(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 9 月 3 日(03.09.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/129100 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 77/06 (2006.01) *C08K 5/3477* (2006.01)
C08J 5/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/078550

(22) 国際出願日: 2014 年 10 月 28 日(28.10.2014)

(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 2014-034013 2014 年 2 月 25 日(25.02.2014) JP

(71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 Osaka (JP). 住友電工ファインポリマー株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC FINE POLYMER, INC.) [JP/JP]; 〒5900458 大阪府泉南郡熊取町朝代西一丁目９５０番地 Osaka (JP).

(72) 発明者: 山崎 智(YAMASAKI, Satoshi); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社大阪製作所内 Osaka (JP). 岡部昭平(OKABE, Shouhei); 〒5900458 大阪府泉南郡熊取町朝代西一丁目９５０番地 住友電工ファインポリマー株式会社内 Osaka (JP). 中林 誠(NAKABAYASHI, Makoto); 〒5900458 大阪府泉南郡熊取町朝代西一丁目９５０番地 住友電工ファインポリマー株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 中田 元己, 外(NAKATA, Motomi et al.); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社内 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, 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), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2015/129100 A1

(54) **Title**: TRANSPARENT POLYAMIDE RESIN COMPOSITION, TRANSPARENT POLYAMIDE RESIN CROSSLINKED MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称 : 透明ポリアミド樹脂組成物、透明ポリアミド樹脂架橋成形体

(57) **Abstract**: A transparent polyamide resin composition which comprises a transparent polyamide resin that is a copolymer of an alicyclic diamine and a dicarboxylic acid and has a refractive index of 1.500 to 1.550 and a transparent crosslinking aid that has a refractive index of 1.500 to 1.550, wherein the content of the crosslinking aid is 13 to 26 parts by mass relative to 100 parts by mass of the transparent polyamide resin, and the crosslinking aid is dispersed in the form of phases each having a diameter of 350 nm or less in the transparent polyamide resin; and a transparent polyamide resin crosslinked molded article which is produced by molding the transparent polyamide resin composition and then crosslinking the transparent polyamide resin.

(57) 要約: 脂環式ジアミンとジカルボン酸との共重合体であって屈折率が１．５００～１．５５０の透明ポリアミド樹脂及び屈折率が１．５００～１．５５０である透明な架橋助剤を含有し、架橋助剤の配合量が透明ポリアミド樹脂の１００質量部に対し１３～２６質量部であり、架橋助剤が透明ポリアミド樹脂中に直径が３５０ｎｍ以下の相として分散されている透明ポリアミド樹脂組成物、及び、この透明ポリアミド樹脂組成物を成形し、透明ポリアミド樹脂を架橋してなる透明ポリアミド樹脂架橋成形体。

明　細　書

発明の名称 ：

透明ポリアミド樹脂組成物、透明ポリアミド樹脂架橋成形体

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂製の光学レンズの製造原料等として用いられる透明ポリアミド樹脂組成物、及び前記透明ポリアミド樹脂組成物より得られ、微細な樹脂製の光学レンズ等として用いられる透明ポリアミド樹脂架橋成形体に関する。

背景技術

[0002] 透明樹脂を用いてなる光学レンズは、無機ガラスからなる光学レンズと比べて軽量であり破損しにくく、また成形が容易である。透明樹脂が透明ポリアミド樹脂のときは、架橋により剛性やリフロー耐熱性を付与できる。そこで、電子線照射等により架橋を施した透明ポリアミド樹脂を用いた光学レンズが、各種の光学機器に広く用いられている。

[0003] 例えば、特許文献１には、透明ポリアミド及び安定剤を含有する成形材料（樹脂組成物）の成形体よりなり、透明ポリアミドを照射架橋してなる光学レンズであって、前記成形体の、厚さを２ｍｍとしたときの全光線透過率が６０％以上であり、室温から高温まで満足する剛性を有し、リフロー耐熱性が高く使用環境が高温になる場合でも熱変形の問題を生じにくい光学レンズが開示されている。

[0004] 特許文献２には、透明ポリアミド樹脂、架橋助剤及び酸化防止剤を含有した樹脂組成物からなり、前記透明ポリアミド樹脂を架橋して得られ、２７０℃における貯蔵弾性率が１０ＭＰａ以上である透明ポリアミド樹脂成形体及びこの樹脂成形体からなる光学レンズが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第４６８１０７３号公報

特許文献2：特開２０１２－２２９２９３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] このような樹脂製の光学レンズ成形体には、加熱による変形（熱変形）の抑制が望まれているが、近年は、光学レンズ成形体の微細化、複雑形状化に伴い、微細な形状の変化の抑制、例えばソリ等の抑制が従来に増して求められるようになっている。中でも成形体が薄肉の場合、半田リフロー等の際の加熱による変形が大きいので、その抑制がより求められており、前記のような従来の樹脂成形体によってはこれらの要請を充たすことが困難となっている。

[0007] 熱変形、すなわち加熱により生じる成形体の変形の原因としては、成形する際に成形体内に残留する残留応力が考えられる。特に、成形温度が低い場合は、成形材料（樹脂組成物）の粘度が高く、射出圧力を加えての樹脂充填が必要となり残留応力が成形体に残りやすい。従って、熱変形が近年の要請を充たすように抑制された成形体は得られ難い。しかし、成形材料（樹脂組成物）の温度を上げて粘度を下げれば射出圧力は低減できるものの樹脂への着色や添加剤の分解・揮発が懸念される。

[0008] 特開２０１０－２６０８８９号公報には、ポリアミド樹脂からなる成形品のソリ変形等を改良するために、異方断面ガラス繊維が添加された成形材料の使用が記載されている。

