

(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8月27日(27.08.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/125974 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 81/02 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/055308
- (22) 国際出願日: 2015年2月18日(18.02.2015)
- (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 2014-032957 2014年2月24日(24.02.2014) JP
- (71) 出願人: 帝人株式会社 (TEIJIN LIMITED) [JP/JP];
〒5410054 大阪府大阪府中央区南本町1丁目6番7号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 鬼澤 大光 (ONIZAWA Tomomitsu); 〒
5410054 大阪府大阪府中央区南本町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17番11号 B N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 resin composition which does not undergo the decomposition of a polycarbonate resin during molding and has all of excellent toughness, impact strength and low burr properties inherent in the polycarbonate resin while keeping excellent properties inherent in a polyarylene sulfide resin. The present invention is a resin composition comprising (A) a polyarylene sulfide resin having a dispersion degree (Mw/Mn), which is expressed by a weight average molecular weight (Mw) and a number average molecular weight (Mn), of 2.7 or more (a component (A)) in an amount of 99 to 1 part by weight and (B) a polycarbonate resin (a component (B)) in an amount of 1 to 99 parts by weight, wherein the total chlorine content is 550 ppm or less and the total sodium content is 30 ppm or less.

(57) 要約: 本発明の目的は、ポリアリーレンスルフィド樹脂が有する優れた特性を保持しつつ、成形加工時のポリカーボネート樹脂の分解を抑制し、ポリカーボネート樹脂が有する優れた靱性、衝撃強度、低バリ性を併せ持つ樹脂組成物を提供することにある。本発明は、(A)重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)で表される分散度(Mw/Mn)が2.7以上であるポリアリーレンスルフィド樹脂(A成分)99~1重量部および(B)ポリカーボネート樹脂(B成分)1~99重量部を含有し、総塩素含有量が550ppm以下であり、かつ総ナトリウム含有量が30ppm以下である樹脂組成物である。



WO 2015/125974 A1

明 細 書

樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、分散度が特定範囲にあるポリアリーレンスルフィド樹脂およびポリカーボネート樹脂を含有し、ポリアリーレンスルフィド樹脂が有する優れた特性を保持しつつ、成形加工時のポリカーボネート樹脂の分解を抑制し、ポリカーボネート樹脂が有する優れた靱性、衝撃強度、低バリ性を併せ持つ樹脂組成物に関する。

10

背景技術

ポリアリーレンスルフィド樹脂は、耐薬品性、耐熱性、機械的特性などに優れるエンジニアリングプラスチックである。このため、ポリアリーレンスルフィド樹脂は、電気電子部品、車両部品、航空機部品、住設機器部品として広く利用されている。しかしながらポリアリーレンスルフィド樹脂には、靱性や衝撃強度に劣り、成形加工時にバリが発生するという欠点がある。

15

この問題を解決する手段として特許文献1には、ポリフェニレンスルフィド樹脂およびポリカーボネート樹脂を含有する樹脂組成物が開示されている。しかしながら、従来市販されているポリフェニレンスルフィド樹脂は、ポリマー重合方法の制約から、不純物として塩素およびナトリウムを含有しているために、成形加工時にポリカーボネート樹脂が著しく分解し、優れた特性を発現するには至っていない。

20

特許文献2には、塩素含有量の少ないポリフェニレンスルフィド樹脂が提案されている。しかしながら、この塩素含有量を低減したポリフェニレンスルフィドを使用するのみではポリカーボネート樹脂の分解を抑制できない。また、塩素含有量を低減させるために、反応工程が煩雑になり、コスト競争力に劣るものであった。

25

特許文献3にはアルカリ金属の含有量の少ないポリフェニレンスルフィドが開示されているが、ポリカーボネート樹脂による改質を目的とするものではなく、またコスト競争力に劣るものであった。

さらに特許文献4には、分散度が2.5以下でアルカリ金属含量が50ppm以下であるポリフェニレンスルフィド樹脂と熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物が開示されている。しかしながら、ポリカーボネート樹脂による改質、特にバリの抑制を目的としたものではなく、特性についても満足できるものではなかった。

(先行技術文献)

(特許文献1) 特開昭51-59952号公報

10 (特許文献2) 特開2010-70656号公報

(特許文献3) 特開2008-231250号公報

(特許文献4) 特開2008-231249号公報

発明の開示

15 本発明の目的は、ポリアリーレンスルフィド樹脂およびポリカーボネート樹脂を含有し、靱性、衝撃強度、低バリ性、耐薬品性に優れた樹脂組成物を提供することにある。

本発明者は鋭意検討を重ねた結果、分散度が特定範囲にあるポリアリーレンスルフィド樹脂およびポリカーボネート樹脂を含有し、塩素含有量およびナトリウム含有量の少ない樹脂組成物が、ポリアリーレンスルフィド樹脂が有する優れた特性を保持しつつ、成形加工時のポリカーボネート樹脂の分解を抑制し、優れた靱性、衝撃強度、低バリ性、耐薬品性を発現できることを見出し本発明に至った。

