi/4 \times r^2 N/S$ (式中、 $r = d + 3\sigma$) で定義される無機粒子の面積率が少なくとも前記構造体の一つの面において0.5%以上である。

[2] 前記の無機粒子の面積率が少なくとも前記構造体の一つの面において2%以上である、上記[1]に記載の熱可塑性樹脂製構造体。

[3] 前記無機粒子が、シリカ粒子、シリカ複合酸化物粒子、アルミナ粒子、チタニア粒子及びガラスフィラーからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む、上記[1]又は[2]に記載の熱可塑性樹脂製構造体。

[4] JIS K 7136に従って測定されるヘイズが4%以下である、上記[1]～[3]のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂製構造体。

[5] 前記熱可塑性樹脂が(メタ)アクリル樹脂を含む、上記[1]～[4]のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂製構造体。

[6] 単層構造を有する、上記[1]～[5]のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂製構造体。

[7] 上記[1]～[6]のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂製構造体を含むランプカバー。

[8] 上記[1]～[6]のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂製構造体を製造する方法であって、モノマー及び／又はポリマーと無機粒子を含む混合物を静置し、無機粒子を沈降させ、無機粒子が沈降した状態で重合することを含む製造方法。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、耐擦傷性と加工性に優れた熱可塑性樹脂製構造体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、加熱曲げ試験を説明するための図である。

[図2]図2は、キャスト重合を説明するための図である。

[図3]図3は、J I S K 7 1 3 6を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本開示の熱可塑性樹脂製構造体について、詳細に説明する。

[0011] 本開示の熱可塑性樹脂製構造体は、熱可塑性樹脂を含む。

[0012] 一の態様において、上記熱可塑性樹脂は、透明な熱可塑性樹脂であり得る。

[0013] 上記熱可塑性樹脂としては、例えば、（メタ）アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエステル樹脂等、ポリスチレン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、フッ素系樹脂、ABS（アクリロニトリルブタジエンスチレン）樹脂、AS（アクリロニトリルスチレン）樹脂、ポリ塩化ビニル及びポリオレフィン樹脂が挙げられる。使用する熱可塑性樹脂は、所望の特性に応じて適宜選択され得る。上記熱可塑性樹脂は、1種であってもよく、又は2種以上の混合物であってもよい。透明性及び耐擦傷性の点からは（メタ）アクリル樹脂が好ましく、メタクリル樹脂がより好ましい。これらは、1種で用いても、2種以上で用いてもよい。

[0014] 本明細書において、用語「（メタ）アクリル樹脂」は、アクリル樹脂及びメタクリル樹脂を包含する。

[0015] 上記メタクリル樹脂は、メタクリル基を有するモノマーに由来する単量体単位を有する重合体である。

[0016] メタクリル樹脂としては、例えば、炭素数1～4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルに由来する単量体単位のみを含むメタクリル単独重合体；炭素数1～4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルに由来する単量体単位を、85重量%以上100重量%未満と、炭素数1～4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルに由来する単量体単位と共重合可能な他のビニル単量体に由来する単量体単位を、0重量%を超えて15重量%以下とを有するメタクリル共重合体等が挙げられる。

[0017] 上記「炭素数1～4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキル」とは、

$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ (Rは炭素数1～4のアルキル基)で表される化合物である。炭素数1～4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルと共重合可能なビニル単量体とは、炭素数1～4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルと共重合可能であり、且つビニル基を有する単量体である。

[0018] 上記炭素数1～4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルとしては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸sec-ブチル、及びメタクリル酸イソブチルが挙げられる。上記炭素数1～4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルは、好ましくはメタクリル酸メチルである。上記のメタクリル酸アルキルは、単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

[0019] 上記炭素数1～4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルと共重合可能なビニル単量体としては、例えば、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸モノグリセロールなどのメタクリル酸エステル（但し、炭素数1～4のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルを除く）；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸モノグリセロール等のアクリル酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和カルボン酸又はこれらの酸無水物；アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジアセトンアクリルアミド、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等の窒素含有モノマー；アリルグリシジルエーテル、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有単量体；スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系単量体が挙げられる。

[0020] メタクリル樹脂の製造方法としては、炭素数 1～4 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルと、必要に応じて、炭素数 1～4 のアルキル基を有するメタクリル酸アルキルと共重合可能なビニル単量体とを、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の方法で重合する方法が挙げられる。

[0021] (ポリカーボネート樹脂)

本明細書において、「ポリカーボネート樹脂」とは、ジヒドロキシ化合物に由来する構造単位を含むポリカーボネート樹脂である。本開示において熱可塑性樹脂として用いることができるポリカーボネート樹脂としては、例えば、二価フェノールやイソソルバイドなどのジヒドロキシ化合物とカルボニル化剤とを界面重縮合法や溶融エステル交換法などで反応させることにより得られたもの；カーボネートプレポリマーを固相エステル交換法などで重合させることにより得られたもの；及び、環状カーボネート化合物を開環重合法で重合させることにより得られたものが挙げられる。

[0022] 二価フェノールとしては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス{(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチル)フェニル}メタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-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(通称ビスフェノールA)、2, 2'-ビス{(4-ヒドロキシ-3-メチル)フェニル}プロパン、2, 2'-ビス{(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチル)フェニル}プロパン、2, 2'-ビス{(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromo)フェニル}プロパン、2, 2'-ビス{(3-イソプロピル-4-ヒドロキシ)フェニル}プロパン、2, 2'-ビス{(4-ヒドロキシ-3-フェニル)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、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3-ジメチルブタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-メチルブタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェ

ニル) - 4 - メチルペンタン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 4 - イソプロピルシクロヘキサン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、9, 9 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フルオレン、9, 9 - ビス { (4 - ヒドロキシ - 3 - メチル) フェニル } フルオレン、 α , α' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - *o* - ジイソプロピルベンゼン、 α , α' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - *m* - ジイソプロピルベンゼン、 α , α' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - *p* - ジイソプロピルベンゼン、1, 3 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 5, 7 - ジメチルアダマンタン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルケトン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエーテル、及び4, 4' - ジヒドロキシジフェニルエステルが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0023] これらの二価フェノールの中でも、ビスフェノールA、2, 2 - ビス { (4 - ヒドロキシ - 3 - メチル) 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、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 3 - メチルブタン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3 - ジメチルブタン、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 4 - メチルペンタン、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、及び α , α' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - *m* - ジイソプロピルベンゼンが好ましい。特に、ビスフェノールAの単独使用や、ビスフェノールAと、1, 1 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、2, 2 - ビス { (4 - ヒドロキシ - 3 - メチル) フェニル } プロパン、及び α , α' - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - *m* - ジイソプロピルベンゼンからなる群より選択される少なくとも1種との併用が好ましい。

[0024] カルボニル化剤としては、例えばカルボニルハライド (ホスゲンなど)、

カーボネートエステル（ジフェニルカーボネートなど）、及びハロホルメート（二価フェノールのジハロホルメートなど）が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0025] 熱可塑性樹脂の原料であるモノマー及び／又はポリマーは、該モノマー及び／又はポリマーと無機粒子とを混合し、該モノマー及び／又はポリマーの重合が開始されない条件下で無機粒子を分散させ、得られた分散液を静置した場合に、無機粒子の少なくとも一部が沈降するものであればよい。

[0026] 好ましい態様において、本開示の熱可塑性樹脂の原料であるモノマー及び／又はポリマーのカップ粘度は、好ましくは0.1秒以上1.8秒以下であり、より好ましくは0.5秒以上1.5秒以下であり、さらに好ましくは1秒以上1.3秒以下である。モノマー及び／又はポリマーのカップ粘度が0.1秒未満だと無機粒子が短時間で沈降してしまうため、調合容器から重合容器に無機粒子を分散させたモノマー及び／又はポリマーを移す際に、調合容器の底に無機粒子が沈降してしまい、所定の量の無機粒子を重合容器に移すことができない。モノマー及び／又はポリマーのカップ粘度が1.8秒より大きいと、重合容器内で無機粒子が沈降せず、重合後のキャスト板の耐擦傷性が劣る。ここで、キャスト重合において使用する加熱前のモノマー及び／又はポリマーをサンプルとし、下記の手順に従い、このサンプルが円錐台の形状を有する筒を通過するのにかかる時間をカップ粘度とした。上記円錐台の形状を有する筒は、ステンレス製であり、上面内径が3.7 mm、下面内径が5 mm、高さが6.5 mmであるものを用いた。

