

(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
2023年9月21日(21.09.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/176397 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 69/00 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08K 5/103 (2006.01)

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/007006

(22) 国際出願日: 2023年2月27日(27.02.2023)

(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 2022-039987 2022年3月15日(15.03.2022) JP

(71) 出願人: 帝人株式会社(**TEIJIN LIMITED**) [JP/
JP]; 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島
三丁目2番4号 Osaka (JP).

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(72) 発明者: 大平 洋二(**OOHIRA Yoji**); 〒5300005
大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4
号 帝人株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 為 山 太 郎 (**TAMEYAMA Taro**);
〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目2番
1号 帝人株式会社内 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,
KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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,

(54) **Title:** POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: ポリカーボネート樹脂組成物および成形品

(57) **Abstract:** Provided is a polycarbonate resin composition characterized by being obtained by blending, with respect to 100 parts by weight of (A) a polycarbonate resin (component A), 0.005-0.07 parts by weight of (B) an epoxy group-containing compound (component B) and 0.01-0.08 parts by weight of (C) an aliphatic ester compound (component C) constituted of a polyhydric alcohol and a higher fatty acid, wherein all OH groups of the polyhydric alcohol are esterified. This resin composition is characterized in that leakage of trace impurity ions is highly suppressed, and by having excellent moist heat resistance, molding heat resistance, and mold releasability.

(57) 要約: (A) ポリカーボネート樹脂 (A成分) 100重量部に対して、(B) エポキシ基含有化合物 (B成分) 0.005~0.07重量部および (C) 多価アルコールと高級脂肪酸とから構成される脂肪族エステル化合物であって、多価アルコールのOH基の全てがエステル化された脂肪族エステル化合物 (C成分) 0.01~0.08重量部を配合してなることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物であり、この樹脂組成物は微量不純物イオンの漏出が高度に抑制され、耐湿熱性、成形耐熱性、離型性に優れるという特徴がある。



WO 2023/176397 A1

明 細 書

発明の名称：ポリカーボネート樹脂組成物および成形品

技術分野

[0001] 本発明は、特定の微量不純物イオンの漏出が高度に抑制され、耐湿熱性、成形耐熱性、離型性に優れたポリカーボネート樹脂組成物および成形品に関する。さらに詳しくは、半導体ウェハなど精密電子材料用の容器や医療用途などに好適に用いることができるポリカーボネート樹脂組成物およびそれらなる成形品に関する。

背景技術

[0002] 脂肪酸エステルとの離型効果とエポキシ化合物の酸捕捉効果や耐湿熱性改善効果を生かしたポリカーボネート樹脂組成物として、例えば特許文献1や特許文献2が知られている。しかしながら、これらの特許文献で具体的に示されている脂肪酸エステルの添加量域は、0.1%以上であり、この添加量域では高度なレベルでの耐湿熱性が十分ではなかった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第5542810号公報

特許文献2：特開2020-132840号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の目的は、微量不純物イオンの漏出が高度に抑制され、耐湿熱性、成形耐熱性、離型性に優れるポリカーボネート樹脂組成物およびそれらなる成形品を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、上記課題を達成せんとして鋭意研究を重ねた結果、脂肪族エステル化合物とエポキシ基含有化合物を併用したポリカーボネート樹脂組成物において、脂肪族エステル化合物の添加量とエポキシ基含有化合物の両

方の添加量を少量域に限定し、かつ、脂肪族エステル化合物を特定構造に限定することにより、特定の微量不純物イオンの漏出が高度に抑制され、高度な耐湿熱性、成形耐熱性、離型性の全てを満足するポリカーボネート樹脂組成物が得られることを見出した。

[0006] すなわち、本発明によれば、下記構成（１）～（８）が提供される。

（１）（Ａ）ポリカーボネート樹脂（Ａ成分）１００重量部に対して、（Ｂ）エポキシ基含有化合物（Ｂ成分）０．００５～０．０７重量部および（Ｃ）多価アルコールと高級脂肪酸とから構成される脂肪族エステル化合物であって、多価アルコールのＯＨ基の全てがエステル化された脂肪族エステル化合物（Ｃ成分）０．０１～０．０８重量部を配合してなることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。

（２）Ｃ成分がグリセリンまたはペンタエリスリトールのフルエステルを主成分とする脂肪族エステル化合物である前項（１）記載のポリカーボネート樹脂組成物。

（３）Ｂ成分がグリシジルエステル基を有しないエポキシ基含有化合物である前項（１）または（２）に記載のポリカーボネート樹脂組成物。

（４）Ａ成分の粘度平均分子量が１５，０００～２３，０００の範囲である前項（１）～（３）のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。

（５）前項（１）～（４）のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物から成形された成形品。

（６）成形品が薄板収納搬送容器である前項（５）記載の成形品。

（７）薄板収納搬送容器が半導体ウエハ用収納搬送容器である前項（６）記載の成形品。

（８）成形品が医療用で使用される容器、カバー、配管、器具またはその一部である前項（５）記載の成形品。

発明の効果

[0007] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、特定の微量不純物イオンの漏出が高度に抑制され、耐湿熱性、成形耐熱性、離型性に優れるポリカーボネー

ト樹脂組成物であり、OA機器分野、電気電子機器分野などの各種工業用途や医療分野に有用であり、その奏する産業上の効果は格別である。具体的には、電子部品、電子基板、磁気ディスク、集積回路チップへと加工されるウェハなどの半導体ウェハ、マスクガラス等の精密基板、その他精密電子材料など覆う外装成形品や周辺の成形部材、前述の各種電子材料を収納し、輸送、搬送、保管するための容器（薄板収納搬送容器等）としての成形品や容器を構成する成形部材、医療用で使用される容器、カバー、配管、器具の成形品またはその一部である成形部材として有用である。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 以下、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成分として使用されるポリカーボネート樹脂は、通常ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体とを界面重縮合法、溶融エステル交換法で反応させて得られたものの他、カーボネートプレポリマーを固相エステル交換法により重合させたもの、または環状カーボネート化合物の開環重合法により重合させて得られるものである。

[0009] ここで使用されるジヒドロキシ成分としては、通常ポリカーボネート樹脂のジヒドロキシ成分として使用されているものであればよく、ビスフェノール類でも脂肪族ジオール類でも良い。

[0010] ビスフェノール類としては、例えば4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、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、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-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、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(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-3, 3'-ビフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)プロパン、2, 2-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(3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-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(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、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)シクロペンタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテル、4, 4'-スルホニルジフェノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、2, 2'-ジメチル-4, 4'-スルホニルジフェノール、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、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド、2, 2'-ジフェニル-4, 4'-スルホニルジフェノール、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジフェニルジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジフェニルジフェニルスルフィド、1, 3-ビス{2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼン、1, 4-ビス{2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼン、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 8-ビス(4-ヒドロキシフェニル)トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、4, 4'-(1, 3-アダマンタンジイル)ジフェノール、1, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-5, 7-ジメチルアダマンタンおよび下記式〔1〕で表されるシロキサン構造を有するビスフェノール化合物等が挙げられる。

[0011]

シエトキシ) フェニル} デカン、2, 2-ビス {3-ブromo-4-(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル} プロパン、2, 2-ビス {3, 5-ジメチル-4-(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル} プロパン、2, 2-ビス {3-シクロヘキシル-4-(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル} プロパン、1, 1-ビス {3-シクロヘキシル-4-(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル} シクロヘキサン、ビス {(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル} ジフェニルメタン、9, 9-ビス {(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル} フルオレン、9, 9-ビス {4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルフェニル} フルオレン、1, 1-ビス {(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル} シクロヘキサン、1, 1-ビス {(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル} シクロペンタン、4, 4'-ビス (2-ヒドロキシエトキシ) ジフェニルエーテル、4, 4'-ビス (2-ヒドロキシエトキシ)-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテル、1, 3-ビス [2-{(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル} プロピル] ベンゼン、1, 4-ビス [2-{(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル} プロピル] ベンゼン、1, 4-ビス {(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル} シクロヘキサン、1, 3-ビス {(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル} シクロヘキサン、4, 8-ビス {(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル} トリシクロ [5. 2. 1. 0², 6] デカン、1, 3-ビス {(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル}-5, 7-ジメチルアダマンタン、3, 9-ビス (2-ヒドロキシ-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、1, 4:3, 6-ジアンヒドロ-D-ソルビトール (イソソルビド)、1, 4:3, 6-ジアンヒドロ-D-マンニトール (イソマンニド)、1, 4:3, 6-ジアンヒドロ-L-イジトール (イソイディッド) 等が挙げられる。

