

(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
2019年11月28日(28.11.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/225659 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 69/00 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08L 23/04 (2006.01) *C08L 67/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/020308

(22) 国際出願日: 2019年5月22日(22.05.2019)

(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 2018-098849 2018年5月23日(23.05.2018) JP

(71) 出願人: 住友化学株式会社
(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目27番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 北川 翔(KITAGAWA Sho); 〒2990195 千葉県市原市姉崎海岸5番1号 住友化学株式会社内 Chiba (JP). 岡田 光弘(OKADA

Mitsuhiro); 〒2990195 千葉県市原市姉崎海岸5番1号 住友化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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, 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,

(54) Title: POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION AND MOLDED BODY OF SAME

(54) 発明の名称: ポリカーボネート樹脂組成物及びその成形体



(57) Abstract: The present invention discloses a polycarbonate resin composition which contains (a) an aromatic polycarbonate, (b) a polyester and (c) a polymer having an epoxy group. This polycarbonate resin composition satisfies the following requirements. (1) The content of (a) the aromatic polycarbonate is 75% by mass or more based on the mass of this polycarbonate resin composition. (2) The mass ratio of the content of (c) the polymer having an epoxy group to the content of (b) the polyester is 0.8 or more. (3) The total content of (b) the polyester and (c) the polymer having an epoxy group is 25 parts by mass or less per 100 parts by mass of (a) the aromatic polycarbonate.

(57) 要約: (a) 芳香族ポリカーボネートと、(b) ポリエステルと、(c) エポキシ基を有する重合体とを含有するポリカーボネート樹脂組成物が開示される。以下の要件が満たされる。(1) (a) 芳香族ポリカーボネートの含有量が、当該ポリカーボネート樹脂組成物の質量を基準として75質量%以上である。(2) (b) ポリエステルの含有量に対する(c) エポキシ基を有する重合体の含有量の質量比が0.8以上である。(3) (b) ポリエステル及び(c) エポキシ基を有する重合体の合計の含有量が、(a) 芳香族ポリカーボネート100質量部に対して25質量部以下である。

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：ポリカーボネート樹脂組成物及びその成形体

技術分野

[0001] 本発明は、ポリカーボネート樹脂組成物及びその成形体に関する。

背景技術

[0002] 芳香族ポリカーボネートを含有する樹脂組成物の耐衝撃性を改善するために、例えば、 α -オレフィンと α , β -不飽和酸のグリシジルエステルとから主として成る共重合体が樹脂組成物に配合されることがある（例えば、特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第2893185号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 芳香族ポリカーボネートを主成分として含有するポリカーボネート樹脂組成物は、傷付き復元性、耐加水分解性が不足する場合がある。また、耐衝撃性の更なる向上も望まれる。これらの特性は、例えば軟質樹脂の配合によって改善される傾向があるが、その場合は弾性率が大きく低下し易い傾向がある。

[0005] 本発明の一側面の目的は、芳香族ポリカーボネートを主成分として含有するポリカーボネート樹脂組成物の耐衝撃性、傷付き復元性、及び耐加水分解性を、比較的高い弾性率を維持しながら改善することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一側面は、

- (a) 芳香族ポリカーボネートと、
- (b) ポリエステルと、
- (c) エポキシ基を有する重合体と、

を含有する、ポリカーボネート樹脂組成物を提供する。このポリカーボネート樹脂組成物は、以下の要件：

(1) (a) 芳香族ポリカーボネートの含有量が、当該ポリカーボネート樹脂組成物の質量を基準として75質量%以上である、

(2) (b) ポリエステルの含有量に対する(c) エポキシ基を有する重合体の含有量の質量比が0.8以上である、及び、

(3) (b) ポリエステル及び(c) エポキシ基を有する重合体の合計の含有量が、(a) 芳香族ポリカーボネート100質量部に対して25質量部以下である、

を満たす。

[0007] 本発明の別の一側面は、上記ポリカーボネート樹脂組成物を成形することにより形成される成形体を提供する。

[0008] 上記ポリカーボネート樹脂組成物及び成形体は、適度に大きな弾性率を維持しながら、優れた耐衝撃性、傷付き復元性、及び耐加水分解性を有することができる。

発明の効果

[0009] 本発明は、適度に大きな弾性率を維持しながら、優れた耐衝撃性、傷付き復元性、及び耐加水分解性を有するポリカーボネート樹脂組成物及びその成形体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]成形体の一実施形態を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明のいくつかの実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0012] 一実施形態に係るポリカーボネート樹脂組成物は、(a) 芳香族ポリカーボネートと、(b) ポリエステルと、(c) エポキシ基を有する重合体とを含有する熱可塑性樹脂組成物である。

[0013] 一実施形態に係るポリカーボネート樹脂組成物は、以下の(1)、(2)