[0027] 具体的な手順を以下に示す。内径100 mm、高さ110 mmの円柱型のビーカーに、液面の高さが80 mm以上になるまでサンプルを注ぎ、上記円錐台の形状を有する筒をサンプルの液面より下になるように浸し、円錐台の形状を有する筒の中をサンプルで満たした。その後、円錐台の形状を有する筒をビーカーに入っているサンプルの液面よりも上になるように垂直に引き上げた。引き上げた瞬間から、円錐台の形状を有する筒の中のサンプルが流れ出るまでの時間を計測し、カップ粘度（単位：秒）とした。

[0028] 本開示の熱可塑性樹脂製構造体は、無機粒子を含む。本開示の熱可塑性樹脂製構造体は無機粒子を含むことにより、優れた耐擦傷性を有する。

[0029] 上記無機粒子の形状は、略球状、直方体状や、複数の角を有した粉碎状などの形状であり得る。上記無機粒子の形状は、好ましくは略球状であり、より好ましくは真球状である。

[0030] 本開示に用いる無機粒子の平均一次粒子径は、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。平均一次粒子径は、例えば、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定することができる。無機粒子の平均一次粒子径を上記の範囲にすることで、耐擦傷性と透明性との両方に優れた成形体を与え得る。

[0031] 上記無機粒子が真球状である場合、無機粒子の平均粒径（直径）は、好ましくは $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1.8\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。無機粒子が真球状でない場合、無機粒子の平均長径は、好ましくは $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.3\text{ }\mu\text{m}$ を超えて $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。ここに、「長径」とは、粒子の直線距離で最も長い部分の長さを意味する。平均長径及び平均粒径は、走査電子顕微鏡による粒子の観測画像から読み取ることによって測定することができる。無機粒子の平均長径又は平均粒径を上記の範囲にすることにより、耐擦傷性と透明性との両方に優れた成形体を与え得る。

[0032] 上記無機粒子としては、例えば、シリカ（ SiO_2 ）粒子、シリカ複合酸化物粒子、アルミナ（ Al_2O_3 ）粒子、チタニア（ TiO_2 ）粒子、及びガラスフィラー粒子からなる群より選ばれる少なくとも1つが挙げられる。

[0033] 上記シリカ複合酸化物とは、シリカ中のケイ素（ Si ）元素の一部が他の元素に置き換わった材料、即ち、ケイ素と他の元素とが均一な構造の酸化物を共に形成している材料を意味する。かかるシリカ複合酸化物の構造は、X線吸収微細構造（XAFS）スペクトルにより解析することができる。

[0034] 上記他の元素は、ケイ素及び酸素以外の元素であって、ケイ素と共に均一な構造の酸化物を形成できるものであれば特に限定されない。上記他の元素としては、例えば、2族から14族までの元素、好ましくは、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、亜鉛、クロム、マンガン、マグネシウム、セリウム、ホウ素、鉄、インジウム、及びスズが挙げられる。より好ましい態様において、上記他の元素は、チタン、ジルコニウム又はアルミニウムであり、より好ましくはチタンである。

[0035] 即ち、一の態様において、上記シリカ複合酸化物は、シリカーチタニア複合酸化物、シリカジルコニア複合酸化物、又はシリカーアルミナ複合酸化物であり得、好ましくは、シリカーチタニア複合酸化物、又はシリカジルコニア複合酸化物であり、より好ましくはシリカーチタニア複合酸化物である。

[0036] 一の態様において、上記シリカ複合酸化物粒子に含まれる他の元素の含有量は、シリカ複合酸化物の全原子に対して、好ましくは0.01~10mol%であり、より好ましくは0.1~5mol%である。シリカ複合酸化物に含まれる他の元素の含有量は、ICP-AES法、SEM-EDX法、TEM-EDX法などにより測定することができる。

[0037] 上記シリカ複合酸化物粒子は、好ましくは1.47以上1.60以下、より好ましくは1.48以上1.52以下、さらに好ましくは1.49以上1.51以下の屈折率を有する。上記シリカ複合酸化物粒子の屈折率をかか範囲とすることにより、高い透明性を有する樹脂組成物の成形体を得ることができる。ここに、本明細書において、屈折率とは25℃で測定した波長589nmの光線の屈折率を意味する。

[0038] 波長589nmの光線を25℃において照射したときの、上記熱可塑性樹脂の屈折率と、上記シリカ複合酸化物粒子の屈折率の差は、好ましくは0.03以下、より好ましくは0.02以下、さらに好ましくは0.01以下である。特に好ましくは、両者の屈折率は同じである。両者の屈折率の差を0.03以下とすることにより、高い透明性を有する樹脂組成物の成形体を得

ることができる。両者の屈折率の差をより小さくすることにより、より高い透明性を有する成形体を得ることができる。

[0039] 上記熱可塑性樹脂の屈折率は臨界角法、Vブロック法及び液浸法等を用いて測定することができる。また、上記シリカ複合酸化物粒子の屈折率は、液浸法等を用いて測定することができる。

[0040] 上記シリカ複合酸化物粒子は、火炎溶融法、火炎加水分解法、ゾルーゲル法等、公知の方法によって得ることができる。

[0041] ガラスフィラーとしては、例えばガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスパウダー、ガラスフレーク等が挙げられる。

[0042] 上記ガラスフィラーは、好ましくは1.47以上1.60以下、より好ましくは1.49以上1.51以下の屈折率を有する。上記ガラスフィラーの屈折率をかかる範囲とすることにより、高い透明性を有する樹脂組成物の成形体を得ることができる。

[0043] 波長589nmの光線を25℃において照射したときの、上記熱可塑性樹脂の屈折率と、上記ガラスフィラーの屈折率の差は、好ましくは0.03以下、より好ましくは0.02以下、さらに好ましくは0.01以下である。特に好ましくは、両者の屈折率は同じである。両者の屈折率の差を0.03以下とすることにより、高い透明性を有する樹脂組成物の成形体を得ることができる。両者の屈折率の差をより小さくすることにより、より高い透明性を有する成形体を得ることができる。

[0044] 上記熱可塑性樹脂の屈折率は臨界角法、Vブロック法及び液浸法等を用いて測定することができる。また、上記ガラスフィラーの屈折率は、液浸法等を用いて測定することができる。

[0045] 上記ガラスフィラーは、例えば、日本フリット株式会社製のCF0093-01(T1)(ガラスフリット、平均粒子径：1 μ m、屈折率：1.50)、CF0093-P5(T4)(ガラスフリット、平均粒子径：1 μ m、屈折率：1.50)及び日本板硝子株式会社製RXFX(8901)(ガラスフレーク、平均粒子径：40 μ m、屈折率：1.49)等を用いることが

できる。

[0046] 本開示の熱可塑性樹脂製構造体は、必要に応じて、紫外線吸収剤、酸化防止剤、離型剤、帯電防止剤、難燃剤等を含有していてもよい。例えば、紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、マロン酸エステル系紫外線吸収剤、及びオキサリアニリド系紫外線吸収剤が挙げられ、酸化防止剤としてはフェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、及びリン系酸化防止剤が挙げられ、離型剤としては、高級脂肪酸エステル、高級脂肪族アルコール、高級脂肪酸、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、及び脂肪酸誘導体が挙げられ、帯電防止剤としては、導電性無機粒子、第3級アミン、第4級アンモニウム塩、カチオン系アクリル酸エステル誘導体、及びカチオン系ビニルエーテル誘導体が挙げられ、難燃剤としては、例えば、環状窒素化合物、リン系難燃剤、シリコン系難燃剤、籠状シルセスキオキサン又はその部分開裂構造体、及びシリカ系難燃剤が挙げられる。

