(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1月18日(18.01.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/012371 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) *C08K 7/14* (2006.01)
C08K 7/00 (2006.01) *C08K 7/18* (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01) *C08K 7/20* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/024674

(22) 国際出願日： 2017年7月5日(05.07.2017)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-136590 2016年7月11日(11.07.2016) JP

(71) 出願人: ポリプラスチックス株式会社 (**POLYPLASTICS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目１８番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: ▲浜▼野 裕輔 (**HAMANO Yuhsuke**); 〒4168533 静岡県富士市宮島９７３番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP). 深津 博樹 (**FUKATSU Hiroki**); 〒4168533 静岡県富士市宮島９７３番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 園田・小林特許業務法人 (**SONODA & KOBAYASHI INTELLECTUAL PROPERTY LAW**); 〒1630434 東京都新宿区西新宿二丁目１番１号 新宿三井ビル３４階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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)）

WO 2018/012371 A1

(54) **Title:** LIQUID-CRYSTALLINE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称： 液晶性樹脂組成物

(57) **Abstract:** [Problem] To provide a liquid-crystalline resin composition having a good balance of mechanical strength and low warpage of injection-molded molded articles and high measurement stability during injection molding. [Solution] The problem is solved by a liquid-crystalline resin composition containing a liquid-crystalline resin, a fibrous filler, a plate-form filler, and a spherical filler, in which the content of fibrous filler is 12-18 mass% of the entire resin composition, the content of plate-form filler is 18-30 mass% of the entire resin composition, the content of spherical filler is 1-12 mass% of the entire resin composition, and the total content of fillers is 40-50 mass% of the entire resin composition.

(57) 要約：【課題】射出成形された成形品の機械的強度と低反り性とのバランスが良好で、射出成形する際の計量安定性が高い、液晶性樹脂組成物を提供する。【解決手段】液晶性樹脂と、繊維状充填剤と、板状充填剤と、球状充填剤と、を含有し、繊維状充填剤の含有量が、全樹脂組成物中１２質量％以上１８質量％以下であり、板状充填剤の含有量が、全樹脂組成物中１８質量％以上３０質量％以下であり、球状充填剤の含有量が、全樹脂組成物中１質量％以上１２質量％以下であり、及び、充填剤の含有量の総量が、全樹脂組成物中４０質量％以上５０質量％以下である液晶性樹脂組成物により上記課題を解決する。

明　細　書

発明の名称 ： 液晶性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、射出成形された成形品の機械的強度と低反り性とのバランスが良好で、射出成形する際の計量時間が安定している液晶性樹脂組成物、及びこの液晶性樹脂組成物を成形して得られる成形品に関する。

背景技術

[0002] 液晶性ポリエステル樹脂に代表される液晶性樹脂は、優れた機械的強度、耐熱性、耐薬品性、電気的性質等をバランス良く有するため、高機能エンジニアリングプラスチックとして広く利用されている。

[0003] 液晶性樹脂にガラス繊維や炭素繊維に代表される繊維状補強材や、シリカ、マイカ、クレー、ガラスビーズ等の無機粉粒体等を充填した液晶性樹脂は、流動性と機械的強度とのバランスが良好であるため、薄肉部又は複雑な形状を有する電気・電子部品に好適な材料となる。例えば、リレー部品、コイルボビン、コネクター、ボリューム部品、コンミテーターやセパレーター等のモーター部品、又はコイル、水晶振動子、ＩＣチップ等の素子等の封止材、プリンター等のＯＡ機器の部品等に使用されている。

[0004] 液晶性樹脂の大部分は、射出成形により成形される場合が多い。射出成形においては、成形品の品質に影響を与えないように、計量時間を短く、安定させることが求められている。

[0005] 液晶性樹脂組成物の良好な物性を維持したまま、射出成形する際の計量時間を短く安定させる技術として、特許文献１では、液晶性樹脂組成物１００質量部に対して、ガラスビーズを４質量％から７質量％、ガラス繊維を２０質量％から４０質量％になるように配合した液晶性樹脂組成物が提案されている。特許文献２では、繊維状充填材、板状充填材、粒状充填材及び液晶ポリエステルを含有し、繊維状充填材及び粒状充填材の合計含有量に対する板状充填材の含有量の質量比率が０．６以下である液晶ポリエステル組成物が

提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第２０１０／０６７５６１号パンフレット

特許文献2：特開２０１３－７２０７０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 液晶性樹脂は粘度が低いという特徴を有する。これに起因して、射出成形の際、溶融した液晶性樹脂組成物が、スクリュー先端に設けられた逆流防止弁をすり抜けて逆流してしまい、計量時間が安定しないことが問題となっている。特に、プリンター等のＯＡ機器の部品のように比較的大きい部品を成形する場合は、その問題が発生しやすい。

[0008] 本発明は上記の問題を解決するためになされたものであり、射出成形された成形品の機械的強度と低反り性とのバランスが良好で、射出成形する際の計量時間が安定している、液晶性樹脂組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、低反り性と計量安定性が両立できる液晶性樹脂組成物について研究する過程で、粒子径の大きい球状充填剤を添加することで、液晶性樹脂組成物の溶融粘度が向上して計量時間が短くなり、計量時間のバラつきが少ない、計量安定性改善効果が観察されることを見出した。また、粒子径の大きい球状充填剤は、添加量が少なくても計量安定性改善効果を有し、板状充填剤との併用を可能とすること、及び射出成形された成形品の低反り性と、液晶性樹脂組成物の計量安定性とを両立させることが可能であることを突き止めた。以上の知見を得て、本発明者は本発明を完成させるに至った。

[0010] 本発明に係る液晶性樹脂組成物は、液晶性樹脂と、繊維状充填剤と、板状充填剤と、球状充填剤と、を含有し、繊維状充填剤の含有量が、全樹脂組成物中１２質量％以上１８質量％以下であり、板状充填剤の含有量が、全樹脂

組成物中１８質量％以上３０質量％以下であり、球状充填剤の含有量が、全樹脂組成物中１質量％以上１２質量％以下であり、及び、充填剤の含有量の総量が、全樹脂組成物中４０質量％以上５０質量％以下であることを特徴とする。

