

(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
2014年3月20日(20.03.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/042068 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) C08K 7/14 (2006.01)
C08J 5/04 (2006.01) C08L 77/00 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/073950
- (22) 国際出願日: 2013年9月5日(05.09.2013)
- (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 2012-203368 2012年9月14日(14.09.2012) JP
- (71) 出願人: 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社(MITSUBISHI ENGINEERING-PLASTICS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田村 匡希(TAMURA Masaki); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社内 Kanagawa (JP). 明石 尚久(AKASHI Naohisa); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND RESIN MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物および樹脂成形品

(57) Abstract: Provided is a thermoplastic resin composition a resin molded article of which has excellent mechanical strength. This thermoplastic resin composition comprises a thermoplastic resin and 0.01-30 parts by weight of an additive with a Moh's hardness of 5.5 or more and 10-200 parts by weight of glass fiber with respect to 100 parts by weight of the thermoplastic resin, wherein the glass fiber contains 60-70 weight% of SiO₂ and 20-30 weight% of Al₂O₃.

(57) 要約: 樹脂成形品の機械的強度に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供する。熱可塑性樹脂と、熱可塑性樹脂100重量部に対し、モース硬度5.5以上を有する添加剤を0.01~30重量部と、ガラス繊維10~200重量部とを含み、ガラス繊維は、SiO₂とAl₂O₃を含み、かつ、SiO₂を60~70重量%、Al₂O₃を20~30重量%の割合で含む、熱可塑性樹脂組成物。



WO 2014/042068 A1

明 細 書

発明の名称：熱可塑性樹脂組成物および樹脂成形品

技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性樹脂組成物およびこの熱可塑性樹脂組成物を成形してなる樹脂成形品に関する。

背景技術

[0002] 熱可塑性樹脂にガラス繊維が含有された熱可塑性樹脂組成物を成形してなる樹脂成形品は、機械的強度、耐熱性、耐薬品性などに優れ、自動車分野、電気電子機器分野、精密機械分野などの部品として利用されている。また、このような熱可塑性樹脂組成物には、得られる樹脂組成物を用途に適した色彩とするために、モース硬度の高い添加剤を配合することが求められている（例えば、特許文献1を参照）。

一方、いわゆる、Sガラスを配合する樹脂組成物として、特許文献2～4に記載のものが知られている。

先行技術文献

特許文献

- [0003] 特許文献1：特開2010-1365号公報
特許文献2：特開2009-79212号公報
特許文献3：特表2011-503306号公報
特許文献4：特表2011-504527号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、ガラス繊維とともに硬度の高い色剤等のモース硬度の高い添加剤を熱可塑性樹脂に配合すると、得られる熱可塑性樹脂組成物を成形して得られる樹脂成形品の機械的強度が著しく劣る傾向にある。これは、硬度の高い添加剤がガラス繊維を傷つけたり、添加剤自体が樹脂成形品中の異物として働き、樹脂成形品の機械的強度に影響を与えることに基づく。

[0005] 本発明は、かかる従来技術の問題点を解決することを目的としたものであって、樹脂成形品の機械的強度に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] かかる状況のもと、本発明者が鋭意検討を行った結果、 SiO_2 と Al_2O_3 とを含み、かつ、 SiO_2 を60～70重量%、 Al_2O_3 を20～30重量%の割合で含むガラス繊維を特定硬度の添加剤と共に熱可塑性樹脂に配合することによって、上記課題を解決しうることを見出し、本発明を完成させるに至った。具体的には、以下の手段<1>により、好ましくは、<2>～<8>により上記課題は解決された。

[0007] <1>熱可塑性樹脂と、該熱可塑性樹脂100重量部に対し、モース硬度5.5以上を有する添加剤を0.01～30重量部と、ガラス繊維10～200重量部とを含み、該ガラス繊維は、 SiO_2 と Al_2O_3 とを含み、かつ、 SiO_2 を60～70重量%、 Al_2O_3 を20～30重量%の割合で含む、熱可塑性樹脂組成物。

<2>前記ガラス繊維の引張り弾性率が80GPa以上である、<1>に記載の熱可塑性樹脂組成物。

<3>前記ガラス繊維がSガラスである、<1>または<2>に記載の熱可塑性樹脂組成物。

<4>前記熱可塑性樹脂がポリアミド樹脂である、<1>～<3>のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

<5>前記熱可塑性樹脂の少なくとも1種が、 α ， ω -直鎖脂肪族二塩基酸とキシリレンジアミンとの重縮合で得られるキシリレンジアミン系ポリアミド樹脂である、<1>～<4>のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

<6>さらに、タルクおよび／または離型剤を含む、<1>～<5>のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

<7>モース硬度5.5以上を有する添加剤が酸化チタンである、<1>～<6>のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

