

(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
2012年12月6日(06.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/165482 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 220/14 (2006.01) C08L 33/12 (2006.01)
C08F 220/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/063936
- (22) 国際出願日: 2012年5月30日(30.05.2012)
- (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 2011-120449 2011年5月30日(30.05.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 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: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中谷 文紀
(NAKAYA, Fuminori) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹
市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央
技術研究所内 Hiroshima (JP). 野田 哲也
(NODA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大竹市御
幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技
術研究所内 Hiroshima (JP). 坂下 啓一
(SAKASHITA, Keiichi) [JP/JP]; 〒7390693 広島県大
竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社
中央技術研究所内 Hiroshima (JP). 野上 弘之(NO-
GAMI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒2278502 神奈川県横浜
市青葉区鴨志田町1000 株式会社三菱化学
科学技術研究センター 合成技術研究所内
Kanagawa (JP). 浅井 学文(ASAI, Takafumi) [JP/JP];
- 〒7390693 広島県大竹市御幸町20番1号 三
菱レイヨン株式会社中央技術研究所内 Hiroshima
(JP).
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.);
〒1070052 東京都港区赤坂1丁目9番20号
第16興和ビル8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, 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,
QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, 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 2012/165482 A1

(54) Title: MOLDING MATERIAL AND MOLDING

(54) 発明の名称: 成形材料及び成形体

(57) Abstract: The purpose of the invention is to provide a molding of reduced discoloration that has excellent weather resistance, the effectiveness of which does not decrease over time. The invention is a molding material comprising a polymer (A) obtained by polymerizing 0.01 - 35 mole% of a monomer (a1) represented by a specified formula (1) and 65 - 99.99 mole% of a monomer (a2) that has methyl methacrylate as the main component.

(57) 要約: 本発明の目的は、耐候性に優れ、その効果が経時的に低下せず、着色の抑制された成形体を提供することにある。本発明は、所定の式(1)で表される単量体(a1)0.01~35モル%及びメチルメタクリレートを主成分とする単量体(a2)65~99.99モル%を重合して得られる重合体(A)を含有する成形材料である。

明 細 書

発明の名称：成形材料及び成形体

技術分野

[0001] 本発明は、ピペリジン骨格を有する単量体を含む単量体成分を重合して得られる成形材料、及びその成形材料から得られる成形体に関する。

背景技術

[0002] 近年、設備の維持費用低減や環境負荷低減の観点から、屋外等の過酷な環境下で用いられる高分子材料の耐候性向上が強く求められている。

[0003] 塗料として用いる高分子材料の耐候性向上を目的として、特許文献1では、ピペリジン骨格を有するヒンダードアミン型光安定剤（以下、「HALS」という。）の中でも、特に、窒素原子上が種々のOR基（Oは酸素原子、Rはアルキル基を表す）で置換されたもの（以下、「NOR-HALS」という。）を塗料成分中に添加することが提案されている。

[0004] NOR-HALSは高分子材料の耐候性向上効果を有するものの、移行又は揮発によって高分子材料から徐々に失われ、その効果が経時的に低下するという課題を有する。

[0005] この課題の解決を目的として、特許文献2では、分子内にビニル基を有する重合性のNOR-HALS（以下、「重合性NOR-HALS」という。）を共重合し、塗料成分中に添加することが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平1-113368号公報
特許文献2：特開平2-281009号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献2では、重合性NOR-HALSの共重合体を塗料成分中に添加することが提案されているが、重合性NOR-HALSの共重合体を成形材

料及びその成形体として用いることは示唆されていない。

[0008] そこで、本発明の目的は、耐候性に優れ、その効果が経時的に低下せず、着色の抑制された成形体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 重合性 NOR-HALS の共重合体を成形体として用い、成形体自体の耐候性を向上させることができれば、設備の維持費用低減や環境負荷低減の観点から有意義である。

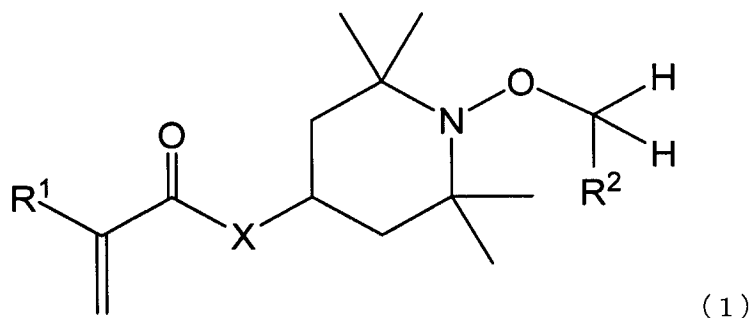
[0010] しかし、本発明者らの検討により、重合性 NOR-HALS の共重合体を押出成形又は射出成形等、樹脂を溶融させて成形した場合、成形加工時の加熱によってニトロキサイド（-NO-）に結合している基が解離し、得られる成形体が着色してしまうことが確認された。

[0011] そこで、本発明者らは鋭意検討した結果、ニトロキサイドに結合している基を適切に選択することにより、NOR-HALS を含有しながら、着色が抑制された成形体が見出された。

[0012] 即ち、本発明は、下記 [1] ~ [9] に示される。

[0013] [1] 一般式 (1) で表される単量体 (a1) 0.01~35モル%及びメチルメタクリレートを主成分とする単量体 (a2) 65~99.99モル%を重合して得られる重合体 (A) を含有する成形材料 (B)。

[0014] [化1]



[0015] (式 (1) 中、R¹は水素原子又はメチル基を表す。Xは酸素原子又はイミノ基を表す。R²は水素原子、炭素数 1~8 の直鎖型アルキル基、炭素数 1~

8の分岐型アルキル基、置換基を有してもよい炭素数6～8の脂環式炭化水素基、又は置換基を有してもよいアリール基を表す。)

[0016] [2] 成形して厚み2mmの成形体を得た場合に全光線透過率が85～100%、より好ましくは90～100%であり、ヘイズ値が5%以下である上記[1]の成形材料(B)。