具体的には上記課題は、

(1) (A) 重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) で表される分散度
25 (M_w/M_n) が2.7以上であるポリアリーレンスルフィド樹脂 (A成分) 99~1重量部および

(B) ポリカーボネート樹脂 (B成分) 1~99重量部を含有し、

総塩素含有量が550ppm以下であり、かつ総ナトリウム含有量が30pp

m以下である樹脂組成物により達成される。

本発明の好適な態様の1つは、(2) A成分が、総塩素含有量が550 ppm以下であり、かつ総ナトリウム含有量が30 ppm以下であるポリアリーレンスルフィド樹脂である上記構成(1)の樹脂組成物である。

- 5 本発明の好適な態様の1つは、(3) A成分が、総塩素含有量が50 ppm以下であり、かつ総ナトリウム含有量が8 ppm以下であるポリアリーレンスルフィド樹脂である上記構成(1)の樹脂組成物である。

- 本発明の好適な態様の1つは、(4) A成分とB成分との合計100重量部に対し、充填材(C成分)を5~400重量部含有する上記構成(1)の樹脂組成物である。
- 10

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の詳細について説明する。

<ポリアリーレンスルフィド樹脂(A成分)>

- 15 ポリアリーレンスルフィド樹脂(A成分)としては、その構成単位として、例えばp-フェニレンスルフィド単位、m-フェニレンスルフィド単位、o-フェニレンスルフィド単位、フェニレンスルフィドスルホン単位、フェニレンスルフィドケトン単位、フェニレンスルフィドエーテル単位、ジフェニレンスルフィド単位、置換基含有フェニレンスルフィド単位、分岐構造含有フェニレンスルフィド単位、等よりなるものを挙げることができる。その中でも、p-フェニレンスルフィド単位を70モル%以上、特に90モル%以上含有しているものが好ましく、さらに、ポリ(p-フェニレンスルフィド)がより好ましい。
- 20

(Mw/Mn)

- ポリアリーレンスルフィド樹脂(A成分)の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)で表される分散度(Mw/Mn)は2.7以上、好ましくは2.8以上、より好ましくは2.9以上である。分散度が2.7未満の場合は、成形時のバリ発生が多く好ましくない。なお、分散度(Mw/Mn)の上限は特に規定されないが、10以下であることが好ましい。ここで、重量平均分子量(M
- 25

w) および数平均分子量 (Mn) はゲルパーミネーションクロマトグラフィー (GPC) により、ポリスチレン換算で算出された値である。なお、溶媒には1-クロロナフタレンを使用し、カラム温度は210℃とした。

(総塩素含有量)

- 5 ポリアリーレンスルフィド樹脂 (A成分) の総塩素含有量は、好ましくは550 ppm以下、より好ましくは300 ppm以下、さらに好ましくは50 ppm以下である。総塩素含有量が550 ppmを超える場合には、成形加工時にポリカーボネート樹脂が分解し、期待される特性が出ないばかりか、顕著な場合にはペレット化が不可能となる。ポリアリーレンスルフィド樹脂の総塩素含有量の下限は、100 ppbであることが好ましい。

(総ナトリウム含有量)

- 15 ポリアリーレンスルフィド樹脂 (A成分) の総ナトリウム含有量は、好ましくは30 ppm以下、より好ましくは10 ppm以下、さらに好ましくは8 ppm以下である。30 ppmを超える場合には、成形加工時にポリカーボネート樹脂が分解し、期待される特性が出ないばかりか、顕著な場合にはペレット化が不可能となる。ポリアリーレンスルフィド樹脂の総ナトリウム含有量の下限は、10 ppbであることが好ましい。

(製造方法)

- 20 ポリアリーレンスルフィド樹脂 (A成分) の製造方法としては、特に限定されるものではなく、既知の方法で重合されるが、特に好適な重合方法としては、米国登録特許第4,746,758号および第4,786,713号記載された製造方法が挙げられる。この製造方法は、ジヨードアリール化合物と固体硫黄を、極性溶媒なしに直接加熱して重合させる方法である。

- 25 前記製造方法はヨウ化工程および重合工程を含む。ヨウ化工程ではアリール化合物をヨードと反応させて、ジヨードアリール化合物を得る。続く重合工程では、ニトロ化合物触媒でジヨードアリール化合物を固体硫黄と重合反応させてポリアリーレンスルフィド樹脂を製造する。ヨードはこの工程で、気体状で発生し、これを回収して再びヨウ化工程に用いられる。実質的にヨードは触媒である。

