

(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7月26日(26.07.2018)



(10) 国際公開番号

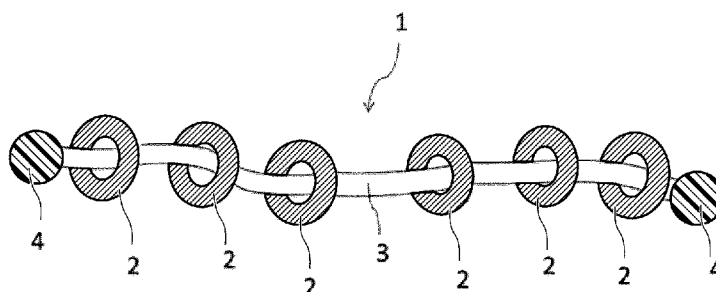
WO 2018/135523 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 43/56 (2006.01) *C08F 290/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/001175
- (22) 国際出願日: 2018年1月17日(17.01.2018)
- (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 2017-006496 2017年1月18日(18.01.2017) JP
- (71) 出願人: 住友化学株式会社
(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 佐藤 嘉記(SATO, Yoshinori); 〒7920015 愛媛県新居浜市大江町1番1号 住友化学株式会社内 Ehime (JP). 井上 直(INOUE, Nao); 〒2990195 千葉県市原市姉崎海岸5番1号 住友化学株式会社内 Chiba (JP). 坂東 晃徳(BANDO, Akinori); 〒2990195 千葉県市原市姉崎海岸5番1号 住友化学株式会社内 Chiba (JP). 石塚 健太(ISHIZUKA, Kenta); 〒2990195 千葉県市原市姉崎海岸5番1号 住友化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所(FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 中之島フェスティバルタワー・ウエスト Osaka (JP).

(54) Title: MOLDED ARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 成形体およびその製造方法

FIG.1



(57) **Abstract:** Provided is a molded article which contains a resin, has a Hermann's orientation degree f of 0.006 or more as determined in accordance with equations (1) and (2) on the basis of an azimuthal distribution curve obtained by a wide-angle X-ray diffraction measurement, and also has a haze value of less than 10%, wherein the resin has a structural unit derived from a monomer having a carbon-carbon double bond at a terminal and a structural unit derived from a polyrotaxane compound, and the polyrotaxane compound has a ring-shaped molecule which has a functional group capable of being addition-polymerized with the carbon-carbon double bond, a linear molecule which is clathrated in the ring-shaped molecule in a state such that the linear molecule is threaded through the ring-shaped molecule, and a capping group which is arranged at a terminal of the linear molecule and can prevent the detachment of the ring-shaped molecule.

(57) 要約: 樹脂を含む成形体であって、該成形体は広角X線回折測定により得られる方位角分布曲線に基づき、式(1)および(2)により求められるヘルマンの配向度 f が0.006以上であり、かつヘイズが10%未満であり、該樹脂は末端に炭素-炭素二重結合を有する単量体に由来する構造単位とポリロタキサン化合物に由来する構造単位とを有し、該ポリロタキサン化合物は該炭素-炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有する環状分子と、該環状分子によって串刺し状に包接される直鎖状分子と、該直鎖状分子の末端に配置され、該環状分子の脱離を防止するための封鎖基とを有する成形体を提供される。

(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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：成形体およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、末端に炭素－炭素二重結合を有する単量体に由来する構造単位と、ポリロタキサン化合物に由来する構造単位とを有する樹脂を含む成形体、およびその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 透明性に優れる樹脂シート等の成形体は、軽量であることから、ガラス代替品として様々な用途で使用されている。近年、より高い強度が求められる用途にも適用可能な耐衝撃性に優れる樹脂成形体が求められており、該樹脂成形体の開発が行われている。例えば、特開昭58－171918号公報（特許文献1）には、ポリメチルメタクリレートを高粘度状態で延伸倍率3倍以上に圧延することによって製造された、耐衝撃性が改善されたアクリルシートが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開昭58－171918号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1に記載のアクリルシートは、透明性に優れるものの、耐衝撃性は必ずしも満足できるものではなかった。

本発明の課題は、透明性を損なうことなく、耐衝撃性に優れる成形体およびその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明は、以下に示す成形体および成形体の製造方法を提供する。

[1] 樹脂を含む成形体であって、

前記成形体は、広角X線回折測定により得られる方位角分布曲線に基づき

、下記式（１）および下記式（２）により求められるヘルマンの配向度 f が 0.006 以上であり、かつヘイズが 10% 未満であり、

前記樹脂は、末端に炭素－炭素二重結合を有する単量体に由来する構造単位と、ポリロタキサン化合物に由来する構造単位とを有し、

前記ポリロタキサン化合物は、

前記炭素－炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有する環状分子と、

前記環状分子によって串刺し状に包接される直鎖状分子と、

前記直鎖状分子の末端に配置され、前記環状分子の脱離を防止するための封鎖基とを有する、成形体。

[化1]

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2} \quad \text{式（１）}$$

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi \, d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi \, d\phi} \quad \text{式（２）}$$

（式中、 $I(\phi)$ は広角 X 線回折測定により得られる方位角分布曲線における方位角度 ϕ での輝度を表す。）

[２] 前記炭素－炭素二重結合と付加重合し得る官能基が（メタ）アクリロイル基である、[１] に記載の成形体。

[３] 前記末端に炭素－炭素二重結合を有する単量体が（メタ）アクリル酸エステルである、[１] または [２] に記載の成形体。

[４] [１] ～ [３] のいずれかに記載の成形体を含む自動車用材料。

[５] [１] ～ [３] のいずれかに記載の成形体を含む表示窓保護板。

[６] 樹脂を含む成形体の製造方法であって、

前記樹脂は、末端に炭素－炭素二重結合を有する単量体に由来する構造単

位と、ポリロタキサン化合物に由来する構造単位とを有し、
前記ポリロタキサン化合物は、
前記炭素－炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有する環状分子と、
前記環状分子によって串刺し状に包接される直鎖状分子と、
前記直鎖状分子の末端に配置され、前記環状分子の脱離を防止するための封鎖基とを有し、
前記製造方法は、前記樹脂のガラス転移温度より 30℃低い温度以上、かつ前記樹脂の熱分解温度未満で、前記樹脂を延伸する工程を含む、成形体の製造方法。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、透明性を損なうことなく、耐衝撃性に優れる成形体を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]ポリロタキサンの基本構造を概念的に示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0008] 本明細書において、下記の用語は次のように定義されるか、または説明される。

「(メタ)アクリル酸」とは、メタクリル酸またはアクリル酸を指し、「(メタ)アクリロイル基」とは、メタクリロイル基またはアクリロイル基を指す。

「エチレン性不飽和」化合物とは、 $-CR=CH_2$ （ただし、Rは置換されていてもよいヒドロカルビル基を表す。）で表される基を有する化合物である。例えば、エチレン性不飽和カルボン酸とは、前記 $-CR=CH_2$ （ただし、Rはヒドロカルビル基を表す。）で表される基を有するカルボン酸を指す。

「ヒドロカルビル基」とは、炭化水素から1個の水素原子を除いた1価の基を指す。

「付加重合」は、連鎖重合の一つである。付加重合では、重合開始剤等に

より成長活性種（ラジカル、カチオン、アニオン）が生成され、この活性種に対する単量体の連鎖的な攻撃により反応が進行する。付加重合は、開始反応、成長反応、移動反応、および停止反応の素反応からなる反応である。

「ポリロタキサン化合物」とは、前記末端に炭素－炭素二重結合を有する単量体の該炭素－炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有する環状分子と、前記環状分子によって串刺し状に包接される直鎖状分子と、前記直鎖状分子の末端に配置され、前記環状分子の脱離を防止するための封鎖基とを有する化合物である。

「ポリロタキサン」とは、炭素－炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有さない環状分子である環状分子Aと、前記環状分子Aによって串刺し状に包接される直鎖状分子と、前記直鎖状分子の末端に配置され、前記環状分子Aの脱離を防止するための封鎖基とを有する化合物である。

[0009] <成形体>

本発明に係る成形体は、末端に炭素－炭素二重結合を有する単量体に由来する構造単位と、ポリロタキサン化合物に由来する構造単位とを有する樹脂（以下、樹脂Pともいう。）を含む。

[0010] （１）末端に炭素－炭素二重結合を有する単量体

末端に炭素－炭素二重結合を有する単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸エステル、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、エチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステル、エチレン性不飽和スルホン酸エステル、エチレン性不飽和カルボン酸アミド、エチレン性不飽和カルボン酸、エチレン性不飽和スルホン酸、エチレン性不飽和アルコールまたはそのエステル、エチレン性不飽和エーテル化合物、エチレン性不飽和アミン化合物、エチレン性不飽和シラン化合物、ハロゲン化ビニル、脂肪族共役ジエン系化合物等が挙げられる。末端に炭素－炭素二重結合を有する単量体は、１種のみを用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0011] 前記（メタ）アクリル酸エステルとしては、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルが挙げられる。前記（メタ）アクリル酸エステルは、１