[0011] 本発明において、板状充填剤の含有量が、全樹脂組成物中２５質量％以上３０質量％以下であり、球状充填剤の含有量が、全樹脂組成物中１質量％以上５質量％以下であり、及び、球状充填剤の粒子径が、３０μｍ以上８０μｍ以下であることが好ましい。

[0012] 本発明において、繊維状充填剤がガラス繊維であることが好ましい。

[0013] 本発明において、板状充填剤がタルク、マイカからなる群から選択される少なくとも１種以上の板状充填剤であることが好ましい。

[0014] 本発明において、球状充填剤がガラスビーズ、シリカからなる群から選択される少なくとも１種以上の球状充填剤であることが好ましい。

[0015] 本発明に係る成形品は、本発明に係る液晶性樹脂組成物を成形して得られることを特徴とする。

[0016] 本発明に係る成形品は、射出成形により得られることが好ましい。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、射出成形された成形品の機械的強度と低反り性とのバランスが良好で、射出成形する際の計量安定性が高い、繊維状充填剤、板状充填剤、球状充填剤を含有する液晶性樹脂組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の液晶性樹脂組成物の処方と計量時間との関係を示した図である。

[図2]本発明の液晶性樹脂組成物の処方と溶融粘度との関係を示した図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の一実施形態について詳細に説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の効果を阻害しない範囲で適宜変

更を加えて実施することができる。

[0020] ［液晶性樹脂組成物］

本発明に係る液晶性樹脂組成物は、液晶性樹脂と、繊維状充填剤と、板状充填剤と、球状充填剤と、を含有する。

[0021] 液晶性樹脂組成物を射出成形する際、成形材料の移送が上手くいかなくなると計量時間が長くなり、射出成形品の生産性が低下する。また、移送がスムーズに進まないとショット毎の計量時間の差が大きくなる。計量時間がバラつくことによって、反り変形量や、機械的強度等の、得られる射出成形品の品質に影響を与える。本発明では、液晶性樹脂と、繊維状充填剤と、板状充填剤と、球状充填剤と、を含有し、繊維状充填剤の含有量が、全樹脂組成物中１２質量％以上１８質量％以下であり、板状充填剤の含有量が、全樹脂組成物中１８質量％以上３０質量％以下であり、球状充填剤の含有量が、全樹脂組成物中１質量％以上１２質量％以下であり、及び、充填剤の含有量の総量が、全樹脂組成物中４０質量％以上５０質量％以下である液晶性樹脂組成物を使用することで、上記の問題を解消し、計量安定性を改善させることができる。

[0022] 「計量安定性」とは、計量時間が短く、ショット毎の計量時間が全く同じ場合の他、ショット毎の計量時間のバラつきが小さいことをいう。計量時間が短く、計量時間のバラつきが小さければ、生産性の低下を解消でき、さらに得られる成形品の品質にも影響を与えないからである。

[0023] 以下、液晶性樹脂、繊維状充填剤、板状充填剤、球状充填剤、液晶性樹脂組成物の順で説明する。

[0024] （液晶性樹脂）

液晶性樹脂とは、光学異方性溶融相を形成し得る性質を有する溶融加工性ポリマーのことをいう。異方性溶融相の性質は、直交偏光子を利用した慣用の偏光検査法により確認することが出来る。より具体的には、異方性溶融相の確認は、Ｌｅｉｔｚ偏光顕微鏡を使用し、Ｌｅｉｔｚホットステージに載せた溶融試料を窒素雰囲気下で４０倍の倍率で観察することにより実施でき

る。液晶性樹脂は、直交偏光子の間で検査したときに、たとえ溶融静止状態であっても偏光は通常透過し、光学的に異方性を示す。

[0025] 液晶性樹脂としては、特に限定されないが、芳香族ポリエステル又は芳香族ポリエステルアミドであることが好ましい。また、芳香族ポリエステル又は芳香族ポリエステルアミドを同一分子鎖中に部分的に含むポリエステルを用いることもできる。

[0026] 芳香族ポリエステル又は芳香族ポリエステルアミドとしては、特に好ましくは、芳香族ヒドロキシカルボン酸、芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミンからなる群から選ばれる少なくとも１種以上の化合物を構成成分として有する芳香族ポリエステル又は芳香族ポリエステルアミドである。液晶性樹脂は、上記から選ばれる２種以上の液晶性樹脂の混合物であってもよい。

[0027] より具体的には、

（１）主として芳香族ヒドロキシカルボン酸及びその誘導体の１種又は２種以上からなるポリエステル；

（２）主として（ａ）芳香族ヒドロキシカルボン酸及びその誘導体の１種又は２種以上と、（ｂ）芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、及びそれらの誘導体の１種又は２種以上と、（ｃ）芳香族ジオール、脂環族ジオール、脂肪族ジオール、及びそれらの誘導体の少なくとも１種又は２種以上、とからなるポリエステル；

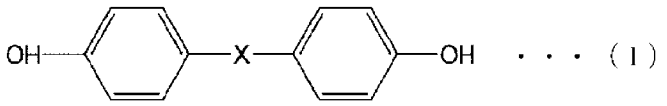
（３）主として（ａ）芳香族ヒドロキシカルボン酸及びその誘導体の１種又は２種以上と、（ｂ）芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミン、及びそれらの誘導体の１種又は２種以上と、（ｃ）芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、及びそれらの誘導体の１種又は２種以上、とからなるポリエステルアミド；

（４）主として（ａ）芳香族ヒドロキシカルボン酸及びその誘導体の１種又は２種以上と、（ｂ）芳香族ヒドロキシアミン、芳香族ジアミン、及びそれらの誘導体の１種又は２種以上と、（ｃ）芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、及びそれらの誘導体の１種又は２種以上と、（ｄ）芳香族ジオー

ル、脂環族ジオール、脂肪族ジオール、及びそれらの誘導体の少なくとも１種又は２種以上、とからなるポリエステルアミド等、を挙げることができる。さらに上記の構成成分に必要に応じ分子量調整剤を併用してもよい。