＜8＞＜1＞～＜7＞のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を成形してなる樹脂成形品。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、樹脂成形品の機械的強度が優れた熱可塑性樹脂組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。なお、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

[0010] ＜熱可塑性樹脂組成物＞

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂と、熱可塑性樹脂100重量部に対し、モース硬度5.5以上を有する添加剤を0.01～30重量部と、ガラス繊維10～200重量部とを含み、ガラス繊維が、 SiO_2 と Al_2O_3 とを含み、かつ、 SiO_2 を60～70重量%、 Al_2O_3 を20～30重量%の割合で含むことを特徴とする。

[0011] ＜熱可塑性樹脂＞

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂を含む。熱可塑性樹脂の種類は、特に限定されず、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン系樹脂のアロイ、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリアミド樹脂のアロイ、熱可塑性ポリエステル樹脂、メチルメタクリレート／アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合樹脂、メチルメタアクリレート／スチレン共重合樹脂、メチルメタアクリレート樹脂、ゴム強化メチルメタアクリレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリ乳酸系樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂等が挙げられる。

[0012] 本発明では、ポリアミド樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂が好ましく用いられ、ポリアミド樹脂がさらに好ましい。熱可塑性樹脂は、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を併用してもよ

い。

[0013] ポリアミド樹脂は、その分子中に酸アミド基（ $-\text{CONH}-$ ）を有する、加熱溶融できるポリアミド重合体である。具体的には、ラクタムの重縮合物、ジアミン化合物とジカルボン酸化合物との重縮合物、 ω -アミノカルボン酸の重縮合物等の各種ポリアミド樹脂、またはこれらの共重合ポリアミド樹脂やブレンド物等である。

[0014] ポリアミド樹脂の重縮合の原料であるラクタムとしては、例えば、 ϵ -カプロラクタム、 ω -ラウロラクタム等が挙げられる。

[0015] ジアミン化合物としては、例えば、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、(2, 2, 4-または2, 4, 4-)トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン(MXDA)、パラキシリレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジン等の脂肪族、脂環式、芳香族のジアミン等が挙げられる。

[0016] ジカルボン酸化合物としては、例えば、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等の脂肪族、脂環式、芳香族のジカルボン酸等が挙げられる。

[0017] ω -アミノカルボン酸としては、例えば、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸等のアミノ酸が挙げられる。

- [0018] これらの原料から重縮合されてなるポリアミド樹脂の具体例としては、ポリアミド4、ポリアミド6、ポリアミド11、ポリアミド12、ポリアミド46、ポリアミド66、ポリアミド610、ポリアミド612、ポリヘキサメチレンテレフタラミド（ポリアミド6T）、ポリヘキサメチレンイソフタラミド（ポリアミド6I）、ポリメタキシリレンアジパミド（ポリアミドMXD6）、ポリメタキシリレンドデカミド、ポリアミド9T、ポリアミド9MT等が挙げられる。本発明においては、これらポリアミドホモポリマーもしくはコポリマーを、各々単独または混合物の形で用いることができる。
- [0019] 上述のようなポリアミド樹脂の中でも、成形性、耐熱性の観点から、ポリアミド6、ポリアミド66、または α ， ω -直鎖脂肪族二塩基酸とキシリレンジアミンとの重縮合で得られるキシリレンジアミン系ポリアミド樹脂（MXナイロン）がより好ましく使用される。これらの中でも、さらにMXナイロンが、耐熱性、難燃性の観点から好ましい。また、ポリアミド樹脂が混合物である場合には、ポリアミド樹脂中のMXナイロンの比率が50重量%以上であることが好ましく、80重量%以上であることがより好ましい。
- [0020] MXナイロンは、ポリアミド66、ポリアミド6、ポリアミド46、ポリアミド9T等の脂肪族系ポリアミド樹脂に比べ結晶化速度がやや遅いため、MXナイロンを使用する場合は、成形サイクルを短縮するために、MXナイロンに脂肪族系ポリアミド樹脂を配合して用いることが好ましい。成形サイクル短縮の目的で配合する場合に用いられる脂肪族系ポリアミド樹脂としては、ポリアミド66、ポリアミド6、ポリアミド46、ポリアミド9T等の結晶化速度の速いポリアミド樹脂や、ポリアミド66／6T、66／6T／6I等の高融点のポリアミド樹脂が挙げられ、経済性の観点からポリアミド66またはポリアミド6が好ましい。成形性および物性のバランスから、その脂肪族系ポリアミド樹脂の含有率は、全ポリアミド樹脂中の50重量%未満が好ましく、1～20重量%がより好ましい。脂肪族系ポリアミド樹脂の含有率を50重量%未満にすることにより、耐熱性をより良好に保つことができる。さらに、MXナイロンを用いることにより、本発明の効果がより効

