

(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
2015 年 10 月 29 日(29.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/163479 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 69/00 (2006.01) *C08K 3/00* (2006.01)
B29C 45/03 (2006.01) *C08L 51/00* (2006.01)
C08G 63/183 (2006.01) *C08L 67/00* (2006.01)
C08G 63/87 (2006.01) *B29L 31/58* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/062628
- (22) 国際出願日: 2015 年 4 月 21 日(21.04.2015)
- (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 2014-089256 2014 年 4 月 23 日(23.04.2014) JP
- (71) 出願人: 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED) [JP/JP];
〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 指宿 瞬(IBUSUKU Shun); 〒5410054 大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号 帝人株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 大島 正孝(OHSHIMA Masataka); 〒1600022 東京都新宿区新宿 1 丁目 1 7 番 1 1 号 BN 御苑ビル 大島特許事務所 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, 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

(54) 発明の名称: 樹脂組成物

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a thermoplastic resin composition having exceptional heat stability as well as excellent mechanical strength and exceptional chemical resistance. The present invention is a resin composition containing 1-10 parts by weight of (C) a core-shell polymer (component C) that comprises a core (component C-1) comprising a cross-linked acrylic-acid-ester-based elastic material configured from an acrylic acid ester having C1-4 alkyl groups and an acrylic acid ester having C5-8 alkyl groups, and a shell (component C-2) having a methacrylic acid ester as the main component, and 8-15 parts by weight of (D) a filler (component D), per 100 parts by weight of a resin component comprising 80-50 parts by weight of (A) a polycarbonate resin (component A) and 20-50 parts by weight of (B) a polyester resin (component B).

(57) 要約: 本発明の目的は、熱安定性に優れ、更に良好な機械的強度および耐薬品性に優れる熱可塑性樹脂組成物を提供する。本発明は、(A) ポリカーボネート樹脂 (A 成分) 80~50 重量部および (B) ポリエステル樹脂 (B 成分) 20~50 重量部からなる樹脂成分 100 重量部に対して、(C) アルキル基の炭素数が 1~4 のアクリル酸エステルとアルキル基の炭素数が 5~8 のアクリル酸エステルとから構成される架橋アクリル酸エステル系弾性体からなるコア (C-1 成分) とメタアクリル酸エステルを主成分とするシェル (C-2 成分) からなるコアシェルポリマー (C 成分) 1~10 重量部および (D) 充填材 (D 成分) 8~15 重量部を含む樹脂組成物である。

WO 2015/163479 A1

明 細 書

樹脂組成物

5 技術分野

- 本発明はポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、特定構造のコアシェルポリマーおよび充填材を含有する樹脂組成物および成形品に関する。さらに詳しくは、本発明は特定元素からなる触媒を使用して生産されたポリエステル樹脂を含み、熱安定性に優れ、更に良好な機械的強度および耐薬品性に優れる熱可塑性樹脂組成物に関する。

背景技術

- ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、充填材および衝撃改質剤を含む樹脂組成物は、ポリカーボネート樹脂の優れた外観特性、機械特性、寸法安定性を保持しつつ耐薬品性を改質し、さらに剛性が付与された樹脂組成物であるため、電気・電子、機械、OA、車両、および医療用途などに幅広く使用されている。
- また、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂および充填材を含有する樹脂組成物（以下、PC/PEST/充填材アロイと称することもある）から成形される成形品は、塗装される部材や未塗装のまま使用される部材などに適するため、特に車両用途やOA用途などに有用であり、種々の検討が行われている。

- 近年、車両分野およびOA分野では、部品の軽量化やコストダウンが急速に進行している。例えば、車両用途としては、フェンダーやバックドア等のボディパネルに代表される大型部品を樹脂材料とする技術開発が活発となっており、PC/PEST/充填材アロイは上記に記載の優れた特性から好適な樹脂材料である。
- しかし、従来まで使用していた鋼板などの材質と比べて耐湿熱性が劣るため、適用可能な部位や大きさに限りがあり使用は限定的であった。

また軽量化を目的とした部品の薄肉化や、同時にコストダウンのための部品点数の削減、部品のモジュール化の傾向が加速しており、より薄肉でかつより複雑

- かつ大きな形状の成形品を容易に得るために、加工特性の向上が求められている。既存の設備を使用し加工特性を向上させる方法としては、成形温度をより上げ流動性を高め成形する方法が一般的であるため、より良好な熱安定性が要求される。従って、部品の軽量化やコストダウンを達成するため、PC/PEST/充填材
- 5 アロイにはより優れた耐湿熱性と熱安定性の両立が強く求められる。

さらに、車両部材、機械、建築物等の特に機械的強度が必要な分野では、剛性と耐衝撃性の両立が強く求められる。

- 特許文献1では、ポリカーボネート樹脂およびポリエステル樹脂を含有する樹脂組成物の耐湿熱性を向上させるためにケイ酸アルミニウムを主成分とする無機
- 10 化合物を配合する技術が検討されている。かかる添加剤の配合は樹脂組成物のコストアップや樹脂組成物を製造する際の工数の増加以外に、比重が増すなどの本来の目的である軽量化の効果が薄れる問題がある。また熱安定性が低下する恐れがあるが、熱安定性に関する知見は何ら示されておらず、技術的に十分な検討がなされたとは言い難い。

- 15 特許文献2では、PC/PEST/充填材アロイにホスファイト系抗酸化剤を配合する技術が検討されている。かかる技術により成形加工時の樹脂の分解は抑制されるが、耐湿熱性に関する検討はされておらず、技術的には更なる改善が求められる。

- 特許文献3では、PC/PESTアロイに酸性リン系添加物および水分量が0.25重量%以下に制御されている無機充填剤を配合する技術が検討されている。
- 20 水分量が0.25重量%以下の充填剤を配合することで熔融安定性を向上させるが、配合する無機充填剤の水分量の管理は樹脂組成物を製造する際の工数の増加を意味しており、コストアップにつながり汎用的な技術とは言い難い。また得られた樹脂組成物の耐湿熱性に関する検討はされておらず、技術的には更なる改善
- 25 が必要である。

特許文献4では、pHが8.0以上であり、SiO₂単位が30重量%以上を占める無機化合物がポリカーボネート系樹脂内部になるべく存在しないように分散状態を制御する技術が検討されている。かかる技術により成形加工時の熱安定

性の向上が確認されているが、耐湿熱性に関する検討はされていない。またかかる樹脂組成物を得るためには製造方法に制約が出る可能性が高く、その結果、製造工数の増加やコストアップにつながり、汎用性の高い技術とは言い難い。

- 5 PC/PEST/充填材アロイの耐湿熱性や熱安定性の向上のために更なる添加剤を配合する方法や充填材の分散状態を制御する方法は、耐湿熱性と熱安定性の両立を困難としたコストアップ要因にもなるため、更なる技術が求められている。

- 10 こうした状況下でPC/PEST/充填材アロイが上記要求を満たす手段として、特定の重合触媒により製造されたPETを用いたアロイ材料が提案されている（特許文献5－7参照）。特許文献5では、重合触媒として一般的なアンチモン化合物やチタン化合物で製造したPETにみられる色調、熔融安定性、外観、成形性の低下を、ゲルマニウム触媒を用いることにより改善することが提案されている。しかしかかる技術は現在車両やOA用途で求められているより高い熱安定性を十分満足するものではなく、耐湿熱性に関する知見は教示されていない。

- 15 特許文献6では、チタン含有触媒化合物を1～30ppm使用して製造されたポリエステル樹脂を含有させることにより、色調、熱安定性、熔融安定性を改善することが提案されている。触媒量を低減したことで、熱安定性や熔融安定性が改善されるものの、ポリエステル樹脂量が多くなるにつれて熱安定性は低下する傾向にあり、更なる改善が求められる。また耐湿熱性に関する知見は何ら教示されてい
- 20 れていない。

- 特許文献7では、ポリエステル樹脂を特定の構造を有するチタン含有触媒化合物を使用して製造することで、良好な色調（b値）を有し、異物が少なく、熔融時の熱安定性に優れたポリエステル樹脂が得られることが記載されている。しかしながらポリエステル樹脂以外の樹脂を含有する樹脂組成物に対する効果は言及
- 25 しておらず、耐湿熱性に関する知見は何ら教示されていない。

特許文献8では、PC/PEST/充填材アロイが機械強度の要求を満たす手段として、充填材と衝撃改質剤を併用することが検討されている。かかる技術により強度や剛性を向上させるが、衝撃改質剤の剛性向上への効果については検討

されておらず、技術的には更なる改善が必要である。

その為、良好な耐湿熱性や熱安定性を有し、剛性や耐衝撃性などの機械的強度にも優れるポリカーボネート樹脂組成物および成形品は未だ提供されていなかった。

- 5 (特許文献1) 特開平10-237295号公報
(特許文献2) 特開平5-222283号公報
(特許文献3) 特開2002-121366号公報
(特許文献4) 特開2000-313799号公報
(特許文献5) 特開昭51-102043号公報
10 (特許文献6) 特表2005-521772号公報
(特許文献7) WO03/008479号公報
(特許文献8) 特開平9-286904号公報

発明の概要

- 15 本発明の目的は、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、衝撃改質剤を含有し、引張弾性率およびシャルピー衝撃強度などの機械的強度に優れる樹脂組成物を提供することにある。また本発明の目的は、耐湿熱性、熱安定性に優れる樹脂組成物を提供することにある。また本発明の目的は、該樹脂組成物からなる成形品、殊に車両用内装部材、車両用外装部材を提供することにある。
- 20 本発明者らは、上記目的を達成するべく鋭意検討を重ねた結果、図1および図2に示すように、ポリカーボネート樹脂に、ポリエステル樹脂、特定構造のコアシェルポリマーを配合することにより、引張弾性率およびシャルピー衝撃強度に優れる樹脂組成物が得られることを見出した。また得られた樹脂組成物は、耐湿熱性および熱安定性に優れることを見出し、本発明を完成した。
- 25 本発明によれば、上記課題は、(A) ポリカーボネート樹脂 (A成分) 80～50重量部および (B) ポリエステル樹脂 (B成分) 20～50重量部からなる樹脂組成物100重量部に対して、
(C) アルキル基の炭素数が1～4のアクリル酸エステルとアルキル基の炭素数

が5～8のアクリル酸エステルとから構成される架橋アクリル酸エステル系弾性体からなるコア(C-1成分)とメタクリル酸エステルを主成分とするシェル(C-2成分)からなるコアシェルポリマー(C成分)1～1.0重量部および(D)充填材(D成分)0～1.5重量部を含む樹脂組成物により達成される。

5

図面の簡単な説明

図1 実施例2と比較例6～8との比較

図2 実施例12と比較例9～11との比較

10 発明を実施するための形態

以下、更に本発明の詳細について説明する。

(A成分：ポリカーボネート樹脂)

本発明のA成分として使用するポリカーボネート樹脂は、二価フェノールとカーボネート前駆体とを反応させて得られるものである。反応方法の一例として界面重合法、溶融エステル交換法、カーボネートプレポリマーの固相エステル交換法、および環状カーボネート化合物の開環重合法などを挙げることができる。

ここで使用される二価フェノールの代表的な例としては、ハイドロキノン、レゾルシノール、4,4'-ビフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、4,4'-
20 - (p-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、4,4'- (m-フェニレンジイソプロピリデン)ジフェノール、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-イソプロピルシクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフ

フェニル) スルホキシド、ビス (4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) ケトン、ビス (4-ヒドロキシフェニル) エステル、ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) スルフィド、9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレンおよび9, 9-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) フルオレンなどが挙げられる。好ましい二価フェノールは、ビス (4-ヒドロキシフェニル) アルカンであり、なかでも耐衝撃性の点からビスフェノールAが特に好ましく、汎用されている。

本発明では、汎用のポリカーボネートであるビスフェノールA系のポリカーボネート以外にも、他の2価フェノール類を用いて製造した特殊なポリカーボネートをA成分として使用することが可能である。

例えば、2価フェノール成分の一部または全部として、4, 4'-(m-フェニレンジイソプロピリデン) ジフェノール (以下“BPM”と略称することがある)、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロヘキサン、1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン (以下“Bis-TMC”と略称することがある)、9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) フルオレンおよび9, 9-ビス (4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル) フルオレン (以下“BCF”と略称することがある) を用いたポリカーボネート (単体重合体または共重合体) は、吸水による寸法変化や形態安定性の要求が特に厳しい用途に適當である。これらのBPA以外の2価フェノールは、該ポリカーボネートを構成する2価フェノール成分全体の5モル%以上、特に10モル%以上、使用するのが好ましい。

殊に、高剛性かつより良好な耐加水分解性が要求される場合には、ポリカーボネート樹脂組成物を構成するB成分が次の(1)~(3)の共重合ポリカーボネートであるのが特に好適である。

(1) 該ポリカーボネートを構成する2価フェノール成分100モル%中、BPMが20~80モル% (より好適には40~75モル%、さらに好適には45~65モル%) であり、かつBCFが20~80モル% (より好適には25~60モル%、さらに好適には35~55モル%) である共重合ポリカーボネート。

(2) 該ポリカーボネートを構成する2価フェノール成分100モル%中、BPAが10～95モル%（より好適には50～90モル%、さらに好適には60～85モル%）であり、かつBCFが5～90モル%（より好適には10～50モル%、さらに好適には15～40モル%）である共重合ポリカーボネート。

- 5 (3) 該ポリカーボネートを構成する2価フェノール成分100モル%中、BPMが20～80モル%（より好適には40～75モル%、さらに好適には45～65モル%）であり、かつBis-TMCが20～80モル%（より好適には25～60モル%、さらに好適には35～55モル%）である共重合ポリカーボネート。

- 10 これらの特殊なポリカーボネートは、単独で用いてもよく、2種以上を適宜混合して使用してもよい。また、これらを汎用されているビスフェノールA型のポリカーボネートと混合して使用することもできる。

- これらの特殊なポリカーボネートの製法および特性については、例えば、特開平6-172508号公報、特開平8-27370号公報、特開2001-55
15 435号公報および特開2002-117580号公報等に詳しく記載されている。

- なお、上述した各種のポリカーボネートの中でも、共重合組成等を調整して、吸水率およびT_g（ガラス転移温度）を下記の範囲内にしたものは、ポリマー自体の耐加水分解性が良好で、かつ成形後の低反り性においても格段に優れている
20 ため、形態安定性が要求される分野では特に好適である。

(i) 吸水率が0.05～0.15%、好ましくは0.06～0.13%であり、かつT_gが120～180℃であるポリカーボネート、あるいは

- (ii) T_gが160～250℃、好ましくは170～230℃であり、かつ吸水率が0.10～0.30%、好ましくは0.13～0.30%、より好ましくは0.14～0.27%であるポリカーボネート。
25

ここで、ポリカーボネートの吸水率は、直径45mm、厚み3.0mmの円板状試験片を用い、ISO62-1980に準拠して23℃の水中に24時間浸漬した後の水分率を測定した値である。また、T_g（ガラス転移温度）は、JIS K

