

(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  
2013年10月31日(31.10.2013)



(10) 国際公開番号  
WO 2013/161433 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08L 69/00 (2006.01) C08K 5/521 (2006.01)  
B29C 45/00 (2006.01) C08L 51/04 (2006.01)  
C08K 3/34 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/057377
- (22) 国際出願日: 2013年3月15日(15.03.2013)
- (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 2012-097805 2012年4月23日(23.04.2012) 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: 新居 祐介(NII, Yuusuke); 〒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: 重野剛(SHIGENO, Tsuyoshi); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号日伸ビル9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, KE, KG, KM, 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, 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, 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: AROMATIC POLYCARBONATE COMPOSITE RESIN COMPOSITION AND MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物及び成形品

(57) Abstract: Provided is a resin composition that has excellent impact resistance, heat resistance, moldability, and chemical resistance and is ideal as a molding material for a portable terminal housing. The aromatic polycarbonate composite resin composition contains, per 100 parts by mass of a resin component including 60 to 90 parts by mass of aromatic polycarbonate resin (A) and 10 to 40 parts by mass of polyester resin (B), 3 to 20 parts by mass of a graft copolymer (C) obtained by graft polymerization of a (meth)acrylic acid ester compound with a diene rubber, and 0.005 to 0.1 part by mass of a stabilizer (D). The graft copolymer (C) has a sulfur content of 100 to 1,500 ppm and an average particle diameter of 70 to 240 nm, and the stabilizer (D) is an organophosphate compound represented by the following general formula (I).  $O=P(OH)_m(OR)_{3-m}\dots(I)$  (R is an alkyl group or aryl group. m is 0 to 2.)

(57) 要約: 耐衝撃性、耐熱性、成形性、耐薬品性に優れ、携帯端末筐体の成形材料等として好適な樹脂組成物を提供する。芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) 60~90質量部と、ポリエステル樹脂 (B) 10~40質量部とからなる樹脂成分100質量部に対して、ジエン系ゴムに(メタ)アクリル酸エステル化合物をグラフト重合させてなるグラフト共重合体 (C) 3~20質量部と、安定剤 (D) 0.005~0.1質量部とを含有する芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物。グラフト共重合体 (C) は、硫黄含有量100~1500ppm、平均粒径70~240nmで、安定剤 (D) は、下記一般式 (I) で表される有機ホスフェート化合物である。  $O=P(OH)_m(OR)_{3-m}\dots(I)$  (Rはアルキル基またはアリール基。mは0~2。)



WO 2013/161433 A1

## 明 細 書

発明の名称：

芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物及び成形品

### 技術分野

[0001] 本発明は、芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物に係り、特に、耐衝撃性、耐熱性、成形性、耐薬品性に優れ、携帯端末筐体の成形材料等として好適な芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物と、この芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物を成形してなる成形品に関する。

### 背景技術

[0002] 芳香族ポリカーボネート樹脂は、耐衝撃性、耐熱性、剛性、寸法安定性等に優れるために、電気機器、通信機器、精密機械、自動車部品等、幅広い用途に使用されている。

[0003] 従来、芳香族ポリカーボネート樹脂については、耐薬品性を改善するためにポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂との複合化が種々検討され、特許文献1には、良好な流動性を保ちながら高い耐薬品性を有し、衝撃強度、耐熱性、剛性、熱安定性に優れる材料として、粘度平均分子量が16,000~23,000の芳香族ポリカーボネートと、対数粘度値(IV値)が0.45~0.57 dl/gであり、末端カルボキシル基量が20~35 eq/tonであるポリエチレンテレフタレート樹脂と、ゴム質重合体を含む熱可塑性樹脂組成物が提案されている。

また、特許文献2には、流動性、剛性、耐熱性、耐衝撃性、耐薬品性、疲労特性がバランス良く優れた材料として、芳香族ポリカーボネート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ゴム性重合体からなる樹脂組成物であって、ポリブチレンテレフタレート樹脂におけるチタン化合物含有量がチタン原子として1 ppmを超え75 ppm以下で、末端カルボキシル基濃度が39  $\mu\text{eq/g}$ 以下である芳香族ポリカーボネート樹脂組成物が提案されている。

[0004] ところで、近年、携帯電話、スマートフォン、携帯ゲーム機、電子手帳等の携帯端末の筐体は、小型化、薄肉化、軽量化、低コスト化が強く求められており、熱可塑性樹脂製筐体が広く使用されている。

[0005] 携帯端末筐体の成形材料としての熱可塑性樹脂組成物には次のような特性が要求される。

(1) 流動性に優れ、薄肉かつ複雑な形状の筐体であっても精度良く成形し得る成形性。成形性については、生産性の向上のために、成形サイクルが短いことも要求される。

(2) 取り扱い時に過まって落下させた際にも割れることのない耐衝撃性。この耐衝撃性については、常温のみならず、冬期や寒冷地などでの低温環境下における耐衝撃性も必要とされる。

(3) 化粧品、洗剤、薬品等が付着しても劣化することのない耐薬品性。

(4) 使用時の周囲環境に対する耐久性。特に真夏の高温条件（例えば炎天下に駐車された車室内）における高い耐熱性。耐熱性は、塗装時のベーキングに対する耐久性においても必要となる。また、この耐熱性については、成形時に長時間熱履歴を受けた場合にも十分に高い耐熱性（本明細書において、この耐熱性を「滞留耐熱性」と称す。）を示すことが要求される。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2007-23118号公報

特許文献2：特開2007-176970号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1及び2の樹脂組成物は、OA機器分野、電子・電気機器分野等で活用できると記載されているが、上述のような携帯端末筐体の成形材料に要求される特性をすべて満足し得るものではなく、耐衝撃性、特に低温耐衝撃性や、耐熱性、特に滞留耐熱性において要求特性を満足し得ないものであ

った。

[0008] 本発明は、上記従来の問題点を解決し、耐衝撃性、耐熱性、成形性、耐薬品性に優れ、特に低温耐衝撃性や滞留耐熱性にも優れ、携帯端末筐体の成形材料等として好適に用いることができる芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物と、この芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物を成形してなる成形品を提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、芳香族ポリカーボネート樹脂とポリエステル樹脂とからなる樹脂成分に対して、特定の硫黄含有量及び平均粒径のグラフト共重合体と、特定の安定剤を所定の割合で配合することにより、上記課題を解決することができることを見出した。

[0010] 本発明はこのような知見に基いて達成されたものであり、以下を要旨とする。

[0011] [1] 芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) 60～90質量部と、ポリエステル樹脂 (B) 10～40質量部とからなる樹脂成分100質量部に対して、ジエン系ゴムに(メタ)アクリル酸エステル化合物をグラフト重合させてなるグラフト共重合体 (C) 3～20質量部と、安定剤 (D) 0.005～0.1質量部とを含有する芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物であって、該グラフト共重合体 (C) が、(i) 硫黄含有量100～1500ppm、(ii) 平均粒径70～240nmであり、該安定剤 (D) が、下記一般式 (I) で表される有機ホスフェート化合物であることを特徴とする芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物。



(一般式 (I) 中、Rはアルキル基またはアリール基であり、それぞれ同一であっても異なってもよい。mは0～2の整数である。)

[0012] [2] [1]において、更に珪酸塩化合物 (E) を前記樹脂成分100質量部に対して0.01～0.5質量部含有することを特徴とする芳香族ポリ

カーボネート系複合樹脂組成物。

[0013] [3] [2]において、前記珪酸塩化合物（E）がタルクであることを特徴とする芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物。

[0014] [4] [1]ないし[3]のいずれかにおいて、前記ジエン系ゴムがブタジエン含有率80質量%以上のブタジエン系ゴムであることを特徴とする芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物。

[0015] [5] [1]ないし[4]のいずれかにおいて、前記グラフト共重合体（C）は、ジエン系ゴムをコアとし、（メタ）アクリル酸エステル化合物をシェルとするコア／シェル型グラフト共重合体であることを特徴とする芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物。

[0016] [6] [1]ないし[5]のいずれかにおいて、該樹脂組成物のペレットを120℃で4時間以上乾燥した後、ISO1133に準拠して、測定温度300℃、測定荷重1.2kgf（11.8N）の条件で測定したメルトボリュームレートが10～40cm<sup>3</sup>/10minであることを特徴とする芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物。

[0017] [7] [1]ないし[6]のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物を成形してなる成形品。

[0018] [8] [7]において、携帯端末筐体であることを特徴とする成形品。

## 発明の効果

[0019] 本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物は、耐衝撃性、耐熱性、成形性、耐薬品性に優れ、特に低温耐衝撃性や滞留耐熱性にも優れ、携帯端末筐体の成形材料等として好適に用いることができる。

本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物は、その優れた耐衝撃性、耐熱性、成形性、耐薬品性から、携帯端末筐体に限らず、各種の電気・電子機器部品、OA機器、機械部品、車輛部品、建築部材、各種容器、レジヤ用品・雑貨類など、他の様々な用途にも適用することができる。

## 発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明について実施形態及び例示物等を示して詳細に説明するが、

本発明は以下に示す実施形態及び例示物等に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において任意に変更して実施できる。

[0021] [概要]

本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物は、芳香族ポリカーボネート樹脂（A）60～90質量部と、ポリエステル樹脂（B）10～40質量部とからなる樹脂成分100質量部に対して、ジエン系ゴムに（メタ）アクリル酸エステル化合物をグラフト重合させてなるグラフト共重合体（C）3～20質量部と、安定剤（D）0.005～0.1質量部とを含有する芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物であって、該グラフト共重合体（C）が、（i）硫黄含有量100～1500ppm、（ii）平均粒径70～240nmであり、該安定剤（D）が、下記一般式（I）で表される有機ホスフェート化合物であることを特徴とするものであり、必要に応じて更に珪酸塩化合物（E）、その他の成分を含有していてもよい。



（一般式（I）中、Rはアルキル基またはアリール基であり、それぞれ同一であっても異なってもよい。mは0～2の整数である。）

また、本発明の成形品はこのような本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物を成形してなるものであり、特に携帯端末筐体として好適である。