種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

前記アクリル酸エステルとしては、炭素原子数1以上12以下のアルキル基、炭素原子数3以上12以下のシクロアルキル基、および炭素原子数6以上12以下のアリール基からなる群より選ばれる少なくとも一種の基を有するものが好ましく、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。前記アクリル酸エステルは、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

前記メタクリル酸エステルとしては、炭素原子数1以上12以下のアルキル基、炭素原子数3以上12以下のシクロアルキル基、および炭素原子数6以上12以下のアリール基からなる群より選ばれる少なくとも一種の基を有するものが好ましく、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル等が挙げられる。前記メタクリル酸エステルは、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0012] 前記芳香族ビニル化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-エチルスチレン、*p*-エチルスチレン、 α -クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-アミノスチレン、*p*-アセトキシスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム、 α -ビニルナフタレン、1-ビニルナフタレン-4-スルホン酸ナトリウム、2-ビニルフルオレン、2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン等が挙げられる。前記芳香族ビニル化合物は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0013] 前記シアン化ビニル化合物としては、例えば、アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -メトキシアクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロメタクリロニトリル、 α -メトキシメタクリロニトリル、シアン化ビニリデン等が挙げられる。前記シアン化ビニル化合物は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- [0014] 前記エチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステルとしては、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート等が挙げられる。前記エチレン性不飽和カルボン酸ヒドロキシアルキルエステルは、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0015] 前記エチレン性不飽和スルホン酸エステルとしては、例えば、ビニルスルホン酸アルキル、イソプレンスルホン酸アルキル等が挙げられる。前記エチレン性不飽和スルホン酸エステルは、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0016] 前記エチレン性不飽和カルボン酸アミドとしては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド、N-ブトキシエチルアクリルアミド、N-ブトキシエチルメタクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N, N-プロポキシメチルアクリルアミド、N, N-プロポキシメチルメタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、N, N-ジエチルアクリルアミド、N, N-ジエチルメタクリルアミド等が挙げられる。前記エチレン性不飽和カルボン酸アミドは、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0017] 前記エチレン性不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、無水フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等が挙げられる。前記エチレン性不飽和カルボン酸は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0018] 前記エチレン性不飽和スルホン酸としては、例えば、ビニルスルホン酸、イソプレンスルホン酸等が挙げられる。前記エチレン性不飽和スルホン酸は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0019] 前記エチレン性不飽和アルコールまたはそのエステルとしては、例えば、

アリルアルコール、メタリルアルコール、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、酢酸アリル、カプロン酸メタリル、ラウリン酸アリル、安息香酸アリル、アルキルスルホン酸ビニル、アルキルスルホン酸アリル、アリールスルホン酸ビニル、およびこれらのエステル等が挙げられる。前記エチレン性不飽和アルコールまたはそのエステルは、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0020] 前記エチレン性不飽和エーテル化合物としては、例えば、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、メチルアリルエーテル、エチルアリルエーテル等が挙げられる。前記エチレン性不飽和エーテル化合物は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0021] 前記エチレン性不飽和アミン化合物としては、例えば、ビニルジメチルアミン、ビニルジエチルアミン、ビニルジフェニルアミン、アリルジメチルアミン、メタアリルジエチルアミン等が挙げられる。前記エチレン性不飽和アミン化合物は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0022] 前記エチレン性不飽和シラン化合物としては、例えば、ビニルトリエチルシラン、メチルビニルジクロロシラン、ジメチルアリルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン等が挙げられる。前記エチレン性不飽和シラン化合物は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0023] 前記ハロゲン化ビニルとしては、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、1,2-ジクロロエチレン、臭化ビニル、臭化ビニリデン、1,2-ジブロモエチレン等が挙げられる。前記ハロゲン化ビニルは、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0024] 前記脂肪族共役ジエン系化合物としては、例えば、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、2-ネオペンチル-1,3-ブタジエン、2-クロロ-1,3-ブタジエン、1,2-ジクロロ-1,3-ブタジエン、2,3-ジクロロ-1,3-ブタジエン、2-ブロモ-1,3-ブタジエン、2-シアノ-1,3-ブタ

ジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、3-メチル-1, 3-ペンタジエン、4-メチル-1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ペンタジエン、2, 4-ジメチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、2-メチル-1, 3-ヘキサジエン、3-メチル-1, 3-ヘキサジエン、4-メチル-1, 3-ヘキサジエン、5-メチル-1, 3-ヘキサジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ヘキサジエン、2, 4-ジメチル-1, 3-ヘキサジエン、2, 5-ジメチル-1, 3-ヘキサジエン、3, 4-ジメチル-1, 3-ヘキサジエン、3, 5-ジメチル-1, 3-ヘキサジエン等が挙げられる。前記脂肪族共役ジエン系化合物は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0025] 末端に炭素-炭素二重結合を有する単量体は、成形体の透明性および耐衝撃性を高める観点から、好ましくは（メタ）アクリル酸エステルである。

[0026] (2) ポリロタキサン化合物

ポリロタキサン化合物とは、前記末端に炭素-炭素二重結合を有する単量体の該炭素-炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有する環状分子と、前記環状分子によって串刺し状に包接される直鎖状分子と、前記直鎖状分子の末端に配置され、前記環状分子の脱離を防止するための封鎖基とを有する化合物である。

図1は、前記ポリロタキサン化合物の基本構造を概念的に示す模式図である。図1において、ポリロタキサン化合物1は、直鎖状分子3と、炭素-炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有する環状分子2と、直鎖状分子3の両末端に配置された封鎖基4とを有する。

直鎖状分子3が環状分子2の開口部を貫通して、環状分子2によって包接されている。図1に示される状態、すなわち、直鎖状分子3が環状分子2の開口部を貫通している状態を、本明細書では「直鎖状分子が串刺し状に包接されている」と定義する。

[0027] ポリロタキサン化合物は、炭素-炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有する環状分子を1つ有していても、複数有していてもよい。炭素-炭素二

重結合と付加重合し得る官能基を有する環状分子は、例えば、後述の環状分子Aに炭素－炭素二重結合と付加重合し得る官能基を付与したものである。

炭素－炭素二重結合と付加重合し得る官能基としては、例えば、ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等が挙げられ、好ましくは、メタクリロイル基である。なお、水酸基は、炭素－炭素二重結合と付加重合し得る官能基に包含されない。炭素－炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有する環状分子は、上記官能基を1つ有していても、2種以上有していてもよく、炭素－炭素二重結合と付加重合し得る官能基以外の基を有していてもよい。

[0028] 前記炭素－炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有する環状分子によって前記直鎖状分子が串刺し状に包接される際、前記炭素－炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有する環状分子が前記直鎖状分子によって串刺しにされる最大の量を1とした場合、前記炭素－炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有する環状分子は、好ましくは0.001以上0.6以下、より好ましくは0.01以上0.5以下、さらに好ましくは0.05以上0.4以下の量で前記直鎖状分子によって串刺しにされる。

[0029] 直鎖状分子は、炭素－炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有する環状分子に串刺し状に包接され得るものであればよい。

直鎖状分子の例としては、例えば、ポリビニルアルコール；ポリビニルピロリドン；ポリ（メタ）アクリル酸；セルロース系樹脂（カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等）；ポリアクリルアミド；ポリエチレンオキサイド；ポリエチレングリコール；ポリプロピレングリコール；ポリビニルアセタール系樹脂；ポリビニルメチルエーテル；ポリアミン；ポリエチレンイミン；カゼイン；ゼラチン；でんぷん等；その他、以上に示した重合体（樹脂）の共重合体が挙げられる。

直鎖状分子の他の例としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、およびその他オレフィン系単量体との共重合体等のポリオレフィン系樹脂；ポリエステル樹脂；ポリ塩化ビニル樹脂；ポリスチレン、アクリロニトリル

ースチレン共重合体等のポリスチレン系樹脂；ポリメチルメタクリレート、（メタ）アクリル酸エステル共重合体、アクリロニトリル－メチルアクリレート共重合体等の（メタ）アクリル系樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリウレタン樹脂；塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体；ポリビニルブチラル樹脂；その他、以上に示した重合体（樹脂）の誘導体または変性体が挙げられる。

直鎖状分子のさらに他の例としては、例えば、ポリイソブチレン；ポリテトラヒドロフラン；ポリアニリン；アクリロニトリル－ブタジエーン－スチレン共重合体（ABS樹脂）；ナイロン等のポリアミド類；ポリイミド類；ポリイソプレン、ポリブタジエン等のポリジエン類；ポリジメチルシロキサン等のポリシロキサン類；ポリスルホン類；ポリイミン類；ポリ無水酢酸類；ポリ尿素類；ポリスルフィド類；ポリフォスファゼン類；ポリケトン類；ポリフェニレン類；ポリハロオレフィン類；その他、以上に示した重合体（樹脂）の誘導体等が挙げられる。

直鎖状分子は、好ましくはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラヒドロフラン、ポリジメチルシロキサン、ポリエチレン、またはポリプロピレンであり、より好ましくはポリエチレングリコールである。

直鎖状分子は、前記炭素－炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有していてもよい。

[0030] 直鎖状分子の重量平均分子量は、5000以上500000以下であることが好ましく、8000以上100000以下であることがより好ましく、10000以上100000以下であることがさらに好ましい。