しかし、異方断面ガラス繊維を添加すれば成形体の透明性を維持できないので、この方法は光学レンズ成形体の製造には適用はできない。

[0009] また、特開２０１３－１０８０９７号公報には、ポリアミド樹脂の溶融成形性の向上のために、改質剤としてポリシラン化合物を使用する方法が開示されている。このように改質剤の添加によるポリアミド樹脂成形材料の流動性の向上が考えられるが、この方法も透明ポリアミド樹脂については透明性を低下させる方向に働くので、光学レンズ成形体への適用は困難である。従って、熱変形が、近年の要請を充たすように抑制されているとともに高い透

明性を有する透明ポリアミド樹脂成形体、及びそのような樹脂成形体を製造することができる成形材料（樹脂組成物）の開発が望まれていた。

[0010] 本発明は、熱変形が近年の要請を充たすように抑制されているとともに高い透明性を有する透明ポリアミド樹脂成形体を製造することができる成形材料（樹脂組成物）を提供することを課題とする。

[0011] 本発明は、また、熱変形が近年の要請を充たすように抑制されているとともに高い透明性を有し、さらに高温（２７０℃程度）においても高い貯蔵弾性率を有する透明ポリアミド樹脂架橋成形体を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、前記課題を解決するため鋭意検討した結果、特定の透明ポリアミド樹脂及びその透明ポリアミド樹脂と屈折率が近い透明な架橋助剤からなり、前記架橋助剤の配合量が所定の範囲内であって、前記架橋助剤が前記透明ポリアミド樹脂中に直径３５０ｎｍ以下の相として分散している樹脂組成物、及びその樹脂組成物を成形し透明ポリアミド樹脂を架橋することにより、前記の課題が達成できることを見出し、以下に示す構成からなる本発明を完成した。

[0013] 本発明の第１の態様は、脂環式ジアミンとジカルボン酸との共重合体であって屈折率が１．５００～１．５５０の透明ポリアミド樹脂及び屈折率が１．５００～１．５５０である透明な架橋助剤を含有し、前記架橋助剤の配合量が前記透明ポリアミド樹脂の１００質量部に対し１３～２６質量部であり、前記架橋助剤が前記透明ポリアミド樹脂中に直径が３５０ｎｍ以下の相として分散している透明ポリアミド樹脂組成物である。

[0014] 本発明の第２の態様は、脂環式ジアミンとジカルボン酸との共重合体であって屈折率が１．５００～１．５５０の透明ポリアミド樹脂及び屈折率が１．５００～１．５５０である透明な架橋助剤を含有し、前記架橋助剤の配合量が前記透明ポリアミド樹脂の１００質量部に対し１３～２６質量部であり、前記架橋助剤が前記透明ポリアミド樹脂中に直径が３５０ｎｍ以下の相として分散している透明ポリアミド樹脂組成物を成形し、前記透明ポリアミド

樹脂を架橋してなる透明ポリアミド樹脂架橋成形体である。

発明の効果

[0015] 第１の態様の透明ポリアミド樹脂組成物を成形材料として用いることにより、熱変形が近年の要請を充たすように抑制されているとともに高い透明性を有する透明ポリアミド樹脂成形体を製造することできる。

[0016] 第２の態様の透明ポリアミド樹脂架橋成形体は、熱変形が近年の要請を充たすように抑制されているとともに高い透明性を有し、さらに高温での剛性（貯蔵弾性率）も高く、微細な光学レンズ等として好適に用いられる成形体である。

発明を実施するための形態

[0017] 次に、本発明を実施するための形態及び実施例を説明する。なお、本発明は、以下の内容に限定されるものではなく、請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

[0018] 本発明の第１の態様は、脂環式ジアミンとジカルボン酸との共重合体であって屈折率が１．５００～１．５５０の透明ポリアミド樹脂及び屈折率が１．５００～１．５５０である透明な架橋助剤を含有し、前記架橋助剤の配合量が前記透明ポリアミド樹脂の１００質量部に対し１３～２６質量部であり、前記架橋助剤が前記透明ポリアミド樹脂中に直径が３５０ｎｍ以下の相として分散している透明ポリアミド樹脂組成物である。

[0019] この態様の透明ポリアミド樹脂組成物は、透明ポリアミド樹脂と透明な架橋助剤を含有し、

・前記透明ポリアミド樹脂は、脂環式ジアミンとジカルボン酸との共重合体であること、・前記透明ポリアミド樹脂と前記架橋助剤は、屈折率が互いに近く、いずれも１．５００～１．５５０の範囲内であること、

・前記架橋助剤を、前記透明ポリアミド樹脂の１００質量部に対し１３～２６質量部配合していること、

・前記架橋助剤は、前記透明ポリアミド樹脂中に直径が３５０ｎｍ以下の相

として分散していること、を特徴とする。

[0020] これらの特徴を有する樹脂組成物を成形材料として用いることにより、微細な形状や薄膜であっても、加熱によるソリ等の変形が、近年の要請を充たすように抑制されており、かつ光学レンズ等として使用が可能な高い透明性を有する透明ポリアミド樹脂架橋成形体を製造することできる。

[0021] 透明ポリアミド樹脂の屈折率は、１．５００～１．５５０であるとともに、透明ポリアミド樹脂と混合される架橋助剤も透明であり、その屈折率は透明ポリアミド樹脂と近く、１．５００～１．５５０の範囲内である。従って、樹脂組成物やこの樹脂組成物から得られる架橋樹脂成形体の、架橋助剤の添加による透明性の低下は小さく、添加量が多すぎない限り、高い透明性が得られる。架橋助剤として、屈折率が１．５００～１．５５０の範囲外であるもの、すなわち屈折率が透明ポリアミド樹脂の屈折率とは大きく異なったものを用いた場合は、この樹脂組成物から得られる成形体の透過率は低くなり高い透明性は得られない。また、この場合は、得られる成形体の熱変形が大きくなる傾向がある。