[0028] 液晶性樹脂を構成する具体的化合物（モノマー）の好ましい具体例としては、ｐ－ヒドロキシ安息香酸、６－ヒドロキシ－２－ナフトエ酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸、２，６－ジヒドロキシナフタレン、１，４－ジヒドロキシナフタレン、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、レゾルシン、下記一般式（Ｉ）で表される化合物、及び下記一般式（ＩＩ）で表される化合物等の芳香族ジオール；テレフタル酸、イソフタル酸、４，４’－ジフェニルジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、及び下記一般式（ＩＩＩ）で表される化合物等の芳香族ジカルボン酸；ｐ－アミノフェノール、ｐ－フェニレンジアミン等の芳香族アミン類が挙げられる。

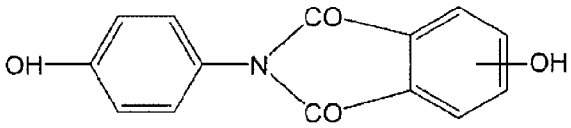
[化1]



・・・（Ｉ）

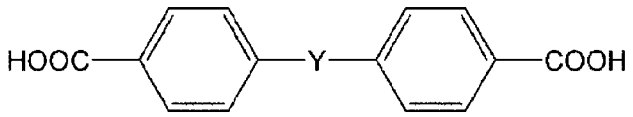
（Ｘ：アルキレン（C_1～C_4）、アルキリデン、－Ｏ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－Ｓ－、及び－ＣＯ－より選ばれる基である）

[化2]



・・・（ＩＩ）

[化3]



・・・（ＩＩＩ）

（Ｙ：－（CH_2）$_n$－（ｎ＝１～４）及び－Ｏ（CH_2）$_n$Ｏ－（ｎ＝１～４）より選ばれる基である。）

[0029] 液晶性樹脂の含有量は、全樹脂組成物中５０質量％以上６０質量％以下で

あり、好ましくは５１質量％以上５９質量％以下であり、より好ましくは５２質量％以上５８質量％以下であり、最も好ましくは５４質量％以上５６質量％以下である。液晶性樹脂の含有量を全樹脂組成物中５０質量％以上６０質量％以下とすることで、射出成形された成形品が高い機械的強度を有するという効果を得ることができる。

[0030] 液晶性樹脂の調製方法は、特に限定されず、上述したモノマー化合物（又はモノマーの混合物）を用いて、直接重合法やエステル交換法を用いて、公知の方法で調製することができる。通常は、溶融重合法やスラリー重合法等が用いられる。エステル形成能を有する化合物である場合は、そのままの形で重合に用いてもよい。また、重合の前段階で前駆体からエステル形成能を有する誘導体に変性されたものを用いてもよい。重合に際しては、種々の触媒の使用が可能である。使用可能な触媒の代表的なものとしては、ジアルキル錫酸化物、ジアリール錫酸化物、二酸化チタン、アルコキシチタン珪酸塩類、チタンアルコラート類、カルボン酸のアルカリ金属塩類及びカルボン酸のアルカリ土類金属塩類、BF_3のようなルイス酸塩等を挙げることができる。触媒の使用量は、一般にはモノマーの全質量に対して、約０．００１～１質量％であり、特に、約０．０１～０．２質量％が好ましい。これらの重合方法により製造されたポリマーは、さらに必要があれば、減圧下又は不活性ガス中で加熱する固相重合により分子量の増加を図ることができる。

[0031] （繊維状充填剤）

本発明の液晶性樹脂組成物は、繊維状充填剤を含有する。繊維状充填剤を含有することで、射出成形された成形品の機械的強度を向上させることができる。

[0032] 繊維状充填剤としては、従来から種々の樹脂組成物において充填剤又は強化剤として使用されているものを特に制限なく使用することができる。繊維状充填剤の具体例としては、ガラス繊維、ミルドガラスファイバー、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、硼素繊維、チタン酸カリウム繊維、ウ

ォラストナイト等の珪酸塩の繊維、硫酸マグネシウム繊維、ホウ酸アルミニウム繊維、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等金属の繊維状物等の無機質繊維状物質を挙げることができる。これらの繊維状充填剤は、２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0033] これらの中では、安価であり入手しやすいこと等から、ガラス繊維が好ましい。ガラス繊維としては、通常、断面形状が円形又は略円形であるものが使用されるが、所謂異形断面を有するガラス繊維を用いることもできる。異形断面の形状としては、これらに限定されないが、長方形やひし形等の多角形、楕円形、まゆ型等が挙げられる。

[0034] 繊維状充填剤としては、異径比の平均値が１以上４以下であり、アスペクト比が２以上１５００以下であるものが好ましい。なお、これらの数値は、繊維状充填剤が液晶性樹脂組成物に配合される前の繊維状充填剤の形状に関するものである。

[0035] 繊維状充填剤の含有量は、全樹脂組成物中１２質量％以上１８質量％以下であり、好ましくは１３質量％以上１７質量％以下であり、より好ましくは１４質量％以上１６質量％以下である。繊維状充填剤の含有量を全樹脂組成物中１２質量％以上１８質量％以下とすることで、射出成形された成形品が低反り性を有し、高い機械的強度を有するという効果を得ることができる。

[0036] （板状充填剤）

本発明の液晶性樹脂組成物は、板状充填剤を含有する。板状充填剤としては、例えば、タルク、マイカ、ガラスフレーク、黒鉛、各種の金属箔（例えば、アルミ箔、鉄箔、銅箔）等を挙げることができ、これらから選ばれる１種又は２種以上を用いることができる。中でも、タルク、マイカが好ましい。

[0037] 板状充填剤としては、平均粒子径が５μｍ以上１００μｍ以下であり、アスペクト比が５以上であるものが好ましい。平均粒子径とは、レーザ回折／散乱式粒度分布測定法で測定した値であり、体積基準の粒度分布における積算値５０％の粒子径（メジアン径）である。なお、これらの数値は、板状充