7.1 2 1に準拠した示差走査熱量計（DSC）測定により求められる値である。

カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、炭酸ジエステルまたはハロホルメートなどが使用され、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネートまたは二価フェノールのジハロホルメートなどが挙げられる。

- 5 前記二価フェノールとカーボネート前駆体を界面重合法によって芳香族ポリカーボネート樹脂を製造するに当っては、必要に応じて触媒、末端停止剤、二価フェノールが酸化するのを防止するための酸化防止剤などを使用してもよい。また芳香族ポリカーボネート樹脂は、三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐ポリカーボネート樹脂、芳香族または脂肪族（脂環式を含む）の二官能性
- 10 カルボン酸を共重合したポリエステルカーボネート樹脂、二官能性アルコール（脂環式を含む）を共重合した共重合ポリカーボネート樹脂、並びにかかる二官能性カルボン酸および二官能性アルコールを共に共重合したポリエステルカーボネート樹脂を含む。また、得られた芳香族ポリカーボネート樹脂の2種以上を混合した混合物であってもよい。
- 15 分岐ポリカーボネート樹脂は、本発明の樹脂組成物に、ドリップ防止性能などを付与できる。かかる分岐ポリカーボネート樹脂に使用される三官能以上の多官能性芳香族化合物としては、フロログルシン、フロログルシド、または4，6-ジメチル-2，4，6-トリス（4-ヒドロキシフェニル）ヘプテン-2，2，4，6-トリメチル-2，4，6-トリス（4-ヒドロキシフェニル）ヘプタン、
- 20 1，3，5-トリス（4-ヒドロキシフェニル）ベンゼン、1，1，1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1，1，1-トリス（3，5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）エタン、2，6-ビス（2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル）-4-メチルフェノール、4-〔4-〔1，1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エチル〕ベンゼン〕- α ， α -ジメチルベンジルフェノール等のト
- 25 リスフェノール、テトラ（4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（2，4-ジヒドロキシフェニル）ケトン、1，4-ビス（4，4-ジヒドロキシトリフェニルメチル）ベンゼン、またはトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸およびこれらの酸クロライド等が挙げられ、中でも1，1，1

ートリス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、１，１，１ートリス（３，５－ジメチルー４－ヒドロキシフェニル）エタンが好ましく、特に１，１，１ートリス（４－ヒドロキシフェニル）エタンが好ましい。

分岐ポリカーボネートにおける多官能性芳香族化合物から誘導される構成単位
5 は、２価フェノールから誘導される構成単位とかかる多官能性芳香族化合物から誘導される構成単位との合計１００モル％中、０．０１～１モル％、好ましくは０．０５～０．９モル％、特に好ましくは０．０５～０．８モル％である。

また、特に溶融エステル交換法の場合、副反応として分岐構造単位が生ずる場合があるが、かかる分岐構造単位量についても、２価フェノールから誘導される
10 構成単位との合計１００モル％中、０．００１～１モル％、好ましくは０．００５～０．９モル％、特に好ましくは０．０１～０．８モル％であるものが好ましい。なお、かかる分岐構造の割合については¹H-NMR測定により算出することが可能である。

脂肪族の二官能性のカルボン酸は、 α ， ω －ジカルボン酸が好ましい。脂肪族
15 の二官能性のカルボン酸としては例えば、セバシン酸（デカン二酸）、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、オクタデカン二酸、イコサン二酸などの直鎖飽和脂肪族ジカルボン酸、並びにシクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸が好ましく挙げられる。二官能性アルコールとしては脂環族ジオールがより好適であり、例えばシクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオール、およびト
20 リシクロデカンジメタノールなどが例示される。

さらにポリオルガノシロキサン単位を共重合した、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体の使用も可能である。

ポリカーボネート樹脂は、界面重合法、溶融エステル交換法、カーボネートプレポリマーの固相エステル交換法、および環状カーボネート化合物の開環重合法
25 などで製造することができる。これらの反応形式は、各種の文献および特許公報などで良く知られている方法である。

ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、好ましくは１０，０００～５０，０００であり、より好ましくは１４，０００～３０，０００であり、さらに好ま

しくは14,000～26,000である。粘度平均分子量が10,000未満のポリカーボネート樹脂では、良好な機械的特性が得られない。一方、粘度平均分子量が50,000を超えるポリカーボネート樹脂から得られる樹脂組成物は、射出成形時の流動性に劣る点で汎用性に劣る。

- 5 なお、前記ポリカーボネート樹脂は、その粘度平均分子量が前記範囲外のものを混合して得られたものであってもよい。殊に、前記範囲（50,000）を超える粘度平均分子量を有するポリカーボネート樹脂は、樹脂のエントロピー弾性が向上する。その結果、強化樹脂材料を構造部材に成形する際に使用されることのあるガスアシスト成形、および発泡成形において、良好な成形加工性を発現する。
- 10 かかる成形加工性の改善は前記分岐ポリカーボネートよりもさらに良好である。より好適な態様としては、A-1成分が粘度平均分子量70,000～300,000のポリカーボネート樹脂（A-1-1成分）、および粘度平均分子量10,000～30,000のポリカーボネート樹脂（A-1-2成分）からなり、その粘度平均分子量が16,000～35,000であるポリカーボネート樹脂
- 15 （以下、“高分子量成分含有ポリカーボネート樹脂”と称することがある）も使用できる。

- かかる高分子量成分含有ポリカーボネート樹脂において、A-1-1成分の分子量は70,000～200,000が好ましく、より好ましくは80,000～200,000、さらに好ましくは100,000～200,000、特に好ましくは100,000～160,000である。またA-1-2成分の分子量は10,000～25,000が好ましく、より好ましくは11,000～24,000、さらに好ましくは12,000～24,000、特に好ましくは12,000～23,000である。
- 20 高分子量成分含有ポリカーボネート樹脂は前記A-1-1成分とA-1-2成分を種々の割合で混合し、所定の分子量範囲を満足するよう調整して得ることができる。好ましくは、高分子量成分含有ポリカーボネート樹脂100重量%中、A-1-1成分が2～40重量%の場合であり、より好ましくはA-1-1成分が3～30重量%であり、さらに好ましくはA-1-1成分が4～20重量%で

あり、特に好ましくはA-1-1成分が5～20重量%である。

また、高分子量成分含有ポリカーボネート樹脂の調製方法としては、(1) A-1-1成分とA-1-2成分とを、それぞれ独立に重合しこれらを混合する方法、
 (2) 特開平5-306336号公報に示される方法に代表される、GPC法による分子量分布チャートにおいて複数のポリマーピークを示すポリカーボネート樹脂を同一系内において製造する方法を用い、かかるポリカーボネート樹脂を本発明のA-1成分の条件を満足するよう製造する方法、および(3)かかる製造方法((2)の製造法)により得られたポリカーボネート樹脂と、別途製造されたA-1-1成分および/またはA-1-2成分を混合する方法などを挙げることができる。

本発明でいう粘度平均分子量は、まず、次式にて算出される比粘度(η_{sp})を20℃で塩化メチレン100mlにポリカーボネート樹脂0.7gを溶解した溶液からオストワルド粘度計を用いて求め、

$$\text{比粘度 } (\eta_{sp}) = (t - t_0) / t_0$$

[t_0 は塩化メチレンの落下秒数、 t は試料溶液の落下秒数]

求められた比粘度(η_{sp})から次の数式により粘度平均分子量Mを算出する。

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 c \quad (\text{但し } [\eta] \text{ は極限粘度})$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

$$c = 0.7$$

尚、本発明の樹脂組成物におけるポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量の算出は次の要領で行なわれる。すなわち、該組成物を、その20～30倍重量の塩化メチレンと混合し、組成物中の可溶分を溶解させる。かかる可溶分をセライト濾過により採取する。その後得られた溶液中の溶媒を除去する。溶媒除去後の固体を十分に乾燥し、塩化メチレンに溶解する成分の固体を得る。かかる固体0.7gを塩化メチレン100mlに溶解した溶液から、上記と同様にして20℃における比粘度を求め、該比粘度から上記と同様にして粘度平均分子量Mを算出する。

(B成分：ポリエステル樹脂)

本発明のB成分として使用するポリエステル樹脂は、芳香族ジカルボン酸またはその反応性誘導体と、ジオール、またはそのエステル誘導体とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体である。

ここでいう芳香族ジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、オルト
5 フタル酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、
4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルエーテルジカルボン
酸、4, 4'-ビフェニルメタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルスルホン
ジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルイソプロピリレンジカルボン酸、1, 2-
ビス(フェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボン酸、2, 5-アントラセンジ
10 カルボン酸、2, 6-アントラセンジカルボン酸、4, 4'-p-ターフェニレ
ンジカルボン酸、2, 5-ピリジンジカルボン酸等の芳香族系ジカルボン酸、ジ
フェニルメタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、およびβ-ヒ
ドロキシエトキシ安息香酸から選ばれることが好適に用いられ、特にテレフタル
酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸が好ましく使用できる。芳香族ジカルボン
15 酸は二種以上を混合して使用してもよい。なお少量であれば、該ジカルボン酸と
共にアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジ酸等の脂肪族ジカルボ
ン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸等を一種以上混合使
用することも可能である。

またポリエステル樹脂の成分であるジオールとしては、エチレングリコール、
20 プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペン
チルグリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカ
メチレングリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリ
コール、トリエチレングリコール等の脂肪族ジオール、1, 4-シクロヘキサン
ジメタノール等の脂環族ジオール等、2, 2-ビス(β-ヒドロキシエトキシフ
25 ェニル)プロパン等の芳香環を含有するジオール等およびそれらの混合物等が挙
げられる。更に少量であれば、分子量400~6,000の長鎖ジオール、すな
わちポリエチレングリコール、ポリ-1, 3-プロピレングリコール、ポリテト
ラメチレングリコール等を1種以上共重合してもよい。

またポリエステル樹脂は少量の分岐剤を導入することにより分岐させることができる。分岐剤の種類に制限はないがトリメシン酸、トリメリチン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

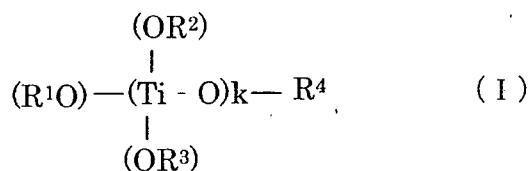
具体的なポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート (PET)、
5 ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリブチレンナフタレート (PBN)、ポリエチレン-1, 2-ビス (フェノキシ) エタン-4, 4'-ジカルボキシレート、等の他、ポリエチレンイソフタレート/テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート/イソフタレート、等の共重合ポリエステル
10 樹脂が挙げられる。これらのうち、機械的性質等のバランスがとれたポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレートおよびこれらの混合物が好ましく使用できる。

またポリエステル樹脂の末端基構造は特に限定されるものではなく、末端基における水酸基とカルボキシル基の割合がほぼ同量の場合以外に、一方の割合が多い場合であってもよい。またかかる末端基に対して反応性を有する化合物を反応
15 させる等により、それらの末端基が封止されているものであってもよい。

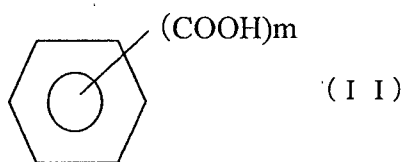
かかるポリエステル樹脂は常法に従い、特定のチタン系触媒存在下に、加熱しながらジカルボン酸成分と前記ジオール成分とを重合させ、副生する水または低級アルコールを系外に排出することにより製造されることが好ましい。

20 上記のチタン系触媒は、下記のチタン化合物成分 (A) と、リン化合物成分 (B) との反応生成物を含むものである。

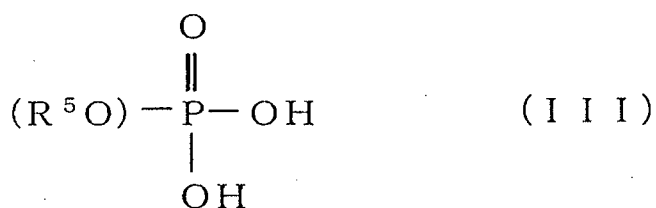
チタン化合物成分 (A) は、下記一般式 (I) により表されるチタン化合物 (1) および、チタン化合物 (1) と下記一般式 (II) で表される芳香族多価カルボン酸またはその無水物とを反応させて得られたチタン化合物 (2) からなる群より
25 り選ばれた少なくとも 1 種のチタン化合物成分である。



- 〔但し、式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ互いに独立に 2 ～ 10 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 k は 1 ～ 3 の整数を表し、かつ k が 2 または 3 の場合、2 個または 3 個の R^2 および R^3 は、それぞれ互いに同一であってもよく、或いは異なってもよい。〕



- 〔但し、式 (I I) 中、 m は 2 ～ 4 の整数を表す。〕
- 10 リン化合物成分 (B) は、下記一般式 (I I I) で表されるリン化合物 (3) の少なくとも 1 種からなるリン化合物成分である。



- 15 〔但し、式 (I I I) 中、 R^5 は、未置換のまたは置換された、6 ～ 20 個の炭素原子を有するアリール基、または 1 ～ 20 個の炭素原子を有するアルキル基を表す。〕

上記の特定のチタン系触媒を用いることにより製造されるポリエステル樹脂は、ゲルマニウム、アンチモンおよび他のチタン系触媒を用いた場合に比べ、熱安定性

20 性と耐湿熱性に優れる。上記の特定のチタン系触媒を用いた場合、他の触媒を使

用した場合よりも製造時の色相安定剤や熱安定剤等の添加剤の添加量が少なくても品質が安定しており、そのため熱環境下や湿熱環境下での添加剤の分解が低減されることから、熱安定性と耐湿熱性に優れたものとなると推定される。

- チタン化合物成分 (A) と、リン化合物成分 (B) との反応生成物において、
- 5 チタン化合物成分 (A) のチタン原子換算モル量 (m_{Ti}) と、リン化合物成分 (B) のリン原子換算モル量 (m_P) との反応モル比 (m_{Ti}/m_P) は、 $1/3 \sim 1/1$ の範囲内にあることが好ましく、 $1/2 \sim 1/1$ の範囲内にあることがより好ましい。

- チタン化合物成分 (A) のチタン原子換算モル量とは、チタン化合物成分 (A)
- 10 に含まれる各チタン化合物のモル量と、当該チタン化合物の 1 分子中に含まれるチタン原子の個数との積の合計値であり、リン化合物成分 (B) のリン原子換算モル量とは、リン化合物成分 (B) に含まれる各リン化合物のモル量と、当該リン化合物の 1 分子中に含まれるリン原子の個数との積の合計値である。但し、式 (I I I) で表されるリン化合物は 1 分子当たり 1 個のリン原子を含むものであるから、リン化合物のリン原子換算モル量は当該リン化合物のモル量に等しい。
- 15