[0022] 架橋助剤を配合することにより、樹脂組成物の流動性を向上させることができる。流動性を向上させれば、射出成形時の残留応力を低減でき成形体の熱変形を低減することができる。具体的には、架橋助剤の配合量が、透明ポリアミド樹脂の１００質量部に対し１３質量部未満の場合、得られる成形体の熱変形が大きくなり、近年の要請を充たす透明ポリアミド樹脂架橋成形体を得ることができない。一方、２６質量部を超える場合は、添加量が多すぎ、成形体の透過率は低くなり透明性が低下する傾向にある。

[0023] 架橋助剤は、前記透明ポリアミド樹脂中に、直径が３５０ｎｍ以下の液滴の微粒子（相）として分散する。透明ポリアミド樹脂中に分散する架橋助剤の液滴（相）の直径をより微細にすることにより、成形材料（樹脂組成物）の粘度をより下げその流動性をさらに向上させることができる。その結果、成形時の残留応力をより低減し、成形体の熱変形をさらに小さくすることができる。また、樹脂組成物中の架橋助剤相（液滴）の直径が３５０ｎｍ以下

であれば、電子線照射等による樹脂の架橋後の成形体中に分散する架橋助剤の硬化相も直径が３５０ｎｍ以下の硬化相になり、架橋後も透明性を維持し、架橋成形体の透明性が向上する。架橋助剤と透明ポリアミド樹脂とは屈折率が同等レベルであるが、実際に使用する際には架橋助剤の液滴部が自己重合を起こすため屈折率にわずかな差異が発生する可能性がある。しかし可視光の波長は３８０ｎｍ～７８０ｎｍであるため、架橋助剤相（液滴）の直径が３５０ｎｍ以下であれば屈折率にわずかな差異が発生した場合でも透明性を損なうことがない。なお、架橋助剤を含有するため、架橋助剤の分散相の直径はゼロより大きいことは言うまでもない。

[0024] さらに、架橋助剤を、前記透明ポリアミド樹脂中に、直径が３５０ｎｍ以下の液滴の微粒子（相）として分散することにより、成形後に透明ポリアミド樹脂を架橋する際の架橋効率が上がり、その結果、樹脂のガラス転移点が上がるとの効果も得られる。ガラス転移点が上がることにより、鉛フリー半田のリフロー（リフロー炉での２７０℃以上での処理）等で加熱される際、温度がガラス転移点を超える時間、すなわち変形をうける時間が短くなるので、加熱時の変形を非常に小さく抑えられる。また、ガラス転移点が上がることにより、ガラス転移点以上の貯蔵弾性率が高くなることからも加熱時の変形が非常に小さく抑えられる。

[0025] 架橋助剤を直径が３５０ｎｍ以下の液滴の微粒子（相）として分散することにより、架橋成形体の貯蔵弾性率を向上するとの効果も得られる。架橋助剤を、透明ポリアミド樹脂の１００質量部に対し１３～２６質量部含有し、直径が３５０ｎｍ以下の液滴の微粒子（相）として分散した樹脂組成物を成形し、樹脂を架橋することにより、２７０℃で１５ＭＰａ以上の貯蔵弾性率が得られる。

[0026] 直径が３５０ｎｍを超える相が含まれている場合は、得られる成形体の熱変形が大きくなり、近年の要請を充たす透明ポリアミド樹脂架橋成形体を得ることができない。また、成形体の透明性も低くなる傾向がある。

[0027] なお、前記架橋助剤相や架橋助剤の硬化相の直径は、実施例において説明

するＳＴＥＭ、ＡＦＭで評価した値である。これらの方法によれば、樹脂が未架橋の状態では、観察切断面より架橋助剤があふれ出し空孔として観察できる。架橋後は、観察面のコントラストの違いとして架橋助剤の硬化相を観察できる。直径が３５０ｎｍを超える相（液相または硬化相）の有無は、ＡＦＭまたはＳＴＥＭで５μｍ×５μｍの視野をランダムに選択して５回観察し、直径が３５０ｎｍを超える相が１つでも見られた場合を「直径が３５０ｎｍを超える相が含まれている場合（有）」とし、直径が３５０ｎｍを超える相が１つも見られなかった場合を「直径が３５０ｎｍ以下の相が分散されている場合（無）」とした。

[0028] 透明ポリアミド樹脂は、ジアミンとジカルボン酸との共重合体であるポリアミド樹脂であって、透明なものを言う。光学レンズ等に用いることができる透明樹脂としては、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、環状ポリオレフィン等も挙げることができるが、架橋により剛性やリフロー耐熱性を付与できる等の理由により透明ポリアミド樹脂が選択される。ジアミンとしては、脂環式ジアミンが用いられる。脂環式ジアミンを用いることにより、屈折率が１．５００～１．５５０の範囲内にある透明なポリアミド樹脂が得られる。

[0029] 脂環式ジアミンとしては、４，４’－メチレンビス（２－メチルシクロヘキシルアミン）または４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）が好ましい。これらは分子鎖が嵩高く、樹脂の結晶化を阻害するので、樹脂が非晶化しやすく透明となる。そこで、好ましい態様として、前記の第１の態様において、前記脂環式ジアミンが、４，４’－メチレンビス（２－メチルシクロヘキシルアミン）及び４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）からなる群より選ばれる脂環式ジアミンである透明ポリアミド樹脂組成物が提供される。脂環式ジアミンは、１種類を選択して使用してもよいし、２種類以上の脂環式ジアミンを混合して使用してもよい。