[0047] 本開示の熱可塑性樹脂製構造体は、染料や顔料などの着色剤を含有してもよい。着色剤を含有することで透明性は損なわれるが、本開示の熱可塑性樹脂製構造体は良好な発色性を有するため、様々な色に着色できる。例えば、着色剤としては、ペリレン系染料、ペリノン系染料、ピラゾロン染料、メチン系染料、クマリン染料、キノフタロン系染料、キノリン系染料、アントラキノ系染料、アンスラキノ系染料、アスドラピリドン系染料、チオインジゴ系染料、クマリン系染料、イソインドリノン系顔料、シケトピロロピロール系顔料、縮合アゾ系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、ジオキサジン系顔料、銅フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、ニッケル錯体系化合物、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ポリメチルシルセスキオキサン、ハロゲン化銅フタロシアニン、エチレンビスステアリン酸アמיד、群青、群青バイオレット、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラック、カーボンブラック、流動パラフィン、及びシリコンオイルが挙げられる。

[0048] 本開示の熱可塑性樹脂製構造体は、下記（１）及び（２）を満たす。

（１）上記構造体中の無機粒子の含有量が熱可塑性樹脂１００質量部に対して０．８質量部未満である。

（２）上記構造体表面のＳＥＭ像の画像解析から同定した無機粒子の個数を N 個/ μm^2 、粒子の円相当平均径を $d\ \mu\text{m}$ 、その標準偏差を $\sigma\ \mu\text{m}$ 、視野の面積を $S\ \mu\text{m}^2$ とし、 $\pi/4 \times r^2 N/S$ （式中、 $r = d + 3\sigma$ ）で定義される無機粒子の面積率が少なくとも上記構造体の一つの面において０．５％以上である。

[0049] （条件１）

本開示の熱可塑性樹脂製構造体において、無機粒子の含有量は、熱可塑性樹脂１００質量部に対して、０．８質量部未満である。該条件を満たすことにより、即ち、熱可塑性樹脂製構造体中の無機粒子の含有量を、熱可塑性樹脂１００質量部に対して０．８質量部未満とすることにより、高い透明性を有する構造体を得ることができる。

[0050] 上記無機粒子の含有量は、熱可塑性樹脂１００質量部に対して、好ましくは０．１質量部以下、より好ましくは０．０３質量部以下、さらに好ましくは０．０２７質量部以下、特に好ましくは０．００９質量部以下である。熱可塑性樹脂製構造体中の無機粒子の含有量をより少なくすることにより、より高い透明性を有する構造体を得ることができる。

[0051] また、本開示の熱可塑性樹脂製構造体において、無機粒子の含有量は、熱可塑性樹脂１００質量部に対して、好ましくは０．００１０質量部以上、より好ましくは０．００１６質量部以上、さらに好ましくは０．００３質量部以上である。熱可塑性樹脂製構造体中の無機粒子の含有量を、熱可塑性樹脂１００質量部に対して０．００１０質量部以上とすることにより、より高い耐擦傷性を有する構造体を得ることができる。また、熱可塑性樹脂製構造体中の無機粒子の含有量をより多くすることにより、より高い耐擦傷性を有する構造体を得ることができる。

[0052] 上記熱可塑性樹脂製構造体中の無機粒子の含有量は、ＩＣＰ－ＡＥＳ法（Ｉ

nductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry) を用いて測定することができる。例えば、無機粒子がシリカである場合、測定する構造体を 3 mm 厚のシート状とし、1 cm 角に裁断した試験片を ICP-AES 法を用いて試験片中のケイ素元素の重量を定量する。この定量値を A (単位: ppm) とし、下記の式で表される B (単位: ppm) をシリカの濃度とする。

$$B = A \times 60 / 28$$

(式中、60 はシリカの化学式量、28 はケイ素の原子量である。)

[0053] 無機粒子がシリカーチタニアである場合、測定する構造体を 3 mm 厚のシート状とし、1 cm 角に裁断した試験片を ICP-AES 法を用いて試験片中のケイ素元素およびチタン元素の重量を定量する。シリカーチタニアはケイ素元素、チタン元素、酸素元素が均一に分散している場合もあるが、便宜的にシリカ濃度およびチタニア濃度をそれぞれ算出し、その合計値をシリカーチタニア濃度とできる。すなわち、ケイ素元素の定量値を A (単位: ppm) とし、下記の式で表される B (単位: ppm) をシリカの濃度とする。

$$B = A \times 60.1 / 28.1$$

(式中、60.1 はシリカの化学式量、28.1 はケイ素の原子量である。)

また、チタン元素の定量値を C (単位: ppm) とし、下記の式で表される D (単位: ppm) をチタニアの濃度とする。

$$D = C \times 79.9 / 47.9$$

(式中、79.9 はチタニアの化学式量、47.9 はチタンの原子量である。)

B と D の合計値をシリカーチタニア濃度とする。

[0054] (条件 2)

本開示の熱可塑性樹脂製構造体の少なくとも 1 つの面における無機粒子の面積率は 0.5 % 以上である。ここに、無機粒子の面積率は、下記式により定義される。

$$\text{無機粒子の面積率} = \pi / 4 \times r^2 N / S$$

(式中：

$$r = d + 3 \sigma、$$

Nは、構造体表面のSEM像の画像解析から同定した、単位面積あたりの無機粒子の個数（個／ μm^2 ）である。

dは、無機粒子の円相当平均径（ μm ）である。

σ は、dの標準偏差（ μm ）である。

Sは、SEM像の視野の面積（ μm^2 ）である。）

該条件を満たすことにより、即ち、熱可塑性樹脂製構造体の少なくとも1つの面において無機粒子の面積率を0.5%以上とすることにより、高い耐擦傷性を有する構造体を得ることができる。

[0055] 上記無機粒子の面積率は、好ましくは0.8%以上、より好ましくは2%以上、さらに好ましくは3%以上、さらにより好ましくは10%以上、特に好ましくは20%以上、特により好ましくは25%以上である。無機粒子の面積率をより大きくすることにより、より高い耐擦傷性を有する構造体を得ることができる。

[0056] また、本開示の熱可塑性樹脂製構造体において、上記無機粒子の面積率は、好ましくは80%以下、より好ましくは50%以下、さらに好ましくは30%以下である。無機粒子の面積率をより小さくすることにより、より高い透明性を有する構造体を得ることができる。

[0057] 一の態様において、本開示の熱可塑性樹脂製構造体は、1つの面において無機粒子の面積率が0.5%以上であり、好ましくは2%以上であり、かかる面に対向する面において無機粒子の面積率が0.1%以下、好ましくは0.01%以下である。

[0058] 本開示の熱可塑性樹脂製構造体は、構造体全体として無機粒子の含有量が少ないことから、高い透明性を有する。また、本開示の熱可塑性樹脂製構造体は、少なくとも1つの面において、無機粒子の面積率が0.5%以上であることから、この面において高い耐擦傷性を有する。

[0059] 一の態様において、本開示の熱可塑性樹脂製構造体は、JIS K 7136

に従って測定されるヘイズが4%以下、好ましくは3%以下、より好ましくは1%以下である。

[0060] 一の態様において、本開示の熱可塑性樹脂製構造体は、 Δ ヘイズが、1.0%未満、好ましくは0.5%以下、より好ましくは0.1%以下である。ここに Δ ヘイズとは、熱可塑性樹脂製構造体の平板表面（該表面は、無機粒子の面積率が0.5%以上である面である）に#0000のスチールウールを14kPaの圧力で押し付け、スチールウールの繊維方向と垂直の方向に15cm/秒の速さで11往復擦った際のヘイズ（%）の初期ヘイズ（%）に対する変化量である。

[0061] 上記JIS K 7136によるヘイズの測定方法は、以下の通りである。

[0062] (序文)

この規格は、1999年に第1版として発行されたISO 14782、Plastics-Determination of haze for transparent materialsを翻訳し、技術的内容及び規格票の様式を変更することなく作成した日本工業規格である。

1. 適用範囲

この規格は、透明で基本的には無色のプラスチックについて、光線の広角散乱に関する特定の光学的性質であるヘイズの求め方について規定する。この試験方法は、この方法によって測定したヘイズ値40%以下の材料に適用できる。

2. 定義

ヘイズ (haze) とは、試験片を通過する透過光のうち、前方散乱によって、入射光から0.044 rad (2.5°) 以上それた透過光の百分率をいう。

3. 装置

3-1. 装置は、安定した光源、接続光学系、開口部を備えた積分球及び測光器から構成し、測光器は、受光器、信号処理装置及び表示装置又は記録計から構成される（図3参照）。