[0022] [芳香族ポリカーボネート樹脂（A）]

芳香族ポリカーボネート樹脂（A）は、芳香族ヒドロキシ化合物と、ホスゲン又は炭酸のジエステルとを反応させることによって得られる、分岐していてもよい芳香族ポリカーボネート重合体である。芳香族ポリカーボネート樹脂の製造方法は、特に限定されるものではなく、ホスゲン法（界面重合法）、熔融法（エステル交換法）等の従来法によることができる。また、熔融法で製造され、末端基のOH基量を調整して製造された芳香族ポリカーボネート樹脂であってもよい。

[0023] 本発明に使用される芳香族ポリカーボネート樹脂（A）の原料の一つである芳香族ジヒドロキシ化合物の代表的なものとして、例えば、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、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、2, 2-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, 5-ジメチルフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジブROMOFフェニル）プロパン、4, 4-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘプタン、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-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）スルホン、ビス（4-ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（4-ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（4-ヒドロキシフェニル）ケトン等が挙げられる。

さらに、1, 1, 1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン（THPE）、1, 3, 5-トリス（4-ヒドロキシフェニル）ベンゼン等の分子中に3個以上のヒドロキシ基を有する多価フェノール等を分岐化剤として少量併用することもできる。

これらの芳香族ジヒドロキシ化合物のなかでも、2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールA）が好ましい。これらの芳香族ジヒドロキシ化合物は、単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。

[0024] 分岐した芳香族ポリカーボネート樹脂を得るには、フロログルシン、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, 4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリス（4-ヒドロキシフェニル）ヘプタン、2, 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-3, 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）エタンなどのポリヒドロキシ化合物、あるいは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、5,7-ジクロルイサチン、5-ブロムイサチンなどを前記芳香族ジヒドロキシ化合物の一部として用いればよく、その使用量は、該芳香族ヒドロキシ化合物に対して0.01~10モル%であり、好ましくは0.1~2モル%である。

[0025] エステル交換法による重合においては、ホスゲンの代わりに炭酸ジエステルがモノマーとして使用される。炭酸ジエステルの代表的な例としては、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート等に代表される置換ジアリールカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-tert-ブチルカーボネート等に代表されるジアルキルカーボネートが挙げられる。これらの炭酸ジエステルは、単独で、又は2種以上を混合して用いることができる。これらのなかでも、ジフェニルカーボネート、置換ジフェニルカーボネートが好ましい。

[0026] また、上記の炭酸ジエステルは、好ましくはその50モル%以下、さらに好ましくは30モル%以下の量を、ジカルボン酸又はジカルボン酸エステルで置換してもよい。代表的なジカルボン酸又はジカルボン酸エステルとしては、テレフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニル等が挙げられる。このようなジカルボン酸又はジカルボン酸エステルで置換した場合には、ポリエステルカーボネートが得られる。

[0027] エステル交換法により芳香族ポリカーボネートを製造する際には、通常、触媒が使用される。その触媒種に制限はないが、一般的にはアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、塩基性ホウ素化合物、塩基性リン化合物、塩基性アンモニウム化合物、アミン系化合物等の塩基性化合物が使用されるが、中でもアルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土類金属化合物が特に好ましい。これらは、単独で使用してもよく、2種類以上を組み合わせで使用してもよい。エステル交換法では、上記重合触媒をp-トルエンスルホン酸エステル等で失活させることが一般的である。

[0028] 芳香族ポリカーボネート樹脂(A)として好ましいものは、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンから誘導される芳香族ポリカーボネー

ト樹脂又は2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンと他の芳香族ジヒドロキシ化合物とから誘導される芳香族ポリカーボネート樹脂が挙げられる。また、難燃性等を付与する目的で、シロキサン構造を有するポリマー又はオリゴマーを共重合させることができる。芳香族ポリカーボネート樹脂(A)は、原料の異なる2種以上の重合体及び/又は共重合体の混合物であってもよく、分岐構造を0.5モル%以下の範囲で含んでいてもよい。

[0029] 芳香族ポリカーボネート樹脂(A)の末端ヒドロキシル基含有量は、成形品の熱安定性、加水分解安定性、色調等に大きな影響を及ぼす。実用的な物性を持たせるためには、芳香族ポリカーボネート樹脂(A)の末端ヒドロキシル基含有量は、通常30~2000ppm、好ましくは100~1500ppm、さらに好ましくは200~1000ppmである。末端ヒドロキシル基含有量を調節する封止末端剤としてはp-tert-ブチルフェノール、フェノール、クミルフェノール、p-長鎖アルキル置換フェノール等を使用することができる。

[0030] 芳香族ポリカーボネート樹脂(A)中の残存モノマー量としては、芳香族ジヒドロキシ化合物が150ppm以下、好ましくは100ppm以下であり、さらに好ましくは50ppm以下である。エステル交換法により合成された場合には、さらに炭酸ジエステル残存量が300ppm以下、好ましくは200ppm以下、さらに好ましくは150ppm以下である。

[0031] 芳香族ポリカーボネート樹脂(A)の分子量は特に制限は無いが、溶媒としてメチレンクロライドを用い、20℃の温度で測定した溶液粘度より換算した粘度平均分子量で、好ましくは10,000~50,000の範囲のものであり、より好ましくは11,000~40,000のものであり、特に好ましくは12,000~30,000の範囲のものである。粘度平均分子量を10,000以上とすることにより、機械的特性がより効果的に発揮され、50,000以下とすることにより、成形加工がより容易になる。

また、本発明で用いる芳香族ポリカーボネート樹脂(A)は、粘度平均分子量の異なる2種以上の芳香族ポリカーボネート樹脂を混合して用いてもよ

く、粘度平均分子量が上記好適範囲外である芳香族ポリカーボネート樹脂を混合して上記分子量の範囲内として用いてもよい。

[0032] [ポリエステル樹脂 (B)]

本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物に用いられるポリエステル樹脂 (B) としては、従来公知の任意のポリエステル樹脂を使用できるが、中でも芳香族ポリエステル樹脂が好ましい。ここで芳香族ポリエステル樹脂とは、芳香環を重合体の連鎖単位に有するポリエステル樹脂を示し、例えば、芳香族ジカルボン酸成分と、ジオール (及び/又はそのエステルやハロゲン化物) 成分とを主成分とし、これらを重縮合して得られる重合体又は共重合体である。

[0033] 芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ビフェニル-2, 2'-ジカルボン酸、ビフェニル-3, 3'-ジカルボン酸、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルメタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルイソプロピリデン-4, 4'-ジカルボン酸、アントラセン-2, 5-ジカルボン酸、アントラセン-2, 6-ジカルボン酸、p-ターフェニレン-4, 4'-ジカルボン酸、ピリジン-2, 5-ジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ダイマー酸等が挙げられる。

[0034] これら芳香族ジカルボン酸成分は、1種又は任意の割合で2種以上を併用してもよく、これら芳香族ジカルボン酸の中では、テレフタル酸が好ましい。尚、本発明の効果を損なわない範囲で、これら芳香族ジカルボン酸と共に、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸、セバシン酸、ダイマー酸等の脂環式ジカルボン酸を併用してもよい。

[0035] ジオール成分としては、脂肪族グリコール類、ポリオキシアルキレングリコール類、脂環式ジオール類、芳香族ジオール類等が挙げられる。

[0036] 脂肪族グリコール類としては、例えばエチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール、オクタジオール、デカンジオール等の炭素数2~20のものが挙げられ、中でも炭素数2~12、特に炭素数2~10の脂肪族グリコール類が好ましい。

[0037] ポリオキシアルキレングリコール類としては、アルキレン基の炭素数が2~4で、複数のオキシアルキレン単位を有するグリコール類、例えば、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ジテトラメチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、トリテトラメチレングリコールなどが挙げられる。

[0038] 脂環式ジオール類としては、例えば1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメチロール、水素化ビスフェノールA等が挙げられる。

また芳香族ジオール類としては、2, 2-ビス-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)プロパン、キシリレングリコール等が挙げられる。

[0039] その他のジオール成分としては上述したジオール類のエステルや、ハロゲン化物、例えばテトラブロモビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールAのアルキレンオキサイド(エチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなど)付加物などのハロゲン化ジオール類が挙げられる。

[0040] これらのジオール成分は、1種又は任意の割合で2種以上を併用してもよい。また少量であれば、分子量400~6000の長鎖ジオール類、例えば、ポリエチレングリコール、ポリ-1, 3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等を用いてもよい。

[0041] 本発明に用いる芳香族ポリエステル樹脂としては、ポリアルキレンテレフタレートが好ましい。ここで、ポリアルキレンテレフタレートとは、アルキレンテレフタレート構成単位を含む樹脂をいい、アルキレンテレフタレート構成単位と他の構成単位との共重合体であってもよい。

[0042] 本発明に用いるポリアルキレンテレフタレートとしては、例えば、ポリブ

チレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリブチレンナフタレート（PBN）、ポリ（シクロヘキサン-1,4-ジメチレン-テレフタレート）、ポリトリメチレンテレフタレート等が挙げられる。

[0043] また、本発明に用いるポリアルキレンテレフタレートとして、上記の他、アルキレンテレフタレート構成単位を主構成単位とするアルキレンテレフタレート共重合体や、ポリアルキレンテレフタレートを主成分とするポリアルキレンテレフタレート混合物が挙げられる。さらに、ポリオキシテトラメチレングリコール（PTMG）等のエラストマー成分を含有又は共重合したのもも用いることができる。

[0044] アルキレンテレフタレートコポリエステルとしては、2種以上のジオール成分とテレフタル酸からなるコポリエステルや、ジオール成分とテレフタル酸、及びテレフタル酸以外のジカルボン酸からなるコポリエステルが挙げられる。ジオール成分を2種以上用いる場合には、上述したジオール成分から適宜選択して決定すればよいが、主構成単位であるアルキレンテレフタレートに共重合されるモノマー単位を、25質量%以内とすることで、耐熱性が良好となるので好ましい。