填剤が液晶性樹脂組成物に配合される前の板状充填剤の形状に関するものである。

[0038] 板状充填剤の含有量は、全樹脂組成物中１８質量％以上３０質量％以下であり、好ましくは２０質量％以上３０質量％以下であり、より好ましくは２２質量％以上３０質量％以下であり、さらに好ましくは２４質量％以上３０質量％以下であり、最も好ましくは２５質量％以上３０質量％以下である。板状充填剤の含有量を全樹脂組成物中１８質量％以上とすることで、射出成形された成形品が低反り性を有するという効果を得ることができる。また、板状充填剤の含有量を全樹脂組成物中３０質量％以下とすることで、充填剤の含有量の総量を全樹脂組成物中５０質量％以下とすることができる。

[0039] （球状充填剤）

本発明の液晶性樹脂組成物は、球状充填剤を含有する。球状充填剤としては、例えば、ガラスビーズ、シリカ、アルミナ等を挙げることができ、これらから選ばれる１種又は２種以上を用いることができる。中でも、液晶性樹脂組成物を射出成形する際の計量安定性改善の観点から、ガラスビーズ、シリカが好ましい。

[0040] 球状充填剤の含有量は、全樹脂組成物中１質量％以上１２質量％以下であり、好ましくは１質量％以上１１質量％以下であり、さらに好ましくは１質量％以上１０質量％以下であり、最も好ましくは１質量％以上５質量％以下である。球状充填剤の含有量を全樹脂組成物中１質量％以上１２質量％以下とすることで、液晶性樹脂組成物を射出成形する際の計量時間の短縮や、射出成形された成形品の低反り性に寄与することができる。

[0041] 球状充填剤の平均粒子径は、５μｍ以上８０μｍ以下であり、好ましくは１０μｍ以上８０μｍ以下であり、より好ましくは２０μｍ以上８０μｍ以下であり、さらに好ましくは３０μｍ以上８０μｍ以下であり、最も好ましくは４０μｍ以上８０μｍ以下である。球状充填剤の平均粒子径を上記の範囲とすることで、液晶性樹脂組成物の溶融粘度が向上し、液晶性樹脂組成物を射出成形する際の計量安定性が改善されるという効果が得られる。平均粒

子径とは、レーザ回折／散乱式粒度分布測定法で測定した値であり、体積基準の粒度分布における積算値５０％の粒子径（メジアン径）である。なお、これらの数値は、球状充填剤が液晶性樹脂組成物に配合される前の球状充填剤の形状に関するものである。

[0042]（その他の添加剤）

本発明の液晶性樹脂組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で、所望の物性付与のために、他の添加剤を含有することができる。他の添加剤としては、核剤、カーボンブラック、顔料、酸化防止剤、安定剤、可塑剤、滑剤、離型剤又は難燃剤等を挙げることができる。他の添加剤の含有量は、所望の物性に応じて適宜調整できる。

[0043]（液晶性樹脂組成物）

本発明の液晶性樹脂組成物は、液晶性樹脂と、繊維状充填剤と、板状充填剤と、球状充填剤と、を含有し、繊維状充填剤の含有量が、全樹脂組成物中１２質量％以上１８質量％以下であり、板状充填剤の含有量が、全樹脂組成物中１８質量％以上３０質量％以下であり、球状充填剤の含有量が、全樹脂組成物中１質量％以上１２質量％以下であり、及び、充填剤の含有量の総量が、全樹脂組成物中４０質量％以上５０質量％以下であることを特徴とする。このような構成とすることで、射出成形された成形品の機械的強度と低反り性とのバランスが良好で、射出成形する際の計量安定性が改善するという効果を得ることができる。すなわち、射出成形された成形品の反り変形量が少ない性質を維持しながら機械的強度を高め、溶融粘度を向上させることにより液晶性樹脂組成物の計量安定性を高めるという効果を得ることができる。

[0044]（液晶性樹脂組成物の製造方法）

本発明の液晶性樹脂組成物の製造方法は、この樹脂組成物中の成分を均一に混合できる方法であれば特に限定されず、従来知られる樹脂組成物の製造方法から適宜選択することができる。例えば、１軸押出機又は２軸押出機等の溶融混練装置を用いて、各成分を溶融混練して押出した後、得られた樹脂

組成物を粉末、フレーク、ペレット等の所望の形態に加工する方法が挙げられる。

[0045] ［射出成形］

本発明の液晶性樹脂組成物を材料にして、射出成形法により成形して成形体を作製する。射出成形は、例えば、計量工程、射出工程、保圧・冷却工程に分けることができる。なお、使用する成形装置は従来公知の一般的な射出成形装置を使用することができる。

[0046] （計量工程）

計量工程は、樹脂を可塑化するとともに計量する工程である。上述の液晶性樹脂組成物からなる樹脂ペレットが、スクリューの回転によりホッパー側からノズル方向側に移送される。そして溶融した液晶性樹脂組成物がスクリュー前部に溜められる。

[0047] また、溶融樹脂が空気を抱き込んだままスクリュー前部に送られた場合には、背圧により空気を抜く。「背圧」とは、先端に送られる溶融樹脂によってスクリューが後退する際スクリューの後退方向とは逆に射出方向に働かせて樹脂を加圧する圧力のことをいう。

[0048] （射出工程）

射出工程とは、溶融した樹脂をシリンダーから金型内へ押出す工程である。用いる成形材料によって、好ましい射出速度や射出圧力で射出する。射出後、保圧を有効に効かすためにスクリュー先端部に溶融樹脂を少量残す。

[0049] （保圧・冷却工程）

保圧工程とは、射出工程後から冷却工程の始めに、射出成形機から金型内の樹脂への加圧を続け、冷却に伴う収縮分の樹脂を補う工程である。

[0050] 射出成形では成形品の生産性を高めるために冷却工程で金型内の樹脂を冷却している間に、スクリューを後退させて樹脂の計量を行う。冷却に時間の掛かる樹脂であれば、計量時間が多少長くても生産性に与える影響は少ないが、液晶性樹脂は冷却時間が短いため計量時間を短く安定させる必要がある。本発明の液晶性樹脂組成物を用いることで計量時間を安定させることがで