3-2. 使用する光源及び測光器は、フィルターを通してその組合せの特性

が、ISO/CIE 10527による等色関数 $y(\lambda)$ と等しい明所視標準視感効率 $V(\lambda)$ (IEC 60050-845で定義)と、ISO/CIE 10526に規定するCIE標準の光D65の組合せに相当する出力を与えるものでなければならない。測光器の出力は、使用する光束の範囲で、入射光束に1%以内で比例しなければならない。光源及び測光器の分光特性並びに測光特性は、測定の間は一定に保たれることが望ましい。

3-3. 光源は、光学系と組み合わせられて平行な光束を作るものとする。この光束に含まれるどの光線も光軸との間の最大角が 0.05 rad (3°)を超えてはならない。この光束は、積分球のどちらの開口部においても不鮮明であってはならない。

3-4. 装置は、光束がない場合に読取り値が一定になるように設計されている必要がある。

3-5. 透過光束を集めるには、積分球を用いる。積分球の直径は、全開口部の面積が積分球の内面積の3.0%を超えない限りどのような値でもよい。積分球の直径は、大きな試料を測定できるように150 mm以上であることが望ましい。

3-6. 積分球には、入口開口、出口開口、補償開口及び受光開口がある (図3参照)。入口及び出口開口の中心は、球の同一大円上にあつて、それらの開口の中心間に対応する大円上の円弧の中心角は、 $3.14 \text{ rad} \pm 0.03 \text{ rad}$ ($180 \pm 2^\circ$)とする。出口開口の直径が、入口開口の中心に対して作る角度は、 $0.140 \text{ rad} \pm 0.002 \text{ rad}$ ($8 \pm 0.1^\circ$)とする。出口開口及び補償開口は、同じ大きさとする。入口開口、補償開口及び受光開口は、積分球の同一大円上にあつてはならない。補償開口は、入口開口との中心角が 1.57 rad (90°)以内となる位置に設ける。

3-7. 入口開口に試料を置いていない場合、出口開口での光束の断面は、ほぼ円形で明りょう (瞭) であり、出口開口と同心円で、出口開口のまわりに環状部が残らなければならない。その環状部が入口開口の中心に対して作る角度は $0.023 \text{ rad} \pm 0.002 \text{ rad}$ ($1.3^\circ \pm 0.1^\circ$)にな

る。

3-8. 積分球には、遮光板を取り付けて、試料を通過した光を受光器が直接検出しないようにする。受光器は、積分球上で入口開口から $1.57 \text{ rad} \pm 0.26 \text{ rad}$ ($90^\circ \pm 15^\circ$) の中心角をなすものとする。出口開口及び補償開口に置く光トラップは、試料がないときに光を完全に吸収するものであるか又は、装置が出口開口及び補償開口に光トラップを必要としないように設計されていなければならない。

3-9. ISO 772-2 によって求めた、積分球の内面、遮光板及び参照白板（通常、これは装置製作者から供給される。）の三刺激値の Y_{10} は 90 % 以上及びその変動は $\pm 3\%$ の範囲に入っていなければならない。積分球内面の反射率を直接測定することが難しい場合には、内面と同じ材料及び条件で別に作成した面を測定してもよい。

3-10. 試験片ホルダーは、試験片を光束に $\pm 2^\circ$ 以内で直角に固定し、拡散光を含む全透過光を捕足できるように、試験片をできる限り積分球の近くに取り付けられるものとする。また、ホルダーは、柔軟性のある試験片を平たんに保持できるものとする。薄くて柔軟性のあるフィルムは、その端を二重のリング状ホルダーに挟むか、両面接着テープを用いてホルダーの端に取り付けるのがよい。後者の方法は、二重のリング状ホルダーに取り付けできない厚い試験片にも用いられる。真空ポンプや真空吸着板を用いて、試験片を試料台に取り付けてもよい。

4. 試験片

4-1. 試験片は、フィルム、シート又は射出成形や圧縮成形による成型品から切り出す。

4-2. 試験片は、欠陥、ほこり、グリース、保護材料からの接着剤、かき傷、ごみなどがなく、目で見えるような空げきや異物があってはならない。

4-3. 試験片は、積分球の入口開口及び補償開口を覆うのに十分な大きさとする。直径 50 mm の円板又は一辺 50 mm の正方形のものがよい。

4-4. 試験片は、特に規定がない場合には、試験材料の各試料ごとに 3 個

作製する。

5. 状態調節

5-1. 必要に応じて、試験片は、試験の前に、ISO 291によって温度（ 23 ± 2 ）℃、相対湿度（ 50 ± 10 ）%の条件で40時間以上状態調節する。

5-2. 必要に応じて、試験装置は、温度（ 23 ± 2 ）℃、相対湿度（ 50 ± 10 ）%に保った雰囲気中に設置する。

6. 手順

6-1. 試験装置は、試験前に十分に時間をおき、熱平衡に到達させる。

6-2. 試験片ホルダーに試験片を取り付ける。

6-3. 下記表に示す4個の値（ τ_1 、 τ_2 、 τ_3 及び τ_4 ）を計器から読み取る。

6-4. 試験片の厚さを3か所で測定し、シートの場合0.02 mm、フィルムの場合は1 μ mまで正確に測定する。

6-5. 3個の試験片について前述の手順を順次行う。

	入口開口	出口開口	補償開口
τ_1		参照白板	光トラップ
τ_2	試験片	参照白板	光トラップ
τ_3		光トラップ	参照白板
τ_4	試験片	光トラップ	参照白板
* 7 の備考を参照			

7. 計算

ヘイズ（%）は、次の式によって算出する。

$$\text{ヘイズ} = [(\tau_4 / \tau_2) - \tau_3 (\tau_2 / \tau_1)] \times 100$$

ここに、 τ_1 ：入射光の光束

τ_2 ：試験片を透過した全光束

τ_3 ：装置で拡散した光束

τ_4 ：装置及び試験片で拡散した光束

参考 シングルビーム装置を用いて正確に全光線透過率を求めるためには

、（ISO 13468-1に規定しているように）補償開口には光トラップの代わりに試験片を置く必要がある。これは積分球の効率が変化するのを打ち消すためである。もう一つの方法として、ダブルビーム装置で校正した標準試験片を用いて、測定値を補正して求めることができる。しかし、得られるヘイズ値に差はほとんどないので、補正開口には試験片の代わりに光トラップを置いて得られる τ_1 を用いれば実用上十分である。

[0063] 本開示の熱可塑性樹脂製構造体の厚みは、好ましくは0.3～100mm、より好ましくは0.5～20mm、さらに好ましくは1～10mm、より好ましくは1～5mmであり得る。熱可塑性樹脂製構造体の厚みを上記の範囲の厚みとすることにより、強度と透明度に優れた構造体を得ることができる。

[0064] 一の態様において、本開示の熱可塑性樹脂製構造体の厚みは、0.3～100mm、より好ましくは0.5～20mm、さらに好ましくは1～10mm、より好ましくは1～5mmであり、JIS K 7136に従って測定されるヘイズは、4%以下、好ましくは3%以下、より好ましくは1%以下である。好ましい態様において、本開示の熱可塑性樹脂製構造体の厚みは1～5mmであり、JIS K 7136に従って測定されるヘイズは3%以下、好ましくは1%以下である。

[0065] 一の態様において、本開示の熱可塑性樹脂製構造体において、無機粒子は、熱可塑性樹脂製構造体の少なくとも1つの面側に偏在する。無機粒子は、好ましくは熱可塑性樹脂製構造体の表面から深さ100 μ mまで、より好ましくは深さ20 μ mまで、さらに好ましくは深さ10 μ mまで、さらにより好ましくは5 μ mまでの範囲に偏在する。換言すれば、熱可塑性樹脂製構造体において、無機粒子が存在する領域の厚さは、好ましくは100 μ m以下、より好ましくは20 μ m以下、さらに好ましくは10 μ m以下、さらにより好ましくは5 μ m以下である。ここに、「偏在する」とは、本開示の熱可塑性樹脂製構造体中の無機粒子のうち、好ましくは80%質量以上、より好ましくは90%質量以上、さらに好ましくは95%質量以上、特に好ましく

