

(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  
2016年8月25日(25.08.2016)



(10) 国際公開番号  
**WO 2016/132743 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C08L 33/10* (2006.01) *C08K 5/09* (2006.01)  
*B32B 27/18* (2006.01) *C08K 5/103* (2006.01)  
*B32B 27/30* (2006.01) *C08L 25/08* (2006.01)  
*C08K 5/05* (2006.01) *C08L 33/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/000879
- (22) 国際出願日: 2016年2月18日(18.02.2016)
- (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 2015-031222 2015年2月20日(20.02.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 野本 祐作(NOMOTO, Yusaku); 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町 2 番 2 8 号 株式会社クラレ内 Niigata (JP). 船崎 一男(FUNAZAKI, Kazuo); 〒9592691 新潟県胎内市倉敷町 2 番 2 8 号 株式会社クラレ内 Niigata (JP).
- (74) 代理人: 家入 健(IEIRI, Takeshi); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目 3 3 番 8 ア

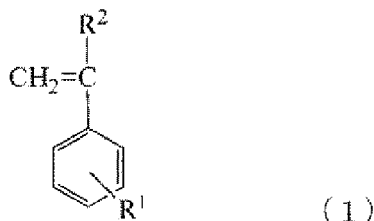
サヒビルディング 5 階 響国際特許事務所 Kanagawa (JP).

- (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).

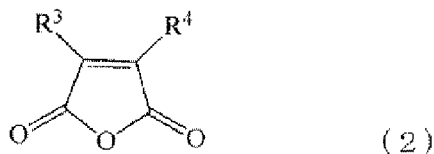
添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION, MOLDED ARTICLE AND LAMINATE

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、成形品および積層体



(1)



(2)

(57) Abstract: Provided are: a resin composition which contains a methacrylic resin and a lubricant, and which is not susceptible to the formation of a gel during melt molding; and the like. A resin composition according to the present invention contains: a resin mixture (M) that contains a methacrylic resin (A) and a vinyl copolymer (B) containing a structural unit of formula (1) and a structural unit of formula (2); and a lubricant. The lubricant satisfies the following conditions (i) and (ii) with respect to 100 parts by mass of the resin mixture (M). (i) A lubricant (x1) that is composed of a monoglyceride of a saturated fatty acid having 10-24 carbon atoms is not contained, or is contained in an amount of 0.1 part by mass or less. (ii) A lubricant (Y), which is composed of at least one substance selected from the group consisting of higher alcohols, hydrocarbons, fatty acids, metal salts of fatty acids, aliphatic amides and fatty acid esters (excluding lubricants (x1) and lubricants (x2) other than lubricants (x1), which are composed of fatty acid esters that have two or more hydroxyl groups in each molecule), in an amount of 0.001-2 parts by mass. (In general formula (1), each of R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> independently represents a hydrogen atom or an alkyl group.) (In general formula (2), each of R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> independently represents a hydrogen atom or an alkyl group.)

(57) 要約:

[続葉有]



メタクリル樹脂と滑剤を含む樹脂組成物において、溶融成形時にゲルが生成し難い樹脂組成物等を提供する。本発明の樹脂組成物は、メタクリル樹脂（A）と、式（1）の構造単位および式（2）の構造単位を含むビニル系共重合体（B）とを含有する樹脂混合物（M）と滑剤を含有する。樹脂混合物（M）100質量部に対し、滑剤は（i）、（ii）の条件を満たす。（i）炭素原子数10～24の飽和脂肪酸のモノグリセリドからなる滑剤（x1）が含まれないか若しくは0.1質量部以下である。（ii）高級アルコール、炭化水素、脂肪酸、脂肪酸金属塩、脂肪族アミドおよび脂肪酸エステル（但し、滑剤（x1）および当該滑剤（x1）以外の1分子中に水酸基を2以上有する脂肪酸エステルからなる滑剤（x2）を除く）からなる群より選ばれる少なくとも一つからなる滑剤（Y）を0.001～2質量部とする。（式（1）中の $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表す。）（式（2）中の $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表す。）

## 明 細 書

発明の名称：樹脂組成物、成形品および積層体

### 技術分野

[0001] 本発明は、メタクリル樹脂、ビニル系共重合体および滑剤を含む樹脂組成物に関する。また、前記樹脂組成物を含む成形品および積層体に関する。

### 背景技術

[0002] 透明性、耐擦傷性および耐候性等に優れるメタクリル樹脂に、離型性および加工性などを改善する目的で、滑剤を含有させることがある（例えば、特許文献 1、2）。しかしながら、滑剤を含有することにより、物性が改善される一方で耐熱性や耐湿性が低下する。耐熱性の低下は、かかるメタクリル樹脂組成物を用いた成形体の寸法変化を引き起こすため、寸法精度が求められる用途において問題となる。また、耐湿性の低下も同様の理由で問題となる。

[0003] 耐熱性、耐湿性の高い樹脂としてスチレンとマレイン酸無水物からなる共重合樹脂が知られている。例えば、非特許文献 1 では、マレイン酸無水物を 18～35 質量%含むスチレンとマレイン酸無水物からなる共重合樹脂は、メタクリル樹脂と比較して高耐熱性であることが報告されている。また、非特許文献 2 では、スチレンとマレイン酸無水物の共重合樹脂が、低吸水性樹脂となる旨の記載があり、特許文献 3、4 においては、スチレンとマレイン酸無水物からなる共重合樹脂をメタクリル樹脂に配合した組成物が開示されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開 2012-180454 号公報

特許文献2：特許第 3400104 号公報

特許文献3：国際公開第 2014/021264 号

特許文献4：特開 2014-160583 号公報

## 非特許文献

[0005] 非特許文献1: XIRAN(R)SMA “New tricks in polymer blends” [POLYSCOPE社]  
]([http://www.bpri.org/documenten/2008\\_8\\_flippo.pdf](http://www.bpri.org/documenten/2008_8_flippo.pdf))

非特許文献2: THOMASNET NEWS “Polyscope Polymers Expands Scope of XIRAN(R)SMA as Additive for Amorphous Thermoplastics ” [2010年、POLYSCOPE社]  
](<http://news.thomasnet.com/companystory/Polyscope-Polymers-Expands-Scope-of-XIRAN-SMA-as-Additive-for-Amorphous-Thermoplastics-573050>)

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、耐熱性および耐湿性を向上させた樹脂組成物に滑剤を含有させて高温条件下で溶融成形を行うと、架橋により高分子量化した小滴状の異物、即ちゲルが生成することがある。このゲルが、成形品の異物欠点となったり、製品の外観を損ねたりする問題がある。

[0007] また、高品位外観が要求される特定の用途では、溶融成形時にフィルターによる濾過が行われるが、この濾過によりゲル化が助長されるという問題もあった。即ち、フィルター濾過は、コンタミをはじめ、重合過程等で発生した樹脂組成物内のゲルや溶融成形工程でフィルター手前までに発生したゲルを捕捉、粉砕する効果がある一方で、フィルター内に樹脂が長期滞留し、ゲル化を助長するという問題があった。

[0008] 本発明は上記問題点に鑑みて成されたものであり、その目的とするところは、メタクリル樹脂および滑剤を含む樹脂組成物において、溶融成形時にゲルが生成し難い樹脂組成物、成形品および積層体を提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者等が鋭意研究を重ねた結果、以下の態様において上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

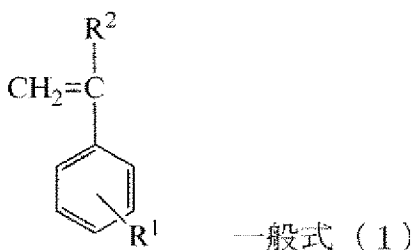
[0010] [1] メタクリル樹脂(A) 5～90質量%と、下記一般式(1)で示される芳香族ビニル化合物(b1)に由来する構造単位および下記一般式(2

）で示される環状酸無水物（b 2）に由来する構造単位とより少なくともなるビニル系共重合体（B）10～95質量%とを含有する樹脂混合物（M）と、滑剤とを含有し、前記滑剤が以下の（i）および（ii）の条件を満たす樹脂組成物。

（i）炭素原子数10～24の飽和脂肪酸のモノグリセライドからなる滑剤（x 1）が、含まれないか若しくは樹脂混合物（M）100質量部に対し0.1質量部以下である。

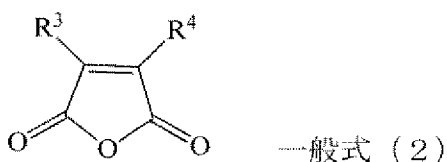
（ii）高級アルコール、炭化水素、脂肪酸、脂肪酸金属塩、脂肪族アミド、および脂肪酸エステル（但し、滑剤（x 1）および当該滑剤（x 1）以外の1分子中に水酸基を2以上有する脂肪酸エステルからなる滑剤（x 2）を除く）からなる群より選ばれる少なくとも一つの滑剤（Y）が樹脂混合物（M）100質量部に対し0.001～2質量部、含まれる。

[化1]



（式中のR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表す。）

[化2]



（式中のR<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表す。）

〔2〕 滑剤（Y）が、炭素原子数12～18の脂肪族1価アルコールおよび炭素原子数16～24の飽和脂肪酸からなる群より選ばれる少なくとも一つである〔1〕に記載の樹脂組成物。

[3] 樹脂混合物 (M) が、メタクリル樹脂 (A) 30～60質量%と、ビニル系共重合体 (B) 40～70質量%とを含有する [1] 又は [2] に記載の樹脂組成物。

[4] ビニル系共重合体 (B) は、芳香族ビニル化合物 (b1) に由来する構造単位を50～84質量%含有し、環状酸無水物 (b2) に由来する構造単位を15～49質量%含有し、メタクリル酸エステル (b3) に由来する構造単位を1～35質量%含有する [1] ～[3] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[5] メタクリル酸エステル (b3) がメタクリル酸メチルである [4] に記載の樹脂組成物。

[6] ガラス転移温度が、115～160℃である [1] ～ [5] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[7] 23℃の水中における飽和吸水率が、0.3～1.9質量%である [1] ～ [6] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[8] 前記滑剤が、更に以下の (iii) および (iv) の条件を満たす [1] ～ [7] のいずれかに記載の樹脂組成物。

(iii) 滑剤 (x2) が含まれないか、樹脂混合物 (M) 100質量部に対し0.1質量部以下である。

(iv) 滑剤 (x1) と滑剤 (x2) の合計が樹脂混合物 (M) 100質量部に対し0～0.1の範囲にある。

[9] 前記滑剤の総量が、樹脂混合物 (M) 100質量部に対し0.1質量部以上であることを特徴する [1] ～ [8] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[0011] [10] [1] ～ [9] のいずれかに記載の樹脂組成物を具備する成形品。

[0012] [11] [1] ～ [9] のいずれかに記載の樹脂組成物 (C1) からなる層と、ガラス転移温度が130～160℃の範囲にある熱可塑性樹脂組成物 (T) からなる層とを具備する積層体。

