

(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
2018年4月19日(19.04.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/070118 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 23/00 (2006.01) *C08K 5/13* (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01) *C08K 5/20* (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01) *C08L 45/00* (2006.01)
C08K 5/105 (2006.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/030477

(22) 国際出願日: 2017年8月25日(25.08.2017)

(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 2016-203099 2016年10月14日(14.10.2016) JP
特願 2017-121716 2017年6月21日(21.06.2017) JP

(71) 出願人: ポリプラスチック株式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.) [JP/JP];
〒1088280 東京都港区港南二丁目1番1号 Tokyo (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, 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))

(72) 発明者: 國本 栄起 (KUNIMOTO Eiki);
〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 樹脂組成物

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a resin composition from which a molded article is obtained in which, while the transparency of a cyclic olefin resin is maintained, occurrence of flow marks is inhibited. The present invention provides a resin composition which contains a cyclic olefin resin, a fatty acid ester compound and/or a fatty acid amide compound, a fatty acid metal salt, a hindered phenol antioxidant, and a phenyl acrylate compound, wherein the contained amount of the fatty acid metal salt is more than 0.02 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the cyclic olefin resin.

(57) 要約: 本発明の課題は、環状オレフィン系樹脂の透明性が保持されていながら、フローマークの発生が抑制された成形品が得られる樹脂組成物を提供することである。本発明は、環状オレフィン系樹脂と、脂肪酸エステル系化合物及び／又は脂肪酸アミド化合物と、脂肪酸金属塩と、ヒンダードフェノール系酸化防止剤と、フェニルアクリレート系化合物と、を含み、前記脂肪酸金属塩の含有量は、前記環状オレフィン系樹脂100質量部に対して0.02質量部超である、樹脂組成物を提供する。

WO 2018/070118 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 従来より、環状オレフィン系樹脂は、高い光線透過率や低い光学歪等を有することから、光学部品の材料として好適に使用されてきた。

[0003] 他方、環状オレフィン系樹脂は、射出成形の際に、成形品表面に線状の凹凸（フローマークと呼ばれる。）が生じやすい。フローマークは、成形品の鏡面仕上げ性等を損なう。

[0004] 例えば、特許文献1には、非晶性環状オレフィン系樹脂を用いた成形品において、フローマークの一種であるスプレーマークの発生を抑制する方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-209298号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、より効率的にフローマークの発生を抑制できる技術に対するニーズがある。

[0007] 本発明は以上のような課題を解決するためになされたものであり、その目的は、環状オレフィン系樹脂の透明性が保持されていながら、フローマークの発生が抑制された成形品が得られる樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、フローマークは、環状オレフィン系樹脂の射出成形において、樹脂の可塑化時に発生する架橋物が原因であることがわかった。さらに、該架橋物は、樹脂

を可塑化する際にペレットが受けるせん断や摩擦によって発生することもわかった。そこでさらに検討を重ねた結果、環状オレフィン系樹脂とともに、特定の成分を配合することで、上記架橋物の発生を抑制でき、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。より具体的には、本発明は以下のものを提供する。

[0009] (1) 環状オレフィン系樹脂と、脂肪酸エステル系化合物及び／又は脂肪酸アミド化合物と、脂肪酸金属塩と、ヒンダードフェノール系酸化防止剤と、フェニルアクリレート系化合物と、を含み、

前記脂肪酸金属塩の含有量は、前記環状オレフィン系樹脂 100 質量部に対して 0.02 質量部超である、樹脂組成物。

[0010] (2) 前記脂肪酸エステル系化合物は、ペンタエリスリトールテトラステアレートである、(1)に記載の樹脂組成物。

[0011] (3) 前記脂肪酸アミド化合物は、オレイン酸アミド及び／又はエルカ酸アミドである、(1)又は(2)に記載の樹脂組成物。

[0012] (4) 前記脂肪酸金属塩は、ステアリン酸亜鉛である、(1)から(3)のいずれかに記載の樹脂組成物。

[0013] (5) 前記ヒンダードフェノール系酸化防止剤は、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]である、(1)から(4)のいずれかに記載の樹脂組成物。

[0014] (6) 前記フェニルアクリレート系化合物は、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレートである、(1)から(5)のいずれかに記載の樹脂組成物。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、環状オレフィン系樹脂の透明性が保持されていながら、フローマークの発生が抑制された成形品が得られる樹脂組成物が提供される。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の実施形態について、詳細に説明する。ただし、本発明は、以下の実施形態に何ら限定されるものではない。本発明は、その目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

[0017] <樹脂組成物>

本発明の樹脂組成物は、環状オレフィン系樹脂と、脂肪酸エステル系化合物及び／又は脂肪酸アミド化合物と、脂肪酸金属塩と、ヒンダードフェノール系酸化防止剤と、フェニルアクリレート系化合物と、を含み、該脂肪酸金属塩の含有量は、前記環状オレフィン系樹脂100質量部に対して0.02質量部超である。

