

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年1月3日(03.01.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/003522 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 59/00 (2006.01) C08K 5/3492 (2006.01)
C08K 3/38 (2006.01) C08K 9/04 (2006.01)
C08K 5/29 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/011792

(22) 国際出願日: 2018年3月23日(23.03.2018)

(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 2017-128502 2017年6月30日(30.06.2017) JP

(71) 出願人: ポリプラスチック株式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.) [JP/JP];
〒1088280 東京都港区港南二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 原科初彦 (HARASHINA Hatsuhiko);
〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP).
勝地広和 (KATSUCHI Hirokazu); 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 正林真之, 外 (SHOBAYASHI Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: POLYACETAL RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリアセタール樹脂組成物

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a polyacetal resin having exceptional mechanical properties such as tensile strength, tensile elongation, bending strength, and impact resistance, especially exceptional creep properties. This is achieved by a polyacetal resin composition containing (B) 1-100 parts by mass of a glass-based inorganic filler surface-treated by at least one selected from blocked isocyanate compounds, polyurethane resins, and silane coupling agents, (C) 0.1-10 parts by mass of a polyfunctional isocyanate compound, (D) 0.001-3 parts by mass of a boric acid compound, and (E) 0.002-10 parts by mass of a triazine derivative having a nitrogen-containing functional group, per (A) 100 parts by mass of a polyacetal resin.

(57) 要約: 引張強さ、引張伸び、曲げ強さ、耐衝撃性等の機械的特性に優れ、特にクリープ特性に優れたポリアセタール樹脂を提供することにある。(A) ポリアセタール樹脂100質量部に対して、(B) ブロック化イソシアネート化合物、ポリウレタン樹脂及びシランカップリング剤から選ばれた少なくとも1種で表面処理されたガラス系無機充填材1質量部~100質量部と、(C) 多官能イソシアネート化合物0.1質量部~10質量部と、(D) ホウ酸化合物0.001質量部~3質量部と、(E) 含窒素官能基を有するトリアジン誘導体0.002質量部~10質量部とを含有するポリアセタール樹脂組成物、によって達成される。

WO 2019/003522 A1

明 細 書

発明の名称： ポリアセタール樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアセタール樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリアセタール樹脂は機械的特性、熱的特性、電気的特性、摺動性、成形性、耐衝撃性、成形品の寸法安定性等において優れた特性を持っており、構造材料や機構部品として電気機器、自動車部品、精密機械部品等に広く使用されている。そして、ポリアセタール樹脂の機械的特性、例えば強度や剛性を向上させるために、ガラス系無機充填材等の強化材を配合することが知られている。

[0003] しかしながら、ポリアセタール樹脂は活性に乏しく、またガラス系無機充填材も活性に乏しいため、単にポリアセタール樹脂にガラス系無機充填材を配合し熔融混練しただけでは両者の密着性は不十分なものとなり、期待するほどの機械的特性の向上が得られない場合が多い。そこで、ポリアセタール樹脂とガラス系無機充填材との密着性を向上させて機械的特性を改良するための各種の方法が提案されている。

[0004] 例えば、ポリアセタール樹脂にガラス系無機充填材とホウ酸化合物とを添加すること、さらに該ガラス系無機充填材を特定のシラン化合物で表面処理すること（特許文献1参照）、ポリアセタール樹脂にポリウレタン系樹脂で表面処理されたガラス系無機充填材を添加すること、さらに亜リン酸を用いてpHを調整すること（特許文献2参照）等が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平09-151298号公報

特許文献2：特開2000-335942号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、これらの手法は、いずれも、ガラス系無機充填材の化学的活性を高め、引張強さ、引張伸び、曲げ強さ等の機械的特性を得るものである。近年、これらの機械的特性に加え、耐衝撃性や、耐久性、とりわけクリープ特性を発揮するポリアセタール樹脂の提供が求められており、従来のポリアセタール樹脂では、クリープ特性等の耐久性の向上の点において、さらなる改良の余地がある。