きる。

実施例

[0051] 以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0052] ＜液晶性樹脂＞

重合容器に下記の原料を仕込んだ後、反応系の温度を１４０℃に上げ、１４０℃で１時間反応させた。その後、さらに３６０℃まで５．５時間かけて昇温し、そこから２０分かけて１０Ｔｏｒｒ（すなわち１３３０Ｐａ）まで減圧し、酢酸、過剰の無水酢酸、その他の低沸分を留出させながら溶融重合を行った。撹拌トルクが所定の値に達した後、窒素を導入して減圧状態から常圧を経て加圧状態にして、重合容器の下部からポリマーを排出し、ストランドをペレタイズしてペレット化した。得られたペレットについて、窒素気流下、３００℃で１０時間の熱処理を行った。得られたポリマーの融点は３６３ ℃、溶融粘度は４５．０Ｐａ・ｓであった。

（Ｉ）４－ヒドロキシ安息香酸；１０４１ｇ（４８モル％）

（ＩＩ）２－ヒドロキシ－６－ナフトエ酸；８９ｇ（３モル％）

（ＩＩＩ）テレフタル酸；５６５ｇ（２１．７モル％）

（ＩＶ）イソフタル酸；７８ｇ（３モル％）

（Ｖ）４，４’－ジヒドロキシビフェニル；７１１ｇ（２４．３モル％）

金属触媒（酢酸カリウム触媒）；１１０ｍｇ

アシル化剤（無水酢酸）；１６４５ｇ

[0053] ＜液晶性樹脂以外の材料＞

（繊維状充填剤）

・ガラス繊維：日本電気硝子（株）製ＥＣＳ０３Ｔ－７８６Ｈ、繊維径１０μｍ、長さ３ｍｍのチョプドストランド

（板状充填剤）

・タルク：松村産業（株）製クラウンタルクＰＰ、平均粒子径１０μｍ

（球状充填剤）

・ガラスビーズ１：ポッターズバロティーニ社製ＥＭＢ－２０

・ガラスビーズ２：ポッターズバロティーニ社製ＥＧＢ７３１

・ガラスビーズ３：ユニチカ（株）製ＵＢ２６Ｅ

[0054] ＜液晶性樹脂組成物の製造＞

上記成分を、表１に示す割合で二軸押出機（（株）日本製鋼所製、ＴＥＸ３０α型）を用いて、下記のシリンダー温度で溶融混練し、液晶性樹脂組成物ペレットを得た。

〔押出条件〕

シリンダー温度：３７０℃

[0055] ＜溶融粘度＞

実施例及び比較例の液晶性樹脂組成物の溶融粘度を、上記ペレットを用いて測定した。具体的には、キャピラリー式レオメーター（（株）東洋精機製作所製、「キャピログラフ１Ｄ」、ピストン径１０ｍｍ）により、液晶性樹脂の融点よりも１０～３０℃高い温度で、せん断速度１０００ｓｅｃ$^{-1}$の条件で、見かけの溶融粘度をＩＳＯ　１１４４３に準拠して測定した。測定には、内径１ｍｍ、長さ２０ｍｍのオリフィスを用いた。なお、具体的な測定温度は３８０℃であった。

[0056] ＜平均粒子径＞

ガラスビーズの平均粒子径（メジアン径）を、レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置（（株）堀場製作所製、「ＬＡ９２０」）を用いて以下の条件で測定した。

〔測定条件〕

分散媒：水

相対屈折率：１．１５

〔平均粒子径（メジアン径）〕

・ガラスビーズ１：９μｍ

・ガラスビーズ２：２２μｍ

・ガラスビーズ３：６５μｍ

[0057] ＜計量安定性＞

実施例及び比較例のペレットを、成形機（住友重機械工業（株）製、「ＳＥ－１００Ｄ」、スクリュー径Φ３６）を用いて、以下の成形条件で８０ｍｍ×８０ｍｍ×８ｍｍの平板状試験片を成形する際の計量時間の変動を測定した。３０ショット行い、平均計量時間、および最大計量時間と最小計量時間との差をバラつきとして算出した。

〔成形条件〕

シリンダー温度：３７０℃

金型温度：８０℃

射出速度：３３ｍｍ／ｓｅｃ

保圧：６０ＭＰａ

計量ストローク：７２ｍｍ

スクリュー回転数：３００ｒｐｍ

背圧：０．５ＭＰａ

[0058] ＜反り変形量＞

実施例及び比較例のペレットを、成形機（住友重機械工業（株）製、「ＳＥ－１００Ｄ」）を用いて、以下の成形条件で成形し、８０ｍｍ×８０ｍｍ×１ｍｍの平板状試験片を５枚作製した。１枚目の平板状試験片を水平面に静置し、ＣＮＣ画像測定機（（株）ミツトヨ製、「ＱＶＢＨＵ４０４－ＰＲＯ１Ｆ」）を用いて、上記平板状試験片上の９箇所において、上記水平面からの高さを測定し、得られた測定値から平均の高さを算出した。高さを測定した位置は、平板状試験片の主平面上に、この主平面の各辺からの距離が３ｍｍとなるように、一辺が７４ｍｍの正方形を置いたときに、この正方形の各頂点、この正方形の各辺の中点、及びこの正方形の２本の対角線の交点に該当する位置である。上記水平面からの高さが上記平均の高さと同一であり、上記水平面と平行な面を基準面とした。上記９箇所で測定された高さの中から、基準面からの最大高さと最小高さとを選択し、両者の差を算出した。同様にして、他の４枚の平板状試験片についても上記の差を算出し、得られ