[0045] 例えば、エチレングリコール／イソフタル酸／テレフタル酸共重合体（イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート）や、1,4-ブタンジオール／イソフタル酸／テレフタル酸共重合体（イソフタル酸共重合ポリブチレンテレフタレート）等の、アルキレンテレフタレート構成単位を主構成単位とする、アルキレンテレフタレートコポリエステルの他に、1,4-ブタンジオール／イソフタル酸／デカンジカルボン酸共重合体等が挙げられ、中でもアルキレンテレフタレートコポリエステルが好ましい。

[0046] 本発明に用いるポリエステル樹脂（B）としては、アルキレンテレフタレートのコポリエステルを用いる場合には、上述のイソフタル酸共重合ポリブチレンテレフタレートや、イソフタル酸共重合ポリエチレンテレフタレート

などが好ましく、特にこれらの内、耐熱性の観点から、イソフタル酸成分が25質量%以内のものが好ましい。

[0047] <ポリブチレンテレフタレート>

ポリエステル樹脂（B）としては、特に、ポリブチレンテレフタレートを用いることが好ましい。ここで、ポリブチレンテレフタレートとは、テレフタル酸単位及び1,4-ブタンジオール単位がエステル結合した構造を有する樹脂をいう。本発明では、ジカルボン酸単位の50モル%以上がテレフタル酸単位であり、ジオール成分の50モル%以上が1,4-ブタンジオール単位であるポリブチレンテレフタレートを用いるのが好ましい。全ジカルボン酸単位中のテレフタル酸単位の割合は、好ましくは70モル%以上、更に好ましくは80モル%以上、特に好ましくは95モル%以上、最適には98モル%以上である。全ジオール単位中の1,4-ブタンジオール単位の割合は、好ましくは70モル%以上、更に好ましくは80モル%以上、特に好ましくは95モル%以上、最適には98モル%以上である。テレフタル酸単位又は1,4-ブタンジオール単位が上記下限以上であると、結晶化速度が適切な範囲であるので、成形性が良好となる。

[0048] 上記した通り、ポリブチレンテレフタレートは、テレフタル酸以外のジカルボン酸単位を含んでいてもよい。テレフタル酸以外のジカルボン酸については特に制限はなく、例えば、フタル酸、イソフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸；などを挙げることができる。これらのジカルボン酸単位は、ジカルボン酸、又は、ジカルボン酸エステル、ジカルボン酸ハライド等のジカルボン酸

誘導体を原料として用いることで、ポリマー骨格に導入できる。

[0049] 上記した通り、ポリブチレンテレフタレートは、1, 4-ブタンジオール以外のジオール単位を含んでいてもよい。1, 4-ブタンジオール以外のジオールについては特に制限はなく、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ジブチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 8-オクタンジオール等の脂肪族ジオール；1, 2-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 1-シクロヘキサジメチロール、1, 4-シクロヘキサジメチロール等の脂環式ジオール；キシリレングリコール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2-ビス(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)スルホン等の芳香族ジオール；等を挙げることができる。

[0050] ポリブチレンテレフタレートは、更に、乳酸、グリコール酸、*m*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフタレンカルボン酸、*p*- $\beta$ -ヒドロキシエトキシ安息香酸などのヒドロキシカルボン酸；アルコキシカルボン酸、ステアリルアルコール、ベンジルアルコール、ステアリン酸、安息香酸、*t*-ブチル安息香酸、ベンゾイル安息香酸などの単官能化合物；トリカルバリル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、没食子酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール等の三官能以上の多官能化合物；などから誘導される単位を含んでいてもよい。

[0051] 本発明に用いるポリブチレンテレフタレートの固有粘度については特に制限はないが、機械的性質の観点から下限値が、成形加工性の観点から上限値が決定されてもよい。ポリブチレンテレフタレートの固有粘度は、0.70~3.0 dl/g であることが好ましく、より好ましくは0.80~1.5 dl/g、特に好ましくは0.80~1.2 dl/g である。固有粘度が、

前記範囲であると、良好な機械的性質を発揮できるとともに、良好な成形加工性が得られる。なお、上記固有粘度の値は、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン/フェノール=1/1（重量比）の混合溶媒を用いて、温度30℃で測定した値である。

本発明では、固有粘度の異なる2種以上のポリブチレンテレフタレートを用いてもよい。

[0052] 本発明に用いるポリブチレンテレフタレートの末端カルボキシル基濃度は、 $120 \text{ eq/Ton}$ 以下であることが好ましく、更に好ましくは $2 \sim 80 \text{ eq/Ton}$ 、特に好ましくは $5 \sim 60 \text{ eq/Ton}$ である。末端カルボキシル基濃度が $120 \text{ eq/Ton}$ 以下であると、耐加水分解性及び流動性が良好になり、また $2 \text{ eq/Ton}$ 以上であるのが、生産性の観点から好ましい。末端カルボキシル基濃度は、ポリブチレンテレフタレートをベンジルアルコールに溶解し、 $0.1 \text{ N (mol/L)}$ の水酸化ナトリウムの水溶液にて滴定して求めることができ、上記値は、 $10^6 \text{ g}$ 当たりのカルボキシル基当量である。

[0053] <ポリエチレンテレフタレート>

ポリエステル樹脂（B）としては、ポリエチレンテレフタレートを用いてもよい。ここで、ポリエチレンテレフタレートとは、全構成繰返し単位に対するテレフタル酸及びエチレングリコールからなるオキシエチレンオキシテレフタロイル単位（以下「ET単位」と称す場合がある。）の比率（以下「ET比率」と称す場合がある。）が好ましくは90当量%以上であるポリエチレンテレフタレート樹脂であり、本発明におけるポリエチレンテレフタレートはET単位以外の構成繰返し単位を10当量%未満の範囲で含んでもよい。本発明におけるポリエチレンテレフタレートは、テレフタル酸又はその低級アルキルエステルとエチレングリコールとを主たる原料として製造されるが、他の酸成分及び/又は他のグリコール成分を併せて原料として用いてもよい。

[0054] テレフタル酸以外の酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレ

ンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-フェニレンジオキシジ酢酸及びこれらの構造異性体、マロン酸、コハク酸、アジピン酸等のジカルボン酸及びその誘導体、p-ヒドロキシ安息香酸、グリコール酸等のオキシ酸又はその誘導体が挙げられる。

[0055] また、エチレングリコール以外のジオール成分としては、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環式グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS等の芳香族ジヒドロキシ化合物誘導体等が挙げられる。

[0056] 上記の様なテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールとを含む原料は、エステル化触媒又はエステル交換触媒の存在下におけるエステル化反応又はエステル交換反応により、ビス( $\beta$ -ヒドロキシエチル)テレフタレート及び/又はそのオリゴマーを形成させ、その後、重縮合触媒及び安定剤の存在下で高温減圧下に溶融重縮合を行ってポリマーとされる。

[0057] エステル化触媒は、テレフタル酸がエステル化反応の自己触媒となるため特に使用する必要はない。また、エステル化反応は、エステル化触媒と後述する重縮合触媒の共存下を実施することも可能であり、また、少量の無機酸等の存在下を実施することができる。エステル交換触媒としては、ナトリウム、リチウム等のアルカリ金属塩、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属塩、亜鉛、マンガン等の金属化合物が好ましく使用されるが、中でも得られるポリエチレンテレフタレートの外観上、マンガン化合物が特に好ましい。

[0058] 重縮合触媒としては、ゲルマニウム化合物、アンチモン化合物、チタン化合物、コバルト化合物、錫化合物等の反応系に可溶性化合物が単独又は組み合わせて使用される。重縮合触媒としては、色調及び透明性等の観点から二

酸化ゲルマニウムが特に好ましい。これらの重縮合触媒には重合中の分解反応を抑制するために安定剤を併用してもよく、安定剤としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類、トリフェニルホスファイト、トリスドデシルホスファイト等の亜リン酸エステル類、メチルアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート酸性リン酸エステル、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸等のリン化合物の1種又は2種以上が好ましい。

[0059] 上記の触媒の使用割合は、全重合原料中、触媒中の金属の重量として、通常1～2000ppm、好ましくは3～500ppmの範囲とされ、安定剤の使用割合は、全重合原料中、安定剤中のリン原子の重量として、通常10～1000ppm、好ましくは20～200ppmの範囲とされる。触媒及び安定剤の供給は、原料スラリー調製時の他、エステル化反応又はエステル交換反応の任意の段階において行うことができる。更に、重縮合反応工程の初期に供給することもできる。

[0060] エステル化反応又はエステル交換反応時の反応温度は、通常240～280℃であり、反応圧力は通常、大気に対する相対圧力として0.2～3kg/cm<sup>2</sup>G(20～300kPa)である。また、重縮合時の反応温度は、通常250～300℃であり、反応圧力は通常、絶対圧力として500～0.1mmHg(67～0.013kPa)である。この様なエステル化又はエステル交換反応及び重縮合反応は、一段で行っても、複数段階に分けて行ってもよい。この様にして得られるポリエチレンテレフタレートは、極限粘度が通常0.45～0.70dl/gであり、常法によりチップ化される。このチップの平均粒径は、通常2.0～5.5mm、好ましくは2.2～4.0mmの範囲とされる。

[0061] 次に、上記の様に溶融重縮合により得られたポリマーは、通常固相重合に供される。固相重合に供されるポリマーチップは、予め固相重合を行う温度より低い温度に加熱して予備結晶化を行った後、固相重合に供されてもよい。この様な予備結晶化は、(a)乾燥状態のポリマーチップを、通常120