[0013] これらの中で芳香族ビスフェノール類が好ましく、なかでも1, 1-ビス (4-ヒドロキシフェニル)-1-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、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 (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、4, 4'-スルホニルジフェノール、2, 2'-ジメチル-4, 4'-スルホニルジフェノール、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、1, 3-ビス{2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼン、および1, 4-ビス{2-(4-ヒドロキシフェニル)プロピル}ベンゼン、上記一般式〔1〕で表されるビスフェノール化合物が好ましく、殊に2, 2-ビス(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)シクロヘキサン、4, 4'-スルホニルジフェノール、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、上記一般式〔1〕で表されるビスフェノール化合物が好ましい。中でも強度に優れ、良好な耐久性を有する2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンが最も好適である。また、これらは単独または二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0014] 本発明のA成分として使用されるポリカーボネート樹脂は、分岐化剤を上記のジヒドロキシ化合物と併用して分岐化ポリカーボネート樹脂としてもよい。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、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-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)エタンが好ましく、特に1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンが好ましい。

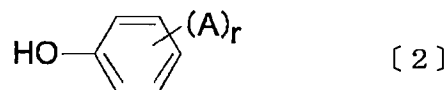
[0015] これらのポリカーボネート樹脂は、通常のポリカーボネート樹脂を製造するそれ自体公知の反応手段、例えばジヒドロキシ成分にホスゲンや炭酸ジエステルなどのカーボネート前駆物質を反応させる方法により製造される。その製造方法について基本的な手段を簡単に説明する。

[0016] カーボネート前駆物質として、例えばホスゲンを使用する反応では、通常酸結合剤および溶媒の存在下に反応を行う。酸結合剤としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物またはピリジンなどのアミン化合物が用いられる。溶媒としては、例えば塩化メチレン、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素が用いられる。また反応促進のために例えば第三級アミンまたは第四級アンモニウム塩などの触媒を用いることもできる。その際、反応温度は通常0～40℃であり、反応時間は数分～5時間である。

[0017] カーボネート前駆物質として炭酸ジエステルを用いるエステル交換反応は、不活性ガス雰囲気下所定割合のジヒドロキシ成分を炭酸ジエステルと加熱しながら攪拌して、生成するアルコールまたはフェノール類を留出させる方法により行われる。反応温度は生成するアルコールまたはフェノール類の沸点などにより異なるが、通常120～300℃の範囲である。反応はその初期から減圧にして生成するアルコールまたはフェノール類を留出させながら反応を完結させる。また、反応を促進するために通常エステル交換反応に使用される触媒を使用することもできる。前記エステル交換反応に使用される炭酸ジエステルとしては、例えばジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネートなどが挙げられる。これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。

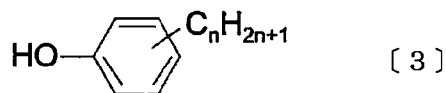
[0018] 本発明において、重合反応においては末端停止剤を使用することができる。末端停止剤は分子量調節のために使用され、また得られたポリカーボネート樹脂は、末端が封鎖されているので、そうでないものと比べて熱安定性に優れている。かかる末端停止剤としては、下記式〔2〕～〔4〕で表される単官能フェノール類を示すことができる。

[0019] [化2]

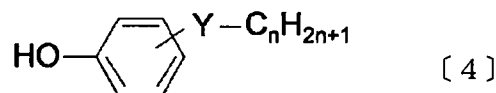


[0020] [式〔2〕中、Aは水素原子、炭素数1～9のアルキル基、アルキルフェニル基（アルキル部分の炭素数は1～9）、フェニル基、またはフェニルアルキル基（アルキル部分の炭素数1～9）であり、rは1～5、好ましくは1～3の整数である]。

[0021] [化3]



[0022] [化4]



[0023] [式〔3〕、〔4〕中、Yは—R—O—、—R—CO—O—または—R—O—CO—である、ここでRは単結合または炭素数1～10、好ましくは1～5の二価の脂肪族炭化水素基を示し、nは10～50の整数を示す。]

上記一般式〔2〕で表される単官能フェノール類の具体例としては、例えばフェノール、イソプロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール、p-クレゾール、p-クミルフェノール、2-フェニルフェノール、4-フェニルフェノール、およびイソオクチルフェノールなどが挙げられる。

[0024] また、上記式〔3〕または〔4〕で表される単官能フェノール類は、長鎖

のアルキル基あるいは脂肪族エステル基を置換基として有するフェノール類であり、これらを用いてポリカーボネート樹脂の末端を封鎖すると、これらは末端停止剤または分子量調節剤として機能するのみならず、樹脂の熔融流動性が改良され、成形加工が容易になるばかりでなく、樹脂の吸水率を低くする効果があり好ましく使用される。

[0025] 上記式〔3〕の置換フェノール類としては n が10～30、特に10～26のものが好ましく、その具体例としては例えばデシルフェノール、ドデシルフェノール、テトラデシルフェノール、ヘキサデシルフェノール、オクタデシルフェノール、エイコシルフェノール、ドコシルフェノールおよびトリアコンチルフェノール等を挙げることができる。

[0026] また、上記式〔4〕の置換フェノール類としては Y が $-R-COO-$ であり、 R が単結合である化合物が適当であり、 n が10～30、特に10～26のものが好適であって、その具体例としては例えばヒドロキシ安息香酸デシル、ヒドロキシ安息香酸ドデシル、ヒドロキシ安息香酸テトラデシル、ヒドロキシ安息香酸ヘキサデシル、ヒドロキシ安息香酸エイコシル、ヒドロキシ安息香酸ドコシルおよびヒドロキシ安息香酸トリアコンチルが挙げられる。

[0027] これら単官能フェノール類の内、上記式〔2〕で表される単官能フェノール類が好ましく、より好ましくはアルキル置換もしくはフェニルアルキル置換のフェノール類であり、特に好ましくは p -tert-ブチルフェノール、 p -クミルフェノールまたは2-フェニルフェノールである。

[0028] これらの単官能フェノール類の末端停止剤は、得られたポリカーボネート樹脂の全末端に対して少なくとも5モル%、好ましくは少なくとも10モル%末端に導入されることが望ましく、また、末端停止剤は単独でまたは2種以上混合して使用してもよい。

[0029] 本発明のA成分として用いられるポリカーボネート樹脂は、本発明の趣旨を損なわない範囲で、芳香族ジカルボン酸、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸あるいはその誘導体を共重合したポリエステ

ルカーボネートであってもよい。

[0030] 本発明のA成分として使用されるポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量は、15,000～23,000の範囲が好ましく、16,000～22,000の範囲がより好ましく、17,000～21,000の範囲がさらに好ましく、18,000～20,000の範囲が特に好ましい。分子量が上記範囲内であると熔融粘度が適当で成形性に優れ、且つ機械的強度に優れる。なお、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を塩化メチレン100mlにポリカーボネート樹脂0.7gを20℃で溶解した溶液からオストワルド粘度計を用いて求め、求められた比粘度を次式に代入して粘度平均分子量 M_v を求める。

[0031] 比粘度 (η_{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]

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

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

$c = 0.7$

本発明のA成分として使用されるポリカーボネート樹脂は、樹脂中の全Cl (塩素) 量が好ましくは0～500ppmであり、より好ましくは0～350ppm、さらに好ましくは0～150ppm、特に好ましくは0～100ppm、もっとも好ましくは0～20ppmである。ポリカーボネート樹脂中の全Cl量が上記範囲であると、色相および熱安定性に優れるので好ましく、また、漏出する塩化物イオン量が抑制され、使用するエポキシ基含有化合物量を抑制できる場合もあるので好ましい。

<B成分：エポキシ基含有化合物>

本発明のB成分として用いるエポキシ基含有化合物は、ポリカーボネート樹脂組成物や成形品から特定の不純物イオンの漏出およびその漏出量を低減させることができる。

[0032] 上記特定の不純物イオンは、塩化物イオン (Cl^- 、陰イオン)、フッ化物イオン (F^- 、陰イオン)、臭化物イオン (Br^- 、陰イオン) など、一般的

にイオンクロマトグラフで測定が可能な特定のイオンを指しており、この中で重要なのは塩化物イオンである。

[0033] また、上記漏出とは、成形品からの揮発や水に浸漬したときの成形品からの水への溶け出しを意味する。例えば、半導体ウェハ用の容器としての成形体においては、長期にわたる使用において成形体から揮発したごく微量の揮発物が半導体ウェハを汚染することが想定されることから、材料からどの程度揮発物が揮発する可能性があるのかを推定することや、その揮発量がより少ない材料を選択することが重要である。長期に渡る期間で検出されるところの材料からの微量揮発量をより短時間で推定するためには、一定時間水に浸漬して抽出される微量不純物イオン量を測定する方法が有効と考えられる。

[0034] 本発明のB成分として用いるエポキシ基含有化合物は、ポリカーボネート樹脂組成物や成形品の耐湿熱性を向上させることができる。ここでいう耐湿熱性とは、滅菌のために実施される高圧蒸気処理に対応できる度合いという意味だけでなく、長期信頼性試験の促進試験という意味合いもある。成形体から揮発するごく微量の揮発物が問題となる半導体ウェハ用の容器においては、長期信頼性（成形体から揮発するごく微量の揮発物が高度に抑制されている状態が長期間継続すること、ポリカーボネート樹脂の劣化していない状態が長期間継続していること）も重要であり、これを短時間で評価するために耐湿熱試験は有効である。