た５個の値を平均して、反り変形量の値とした。

〔成形条件〕

シリンダー温度：３７０℃

金型温度：８０℃

射出速度：３３ｍｍ／ｓｅｃ

保圧：６０ＭＰａ

[0059] ＜曲げ試験＞

実施例及び比較例のペレットを、成形機（住友重機械工業（株）製、「ＳＥ－１００ＤＵ」）を用いて、以下の成形条件で成形し、８０ｍｍ×１０ｍｍ×４ｍｍの成形品を得、ＩＳＯ１７８に準拠し、曲げ強度、曲げ弾性率、及び曲げ破断歪を測定した。

〔成形条件〕

シリンダー温度：３７０℃

金型温度：８０℃

射出速度：３３ｍｍ／ｓｅｃ

保圧：６０ＭＰａ

[0060] ＜荷重たわみ温度＞

実施例及び比較例のペレットを、成形機（住友重機械工業（株）製、「ＳＥ－１００ＤＵ」）を用いて、以下の成形条件で成形し、８０ｍｍ×１０ｍｍ×４ｍｍの成形品を得、ＩＳＯ７５－１，２に準拠し、荷重たわみ温度を測定した。

〔成形条件〕

シリンダー温度：３７０℃

金型温度：８０℃

射出速度：３３ｍｍ／ｓｅｃ

保圧：６０ＭＰａ

[0061]

[表1]

項目		単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
液晶性樹脂		質量%	55	55	55	55	55
繊維状充填剤	ガラス繊維	質量%	15	15	15	15	15
球状充填剤	ガラスビーズ1	質量%			10		
	ガラスビーズ2	質量%	10	5			
	ガラスビーズ3	質量%				10	2
板状充填剤	タルク	質量%	20	25	20	20	28
充填剤の合計		質量%	45	45	45	45	45
合計		質量%	100	100	100	100	100
溶融粘度		Pa·s	74	59	63.7	82.2	69.1
計量時間	平均	sec	6.66	7.65	7.6	6	7.22
	バラつき	sec	1.07	2.19	2.04	0.52	1.3
反り変形量		mm	1.78	0.85	1.38	1.89	0.58
曲げ強度		MPa	157	154	151	140	154
曲げ弾性率		MPa	13364	13383	13115	12748	13484
曲げ破断歪		%	1.83	1.78	1.77	1.72	1.8
荷重たわみ温度		℃	268	267	266	263	265

[0062] [表2]

項目		単位	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
液晶性樹脂		質量%	55	55	45	60	50
繊維状充填剤	ガラス繊維	質量%	15	15	15	10	20
球状充填剤	ガラスビーズ1	質量%					
	ガラスビーズ2	質量%	0	15	10	10	10
	ガラスビーズ3	質量%					
板状充填剤	タルク	質量%	30	15	30	20	20
充填剤の合計		質量%	45	45	55	40	50
合計		質量%	100	100	100	100	100
溶融粘度		Pa·s	52.8	63	85.2	61.1	65.7
計量時間	平均	sec	8.03	6.32	4.95	6.43	6.91
	バラつき	sec	2.2	0.5	0.85	1.11	1.19
反り変形量		mm	0.25	2.49	0.53	1.34	2.23
曲げ強度		MPa	162	150	130	150	148
曲げ弾性率		MPa	13557	12996	14474	11647	14750
曲げ破断歪		%	1.91	1.77	1.43	2.01	1.43
荷重たわみ温度		℃	265	265	265	263	269

[0063] 表１、２から明らかなように、繊維状充填剤（ガラス繊維）の含有量が全樹脂組成物中１２質量％から１８質量％の範囲内にある実施例１～５では、射出成形された成形品の反り変形量が少なく、曲げ強度・曲げ弾性率・曲げ破断歪・荷重たわみ温度で示される機械的強度においても優れていた。これに対し、繊維状充填剤の含有量が全樹脂組成物中１０質量％の比較例４では

、射出成形された成形品の機械的強度（曲げ弾性率）が低かった。また、繊維状充填剤の含有量が全樹脂組成物中２０質量％の比較例５では、射出成形された成形品の反り変形量が大きく、機械的強度（曲げ破断歪）が低かった。

[0064] また表１、２から明らかなように、板状充填剤（タルク）の含有量が全樹脂組成物中１８質量％から３０質量％の範囲内にある実施例１～５では、射出成形された成形品の反り変形量が少なかった。これに対し、板状充填剤の含有量が全樹脂組成物中１５質量％の比較例２では、射出成形された成形品の反り変形量が大きかった。また、球状充填剤（ガラスビーズ）の含有量が全樹脂組成物中１質量％から１２質量％の範囲内にある実施例１～５では、射出成形時の計量時間が短く、射出成形された成形品の反り変形量が少なかった。これに対し、球状充填剤の含有量が全樹脂組成物中０質量％の比較例１では、射出成形時の計量時間が長かった。また、球状充填剤の含有量が全樹脂組成物中１５質量％の比較例２では、射出成形された成形品の反り変形量が大きかった。

[0065] さらに表１、２から明らかなように、充填剤の含有量の総量が、全樹脂組成物中４０質量％以上５０質量％以下の範囲内にある実施例１～５では、射出成形された成形品の機械的強度が優れていた。これに対し、充填剤の含有量の総量が全樹脂組成物中５５質量％の比較例３では、射出成形された成形品の機械的強度（曲げ強度、曲げ破断歪）が低かった。また、板状充填剤の含有量が、全樹脂組成物中２５質量％以上３０質量％以下であり、球状充填剤の含有量が、全樹脂組成物中１質量％以上５質量％以下であり、球状充填剤の粒子径が、３０μｍ以上８０μｍ以下である実施例５では、射出成形時の計量時間が短く、射出成形された成形品の特性はいずれにおいても優れていた。

[0066] また図１の結果から明らかなように、球状充填剤の粒子径が大きい程、射出成形時の計量時間が短く、計量時間のバラつきが小さかった。さらに図２に示されるように、球状充填剤の粒子径が大きい程、液晶性樹脂組成物の溶

融粘度が向上し、液晶性樹脂組成物を射出成形する際の計量安定性が改善されるという効果が得られた。

[0067] 以上の結果から、本願発明の構成を有することにより、液晶性樹脂組成物の射出成形時の計量時間が短く、射出成形された成形品の特性はいずれにおいても優れているという効果が得られることが確認された。

