

(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  
2007年3月1日 (01.03.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/023919 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 101/02 (2006.01) C09K 15/10 (2006.01)  
C08K 3/22 (2006.01) C09D 7/12 (2006.01)  
C09K 15/02 (2006.01) C09D 201/02 (2006.01)

(74) 共通の代表者: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2006/316646

(22) 国際出願日:

2006年8月24日 (24.08.2006)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(30) 優先権データ:

特願2005-243451 2005年8月24日 (24.08.2005) JP  
特願2006-004226 2006年1月11日 (11.01.2006) JP

(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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島三丁目 2 番 4 号 Osaka (JP).

添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイド」を参照。

(54) Title: STABILIZER COMPOSITION FOR SYNTHETIC RESIN

(54) 発明の名称: 合成樹脂用安定化剤組成物

(57) Abstract: Disclosed is a stabilizer composition for synthetic resins which is capable of improving thermal stability and light stability in a wide range of synthetic resins. This stabilizer composition can be uniformly dispersed in the synthetic resins, thereby enabling to obtain transparent synthetic resins. Specifically disclosed is a stabilizer composition for synthetic resins having a structure wherein a zinc oxide having a number average particle diameter of 0.5-20 nm is modified with a mercapto group-containing compound having a number average molecular weight of 1,000-50,000. Since the stabilizer composition for synthetic resins has a small particle diameter and can be uniformly dispersed in various synthetic resins, the resulting synthetic resin compositions are able to form a transparent film. In addition, this stabilizer composition has effects of remarkably improving thermal stability and light stability of various resins.

(57) 要約: 広範な合成樹脂に対して熱安定性および光安定性を向上させることができ、かつ均一分散させて透明な合成樹脂を得ることのできる合成樹脂用安定化剤組成物を提供すること。数平均粒子径 0.5 ~ 20 nm の酸化亜鉛が、数平均分子量 1,000 ~ 50,000 のメルカプト基含有化合物で修飾された構造を有する合成樹脂用安定化剤組成物である。本発明の合成樹脂用安定化剤組成物は粒子径が小さく、かつ各種合成樹脂に均一分散可能であるため合成樹脂組成物とした場合に透明なフィルムが得られる。また各種樹脂の熱安定性および光安定性を顕著に向上させる効果が認められる。

WO 2007/023919 A1

## 明細書

### 合成樹脂用安定化剤組成物

#### 技術分野

[0001] 本発明は合成樹脂用安定化剤組成物及び該安定剤と合成樹脂との樹脂組成物、該樹脂組成物を成形して得られるフィルムに関する。

#### 背景技術

[0002] 合成樹脂は熱や光により劣化し、強度低下や着色などの物性変化の後最終的に使用不能となる。このような物性低下を抑制して使用期間を長くする目的で種々の安定化剤が考案され使用されている。このような安定化剤としては例えば非特許文献1に記されているようなフェノール系酸化防止剤、ヒンダードアミン光安定剤(HALS)、リン系酸化防止剤などが挙げられる。しかしこれらはいずれも比較的低分子の有機化合物であり、これら安定化剤自身の分解が経時で進行するためその安定化効果が不十分であったり着色を引き起こしたりする問題があった。

[0003] 一方熱や光に対して安定で着色などの問題のない安定化剤として無機系金属酸化物である酸化亜鉛が知られている。非特許文献2には、平均粒子径約49nmのナノフェーズテクノロジー社製の酸化亜鉛微粒子をポリオレフィンに添加した場合の熱安定化効果が記載されている。この文献によれば、粒子径が100nm以上のサブミクロンサイズの酸化亜鉛では熱安定化効果が認められない。しかし該文献の方法においては酸化亜鉛微粒子と合成樹脂との相容性を向上させるための手段がとられていないため、酸化亜鉛微粒子を合成樹脂中に均一に分散させることができず、したがって得られる合成樹脂組成物が不透明であったり、安定化的効果が充分に発揮されないとといった問題があった。また対象合成樹脂がポリオレフィンに限られ、アクリル樹脂やスチレン樹脂などのビニル系樹脂に対する効果が明らかとされていなかった。

特許文献1および特許文献2には、重合体を含む化合物により表面修飾された無機微粒子を含有する樹脂組成物に関する記載があるが、透明性や耐熱性に関する記載がなく、酸化亜鉛微粒子による熱安定化効果については明らかとされていなかつ

た。また特許文献3には、表面修飾された1～1000nmの微粒子からなる機能性付与剤に関する技術が記載されており、熱安定性向上の効果についても確認されている。しかし該文献においては微粒子の表面処理が不充分であるため、マトリックス樹脂中へ分散させた場合に凝集しやすく透明度が低くなるという問題があった。

さらに特許文献4には片末端にメルカプト基を有するポリマーで表面修飾された超微粒子を樹脂中に混合して得られる樹脂組成物について述べられている。

特許文献1:特表2004-524396号公報

特許文献2:特開2004-307584号公報

特許文献3:特開2003-128837号公報

特許文献4:WO2005/010100

非特許文献1:高分子添加剤の開発技術(Research and Development of Polymer Additives)、大勝靖一、シーエムシー、1998.

非特許文献2:K. S. Choら、Polymer Engineering and Science、2004、44(9)、1702.

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明が解決しようとする課題は、広範な合成樹脂に対して熱安定性および光安定性を向上させることができ、かつ均一分散させて透明な合成樹脂を得ることのできる合成樹脂用安定化剤を提供することである。さらに該合成樹脂用安定化剤を含有する耐熱性に優れる樹脂組成物を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0005] 上記課題を解決するための手段として、本発明者は以下の方法を提案する。

[0006] すなわち本発明は、数平均粒子径0.5～20nmの酸化亜鉛(A)、数平均分子量1000～50000のメルカプト基含有化合物(B)からなる合成樹脂用安定化剤組成物(請求項1)。