及び（３）の要件を満たす。

（１）（ａ）芳香族ポリカーボネートの含有量が、ポリカーボネート樹脂組成物の質量を基準として７５質量％以上である。

（２）（ｂ）ポリエステル含有量に対する（ｃ）エポキシ基を有する重合体の含有量の質量比が０．８以上である。

（３）（ｂ）ポリエステル及び（ｃ）エポキシ基を有する重合体の合計の含有量が、（ａ）芳香族ポリカーボネート１００質量部に対して２５質量部以下である。

[0014] 要件（１）、（２）及び（３）の組み合わせにより、本実施形態に係るポリカーボネート樹脂組成物は、適度に大きな弾性率を維持しながら、優れた耐衝撃性、傷付き復元性、及び耐加水分解性を有することができる。

[0015] 要件（１）は、一つの見方では、当該ポリカーボネート樹脂組成物が、芳香族ポリカーボネートを主成分として含有することを意味する。芳香族ポリカーボネートの含有量が７５質量％以上であると、ポリカーボネート樹脂組成物及びその成形体が、適度に高い弾性率を容易に維持することができる。ポリカーボネート樹脂組成物の引張弾性率は、例えば１３００ＭＰa以上、１４００ＭＰa以上、又は１５００ＭＰa以上であってもよい。このような弾性率を維持する観点から、芳香族ポリカーボネートの含有量は、ポリカーボネート樹脂組成物の質量を基準として、８０質量％以上であってもよい。特に、（ａ）芳香族ポリカーボネートの含有量は、ポリカーボネート樹脂組成物が後述の（ｄ）エチレン系重合体を含有しないときにはポリカーボネート樹脂組成物の質量を基準として８０質量％以上で、ポリカーボネート樹脂組成物が（ｄ）エチレン系重合体を含有するときにはポリカーボネート樹脂組成物の質量を基準として７５質量％以上であってもよい。芳香族ポリカーボネートの含有量は、ポリカーボネート樹脂組成物の質量を基準として、９８質量％以下であってもよい。

[0016] 要件（２）の（ｂ）ポリエステルの含有量に対する（ｃ）エポキシ基を有する重合体の含有量の質量比（（ｃ）／（ｂ））は、耐加水分解性、耐衝撃

性の観点から、1.0を超えていてもよく、2.0を超えていてもよい。特に、ポリカーボネート樹脂組成物が後述の(d)エチレン系重合体を含有しないときに、(c)/(b)が1.0を超えていてもよく、2.0を超えていてもよい。(c)/(b)の上限は、特に制限されないが、例えば20以下、15以下、又は10以下であってもよい。

[0017] 要件(3)の(b)ポリエステル及び(c)エポキシ基を有する重合体の合計の含有量((b)+(c))は、高い弾性率の維持の観点から、(a)芳香族ポリカーボネート100質量部に対して、20質量部以下、18質量部以下、又は12質量部以下であってもよく、1.0質量部以上、2.0質量部以上、又は3.0質量部以上であってもよい。

[0018] (b)ポリエステル及び(c)エポキシ基を有する重合体それぞれの含有量は、上記要件(1)、(2)及び(3)が満たされるように、調整される。例えば、(b)ポリエステルの含有量は、芳香族ポリカーボネート100質量部に対して、0.01質量部以上、0.5質量部以上、又は1質量部以上であってもよく、13質量部以下、12.5質量部以下、10質量部以下、7質量部以下又は5質量部以下であってもよい。(c)エポキシ基を有する重合体の含有量は、0.1質量部以上、0.5質量部以上、又は1質量部以上であってもよく、24質量部以下、又は20質量部以下であってもよい。

[0019] 一実施形態に係るポリカーボネート樹脂組成物は、(d)エチレン系重合体を更に含有してもよい。(b)ポリエステル、(c)エポキシ基を有する重合体、及び(d)エチレン系重合体の組み合わせにより、ポリカーボネート樹脂組成物及びその成形体の耐衝撃性及び耐加水分解性が特異的により一層改善される。

[0020] (d)エチレン系重合体の含有量は、耐衝撃性、弾性率の観点から、芳香族ポリカーボネート100質量部に対して、0.1質量部以上、1質量部以上、2質量部以上、又は3質量部以上であってもよく、32質量部以下、30質量部以下、20質量部以下、又は10質量部以下であってもよい。

[0021] 以下、ポリカーボネート樹脂組成物を構成する各成分の詳細について説明する。

[0022] (a) 芳香族ポリカーボネートは、芳香族ジヒドロキシ化合物に由来するモノマー単位及びカルボニル基を含む、直鎖状又は分岐していてもよい重合体である。芳香族ポリカーボネートは、一般に、芳香族ジヒドロキシ化合物と、塩化カルボニル（ホスゲン）、炭酸ジエステル（例えばジメチルカーボネート、ジフェニルカーボネート）、又は一酸化炭素若しくは二酸化炭素との重合反応により生成する。

[0023] 芳香族ポリカーボネートを構成する芳香族ジヒドロキシ化合物は、例えば、ビス（ヒドロキシアリール）アルカン、ビス（ヒドロキシアリール）シクロアルカン、カルド構造含有ビスフェノール、ジヒドロキシジアリールエーテル、ジヒドロキシジアリールスルフィド、ジヒドロキシジアリールスルホキシド、ジヒドロキシジアリールスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ハイドロキノン、レゾルシン又はこれらの組み合わせであってもよい。