- 反応モル比 (m_{Ti}/m_P) が $1/1$ より大きくなると、すなわち、チタン化合物成分 (A) の量が過多になると、得られる触媒を用いて得られるポリエステル樹脂の色調不良 (b 値が高すぎる) になり、かつその耐熱性が低下することがある。また、反応モル比 (m_{Ti}/m_P) が、 $1/3$ 未満になると、すなわちチ
- 20 タン化合物成分 (A) の量が過少になると、得られる触媒のポリエステル生成反応に対する触媒活性が不十分になることがある。

- チタン化合物成分 (A) に用いられる前記一般式 (I) で表されるチタン化合物 (1) としては、チタンテトラブトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラプロポキシド、およびチタンテトラエトキシドなどのチタンテトラ
- 25 アルコキシド類、並びにオクタアルキルトリチタネート類およびヘキサアルキルジチタネート類などのアルキルチタネート類を挙げることができるが、これらのなかでも、本発明において使用されるリン化合物成分との反応性の良好なチタンテトラアルコキシド類を用いることが好ましく、特にチタンテトラブトキシドを

用いることがより好ましい。

チタン化合物成分(A)に用いられるチタン化合物(2)はチタン化合物(1)と、前記一般式(I I)で表される芳香族多価カルボン酸またはその無水物との反応により得られる。前記一般式(I I)の芳香族多価カルボン酸およびその無水物は、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸およびこれらの無水物からなる群より選ばれることが好ましい。特にチタン化合物(1)との反応性がよく、また得られる重縮合触媒のポリエステルとの親和性の高いトリメリット酸無水物を用いることがより好ましい。

チタン化合物(1)と前記一般式(I I)の芳香族多価カルボン酸またはその無水物との反応は、前記芳香族多価カルボン酸またはその無水物を溶媒に混合してその一部または全部を溶媒中に溶解し、この混合液にチタン化合物(1)を滴下し、0℃～200℃の温度で30分間以上、好ましくは30～150℃の温度で40～90分間加熱することによって行われる。この際の反応圧力については特に制限はなく、常圧で充分である。なお、前記触媒としては、所要量の式(I I)の化合物またはその無水物の一部または全部を溶解し得るものから適宜に選択することができるが、好ましくは、エタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼンおよびキシレン等から選ばれる。

チタン化合物(1)と式(I I)で表される化合物またはその無水物との反応モル比には限定はない。しかし、チタン化合物(1)の割合が高すぎると、得られるポリエステル樹脂の色調が悪化したり、軟化点が低下したりすることがあり、逆にチタン化合物(1)の割合が低すぎると重縮合反応が進みにくくなることがある。このため、チタン化合物(1)と式(I I)の化合物またはその無水物との反応モル比は、2/1～2/5の範囲内にコントロールされることが好ましい。この反応によって得られる反応生成物を、そのまま前述のリン化合物(3)との反応に供してもよく、或はこれを、アセトン、メチルアルコールおよび/または酢酸エチルなどからなる溶剤を用いて再結晶して精製した後、これをリン化合物(3)と反応させてもよい。

リン化合物成分 (B) に用いられる前記一般式 (I I I) のリン化合物 (3) において、 R^5 により表される6～20個の炭素原子を有するアリール基、または1～20個の炭素原子を有するアルキル基は、未置換であってもよく、或は1個以上の置換基により置換されていてもよい。この置換基は、例えば、カルボキシル基、アルキル基、ヒドロキシル基およびアミノ基などを包含する。

前記一般式 (I I I) のリン化合物 (3) は、例えば、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノトリメチルホスフェート、モノ n -ブチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノヘプチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、モノノニルホスフェート、モノデシルホスフェート、モノドデシルホスフェート、モノラウリルホスフェート、モノオレイルホスフェート、モノテトラデシルホスフェート、モノフェニルホスフェート、モノベンジルホスフェート、モノ(4-ドデシル)フェニルホスフェート、モノ(4-メチルフェニル)ホスフェート、モノ(4-エチルフェニル)ホスフェート、モノ(4-プロピルフェニル)ホスフェート、モノ(4-ドデシルフェニル)ホスフェート、モノトリルホスフェート、モノキシリルホスフェート、モノビフェニルホスフェート、モノナフチルホスフェート、およびモノアントリルホスフェート等のモノアルキルホスフェート類およびモノアリールホスフェート類を包含し、これらは単独で用いられてもよく、或は2種以上の混合物として、例えばモノアルキルホスフェートとモノアリールホスフェートとの混合物として用いられてもよい。但し、上記リン化合物を2種以上の混合物として用いる場合、モノアルキルホスフェートの比率が50%以上を占めていることが好ましく、90%以上を占めていることがより好ましく、特に100%を占めていることがさらに好ましい。

チタン化合物成分 (A) とリン化合物成分 (B) とから触媒を調製するには、例えば、式 (I I I) の少なくとも1種のリン化合物 (3) からなるリン化合物成分 (B) と溶媒とを混合して、リン化合物成分 (B) の一部または全部を溶媒中に溶解し、この混合液にチタン化合物成分 (A) を滴下し、通常反応系を好ましくは50℃～200℃、より好ましくは70℃～150℃の温度において好ましくは1分間～4時間、より好ましくは30分間～2時間、加熱することによ

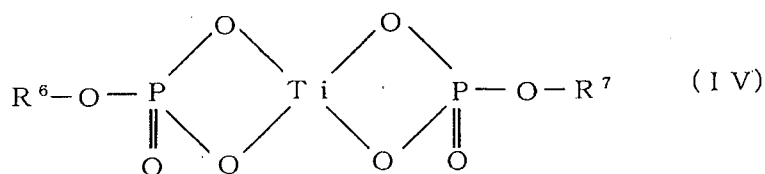
て行われる。この反応において、反応圧力については格別の制限はなく、加圧下（0.1～0.5 MPa）、常圧下、または減圧下（0.001～0.1 MPa）のいずれであってもよいが、通常常圧下において行われている。

また上記触媒調製反応に用いられる式（III）のリン化合物成分（B）用溶媒は、リン化合物成分（B）の少なくとも一部を溶解し得る限り格別の制限はないが、例えば、エタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ベンゼン、およびキシレン等から選ばれた少なくとも1種からなる溶媒が好ましく用いられる。特に、最終的に得ようとするポリエステルを構成しているグリコール成分と同一の化合物を溶媒として用いることが好ましい。

チタン化合物成分（A）と、リン化合物成分（B）との反応生成物は、それを反応系から、遠心沈降処理または濾過などの手段により分離された後、これを精製することなく、ポリエステル樹脂製造用触媒として用いてもよく、或は、この分離された反応生成物を、再結晶剤、例えばアセトン、メチルアルコールおよび／または水などにより再結晶して精製し、それによって得られた精製物を触媒として用いてもよい。また、前記反応生成物を、その反応系から分離することなく、反応生成物含有反応混合物をそのまま触媒含有混合物として用いてもよい。

チタン系触媒として、前記式（I）（但し、kは1を表す）の少なくとも1種のチタン化合物（1）、すなわちチタンテトラアルコキシド、からなるチタン化合物成分（A）と、前記式（III）の少なくとも1種のリン化合物からなるリン化合物成分（B）との反応生成物が触媒として用いられることが好ましい。

さらに、チタン系触媒として下記一般式（IV）で表される化合物が好ましく使用される。



〔上記式中 R^6 および R^7 は、それぞれ互いに独立に、2～12個の炭素原子を有するアルキル基、または6～12個の炭素原子を有するアリール基を表す〕

- 式(IV)で表されるチタン／リン化合物を含む触媒は、高い触媒活性を有し、
5 これを用いて製造されたポリエステル樹脂は、良好な色調（低いb値）を有し、
実用上十分に低いアセトアルデヒド、残留金属および芳香族ジカルボン酸とアル
キレングリコールとのエステルの環状三量体の含有量を有し、かつ実用上十分な
ポリマー性能を有する。

- チタン系触媒において、前記一般式(IV)のチタン／リン化合物が50重量%
10 以上含まれていることが好ましく、70重量%以上含まれることがより好ましい。

- チタン系触媒の使用量は、そのチタン原子換算ミリモル量が重合出発原料中に
含まれる芳香族ジカルボン酸成分の合計ミリモル量に対して、2～40ミリ%と
なる量であることが好ましく、5～35ミリ%であることがさらに好ましく、1
0～30ミリ%であることがより一層好ましい。2ミリ%未満であると、重合出
15 発原料の重縮合反応に対する触媒の促進効果が不十分になり、ポリエステル製造
効率が不十分になり、かつ所望の重合度を有するポリエステル樹脂を得ることが
できないことがある。また、40ミリ%を超えると、得られるポリエステル樹脂
の色調（b値）が、不十分になり黄味を帯びるようになり、その実用性が低下す
ることがある。

- 20 芳香族ジカルボン酸のアルキレングリコールエステルおよび／またはその低重
合体の製造方法について制限はないが、通常、芳香族ジカルボン酸またはそのエ
ステル形成性誘導体と、アルキレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体
とを、加熱反応させることによって製造される。例えばポリエチレンテレフタレ
ートの原料として用いられるテレフタル酸のエチレングリコールエステルおよび
25 /またはその低重合体は、テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル
化反応させるか、或はテレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコー
ルとをエステル交換反応させるか、或はテレフタル酸にエチレンオキサイドを付
加反応させる方法により製造される。なお、上記の芳香族ジカルボン酸のアルキ

レングリコールエステルおよび／またはその低重合体には、それと共重合可能な他のジカルボン酸エステルが、追加成分として、本発明方法の効果が実質的に損なわれない範囲内の量の、具体的には酸成分合計モル量を基準として10モル%以下、好ましくは5モル%以下の範囲内の、添加量で含まれていてもよい。

- 5 前記共重合可能な追加成分は、好ましくは、酸成分として、例えば、アジピン酸、セバシン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂肪族および脂環式のジカルボン酸、並びにヒドロキシカルボン酸、例えば、 β -ヒドロキシエトキシ安息香酸、p-オキシ安息香酸などの1種以上と、グリコール成分として、例えば、構成炭素数が2個以上のアルキレングリコール、1,4-シクロヘキサ
- 10 ンジメタノール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールSのような脂肪族、脂環式、芳香族のジオール化合物およびポリオキシアルキレングリコール、の1種以上とのエステルまたはその無水物から選ばれる。上記追記成分エステルは、単独で用いられてもよく、或はその二種以上を併用してもよい。但しその共重合量は上記の範囲内であることが好ましい。
- 15 なお、出発原料としてテレフタル酸およびまたはテレフタル酸ジメチルを用いる場合には、ポリアルキレンテレフタレートを経重合することによって得られた回収テレフタル酸ジメチルまたはこれを加水分解して得られる回収テレフタル酸を、ポリエステルを構成する全酸成分の重量を基準として70重量%以上使用することもできる。この場合、目的ポリアルキレンテレフタレートはポリエチレン
- 20 テレフタレートであることが好ましく、特に回収されたPETボトル、回収された繊維製品、回収されたポリエステルフィルム製品、さらには、これら製品の製造工程において発生するポリマー屑などをポリエステル製造用原料源として用いることは、資源の有効活用の観点から好ましいことである。ここで、回収ポリアルキレンテレフタレートを解重合してテレフタル酸ジメチルを得る方法には特に
- 25 限定はなく、従来公知の方法をいずれも採用することができる。例えば、回収ポリアルキレンテレフタレートをエチレングリコールを用いて解重合した後、解重合生成物を、低級アルコール、例えばメタノールによるエステル交換反応に供し、この反応混合物を精製してテレフタル酸の低級アルキルエステルを回収し、これ

をアルキレングリコールによるエステル交換反応に供し、得られたフタル酸／アルキレングリコールエステルを重縮合すればポリエステル樹脂を得ることができる。また、上記回収された、テレフタル酸ジメチルからテレフタル酸を回収する方法にも特に制限はなく、従来方法のいずれを用いてもよい。例えばエステル交換反応により得られた反応混合物からテレフタル酸ジメチルを再結晶法および／または蒸留法により回収した後、高温高压下で水とともに加熱して加水分解してテレフタル酸を回収することができる。この方法によって得られるテレフタル酸に含まれる不純物において、4-カルボキシベンズアルデヒド、パラトルイル酸、安息香酸およびヒドロキシテレフタル酸ジメチルの含有量が、合計で1 ppm以下であることが好ましい。また、テレフタル酸モノメチルの含有量が、1～5000 ppmの範囲にあることが好ましい。上述の方法により回収されたテレフタル酸と、アルキレングリコールとを直接エステル化反応させ、得られたエステルを重縮合することによりポリエステル樹脂を製造することができる。

本発明に使用するポリエステル樹脂において、触媒を重合出発原料に添加する時期は、芳香族ジカルボン酸アルキレングリコールエステルおよび／またはその低重合体の重縮合反応の開始時期の前の任意の段階であればよく、さらに、その添加方法にも制限はない。例えば、芳香族ジカルボン酸アルキレングリコールエステルを調製し、この反応系内に触媒の溶液またはスラリーを添加して重縮合反応を開始してもよいし、或は、前記芳香族ジカルボン酸アルキレングリコールエステルを調製する際に出発原料とともに、またはその仕込み後に、触媒の溶液またはスラリーを、反応系に添加してもよい。

本発明に使用するポリエステル樹脂の製造反応条件にも格別の制限はない。一般に重縮合反応は、230～320℃の温度において、常圧下、または減圧下(0.1 Pa～0.1 MPa)において、或はこれらの条件を組み合わせ、15～300分間重縮合することが好ましい。

本発明に使用するポリエステル樹脂において、反応系に、必要に応じて反応安定剤、例えばトリメチルホスフェートをポリエステル製造における任意の段階で加えてもよく、さらに必要により、反応系に酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、

蛍光増白剤、艶消剤、整色剤、消泡剤、その他の添加剤の1種以上を配合してもよい。特に、ポリエステル樹脂中には、少なくとも1種のヒンダードフェノール化合物を含む酸化防止剤が含まれることが好ましいが、その含有量は、ポリエステル樹脂の重量に対して、1重量%以下であることが好ましい。その含有量が1
5 重量%をこえると、酸化防止剤自身の熱劣化により、得られた生成物の品質を悪化させるという不都合を生ずることがある。

本発明に使用するポリエステル樹脂に用いられる酸化防止剤用ヒンダードフェノール化合物は、ペンタエリスリトール-テトラエキス〔3- (3, 5-ジ-*t*-
e r 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
10 -〔3- (3-*t*-e r 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〕ウンデカンなどから選ばれ、これらヒンダードフェノール系
酸化防止剤とチオエーテル系二次酸化防止剤とを併用して用いることも好ましく
実施される。上記ヒンダードフェノール系酸化防止剤のポリエステル樹脂への添
15 加方法には特に制限はないが、好ましくはエステル交換反応、またはエステル化
反応の終了後、重合反応が完了するまでの間の任意の段階で添加される。