この重合方法により、実質的に塩素含有量およびナトリウム含有量を低減させる必要が無く、塩素含有量およびナトリウム含有量の少ない、コストパフォーマンスに優れたポリフェニレンスルフィド樹脂を得ることができる。ポリフェニレンスルフィド樹脂（A成分）は、その他の重合方法によって得られたポリフェニレンスルフィド樹脂を含んでいてもよい。

ポリアリーレンスルフィド樹脂（A成分）の含有量は、A成分とB成分との合計100重量部中、99～1重量部であり、95～5重量部が好ましく、95～70重量部または30～5重量部がより好ましい。

<ポリカーボネート樹脂（B成分）>

ポリカーボネート樹脂（B成分）は、通常、使用されるビスフェノールA型ポリカーボネート以外にも、他の二価フェノールを用いて重合された、高耐熱性または低吸水性の各種のポリカーボネート樹脂であってもよい。ポリカーボネート樹脂はいかなる製造方法によって製造されたものでもよく、界面重縮合の場合は通常一価フェノール類の末端停止剤が使用される。ポリカーボネート樹脂はまた3官能フェノール類を重合させた分岐ポリカーボネート樹脂であってもよく、更に脂肪族ジカルボン酸や芳香族ジカルボン酸、または二価の脂肪族または脂環族アルコールを共重合させた共重合ポリカーボネートであってもよい。

ポリカーボネート樹脂（B成分）の粘度平均分子量は、好ましくは $1.3 \times 10^4 \sim 4.0 \times 10^4$ 、より好ましくは $1.5 \times 10^4 \sim 3.8 \times 10^4$ である。芳香族ポリカーボネート樹脂（B成分）の粘度平均分子量（M）は、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20℃で求めた比粘度（ η_{sp} ）を次式に挿入して求めたものである。かかるポリカーボネート樹脂の詳細については、特開2002-129003号公報に記載されている。

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

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

$$c = 0.7$$

他の二価フェノールを用いて重合された、高耐熱性または低吸水性の各種のポリカーボネート樹脂の具体例としては、下記のものが好適に例示される。

(1) 該ポリカーボネートを構成する二価フェノール成分100モル%中、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) 成分が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) 成分が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二価フェノール成分100モル%中、ビスフェノールA成分が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成分が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。

(3) 該ポリカーボネートを構成する二価フェノール成分100モル%中、BPM成分が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成分が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。

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2001-55435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。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-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 (B成分) は、バージン原料のみならず、使用済みの製品から再生されたポリカーボネート樹脂を利用することが可能である。その使用

済みの製品としては、水ボトルに代表される容器、光学ディスクおよび自動車ヘッドランプなどが例示される。

- ポリカーボネート樹脂（B成分）の含有量は、A成分とB成分との合計100重量部中、1～99重量部であり、5～95重量部が好ましい。5～30重量部
5 または70～95重量部がより好ましい。5～30重量部の場合には、よりポリフェニレンスルフィド樹脂の優れた特性を生かした樹脂設計が可能である。一方70～95重量部の場合には、よりポリカーボネート樹脂の優れた特性を生かした樹脂設計が可能となる。1重量部未満ではポリカーボネート樹脂の特徴が発現されずバリの発生が抑えられない。99重量部より多いとポリフェニレンスルフィ
10 ド樹脂の特徴が発現されず耐薬品性が悪化する。

<充填材（C成分）>

本発明では更に充填材（C成分）を含有することができる。その材料は特に限定されるものではないが、繊維状、板状、粉末状、粒状などの充填剤を使用することができる。

- 15 具体的には、炭素繊維、ガラス繊維、アラミド繊維、チタン酸カリウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石コウ繊維、金属繊維などの繊維状充填剤が挙げられる。またワラストナイト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩が挙げられる。またモンモリロナイト、
20 合成雲母などの膨潤性の層状珪酸塩が挙げられる。またアルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属化合物が挙げられる。また炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩が挙げられる。また硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩が挙げられる。またガラスビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素、リン酸カルシウムお
25 よびシリカなどの非繊維状充填剤が挙げられる。これらの充填剤は中空であってもよく、さらにはこれらの充填剤を2種類以上併用することも可能である。

また、これら充填材をイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、およびエポキシ化合物などのカップリ

ング剤および膨潤性の層状珪酸塩では有機化オニウムイオンで予備処理して使用することは、より優れた機械的強度を得る意味において好ましい。

本発明の樹脂組成物には導電性を付与するために充填材として、導電性フィラーを含有することができる。その材料は特に限定されるものではないが、導電性
5 フィラーとして、通常樹脂の導電化に用いられる導電性フィラーであれば特に制限は無く、その具体例としては、金属粉、金属フレーク、金属リボン、金属繊維、金属酸化物、導電性物質で被覆された無機フィラー、カーボン粉末、黒鉛、炭素繊維、カーボンフレーク、鱗片状カーボンなどが挙げられる。