[0017] [3] 上記の成形材料(B)100質量%中の単量体(a1)由来の構成単位が0.01～50質量%である[1]又は[2]に記載の成形材料。

[0018] [4] 重合体(A)の含有量が50質量%以上である[1]～[3]のいずれかに記載の成形材料。

[0019] [5] 上記[1]～[4]のいずれかに記載の成形材料(B)を、280℃以下の温度で成形する方法。

[0020] [6] 上記[5]の方法で得られた成形体。

[0021] [7] 厚み2mmでの全光線透過率が85～100%であり、ヘイズ値が5%以下である[6]に記載の成形体。

[0022] [8] 下記条件で作製した成形体が黄色度の低い、[1]～[4]いずれかに記載の成形材料(B)。なお、本発明において、黄色度とは下記の方法で作製した成形体について、下記条件で黄色度測定を行った値をいう。

[0023] <成形体の作製方法>

重合体を小型射出成形機 CS-183-MMX (カスタム・サイエンティフィック・インスツルメンツ社製) に供給し、加熱溶融させて3分間保持する。その後、10mm×20mm×2mmの金型を用いて、金型温度60℃にて射出成形し、成形体を作製した。

[0024] <黄色度測定>

得られた成形体の透過スペクトルを、分光光度計 MCPD-3000 (大塚電子(株)製)により測定し、黄色度を測定した。

[0025] [9] 黄色度の低い、[7]に記載の成形体。

発明の効果

[0026] 本発明に係る成形材料によれば、溶融成形工程で過熱されても着色が抑制

された成形体を得ることができる。

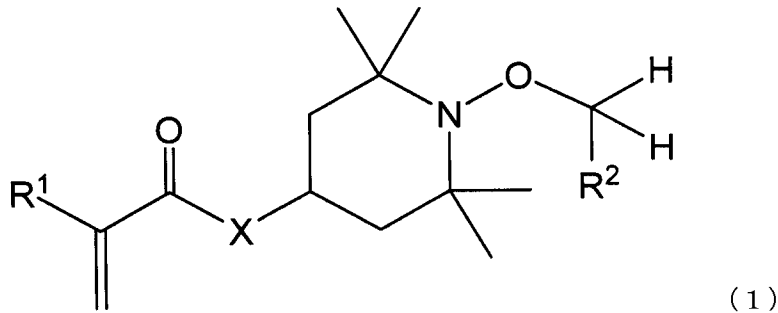
発明を実施するための形態

[0027] 本発明の成形材料が含有する重合体は、単量体 (a 1) を重合して得られる重合体である。以下、単量体 (a 1) について説明する。

[0028] <単量体 (a 1)>

本発明で用いる単量体 (a 1) は、重合性 NOR-HALS に属し、下記式 (1) で表される。

[0029] [化2]



[0030] (式 (1) 中、R¹は水素原子又はメチル基を表す。Xは酸素原子又はイミノ基を表す。R²は、水素原子、炭素数 1～8 の直鎖型または分岐型アルキル基、置換基を有してもよい炭素数 6～8 の脂環式炭化水素基、又は置換基を有してもよいアリール基を表す。)

[0031] 単量体 (a 1) は、NOR-HALS の構造を有することから、単量体 (a 1) の重合体又は共重合体は耐候性に優れると期待される。

[0032] 式 (1) において、単量体 (a 1) の合成が容易であることから、Xは酸素原子であることが好ましい。

[0033] 式 (1) において、得られる成形体の外観及び耐候性が良好となることから、R²は水素原子、炭素数 1～8 の直鎖型または分岐型アルキル基であることが好ましい。また、R²は水素原子、炭素数 1～6 の直鎖型または分岐型アルキル基であることがより好ましい。また、R²は水素原子、炭素数 1～4 の直鎖型または分岐型アルキル基であることがさらに好ましく、水素原子である

ことが最も好ましい。

[0034] 単量体 (a 1) としては、例えば、合成上の容易さの観点から、1-メチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-(メタ)アクリロイルオキシピペリジン、1-メチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-(メタ)アクリルアミドピペリジン、1-エチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-(メタ)アクリロイルオキシピペリジン、1-エチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-(メタ)アクリルアミドピペリジン、1-プロピルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-(メタ)アクリロイルオキシピペリジン、1-プロピルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-(メタ)アクリルアミドピペリジン、等が挙げられる。

[0035] これらの中では、得られる成形体の着色が低いことから、1-メチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-(メタ)アクリロイルオキシピペリジン、1-メチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-(メタ)アクリルアミドピペリジン、1-エチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-(メタ)アクリロイルオキシピペリジン、1-エチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-(メタ)アクリルアミドピペリジンが好ましい。

[0036] 単量体 (a 1) は1種を単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0037] 尚、本発明において、(メタ)アクリルは、アクリル又はメタクリルを、(メタ)アクリロイルは、アクリロイル又はメタクリロイルを示す。

[0038] 単量体 (a 1) は、公知の方法により合成することができる。

[0039] 例えば、1-メチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-メタクリロイルオキシピペリジン (以下、「単量体 (a 1-1)」という。) は、特表2009-541428号公報に記載の方法に従い、1-メチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンを合成した後、メタクリロイルクロリドと反応させて合成することができる。

[0040] 具体的には、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-N-オキシドを、塩化銅 (I) の存在下、アセトン及び30%過酸化水素

水溶液と反応させる。そして、得られた1-メチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンを、メタクリロイルクロリドと反応させることで合成することができる。

[0041] また、1-エチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-メタクリロイルオキシピペリジン（以下、「単量体（a 1-2）」という。）は、特表2009-541428号公報に記載の方法に従い、1-エチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンを合成した後、メタクリロイルクロリドと反応させて合成することができる。

[0042] 具体的には、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-N-オキsidを、塩化銅（I）の存在下、メチルエチルケトン及び30%過酸化水素水溶液と反応させ、得られた1-エチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンを、メタクリロイルクロリドと反応させることで合成することができる。