～200℃、好ましくは130～180℃の温度で1分間～4時間加熱する方法、(b)乾燥状態のポリマーチップを、水蒸気又は水蒸気含有不活性ガス雰囲気下で、通常120～200℃の温度で1分間以上加熱する方法、(c)水、水蒸気又は水蒸気含有不活性ガス雰囲気下で吸湿させ調湿したポリマーチップを、通常120～200℃の温度で1分間以上加熱する方法等によって行うことができる。ポリマーチップの調湿は、その含水分が通常100～10000ppm、好ましくは1000～5000ppmの範囲となる様に実施される。調湿したポリマーチップを結晶化や固相重合に供することにより、PETに含まれるアセトアルデヒドや微量に含まれる不純物の量を一層低減化することが可能である。

[0062] 固相重合工程は、少なくとも一段からなり、通常190～230℃、好ましくは195～225℃の重合温度、通常1kg/cm<sup>2</sup>G～10mmHg（絶対圧力として200～1.3kPa）、好ましくは0.5kg/cm<sup>2</sup>G～100mmHg（絶対圧力として150～13kPa）の重合圧力の条件下、窒素、アルゴン、二酸化炭素等の不活性ガス流通下で実施される。固相重合時間は、温度が高いほど短時間でよいが、通常1から50時間、好ましくは5～30時間、更に好ましくは10～25時間である。固相重合により得られたポリマーの極限粘度は、通常0.70～0.90dl/gの範囲である。

[0063] 本発明に用いるポリエチレンテレフタレートの固有粘度は、適宜選択して決定すればよいが、通常0.5～2dl/g、中でも0.6～1.5dl/g、特には0.7～1.0dl/gであることが好ましい。固有粘度を0.5dl/g以上、特には0.7dl/g以上とすることで、本発明の樹脂組成物(A)における機械的特性や、滞留熱安定性、耐薬品性、耐湿熱性が向上する傾向にあり好ましい。逆に固有粘度を2dl/g以下、特には1.0dl/g以下とすることで樹脂組成物の流動性が向上する傾向にあり好ましい。

[0064] 本発明において、ポリエチレンテレフタレートの固有粘度は、フェノール

／テトラクロロエタン（重量比1／1）の混合溶媒を使用し、30℃で測定した値である。

[0065] 本発明に用いるポリエチレンテレフタレートの末端カルボキシル基の濃度は、通常1～60eq/Tonであり、中でも3～50eq/Ton、更には5～40eq/Tonであることが好ましい。末端カルボキシル基濃度を60eq/Ton以下とすることで、樹脂組成物の機械的特性が向上する傾向にあり、逆に末端カルボキシル基濃度を1eq/Ton以上とすることで、樹脂組成物の耐熱性、滞留熱安定性や色相が向上する傾向にあり、好ましい。

[0066] なお、ポリエチレンテレフタレートの末端カルボキシル基濃度は、ベンジルアルコール25mLにポリエチレンテレフタレート樹脂0.5gを溶解し、水酸化ナトリウムの0.01モル/Lベンジルアルコール溶液を使用して滴定することにより求めることができる。

[0067] 本発明で用いるポリエチレンテレフタレートは、上述のようなポリエチレンテレフタレートに重縮合触媒の失活処理を施したものであることが好ましい。

即ち、芳香族ポリカーボネート樹脂（A）にポリエステル樹脂（B）を複合化して得られる樹脂組成物は熱安定性が悪く、成形工程においてシリンダー内で高温に保持されることにより、芳香族ポリカーボネート樹脂（A）とポリエステル樹脂（B）とでエステル交換反応を起こし、反応による分解ガスの発生で泡、シルバーと称される成形品の外観不良の原因となる；芳香族ポリカーボネート樹脂（A）の分子量低下により芳香族ポリカーボネート樹脂本来の耐衝撃性、耐熱変形性等が損なわれる；更には、高温下での滞留により芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物の粘度変化が生じることにより射出成形時の成形安定性が損なわれ、成形品のショートショットやバリが発生する；といった問題が起こる。

この滞留熱劣化の問題は、ポリエチレンテレフタレートの製造工程で使用され、製品として提供されるポリエチレンテレフタレート中に含有される重

縮合触媒に起因するものであり、従って、ポリエチレンテレフタレートとして、この重縮合触媒を失活させたポリエチレンテレフタレートを用いることにより、滞留熱劣化を抑制することができる。

[0068] ポリエチレンテレフタレートの重縮合触媒の失活処理方法としては、特に制限はなく、用いた重縮合触媒に応じて従来公知の失活処理を施すことができる。この失活処理方法としては、例えば、以下のような方法が挙げられる。

[0069] 重縮合触媒の失活処理方法 1 : ゲルマニウム触媒の熱水（蒸気）処理

ポリエチレンテレフタレートを熱水（蒸気）処理してポリエチレンテレフタレート中のゲルマニウム触媒を失活させる方法。

具体的には、ポリエチレンテレフタレートを容器に充填し、70～150℃、例えば約100℃の水蒸気をポリエチレンテレフタレートに対して毎時1～100質量%の量で5～6000分間通蒸して、蒸気処理を行った後乾燥する。

ポリエチレンテレフタレートを容器内でポリエチレンテレフタレートの0.3～10重量倍の蒸留水に浸漬させ、次に、ポリエチレンテレフタレート及び蒸留水が入った容器を外部より加熱し、内温を70～110℃にコントロールし、3～3000分間保持して熱水処理を行なった後、脱水し、乾燥する。

上記乾燥は、通常、窒素等の不活性ガス中、120～180℃で3～8時間行われる。

[0070] 重縮合触媒の失活処理方法 2 : チタニウム触媒へのリン化合物添加

ポリエチレンテレフタレートにリン化合物を添加して、ポリエチレンテレフタレート中のチタニウム触媒を失活させる。この場合、リン化合物の添加量は、ポリエチレンテレフタレートの重量を基準としてリン原子換算で7～145ppmの範囲であることが好ましい。リン化合物の添加量がリン原子換算で7ppm以上であると、触媒の失活を十分に行って、目的とする効果を得ることができ、リン化合物の添加量がリン原子換算で145ppm以下

であると、リン化合物自体が粗大凝集粒子となって、外観不良や耐衝撃性の低下といった問題が生じることが防止される。

[0071] なお、添加するリン化合物としては、従来公知のリン酸エステル化合物類や亜リン酸エステル化合物類、そしてホスホネート化合物類等が挙げられる。中でも下記一般式 (II) で表されるホスホネート化合物が好適である。

[0072] 
$$R^1OC(O)XP(O)(OR^2)_2 \quad \dots \quad (II)$$

(一般式 (II) 中、 $R^1$  及び  $R^2$  は炭素数 1~4 のアルキル基、 $X$  は  $-CH_2-$  又は  $-CH(Y)-$  ( $Y$  はフェニル基を示す。) であり、 $R^1$  及び  $R^2$  はそれぞれ同一でも異なってもよい。)

[0073] 上記一般式 (II) で表されるホスホネート化合物の中でも、アルキルホスホネート化合物が好ましく例示され、これらの中でも特にトリエチルホスホノ酢酸が好ましい。これらは 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0074] 上記ポリエチレンテレフタレートの重縮合触媒の失活処理方法は、本発明で採用し得る失活処理の一例であって、本発明に係る失活処理は何ら上記の方法に限定されるものではない。

[0075] 以下において、重縮合触媒の失活処理を施したポリエチレンテレフタレートを「失活 PET」と称し、未処理のポリエチレンテレフタレートを「未処理 PET」と称す。

[0076] 本発明で用いる失活 PET は、上述のようなポリエチレンテレフタレート中の重縮合触媒の失活処理がなされることによって、下記式 (1) で算出される固相重合速度  $K_s$  が  $0.006$  ( $dl/g \cdot hr$ ) 以下、特に  $0.005$  ( $dl/g \cdot hr$ ) 以下、とりわけ  $0.001 \sim 0.004$  ( $dl/g \cdot hr$ ) 程度となったものが好ましい。

$$\text{固相重合速度 } K_s = ([\eta]_s - [\eta]_m) / T \quad \dots \quad (1)$$

ここで、 $[\eta]_s$  は、当該ポリエチレンテレフタレートを窒素気流下  $210^\circ\text{C}$  で 3 時間保持した後の該ポリエチレンテレフタレートの固有粘度 ( $dl/g$ ) であり、 $[\eta]_m$  は、当該ポリエチレンテレフタレートを窒素気流下

210℃で2時間保持した後の該ポリエチレンテレフタレートの固有粘度 ( $d l / g$ ) である。Tは1 (時間) である。即ち、本発明では、窒素気流下210℃にて3時間保持した後の固有粘度を  $[\eta]_s$ 、そして同条件下で2時間保持した後の固有粘度を  $[\eta]_m$  とし、これらの値を用いて、上述した (1) 式により算出した固相重合速度  $K_s$  を、固相重合速度  $K_s$  とした。そしてTは1時間となる。

[0077] 失活PETの固相重合速度  $K_s$  が0.006 ( $d l / g \cdot h r$ ) 以下であると、重縮合触媒の失活処理が十分であり、滞留熱劣化の抑制効果を十分に得ることができる。ただし、固相重合速度  $K_s$  を過度に小さくすることは困難であり、通常0.001 ( $d l / g \cdot h r$ ) 以上である。

[0078] [樹脂成分]

本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物の樹脂成分は、前述の芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) の1種又は2種以上と、上述のポリエステル樹脂 (B) の1種又は2種以上とからなり、本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物は、樹脂成分として、芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) 60~90質量部とポリエステル樹脂 (B) 10~40質量部を合計で100質量部となるように含む。

[0079] 芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) の含有量が上記上限値以下で、ポリエステル樹脂 (B) の含有量が上記下限値以上であることにより、ポリエステル樹脂 (B) を配合することによる耐薬品性の向上効果を十分に得ることができ、芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) の含有量が上記下限値以上で、ポリエステル樹脂 (B) の含有量が上記上限値以下であることにより、芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) 本来の特性が損なわれることなく良好な耐衝撃性や熱安定性等の物性を得ることができる。

[0080] 芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) とポリエステル樹脂 (B) の好ましい含有量は、芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) 65~85質量部に対してポリエステル樹脂 (B) 15~35質量部である (ただし、芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) とポリエステル樹脂との合計で100質量部)。