果的に発揮される傾向にある。

[0021] MXナイロンの原料である α 、 ω ー直鎖脂肪族二塩基酸の中では、炭素数6～20の α 、 ω ー直鎖脂肪族二塩基酸、例えば、アジピン酸、セバシン酸、スベリン酸、ドデカン二酸、エイコジオン酸等が好適に使用できる。これらの α 、 ω ー直鎖脂肪族二塩基酸の中でも、成形性、成形品性能等のバランスを考慮すると、アジピン酸が特に好適である。

[0022] MXナイロンのもうひとつの原料に使用するキシリレンジアミンとは、メタキシリレンジアミン、もしくはパラキシリレンジアミンとメタキシリレンジアミンとの混合キシリレンジアミンである。混合キシリレンジアミン中のメタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンのモル比率（メタキシリレンジアミン／パラキシリレンジアミン）は55／45～100／0が好ましく、70／30～100／0がより好ましい。パラキシリレンジアミンのモル比率を45モル%未満とすることにより、ポリアミド樹脂の融点を低く保ち、MXナイロンの重合やMXナイロンを含む組成物の成形加工が容易になるため好ましい

[0023] 熱可塑性ポリエステル樹脂としては、特開2010-174223号公報の段落番号0013～0016の記載を参酌することができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。例えば、ポリエステル樹脂としては、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂が60重量%以上、好ましくは80重量%以上を占める混合物が挙げられる。

[0024] ポリフェニレンサルファイド樹脂としては、特開平10-292114号公報の段落番号0014～0016の記載、特開平10-279800号公報の段落番号0011～0013の記載、特開2009-30030号公報の段落番号0011～0015の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0025] 本発明の熱可塑性樹脂組成物における熱可塑性樹脂の配合量は、合計で35重量%以上とすることが好ましく、40重量%以上とすることがより好ましい。

[0026] <ガラス繊維>

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、ガラス繊維をさらに含む。ガラス繊維を配合することによって、樹脂成形品の機械的強度を向上させることができる。また、ガラス繊維を配合することによって、寸法精度もより向上させることができる。ガラス繊維は、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0027] 本発明で用いられるガラス繊維は、組成として、 SiO_2 と Al_2O_3 とを含み、かつ、 SiO_2 を60～70重量%、 Al_2O_3 を20～30重量%の割合で含むものである。また、本発明で用いられるガラス繊維は、 SiO_2 と Al_2O_3 とともに、B（ホウ素）をさらに含有していてもよく、この場合、B（ホウ素）の含有量が1重量%以下であることが好ましい。また、本発明で用いられるガラス繊維は、引張り弾性率が80GPa以上であることが好ましい。

具体的には、本発明で用いられるガラス繊維は、Sガラス(high strength glass：高強度ガラス)が例示される。このような組成のガラス繊維を用いることにより、得られる樹脂成形品の機械的強度（例えば、曲げ応力、曲げ弾性率、シャルピー衝撃強度（ノッチ付き、ノッチなし）等）を良好にすることができる。

[0028] 従来、熱可塑性樹脂組成物には、Eガラス(electrical glass)が用いられていたが、本願発明者が検討したところ、Eガラスを用いると、得られる樹脂成形品の機械的強度を高く維持することが困難であることが分かった。一方、本発明で用いる、 SiO_2 と Al_2O_3 とを含み、かつ、 SiO_2 を60～70重量%、 Al_2O_3 を20～30重量%の割合で含むガラス繊維を用いると、得られる樹脂成形品の機械的強度を良好にすることができる。

[0029] 従って、本発明の好ましい実施形態として、ガラス繊維成分が、実質的に SiO_2 と Al_2O_3 とを含み、かつ、 SiO_2 を60～70重量%、 Al_2O_3 を20～30重量%の割合で含むガラス繊維のみからなる形態が例示される。

[0030] 本発明で用いられるガラス繊維は、例えば、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤で表面処理されていてもよい。シランカップリング剤の付着量は、通常、ガラス繊維重量の0.01～1重量%である。さらに必要に応じて、脂肪酸アミド化合物、シリコンオイル等の潤滑剤、第4級アンモニウム塩等の帯電防止剤、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等の被膜形成能を有する樹脂、被膜形成能を有する樹脂と熱安定剤、難燃剤等の混合物で表面処理されたものを用いてもよい。

[0031] 本発明で用いられるガラス繊維は、平均直径が20 μ m以下のものが好ましく、さらに1～15 μ mのものが、物性バランス（強度、剛性、耐熱剛性、衝撃強度）をより一層高める点、並びに成形反りをより一層低減させる点で好ましい。また、本発明で用いるガラス繊維の断面形状は特に限定されず、円形、まゆ形、楕円形、長円形、矩形等のものを採用できるが、円形のもものが好ましい。上記所定の組成を満たし、かつ、円形断面を有するガラス繊維を用いることによって、本発明の効果がより効果的に発揮される傾向にある。