[0043] 本発明の成形材料が含有する重合体は、単量体（a 1）及び単量体（a 2）を重合して得られる。以下、単量体（a 2）について説明する。

[0044] <単量体（a 2）>

本発明で用いる単量体（a 2）は、メチルメタクリレートを主成分とする。尚、本発明では、全体に対して50質量%以上であることを「主成分」という。

[0045] 単量体（a 2）は、メチルメタクリレートを50質量%以上含有し、75質量%以上含有することが好ましく、90質量%以上含有することがより好ましい。但し、単量体（a 2）を100質量%とする。

[0046] 単量体（a 2）がメチルメタクリレートを50質量%以上含有すれば、得られる成形体の外観、機械的強度及び耐候性が良好となる。

[0047] 単量体（a 2）は、メチルメタクリレート以外の単量体を含有することができる。単量体（a 2）中のメチルメタクリレート以外の単量体の含有量は50質量%以下であり、50質量%未満とすることが好ましく、25質量%以下とすることがより好ましく、10質量%以下とすることがさらに好まし

い。

[0048] 単量体 (a 2) 中のメチルメタクリレート以外の単量体の含有量を 50 質量%以下とすれば、得られる成形体の外観、機械的強度及び耐候性が良好となる。

[0049] 単量体 (a 2) が含有するメチルメタクリレート以外の単量体としては、例えば、メチルアクリレート、エチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリレート; スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体; ビニルトリメトキシシラン等の珪素含有単量体; 無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル等のマレイン酸系単量体; フマル酸、フマル酸モノアルキルエステル等のフマル酸系単量体; マレイミド、N-メチルマレイミド等のマレイミド系単量体; (メタ) アクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体; エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジビニルベンゼン等の架橋性単量体が挙げられる。

[0050] これらは、1種を単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

[0051] これらの中では、得られる成形体の外観、機械的強度及び耐候性が良好となることから、スチレン等の芳香族ビニル単量体、シアン化ビニル単量体が好ましい。

[0052] 本発明における重合体 (A) は、以下の方法で製造することができる。

[0053] 単量体 (a 1) 0.01~35モル%及び単量体 (a 2) 65~99.99モル%を含有する単量体混合物を重合する。ここで混合物とは、単量体成分として単量体 (a 1) 及び単量体 (a 2) を含むものである。単量体 (a 1) 及び単量体 (a 2) は重合開始前に予め混合しておいても良いし、重合中に別々に滴下するなどして、個別に加えても良い。

[0054] 単量体混合物は、単量体 (a 1) 0.03~15モル%及び単量体 (a 2) 85~99.97モル%を含有することが好ましく、単量体 (a 1) 0.03~10モル%及び単量体 (a 2) 90~99.97モル%を含有するこ

とがより好ましい。成形材料（B）中の重合体の含有率が50質量%以上である場合、単量体（a1）0.03～5モル%及び単量体（a2）95～99.97モル%であることがさらに好ましい。

[0055] 単量体混合物中の単量体（a1）の含有率が0.01モル%以上であれば、耐候性の向上効果が十分に発現し、35モル%以下であれば、得られる成形体の外観及び機械的強度が良好となる。

[0056] 単量体混合物は280℃以下の温度で重合することが望ましい。尚、本発明では、重合工程での最高処理温度を「重合温度」という。

[0057] 重合温度は、40～210℃の範囲であることが好ましく、70～100℃の範囲であることがより好ましい。

[0058] 重合温度が280℃以下であれば、単量体（a1）のニトロキサイドに結合している基が重合時に解離することが抑制され、得られる重合体が着色し難くなる。また、重合温度が40℃以上であれば、用いた単量体の重合転化率が向上する。

[0059] 重合体（A）を得る方法としては、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の方法が可能であるが、取扱の容易さから懸濁重合法が好ましい。以下に、一例として、重合体（A）を懸濁重合法により製造する場合について説明する。まず、単量体（a1）と単量体（a2）から成る単量体混合物に、重合開始剤および必要に応じて連鎖移動剤を溶解させる。次いで、その得られた均一混合液を分散安定剤を存在させた水媒体に懸濁した後、所定の重合温度で一定時間保持して重合を完結させ、その得られた懸濁重合物を濾過し、水洗、乾燥することにより重合体を得ることができる。尚、この他にも、単量体（a1）もしくは単量体（a2）、単量体（a1）と単量体（a2）の混合物を重合中に適宜追加しても構わない。追加の方法としては、一括でも滴下でも構わない。

[0060] 懸濁重合の際に使用される重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ系開始剤、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキ

サイド、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-2-メチルシクロヘキサン等の過酸化物系開始剤等を挙げることができる。ラジカル重合開始剤の中では、取り扱い性が優れることから、ベンゾイルパーオキシサイド、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル、*t*-ヘキシルパーオキシピバレートが好ましい。これらの重合開始剤の使用量は、上記単量体混合物100質量部に対して0.001~3質量部の範囲が好ましい。

[0061] 懸濁重合の際に使用される連鎖移動剤としては、例えば*t*-ブチルメルカプタン、*n*-ブチルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン等を挙げることができる。これらの連鎖移動剤の使用量は、上記単量体混合物100質量部に対して0~3質量部の範囲が好ましい。

[0062] また、懸濁重合の際に使用される分散剤としては、例えば、ポリビニルアルコール、(メタ)アクリル酸の単独重合体あるいは共重合体のアルカリ金属塩、メタクリル酸メチルとメタクリル酸2-スルホエチルのナトリウム塩の共重合体、カルボキシルセルロース、ゼラチン、デンプン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、燐酸カルシウム等を挙げることができる。これらの分散剤の使用量は、水100質量部に対して、0.01~5質量部の範囲が好ましい。また、必要に応じて、これらの分散剤と共に、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マンガン等の分散助剤を併用することもできる。