[0007] 酸化亜鉛(A)の表面がメルカプト基含有化合物(B)で修飾された構造を有する、請求項1に記載の合成樹脂用安定化剤組成物(請求項2)。

[0008] 酸化亜鉛(A)の数平均粒子径が10nm以下である、請求項1または2のいずれか

- に記載の合成樹脂用安定化剤組成物(請求項3)。
- [0009] 酸化亜鉛(A)が、アルコール中カルボン酸亜鉛とアレニウス塩基との反応により合成されたものである、請求項1～3のいずれかに記載の合成樹脂用安定化剤組成物(請求項4)。
- [0010] メルカプト基含有化合物(B)が、チオカルボニルチオ化合物を連鎖移動剤とする可逆的付加脱離連鎖移動重合により得られる重合体を処理剤で処理して得られるものである、請求項1～4のいずれかに記載の合成樹脂用安定化剤組成物(請求項5)。
- [0011] 処理剤がアレニウス塩基、還元剤、1級アミン化合物、2級アミン化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物である、請求項5に記載の合成樹脂用安定化剤組成物(請求項6)。
- [0012] メルカプト基含有化合物(B)が、(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、(メタ)アクリロニトリル、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、塩化ビニルからなる群より選ばれる1種以上の单量体を重合させて得られる重合体由来の化合物である、請求項1～6のいずれかに記載の合成樹脂用安定化剤組成物(請求項7)。
- [0013] 請求項1～7のいずれかに記載の合成樹脂用安定化剤組成物と合成樹脂(C)とからなる耐熱性樹脂組成物(請求項8)。
- [0014] 合成樹脂(C)がメルカプト基を含まない数平均分子量50000以上の合成樹脂であることを特徴とする請求項8に記載の耐熱性樹脂組成物(請求項9)。
- [0015] 空気雰囲気における熱分解温度が合成樹脂(C)単独の場合と比較して、20°C以上高いことを特徴とする、請求項8または9のいずれかに記載の耐熱性樹脂組成物(請求項10)。
- [0016] 空気雰囲気における熱分解温度が合成樹脂(C)単独の場合と比較して、40°C以上高いことを特徴とする、請求項8または9のいずれかに記載の耐熱性樹脂組成物(請求項11)。
- [0017] 合成樹脂(C)が、アクリル樹脂、ポリスチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、AS樹脂、ABS樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリ

ブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリイミド、ポリグルタルイミド、ポリビニルアセタール、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレン、ポリプロピレン、熱可塑性エラストマーからなる群より選ばれる1種以上のものであることを特徴とする、請求項8～11のいずれかに記載の耐熱性樹脂組成物(請求項12)。

- [0018] 合成樹脂(C)100重量部に対して、酸化亜鉛(A)が0.1～10重量部、メルカプト基含有化合物(B)が0.1～100重量部の範囲で含有されることを特徴とする、請求項8～12のいずれかに記載の耐熱性樹脂組成物(請求項13)。
- [0019] まず酸化亜鉛(A)とメルカプト基含有化合物(B)を混合し、ついで合成樹脂(C)と混合することにより得られることを特徴とする、請求項8～13のいずれかに記載の耐熱性樹脂組成物(請求項14)。
- [0020] 請求項8～14のいずれかに記載の耐熱性樹脂組成物を成形して得られる透明フィルム(請求項15)。
- [0021] 厚さ50～500μmで、かつヘイズ3%以下の請求項15に記載の透明フィルム(請求項16)。
- [0022] 厚さ50～500μmで、かつヘイズ1%以下の請求項15に記載の透明フィルム(請求項17)である。

### 発明の効果

- [0023] 本発明の合成樹脂用安定化剤組成物は、長期にわたって広範な合成樹脂を安定化する効果があり、耐熱性・耐候性・光安定性を向上させる効果がある。また合成樹脂中に均一分散するために透明性が高い。合成樹脂との組成物はこれら効果を有するので、ガラス代替樹脂材料、レンズ、合わせガラス用中間膜、フィルム、シート、コーティング剤、塗料などの用途に利用可能である。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0024] 本発明の合成樹脂用安定剤組成物は、数平均粒子径0.5～20nmの酸化亜鉛(A)と数平均分子量1000～50000のメルカプト基含有化合物(B)からなる組成物である。さらに合成樹脂(C)に配合した樹脂組成物、該樹脂組成物を成形してなるフィルムである。なお、該メルカプト化合物で酸化亜鉛が修飾された構造であることが好

ましい。

- [0025] 本発明で使用する数平均粒子径0.5～20nmの酸化亜鉛(A)は、特に限定されず、従来技術を利用した方法により調製可能である。例えば熱CVD法、プラズマCVD法、火炎法、静電噴霧CVD法などの気相法、ゾルーゲル法に代表される液相法などが挙げられる。これらのうち、粒子径の制御が容易で粒径分布の狭い粒子が得られる点で、ゾルーゲル法が好ましい。なかでもコストおよび反応性の点で、アルコール溶媒中で亜鉛化合物とアレニウス塩基との反応が好ましい。  
さらに入手性および反応性の点で亜鉛化合物としては酢酸亜鉛などのカルボン酸亜鉛がより好ましく、アレニウス塩基としてはKOHやNaOHなどのアルカリ金属水酸化物がより好ましい。アルコール中カルボン酸亜鉛とアルカリ金属水酸化物から酸化亜鉛を調製する際、反応条件は特に限定されないが、酸化亜鉛の粒子径を制御やすい点でカルボン酸亜鉛の濃度は0.001～0.1mol/Lが好ましく、0.01～0.05mol/Lがより好ましい。
- [0026] 同様にアルカリ金属水酸化物の濃度は0.002～0.2mol/Lが好ましく、0.02～0.1mol/Lがより好ましく；カルボン酸亜鉛に対するアルカリ金属水酸化物の量はモル数で1.5～3倍が好ましく、1.8～2.5倍がより好ましい。反応温度は0～100°Cが好ましく、10～80°Cがより好ましい。反応時間は1分～10時間が好ましく、5分～5時間がより好ましい。上記範囲を外れた反応条件では、酸化亜鉛の粒子径の制御が困難であったり、収率が低かったり、凝集しやすくなったりする。
- [0027] カルボン酸亜鉛とアルカリ金属水酸化物はアルコール溶媒中にそれぞれ同時に添加してもよく、別々に添加してもよい。溶液として混合してもよく、固体のまま添加してもよい。酸化亜鉛の粒子径を制御しやすい点で、アルカリ金属水酸化物のアルコール溶液中にカルボン酸亜鉛を固体あるいは溶液として加える方法が好ましい。溶媒としてのアルコールは特に限定されないが、コスト、入手性、精製の容易さの点で沸点100°C以下の脂肪族アルコールが好ましく、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソブロパノールがより好ましい。
- [0028] 本発明において酸化亜鉛による安定化効果発現は、酸化亜鉛の粒子径が小さいほど顕著である。ただし粒子径が小さくなりすぎると粒子同士の凝集を抑制しにくくな