[0024] ビス（ヒドロキシアリール）アルカンの例としては、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、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）ブタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）オクタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、1, 1-ビス（3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル）プロパン、2, 2-ビス（3-bromo-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1-フェニルエタン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）

ジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1-トリクロロプロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサクロロプロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル)プロパン、及び2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブromoフェニル)プロパンが挙げられる。2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、及び2, 2-ビス(3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパンは、それぞれ、ビスフェノールA及びテトラブromoビスフェノールAと称されることもある。

[0025] ビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカンの例としては、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、及び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が挙げられる。

[0026] カルド構造含有ビスフェノールの例としては、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、及び9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレンが挙げられる。

[0027] ジヒドロキシジアリールエーテルの例としては、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、及び4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテルが挙げられる。

[0028] ジヒドロキシジアリールスルフィドの例としては、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、及び4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィドが挙げられる。

[0029] ジヒドロキシジアリールスルホキシドの例としては、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、及び4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシドが挙げられる。

[0030] ジヒドロキシジアリールスルホンの例としては、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、及び4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジ

フェニルスルホンが挙げられる。

[0031] 芳香族ポリカーボネートは、これらから選ばれる1種又は2種以上の芳香族ジヒドロキシ化合物に由来するモノマー単位を含んでいてもよい。芳香族ポリカーボネートは、特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンに由来するモノマー単位を含んでいてもよい。

[0032] 分岐した芳香族ポリカーボネートは、例えば、フロログリシン、2, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-3-ヘプテン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-2-ヘプテン、1, 3, 5-トリス(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾール、1, 1, 1-トリス(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、及び α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン等のポリヒドロキシ化合物、又は3, 3-ビス(4-ヒドロキシアリール)オキシインドール(イサチンビスフェノール)、5-クロルイサチンビスフェノール、5, 7-ジクロルイサチンビスフェノール、若しくは5-ブロムイサチンビスフェノールに由来するモノマー単位を含む。

[0033] 芳香族ポリカーボネートの粘度平均分子量が、10000~100000であってもよい。ここでの粘度平均分子量は、溶媒としてメチレンクロライドを用い、温度20℃で測定された溶融粘度からの換算値である。

[0034] 芳香族ポリカーボネートは、界面重合法、ピリジン法、エステル交換法等の通常の方法により合成することができる。芳香族ポリカーボネートの市販品を用いることもできる。

[0035] (b) ポリエステルは、特に、芳香族ジカルボン酸と飽和二価アルコールとの縮合重合体である芳香族ポリエステルであってもよい。芳香族ポリエステルの例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート(「ポリブチレンテレフタレート」ともいう。)、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサ-1, 4-ジメチロールテレフタレート、及びポリネオペンチルテレフタ

レートが挙げられる。

[0036] (b) ポリエステルは、ポリカーボネート樹脂組成物及び成形体の耐加水分解性及び傷付き復元性等の観点から、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、又はこれらの組み合わせを含んでいてもよい。ポリブチレンテレフタレートは、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸に由来するモノマー単位を更に含んでいてもよく、その例としては、ポリブチレン（テレフタレート／アジペート）、ポリブチレン（テレフタレート／セバケート）、ポリブチレン（テレフタレート／デカンジカルボキシレート）、ポリブチレン（テレフタレート／ナフタレート）、及びポリ（ブチレン／エチレン）テレフタレートが挙げられる。ポリエチレンテレフタレートは、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸に由来するモノマー単位を更に含んでいてもよく、その例としては、ポリエチレン（テレフタレート／アジペート）、ポリエチレン（テレフタレート／セバケート）、ポリエチレン（テレフタレート／デカンジカルボキシレート）、ポリエチレン（テレフタレート／ナフタレート）、及びポリ（ブチレン／エチレン）テレフタレートが挙げられる。

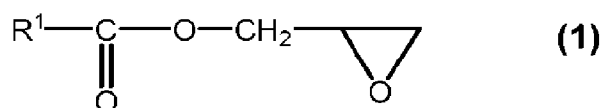
[0037] ポリエステルの固有粘度が、 $0.50 \sim 2.00 \text{ dl/g}$ であってもよい。ここでの固有粘度は、フェノールとテトラクロロエタンの混合溶媒（質量比5：5）中にポリエステルが溶解した溶液の粘度を 30°C で測定することにより求められる値である。

[0038] ポリエステルは、例えば、芳香族ジカルボン酸及び飽和二価アルコールを用いた通常の重合方法で合成することができる。ポリエステルの市販品を用いることもできる。

[0039] (c) エポキシ基を有する重合体は、一般に熱可塑性樹脂であり、例えば、エポキシ基を有するモノマーに由来するモノマー単位を含む共重合体であってもよい。エポキシ基を有するモノマーの例としては、 α 、 β -不飽和カルボン酸グリシジルエステル、及び不飽和基を有するグリシジルエーテルが挙げられる。

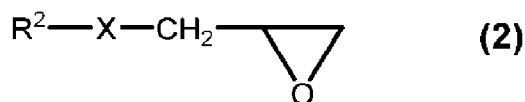
[0040] 不飽和カルボン酸グリシジルエステルは、下記式（１）で表される化合物であってもよい。式（１）中、 R^1 は、１以上の置換基を有していてもよい炭素原子数２～１８のアルケニル基を示す。式（１）で表される化合物としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート及びイタコン酸グリシジルエステルが挙げられる。