ある実施形態において、直鎖状分子の重量平均分子量は、好ましくは21000以上100000以下であり、より好ましくは25000以上100000以下である。

重量平均分子量が上記の範囲の直鎖状分子を有するポリロタキサン化合物を用いることで、より耐衝撃性に優れる成形体を得ることができる。また、直鎖状分子の重量平均分子量を適切に選択することにより、成形体の透明性

を向上させ得る。

直鎖状分子の重量平均分子量は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で、分子量が既知の直鎖状分子を標準試薬として用い、溶出時間と分子量から検量線を作成することで、測定することができる。前記直鎖状分子は、溶媒に溶解させて用い、検出器にはRI検出器を用いる。

[0031] 封鎖基は、前記直鎖状分子の末端に配置され、前記炭素－炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有する環状分子の脱離を防止することができれば、特に限定されない。

封鎖基としては、例えば、ジニトロフェニル基類（2，4－ジニトロフェニル基、3，5－ジニトロフェニル基等）、ジアルキルフェニル基類、シクロデキストリン類の構造を有する基、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類の構造を有する基、ピレン類の構造を有する基、置換ベンゼン類の構造を有する基（アルキルベンゼン、アルキルオキシベンゼン、フェノール、ハロベンゼン、シアノベンゼン、安息香酸、アミノベンゼン等の構造を有する基）、置換されていてもよい多核芳香族類の構造を有する基、ステロイド類の構造を有する基、およびこれらの誘導体または変性体の構造を有する基等が挙げられる。

封鎖基は、好ましくはジニトロフェニル基類、シクロデキストリン類の構造を有する基、アダマンタン基類、トリチル基類、フルオレセイン類の構造を有する基、またはピレン類の構造を有する基であり、より好ましくはアダマンタン基類である。

[0032] （3）ポリロタキサン化合物の製造方法

ポリロタキサン化合物の製造方法としては、例えば、

（i）塩基性化合物または触媒存在下で、ポリロタキサンと、炭素－炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有する化合物（以下、化合物Xと称する。）とを反応させる方法、および

（ii）炭素－炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有する環状分子を

用いて、特許第3475252号公報、国際公開第2009/136618号公報、特許第3968414号公報等に記載の方法により製造する方法等が挙げられる。

[0033] 前記(i i)で用いる炭素-炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有する環状分子としては、1, 3, 5, 7-テトラビニル-1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンや、特許第3968414号公報、特開平6-299119号公報、国際公開第2013/094421号公報に記載の化合物等が挙げられる。これらの化合物は、例えば、1, 2-フェニレンビス(オキシエチレンオキシエチレンオキシエチレン)ジトシレート等の-C₂H₄O-骨格を有するクラウンエーテル前駆体と、炭素-炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有するジヒドロキシベンゼン誘導体とを、炭酸セシウム存在下で反応させる方法；ジクロロシラン化合物を酸または塩基存在下で反応させる方法；国際公開第2013/094421号公報に記載の方法等により製造することができる。

[0034] 上述のように、前記(i)で用いるポリロタキサンは、環状分子A(炭素-炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有さない環状分子)と、前記環状分子Aによって串刺し状に包接される直鎖状分子と、前記直鎖状分子の末端に配置され、前記環状分子Aの脱離を防止するための封鎖基とを有する化合物である。その基本構造は、環状分子が炭素-炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有さないこと以外は図1と同様である。

ポリロタキサンの直鎖状分子および封鎖基の例示は、前述のポリロタキサン化合物における直鎖状分子および封鎖基と同様である。

[0035] 環状分子Aとしては、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、 γ -シクロデキストリン、ジメチルシクロデキストリン、グルコシルシクロデキストリンおよびこれらの誘導体等のシクロデキストリン類；シクロフラクタン、水酸基を有するジベンゾ-24-クラウン-8-エーテル誘導体、イソシアネート基を有するジベンゾ-24-クラウン-8-エーテル誘導体等の化合物Xと反応し得るクラウンエーテル類；水酸基を有する環状シロ

キサン、イソシアネート基を有する環状シロキサン等の化合物Xと反応し得る環状シロキサン類等を挙げることができる。

化合物Xと反応し得るクラウンエーテル類や環状シロキサン類として、特許第3968414号公報や特開平6-299119号公報に記載の化合物も挙げられる。ポリロタキサンは、環状分子Aを1種または2種以上有していてもよい。

環状分子Aとしては、 α -シクロデキストリン、 β -シクロデキストリン、または γ -シクロデキストリンが好ましく、 α -シクロデキストリンがより好ましい。

[0036] 前記ポリロタキサンの製造方法は、例えば特許第3475252号公報、国際公開第2009/136618号公報等の開示されている。

[0037] 前記(i)で用いる化合物Xとしては、例えば、ビニル基、アクリロイル基、およびメタクリロイル基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有する化合物等が挙げられる。

化合物Xとしては、より具体的には、ビニル基、アクリロイル基、およびメタクリロイル基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有する塩化物、ビニル基、アクリロイル基、およびメタクリロイル基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有するイソシアネート化合物、ビニル基、アクリロイル基、およびメタクリロイル基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有するイソチオシアネート化合物、ビニル基、アクリロイル基、およびメタクリロイル基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つと水酸基とを有する化合物等が挙げられる。

[0038] ビニル基、アクリロイル基、およびメタクリロイル基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有する塩化物としては、5-クロロ1-ペンテン、4-クロロ-1-ブテン、アシルクロライド、アクリロイルクロライド、2-クロロエチルアクリレート、メタクリロイルクロライド、2-クロロエチルメタクリレート等が挙げられる。

[0039] ビニル基、アクリロイル基、およびメタクリロイル基からなる群より選ば

れる基を少なくとも一つ有するイソシアネート化合物としては、4-シアノー-1-ブテン、アリルイソシアナート、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-アクリロイルオキシイソプロピルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシイソプロピルイソシアネート、2-(2'-メタクリロイルオキシエチル)オキシエチルイソシアネート等が挙げられる。

[0040] ビニル基、アクリロイル基、およびメタクリロイル基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ有するイソチオシアネート化合物としては、4-イソチオシアナー-1-ブテン、アリルイソチオシアネート、2-アクリロイルオキシエチルイソチオシアネート、2-アクリロイルオキシイソプロピルイソチオシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソチオシアネート、2-メタクリロイルオキシイソプロピルイソチオシアネート、2-(2'-メタクリロイルオキシエチル)オキシエチルイソチオシアネート等が挙げられる。

[0041] ビニル基、アクリロイル基、およびメタクリロイル基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つと水酸基とを有する化合物としては、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、4-ペンテン-1-オール、3-ブテン-1-オール、アリルアルコール、2-ヒドロキシメチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシメチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。

[0042] 化合物Xは、好ましくは、アクリロイル基を有する塩化物、アクリロイル基を有するイソシアネート化合物、アクリロイル基を有するイソチオシアネート化合物、アクリロイル基と水酸基とを有する化合物、メタクリロイル基を有する塩化物、メタクリロイル基を有するイソシアネート化合物、メタクリロイル基を有するイソチオシアネート化合物、またはメタクリロイル基と水酸基とを有する化合物であり、より好ましくは、メタクリロイル基を有するイソシアネート化合物である。

[0043] 前記(i)で用いる塩基性化合物としては、例えば、トリエチルアミン、ピリジン、N,N-ジメチル-4-アミノピリジン等が挙げられる。

前記(i)で用いる触媒としては、例えば、ジラウリン酸ジブチルスズ、オクチル酸スズ、オクチル酸ビスマス、オクチル酸亜鉛、オクチル酸鉛、デカン酸ビスマス、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン等が挙げられる。

[0044] 前記(i)の方法において、必要に応じて、ポリロタキサンと化合物Xのいずれとも反応する化合物(以下、化合物Yと称する。)を用いてもよい。すなわち、ポリロタキサンと化合物Yを反応させて得られた生成物と、化合物Xとを反応させて、ポリロタキサン化合物を製造してもよい。

[0045] 化合物Yとしては、2つ以上のイソシアネート基を有する化合物、2つ以上のイソチオシアネート基を有する化合物、ラクトン、オキサシクロアルカン等が挙げられる。化合物Yは、1種のみを用いてもよく、2種以上用いてもよい。

[0046] 2つ以上のイソシアネート基を有する化合物としては、例えば、脂肪族イソシアネート、脂環族イソシアネート、芳香脂肪族イソシアネート、芳香族イソシアネート等が挙げられる。2つ以上のイソシアネート基を有する化合物は、1種のみを用いてもよく、2種以上用いてもよい。

脂肪族イソシアネートとしては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、1,2-プロピレンジイソシアネート、1,2-ブチレンジイソシアネート、2,3-ブチレンジイソシアネート、1,3-ブチレンジイソシアネート、2,4,4-または2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、2,6-ジイソシアナトヘキサン酸メチル(慣用名:リジンジイソシアネート)等の脂肪族ジイソシアネート; 2,6-ジイソシアナトヘキサン酸2-イソシアナトエチル、1,6-ジイソシアナト-3-イソシアナトメチルヘキサン、1,4,8-トリイソシアナトオクタン、1,6,11-トリイソシア