[0018] 上記のとおり、成形品表面のフローマークは、環状オレフィン系樹脂の射出成形において、樹脂の可塑化時に発生する架橋物が原因である。さらに、該架橋物は、樹脂を可塑化するために行うせん断や摩擦によって、メカノケミカル的に発生する。より詳細には、樹脂ペレットがせん断や摩擦を受けると、環状オレフィン系樹脂において、主鎖の開裂や水素原子の引き抜きが生じ、ポリマー中にラジカルが発生する。該ラジカルがカップリングする結果、架橋物が生成する。

[0019] 上記架橋物の発生を抑制するためには、樹脂ペレットが受けるせん断力や摩擦力を抑制する必要がある。ここで、樹脂ペレットのせん断や摩擦は、樹脂ペレット同士の接触や、樹脂ペレットと成形機等（特に、バレル壁面やスクリュ等）との接触によって生じ得る。そのため、これらの接触によって生じるせん断力や摩擦力を抑制することでフローマークの発生を抑制し得る。また、ポリマー中にラジカルが生じてしまった場合には、発生したラジカルのカップリングを抑制することでフローマークの発生を抑制し得る。

[0020] そこで、本発明者による検討の結果、樹脂ペレット同士の接触によって発生するせん断力と摩擦力は、脂肪酸エステル系化合物及び／又は脂肪酸アミド化合物の配合によって抑制し得ることが見出された。樹脂ペレットと成形機のバレル壁面やスクリュ等との接触によって発生するせん断力と摩擦力は

、脂肪酸金属塩の配合によって抑制し得ることが見出された。ラジカルのカップリングは、ヒンダードフェノール系酸化防止剤及びフェニルアクリレート系化合物がラジカルトラップャーとして機能することで抑制し得ることが見出された。

[0021] したがって、本発明の樹脂組成物によれば、環状オレフィン系樹脂と、脂肪酸エステル系化合物及び／又は脂肪酸アミド化合物と、脂肪酸金属塩と、ヒンダードフェノール系酸化防止剤と、フェニルアクリレート系化合物と、が含まれることで、環状オレフィン系樹脂の透明性を保持しながら、フローマークの発生が抑制された成形品が得られる。環状オレフィン系樹脂とともに、上記成分を組み合わせて配合することにより、環状オレフィン系樹脂とともに各成分を単独で、又は一部のみ組み合わせて配合することでは得られない、顕著なフローマーク発生の抑制効果が奏される。以下、樹脂組成物中の各成分について説明する。

[0022] (環状オレフィン系樹脂)

本発明における環状オレフィン系樹脂は、環状オレフィンに由来する構造単位を主鎖に含む重合体又は共重合体であれば、特に限定されない。例えば、環状オレフィンの付加重合体又はその水素添加物、環状オレフィンと α -オレフィンとの付加共重合体又はその水素添加物等を挙げることができる。環状オレフィン系樹脂は、1種単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0023] また、環状オレフィン系樹脂としては、環状オレフィンに由来する構造単位を主鎖に含む上記重合体又は上記共重合体において、さらに極性基を有する不飽和化合物がグラフト及び／又は共重合したものも挙げられる。

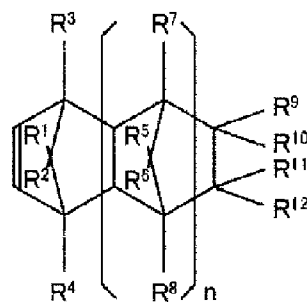
[0024] 極性基としては、例えば、カルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基、アミド基、エステル基、ヒドロキシル基等を挙げることができ、極性基を有する不飽和化合物としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸アルキル(炭素数1～10)エステル、マレイン酸アルキル(炭素数1～

10) エステル、(メタ) アクリルアミド、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシエチル等を挙げることができる。

[0025] また、本発明において環状オレフィン系樹脂として用いられる上記共重合体としては、市販の樹脂を用いることも可能である。市販されている環状オレフィン系樹脂としては、例えば、TOPAS (登録商標) (TOPAS Advanced Polymers 社製)、アペル (登録商標) (三井化学社製)、ゼオネックス (登録商標) (日本ゼオン社製)、ゼオノア (登録商標) (日本ゼオン社製)、アートン (登録商標) (JSR 社製) 等を挙げることができる。

[0026] 環状オレフィンと α -オレフィンとの付加共重合体として、特に好ましい例としては、〔1〕炭素数2~20の α -オレフィンに由来する構造単位と、〔2〕下記一般式(1)で示される環状オレフィンに由来する構造単位と、を含む共重合体を挙げることができる。

[化1]



(I)

(式中、 $R^1 \sim R^{12}$ は、それぞれ同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、及び、炭化水素基からなる群より選ばれるものであり、