[0032] ガラス繊維の長さは特に限定されず、長繊維タイプ（ロービング）や短繊維タイプ（チョップドストランド）等から選択して用いることができる。このようなガラス繊維における集束本数は、100～5000本程度であることが好ましい。また、熱可塑性樹脂組成物を混練した後の熱可塑性樹脂組成物中のガラス繊維の長さが平均0.1mm以上で得られるならば、いわゆるミルドファイバー、ガラスパウダーと呼ばれるストランドの粉碎品でもよく、また、ガラス繊維は、連続単繊維系のスライバーのものでもよい。

[0033] 本発明の熱可塑性樹脂組成物における、ガラス繊維の配合量は、熱可塑性樹脂100重量部に対し、通常10～200重量部であり、20～190重量部であることが好ましく、30～180重量部であることがより好ましく、40～150重量部であることがさらに好ましい。本発明では、 SiO_2 と

、 Al_2O_3 とを含み、かつ、 SiO_2 を60～70重量%、 Al_2O_3 を20～30重量%の割合で含むガラス繊維以外の他のガラス繊維（例えば、Eガラス等）を含んでいてもよい。但し、他のガラス繊維は、本発明の組成物に含まれるガラス繊維の5重量%以下であることが好ましく、1重量%以下であることがより好ましい。また、他の無機繊維を含んでいてもよい。また、本発明の熱可塑性樹脂組成物では、熱可塑性樹脂と、無機繊維（好ましくはガラス繊維、より好ましくは SiO_2 と Al_2O_3 とを含み、かつ、 SiO_2 を60～70重量%、 Al_2O_3 を20～30重量%の割合で含むガラス繊維）とで、全成分の70重量%以上を占めることが好ましく、全成分の80重量%以上を占めることがより好ましい。

[0034] <モース硬度5.5以上を有する添加剤>

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、モース硬度5.5以上を有する添加剤をさらに含んでいる。本発明では、所定のガラス繊維を用いることにより、このような硬い添加剤を配合しても、優れた機械的強度を維持可能になる。モース硬度5.5以上を有する添加剤のモース硬度は、5.5～8.0であることが好ましく、5.8～7.5であることがより好ましい。このような範囲とすることにより、本発明の効果をより効果的に発揮できる傾向にある。

本発明で用いるモース硬度5.5以上を有する添加剤としては、特に限定されず、例えば、酸化鉄、酸化チタン、銅クロム酸化物、アルミナ、タングステンカーバイドが挙げられる。特に酸化チタンは白色度を高くするだけでなく、隠蔽性や表面反射率を高くすることができ好ましい。

[0035] 本発明の熱可塑性樹脂組成物におけるモース硬度5.5以上を有する添加剤の配合量は、熱可塑性樹脂100重量部に対し、0.01～30重量部であり、好ましくは0.1～25重量部であり、さらに好ましくは1～15重量部である。特に、酸化チタンの配合量をこのような範囲とすることによって、加熱処理後の反射率の低下をより抑制することが可能になる。

[0036] 酸化チタンとしては、一般に市販されているもののなかでは、白色度と隠蔽性の点で、酸化チタンを80重量%以上含有するものを用いるのが好まし

い。本発明で使用する酸化チタンとしては、例えば、一酸化チタン (TiO)、三酸化二チタン (Ti_2O_3)、二酸化チタン (TiO_2) などが挙げられ、これらのいずれを使用してもよいが、二酸化チタンが好ましい。また、酸化チタンとしては、ルチル型の結晶構造を有するものが好ましく使用される。

[0037] 酸化チタンの平均一次粒子径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.001\sim0.5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましく、 $0.002\sim0.1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることがさらに好ましい。酸化チタンの平均粒径をこのような範囲とし、配合量を上述した範囲内とすることにより、白色度が高く、表面反射率の高い成形品を与える熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。

[0038] 酸化チタンとしては、表面処理を施したものを使用してもよい。表面処理剤としては、無機材料および／または有機材料が好ましい。具体的には、シリカ、アルミナ、酸化亜鉛等の金属酸化物、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、有機酸、ポリオール、シリコン等の有機材料などが挙げられる。また、酸化チタンは、市販されているものを使用してもよい。さらに、酸化チタンは、塊状のものや平均粒径が大きなものを適宜粉砕し、必要に応じて篩い等によって分級して、上述した平均粒径となるようにしたものを使用してもよい。

本発明ではさらに、モース硬度が4.5以下の添加剤（特に、無機顔料）の配合量が、モース硬度が5.5以上の添加剤の配合量の20重量%以下であることが好ましく、10重量%以下であることがより好ましく、5重量%以下であることが特に好ましい。