[化１]



[0041] 不飽和基を有するグリシジルエーテルは、下記式（２）で表される化合物であってもよい。式（２）中、 R^2 は、１以上の置換基を有していてもよい炭素原子数２～１８のアルケニル基を示し、 X は CH_2-O （ CH_2 が R^2 に結合している。）又は酸素原子を示す。式（２）で表される化合物としては、例えば、アリルグリシジルエーテル、２－メチルアリルグリシジルエーテル及びスチレン－ p －グリシジルエーテルが挙げられる。

[化２]



[0042] エポキシ基を有するモノマーと共重合している共重合モノマーは、例えば、エチレン、 α －オレフィン、スチレン、アクリロニトリル、不飽和カルボン酸エステル（アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等）、アクリル酸、不飽和ビニルエステル（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等）、又はこれらの組み合わせであってもよい。

[0043] エポキシ基を有する重合体は、エポキシ基を有するモノマー単位と、エチレン又は α －オレフィン（プロピレン等）から誘導されるモノマー単位とを含むオレフィン系共重合体であってもよい。エチレン又は α －オレフィンから誘導されるモノマー単位の割合（エチレンから誘導されるモノマー単位及び α －オレフィンから誘導されるモノマー単位の合計の割合）は、エポキシ

基を有する重合体の質量を基準として、50～99.9質量%であってもよい。

[0044] エポキシ基を有するオレフィン系共重合体の例としては、エチレンーグリシジル（メタ）アクリレート共重合体、エチレンーグリシジル（メタ）アクリレートーメチル（メタ）アクリレート共重合体、エチレンーグリシジル（メタ）アクリレートーエチル（メタ）アクリレート共重合体、エチレンーグリシジル（メタ）アクリレートーノルマルプロピル（メタ）アクリレート共重合体、エチレンーグリシジル（メタ）アクリレートーイソプロピル（メタ）アクリレート共重合体、エチレンーグリシジル（メタ）アクリレートーノルマルブチル（メタ）アクリレート共重合体、エチレンーグリシジル（メタ）アクリレートーイソブチル（メタ）アクリレート共重合体、エチレンーグリシジル（メタ）アクリレートー2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート共重合体、及びエチレンーグリシジル（メタ）アクリレートー酢酸ビニル共重合体が挙げられる。特に、エチレンーグリシジル（メタ）アクリレート共重合体を選択してもよい。エチレンーグリシジル（メタ）アクリレート共重合体の市販品の例として、住友化学製「ボンドファースト」（商品名）がある。

[0045] エポキシ基を有するモノマー単位を含む共重合体のその他の例としては、グリシジルメタアクリレートースチレン共重合体、グリシジルメタアクリレートーアクリロニトリルースチレン共重合体、及びグリシジルメタアクリレートープロピレン共重合体が挙げられる。

[0046] エポキシ基を有する重合体は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エチレンー α -オレフィン共重合体、又は水添若しくは非水添のスチレンー共役ジエン系重合体からなる重合体鎖と、この重合体鎖に結合した、エポキシ基を有する単量体を含むグラフト鎖とを有していてもよい。エポキシ基を有する単量体は、例えば、溶液若しくは溶融混練によってグラフト重合させることができる。

[0047] エポキシ基を有する重合体における、エポキシ基を有するモノマー単位の

割合は、エポキシ基を有する重合体の質量を基準として0.1質量%以上、0.5質量%以上、1質量%以上、又は3質量%以上であってもよい。エポキシ基を有するモノマー単位の割合は、エポキシ基を有する重合体の質量を基準として30質量%以下、20質量%以下、15質量%以下又は10質量%以下であってもよく、6質量%より多くてもよい。エポキシ基を有するモノマー単位の割合が高いと、ポリカーボネート樹脂組成物及び成形体の耐加水分解性がより向上する傾向がある。

[0048] エポキシ基を有する重合体の製造方法としては、例えば、高圧ラジカル重合法、溶液重合法、乳化重合法等により、エポキシ基を有する単量体と他の単量体とを共重合する方法、エチレン系重合体等にエポキシ基を有する単量体をグラフト重合させる方法等を挙げることができる。

[0049] (d) エチレン系重合体は、エポキシ基を有しない重合体であり、エチレンに由来するモノマー単位を主なモノマー単位として含む単独重合体又は共重合体である。エチレン系重合体におけるエチレンに由来するモノマー単位の割合は、エチレン系重合体の質量を基準として、通常50質量%を超える。エチレン系重合体は、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、線状超低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、又は高密度ポリエチレンであってもよい。

[0050] エチレン系重合体の密度は、ポリカーボネート樹脂組成物及び成形体の耐加水分解性及び傷付き復元性等の観点から、 0.930 g/cm^3 未満、 0.900 g/cm^3 以下、又は 0.870 g/cm^3 以下であってもよい。エチレン系重合体の密度の下限は、特に制限されないが、通常、 0.855 g/cm^3 以上である。