[0035] 本発明のB成分として用いるエポキシ基含有化合物とは、少なくとも1つのエポキシ基を分子内に有するもので、本発明が目的とするポリカーボネート樹脂組成物を得られる限り、特に制限されることはない。

[0036] 使用されるエポキシ基含有化合物として例えば、エポキシ基含有アクリル・スチレン系ポリマーが挙げられる。例えば、グリシジルメタクリレートと共重合体を含むエポキシ重合体があげられ、共重合体のもう一方成分にはポリスチレンが好適に用いられる。その中でも、ポリグリシジルメタクリレート-ポリスチレン共重合体が好ましく用いられる。グリシジル基を含む重合

体のモノマー成分としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、1,2-エポキシ-5-ヘキセン、1,2-エポキシ-9-デセン、エポキシスクシン酸などが挙げられる。

[0037] 使用されるエポキシ基含有化合物としては、また、3',4'-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物等の脂環式エポキシ化合物(脂肪族環内のエチレン結合に酸素1原子が付加したエポキシ基を有する環状脂肪族化合物)が挙げられる。

[0038] さらに、エポキシ化大豆油、エポキシ価アマニ油等のエポキシ化植物油、末端エポキシ変性ポリジメチルシロキサン、側鎖エポキシ変性ポリジメチルシロキサン、ブタンテトラカルボン酸 テトラ(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル) 修飾ε-カプロラクトン、ε-カプロラクトン変性3',4'-エポキシシクロヘキシルメチル 3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパンジグリシジルエーテル、ビスフェノールAのグリシジルエーテルなどが挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0039] 本発明におけるエポキシ基含有化合物の中には、エポキシ基としてグリシジル基を有するエポキシ基含有化合物が含まれる。グリシジル基を有するエポキシ基含有化合物を分類して、化合物その1:グリシジル基がグリシジリエステルとして導入されている化合物(グリシジル基がエステル結合を介して導入されている化合物)、化合物その2:グリシジル基がグリシジルエーテルとして導入されている化合物(グリシジル基がエーテル結合のみを介して導入されている化合物)、化合物その3:グリシジル基が直接導入されている化合物(グリシジル基が酸素原子を介さず導入されている化合物)の三つとすると、本発明のポリカーボネート組成物の溶融混練押出において脱揮助剤として水を注入する手法をとった場合、化合物その1を含有するとグリ

シジルエステル由来の分解ガス（グリシジルアルコール誘導体：、2-プロペナルなど）を発生させる可能性があるのに対して、化合物その2と化合物その3にはグリシジルエステル由来の分解ガス（グリシジルアルコール誘導体：2-プロペナルなど）が発生する問題がないことを確認したが、そのことを考慮すると、化合物その2と化合物その3が好ましい。すなわち、B成分のエポキシ基含有化合物として、グリシジルエステル基を有しないエポキシ基含有化合物であることが好ましい。

[0040] B成分の含有量は、A成分100重量部に対し、0.005～0.07重量部であり、好ましくは0.01～0.06重量部であり、より好ましくは0.02～0.05重量部である。B成分の含有量が下限未満では、漏出イオンを抑制できず、高度な耐湿熱性を付与することもできなくなり好ましくなく、上限を超えると成形耐熱性が悪化する。

[0041] 本発明のB成分として用いるエポキシ基含有化合物の混合方法は、すなわち、ポリカーボネート樹脂組成物を押出ペレット化する際の押出用原料を調製するにあたってのエポキシ基含有化合物の混合方法は、後述の＜ポリカーボネート樹脂組成物の製造について＞に示されている方法を含めた一般的な方法が用いられる。

[0042] B成分はさらに、一旦A成分にて混合希釈して一定濃度にしたものを確保し、これを残りの成分と混合して目的のポリカーボネート樹脂組成物の押出原料パウダーとすることができる。これを押出することにより、目的のポリカーボネート樹脂組成物をペレットとして得ることができる。B成分の希釈はA成分での希釈が好ましいが、エポキシ基含有化合物の効果を損なわない限り、他の成分での希釈が可能である。

[0043] 例えば、一旦、B成分の割合が1%であるところの「A成分とB成分との混合パウダー」を作成し、すなわち「B成分1%のマスタパウダー（B成分1%のパウダー型マスターバッチ）」を作成し、これを残りの成分と混合して押出原料とし、これを押出しペレット化して目的のポリカーボネート樹脂組成物を得ることができる。

[0044] また、一旦、B成分の割合が1%であるところの「A成分とB成分との混合パウダー」を作成し、これを押出ペレット化して「B成分1%のマスターペレット（B成分1%のペレット型マスターバッチ）」を作成し、これを残りの成分と混合して押出原料とし、これを押出しペレット化して目的のポリカーボネート樹脂組成物を得ることも好ましい。

[0045] このような、B成分の混合をマスター（A成分等での希釈）経由で行う手法は、B成分以外のその他の添加剤にも適用できる。

＜C成分：脂肪族エステル化合物＞

本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、ポリカーボネート樹脂100重量部に対して、多価アルコールと高級脂肪酸とから構成される脂肪族エステル化合物であって、多価アルコールのOH基の全てがエステル化された脂肪族エステル化合物（C成分）を0.01～0.08重量部を配合してなることを特徴とする。

[0046] 多価アルコールと高級脂肪酸とから構成される脂肪族エステル化合物の配合量は、ポリカーボネート樹脂100重量部に対して、好ましくは0.02～0.07重量部であり、より好ましくは0.03～0.06重量部である。脂肪族エステル化合物の配合量が前述の範囲より少ないと成形時の離型性が低下して成形加工性が悪化するため好ましくなく、脂肪族エステル化合物の配合量が前述の範囲を超えると、成形時の耐熱性の僅かな低下が生じたり、われらの検討の結果で驚くべきことに高度なレベルでの耐湿熱性が低下して好ましくない。成形時の耐熱性が僅かに低下するとポリカーボネート樹脂がごくわずかながら分解しやすくなり、微量揮発成分としてのフェノール化合物量が増したり、脂肪族エステル化合物自体の揮発や分解したりすることにより、ポリカーボネート樹脂組成物から検出される微量揮発成分が増加するため好ましくない。

[0047] また、「多価アルコールのOH基の一部がエステル化された脂肪族エステル化合物」（C成分以外）については、高度なレベルでの成形耐熱性が不十分となり、その使用は好ましくない。また、C成分として市販品を配合する

に伴って含有する可能性のある副成分としての「多価アルコールのOH基の一部がエステル化された脂肪族エステル化合物」については、当然ながら少ない方が好ましい。

[0048] 脂肪族エステル化合物を構成する多価アルコールとしては、炭素原子数3～32のものが好ましい。かかる多価アルコールの具体例としては、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン（例えばデカグリセリン等）、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ジエチレングリコールおよびプロピレングリコール等が挙げられる。

[0049] また、脂肪族エステル化合物を構成する高級脂肪酸とは、炭素原子数10～32の脂肪族カルボン酸が好ましく、その具体例としては、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、トリデカン酸、テトラデカン酸、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸（パルミチン酸）、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸（ステアリン酸）、ノナデカン酸、イコサン酸、ドコサン酸、ヘキサコサン酸等の飽和脂肪族カルボン酸、並びに、パルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エイコセン酸、エイコサペンタエン酸、セトレイン酸等の不飽和脂肪族カルボン酸を挙げることができる。これらのなかでも脂肪族カルボン酸としては炭素原子数10～22のものがより好ましく、炭素原子数14～20であるものがさらに好ましい。さらに、炭素原子数14～20の飽和脂肪族カルボン酸が好ましく、特にステアリン酸およびパルミチン酸が好ましい。ステアリン酸の如き脂肪族カルボン酸は、通常、炭素原子数の異なる他のカルボン酸成分を含む混合物であることが多い。前記飽和脂肪族エステル化合物においても、かかる天然油脂類から製造され他のカルボン酸成分を含む混合物の形態からなるステアリン酸やパルミチン酸から得られたエステル化合物が好ましく使用される。

[0050] 前記エステル化合物類として、グリセリンまたはペンタエリスリトールのフルエステルを主成分とする脂肪族エステル化合物が好ましく用いられ、具体例としては、グリセリントリステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレートを主成分とするものが特に好ましく用いられる。

＜ポリカーボネート樹脂組成物中の特定成分の含有量＞

本発明におけるポリカーボネート樹脂組成物中の塩素原子含有量は、ポリカーボネート樹脂組成物に対して20ppm以下が好ましく、10ppm以下がより好ましく、5ppm以下がさらに好ましく、3ppm以下が特に好ましい。塩素原子としては、ポリマー重合工程で使用した塩素系有機溶媒がポリカーボネート樹脂中に残留したものがほとんどであり、これに加えて、原料ホスゲン中に不純物として含まれる四塩化炭素や、ポリマー鎖に残った微量の未反応のクロロホーマート基に由来するものである。残存する塩素系有機溶媒が多くなると、塩素系有機溶媒自身の揮発や分解生成物により、樹脂から検出される微量揮発成分が増えることになる。なお、本発明におけるポリカーボネート樹脂組成物中の塩素原子含有量は、燃焼塩素法により測定される。