ナトウンデカン、1, 8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン、1, 3, 6-トリイソシアナトヘキサン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアナト-5-イソシアナトメチルオクタン等の脂肪族トリイソシアネート等を挙げることができる。脂肪族イソシアネートは、1種のみを用いてもよく、2種以上用いてもよい。

[0047] 脂環族イソシアネートとしては、例えば、1, 3-シクロペンテンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサンジイソシアネート、3-イソシアナトメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（慣用名：イソホロンジイソシアネート）、4-メチル-1, 3-シクロヘキシレンジイソシアネート（慣用名：水添TDI）、2-メチル-1, 3-シクロヘキシレンジイソシアネート、1, 3-若しくは1, 4-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（慣用名：水添キシリレンジイソシアネート）若しくはその混合物、メチレンビス（4, 1-シクロヘキサンジイル）ジイソシアネート（慣用名：水添MDI）、ノルボルナンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート；1, 3, 5-トリイソシアナトシクロヘキサン、1, 3, 5-トリメチルイソシアナトシクロヘキサン、2-（3-イソシアナトプロピル）-2, 5-ジ（イソシアナトメチル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタン、2-（3-イソシアナトプロピル）-2, 6-ジ（イソシアナトメチル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタン、3-（3-イソシアナトプロピル）-2, 5-ジ（イソシアナトメチル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタン、5-（2-イソシアナトエチル）-2-イソシアナトメチル-3-（3-イソシアナトプロピル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタン、6-（2-イソシアナトエチル）-2-イソシアナトメチル-3-（3-イソシアナトプロピル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタン、5-（2-イソシアナトエチル）-2-イソシアナトメチル-2-（3-イソシアナトプロピル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタン、6-（2-イソシアナトエチル）-2-イソシアナトメチル-2-（3-イソシアナトプロピル）-ビスクロ（2, 2, 1）ヘプタン等の脂環族ト

リイソシアネートが挙げられる。脂環族イソシアネートは、1種のみを用いてもよく、2種以上用いてもよい。

[0048] 芳香脂肪族イソシアネートとしては、例えば、メチレンビス(4, 1-フェニレン)ジイソシアネート(慣用名: MDI)、1, 3-若しくは1, 4-キシリレンジイソシアネートまたはその混合物、 ω , ω' -ジイソシアナト-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-または1, 4-ビス(1-イソシアナト-1-メチルエチル)ベンゼン(慣用名: テトラメチルキシリレンジイソシアネート)またはその混合物等の芳香脂肪族ジイソシアネート; 1, 3, 5-トリイソシアナトメチルベンゼン等の芳香脂肪族トリイソシアネート等を挙げることができる。芳香脂肪族イソシアネートは、1種のみを用いてもよく、2種以上用いてもよい。

[0049] 芳香族イソシアネートとしては、例えば、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート(慣用名: 2, 4-TDI)若しくは2, 6-トリレンジイソシアネート(慣用名: 2, 6-TDI)またはその混合物、4, 4'-トルイジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート; トリフェニルメタン-4, 4', 4''-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアナトベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアナトトルエン等の芳香族トリイソシアネート; 4, 4'-ジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネート等の芳香族テトライソシアネート等を挙げることができる。芳香族イソシアネートは、1種のみを用いてもよく、2種以上用いてもよい。

[0050] 2つ以上のイソチオシアナート基を有する化合物としては、例えば、モノメチレンジイソチオシアナート、ジメチレンジイソチオシアナート、トリメチレンジイソチオシアナート、テトラメチレンジイソチオシアナート、ペンタメチレンジイソチオシアナート、ヘキサメチレンジイソチオシアナート、トルエンジイソチオシアナート、キシレンジイソチオシアナート、トリレン

ジイソチオシアナート、1, 3-ビス（イソチオシアナトメチル）シクロヘキサン等を挙げることができる。2つ以上のイソチオシアナート基を有する化合物は、1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。2つ以上のイソチオシアナート基を有する化合物と前記2つ以上のイソシアネート基を有する化合物とを併用してもよい。

[0051] ラクトンとしては、 α -アセトラクトン、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等が挙げられる。

[0052] オキサシクロアルカンとしては、オキサシクロプロパン、オキサシクロブタン、オキサシクロヘキサン等が挙げられる。

[0053] ポリロタキサンと化合物Xと、必要に応じて化合物Yとを反応させることで、環状分子Aと化合物Xと、必要に応じて化合物Yとが反応し、炭素-炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有する環状分子を得ることができる。例えば、環状分子Aがシクロデキストリン類であるポリロタキサンを用いた場合、シクロデキストリン類と、化合物X（必要に応じて化合物Y）とが反応し、炭素-炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有するシクロデキストリン類を得ることができる。

また、直鎖状分子として水酸基を有する化合物を含むポリロタキサン化合物を用いた場合、化合物X（必要に応じて化合物Y）は、環状分子Aだけでなく直鎖状分子と反応する。これにより、炭素-炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有する環状分子と、炭素-炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有する直鎖状分子とを含むポリロタキサン化合物を得ることができる。

[0054] 炭素-炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有する環状分子として炭素-炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有するシクロデキストリン類を有するポリロタキサン化合物において、炭素-炭素二重結合と付加重合し得る官能基の数は、シクロデキストリン類を有するポリロタキサンに含まれる水酸基が有する水素原子の数100%に対して、1%以上60%以下であることが好ましく、4%以上20%以下であることがより好ましい。

官能基の数が過度に少ないと末端に炭素-炭素二重結合を有する単量体と

の反応が十分に進行せず、成形体の透明性が損なわれるおそれがある。また、官能基の数が過度に多いと成形体の外観が悪くなるおそれがある。

シクロデキストリン類を有するポリロタキサンに含まれる水酸基が有する水素原子の数（すなわち、水酸基価）は、J I S K 0070に基づいて測定することができる。

環状分子がシクロデキストリン類以外である場合においても、ポリロタキサン化合物において、炭素－炭素二重結合と付加重合し得る官能基の数は、上記の範囲内であることが好ましい。

[0055] (4) 樹脂P

樹脂Pは、末端に炭素－炭素二重結合を有する単量体に由来する構造単位と、ポリロタキサン化合物に由来する構造単位とを有する樹脂である。

樹脂Pにおけるポリロタキサン化合物に由来する構造単位の含有量は、末端に炭素－炭素二重結合を有する単量体に由来する構造単位とポリロタキサン化合物に由来する構造単位との合計量100質量%に対して、3質量%以上であることが好ましく、5質量%以上50質量%以下であることがより好ましく、10質量%以上50質量%以下であることがさらに好ましい。

また、樹脂Pにおける末端に炭素－炭素二重結合を有する単量体に由来する構造単位の含有量は、末端に炭素－炭素二重結合を有する単量体に由来する構造単位とポリロタキサン化合物に由来する構造単位との合計量100質量%に対して、97質量%以下であることが好ましく、50質量%以上95質量%以下であることが好ましく、50質量%以上90質量%以下であることがさらに好ましい。

末端に炭素－炭素二重結合を有する単量体に由来する構造単位の含有量、およびポリロタキサン化合物に由来する構造単位の含有量を、上記の範囲にした樹脂Pを用いることで、透明性を損なうことなく、耐衝撃性に優れる成形体を得ることができる。

[0056] 樹脂Pは、光照射による重合または重合開始剤を用いる重合により、末端に炭素－炭素二重結合を有する単量体およびポリロタキサン化合物を重合さ

せることによって製造することができる。

前記重合開始剤としては、アゾ系開始剤（例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）等）、過酸化物系開始剤（ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等）、有機過酸化物とアミン類とを組み合わせたレドックス系開始剤等が挙げられる。樹脂Pの製造においては、透明性に優れる成形体を得られるように、使用する末端に炭素-炭素二重結合を有する単量体に応じて、適切な重合方法（光照射、加熱等）や重合開始剤の種類等が適宜選択される。

重合時に前記重合開始剤を使用する場合、前記重合開始剤の使用量は、重合時に使用する前記末端に炭素-炭素二重結合を有する単量体と前記ポリロタキサン化合物の合計量100質量部に対して、好ましくは0.01質量部以上1質量部以下であり、より好ましくは0.01質量部以上0.5質量部以下である。

[0057] 樹脂Pは通常、非晶性の樹脂である。樹脂Pのガラス転移温度は、例えば100℃以上150℃以下であり、成形体の耐衝撃性の観点から、好ましくは110℃以上130℃以下である。

樹脂Pの熱分解温度は、例えば260℃以上であり、成形体の耐熱性の観点から、好ましくは280℃以上である。

以下、樹脂Pのガラス転移温度をガラス転移温度 T_g ともいう。

樹脂Pのガラス転移温度 T_g は、JIS K 7121に基づき、DSC（示差走査熱量測定）によって求められる中間点ガラス転移温度である。

樹脂Pの熱分解温度は、JIS K 7120に基づき、TGA（熱重量測定）によって求められる第一次開始温度である。

[0058] （5）成形体

本発明に係る成形体は樹脂Pを含むものであり、透明性および耐衝撃性に優れ得る。

前記成形体は、耐衝撃性の観点から、樹脂Pを50質量%以上含むことが好ましく、70質量%以上含むことがより好ましく、90質量%以上含むこ

とがさらに好ましい。最も好ましくは、前記成形体は、樹脂Pからなる（樹脂Pの含有量：100質量%）。前記成形体における樹脂Pの含有量は、100質量%未満、95質量%以下、または90質量%以下であってもよい。