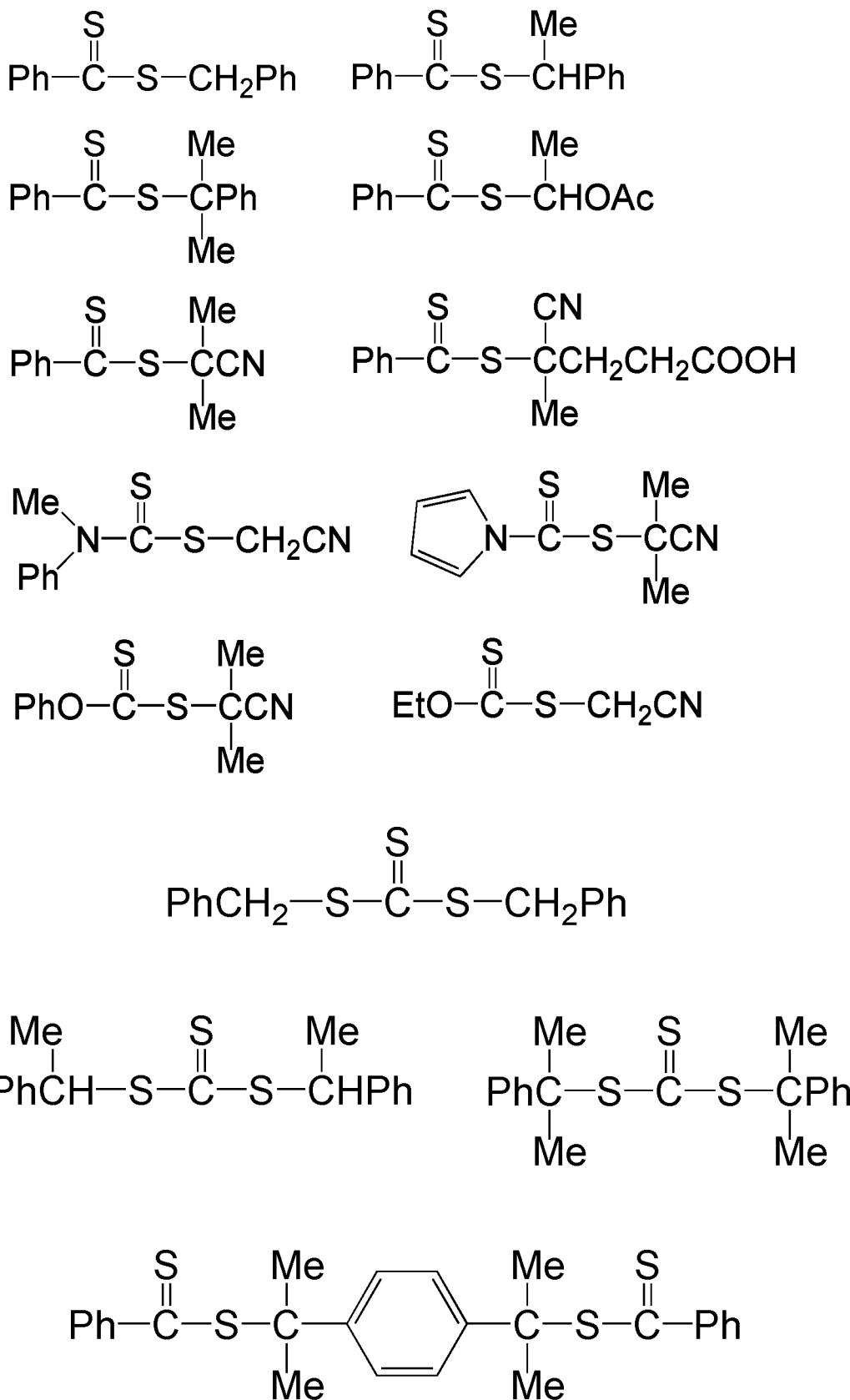
る。したがってその数平均粒子径は10nm以下であることが好ましく、6nm以下であることがより好ましい。また、0.5nm以上、さらには1nm以上であることが好ましい。さらには、0.5～10nmの範囲が好ましく、1～10nmの範囲がより好ましく、1～6nmが特に好ましい。

- [0029] 本発明で使用する数平均分子量1000～50000のメルカプト基含有化合物(B)としては特に限定されず、例えば末端にSH基を有するポリエーテルやポリスチレン、ポリメタクリル酸メチルを挙げることができる。このようなポリマーの例としては例えばW. P. Wuelfingら、J. Am. Chem. Soc.、1998、120、12696やM. K. Corbiereら、J. Am. Chem. Soc.、2001、123、10411などに記載されている。
- [0030] 本発明で使用する数平均分子量が1000～50000のメルカプト基含有化合物(B)成分は、酸化亜鉛を修飾して合成樹脂(C)成分中に効率よく分散できる点で数平均分子量が2000～50000の範囲にあることが好ましく、3000～40000の範囲にあることがより好ましい。重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比で表される分子量分布(Mw/Mn)は、樹脂組成物における均一性の点で1.5以下であることが好ましく、1.3以下であることがより好ましい。なお本発明において、MwおよびMnはゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)により決定される値を採用することができる。また合成樹脂との相溶性を幅広く調節できる点および耐熱性や耐候性に優れる点で、ビニル系单量体をラジカル重合させて得られるポリマーであることが好ましい。
- [0031] このような数平均分子量1000～50000のビニル系ポリマーの末端にSH基を導入する方法としては、従来メルカプト酢酸などのチオール系連鎖移動剤を用いてラジカル重合した後、末端を加水分解する方法が知られている。しかし本発明においては、SH基を効率よく導入できる点、分子量を制御できる点、分子量分布を狭く抑えられる点で、チオカルボニルチオ化合物を連鎖移動剤とする可逆的付加脱離連鎖移動(RAFT)重合により得られる重合体を処理剤で処理する方法が好ましい。RAFT重合により得られるポリマーは分子末端あるいは分子鎖中にジチオエステル構造あるいはトリチオカーボネート構造を有する。このジチオエステルあるいはトリチオカーボネート部分を後述する処理剤を用いて処理することにより、SH基に変換することがで

きる。

[0032] 上記RAFT重合において連鎖移動剤として使用するチオカルボニルチオ化合物としては特に限定されず、例えば特表2000-515181号公報に記載されている化合物を使用可能であるが、入手性および反応性の点で以下の化合物が好ましい。

[0033] [化1]