〔12〕 熱可塑性樹脂組成物（T）が、ポリカーボネートを含有する樹脂組成物である〔11〕に記載の積層体。

〔13〕 熱可塑性樹脂組成物（T）と前記樹脂組成物とのガラス転移温度の差が30℃以下である〔11〕又は〔12〕に記載の積層体。

〔14〕 少なくとも一方の表面に、さらに耐擦傷性層を備える請求項〔11〕～〔13〕のいずれかに記載の積層体。

### 発明の効果

〔0013〕 本発明に係る樹脂組成物は、メタクリル樹脂、芳香族ビニル環状酸無水物共重合体および滑剤を含む樹脂組成物において、熔融成形時にゲルが生成し難い樹脂組成物、成形品および積層体を提供することができるという優れた効果を奏する。

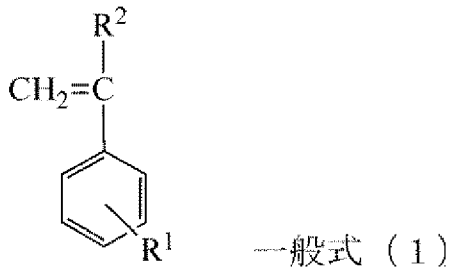
### 発明を実施するための形態

〔0014〕 以下、本発明を適用した実施形態の一例について説明する。なお、本明細書で特定する数値は、後述する実施例に記載した方法により測定したときに得られる値を示す。例えば、重量平均分子量M<sub>w</sub>および数平均分子量M<sub>n</sub>は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）で測定した標準ポリスチレン換算値であり、後述する実施例に記載した方法により測定したときに得られる値を示している。また、本明細書で特定する数値「A～B」とは、数値Aと数値Aより大きい値であって、且つ数値Bと数値Bより小さい値を満たす範囲を示す。

〔0015〕 〔樹脂組成物〕

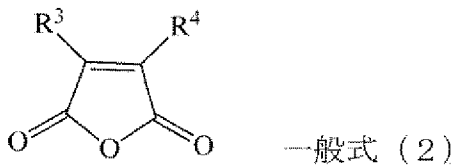
本発明の樹脂組成物は、メタクリル樹脂（A）と、下記一般式（1）で示される芳香族ビニル化合物（b1）に由来する構造単位および下記一般式（2）で示される環状酸無水物（b2）に由来する構造単位を含むビニル系共重合体（B）（以下、「SMA樹脂（B）」と称する）とを含有する樹脂混合物（M）100質量部と、特定の滑剤とを含有してなるものである。

[化3]



(式中の  $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表す。)

[化4]



(式中の  $R^3$  および  $R^4$  は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表す。)

## [0016] [樹脂混合物 (M)]

本発明に係る樹脂混合物 (M) は、メタクリル樹脂 (A) と、SMA樹脂 (B) とを含有してなるものである。

樹脂混合物 (M) 中のメタクリル樹脂 (A) の含有量は5～90質量%の範囲である。樹脂混合物 (M) 中のメタクリル樹脂 (A) の含有量は、10質量%以上であることが好ましく、15質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることがさらに好ましく、30質量%以上であることが最も好ましい。また、樹脂混合物 (M) 中のメタクリル樹脂 (A) の含有量は、85質量%以下であることが好ましく、80質量%以下であることがより好ましく、75質量%以下であることがさらに好ましく、60質量%以下であることが最も好ましい。本発明の樹脂組成物からなる層は、樹脂混合物 (M) 中のメタクリル樹脂 (A) の含有量が5質量%以上であることで耐擦傷性に優れるものとなり、90質量%以下であることで、他の層と積層した際に高温高湿下における反りの発生を抑制できる。

[0017] メタクリル樹脂 (A) は、メタクリル酸エステルに由来する構造単位を含



む樹脂である。かかるメタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル（以下、「MMA」と称する）、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、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸ペンチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ドデシルなどのメタクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸1-メチルシクロペンチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸シクロヘプチル、メタクリル酸シクロオクチル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカ-8-イルなどのメタクリル酸シクロアルキルエステル；メタクリル酸フェニルなどのメタクリル酸アリールエステル；メタクリル酸ベンジルなどのメタクリル酸アラルキルエステル；などが挙げられ、入手性の観点から、MMA、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、メタクリル酸イソブチル、およびメタクリル酸tert-ブチルが好ましく、MMAが最も好ましい。メタクリル樹脂（A）におけるメタクリル酸エステルに由来する構造単位の含有量は90質量%以上が好ましく、95質量%以上がより好ましく、98質量%以上がさらに好ましく、メタクリル酸エステルに由来する構造単位のみであってもよい。

[0018] また、耐熱性の観点から、メタクリル樹脂（A）は、MMAに由来する構造単位を90質量%以上含有することが好ましく、95質量%以上含有することがより好ましく、98質量%以上含有することがさらに好ましく、MMAに由来する構造単位のみであってもよい。

[0019] また、メタクリル樹脂（A）は、メタクリル酸エステル以外の他の単量体に由来する構造単位を含んでいてもよい。かかる他の単量体としては、アクリル酸メチル（以下、「MA」と称する）、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル

ル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアシル、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 4-ヒドロキシブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸 2-メトキシエチル、アクリル酸 3-メトキシブチル、アクリル酸トリフルオロメチル、アクリル酸トリフルオロエチル、アクリル酸ペンタフルオロエチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸アリル、アクリル酸フェニル、アクリル酸トルイル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸 3-ジメチルアミノエチルなどのアクリル酸エステルが挙げられ、入手性の観点から、MA、アクリル酸エチル、アクリル酸 n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸 t e r t -ブチル等のアクリル酸エステルが好ましく、MA およびアクリル酸エチルがより好ましく、MA が最も好ましい。メタクリル樹脂 (A) におけるこれら他の単量体に由来する構造単位の含有量は、合計で 10 質量%以下が好ましく、5 質量%以下がより好ましく、2 質量%以下がさらに好ましい。

[0020] メタクリル樹脂 (A) は、上記したメタクリル酸エステル単独またはメタクリル酸エステルと任意成分である他の単量体を重合することで得られる。かかる重合において、複数種の単量体を用いる場合は、通常、かかる複数種の単量体を混合して単量体混合物を調製した後、重合に供する。重合方法に特に制限はないが、生産性の観点から、塊状重合法、懸濁重合法、溶液重合法、乳化重合法などの方法でラジカル重合することが好ましい。

[0021] メタクリル樹脂 (A) の重量平均分子量 (以下、「Mw」と称する) は 40,000~500,000 が好ましい。かかる Mw が 40,000 以上であることで、本発明の積層体は耐擦傷性、耐熱性に優れるものとなり、500,000 以下であることで、樹脂混合物 (M) は成形加工性に優れ、本発明の積層体の生産性を高められる。

[0022] 樹脂混合物 (M) 中の SMA 樹脂 (B) の含有量は 10~95 質量%の範囲である。樹脂混合物 (M) 中の SMA 樹脂 (B) の含有量は 15 質量%以

上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、25質量%以上であることがさらに好ましく、40質量%以上であることが最も好ましい。また、樹脂混合物(M)中のSMA樹脂(B)の含有量は90質量%以下であることが好ましく、85質量%以下であることがより好ましく、80質量%以下であることがさらに好ましく、70質量%以下であることが最も好ましい。本発明の樹脂組成物からなる層は、樹脂混合物(M)中のSMA樹脂(B)の含有量が10質量%以上であることで他の層と積層した際に、高温高湿下における反りの発生が抑制でき、95質量%以下であることで耐擦傷性に優れる。

[0023] SMA樹脂(B)は、少なくとも芳香族ビニル化合物に由来する構造単位(b1)と環状酸無水物に由来する構造単位(b2)とよりなるビニル系共重合体(B)である。

[0024] 一般式(1)中の $R^1$ および $R^2$ 並びに一般式(2)中の $R^3$ および $R^4$ がそれぞれ独立して表すアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基などの炭素数12以下のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基などの炭素数4以下のアルキル基がより好ましい。

[0025]  $R^1$ としては、水素原子、メチル基、エチル基および*t*-ブチル基が好ましい。 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ としては、水素原子、メチル基およびエチル基が好ましい。

[0026] SMA樹脂(B)中の芳香族ビニル化合物(b1)に由来する構造単位の含有量は50質量%以上であることが好ましく、55質量%以上であることがより好ましく、60質量%以上であることがさらに好ましい。また、SMA樹脂(B)中の芳香族ビニル化合物(b1)に由来する構造単位の含有量

は 84 質量%以下であることが好ましく、82 質量%以下であることがより好ましく、80 質量%以下であることがさらに好ましい。かかる含有量が 50～84 質量%の範囲であると、樹脂混合物 (M) は耐湿性と透明性に優れるものとなる。但し、SMA 樹脂 (B) が、芳香族ビニル化合物 (b1) と環状酸無水物 (b2) の 2 つの単量体から成る場合には、SMA 樹脂 (B) 中の芳香族ビニル化合物 (b1) に由来する構造単位の含有量は 50～85 質量%の範囲とすることが好ましい。

[0027] 芳香族ビニル化合物 (b1) としては、例えばスチレン；2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、4-tert-ブチルスチレン等の各アルキル置換スチレン； $\alpha$ -メチルスチレン、4-メチル- $\alpha$ -メチルスチレン等の  $\alpha$ -アルキル置換スチレン；が挙げられ、入手性の観点からスチレンが好ましい。これら芳香族ビニル化合物 (b1) は 1 種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。

[0028] SMA 樹脂 (B) 中の環状酸無水物 (b2) に由来する構造単位の含有量は 15 質量%以上であることが好ましく、18 質量%以上であることがより好ましく、20 質量%以上であることがさらに好ましい。また、SMA 樹脂 (B) 中の環状酸無水物 (b2) に由来する構造単位の含有量は 49 質量%以下であることが好ましく、45 質量%以下であることがより好ましく、40 質量%以下であることがさらに好ましい。かかる含有量が 15～49 質量%の範囲にあることで、樹脂混合物 (M) は耐熱性と透明性に優れるものとなる。但し、SMA 樹脂 (B) が、芳香族ビニル化合物 (b1) と環状酸無水物 (b2) の 2 つの単量体から成る場合には、SMA 樹脂 (B) 中の環状酸無水物 (b2) に由来する構造単位の含有量は 15～50 質量%の範囲とすることが好ましい。

[0029] 環状酸無水物 (b2) としては、例えば無水マレイン酸、無水シトラコン酸、ジメチル無水マレイン酸などが挙げられ、入手性の観点から、無水マレイン酸が好ましい。環状酸無水物 (b2) は 1 種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。

[0030] SMA樹脂（B）は、芳香族ビニル化合物（b 1）および環状酸無水物（b 2）に加え、メタクリル酸エステルに由来する構造単位を含有していることが好ましい。SMA樹脂（B）中のメタクリル酸エステル（b 3）に由来する構造単位の含有量は、1質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましく、5質量%以上であることがさらに好ましい。また、SMA樹脂（B）中のメタクリル酸エステル（b 3）に由来する構造単位の含有量は35質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましく、26質量%以下であることがさらに好ましい。かかる含有量が1～35質量%の範囲にあることで、さらに、透明性、熱安定性に優れるものとなる。

[0031] メタクリル酸エステル（b 3）としては、例えばMMA、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、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、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸1-フェニルエチル；などが挙げられる。これらのメタクリル酸エステルのうち、アルキル基の炭素数が1～7であるメタクリル酸アルキルエステルが好ましく、得られたSMA樹脂の耐熱性や透明性が優れることから、MMAが特に好ましい。また、メタクリル酸エステルは1種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。