さらに、得られるポリエステル樹脂の色調を微調整するために、ポリエステル樹脂の製造段階において、その反応系中にアゾ系、トリフェニルメタン系、キノ
リン系、アントラキノン系、フタロシアニン系等の有機青色顔料および無機青色
20 顔料の1種以上からなる整色剤を添加することができる。なお、本発明の製造方
法においては、当然のことながら、ポリエステル樹脂の熔融熱安定性を低下させ
るコバルト等を含む無機青色顔料を整色剤としては用いる必要はない。従って本
発明に使用されるポリエステル樹脂には実質的にコバルトが含まれていないもの
となる。

25 本発明に使用するポリエステル樹脂は、上記触媒由来のチタン元素を0.001ppm~100ppm含有することが好ましい。該含有量は0.001ppm
~50ppmであることがより好ましく、1ppm~50ppmであることがさ
らに好ましい。含有するチタン元素が100ppmより多いと熱安定性や耐湿熱

性の悪化を生じる場合があり、0.001ppmより少ないと使用するポリエステル樹脂の触媒残量を大幅に下回っており、ポリエステル樹脂の製造が困難となることを意味しており、良好な機械強度、熱安定性や湿熱安定性が得られない場合がある。

- 5 ポリエステル樹脂の固有粘度は、0.4～1.2であることが好ましい。前記固有粘度のより好ましい範囲は、0.45～0.95であり、さらに好ましくは0.50～0.9である。ポリエステル樹脂の固有粘度が0.4未満の場合、十分な衝撃特性と耐薬品性が得られない場合があり、1.0より大きい場合、射出成形時の流動性が低下し、フローマークや着色不良といった外観不良が発生する
- 10 場合がある。

- ポリエステル樹脂は、ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET）およびポリブチレンテレフタレート樹脂（PBT）であり、その配合比（重量比）（PET／PBT）が1／7～7／8であることが好ましい。配合比は1／7～1／2がより好ましく、1／7～1／4がさらに好ましい。配合比が7／8よりも大きい場合、耐薬品性が低下するようになり、1／7より小さい場合、流動性が低下する
- 15 場合がある。

- B成分の含有量は樹脂成分100重量部中、20～50重量部、好ましくは20～45重量部、より好ましくは25～40重量部である。含有量が20重量部未満であると、耐薬品性の改良効果がみられず、50重量部を超えると耐湿熱性の低下や衝撃強度の低下を招く。
- 20 の低下や衝撃強度の低下を招く。

（C成分：コアシェルポリマー）

- 本発明で使用されるコアシェルポリマーは、アルキル基の炭素数が1～4のアクリル酸エステルとアルキル基の炭素数が5～8のアクリル酸エステルとから構成される架橋アクリル酸エステル系弾性体からなるコア（C-1成分）と、メタ
- 25 クリル酸エステルを主成分とするシェル（C-2成分）からなるコアシェルポリマーである。C成分として上記記載の構成以外のコアシェルポリマーを使用した場合、十分な衝撃特性および剛性が得られず、化合物によっては耐薬品性が低下する。

C-1成分の構成モノマーであるアルキル基の炭素数が1~4のアクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレートなどが挙げられる。また、アルキル基の炭素数が5~8のアクリル酸エステルとしては、ヘキシルアクリレート、ヘプチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなどが挙げられる。最も好ましい組み合わせとしては、ブチルアクリレートと2-エチルヘキシルアクリレートによって構成される架橋アクリル酸アルキル系弾性体である。また、本発明の効果を阻害しない範囲において、アクリル酸アルキル以外の成分を含有してもよい。

C-2成分は、(メタ)アクリル酸エステル(例えばメタクリル酸メチルなど)から誘導される。ビニル芳香族化合物やシアン化ビニル化合物と(メタ)アクリル酸エステルとの単量体混合物など、必要に応じて共重合可能な他のビニル単量体を共重合しても良い。

C成分に使用されるコアシェルポリマーにおいて、C-1成分の含有量はC成分100重量%中50~99重量%であることが好ましく、65~95重量%であることがより好ましく、75~90重量%であることが最も好ましい。C-1成分の含有量が50重量%より少ないと十分な衝撃特性が得られない場合があり好ましくない。また、99重量%より多くても十分な衝撃特性が得られない場合があり好ましくない。

さらに、C-1成分中のアルキル基の炭素数が5~8のアクリル酸エステルの含有量はC-1成分100重量%中、10~99重量%であることが好ましく、25~90重量%であることがより好ましく、35~80重量%であることがさらに好ましく、40~70重量%であることが最も好ましい。10重量%より少ないと十分な衝撃特性が得られない場合があり、99重量%より多いと耐熱性が低下する場合があり好ましくない。

コアシェルポリマーの含有量は、樹脂成分100重量部に対し、1~10重量部であり、2~9重量部であることが好ましく、3~8重量部であることがより好ましい。1重量部より少ないと十分な衝撃特性が得られず、10重量部より多いと剛性や耐薬品性が低下する。

(D成分：充填材)

本発明に用いる充填剤としては従来公知の充填材が使用できるが、好適に使用される充填材とは、繊維状ガラス充填材、板状ガラス充填材、繊維状炭素充填材、非繊維状炭素充填材および珪酸塩鉱物からなる群より選ばれる少なくとも1種の

5 充填材である。

(D-1；繊維状ガラス充填材)

本発明で好適に使用される繊維状ガラス充填材としては、ガラスファイバー(金属コートガラスファイバーを含む) およびガラスミルドファイバー等が挙げられる。かかる繊維状ガラス充填材の基体となるガラスファイバーは熔融ガラスを

10 種々の方法にて延伸しながら急冷し、所定の繊維状にしたものである。かかる場合の急冷および延伸についても特に限定されるものではない。また、断面の形状は真円状の他に、楕円状、マユ状、扁平状および三つ葉状などの真円以外の形状であつてもよい。更に真円状と真円以外の形状が混合したものでもよい。扁平状とは、繊維断面の長径の平均値が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $15 \sim 40 \mu\text{m}$ 、

15 より好ましくは $20 \sim 35 \mu\text{m}$ で、長径と短径の比(長径/短径)の平均値が $1.5 \sim 8$ 、好ましくは $2 \sim 6$ 、更に好ましくは $2.5 \sim 5$ である形状である。

また、ガラスファイバーの如き高アスペクト比を有する繊維状ガラス充填材の平均繊維径は $1 \sim 25 \mu\text{m}$ が好ましく、 $3 \sim 17 \mu\text{m}$ がより好ましい。この範囲の平均繊維径を持つ充填材を使用した場合には、成形品外観を損なうことなく良好な機械的強度を発現することができる。また、高アスペクト比の繊維状ガラス

20 充填材の繊維長は、樹脂組成物中における数平均繊維長として、 $60 \sim 500 \mu\text{m}$ が好ましく、 $100 \sim 400 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $120 \sim 350 \mu\text{m}$ が特に好ましい。尚、かかる数平均繊維長は、成形品の高温灰化、溶剤による溶解、並びに薬品による分解等の処理で採取される充填材の残さを光学顕微鏡観察した画像から画像解析装置により算出される値である。また、かかる値の算出に際しては繊維径を目安にそれ以下の長さのものはカウントしない方法による値である。

25 高アスペクト比の繊維状ガラス充填材のアスペクト比は、好ましくは $10 \sim 200$ 、より好ましくは $15 \sim 100$ 、更に好ましくは $20 \sim 50$ である。充填材の

アスペクト比は平均繊維長を平均繊維径で除した値をいう。

ガラスミルドファイバーは、通常ガラスファイバーをボールミルの如き粉砕機を用いて短繊維化して製造されるものである。ガラスミルドファイバーの如き低アスペクト比を有する繊維状ガラス充填材のアスペクト比は、好ましくは2～10、より好ましくは3～8である。低アスペクト比の繊維状ガラス充填材の繊維長は、樹脂組成物中における数平均繊維長として5～150 μm が好ましく、9～80 μm がより好ましい。またその平均繊維径は1～15 μm が好ましく、より好ましくは3～13 μm である。

(D-2 ; 板状ガラス充填材)

10 本発明で好適に使用される板状ガラス充填材としては、金属コートガラスフレーク、および金属酸化物コートガラスフレークを含むガラスフレーク等が挙げられる。

板状ガラス充填材の基体となるガラスフレークは、円筒ブロー法やゾルーゲル法などに方法によって製造される板状のガラスフィラーである。かかるガラスフレークの原料の大きさも粉砕や分級の程度により種々のものを選択可能である。原料に使用するガラスフレークの平均粒径は10～1000 μm が好ましく、20～500 μm がより好ましく、30～300 μm が更に好ましい。上記範囲のものは取り扱い性と成形加工性との両立に優れるためである。通常板状ガラス充填材は樹脂との熔融混練加工により割れが生じ、その平均粒径は小径化する。樹脂組成物中の板状ガラス充填材の数平均粒径は10～200 μm が好ましく、15～100 μm がより好ましく、20～80 μm が更に好ましい。尚、かかる数平均粒径は、成形品の高温灰化、溶剤による溶解、および薬品による分解等の処理で採取される板状ガラス充填材の残さを光学顕微鏡観察した画像から画像解析装置により算出される値である。また、かかる値の算出に際してはフレーク厚みを目安にそれ以下の長さのものはカウントしない方法による値である。また厚みとしては0.5～10 μm が好ましく、1～8 μm がより好ましく、1.5～6 μm が更に好ましい。上記数平均粒径および厚みを有する板状ガラス充填材は良好な機械的強度、外観、成形加工性を達成する。

上記の繊維状ガラス充填材および板状ガラス充填材のガラス組成は、Aガラス、Cガラス、およびEガラス等に代表される各種のガラス組成が適用され、特に限定されない。かかるガラス充填材は、必要に応じて TiO_2 、 SO_3 、および P_2O_5 等の成分を含有するものであってもよい。これらの中でもEガラス（無アルカリガラス）がより好ましい。またガラス充填材は、周知の表面処理剤、例えばシランカップリング剤、チタネートカップリング剤、またはアルミネートカップリング剤等で表面処理が施されたものが機械的強度の向上の点から好ましい。また、ガラスファイバー（金属コートまたは金属酸化物コートされたものを含む）、およびガラスフレーク（金属コートまたは金属酸化物コートされたものを含む）は、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、およびウレタン系樹脂等で集束処理されたものが好ましく使用される。集束処理された充填材の集束剤付着量は、充填材100重量%中好ましくは0.5～8重量%、より好ましくは1～4重量%である。

更に本発明の繊維状ガラス充填材および板状ガラス充填材は、異種材料が表面被覆されたものを含む。かかる異種材料としては金属および金属酸化物が好適に例示される。金属としては、銀、銅、ニッケル、およびアルミニウムなどが例示される。また金属酸化物としては、酸化チタン、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化アルミニウム、および酸化ケイ素などが例示される。かかる異種材料の表面被覆の方法としては特に限定されるものではなく、例えば公知の各種メッキ法（例えば、電解メッキ、無電解メッキ、熔融メッキなど）、真空蒸着法、イオンプレーティング法、CVD法（例えば熱CVD、MOCVD、プラズマCVDなど）、PVD法、およびスパッタリング法などを挙げることができる。

(D-3；繊維状炭素充填材)

本発明で好適に使用される繊維状炭素充填材としては、例えばカーボンファイバー（金属コートカーボンファイバーを含む）、カーボンミルドファイバー、気相成長カーボンファイバーおよびカーボンナノチューブ等が挙げられる。カーボンナノチューブは繊維径0.003～0.1 μm 、単層、2層、および多層のいずれであってもよく、多層（いわゆるMWCNT）が好ましい。これらの中でも機

械的強度に優れる点、並びに良好な導電性を付与できる点において、カーボンファイバー（金属コートカーボンファイバーを含む）が好ましい。尚、良好な導電性は近年のデジタル精密機器（例えばデジタルスチルカメラに代表される）において、樹脂材料に求められる重要な特性の1つになっている。

- 5 カーボンファイバーとしては、セルロース系、ポリアクリロニトリル系、およびピッチ系などのいずれも使用可能である。また芳香族スルホン酸類またはそれらの塩のメチレン型結合による重合体と溶媒よりなる原料組成を防止または成形し、次いで炭化するなどの方法に代表される不融化工程を経ない紡糸を行う方法により得られたものも使用可能である。更に汎用タイプ、中弾性率タイプ、および高弾性率タイプのいずれも使用可能である。これらの中でも特にポリアクリロニトリル系の高弾性率タイプが好ましい。
- 10 また、カーボンファイバーの平均繊維径は特に限定されないが、通常3～15 μm であり、好ましくは5～13 μm である。かかる範囲の平均繊維径を持つカーボンファイバーは、成形品外観を損なうことなく良好な機械的強度および疲労

- 15 特性を発現することができる。また、カーボンファイバーの好ましい繊維長は樹脂組成物中における数平均繊維長として好ましくは60～500 μm 、より好ましくは80～400 μm 、特に好ましくは100～300 μm のものである。尚、かかる数平均繊維長は、成形品の高温灰化、溶剤による溶解、および薬品による分解等の処理で採取されるカーボンファイバーの残さから光学顕微鏡観察などから
- 20 画像解析装置により算出される値である。また、かかる値の算出に際しては繊維長以下の長さのものはカウントしない方法による値である。カーボンファイバーのアスペクト比は、好ましくは10～200の範囲、より好ましくは15～100の範囲、更に好ましくは20～50の範囲である。繊維状炭素充填材のアスペクト比は平均繊維長を平均繊維径で除した値をいう。

- 25 さらにカーボンファイバーの表面はマトリックス樹脂との密着性を高め、機械的強度を向上する目的で酸化処理されることが好ましい。酸化処理方法は特に限定されないが、例えば、(1) 繊維状炭素充填材を酸もしくはアルカリまたはそれらの塩、あるいは酸化性気体により処理する方法、(2) 繊維状炭素充填材化可能

な繊維または繊維状炭素充填材を、含酸素化合物を含む不活性ガスの存在下、700℃以上の温度で焼成する方法、および（3）繊維状炭素充填材を酸化処理した後、不活性ガスの存在下で熱処理する方法などが好適に例示される。

金属コートカーボンファイバーは、カーボンファイバーの表面に金属層をコー
5 トしたものである。金属としては、銀、銅、ニッケル、およびアルミニウムなどが挙げられ、ニッケルが金属層の耐腐食性の点から好ましい。金属コートの方法としては、先にガラス充填材における異種材料による表面被覆で述べた各種の方法が採用できる。中でもメッキ法が好適に利用される。また、かかる金属コート
10 カーボンファイバーの場合も、元となるカーボンファイバーとしては上記のカーボンファイバーとして挙げたものが使用可能である。金属被覆層の厚みは好ましくは0.1～1μm、より好ましくは0.15～0.5μmである。更に好ましくは0.2～0.35μmである。

かかるカーボンファイバー（金属コートカーボンファイバーを含む）は、オレフィン系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、およびウレタン系樹脂等で集束処理されたものが好ましい。特にウレ
15 タン系樹脂、エポキシ系樹脂で処理された繊維状炭素充填材は、機械的強度に優れることから本発明において好適である。