金属粉、金属フレーク、金属リボンの金属種の具体例としては銀、ニッケル、
10 銅、亜鉛、アルミニウム、ステンレス、鉄、黄銅、クロム、錫などが例示できる。

金属繊維の金属種の具体例としては鉄、銅、ステンレス、アルミニウム、黄銅などが例示できる。

かかる金属粉、金属フレーク、金属リボン、金属繊維はチタネート系、アルミ系、シラン系などの表面処理剤で表面処理を施されていてもよい。

15 金属酸化物の具体例としては SnO_2 （アンチモンドープ）、 In_2O_3 （アンチモンドープ）、 ZnO （アルミニウムドープ）などが例示でき、これらはチタネート系、アルミ系、シラン系カップリング剤などの表面処理剤で表面処理を施されていてもよい。

導電性物質で被覆された無機フィラーにおける導電性物質の具体例としてはアルミニウム、ニッケル、銀、カーボン、 SnO_2 （アンチモンドープ）、 In_2O_3 （アンチモンドープ）などが例示できる。また被覆される無機フィラーとして
20 は、マイカ、ガラスビーズ、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウムウイスキー、硫酸バリウム、酸化亜鉛、酸化チタン、ホウ酸アルミニウムウイスキー、酸化亜鉛系ウイスキー、チタン酸系ウイスキー、炭化珪素ウイスキーなどが例示できる。被覆方法としては真空蒸着法、スパッタリング法、無電解メッキ法、焼き付け法などが挙げられる。またこれらはチタネート系、アルミ系、シラン系カップリング剤などの表面処理剤で表面処理を施されていてもよい。

カーボン粉末はその原料、製造法からアセチレンブラック、ガスブラック、オ

イルブラック、ナフタリンブラック、サーマルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、ロールブラック、ディスクブラックなどに分類される。本発明で用いることのできるカーボン粉末は、その原料、製造法は特に限定されないが、アセチレンブラック、ファーネスブラックが特に好適に

5 用いられる。

充填材（C成分）として、炭素繊維を含有する樹脂組成物は、機械強度および電磁波遮蔽効果に優れる。充填材（C成分）として、全芳香族ポリアミド繊維を含有する樹脂組成物は、機械強度および摺動性に優れる。充填材（C成分）として、ガラス繊維を含有する樹脂組成物は、機械強度および耐湿熱性に優れる。

10 充填材（C成分）の含有量は、A成分とB成分との合計100重量部に対し、5～400重量部であることが好ましく、より好ましくは10～200重量部、特に好ましくは20～150重量部である。C成分の含有量が5重量部未満では剛性、耐熱性が劣り、400重量部を超えると成形加工性が低下する場合があるので好ましくない。

15 <その他の成分>

本発明における樹脂組成物中には本発明の効果を損なわない範囲で、エラストマー成分を含むことができる。好適なエラストマー成分としては、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン系共重合体（ABS樹脂）、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体（MBS樹脂）およびシリコーン・アクリル

20 複合ゴム系グラフト共重合体などのコア-シェルグラフト共重合体樹脂が挙げられる。あるいはシリコーン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマーなどの熱可塑性エラストマーが挙げられる。

25 本発明における樹脂組成物中には本発明の効果を損なわない範囲で、他の熱可塑性樹脂を含むことができる。他の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリアルキルメタクリレート樹脂などに代表される汎用プラスチックが挙げられる。またポリフェニレンエーテル樹脂、ポリア

セタール樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、液晶性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、ポリアリレート樹脂（非晶性ポリアリレート、液晶性ポリアリレート）等に代表されるエンジニアリングプラスチックが挙げられる。またポリテトラフルオロエチレン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン等のいわゆるスーパーエンジニアリングプラスチックが挙げられる。

本発明における樹脂組成物中には本発明の効果を損なわない範囲で、酸化防止剤や耐熱安定剤（ヒンダードフェノール系、ヒドロキノン系、ホスファイト系およびこれらの置換体等）、耐候剤（レゾルシノール系、サリシレート系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系等）、離型剤および滑剤（モンタン酸およびその金属塩、そのエステル、そのハーフエステル、ステアラルアルコール、ステアラミド、各種ビスアミド、ビス尿素およびポリエチレンワックス等）、顔料（硫化カドミウム、フタロシアニン、カーボンブラック等）、染料（ニグロシン等）、結晶核剤（タルク、シリカ、カオリン、クレー等）、可塑剤（*p*-オキシ安息香酸オクチル、*N*-ブチルベンゼンスルホンアミド等）、帯電防止剤（アルキルサルフェート型アニオン系帯電防止剤、4級アンモニウム塩型カチオン系帯電防止剤、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートのような非イオン系帯電防止剤、ベタイン系両性帯電防止剤等）、難燃剤（例えば、赤燐、リン酸エステル、メラミンシアヌレート、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の水酸化物、ポリリン酸アンモニウム、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化ポリカーボネート、臭素化エポキシ樹脂あるいはこれらの臭素系難燃剤と三酸化アンチモンとの組み合わせ等）、他の重合体を添加することができる。