[0063] 懸濁重合の際に使用される水量としては、特に限定されないが、上記単量体混合物100質量部に対して100~1000質量部の範囲が好ましく、150~400質量部の範囲がより好ましい。また、懸濁重合の重合温度としては、特に限定されないが、50~150℃の範囲が好ましく、50~130℃の範囲がより好ましい。

[0064] 重合体(A)を得る際には、紫外線吸収剤及び光安定剤、酸化防止剤、帯

電防止剤、抗菌剤、難燃剤、耐衝撃改質剤、光拡散剤、連鎖移動剤、充填剤、強化剤等を配合してもよい。

- [0065] 紫外線吸収剤及び光安定剤としては以下のものが例として挙げられる。
- [0066] 5'-メチル-2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール(チバ・ジャパン(株)製 TV-P)等の2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類、
- [0067] 4-ヒドロキシ-2-ヒドロキシ-ベンゾフェノン等の2-ヒドロキシ-ベンゾフェノン類、
- [0068] 立体障害性アミン類。例えば、セバシン酸ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)((株)ADEKA製 LS770)、セバシン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)(チバ・ジャパン(株)製 TV-292)、ビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート(チバ・ジャパン(株)製 TV-123)、2,4-ビス[N-ブチル-N-(1-シクロヘキシルオキシ-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(チバ・ジャパン(株)製 TV-152)、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジル)n-ブチル-3,5-ジ-第三ブチル-4-ヒドロキシベンジルマロネート、1-ヒドロキシエチル-2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンとコハク酸との縮合生成物、N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと4-第三オクチルアミノ-2,6-ジクロロ-s-トリアジンとの縮合生成物、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ニトリロトリアセテート、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、1,1'-(1,2-エタンジイル)-ビス(3,3,5,5-テトラメチルピペラジノン)。
- [0069] 2,6-ビス-(2,4-ジメチルフェニル)-4-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-s-トリアジン等のヒドロキシフェニル-

s-トリアジン類。

[0070] その他、2-ヒドロキシ-ベンゾフェノン誘導体、ニッケル化合物、シュウ酸ジアミド類。

[0071] 酸化防止剤としては、以下のものが挙げられる。

[0072] アルキル化モノフェノール類。例えば、2, 6-ジ-第三ブチル-4-メチルフェノール、2-第三ブチル-4, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジ-第三ブチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジ-第三ブチル-4-n-ブチルフェノール、2, 6-ジ-第三ブチル-4-イソブチルフェノール、2, 6-ジシクロペンチル-4-メチルフェノール、2-(α -メチルシクロヘキシル)-4, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジオクタデシル-4-メチルフェノール、2, 4, 6-トリシクロヘキシルフェノール、2, 6-ジ-第三ブチル-4-メトキシメチルフェノール。

[0073] アルキル化ヒドロキノン類。例えば、2, 6-ジ-第三ブチル-4-メトキシフェノール、2, 5-ジ-第三ブチルヒドロキノン、2, 5-ジ-第三アミルヒドロキノン、2, 6-ジ-フェニル-4-オクタデシルオキシフェノール。

[0074] その他、ヒドロキシル化ジチオフェニルエーテル類、アルキリデンビスフェノール類、ベンジル化合物、アシルアミノフェノール類。

[0075] 添加剤の配合量は用途により変化するが、一般には5%以下である。添加剤の配合量が3%以下であると、得られる成形体のガラス転移温度低下が小さく、耐熱性の面で好ましい。

[0076] 重合体(A)は、数平均分子量が1000~100万であることが好ましく、数平均分子量が2000~50万であることがより好ましい。

[0077] 重合体(A)の数平均分子量が1000以上であれば、重合体の揮発が抑制される。

[0078] 以下、本発明の重合体(A)を含有する、成形材料(B)について説明する。

[0079] <成形材料(B)>

本発明の成形材料（B）は、重合体（A）をそのまま用いても良く、重合体（A）以外の材料を含有することもできる。

[0080] 重合体（A）以外の材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン、ポリエチル（メタ）アクリレート、ポリブチル（メタ）アクリレートなどのポリ（メタ）アクリルエステル及び他種の単量体を共重合したアクリル系高分子、ポリスチレン及び他種の単量体を共重合したスチレン系高分子、ポリエステル若しくはポリアミド等の有機高分子、ホウ酸エステル若しくはリン酸エステル等の有機低分子、繊維状、微小板状若しくは粒状のガラス、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、水酸化カルシウム若しくはホウ酸等の金属酸化物、並びに水酸化物をはじめとする無機化合物等が挙げられる。更に、上記の、重合体（A）における説明に記載した、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、抗菌剤、難燃剤、耐衝撃改質剤、光拡散剤、連鎖移動剤、充填剤、強化剤等が挙げられる。これらの有機化合物及び無機化合物は、それぞれ単独でも、複数の混合物を用いても良い。

[0081] これらの中では、得られる成形体の外観、透明性、機械的強度に優れることから、ポリ（メタ）アクリルエステル、繊維状、板状若しくは粒状のガラスが好ましく、更にはポリメタクリル酸メチルが好ましい。

[0082] 重合体（A）の成形材料（B）中の含有量が50質量%以上であることが好ましい。得られる成形体の外観、機械的強度及び耐候性がより良好となるためである。

[0083] 本発明の成形材料（B）は、単量体（a1）を0.01～35モル%含有する重合体（A）を含有している。成形材料（B）中の単量体（a1）の含有量は、0.01～50質量%が好ましく、0.1～30質量%がより好ましく、0.1～20質量%がさらに好ましい。成形材料（B）中の単量体（a1）の含有率が0.01質量%以上であれば、耐候性の向上効果が十分に発現し、50質量%以下であれば、得られる成形体の外観及び機械的強度がより良好となる。