は98%質量以上、最も好ましくは実質的にすべての無機粒子が、所定の範囲に存在することを意味する。

[0066] 一の態様において、本開示の熱可塑性樹脂製構造体は、単層構造を有する。ここに、「単層構造」とは、その層内に積層による界面を有しない構造を意味する。本開示においては、層の上部と下部の組成が完全に異なっている場合、その層において両者の組成が連続的に変化している場合、単層構造とみなす。

[0067] 上記態様において、本開示の熱可塑性樹脂製構造体は、好ましくは1つの面側に無機粒子が偏在する。特に、かかる熱可塑性樹脂製構造体の断面において、無機粒子は一方の面の表面に最も多く存在し、内部になるにしたがい（即ち、対向する面側に近づくにしたがい）連続的に減少する。

[0068] 一の態様において、本開示の熱可塑性樹脂製構造体は、多層構造を有する。即ち、本開示の熱可塑性樹脂製構造体は積層体であり得る。ここに、「多層構造」とは、その層内に積層による界面を有する構造を意味する。

[0069] 上記態様において、本開示の熱可塑性樹脂製構造体は、好ましくは1つの最外層のみに無機粒子が存在する。

[0070] 一の態様において、本開示の熱可塑性樹脂製構造体は、硬化性樹脂組成物からなるコーティング層を有しない。熱可塑性樹脂製構造体はコーティング層を有しないことにより、加工時に皺が生じるのを防止することができる。

[0071] 上記コーティング層は、上記構造体をクロロホルムに浸した際に、膜状の不溶物を与えるものを意味する。換言すれば、上記態様の熱可塑性樹脂製構造体は、クロロホルムに浸した際に、膜状の不溶物を生じない。

[0072] 本開示の熱可塑性樹脂製構造体の形状は、特に限定されず、用途に応じた形状であってよい。例えば、熱可塑性樹脂製構造体の形状は、フィルム状、シート状、板状、ブロック状等であり得る。また、一の態様において、熱可塑性樹脂製構造体の形状は、車両用のランプカバー、バイザー、フロントグリルなどの車両用外装材、メーターカバーや車載ディスプレイ前面板などの車両用内装材、窓や遮音壁などの建築材料、看板、テーブルトップなどの家

具、展示用の棚、カーポートなどのエクステリア、ディスプレイの前面板、カバーやグローブなどの照明器具部材などの形状であり得る。

[0073] 上記したように、本開示の熱可塑性樹脂製構造体は、高い耐擦傷性を有し、さらに高い透明性を有し得るので、例えば車両用ランプカバー、バイザー、フロントグリルなどの車両用外装材、メーターカバーや車載ディスプレイ前面板などの車両用内装材、窓や遮音壁などの建築材料、看板、テーブルトップなどの家具、展示用の棚、カーポートなどのエクステリア、ディスプレイの前面板、カバーやグローブなどの照明器具部材などとして好適に用いられる。従って、本開示は、本開示の熱可塑性樹脂製構造体を含む車両用ランプカバー、バイザー、フロントグリルなどの車両用外装材、メーターカバーや車載ディスプレイ前面板などの車両用内装材、窓や遮音壁などの建築材料、看板、テーブルトップなどの家具、展示用の棚、カーポートなどのエクステリア、ディスプレイの前面板、カバーやグローブなどの照明器具部材を含む。

[0074] 上記車両用ランプカバーとしては、前照灯（ヘッドランプ）、尾灯（テールランプ）、制動灯（ストップランプ）、方向指示灯（ウインカー）、霧灯（フォグランプ）、車幅灯、後退灯のカバー等が挙げられる。本開示の成形体及び積層体は、砂利等で擦れる頻度が高く、より優れた耐擦傷性が求められる前照灯（ヘッドランプ）のカバー、すなわちヘッドランプカバーとして、好適に用いることができる。

[0075] 本開示の成形体及び積層体は、擦傷以外による表面傷、例えば砂などの粒子の衝突によって生じる傷を抑制することができる。

[0076] 次に、本開示の熱可塑性樹脂製構造体の製造方法について説明する。

[0077] 本開示の熱可塑性樹脂製構造体の製造方法は、上記条件（１）及び（２）を満たす熱可塑性樹脂製構造体を与え得る方法であれば特に限定されない。例えば、本開示の熱可塑性樹脂製構造体は、原料モノマー及び／又はポリマーと無機粒子の混合物を静置し、無機粒子を下面に沈降させ、その後重合することにより得てもよく、あるいは、無機粒子を含有する層と無機粒子を含

有しない層とを別途作製し、これらを貼り合わせるにより得てもよい。

[0078] 好ましい態様において、本開示の熱可塑性樹脂製構造体は、原料モノマー及び／又はポリマーと無機粒子の混合物を静置し、無機粒子を下面に沈降させ、その後重合することにより製造される。かかる態様において、好ましくは、本開示の熱可塑性樹脂製構造体は、キャスト重合法を用いて製造される。

[0079] より具体的には、図2に示されるように、二枚の支持板、典型的にはガラス板とガスケットを準備し、所定の距離で対向させた支持板の間にガスケットを挟みこむことにより、原料を流し込む空間（以下、「セル」ともいう）を形成する。支持板間の距離は、所望の厚さの構造体を得られるように適宜調製することができる。一の態様において、支持板間の距離は、好ましくは0.3～100mm、より好ましくは0.5～20mm、さらに好ましくは1～10mm、より好ましくは1～5mmであり得る。

[0080] 別途、セルに注入する分散液を調製する。分散液は、液状のモノマー及び／又はポリマーと無機粒子を混合し、脱気して、超音波などにより無機粒子を分散させることにより得ることができる。該分散液は、他の成分、例えば重合開始剤等を含有していてもよい。

[0081] 上記で得られた分散液を、セル内に注入し、一方の支持板を鉛直下側に、他方の支持板を鉛直上側にして静置する。静置は、モノマー及び／又はポリマーの重合が開始されない条件下で、支持板近傍における分散液中の無機粒子が所望の密度になるように沈降するまで行う。耐擦傷性に優れた熱可塑性樹脂製構造体得るためには、支持板近傍における分散液中の無機粒子を高くするほどよく、分散液が定常状態に達するまで静置をおこなえばよい。生産効率を優先させる場合には、生産に要する時間が短いほうが好ましく、分散液が定常状態に達するより短い時間静置を行えばよい。上記所望の密度を達成するために、分散液の粘度及び静置時間を選択すればよい。

[0082] 静置後、モノマー及び／又はポリマーを重合させることにより、本開示の熱可塑性樹脂製構造体を得ることができる。重合条件は、用いる原料に応じ

て適宜設定することができる。

[0083] 上記の方法により得られる熱可塑性樹脂製構造体は、沈降した無機粒子が一方の面側に偏在する。

実施例

[0084] 以下、実施例により本開示の樹脂組成物を説明するが、本開示の内容はこれらの実施例に特に限定されるものではない。

[0085] (透明性)

J I S K 7 1 3 6 に従い、得られた成形体又は積層体のヘイズを測定した(単位: %)。ヘイズが小さいほど、透明性が優れる。

[0086] (耐擦傷性)

得られた成形体又は積層体の表面に対して、スチールウールによる摩耗試験を行った。具体的には、# 0 0 0 0 のスチールウールを用いて、構造体の表面を、荷重 1 4 k P a で 1 5 c m / 秒の速度で 1 1 往復擦った。J I S K 7 1 3 6 に従って、摩耗試験前後の成形体又は積層体のヘイズを測定し、試験前後のヘイズの変化(Δヘイズ(単位: %))を算出した。Δヘイズが小さいほど、耐擦傷性が優れる。

[0087] (全層に含まれる無機粒子濃度)

測定するシートを 1 c m 角に裁断した試験片を I C P - A E S 法を用いて試験片中のケイ素元素およびチタン元素の重量を定量した。ケイ素元素の定量値を A (単位: p p m) とし、下記の式で表される B (単位: p p m) をシリカの濃度とした。

$$B = A \times 60 / 28$$

なお、60 はシリカの化学式量、28 はケイ素の原子量である。

また、チタン元素の定量値を C (単位: p p m) とし、下記の式で表される D (単位: p p m) をチタニアの濃度とした。

$$D = C \times 79.9 / 47.9$$

なお、79.9 はチタニアの化学式量、47.9 はチタンの原子量である。

。

無機粒子としてシリカーチタニアを用いた際はBとDの合計値を無機粒子濃度とした。

[0088] (表面無機粒子面積率)