[0032] SMA樹脂（B）は、芳香族ビニル化合物（b 1）、環状酸無水物（b 2）およびメタクリル酸エステル（b 3）以外の他の単量体に由来する構造単位を有していてもよい。かかる他の単量体としては、MA、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアシル、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4-ヒドロキ

シブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸2-メトキシエチル、アクリル酸3-メトキシブチル、アクリル酸トリフルオロメチル、アクリル酸トリフルオロエチル、アクリル酸ペンタフルオロエチル、アクリル酸グリシジル、アクリル酸アリル、アクリル酸フェニル、アクリル酸トルイル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸イソボルニル、アクリル酸3-ジメチルアミノエチルなどのアクリル酸エステルが挙げられる。これら他の単量体は1種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。SMA樹脂(B)における、かかる他の単量体に由来する構造単位の含有量は10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、2質量%以下がさらに好ましい。

[0033] SMA樹脂(B)は、少なくとも芳香族ビニル化合物(b1)および環状酸無水物(b2)の単量体を重合することにより得られる。単量体として、メタクリル酸エステル(b3)並びに任意成分である他の単量体を加えて重合してもよい。かかる重合においては、通常、用いる単量体を混合して単量体混合物を調製した後、重合に供する。重合方法に特に制限はないが、生産性の観点から、塊状重合法、溶液重合法などの方法でラジカル重合することが好ましい。

[0034] SMA樹脂(B)のM<sub>w</sub>は40,000~300,000の範囲が好ましい。かかるM<sub>w</sub>が40,000以上であることで、本発明の積層体は耐擦傷性、耐衝撃性に優れるものとなり、300,000以下であることで、樹脂混合物(M)は成形加工性に優れ、本発明の樹脂組成物からなる成形品の生産性を高められる。

[0035] 樹脂混合物(M)が含有するメタクリル樹脂(A)とSMA樹脂(B)との質量比(メタクリル樹脂(A)/SMA樹脂(B))は、高温高湿下における反りの発生の抑制、透明性、耐擦傷性の観点から5/95~90/10の範囲であることが好ましい。かかる質量比は10/90以上であることがより好ましく、15/85以上であることがさらに好ましく、20/80以上であることが特に好ましい。また、かかる質量比は85/15以下であることがより好ましく、80/20以下であることがさらに好ましく、75/

25以下であることが特に好ましい。

[0036] メタクリル樹脂（A）とSMA樹脂（B）の混合は、例えば溶融混合法、溶液混合法等が使用できる。溶融混合法では、例えば一軸又は多軸混練機、オープンロール、バンバリーミキサー、ニーダー等の溶融混練機を用いて、必要に応じて、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガスなどの不活性ガス雰囲気下で溶融混練を行う。溶液混合法では、メタクリル樹脂（A）とSMA樹脂（B）とを、トルエン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトンなどの有機溶媒に溶解させて混合する。

[0037] 樹脂混合物（M）は、本発明の効果を損なわない範囲で、メタクリル樹脂（A）とSMA樹脂（B）以外の他の重合体を含有してもよい。かかる他の重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンー1、ポリー4ーメチルペンテンー1、ポリノルボルネンなどのポリオレフィン、エチレン系アイオノマー；ポリスチレン、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ハイインパクトポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂、MBS樹脂などのスチレン系樹脂；メタクリル酸メチルースチレン共重合体；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などのポリエステル；ナイロン6、ナイロン66、ポリアミドエラストマーなどのポリアミド；ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリアセタール等の熱可塑性樹脂；フェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂；ポリフッ化ビニリデン、ポリウレタン、変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、シリコーン変性樹脂；アクリルゴム、シリコーンゴム；SEPS、SEBS、SISなどのスチレン系熱可塑性エラストマー；IR、EPR、EPDMなどのオレフィン系ゴムなどが挙げられる。他の重合体は1種を単独で用いても、複数種を併用してもよい。

樹脂混合物（M）中における他の重合体の含有量は10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましく、2質量%以下であることがさらに好ましい。

[0038] 樹脂混合物（M）は、必要に応じて各種添加剤を含有していてもよい。かかる添加剤としては、例えば酸化防止剤、熱劣化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、離型剤、高分子加工助剤、帯電防止剤、難燃剤、染料・顔料、光拡散剤、艶消し剤、耐衝撃性改質剤、蛍光体などが挙げられる。これら添加剤の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜設定でき、樹脂混合物（M）100質量部に対して、例えば、酸化防止剤の含有量は0.01～1質量部、紫外線吸収剤の含有量は0.01～3質量部、光安定剤の含有量は0.01～3質量部、滑剤の含有量は0.01～3質量部、染料・顔料の含有量は0.01～3質量部とすることが好ましい。

[0039] 樹脂混合物（M）に他の重合体および／または添加剤を含有させる際は、メタクリル樹脂（A）および／またはSMA樹脂（B）を重合する際に添加しても、メタクリル樹脂（A）およびSMA樹脂（B）を混合する際に添加しても、メタクリル樹脂（A）およびSMA樹脂（B）を混合した後に添加してもよい。

[0040] 樹脂混合物（M）のガラス転移温度は、120～160℃の範囲であることが好ましい。かかるガラス転移温度の下限値は130℃以上であることがより好ましく、140℃以上であることがさらに好ましい。また、かかるガラス転移温度の上限値は155℃以下であることがより好ましく、150℃以下であることがさらに好ましい。ガラス転移温度が120～160℃の範囲であることにより、本発明の樹脂組成物からなる成形体の高温高湿下における反りの発生が抑制できる。なお、本明細書におけるガラス転移温度とは、示差走査熱量計を用い、昇温速度10℃／分で測定し、中点法で算出したときの温度である。

[0041] 樹脂混合物（M）のメルトフローレイト（以下、「MFR」と称する）は1～10g／10分の範囲であることが好ましい。かかるMFRの下限値は



1. 5 g / 10分以上であることがより好ましく、2. 0 g / 10分であることがさらに好ましい。また、かかるMFRの上限値は7. 0 g / 10分以下であることがより好ましく、4. 0 g / 10分以下であることがさらに好ましい。MFRが1～10 g / 10分の範囲にあると、加熱溶融成形の安定性が良好である。なお、本明細書における樹脂混合物（M）のMFRとは、メルトインデクサーを用いて、温度230℃、3. 8 kg荷重下で測定した値である。

[0042] [滑剤]

滑剤は、減摩性、離型性を付与するために樹脂に添加される公知の添加剤である。滑剤としては、高級アルコール系滑剤、炭化水素系滑剤、脂肪酸系滑剤、脂肪酸金属塩系滑剤、脂肪族アミド系滑剤、エステル系滑剤などが知られている。これらのうち、本発明においては、滑剤が以下の条件（i）および（ii）を満たすものを用いる。

（i）炭素原子数10～24の飽和脂肪酸のモノグリセライドからなる滑剤（x1）を含まないか、若しくは樹脂混合物（M）100質量部に対し0.1質量部以下である。

（ii）高級アルコール、炭化水素、脂肪酸、脂肪酸金属塩、脂肪族アミド、および脂肪酸エステル（但し、滑剤（x1）および当該滑剤（x1）以外の1分子中に水酸基を2以上有する脂肪酸エステルからなる滑剤（x2）を除く）からなる群より選ばれる少なくとも一つの滑剤（Y）を、樹脂混合物（M）100質量部に対し0.001～2質量部とする。

[0043] 滑剤の総量は、樹脂組成物の耐熱性と成形体の外観品位とのバランスの観点から、樹脂混合物（M）100質量部に対し0.001～3質量部の範囲にあることが好ましい。当該範囲にすることにより、樹脂組成物の耐熱性を著しく低下させることなく、樹脂組成物の内部滑性を高め、押出成形等の溶融成形時にバレル、スクリー、ロールなどの金属表面への凝着を防止し、外観品位に優れる成形体を得られる。滑剤の総量は、0.005質量部以上であることがより好ましく、0.01質量部以上であることが更に好ましく

、0.1質量部以上であることが更により好ましく、0.15質量部以上であることが最も好ましい。また、滑剤の総量は、2質量部以下であることがより好ましく、1質量部以下であることが更に好ましい。

[0044] 滑剤(x1)は、炭素原子数10～24の飽和脂肪酸のモノグリセライドからなる滑剤であり、滑剤(x2)は、前記滑剤(x1)を除く1分子中に水酸基を2以上有する脂肪酸エステルからなる滑剤である。即ち、滑剤(X)を、1分子中に水酸基を2以上有する脂肪酸エステルからなる滑剤としたとき、滑剤(X)は、滑剤(x1)と滑剤(x2)からなるものであり、滑剤(X)から滑剤(x1)を除いたものが滑剤(x2)である。

[0045] 滑剤(Y)は、高級アルコール、炭化水素、脂肪酸、脂肪酸金属塩、脂肪族アミド、および脂肪酸エステル(但し、滑剤(x1)および滑剤(x2)を除く)からなる群より選ばれる少なくとも一つである。即ち、高級アルコール、炭化水素、脂肪酸、脂肪酸金属塩、脂肪族アミド、および脂肪酸エステルから、滑剤(X)を除いたものが滑剤(Y)である。

[0046] 滑剤(x1)としては、例えば、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノベヘネートなどのモノグリセライドを挙げることができる。滑剤(x1)は、1種を単独で用いても、複数種を併用して用いてもよい。なお、グリセリンモノステアレートとステアリン酸モノグリセライドは同一化合物を示す用語である。

[0047] 滑剤(x1)の量は、樹脂混合物(M)100質量部に対して、0～0.1質量部とする。滑剤(x1)の量は、樹脂混合物(M)100質量部に対して、0.05質量部以下であることが好ましく、0.03質量部以下であることがより好ましく、0.01質量部以下であることがさらに好ましい。滑剤(x1)の量が多すぎると、樹脂組成物を溶融成形した時に、ビニル系共重合体(B)の環状酸無水物(b2)単位と反応してゲルが生成し、成形品に異物欠点や外観不良を引き起こす傾向がある。

[0048] 滑剤(x2)としては、滑剤(x1)以外の多価アルコール脂肪酸部分エステルを挙げることができ、具体的には、ペンタエリスリトールモノステア

レート、ペンタエリスリトールジステアレートなどのペンタエリスリトールモノ/ジエステル、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノパルミテートなどのソルビタンモノ/ジエステルなどを挙げることができる。

[0049] 滑剤 (× 2) は、脂肪酸の炭素原子数が、好ましくは 10～40、より好ましくは 10～24、さらに好ましくは 14～24 である。また、該脂肪酸は不飽和脂肪酸であっても、飽和脂肪酸であってもよい。滑剤 (× 2) は、1 種を単独で用いても、複数種を併用して用いてもよい。

[0050] 滑剤 (Y) は、高級アルコール、炭化水素、脂肪酸、脂肪酸金属塩、脂肪酸アミド、および脂肪酸エステル (但し、滑剤 (× 1) および滑剤 (× 2) を除く) からなる群より選ばれる少なくとも一つである。滑剤 (Y) は、好ましくは炭素原子数 12～18 の脂肪酸 1 価アルコールおよび炭素原子数 16～24 の飽和脂肪酸からなる群より選ばれる少なくとも一つ、より好ましくは炭素原子数 12～18 の脂肪酸 1 価アルコールである。