- [0084] 本発明の成形材料（B）は280℃以下の温度で成形されることが望ましい。尚、本発明では、成形工程での最高処理温度を「成形温度」という。
- [0085] 成形温度は成形材料（B）の溶融温度により異なるが、200～260℃の範囲であることが好ましく、200～240℃の範囲であることがより好ましい。
- [0086] 成形温度が280℃以下であれば、単量体（a1）のニトロキサイドに結合している基が成形時に解離することが抑制され、得られる成形体が着色し難くなる。また、成形温度が200℃以上であれば、用いた成形材料の粘度が十分に低下し、成形加工が容易である。
- [0087] 成形材料（B）は押出成形法、射出成形法、圧縮成形法等の公知の方法で各種の成形体に成形可能である。また、押出成形法によりペレット形状とし、そのペレットをさらに成形することもできる。成形法は目的により選択されるが、生産性の観点から射出成形法が好ましい。本発明の成形材料（B）は、透明性に優れる。成形して厚み2mmの成形体を得た場合に全光線透過率が85～100%となることが好ましく、90～100%となることがより好ましい。ヘイズ値は5%以下であることが好ましい。
- [0088] 本発明の成形体は高い耐候性を有することから、建材等、屋外で使用される物品として有用である。

実施例

- [0089] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。
- [0090] 尚、実施例中の「%」は、「質量%」を表す。
- [0091] （1）単量体（a1）の同定
単量体（a1）の構造の確認には、¹H-NMR JNM-EX270（日本電子（株）製、（商品名））を用いた。
- [0092] 単量体（a1）を重水素化クロロホルムに溶解させ、ピークの積分強度及びピーク位置から、化合物を同定した。測定温度は25℃、積算回数は16回である。

[0093] (2) 黄色度測定

得られた成形体の透過スペクトルを、分光光度計 MCPD-3000 (大塚電子(株)製)により測定し、黄色度を測定した。

[0094] (3) 外観(着色)

得られた成形体を肉眼で観察し、着色の有無を判定した。黄色度が10以下であれば着色が無いと判定した。

[0095] (4) 全光線透過率とヘイズ値

成形体の全光線透過率とヘイズ値を村上色彩技術研究所製ヘイズメーターHM-65W型を用いて、JIS-K7105に従い測定した。

[0096] (合成例1) 単量体(a1-1)の合成

2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-N-オキシド17.8g(100mmol)をアセトン100mlに溶解し、30%過酸化水素水溶液34g(300mmol)を10分以上かけてゆっくり添加した。5℃まで冷却しながら、塩化銅(I)0.49g(5.0mol%)を添加し、反応混合物の温度を5℃から55℃の間に保持した。15分後、35%塩酸を0.5g添加し、反応混合物を室温において2時間攪拌した。2時間後、4mol/Lの重亜硫酸ナトリウム水溶液50ml、飽和炭酸水素カリウム水溶液100mlを加え、300mlの酢酸エチルで抽出した。有機層を回転エバポレーターで濃縮し、1-メチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンを得た。

[0097] 得られた1-メチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジンをジクロロメタン50ml、トリエチルアミン50mlに溶解し、メタクリロイルクロリド10.4g(100mmol)を0℃にてゆっくり添加した。徐々に室温まで昇温しつつ、1時間反応させた。1時間後、反応混合物を回転エバポレーターで濃縮し、残渣に水300mlを加え、酢酸エチル300mlで抽出した。有機層を回転エバポレーターで濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィー(シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル=10/1体積比)によって精製して、無色の液体を19.0g得た(収率74

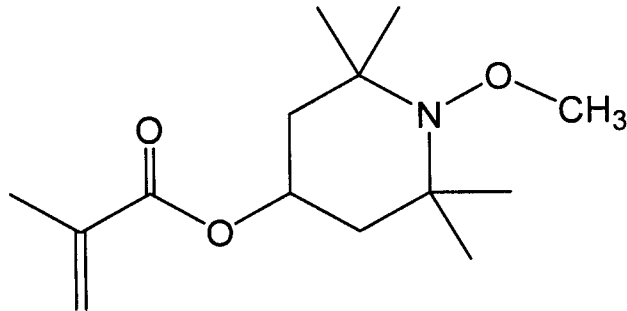
. 3%)。

[0098] $^1\text{H-NMR}$ の測定により、生成物が下記式(2)で示される単量体(a1-1)であることを確認した。

[0099] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : δ (ppm) : 1.19 (s, 6H), 1.23 (s, 6H), 1.60 (m, 2H), 1.87 (m, 2H), 1.92 (s, 3H), 3.62 (s, 3H), 5.07 (m, 1H), 5.53 (s, 1H), 6.06 (s, 1H)

単量体(a1-1)の構造を、式(2)に示す。

[0100] [化3]



(2)

[0101] (合成例2) 単量体(a1-2)の合成

2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-N-オキシド8.6g (50mmol)をメチルエチルケトン50mlに溶解し、30%過酸化水素水溶液17g (150mmol)を10分以上かけてゆっくり添加した。5℃まで冷却しながら、塩化銅(I)0.25g (5.0mol%)を添加し、反応混合物の温度を5℃から55℃の間に保持した。15分後、35%塩酸を0.2g添加し、反応混合物を室温において2時間攪拌した。2時間後、4mol/Lの重亜硫酸ナトリウム水溶液25ml、飽和炭酸水素カリウム水溶液50mlを加え、150mlの酢酸エチルで抽出した。有機層を回転エバポレーターで濃縮し、1-エチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン混合物を得た。得られた混合物は不純物として、1-メチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-

ーヒドロキシピペリジンを含んでいる。

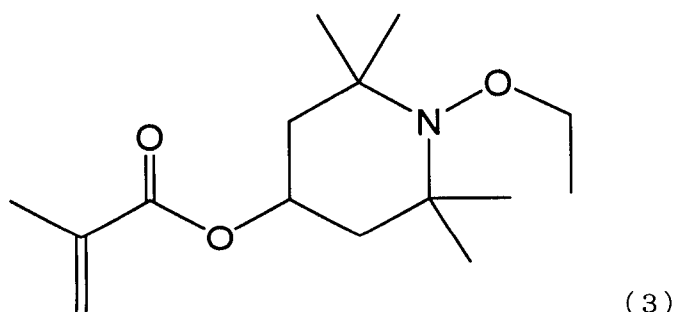
[0102] 得られた1-エチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン混合物をジクロロメタン25 ml、トリエチルアミン25 mlに溶解し、メタクリロイルクロリド5.2 g (50 mmol)を0°Cにてゆっくり添加した。徐々に室温まで昇温しつつ、1時間反応させた。1時間後、反応混合物を回転エバポレーターで濃縮し、残渣に水150 mlを加え、酢酸エチル150 mlで抽出した。有機層を回転エバポレーターで濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィー（シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル=10/1体積比）によって精製して、無色の液体を8.0 g得た（収率59.4%）。