[0030] 前記透明ポリアミド樹脂を構成するジカルボン酸としては、デカンジ酸やウンデカンジ酸、ドデカンジ酸等が、炭素鎖が長く、架橋しやすいので好ま

しい。中でも、ドデカンジ酸が好ましい。そこで、好ましい態様として、前記の第１の態様において、前記ジカルボン酸が、ドデカンジ酸である透明ポリアミド樹脂組成物が提供される。

[0031] 架橋助剤は、常温で液状であり、前記透明ポリアミド樹脂中に分散可能なものである。

このような架橋助剤としては、屈折率が１．５００～１．５５０の範囲内の透明なものが使用されるが、具体的には、トリアリルイソシアヌレート（ＴＡＩＣ）、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート（ＤＡ－ＭＧＩＣ）等のイソシアヌレート類を挙げることができる。中でも、ＴＡＩＣを基本構造とする架橋助剤は、常温で液状であり、また透明で屈折率が透明ポリアミド樹脂に近く、分子の極性も近いため透明ポリアミド樹脂中に分散しやすいので好ましい。そこで、好ましい態様として、前記の第１の態様において、前記架橋助剤が、ＴＡＩＣを基本構造とする透明ポリアミド樹脂組成物が提供される。

[0032] 第１の態様の透明ポリアミド樹脂組成物としては、流動性が高く、樹脂の着色や揮発等の生じない低温でも低射出圧力での射出成形が可能なものが、成形時の残留応力を低減でき、成形体の熱変形を低減できるので好ましい。そこで、好ましい態様として、前記の第１の態様において、メルトフローレートが２５０℃、５ｋｇ荷重にて３５ｇ／１０分以上である透明ポリアミド樹脂組成物が提供される。この透明ポリアミド樹脂組成物は、架橋助剤としてＴＡＩＣを用い、その配合量を透明ポリアミド樹脂の１００質量部に対し１３～２６質量部とし、直径が３５０ｎｍ以下の相として分散することにより得ることができる。より好ましくはメルトフローレートが、２５０℃、５ｋｇ荷重にて４５ｇ／１０分以上の透明ポリアミド樹脂組成物である。

[0033] 本発明の第２の態様は、脂環式ジアミンとジカルボン酸との共重合体であって屈折率が１．５００～１．５５０の透明ポリアミド樹脂及び屈折率が１．５００～１．５５０である透明な架橋助剤を含有し、前記架橋助剤の配合量が前記透明ポリアミド樹脂の１００質量部に対し１３～２６質量部であり

、前記架橋助剤が前記透明ポリアミド樹脂中に直径が３５０ｎｍ以下の相として分散されている透明ポリアミド樹脂組成物を成形し、前記透明ポリアミド樹脂を架橋してなる透明ポリアミド樹脂架橋成形体である。

[0034] 第２の態様の透明ポリアミド樹脂架橋成形体は、前記第１の態様の樹脂組成物を成形し、前記透明ポリアミド樹脂を架橋してなるものである。成形及び架橋は、従来の透明ポリアミド樹脂架橋成形体の製造の場合と、同様な条件、方法により行うことができる。

[0035] 架橋は、化学架橋等により行うこともできるが、制御の容易さ等の理由により電離放射線の照射による架橋が好ましく採用される。電離放射線としては、電子線等の粒子線、ガンマ線等の電磁波を挙げることができるが、生産性や装置の価格、制御しやすさ等の観点から電子線が好ましい。

[0036] 第２の態様の透明ポリアミド樹脂架橋成形体は、ソリ等の熱変形が抑制されたものであるとともに高い透明性を有し、さらにガラス転移点（Ｔｇ）が高い、半田リフロー炉の２７０℃程度の高温での貯蔵弾性率が高い等の優れた性質を有し、光学レンズ等として好適に用いられる。そして、ガラス転移点が高いことにより熱変形をさらに抑制することができるので、ガラス転移点は高いことが好ましく、具体的には１７５℃以上が好ましい。なお、第１の態様の樹脂組成物から得られた未架橋の透明ポリアミド樹脂成形体のガラス転移点は、１５０～１６０℃程度であるが、架橋により１７５℃以上とすることができる。

[0037] 第２の態様として、特に好ましいのは、ガラス転移点が１７５℃以上であり、厚さが０．５ｍｍのときの波長８５０ｎｍの光線の透過率が９０％以上であり、２７０℃での貯蔵弾性率が１５ＭＰａ以上であり、５０ｍｍ×５０ｍｍ×０．５ｍｍのシート形状とし、１８０℃に設定の槽に投入後９０秒間維持、槽の設定温度を１８０℃から２７０℃に３０秒間で昇温した後、２７０℃で３０秒間維持、及び２７０℃から１８０℃まで９０秒間で降温するとの操作をこの順序で行ったときの熱処理前後の厚みの差（形状変化量）が、５０μｍ以下である透明ポリアミド樹脂架橋成形体である。そこで、この透

明ポリアミド樹脂架橋成形体を、第２の態様のより好ましい態様として提供する。この好ましい態様の透明ポリアミド樹脂架橋成形体は、第１の態様の樹脂組成物を成形した後、樹脂を架橋することにより製造することができる。なお、形状変化量とは、５０ｍｍ×５０ｍｍ×０．５ｍｍのシート形状のサンプルを、１８０℃に設定の槽に投入後９０秒間維持、槽の設定温度を１８０℃から２７０℃に３０秒間で昇温した後、２７０℃で３０秒間維持、２７０℃から１８０℃まで９０秒間で降温するとの操作をこの順序で行ったときのサンプルの熱処理前後の厚みの差（μｍ）を意味する。すなわち、サンプルの熱処理前後の厚みを測定したときの（熱処理後の厚み－熱処理前の厚み）であり、シートがそることによる高さの変化である。