評価するシート表面を走査型電子顕微鏡で1000倍の倍率に拡大し、 $130\mu\text{m} \times 90\mu\text{m}$ の視野の拡大像を得た。視野の大きさから面積 $S\mu\text{m}^2$ を算出した。得られた画像のコントラストを二値化し、各粒子の個数を数え、単位面積あたりに存在する無機粒子の個数 N (単位: 個/ μm^2) を算出した。また、粒子の面積の平均に相当する面積を有する円の半径を、円相当平均径 d (単位: μm) として算出した。さらに d の標準偏差 σ を算出し、 $r = d + 3\sigma$ とした時に $\pi/4 \times r^2 N / S$ を表面シリカ面積率として算出した。なお、画像解析には三谷商事株式会社製WinROOFを用いた。

[0089] (加熱曲げ試験)

評価するシートを $70\text{mm} \times 120\text{mm}$ に切出し測定サンプルとした。図1のように 80mm の間隔 t_1 をあけた台1の上に、サンプル2の端から 20mm の幅 t_2 が台1上に乗るようにサンプル2を設置し、サンプルの中央部に 620g の重り3を入れたディスポカップ4を乗せた。その後、 110°C に加熱し、サンプルが撓むことにより、ディスポカップが初期位置から 10mm 下がった時点で加熱をやめ、表面のシワの有無を目視で確認した。シワが無いと加熱曲げ加工性が良好であることを意味する。この際、測定サンプルの鉛直上面と鉛直下面で硬度が異なる場合は硬度が高い方の面を鉛直上面に向けて試験した。なお、加熱温度はアクリル板の場合、 110°C が好適だが、その他の基材の場合は適宜異なる温度にして、ディスポカップが初期位置から 10mm 下がる条件を探することで同様の評価を行うことができる。

[0090] (溶解試験)

評価するシートをクロロホルム中に浸し、 23°C で1週間静置した際に膜状の不溶物の有無を目視により確認した。膜状の不溶物がある場合はコーティングしていることを示す。

[0091] (カップ粘度)

キャスト重合において使用する加熱前のモノマー及び／又はポリマーをサンプルとし、下記の手順に従い、このサンプルが円錐台の形状を有する筒を通過するのにかかる時間をカップ粘度とした。上記円錐台の形状を有する筒は、上面内径が37 mm、下面内径が5 mm、高さが65 mmであるものを用いた。

[0092] 具体的な手順を以下に示す。内径100 mm、高さ110 mmの円柱型のビーカーに、液面の高さが80 mm以上になるまでサンプルを注ぎ、上記円錐台の形状を有する筒をサンプルの液面より下になるように浸し、円錐台の形状を有する筒の中をサンプルで満たした。その後、円錐台の形状を有する筒をビーカーに入っているサンプルの液面よりも上になるように垂直に引き上げた。引き上げた瞬間から、円錐台の形状を有する筒の中のサンプルが流れ出るまでの時間を計測し、カップ粘度（単位：秒）とした。

[0093] （使用した無機粒子）

株式会社アドマテックス製 シリカ粒子 アドマファイン（登録商標）SO-C2（平均粒子径：0.5 μm ）

株式会社アドマテックス製 シリカ粒子 アドマファイン（登録商標）SO-C5（平均粒子径：1.5 μm ）

シリカーチタニア SiTiO849（平均粒子径：0.8 μm 、屈折率：1.49）

[0094] （無機粒子の分散性）

メタクリル酸メチル95質量部に対してSO-C2を5質量部混合した後、超音波で分散させた。これを30分間静置したところ、SO-C2は底部に沈降していた。

[0095] [実施例1]

<キャスト重合>

ガラス製容器中でメタクリル酸メチル100質量部にジー（2-エチルヘキシル）スルホコハク酸ナトリウム0.08質量部、テルピノレン0.01質量部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.08質量部を溶解させ

、S O - C 2 を 0 . 0 0 3 質量部添加した。この際、メタクリル酸メチルのカップ粘度は 1 . 6 秒だった。減圧により脱気した後、超音波によりシリカ粒子を分散させ無機粒子分散液を調整した。この無機粒子分散液 1 1 を図 2 のように 2 枚のガラス板 1 2 で 3 . 8 m m 厚の塩化ビニル樹脂製ガスケット 1 3 を挟むことにより構成されたセルに注液し、片方のガラス板が鉛直下側（図 2 中矢印の方向）、もう片方のガラス板が鉛直上側になるようにオープンの中に置き、室温で 3 0 分間静置した。その後、下記の条件に従って加熱し、無機粒子分散液を重合させることで 3 m m 厚のアクリル板を得た。

[0096] （加熱条件）

ステップ 1 : 3 0 分かけて室温から 7 2 ° C まで加熱

ステップ 2 : 7 2 ° C のまま 7 0 分間保持

ステップ 3 : 2 0 分かけて 7 2 ° C から 6 8 ° C まで冷却

ステップ 4 : 6 8 ° C のまま 6 0 分間保持

ステップ 5 : 3 0 分かけて 6 8 ° C から 1 2 0 ° C まで加熱

ステップ 6 : 1 2 0 ° C のまま 4 0 分間保持

ステップ 7 : 7 5 分かけて 1 2 0 ° C から室温まで冷却

[0097] 得られたアクリル板の評価結果を表 1 に示す。なお、オープン内で鉛直下側であった面を評価面とした。

[0098] [実施例 2]

S O - C 2 を 0 . 0 3 質量部添加した以外は実施例 1 と同様にしてアクリル板を得た。評価結果を表 1 に示す。なお、オープン内で鉛直下側であった面を評価面とした。

[0099] [比較例 1]

<メタクリル樹脂 A の製造>

攪拌器を備えた重合反応器に、メタクリル酸メチル 9 7 . 5 質量部及びアクリル酸メチル 2 . 5 質量部の混合物と、1 , 1 - ジ (t e r t - ブチルパーオキシ) シクロヘキサン 0 . 0 1 6 質量部と、n - オクチルメルカプタン 0 . 1 6 質量部とを、それぞれ連続的に供給し、1 7 5 ° C、平均滞留時間 4

3分で重合反応を行った。次いで、重合反応器から出る反応液（部分重合体）を予熱した後、脱揮押出機に供給し、未反応の単量体成分を気化して回収するとともに、ペレット状のメタクリル樹脂Aを得た。得られたメタクリル樹脂Aの、メタクリル酸メチルに由来する単量体単位が97.5重量%であり、アクリル酸メチルに由来する単量体単位の含有量が2.5重量%であり、MFRは2g/10分であった。

[0100] <熔融混練>

メタクリル樹脂A 100質量部にSO-C2を0.03質量部加えて混合した後、日本製鋼所製二軸押出機（型式：TEX30SS-30AW-2V）を使用し、以下の混練条件で熔融混練してストランド状に押出し、水冷してストランドカッターでカッティングすることにより、ペレット状のメタクリル樹脂組成物を得た。

（混練条件）

押出機温度：原料投入口から出口までの8つのヒーターについて、原料投入口側から、それぞれ200℃、200℃、210℃、220℃、230℃、240℃、240℃、250℃に設定した。

回転数：200rpm

原料の投入速度：12kg/時

[0101] <射出成形>

得られたペレット状のメタクリル樹脂組成物を、射出成形機（東芝機械株式会社製EC130SX11-4A）を用いて、以下の成形条件で150mm×90mm×3mm厚の平板形状に成形し、アクリル板を得た。

（成形条件）

スクリー温度：原料投入口から出口までの5つのヒーターについて、原料投入口側から、それぞれ60℃、230℃、240℃、250℃、250℃に設定した。

射出速度：90mm/秒

最大射出圧力：200MPa

保圧：80 MPa

金型温度：60℃

冷却タイマー：45秒

[0102] 得られたアクリル板を80℃のオーブン内で16時間静置し、その後4時間かけて40℃まで徐冷して各評価を行った。評価結果を表1に示す。なお、射出成形時に金型のコア側の面を評価面とした。