[0051] また、本発明の目的の低減対象としている微量揮発成分とは、上記のポリマー重合工程で使用された残存有機溶媒成分や残存有機溶媒の分解物成分、押出時に配合する添加剤である例えば離型剤として用いる脂肪族エステル化合物からの揮発成分や分解物、安定剤として用いるリン系化合物からの揮発成分や分解物、ポリカーボネート樹脂由来のフェノール化合物などがある。ポリカーボネート樹脂由来のフェノール化合物とは、ポリカーボネート樹脂のポリマー重合の際の未反応フェノール化合物が残留したもの、あるいは、押出ペレット化でポリカーボネート樹脂の分解で生じたものが挙げられる。

[0052] これらのフェノール化合物とは、炭素数が6～18であるフェノール化合物であり、ポリカーボネート樹脂の製造の際に用いられる末端封鎖用の1価フェノール化合物、原料の2価フェノールおよび添加剤を構成するフェノール化合物などがある。なお、炭素数が18を超えるフェノール化合物は揮発性が低くなるため、本発明の達成に関する影響は小さい。

[0053] 炭素数が6～18であるフェノール化合物とは、具体的には前述した原料の2価フェノール、殊にビスフェノールAや、前述した末端停止剤として使用される1価のフェノールであるフェノール、p-tert-ブチルフェノール

ール、*p*-クミルフェノールおよびイソオクチルフェノール等が挙げられる。

[0054] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物において、アウトガスの発生量を抑制することが重要である。上述した塩化メチレン等の溶媒量の低減も重要であるが、特に塩化メチレン以外の添加剤やフェノール化合物などの揮発成分を低減することが、各種精密電子材料を収納あるいは運搬するために使用される容器やカバーの材料として好適に使用されるため重要である。

[0055] ポリカーボネート樹脂組成物におけるアウトガスの発生量として、塩化メチレンの発生量は500ppb以下が好ましく、300ppb以下がより好ましい。

[0056] また、ポリカーボネート樹脂組成物におけるアウトガスの発生量として、塩化メチレン以外の揮発成分の発生量は10ppb以下が好ましく、7ppb以下がより好ましく、5ppb以下がさらに好ましい。

[0057] なお、ポリカーボネート樹脂組成物におけるアウトガス分析（塩化メチレン成分量およびその他の成分量）の測定は、ヘッドスペース（HS）法とガスクロマトグラフィー／質量分析法（GC／MS）を組み合わせたHS／GC／MSシステムによって、サンプルを150℃で1時間加熱した時に発生するガス成分（塩化メチレンおよびその他の成分）量を測定することによって得られる。

<ポリカーボネート樹脂組成物中の微量揮発成分の低減方法>

本発明で示したポリカーボネート樹脂組成物は、微量揮発ガスが抑制されているが、さらに微量揮発ガスを低減する方法として、ポリカーボネート樹脂組成物中に残存する塩素系有機溶媒や炭素数6～18のフェノール化合物を少なくすることが有効であり、例えば、ポリマー重合工程の後半の段階においてポリカーボネート樹脂の乾燥を強化する方法、表面積を大きくしたポリカーボネート樹脂を乾燥する方法、貧溶媒でポリカーボネート樹脂粉粒体の洗浄を行なう方法、そして、ポリカーボネート樹脂粉粒体を溶融押出する時に脱揮を強化する方法などが挙げられる。脱揮を強化する具体的な方法は

、後述の＜ポリカーボネート樹脂組成物の製造について＞の説明に示す。

[0058] ポリカーボネート樹脂の乾燥を強化する方法としては、具体的には、乾燥温度を上げることが有効である。ただし、ポリカーボネート樹脂の軟化点以上の温度に設定するのは好ましくなく、通常90～140℃で乾燥が行われる。また、乾燥時間を延長したり、乾燥中のポリカーボネート樹脂の攪拌効率を上げたりする方法がある。

[0059] ポリカーボネート樹脂の表面積を大きくするには、具体的には、ポリカーボネート樹脂の粒径を小さくしたパウダー形状にすることが好ましく、そのためにはポリカーボネート樹脂の粉砕を強化する等の方法が用いられる。特に乾いた樹脂を粉砕するには粒子が硬すぎて効率が悪いいため、造粒後の有機溶媒や水を含んだスラリー状態のものを粉砕することが好ましい。また、多孔質パウダーとすることも有効であり、例えば、良溶媒に溶かしたポリカーボネート樹脂溶液を、その良溶媒の沸点よりかなり高い温度に設定してある貧溶媒へ滴下しながら攪拌して造粒する方法がある。

[0060] 貧溶媒でポリカーボネート樹脂、殊に樹脂パウダーの洗浄を行なう方法を採用することにより、ポリカーボネート樹脂中のフェノール化合物が貧溶媒へ抽出される。さらに、この方法はかかる貧溶媒がポリカーボネート樹脂中の塩素系有機溶媒と置換され塩素系有機溶媒を少なくする効果もある。貧溶媒としては、アセトン、メタノール、ヘプタン等が挙げられ、なかでもアセトンが好ましく用いられる。

[0061] ポリカーボネート樹脂組成物中の四塩化炭素を少なくする方法としては、原料ホスゲン中の四塩化炭素濃度の低減により四塩化炭素の持込みを減少する方法、具体的には活性炭による四塩化炭素の吸着除去やホスゲンと四塩化炭素の沸点差を利用した蒸留によるホスゲンからの四塩化炭素の分離除去等が挙げられる。また、四塩化炭素の含有量の少ない塩化メチレンを使用する方法としては、連続で塩化メチレンを循環使用する場合には循環使用している塩化メチレンの一部又は全量を蒸留等の操作により塩化メチレン中に含まれている四塩化炭素を除去する方法がある。

＜その他の成分＞

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、B成分であるエポキシ基含有化合物とC成分の脂肪族エステル化合物の効果を損なうことがない限り、他の添加剤や他の樹脂や充填剤を配合しても差し支えないが、他の樹脂や充填剤の多くは透明性に支障を来すので、その種類や量の選択は、その点を考慮すべきである。

[0062] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、上記点を考慮しつつ、その熱安定性、意匠性等の改良のために、これらの改良に使用されている添加剤が有利に使用される。以下これら添加剤について具体的に説明する。

(1) リン系熱安定剤

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、リン系熱安定剤を配合することができる。

[0063] かかるリン系熱安定剤の具体例としては、亜リン酸（ホスファイト）、ホスホナイト、ホスフィナイト、ホスフィン、リン酸（ホスフェート）、ホスホネート、ホスフィネート、ホスフィンオキサイドなどが例示され、中でもホスファイト、ホスホナイト、ホスフィン、ホスホネート、ホスフェートが好ましく用いられる。

[0064] 具体的にはホスファイト化合物としては、例えば、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリプロピルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、トリブチルホスファイト、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、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、トリス（ジエチルフェニル）ホスファイト、トリス（ジ－*iso*－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-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（2，6-ジ-tert-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-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、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、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などが挙げられる。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-ブチルフェニル）（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）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）（2-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-メチル-6-tert-ブチルフェニル）（2-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト、2，2'-エチリデンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェニル）（2-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイトなどを挙げることができる。

[0065] 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-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-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-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、テトラキス(ジ-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。

[0066] ホスフィン化合物としては、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-n-ブチルホスフィン、トリナフチルホスフィン、およびジフェニルベンジルホスフィンなどが例示される。特に好ましいホスフィン化合物は、トリフェニルホスフィンである。

[0067] ホスホネート化合物としては、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。

[0068] ホスフェート化合物としては、トリブチルホスフェート、トリメチルホスフェート、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、トリエチルホスフェート、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、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェートなどを挙げることができ、好ましくはトリフェニ

ルホスフェート、トリメチルホスフェートである。

これらの中でも、トリス（２，４－ジ－*tert*－ブチルフェニル）ホスファイト、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、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、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が好ましく；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、トリス（２，４－ジ－*tert*－ブチルフェニル）ホスファイトがより好ましく；トリス（２，４－ジ－*tert*－ブチルフェニル）ホスファイトが特に好ましい。

[0069] リン系熱安定剤の含有量は、成形滞留安定性、耐衝撃性等の機械的物性、耐熱性等の観点から、Ａ成分１００重量部に対し、好ましくは０．０１～０．１重量部であり、より好ましくは０．０１～０．０５重量部であり、さらに好ましくは０．０１５～０．０３重量部である。

（１１）ヒンダードフェノール系酸化防止剤

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を配合することができる。本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、成形加工時の色相の悪化が少ない、或いは成形品の高温下での長期間の使用に伴う変色が少ないといった耐乾熱性能を有しているが、さらに高度な耐乾熱性能を付与する場合には、かかる酸化防止剤の配合が有効である。