[0051] (d) エチレン系重合体は、エチレンと、 α -オレフィン、ビニルエステル、不飽和カルボン酸エステル及びそのアイオノマー、ビニル芳香族化合物、ジエン化合物、並びに環状オレフィンからなる群より選ばれる1種以上のコモノマーとの共重合体、又はその水素添加物であってもよい。 α -オレフィンの例としては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1

、ヘプテンー１、オクテンー１、ノネンー１、デセンー１、ウンデセンー１、ドデセンー１、トリデセンー１、テトラデセンー１、ペンタデセンー１、ヘキサデセンー１、ヘプタデセンー１、オクタデセンー１、ノナデセンー１、エイコセンー１、３－メチルー１－ブテン、３－メチルー１－ペンテン、３－エチルー１－ペンテン、４－メチルー１－ペンテン、４－メチルー１－ヘキセン、４，４－ジメチルー１－ヘキセン、４，４－ジメチルー１－ペンテン、４－エチルー１－ヘキセン、３－エチルー１－ヘキセン、９－メチルー１－デセン、１１－メチルー１－ドデセン、及び１２－エチルー１－テトラデセンが挙げられる。ビニルエステルの例としては、酢酸ビニル、及びプロピオン酸ビニルが挙げられる。不飽和カルボン酸エステルの例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、及びメタクリル酸エチルが挙げられる。ビニル芳香族化合物の例としては、スチレン、及び α －メチルスチレンが挙げられる。ジエン化合物の例としては、ブタジエン、イソプレン、１，３－ペンタジエン、及び２，５－ノルボルナジエンが挙げられる。環状オレフィンの例としては、２－ノルボルネン、及び５－メチルー２－ノルボルネンが挙げられる。

[0052] (d) エチレン系重合体は、ポリカーボネート樹脂組成物及び成形体の耐衝撃性及び耐加水分解性等の観点から、エチレンー α －オレフィン共重合体であってもよい。 α －オレフィンの炭素数が３～８であってもよい。エチレンー α －オレフィン共重合体における α －オレフィンに由来するモノマー単位の割合は、エチレンー α －オレフィン共重合体を構成するモノマー単位全体を基準として、４～２５モル％、７～２５モル％、又は１２～２２モル％であってもよい。

[0053] (d) エチレン系重合体は、例えば、オレフィン重合用触媒を用いた通常の重合方法により合成することができる。エチレン系重合体の市販品を用いることもできる。

[0054] 一実施形態に係るポリカーボネート樹脂組成物は、以上説明した(a)成分、(b)成分、(c)成分及び場合により用いられる(d)成分に加えて

、その他の成分を、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で更に含有することができる。その他の成分の例としては、熱安定剤、酸化防止剤、着色剤、離型剤、軟化剤、帯電防止剤、耐衝撃性改良剤、充填剤、滑剤、染料、難燃剤等の各種添加剤が挙げられる。ポリカーボネート樹脂組成物が、(a)成分、(b)成分、(c)成分及び(d)成分以外のポリマーを更に含有してもよい。難燃性の重要度が高くない用途に用いられるポリカーボネート樹脂組成物の場合、難燃剤の含有量が0～20質量部であってもよく、(b)ポリエステル、(c)エポキシ基を有する重合体及び難燃剤の合計の含有量が、(a)芳香族ポリカーボネート100質量部に対して25質量部未満であってもよい。

[0055] ポリカーボネート樹脂組成物におけるTi(チタン)の含有量が、ポリカーボネート樹脂組成物の質量を基準として、0.01～30ppmであってもよい。Tiの含有量がこの範囲にあると、ポリカーボネート樹脂組成物及び成形体の耐加水分解性及び傷付き復元性がより向上する傾向がある。Tiは、例えば、ポリエステルの重合触媒に由来する微量成分であり得る。

[0056] ポリカーボネート樹脂組成物は、例えば、各成分を溶融混練することを含む方法により、得ることができる。ポリカーボネート樹脂組成物はペレット状であってもよい。

[0057] 図1は、ポリカーボネート樹脂組成物の成形体の一実施形態を示す断面図である。ポリカーボネート樹脂組成物からなる成形体1は、例えば、ペレット状のポリカーボネート樹脂組成物を射出成形等の通常的手段で所望の形状に成形することを含む方法により、製造することができる。成形体の形状は特に制限されない。成形体は、例えば、電気・電子機器、通信機器、精密機械、自動車部品等の用途に用いることができる。

実施例

[0058] 以下、実施例を挙げて本発明についてさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0059] 1. 原材料

ポリカーボネート樹脂組成物を調製するための原材料として以下を準備した。

(a) 芳香族ポリカーボネート

・PC : SD POLYCA200-13 (商品名、住化ポリカーボネート株式会社製、粘度平均分子量 : 21000)

(b) ポリエステル

・ポリブチレンテレフタレート (PBT) : トレコン1401 X06 (商品名、東レ株式会社製、固有粘度 : 1.74)

・ポリエチレンテレフタレート (PET) : バイロペットEMC-500 (商品名、東洋紡株式会社製、固有粘度 : 0.69)