[0051] 滑剤 (Y) の量は、樹脂混合物 (M) 100 質量部に対して、0.001～2 質量部である。滑剤 (Y) の量は、樹脂混合物 (M) 100 質量部に対して、0.005 質量部以上であることが好ましく、0.01 質量部以上であることがより好ましく、0.1 質量部以上であることがさらに好ましく、0.12 質量部以上であることがさらにより好ましい。また、滑剤 (Y) の量は、樹脂混合物 (M) 100 質量部に対して、1 質量部以下であることが好ましく、0.5 質量部以下であることがさらに好ましい。0.001 質量部より少ないと上記滑剤 (Y) の効果が不十分となり、2 質量部より多くても上記滑剤 (Y) のさらなる効果が得られないばかりか、成形品からこれら滑剤がブリードアウトして成形品の表面がべたつくなどの恐れがある。滑剤 (Y) は、1 種単独で若しくは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。滑剤 (Y) として、融点の差が 5℃ 以上ある複数の滑剤 (Y) を使用するとより広い温度範囲で減摩性などの効果を発揮できるため好ましい。

[0052] 前記高級アルコールとしては、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコールなどを

挙げることができる。本発明に用いられる高級アルコールは、減摩性が高く且つ金型汚れやロール汚れが少ないという観点から、脂肪族 1 価アルコールが好ましく、炭素原子数 12～18 の脂肪族 1 価アルコールがより好ましく、炭素原子数 12～18 の飽和脂肪族 1 価アルコールがさらに好ましく、炭素原子数 16～18 の飽和脂肪族 1 価アルコールがさらにより好ましい。

[0053] 前記炭化水素としては、減摩性、離型性が高いという観点から、炭素原子数 12 以上の脂肪族炭化水素が好ましい。また、流動パラフィン、マイクロクリスタリンワックス、天然パラフィン、合成パラフィン、ポリオレフィンワックスなどの脂肪族炭化水素；脂肪族炭化水素の部分酸化物；脂肪族炭化水素のハロゲン化物など市販のものをを用いることができる。これら市販の混合物の場合であっても、含まれる脂肪族炭化水素は平均炭素原子数が 12 以上であることが好ましい。

[0054] 前記脂肪酸としては、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、オレイン酸、エルカ酸、アラキドン酸、12-ヒドロキシステアリン酸などを挙げることができる。本発明に用いられる脂肪酸は、減摩性が高く且つ金型汚れやロール汚れが少ないという観点から、炭素原子数 10 以上の脂肪酸が好ましく、炭素原子数 16～24 の脂肪酸がより好ましく、炭素原子数 16～24 の飽和脂肪酸がさらに好ましい。

[0055] 前記脂肪酸金属塩としては、ステアリン酸カドミウム、ラウリン酸カドミウム、リシノール酸カドミウム、ナフテン酸カドミウム、2-エチルヘキソイン酸カドミウム、ステアリン酸バリウム、ラウリン酸バリウム、リシノール酸バリウム、ナフテン酸バリウム、2-エチルヘキソイン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸カルシウム、リシノール酸カルシウム、ステアリン酸ストロンチウム、ステアリン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、リシノール酸亜鉛、2-エチルヘキソイン酸亜鉛、ステアリン酸鉛、二塩基性ステアリン酸鉛、ナフテン酸鉛、ステアリン酸錫、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどを挙げることができる。

脂肪酸金属塩を構成する脂肪酸としては、減摩性が高く且つ金型汚れやロール汚れが少ないという観点から、炭素原子数 10 以上の脂肪酸が好ましく、炭素原子数 16～24 の脂肪酸がより好ましく、炭素原子数 16～24 の飽和脂肪酸がさらに好ましい。脂肪酸金属塩を構成する金属としては、安定性、減摩性の観点から、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、鉛、錫、鉄、カドミウム、アルミニウム、バリウム、コバルト、ニッケル、マンガン、ストロンチウム、チタン、バナジウム、および銅からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの金属を含むことが好ましく、カルシウム、マグネシウム、亜鉛および鉛からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの金属を含むことがより好ましい。

[0056] 前記脂肪族アミドとしては、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミド、ベヘン酸アミド、オレイン酸アミド、エイコセン酸アミド、エルシン酸アミド、エルカ酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミドなどを挙げることができる。本発明に用いられる脂肪族アミドは、減摩性が高く且つ金型汚れやロール汚れが少ないという観点から、炭素原子数 12 以上の脂肪酸アミドが好ましく、炭素原子数 16～22 の脂肪酸アミドがより好ましく、炭素原子数 16～22 の不飽和脂肪酸アミドがさらに好ましい。

[0057] 前記脂肪酸エステル（但し、滑剤（×1）＋滑剤（×2）を除く）とは、1 分子中に水酸基を 2 以上有しない脂肪酸エステルであり、例えば、1 価アルコールの脂肪酸エステル、2 価アルコールの脂肪酸エステルなどを挙げることができる。具体的には、ジグリセライド、トリグリセライド、アセチル化モノグリセライド、ステアリン酸ステアリル、ステアリン酸ブチル、エチレングリコールモノステアレート、エチレングリコールジステアレートなどを挙げることができる。本発明に用いられる脂肪酸エステル（但し、滑剤（×1）＋滑剤（×2）を除く）は、減摩性が高く且つ金型汚れやロール汚れが少ないという観点から、脂肪酸エステル中の脂肪酸の炭素原子数が好ましくは 10 以上であり、より好ましくは 16～24 である。

[0058] 本発明の滑剤は、更に以下の (i i i) および (i v) の条件を満たすものであってもよい。(i i i) および (i v) を満たすことにより、樹脂組成物を熔融成形した時に成形品に異物欠点や外観不良を引き起こすことがない。

(i i i) 滑剤 (x 2) が含まれないか、樹脂混合物 (M) 100 質量部に対し 0.1 質量部以下である。

(i v) 滑剤 (x 1) と滑剤 (x 2) の合計が、樹脂混合物 (M) 100 質量部に対し 0～0.1 の範囲にある。

[0059] 条件 (i v) を満たす範囲において、滑剤 (x 2) の量は、樹脂混合物 (M) 100 質量部に対して、0.05 質量部以下であることがより好ましく、0.03 質量部以下であることがさらに好ましく、0.01 質量部以下であることが特に好ましい。滑剤 (x 2) の量が多すぎると、樹脂組成物を熔融成形した時にゲルが生成し、成形品に異物欠点や外観不良を引き起こす傾向がある。

[0060] 本発明の樹脂組成物は、その他必要に応じて各種の添加剤を含んでいてもよい。かかる添加剤としては、熱安定剤、酸化防止剤、熱劣化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、無機充填剤、無機繊維または有機繊維、高分子加工助剤、帯電防止剤、難燃剤、染顔料、着色剤、艶消し剤、光拡散剤、耐衝撃性改質剤、蛍光体、粘着剤、粘着付与剤、可塑剤、発泡剤などを挙げることができる。これら添加剤の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜設定できる。例えば、本発明の樹脂組成物 100 質量部において、酸化防止剤の含有量は 0.01～1.0 質量部、紫外線吸収剤の含有量は 0.01～3.0 質量部、染顔料の含有量は 0.00001～0.01 質量部とすることが好ましい。

[0061] 本発明に係る樹脂組成物の調製方法は特に限定されない。例えば、樹脂混合物 (M) を軟化点以上の温度で練り、本発明の樹脂混合物 (M) 100 質量部に対し要件 (i) および (i i) を満たす滑剤と、必要に応じて配合される添加剤と他の重合体とを添加し、混練することによって得ることができ

る。また、樹脂混合物（M）と、本発明の要件（i）および（ii）を満たす滑剤と、必要に応じて配合される添加剤と他の重合体とを溶媒に溶解させ、その溶液から溶媒を除去することによって得ることができる。

[0062] 本発明に係る樹脂組成物は、ガラス転移温度が、好ましくは115～160℃である。より好ましくは130～155℃、さらに好ましくは140～150℃である。樹脂組成物のガラス転移温度を115～160℃の範囲内とすることにより、樹脂組成物は耐熱性および耐衝撃性のバランスが良好となり、例えば該樹脂組成物とポリカーボネートなどの熱可塑性樹脂の積層体の高温高湿下での反り発生が抑制される。

[0063] 本発明に係る樹脂組成物は、23℃の水中における飽和吸水率が、好ましくは0.3～1.9質量%である。より好ましくは0.3～1.5質量%、さらに好ましくは0.3～1.0質量%である。飽和吸水率が0.3～1.9質量%の範囲内とすることにより、吸湿に起因する積層体の反りが抑制できる。なお、飽和吸水率は3日間以上真空乾燥した成形品の質量に対する、該成形品を23℃の蒸留水中に浸漬し、経時的に質量を測定し、平衡に達した時点における質量の増加率として測定した値である。

[0064] 本発明の樹脂組成物を、共押出成形法、Tダイラミネート成形法、押出被覆法などの押出成形法；インサート射出成形法、二色射出成形法、コアバック射出成形法、サンドイッチ射出成形法、インジェクションプレス成形法などの射出成形法；ブロー成形法；カレンダー成形法；プレス成形法；スラッシュ成形法などの方法で加熱溶融成形することによって各種成形品を得ることができる。本発明の樹脂組成物は、高温下で長時間溶融成形してもゲルが生成し難いので、高温度かつ長期滞留条件を要する成形品の製造にも適する。本発明の樹脂組成物は、シート、フィルム、板などのような薄く広い成形品の製造に好適である。

[0065] [積層体]

本発明の積層体は、本発明の樹脂組成物（以下、樹脂組成物[C1]ともいう）からなる少なくとも1層と、他の材料からなる少なくとも1層とを有す

るものである。本発明の積層体に用いられる他の材料は、特に限定されない。例えば、樹脂などの有機材料；金属単体、金属酸化物などの無機材料が挙げられる。

[0066] 本発明の一実施形態に係る積層体は、樹脂組成物[C 1]からなる少なくとも1層と、他の層である樹脂組成物[C 2]からなる少なくとも1層とを有するものである。

[0067] 樹脂組成物[C 2] に含有される樹脂は特に限定されない。該樹脂としては、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、ポリスチレン、(メタ)アクリル樹脂、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリアセタール、ポリフッ化ビニリデン、ポリウレタン、変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、シリコーン変性樹脂、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリエーテルイミド；フェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂；エネルギー線硬化性樹脂などを挙げることができる。樹脂組成物[C 2] の樹脂は1種単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。これらのうち、熱可塑性樹脂が好ましく、ポリカーボネートがより好ましい。

[0068] 樹脂としてポリカーボネートを採用した場合、樹脂組成物[C 2] に含有されるポリカーボネートの量は、90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましく、98質量%以上であることがさらに好ましい。係るポリカーボネートの重量平均分子量は、好ましくは20,000~100,000である。ポリカーボネートの重量平均分子量が前記範囲内にあると、樹脂組成物[C 2] の耐熱性および耐衝撃性が向上し、且つ樹脂組成物[C 1]と樹脂組成物[C 2] とからなる積層シートを優れた成形加工性と高い生産性にて製造することができる。また、前記ポリカーボネートは、 $M_w/M_n$ が、好ましくは1.7~2.6、より好ましくは1.7~2.3、さらに好ましくは1.7~2.0である。