実施例

[0038]（使用した材料）

［透明ポリアミド樹脂］

・ＴＲ９０：ＥＭＳケミー社製

（ガラス転移点Ｔｇ１５５℃、ＭＩ＝１２、屈折率１．５１－１．５２）

・トロガミドＣＸ７３２３：ダイセル・エボニック社製

（ガラス転移点Ｔｇ１５５℃、ＭＩ＝１０、屈折率１．５１－１．５２）

・リルサンクリアＧ８５０：アルケマ社製

（ガラス転移点Ｔｇ１４７℃、ＭＩ＝１４、屈折率１．５０－１．５２）

[0039]［架橋助剤］

・ＴＡＩＣ（日本化成社製、屈折率１．５１）

・ＤＡ－ＭＧＩＣ（四国化成社製、屈折率１．５２）

・Ａ－ＴＭＰＴ（トリメチロールプロパントリアクリレート：新中村化学社製、屈折率１．４８）

・ＴＭＰＴ（トリメチロールプロパントリメタクリレート：新中村化学社製

、屈折率１．４７）

[0040]（コンパウンド評価）

表１～３に示す組成により上記の材料を、二軸混合機を用い、混合温度を２５０℃以上の高流動条件で混合し、混合時のスクリュートルクを限界値の３０％以下に抑えて混合した後、８０℃で２４時間乾燥してコンパウンドを得た。通常、材料の混合は透明ポリアミド樹脂のガラス転移点よりも１０℃～２０℃高い温度で行い、混合時のスクリュートルクを限界値にした条件とする方が生産性向上の点で好ましい。しかし上記のような混合方法を採ることで架橋助剤の液滴相の直径が３５０ｎｍ以下となるように良好に分散可能となる。なお、比較例３では、通常の混合条件（設備設定温度１７０～２００℃、スクリュートルク７０％）で混合を行った。その結果、表３に示すように、直径が３５０ｎｍを超える架橋助剤の分散相が含まれていた。このコンパウンドを低湿保管庫（雰囲気湿度５０％前後）にて保管した後、以下に示す方法で、メルトフローインデックス（ＭＩ）、３５０℃強熱減量、架橋助剤相のサイズ（直径が３５０ｎｍを超える液滴の有無）を測定した。それらの結果を表１～３に示す。

[0041]＜測定方法＞

［メルトフローインデックス（ＭＩ）］

東洋精機社製のメルトインデクサーを用いて、２５０℃に加熱、荷重５ｋｇの条件で測定した結果である。単位：ｇ／１０分。

[0042]［３５０℃強熱減量］

島津製作所社製ＴＧＡ－５０を用い、３０℃での重量（３０℃時重量）と３５０℃での重量（３５０℃時重量）を測定し、［（３０℃時重量－３５０℃時重量）／３０℃時重量］×１００にて算出した値を３５０℃強熱減量とした（％）。これは、架橋助剤の揮発分に対応する。

[0043]［架橋助剤相のサイズ］

得られたコンパウンドを、クライオミクロトームにより断面加工し、走査型プローブ顕微鏡（原子間力顕微鏡：ＡＦＭ）により、下記の条件で観察し

、直径が３５０ｎｍを超える液滴（相）の有無を調べた。

装置：Ｄｉｍｍｅｎｓｉｏｎ　Ｉｃｏｎ（ブルカーＡＸＳ社製）

カンチレバー：ＮＣＨＶ－１０Ｖ

５μｍ×５μｍの視野をランダムに選択して５回観察し、直径が３５０ｎｍを超える相が１つでも見られた場合を「有」とし、直径が３５０ｎｍを超える相が１つも見られなかった場合を「無」とした。

[0044]（射出成形）

８０℃で２４時間乾燥したコンパウンドを、射出成形機（ＳＥ－１８５，住友重機社製）により、シリンダー温度２６０℃、金型温度３０℃、射出速度２００ｍｍ／ｓ、保圧１０００ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の条件で射出成形し、縦横５０ｍｍ、厚さ０．５ｍｍ角の正方形プレートの評価サンプルを作製した。射出成形時の射出圧力を表１～３に示した。なお、射出圧力は、評価サンプルを２０点作製したときの、各サンプルでの射出圧力の平均値を算出したものである（単位：ｋｇｆ／ｃｍ^2）。

[0045]（照射、評価）

上記で得られた評価サンプルに電子線を３００ｋＧｙ、または６００ｋＧｙの照射量で照射して架橋樹脂成形体を得た。得られた架橋樹脂成形体について、下記に示す方法にて、熱処理後のソリ量、２７０℃での貯蔵弾性率、波長８５０ｎｍの光線の透過率及びガラス転移点を測定した。それらの結果を表１～３に示す。また、照射量６００ｋＧｙの場合は、下記に示す方法にて、架橋助剤硬化相のサイズ（直径が３５０ｎｍを超える硬化相の有無）を測定した。その結果も表１～３に示す。

[0046]＜測定方法＞

［熱処理後のソリ量（形状変化量）］

サンプルを１８０℃に設定の槽に投入後９０秒間維持する。その後、槽の設定温度を１８０℃から２７０℃に３０秒間で昇温した後、２７０℃で３０秒間維持する。さらにその後、２７０℃から１８０℃まで９０秒間で降温してサンプルを回収する。前記熱処理前後のサンプルの厚みを測定して、（熱