[0059] 本発明に係る成形体は、本発明の効果を阻害しない範囲で、公知の添加剤を含んでいてもよい。

前記添加剤としては、例えば、耐候性向上のための紫外線吸収剤（ヒンダードアミン系化合物等）、変色や黄変防止のための酸化防止剤（フェノール系化合物、リン系化合物等）、分子量制御のための連鎖移動剤（メチルメルカプタン、*n*-ブチルメルカプタン、*t*-ブチルメルカプタンのような直鎖または分岐したアルキルメルカプタン化合物等）、難燃性付与のための難燃剤、着色剤等が挙げられる。

[0060] 本発明に係る成形体は、ヘルマンの配向度 f が0.006以上である。これにより、耐衝撃性に優れる成形体を提供することができる。

本発明に係る成形体は、耐衝撃性の観点から、ヘルマンの配向度 f が好ましくは0.008以上であり、より好ましくは0.010以上である。

本発明に係る成形体は通常、ヘルマンの配向度 f が1.0以下であり、成形体の寸法安定性の観点から、好ましくは0.6以下であり、より好ましくは0.2以下である。

本発明に係る成形体は、ヘルマンの配向度 f が好ましくは0.006以上1.0以下であり、より好ましくは0.008以上0.6以下であり、さらに好ましくは0.010以上0.2以下である。

例えば特定の条件での延伸処理により、0.006以上のヘルマンの配向度 f を成形体に付与することができる。

[0061] ヘルマンの配向度 f は、以下の方法によって求められる。

ヘルマンの配向度 f は、広角X線回折（WAXD: Wide Angle X-ray Diffraction）により求められる。成形前の寸法に対する成形後の寸法の比が最大となる方向（MD）を長辺、成形前の寸法に対する成形後の寸法の比が最小となる方向（ND）を短辺とする長方形の

板を成形体から切り出し、これを測定用試料とする。得られた測定用試料の厚みは約 1 mm とする。

下記の X 線回折装置を用い、得られた測定用試料の MD の長辺と ND の短辺とを有する面に対して垂直な方向から、下記の X 線出力条件で X 線を測定用試料の一方の MD の長辺と ND の短辺とを有する面に照射し、透過法での回折像の撮像およびダイレクトビームの透過光強度 A_s の測定を行う。

X 線回折装置：(株) リガク製の「NANO-VIEWER」

X 線出力条件：Cu ターゲット、40 kV、20 mA

- [0062] 得られた回折像から、回折角度 $2\theta = 13.4^\circ$ 付近のピークに関して、 $2\theta = 12.6 \sim 14.2^\circ$ の範囲の平均強度を求めることにより、未補正方位角分布曲線（方位角度（ ϕ ）－強度分布曲線） $I_s(\phi)$ を算出する。未補正方位角分布曲線とは、バックグラウンド補正を実施する前の方位角分布曲線をいう。X 線の光軸上から得られた測定用試料を取り外した事以外は同じ条件で測定を行い、バックグラウンドの方位角分布曲線 $I_B(\phi)$ の算出およびダイレクトビームの透過光強度 A_B の測定を行う。下記式（3）に基づいて透過率補正を行った上で、上記の未補正方位角分布曲線からバックグラウンドを除去して、バックグラウンド補正後の方位角分布曲線（以下、単に「方位角分布曲線」とする。） $I(\phi)$ を得る。

[0063] [化2]

$$I(\phi) = \frac{I_s(\phi)}{A_s} - \frac{I_B(\phi)}{A_B} \quad \text{式 (3)}$$

- [0064] 方位角分布曲線におけるピークは配向性ピークであり、本測定においては、測定用試料の MD を鉛直方向に設置し、水平方向に現れる配向性ピークの最大強度における方位角度を 0 ラジアンとする。配向性ピークの最大強度における方位角度（0 ラジアンと π ラジアン）は、MD に配向した成分に由来する。得られた方位角分布曲線から、下記式（1）および下記式（2）に従ってヘルマンの配向度 f を求める。

[0065] [化3]

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2} \quad \text{式 (1)}$$

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi \, d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi \, d\phi} \quad \text{式 (2)}$$

(式中、 $I(\phi)$ は広角X線回折測定により得られる方位角分布曲線における方位角度 ϕ での輝度を表す。)

[0066] 成形体のヘルマンの配向度 f は、後述する延伸する工程における延伸倍率、延伸温度、延伸速度、延伸後の冷却速度、成形体を形成する樹脂の組成を変更することにより、調整することができる。

例えば、延伸速度を大きくするほど、ヘルマンの配向度 f は大きくなる傾向があり、延伸温度を低くするほどヘルマンの配向度 f は大きくなる傾向がある。また、プレス延伸法により成形体を製造する場合、厚み方向の延伸倍率を大きくするほどヘルマンの配向度 f は大きくなる傾向があり、延伸後の冷却工程において、冷却速度が速いほどヘルマンの配向度 f は大きくなる傾向がある。

[0067] 本発明に係る成形体は、3 mm厚で測定したヘイズが10%未満である。これにより、透明性に優れる成形体を提供することができる。

本発明に係る成形体は、透明性の観点から、ヘイズが好ましくは6%以下であり、より好ましくは4%以下である。

本発明に係る成形体は、ヘイズが0.01%以上又は0.1%以上であってもよい。

[0068] 成形体のヘイズは、該成形体に光を入射させ、JIS K 7136に準拠したヘイズメーターを用いて測定する。

[0069] 本発明に係る成形体の形状は特に制限されず、例えば、板状、シート状、フィルム状、製品そのものの形状、製品に用いられる部品そのものの形状等が挙げられる。

本発明に係る成形体を加工して、所望する製品、部品（部材）を得てもよい。

[0070] ある実施形態において、前記成形体は、板、シートまたはフィルムである。板、シートまたはフィルムの幅および長さは特に制限されない。板、シートまたはフィルムは、例えば、長尺物またはその巻回物である。板、シートまたはフィルムの厚みは、例えば10 μ m以上50 mm以下であり、0.1 mm以上10 mm以下または0.5 mm以上4 mm以下であってもよい。

本発明に係る成形体は、前記板、シートまたはフィルムから裁断された板片、シート片またはフィルム片であってもよい。

[0071] 本発明に係る成形体を用いて、種々の樹脂製品または樹脂部品を作製することができる。樹脂製品または樹脂部品としては、例えば、自動車用材料、表示窓保護板等が挙げられる。

自動車用材料としては、例えば、リアランプカバーや、フロントガラス、サイドガラス、リアガラス等の自動車用窓等が挙げられる。

表示窓保護板とは、文字情報や画像情報等を表示するための窓（ディスプレイ）が存在する電子機器に使用するものであり、前記窓（ディスプレイ）を保護するものである。前記電子機器としては、携帯電話、スマートフォン、パソコン、タブレット、デジタルカメラ、ビデオカメラ、携帯型ゲーム、ポータブルオーディオプレイヤー等が挙げられる。

[0072] 自動車用材料、表示窓保護板等の樹脂製品または樹脂部品は、例えば、本発明に係る成形体である前記板、シートまたはフィルムを所望の形状およびサイズに裁断することによって、あるいはさらに加工を加えて（例えば、形状の調整等）作製することができる。

[0073] <成形体の製造方法>

本発明に係る成形体の製造方法は、樹脂Pを、前記樹脂Pのガラス転移温

度より 30℃低い温度以上、かつ前記樹脂 P の熱分解温度未満で延伸する工程を含む。

本発明に係る成形体の製造方法は、前記本発明に係る成形体を製造するための方法として好適である。

[0074] 第 1 の実施形態において、成形体の製造方法は、

末端に炭素－炭素二重結合を有する単量体およびポリロタキサン化合物を重合して樹脂 P を製造する工程と、

得られた樹脂 P を、該樹脂 P のガラス転移温度以上に加熱する工程と、

加熱した樹脂 P を、樹脂 P のガラス転移温度より 30℃低い温度以上、かつ樹脂 P の熱分解温度以下で延伸する工程と、

を含む。

末端に炭素－炭素二重結合を有する単量体およびポリロタキサン化合物を重合する方法としては、例えば、ガラスセルを用いた注液重合法（キャスト重合法）等が挙げられる。

前記成形体の製造方法は、延伸する工程により得られた成形体（延伸成形体）を、延伸時の負荷をかけた状態で、延伸する工程時の温度未満、かつ樹脂 P のガラス転移温度未満に冷却する工程をさらに含むことができる。

前記成形体の製造方法は、加熱する工程の前に、または加熱する工程を実施しながら、樹脂 P 以外の樹脂、前述の添加剤等の他の配合成分と、樹脂 P とを混合または混練する工程をさらに含むことができる。