R^9 と R^{10} 、 R^{11} と R^{12} は、一体化して2価の炭化水素基を形成してもよく、

R^9 又は R^{10} と、 R^{11} 又は R^{12} とは、互いに環を形成していてもよい。

また、 n は、0又は正の整数を示し、

n が2以上の場合には、 $R^5 \sim R^8$ は、それぞれの繰り返し単位の中で、そ

れぞれ同一でも異なってもよい。)

[0027] 〔〔１〕炭素数２～２０の α -オレフィン〕

炭素数２～２０の α -オレフィンは、特に限定されるものではない。例えば、特開２００７－３０２７２２と同様のものを挙げることができる。また、これらの α -オレフィンは、１種単独でも２種以上を組み合わせで使用してもよい。これらの中では、エチレンの単独使用が最も好ましい。

[0028] 〔〔２〕一般式（１）で示される環状オレフィン〕

一般式（１）で示される環状オレフィンについて説明する。一般式（１）における $R^1 \sim R^{12}$ は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、及び、炭化水素基からなる群より選ばれるものである。一般式（１）で示される環状オレフィンの具体例としては、特開２００７－３０２７２２と同様のものを挙げることができる。

[0029] これらの環状オレフィンは、１種単独でも、また２種以上を組み合わせで使用してもよい。これらの中では、ビシクロ〔２．２．１〕ヘプター２-エン（慣用名：ノルボルネン）を単独使用することが好ましい。

[0030] 〔１〕炭素数２～２０の α -オレフィンと〔２〕一般式（１）で表される環状オレフィンとの重合方法及び得られた重合体の水素添加方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法に従って行うことができる。

[0031] また、用いられる重合触媒についても特に限定されるものではなく、チーグラ－・ナッタ系、メタセシス系、メタロセン系触媒等の従来周知の触媒を用いて周知の方法により環状オレフィン系樹脂を得ることができる。

[0032] 環状オレフィン系樹脂のガラス転移点は７０℃以上１９０℃以下であることが好ましい。環状オレフィン系樹脂のガラス転移点が７０℃以上であれば、光学部品として好適に使用できる高い透明性を有する成形品が得られやすいという点で好ましい。環状オレフィン系樹脂のガラス転移点が１９０℃以下であれば、光学部品として好適に使用できる耐衝撃性を有する成形品が得られやすいという点で好ましい。なお、環状オレフィン系樹脂のガラス転移点の調整は、主鎖の環状オレフィン骨格の含有量を調整することで行うこと

ができる。また、ガラス転移点は、DSC法（JIS K 7121記載の方法）によって昇温速度10℃/分の条件で測定した値を採用する。環状オレフィン系樹脂として、ガラス転移点異なる環状オレフィン系樹脂を2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0033] 環状オレフィン系樹脂の樹脂組成物中の含有量は、特に限定されないが、光学部品として好適に使用できる高い透明性を有する成形品が得られやすいという点から、樹脂組成物中に60質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましい。

[0034] （脂肪酸エステル系化合物及び脂肪酸アミド化合物）

脂肪酸エステル系化合物及び脂肪酸アミド化合物は、樹脂ペレット同士の接触を抑制してフローマークの発生を抑制するだけではなく、環状オレフィン系樹脂との相溶性が良好であるので、樹脂組成物の透明性を損なうことなく、成形性を向上させることができる。

[0035] 本発明における脂肪酸エステル系化合物は、特に制限されない。例えば、炭素数12～32の脂肪酸（ラウリン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、オレイン酸、アラキン酸、ベヘン酸等）と、1価脂肪族アルコール（パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等）や、多価脂肪族アルコール（グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビタン等）とのエステル化合物、脂肪酸と、多塩基性有機酸と、1価脂肪族アルコール又は多価脂肪族アルコールとの複合エステル化合物等を用いることができる。

[0036] 上記の脂肪酸エステル系化合物としては、例えば、パルミチン酸セチル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸ステアリル、クエン酸ステアリル、グリセリンモノカプリレート、グリセリンモノカプレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンモノパルミテート、グリセリンジパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリントリステアレート、グリセリンモノオレエート、グリセリンジオレエート、グリセリントリオレエート、グリセリンモノリノレート、グリセリンモノベヘネート、

グリセリンモノ１２－ヒドロキシステアレート、グリセリンジ１２－ヒドロキシステアレート、グリセリントリ１２－ヒドロキシステアレート、グリセリンジアセトモノステアレート、グリセリンクエン酸脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールアジピン酸ステアリン酸エステル、モンタン酸部分ケン化エステル、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ジペンタエリスリトールヘキサステアレート、ソルビタントリステアレート、等を挙げることができる。

[0037] 上記の脂肪酸エステル系化合物は、１種単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0038] 上記のうち、ペンタエリスリトールテトラステアレートは、環状オレフィン系樹脂に対する相溶性が高く、成形体の透明性を維持しやすく、フローマークの発生を抑制しやすいため、特に好適に用いることができる。