[0034] (式中、Meはメチル基、Etはエチル基、Phはフェニル基、Acはアセチル基である)。

これらのうち、入手性および反応性の点でジチオ安息香酸エステル型化合物およびトリチオカーボネート型化合物がより好ましい。

- [0035] 上記RAFT重合の反応条件としては特に限定されず、上記特表2000-515181号公報などに記載されているような従来技術を適用可能である。重合温度は反応性的点で60°C以上が好ましく、80°C以上がさらに好ましい。重合形式は塊状重合、溶液重合、乳化重合、懸濁重合など限定されないが、重合後に処理剤で処理してSH基に変換する反応が容易である点で、塊状重合および溶液重合が好ましい。RAFT重合はバッチ式、連続式、いずれの反応器を用いても可能であるが、重合熱の除去が容易で生産性が高い点で連続式反応器を使用することが好ましい。  
重合において開始剤やその使用量・開始方法には特に限定はないが、アゾ化合物やパーオキサイド化合物のように自身が分解してラジカルを発生する開始剤を使用する場合には、反応制御が良好となる点で開始剤の使用量を上記チオカルボニルチオ化合物に対して0.4当量以下とすることが好ましく、0.3当量以下とすることがより好ましい。また反応性の点で開始剤の使用量はチオカルボニルチオ化合物に対して0.05当量以上が好ましく、0.08当量以上がより好ましい。
- [0036] 上記RAFT重合に用いる単量体としては特に限定されず、ラジカル重合可能なビニル系単量体を使用可能である。このようなビニル系単量体としては例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸グリシジルなどの(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド系単量体；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、4-ビニルピリジン、1,4-ジビニルベンゼンなどのビニル芳香族系単量体；塩化ビニル、クロロブレン、塩化ビニリデンなどの含ハロゲン単量体；酢酸ビニル、プロパン酸ビニルなどのビニルエステル系単量体；N-ビニルピロリドンなどを挙げることができる。
- [0037] これらは単独で用いてもよく、複数を組み合わせて重合してもよい。複数の単量体を使用する場合には、ランダム共重合体、ブロック共重合体、傾斜共重合体などを作

り分けることができる。上記単量体のうち入手性および酸化亜鉛との親和性の点で(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、(メタ)アクリロニトリル、N—イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N—ジメチル(メタ)アクリルアミド、N—ビニルピロドン、塩化ビニルが好ましい。

- [0038] RAFT重合で得られたポリマーをSH基含有ポリマーに変換する際に使用する処理剤としては特に限定されず加水分解作用のある化合物を使用可能であるが、SH基に変換する効率が高い点でアレニウス塩基、還元剤、1級アミン化合物、2級アミン化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物が好ましい。
- [0039] 上記処理剤のうちアレニウス塩基としては特に限定されないが、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物;水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ土類金属水酸化物;水酸化アルミニウムなどを挙げることができる。
- [0040] 還元剤としては特に限定されないが、例えば水素化ナトリウム、水素化リチウム、水素化カルシウム、 $\text{LiAlH}_4$ 、 $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{LiBEt}_3\text{H}$ 、アンモニア、ヒドラジン、水素などを挙げることができる。1級アミン化合物としては特に限定されないが、例えばメチルアミン、エチルアミン、イソプロピルアミン、n—ブチルアミン、t—ブチルアミン、2—エチルヘキシルアミン、2—アミノエタノール、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミンなどを挙げができる。2級アミン化合物としては特に限定されないが、例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ—2—エチルヘキシルアミン、イミノジ酢酸、ビス(ヒドロキシエチル)アミン、ジ—n—ブチルアミン、ジフェニルアミン、N—メチルアニリン、イミダゾール、ピペリジンなどを挙げができる。
- [0041] これら処理剤は単独で用いてもよく、組み合わせて用いてもよい。反応性および取り扱いやすさの点で還元剤および沸点20~200°Cの1級アミン化合物が好ましい。処理剤の使用量は特に限定されないが、反応性と経済性の点で上記RAFT重合により得られたポリマー100重量部に対して0. 01~100重量部が好ましく、0. 1~50重量部がより好ましい。処理剤で処理するときの反応条件は特に限定されないが、反応性の点で温度は0~200°Cが好ましく、20~100°Cがより好ましい。反応性の点で

ポリマーを溶解できる溶媒を用いることが好ましい。上記RAFT重合を塊状重合あるいは溶液重合で実施した場合には、直接その反応液に処理剤を添加して処理できるため効率的である。

- [0042] 数平均粒子径0.5～20nmの酸化亜鉛(A)と数平均分子量1000～50000のメルカプト基含有化合物(B)は単に混合することでも安定剤化組成物として用いることが可能であるが、該酸化亜鉛(A)を該メルカプト基含有化合物(B)で修飾して用いることが好ましい。
- [0043] 酸化亜鉛(A)をメルカプト基含有化合物(B)で修飾する方法としては特に限定されず、例えば以下の(1)または(2)の方法をとることができる：
- (1) 溶液として混合する方法；
  - (2) 溶融混練する方法。
- [0044] 上記(1)溶液として混合する方法としては特に限定されず、酸化亜鉛およびメルカプト基含有化合物をそれぞれ溶液として溶液同士を混合してもよく、一方の溶液に他方の単体を添加してもよく、両方をあらかじめ単体同士で混ぜておいてから溶液としてもよい。使用する溶媒としては特に限定されず、単独溶媒でも混合溶媒でもよい。混合する際の温度は特に限定されないが、修飾効率が高くなる点で0～100°Cが好ましい。また混合の際に超音波を照射したりマイクロ波を照射したりすると効果的である。
- [0045] 上記(2)溶融混練する方法としては特に限定されず、各種押出機、ニーダー、ミル、プラストミル、バンバリーミキサー、ロールなどを使用可能である。酸化亜鉛とメルカプト基含有化合物をあらかじめブレンドしておいて溶融混練してもよく、一方を溶融させたところに他方をフィードしてもよい。溶融混連の温度は特に限定されず、使用するメルカプト基含有化合物の融点に応じて選択すればよい。
- [0046] これら酸化亜鉛をメルカプト基含有化合物で修飾する方法のうち、酸化亜鉛の凝集を抑制できる点で溶液として混合する方法が好ましく、酸化亜鉛を合成時の溶液としてあるいは合成時の溶液を濃縮した形で利用する方法が好ましい。溶液として混合することにより修飾した場合、得られる表面修飾酸化亜鉛は貧溶媒と混合して析出させることにより単離したり、溶媒を留去することにより単離したり、あるいは貧溶媒と混

合後に良溶媒を留去することにより単離したりできる。本発明の酸化亜鉛はメルカプト基含有化合物で修飾されているため安定性が高く、凝集することなく固体として単離可能である。