[0103] ¹H-NMRの測定により、生成物が下記式(3)で表される単量体(a1-2)であることを確認した。

[0104] ¹H-NMR (CDCl₃) : δ (ppm) : 1.11 (t, 3H), 1.20 (s, 12H), 1.59 (t, 2H), 1.87 (m, 2H), 1.92 (s, 3H), 3.78 (q, 2H), 5.07 (m, 1H), 5.53 (s, 1H), 6.06 (s, 1H)

単量体(a1-2)の構造を、式(3)に示す。

[0105] [化4]



[0106] (合成例3) 単量体(b1-1)の合成

テトラヒドロフラン (THF) 200 mL中、トリエチルアミン30.3 g (300 mmol)、及び4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル

ルピペリジン-N-オキシド (TEMPOL) 34.4 g (200 mmol) の溶液に、無水酢酸 25.5 g (250 mmol) を 0°C で添加した。

[0107] 25°C に昇温して 12 時間反応させた後、回転エバポレーターで濃縮した。残渣を氷水 1 リットルに投入し、析出した橙色固体を濾取して、4-アセチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド 33.8 g を得た。

[0108] 4-アセチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシド 21.4 g (100 mmol) を、オクタン 200 mL に溶解し、酸化モリブデン (VI) 0.9 g (6 mmol) を加え、加熱還流して脱水した。共沸により脱水しつつ、t-ブチルヒドロパーオキシド 70% 水溶液 19.2 g (150 mmol) を 9 時間かけて滴下し、反応させた。室温まで冷却後、飽和重亜硫酸ナトリウム水溶液 30 mL を徐々に加え、未反応の過酸化物を失活させた。有機層を回転エバポレーターで濃縮した後、残渣をエタノール 100 mL に溶解させ、6.7 g (150 mmol) の水酸化カリウムを加えて、25°C で 2 時間反応させた。

[0109] 混合物を回転エバポレーターで濃縮し、残渣に水 200 mL を加え、総計 200 mL のジクロロメタンを用いて抽出した。有機層を回転エバポレーターで濃縮した後、ジクロロメタン 20 mL 及びトリエチルアミン 10 mL に溶解させ、メタクリロイルクロリド 10.5 g (100 mmol) を、0°C で添加し、1 時間反応させた。混合物を回転エバポレーターで濃縮し、残渣に水 200 mL を加え、総計 200 mL の酢酸エチルを用いて抽出した。有機層を回転エバポレーターで濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル、ヘキサン/酢酸エチル = 20/1 体積比) によって精製し、無色の液体を 26.3 g 得た (収率 74.4%)。

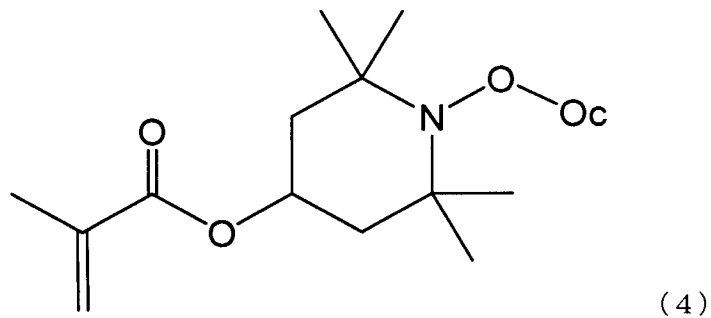
[0110] $^1\text{H-NMR}$ の測定により、生成物が下記式 (4) で示される単量体 (b 1-1) であることを確認した。

[0111] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) : δ (ppm) : 0.89 (m, 6H), 1.17 (m, 10H), 1.18 (s, 6H), 1.21 (s, 6H), 1.

6.1 (m, 2H), 1.85 (m, 2H), 1.92 (s, 3H), 3.60–3.93 (m, 1H), 5.07 (m, 1H), 5.53 (s, 1H), 6.03 (s, 1H)

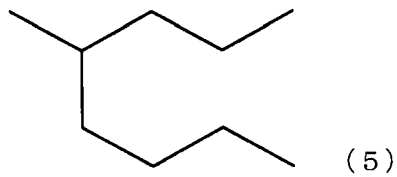
単量体 (b1-1) の構造を、式 (4) に示す。

[0112] [化5]

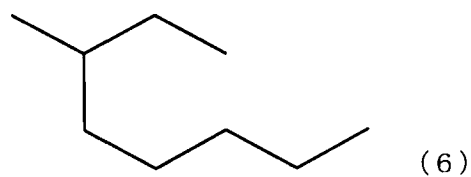


[0113] (式中、Ocは下式(5)～(7)で表される構造である。以下、下式(5)～(7)を「Oc」と表す。)

[0114] [化6]

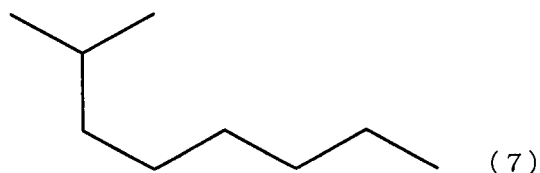


[0115] [化7]



[0116]

[化8]



[0117] (合成例4；重合体(1))