[0039] 本発明における脂肪酸アミド化合物は、特に制限されない。例えば、炭素数１２～３２の脂肪酸（ラウリン酸、パルミチン酸、ヘプタデカン酸、ステアリン酸、オレイン酸、アラキン酸、ベヘン酸、エルカ酸等）と、アミンとが脱水縮合して得られる化合物を用いることができる。

[0040] 上記の脂肪酸アミド化合物としては、例えば、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ヘプタデカン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、アラキン酸アミド、ベヘン酸アミド、エルカ酸アミド、等を挙げることができる。

[0041] 上記の脂肪酸アミド化合物は、１種単独で使用してもよく、２種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0042] 上記のうち、オレイン酸アミド及びエルカ酸アミドは、環状オレフィン系樹脂に対する相溶性が高く、成形体の透明性を維持しやすく、フローマークの発生を抑制しやすいため、特に好適に用いることができる。

[0043] 本発明の樹脂組成物には、脂肪酸エステル系化合物及び脂肪酸アミド化合物のうち少なくともいずれかが含まれ、両方が含まれていてもよい。フローマークの発生を特に抑制しやすいという観点から、本発明の樹脂組成物には

、脂肪酸アミド化合物が含まれていることが好ましい。

[0044] 脂肪酸エステル系化合物及び脂肪酸アミド化合物の樹脂組成物中の含有量は、特に限定されない。得られる成形品のフローマークを効果的に低減できるという点から、脂肪酸エステル系化合物又は脂肪酸アミド化合物の含有量は、環状オレフィン系樹脂 100 質量部に対して 0.1 質量部以上であることが好ましく、0.4 質量部以上であることがより好ましい。また、得られる成形品の高い透明性を維持しやすいという点から、脂肪酸エステル系化合物又は脂肪酸アミド化合物の含有量は、環状オレフィン系樹脂 100 質量部に対して 3.0 質量部以下であることが好ましく、2.0 質量部以下であることがより好ましい。樹脂組成物に脂肪酸エステル系化合物及び脂肪酸アミド化合物の両方が含まれる場合、これらの総量が上記範囲であれば、本発明の効果を奏しやすい。

[0045] (脂肪酸金属塩)

脂肪酸金属塩は、樹脂ペレットと成形機等（特に、バレル壁面やスクリュ等）との摩擦力を抑制することでフローマークの発生を抑制する。

[0046] 本発明における脂肪酸金属塩としては、高級脂肪酸（炭素数 12 以上の長鎖脂肪酸）の金属塩であれば特に限定されない。例えば、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸マグネシウム、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、ステアリン酸バリウム、ラウリン酸バリウム、リシノール酸バリウム、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、2 塩基性ステアリン酸鉛、ナフテン酸鉛等を用いることができる。

[0047] 上記のうち、ステアリン酸亜鉛は、得られる樹脂組成物の加工性が優れ、極めて透明性に優れた成形体を得られやすいため、特に好適に用いることができる。

[0048] 脂肪酸金属塩の樹脂組成物中の含有量は環状オレフィン系樹脂 100 質量

部に対して0.02質量部超である。得られる成形品のフローマークをより効果的に低減できるという点から、環状オレフィン系樹脂100質量部に対して0.025質量部以上であることが好ましく、0.100質量部以上であることがより好ましい。また、得られる成形品の高い透明性を維持しやすいという点から、環状オレフィン系樹脂100質量部に対して2.000質量部以下であることが好ましく、1.000質量部以下であることがより好ましい。

[0049] (ヒンダードフェノール系酸化防止剤)

ヒンダードフェノール系酸化防止剤は、ポリマー中に発生したラジカルのカップリングを抑制することでフローマークの発生を抑制する。環状オレフィン系樹脂の射出成形は、樹脂ペレットを成形前に加熱脱気（乾燥）して溶存酸素を取り除き、シリンダ内に窒素をパージすることで酸素を遮断して行われる。系内には、酸素は少ないとはいえ微量に存在し、酸素が介入したラジカルカップリングが生じ得る（ROOR等）。ヒンダードフェノール系酸化防止剤は、酸素が介するラジカルを効果的にとらえ、カップリングを抑制する。

[0050] 単環式ヒンダードフェノール化合物、炭化水素基又は硫黄原子を含む基で連結された多環式ヒンダードフェノール化合物、エステル基又はアミド基を有するヒンダードフェノール化合物等が挙げられる。これらの具体的化合物としては、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、*n*-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、*n*-オクタデシル-2-(4'-ヒドロ

キシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル) プロピオネート、1, 6-ヘキサンジオール-ビス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、エチレンビス (オキシエチレン) ビス [3- (3- (5-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-*m*-トリル)) プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、3, 9-ビス [2- {3- (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニルオキシ}-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5. 5] ウンデカン、ジ-*n*-オクタデシル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、N, N'-ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ) ジヒドロシンナムアミド、N, N'-エチレンビス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオンアミド]、N, N'-テトラメチレンビス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオンアミド]、N, N'-ヘキサメチレンビス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオンアミド]、N, N'-エチレンビス [3- (3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオンアミド]、N, N'-ヘキサメチレンビス [3- (3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオンアミド]、N, N'-ビス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニル] ヒドラジン、N, N'-ビス [3- (3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニル] ヒドラジン、1, 3, 5-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス (4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) イソシアヌレート等を例示することができる。上記成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0051] 上記のうち、ペンタエリスリトールテトラキス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] は、得られる樹脂組成

物の加工性が優れ、極めて透明性に優れた成形体を得られやすいため、特に好適に用いることができる。

[0052] ヒンダードフェノール系酸化防止剤の樹脂組成物中の含有量は、特に限定されないが、得られる成形品のフローマークを効果的に低減しやすいという点から、環状オレフィン系樹脂100質量部に対して0.1質量部以上であることが好ましく、0.3質量部以上であることがより好ましい。また、得られる成形品の高い透明性を維持しやすいという点から、環状オレフィン系樹脂100質量部に対して2.0質量部以下であることが好ましく、1.0質量部以下であることがより好ましい。

[0053] (フェニルアクリレート系化合物)

フェニルアクリレート系化合物は、ポリマー中に発生したラジカルのカップリングを抑制することでフローマークの発生を抑制する。環状オレフィン系樹脂の射出成形は、樹脂ペレットを成形前に加熱脱気(乾燥)して溶存酸素を取り除き、シリンダ内に窒素をパージすることで酸素を遮断して行われる。この場合、系内に酸素が少ないので、ラジカルのカップリングはアルキルラジカル($R\cdot$)同士のカップリングである(つまり、 $R-R$ を生成する)。フェニルアクリレート系化合物は、このアルキルラジカル($R\cdot$)を効果的にとらえ、カップリングを抑制できる。

[0054] 本発明におけるフェニルアクリレート系化合物としては、例えば、2-*t*-ブチル-6-(3'-*t*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレート等を例示することができる。上記成分は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0055] 上記のうち、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレートは、得られる樹脂組成物の加工性が優れ、極めて透明性に優れた成形体を得られやすいため、特に好適に用いることができる。

[0056] フェニルアクリレート系化合物の樹脂組成物中の含有量は、特に限定されないが、得られる成形品のフローマークを効果的に低減しやすいという点から、環状オレフィン系樹脂 100 質量部に対して 0.1 質量部以上であることが好ましく、0.3 質量部以上であることがより好ましい。また、得られる成形品の高い透明性を維持しやすいという点から、環状オレフィン系樹脂 100 質量部に対して 2.0 質量部以下であることが好ましく、1.0 質量部以下であることがより好ましい。

[0057] (その他の成分)

本発明の樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、さらに、環状オレフィン系樹脂以外の樹脂 (SEBS、SEPS、SIBS、SEEPS 等のスチレン系エラストマー等) や、公知の添加剤 (ヒンダードアミン系光安定剤、紫外光吸収剤、難燃剤、硫黄系安定剤、金属抽出剤等) が添加されていてもよい。該添加剤の種類や量は、得ようとする効果に応じて適宜調整できる。

[0058] <樹脂組成物の製造方法>

本発明の樹脂組成物の製造方法は、特に限定されず、通常樹脂組成物の製造において使用される方法を採用できる。例えば、樹脂組成物に配合される各成分を、一括で、又は逐次に溶融混練する方法が挙げられる。溶融混練する方法としては、例えば、樹脂組成物に配合される各成分をブレンドした後、一軸又は二軸の押出機 (スクリュ押出機等)、バンバリーミキサー、ロール、各種ニーダー等で溶融混練する方法等が挙げられる。溶融混練における温度については、樹脂組成物に配合される各成分が溶融していれば特に限定されないが、通常 160℃～350℃、好ましくは 180℃～300℃の温度範囲で実施するのが一般的である。

[0059] 例えば、本発明の樹脂組成物を構成する成分を一度に混合して本発明の樹脂組成物を調製してもよい。あるいは、本発明の樹脂組成物を構成する成分を含むマスターバッチを、環状オレフィン系樹脂等を含むベース樹脂と混合して本発明の組成物を調製してもよい。さらには、本発明の樹脂組成物を構

成する成分のドライブレンド物を直接成形機に投入して目的の成形体を得てもよい。

[0060] <樹脂組成物から得られる成形品>

本発明の樹脂組成物から得られる成形品は、環状オレフィン系樹脂の透明性が保持されていながら、フローマークの発生が抑制されている。成形品の製造方法としては、射出成形、押出成形、ブロー成形等が挙げられる。フローマークの発生の抑制という本発明の効果が奏されやすい点から、成形品は射出成形によって製造することが好ましい。