- [0047] 本発明の表面修飾酸化亜鉛を合成樹脂用安定化剤として合成樹脂(C)に混合する際、その方法は限定されない。例えば溶剤を用いて混合する溶剤法や押出機などを用いて溶融混練りする溶融法などを挙げることができる。
- [0048] これら修飾する手段を用いることにより、メルカプト基と酸化亜鉛との相互作用により数平均分子量1000～50000のメルカプト基含有化合物が酸化亜鉛と良好に結合し、酸化亜鉛表面に合成樹脂に親和性のある部分が生成でき酸化亜鉛が合成樹脂に良好に分散できることになるので好ましい。
- [0049] 本発明において上記合成樹脂用安定化剤組成物を合成樹脂(C)と混合して耐熱性樹脂組成物とする場合、その使用量は特に限定されないが、費用対効果の点で合成樹脂(C)100重量部に対して本発明の合成樹脂用安定化剤組成物が0.1～100重量部の範囲が好ましく、0.2～70重量部がより好ましく、0.5～50重量部が特に好ましい。合成樹脂用安定化剤組成物と合成樹脂とを混合して得られる樹脂組成物において、耐熱性向上効果と経済性の点で、合成樹脂(C)100重量部に対して酸化亜鉛(A)0.1～10重量部、メルカプト基含有化合物(B)0.1～100重量部の範囲で含有されるものが好ましく、さらには(C)100重量部に対し(A)0.3～5重量部、(B)1～30重量部含有されるものが好ましい。
- [0050] この様な合成樹脂(C)は本発明の耐熱性樹脂組成物において、酸化亜鉛粒子(A)とメルカプト基含有化合物(B)を分散させて保持するマトリックスの役割を担うものである。強度や耐久性の点でメルカプト基を含まない数平均分子量50000以上の高分子化合物が好ましく、耐熱性、耐候性、入手性の点で、アクリル樹脂、ポリスチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、AS樹脂、ABS樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタート、ポリブチレンテレフタート、ポリアリレート、ポリイミド、ポリグルタルイミド、ポリビニルアセタール、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレン、ポリプロピレン、

熱可塑性エラストマーからなる群より選ばれる1種以上の高分子化合物が好ましい。

- [0051] アクリル樹脂、ポリスチレン、エポキシ樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、熱可塑性エラストマーがより好ましい。これらは単独で使用してもよく、複数を組み合わせて使用してもよい。このマトリックス樹脂がマトリックスとして効率よく機能する点で、上記成分(B)メルカプト基含有化合物と相溶可能または均一混合可能なものが好ましい。
- [0052] 本発明の耐熱性樹脂組成物を製造する際、各成分の混合順序については特に限定されず、2種類をまず混合した後に残りの1成分を添加してもよく、3成分を一度に混合させてもよい。ただし本発明の耐熱性樹脂組成物のコンセプトは、成分(B)のメルカプト基を成分(A)に結合させることにより高分子化合物で修飾された酸化亜鉛粒子を得、成分(C)中に分散相溶させるというものである。したがってメルカプト基と酸化亜鉛粒子の結合形成を効率化できる点で、まず成分(A)と(B)とを混合し、次いで成分(C)と混合する方法が好ましい。
- [0053] 各成分を混合する方法としては特に限定されず、溶媒や分散媒を使用して液中混合する方法、押出機やニーダーなどを用いて溶融混練する方法などを挙げができる。酸化亜鉛粒子の分散性を高くする必要がある場合には溶液状態で混合する方法が好ましく、安価に大量合成する場合には溶融混練する方法が好ましい。したがって用途や目的に応じて選択することが可能である。
- [0054] 本発明の耐熱性樹脂組成物としては、利用範囲が広くなる点で、空気雰囲気における熱分解温度が成分(C)単独の場合と比較して20°C以上高いものが好ましく、40°C以上高いものがより好ましい。ここで熱分解温度とは、熱重量分析において「室温から10°C/分の条件で昇温した場合に重量減少20%となる温度( $T_{d_{20}}$ )」と定義されるものである。本発明の耐熱性樹脂組成物における熱分解温度向上の効果は、酸化亜鉛粒子の作用によるものであり、酸素ラジカルや高分子鎖切断により発生する有機ラジカルなどのラジカル種を酸化亜鉛粒子がトラップすることにより、高分子化合物の分解が抑制されるためである。
- [0055] したがってこの機構が効率的に働くためには、酸化亜鉛粒子はできるだけ表面積の大きなものが好ましく、樹脂中への分散が均一で凝集していないことが重要である。

。このような点で、本発明における成分(B)の存在が重要となる。成分(B)が酸化亜鉛粒子表面を修飾することにより凝集防止し、樹脂中へ安定に均一分散できるようになる。

- [0056] 本発明の耐熱性樹脂組成物は、目的に応じて上記成分(A)、(B)、(C)以外の成分をさらに含有しても良い。このような追加の成分としては例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱線遮蔽剤、着色剤、難燃剤、接着性付与剤、粘着性付与剤、可塑剤、離型剤などを挙げることができるが、これらに限定されない。
- [0057] 本発明の透明フィルムは、上記樹脂組成物を成形することにより得られる。フィルムを成形する方法としては特に限定されず、例えば溶液キャスト、溶融押出成形、カレンダー成形、ブロー成形などよく知られた方法を適用可能である。
- [0058] 本発明の透明フィルムとしては、光学関連用途に適用可能となる点で、厚さ50～500 μmでヘイズが3%以下であることが好ましい。これは成分(A)の酸化亜鉛粒子が数平均粒子径20nm以下と光の波長より充分小さいサイズである点、および成分(B)による粒子表面修飾により凝集することなく樹脂中へ分散させることができると起因する特性である。より透明性を要求される用途への適用が可能となる点で、厚さ50～500 μmでヘイズが1%以下であることがより好ましい。

### 実施例

- [0059] 以下に本発明の実施例を示すが、これらに限定されるものではない。
- [0060] 本発明においてポリマーの重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)分析より求めた。Waters社製システムを使用し、カラムはShodex K-806とK-805(昭和電工(株)製)を連結して用い、クロロホルムを溶出液とし、ポリスチレン標準サンプルを基準として解析した。ポリマーを重合する際、モノマーの反応率はガスクロマトグラフィー(GC)分析により決定した。GC分析はサンプル溶液を酢酸エチルに溶解し、キャピラリーカラムDB-17(J&W SCIENTIFIC INC. 製)を使用し、ガスクロマトグラフGC-14B((株)島津製作所製)で実施した。酸化亜鉛微粒子の粒子径は、透過型電子顕微鏡(TEM)JEM-1200EX(日本電子(株)製)を使用し、加速電圧80kVで観察して決定した。キャストフィルムを作製するためのバーコーターは、K303マルチコーター(RK