（D-4；非繊維状炭素充填材）

本発明で好適に使用される非繊維状炭素充填材としては、例えば、カーボンブ
20 ラック、黒鉛、フラーレン等が挙げられる。これらの中でも機械的強度、耐湿熱性、熱安定性の点から、カーボンブラック、黒鉛が好ましい。カーボンブラックとしては、DBP吸油量が100ml/100g～500ml/100gであるカーボンブラックが導電性の点で好ましい。かかるカーボンブラックは、一般的にはアセチレンブラック、ケッチェンブラックである。具体的には、例えば電気
25 化学工業（株）製のデンカブラック、キャボット社製バルカンXC-72およびBP-2000、ライオン（株）製ケッチェンブラックECおよびケッチェンブラックEC-600JD等が挙げられる。

黒鉛としては、鉱物名で石墨とされる天然黒鉛、または各種の人造黒鉛のいず

- れも利用することができる。天然黒鉛としては、土状黒鉛、鱗状黒鉛（塊状黒鉛とも称される Vein Graphite）および鱗片状黒鉛（Flake Graphite）のいずれを利用することもできる。また人造黒鉛は、無定形炭素を熱処理し不規則な配列の微小黒鉛結晶の配向を人工的に行わせたものであり、
- 5 一般炭素材料に使用される人造黒鉛の他、キッシュ黒鉛、分解黒鉛、および熱分解黒鉛などを含む。一般炭素材料に使用される人造黒鉛は、通常石油コークスや石炭系ピッチコークスを主原料として黒鉛化处理により製造される。

- 本発明の黒鉛は、酸処理に代表される処理をすることで、熱膨張可能とした膨張黒鉛、または該膨張処理済みの黒鉛を含んでもよい。本発明の黒鉛の粒径は、
- 10 2～300 μm の範囲であることが好ましい。かかる粒径はより好ましくは5～200 μm 、さらに好ましくは7～100 μm 、特に好ましくは7～50 μm である。かかる範囲を満足することにより、良好な機械的強度、成形品外観が達成される。一方、平均粒径が2 μm 未満であると剛性の向上効果が小さくなる場合があり、平均粒径が300 μm を超えると耐衝撃性の低下が著しく、成形品表面
- 15 にいわゆる黒鉛の浮きが目立つようになる場合があり好ましくない。

本発明の黒鉛の固定炭素量は、好ましくは80重量%以上、より好ましくは90重量%以上、更に好ましくは98重量%以上である。また本発明の黒鉛の揮発分は、好ましくは3重量%以下、より好ましくは1.5重量%以下、更に好ましくは1重量%以下である。

- 20 本発明における黒鉛の平均粒径は、樹脂組成物となる前の粒径をいい、またかかる粒径はレーザー一回折・散乱法によって求められたものをいう。

また黒鉛の表面は、本発明の組成物の特性を損なわない限りにおいて熱可塑性樹脂との親和性を増すために、表面処理、例えばエポキシ処理、ウレタン処理、シランカップリング処理、および酸化処理等が施されていてもよい。

- 25 (D-5 ; 珪酸塩鉱物)

本発明における充填材として、珪酸塩鉱物が挙げられる。D-5成分は、少なくとも金属酸化物成分とSiO₂成分とからなる珪酸塩鉱物であり、オルトシリケート、ジシリケート、環状シリケート、および鎖状シリケートなどが好適であ

る。珪酸塩鉱物は結晶状態を取るものであり、更に該結晶は各珪酸塩鉱物を取り得るいずれの変態であってもよく、また結晶の形状も繊維状や板状などの各種の形状を取ることができる。

珪酸塩鉱物は複合酸化物、酸素酸塩（イオン格子からなる）、固溶体のいずれの化合物でもよく、更に複合酸化物は単一酸化物の2種以上の組合せ、および単一酸化物と酸素酸塩との2種以上の組合せのいずれであってもよく、更に固溶体においても2種以上の金属酸化物の固溶体、および2種以上の酸素酸塩の固溶体のいずれであってもよい。また水和物であってもよい。水和物における結晶水の形態は $\text{Si}-\text{OH}$ として水素珪酸イオンとして入るもの、金属陽イオンに対して水酸イオン（ OH^- ）としてイオンの入るもの、および構造の隙間に H_2O 分子として入るもののいずれの形態であってもよい。

珪酸塩鉱物としては、天然物に対応する人工合成物を使用することもできる。人工合成物としては、従来公知の各種の方法、例えば固体反応、水熱反応、および超高压反応などを利用した各種の合成法、から得られた珪酸塩鉱物が利用できる。

各金属酸化物成分における珪酸塩鉱物の具体例としては以下のものが挙げられる。ここでカッコ内の表記はかかる珪酸塩鉱物を主成分とする鉱物等の名称であり、例示された金属塩としてカッコ内の化合物が使用できることを意味する。

K_2O をその成分に含むものとしては、 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ （カルシライト）、 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ （白リュウ石）、および $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ （正長石）、などが挙げられる。

Na_2O をその成分に含むものとしては、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 、およびその水化物、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ （ヒスイ輝石）、 $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$ 、 $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2$ 、および $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ （曹長石）などが挙げられる。

Li_2O をその成分に含むものとしては、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ (ペタライト)、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (ユークリプタイト)、および $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ (スポジュメン) などが挙げられる。

- 5 BaO をその成分に含むものとしては、 $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (セルシアン)、および $\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot 3\text{SiO}_2$ (ベントアイト) などが挙げられる。

- CaO をその成分に含むものとしては、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (セメントクリンカー鉱物のエーライト)、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (セメントクリンカー鉱物のビーライト)、 $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (オーケルマナイト)、 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (ゲーレナイト)、オーケルマナイトとゲーレナイトとの固溶体 (メリライト)、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (ワラストナイト (α -型、 β -型のいずれも含む))、 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (ジオプサイド)、 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (灰苦土カンラン石)、 $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (メルウイナイト)、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (アノーサイト)、 $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (トバモライト、その他 $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ など) などのトバモライトグループ水和物、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ヒレブランダイト) などのワラストナイトグループ水和物、 $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ゾノトライト) などのゾノトライトグループ水和物、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ジャイロライト) などのジャイロライトグループ水和物、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ローソナイト)、 $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (ヘデンキ石)、 $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (チルコアナイト)、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ (グロシュラ)、 $3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ (アンドラダイト)、 $6\text{CaO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (プレオクロアイト)、並びにクリノゾイサイト、紅レン石、褐レン石、ベスブ石、オノ石、スコウタイト、およびオージャイトなどが挙げられる。

更に CaO をその成分に含む珪酸塩鉱物としてポルトランドセメントを挙げることができる。ポルトランドセメントの種類は特に限定されるものではなく、普通、早強、超早強、中よう熱、耐硫酸塩、白色などのいずれの種類も使用できる。

更に各種の混合セメント、例えば高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメントなどもB成分として使用できる。またその他のCaOをその成分に含む珪酸塩鉱物として高炉スラグやフェライトなどを挙げることができる。

ZnOをその成分に含むものとしては、 $\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ (トロースタイト)、および $4\text{ZnO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (異極鉱)などが挙げられる。

MnOをその成分に含むものとしては、 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot 4\text{MnO} \cdot 5\text{SiO}_2$ (ロードナイト) およびコーズライトなどが挙げられる。

10 FeO をその成分に含むものとしては、 $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (フェロシライト)、 $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (鉄カンラン石)、 $3\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ (アルマジン)、および $2\text{CaO} \cdot 5\text{FeO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (テツアクチノセン石)などが挙げられる。

15 CoO をその成分に含むものとしては、 $\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$ および $2\text{CoO} \cdot \text{SiO}_2$ などが挙げられる。

MgO をその成分に含むものとしては、 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (ステアタイト、エンスタタイト)、 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (フォルステライト)、 $3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ (バイロープ)、 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ (コーディエライト)、 $2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (タルク)、
20 $5\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (アタパルジャイト)、 $4\text{MgO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (セピオライト)、 $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (クリソライト)、 $5\text{MgO} \cdot 2\text{CaO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (透セン石)、 $5\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (緑泥石)、 $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (フロゴバイト)、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ランセン石)、
25 並びにマグネシウム電気石、直セン石、カミントンセン石、バーミキュライト、スメクタイトなどが挙げられる。

Fe_2O_3 をその成分に含むものとしては、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ などが挙げられる。

ZrO_2 をその成分に含むものとしては、 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ (ジルコン) およびAZS耐火物などが挙げられる。

Al_2O_3 をその成分に含むものとしては、 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (シリマナイト、
 アンドリューサイト、カイアナイト)、 $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 、 $Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$
 5 O_2 、 $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (ムライト)、 $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (カ
 オリナイト)、 $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ (パイロフィライト)、 $Al_2O_3 \cdot 4$
 $SiO_2 \cdot H_2O$ (ベントナイト)、 $K_2O \cdot 3Na_2O \cdot 4Al_2O_3 \cdot 8SiO_2$
 (カスミ石)、 $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ (マスコバイト、セリサ
 イト)、 $K_2O \cdot 6MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ (フロゴバイト)、並
 10 びに各種のゼオライト、フッ素金雲母、および黒雲母などを挙げることができる。

上記の珪酸塩鉱物の中でも特に好適であるのは、剛性と耐衝撃性のバランスに
 優れ、耐湿熱性や熱安定性や外観にも優れ、更に入手も容易である点でから、タ
 ルク、マイカ、ワラストナイトである。

(D-5-i) タルク

15 本発明におけるタルクとは、化学組成的には含水珪酸マグネシウムであり、一
 般的には化学式 $4SiO_2 \cdot 3MgO \cdot 2H_2O$ で表され、通常層状構造を持った
 鱗片状の粒子であり、また組成的には SiO_2 を56～65重量%、 MgO を2
 8～35重量%、 H_2O 約5重量%程度から構成されている。その他の少量成分
 として Fe_2O_3 が0.03～1.2重量%、 Al_2O_3 が0.05～1.5重量%、
 20 CaO が0.05～1.2重量%、 K_2O が0.2重量%以下、 Na_2O が0.2
 重量%以下などを含有している。より好適なタルクの組成としては、 SiO_2 ：
 62～63.5重量%、 MgO ：31～32.5重量%、 Fe_2O_3 ：0.03～
 0.15重量%、 Al_2O_3 ：0.05～0.25重量%、および CaO ：0.0
 5～0.25重量%が好ましい。更に強熱減量が2～5.5重量%であることが
 25 好ましい。かかる好適な組成においては、良好な熱安定性および色相を有する樹
 脂組成物が得られ、更なる成形加工温度の上昇によっても良好な成形品が製造さ
 れる。これにより本発明の組成物は更に高流動化が可能となり、より大型または
 複雑形状の薄肉成形品に対応可能となる。

タルクの粒子径は、沈降法により測定される平均粒径が0.1～50 μm （より好ましくは0.1～10 μm 、更に好ましくは0.2～5 μm 、特に好ましくは0.2～3.5 μm ）の範囲であることが好ましい。したがって、本発明のより好適なタルクは、上記の好ましい組成を有し、かつ平均粒径が0.2～5 μm のタルクである。更にかさ密度を0.5 (g/cm^3) 以上としたタルクを原料として使用することが特に好適である。かかる条件を満足するタルクとして、林化成（株）製「Upn HS-T0.8」が例示される。タルクの平均粒径は、液相沈降法の1つであるX線透過法で測定されたD50（粒子径分布のメジアン径）をいう。かかる測定を行う装置の具体例としてはマイクロメリティックス社製Sedi graph 5100などを挙げることができる。

またタルクを原石から粉砕する際の製法に関しては特に制限はなく、軸流型ミル法、アニュラー型ミル法、ロールミル法、ボールミル法、ジェットミル法、および容器回転式圧縮剪断型ミル法等を利用することができる。さらに粉砕後のタルクは、各種の分級機によって分級処理され、粒子径の分布が揃ったものが好適である。分級機としては特に制限はなく、インパクト型慣性力分級機（バリアブルインパクトターなど）、コアンダ効果利用型慣性力分級機（エルボージェットなど）、遠心場分級機（多段サイクロン、マイクロプレックス、ディスパージョンセパレーター、アキュカット、ターボクラシファイア、ターボプレックス、ミクロンセパレーター、およびスーパーセパレーターなど）などを挙げるすることができる。

さらにタルクは、その取り扱い性等の点で凝集状態であるものが好ましく、かかる製法としては脱気圧縮による方法、集束剤を使用し圧縮する方法等がある。特に脱気圧縮による方法が簡便かつ不要の集束剤樹脂成分を本発明の樹脂組成物中に混入させない点で好ましい。

（D-5-i i）マイカ

マイカは、その平均粒径が5～250 μm のものを使用できる。好ましくはレーザー回折・散乱法で測定される平均粒径（D50（粒子径分布のメジアン径））が5～50 μm のマイカである。マイカの平均粒径が5 μm 未満では剛性向上の効果が得られにくくなる。一方250 μm を超える平均粒径のマイカを含有する

樹脂組成物は、機械的物性が飽和傾向にある一方で外観や難燃性が劣るようになる。尚、マイカの平均粒径は、レーザー回折・散乱法または振動式篩分け法により測定される。レーザー回折・散乱法は、振動式篩分け法により325メッシュパスが、95重量%以上のマイカに対して行うのが好適である。それ以上の粒径のマイカに対しては、振動式篩分け法を使用するのが一般的である。本発明の振動式篩分け法は、まず振動篩器を用い使用するマイカ粉体100gを目開きの順番に重ねたJIS規格の標準篩により10分間篩分けを行う。各篩の上に残った粉体の重量を測定して粒度分布を求める方法である。

マイカの厚みとしては、電子顕微鏡の観察により実測した厚みが0.01~1μmのものを使用できる。好ましくは厚みが0.03~0.3μmである。アスペクト比としては5~200、好ましくは10~100のものを使用できる。また使用するマイカはマスコバイトマイカが好ましく、そのモース硬度は約3である。マスコバイトマイカはフロゴバイトなど他のマイカに比較してより高剛性および高強度を達成でき、本発明の課題をより良好なレベルにおいて解決する。したがって、本発明のより好適なマイカは、平均粒径が5~250μm、より好ましくは5~50μmであるマスコバイトである。かかる好適なマイカとしては例えば(株)山口雲母工業所製「A-21」が例示される。また、マイカの粉砕法としては乾式粉砕法および湿式粉砕法のいずれで製造されたものであってもよい。乾式粉砕法の方が低コストで一般的であるが、一方湿式粉砕法は、マイカをより薄く細かく粉砕するのに有効である(樹脂組成物の剛性向上効果はより高くなる)。本発明では、湿式粉砕法のマイカがより好適である。

(D-5-iii) ワラストナイト

ワラストナイトの繊維径は0.1~10μmが好ましく、0.1~5μmがより好ましく、0.1~3μmが更に好ましい。またそのアスペクト比(平均繊維長/平均繊維径)は3以上が好ましい。アスペクト比の上限としては30以下が挙げられる。ここで繊維径は電子顕微鏡で強化フィラーを観察し、個々の繊維径を求め、その測定値から数平均繊維径を算出する。電子顕微鏡を使用するのは、対象とするレベルの大きさを正確に測定することが光学顕微鏡では困難なためで