[0070] ヒンダードフェノール系安定剤としては、例えば、*n*－オクタデシル－β－（４’－ヒドロキシ－３’，５’－ジ－*tert*－ブチルフェニル）プロピオネート、２，６－ジ－*tert*－ブチル－４－（*N*，*N*－ジメチルアミノメチル）フェノール、３，５－ジ－*tert*－ブチル－４－ヒドロキシベンジルホスホネートジエチルエステル、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－*tert*－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－エチル－６－*tert*－ブチルフェノール）、４，４’－メチレンビス（２，６－ジ－*tert*－ブチルフェノール）、２，２’－メチレンビス（４－メチ

ルー6-シクロヘキシルフェノール)、1,6-ヘキサンジオールビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ビス[2-tert-ブチル-4-メチル6-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシベンジル)フェニル]テレフタレート、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)スルフィド、4,4'-ジ-チオビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-トリ-チオビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2-チオジエチレンビス-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、及びテトラキス[メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンなどが例示される。これらはいずれも市販品として入手可能である。上記ヒンダードフェノール系安定剤は、単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。

[0071] ヒンダードフェノール系酸化防止剤の含有量は、耐衝撃性、耐乾熱性等の観点から、A成分100重量部に対し、好ましくは0.01~0.30重量部であり、より好ましくは0.02~0.25重量部であり、さらに好ましくは0.03~0.15重量部である。

(111) 紫外線吸収剤

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、必要に応じて紫外線吸収剤を配合することができる。かかる紫外線吸収剤としては、例えば2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒ

ドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシ-5-ソジウムスルホキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタンなどに代表されるベンゾフェノン系紫外線吸収剤を挙げることができる。

[0072] また紫外線吸収剤としては例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ドデシル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α' -ジメチルベンジル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラフルイミドメチル)-5'-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、メチル-3-[3-tert-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート-ポリエチレングリコールとの縮合物に代表されるベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤を挙げることができる。

[0073] さらに紫外線吸収剤としては例えば、2-(4, 6-ジフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-ヘキシルオキシフェノール、2-(4, 6-ビス-(2, 4-ジメチルフェニル-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-5-ヘキシルオキシフェノールなどに代表されるヒドロキシフ

エニルトリアジン系化合物や2-(1-アリールアルキリデン)マロン酸エステル類のクラリアントジャパン社製 Hostavin PR-25やクラリアントジャパン社製 Hostavin B-CAPなどに代表されるマロン酸エステル系化合物を挙げることができる。

[0074] 紫外線吸収剤の含有量は、A成分100重量部に対し、好ましくは0.01～5重量部であり、より好ましくは0.02～1重量部であり、さらに好ましくは0.05～0.5重量部であり、特に好ましくは0.1～0.3重量部である。

(IV) 光安定剤

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、必要に応じて光安定剤を配合することができる。かかる光安定剤としては、例えばビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロネート、1,2,3,4-ブタンカルボン酸と2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジノールとトリデシルアルコールとの縮合物、1,2,3,4-ブタンジカルボン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジノールとトリデシルアルコールとの縮合物、テトラキス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ポリ{[6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル][(2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)イミノ]}、ポリ{[6-モルフォリノ-s-トリアジン-2,4-ジイル][(2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチルピペリジル)イミノ]}、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と2,2

、6,6-テトラメチル-4-ピペリジノールと β , β , β' , β' -テトラメチル-3,9-(2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン)ジエタノールとの縮合物、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミンと2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-クロロ-1,3,5-トリアジンとの縮合物、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸と1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと β , β , β' , β' -テトラメチル-3,9-(2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン)ジエタノールとの縮合物、ポリメチルプロピル3-オキシ-[4-(2,2,6,6-テトラメチル)ピペリジニル]シロキサンに代表されるヒンダードアミンが挙げられる。光安定剤の含有量は、A成分100重量部に対して0.01~5重量部が好ましく、より好ましくは0.02~1重量部である。

(V) ブルーイング剤

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、ポリカーボネート樹脂や紫外線吸収剤に起因する成形品の黄色味を打ち消すために、ブルーイング剤を含有することができる。ブルーイング剤としてはポリカーボネート樹脂に使用されるものであれば特に制限はない。一般的にはアントラキノン系染料は入手が容易であるため好ましい。

[0075] 具体的なブルーイング剤としては、例えば、一般名Solvent Violet 13 (CA. No (カラーインデックスNo) 60725; 商標名 バイエル社製「マクロレックスバイオレットB」、三菱化学株式会社製「ダイアレジンブルーG」、住友化学工業株式会社製「スミプラスバイオレットB」)、一般名Solvent Violet 31 (CA. No 68210; 商標名 三菱化学株式会社製「ダイアレジンバイオレットD」)、一般名Solvent Violet 33 (CA. No 60725; 商標名 三菱化学株式会社製「ダイアレジンブルーJ」)、一般名Solvent Blue 94 (CA. No 61500; 商標名 三菱化学株式会社製

「ダイアレジンブルーN」）、一般名Solvent Violet 36（CA. No. 68210；商標名 バイエル社製「マクロレックスバイオレット3R」）、一般名Solvent Blue 97（商標名バイエル社製「マクロレックスブルーRR」）及び一般名Solvent Blue 45（CA. No. 61110；商標名 クラリアント社製「ポリシンスレンブルーRLS」）が代表例として挙げられる。ブルーイング剤は、視感透過率等を考慮し、通常0.3～1.2ppmの濃度でポリカーボネート樹脂組成物中に含有することができる。

（V I）蛍光増白剤

本発明のポリカーボネート樹脂組成物において蛍光増白剤は、樹脂等の色調を白色あるいは青白色に改善するために用いられるものであれば特に制限はなく、例えばスチルベン系、ベンズイミダゾール系、ベンズオキサゾール系、ナフタルイミド系、ローダミン系、クマリン系、オキサジン系化合物等が挙げられる。具体的には例えばCI Fluorescent Brightener 219：1や、イーストマンケミカル社製EASTOBRITE OB-1やハッコールケミカル社製「ハッコールPSR」、などを挙げることができる。ここで蛍光増白剤は、光線の紫外部のエネルギーを吸収し、このエネルギーを可視部に放射する作用を有するものである。蛍光増白剤の含有量はA成分100重量部に対して、0.001～0.1重量部が好ましく、より好ましくは0.001～0.05重量部である。

（V I I）有機金属塩

本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、有機金属塩化合物を配合することができる。かかる有機金属塩は、難燃性を付与するという目的で配合されているものであり、炭素原子数1～50、好ましくは1～40の有機酸のアルカリ（土類）金属塩であることが好ましく、有機スルホン酸アルカリ（土類）金属塩であることがより好ましい。この有機スルホン酸アルカリ（土類）金属塩には、炭素原子数1～10、好ましくは2～8のパーフルオロアルキルスルホン酸とアルカリ金属またはアルカリ土類金属との金属塩の如き

フッ素置換アルキルスルホン酸の金属塩、並びに炭素原子数7～50、好ましくは7～40の芳香族スルホン酸とアルカリ金属またはアルカリ土類金属との金属塩が含まれる。金属塩を構成するアルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムが挙げられ、アルカリ土類金属としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムが挙げられる。より好適にはアルカリ金属である。かかるアルカリ金属の中でも、透明性の要求がより高い場合にはイオン半径のより大きいルビジウムおよびセシウムが好適である一方、これらは汎用的でなくまた精製もし難いことから、結果的にコストの点で不利となる場合がある。一方、リチウムおよびナトリウムなどのより小さいイオン半径の金属は逆に難燃性の点で不利な場合がある。これらを勘案してスルホン酸アルカリ金属塩中のアルカリ金属を使い分けることができるが、いずれの点においても特性のバランスに優れたスルホン酸カリウム塩が最も好適である。かかるカリウム塩と他のアルカリ金属からなるスルホン酸アルカリ金属塩とを併用することもできる。

[0076] パーフルオロアルキルスルホン酸アルカリ金属塩の具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸カリウム、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸カリウム、パーフルオロオクタンスルホン酸カリウム、ペントフルオロエタンスルホン酸ナトリウム、パーフルオロブタンスルホン酸ナトリウム、パーフルオロオクタンスルホン酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、パーフルオロブタンスルホン酸リチウム、パーフルオロヘブタンスルホン酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸セシウム、パーフルオロブタンスルホン酸セシウム、パーフルオロオクタンスルホン酸セシウム、パーフルオロヘキサンスルホン酸セシウム、パーフルオロブタンスルホン酸ルビジウム、およびパーフルオロヘキサンスルホン酸ルビジウム等が挙げられ、これらは1種もしくは2種以上を併用して使用することができる。ここでパーフルオロアルキル基の炭素数は、1～18の範囲が好ましく、1～10の範囲がより好ましく、更に好ましく