[0061] 本発明の樹脂組成物から得られる成形品の用途としては、特に限定されないが、該成形品は透明性が優れており、フローマークの発生が抑制されていることから、光学部品や医療用品に好適に用いることができる。光学部品や医療部品としては、導光板、ピックアップレンズ、カメラレンズ、LEDレンズ、f-thetaレンズ、プリズムレンズ、プロジェクタレンズ、樹脂ミラー、ランプカバー、樹脂窓、レンズやディスク状記録媒体を成形するための樹脂型、シリンジ、バイアル、ボトル、キュベット、及び、マイクロターパープレート等が挙げられる。

[0062] 本発明の樹脂組成物から得られる成形品の透明性は、実施例に示した方法で全光線透過率を特定することで評価できる。本発明の樹脂組成物から得られる成形品におけるフローマークの発生は、実施例に示した方法でヘイズ値を特定することで評価できる。

実施例

[0063] 以下、実施例及び比較例を示して、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に何ら限定されるものではない。

[0064] <樹脂組成物の製造－１>

下記の原料成分を、二軸押出機に投入し、溶融混練して、ペレット化した樹脂組成物を得た。各成分の配合量は表１及び２に示したとおりである。各成分の配合量は、環状オレフィン系樹脂１００質量部に対する質量部として示した。

[0065] (原料成分)

環状オレフィン系樹脂：商品名「5013S-04」(TOPAS Advanced Polymers社製、ノルボルネンとエチレンとの付加重合体、ガラス転移点138℃)

ペンタエリスリトールテトラステアレート(脂肪酸エステル系化合物に相当する。)：日油株式会社製

オレイン酸アミド(脂肪酸アミド化合物に相当する。)：花王株式会社製

エルカ酸アミド(脂肪酸アミド化合物に相当する。)：花王株式会社製

ヒンダードフェノール系酸化防止剤：商品名「IRGANOX 1010」、BASFジャパン株式会社製

フェニルアクリレート系化合物：商品名「SUMILIZER(登録商標)GS」、住友化学株式会社製

ステアリン酸亜鉛(脂肪酸金属塩に相当する。)：日油株式会社製

[0066] (樹脂組成物の製造条件)

二軸押出機：商品名「TEX30C」、株式会社日本製鋼所製

シリンダ温度：260℃

スクリュ回転数：200rpm

押出レート：15kg/hour

[0067] <成形体の製造>

上記で得られた各樹脂組成物を、下記条件で成形し、試験片を得た。得られた試験片のヘイズ値及び全光線透過率を測定した。その結果を表1及び2に示す。

[0068] なお、ヘイズ値は、成形品表面のフローマークの発生有無の指標である。具体的には、ヘイズ値が低いほど、フローマークの発生が抑制されていることを示す。全光線透過率は、成形品の透明性の指標である。具体的には、全光線透過率が高いほど、透明性が高いことを示す。

[0069] (成形条件)

試験片：70mm×70mm×2mm t 平板

成形機：商品名「SE75D」、住友重機械工業株式会社製

シリンダ温度：260℃

スクリュ回転数：50rpm

背圧：10MPa

射出速度：100mm/sec

保圧：60MPa

金型温度：80℃

[0070] (ヘイズ値の測定)

JIS-K7361-1に準拠して、ヘイズメータ（商品名「HAZE-GARD II」、株式会社東洋精機製作所製）を用いて測定し、以下の式で算出した。

$$\text{ヘイズ値}(\%) = \text{拡散透過率}(\%) / \text{全光線透過率}(\%)$$

[0071] (全光線透過率の測定)

JIS-K7361-1に準拠して、ヘイズメータ（商品名「HAZE-GARD II」、株式会社東洋精機製作所製）を用いて測定した。なお、全光線透過率は、試験片の四隅と中央の5ヶ所を測定した平均値として特定した。

[0072] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
TOPAS 5013S-04	100	100	100	100	100	100
ペンタエリスリトールテトラステアレート	0.4	0.4	0.4	—	—	—
オレイン酸アミド	—	—	—	0.4	—	0.2
エルカ酸アミド	—	—	—	—	0.4	0.2
IRGANOX 1010	1.0	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0
SMILIZER GS	1.0	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0
ステアリン酸亜鉛	0.100	0.050	0.035	0.100	0.100	0.100
ヘイズ値(%)	0.15	0.19	0.28	0.16	0.14	0.14
全光線透過率(%)	91.1	91.2	91.1	91.2	91.2	91.2

[0073]

[表2]

	比較 例 1	比較 例 2	比較例 3	比較例 4	比較 例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較 例 9
TOPAS 5013S-04	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ヘンタエリスリトールトラステアレート	–	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
IRGANOX 1010	–	–	1.0	–	–	1.0	–	1.0	0.5
SUMILIZER GS	–	–	–	1.0	–	1.0	1.0	–	0.5
ステアリン酸亜鉛	–	–	–	–	0.100	–	0.100	0.100	0.020
ヘイズ値(%)	5.39	1.93	0.99	0.97	0.51	0.69	0.40	0.46	0.40
全光線透過率(%)	91.2	91.4	91.2	91.3	91.1	91.3	91.0	91.2	91.2