Print Coat Instruments, LTD製)を使用した。ヘイズ測定は、COH300A(日本電色工業(株)製)を使用して実施した。UVランプは3UV-38(UVP社製)を使用した。熱重量分析による $T_{d_{20}}$ 測定は、DTG-50((株)島津製作所製)を使用して実施した。樹脂組成物中の酸化亜鉛含有量は、るつぼに樹脂組成物0.15gを秤量し、電気炉で燃焼させた後の灰分量を測定することにより算出した。

[0061] (製造例1)

末端にメルカプト基を有するポリメタクリル酸メチル(PMMA-SH)の合成

1L3口フラスコにメタクリル酸メチル(501g)、トルエン(260g)、2-(2-フェニルプロピル)ジチオベンゾエート(8.0g)、アゾビスイソブチロニトリル(1.1g)を入れ、反応器内を窒素置換した。溶液を攪拌しながら90°Cで3時間加熱することにより、反応率42%でPMMAを得た。次にn-ブチルアミン(25g)を添加し、80°Cで3時間攪拌することにより、末端をメルカプト基に変性した。この溶液をロータリーエバボレーターで400mLまで濃縮し、メタノール(2L)に注ぐことによってPMMA-SHを析出させ、ろ過により単離した。得られたPMMA-SHの分子量および分子量分布は、Mw=14000、Mn=11900、Mw/Mn=1.17であった。

[0062] (製造例2)

酸化亜鉛(ZnO)微粒子の合成

5Lセパラブルフラスコに水酸化カリウム(5g)のイソプロパノール溶液(2L)を入れ、激しく攪拌しながら窒素置換した。この溶液を60°Cに加熱し、酢酸亜鉛二水和物(10g)のイソプロパノール溶液(2L)を一度に添加した。60°Cで3時間攪拌し、ロータリーエバボレーターで容量2Lまで濃縮した。TEM分析より数平均粒子径5.0nmのZnO微粒子の生成を確認した。

[0063] (実施例1)

PMMA用安定化剤の調製

製造例1で得られたPMMA-SH(9g)をジメチルホルムアミド(DMF)(180mL)に溶解させ、製造例2で得られたZnO微粒子のイソプロパノール溶液(180mL:ZnO約0.3g含有)と混合した。室温で1時間攪拌した後、メタノール(6L)に注いでPMMA-SHで表面修飾されたZnO微粒子を析出させ、ろ過により単離した。こうして得

られたPMMA用安定化剤中のZnO含有量は灰分測定より3.4%と決定された。

[0064] (実施例2)

PMMA用安定化剤の効果確認

実施例1のPMMA用安定化剤(0.9g)と市販PMMA(スマペックスMH; Mn=86 000、住友化学(株)製)(2.1g)をジクロロメタン(12g)に溶解させ、バーコーターを用いてキャストフィルムを作製した。このフィルムは膜厚73 μmで、ヘイズ0.15%、ZnO含有量(灰分)1.1%であった。このフィルムのTd<sub>20</sub>は334°Cであり、市販PMMA単独のTd<sub>20</sub>(306°C)よりも28°C高かった。このフィルムを230°Cで2時間、さらに280°Cで1時間加熱した。加熱後のフィルムの性状および重量減少率を表1に示す。

[0065] (実施例3)

製造例1で得られたPMMA-SH(9g)をDMF(180mL)に溶解させ、製造例2で得られたZnO微粒子のイソプロパノール溶液(553mL; ZnO約0.9g含有)を攪拌しながらゆっくり加えた。室温で1時間攪拌した後、メタノール(6L)に注いでPMMA-SHで表面修飾されたZnO微粒子を析出させ、ろ過により単離した。こうして得られたZnO/PMMA-SH(0.9g)と市販PMMA(スマペックスMH)(2.1g)をジクロロメタン(12g)に溶解させ、バーコーターを用いてキャストフィルムを作製し、実施例2と同様の加熱試験を行った。物性を表1に示す。実施例2と比較してZnO含有量が高くなり、耐熱性も向上していることがわかる。

[0066] (比較例1)

市販PMMA(スマペックスMH、住友化学(株)製)(3.0g)をジクロロメタン(12g)に溶解させ、バーコーターを用いてキャストフィルムを作製し、実施例2と同様の加熱試験を行った。結果を表1に示す。実施例2と比較してZnO微粒子およびPMMA-SHの両方を含んでおらず、加熱による分解が激しく耐熱性に劣ることがわかる。

[0067] (比較例2)

製造例1のPMMA-SH(0.9g)と市販PMMA(スマペックスMH、住友化学(株)製)(2.1g)をジクロロメタン(12g)に溶解させ、バーコーターを用いてキャストフィルムを作製し、実施例2と同様の加熱試験を行った。結果を表1に示す。このフィルムのTd<sub>20</sub>は307°Cであり、市販PMMA単独のフィルム(比較例1)とほぼ同じであった。

実施例2と比較してZnO微粒子を含んでおらず、加熱による分解が激しく耐熱性に劣ることがわかる。

[0068] (比較例3)

PMMA-SHを使用せずにZnO微粒子を含有するPMMAフィルムの作成を試みた。市販PMMA(スマペックスMH)(1.5g)をDMF(18mL)に溶解させ、製造例2で得られたZnO微粒子のイソプロパノール溶液(18mL; ZnO約30mg含有)と混合した。室温で1時間攪拌した後、メタノール(600mL)に注いでZnO/PMMA混合物を析出させ、ろ過により単離した。このZnO/PMMAと市販PMMA(スマペックスMH)(1.5g)をジクロロメタン(12g)に溶解させ、バーコーターを用いてキャストフィルムを作製し、実施例2と同様の加熱試験を行った。結果を表1に示す。実施例2と比較してPMMA-SHを含んでおらず、そのためPMMA中へのZnO取り込み量が少ないために耐熱性が若干劣る結果となっている。しかもPMMA中でZnOが凝集しているために、ZnO含有量が0.6%と低いにもかかわらずヘイズが5.5%もあり、不透明なフィルムしか得られなかった。

[0069] (比較例4)