## [0081] [グラフト共重合体 (C)]

本発明に用いるグラフト共重合体 (C) は、ジエン系ゴムに、(メタ) アクリル酸エステル化合物をグラフト重合させてなるグラフト共重合体であり、(i) 硫黄含有量が 100~1500 ppm、(ii) 平均粒径が 70~240 nm であることを特徴とする。

本発明によれば、このような特定のグラフト共重合体 (C) を芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) 及びポリエステル樹脂 (B) とからなる樹脂成分に所定の割合で配合することにより、耐衝撃性、特に低温耐衝撃性を改善することができる。

[0082] 本発明に用いるグラフト共重合体 (C) 中のジエン系ゴムとしては、ポリブタジエン、(部分) 水添ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、(部分) 水添ポリブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-スチレンブロック共重合体、(部分) 水添ポリブタジエン-スチレンブロック共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ブタジエン-イソブチルアクリレートを主成分とするアクリル系ゴム共重合体等の、ブタジエンと、ブタジエンと共重合し得る 1 種以上のビニル系単量体 (以下、ブタジエンと共重合し得るビニル系単量体を、「共重合性ビニル系単量体」と称す。) との共重合体等のブタジエン系ゴムや、ポリイソブチレン、ポリイソブチレン-スチレン共重合体、ポリイソブチレン-スチレンブロック共重合体等のイソブチレン系ゴム等が挙げられ、なかでもブタジエン系ゴムが好ましい。

[0083] このようなブタジエン系ゴムとしては、なかでも 1, 3-ブタジエン 75~100 質量% と共重合性ビニル系単量体 0~25 質量% を重合又は共重合して得られるもの、特にポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-スチレンブロック共重合体が好ましいが、この共重合体のスチレン含有率が多いと本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物の耐衝撃性が低下する傾向があることから、スチレン含有率は少ないほうが好ましい。

[0084] 本発明に用いるブタジエン系ゴムとしては、1, 3-ブタジエン 80~1

00質量%、好ましくは95～100質量%と、スチレン等の共重合性ビニル系単量体0～20質量%、好ましくは0～5質量%を共重合して得られるポリブタジエン、又はブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-スチレンブロック共重合体などのブタジエン-共重合性ビニル系単量体共重合体などがより好ましく、1,3-ブタジエンの実質的100質量%からなるポリブタジエンが特に好ましい。ここで、1,3-ポリブタジエンの実質的100質量%からなるポリブタジエンとは、ブタジエンのみからなるゴムを意味するが、グラフト共重合体(C)の熱安定性を高める目的や、粒径制御をしやすくするために、微量の他成分を含んでいてもよい。但し、このとき他成分としては、ブタジエン系ゴム中、通常5質量%以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは1質量%以下である。

[0085] なお、本発明に係るグラフト共重合体(C)において、ジエン系ゴムは1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0086] 一方、ジエン系ゴムにグラフト重合させる(メタ)アクリル酸エステル化合物、即ち、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル；フェニルメタクリレート、ナフチルメタクリレート等のアリールメタクリレート；グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等のグリシジル基含有メタクリレート；等が挙げられるが、なかでもメタクリル酸アルキルエステルが好ましく、メチルメタクリレートが最も好ましい。

なお、(メタ)アクリル酸エステル化合物は1種のみを用いてもよく2種以上を用いてもよい。

[0087] また、本発明で用いるグラフト共重合体(C)には、上記の(メタ)アクリル酸エステル化合物のほかに、所望に応じてその他のビニル系単量体がいられなくてもよい。この場合、その他のビニル系単量体は、前述のジエン系ゴムに対してグラフト重合されていてもよく、また、ビニル系単量体同士で重合していてもよく、そのグラフト共重合体(C)中の存在形態には特に制限

はない。その他のビニル系単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル類；メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミド等のマレイミド化合物；マレイン酸、フタル酸、イタコン酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸化合物やそれらの無水物（例えば無水マレイン酸等）；等が挙げられる。

さらに、本発明のグラフト共重合体（C）には、必要に応じてジビニルベンゼン、ジビニルトルエン等の芳香族多官能ビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート等の多価アルコール；トリメタクリル酸エステル、トリアクリル酸エステル、アクリル酸アリル、メタクリル酸アリル等のカルボン酸アリルエステル；ジアリルフタレート、ジアリルセバケート、トリアリルトリアジン等のジ及びトリアリル化合物等の架橋性単量体を併用することもできる。

ただし、後述の如く、これら他のビニル系単量体や架橋性単量体は併用することなく、本発明で用いるグラフト共重合体（C）は、ジエン系ゴムと（メタ）アクリル酸エステル化合物で構成されることが好ましい。

[0088] 本発明に用いるグラフト共重合体（C）における、ジエン系ゴムの含有量は、ジエン系ゴム、（メタ）アクリル酸エステル化合物、必要に応じて用いられるその他の単量体及び架橋性単量体の合計100質量%中、通常50～95質量%であり、好ましくは70～90質量%、より好ましくは75～85質量%である。

ジエン系ゴムの含有量が、上記下限値未満の場合は、本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物の耐衝撃性の低下を招く可能性がある。またジエン系ゴムの含有量が、上記上限値を越える場合もやはり耐衝撃性の低下を招く可能性がある。

[0089] また、ジエン系ゴムにグラフト共重合させる（メタ）アクリル酸エステル化合物は、（メタ）アクリル酸エステル化合物、その他の単量体及び架橋性

単体の合計100質量%中、通常50～100質量%、好ましくは75～100質量%、より好ましくは90～100質量%、特に好ましくは実質的に100質量%であることが好ましい。

(メタ)アクリル酸エステル化合物の含有量が、上記下限値未満の場合は、本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物の耐衝撃性の低下を招く可能性がある。

[0090] また、本発明に用いるグラフト共重合体(C)は、耐衝撃性、成形品の表面外観が向上しやすい点より、ジエン系ゴムをコアとし、(メタ)アクリル酸エステル化合物をシェルとするコア/シェル型グラフト共重合体タイプのもものが好ましい。

[0091] 本発明のグラフト共重合体(C)の製造法については特に制限はなく、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などのいずれの製造方法であってもよく、また共重合の方式は一段グラフトでも多段グラフトであってもよいが、生産性や粒径を制御しやすい点より、乳化重合法が好ましく、多段乳化重合法がより好ましい。この多段乳化重合法としては、例えば、特開2003-261629号公報に記載している重合法が挙げられる。

[0092] 本発明に用いるグラフト共重合体(C)は、硫黄含有量が通常100～1500ppmのものである。硫黄含有量が上記下限値未満の場合は、グラフト共重合体(C)の耐熱性に劣る傾向があり、従って、このグラフト共重合体(C)を配合してなる本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物の耐熱性も劣るものとなることがあり、また上記上限値を超える場合は、目的とする耐衝撃性の改善効果を得ることができず、また、本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物の色相、耐変色性、湿熱安定性が低下する傾向にある。このような観点より、上記硫黄含有量は、200～1000ppmがより好ましく、300～800ppmがさらに好ましく、400～700ppmが最も好ましい。

[0093] 本発明に用いるグラフト共重合体(C)の硫黄含有量は、グラフト共重合体製造時、粉体化の工程において使用される乳化剤、分散剤、重合開始剤、

熱安定剤等に含まれる硫黄が主成分であり、例えば無機硫酸塩、有機スルホン酸塩、メルカプタン化合物、チオエーテル化合物が該当する。

従って、グラフト共重合体製造後、洗浄や粉体化等の後処理工程で上記硫黄含有成分を除去することで上述の範囲の硫黄含有量のグラフト共重合体（C）を得ることができる。

[0094] なお、上記硫黄含有量は、燃焼イオンクロマト法にて求めることができる。具体的には、三菱化学アナリテック社製AQF-100を用いて、温度：900～1000℃、パージガス：酸素600ml/min、燃焼時間：8min、吸収液0.09%過酸化水素水25mlの条件で燃焼させ、ダイオネクス社製ICS-90型イオンクロマト装置にて、カラム：IonPac AS12A、溶離液：2.7mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+0.3mM NaHCO<sub>3</sub>、再生液：15mM H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、流量：1.3ml/min、分析時間：20minの条件で、硫酸イオン（SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）の量を測定し、硫黄（S）の量に換算して求めることができる。

[0095] さらに、本発明に用いるグラフト共重合体（C）は、平均粒径が70～240nmのものである。平均粒径が上記下限値より小さい場合は、本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物の耐衝撃性が不十分となるため好ましくない。また、平均粒径が上記上限値を超える場合は、本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物の高温成形時の耐衝撃性も低下し、さらに初期色相も悪化するため好ましくない。このような観点より、グラフト共重合体（C）の平均粒径は80～220nmがより好ましく、90～190nmがさらに好ましく、100～170nmが特に好ましく、120～160nmが最も好ましい。

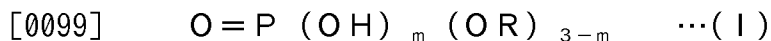
[0096] なお、グラフト共重合体（C）の平均粒径は、重合終了後のグラフト共重合体溶液に対して動的光散乱法にて測定した時の体積平均粒子径D50によって求められる。この測定には例えば日機装社製「マイクロトラック粒度分析計9230UPA」を用いることができる。

[0097] 本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物において、グラフト共

重合体（C）の含有量は、芳香族ポリカーボネート樹脂（A）とポリエステル樹脂（B）よりなる樹脂成分100質量部に対して、通常3質量部以上、好ましくは4質量部以上であり、より好ましくは5質量部以上である。また、樹脂成分100質量部に対して、通常20質量部以下、好ましくは17質量部以下、さらに好ましくは15質量部以下である。グラフト共重合体（C）の含有量が上記下限値より少ない場合は、本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物の耐衝撃性が不十分となる可能性があり、上記上限値を超えても、耐衝撃性、色相の低下を招くため好ましくない。

[0098] [安定剤（D）]