<樹脂組成物の総塩素含有量、総ナトリウム含有量>

本発明の樹脂組成物の総塩素含有量は、550 ppm以下であり、好ましくは100 ppm以下、より好ましくは50 ppm以下である。総塩素含有量が550 ppmを超えると、ポリカーボネート樹脂の分解を抑制できず、そのため、ポリカーボネート樹脂によるバリ抑制効果が発現されないばかりか、よりひどい場

合にはペレット化が困難となる。

- また総ナトリウム含有量は30ppm以下であり、好ましくは10ppm以下、より好ましくは8ppm以下である。総ナトリウム量が30ppmを超える場合も、同様にポリカーボネート樹脂の分解を抑制できず、そのため、ポリカーボネート樹脂によるバリ抑制効果が発現されないばかりか、よりひどい場合にはペレット化が困難となる。なお、総塩素含有量はイオンクロマトグラフ法（IC法）により、総ナトリウム含有量はICP発光分析法（ICP-AES法）により測定した。

<樹脂組成物の製造>

- 10 本発明の樹脂組成物は上記各成分を同時に、または任意の順序でタンブラー、V型ブレンダー、ナウターミキサー、バンバリーミキサー、混練ロール、押出機等の混合機により混合して製造することができる。好ましくは2軸押出機による熔融混練が好ましく、必要に応じて、任意の成分をサイドフィーダー等を用いて第2供給口より、熔融混合された他の成分中に供給することが好ましい。
- 15 二軸押出機に使用するスクリューは、輸送用順フライトピースの間に多種多様な形状のスクリューピースを挿入して複雑に組合せ、一体化して一本のスクリューとして構成されている。順フライトピース、順ニーディングピース、逆ニーディングピース、逆フライトピースなどのスクリューピースを処理対象原材料の特性を考慮して、適宜の順序および位置に配置して組み合わせたものがある。
- 20 特開2012-213997号公報の図2に記載のような、円弧状の切り欠きが形成されたフライト部を有する逆送り一条のスクリューエレメントが好ましい。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などを挙げることができる。

- 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
25 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などの影響を低減する必要がある場合には、押出機周囲の雰囲気を清浄化することが好ましい。得られたペレットの形状は、円柱、角柱、および球状など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2～3.5 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2.5～4 mmである。

<成形品>

- 5 本発明の樹脂組成物からなる成形品は、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
- 10 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。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、キャストリ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。
- 15

実施例

- 以下、この発明の実施例および比較例につき説明するが、この発明はこれらの
- 20 実施例になんら限定されるものではない。

- 実施例および比較例は、表1記載の各成分を表記載の配合割合で、径30 mm φのベント式二軸押出機（（株）日本製鋼所TEX30XSST）を使用し、A成分をスクリュウ根元の第1投入口から、B成分を計量器（（株）クボタ製CWF）上に設けられた攪拌羽根式の供給機から供給した。一方C成分は同じく計量器上に設けられた振動式の供給機を用いて所定の割合となるようサイドフィーダーに供給し、かかるフィーダーを通して押出機へ供給した。シリンダおよびダイス共に温度32.0℃にて押出を行い、スクリュウ回転数250 rpm、吐出量15 kg/時、ベント吸引は使用しないでストランドを製造し、次いでペレタイザ
- 25

一でペレット化した。

比較例3および4はストランドが激しく暴れ、ペレット化が不可能であったため以下の評価を実施できなかった。

このペレットを130℃で6時間乾燥した後、射出成形機 [FANUC (株) 製T-150D] により成形温度320℃、金型温度130℃、射出圧70MPaで1.5mm tのUL燃焼用の試験片を成形した。また、最終充填部には厚さ200μm、幅12mmのガスベントを設けた。なお、実施例1、実施例2、比較例1、比較例2および比較例7は金型温度を100℃に変更した。

使用した(株)日本製鋼所製のTEX-30XSSTは、特開2012-213997号公報の図2に記載の、円弧状の切り欠きが形成されたフライト部を有する逆送り一条のスクリュウエレメントを有するベント式二軸押出機である。

[ポリアリーレンスルフィド樹脂の重量平均分子量 (Mw) および数平均分子量 (Mn)]

ポリアリーレンスルフィド樹脂の重量平均分子量 (Mw) および数平均分子量 (Mn) は、ゲルパーミネーションクロマトグラフィー (GPC) により、ポリスチレン換算で算出した。溶媒には1-クロロナフタレンを使用し、カラム温度210℃にて測定した。算出した重量平均分子量 (Mw) および数平均分子量 (Mn) より分散度 (Mw/Mn) を算出した。

[ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量]

ペレットから塩化メチレンにてポリカーボネート樹脂を抽出し、明細書記載の方法で粘度平均分子量を測定した。

[樹脂組成物の総塩素含有量]

総塩素含有量はペレットをAr/O₂気流中にて900℃にて燃焼処理し、発生したガスを吸収液に吸収させ、イオンクロマトグラフ法 (IC法) により定量した。

[樹脂組成物の総ナトリウム含有量]

総ナトリウム含有量はペレットに硫酸を添加して灰化後、硫酸水素カリウムで融解、希硝酸に溶解させ純水で定容した後、ICP発光分析法 (ICP-AES

法)により定量分析を行った。測定装置はバリアン製、ICP-AES VIS TA-MPXを使用した。

[バリ評価]

- バリの評価は、上記試験片のガスベントに接触する部分のバリの長さを測定することにより実施した。

[耐薬品性評価]

上記試験片をガソリンに浸漬させ、24時間後の外観を観察した。外観の変化が無いものを○、クラック等が発生したものを×とした。

[曲げ強さ]

- 10 ISO178 (測定条件23°C)に準拠して測定した。なお、試験片は、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320°C、金型温度130°Cで成形した。この数値が大きいほど樹脂組成物の機械強度が優れていることを意味する。

[電磁波遮蔽効果]

- 15 前記[曲げ強さ]と同条件で成形した試験片(寸法:長さ150mm×幅150mm×厚み1.5mm)を、温度23°Cおよび相対湿度50%RHの雰囲気下において、(株)アドバンテスト製のTR-17301AとR3361Aを併用して電界波(周波数800MHz)について測定した。この数値が大きいほど樹脂組成物の電磁波遮蔽効果が優れていることを意味する。

- 20 [動摩擦係数]

- 評価機器として(株)オリエンテック製往復動摩擦摩耗試験機AFT-15Mを使用した。直径5mmφの半球と直径5mmφ、長さ30mmφの円柱とを円断面部分で結合した先端に球面を有するピン状試験片(材質:スチール)を固定側試験片ホルダーに装着した。一方、実施例の樹脂組成物より長さ150mm
25 ×幅150mm×厚さ2mmの平板状試験片(ゲートは辺の一端より幅40mm×厚み1mmのフィンゲート)を射出成形により作成し、中心部を長さ50mm×幅100mmに切削し、かかる切削試験片を往復動作する台座上に固定した。上記ピン状試験片の先端球面部分をかかるとする平板状試験片の切削試験片の平

面部分に、ピン状試験片の円柱軸方向と平板状試験片の平面法線方向が平行となる状態で負荷荷重9.8 Nの荷重をかけた状態で接触させた。かかる接触状態で、23℃、相対湿度50%RHの雰囲気中で平面内の1直線上を1往復2秒の割合で片道25 mmの距離を1000回往復動作させ、ピン状試験片側に接続した容量49 Nのロードセルにより1000回動作後の摩擦力を測定し、前記負荷荷重との関係より動摩擦係数を算出した。この数値が小さいほど樹脂組成物の摺動特性が優れていることを意味する。なお平板状試験片は、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320℃、金型温度130℃で成形した。

10 [衝撃強度]

試験片（寸法：長さ80 mm×幅10 mm×厚み4 mm）を、温度23℃および相対湿度50%RHの雰囲気下においてISO 179に準拠の方法によりノッチ無シャルピー衝撃強度を測定した。なお、試験片は、前記[動摩擦係数]と同条件で成形した。この数値が大きいほど樹脂組成物の耐衝撃性が優れていることを意味する。

[初期、PCT処理後の引張り強さ]

ISO 527-1 & 2（測定条件23℃）に準拠して測定した。なお、試験片は、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320℃、金型温度130℃で成形した。試験片は初期の状態のものと、PCT処理後のもので測定した。初期の数値が大きく、PCT処理後の数値の初期の数値に対する低下が少ないものほど樹脂組成物の耐湿熱性および機械強度が優れていることを意味する。

[PCT処理]

平山製作所製プレッシャークッカー試験機PC-305 III/Vを用い、温度120℃、湿度100%の条件下で100時間処理を実施した。

<A成分>

PPS1：以下の製造方法で得られたポリフェニレンスルフィド樹脂

パラージョードベンゼン（p-d i i o d o b e n z e n e、pDIB）30

0.0 g と固体硫黄 29.15 g と重合禁止剤として 4-ヨードビフェニル (4-iodobiphenyl) 1.48 g の混合物を 180°C で溶融させた。前記溶融混合物を、温度 220°C および圧力 350 Torr (46.7 kPa) で 1 時間、温度 230°C および圧力 200 Torr (26.7 kPa) で 2 時間、
5 温度 250°C および圧力 120 Torr (16.0 kPa) で 1 時間、圧力を 60 Torr (8.0 kPa) に下げて 1 時間、温度を 280°C に上げて 1 時間、圧力を 10 Torr (1.3 kPa) に下げて 1 時間、温度 300°C および圧力 1 Torr (0.13 kPa) 以下で 4 時間の総計 11 時間重合反応させてポリフェニレンスルフィド樹脂を製造した。