ある。繊維径は、電子顕微鏡の観察で得られる画像に対して、繊維径を測定する対象のフィラーをランダムに抽出し、中央部の近いところで繊維径を測定し、得られた測定値より数平均繊維径を算出する。観察の倍率は約1000倍とし、測定本数は500本以上（600本以下が作業上好適である）で行う。一方平均繊維長の測定は、フィラーを光学顕微鏡で観察し、個々の長さを求め、その測定値から数平均繊維長を算出する。光学顕微鏡の観察は、フィラー同士があまり重なり合わないよう分散されたサンプルを準備することから始まる。観察は対物レンズ20倍の条件で行い、その観察像を画素数が約25万であるCCDカメラに画像データとして取り込む。得られた画像データを画像解析装置を使用して、画像データの2点間の最大距離を求めるプログラムを使用して、繊維長を算出する。かかる条件の下では1画素当りの大きさが1.25 μm の長さに相当し、測定本数は500本以上（600本以下が作業上好適である）で行う。本発明のワラストナイトは、その元来有する白色度を十分に樹脂組成物に反映させるため、原料鉱石中に混入する鉄分並びに原料鉱石を粉砕する際に機器の摩耗により混入する鉄分を磁選機によって極力取り除くことが好ましい。かかる磁選機処理によりワラストナイト中の鉄の含有量は Fe_2O_3 に換算して、0.5重量%以下であることが好ましい。したがって、本発明のより好適なワラストナイトは、その繊維径が0.1~10 μm 、より好ましくは0.1~5 μm 、更に好ましくは0.1~3 μm であり、が更に好ましい。平均粒径が5~250 μm 、より好ましくは5~50 μm であり、鉄の含有量は Fe_2O_3 に換算して0.5重量%以下のワラストナイトである。かかる好適なワラストナイトとしては例えばキンセイマテック社製「SH-1250」、「SH-1800」、関西マテック社製「KGP-H40」、NYCO社製「NYGLOS4」等が例示される。

本発明における珪酸塩鉱物は、表面処理されていないことが好ましいが、シランカップリング剤（アルキルアルコキシシランやポリオルガノハイドロジェンシロキサンなどを含む）、高級脂肪酸エステル、酸化合物（例えば、亜リン酸、リン酸、カルボン酸、およびカルボン酸無水物など）並びにワックスなどの各種表面処理剤で表面処理されていてもよい。さらに各種樹脂、高級脂肪酸エステル、お

よびワックスなどの集束剤で造粒し顆粒状とされていてもよい。本発明における珪酸塩鉱物において特に好適であるのはタルクやワラストナイトである。かかるタルクやワラストナイトは剛性と耐衝撃性との両立において良好であり、ポリカーボネート樹脂およびポリエステル樹脂に配合した場合の色相の悪化および外観の悪化（例えばシルバーストリークの発生）が小さい。

本発明の樹脂組成物において、D成分の含有量は、樹脂成分100重量部に対して、0～15重量部であり、好ましくは8～15重量部であり、より好ましくは9～14重量部、さらに好ましくは10～12重量部である。上限を超えると、衝撃強度が低下するようになり、下限未満では、剛性改良効果が不十分となり好ましくない。

（その他の添加剤）

本発明の樹脂組成物は、上記A成分～D成分以外にも、通常ポリカーボネート樹脂に配合される各種の添加剤（難燃剤、含フッ素滴下防止剤、安定剤、紫外線吸収剤、離型剤、染顔料、熱線吸収性能を有する化合物、帯電防止剤、酸性度調節剤等）を含むことができる（各種添加剤の詳細はWO2011/087141等参照）。

本発明に好ましく用いるリン系安定剤としては、亜リン酸、リン酸、亜ホスホン酸、ホスホン酸、これらのエステル、並びに第3級ホスフィン等が例示される。これらの中でも特に、亜リン酸、リン酸、亜ホスホン酸、ホスホン酸、トリオルガノホスフェート化合物、アシッドホスフェート化合物が好ましい。尚、アシッドホスフェート化合物における有機基は、一置換、二置換、これらの混合物のいずれも含む。該化合物に対応する下記の例示化合物においても同様にいずれをも含むものとする。

トリオルガノホスフェート化合物としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリラウリルホスフェート、トリステアリルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクロルフェニルホスフェート、ジフェニルクレジルホスフェート、

ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート等が例示される。これらの中でもトリアルキルホスフェートが好ましい。かかるトリアルキルホスフェートの炭素数は、好ましくは1~22、より好ましくは1~4である。特に好ましいトリアルキルホスフェートはトリメチルホスフェートである。

アシッドホスフェート化合物としては、メチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ブトキシエチルアシッドホスフェート、オクチルアシッドホスフェート、デシルアシッドホスフェート、ラウリルアシッドホスフェート、ステアリルアシッドホスフェート、オレイルアシッドホスフェート、ベヘニルアシッドホスフェート、フェニルアシッドホスフェート、ノニルフェニルアシッドホスフェート、シクロヘキシルアシッドホスフェート、フェノキシエチルアシッドホスフェート、アルコキシポリエチレングリコールアシッドホスフェート、およびビスフェノールAアシッドホスフェート等が例示される。これらの中でも炭素数10以上の長鎖ジアルキルアシッドホスフェートが熱安定性の向上に有効であり、該アシッドホスフェート自体の安定性が高いことから好ましい。

ホスファイト化合物としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、トリス(ジエチルフェニル)ホスファイト、トリス(ジ-*i*-*s*o-プロピルフェニル)ホスファイト、トリス(ジ-*n*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*er-*t*ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2,6-ジ-*t*er-*t*ブチルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,4-ジ-*t*er-*t*ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジ-*t*er-*t*ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト

ト、ビス (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェニル) ペンタエリス
リトールジホスファイト、ビス {2, 4-ビス (1-メチル-1-フェニルエチ
ル) フェニル} ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルビスフェノール
Aペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (ノニルフェニル) ペンタエリス
5 リトールジホスファイト、ジシクロヘキシルペンタエリスリトールジホスファイ
ト等が挙げられる。

更に他のホスファイト化合物としては二価フェノール類と反応し環状構造を有
するものも使用できる。例えば、2, 2'-メチレンビス (4, 6-ジ-tert
tert-ブチルフェニル) (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) ホスファイト、
10 2, 2'-メチレンビス (4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) (2-tert
tert-ブチル-4-メチルフェニル) ホスファイト、2, 2'-メチレンビス (4,
6-ジ-tert-ブチルフェニル) オクチルホスファイト等が例示される。

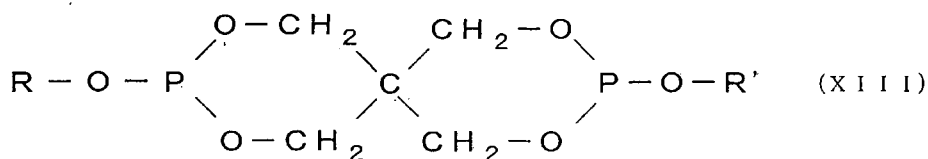
ホスホナイト化合物としては、テトラキス (2, 4-ジ-tert-ブチル
フェニル) -4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス (2, 4-ジ
15 tert-ブチルフェニル) -4, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラ
キス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) -3, 3'-ビフェニレンジホ
スホナイト、テトラキス (2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) -4, 4'
-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス (2, 6-ジ-tert-ブチル
フェニル) -4, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス (2, 6-ジ
20 tert-ブチルフェニル) -3, 3'-ビフェニレンジホスホナイト、ビス (2,
4-ジ-tert-ブチルフェニル) -4-フェニル-フェニルホスホナイト、
ビス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) -3-フェニル-フェニルホス
ホナイト、ビス (2, 6-ジ-n-ブチルフェニル) -3-フェニル-フェニル
ホスホナイト、ビス (2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) -4-フェニル
25 -フェニルホスホナイト、ビス (2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) -3
-フェニル-フェニルホスホナイト等が挙げられる。テトラキス (ジ-tert
tert-ブチルフェニル) -ビフェニレンジホスホナイト、ビス (ジ-tert-ブチ
ルフェニル) -フェニル-フェニルホスホナイトが好ましく、テトラキス (2,

4-ジ-tert-ブチルフェニル)-ビフェニレンジホスホナイト、ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-フェニルフェニルホスホナイトがより好ましい。かかるホスホナイト化合物は上記アルキル基が2以上置換したアリール基を有するホスファイト化合物との併用可能であり好ましい。

- 5 ホスホネイト化合物としては、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ベンゼンホスホン酸ジエチル、およびベンゼンホスホン酸ジプロピル等が挙げられる。

- 第3級ホスフィンとしては、トリエチルホスフィン、トリプロピルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリアミルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、ジブチルフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、ジフェニルオクチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリーp-トリルホスフィン、トリナフチルホスフィン、ジフェニルベンジルホスフィン等
10 が例示される。特に好ましい第3級ホスフィン、トリフェニルホスフィンである。

- 好適なリン系安定剤は、トリオルガノホスフェート化合物、アシッドホスフェート化合物、および下記式(XIII)で表されるホスファイト化合物である。
15 殊にトリオルガノホスフェート化合物を配合することが好ましい。



- 20 式(XIII)中、RおよびR'は炭素数6~30のアルキル基または炭素数6~30のアリール基またはアルキルアリール基を表し、互いに同一であっても異なってもよい。

- 上記の如く、ホスホナイト化合物としてはテトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-ビフェニレンジホスホナイトが好ましく、該ホスホナイト
25 を主成分とする安定剤は、Sandostab P-EPQ(商標、Clariant社製)およびIrgafos P-EPQ(商標、CIBA SPECI

ALTY CHEMICALS社製)として市販されておりいずれも利用できる。

また上記式 (X I I I) の中でもより好適なホスファイト化合物は、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス (2, 6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトールジホスファイト、およびビス {2, 4-ビス (1-メチル-1-フェニルエチル) フェニル} ペンタエリスリトールジホスファイトである。

本発明の樹脂組成物には、A成分、B成分以外の熱可塑性樹脂、エラストマー、その他の流動改質剤、抗菌剤、流動パラフィンの如き分散剤、光触媒系防汚剤、
10 フォトクロミック剤等を配合することができる。

かかる他の樹脂としては、例えばポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル/スチレン共重合体 (AS樹脂)、ポリメタクリレート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、ポリ乳酸樹脂、ポリカプロラクトン樹脂、並びに熱可塑性フッ素樹脂 (例えばポリフッ化ビニリデン樹脂に代表される) 等の樹脂が挙げられる。エラストマーとしては、アクリル系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー等が挙げられる。

20 上記の他の熱可塑性樹脂やエラストマーの含有量は、樹脂成分100重量部を基準として好ましくは30重量部以下、より好ましくは20重量部以下である。

(樹脂組成物の製造方法)

本発明の樹脂組成物の調製には任意の方法が採用される。例えばA成分、B成分、C成分、D成分および任意に他の成分を予備混合し、その後、溶融混練して
25 ペレット化する方法を挙げることができる。

予備混合の手段としては、ナウターミキサー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、メカノケミカル装置、押出混合機等を挙げることができる。予備混合においては必要に応じて押出造粒器やブリケットティングマシーン等により造粒を行

うこともできる。他の方法としては例えば、A成分としてパウダーの形態を有するものを含む場合、かかるパウダーの一部と配合する添加剤とをブレンドしてパウダーで希釈した添加剤のマスターバッチを製造し、かかるマスターバッチを利用する方法が挙げられる。予備混合後、ベント式二軸押出機に代表される熔融混練機で熔融混練、およびペレタイザー等の機器によりペレット化する。熔融混練機としては他にバンバリーミキサー、混練ロール、恒熱攪拌容器等を挙げることができるが、ベント式二軸押出機が好ましい。

他に、各成分を予備混合することなく、それぞれ独立に二軸押出機に代表される熔融混練機に供給する方法も取ることができる。また一部の成分を予備混合した後、残りの成分と独立に熔融混練機に供給する方法が挙げられる。特に無機充填材が配合される場合には、無機充填材は押出機途中の供給口から熔融樹脂中にサイドフィーダーの如き供給装置を用いて供給されることが好ましい。予備混合の手段や造粒に関しては、前記と同様である。なお、配合する成分に液状のものがある場合には、熔融混練機への供給にいわゆる液注装置、または液添装置を使用することができる。

押出機としては、原料中の水分や、熔融混練樹脂から発生する揮発ガスを脱気できるベントを有するものが好ましく使用できる。ベントからは発生水分や揮発ガスを効率よく押出機外部へ排出するための真空ポンプが好ましく設置される。また押出原料中に混入した異物等を除去するためのスクリーンを押出機ダイス部前のゾーンに設置し、異物を樹脂組成物から取り除くことも可能である。かかるスクリーンとしては金網、スクリーンチェンジャー、焼結金属プレート（ディスクフィルター等）等を挙げることができる。

熔融混練機としては二軸押出機の他にバンバリーミキサー、混練ロール、単軸押出機、3軸以上の多軸押出機等を挙げることができる。

さらに熔融混練前にA成分およびB成分に含まれる水分が少ないことが好ましい。したがって各種熱風乾燥、電磁波乾燥、真空乾燥等の方法により、A成分またはB成分のいずれかまたは両者を乾燥した後に熔融混練することがより好ましい。熔融混練中のベント吸引度は、1～60 kPa、好ましくは2～30 kPa

の範囲が好ましい。

- 上記の如く押出された樹脂は、直接切断してペレット化するか、またはストラ
ンドを形成した後かかるストランドをペレタイザーで切断してペレット化される。
ペレット化に際して外部の埃等の影響を低減する必要がある場合には、押出機周
5 囲の雰囲気を清浄化することが好ましい。更にかかるペレットの製造においては、
光学ディスク用ポリカーボネート樹脂において既に提案されている様々な方法
を用いて、ペレットの形状分布の狭小化、ミスカット物の低減、運送または輸送時
に発生する微小粉の低減、並びにストランドやペレット内部に発生する気泡（真
空気泡）の低減を適宜行うことができる。これらの処方により成形のハイサイク
10 ル化、およびシルバーの如き不良発生割合の低減を行うことができる。またペ
レットの形状は、円柱、角柱、および球状等一般的な形状を取り得るが、より好適
には円柱である。かかる円柱の直径は好ましくは1～5 mm、より好ましくは1.
5～4 mm、さらに好ましくは2～3. 3 mmである。一方、円柱の長さは好ま
しくは1～30 mm、より好ましくは2～5 mm、さらに好ましくは2. 5～3.
15 5 mmである。

（本発明の樹脂組成物を用いてなる成形品）

- 本発明の樹脂組成物を用いてなる成形品は、上記の如く製造されたペレットを
成形して得ることができる。好適には、射出成形、押出し成形により得られる。
射出成形においては、通常の成形方法だけでなく、射出圧縮成形、射出プレス成
20 形、ガスアシスト射出成形、発泡成形（超臨界流体を注入する方法を含む）、イン
サート成形、インモールドコーティング成形、断熱金型成形、急速加熱冷却金型
成形、二色成形、多色成形、サンドイッチ成形、および超高速射出成形等を挙げ
ることができる。また成形はコールドランナー方式およびホットランナー方式の
いずれも選択することができる。