本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物は、更にポリエステル樹脂（B）の加水分解抑制のための安定剤（D）として、下記一般式（I）で表される有機ホスフェート化合物を含有することを特徴とする。



（一般式（I）中、Rはアルキル基またはアリール基であり、それぞれ同一であっても異なってもよい。mは0～2の整数である。）

[0100] 上記一般式（I）中、Rは、好ましくは、炭素原子数1～30のアルキル基または炭素原子数6～30のアリール基であり、より好ましくは、炭素原子数2～25のアルキル基である。また、mは好ましくは1又は2である。

[0101] 安定剤（D）としての上記有機ホスフェート化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0102] 本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物はこのような安定剤（D）を、芳香族ポリカーボネート樹脂（A）とポリエステル樹脂（B）よりなる樹脂成分100質量部に対して、0.005～0.1質量部、好ましくは0.01～0.07質量部含有する。安定剤（D）の含有量が上記下限値未満であっても、上記上限値を超えても、本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物の耐熱性、特に滞留耐熱性が低下するため好ましくない。

[0103] [珪酸塩化合物（E）]

本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物は、更に、タルク、マ

イカ、カオリナイト、セピオライト、アタバルジャイト、モンモリロナイト、ベントナイト、スメクタイトなどの珪酸塩化合物（E）を含有することが好ましく、珪酸塩化合物（E）を含有することにより、ポリエステル樹脂（B）の結晶化を促進して成形サイクルを短縮し、生産性を高めることができる。これらの珪酸塩化合物（E）は1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0104] 珪酸塩化合物（E）としてはタルクが好ましく、その平均粒子径は0.1～30 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、1～20 $\mu\text{m}$ がさらに好ましく、2～10 $\mu\text{m}$ が特に好ましい。なお、ここで、平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定される $D_{50}$ をいい、例えば、島津製作所製「レーザー回折式粒度分布測定装置SALD-2100」を用いて測定される。

[0105] 本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物は、タルク等の珪酸塩化合物（E）は、芳香族ポリカーボネート樹脂（A）とポリエステル樹脂（B）よりなる樹脂成分100質量部に対して0.01～0.5質量部、特に0.05～0.2質量部含有することが好ましい。珪酸塩化合物（E）の含有量が上記下限未満では、珪酸塩化合物（E）を配合したことによる前述の効果を十分に得ることができず、上記上限を超えると耐衝撃性が低下する傾向にある。

[0106] [その他の成分]

本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物は、芳香族ポリカーボネート樹脂（A）、ポリエステル樹脂（B）、グラフト共重合体（C）、安定剤（D）及び珪酸塩化合物（E）のほか、必要に応じて通常のポリカーボネート樹脂組成物に含有される他の種々の添加剤を含有していてもよい。

[0107] 本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物が含有し得る各種添加剤としては、酸化防止剤、離型剤、紫外線吸収剤、染顔料、強化剤、難燃剤、滴下防止剤、耐衝撃性改良剤、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、防菌剤などが挙げられる。これらは2種以上を併用してもよい。

以下、本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物に好適な添加剤の一例について具体的に説明する。

[0108] <離型剤>

離型剤としては、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ンオイルの群から選ばれる少なくとも1種の化合物が挙げられる。

[0109] 脂肪族カルボン酸としては、飽和又は不飽和の脂肪族1価、2価又は3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。これらの中では、好ましい脂肪族カルボン酸は、炭素数6～36の1価又は2価カルボン酸であり、炭素数6～36の脂肪族飽和1価カルボン酸が更に好ましい。係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。

[0110] 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、前記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、飽和又は不飽和の1価又は多価アルコールを挙げることができる。これらのアルコールは、フッ素原子、アリア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1価又は多価の飽和アルコールが好ましく、炭素数30以下の脂肪族飽和1価アルコール又は多価アルコールが更に好ましい。ここで脂肪族とは、脂環式化合物も含有する。係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。

[0111] なお、上記のエステル化合物は、不純物として脂肪族カルボン酸及び／又

はアルコールを含有していてもよく、複数の化合物の混合物であってもよい。

[0112] 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。

[0113] 数平均分子量200～15000の脂肪族炭化水素としては、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 $\alpha$ -オレフィンオリゴマー等が挙げられる。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、これらの炭化水素化合物は部分酸化されていてもよい。これらの中では、パラフィンワックス、ポリエチレンワックス又はポリエチレンワックスの部分酸化物が好ましく、パラフィンワックス、ポリエチレンワックスが更に好ましく、その数平均分子量は、好ましくは200～5000である。これらの脂肪族炭化水素は単一物質であっても、構成成分や分子量が様々なものの混合物であっても、主成分が上記の範囲内であればよい。

[0114] ポリシロキサン系シリコーンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコーンオイル、フェニルメチルシリコーンオイル、ジフェニルシリコーンオイル、フッ素化アルキルシリコーン等が挙げられる。これらは2種類以上を併用してもよい。

[0115] 離型剤を用いる場合、本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物中のその含有量は、芳香族ポリカーボネート樹脂（A）とポリエステル樹脂（B）よりなる樹脂成分100質量部に対し、通常0.05～2質量部、好ましくは0.1～1質量部である。離型剤の含有量が上記下限値以上である

と離型性改善の効果を十分に得ることができ、上記上限値以下であると離型剤の過剰配合による耐加水分解性の低下、射出成形時の金型汚染などの問題を防止することができる。

[0116] <紫外線吸収剤>

紫外線吸収剤の具体例としては、酸化セリウム、酸化亜鉛などの無機紫外線吸収剤の他、ベンゾトリアゾール化合物、ベンゾフェノン化合物、トリアジン化合物などの有機紫外線吸収剤が挙げられる。これらの中では有機紫外線吸収剤が好ましい。特に、ベンゾトリアゾール化合物、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-(オクチロキシ)フェノール、2,2'-(1,4-フェニレン)ビス[4H-3,1-ベンゾキサジン-4-オン]、[(4-メトキシフェニル)-メチレン]-プロパンジオイックアシッドジメチルエステルの群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0117] ベンゾトリアゾール化合物の具体例としては、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が挙げられる。また、その他のベンゾトリアゾール化合物の具体例としては、2-ビス(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-tert-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロ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-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス( $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-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-(2N-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]縮合物などが挙げられる。これらは2種以上を併用してもよい。

[0118] 上記の中では、好ましくは、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-ビス( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、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-(オクチロキシ)フェノール、2,2'-メチレン-ビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2N-ベンゾトリアゾール2-イル)フェノール]である。

[0119] 紫外線吸収剤を用いる場合、本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物中のその含有量は、芳香族ポリカーボネート樹脂(A)とポリエステル樹脂(B)よりなる樹脂成分100質量部に対し、通常0.05~2質量部、好ましくは0.1~1質量部である。紫外線吸収剤の含有量が上記下限値以上であることにより、耐候性の改良効果を十分に得ることができ、上記上限値以下であることにより、モールドデポジット等の問題を確実に防止することができる。

[0120] <染顔料>

染顔料としては、無機顔料、有機顔料、有機染料などが挙げられる。無機顔料としては、例えば、カーボンブラック、カドミウムレッド、カドミウムイエロー等の硫化物系顔料；群青などの珪酸塩系顔料；亜鉛華、弁柄、酸化クロム、酸化チタン、鉄黒、チタンイエロー、亜鉛-鉄系ブラウン、チタンコバルト系グリーン、コバルトグリーン、コバルトブルー、銅-クロム系ブラック、銅-鉄系ブラック等の酸化物系顔料；黄鉛、モリブデートオレンジ等のクロム酸系顔料；紺青などのフェロシアン系顔料が挙げられる。有機顔

料及び有機染料としては、銅フタロシアニンブルー、銅フタロシアニングリーン等のフタロシアニン系染顔料；ニッケルアゾイエロー等のアゾ系染顔料；チオインジゴ系、ペリノン系、ペリレン系、キナクリドン系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、キノフタロン系などの縮合多環染顔料；アンスラキノ系、複素環系、メチル系の染顔料などが挙げられる。これらは2種以上を併用してもよい。これらの中では、熱安定性の点から、カーボンブラック、酸化チタン、シアニン系、キノリン系、アンスラキノ系、フタロシアニン系化合物などが好ましい。

[0121] 染顔料を用いる場合、本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物中のその含有量は、芳香族ポリカーボネート樹脂（A）とポリエステル樹脂（B）よりなる樹脂成分100質量部に対し、通常5質量部以下、好ましくは3質量部以下、更に好ましくは2質量部以下である。染顔料の含有量が5質量部を超える場合は耐衝撃性が十分でない場合がある。

[0122] <難燃剤>

難燃剤としては、ハロゲン化ビスフェノールAのポリカーボネート、ブROM化ビスフェノール系エポキシ樹脂、ブROM化ビスフェノール系フェノキシ樹脂、ブROM化ポリスチレンなどのハロゲン系難燃剤、リン酸エステル系難燃剤、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-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等の有機金属塩系難燃剤、ポリオルガノシロキサン系難燃剤などが挙げられるが、リン酸エステル系難燃剤が特に好ましい。

[0123] リン酸エステル系難燃剤の具体例としては、トリフェニルホスフェート、レゾルシノールビス（ジキシレニルホスフェート）、ハイドロキノビス（ジキシレニルホスフェート）、4, 4'-ビフェノールビス（ジキシレニルホスフェート）、ビスフェノールAビス（ジキシレニルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート）、ハイドロキノビス（ジフェニルホスフェート）、4, 4'-ビフェノールビス（ジフェニルホスフェート）、ビスフェノールAビス（ジフェニルホスフェート）等が挙げられる

。これらは2種以上を併用してもよい。これらの中では、レゾルシノールビス（ジキシレニルホスフェート）、ビスフェノールAビス（ジフェニルホスフェート）が好ましい。

[0124] これらの難燃剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0125] 難燃剤を用いる場合、本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物中のその含有量は、芳香族ポリカーボネート樹脂（A）とポリエステル樹脂（B）よりなる樹脂成分100質量部に対し、通常0.05～30質量部、好ましくは0.1～20質量部、更に好ましくは0.3～15質量部である。難燃剤の含有量が上記下限値以上であることにより十分な難燃性を得ることができ、上記上限値以下であることにより、難燃剤の過剰配合による耐熱性の低下を確実に防止することができる。