[0069] 上記ポリカーボネートは、市販品を用いてもよく、例えば、住化スタイロンポリカーボネート株式会社製「カリバー（登録商標）」、三菱エンジニアリングプラスチック株式会社製「ユーピロン／ノバレックス（登録商標）」、出光興産株式会社製「タフロン（登録商標）」、帝人化成株式会社製「パンライト（登録商標）」などが好適に使用できる。

[0070] 本発明に用いられる樹脂組成物[C 2] は、ガラス転移温度が130～160℃である熱可塑性樹脂組成物（T）であることが好ましい。この熱可塑性樹脂組成物（T）は、ポリカーボネートを含有する樹脂組成物であることが好ましい。また、樹脂組成物[C 2] は、そのガラス転移温度が、樹脂組成物[C 1]のガラス転移温度と同程度であることが好ましい。具体的に、樹脂組成物[C 2] のガラス転移温度と樹脂組成物[C 1]のガラス転移温度との差 $\Delta T_g$ は、好ましくは30℃以下、より好ましくは20℃以下である。両樹脂のガラス転移温度が30℃以下であると、積層体の高温高湿下での反りの発生を抑制する効果がより高くなる。

[0071] 本発明に用いられる樹脂組成物[C 2] は、飽和吸水率が0.2～0.5質量%であることが好ましい。また、樹脂組成物[C 2] は、その飽和吸水率が、樹脂組成物[C 1]の飽和吸水率と同程度であることが好ましい。具体的に、樹脂組成物[C 2] と樹脂組成物[C 1]との飽和吸水率の差、即ち $\Delta$ 飽和吸水率は、好ましくは1.5質量%以下、より好ましくは1.0質量%以下である。両樹脂の飽和吸水率が同程度であると、積層体の高温高湿下での反りの発生を抑制する効果がより高くなる。

[0072] 本発明に用いられる樹脂組成物[C 2] には、耐熱分解性、耐熱変色性、耐光性などを向上させるために、公知の添加剤が含まれていてもよい。添加剤としては、酸化防止剤、熱劣化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、離型剤、高分子加工助剤、帯電防止剤、難燃剤、染顔料、光拡散剤、有機色素、艶消し剤、耐衝撃性改質剤、蛍光体などを挙げることができる。

[0073] 本発明の別の一実施形態に係る積層体は、樹脂組成物[C 1]からなる少なくとも1層[L 1]と、樹脂組成物[C 2] からなる少なくとも1層[L 2]

と、少なくとも一つの機能性付与層[L 3]とを有するものである。機能性付与層[L 3]は、特に限定されない。例えば、耐擦傷性層、ハードコート層、帯電防止層、防汚層、摩擦低減層、防眩層、反射防止層、粘着層、衝撃強度付与層などが挙げられる。機能性付与層[L 3]は、公知の方法で形成することができる。例えば、ハードコート層は、ハードコート用の樹脂溶液を塗布し、乾燥、硬化させることによって得ることができる。反射防止層は、低屈折率膜と高屈折率膜とを蒸着などで積層することによって得ることができる。機能性付与層[L 3]のうち、例えば耐擦傷性層、ハードコート層、帯電防止層、防汚層、摩擦低減層、防眩層、反射防止層などは、一般に、積層体の最も外側に設けられる。機能性付与層[L 3]は、1種だけを設けてもよいし、複数種を設けてもよい。本発明の積層体は、耐擦傷性を高める観点からは、少なくとも一方の表面に、耐擦傷性層を有することが好ましい。

[0074] 本発明の積層体における層構成は特に制限されない。本発明の積層体の積層順序としては、樹脂組成物[C 1]からなる層を[L 1]層、樹脂組成物[C 2]からなる層を[L 2]層、機能性付与層[L 3]を「L 3」層と標記すると、例えば、[L 1]層/[L 2]層、[L 1]層/[L 2]層/[L 1]層、[L 2]層/[L 1]層/[L 2]層、[L 1]層/[L 2]層/[L 1]層/[L 2]層/[L 1]層、[L 1]層/[L 2]層/[L 3]層、[L 3]層/[L 1]層/[L 2]層、[L 3]層/[L 1]層/[L 2]層/[L 3]層、[L 3]層/[L 1]層/[L 2]層/[L 1]層/[L 3]層、[L 1]層/[L 2]層/[L 3]層/[L 2]層/[L 1]層、などを挙げることができる。例えば、[L 3]層がハードコート層である場合、[L 3]層/[L 1]層/[L 2]層、[L 3]層/[L 1]層/[L 2]層/[L 3]層、[L 3]層/[L 1]層/[L 2]層/[L 1]層/[L 3]層が好ましい。

[0075] 本発明は、シート、薄板、フィルムなどのような形状の積層体において有用である。本発明に係る積層体を保護カバーとして用いる場合、保護される面（被保護面）から見て樹脂組成物[C 1]層が最も外側に位置するように配置することが好ましい。例えば、[L 1]層/[L 2]層の層構成からなる積層体を、[L 1]層/[L 2]層/被保護面の順に配置したり、[L 1]層/[L 2]

層/[L 1]層の層構成からなる積層体を、[L 1]層/[L 2]層/[L 1]層/被保護面の順に配置したりすることが好ましい。

[0076] 本発明に係る積層体の総厚さは用途により設定可能であるが、好ましくは0.2～2mm、より好ましくは0.3～1.5mmである。薄すぎると剛性が不十分となる傾向がある。厚すぎると液晶表示装置などの軽量化の妨げになる傾向がある。

[0077] 本発明に係る積層体における樹脂組成物[C 1]からなる層の厚さは0.02～0.5mmの範囲であることが好ましい。かかる層の厚さの下限値は0.03mm以上であることがより好ましく、0.05mm以上であることがさらに好ましい。また、かかる層の厚さの上限値は0.3mm以下であることがより好ましく、0.1mm以下であることがさらに好ましい。かかる厚さが0.01mm未満であると耐擦傷性及び耐候性が不足する場合がある。また0.5mmを超えると耐衝撃性が不足する場合がある。

[0078] 高温高湿下における反りの発生を抑制する観点から、本発明に係る積層体は厚さ方向に対称となるような積層順序とすることが好ましく、さらに各層の厚さも対称となっていることがより好ましい。

[0079] 本発明に係る積層体は、その製造方法によって特に制限はなく、例えば、多層押出し成形、多層ブロー成形、多層プレス成形、多色射出成形、インサート射出成形などの多層成形法によって製造することができる。これら多層成形法のうち、生産性の観点から、樹脂組成物[C 1]と樹脂組成物[C 2]との多層押出し成形が好ましい。

多層押出し成形の方法は特に限定されず、熱可塑性樹脂の多層積層体の製造に用いられる公知の多層押出し成形法が採用され、例えば、フラットなTダイと表面が鏡面仕上げされたポリシングロールを備えた装置によって成形される。Tダイの方式としては、加熱溶融状態の樹脂組成物[C 1]および樹脂組成物[C 2]がTダイ流入前に積層されるフィードブロック方式、あるいは樹脂組成物[C 1]および樹脂組成物[C 2]がTダイ内部で積層されるマルチマニホールド方式などを採用できる。積層体を構成する各層間の界面の平

滑性を高める観点から、マルチマニホールド方式が好ましい。

[0080] 樹脂組成物[C 1]および樹脂組成物[C 2]は、多層成形する前に、フィルターにより溶融濾過することが好ましい。溶融濾過した各樹脂組成物を用いて多層成形させることにより、異物やゲル等に由来する欠点の少ない積層シートが得られる。溶融濾過に使用されるフィルターは、特に限定されない。該フィルターは、使用温度、粘度、求められる濾過精度などの観点で公知のものの中から適宜選択される。フィルターの具体例としては、ポリプロピレン、コットン、ポリエステル、ビスコースレーヨン、グラスファイバー等からなる不織布；フェノール樹脂含浸セルロースフィルム；金属繊維不織布焼結フィルム；金属粉末焼結フィルム；金網；あるいはこれらを組み合わせるものを挙げることができる。中でも耐熱性、耐久性および耐圧力性の観点から金属繊維不織布焼結フィルムを複数枚積層して用いることが好ましい。

前記フィルターの濾過精度に特に制限はないが、 $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0081] 本発明の樹脂組成物によれば、優れた耐熱性および耐湿性を有する。また、本発明の樹脂組成物を用いて成形品および積層体を製造する際に、成形ロールとの密着性、離型性が良好であり、且つ溶融成形を長期間続けてもゲルの生成を効果的に改善できる。本発明に係る樹脂組成物を溶融成形してなる成形品および積層体は、寸法変化が小さく、異物欠点が少なく、さらに外観が良好であることから、光学部材などに好適に用いることができる。

## 実施例

[0082] 以下に実施例および比較例を示して本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0083] [樹脂組成物] 製造例、実施例1a～7aおよび比較例1a～4aで得られたメタクリル樹脂(A)および樹脂組成物の物性を以下の方法で測定した。

[0084] <ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>)>

JIS K 7121 に準拠して、本発明の樹脂組成物を、室温から 200℃まで 20℃/分で昇温し、10 分間保持し、室温まで冷却し、次いで室温から 200℃までを 10/分で昇温させる温度条件において示差走査熱量 (DSC) 分析を行った。2 回目の昇温時に測定される DSC 曲線から求められる中間点ガラス転移温度を本発明におけるガラス転移温度として採用した。測定装置として島津製作所製 DSC-50 を用いた。

## [0085] &lt;飽和吸水率&gt;

射出成形機 (住友重機械工業株式会社製、SE-180DU-HP) を用いて、シリンダ温度 280℃、金型温度 75℃および成形サイクル 1 分の条件で本発明の樹脂組成物を射出成形して、厚さ 2 mm、一辺 50 mm の正方形の試験片を得た。温度 80℃、5 mmHg の条件下において試験片を 24 時間真空乾燥させた。次いで、試験片をデシケータ中で放冷した。デシケータから試験片を取り出して直ぐに質量 (初期質量) を測定した。

次いで該試験片を 23℃の蒸留水に浸漬した。試験片を水から取り出し、表面に付着した水を拭き取って質量を測定した。該試験片を蒸留水に浸漬し、上記と同様にして質量を測定した。質量変化がなくなるまで蒸留水への浸漬、質量測定を繰り返した。質量変化がなくなったときの質量 (吸水質量) と、初期質量とから、下式によって飽和吸水率を算出した。

$$\text{飽和吸水率 (\%)} = [(\text{吸水質量} - \text{初期質量}) / \text{初期質量}] \times 100$$

## [0086] &lt;製造例 1&gt;

オートクレーブに、96.5 質量部のメタクリル酸メチル、2.5 質量部のアクリル酸メチル、0.06 質量部のアゾビスイソブチロニトリル、0.25 質量部の n-オクチルメルカプタン、250 質量部の水、0.09 質量部の分散剤および 1.07 質量部の pH 調整剤を入れた。