10 総塩素含有量は 20 ppm 以下 (検出限界以下)、総ナトリウム含有量は 7 ppm であった。また、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) で表される分散度 (Mw/Mn) は 3.4 であった。

PPS 2 : ポリフェニレンスルフィド樹脂 (DIC 製、DIC-PPS、MA-505、総塩素含有量 2200 ppm、総ナトリウム含有量 160 ppm、分散度 (Mw/Mn) 3.5)
15

PPS 3 : PPS 1 80 wt% および PPS 2 20 wt% を上記 2 軸押し出し機にて溶融混練しポリフェニレンスルフィド樹脂を得た。総塩素含有量は 330 ppm、総ナトリウム含有量は 26 ppm であった。また分散度 (Mw/Mn) は 3.4 であった。

20 PPS 4 : PPS 1 60 wt% および PPS 2 40 wt% を上記 2 軸押し出し機にて溶融混練しポリフェニレンスルフィド樹脂を得た。総塩素量は 870 ppm、総ナトリウム含有量は 67 ppm であった。また分散度 (Mw/Mn) は 3.5 であった。

PPS 5 : 環状 PPS 化合物を溶融加熱して得られたポリフェニレンスルフィド樹脂 (総塩素含有量 20 ppm 以下 (検出限界以下)、総ナトリウム量 7 ppm、分散度 (Mw/Mn) 2.4)
25

< B 成分 >

PC 1 : 直鎖ポリカーボネート樹脂 (帝人製、粘度平均分子量 24000、総

塩素含有量60ppm、総ナトリウム含有量1ppm未満)

PC2： 直鎖ポリカーボネート樹脂（帝人製、粘度平均分子量24000、総塩素含有量800ppm、総ナトリウム含有量1ppm未満)

5 Si-PC： シロキサン共重合ポリカーボネート樹脂（帝人製、Si量4wt%、粘度平均分子量24000、総塩素含有量80ppm、総ナトリウム含有量1ppm未満)

分岐PC： 分岐構造を有するポリカーボネート樹脂（帝人製、分岐率0.9mol%、粘度平均分子量24000、総塩素含有量90ppm、総ナトリウム含有量1ppm未満)

10 <C成分>

GF： ガラスチョップドストランド（オーウェンス コーニング社製 910-10P)

CF： 炭素繊維（東邦テナックス（株）製：HT C432 6mm、長径7μm、カット長6mm、ウレタン系集束剤)

15 アラミド： 全芳香族ポリアミド繊維（帝人（株）製：パラ系アラミド繊維 T322EH 長径12μm、カット長3mm、ポリエステル系集束剤)

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 4	比較例 4
A 成分	PPS1	90	10				50	
	PPS2			90		10		50
	PPS3		90					
	PPS4				90			
	PPS5							
B 成分	PC1		90			90	50	50
	PC2							
	Si-PC							
	分岐 PC	10	10		10			
無機充填材							66	66
総塩素含有量	<20	240	40	1590	630	750	<20	540
総トリカド含有量	6	23	<1	140	60	16	2	48
PC 分子量	20900	16700	21800	7700	9900	9200	20800	8200
バリ長さ	320	360	80	480	450	パレット化 不能	140	パレット化 不能
耐薬品性	-	○	○	○	○	-	○	-

表 1 (つづき)

	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
A 成分	PPS1	20	90			100		比較例 8
	PPS2							
	PPS3	50						
	PPS4			70				
	PPS5						90	50
B 成分	PC1		80		100			50
	PC2	50						50
	Si-PC			10				
	分岐 PC						10	
無機充填材 総塩素含有量 総トリム含有 量	GF	66	66	66	66			66
	ppm	270	20	<20	410	<20	<20	<20
	ppm	8	<1	4	28	7	6	2
PC 分子量		19800	21400	19800	15800	-	20300	20300
	μm	190	60	280	290	460	450	230
耐薬品性	○	○	○	○	*	○	○	○

表1 (つづき)