(c) エポキシ基を有する重合体

・E-GMA-1 : ボンドファーストE (商品名、住友化学株式会社製、エチレン88質量部とグリシジルメタクリレート12質量部との共重合体)

・E-GMA-2 : ボンドファースト7M (商品名、住友化学株式会社製、エチレン67質量部とグリシジルメタクリレート6質量部とメチルアクリレート27質量部の共重合体)

(d) エチレン系重合体

・EOR : Engage 8842 (商品名、ダウ・ケミカル・カンパニー製、エチレン-オクテン-1共重合体、密度 : 0.857 g/cm³)

(その他)

・メタクリレート-ブタジエンスチレン共重合体 (MBS) : カネエースM570 (商品名、株式会社カネカ製)

[0060] 2. ポリカーボネート樹脂組成物及び成形体

実施例1

主フィーダー及び副フィーダーと、押出機側に設けられたノズルヘッドとを有する同方向二軸混練押出機 (KZW20TW、テクノベル社製) を準備した。この二軸混練押出機は、ホッパー側から押出方向に沿って設けられた9個のバレルC1~C9を有する。各バレルの温度を以下のように設定した。

C 1 : 1 0 0 °C

C 2 : 2 6 0 °C

C 3 ~ C 9 : 2 8 0 °C

二軸混練押出機のパレルC 1 に設けられたホッパー口に、主フィーダーからは100質量部のPCを、副フィーダーからは10質量部のE-GMA-1及び1.1質量部のPBTを投入した。ノズルヘッドの温度を280°Cに、スクリューの回転数を300rpmに、吐出量を5kg/時間にそれぞれ設定し、PC、E-GMA-1及びPBTを溶融混練した。二軸押出機から吐出された溶融混練物をペレタイザで切断して、ペレット状のポリカーボネート樹脂組成物を得た。

得られたペレット状のポリカーボネート樹脂組成物を、射出成形機（日本製鋼所製、J150EV-C5）を用いて、金型温度90°C、シリンダー温度300°C、射出速度20mm/秒の条件の射出成形により成形して、厚み3.2mmの成形体を作製した。

[0061] 実施例2~4

E-GMA-1とPBTの配合量比を表1に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様の条件で、ペレット状のポリカーボネート樹脂組成物及び成形体を作製した。

[0062] 実施例5

E-GMA-1をE-GMA-2に変更したこと以外は、実施例1と同様の条件で、ペレット状の樹脂組成物及び成形体を作製した。

[0063] 比較例1

PCを単独で実施例1と同様の条件で成形して成形体を作製した。

[0064] 比較例2~5

E-GMA-1とPBTの配合量比を表1に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様の条件で、ペレット状のポリカーボネート樹脂組成物及び成形体を作製した。

[0065] 比較例6

二軸混練押出機のパレルC 1 に設けられたホッパー口に、主フィーダーからは100質量部のPCを、副フィーダーからは11.1質量部のMBSを投入した。これ以外は実施例1と同様の条件でペレット状のポリカーボネート樹脂組成物を作製した。得られたポリカーボネート樹脂組成物を用いて、実施例1と同様の条件で成形体を作製した。

[0066] 実施例6

二軸混練押出機のパレルC 1 に設けられたホッパー口に、主フィーダーからは100質量部のPCを、副フィーダーからは4.4質量部のE-GMA-1、1.1質量部のPBT、及び5.6質量部のEORを投入した。これ以外は実施例1と同様の条件でペレット状のポリカーボネート樹脂組成物を作製した。得られたポリカーボネート樹脂組成物を用いて、実施例1と同様の条件で成形体を作製した。

[0067] 実施例7～10、比較例7～10

E-GMA-1、PBT及びEORの配合量比を表2に示すように変更したこと以外は、実施例6と同様の条件で、ペレット状のポリカーボネート樹脂組成物及び成形体を作製した。

[0068] 3. 評価

I z o d 衝撃試験

各成形体から、長さ63.5mm、幅12.7mm、厚さ3.2mmのノッチ付試験片を作製した。この試験片を用い、ASTM D-256に準拠したI z o d 衝撃試験により、I z o d 衝撃強度 (kJ/m^2) を測定した。I z o d 衝撃試験は、23℃の雰囲気下、試験片温度-40℃の条件で行った。

[0069] 引張試験

各成形体から、ASTM-D638 Type 1に準拠した引張試験用の試験片を作製した。この試験片を用いた引張試験を、23℃の雰囲気下、引張速度1mm/分で行い、引張弾性率を測定した。

[0070] 傷付き復元性

二軸押出混練により得られたペレット状のポリカーボネート樹脂組成物を、真空プレス機を用いて、成形温度 260°C 、圧力 10MPa の条件で加圧成形して、厚み 2mm の成形体を作製した。得られた成形体の表面に、JIS K6718に準拠した引掻き針（先端サファイア製）で長さ 30mm の傷を形成した。引掻きは、HEIDON-14Sを用いて、荷重 200gf 、速度 $200\text{mm}/\text{分}$ の条件で行った。傷を形成した当日の傷の深さ $D1$ と、成形体を1週間放置後の傷の深さ $D2$ を、接触式表面粗さ計で測定した。 $D1-D2$ の値（回復量）に基づいて傷付き復元性を評価した。この回復量が多いことは、成形体が傷付いたときの復元力が高い、すなわち傷付き復元性が優れていることを意味する。