[0039] <タルク>

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、タルクをさらに含んでもよい。タルクを配合することによって、寸法安定性、製品外観を良好にすることができる。また、タルクを配合することによって、熱可塑性樹脂の結晶化速度を速めることができる。タルクは、ポリオルガノハイドロジェンシロキサン類お

よびオルガノポリシロキサン類から選択される化合物の少なくとも１種で表面処理されたものを用いてもよい。この場合、タルクにおけるシロキサン化合物の付着量は、タルクの０．１～５重量％であることが好ましい。

[0040] 本発明の熱可塑性樹脂組成物における、タルクの配合量は、熱可塑性樹脂組成物１００重量部に対し、０．０１～１０重量部であることが好ましく、０．０５～８重量部であることがより好ましく、０．５～５重量部であることがさらに好ましい。また、タルクがシロキサン化合物で表面処理されている場合には、シロキサン化合物で表面処理されたタルクの配合量が、上記範囲内であることが好ましい。

[0041] <離型剤>

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、離型剤をさらに含有していてもよい。離型剤は、主に、樹脂組成物の成形時の生産性を向上させるために使用されるものである。離型剤としては、例えば、脂肪族カルボン酸アミド系、脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸とアルコールとのエステル、数平均分子量２００～１５０００の脂肪族炭化水素化合物、ポリシロキサン系シリコーンオイルなどが挙げられる。これらの離型剤の中では、特に、カルボン酸アミド系化合物が好ましい。

[0042] 脂肪族カルボン酸アミド系としては、例えば、高級脂肪族モノカルボン酸および／または多塩基酸とジアミンとの脱水反応によって得られる化合物が挙げられる。

[0043] 高級脂肪族モノカルボン酸としては、炭素数１６以上の飽和脂肪族モノカルボン酸およびヒドロキシカルボン酸が好ましく、例えば、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸、１２－ヒドロキシステアリン酸などが挙げられる。

[0044] 多塩基酸としては、例えば、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ピメリン酸、アゼライン酸などの脂肪族ジカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキシルコハク酸などの脂環族ジカルボン酸などが挙げられる。

- [0045] ジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、ヘキサメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、トリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、フェニレンジアミン、イソホロレンジアミン等が挙げられる。
- [0046] カルボン酸アミド系化合物としては、ステアリン酸とセバシン酸とエチレンジアミンを重縮合してなる化合物が好ましく、ステアリン酸2モルとセバシン酸1モルとエチレンジアミン2モルを重縮合させた化合物がさらに好ましい。また、N, N'-メチレンビスステアリン酸アミドやN, N'-エチレンビスステアリン酸アミドのようなジアミンと脂肪族カルボン酸とを反応させて得られるビスアミド系化合物の他、N, N'-ジオクタデシルテレフタル酸アミド等のジカルボン酸アミド化合物も好適に使用し得る。
- [0047] 脂肪族カルボン酸としては、例えば、飽和または不飽和の脂肪族一価、二価または三価カルボン酸を挙げることができる。ここで脂肪族カルボン酸とは、脂環式のカルボン酸も包含する。これらの中で好ましい脂肪族カルボン酸は炭素数6～36の一価または二価カルボン酸であり、炭素数6～36の脂肪族飽和一価カルボン酸がさらに好ましい。かかる脂肪族カルボン酸の具体例としては、パルミチン酸、ステアリン酸、カプロン酸、カプリン酸、ラウリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、メリシン酸、テトラリアコンタン酸、モンタン酸、アジピン酸、アゼライン酸などが挙げられる。
- [0048] 脂肪族カルボン酸とアルコールとのエステルにおける脂肪族カルボン酸としては、例えば、脂肪族カルボン酸と同じものが使用できる。一方、アルコールとしては、例えば、飽和または不飽和の一価または多価アルコールが挙げられる。これらのアルコールは、フッ素原子、アリール基などの置換基を有していてもよい。これらの中では、炭素数30以下の一価または多価の飽和アルコールが好ましく、炭素数30以下の脂肪族又は脂環式飽和一価アルコールまたは脂肪族飽和多価アルコールがさらに好ましい。
- [0049] かかるアルコールの具体例としては、オクタノール、デカノール、ドデカ

ノール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、2, 2-ジヒドロキシペルフルオロプロパノール、ネオペンチレングリコール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール等が挙げられる。

[0050] 脂肪族カルボン酸とアルコールとのエステル具体例としては、蜜ロウ（ミリシルパルミテートを主成分とする混合物）、ステアリン酸ステアリル、ベヘン酸ベヘニル、ベヘン酸ステアリル、グリセリンモノパルミテート、グリセリンモノステアレート、グリセリンジステアレート、グリセリントリステアレート、ペンタエリスリトールモノパルミテート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート等が挙げられる。