は1～8の範囲である。これらの中で特にパーフルオロブタンスルホン酸カリウムが好ましい。アルカリ金属からなるパーフルオロアルキルスルホン酸アルカリ（土類）金属塩中には、通常少なからず弗化物イオンが混入する。かかる弗化物イオンの存在は難燃性を低下させる要因となり得るので、できる限り低減されることが好ましい。かかる弗化物イオンの割合はイオンクロマトグラフィー法により測定できる。弗化物イオンの含有量は、100ppm以下が好ましく、40ppm以下が更に好ましく、10ppm以下が特に好ましい。また製造効率的に0.2ppm以上であることが好適である。かかる弗化物イオン量の低減されたパーフルオロアルキルスルホン酸アルカリ（土類）金属塩は、製造方法は公知の製造方法を用い、かつ含フッ素有機金属塩を製造する際の原料中に含有される弗化物イオンの量を低減する方法、反応により得られた弗化水素などを反応時に発生するガスや加熱によって除去する方法、並びに含フッ素有機金属塩を製造に再結晶および再沈殿等の精製方法を用いて弗化物イオンの量を低減する方法などによって製造することができる。特に有機金属塩系難燃剤は比較的水に溶けやすいことから、イオン交換水、特に電気抵抗値が $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上、すなわち電気伝導度が $0.55\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下を満足する水を用い、かつ常温よりも高い温度で溶解させて洗浄を行い、その後冷却させて再結晶化させる工程により製造することが好ましい。

[0077] 芳香族スルホン酸アルカリ（土類）金属塩の具体例としては、例えばジフェニルサルファイドー4,4'-ジスルホン酸ジナトリウム、ジフェニルサルファイドー4,4'-ジスルホン酸ジカリウム、5-スルホイソフタル酸カリウム、5-スルホイソフタル酸ナトリウム、ポリエチレンテレフタル酸ポリスルホン酸ポリナトリウム、1-メトキシナフタレンー4-スルホン酸カルシウム、4-ドデシルフェニルエーテルジスルホン酸ジナトリウム、ポリ（2,6-ジメチルフェニレンオキシド）ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ（1,3-フェニレンオキシド）ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ（1,4-フェニレンオキシド）ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ（

2, 6-ジフェニルフェニレンオキシド) ポリスルホン酸ポリカリウム、ポリ(2-フルオロ-6-ブチルフェニレンオキシド) ポリスルホン酸リチウム、ベンゼンスルホネートのスルホン酸カリウム、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、ベンゼンスルホン酸ストロンチウム、ベンゼンスルホン酸マグネシウム、p-ベンゼンジスルホン酸ジカリウム、ナフタレン-2, 6-ジスルホン酸ジカリウム、ビフェニル-3, 3'-ジスルホン酸カルシウム、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸ナトリウム、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸ジカリウム、ジフェニルスルホン-3, 4'-ジスルホン酸ジカリウム、 α, α, α -トリフルオロアセトフェノン-4-スルホン酸ナトリウム、ベンゾフェノン-3, 3'-ジスルホン酸ジカリウム、チオフェン-2, 5-ジスルホン酸ジナトリウム、チオフェン-2, 5-ジスルホン酸ジカリウム、チオフェン-2, 5-ジスルホン酸カルシウム、ベンゾチオフェンスルホン酸ナトリウム、ジフェニルスルホキサイド-4-スルホン酸カリウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物、およびアントラセンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物などを挙げることができる。これら芳香族スルホン酸アルカリ(土類)金属塩では、特にカリウム塩が好適である。これらの芳香族スルホン酸アルカリ(土類)金属塩の中でも、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム、およびジフェニルスルホン-3, 3'-ジスルホン酸ジカリウムが好適であり、特にこれらの混合物(前者と後者の重量比が15/85~30/70)が好適である。

[0078] スルホン酸アルカリ(土類)金属塩以外の有機金属塩としては、硫酸エステルのアルカリ(土類)金属塩および芳香族スルホンアミドのアルカリ(土類)金属塩などが好適に例示される。硫酸エステルのアルカリ(土類)金属塩としては、特に一価および/または多価アルコール類の硫酸エステルのアルカリ(土類)金属塩を挙げることができ、かかる一価および/または多価アルコール類の硫酸エステルとしては、メチル硫酸エステル、エチル硫酸エステル、ラウリル硫酸エステル、ヘキサデシル硫酸エステル、ポリオキシエ

チレンアルキルフェニルエーテルの硫酸エステル、ペンタエリスリトールのモノ、ジ、トリ、テトラ硫酸エステル、ラウリン酸モノグリセライドの硫酸エステル、パルミチン酸モノグリセライドの硫酸エステル、およびステアリン酸モノグリセライドの硫酸エステルなどを挙げることができる。これらの硫酸エステルのアルカリ（土類）金属塩として好ましくはラウリル硫酸エステルのアルカリ（土類）金属塩が挙げられる。芳香族スルホンアミドのアルカリ（土類）金属塩としては、例えばサッカリン、N-（p-トリルスルホニル）-p-トルエンスルホイミド、N-（N'-ベンジルアミノカルボニル）スルファニルイミド、およびN-（フェニルカルボキシル）スルファニルイミドのアルカリ（土類）金属塩などが挙げられる。有機金属塩の含有量は、A成分100重量部に対し、好ましくは0.001～1重量部であり、より好ましくは0.005～0.5重量部であり、さらに好ましくは0.01～0.3重量部であり、特に好ましくは0.03～0.15重量部である。

（V I I I）他の熱安定剤

他の熱安定剤としては、例えば、硫黄系熱安定剤を挙げることができる。硫黄系熱安定剤としては、例えば、ペンタエリスリトール-テトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）、ペンタエリスリトール-テトラキス（3-ミリスチルチオプロピオネート）、ペンタエリスリトール-テトラキス（3-ステアリルチオプロピオネート）、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート等が挙げられる。中でもペンタエリスリトール-テトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）、ペンタエリスリトール-テトラキス（3-ミリスチルチオプロピオネート）、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネートが好ましい。特に好ましくはペンタエリスリトール-テトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）である。該チオエーテル系化合物は住友化学工業株式会社からスミライザーT P-D（商品名）及びスミライザー

T P M（商品名）等として市販されており、容易に入手できる。

[0079] これら硫黄系熱安定剤の含有量は、A成分100重量部に対し、好ましくは0.005～0.2重量部の範囲であり、より好ましくは0.01～0.15重量部の範囲であり、0.02～0.1重量部の範囲が特に好ましい。上記範囲内では、優れた安定効果が得られ、成形時の変色抑制効果が十分であり、耐熱性に優れる。

（IX）その他の成分

上記以外にも本発明のポリカーボネート樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない限り、成形品の種々の機能の付与や特性改善のために、それ自体知られた添加剤を配合することができる。かかる添加剤としては、強化充填剤、摺動剤（例えばPTFE粒子）、着色剤、蛍光染料、無機系蛍光体（例えばアルミン酸塩を母結晶とする蛍光体）、帯電防止剤、結晶核剤、無機および有機の抗菌剤、光触媒系防汚剤（例えば微粒子酸化チタン、微粒子酸化亜鉛）、光拡散剤、流動改質剤、ラジカル発生剤、赤外線吸収剤（熱線吸収剤）、並びにフォトクロミック剤などが挙げられる。

<ポリカーボネート樹脂組成物の製造について>

本発明のポリカーボネート樹脂組成物を製造するには、任意の方法が採用される。例えばA成分、B成分、C成分および任意に他の成分をそれぞれ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、押出混合機などの予備混合手段を用いて十分に混合した後、必要に応じて押出造粒器やブリケットマシンなどにより造粒を行い、その後ベント式二軸ルーダーに代表される溶融混練機で溶融混練、およびペレタイザー等の機器によりペレット化する方法が挙げられる。別法として、A成分、B成分、C成分および任意に他の成分をそれぞれ独立にベント式二軸ルーダーに代表される溶融混練機に供給する方法、A成分および他の成分の一部を予備混合した後、残りの成分と独立に溶融混練機に供給する方法、B成分およびC成分を水または有機溶剤で希釈混合した後、溶融混練機に供給、またはかかる希釈混合物を他の成分と予備混合した後、溶融混練機に供給する方法なども挙げられる。

。なお、配合する成分に液状のものがある場合には、溶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。

[0080] 溶融押出で得られるペレットを分析した場合の微量アウトガスを高度に抑制するためには、溶融押出の際、ベント二箇所が設けられ（通常一箇所）、そのベント間にイオン交換水注入口を有し、かつシリンダーとダイの間に $20\mu\text{m}$ ディスク型スクリーンを付設した二軸押出機を用いるのが好ましい。そして、押出機のベント真空度は 2kPa 以下が好ましく（より好ましくは 1kPa 以下）、イオン交換水注入口から脱揮助剤として供給するイオン交換水はポリカーボネート樹脂組成物 100 重量部に対して 0.5 重量部前後が好ましい。

[0081] また、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の粘度平均分子量は、 $15,000\sim 23,000$ の範囲が好ましく、 $16,000\sim 22,000$ がより好ましく、 $17,000\sim 21,000$ の範囲がさらに好ましく、 $18,000\sim 20,000$ の範囲が最も好ましい。粘度平均分子量が上記範囲内であればOA機器分野、電気電子機器分野などの各種工業用途として使用の際の機械的強度が十分であり、成形性に優れる。

<成形品の製造>

ポリカーボネート樹脂組成物は、そのまま、または上述のように溶融押出機で一旦ペレット状にしてから、射出成形法、押出成形法、圧縮成形法等の通常知られている方法で成形品にすることができる。もちろん本発明のポリカーボネート樹脂組成物からなる成形品はこれらの形態に限定されるものではない。