前記成形体が樹脂 P と樹脂 P 以外の樹脂とを含む場合、前記樹脂 P のガラス転移温度、前記樹脂 P の熱分解温度はそれぞれ、樹脂 P と樹脂 P 以外の樹脂との混合物または混練物のガラス転移温度、樹脂 P と樹脂 P 以外の樹脂との混合物または混練物の熱分解温度と読み替えられる。

[0075] 第 2 の実施形態において、成形体の製造方法は、

末端に炭素－炭素二重結合を有する単量体およびポリロタキサン化合物を重合して樹脂 P を製造する工程と、

得られた樹脂 P を成形して未延伸成形体を製造する工程と、

得られた未延伸成形体を、樹脂Pのガラス転移温度以上に加熱する工程と、

加熱した未延伸成形体を、樹脂Pのガラス転移温度より30℃低い温度以上、かつ樹脂Pの熱分解温度以下で延伸する工程と、を含む。

末端に炭素-炭素二重結合を有する単量体およびポリロタキサン化合物を重合する方法としては、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法等が挙げられる。

未延伸成形体を製造するための成形方法としては、例えば、押出成形法、射出成形法、熱板プレス成形法等が挙げられる。

未延伸成形体の形状は特に制限されないが、好ましくは板状、シート状またはフィルム状である。

前記成形体の製造方法は、延伸する工程により得られた成形体（延伸成形体）を、延伸時の負荷をかけた状態で、延伸する工程時の温度未満、かつ樹脂Pのガラス転移温度未満に冷却する工程をさらに含むことができる。

前記成形体の製造方法は、未延伸成形体を製造する工程の前に、樹脂P以外の樹脂、前述の添加剤等の他の配合成分と、樹脂Pとを混合または混練する工程をさらに含むことができる。

前記成形体が樹脂Pと樹脂P以外の樹脂とを含む場合、前記樹脂Pのガラス転移温度、前記樹脂Pの熱分解温度はそれぞれ、樹脂Pと樹脂P以外の樹脂との混合物または混練物のガラス転移温度、樹脂Pと樹脂P以外の樹脂との混合物または混練物の熱分解温度と読み替えられる。

[0076] 前記第1および第2の実施形態に係る製造方法のように、特定の温度条件で延伸する工程を含む製造方法により、ヘルマンの配向度 f が0.006以上となる、耐衝撃性に優れる成形体を得ることができる。

[0077] 前記延伸する工程における延伸温度は、樹脂Pのガラス転移温度より30℃低い温度以上、かつ樹脂Pの熱分解温度以下である。

延伸温度とは、延伸する工程の金型温度（ダイ温度）または、延伸槽の槽

内温度の温度をいう。

延伸温度は、樹脂Pのガラス転移温度を $T_g b$ (°C) とするとき、 $(T_g b - 30)$ °C以上 $(T_g b + 90)$ °C以下であることが好ましく、 $(T_g b - 25)$ °C以上 $(T_g b + 80)$ °C以下であることがより好ましく、 $(T_g b - 20)$ °C以上 $(T_g b + 60)$ °C以下であることがさらに好ましく、 $(T_g b - 15)$ °C以上 $(T_g b + 40)$ °C以下であることがなおさらに好ましく、 $(T_g b - 10)$ °C以上 $(T_g b + 30)$ °C以下であることが特に好ましい。延伸温度が過度に低いと、白化し成形体の外観が悪くなるおそれがあり、また、割れが生じて成形体の外観が悪くなるおそれがあり、延伸時の温度が高いと、樹脂Pが十分に配向せず、ヘルマンの配向度 f が0.006以上とならないおそれがあるとともに、より耐衝撃性に優れる成形体を得られにくいおそれがある。

成形体の透明性および耐衝撃性の観点から好ましい1つの実施形態において延伸温度は、 $T_g b$ より大きく、好ましくは $(T_g b + 10)$ °C以上又は $(T_g b + 20)$ °C以上である。この好ましい1つの実施形態において延伸温度は、樹脂Pの熱分解温度以下であり、好ましくは $(T_g b + 90)$ °C以下であり、より好ましくは $(T_g b + 80)$ °C以下であり、さらに好ましくは $(T_g b + 60)$ °C以下であり、なおさらに好ましくは $(T_g b + 40)$ °C以下であり、特に好ましくは $(T_g b + 30)$ °C以下である。

成形体の透明性および耐衝撃性の観点から好ましい1つの実施形態において延伸温度は、80°Cを超える温度であり、好ましくは90°C以上であり、より好ましくは95°C以上であり、さらに好ましくは100°C以上である。この好ましい1つの実施形態において延伸温度は、樹脂Pの熱分解温度以下であり、好ましくは $(T_g b + 90)$ °C以下であり、より好ましくは $(T_g b + 80)$ °C以下であり、さらに好ましくは $(T_g b + 60)$ °C以下であり、なおさらに好ましくは $(T_g b + 40)$ °C以下であり、特に好ましくは $(T_g b + 30)$ °C以下である。

[0078] 前記延伸する工程における延伸方法としては、例えば、自由幅一軸延伸や

定幅一軸延伸等の一軸延伸法、逐次二軸延伸や同時二軸延伸等の二軸延伸法、圧力を加えながら延伸するプレス延伸法等が挙げられる。中でも、樹脂Pを均一に延伸できる点で、二軸延伸法またはプレス延伸法が好ましく、プレス延伸法がより好ましい。

[0079] 前記延伸する工程における延伸時の圧力は、特に制限されず、使用する装置または延伸する樹脂P（または未延伸成形体）の面積によって変わってくるが、例えば、プレス延伸法の場合、80mm×80mm角の樹脂P（または未延伸成形体）に加える圧力としては、0.1MPa以上1000MPa以下が好ましい。延伸時の圧力が小さすぎると所望の厚みまで延伸できないおそれがある。

[0080] 前記延伸する工程における延伸速度は、特に制限されないが、例えば、プレス延伸法の場合、0.01mm/秒以上100mm/秒以下の速度で樹脂P（または未延伸成形体）の厚みが増加する速度が好ましい。延伸速度は、変化させても、一定であってもよい。延伸速度が速すぎると得られる成形体の外観が悪くなるおそれがあり、延伸速度が遅すぎると配向が緩和しやすくなり、ヘルマンの配向度fが0.006以上とならないおそれがあるとともに、耐衝撃性に優れる成形体を得られにくいおそれがある。

[0081] 前記延伸する工程における厚み方向の延伸倍率は、成形体に十分な耐衝撃性を付与するために、1.2倍以上10倍以下であることが好ましく、1.3倍以上7倍以下であることがより好ましく、1.3倍以上6倍以下であることがさらに好ましい。

厚み方向の延伸倍率が大きすぎると、得られる成形体の外観が悪くなり、寸法安定性に劣ったりするおそれがある。

厚み方向の延伸倍率とは、延伸前の厚み（すなわち、樹脂または未延伸成形体の厚み）／延伸後の成形体の厚みである。延伸倍率が小さいとヘルマンの配向度fが0.006以上とならないおそれがあるとともに、耐衝撃性に優れる成形体を得られにくいおそれがある。

厚み方向とは、延伸される対象の厚みを示す方向であり、通常、該対象の

最も面積が広い面に対して垂直な方向である。例えば、プレス延伸法では、圧力を加える方向が厚み方向であり、一軸延伸法や二軸延伸法では、引張方向に垂直な方向が厚み方向である。

- [0082] 前記冷却する工程における冷却速度は特に制限されないが、冷却速度が大きいほど延伸による配向が残りやすく、ヘルマンの配向度 f が 0.006 以上になりやすいとともに、より耐衝撃性に優れる成形体を得られやすくなる。冷却後の温度は、延伸温度未満であることが好ましく、延伸温度未満かつ T_g 未満であることがより好ましい。冷却後の温度が低いほど延伸による配向が残りやすく、ヘルマンの配向度 f が 0.006 以上になりやすいとともに、より耐衝撃性に優れる成形体を得られやすくなる。

実施例

- [0083] 以下、実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

- [0084] 樹脂のガラス転移温度および熱分解温度、成形体のヘルマンの配向度 f 、透明性および耐衝撃性は、下記の方法に従って測定、評価した。

- [0085] (1) 樹脂のガラス転移温度

JIS K 7121に基づき、DSC（示差走査熱量測定）を用いて中間点ガラス転移温度を測定し、これをガラス転移温度とした。

- [0086] (2) 樹脂の熱分解温度

JIS K 7120に基づき、流入ガスとして乾燥空気を用いたTGA（熱重量測定）によって第一次開始温度を測定し、これを熱分解温度とした。

- [0087] (3) 成形体のヘルマンの配向度 f

得られた成形体について、ヘルマンの配向度 f を広角X線回折（WAXD : Wide Angle X-ray Diffraction）により求めた。成形前の寸法に対する成形後の寸法の比が最大となる方向（MD）を長辺、成形前の寸法に対する成形後の寸法の比が最小となる方向（ND）を短辺とする長方形の板を成形体から切り出し、これを測定用試料とした。得