[0103] [比較例2]

溶融混練の際、メタクリル樹脂A100質量部にSOC2を1質量部加えて混合した以外は比較例1と同様に実施しアクリル板を得た。評価結果を表1に示す。なお、射出成形時に金型のコア側の面を評価面とした。

[0104] [比較例3]

溶融混練の際、メタクリル樹脂A100質量部にSOC2を添加しなかったこと以外は比較例1と同様に実施しアクリル板を得た。評価結果を表1に示す。なお、射出成形時に金型のコア側の面を評価面とした。

[0105] [比較例4]

SOC2を添加しなかった以外は実施例1と同様に実施しアクリル板を得た。評価結果を表1に示す。なお、オーブン内で鉛直下側だった面を評価面とした。

[0106] [比較例5]

<ハードコート>

表2に示す組成を混ぜ超音波でSOC2を分散させて、ハードコート液を得た。ハードコート液を12の番手のバーコーターを用いて比較例4で得られたアクリルに塗布した後、単位面積あたりのエネルギーが500 mJ/cm²になるように紫外線を照射した。その結果、硬化性樹脂を含む5 μm厚のハードコート層が形成された。評価結果を表1に示す。なおハードコート層がある面を評価面とした。

[0107] [比較例6]

メタクリル酸メチル80質量部に住友化学株式会社製 メタクリル樹脂

スミペックス（登録商標）MM 20質量部を添加し、溶解させた。このメタクリル酸メチル／メタクリル樹脂混合物のカップ粘度は19秒だった。このメタクリル酸メチル／メタクリル樹脂混合物100質量部をメタクリル酸メチル100質量部の代わりに用いた以外は実施例1と同様の方法でアクリル板を得た。得られたアクリル板の評価結果を表1に示す。なお、オーブン内で鉛直下側であった面を評価面とした。

[0108]

[表1]

	成形方法	SO-C2 添加量 [質量部]	ヘイズ [%]	Δヘイズ [%]	全層に含まれる シリカ濃度 [ppm]	表面シリカ 面積率 [%]	加熱曲げ 試験	溶解試験
実施例 1	キャスト重合	0.003	0.5	0.1	16	3.4	シワ無	不溶物無し
実施例 2	キャスト重合	0.03	2.8	0.1	270	26.6	シワ無	不溶物無し
比較例 1	射出成形	0.03	3.5	5.5	300	0.4	シワ無	不溶物無し
比較例 2	射出成形	1	56.3	1.0	8900	2.2	シワ無	不溶物無し
比較例 3	射出成形	0	0.3	20	<10	0	シワ無	不溶物無し
比較例 4	キャスト重合	0	0.3	12.3	<10	0	シワ無	不溶物無し
比較例 5	キャスト重合後に ハードコート	—	2.9	0.2	30	2.1	シワ発生	膜状の 不溶物有り
比較例 6	キャスト重合	0.003	0.3	9.2	16	<0.3	シワ無	不溶物無し

[0109] [表2]

物質名	添加量 [質量%]
ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート	1.5
ペンタエリスリトールテトラアクリレート	1.5
SO-C2	2
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン	1.125
2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]- 2-モルフォリノプロパン-1-オン	0.375
ビックケミー・ジャパン株式会社製 レベリング剤 BYK-307	0.015
プロピレングリコールモノメチルエーテル	66.485

[0110] [実施例3]

実施例2の無機粒子分散液に住化ケムテックス株式会社製 Sumiplast Black HB（黒色染料）を0.45質量部添加したものを無機粒子分散液とした以外は実施例2と同様にして黒色アクリル板を得た。オープン内で鉛直下側であった面を評価面とした。黒色であるため透過光が少なくヘイズが測定しにくいため、20度鏡面光沢の変化で耐擦傷性を評価した。すなわち、#0000のスチールウールを用いて、評価面を、荷重14kPaで15cm/秒の速度で11往復擦った。JIS Z 8741に従って、摩耗試験前後の評価面の20度鏡面光沢を測定し、試験前後の20度鏡面光沢の変化（ Δ 光沢（単位：%））を算出した。 Δ 光沢が大きいほど、すなわち Δ 光沢の絶対値が小さいほど、光沢の変化が小さいので、耐擦傷性に優れることを意味する。測定の結果、 Δ 光沢は-0.5%だった。

[0111] [比較例7]

評価面をオープン内で鉛直上側であった面とした以外は実施例3と同様に評価した。 Δ 光沢は-19.2%だった。

[0112] [比較例8]

メタクリル酸メチル82質量部に住友化学株式会社製 メタクリル樹脂 スミペックス（登録商標）MM 18質量部を添加し、溶解させた。このメタクリル酸メチル/メタクリル樹脂混合物のカップ粘度は12秒だった。こ

のメタクリル酸メチル／メタクリル樹脂混合物 100 質量部をメタクリル酸メチル 100 質量部の代わりに用い、S O - C 2 の代わりに S O - C 5 を 0.003 質量部用いた以外は実施例 1 と同様の方法で無機粒子分散液をセルに注液した。その後、オープンの中で静置する時間を 1 時間とした以外は実施例 1 と同様の方法でアクリル板を得た。得られたアクリル板の評価結果を表 3 に示す。なお、オープン内で鉛直下側であった面を評価面とした。

[0113] [比較例 9]

S O - C 5 の代わりに S i T i O 8 4 9 を 0.009 質量部用いた以外は比較例 8 と同様の方法でアクリル板を得た。得られたアクリル板の評価結果を表 3 に示す。なお、オープン内で鉛直下側であった面を評価面とした。

[0114] [実施例 4]

S i T i O 8 4 9 を 0.03 質量部用いた以外は比較例 9 と同様の方法でアクリル板を得た。得られたアクリル板の評価結果を表 3 に示す。なお、オープン内で鉛直下側であった面を評価面とした。

[0115] [実施例 5]

S i T i O 8 4 9 を 0.1 質量部用いた以外は比較例 9 と同様の方法でアクリル板を得た。得られたアクリル板の評価結果を表 3 に示す。なお、オープン内で鉛直下側であった面を評価面とした。

[0116] [実施例 6]

オープンの中で静置する時間を 20 時間とした以外は比較例 9 と同様の方法でアクリル板を得た。得られたアクリル板の評価結果を表 3 に示す。なお、オープン内で鉛直下側であった面を評価面とした。

[0117]

[表3]

	成形方法	無機粒子	無機粒子 添加量 [質量部]	ヘイズ [%]	Δヘイズ [%]	全層に含まれる シリカ濃度 [ppm]	表面シリカ 面積率 [%]	加熱 曲げ試験	溶解試験
比較例 8	キャスト重合	SO-C5	0.003	0.5	2.5	30	0.2	シワ無	不溶物無し
比較例 9	キャスト重合	SiTi0849	0.009	0.2	2.1	90	0.1	シワ無	不溶物無し
実施例 4	キャスト重合	SiTi0849	0.03	0.3	0.6	300	0.8	シワ無	不溶物無し
実施例 5	キャスト重合	SiTi0849	0.1	0.9	0.4	760	0.5	シワ無	不溶物無し
実施例 6	キャスト重合	SiTi0849	0.009	0.2	0.3	60	2.5	シワ無	不溶物無し