- 25 また、押出成形では、各種異形押出成形品、シート、フィルム等が得られる。
シート、フィルムの成形にはインフレーション法や、カレンダー法、キャスト
イング法等も使用可能である。更に特定の延伸操作をかけることにより熱収縮チュ
ーブとして成形することも可能である。また本発明の樹脂組成物を回転成形やブ

ロー成形等により成形品とすることも可能である。

本発明者が現在最良と考える本発明の形態は、前記の各要件の好ましい範囲を集約したものとなるが、例えば、その代表例を下記の実施例中に記載する。もちろん本発明はこれらの形態に限定されるものではない。

5

実施例

以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお特に説明が無い限り実施例中の部は重量部、%は重量%である。なお、評価および樹脂ペレットの製造は以下の方法によって製造した。

10 (I) 樹脂組成物の評価

(i) チタン含有量分析：アジレント・テクノロジー社製 ICP 質量分析装置 Agilent 7500cs を用いて測定した。なお、試料は、秤量した試料に硫酸添加し、マイクロウェーブ分解により樹脂を灰化後、更に硝酸添加しマイクロウェーブ分解を行って得られた残渣金属を超純水で定容し、残渣から Ti 元素量を測定した。

15

(ii) 剛性：得られた各種ペレットを 120℃で5時間乾燥した後に射出成形機（住友重機械工業（株）製 SG-150U）によりシリンダー温度 280℃、金型温度 70℃で、成形片を成形し、ISO 527-1、2 に従い、引張弾性率の測定を実施した。

20 (iii) シャルピー衝撃強度：得られた各種ペレットを 120℃で5時間乾燥した後に射出成形機（住友重機械工業（株）製 SG-150U）によりシリンダー温度 280℃、金型温度 70℃で、成形片を成形し、ISO 179 に従い、ノッチ付きのシャルピー衝撃強度の測定を実施した。

(iv) 耐湿熱性：得られた樹脂ペレットを 120℃にて約5時間乾燥させペレット中の水分率を 200 ppm 以下にした後、射出成形機（住友重機械工業社製：SG 260M-HP）を用いて、シリンダー温度 280℃、金型温度 70℃、成形サイクル 50 秒、射出速度 15 mm/sec の条件で、長さ 70 mm × 幅 50 mm × 厚さ 2 mm の試験片を連続的に射出成形した。該試験片を温度 23℃、相

25

対湿度 50% の環境下で 24 時間放置したものを湿熱処理前の試験片とし、該湿熱処理前の試験片を温度 80℃、相対湿度 95% の恒温恒湿試験機に 500 時間放置して湿熱処理した後、再び温度 23℃、相対湿度 50% の環境下で 24 時間放置した試験片を湿熱処理後の試験片とした。

- 5 湿熱処理前および湿熱処理後の試験片を、それぞれ異物が混入しないように粉碎し、120℃にて約 5 時間乾燥させ水分率を 200 ppm 以下にした後、それぞれの粉碎サンプルについて温度 280℃、荷重 2.16 kgf の条件下で ISO 1133 に準拠した方法で MVR（メルトボリュームレイト）測定を行った。測定は東洋精機（株）製セミオートメルトインデクサー 2A 型により行った。
- 10 湿熱性は下記式にしたがって計算し、湿熱処理前後の変化率（ ΔMVR ）を算出した。この ΔMVR が大きいほど、成形品の樹脂劣化が大きく耐湿熱性に劣ることを意味し、 ΔMVR は好ましくは 200 以下、より好ましくは 170 以下である。

15
$$\Delta MVR \text{ (耐湿熱性)} = 100 \times (\text{湿熱処理後の試験片の MVR}) / (\text{湿熱処理前の試験片の MVR})$$

- (v) 熱安定性：得られた樹脂ペレットを 120℃にて約 5 時間乾燥させペレット中の水分率を 200 ppm 以下にした後、射出成形機（住友重機械工業社製：SG260M-HP）を用いて、シリンダー温度 280℃、金型温度 70℃、成形サイクル 50 秒、射出速度 15 mm/sec の条件で、長さ 70 mm × 幅 50 mm × 厚さ 2.0 mm の試験片を連続的に射出成形し、連続成形品の試験片を得た（連続成形品の試験片の品質は、前記の湿熱処理前の試験片と実質同じである）。連続成形品の試験片を得た後、成形機を 10 分間停止し、成形機シリンダー内で熔融樹脂を滞留させた。成形機を停止して 10 分後に再び成形を開始し、再成形から 2 ショット目を滞留成形品の試験片とした。

- 25 連続成形品と滞留成形品を異物が混入しないように粉碎し、120℃にて約 5 時間乾燥させ水分率を 200 ppm 以下にした後、それぞれの粉碎サンプルについて温度 280℃、荷重 2.16 kgf の条件下で ISO 1133 に準拠した方法で MVR（メルトボリュームレイト）測定を行った。測定は東洋精機（株）製

セミオートメルトインデクサー 2 A 型により行った。熱安定性は下記式にしたが
って計算し、滞留前後の MVR 変化率 (ΔMVR (熱安定性)) を算出した。この
 ΔMVR (熱安定性) が大きいほど、滞留時の樹脂劣化が大きく熱安定性に劣る
ことを意味し、 ΔMVR は好ましくは 150 以下、より好ましくは 130 以下で
5 ある。

$$\Delta MVR \text{ (熱安定性)} = 100 \times (\text{滞留成形品の試験片の MVR}) / (\text{連続成形品の試験片の MVR})$$

(v i) 耐薬品性: (i i i) シャルピー衝撃試験で作成した試験片に 6 MPa の
曲げ歪みを与え、温度 23°C、相対湿度 50% の環境下で 30 分間、市販のレギ
10 ュラーガソリンに浸漬した後の外観を目視にて観察し評価を行った。なお、評価
は以下の基準により実施した。

○: 異常が認められないもの

×: 成形品にクラックや白化などの外観変化がみられるもの

15 実施例 1 ~ 12、比較例 1 ~ 11

ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、充填材および各種添加剤を表 1 ~
3 に記載の配合量で、ブレンダーにて混合した後、ベント式二軸押出機を用いて
熔融混練し、本発明の樹脂組成物からなるペレットを得た。充填材を除く各種添
加剤は配合量の 10 ~ 100 倍の濃度を目安に予めポリカーボネート樹脂パウダ
20 ーとの予備混合物を作成した後、ブレンダーによる全体の混合を行った。ベント
式二軸押出機は日本製鋼所社製: TEX 30 α - 31.5 BW - 2 V (完全かみ
合い、同方向回転、2 条ネジスクリュー) を使用した。混練ゾーンはベント口手
前に 1 箇所タイプとした。押出条件は吐出量 20 kg/h、スクリュー回転数
130 rpm、ベントの真空度 3 kPa であり、また押出温度は第 1 供給口から
25 ダイス部分まで 270°C とした。

表 1 ~ 3 中の記号表記の各成分は下記の通りである。

(A 成分)

A-1: 粘度平均分子量 22,400 の直鎖状芳香族ポリカーボネート樹脂パウ
ダー

(B成分)

(B-1成分)

PBT-1: IV値0.87のポリブチレンテレフタレート樹脂 (ポリプラスチック(株)ジュラネックス500FP (商品名))

5 (B-2成分)

PET-1: 以下の製造方法により調製されたポリエチレンテレフタレート樹脂 (固有粘度=0.53、チタン含有量23ppm)

(製造方法)

10 100℃まで加熱したエチレングリコールにモノラウリルホスフェートを溶解させた溶液を攪拌しながら、チタンテトラブトキシドを含むエチレングリコールと酢酸の混合液をゆっくり添加し、チタン化合物とリン化合物との反応を完結させて触媒を製造した。エチレングリコールとテレフタル酸からエステルオリゴマーを生成した後、触媒とともに重縮合反応槽に入れて重縮合反応を行った。重縮合の進行の度合いを、反応系内における攪拌翼への負荷をモニターすることにより
15 チェックし、所望の重合度に達したとき反応を終了させた。その後、系内の反応混合物を吐出部からストランド状に連続的に押出し、冷却固化し、カッティングして、粒径が約3mm程度のポリエチレンテレフタレートの粒状ペレットを調整した。

(C成分)

20 C-1: EXL2390: アクリル系コアシェルポリマー (ロームアンドハース(株)製: パラロイドEXL-2390 (商品名)、コアがブチルアクリレート成分約50重量%と2-エチルヘキシルアクリレート成分約40重量%、シェルがメチルメタクリレート約10重量%であるコアシェルポリマー)

C-2 (比較): EXL2388: アクリル系コアシェルポリマー (ロームアンド
25 ハース(株)製: パラロイドEXL-2388 (商品名)、コアがブチルアクリレート成分約90重量%、シェルがメチルメタクリレート約10重量%であるコアシェルポリマー)

C-3 (比較): EXL-2620: スチレン系ゴム質重合体 (ロームアンドハー

ス(株)製: パラロイド EXL-2620 (商品名)、コアがポリブタジエン70重量%、シェルがスチレンおよびメチルメタクリレート30重量%であるコアシェルポリマー)

- 5 C-4 (比較): S2001: ポリオルガノシリコンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが分離できないように相互に絡み合った構造を有している複合ゴム90重量%に、メチルメタクリレートがグラフト重合されてなる複合ゴム系グラフト共重合体(三菱レイヨン(株)製メタブレンS-2001(商品名))

(D成分)

- 10 D-1: 平均粒径が4 μm のワラストナイト(関西マテック社製: KGP-H40)

D-2: 平均粒径が5 μm のワラストナイト(キンセイマテック社製: SH-1250)

D-3: 圧縮微粉タルク(林化成社製: Upn HS-T0.8)

- 15 D-4: 平均粒径が22 μm の湿式粉碎マイカ(ヤマグチマイカ社製: A-21)

(その他成分)

AO-1: ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト(アデカ社製: アデカスタブ PEP-24G)

AO-2: トリメチルホスフェート(大八化学工業社製: TMP)

表 1

[illegible]

表 2

			比較例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
A成分	A-1	重量部	85	40	70	70	70	70	70	70
B成分	PBT-1	"	10	45	25	25	25	25	25	25
	PET-1	"	5	15	5	5	5	5	5	5
	PET-2	"								
C成分	C-1	"	5	5		12	5			
	C-2	"						5		
	C-3	"							5	
	C-4	"								5
D成分	D-1	"	10	10	10	10	18	10	10	10
	D-2	"								
	D-3	"								
	D-4	"								
その他の成分	AO-1	"	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	AO-2	"	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
剛性	引張弾性率	Mpa	3,510	3,490	4,125	2,340	5,680	3,420	3,180	3,280
衝撃強度	シャルピー衝撃	kJ/m ²	14	6	3	31	2	6	7	7
流動性	MVR(連続成形品)	cm ³ /10min	10	35	23	14	9	21	17	16
耐湿熱性	MVR(湿熱処理後)	cm ³ /10min	19	77	35	26	17	35	32	28
	ΔMVR(耐湿熱性)	-	191	220	152	186	186	167	188	178
熱安定性	MVR(滞留品)	cm ³ /10min	13	51	28	20	12	27	21	19
	ΔMVR(熱安定性)	-	133	146	122	143	138	129	125	121
耐薬品性	○/×	-	×	○	○	×	○	○	×	○

表 3

			実施例	比較例		
				9	10	11
A成分	A-1	重量部	12	70	70	70
B成分	PBT-1	"	25	25	25	25
	PET-1	"	5	5	5	5
	PET-2	"				
	C-1	"	5			
C成分	C-2	"		5		
	C-3	"			5	
	C-4	"				5
	AO-1	"	0.1	0.1	0.1	0.1
その他の成分	AO-2	"	0.03	0.03	0.03	0.03
	引張弾性率	Mpa	2,300	2,250	2,150	2,200
剛性	シャルピー衝撃	kJ/m ²	70	65	67	67
衝撃強度	MVR(連続成形品)	cm ³ /10min	24	24	22	22
流動性	MVR(湿熱処理後)	cm ³ /10min	40	39	41	38
	ΔMVR(耐湿熱性)	-	167	163	186	173
熱安定性	MVR(滞留品)	cm ³ /10min	27	28	24	24
	ΔMVR(熱安定性)	-	113	117	109	109
耐薬品性	○/×	-	○	○	×	○

発明の効果

C成分としてC-1を用いた実施例2と、C成分としてC-2、C-3、C-4を用いた比較例6～8とを比べた図1から明らかなように、実施例2は、引張
5 弾性率およびシャルピー衝撃強度の双方に優れている。

同様に、C成分としてC-1を用いた実施例12と、C成分としてC-2、C-3、C-4を用いた比較例9～11とを比べた図2から明らかなように、実施
例11は、引張弾性率およびシャルピー衝撃強度の双方に優れている。

このように本発明の樹脂組成物は、引張弾性率およびシャルピー衝撃強度の双
10 方に優れている。また本発明の樹脂組成物は、熱安定性に優れ、さらに良好な耐
薬品性を併せ持つ。

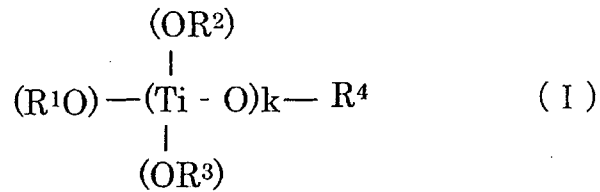
産業上の利用可能性

本発明樹脂組成物は、建築物、建築資材、農業資材、海洋資材、車両、電気・
15 電子機器、機械、その他の各種分野において幅広く有用である。

請 求 の 範 囲

1. (A) ポリカーボネート樹脂 (A成分) 80～50重量部および (B) ポリエステル樹脂 (B成分) 20～50重量部からなる樹脂成分100重量部に対して、
5 して、
(C) アルキル基の炭素数が1～4のアクリル酸エステルとアルキル基の炭素数が5～8のアクリル酸エステルとから構成される架橋アクリル酸エステル系弾性体からなるコア (C-1成分) とメタクリル酸エステルを主成分とするシェル (C-2成分) からなるコアシェルポリマー (C成分) 1～10重量部および
10 (D) 充填材 (D成分) 0～15重量部を含む樹脂組成物。
2. B成分が、ポリエチレンテレフタレート樹脂 (PET) およびポリブチレンテレフタレート樹脂 (PBT) であり、その配合比 (重量比) (PET/PBT) が1/7～7/8である請求項1に記載の樹脂組成物。
15
3. ポリエステル樹脂 (B成分) が、
下記一般式 (I) で表されるチタン化合物 (1)、およびチタン化合物 (1) と
下記一般式 (II) で表される芳香族多価カルボン酸またはその無水物とを反応
させて得られたチタン化合物 (2) からなる群より選ばれた少なくとも1種のチ
20 タン化合物成分と、
下記一般式 (III) で表されるリン化合物 (3) の少なくとも1種からなるリン化合物成分を、
該チタン化合物成分のチタン原子換算モル量 (m_{Ti}) と該リン化合物成分のリン原子換算モル量 (m_P) との反応性モル比 (m_{Ti}/m_P) が1/3～1/1
25 の範囲で反応させた反応生成物を含む化合物を触媒として使用して重合されたポリエステル樹脂であり、かつ下記 (i) および (ii) を満たすことを特徴とする請求項1に記載の樹脂組成物。
- (i) 固有粘度が0.4～1.2である。