メチルメタクリレート (MMA) 2.90 mol (290 g)、メチルアクリレート 90 mmol (7.7 g)、オクチルメルカプタン 0.88 g、AIBN 0.66 g、単量体 (a1-1) 10 mmol (2.6 g)、水 600 g、硫酸ナトリウム 4.0 g、分散剤 4.4 gを、攪拌機を有したセパラブルフラスコに投入し、30分間窒素バブリングにより脱気した。30分後、攪拌しつつ70℃にまで昇温し、約3時間保持した。発熱ピークを確認した後、90℃に昇温して30分保持した。その後、室温まで冷却して重合体を取り出して水洗し、粒子状の重合体(1)を得た。

[0118] (合成例5～7；重合体(2)～(4))

単量体 (a1-1) の量を表1に「HALS量」として記載した量とした以外は、合成例4と同様の操作を行うことで、重合体(2)～(4)を得た。なお、表1において、HALS量は、成形材料(B)を得る際に使用した全単量体中の含有率 (mol%及びwt%) で表した。

[0119] (合成例8；重合体(5))

単量体 (a1-1) の代わりに単量体 (a1-2) を用い、表1に「HALS量」として記載した量を添加した以外は、合成例4と同様の操作を行うことで、重合体(5)を得た。

[0120] (合成例9；重合体(6))

単量体 (a1-1) を用いなかった以外は、合成例4と同様の操作を行うことで、重合体(6)を得た。

[0121] (合成例10；重合体(7))

単量体 (a 1-1) の代わりに単量体 (TV 1 2 3) を用い、表 1 に「HALS 量」として記載した量を添加した以外は、合成例 4 と同様の操作を行うことで、重合体 (7) を得た。

[0122] (合成例 1 1 ; 重合体 (8))

単量体 (a 1-1) の代わりに単量体 (b 1-1) を用い、表 1 に「HALS 量」として記載した量を添加した以外は、合成例 4 と同様の操作を行うことで、重合体 (8) を得た。

[0123] (実施例 1 ~ 1 6)

合成例で得られた重合体、又はそれらの混合物を表 1 に示すように使用し、小型射出成形機 CS-1 8 3-MMX (カスタム・サイエンティフィック・インスツルメンツ社製) に供給し、所定のシリンダー温度 (表 2 に記載) で 3 分間保持した。その後、1 0 mm × 2 0 mm × 2 mm の金型を用いて、金型温度 6 0 °C にて射出形し、成形体 (1) ~ (1 6) を作製した。

[0124] 作製した成形体の黄色度、外観、使用した重合体を表 2 に示す。

[0125] (比較例 1 ~ 3)

用いる重合体を表 2 に示す通りに変更したこと以外は、実施例 (1) と同様にして、成形体 (1 7) ~ (1 9) を得た。作製した成形体の黄色度、外観、使用した重合体を表 2 に示す。

[0126] [表 1]

【表 1】

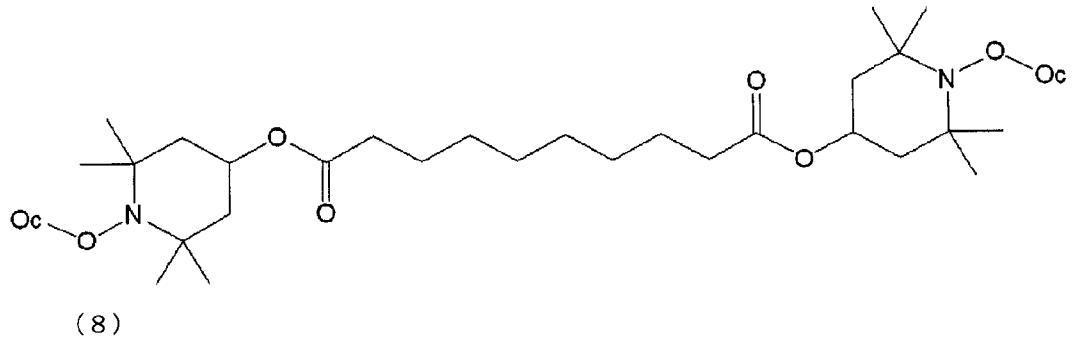
	重合体	含有HALS	HALS量 (mol%)	HALS量 (wt%)
合成例 4	1	a1-1	0.3	0.76%
合成例 5	2	a1-1	1	2.52%
合成例 6	3	a1-1	3	7.34%
合成例 7	4	a1-1	10	22.16%
合成例 8	5	a1-2	1	2.66%
合成例 9	6	—	—	—
合成例 10	7	TV123	0.5*	3.60%
合成例 11	8	b1-1	1	3.46%

[0127] 表中の略号：

TV123 : ビス(1-オクチルオキシ-2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート(チバ・ジャパン(株)製 TV-123)

*TV123は、HALS部位を分子内に2つ持つため、HALS部位のモル数は添加モル数の2倍である。TV123の構造を式(8)に示す。

[0128] [化9]



[0129] [表2]

【表2】

	重合体	シリンダー温度 (°C)	加熱時間 (分)	黄色度	外観 (着色)	成形体	全光線透 過率(%)	ヘイズ(%)
実施例1	1	260	3	1.6	無	1	91.6	0.98
実施例2	2	260	3	2.6	無	2	91.1	1.20
実施例3	3	260	3	2.9	無	3	90.9	1.68
実施例4	4	260	3	5.8	無	4	90.2	1.89
実施例5	3+6**	260	3	1.2	無	5	92.1	1.01
実施例6	4+6**	260	3	2.2	無	6	91.1	1.80
実施例7	5	260	3	8.8	無	7	90.1	1.92
実施例8	2	220	3	0.6	無	8	92.0	1.89
実施例9	2	240	3	1.1	無	9	91.9	2.08
実施例10	2	280	3	5.0	無	10	90.1	2.01
実施例11	2	220	10	1.2	無	11	92.1	1.76
実施例12	2	240	10	2.6	無	12	92.1	1.67
実施例13	5	220	3	1.0	無	13	91.1	1.80
実施例14	5	240	3	1.8	無	14	92.0	1.89
実施例15	5	280	3	9.3	無	15	90.5	4.65
実施例16	5	220	10	7.8	無	16	88.4	3.98
比較例1	7	260	3	20.0	有	17	88.2	2.15
比較例2	8	260	3	23.5	有	18	88.0	11.24
比較例3	8	260	10	87.1	有	19	62.3	29.63