[0051] 数平均分子量200～15000の脂肪族炭化水素としては、例えば、流動パラフィン、パラフィンワックス、マイクロワックス、ポリエチレンワックス、フィッシュアトロプシュワックス、炭素数3～12の α -オレフィンオリゴマー等が挙げられる。なお、ここで脂肪族炭化水素としては、脂環式炭化水素も含まれる。また、脂肪族炭化水素の数平均分子量は好ましくは5000以下である。

[0052] 離型剤の含有量は、熱可塑性樹脂とガラス繊維との合計100重量部に対して、通常0.001重量部以上、好ましくは0.01重量部以上であり、また、通常2重量部以下、好ましくは1.5重量部以下である。離型剤の含有量を、熱可塑性樹脂とガラス繊維との合計100重量部に対して、0.001重量部以上とすることによって、離型性を良好にすることができる。また、離型剤の含有量を、熱可塑性樹脂とガラス繊維との合計100重量部に対して、2重量部以下とすることによって、耐加水分解性の低下を防止することができ、また、射出成形時の金型汚染を防止することができる。

[0053] <その他の添加剤>

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、更に

種々の添加剤を含有していても良い。このような添加剤としては、アルカリ、熱安定剤、難燃剤、光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、染顔料、蛍光増白剤、滴下防止剤、帯電防止剤、防曇剤、滑剤、アンチブロッキング剤、流動性改良剤、可塑剤、分散剤、抗菌剤、レーザーダイレクトストラクチャリング添加剤（LDS添加剤）などが挙げられる。これらの成分は、1種類のみを用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0054] <熱可塑性樹脂組成物の製造方法>

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記した各構成成分を、公知の方法に従って配合することによって調製することができる。例えば、熱可塑性樹脂の重縮合反応時に各成分を添加する方法、熱可塑性樹脂とその他の成分をドライブレンドする方法、押出機を用いて各構成成分を溶融混練する方法などが挙げられる。これらのなかでも、操作が容易であること、均一な組成物が得られることなどから、押出機を用いて各構成成分を溶融混練する方法が好ましい。この際に用いられる押出機は、2軸スクリー型のものが好ましく、溶融混練温度としては熱可塑性樹脂の融点より5℃高い温度以上から350℃以下の範囲内であることが好ましい。例えば、特開2007-302866号公報の記載を参酌でき、かかる内容は本願明細書に組み込まれる。

[0055] <樹脂成形品>

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、目的とする成形品の種類、用途、形状などに応じて、射出成形、押出成形、プレス成形、ブロー成形、カレンダー成形、流延成形などの一般に熱可塑性樹脂組成物に対して用いられる成形方法により、各種の樹脂成形品とすることができる。また上述した成形方法を組み合わせた成形方法を採用することもできる。特に、成形の容易さ、量産性、コストなどの面で射出成形が好ましい。

[0056] 本発明の熱可塑性樹脂組成物から得られる樹脂成形品は、例えば、コネクタ、スイッチ、リレー、プリント配線板等の電子部品、ランプリフレクタ等の反射鏡、ギヤ、カム等のような摺動部品、エアインテークマニホールドなどの自動車部品、流し台などの水回り部品、種々の装飾部品、あるいは、フ

ィルム、シート、繊維などの種々の用途に用いることができる。

実施例

[0057] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

[0058] <熱可塑性樹脂>

PAMXD6（三菱瓦斯化学（株）製）

STABAMID 26AE1K：ポリアミド66（PA66）（ローディア社製）

酸変性ポリフェニレンエーテル（酸変性PPE）（三菱エンジニアリングプラスチックス（株）製）

[0059] <ガラス繊維>

Sガラス（引張り弾性率：86GPa、SiO₂：65重量%、Al₂O₃：25重量%、B（ホウ素）：0.001～0.01重量%）

OST-296GH：ガラス繊維（Eガラス（引張り弾性率：72GPa））（日本電気硝子製）

[0060] <酸化チタン>

二酸化チタン：CR63（石原産業製）、モース硬度7.0

[0061] <酸化鉄>

酸化第二鉄：120ED（戸田工業製）、モース硬度6.0

[0062] <硫化亜鉛>

硫化亜鉛：サクトリスHDS（サクトレーベン社製）、モース硬度3.0

[0063] <タルク>

タルク：ミクロンホワイト5000S（林化成製）

[0064] <離型剤>

ライトアמידWH-255（共栄社化学（株）製）

[0065] <コンパウンド>

後述する表に示す組成となるように、各成分をそれぞれ秤量し、ガラス繊維を除く成分をタンブラーにてブレンドし、二軸押出機（東芝機械社製、TEM26SS）の根元から投入し、溶融した後で、ガラス繊維をサイドフィードして樹脂ペレットを作成した。押出機の温度設定は、280℃にて実施した。

[0066] <ISO引張り試験片の作成>

上記の製造方法で得られたペレットを80℃で5時間乾燥させた後、ファナック社製射出成形機（100T）を用いて、シリンダー温度280℃、金型温度130℃の条件で、ISO引張り試験片（4mm厚）を射出成形した。