請求の範囲

[請求項1] 液晶性樹脂と、繊維状充填剤と、板状充填剤と、球状充填剤と、を含有し、

繊維状充填剤の含有量が、全樹脂組成物中１２質量％以上１８質量％以下であり、

板状充填剤の含有量が、全樹脂組成物中１８質量％以上３０質量％以下であり、

球状充填剤の含有量が、全樹脂組成物中１質量％以上１２質量％以下であり、及び、

充填剤の含有量の総量が、全樹脂組成物中４０質量％以上５０質量％以下である、液晶性樹脂組成物。

[請求項2] 板状充填剤の含有量が、全樹脂組成物中２５質量％以上３０質量％以下であり、

球状充填剤の含有量が、全樹脂組成物中１質量％以上５質量％以下であり、及び、

球状充填剤の平均粒子径が、３０μｍ以上８０μｍ以下である、請求項１に記載の液晶性樹脂組成物。

[請求項3] 繊維状充填剤がガラス繊維である、請求項１または２に記載の液晶性樹脂組成物。

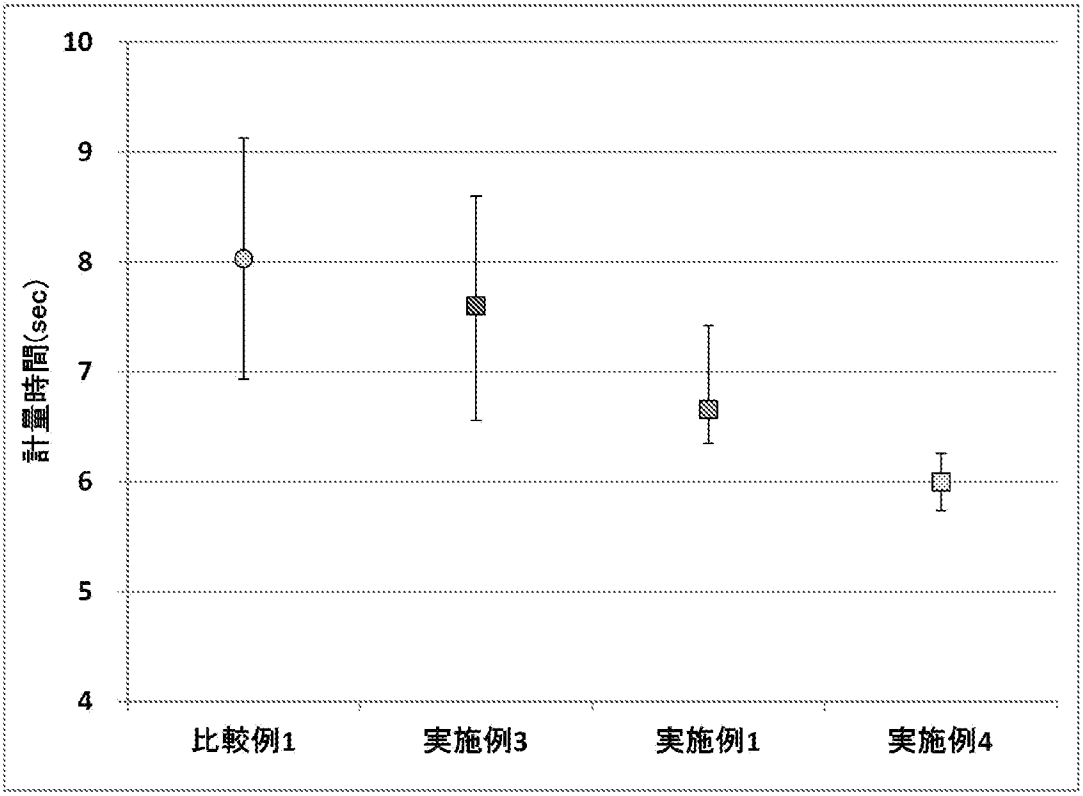
[請求項4] 板状充填剤がタルク、マイカからなる群から選択される少なくとも１種以上の板状充填剤である、請求項１から３のいずれか一項に記載の液晶性樹脂組成物。

[請求項5] 球状充填剤がガラスビーズ、シリカからなる群から選択される少なくとも１種以上の球状充填剤である、請求項１から４のいずれか一項に記載の液晶性樹脂組成物。

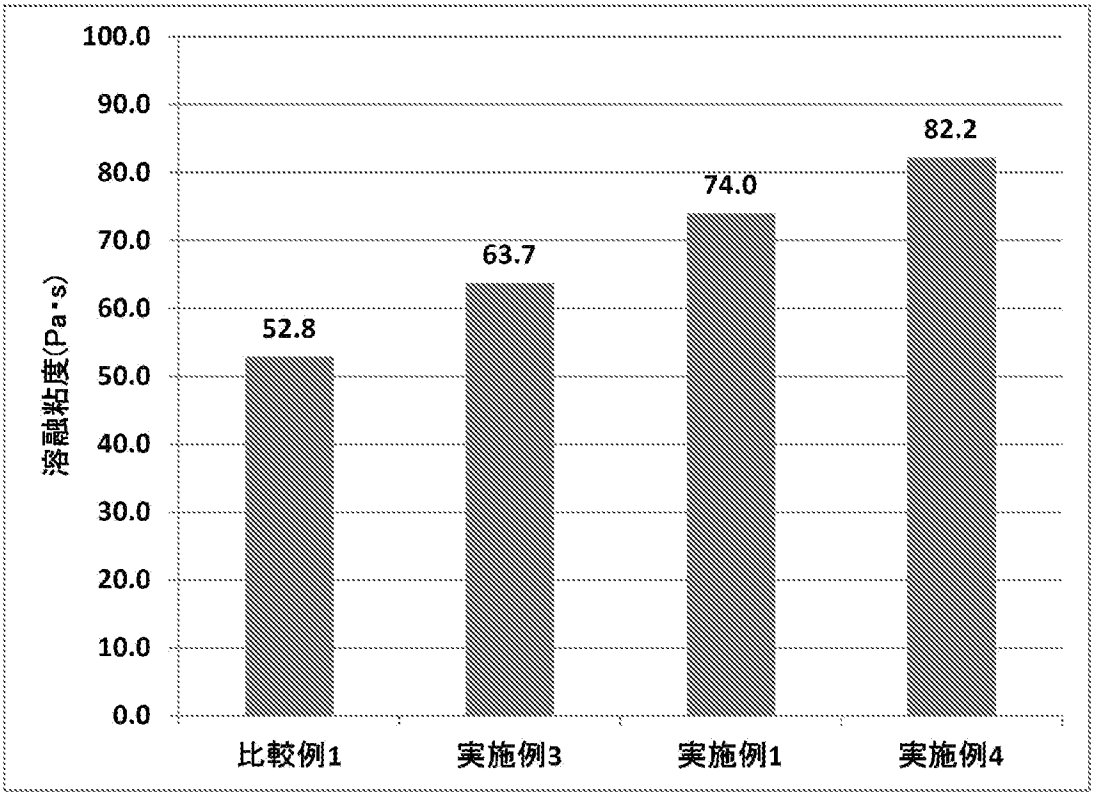
[請求項6] 請求項１から５のいずれか一項に記載の液晶性樹脂組成物を成形して得られる成形品。