[0071] 耐加水分解性

二軸押出混練により得られたペレット状のポリカーボネート樹脂組成物を、プレッシャークッカー（エスペック製、EHS-221（M））を用いて、試験温度 120°C 、湿度 $100\%\text{RH}$ の条件で、72時間保管した。保管前及び保管後のペレットのメルトフローインデックス（MFR）を、メルトフローテスターを用いて測定した。メルトフローインデックスは、温度 280°C 、荷重 2.16kgf の条件で測定した。プレッシャークッカーによる保管後のペレットのMFRの、保管前のペレットのMFRに対する増加の有無、及びMFRの増加率を測定した。MFRの増加が認められない、又は増加率が小さければ、ポリカーボネート樹脂組成物が優れた耐加水分解性を有するといえる。

[0072]

[表1]

	実施例						比較例					
	1	2	3	4	5		1	2	3	4	5	6
(a) PC	100	100	100	100	100		100	100	100	100	100	100
(b) PBT	1.1	2.5	5	5	1.1				1.1	1.25	15	
(c) E-GMA-1	10	7.5	15	5				11.1		2.5	45	
E-GMA-2					10							
(d) EOR												
MBS												11.1
(c)/(b) (質量比)	9.1	3.0	3.0	1.0	9.1		-	-	0.0	0.5	3.0	-
(b)+(c) (質量部)	11.1	10.0	20.0	10.0	11.1		0.0	11.1	1.1	3.75	60.0	0.0
(a)/total (wt. %)	90	91	83	91	90		100	90	99	96	63	90
Izod(kJ/m ²)	16.3	16.1	16.5	11.5	15.5		10.8	8.1	8.0	9.0	15.6	22.5
引張弾性率(MPa)	1900	2030	1850	2130	2000		2280	1920	2240	2240	1250	1990
傷付き復元性 (回復量、 μm)	0.40	0.38	0.56	0.51	0.58		0.14	0.76	0.12	0.23	0.7	0.49
耐加水分解性 (MFR増加率)	無	無	無	有	有		有	無	有	有	無	有
				(14.2%)	(6.9%)		(49.5%)		(54.6%)	(29.6%)		(25.7%)

[0073] [表2]

		実施例					比較例				
		6	7	8	9	10	7	8	9	10	
(a)	PC	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
	PBT	1.1	1.1	1.1	5			1.1	1.1	15	
(b)	PET					1.1					
	E-GMA-1	4.4	1.1	4.4	15	4.4			0.5	45	
(c)	E-GMA-2										
	EOR	5.6	5.6	20	5.6	5.6	11.1	10	5.6	5.6	
(d)	MBS										
	(c)/(b) (質量比)	4.0	1.0	4.0	3.0	4.0	-	0.00	0.45	3.00	
	(b)+(c) (質量部)	5.5	2.2	5.5	20.0	4.4	0.0	1.1	1.6	60.0	
	(a)/total (wt.%)	90	93	80	80	90	90	90	93	60	
Izod(kJ/m ²)		21.2	41.4	68.4	50.1	16.3	14.3	12.7	32.1	18.3	
引張弾性率(MPa)		1980	2010	1580	1700	1860	1930	1950	1990	1240	
耐傷付き性 (回復量、μm)		0.36	0.42	0.54	0.48	0.35	0.37	0.39	0.26	0.26	
耐加水分解性 (MFR増加率)		無	有 (3.8%)	無	無	有 (13.2%)	有 (19.3%)	有 (35.1%)	有 (19.0%)	無	

[0074] 表1及び表2に、各ポリカーボネート樹脂組成物の配合量比（質量部）、及び評価結果を示す。これら表に示されるように、芳香族ポリカーボネートを主成分として含有する各実施例のポリカーボネート樹脂組成物は、芳香族ポリカーボネートの含有量（ $(a) / total$ ）が75質量%以上で、エポキシ基を有する重合体の含有量のポリエステル含有量に対する質量比率（ $(C) / (b)$ ）が0.8以上で、且つ、ポリエステル及びエポキシ基を有する重合体の合計の含有量（ $(b) + (c)$ ）が芳香族ポリカーボネート100質量部に対して25質量部以下という要件を満たしている。各実施例のポリカーボネート樹脂組成物は、比較的高い弾性率を維持しながら、耐衝撃性、傷付き復元性、及び耐加水分解性の点で優れた特性を示すことが確認された。