[0067] 射出速度：ISO引張り試験片中央部の断面積から樹脂流速を計算して300mm/sとなるように設定した。約95%充填時にVP切替となるように保圧に切り替えた。保圧はバリの出ない範囲で高めに500kgf/cm²を25秒とした。

[0068] <曲げ応力および曲げ弾性率>

ISO178に準拠して、上記ISO引張り試験片（4mm厚）を用いて、23℃の温度で曲げ応力（単位：MPa）及び、曲げ弾性率（単位：GPa）を測定した。

[0069] <シャルピー衝撃強度>

上述の方法で得られたISO引張り試験片（4mm厚）を用い、ISO179-1またはISO179-2に準拠し、23℃の条件で、ノッチ付きシャルピー衝撃強度及びノッチなしシャルピー衝撃強度を測定した。

[0070] <L値>

色差計（Spectro Color Meter SE2000）装置（日本電色工業株式会社製）を用いて、60×60mmで厚み2mmの試験片のL値（明度）を測定した。以下の通り評価した。結果を下記表1に示す。

○：L値が85以上（白色度が良好）

×：L値が85未満（白色度が良好ではない）

[0071] <隠蔽性>

60×60mmで厚み1mmの試験片の裏側からLEDライトをあて、表側からライトの光が確認できるかで隠蔽性を評価した。

○：光が見えない

×：光が見える

結果を下記表1に示す。

[0072] [表1]

			実施例1	実施例2	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	参考例1	参考例2	
熱可塑性樹脂	PAMXD6	重量部	100	100	100	100	100	100	100	100	
	STABAMD26AE1K		12	12	12	12	12	12	11	12	
	酸変性PPE			67		67				66	
ガラス繊維	Sガラス		128	150			128				
	03T-296GH (Eガラス)				128	150		128	114	149	
酸化チタン (モース硬度：7)	CR-63		13		13						
酸化鉄 (モース硬度：6)	120ED			1		1					
酸化亜鉛 (モース硬度：3)	サケリHDS						13	13			
タルク	5000S		3	3	3	3	3	3	2	3	
顔料剤	WH-255		1	1	1	1	1	1	1	1	
評価結果	曲げ応力 (MPa)		334	340	270	260	385	350	393	335	
	(保持率、%)		73	87	67	78	84	87	—	—	
	曲げ弾性率 (GPa)		20.7	15.0	18.5	13.5	20.1	18.5	19.2	13.5	
	シャルピー衝撃値 (kJ/m ²)	ノッチあり (保持率、%)	11	16	4	10	15	11	14	15	
			50	70	28	67	66	78	—	—	
		ノッチなし (保持率、%)	55	80	33	50	70	80	53	80	
			77	89	53	63	97	97	—	—	
	色差	L値	○	—	○	—	×	×	—	—	
	隠蔽性		○	—	○	—	×	×	—	—	

* (保持率)：モース硬度5.5以上を有する添加剤が添加されていないときの値を基準として計算

[0073] 上記表1から明らかな通り、通常使用されるEガラスを用いた熱可塑性樹脂組成物（参考例1，2）に対して、樹脂組成物の着色を目的として酸化チタン等のモース硬度5.5以上の添加剤を加えると、ガラス繊維の強度が損なわれ、樹脂組成物の曲げ応力とシャルピー衝撃値が大きく減少する。具体的には、参考例1に酸化チタンを加えた組成に相当する比較例1、参考例2に酸化鉄を加えた組成に相当する比較例2において、それぞれ参考例1および2から曲げ応力は67～78%の数値に低下し、シャルピー衝撃値も67%以下の数値に減少している。

[0074] 一方、ガラス繊維として、本発明で規定する特定のガラス繊維を用いた実施例1と実施例2は、Eガラスを用いた比較例1、比較例2に対して機械的強度は高くなり、モース硬度5.5以上の添加剤を用いていない参考例1，2に匹敵する強度にまで回復していることがわかる。

なお、モース硬度3の添加剤とEガラスを用いた組成物（比較例3）とモ

ース硬度 3 の添加剤と本発明で規定する特定のガラス繊維を用いた組成物（比較例 4）との機械強度、特に曲げ応力とシャルピー衝撃値の差は小さいことから、本発明のガラス繊維と、モース硬度が特定以上に高い添加剤との樹脂組成物において、特異的に機械的強度が向上していることがわかる。

[0075] したがって、本発明によれば、樹脂成形品の機械的強度に優れた熱可塑性樹脂組成物を提供できることがわかった。

[0076] また、材料を白色にするためにモース硬度の低い硫化亜鉛を使用した場合（比較例 3）には、曲げ応力、曲げ弾性率、シャルピー衝撃強度は維持できるものの、白色度や、隠蔽率が不十分となった。一方、酸化チタンを配合した実施例 1 で得られた熱可塑性樹脂組成物は、曲げ応力、曲げ弾性率、シャルピー衝撃強度が良好であるだけでなく、白色度や、隠蔽性も十分となった。