[0074] 表 1 に示されるとおり、実施例の樹脂組成物から得られた成形体は、ヘイズ値が低く、かつ、全光線透過率が高かった。つまり、該成形体は、高い透明性を有しながら、フローマークの発生が抑制されていた。樹脂組成物に脂肪酸アミド化合物が含まれている場合、特にヘイズ値が低く、フローマークの発生が良好に抑制されていた。

[0075] 他方、表 2 に示されるとおり、本発明の樹脂組成物の要件を満たさない比較例の樹脂組成物から得られた成形体は、全光線透過率及びヘイズ値が高かった。つまり、該成形体は透明性を有していたものの、フローマークが発生していた。

[0076] また、実施例 2 及び 3 と比較例 9 との比較から、ステアリン酸亜鉛が環状オレフィン系樹脂 100 質量部に対して 0.02 質量部であると、ヘイズ値が高くなってしまい、フローマークが発生してしまうことがわかった。

[0077] 実施例と比較例との比較から理解されるとおり、環状オレフィン系樹脂とともに、脂肪酸エステル系化合物又は脂肪酸アミド化合物と、脂肪酸金属塩と、ヒンダードフェノール系酸化防止剤と、フェニルアクリレート系化合物と、を組み合わせることでフローマークの発生抑制効果が奏され、各成分を単独で、又は一部のみ組み合わせることでこのような抑制効果は十分に奏されなかった。

[0078] <樹脂組成物の製造－2>

下記の原料成分を、二軸押出機に投入し、溶融混練して、ペレット化した

樹脂組成物を得た。各成分の配合量は表3及び4に示したとおりである。各成分の配合量は、環状オレフィン系樹脂100質量部に対する質量部として示した。

[0079] (原料成分)

環状オレフィン系樹脂：商品名「5013S-04」(TOPAS Advanced Polymers社製、ノルボルネンとエチレンとの付加共重合体、ガラス転移点138℃)

環状オレフィン系樹脂：商品名「8007S-04」(TOPAS Advanced Polymers社製、ノルボルネンとエチレンとの付加共重合体、ガラス転移点78℃)

ペンタエリスリトールテトラステアレート(脂肪酸エステル系化合物に相当する。)：日油株式会社製

オレイン酸アミド(脂肪酸アミド化合物に相当する。)：花王株式会社製

エルカ酸アミド(脂肪酸アミド化合物に相当する。)：花王株式会社製

ヒンダードフェノール系酸化防止剤：商品名「IRGANOX 1010」、BASFジャパン株式会社製

フェニルアクリレート系化合物：商品名「SUMILIZER(登録商標)GS」、住友化学株式会社製

ステアリン酸亜鉛(脂肪酸金属塩に相当する。)：日油株式会社製

[0080] (樹脂組成物の製造条件)

二軸押出機：商品名「TEX30C」、株式会社日本製鋼所製

シリンダ温度：260℃

スクリュ回転数：200rpm

押出レート：15kg/hour

[0081] <成形体の製造>

上記で得られた各樹脂組成物を、下記条件で成形し、試験片を得た。得られた試験片のヘイズ値及び全光線透過率を<樹脂組成物の製造-1>と同様の方法で測定した。その結果を表3及び4に示す。

[0082] (成形条件)

試験片：70mm×70mm×2mm t 平板

成形機：商品名「SE75D」、住友重機械工業株式会社製

シリンダ温度：270℃

スクリュ回転数：300rpm

背圧：10MPa

射出速度：150mm/sec

保圧：60MPa

金型温度：40℃

[0083] [表3]

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
TOPAS 5013S-04	40	40	40	40	40
TOPAS 8007S-04	60	60	60	60	60
ペンタエリスリールテトラステアレート	0.4	0.2	—	—	—
オレイン酸アミド [*]	—	—	0.2	—	0.1
エルカ酸アミド [*]	—	—	—	0.2	0.1
IRGANOX 1010	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5
SUMILIZER GS	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5
ステアリン酸亜鉛	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ヘイズ値(%)	1.52	1.57	1.47	1.47	1.47
全光線透過率(%)	90.8	90.9	90.9	90.9	90.9

[0084] [表4]