<成形品>

成形品としては、OA機器分野、電気電子機器分野などの各種工業用途や医療分野に使用される成形品が挙げられる。具体的には、電子部品、電子基板、磁気ディスク、集積回路チップへと加工されるウエハなどの半導体ウエハ、マスクガラス等の精密基板、その他精密電子材料など覆う外装成形品や周辺の成形部材としての成形品、前述の各種電子材料を収納し、輸送、搬送

、保管するための容器としての成形品や容器を構成する成形部材としての成形品、医療用で使用される容器、カバー、配管、器具の成形品またはその一部である成形部材としての成形品等が挙げられる。なかでも、磁気ディスクあるいは集積回路チップへと加工されるウエハなどの各種精密電子材料を収納あるいは運搬するために使用される薄板収納搬送容器が好ましく、特に半導体ウエハ用収納搬送容器が好ましい。

実施例

[0082] 以下に実施例を挙げてさらに説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例における各成分、評価の詳細、各実施例の実施内容は以下のとおりである。

(A成分)

A-1：次に示す方法で得た粘度平均分子量18,500のポリカーボネート樹脂パウダーをA-1とした。

<A-1の製造方法>

温度計、攪拌機及び還流冷却器付き反応器にイオン交換水2194部、48%水酸化ナトリウム水溶液402部を仕込み、これに2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン575部およびハイドロサルファイト1.2部を溶解した後、塩化メチレン1810部を加え、活性炭処理したホスゲン283部を攪拌下15~25℃で40分要して吹込んだ。ホスゲン吹き込み終了後、48%水酸化ナトリウム水溶液72部およびp-tert-ブチルフェノール18.5部を加え、攪拌して乳化せしめ、10分後にホモミキサーで処理した後、無攪拌状態で温度30~33℃の範囲で、3時間放置し反応を終了した。反応終了後塩化メチレン1810部を加え20分間攪拌混合した後静置して、ポリカーボネート樹脂の有機溶媒溶液相と水相を分離した。分離したポリカーボネート樹脂の有機溶媒溶液1部に対しイオン交換水1部を加えて洗浄および分液を水相の導電率がイオン交換水と殆ど同じになるまで3回繰り返した。洗浄した該ポリカーボネート樹脂有機溶媒溶液を公称ろ過精度1μmのSUS304製フィルターで濾過した。

[0083] 次に、得られたポリカーボネート樹脂有機溶媒溶液を、45℃の温水（ニーダー内部空間容量の10%程度を占める量）が仕込まれたニーダーの攪拌下に1時間かけて投入し、スチームを吹き込みながら内温45℃で塩化メチレンを蒸発除去させてポリカーボネート粉粒体と水の混合物を得た。かかる粉粒体と水の混合物を粉砕機に通して粉砕した後、水温95℃にコントロールされた攪拌機付熱水処理槽に投入し、粉粒体25部、水75部の混合比になるように水を加え、30分間攪拌機混合した。この粉粒体と水の混合物を遠心分離機で分離して塩化メチレン3.5重量%、水10重量%を含有する粉粒体を得た。次に、この粉粒体を140℃にコントロールされているSUS316L製伝導受熱式溝型2軸攪拌連続乾燥機に50kg/Hr（ポリカーボネート樹脂換算）で連続供給して、平均乾燥時間8時間の条件で乾燥し、粘度平均分子量18,500の粉粒体を得た。

（B成分）

B-1：（株）ダイセル化学工業製エポリドGT401〔ブタンテトラカルボン酸 テトラ（3，4-エポキシシクロヘキシルメチル） 修飾ε-カプロラクトン〕

B-2：（株）ダイセル化学工業製EHPE3150〔2，2-ビス（ヒドロキシメチル）-1-ブタノールの1，2-エポキシ-4-（2-オキシラニル）シクロヘキサン付加物〕

B-3：（株）ダイセル化学工業製 セロキサイド2021P（商品名）〔3'，4'-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート〕

B-4：DIC製EPCLO850〔液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂（繰返し単位n数0.19）主成分はビスフェノールAのジグリシジルエーテル〕

B-5： 日油株式会社製：マーブルーフG-0250SP（商品名）〔スチレンとグリシジルメタクリレートの共重合体（グリシジル基がエステル結合を介して導入されている化合物）〕

(C成分)

C-1 (離型剤) : 日油株式会社製ユニスターH-476-S (主成分 : ペンタエリスリトール系脂肪酸フルエステル)

C-2 (離型剤) : 理研ビタミン (株) 製 : リケスターEW400 (商品名) (主成分 : ペンタエリスリトールテトラステアレート)

C-3 (離型剤) : 理研ビタミン社製 リケマールSL-900 (商品名) (ステアリン酸トリグリセリド (グリセリンのステアリン酸フルエステル) とステアリルステアレートの混合物)

C-4 (離型剤 ; 比較例) : 理研ビタミン株式会社製リケマールS-100A (主成分 : グリセリンのステアリン酸モノエステル)

(評価方法)

(1) 耐湿熱性

各実施例で得たペレットを120℃で5時間、熱風乾燥機にて乾燥し、株式会社日本製鋼所製のJ75E111射出成形機を用いてシリンダー温度350℃、金型温度80℃、1分サイクルにて、幅50mm、長さ90mm、厚みがゲート側から3mm (長さ20mm)、2mm (長さ45mm)、1mm (長さ25mm) の3段型プレートを成形し、これを試験片とした。3段型プレートの厚み2mm部におけるヘーズをJIS K7361に従い、日本電色工業株式会社製のNDH-2000を用いて測定した。

[0084] また、試験片をヤマト科学製SN-510 (ラボ用自動高圧蒸気滅菌) にて130℃24時間処理を行った後に再びヘーズを測定し、処理前後のヘーズの測定値の差 $\Delta Haz e$ を求めた。 $\Delta Haz e$ の値が小さいほど、耐湿熱性に優れることを示す。 $\Delta Haz e$ は1.0%以下が好ましく、0.8%以下がより好ましく、0.6%以下がさらに好ましい。

(2) 抽出イオン量

各実施例のポリカーボネート樹脂組成物ペレットに関して以下に示す抽出条件にて測定用抽出水サンプルを得て、このサンプルにおけるClイオンの濃度をクロマトグラフ (ThermoFisher SCIENTIFIC

(旧D I O N E X) 社製イオンクロマトグラフ I C S - 1 1 0 0) にて測定した。なお、測定用抽出水サンプルは、8 0 °C に加温した超純水 5 0 m l にペレット 5 0 g を浸漬して 2 4 時間放置して得たものである。抽出 C l イオン量は 3 p p b 以下が好ましく、2 p p b 以下がより好ましく、1 p p b 以下がさらに好ましい。

(3) 成形滞留試験 (成形耐熱性)

成形耐熱性試験に相当する成形滞留試験を下記の方法で実施した。各実施例で得たペレットを 1 2 0 °C で 5 時間、熱風乾燥機にて乾燥し、(株)日本製鋼所製の射出成形機 J 1 8 0 A D S を用いてシリンダー温度 3 5 0 °C、金型温度 8 0 °C、1 分サイクルにて幅 5 0 m m、長さ 9 0 m m、厚みがゲート側から 3 m m (長さ 2 0 m m)、2 m m (長さ 4 5 m m)、1 m m (長さ 2 5 m m) の 3 段型プレートを成形した。連続して 2 0 ショット成形した後、該射出成形機のシリンダー温度 3 5 0 °C のシリンダー中に樹脂を 1 0 分間滞留させ、滞留前後の試験片の厚さ 2 m m 部について、J I S K - 7 1 0 5、J I S Z 8 7 8 1 - 4 に従い、X - R i t e 社 (旧名 G r e t a g M a c b e t h 社) 製の C o l o r - E y e 7 0 0 0 A を用いて光源 D 6 5、視野角 1 0 度、透過法の条件で C I E 表色系での色相 (L^* 、 a^* 、 b^*) と色相 ($L^{*'}$ 、 $a^{*'}$ 、 $b^{*'}$) とをそれぞれ測定し、以下の式 (a) により色差 ΔE^* を求めた。 ΔE^* が小さいほど成形滞留安定性が優れることを示す。 ΔE^* は 0. 0 3 以下が好ましく、0. 0 2 以下がより好ましく、0. 0 1 以下がさらに好ましい。

$$[0085] \quad \Delta E^* = \{ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \}^{1/2} \quad \cdots \text{式 (a)}$$

「滞留前の成形板」の色相： L^* 、 a^* 、 b^*

「滞留後の成形板」の色相： $L^{*'}$ 、 $a^{*'}$ 、 $b^{*'}$

$\Delta L^* : L^* - L^{*'}$

$\Delta a^* : a^* - a^{*'}$

$\Delta b^* : b^* - b^{*'}$

(4) 離型荷重

ペレットを120℃で5時間乾燥した後、射出成型機（（株）日本製鋼所製：J180ADS住友重機械工業（株）製：SS75）を用いてシリンダー温度320℃、金型温度90℃でコップ状（開口部外径：70mm、底面外径：63mm、高さ：20mm、厚さ：4mm）の離型性評価用金型を使用して射出成形し、ロードセルによって離型時の突き出し荷重を測定した。この値が小さいほど離型性に優れていることを示す。離型荷重は180kgf（×9.8N）未満が好ましい。