処理後の厚み－熱処理前の厚み）を熱処理後のソリ量（形状変化量）とした。

[0047] ［２７０℃での貯蔵弾性率］及び［ガラス転移点］

ＩＴ計測制御社製ＤＶＡ－２００を用い、１０℃／分の昇温速度にて測定し、２７０℃での貯蔵弾性率を確認した。また、ｔａｎδのピーク温度をガラス転移点とした。

[0048] ［波長８５０ｎｍの光線の透過率］

島津製作所社製ＵＶ２４５０により、８５０ｎｍにおける光線透過率を測定した。

[0049] ［架橋助剤硬化相のサイズ］

照射後のサンプルを、クライオミクロトームにより断面加工し、低加速ＳＥＭ（Ｕｌｔｒａ５５）により、下記の条件でＳＴＥＭ（Scanning Transmission Electron Microscope）観察し、直径が３５０ｎｍを超える硬化相の有無を調べた。

加速電圧：３０ｋＶ

ＣＰ（Cross-section Polisher）断面→加速電圧１ｋＶ、ｔｉｌｔ：０°、蒸着なし

５μｍ×５μｍの視野をランダムに選択して５回観察し、直径が３５０ｎｍを超える相が１つでも見られた場合を「有」とし、直径が３５０ｎｍを超える相が１つも見られなかった場合を「無」とした。

[0050]

[表1]

[材料組成]	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５	実施例６
ＴＲ９０	１００	１００	１００	１００	１００	１００
トロガミドＣＸ７３２３	—	—	—	—	—	—
リルサンクリアＧ８５０	—	—	—	—	—	—
ＴＡＩＣ	１３	１６	２０	２２	２４	２６
ＤＡ−ＭＧＩＣ	—	—	—	—	—	—
Ａ−ＴＭＰＴ	—	—	—	—	—	—
ＴＭＰＴ	—	—	—	—	—	—
[コンパウンド評価]						
ＭＩ（ｇ／１０分）	３５	４３	５６	７１	７９	８６
３５０℃強熱減量　％	１０．１	１１．３	１５．２	１７．１	１４．６	１８．１
相サイズ ３５０ｎｍ超えの有無	無	無	無	無	無	無
射出圧力	１８１０	１７３０	１６３０	１５８０	１５００	１３６０
[照射量３００ｋＧｙ]						
熱処理後ソリ量（μm）	４８	３３	１７	１５	１２	１１
貯蔵弾性率２７０℃ （ＭＰａ）	１５．２	１６．７	１９．５	２０．８	２１．２	２１．７
透過率８５０ｎｍ（％）	９１．０	９１．９	９３．７	９３．５	９１．１	９０．９
ガラス転移点　℃	１７６．０	１７９．８	１８１．８	１８７．７	１８５．９	１８７．９
[照射量６００ｋＧｙ]						
熱処理後ソリ量（μm）	４７	３１	１４	１２	１１	１１
貯蔵弾性率２７０℃ （ＭＰａ）	１５．８	１７．５	２１．８	２５．９	２８．２	２９．３
透過率８５０ｎｍ　％	９０．８	９０．５	９１．２	９１．３	９０．６	９０．２
ガラス転移点　℃	１７９．７	１８６．０	１９１．７	１９３．８	１９５．６	１９３．７
相サイズ ３５０ｎｍ超えの有無	無	無	無	無	無	無

組成はいずれも重量部で表す。

[0051]

[表2]

[材料組成]	実施例７	実施例８	実施例９	実施例１０
ＴＲ９０	１００	－	－	－
トロガミドＣＸ７３２３	－	１００	１００	－
リルサンクリアＧ８５０	－	－	－	１００
ＴＡＩＣ	－	１６	２２	２２
ＤＡ－ＭＧＩＣ	２０	－	－	－
Ａ－ＴＭＰＴ	－	－	－	－
ＴＭＰＴ	－	－	－	－
[コンパウンド評価]				
ＭＩ（ｇ／１０分）	４７	３７	６０	７５
３５０℃強熱減量　％	１４．９	１０．７	１６．７	１７．２
相サイズ ３５０ｎｍ超えの有無	無	無	無	無
射出圧力	１６９０	１７７０	１６００	１５１０
[照射量３００ｋＧｙ]				
熱処理後ソリ量（μm）	２１	３７	１８	１３
貯蔵弾性率２７０℃ （ＭＰａ）	１８．５	１６．１	１９．８	２０．９
透過率８５０ｎｍ（％）	９１．５	９１．４	９３．２	９３．４
ガラス転移点　℃	１８１．５	１７８．５	１８５．３	１８８．１
[照射量６００ｋＧｙ]				
熱処理後ソリ量（μm）	１９	３１	１４	１１
貯蔵弾性率２７０℃ （ＭＰａ）	２０．９	１７．３	２４．１	２６．２
透過率８５０ｎｍ　％	９０．８	９０．８	９０．２	９１．１
ガラス転移点　℃	１９０．９	１８４．５	１９１．６	１９４．３
相サイズ ３５０ｎｍ超えの有無	無	無	無	無

組成はいずれも重量部で表す。

[0052]

[表3]