請求の範囲

- [請求項1] 熱可塑性樹脂と、該熱可塑性樹脂 100 重量部に対し、モース硬度 5.5 以上を有する添加剤を 0.01～30 重量部と、ガラス繊維 10～200 重量部とを含み、該ガラス繊維は、 SiO_2 と Al_2O_3 とを含み、かつ、 SiO_2 を 60～70 重量%、 Al_2O_3 を 20～30 重量%の割合で含む、熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ガラス繊維の引張り弾性率が 80 GPa 以上である、請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ガラス繊維が S ガラスである、請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記熱可塑性樹脂がポリアミド樹脂である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記熱可塑性樹脂の少なくとも 1 種が、 α ， ω －直鎖脂肪酸二塩基酸とキシリレンジアミンとの重縮合で得られるキシリレンジアミン系ポリアミド樹脂である、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項6] さらに、タルクおよび／または離型剤を含む、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項7] モース硬度 5.5 以上を有する添加剤が酸化チタンである、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性樹脂組成物を成形してなる樹脂成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/073950

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/00(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K7/14(2006.01)i, C08L77/00(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)

C08L101/00, C08J5/04, C08K3/22, C08K7/14, C08L77/00

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
Y	JP 2010-001365 A (Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.), 07 January 2010 (07.01.2010), claims; paragraphs [0013] to [0017], [0028], [0030], [0034] to [0035], [0038] to [0039], [0046] (Family: none)	1-8
Y	JP 2012-513948 A (OCV Intellectual Capital, L.L.C.), 21 June 2012 (21.06.2012), claims; paragraphs [0002], [0008], [0012] to [0013] & US 2010/0160140 A1 & EP 2379460 A & WO 2010/075258 A1 & CA 2747964 A & KR 10-2011-0099325 A & CN 102317224 A & MX 2011006710 A & RU 2011126890 A	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
20 November, 2013 (20.11.13)

Date of mailing of the international search report
03 December, 2013 (03.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/073950

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/059994 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.), 19 May 2011 (19.05.2011), page 15, lines 17 to 18 & JP 2013-510928 A & US 2011/0112254 A1 & EP 2499201 A & CN 102597120 A & KR 10-2012-0115262 A	1-8
P,A	WO 2012/128219 A1 (Mitsubishi Chemical Europe GmbH), 27 September 2012 (27.09.2012), paragraphs [0063] to [0080]; claims & US 2013/0168133 A1 & EP 2596064 A1 & WO 2012/126831 A1 & CN 103154135 A & KR 10-2013-0056306 A & TW 201302879 A	1-8
E,A	JP 5340513 B1 (Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.), 13 November 2013 (13.11.2013), claims; paragraphs [0075] to [0096] & WO 2013/141157 A1	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K7/14(2006.01)i,
C08L77/00(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（I P C））

Int.Cl. C08L101/00, C08J5/04, C08K3/22, C08K7/14, C08L77/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
Y	JP 2010-001365 A（三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社） 2010.1.7, 【特許請求の範囲】、段落【0013】－【0017】、 【0028】、【0030】、【0034】－【0035】、【0038】 －【0039】、【0046】 （ファミリーなし）	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。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

2 0 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

0 3 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

河野 隆一郎

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

4 J

3 7 0 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2012-513948 A (オーシーヴィー インテレクチュアル キャピタル リミテッド ライアビリティ カンパニー) 2012. 6. 21, 【特許請求の範囲】, 段落【0002】, 【0008】, 【0012】－【0013】 & US 2010/0160140 A1 & EP 2379460 A & WO 2010/075258 A1 & CA 2747964 A & KR 10-2011-0099325 A & CN 102317224 A & MX 2011006710 A & RU 2011126890 A	1-8
Y	WO 2011/059994 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 2011. 5. 19, P. 15 Line 17-18 & JP 2013-510928 A & US 2011/0112254 A1 & EP 2499201 A & CN 102597120 A & KR 10-2012-0115262 A	1-8
PA	WO 2012/128219 A1 (ミツビシ ケミカル ヨーロッパ ゲーエム ベーハー) 2012. 9. 27, 段落【0063】－【0080】, 請求の 範囲 & US 2013/0168133 A1 & EP 2596064 A1 & WO 2012/126831 A1 & CN 103154135 A & KR 10-2013-0056306 A & TW 201302879 A	1-8
EA	JP 5340513 B1 (三菱エンジニアリングプラスチック株式会社) 2013. 11. 13, 【特許請求の範囲】, 段落【0075】－【0096】 & WO 2013/141157 A1	1-8