		実施例 9	実施例 10	実施例 11
A 成分	PPS1	50	50	50
	PPS2			
	PPS3			
	PPS4			
	PPS5			
B 成分	PC1	50	50	50
	PC2			
	Si-PC			
	分岐 PC			
充填材	CF	45		
	アラミ [®]		45	
	GF			45
総塩素含有量	ppm	<20	<20	<20
総トリウム含有量	ppm	2	2	2
PC 分子量		19800	19700	21000
バリ長さ	μm	150	130	170
耐薬品性	-	○	○	○
曲げ強さ	MPa	220	-	-
電磁波遮蔽効果	dB	32	-	-
動摩擦係数	-	-	0.18	-
衝撃強度	kJ/m^2	-	30	-
初期引張り強さ	MPa	-	-	120
PCT 処理後引張り強さ	MPa	-	-	90

発明の効果

本発明の樹脂組成物は、ポリアリーレンスルフィド樹脂が有する優れた特性を保持しつつ、成形加工時のポリカーボネート樹脂の分解を抑制する。その結果、優れた靱性、衝撃強度、低バリ性、耐薬品性を有する。

5

産業上の利用可能性

本発明の樹脂組成物は、電気電子部品、車両部品、航空機部品、住設機器部品等の用途に好適である。

請求の範囲

1. (A) 重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) で表される分散度 (Mw/Mn) が 2.7 以上であるポリアリーレンスルフィド樹脂 (A成分) 9
5 9 ~ 1 重量部および
(B) ポリカーボネート樹脂 (B成分) 1 ~ 99 重量部を含有し、
総塩素含有量が 550 ppm 以下であり、かつ総ナトリウム含有量が 30 ppm
m 以下である樹脂組成物。
- 10 2. A成分が、総塩素含有量が 550 ppm 以下であり、かつ総ナトリウム含
有量が 30 ppm 以下であるポリアリーレンスルフィド樹脂である請求項 1 に記
載の樹脂組成物。
3. A成分が、総塩素含有量が 50 ppm 以下であり、かつ総ナトリウム含有
15 量が 8 ppm 以下であるポリアリーレンスルフィド樹脂である請求項 1 に記載の
樹脂組成物。
4. A成分とB成分との合計 100 重量部に対し、充填材 (C成分) を 5 ~ 4
00 重量部含有する請求項 1 に記載の樹脂組成物。
- 20 5. A成分が、ジヨードアリアル化合物と固体硫黄を、極性溶媒なしに直接加
熱して重合させる方法によって得られるポリアリーレンスルフィド樹脂である請求
項 1 に記載の樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/055308

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08L81/02(2006.01)i, C08L69/00(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) C08L81/02, C08L69/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015 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)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 51-59952 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 25 May 1976 (25.05.1976), claims; examples (Family: none)	1-5
A	JP 63-312356 A (Ube Industries, Ltd.), 20 December 1988 (20.12.1988), claims; examples (Family: none)	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 18 March 2015 (18.03.15)		Date of mailing of the international search report 31 March 2015 (31.03.15)
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/JP2015/055308

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>JP 3-502586 A (Eastman Kodak Co.), 13 June 1991 (13.06.1991), claims; examples & US 4786713 A & EP 316078 A2 & WO 1989/003850 A1 & DE 3877767 A & NO 901709 A & AU 2728788 A & DK 96390 A & AT 84805 T & CA 1311874 A & ES 2036270 T & GR 3007146 T & CN 1032663 A</p>	1-5
A	<p>JP 2012-514068 A (SK Chemicals Co., Ltd.), 21 June 2012 (21.06.2012), claims 1, 3; paragraphs [0051], [0052] & US 2011/0269935 A1 & EP 2383308 A2 & WO 2010/077039 A2 & KR 10-2010-0079253 A & CN 102341434 A</p>	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C08L81/02(2006.01)i, C08L69/00(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. C08L81/02, C08L69/00		
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 51-59952 A（三井石油化学工業株式会社）1976. 5. 25, 特許請求の範囲, 実施例 （ファミリーなし）	1-5
A	JP 63-312356 A（宇部興産株式会社）1988. 12. 20, 特許請求の範囲, 実施例 （ファミリーなし）	1-5
A	JP 3-502586 A（イーストマン コダック カンパニー）1991. 06. 13,	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 18. 03. 2015	国際調査報告の発送日 31. 03. 2015	
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） 小森 勇 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 4770

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	<p>特許請求の範囲, 実施例 & US 4786713 A & EP 316078 A2 & WO 1989/003850 A1 & DE 3877767 A & NO 901709 A & AU 2728788 A & DK 96390 A & AT 84805 T & CA 1311874 A & ES 2036270 T & GR 3007146 T & CN 1032663 A</p> <p>JP 2012-514068 A (エスケー ケミカルズ カンパニー リミテッ ド) 2012.06.21, 【請求項 1】, 【請求項 3】, 段落 【0051】, 【0052】 & US 2011/0269935 A1 & EP 2383308 A2 & WO 2010/077039 A2 & KR 10-2010-0079253 A & CN 102341434 A</p>	1-5