[材料組成]	比較例１	比較例２	比較例３	比較例４	比較例５	比較例６
ＴＲ９０	１００	１００	１００	１００	１００	１００
トロガミドＣＸ７３２３	－	－	－	－	－	－
リルサンクリアＧ８５０	－	－	－	－	－	－
ＴＡＩＣ	４	８	２０	２７．２	－	－
ＤＡ－ＭＧＩＣ	－	－	－	－	－	－
Ａ－ＴＭＰＴ	－	－	－	－	２０	－
ＴＭＰＴ	－	－	－	－	－	２０
[コンパウンド評価]						
ＭＩ（ｇ／１０分）	１７	２６	３２	９５	１８	２２
３５０℃強熱減量　％	４．３	６．５	１５．１	１９．７	１５．２	１４．８
相サイズ ３５０ｎｍ超えの有無	無	無	有	無	有	有
射出圧力	>2000	>2000	1950	1210	>2000	>2000
[照射量３００ｋＧｙ]						
熱処理後ソリ量（μm）	１００５	２５５	９５	１２	４５１	３５２
貯蔵弾性率２７０℃ （ＭＰａ）	６．１	１０．２	１４．４	２２．７	２．５	３．３
透過率８５０ｎｍ（％）	９３．１	９２．７	８８．６	８５．２	７５．４	７３．５
ガラス転移点　℃	１６５．７	１７１．７	１７４．３	１８７．６	１６１．８	１６２．２
[照射量６００ｋＧｙ]						
熱処理後ソリ量（μm）	８４５	１６１	８２	１２	４３６	３３５
貯蔵弾性率２７０℃ （ＭＰａ）	７．３	１０．５	１４．９	３０．３	２．８	３．１
透過率８５０ｎｍ　％	９１．６	９１．２	８４．２	８１．３	７０．２	６７．５
ガラス転移点　℃	１６５．９	１７３．７	１８０．８	１９５．９	１６２．８	１６３．１
相サイズ ３５０ｎｍ超えの有無	無	無	有	無	有	有

組成はいずれも重量部で表す。

[0053] 表１～３に示された結果より次のことが明らかである。

透明ポリアミド樹脂として、屈折率が１．５００～１．５５０範囲内にあり、脂環式ジアミンとジカルボン酸との共重合体であるものを用い、架橋助剤として、屈折率が１．５００～１．５５０範囲内にあるもの（ＴＡＩＣまたはＤＡ－ＭＧＩＣ）を用い、架橋助剤の配合量が、透明ポリアミド樹脂の１００質量部に対し１３～２６質量部の範囲内であり、透明ポリアミド樹脂

中に分散されている架橋助剤の相として直径が３５０ｎｍを超えるものを含まない実施例１～１０の透明ポリアミド樹脂組成物は、いずれも、コンパウンドのＭＩ（２５０℃・５ｋｇ）が３５ｇ／１０分以上であり、優れた流動性を有しており、その結果、射出圧力も比較的低く抑えられている。また、この透明ポリアミド樹脂組成物を成形し、電子線照射して樹脂を架橋して得られた透明ポリアミド樹脂架橋成形体（５０ｍｍ×５０ｍｍ×０．５ｍｍのシート形状）は、ガラス転移点が１７５℃以上であり、波長８５０ｎｍの光線の透過率が９０％以上であり優れた透明性を有する。また、２７０℃での貯蔵弾性率が１５ＭＰａ以上であり、熱処理による形状変化量が５０μｍ以下であり、熱変形も近年の要請を充たす程度に抑制されている。すなわち、優れた透明性と熱変形の抑制が両立している。さらに、架橋助剤の直径が３５０ｎｍを超える硬化相も観測されない。

[0054] 一方、架橋助剤の配合量が、透明ポリアミド樹脂の１００質量部に対し１３質量部未満である比較例１～２、及び直径が３５０ｎｍを超える架橋助剤の分散相が含まれる比較例３では、樹脂組成物のコンパウンドのＭＩ（２５０℃・５ｋｇ）が３５ｇ／１０分より小さく、射出圧力は大きい。その結果、これらの樹脂組成物から得られた透明ポリアミド樹脂架橋成形体（５０ｍｍ×５０ｍｍ×０．５ｍｍのシート形状）は、熱処理による形状変化量が５０μｍを超えており、熱変形は充分抑制されていない。またガラス転移点も１７５℃より低く、２７０℃での貯蔵弾性率も１５ＭＰａより小さい。さらに、直径が３５０ｎｍを超える架橋助剤の分散相が含まれる比較例３では、波長８５０ｎｍの光線の透過率が９０％より低く、透明性は不十分である。

[0055] 一方、架橋助剤の配合量が、透明ポリアミド樹脂の１００質量部に対し２６質量部を超える比較例４では、波長８５０ｎｍの光線の透過率が９０％より低く、透明性は不十分である。

[0056] また、架橋助剤として、屈折率が１．５００～１．５５０範囲外であるもの（Ａ－ＴＭＰＴまたはＴＭＰＴ）を用いた比較例５～６では、波長８５０ｎｍの光線の透過率が９０％より低く、満足する透明性は得られない。さら

に、比較例５～６では、コンパウンドの流動性は低く（ＭＩ（２５０℃・５ｋｇ）が３５ｇ／１０分より小さい）、透明ポリアミド樹脂架橋成形体の熱変形も大きく、ガラス転移点も１７５℃より低く、２７０℃での貯蔵弾性率も小さい。

産業上の利用可能性

[0057] 第１の態様の透明ポリアミド樹脂組成物は、高い透明性を有し熱変形性が抑制された透明ポリアミド樹脂架橋成形体を製造するための成形材料として使用される。第２の態様の透明ポリアミド樹脂架橋成形体は、高い透明性を有し熱変形性が抑制されているとともに、高いガラス転移点及び半田リフロー時等の高温での大きな貯蔵弾性率を有し、光学レンズ等として好適に使用される。

請求の範囲

[請求項1] 脂環式ジアミンとジカルボン酸との共重合体であって屈折率が１．５００～１．５５０の透明ポリアミド樹脂及び屈折率が１．５００～１．５５０である透明な架橋助剤を含有し、前記架橋助剤の配合量が前記透明ポリアミド樹脂の１００質量部に対し１３～２６質量部であり、前記架橋助剤が前記透明ポリアミド樹脂中に直径が３５０ｎｍ以下の相として分散している透明ポリアミド樹脂組成物。