	比較例 10	比較例 11	比較例 12	比較例 13	比較例 14	比較例 15	比較例 16	比較例 17	比較例 18
TOPAS 5013S-04	40	40	40	40	40	40	40	40	40
TOPAS 8007S-04	60	60	60	60	60	60	60	60	60
ペンタエリスリールテトラステアレート	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2
オレイン酸アミド [*]	—	—	0.2	—	0.2	—	0.2	—	—
エルカ酸アミド [*]	—	—	—	0.2	—	0.2	—	0.2	—
IRGANOX 1010	—	0.5	—	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
SUMILIZER GS	—	0.5	0.5	0.5	—	—	0.5	0.5	0.5
ステアリン酸亜鉛	—	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	—	—	0.02
ヘイズ値(%)	2.88	2.22	1.68	1.68	1.63	1.64	1.81	1.81	1.75
全光線透過率(%)	91.1	90.8	90.9	90.9	90.9	90.9	91.0	91.0	91.0

- [0085] 表3に示されるとおり、ガラス転移点の異なる環状オレフィン系樹脂を2種配合した場合であっても、実施例の樹脂組成物から得られた成形体は、ヘイズ値が低く、かつ、全光線透過率が高かった。つまり、該成形体は、高い透明性を有しながら、フローマークの発生が抑制されていた。
- [0086] 他方、表4に示されるとおり、本発明の樹脂組成物の要件を満たさない比較例の樹脂組成物から得られた成形体は、全光線透過率及びヘイズ値が高かった。つまり、該成形体は透明性を有していたものの、フローマークが発生していた。

請求の範囲

- [請求項1] 環状オレフィン系樹脂と、脂肪酸エステル系化合物及び／又は脂肪酸アミド化合物と、脂肪酸金属塩と、ヒンダードフェノール系酸化防止剤と、フェニルアクリレート系化合物と、を含み、
前記脂肪酸金属塩の含有量は、前記環状オレフィン系樹脂 100 質量部に対して 0.02 質量部超である、樹脂組成物。
- [請求項2] 前記脂肪酸エステル系化合物は、ペンタエリスリトールテトラステアレートである、請求項 1 に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記脂肪酸アミド化合物は、オレイン酸アミド及び／又はエルカ酸アミドである、請求項 1 又は 2 に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記脂肪酸金属塩は、ステアリン酸亜鉛である、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記ヒンダードフェノール系酸化防止剤は、ペンタエリスリトールテトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕である、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記フェニルアクリレート系化合物は、2-〔1-（2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル）エチル〕-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレートである、請求項 1 から 5 のいずれかに記載の樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/030477

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L23/00(2006.01)i, C08K5/098(2006.01)i, C08K5/10(2006.01)i, C08K5/105(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i, C08K5/20(2006.01)i, C08L45/00(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)

C08L23/00, C08K5/098, C08K5/10, C08K5/105, C08K5/13, C08K5/20, C08L45/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
A	JP 2009-209298 A (Polyplastics Co., Ltd.), 17 September 2009 (17.09.2009), entire text & WO 2009/110296 A1 & TW 200940637 A	1-6
A	JP 2009-299004 A (Sumitomo Dow Ltd.), 24 December 2009 (24.12.2009), entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2009-203249 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 September 2009 (10.09.2009), entire text (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 October 2017 (30.10.17)

Date of mailing of the international search report
07 November 2017 (07.11.17)

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/JP2017/030477

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 2004-210867 A (JSR Corp.), 29 July 2004 (29.07.2004), entire text & US 2006/0154038 A1 Full text & WO 2004/060937 A1 & EP 1577329 A1 & DE 60310453 T & CA 2511589 A & BR 317210 A & KR 10-2005-0095596 A & CN 1745113 A & MX PA05006941 A & TW 200420580 A	1-6
A	WO 2007/088941 A1 (Nippon Zeon Co., Ltd.), 09 August 2007 (09.08.2007), entire text & US 2009/0023844 A1 Full text & EP 1988124 A1	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L23/00(2006.01)i, C08K5/098(2006.01)i, C08K5/10(2006.01)i, C08K5/105(2006.01)i,
C08K5/13(2006.01)i, C08K5/20(2006.01)i, C08L45/00(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. C08L23/00, C08K5/098, C08K5/10, C08K5/105, C08K5/13, C08K5/20, C08L45/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-209298 A (ポリプラスチックス株式会社) 2009.09.17, 全文 & WO 2009/110296 A1 & TW 200940637 A	1-6
A	JP 2009-299004 A (住友ダウ株式会社) 2009.12.24, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2009-203249 A (日本ゼオン株式会社) 2009.09.10, 全文 (ファミリーなし)	1-6

☒ 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	の日の後に公表された文献
「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 30.10.2017	国際調査報告の発送日 07.11.2017
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) 水野 明梨 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 2004-210867 A (J S R株式会社) 2004. 07. 29, 全文 & US 2006/0154038 A1, Full text & WO 2004/060937 A1 & EP 1577329 A1 & DE 60310453 T & CA 2511589 A & BR 317210 A & KR 10-2005-0095596 A & CN 1745113 A & MX PA05006941 A & TW 200420580 A	1-6
A	WO 2007/088941 A1 (日本ゼオン株式会社) 2007. 08. 09, 全文 & US 2009/0023844 A1, Full text & EP 1988124 A1	1-6