られた測定用試料の厚みは約 1 mm とした。

下記の X 線回折装置を用い、得られた測定用試料の MD の長辺と ND の短辺とを有する面に対して垂直な方向から、下記の X 線出力条件で X 線を測定用試料の一方の MD の長辺と ND の短辺とを有する面に照射し、透過法での回折像の撮像およびダイレクトビームの透過光強度 A_s の測定を行った。

X 線回折装置：(株) リガク製の「NANO-VIEWER」

X 線出力条件：Cu ターゲット、40 kV、20 mA

[0088] 得られた回折像から、回折角度 $2\theta = 13.4^\circ$ 付近のピークに関して、 $2\theta = 12.6 \sim 14.2^\circ$ の範囲の平均強度を求めることにより、未補正方位角分布曲線（方位角度（ ϕ ）－強度分布曲線） $I_s(\phi)$ を算出した。未補正方位角分布曲線とは、バックグラウンド補正を実施する前の方位角分布曲線をいう。X 線の光軸上から得られた測定用試料を取り外したこと以外は同じ条件で測定を行い、バックグラウンドの方位角分布曲線 $I_B(\phi)$ の算出およびダイレクトビームの透過光強度 A_B の測定を行った。下記式（3）に基づいて透過率補正を行った上で、上記の未補正方位角分布曲線からバックグラウンドを除去して、バックグラウンド補正後の方位角分布曲線（以下、単に「方位角分布曲線」とする。） $I(\phi)$ を得た。

[0089] [化4]

$$I(\phi) = \frac{I_s(\phi)}{A_s} - \frac{I_B(\phi)}{A_B} \quad \text{式(3)}$$

[0090] 方位角分布曲線におけるピークは配向性ピークであり、本測定においては、測定用試料の MD を鉛直方向に設置し、水平方向に現れる配向性ピークの最大強度における方位角度を 0 ラジアンとした。配向性ピークの最大強度における方位角度（0 ラジアンと π ラジアン）は、MD に配向した成分に由来する。得られた方位角分布曲線から、下記式（1）および下記式（2）に従ってヘルマンの配向度 f を求めた。

[0091]

[化5]

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2} \quad \text{式 (1)}$$

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi \, d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi \, d\phi} \quad \text{式 (2)}$$

(式中、 $I(\phi)$ は広角X線回折測定により得られる方位角分布曲線における方位角度 ϕ での輝度を表す。)

[0092] (4) 成形体の透明性

得られた成形体から横50mm×縦50mm、厚み3mmの大きさの試験片を切り出し、光を入射させ、JIS K 7136に準拠したヘイズメーターを用いてヘイズを測定し、成形体の透明性を評価した。

また、目視による白濁の有無によっても成形体の透明性を評価した。

[0093] (5) 成形体の耐衝撃性

JIS K 7111に基づき、得られた成形体から横10mm×縦8mm×厚さ3mmの大きさのノッチなし試験片を5本切り出し、それぞれの試験片についてフラットワイズ衝撃を加える試験を行った。

5本中すべての試験片に破断があった場合をBとし、1本以上の試験片に破断していないものがあった場合をAと評価した。

[0094] <実施例1>

(1) ポリロタキサン化合物の製造

α -シクロデキストリン、重量平均分子量35000のポリエチレングリコール(PEG)、およびアダマンタン基類を有するポリロタキサンと、 ϵ -カプロラクトンとを反応させて得られた、重量平均分子量が70万の「セルム(登録商標)スーパーポリマーSH3400P(アドバンスト・ソフト

マテリアル（株）製）」340gを、脱水したメタクリル酸メチル1300 mLに室温で溶解させた。メタクリロイルオキシエチルイソシアネート6.8 mLを添加し、触媒としてジラウリン酸ジブチルスズを、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート100質量部に対して1質量部添加した。その後、80℃で12時間攪拌し、ポリロタキサン化合物を得た。

得られたポリロタキサン化合物において、炭素－炭素二重結合と付加重合し得る官能基の数は、ポリロタキサンに含まれる水酸基が有する水素原子の数100%に対して、11.1%である。

[0095] (2) 樹脂の製造

上記(1)で得られたポリロタキサン化合物10質量部、メタクリル酸メチル89.9質量部、および2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1質量部を添加し混合した。次いで、2枚のガラス板と軟質ポリ塩化ビニル製ガスケットとから構成される空隙の間隔が4 mmのセルに、得られた混合物を流し込み、空気を熱媒とする重合槽中で、60℃にて5時間、次いで120℃にて40分加熱して重合させ、厚み4 mmの板状の樹脂を得た。樹脂のガラス転移温度は、113℃であった。樹脂の熱分解温度は、200℃以上であった。樹脂の透明性を目視で確認したところ、透明であった。

[0096] (3) 延伸による成形体の製造

上記(2)で得られた樹脂を80 mm×80 mmのサイズ（厚みは4 mm）に切り出し、140℃の恒温槽で40分加熱した。次いで、ダイを140℃に加熱したプレス機（株式会社神藤金属工業所製 単動圧縮成形機 NSF-70型 締め圧力70トン）を用いて、3 mmの厚みになるまでプレス延伸を行った。延伸後ただちにプレス機のダイ内に通水してダイを冷却し、圧力をかけたままおよそ6分で50℃まで冷却することで、成形体を得た。

延伸工程における厚み方向の延伸倍率は1.3倍である。なお、厚み方向の延伸倍率とは、板状の樹脂のプレス延伸前の厚み／プレス延伸後の厚みにより算出された値である。成形体の透明性を目視で確認したところ、透明であった。

得られた成形体のヘルマンの配向度 f 、ヘイズおよび耐衝撃性を測定、評価した。結果を表 1 に示す。

[0097] <実施例 2>

2 枚のガラス板と軟質ポリ塩化ビニル製ガスケットとから構成される空隙の間隔を 6 mm にすることによって厚み 6 mm の板状の樹脂を得た後、厚み方向の延伸倍率を 2.0 倍にして延伸工程を実施したこと以外は、実施例 1 と同様にして成形体を得た。

樹脂の透明性を目視で確認したところ、透明であった。成形体の透明性を目視で確認したところ、透明であった。

得られた成形体のヘルマンの配向度 f 、ヘイズおよび耐衝撃性を測定、評価した。結果を表 1 に示す。

[0098] <実施例 3>

2 枚のガラス板と軟質ポリ塩化ビニル製ガスケットとから構成される空隙の間隔を 8 mm にすることによって厚み 8 mm の板状の樹脂を得た後、厚み方向の延伸倍率を 2.7 倍にして延伸工程を実施したこと以外は、実施例 1 と同様にして成形体を得た。

樹脂の透明性を目視で確認したところ、透明であった。成形体の透明性を目視で確認したところ、透明であった。

得られた成形体のヘルマンの配向度 f 、ヘイズおよび耐衝撃性を測定、評価した。結果を表 1 に示す。

[0099] <実施例 4>

延伸工程における恒温槽温度を 100℃、ダイ温度を 100℃にしたこと以外は実施例 3 と同様にして成形体を得た。

得られた成形体のヘルマンの配向度 f 、ヘイズおよび耐衝撃性を測定、評価した。結果を表 1 に示す。

[0100] <実施例 5>

2 枚のガラス板と軟質ポリ塩化ビニル製ガスケットとから構成される空隙の間隔を 8 mm にすることによって厚み 8 mm の板状の樹脂を得た後、該板

状の樹脂を3枚重ね、得られた積層樹脂に対して、厚み方向の延伸倍率を8.0倍にして延伸工程を実施したこと以外は、実施例1と同様にして成形体を得た。

得られた成形体のヘルマンの配向度 f 、ヘイズおよび耐衝撃性を測定、評価した。結果を表1に示す。

[0101] <比較例1>

ポリロタキサン化合物を添加せず、メタクリル酸メチル99.9質量部、および2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.1質量部を用いたこと以外は実施例2と同様にして成形体を得た。

樹脂の透明性を目視で確認したところ、透明であった。成形体の透明性を目視で確認したところ、透明であった。

得られた成形体のヘルマンの配向度 f 、透明性および耐衝撃性を測定、評価した。結果を表1に示す。

[0102] <比較例2>

2枚のガラス板と軟質ポリ塩化ビニル製ガスケットとから構成される空隙の間隔を8mmにすることによって厚み8mmの板状の樹脂を得た後、厚み方向の延伸倍率を2.7倍にして延伸工程を実施したこと以外は、比較例1と同様にして成形体を得た。

樹脂の透明性を目視で確認したところ、透明であった。成形体の透明性を目視で確認したところ、透明であった。

得られた成形体のヘルマンの配向度 f 、ヘイズおよび耐衝撃性を測定、評価した。結果を表1に示す。

[0103] <比較例3>

樹脂の製造において、ポリロタキサン化合物10質量部の代わりに、上記セルム（登録商標）スーパーポリマーSH3400Pを10質量部を用いたこと、および2枚のガラス板と軟質ポリ塩化ビニル製ガスケットとから構成される空隙の間隔を6mmにすることによって厚み6mmの板状の樹脂を得た後、厚み方向の延伸倍率を2.0倍にして延伸工程を実施したこと以外は