[請求項2] 前記脂環式ジアミンが、４，４’－メチレンビス（２－メチルシクロヘキシルアミン）及び４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルアミン）からなる群より選ばれる脂環式ジアミンである請求項１に記載の透明ポリアミド樹脂組成物。

[請求項3] 前記ジカルボン酸が、ドデカンジ酸である請求項１または請求項２に記載の透明ポリアミド樹脂組成物。

[請求項4] 前記架橋助剤が、トリアリルイソシアヌレートを基本構造とする請求項１ないし請求項３のいずれか１項に記載の透明ポリアミド樹脂組成物。

[請求項5] メルトフローレートが２５０℃、５ｋｇ荷重にて３５ｇ／１０分以上である請求項１ないし請求項４のいずれか１項に記載の透明ポリアミド樹脂組成物。

[請求項6] 脂環式ジアミンとジカルボン酸との共重合体であって屈折率が１．５００～１．５５０の透明ポリアミド樹脂及び屈折率が１．５００～１．５５０である透明な架橋助剤を含有し、前記架橋助剤の配合量が前記透明ポリアミド樹脂の１００質量部に対し１３～２６質量部であり、前記架橋助剤が前記透明ポリアミド樹脂中に直径が３５０ｎｍ以下の相として分散されている透明ポリアミド樹脂組成物を成形し、前記透明ポリアミド樹脂を架橋してなる透明ポリアミド樹脂架橋成形体。

[請求項7] ガラス転移点が１７５℃以上であり、厚さが０．５ｍｍのときの波

長８５０ｎｍの光線の透過率が９０％以上であり、２７０℃での貯蔵弾性率が１５ＭＰａ以上であり、５０ｍｍ×５０ｍｍ×０．５ｍｍのシート形状とし、１８０℃に設定の槽に投入後９０秒間維持、槽の設定温度を１８０℃から２７０℃に３０秒間で昇温した後、２７０℃で３０秒間維持、及び２７０℃から１８０℃まで９０秒間で降温するとの操作をこの順序で行ったときの熱処理前後の厚みの差が、５０μｍ以下である透明ポリアミド樹脂架橋成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/078550

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L77/06(2006.01)i, *C08J5/00*(2006.01)i, *C08K5/3477*(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)
C08L1/00-101/14, C08J5/00, C08K3/00-13/08, C08G69/00-69/50

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2009/084690 A1 (Sumitomo Electric Fine Polymer Inc.), 09 July 2009 (09.07.2009), claims; paragraphs [0001] to [0059] & JP 2011-90341 A & US 2010/0271703 A1	7 1-6
X A	WO 2013/038926 A1 (Sumitomo Electric Fine Polymer Inc.), 21 March 2013 (21.03.2013), claims; paragraphs [0001] to [0062] & JP 2013-60482 A & US 2014/0171561 A1	7 1-6
X A	WO 2013/005632 A1 (Sumitomo Electric Fine Polymer Inc.), 10 January 2013 (10.01.2013), claims; paragraphs [0001] to [0051] & JP 2013-15647 A & US 2013/0188365 A1	7 1-6

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 January 2015 (27.01.15)	10 February 2015 (10.02.15)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/078550

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 2010-243659 A (Sumitomo Electric Fine Polymer Inc.), 28 October 2010 (28.10.2010), claims; paragraphs [0001] to [0065] (Family: none)	1-7
A	JP 2012-229293 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd., Sumitomo Electric Fine Polymer Inc.), 22 November 2012 (22.11.2012), claims; paragraphs [0001] to [0051] (Family: none)	1-7
A	WO 2010/084845 A1 (Unitika Ltd.), 29 July 2010 (29.07.2010), claims; paragraphs [0001] to [0077] (Family: none)	1-7
A	JP 2013-028661 A (Unitika Ltd.), 07 February 2013 (07.02.2013), claims; paragraphs [0001] to [0045] (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７８５５０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L77/06(2006.01)i, C08J5/00(2006.01)i, C08K5/3477(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.　C08L1/00-101/14, C08J5/00, C08K3/00-13/08, C08G69/00-69/50

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	１９７１－２０１５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

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	WO 2009/084690 A1 (住友電工ファインポリマー株式会社)	7
A	2009.07.09, 請求の範囲,［０００１］－［００５９］& JP 2011-90341 A & US 2010/0271703 A1	1-6
X	WO 2013/038926 A1 (住友電工ファインポリマー株式会社)	7
A	2013.03.21, 請求の範囲,［０００１］－［００６２］& JP 2013-60482 A & US 2014/0171561 A1	1-6
X	WO 2013/005632 A1 (住友電工ファインポリマー株式会社)	7

☑　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	国際調査報告の発送日
２７．０１．２０１５	１０．０２．２０１５

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）　４Ｊ　４８７１
大木　みのり
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
A	2013.01.10, 請求の範囲,［０００１］－［００５１］& JP 2013-15647 A & US 2013/0188365 A1	1-6
A	JP 2010-243659 A（住友電工ファインポリマー株式会社）2010.10.28, 特許請求の範囲,【０００１】－【００６５】（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2012-229293 A（住友電気工業株式会社, 住友電工ファインポリマー株式会社）2012.11.22, 特許請求の範囲,【０００１】－【００５１】（ファミリーなし）	1-7
A	WO 2010/084845 A1（ユニチカ株式会社）2010.07.29, 請求の範囲,［０００１］－［００７７］（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2013-028661 A（ユニチカ株式会社）2013.02.07, 特許請求の範囲,【０００１】－【００４５】（ファミリーなし）	1-7