[0126] <滴下防止剤>

滴下防止剤としては、例えば、ポリフルオロエチレン等のフッ素化ポリオレフィンが挙げられ、特にフィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンが好ましい。これは、重合体中に容易に分散し、且つ、重合体同士を結合して繊維状材料を作る傾向を示す。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンはASTM規格でタイプ3に分類される。ポリテトラフルオロエチレンは、固体形状の他、水性分散液形態のものも使用可能である。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンとしては、例えば三井・デュポンフロロケミカル社より、「テフロン（登録商標）6J」又は「テフロン（登録商標）30J」として、ダイキン工業社より「ポリフロン（商品名）」として市販されている。これらの滴下防止剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0127] 滴下防止剤を用いる場合、本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物中のその含有量は、芳香族ポリカーボネート樹脂（A）とポリエステル樹脂（B）よりなる樹脂成分100質量部に対し、通常0.1～2質量部、好ましくは0.2～1質量部である。滴下防止剤の配合量が多過ぎると成形

品外観の低下が生じる場合がある。

[0128] <その他の樹脂>

本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物には、芳香族ポリカーボネート樹脂（A）、ポリエステル樹脂（B）及びグラフト共重合体（C）以外の他の樹脂成分やゴム成分が含まれていてもよい。この場合、他の樹脂ないしゴム成分としては、例えば、アクリロニトリルスチレン共重合体、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、ポリスチレン樹脂などのスチレン系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂などのポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリメタクリレート樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などが挙げられるが、これらの他の樹脂ないしゴム成分の含有量は、芳香族ポリカーボネート樹脂（A）とポリエステル樹脂（B）との併用による効果を十分に確保する上で、芳香族ポリカーボネート樹脂（A）とポリエステル樹脂（B）よりなる樹脂成分100質量部に対して30質量部以下とすることが好ましい。

[0129] [芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物の製造方法]

本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物は、芳香族ポリカーボネート樹脂（A）、ポリエステル樹脂（B）、グラフト共重合体（C）、安定剤（D）、必要に応じて用いられる珪酸塩化合物（E）、その他の添加剤を用いて、従来公知の任意の方法を適宜選択して製造することができる。

[0130] 具体的には、芳香族ポリカーボネート樹脂（A）、ポリエステル樹脂（B）、グラフト共重合体（C）、安定剤（D）並びに必要に応じて配合される珪酸塩化合物（E）及びその他の添加剤を、タンブラーやヘンシェルミキサーなどの各種混合機を用い予め混合した後、バンバリーミキサー、ロール、ブラベンダー、単軸混練押出機、二軸混練押出機、ニーダーなどで熔融混練して樹脂組成物を製造することができる。また、各成分を予め混合せずに、又は、一部の成分のみ予め混合してフィーダーを用いて押出機に供給して溶

融混練して樹脂組成物を製造することもできる。

[0131] [MVR]

本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物のMVR（メルトボリュームレート）は、後述の実施例の項に記載される方法で測定された値として、 $10\sim40\text{ cm}^3/10\text{ min}$ 、中でも $15\sim35\text{ cm}^3/10\text{ min}$ であることが好ましい。

[0132] 本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物のMVRが上記上限値以下であることにより、耐衝撃性や耐熱性が良好となり、上記下限値以上であることにより、流動性が良好となり、残留歪みを抑えて、耐薬品性に優れた成形品を得ることができる。

従って、本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物を製造する際には、前述の各成分の配合範囲内で適当なMVRとなるようにその混合割合を適宜調整することが好ましい。

[0133] [芳香族ポリカーボネート系複合樹脂成形品]

本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物から本発明の成形品を製造する方法は、特に限定されるものではなく、熱可塑性樹脂について一般に採用されている成形法、すなわち一般的な射出成形法、超高速射出成形法、射出圧縮成形法、多色射出成形法、ガスアシスト射出成形法、断熱金型を用いた成形法、急速加熱冷却金型を用いた成形法、発泡成形（超臨界流体も含む）、インサート成形、IMC（インモールドコーティング成形）成形法、押出成形法、シート成形法、熱成形法、回転成形法、積層成形法、プレス成形法などを採用することができる。また、各種射出成形法においてはホットランナー方式を用いた成形法を選択することもできる。

[0134] また、本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物を他の熱可塑性樹脂組成物と多色複合成形して複合成形品とすることもできる。

[0135] 本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物は、その優れた流動性により、射出成形、とりわけガスアシスト射出成形による中空成形品の成形に好適である。

## 実施例

[0136] 以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0137] 以下の実施例および比較例において用いた原料成分は次のとおりである。

[0138] <芳香族ポリカーボネート樹脂 (A)>

芳香族ポリカーボネート樹脂 (PC) : 三菱エンジニアリングプラスチックス (株) 製「ユーピロン (登録商標) S-2000」、界面重合法で製造されたビスフェノールA型芳香族ポリカーボネート、粘度平均分子量 : 23,000、末端ヒドロキシル基含有量 : 150 ppm

[0139] <ポリエステル樹脂 (B)>

ポリブチレンテレフタレート (PBT) : 三菱エンジニアリングプラスチックス (株) 製「ノバデュラン (登録商標) 5008」、固有粘度 : 0.85 dl/g、末端カルボキシル基濃度 : 12 eq/Ton

ポリエチレンテレフタレート (PET) : 三菱化学社製「ノバベックスGG501H」、固有粘度 : 0.75 dl/g

[0140] <グラフト共重合体 (C)>

ブタジエン系エラストマー1 : 実質100質量%が1,3-ブタジエンであるポリブタジエンゴムからなるコアと、メチルメタクリレートからなるシェルとからなるコア/シェル型グラフト共重合体、硫黄含有量 : 620 ppm、平均粒径 : 135 nm

[0141] <グラフト共重合体 (C) 以外のエラストマー>

ブタジエン系エラストマー2 : 実質100質量%が1,3-ブタジエンであるポリブタジエンゴムからなるコアと、メチルメタクリレートからなるシェルとからなるコア/シェル型グラフト共重合体、硫黄含有量 : 1790 ppm、平均粒径 : 200 nm

SEBS : クラレプラスチックス社製「セプトン8006」、水添スチレン-ブタジエンブロック共重合体

変性エチレン系エラストマー : 三井・デュポンフロロケミカル社製「エル

バロイAS」、エチレン-*n*-ブチルアクリレート-グリシジンメタクリレート3元共重合体

アクリル系エラストマー：ガンツ化成社製「スタフィロイドMG1011」、アクリル酸アルキル重合体（コア）／アクリロニトリル-スチレン共重合体（シェル）からなるコア／シェル型共重合体

[0142] <安定剤（D）>

有機ホスフェート化合物：アデカ社製「AX71」、前記一般式（I）において、 $R = C_{18}H_{37}$ 、 $m = 1 \sim 3$ の混合物

[0143] <珪酸塩化合物（E）>

タルク：林化成社製「ミクロンホワイト#5000S」、平均粒径 $5 \mu m$

[0144] <離型剤>

離型剤1：コクニスジャパン社製「VPG861」、ペンタエリストールテトラステアレート

離型剤2：日油社製「ユニスターM9676」、ステアリン酸ステアリン

[0145] また、各種物性ないし特性の評価方法は次の通りである。

[0146] <耐衝撃性>

樹脂組成物のペレットを $80^\circ C$ で5時間乾燥させた後、住友重機械工業社製のSG75MII、型締め力75Tを用いて、シリンダー温度 $280^\circ C$ 、金型温度 $80^\circ C$ の条件でISO多目的試験片（3mm）を射出成形した。

得られたISO多目的試験片（3mm）を用い、ISO179に準拠し、 $R = 0.25$ のVノッチを入れ、 $23^\circ C$ の条件で、ノッチ有りシャルピー耐衝撃強度（単位： $kJ/m^2$ ）を測定した。この値を常温耐衝撃性の評価値とする。また、 $-30^\circ C$ の条件で上記と同様にしてノッチ有りシャルピー耐衝撃強度を測定し、この値を低温耐衝撃性の評価値とした。

[0147] <耐熱性>

上記耐衝撃性の評価におけるISO多目的試験片と同様にして、ISO多目的試験片（4mm）を成形サイクル1分で射出成形し、このISO多目的試験片について、ISO75-1及びISO75-2に準拠して荷重1.8

OMP a の条件で荷重たわみ温度を測定した。この値を通常耐熱性の評価値とした。

また、ISO多目的試験片を作成する際に成形サイクルを10分としてISO多目的試験片(4mm)を射出成型し、上記と同様に荷重たわみ温度を測定し、この値を滞留耐熱性の評価値とした。

[0148] <MVR (メルトボリュームレート) >

樹脂組成物のペレットを120℃で4時間以上乾燥した後、ISO1133に準拠して、測定温度300℃、測定荷重1.2kgf(11.8N)の条件で測定した。

[0149] <冷却秒数>

樹脂組成物のペレットを80℃で5時間乾燥させた後、住友重機械工業社製のSG75MII、型締め力75Tを用いて、シリンダー温度280℃、金型温度50℃の条件で箱型成形品(50mm×30mm×30mm)を射出成形した。冷却時間を短くしていき、成形品が正常に金型より離型しなくなる秒数を冷却秒数の評価値とした。

冷却秒数は短い程、成形サイクルを短縮することができ、生産性に優れる。

[0150] [実施例1~20、比較例1~12]

表1に示す各成分を表1に示す割合にて、タンブラーミキサーで均一に混合した後、二軸押出機(日本製鋼所製「TEX30XCT」、L/D=42、バレル数12)を用いて、シリンダー温度260℃、スクリュウ回転数200rpmにてバレル1より押出機にフィードして熔融混練した。熔融混練した組成物を水槽にて急冷し、ペレタイザーを用いてペレット化し、樹脂組成物のペレットを得た。得られた樹脂組成物のペレットを用いて各評価を行い、結果を表1~4に示した。