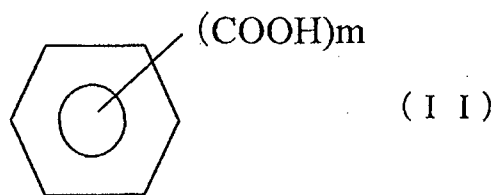
(i i) 触媒由来のチタン元素含有量が0.001ppm～100ppmである。



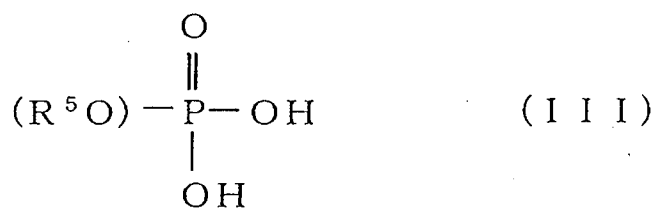
5

〔但し、式(I)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ互いに独立に2～10個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 k は1～3の整数を表し、かつ k が2または3の場合、2個または3個の R^2 および R^3 は、それぞれ互いに同一であってもよく、或いは異なっているもよい。〕

10



〔但し、式(II)中、 m は2～4の整数を表す。〕

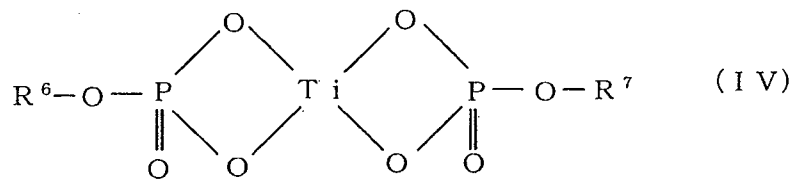


15

〔但し、式(III)中、 R^5 は、未置換のまたは置換された、6～20個の炭素原子を有するアリール基、または1～20個の炭素原子を有するアルキル基を表す。〕

4. ポリエステル樹脂（B成分）のチタン元素含有量が0.001～50ppmである請求項1に記載の樹脂組成物。

5. ポリエステル樹脂（B成分）が、下記式（IV）で表される化合物を触媒として使用して重合されたポリエステル樹脂である請求項1に記載の樹脂組成物。



10. [上記式中 R^6 および R^7 は、それぞれ互いに独立に、2～12個の炭素原子を有するアルキル基、または6～12個の炭素原子を有するアリール基を表す]

6. ポリエステル樹脂（B成分）が、ポリエチレンテレフタレートである請求項1に記載の樹脂組成物。

15

7. ポリエステル樹脂（B成分）が、ポリブチレンテレフタレートである請求項1に記載の樹脂組成物。

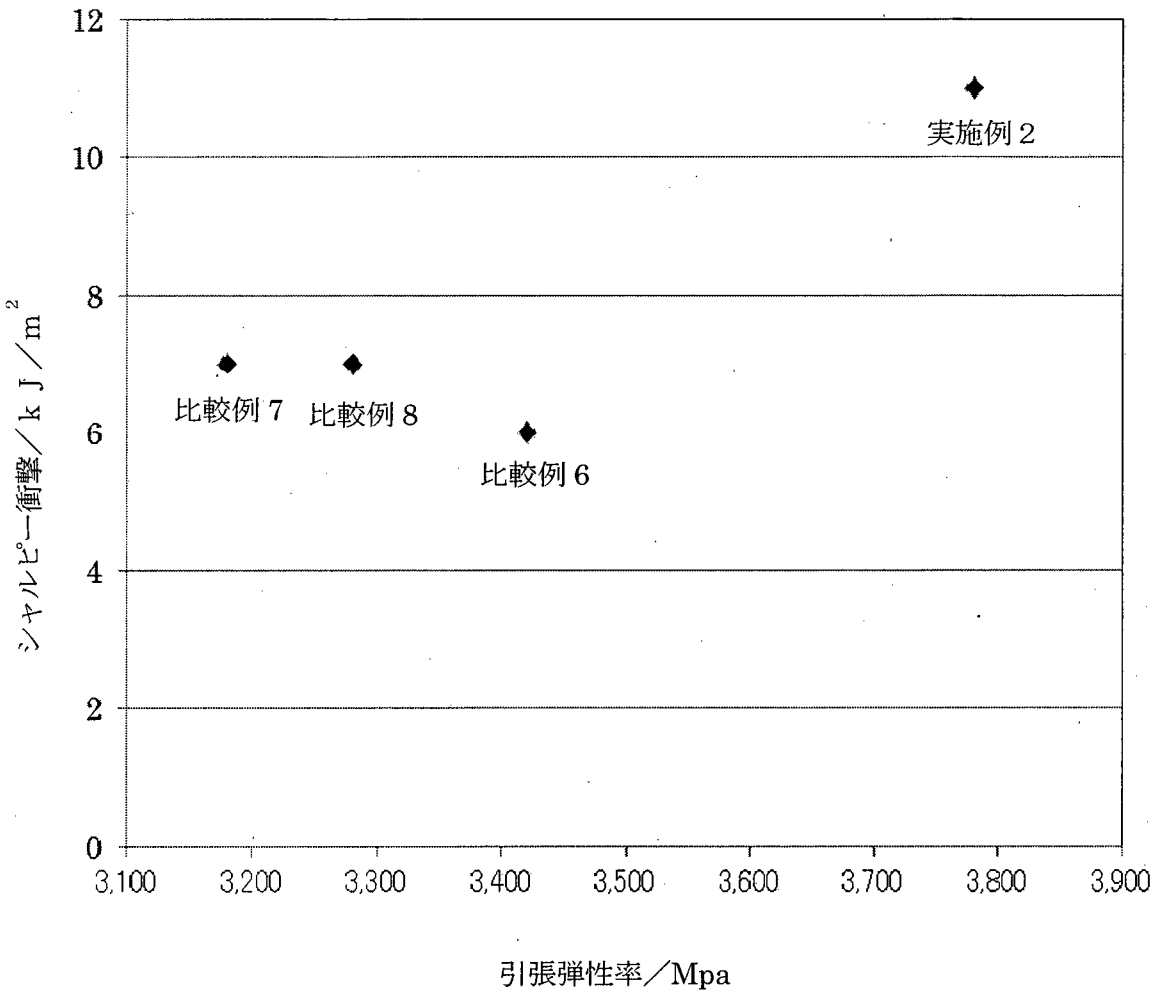
8. C-1成分が、ブチルアクリレートと2-エチルヘキシルアクリレートとから構成される架橋アクリル酸エステル系弾性体からなるコアである請求項1に記載の樹脂組成物。

9. D成分がガラス、タルク、マイカ、ワラストナイト、ゼオライト、炭素繊維および黒鉛からなる群から選ばれる少なくとも一種の充填材である請求項1に記載の樹脂組成物。

25

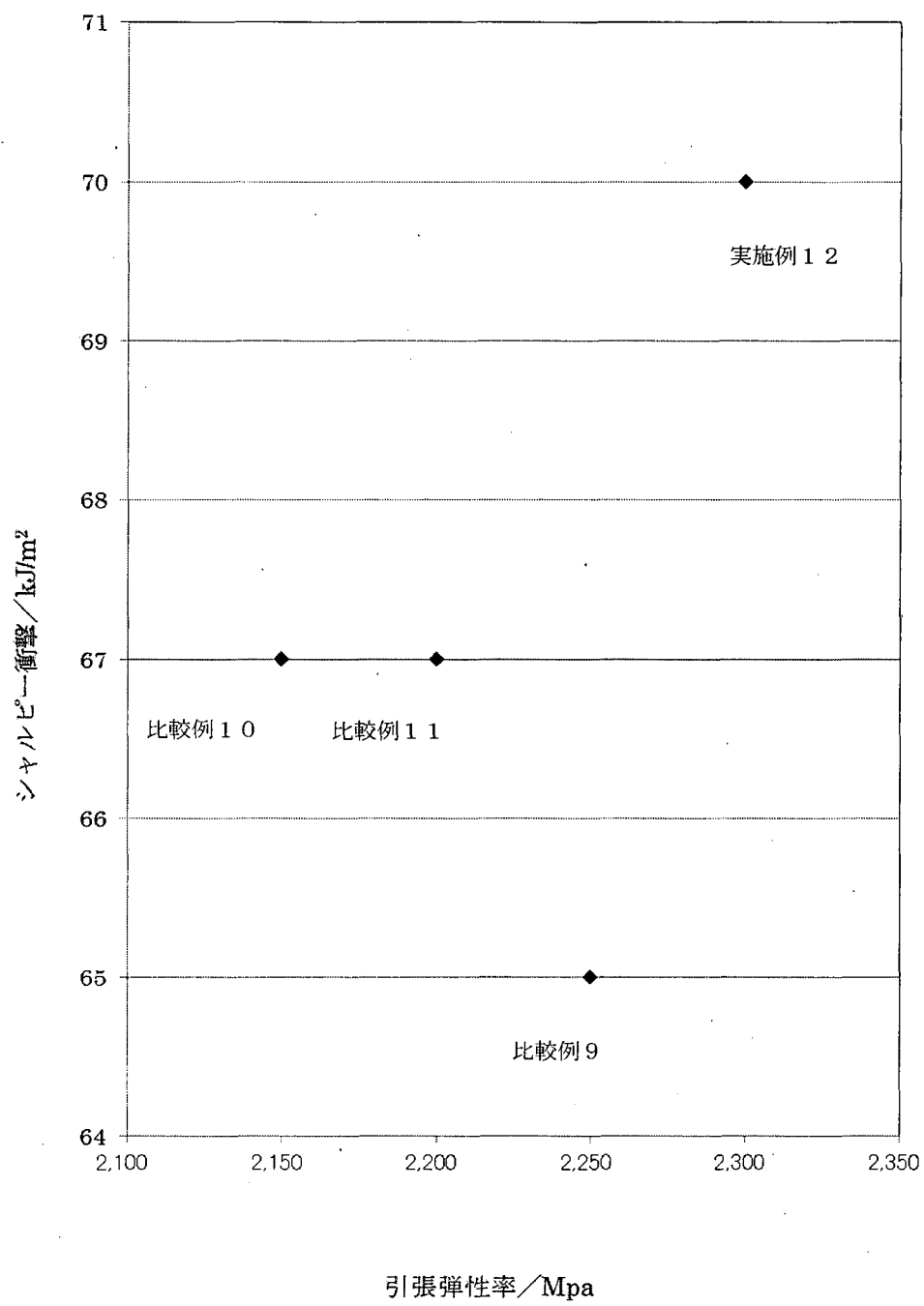
- 1 0. D成分が、タルク、マイカおよびワラストナイトよりなる群から選ばれる少なくとも一種の無機充填材である請求項 9 に記載の樹脂組成物。
- 5 1 1. 請求項 1 ～ 1 0 のいずれか一項に記載の樹脂組成物を射出成形してなる成形品。
- 1 2. 射出成形品が車両用内外装部材である請求項 1 1 記載の射出成形品。

図 1



2 / 2

図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/062628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L69/00(2006.01)i, B29C45/03(2006.01)i, C08G63/183(2006.01)i, C08G63/87(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L51/00(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, B29L31/58(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L69/00, B29C45/03, C08G63/183, C08G63/87, C08K3/00, C08L51/00, C08L67/00, B29L31/58

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 4-065460 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd., Nippon Zeon Co., Ltd.), 02 March 1992 (02.03.1992), claims; page 3, lower left column, lines 14 to 17; page 6, upper left column, lines 1 to 12; page 6, lower left column, lines 14 to 19; examples & US 5187227 A & EP 464462 A1 & BR 9102821 A & TW 203080 B & CA 2046162 A1	1, 6-12 2-5
Y	JP 9-286904 A (Aisin Seiki Co., Ltd., Teijin Chemicals Ltd.), 04 November 1997 (04.11.1997), claims; paragraph [0001]; examples (Family: none)	2

☒ 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
29 June 2015 (29.06.15)

Date of mailing of the international search report
07 July 2015 (07.07.15)

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/JP2015/062628

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 2013-018864 A (Teijin Chemicals Ltd.), 31 January 2013 (31.01.2013), claims; paragraphs [0064], [0086]; examples (Family: none)	3-5
A	JP 2004-514782 A (General Electric Co.), 20 May 2004 (20.05.2004), claims & US 2002/0099128 A1 & WO 2002/045098 A2 & EP 1342246 A1 & AU 3076702 A	1-12
A	JP 3-124764 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., Takeda Chemical Industries, Ltd.), 28 May 1991 (28.05.1991), claims; examples (Family: none)	1-12
A	JP 2006-176569 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 06 July 2006 (06.07.2006), claims; examples & US 2010/0016489 A1 & WO 2006/067948 A1 & DE 112005003185 T & CN 101084271 A & TW I405813 B	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L69/00(2006.01)i, B29C45/03(2006.01)i, C08G63/183(2006.01)i, C08G63/87(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08L51/00(2006.01)i, C08L67/00(2006.01)i, B29L31/58(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L69/00, B29C45/03, C08G63/183, C08G63/87, C08K3/00, C08L51/00, C08L67/00, B29L31/58

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

CA/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 4-065460 A（出光石油化学株式会社，日本ゼオン株式会社） 1992.03.02，特許請求の範囲，第3頁左下欄第14～17行，第6頁左上欄第1～12行，第6頁左下欄第14～19行，実施例 & US 5187227 A & EP 464462 A1 & BR 9102821 A & TW 203080 B & CA 2046162 A1	1, 6-12 2-5
Y	JP 9-286904 A（アイシン精機株式会社，帝人化成株式会社） 1997.11.04，特許請求の範囲，段落[0001]，実施例（ファミリーなし）	2

☒ 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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

松元 洋

4 J

4 1 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
Y	JP 2013-018864 A (帝人化成株式会社) 2013.01.31, 特許請求の範囲, 段落[0064], [0086], 実施例 (ファミリーなし)	3-5
A	JP 2004-514782 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ) 2004.05.20, 特許請求の範囲 & US 2002/0099128 A1 & WO 2002/045098 A2 & EP 1342246 A1 & AU 3076702 A	1-12
A	JP 3-124764 A (三菱瓦斯化学株式会社, 武田薬品工業株式会社) 1991.05.28, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2006-176569 A (出光興産株式会社) 2006.07.06, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2010/0016489 A1 & WO 2006/067948 A1 & DE 112005003185 T & CN 101084271 A & TW I405813 B	1-12