オートクレーブ内を攪拌しながら、液温を室温から 70℃に上げ、70℃で 120 分間保持して、重合反応を行った。液温を室温まで下げ、重合反応液をオートクレーブから抜き出した。重合反応液から固形分を濾過で取り出

し、水で洗浄し、80℃にて24時間熱風乾燥させ、ガラス転移温度110℃、飽和吸水率2.1質量%のビーズ状のメタクリル樹脂(A)を得た。

[0087] <実施例1a>

メタクリル樹脂(A)90質量部、ビニル系共重合体(B)(電気化学工業株式会社製、レジスファイR-200、ガラス転移温度134℃、飽和吸水率0.7質量%)10質量部および滑剤(Y)としてセタノール(花王株式会社製、カルコール6098)0.15質量部、滑剤(x1)としてステアリン酸モノグリセリド(花王株式会社製、エキセルT95)0.03質量部を2軸混練機にてシリンダ温度230℃で溶融混練した。その後、溶融樹脂を押し出して、ペレット状の樹脂組成物[1]を得た。樹脂組成物[1]の組成および物性(樹脂組成物のT<sub>g</sub>および飽和吸水率)を表1に示す。

[0088] <実施例2a>

樹脂混合物(M)の組成比率を、メタクリル樹脂(A)70質量部、ビニル系共重合体(B)30質量部とした以外は実施例1aと同じ手法にて樹脂組成物[2]を得た。樹脂組成物[2]の組成および物性を表1に示す。

[0089] <実施例3a>

樹脂混合物(M)の組成比率を、メタクリル樹脂(A)50質量部、ビニル系共重合体(B)50質量部とした以外は実施例1aと同じ手法にて樹脂組成物[3]を得た。樹脂組成物[3]の組成および物性を表1に示す。

[0090] <実施例4a>

樹脂混合物(M)の組成比率を、メタクリル樹脂(A)30質量部、ビニル系共重合体(B)70質量部とした以外は実施例1aと同じ手法にて樹脂組成物[4]を得た。樹脂組成物[4]の組成および物性を表1に示す。

[0091] <実施例5a>

樹脂混合物(M)の組成比率を、メタクリル樹脂(A)5質量部、ビニル系共重合体(B)95質量部とした以外は実施例1aと同じ手法にて樹脂組成物[5]を得た。樹脂組成物[5]の組成および物性を表1に示す。

[0092] <実施例6a>

セタノールの量を0.3に変えた以外は実施例4aと同じ手法にて樹脂組成物[6]を得た。樹脂組成物[6]の組成および物性を表1に示す。

[0093] <実施例7a>

ステアリン酸モノグリセライドの量を0.05質量部に変えた以外は実施例4aと同じ手法にて樹脂組成物[7]を得た。樹脂組成物[7]の組成および物性を表1に示す。

[0094] <実施例8a>

滑剤としてステアリン酸モノグリセライドの代わりにペンタエリスリトリルジステアレート（滑剤（×2）（日油株式会社製、ユニスターH-476D）を0.03質量部加えた以外は実施例4aと同じ手法にて樹脂組成物[8]を得た。樹脂組成物[8]の組成および物性を表1に示す。

[0095] <実施例9a>

滑剤としてセタノール0.15質量部のみからなる滑剤（Y）を用いた以外は実施例4aと同じ手法にて樹脂組成物[9]を得た。樹脂組成物[9]の組成および物性を表1に示す。

[0096] <実施例10a>

滑剤（Y）としてステアリルアルコール（花王株式会社製、カルコール8098）を0.05質量部加えた以外は実施例4aと同じ手法にて樹脂組成物[10]を得た。樹脂組成物[10]の組成および物性を表1に示す。

[0097] <実施例11a>

滑剤（Y）としてセタノールの代わりにステアリルアルコールを用いた以外は実施例4aと同じ手法にて樹脂組成物[11]を得た。樹脂組成物[11]の組成および物性を表1に示す。

[0098] <実施例12a>

滑剤（Y）としてセタノールの代わりにステアリン酸（花王株式会社製、ルナックS-90V）を用いた以外は実施例4aと同じ手法にて樹脂組成物[12]を得た。樹脂組成物[12]の組成および物性を表1に示す。

[0099] <実施例13a>

滑剤（Y）としてセタノールの代わりにN，N'－メチレンビスステアリン酸アマイド（日本化成株式会社製、ビスアマイドL A）を用いた以外は実施例4 aと同じ手法にて樹脂組成物[1 3]を得た。樹脂組成物[1 3]の組成および物性を表1に示す。

[0100] <実施例1 4 a>

滑剤（Y）としてセタノールの代わりに低分子量ポリエチレン（三洋化成工業株式会社製、サンワックス1 5－P）を用いた以外は実施例4 aと同じ手法にて樹脂組成物[1 4]を得た。樹脂組成物[1 4]の組成および物性を表1に示す。

[0101] <比較例1 a>

樹脂混合物（M）の組成比率を、メタクリル樹脂（A）9 5質量部、ビニル系共重合体（B）5質量部とした以外は実施例1 aと同じ手法にて樹脂組成物[1 5]を得た。樹脂組成物[1 5]の組成および物性を表1に示す。

[0102] <比較例2 a>

樹脂混合物（M）の組成比率を、メタクリル樹脂（A）3質量部、ビニル系共重合体（B）9 7質量部とした以外は実施例1 aと同じ手法にて樹脂組成物[1 6]を得た。樹脂組成物[1 6]の組成および物性を表1に示す。

[0103] <比較例3 a>

滑剤（x 1）であるステアリン酸モノグリセリドの量を0. 1 5質量部に変えた以外は実施例3 aと同じ手法にて樹脂組成物[1 7]を得た。樹脂組成物[1 7]の組成および物性を表1に示す。

[0104] <比較例4 a>

滑剤を用いないこと以外は実施例3 aと同じ手法にて樹脂組成物[1 8]を得た。樹脂組成物[1 8]の組成および物性を表1に示す。

[0105]



[表1]

|     | 樹脂組成物 | 樹脂混合物 (M) の組成<br>[質量部] |          | 滑剤 (x1)<br>[質量部] | 滑剤 (x2)<br>[質量部]  | 滑剤 (Y)<br>[質量部] |            |        |                        |            | 物性         |              |
|-----|-------|------------------------|----------|------------------|-------------------|-----------------|------------|--------|------------------------|------------|------------|--------------|
|     |       | メタクリル樹脂                | ビニル系共重合体 | ステアリン酸モノグリセリド    | ペンタエリスリトールジステアレート | セタノール           | ステアリルアルコール | ステアリン酸 | N, N'-メチレンビスステアリン酸アマイド | 低分子量ポリエチレン | Tg<br>[°C] | 飽和吸水率<br>[%] |
| 実施例 | 1a    | 90                     | 10       | 0.03             | —                 | 0.15            | —          | —      | —                      | —          | 115        | 1.9          |
|     | 2a    | 70                     | 30       | 0.03             | —                 | 0.15            | —          | —      | —                      | —          | 120        | 1.6          |
|     | 3a    | 50                     | 50       | 0.03             | —                 | 0.15            | —          | —      | —                      | —          | 127        | 1.3          |
|     | 4a    | 30                     | 70       | 0.03             | —                 | 0.15            | —          | —      | —                      | —          | 129        | 1.1          |
|     | 5a    | 5                      | 95       | 0.03             | —                 | 0.15            | —          | —      | —                      | —          | 132        | 0.8          |
|     | 6a    | 30                     | 70       | 0.03             | —                 | 0.3             | —          | —      | —                      | —          | 128        | 1.1          |
|     | 7a    | 30                     | 70       | 0.05             | —                 | 0.15            | —          | —      | —                      | —          | 129        | 1.1          |
|     | 8a    | 30                     | 70       | —                | 0.03              | 0.15            | —          | —      | —                      | —          | 129        | 1.1          |
|     | 9a    | 30                     | 70       | —                | —                 | 0.15            | —          | —      | —                      | —          | 129        | 1.1          |
|     | 10a   | 30                     | 70       | 0.03             | —                 | 0.15            | 0.05       | —      | —                      | —          | 129        | 1.1          |
|     | 11a   | 30                     | 70       | 0.03             | —                 | —               | 0.15       | —      | —                      | —          | 129        | 1.1          |
|     | 12a   | 30                     | 70       | 0.03             | —                 | —               | —          | 0.15   | 0.15                   | —          | 129        | 1.1          |
|     | 13a   | 30                     | 70       | 0.03             | —                 | —               | —          | —      | 0.15                   | —          | 129        | 1.1          |
|     | 14a   | 30                     | 70       | 0.03             | —                 | —               | —          | —      | —                      | 0.1        | 129        | 1.0          |
| 比較例 | 1a    | 95                     | 5        | 0.03             | —                 | 0.15            | —          | —      | —                      | —          | 111        | 2.0          |
|     | 2a    | 3                      | 97       | 0.03             | —                 | 0.15            | —          | —      | —                      | —          | 133        | 0.8          |
|     | 3a    | 30                     | 70       | 0.15             | —                 | 0.15            | —          | —      | —                      | —          | 128        | 1.1          |
|     | 4a    | 30                     | 70       | —                | —                 | —               | —          | —      | —                      | —          | 130        | 1.1          |

実施例

比較例

[0106] 以上の結果が示すとおり、本発明に係る樹脂組成物（実施例 1 a～1 4 a）は、高いガラス転移温度と低い飽和吸水率を有していることから、耐熱性と耐湿性に優れる。

[0107] [積層体]

シリンダ温度 2 4 5～2 6 0℃、吐出量 4 3 0 k g／時に設定された、軸径 1 5 0 m m のベント付き単軸押出機[I]（東芝機械株式会社）にポリカーボネート（住化スタイロンポリカーボネート株式会社製「S D ポリカ（登録商標）P C X」）のペレットを連続的に投入した。シリンダ温度 2 1 5～2 3 0℃、吐出量 3 7 k g／時に設定された、軸径 6 5 m m のベント付き単軸押出機[II]（東芝機械株式会社）に実施例および比較例の樹脂組成物のペレットを連続的に投入した。

押出機[I]および押出機[II]から同時にポリカーボネートと樹脂組成物とを押出して、それぞれ予め樹脂を充填させたフィルター孔サイズ 1 5  $\mu$  m のプリーツ型円筒フィルター（富士フィルター工業株式会社製）を通過後に、ジャンクションブロックに導入し、次いで樹脂吐出口幅 1 6 0 0 m m、リップ間隔 2. 0 m m のマルチマニホールダイ（ノードソン株式会社）で温度 2 3 0～2 4 5℃にてポリカーボネートと樹脂組成物とを共押出成形した。

[0108] 実施例 1 b～1 4 b および比較例 1 b～4 b で得られた積層体を以下の方法で評価した。

[0109] <外観>

下記の押出条件において、1 5 時間連続運転後に得られた積層体を目視観察してゲル状異物欠点の数を数えた。ゲル状異物欠点とは、透明性を呈した樹脂組成物の高分子量体であり、積層体の界面層を乱すことで欠点としてカウントされる。2 m<sup>2</sup>の面積内において、欠点数が平均 2 個未満であったものを Good、2 個以上であったものを Poor とした。