[請求項7] 射出成形により得られる、請求項６に記載の成形品。

[図1]


10
9
8
7
6
5
4
計量時間(sec)
比較例1
実施例3
実施例1
実施例4

[図2]


100.0
90.0
80.0
70.0
60.0
50.0
40.0
30.0
20.0
10.0
0.0
溶融粘度(Pa・s)
52.8
63.7
74.0
82.2
比較例1
実施例3
実施例1
実施例4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/024674

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L101/00(2006.01)i, *C08K7/00*(2006.01)i, *C08K7/02*(2006.01)i, *C08K7/14*(2006.01)i, *C08K7/18*(2006.01)i, *C08K7/20*(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)
C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2013-072070 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 22 April 2013 (22.04.2013), paragraphs [0075] to [0077], [0081]; table 1; comparative example 2 & US 2013/0082206 A1 paragraphs [0111] to [0125], [0130]; table 1; comparative example 2 & CN 103030956 A & KR 10-2013-0035187 A & TW 201317287 A	1,3-7 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	Date of mailing of the international search report
25 August 2017 (25.08.17)	05 September 2017 (05.09.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/024674

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-122148 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 23 June 2011 (23.06.2011), claims 1 to 4, 7; paragraphs [0016], [0074], [0089] to [0096], [0104]; table 1; example 1 & US 2011/0114884 A1 claims 1 to 5, 7; paragraphs [0017], [0072], [0087] to [0094], [0101]; table 1; example 1 & CN 102061068 A & KR 10-2011-0053907 A & TW 201132747 A	1-7
A	JP 2012-206296 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 October 2012 (25.10.2012), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2012-193343 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 11 October 2012 (11.10.2012), entire text & JP 2017-66412 A & US 2012/0217678 A1 entire text & CN 102649869 A & KR 10-2012-0098422 A & TW 201241082 A	1-7
A	WO 2012/131829 A1 (Toray Industries, Inc.), 04 October 2012 (04.10.2012), entire text & US 2014/0011011 A1 entire text & EP 2690140 A1 & CN 103429660 A & KR 10-2013-0117886 A & TW 201239020 A	1-7
A	JP 2015-000949 A (Polyplastics Co., Ltd.), 05 January 2015 (05.01.2015), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2012-087171 A (JX Nippon Oil & Energy Corp.), 10 May 2012 (10.05.2012), entire text & US 2013/0253118 A1 entire text & WO 2012/050082 A1 & TW 201224017 A & CN 103168075 A & KR 10-2014-0007792 A	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０２４６７４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L101/00(2006.01)i, C08K7/00(2006.01)i, C08K7/02(2006.01)i, C08K7/14(2006.01)i, C08K7/18(2006.01)i, C08K7/20(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.　C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2013-072070 A（住友化学株式会社）2013.04.22, ［００７５］～［００７７］、［００８１］、［表１］、比較例２ & US 2013/0082206 A1, ［０１１１］～［０１２５］、［０１３０］、［表１］、比較例２ & CN 103030956 A & KR 10-2013-0035187 A & TW 201317287 A	１、３－７ ２
X	JP 2011-122148 A（住友化学株式会社）2011.06.23, ［請求項１］～［請求項４］、［請求項７］、［００１６］、［００７４］、［００８９］～［００９６］、［０１０４］、［表１］、実施例１ & US 2011/0114884 A1, ［請求項１］～［請求項５］、［請求項７］、［００１７］、［００	１－７

☑　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	国際調査報告の発送日
２５．０８．２０１７	０５．０９．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　５８１３
藤井　明子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
	７２］、［００８７］～［００９４］、［０１０１］、［表１］、実施例１ & CN 102061068 A & KR 10-2011-0053907 A & TW 201132747 A	
A	JP 2012-206296 A（住友化学株式会社）2012.10.25, 全文（ファミリーなし）	１－７
A	JP 2012-193343 A（住友化学株式会社）2012.10.11, 全文 & JP 2017-66412 A & US 2012/0217678 A1, 全文 & CN 102649869 A & KR 10-2012-0098422 A & TW 201241082 A	１－７
A	WO 2012/131829 A1（東レ株式会社）2012.10.04, 全文 & US 2014/0011011 A1, 全文 & EP 2690140 A1 & CN 103429660 A & KR 10-2013-0117886 A & TW 201239020 A	１－７
A	JP 2015-000949 A（ポリプラスチックス株式会社）2015.01.05, 全文（ファミリーなし）	１－７
A	JP 2012-087171 A（ＪＸ日鉱日石エネルギー株式会社）2012.05.10, 全文 & US 2013/0253118 A1, 全文 & WO 2012/050082 A1 & TW 201224017 A & CN 103168075 A & KR 10-2014-0007792 A	１－７