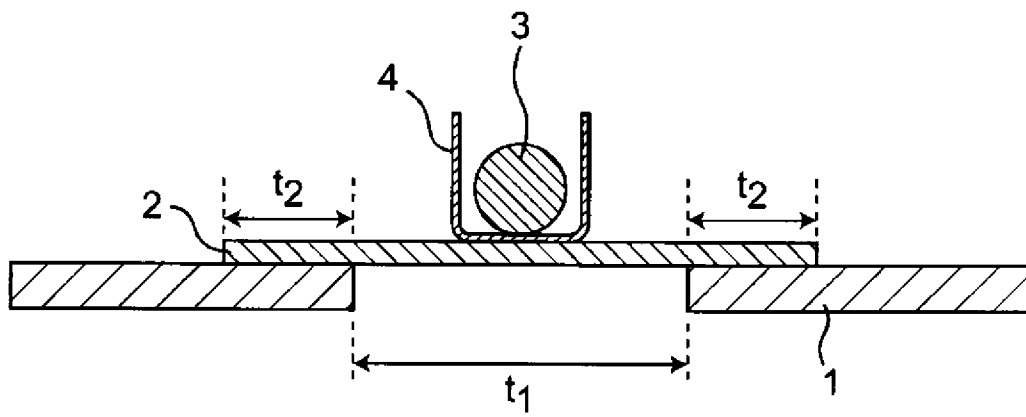
産業上の利用可能性

[0118] 本開示の構造体は、透明性と耐擦傷性が要求される用途、例えば車両用ランプカバー、バイザー、フロントグリルなどの車両用外装材、メーターカバーや車載ディスプレイ前面板などの車両用内装材、窓や遮音壁などの建築材料、看板、テーブルトップなどの家具、展示用の棚、カーポートなどのエキステリア、ディスプレイの前面板、カバーやグローブなどの照明器具部材などに好適に用いることができる。

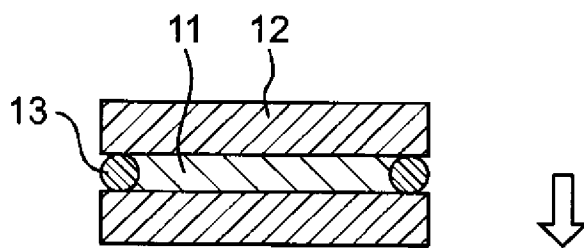
請求の範囲

- [請求項1] 下記（１）及び（２）を満たす熱可塑性樹脂製構造体。
- （１）前記構造体中の無機粒子の含有量が、熱可塑性樹脂１００質量部に対して、０．８質量部未満である。
- （２）前記構造体表面のＳＥＭ像の画像解析から同定した無機粒子の個数を N 個／ μm^2 、粒子の円相当平均径を $d\ \mu\text{m}$ 、その標準偏差を $\sigma\ \mu\text{m}$ 、視野の面積を $S\ \mu\text{m}^2$ とし、 $\pi/4 \times r^2 N/S$ （式中、 $r = d + 3\sigma$ ）で定義される無機粒子の面積率が少なくとも前記構造体の一つの面において０．５％以上である。
- [請求項2] 前記の無機粒子の面積率が少なくとも前記構造体の一つの面において２％以上である、請求項１に記載の熱可塑性樹脂製構造体。
- [請求項3] 前記無機粒子が、シリカ粒子、シリカ複合酸化物粒子、アルミナ粒子、チタニア粒子及びガラスフィラーからなる群より選ばれる少なくとも１つを含む、請求項１又は２に記載の熱可塑性樹脂製構造体。
- [請求項4] J I S K 7 1 3 6に従って測定されるヘイズが４％以下である、請求項１～３のいずれか１項に記載の熱可塑性樹脂製構造体。
- [請求項5] 前記熱可塑性樹脂が（メタ）アクリル樹脂を含む、請求項１～４のいずれか１項に記載の熱可塑性樹脂製構造体。
- [請求項6] 単層構造を有する、請求項１～５のいずれか１項に記載の熱可塑性樹脂製構造体。
- [請求項7] 請求項１～６のいずれか１項に記載の熱可塑性樹脂製構造体を含むランプカバー。
- [請求項8] 請求項１～６のいずれか１項に記載の熱可塑性樹脂製構造体を製造する方法であって、モノマー及び／又はポリマーと無機粒子を含む混合物を静置し、無機粒子を沈降させ、無機粒子が沈降した状態で重合することを含む製造方法。

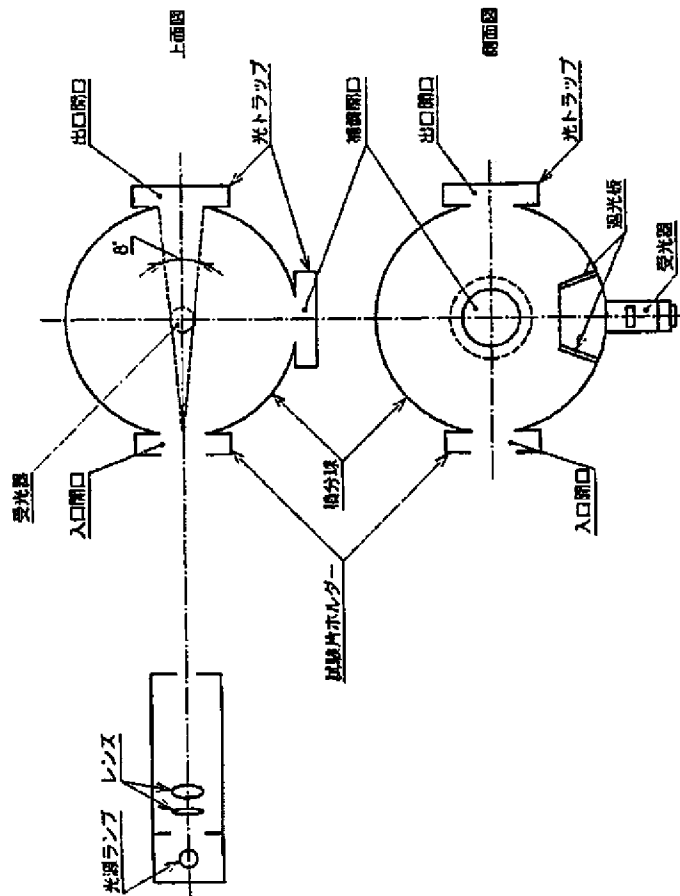
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/028879

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L101/00 (2006.01) i, B29C39/24 (2006.01) i, C08F2/44 (2006.01) i,
C08K3/22 (2006.01) i, C08K3/36 (2006.01) i, C08K3/40 (2006.01) i,
C08L33/12 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08L101/00, B29C39/24, C08F2/44, C08K3/22, C08K3/36, C08K3/40,
C08L33/12

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2017/02359 A1 (KURARAY CO., LTD.) 05 January 2017, paragraph [0085], examples & CN 107848161 A	1, 2, 4-8 3
Y A	JP 5-179054 A (LION CORP.) 20 July 1993, claims, paragraph [0001] (Family: none)	3 1, 2, 4-8
Y A	JP 9-306217 A (SUMITOMO CHEMICAL INDUSTRY COMPANY LIMITED) 28 November 1997, claims, paragraph [0016] (Family: none)	3 1, 2, 4-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

"I" 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
07 October 2019 (07.10.2019)

Date of mailing of the international search report
15 October 2019 (15.10.2019)

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/JP2019/028879

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 50-31595 B1 (DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.) 13 October 1975, entire text (Family: none)	1-8
A	JP 59-218842 A (DAINICHISEIKA COLOR & CHEMICALS MFG. CO., LTD.) 10 December 1984, entire text, all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2-28204 A (KURARAY CO., LTD.) 30 January 1990, entire text & US 5055497 A, entire text & EP 333503 A2	1-8
A	JP 6-99442 A (OKURA INDUSTRIAL CO., LTD.) 12 April 1994, entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, B29C39/24(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C08K3/40(2006.01)i, C08L33/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L101/00, B29C39/24, C08F2/44, C08K3/22, C08K3/36, C08K3/40, C08L33/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2017/02359 A1（株式会社クラレ）2017.01.05, [0085], 実施例 & CN 107848161 A	1, 2, 4-8 3
Y A	JP 5-179054 A（ライオン株式会社）1993.07.20, 特許請求の範囲, [0001]（ファミリーなし）	3 1, 2, 4-8
Y A	JP 9-306217 A（住友化学工業株式会社）1997.11.28, 特許請求の範囲, [0016]（ファミリーなし）	3 1, 2, 4-8

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

07.10.2019

国際調査報告の発送日

15.10.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤井 勲

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9121

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 50-31595 B1 (大日精化工業株式会社) 1975. 10. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 59-218842 A (大日精化工業株式会社) 1984. 12. 10, 全文全図 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2-28204 A (株式会社クラレ) 1990. 01. 30, 全文 & US 5055497 A, 全文 & EP 333503 A2	1-8
A	JP 6-99442 A (大倉工業株式会社) 1994. 04. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-8