[実施例1]

前述の方法で得た粘度平均分子量18,500のポリカーボネート樹脂粉粒体（A-1）100部に、エポキシ基含有化合物（B-1）0.03部、離型剤として日油株式会社製ユニスターH-476-S（C-1）0.045部を各々添加し、タンブラーにて十分混合した後に、30mmφのベント式二軸押出成形機により温度280℃、真空度4.7kPaでペレット化した。このペレットに関する評価結果を表1に示した。

[実施例2～11、比較例1～8]

各種成分を表1記載の量で使用する以外は、実施例1と同様の操作を行った。その評価結果を表1および表2に示した。

[0086]

[表1]

					実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
組成	ポリカーボネート樹脂 (A成分)	A-1	重量部		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	エポキシ化合物 (B成分)	B-1	重量部		0.03										
	エポキシ化合物 (B成分)	B-2	重量部			0.03	0.05	0.05							
	エポキシ化合物 (B成分)	B-3	重量部						0.006	0.03	0.05				
	エポキシ化合物 (B成分)	B-4	重量部									0.01	0.03		
	エポキシ化合物 (B成分)	B-5	重量部												
	離型剤 (C成分)	C-1	重量部		0.045	0.045	0.045		0.045	0.06	0.045		0.045	0.0075	0.03
	離型剤 (C成分)	C-2	重量部					0.03						0.045	0.045
	離型剤 (C成分)	C-3	重量部									0.03			
	離型剤 (C成分)	C-4	重量部												
評価結果	耐熱性/耐熱性/Haze130°C24 h		%		0.6	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4	0.3	0.2	0.1	0.6	0.3
	抽出イオン量	Cl 陰イオン	ppb		1	1	1	1	2	1	1	1	1	2	1
	成形滞留試験(成形耐熱性)	色相変化 ΔE*			0.02	0.02	0.03	0.03	0.01	0.02	0.03	0.01	0.02	0.02	0.02
	離型荷重		kgf(×8.8N)		<180	<180	<180	<180	<180	<180	<180	<180	<180	<180	<180

[0087]

[表2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
組成	ポリカーボネート樹脂 (A成分)	100	100	100	100	100	100	100	100
	エポキシ化合物 (B成分)								
	エポキシ化合物 (B成分)								
	エポキシ化合物 (B成分)		0.03		0.10	0.03		0.10	0.02
	エポキシ化合物 (B成分)								
	エポキシ化合物 (B成分)								
	エポキシ化合物 (B成分)						0.0075		
	離型剤 (C成分)			0.045	0.045		0.10		
	離型剤 (C成分)					0.20			
	離型剤 (C成分)								
評価結果	耐湿熱性△Haze130°C24 h	0.7	0.4	6.5	0.6	15.0	11.0	2.0	1.0
	抽出イオン量	9	1	9	1	1	2	2	2
	成形滞留試験(成形耐熱性)	0.02	0.02	0.02	0.04	0.04	0.03	0.04	0.05
	色相変化 ΔE*	360	360	<180	<180	<180	<180	<180	<180
	離型荷重								

[0088] (考察)

表 1 および表 2 の結果から分かるように、特定のエポキシ基含有化合物および特定の脂肪族エステル化合物を限られた少量添加範囲にて配合した実施例においては、抽出イオン量が抑制された上に、優れた耐湿熱性、優れた成形耐熱性、良好な離型性すべてを満たすことができる。これに対して、エポキシ基含有化合物や脂肪族エステル化合物が本発明から外れた比較例は、抽出イオン量の抑制、耐湿熱性、成形耐熱性、離型性の一つ以上が実施例よりも劣っていることが分かる。

産業上の利用可能性

[0089] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、特定の微量不純物イオンの漏出が高度に抑制され、耐湿熱性、成形耐熱性、離型性に優れたポリカーボネート樹脂組成物であり、該ポリカーボネート樹脂組成物から得られた透明な成形品は、OA機器分野、電気電子機器分野などの各種工業用途や医療分野に有用であり、その奏する産業上の効果は格別である。具体的には、電子部品、電子基板、磁気ディスク、集積回路チップへと加工されるウェハなどの半導体ウェハ、マスクガラス等の精密基板、その他精密電子材料など覆う外装成形品や周辺の成形部材、前述の各種電子材料を収納し、輸送、搬送、保管するための容器（薄板収納搬送容器等）としての成形品や容器を構成する成形部材、医療用で使用する容器、カバー、配管、器具の成形品またはその一部である成形部材として極めて有用である。

請求の範囲

- [請求項1] (A) ポリカーボネート樹脂 (A成分) 100重量部に対して、(B) エポキシ基含有化合物 (B成分) 0.005～0.07重量部および(C) 多価アルコールと高級脂肪酸とから構成される脂肪族エステル化合物であって、多価アルコールのOH基の全てがエステル化された脂肪族エステル化合物 (C成分) 0.01～0.08重量部を配合してなることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物。
- [請求項2] C成分がグリセリンまたはペンタエリスリトールのフルエステルを主成分とする脂肪族エステル化合物である請求項1に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [請求項3] B成分がグリシジルエステル基を有しないエポキシ基含有化合物である請求項1または2に記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [請求項4] A成分の粘度平均分子量が15,000～23,000の範囲である請求項1～3のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載のポリカーボネート樹脂組成物から成形された成形品。
- [請求項6] 成形品が薄板収納搬送容器である請求項5記載の成形品。
- [請求項7] 薄板収納搬送容器が半導体ウエハ用収納搬送容器である請求項6記載の成形品。
- [請求項8] 成形品が医療用で使用する容器、カバー、配管、器具またはその一部である請求項5記載の成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/007006

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08L 69/00**(2006.01)i; **C08K 5/103**(2006.01)i; **C08L 63/00**(2006.01)i

FI: C08L69/00; C08L63/00 A; C08K5/103

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; C08K5/103; C08L63/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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 2020-132840 A (TELJIN LTD.) 31 August 2020 (2020-08-31) claims 1-15, paragraphs [0069], [0076], [0077], [0118], [0122], examples 5, 8, 9	1, 3-5
Y	paragraph [0127]	6-8
A		2
Y	WO 2010/137729 A1 (TELJIN CHEMICALS LTD.) 02 December 2010 (2010-12-02) page 14, line 14 to page 15, line 21, page 46, lines 10-21	1-8
Y	JP 2002-155198 A (TELJIN LTD.) 28 May 2002 (2002-05-28) claims 1-10, paragraphs [0113], [0114], [0127], examples 5, 6	1-8

☐ 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

04 April 2023

Date of mailing of the international search report

11 April 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915

Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/007006

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-132840	A	31 August 2020	US 2022/0049092 A1 claims 1-19, paragraphs [0102], [0109], [0110], [0195], [0199], [0203], examples 5, 8, 9 EP 3932981 A1 CN 113490710 A WO 2020/175487 A1	
WO	2010/137729	A1	02 December 2010	US 2012/0095141 A1 paragraphs [0089]-[0094], [0207], [0208] EP 2436731 A1 CN 102449066 A KR 10-2012-0023005 A	
JP	2002-155198	A	28 May 2002	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 69/00(2006.01)i; C08K 5/103(2006.01)i; C08L 63/00(2006.01)i FI: C08L69/00; C08L63/00 A; C08K5/103														
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）） C08L69/00; C08K5/103; C08L63/00														
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														
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2023年													
日本国実用新案登録公報	1996-2023年													
日本国登録実用新案公報	1994-2023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 2020-132840 A（帝人株式会社）31.08.2020（2020-08-31） 請求項1-15, [0069], [0076]-[0077], [0118], [0122], 実施例5, 8-9	1, 3-5												
Y	[0127]	6-8												
A		2												
Y	WO 2010/137729 A1（帝人化成株式会社）02.12.2010（2010-12-02） 第14ページ第14行-第15ページ第21行, 第46ページ第10行-第21行	1-8												
Y	JP 2002-155198 A（帝人株式会社）28.05.2002（2002-05-28） 請求項1-10, [0113]-[0114], [0127], 実施例5-6	1-8												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 引用文献のカテゴリー	“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 04.04.2023	国際調査報告の発送日 11.04.2023													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 長岡 真 4J 5277 電話番号 03-3581-1101 内線 3457													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/007006

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2020-132840	A	31.08.2020	US 2022/0049092 A1 Claims1-19, [0102], [0109]-[0110], [0195], [0199], [0203], Examples5, 8-9 EP 3932981 A1 CN 113490710 A WO 2020/175487 A1	
WO	2010/137729	A1	02.12.2010	US 2012/0095141 A1 [0089]-[0094], [0207]- [0208] EP 2436731 A1 CN 102449066 A KR 10-2012-0023005 A	
JP	2002-155198	A	28.05.2002	(ファミリーなし)	