、実施例 1 と同様にして成形体を得た。

得られた樹脂および成形体は不透明であった。

[0104] <比較例 4>

2 枚のガラス板と軟質ポリ塩化ビニル製ガスケットとから構成される空隙の間隔を 3 mm にすることによって厚み 3 mm の板状の樹脂を得たこと、および延伸工程を実施しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして成形体を得た。

樹脂の透明性を目視で確認したところ、透明であった。成形体の透明性を目視で確認したところ、透明であった。

得られた成形体のヘルマンの配向度 f 、ヘイズおよび耐衝撃性を測定、評価した。結果を表 1 に示す。

[0105] <比較例 5>

(1) ポリロタキサン化合物の製造

α -シクロデキストリン、重量平均分子量 35000 のポリエチレングリコール (PEG)、およびアダマンタン基類を有するポリロタキサンと、 ϵ -カプロラクトンとを反応させて得られた、重量平均分子量が 70 万の「セルム (登録商標) スーパーポリマー SH3400P (アドバンスト・ソフトマテリアル (株) 製)」340 g を、脱水したメタクリル酸メチル 1300 mL に室温で溶解させた。メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 6.8 mL を添加し、触媒としてジラウリン酸ジブチルスズを、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 100 質量部に対して 1 質量部添加した。その後、室温で 5 日間攪拌し、ポリロタキサン化合物を得た。

[0106] (2) 樹脂の製造および延伸による成形体の製造

上記 (1) で得られたポリロタキサン化合物 10 質量部、メタクリル酸メチル 89.9 質量部、および 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.1 質量部を添加し混合した。次いで、2 枚のガラス板と軟質ポリ塩化ビニル製ガスケットとから構成される空隙の間隔が 4 mm のセルに、得られた混合物を流し込み、空気を熱媒とする重合槽中で、70℃にて 3 時間、次いで 12

0℃にて40分加熱して重合させ、厚み4mmの板状の樹脂を得た。得られた樹脂のガラス転移温度は、78℃であった。

得られた樹脂を、23℃で1.2倍に一軸延伸することで成形体を得た。

得られた成形体のヘイズおよび耐衝撃性を測定、評価した。結果を表1に示す。

[0107] <比較例6>

セルム（登録商標）スーパーポリマーSH3400Pの代わりに、 α -シクロデキストリン、重量平均分子量20000のポリエチレングリコール（PEG）、およびアダマンタン基類を有するポリロタキサンと、 ϵ -カプロラクトンとを反応させて得られた、重量平均分子量が40万の「セルム（登録商標）スーパーポリマーSH2400P（アドバンスト・ソフトマテリアル（株）製）、水酸基価76mgKOH/g」を用いたこと以外は比較例5と同様にして樹脂を得た。樹脂のガラス転移温度は、80℃であった。

得られた樹脂を、23℃で1.1倍に一軸延伸することで成形体を得た。

得られた成形体のヘイズおよび耐衝撃性を測定、評価した。結果を表1に示す。

[0108] [表1]

	樹脂の構造単位	延伸温度 (℃)	延伸倍率 (倍)	ヘルマンの 配向度 ^f	ヘイズ (%)	耐衝撃性
実施例 1	ポリロタキサン化合物 ／メタクリル酸メチル	140	1.3	0.008	2.0	A
実施例 2		140	2.0	0.015	2.3	A
実施例 3		140	2.7	0.020	2.0	A
実施例 4		100	2.7	0.031	2.1	A
実施例 5		140	5.3	0.040	3.4	A
比較例 1	メタクリル酸メチル	140	2.0	0.014	0.3	B
比較例 2		140	2.7	0.017	0.3	B
比較例 4	ポリロタキサン化合物 ／メタクリル酸メチル	—	—	0.001	4.4	B
比較例 5		23	1.2	—	20.0	B
比較例 6		23	1.1	—	50.0	B

符号の説明

[0109] 1 ポリロタキサン化合物、2 炭素－炭素二重結合と付加重合し得る官

能基を有する環状分子、3 直鎖状分子、4 封鎖基。

請求の範囲

[請求項1]

樹脂を含む成形体であって、

前記成形体は、広角X線回折測定により得られる方位角分布曲線に基づき、下記式（1）および下記式（2）により求められるヘルマンの配向度 f が0.006以上であり、かつヘイズが10%未満であり、

前記樹脂は、末端に炭素－炭素二重結合を有する単量体に由来する構造単位と、ポリロタキサン化合物に由来する構造単位とを有し、

前記ポリロタキサン化合物は、

前記炭素－炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有する環状分子と、

前記環状分子によって串刺し状に包接される直鎖状分子と、

前記直鎖状分子の末端に配置され、前記環状分子の脱離を防止するための封鎖基とを有する、成形体。

[化1]

$$f = \frac{3\langle \cos^2 \phi \rangle - 1}{2} \quad \text{式 (1)}$$

$$\langle \cos^2 \phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \cos^2 \phi \sin \phi \, d\phi}{\int_0^{\pi/2} I(\phi) \sin \phi \, d\phi} \quad \text{式 (2)}$$

（式中、 $I(\phi)$ は広角X線回折測定により得られる方位角分布曲線における方位角度 ϕ での輝度を表す。）

[請求項2]

前記炭素－炭素二重結合と付加重合し得る官能基が（メタ）アクリロイル基である、請求項1に記載の成形体。

[請求項3]

前記末端に炭素－炭素二重結合を有する単量体が（メタ）アクリル

酸エステルである、請求項 1 または 2 に記載の成形体。

[請求項4] 請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の成形体を含む自動車用材料。

[請求項5] 請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の成形体を含む表示窓保護板。

[請求項6] 樹脂を含む成形体の製造方法であって、

前記樹脂は、末端に炭素－炭素二重結合を有する単量体に由来する構造単位と、ポリロタキサン化合物に由来する構造単位とを有し、

前記ポリロタキサン化合物は、

前記炭素－炭素二重結合と付加重合し得る官能基を有する環状分子と、

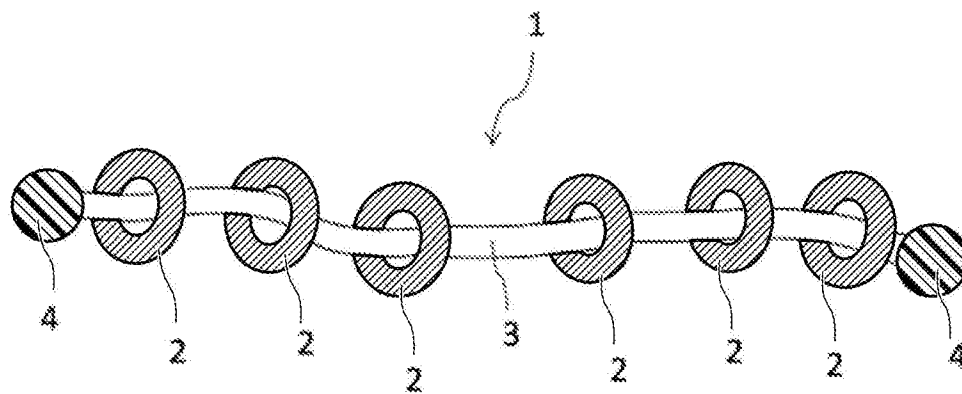
前記環状分子によって串刺し状に包接される直鎖状分子と、

前記直鎖状分子の末端に配置され、前記環状分子の脱離を防止するための封鎖基とを有し、

前記製造方法は、前記樹脂のガラス転移温度より 30℃低い温度以上、かつ前記樹脂の熱分解温度未満で、前記樹脂を延伸する工程を含む、成形体の製造方法。

[図1]

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/001175

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B29C43/56 (2006.01) i, C08F290/00 (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)

Int.Cl. B29C43/56, C08F290/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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	WO 2016/171187 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 27 October 2016, entire text & TW 201704370 A	1-6
A	WO 2016/072356 A1 (ADVANCED SOFTMATERIALS INC.) 12 May 2016, entire text & US 2017/0335044 A1, entire text & EP 3216812 A1 & KR 10-2017-0081207 A & CN 107075047 A	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
22.03.2018

Date of mailing of the international search report
10.04.2018

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/JP2018/001175

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 2015-533677 A (LG CHEMICAL LTD.) 26 November 2015, entire text & US 2015/0140279 A1, entire text & WO 2013/180514 A1 & EP 2840107 A1 & KR 10-2014-0027027 A & TW 201420337 A & CN 104487494 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B29C43/56(2006.01)i, C08F290/00(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. B29C43/56, C08F290/00

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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	WO 2016/171187 A1（住友化学株式会社）2016.10.27, 全文 & TW 201704370 A	1-6
A	WO 2016/072356 A1（アドバンスト・ソフマテリアルズ株式会社） 2016.05.12, 全文 & US 2017/0335044 A1 全文 & EP 3216812 A1 & KR 10-2017-0081207 A & CN 107075047 A	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
- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.03.2018

国際調査報告の発送日

10.04.2018

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）

関口 貴夫

4 R

6110

電話番号 03-3581-1101 内線 3471

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 2015-533677 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2015.11.26, 全文 & US 2015/0140279 A1 全文 & WO 2013/180514 A1 & EP 2840107 A1 & KR 10-2014-0027027 A & TW 201420337 A & CN 104487494 A	1-6