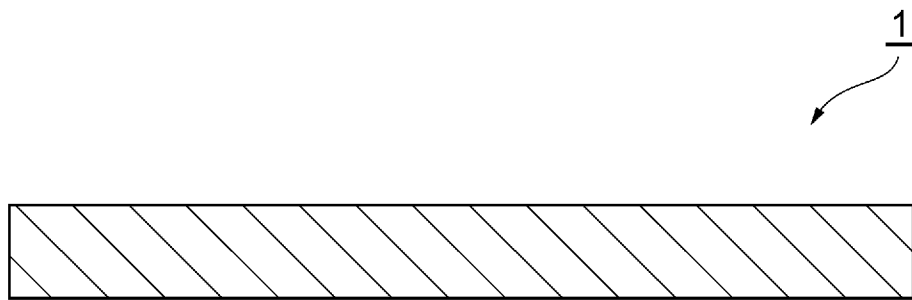
符号の説明

[0075] 1…成形体。

請求の範囲

- [請求項1] (a) 芳香族ポリカーボネートと、
 (b) ポリエステルと、
 (c) エポキシ基を有する重合体と、
を含有する、ポリカーボネート樹脂組成物であって、
 当該ポリカーボネート樹脂組成物が、以下の要件：
 (1) (a) 芳香族ポリカーボネートの含有量が、当該ポリカーボネート樹脂組成物の質量を基準として75質量%以上である、
 (2) (b) ポリエステルの含有量に対する(c) エポキシ基を有する重合体の含有量の質量比が0.8以上である、及び、
 (3) (b) ポリエステル及び(c) エポキシ基を有する重合体の合計の含有量が、(a) 芳香族ポリカーボネート100質量部に対して25質量部以下である、
を満たす、ポリカーボネート樹脂組成物。
- [請求項2] (b) ポリエステルの含有量に対する(c) エポキシ基を有する重合体の含有量の質量比が2.0を超える、請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [請求項3] (d) エチレン系重合体を更に含有する、請求項1又は2に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [請求項4] (d) エチレン系重合体の密度が0.930 g/cm³未満である、請求項3に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [請求項5] (b) ポリエステルがポリブチレンテレフタレートを含む、請求項1～4のいずれか一項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [請求項6] (b) ポリエステルがポリエチレンテレフタレートを含む、請求項1～4のいずれか一項に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載のポリカーボネート樹脂組成物を含む成形体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/020308

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L69/00 (2006.01) i, C08L23/04 (2006.01) i, C08L63/00 (2006.01) i,
C08L67/00 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08L1/00-C08L101/14

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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	JP 2004-143282 A (MITSUBISHI ENGINEERING-PLASTICS CORPORATION) 20 May 2004, claims, paragraphs [0014], [0020]-[0021], table 1 (Family: none)	1-3, 5-7
X	JP 2005-54033 A (MITSUBISHI ENGINEERING-PLASTICS CORPORATION) 03 March 2005, claims, paragraphs [0015], [0023]-[0024], table 1 (Family: none)	1-7



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

"I" 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

11 July 2019 (11.07.2019)

Date of mailing of the international search report

30 July 2019 (30.07.2019)

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/JP2019/020308

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 61-252268 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 10 November 1986, claims, page 3, lower right column, lines 6-13, page 4, upper left column, lines 2-4, page 4, lower right column, lines 2-9, page 4, lower right column, lines 10-15, table 1 (Family: none)	1-3, 5-7
A	JP 11-116782 A (KANEKAFUCHI CHEM IND CO., LTD.) 27 April 1999 (Family: none)	1-7
A	JP 2000-159994 A (KANEKAFUCHI CHEM IND CO., LTD.) 13 June 2000 (Family: none)	1-7
A	JP 2017-82062 A (FUJI XEROX CO., LTD.) 18 May 2017 & US 2017/0114218 A1 & CN 106609029 A	1-7
A	JP 2012-77240 A (MITSUBISHI ENGINEERING-PLASTICS CORPORATION) 19 April 2012 (Family: none)	1-7
A	JP 2012-77241 A (MITSUBISHI ENGINEERING-PLASTICS CORPORATION) 19 April 2012 (Family: none)	1-7
A	JP 2008-88334 A (MITSUBISHI ENGINEERING-PLASTICS CORPORATION) 17 April 2008 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L69/00(2006.01)i, C08L23/04(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L67/00(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. C08L1/00-C08L101/14

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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	JP 2004-143282 A（三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社） 2004.05.20, 特許請求の範囲, [0014], [0020]-[0021], 表1（ファミリーなし）	1-3, 5-7
X	JP 2005-54033 A（三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社） 2005.03.03, 特許請求の範囲, [0015], [0023]-[0024], 表1（ファミリーなし）	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

11.07.2019

国際調査報告の発送日

30.07.2019

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）

久保 道弘

4 J

1781

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
X	JP 61-252268 A (東レ株式会社) 1986. 11. 10, 特許請求の範囲, 第3 頁右下欄第6行~13行, 第4頁左上欄第2行~4行, 第4頁右下欄 第2行~9行, 第4頁右下欄第10行~15行, 表1 (ファミリーなし)	1-3, 5-7
A	JP 11-116782 A (鐘淵化学工業株式会社) 1999. 04. 27, (ファミリー なし)	1-7
A	JP 2000-159994 A (鐘淵化学工業株式会社) 2000. 06. 13, (ファミリ ーなし)	1-7
A	JP 2017-82062 A (富士ゼロックス株式会社) 2017. 05. 18, & US 2017/0114218 A1 & CN 106609029 A	1-7
A	JP 2012-77240 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2012. 04. 19, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2012-77241 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2012. 04. 19, (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2008-88334 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2008. 04. 17, (ファミリーなし)	1-7