[0110] <成形性>

積層体の樹脂混合物（M）側表面を目視観察して押出流れ方向に直交する段差状欠点（離型マーク）の有無を検査した。押出流れ方向に 3 0 c m の範

囲において、段差状欠点が全く若しくはほとんど視認できなかったものをGood、前記Goodに該当しないものをPoorとした。

[0111] ＜反り変化量＞

積層体から、押出流れ方向に対して垂直な方向が短辺、押出流れ方向に対して平行な方向が長辺となるように、短辺65mm、長辺110mmの長方形試験片を切り出した。試験片の短辺を摘み吊り、温度75℃、相対湿度50％に設定した環境試験機の中に、4時間放置した後、試験片を25℃に放冷した結果、試験片は弓状に反った。弓状に反った試験片を、定盤の上に該試験片を端部が定盤に接するように（即ち、試験片が山形になるように）置き、定盤と試験片との隙間の最大距離（通常、試験片の長辺中央部付近が最大となる。）を、隙間ゲージを用いて測定した。この値を初期反り量とした。

続いて、弓状に反った試験片の短辺を摘み吊り、温度85℃、相対湿度85％に設定した環境試験機の中に、72時間放置した。試験片を25℃、相対湿度50％に設定した環境試験機内で4時間放冷後、上記と同じ方法で定盤と試験片との隙間の最大距離を測定した。この測定値と初期反り量との差を「反り変化量」と定義した。反り変化量が1.0mm以下のものをGood、反り変化量が1.0mm超のものをPoorとした。

[0112] ＜耐擦傷性＞

テーブル移動式鉛筆引掻き試験機（型式P）（東洋精機株式会社製）を用いて測定した。実施例および比較例で得られた積層体の樹脂混合物（M）からなる層の表面に対して角度45度、荷重750gで鉛筆の芯を押し付けながら引っ掻き傷の傷跡の有無を確認した。鉛筆の芯の硬度は順に増していき、傷跡を生じた時点よりも1段階軟かい芯の硬度を耐擦傷性とした。耐擦傷性が、F以上のものをGood、F未満のものをPoorとした。

[0113] ＜実施例1b＞

シリンダ温度245～260℃、吐出量430kg／時に設定された、軸径150mmの単軸押出機[I]にポリカーボネート（住化スタイロンポリカー

ボネート株式会社製「SDポリカ（登録商標）PCX」。以下同じ）のペレットを連続的に投入した。シリンダ温度215～230℃、吐出量37kg／時に設定された、軸径65mmの単軸押出機[II]に樹脂組成物[1]のペレットを連続的に投入した。

押出機[I]および押出機[II]から同時にポリカーボネートと樹脂組成物[1]とを押出して、それぞれ予め樹脂を充填させたフィルター孔サイズ15μmのプリーツ型円筒フィルター（富士フィルター工業株式会社製）を通過後に、ジャンクションブロックに導入し、次いで樹脂吐出口幅1600mm、リップ間隔2.0mmのマルチマニホールドダイ（ノードソン株式会社）で温度245℃にてポリカーボネートと樹脂組成物[1]とを共押出成形してシート状にした。このシートを、横4本ロールの1, 2番ロール間にてバンク成形し、4本ロールにて鏡面を転写しながら冷却し、厚さ80μmの樹脂組成物[1]からなる層と厚さ920μmのポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ1000μmの積層体を得た。

[0114] ＜実施例2b＞

樹脂組成物[1]を樹脂組成物[2]に変えた以外は実施例1bと同じ方法にて厚さ80μmの樹脂組成物[2]からなる層と厚さ920μmのポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ1000μmの積層体を得た。

[0115] ＜実施例3b＞

樹脂組成物[1]を樹脂組成物[3]に変えた以外は実施例1bと同じ方法にて厚さ80μmの樹脂組成物[3]からなる層と厚さ920μmのポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ1000μmの積層体を得た。

[0116] ＜実施例4b＞

樹脂組成物[1]を樹脂組成物[4]に変えた以外は実施例1bと同じ方法にて厚さ80μmの樹脂組成物[4]からなる層と厚さ920μmのポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ1000μmの積層体を得た。

[0117] ＜実施例5b＞

樹脂組成物[1]を樹脂組成物[5]に変えた以外は実施例1bと同じ方法に

て厚さ  $80\ \mu\text{m}$  の樹脂組成物[5]からなる層と厚さ  $920\ \mu\text{m}$  のポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ  $1000\ \mu\text{m}$  の積層体を得た。

[0118] <実施例 6 b>

樹脂組成物[1]を樹脂組成物[6]に変えた以外は実施例 1 b と同じ方法にて厚さ  $80\ \mu\text{m}$  の樹脂組成物[6]からなる層と厚さ  $920\ \mu\text{m}$  のポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ  $1000\ \mu\text{m}$  の積層体を得た。

[0119] <実施例 7 b>

樹脂組成物[1]を樹脂組成物[7]に変えた以外は実施例 1 b と同じ方法にて厚さ  $80\ \mu\text{m}$  の樹脂組成物[7]からなる層と厚さ  $920\ \mu\text{m}$  のポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ  $1000\ \mu\text{m}$  の積層体を得た。

[0120] <実施例 8 b>

樹脂組成物[1]を樹脂組成物[8]に変えた以外は実施例 1 b と同じ方法にて厚さ  $80\ \mu\text{m}$  の樹脂組成物[8]からなる層と厚さ  $920\ \mu\text{m}$  のポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ  $1000\ \mu\text{m}$  の積層体を得た。

[0121] <実施例 9 b>

樹脂組成物[1]を樹脂組成物[9]に変えた以外は実施例 1 b と同じ方法にて厚さ  $80\ \mu\text{m}$  の樹脂組成物[9]からなる層と厚さ  $920\ \mu\text{m}$  のポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ  $1000\ \mu\text{m}$  の積層体を得た。

[0122] <実施例 10 b>

樹脂組成物[1]を樹脂組成物[10]に変えた以外は実施例 1 b と同じ方法にて厚さ  $80\ \mu\text{m}$  の樹脂組成物[10]からなる層と厚さ  $920\ \mu\text{m}$  のポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ  $1000\ \mu\text{m}$  の積層体を得た。

[0123] <実施例 11 b>

樹脂組成物[1]を樹脂組成物[11]に変えた以外は実施例 1 b と同じ方法にて厚さ  $80\ \mu\text{m}$  の樹脂組成物[11]からなる層と厚さ  $920\ \mu\text{m}$  のポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ  $1000\ \mu\text{m}$  の積層体を得た。

[0124] <実施例 12 b>

樹脂組成物[1]を樹脂組成物[12]に変えた以外は実施例 1 b と同じ方法

にて厚さ  $80\ \mu\text{m}$  の樹脂組成物[12]からなる層と厚さ  $920\ \mu\text{m}$  のポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ  $1000\ \mu\text{m}$  の積層体を得た。

[0125] <実施例 13b>

樹脂組成物[1]を樹脂組成物[13]に変えた以外は実施例 1b と同じ方法にて厚さ  $80\ \mu\text{m}$  の樹脂組成物[13]からなる層と厚さ  $920\ \mu\text{m}$  のポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ  $1000\ \mu\text{m}$  の積層体を得た。

[0126] <実施例 14b>

樹脂組成物[1]を樹脂組成物[14]に変えた以外は実施例 1b と同じ方法にて厚さ  $80\ \mu\text{m}$  の樹脂組成物[14]からなる層と厚さ  $920\ \mu\text{m}$  のポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ  $1000\ \mu\text{m}$  の積層体を得た。

[0127] <比較例 1b>

樹脂組成物[1]を樹脂組成物[15]に変えた以外は実施例 1b と同じ方法にて厚さ  $80\ \mu\text{m}$  の樹脂組成物[8]からなる層と厚さ  $920\ \mu\text{m}$  のポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ  $1000\ \mu\text{m}$  の積層体を得た。

[0128] <比較例 2b>

樹脂組成物[1]を樹脂組成物[16]に変えた以外は実施例 1b と同じ方法にて厚さ  $80\ \mu\text{m}$  の樹脂組成物[9]からなる層と厚さ  $920\ \mu\text{m}$  のポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ  $1000\ \mu\text{m}$  の積層体を得た。

[0129] <比較例 3b>

樹脂組成物[1]を樹脂組成物[17]に変えた以外は実施例 1b と同じ方法にて厚さ  $80\ \mu\text{m}$  の樹脂組成物[9]からなる層と厚さ  $920\ \mu\text{m}$  のポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ  $1000\ \mu\text{m}$  の積層体を得た。

[0130] <比較例 4b>

樹脂組成物[1]を樹脂組成物[18]に変えた以外は実施例 1b と同じ方法にて厚さ  $80\ \mu\text{m}$  の樹脂組成物[10]からなる層と厚さ  $920\ \mu\text{m}$  のポリカーボネートからなる層とからなる総厚さ  $1000\ \mu\text{m}$  の積層体を得た。

[0131] 実施例 1b ～ 14b、比較例 1b ～ 4b の評価結果を表 2 に示す。

[表2]

|     | 樹脂組成物 | 外観   | 成形性  | 反り変化量 | 耐擦傷性 |
|-----|-------|------|------|-------|------|
| 実施例 | 1b    | Good | Good | Good  | Good |
|     | 2b    | Good | Good | Good  | Good |
|     | 3b    | Good | Good | Good  | Good |
|     | 4b    | Good | Good | Good  | Good |
|     | 5b    | Good | Good | Good  | Good |
|     | 6b    | Good | Good | Good  | Good |
|     | 7b    | Good | Good | Good  | Good |
|     | 8b    | Good | Good | Good  | Good |
|     | 9b    | Good | Good | Good  | Good |
|     | 10b   | Good | Good | Good  | Good |
|     | 11b   | Good | Good | Good  | Good |
|     | 12b   | Good | Good | Good  | Good |
|     | 13b   | Good | Good | Good  | Good |
|     | 14b   | Good | Good | Good  | Good |
| 比較例 | 1b    | Good | Good | Poor  | Good |
|     | 2b    | Good | Good | Good  | Poor |
|     | 3b    | Poor | Good | Good  | Good |
|     | 4b    | Good | Poor | Good  | Good |

[0132] 以上の結果が示すとおり、本発明に係る積層体（実施例1b～14b）は、長期間の溶融成形時に生成することがあるゲルなどに起因する異物欠点が少なく、且つ離型マークが少ないことがわかる。さらに本発明に係る積層体は、耐擦傷性に優れ、高温高湿下に放置しておいても反りが少ないことがわかる。

### 産業上の利用可能性

[0133] 本発明に係る成形品、成形品および積層体の用途としては、例えば、広告塔、スタンド看板、袖看板、欄間看板、屋上看板などの看板部品；ショーケース、仕切板、店舗ディスプレイなどのディスプレイ部品；蛍光灯カバー、ムード照明カバー、ランプシェード、光天井、光壁、シャンデリアなどの照明部品；ペンダント、ミラーなどのインテリア部品；ドア、ドーム、安全窓