[0130] **重合体3または4の1質量部に対し、HALSを含有しない重合体6を9質量部加えて、HALS量がそれぞれ重合体3または4の10分の1と

なるよう、希釈している。

[0131] 表2から明らかなように、本発明の成形材料を使用した成形体1～16は黄色度が10以下であり、外観が良好であった。

[0132] 本発明における単量体(a1)とは異なる構造の、単量体(b1-1)及びTV123を含有する成形材料を用いた成形体(17)～(19)は、黄色度が高く、外観が不良であった(比較例1～3)。

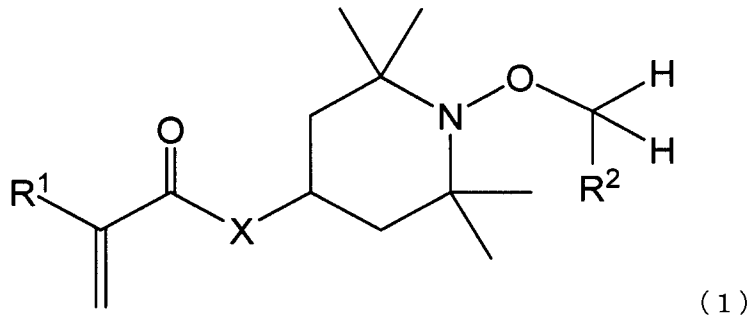
[0133] 本発明の成形材料を用いた成形体はNOR-HALSを含有し、耐候性に優れる。

産業上の利用可能性

[0134] 本発明の成形材料により、NOR-HALSの分解による着色が抑制されたNOR-HALSを含有する成形体を製造することができる。本発明で製造される成形体は、NOR-HALSを含有することから、耐候性に優れ、建材等、屋外で使用される物品として有用である。

請求の範囲

- [請求項1] 下記一般式(1)で表される単量体(a1)0.01~35モル%及びメチルメタクリレートを主成分とする単量体(a2)65~99.99モル%を重合して得られる重合体(A)を含有する成形材料；
[化1]



(式(1)中、R¹は水素原子又はメチル基を表す。Xは酸素原子又はイミノ基を表す。R²は水素原子、炭素数1~8の直鎖型もしくは分岐型アルキル基、置換基を有してもよい炭素数6~8の脂環式炭化水素基、又は置換基を有してもよいアリール基を表す。)

- [請求項2] 成形して厚み2mmの成形体を得た場合に全光線透過率が85~100%であり、ヘイズ値が5%以下である請求項1に記載の成形材料。
- [請求項3] 成形材料(B)100質量%中の前記単量体(a1)由来の構成単位が0.01~50質量%である請求項1に記載の成形材料。
- [請求項4] 前記重合体(A)の含有量が50質量%以上である請求項1に記載の成形材料。
- [請求項5] 請求項1に記載の成形材料を、280℃以下の温度で成形する方法。
- [請求項6] 請求項5に記載の方法で得られた成形体。
- [請求項7] 厚み2mmでの全光線透過率が85~100%であり、ヘイズ値が

5%以下である請求項6記載の成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063936

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F220/14(2006.01)i, C08F220/36(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)

C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2011/068110 A1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 09 June 2011 (09.06.2011), examples & TW 1122007 A	1-7
A	JP 2010-215902 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 30 September 2010 (30.09.2010), claim 1; examples (Family: none)	1-7
A	JP 2001-210314 A (Denso Corp.), 03 August 2001 (03.08.2001), paragraph [0022] (Family: none)	1-7

 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
14 June, 2012 (14.06.12)Date of mailing of the international search report
26 June, 2012 (26.06.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/063936

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 2001-210365 A (Denso Corp.), 03 August 2001 (03.08.2001), paragraph [0031] (Family: none)	1-7
A	JP 2006-526670 A (Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.), 24 November 2006 (24.11.2006), examples 10 to 11 & US 2006/0229407 A1 & EP 1611197 B1	1-7
A	JP 2008-127527 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 05 June 2008 (05.06.2008), claim 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2008-231307 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), claim 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2000-103924 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 11 April 2000 (11.04.2000), paragraph [0061] (Family: none)	1-7
A	JP 10-219140 A (Nippon NSC Ltd.), 18 August 1998 (18.08.1998), claim 3 & US 6251986 B1 & EP 0896608 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08F220/14(2006.01)i, C08F220/36(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. C08C19/00-19/44, C08F6/00-246/00

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 1971-2012年
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年
 日本国登録実用新案公報 1994-2012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)
 CA/REGISTRY (STN)

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
P, X	WO 2011/068110 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2011.06.09, 実施例 & TW 1122007 A	1-7
A	JP 2010-215902 A (三菱レイヨン株式会社) 2010.09.30, 請求項 1, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2001-210314 A (株式会社デンソー) 2001.08.03, 段落【0022】 (ファミリーなし)	1-7

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 14.06.2012	国際調査報告の発送日 26.06.2012		
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) 米村 耕一	4 J	3 7 5 1
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	JP 2001-210365 A (株式会社デンソー) 2001. 08. 03, 段落【0031】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2006-526670 A (チバ スペシャルティ ケミカルズ ホールデ ィング インコーポレーテッド) 2006. 11. 24, 実施例 10-11 & US 2006/0229407 A1 & EP 1611197 B1	1-7
A	JP 2008-127527 A (三菱レイヨン株式会社) 2008. 06. 05, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2008-231307 A (三菱レイヨン株式会社) 2008. 10. 02, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2000-103924 A (旭硝子株式会社) 2000. 04. 11, 段落【0061】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 10-219140 A (日本エヌエスシー株式会社) 1998. 08. 18, 請求項 3 & US 6251986 B1 & EP 0896608 A1	1-7