[0151]

[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
PC	78.86	78.85	77.68	77.67	68.28	68.27	67.59	66.51	66.50	68.27
PBT	21.14	21.15	22.32	22.33	31.72	31.73	32.41	33.49	33.50	
PET										31.73
ブタジエン系イソブタマ-1	5.29	5.29	11.16	11.17	5.29	5.29	7.56	11.16	11.17	5.29
離型剤1	0.32	0.32	0.33	0.34	0.32	0.32	0.32	0.33	0.34	0.32
離型剤2	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
安定剤	0.01	0.05	0.01	0.06	0.01	0.05	0.03	0.01	0.06	0.05
常温耐衝撃性 (kJ/m <sup>2</sup> )	71	78	65	64	70	67	71	69	70	71
低温耐衝撃性 (kJ/m <sup>2</sup> )	66	62	61	58	65	63	67	65	65	72
通常耐熱性 (°C)	95	94	91	90	93	92	92	90	89	93
滞留耐熱性 (°C)	89	88	86	85	88	83	85	85	85	88
MVR (cm <sup>3</sup> /10min)	16	18	16	17	21	22	21	20	22	27
冷却秒数 (秒)	12	12	13	13	13	14	14	14	14	14
配合 (質量部)										
評価結果										

[表2]

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
PC	78.83	78.82	77.65	77.64	68.25	68.24	67.56	66.48	66.46	68.24
PBT	21.17	21.18	22.35	22.36	31.75	31.76	32.44	33.52	33.54	
PET										31.76
ブタジエン系イソスターマー1	5.29	5.29	11.17	11.18	5.29	5.29	7.57	11.17	11.18	5.29
離型剤1	0.32	0.32	0.34	0.34	0.32	0.32	0.32	0.34	0.34	0.32
離型剤2	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
安定剤	0.01	0.05	0.01	0.06	0.01	0.05	0.03	0.01	0.06	0.05
タルク	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
常温耐衝撃性 (kJ/m <sup>2</sup> )	69	67	63	62	68	67	70	69	69	69
低温耐衝撃性 (kJ/m <sup>2</sup> )	65	62	60	58	64	63	65	65	64	70
通常耐熱性 (°C)	95	94	91	90	93	93	92	90	89	94
滞留耐熱性 (°C)	89	88	86	85	88	86	85	85	85	88
MVR (cm <sup>3</sup> /10min)	15	17	15	16	20	21	20	19	21	25
冷却秒数 (秒)	7	7	7	7	8	9	9	9	9	9
配合 (質量部)										
評価結果										

[表3]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
配合 (質量部)	PC	68.27	68.27	68.27	68.27
	PBT	31.73	31.73	31.73	31.73
	ブタジエン系エラストマー2	5.29			
	SEBS		5.29		
	変性エチレン系エラストマー			5.29	
	アクリル系エラストマー				5.29
	離型剤1	0.32	0.32	0.32	0.32
	離型剤2	0.11	0.11	0.11	0.11
	安定剤	0.05	0.05	0.05	0.05
評価結果	常温耐衝撃性 (kJ/m <sup>2</sup> )	53	75	72	77
	低温耐衝撃性 (kJ/m <sup>2</sup> )	45	21	21	16
	通常耐熱性 (°C)	92	91	92	92
	滞留耐熱性 (°C)	83	83	81	83
	MVR (cm <sup>3</sup> /10min)	22	21	21	21
	冷却秒数 (秒)	13	13	13	13

[0154]

[表4]

	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
PC	78.86	78.75	77.68	77.55	68.29	68.12	66.52	66.33
PBT	21.14	21.25	22.32	22.45	31.71	31.88	33.48	33.67
ブタジエン系エラストマー1	5.29	5.31	11.16	11.22	5.29	5.31	11.16	11.22
離型剤1	0.32	0.32	0.33	0.34	0.32	0.32	0.33	0.34
離型剤2	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
安定剤		0.53		0.56		0.53		0.56
常温耐衝撃性 (kJ/m <sup>2</sup> )	68	67	69	67	67	68	69	67
低温耐衝撃性 (kJ/m <sup>2</sup> )	64	63	62	62	63	63	63	61
通常耐熱性 (°C)	90	88	87	86	87	85	85	84
滞留耐熱性 (°C)	82	81	81	79	79	77	75	75
MVR (cm <sup>3</sup> /10min)	17	20	17	19	24	27	22	25
冷却秒数 (秒)	12	12	13	13	13	13	14	14
配合 (質量部)								
評価結果								

本発明のグラフト共重合体（C）に該当するブタジエン系エラストマー 1 以外のエラストマーを用いた比較例 1～4 では、いずれも耐衝撃性、特に低温耐衝撃性が劣る結果となった。

本発明のグラフト共重合体（C）に該当するブタジエン系エラストマー 1 を用いていても、安定剤（D）を用いていない比較例 5, 7, 9, 11 や、安定剤（D）の配合量が多過ぎる比較例 6, 8, 10, 12 では、耐熱性が十分でなく、特に滞留耐熱性が劣る結果となった。

[0156] これに対して、本発明に係るグラフト共重合体（C）であるブタジエン系エラストマー 1 と安定剤（D）を所定の割合で含む実施例 1～20 はいずれも、耐衝撃性、低温耐衝撃性、耐熱性、滞留耐熱性、流動性（成形性）に優れる。特に、タルクを配合した実施例 11～20 では、冷却秒数が短く、生産性にも優れることが分かる。

なお、芳香族ポリカーボネート樹脂（A）に所定の割合でポリエステル樹脂（B）を配合した本発明の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物は、ポリエステル樹脂（B）による耐薬品性の改善効果と、芳香族ポリカーボネート樹脂（A）本来の剛性、寸法安定性等にも優れるものである。

[0157] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

なお、本出願は、2012年4月23日付で出願された日本特許出願（特願2012-097805）に基づいており、その全体が引用により援用される。

## 請求の範囲

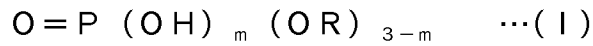
[請求項1] 芳香族ポリカーボネート樹脂 (A) 60～90質量部と、ポリエステル樹脂 (B) 10～40質量部とからなる樹脂成分100質量部に対して、ジエン系ゴムに(メタ)アクリル酸エステル化合物をグラフト重合させてなるグラフト共重合体 (C) 3～20質量部と、安定剤 (D) 0.005～0.1質量部とを含有する芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物であって、

該グラフト共重合体 (C) が、

(i) 硫黄含有量100～1500ppm、

(ii) 平均粒径70～240nm

であり、該安定剤 (D) が、下記一般式 (I) で表される有機ホスフェート化合物であることを特徴とする芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物。



(一般式 (I) 中、Rはアルキル基またはアリール基であり、それぞれ同一であっても異

なっているもよい。mは0～2の整数である。)

[請求項2] 請求項1において、更に珪酸塩化合物 (E) を前記樹脂成分100質量部に対して0.01～0.5質量部含有することを特徴とする芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物。

[請求項3] 請求項2において、前記珪酸塩化合物 (E) がタルクであることを特徴とする芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物。

[請求項4] 請求項1ないし3のいずれか1項において、前記ジエン系ゴムがブタジエン含有率80質量%以上のブタジエン系ゴムであることを特徴とする芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物。

[請求項5] 請求項1ないし4のいずれか1項において、前記グラフト共重合体 (C) は、ジエン系ゴムをコアとし、(メタ)アクリル酸エステル化合物をシェルとするコア/シェル型グラフト共重合体であることを特

徴とする芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物。

[請求項6] 請求項1ないし5のいずれか1項において、該樹脂組成物のペレットを120℃で4時間以上乾燥した後、ISO1133に準拠して、測定温度300℃、測定荷重1.2kgf(11.8N)の条件で測定したメルトボリュームレートが10~40cm<sup>3</sup>/10minであることを特徴とする芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物。

[請求項7] 請求項1ないし6のいずれか1項に記載の芳香族ポリカーボネート系複合樹脂組成物を成形してなる成形品。

[請求項8] 請求項7において、携帯端末筐体であることを特徴とする成形品。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057377

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L69/00(2006.01)i, B29C45/00(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08K5/521(2006.01)i, C08L51/04(2006.01)i, C08L67/02(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)

C08L69/00, B29C45/00, C08K3/34, C08K5/521, C08L51/04, C08L67/02

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.
A	JP 2010-229305 A (Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.), 14 October 2010 (14.10.2010), claims; examples (Family: none)	1-8
A	JP 2008-285529 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 27 November 2008 (27.11.2008), claims; examples (Family: none)	1-8
A	JP 2012-077242 A (Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.), 19 April 2012 (19.04.2012), claims; examples (Family: none)	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  
06 June, 2013 (06.06.13)

Date of mailing of the international search report  
18 June, 2013 (18.06.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/057377

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-048067 A (Teijin Chemicals Ltd.), 24 February 2005 (24.02.2005), claims (Family: none)	1-8
P,A	JP 2012-219177 A (Mitsubishi Engineering- Plastics Corp.), 12 November 2012 (12.11.2012), claims; examples (Family: none)	1-8

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, B29C45/00(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08K5/521(2006.01)i, C08L51/04(2006.01)i, C08L67/02(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. C08L69/00, B29C45/00, C08K3/34, C08K5/521, C08L51/04, C08L67/02

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 1971-2013年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2013年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-229305 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2010.10.14, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2008-285529 A (三菱化学株式会社) 2008.11.27, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2012-077242 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, 特許請求の範囲, 実施例 (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 06.06.2013	国際調査報告の発送日 18.06.2013
--------------------------	--------------------------

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) 松元 洋	4 J	4 1 6 6
	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
A	JP 2005-048067 A (帝人化成株式会社) 2005.02.24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-8
P, A	JP 2012-219177 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2012.11.12, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-8