ガラス、間仕切り、階段腰板、バルコニー腰板、レジャー用建築物の屋根などの建築用部品；航空機風防、パイロット用バイザー、オートバイ、モーターボート風防、バス用遮光板、自動車用サイドバイザー、リアバイザー、ヘッドウィング、ヘッドライトカバーなどの輸送機関係部品；音響映像用銘板、ステレオカバー、テレビ保護マスク、自動販売機ディスプレイカバーなどの電子機器部品；保育器、レントゲン部品などの医療機器部品；機械カバー、計器カバー、実験装置、定規、文字盤、観察窓などの機器関係部品；液晶保護板、導光板、導光フィルム、フレネルレンズ、レンチキュラーレンズ、各種ディスプレイの前面板、拡散板などの光学関係部品；道路標識、案内板、カーブミラー、防音壁などの交通関係部品；自動車内装用表面材、携帯電話の表面材、マーキングフィルムなどのフィルム部材；洗濯機の日蓋材やコントロールパネル、炊飯ジャーの天面パネルなどの家電製品用部材；その他、温室、大型水槽、箱水槽、時計パネル、バスタブ、サニタリー、デスクマット、遊技部品、玩具、溶接時の顔面保護用マスクなどを挙げることができる。

[0134] この出願は、2015年2月20日に出願された日本出願特願2015-031222を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。



## 請求の範囲

## [請求項1]

メタクリル樹脂（A） 5～90質量％と、下記一般式（1）で示される芳香族ビニル化合物（b1）に由来する構造単位および下記一般式（2）で示される環状酸無水物（b2）に由来する構造単位とより少なくともなるビニル系共重合体（B） 10～95質量％とを含有する樹脂混合物（M）と、

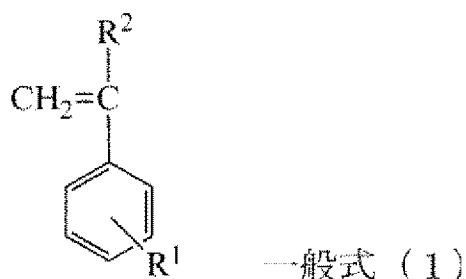
滑剤とを含有し、

前記滑剤が以下の（i）および（ii）の条件を満たす樹脂組成物。

（i）炭素原子数 10～24 の飽和脂肪酸のモノグリセライドからなる滑剤（x1）が、含まれないか若しくは樹脂混合物（M） 100質量部に対し 0.1質量部以下である。

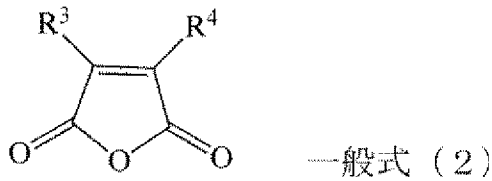
（ii）高級アルコール、炭化水素、脂肪酸、脂肪酸金属塩、脂肪族アミド、および脂肪酸エステル（但し、滑剤（x1）および当該滑剤（x1）以外の 1 分子中に水酸基を 2 以上有する脂肪酸エステルからなる滑剤（x2）を除く）からなる群より選ばれる少なくとも一つの滑剤（Y）が樹脂混合物（M） 100質量部に対し 0.001～2質量部、含まれる。

[化1]



（式中の R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表す。）

[化2]



(式中の $R^3$ および $R^4$ は、それぞれ独立して水素原子またはアルキル基を表す。)

[請求項2] 滑剤(Y)が、炭素原子数12～18の脂肪族1価アルコールおよび炭素原子数16～24の飽和脂肪酸からなる群より選ばれる少なくとも一つである請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項3] 樹脂混合物(M)が、メタクリル樹脂(A)30～60質量%と、ビニル系共重合体(B)40～70質量%とを含有する請求項1又は2に記載の樹脂組成物。

[請求項4] ビニル系共重合体(B)は、芳香族ビニル化合物(b1)に由来する構造単位を50～84質量%含有し、環状酸無水物(b2)に由来する構造単位を15～49質量%含有し、メタクリル酸エステル(b3)に由来する構造単位を1～35質量%含有する請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項5] メタクリル酸エステル(b3)がメタクリル酸メチルである請求項4に記載の樹脂組成物。

[請求項6] ガラス転移温度が、115～160℃である請求項1～5のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 23℃の水中における飽和吸水率が、0.3～1.9質量%である請求項1～6のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項8] 前記滑剤が、更に以下の(iii)および(iv)の条件を満たす請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

(iii) 滑剤(x2)が含まれないか、樹脂混合物(M)100質量部に対し0.1質量部以下である。

(iv) 滑剤(x1)と滑剤(x2)の合計が樹脂混合物(M)10

0質量部に対し0～0.1質量部の範囲にある。

- [請求項9] 前記滑剤の総量が、樹脂混合物（M）100質量部に対し0.1質量部以上である請求項1～8のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の樹脂組成物を具備する成形品。
- [請求項11] 請求項1～9のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなる層と、ガラス転移温度が130～160℃の範囲にある熱可塑性樹脂組成物（T）からなる層とを具備する積層体。
- [請求項12] 熱可塑性樹脂組成物（T）が、ポリカーボネートを含有する樹脂組成物である請求項11に記載の積層体。
- [請求項13] 熱可塑性樹脂組成物（T）と前記樹脂組成物とのガラス転移温度の差が30℃以下である請求項11又は12に記載の積層体。
- [請求項14] 少なくとも一方の表面に、さらに耐擦傷性層を備える請求項11～13のいずれか1項に記載の積層体。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/000879

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L33/10(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08K5/05(2006.01)i, C08K5/09(2006.01)i, C08K5/103(2006.01)i, C08L25/08(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)

C08L33/10, B32B27/18, B32B27/30, C08K5/05, C08K5/09, C08K5/103, C08L25/08, C08L33/12

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 | 1996-2016 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2016 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2016 |

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 2014-198454 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.),<br>23 October 2014 (23.10.2014),<br>claims; paragraphs [0038], [0049]; examples<br>(Family: none)                                                                                                         | 1-14                  |
| Y         | JP 02-115255 A (Kyowa Gas Chemical Industry<br>Co., Ltd.),<br>27 April 1990 (27.04.1990),<br>claims; page 2, upper left column, lines 1 to<br>13; page 2, lower right column, line 7 to page<br>3, lower left column, line 11; examples<br>(Family: none) | 1-14                  |

☒ 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  
23 March 2016 (23.03.16)

Date of mailing of the international search report  
05 April 2016 (05.04.16)

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/JP2016/000879

## 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 02-105844 A (Kyowa Gas Chemical Industry Co., Ltd.),<br>18 April 1990 (18.04.1990),<br>claims; page 1, right column, line 16 to page 2,<br>upper left column, line 8; page 2, lower left<br>column, line 15 to page 3, upper right column,<br>line 5; examples<br>(Family: none) | 1-14                  |
| Y         | JP 06-041386 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.),<br>15 February 1994 (15.02.1994),<br>claims; paragraphs [0003], [0013] to [0018];<br>examples<br>(Family: none)                                                                                                                       | 1-14                  |
| Y         | JP 2004-210907 A (Kuraray Co., Ltd.),<br>29 July 2004 (29.07.2004),<br>claims; paragraphs [0028] to [0032]; examples<br>(Family: none)                                                                                                                                              | 1-14                  |
| Y         | JP 06-207074 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.),<br>26 July 1994 (26.07.1994),<br>claims; paragraphs [0002], [0003], [0009] to<br>[0013]; examples<br>(Family: none)                                                                                                                    | 1-14                  |
| P,A       | WO 2015/050051 A1 (Kuraray Co., Ltd.),<br>09 April 2015 (09.04.2015),<br>claims; examples<br>& TW 201524771 A                                                                                                                                                                       | 1-14                  |
| P,A       | WO 2016/009831 A1 (Mitsubishi Plastics, Inc.),<br>21 January 2016 (21.01.2016),<br>claims; examples<br>(Family: none)                                                                                                                                                               | 1-14                  |
| P,A       | WO 2015/079867 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co.,<br>Inc.),<br>04 June 2015 (04.06.2015),<br>claims; examples<br>& TW 201532817 A                                                                                                                                                     | 1-14                  |
| P,A       | WO 2015/133530 A1 (Kuraray Co., Ltd.),<br>11 September 2015 (11.09.2015),<br>claims; examples<br>& TW 201542370 A                                                                                                                                                                   | 1-14                  |
| P,A       | WO 2015/041311 A1 (Kuraray Co., Ltd.),<br>26 March 2015 (26.03.2015),<br>claims; examples<br>& TW 201514210 A                                                                                                                                                                       | 1-14                  |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L33/10(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08K5/05(2006.01)i, C08K5/09(2006.01)i, C08K5/103(2006.01)i, C08L25/08(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. C08L33/10, B32B27/18, B32B27/30, C08K5/05, C08K5/09, C08K5/103, C08L25/08, 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 | 1971-2016年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2016年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2016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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | JP 2014-198454 A (住友化学株式会社) 2014.10.23, 特許請求の範囲、[0038]、[0049]、実施例 (ファミリーなし)                     | 1-14           |
| Y               | JP 02-115255 A (協和ガス化学工業株式会社) 1990.04.27, 特許請求の範囲、第2頁左上欄1行-13行、第2頁右下欄7行-第3頁左下欄11行、実施例 (ファミリーなし) | 1-14           |

☑ 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                                 | 「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     |
| 「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                         | 「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                     |
| 「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) | 「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 |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                      | 「&」 同一パテントファミリー文献                                                   |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                   |                                                                     |

国際調査を完了した日

23.03.2016

国際調査報告の発送日

05.04.2016

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)

大▲わき▼ 弘子

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3346

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                        |                |
|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 02-105844 A (協和ガス化学工業株式会社) 1990. 04. 18, 特許請求の範囲、第 1 頁右欄 1 6 行－2 頁左上欄 8 行、第 2 頁左下欄 1 5 行－第 3 頁右上欄 5 行、実施例 (ファミリーなし) | 1-14           |
| Y                     | JP 06-041386 A (住友化学株式会社) 1994. 02. 15, 特許請求の範囲、[0003]、[0013]－[0018]、実施例 (ファミリーなし)                                     | 1-14           |
| Y                     | JP 2004-210907 A (株式会社クラレ) 2004. 07. 29, 特許請求の範囲、[0028]－[0032]、実施例 (ファミリーなし)                                           | 1-14           |
| Y                     | JP 06-207074 A (三菱レイヨン株式会社) 1994. 07. 26, 特許請求の範囲、[0002]、[0003]、[0009]－[0013]、実施例 (ファミリーなし)                            | 1-14           |
| P, A                  | WO 2015/050051 A1 (株式会社クラレ) 2015. 04. 09, 特許請求の範囲、実施例 & TW 201524771 A                                                 | 1-14           |
| P, A                  | WO 2016/009831 A1 (三菱樹脂株式会社) 2016. 01. 21, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)                                                       | 1-14           |
| P, A                  | WO 2015/079867 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2015. 06. 04, 特許請求の範囲、実施例 & TW 201532817 A                                              | 1-14           |
| P, A                  | WO 2015/133530 A1 (株式会社クラレ) 2015. 09. 11, 特許請求の範囲、実施例 & TW 201542370 A                                                 | 1-14           |
| P, A                  | WO 2015/041311 A1 (株式会社クラレ) 2015. 03. 26, 特許請求の範囲、実施例 & TW 201514210 A                                                 | 1-14           |