製造例1で得られたPMMA-SH(0.9g)をジクロロメタン(12g)に溶解させ、市販ZnO微粒子(nanopowder、アルドリッヂ社製、数平均粒子径60nm)(30mg)を加えて室温で1時間攪拌し、市販PMMA(スマペックスMH)(2.1g)を加えて溶解させた。この溶液からバーコーターを用いてキャストフィルムを作製し、実施例2と同様の加熱試験を行った。結果を表1に示す。実施例2と比較してZnO微粒子の粒子径が大きいため、フィルムの透明性が低く、また加熱による分解が激しく耐熱性に劣ることがわかる。

[0070] [表1]

	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
市販PMMA/g	2.1	2.1	3.0	2.1	3.0	2.1
PMMA-SH/g	0.9	0.9	0	0.9	0	0.9
灰分(ZnO)/%	1.1	3.3	0	0	0.6	1.0
膜厚/ $\mu\text{m}$	73	76	65	73	80	67
ヘイズ/%	0.15	0.85	0.19	0.13	5.5	28.1
加熱後の色	無色透明	無色透明	褐色	褐色	薄黄色	褐色
加熱後の厚み	維持	維持	薄化	薄化	維持	薄化
重量減少率/%	11	6	51	57	19	45
T <sub>d<sub>20</sub></sub> /°C	334	349	306	307	329	310

## [0071] (実施例4)

実施例2における市販PMMAの代わりに、アクリル樹脂の一種である市販MMA／スチレン共重合樹脂(MS樹脂)(エスチレンMS MS-200; Mn=300000、新日鐵化学(株)製)を用いて同様の実験を行った。得られたフィルムは膜厚83  $\mu\text{m}$ でヘイズ0.91%、ZnO含有量1.0%であった。このフィルムのT<sub>d<sub>20</sub></sub>は市販MS樹脂単独の場合と比較して27°C高かった。

## [0072] (実施例5)

実施例3における市販PMMAの代わりに、市販MS樹脂(エスチレンMS MS-200)を用いて同様の実験を行った。得られたフィルムは膜厚77  $\mu\text{m}$ でヘイズ0.95%、ZnO含有量3.1%であり、T<sub>d<sub>20</sub></sub>は市販MS樹脂単独よりも45°C高かった。

## [0073] (比較例5)

比較例3における市販PMMAの代わりに、市販MS樹脂(エスチレンMS MS-200)を用いて同様の実験を行った。得られたフィルムは膜厚75  $\mu\text{m}$ でヘイズが7.7%もあり不透明であった。ZnO含有量は0.7%であった。このフィルムのT<sub>d<sub>20</sub></sub>は市販MS樹脂単独よりも17°Cだけ高かった。

## [0074] (比較例6)

比較例4における市販PMMAの代わりに市販MS樹脂(エスチレンMS MS-200)を用いて同様の実験を行った。得られたフィルムは膜厚75  $\mu\text{m}$ でヘイズが31.1%と不透明であり、T<sub>d<sub>20</sub></sub>は市販MS樹脂単独とほぼ同じであり、耐熱性向上効果は認められなかった。灰分測定の結果、ZnO含有量は1.0%と決定された。

## [0075] (比較例7)

比較例2における市販PMMAの代わりに市販MS樹脂(エチレンMS MS-200)を用いて同様の実験を行った。得られたフィルムは膜厚80 μmでヘイズ0. 86%であり、 $T_{d_{20}}$ は市販MS樹脂単独とほぼ同じであり、ZnOを含んでいないため耐熱性向上効果は認められなかった。

## [0076] (製造例3)

末端にメルカプト基を有するポリスチレン(PS-SH)の合成

50mL3口フラスコにスチレン(10g)、トルエン(9. 8g)、2-(2-フェニルプロピル)ジチオベンゾエート(0. 32g)、アツビスイソブチロニトリル(0. 06g)を入れ、反応器内を窒素置換した。溶液を攪拌しながら80°Cで14時間加熱することにより、反応率30%でPStを得た。次にジエチルアミン(2. 5g)を加えて50°Cで8時間加熱することにより、末端をメルカプト基に変性した。この溶液をロータリーエバポレーターで約半量まで濃縮し、メタノール(200mL)に注いでPS-SHを析出させ、ろ過により単離した。得られたPS-SHの分子量および分子量分布は、Mw=4300、Mn=3700、Mw/Mn=1. 16であった。

## [0077] (実施例6)

PS用安定化剤

製造例3で得られたPS-SH(0. 3g)をジメチルアセトアミド(DMAC)(15mL)に溶解し、製造例2で得られたZnO微粒子のイソプロパノール溶液(30mL)と混合し、1時間攪拌した。この溶液をロータリーエバポレーターで約10mLまで濃縮し、メタノール(200mL)に注いでPS-SHで表面修飾されたZnO微粒子を析出させ、ろ過により単離した。こうして得られたPS用安定化剤中のZnO含有量は灰分測定より14%と決定された。

[0078] このPS用安定化剤(0. 33g)と市販PS(HF77、PSジャパン(株)製)(2. 15g)とをジクロロメタン(10mL)に溶解させ、バーコーターを用いてキャストフィルムを作製した。このフィルムの膜厚は73 μm、ヘイズは0. 13%であった。灰分測定の結果、ZnO含有量は2. 0%と決定された。このフィルムを400°Cで10分間加熱したが、若干黄変した程度で透明性はほとんどかわらず、重量減少率は9%であった。

[0079] またこのフィルムにUVランプを用いて、5cmの距離から302nmの紫外線を50時間照射した。フィルムの変色や劣化は認められなかった。

[0080] (比較例8)

市販PS(HF77、PSジャパン(株)製)(2.5g)をジクロロメタン(10mL)に溶解させ、バーコーターを用いてキャストフィルムを作製した。このフィルムの膜厚は80μm、ヘイズは0.11%であった。このフィルムを400°Cで10分間加熱したところ、濃褐色に変色し不透明になった。重量減少率は27%であった。このフィルムはZnOを含んでおらず耐熱性が低い。

[0081] またこのフィルムにUVランプを用いて、5cmの距離から302nmの紫外線を50時間照射したところ、褐色に変色してしまった。

### 産業上の利用可能性

[0082] 本発明の合成樹脂用安定化剤組成物は、相溶性の高い合成樹脂に配合することにより、該合成樹脂を安定化し、耐熱性・耐候性・光安定性を向上させることができる。さらに合成樹脂との相溶性が高いため合成樹脂中に均一分散させることができ、透明な材料を得ることができる。また従来広く用いられているヒンダードフェノール系安定化剤やヒンダードアミン系光安定化剤などの有機系安定化剤と比較して安定性が高く、着色や劣化の度合いが非常に小さい。本発明の合成樹脂用安定化剤組成物は、ガラス代替樹脂材料、レンズ、合わせガラス用中間膜、フィルム、シート、コーティング剤、塗料などの用途に利用可能である。

## 請求の範囲

- [1] 数平均粒子径0.5～20nmの酸化亜鉛(A)、数平均分子量1000～50000のメルカプト基含有化合物(B)からなる合成樹脂用安定化剤組成物。
- [2] 酸化亜鉛(A)の表面がメルカプト基含有化合物(B)で修飾された構造を有する、請求項1に記載の合成樹脂用安定化剤組成物。
- [3] 酸化亜鉛(A)の数平均粒子径が10nm以下である、請求項1または2のいずれかに記載の合成樹脂用安定化剤組成物。
- [4] 酸化亜鉛(A)が、アルコール中カルボン酸亜鉛とアレニウス塩基との反応により合成されたものである、請求項1～3のいずれかに記載の合成樹脂用安定化剤組成物。
- [5] メルカプト基含有化合物(B)が、チオカルボニルチオ化合物を連鎖移動剤とする可逆的付加脱離連鎖移動重合により得られる重合体を処理剤で処理して得られるものである、請求項1～4のいずれかに記載の合成樹脂用安定化剤組成物。
- [6] 処理剤がアレニウス塩基、還元剤、1級アミン化合物、2級アミン化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物である、請求項5に記載の合成樹脂用安定化剤組成物。
- [7] メルカプト基含有化合物(B)が、(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、(メタ)アクリロニトリル、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、塩化ビニルからなる群より選ばれる1種以上の单量体を重合させて得られる重合体由来の化合物である、請求項1～6のいずれかに記載の合成樹脂用安定化剤組成物。
- [8] 請求項1～7のいずれかに記載の合成樹脂用安定化剤組成物と合成樹脂(C)とからなる耐熱性樹脂組成物。
- [9] 合成樹脂(C)がメルカプト基を含まない数平均分子量50000以上の合成樹脂であることを特徴とする請求項8に記載の耐熱性樹脂組成物。
- [10] 空気雰囲気における熱分解温度が合成樹脂(C)単独の場合と比較して、20°C以上高いことを特徴とする、請求項8または9のいずれかに記載の耐熱性樹脂組成物。
- [11] 空気雰囲気における熱分解温度が合成樹脂(C)単独の場合と比較して、40°C以

上高いことを特徴とする、請求項8または9のいずれかに記載の耐熱性樹脂組成物。

- [12] 合成樹脂(C)が、アクリル樹脂、ポリスチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、AS樹脂、ABS樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリイミド、ポリグルタルイミド、ポリビニルアセタール、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエチレン、ポリプロピレン、熱可塑性エラストマーからなる群より選ばれる1種以上のものであることを特徴とする、請求項8～11のいずれかに記載の耐熱性樹脂組成物。
- [13] 合成樹脂(C)100重量部に対して、酸化亜鉛(A)が0.1～10重量部、メルカプト基含有化合物(B)が0.1～100重量部の範囲で含有されることを特徴とする、請求項8～12のいずれかに記載の耐熱性樹脂組成物。
- [14] まず酸化亜鉛(A)とメルカプト基含有化合物(B)を混合し、次いで合成樹脂(C)と混合することにより得られることを特徴とする、請求項8～13のいずれかに記載の耐熱性樹脂組成物。
- [15] 請求項8～14のいずれかに記載の耐熱性樹脂組成物を成形して得られる透明フィルム。
- [16] 厚さ50～500 $\mu$ mで、かつヘイズ3%以下の請求項15に記載の透明フィルム。
- [17] 厚さ50～500 $\mu$ mで、かつヘイズ1%以下の請求項15に記載の透明フィルム。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/316646

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

C08L101/02(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C09K15/02(2006.01)i, C09K15/10(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)n, C09D201/02(2006.01)n

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)

C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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.
Y	JP 2003-105158 A (Kuraray Co., Ltd.), 09 April, 2003 (09.04.03), Claims; Par. Nos. [0001], [0015] to [0017], [0023], [0027] to [0028]; examples (Family: none)	1-17
Y	JP 2000-515181 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 14 November, 2000 (14.11.00), Claims & WO 98/01478 A1 & CA 2259559 A1 & AU 3603397 A & EP 910587 A1 & CN 1228787 A & CN 1500813 A & TW 384292 B & KR 2000-023688 A & NZ 333277 A & AT 210684 T & DE 69709110 T & ES 2166062 T & US 2004/0171777 A1	1-17

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  
10 October, 2006 (10.10.06)

Date of mailing of the international search report  
17 October, 2006 (17.10.06)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**International application No.  
PCT/JP2006/316646

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 3256544 B2 (Kuraray Co., Ltd.), 30 November, 2001 (30.11.01), Claims; column 7, lines 47 to 49; column 9, lines 7 to 9; column 10, lines 42 to 44; column 13, lines 19 to 47 & WO 95/25753 A1 & CA 2161877 A1 & EP 704460 A1 & DE 69505768 T & US 5847061 A & KR 169009 B1	1-17

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. C08L101/02(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C09K15/02(2006.01)i, C09K15/10(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)n, C09D201/02(2006.01)n

## 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. C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08

## 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	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号
Y	JP 2003-105158 A (株式会社クラレ) 2003.04.09 特許請求の範囲, 【0001】 , 【0015】 - 【0017】 , 【0023】 , 【0027】 - 【0028】 , 実施例 (ファミリーなし)	1-17
Y	JP 2000-515181 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2000.11.14 特許請求の範囲 &WO 98/01478 A1 &CA 2259559 A1 &AU 3603397 A	1-17

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」国際出願目前で、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

10.10.2006

## 国際調査報告の発送日

17.10.2006

## 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	9042
----	------

大熊 幸治

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 請求の範囲の番号
Y	<p>&amp;EP 910587 A1 &amp;CN 1228787 A &amp;CN 1500813 A      &amp;TW 384292 B &amp;KR 2000-023688 A &amp;NZ 333277 A      &amp;AT 210684 T &amp;DE 69709110 T &amp;ES 2166062 T      &amp;US 2004/0171777 A1</p> <p>JP 3256544 B2 (株式会社クラレ) 2001.11.30      特許請求の範囲、7欄47-49行、9欄7-9行、      10欄42-44行、13欄19-47行      &amp;WO 95/25753 A1 &amp;CA 2161877 A1 &amp;EP 704460 A1      &amp;DE 69505768 T &amp;US 5847061 A &amp;KR 169009 B1</p>	1-17