[0007] 本発明は、以上のような課題を解決するためになされたものであり、その目的は、引張強さ、引張伸び、曲げ強さ、耐衝撃性等の機械的特性に優れ、特にクリープ特性に優れたポリアセタール樹脂を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意研究を重ねた、その結果、ポリアセタール樹脂に対して、特定のガラス系無機充填材と多官能イソシアネート化合物とホウ酸化合物と含窒素官能基を有するトリアジン誘導体とを用いることで、高い機械的特性を維持しつつ、クリープ特性を向上できることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明は以下の通りである。

[0009] 1. (A) ポリアセタール樹脂 100 質量部に対して、
(B) ブロック化イソシアネート化合物、ポリウレタン樹脂及びシランカップリング剤から選ばれた少なくとも 1 種で表面処理されたガラス系無機充填材 1 質量部～100 質量部と、
(C) 多官能イソシアネート化合物 0.1 質量部～10 質量部と、
(D) ホウ酸化合物 0.001 質量部～3 質量部と、
(E) 含窒素官能基を有するトリアジン誘導体 0.002 質量部～10 質量部、
とを含有するポリアセタール樹脂組成物。

[0010] 2. 前記 (C) 多官能イソシアネート化合物が、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレ

ンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート及び2, 6-トリレンジイソシアネートから選ばれた少なくとも1種の化合物である前記1に記載のポリアセタール樹脂組成物。

[0011] 3. 前記(C)多官能イソシアネート化合物が、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート及び2, 6-トリレンジイソシアネートの多量体から選ばれた少なくとも1種の化合物である、前記1に記載のポリアセタール樹脂組成物。

[0012] 4. 前記(C)多官能イソシアネート化合物が、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート及び2, 6-トリレンジイソシアネートの三量体から選ばれた少なくとも1種の化合物である、前記1に記載のポリアセタール樹脂組成物。

[0013] 5. 前記(D)ホウ酸化合物が、オルトホウ酸である、前記1から4いずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。

[0014] 6. 前記(E)含窒素官能基を有するトリアジン誘導体が、メラミン、ベンゾグアナミン及びCTUGアナミンから選ばれた少なくとも1種の化合物である、前記1から5いずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。

7. 前記(B)ガラス系無機充填材が、ガラス繊維、ガラスビーズ、ミルドガラスファイバー及びガラスフレークから選ばれた少なくとも1種のガラス系無機充填材である、前記1から6いずれかに記載のポリアセタール樹脂組成物。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、引張強さ、引張伸び、曲げ強さ、耐衝撃性等の機械的特性に優れ、特に、クリープ特性にも優れたポリアセタール樹脂を提供できる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の具体的な実施形態について、詳細に説明するが、本発明は

、以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

[0017] <ポリアセタール樹脂組成物>

本発明のポリアセタール樹脂組成物は、(A)ポリアセタール樹脂100質量部に対して、

(B)ブロック化イソシアネート化合物、ポリウレタン樹脂及びシランカップリング剤から選ばれた少なくとも1種で表面処理されたガラス系無機充填材1質量部～100質量部と、

(C)多官能イソシアネート化合物0.1質量部～10質量部と、

(D)ホウ酸化合物0.001質量部～3質量部と、

(E)含窒素官能基を有するトリアジン誘導体0.002質量部～10質量部、

とを含有することを特徴とする。

[0018] 本発明では、(A)ポリアセタール樹脂の反応性末端基と(B)ブロック化イソシアネート化合物、ポリウレタン樹脂及びシランカップリング剤から選ばれた少なくとも1種で表面処理されたガラス系無機充填材との複合化反応が、(C)多官能イソシアネート化合物及び(D)ホウ酸化合物及び(E)含窒素官能基を有するトリアジン誘導体の共存による相乗作用で接着性が一層促進され、その結果、クリープ特性を向上させたものと推定している。

[0019] <(A)ポリアセタール樹脂>

本発明の(A)ポリアセタール樹脂は、オキシメチレン基($-\text{CH}_2\text{O}-$)を主たる構成単位とする高分子化合物で、ポリオキシメチレンホモポリマー、又はオキシメチレン基を主たる繰り返し単位とし、これ以外に他の構成単位、例えばエチレンオキサイド、1,3-ジオキサラン、1,4-ブタンジオールホルマール等のコモノマー単位を少量含有するコポリマー、ターポリマー、ブロックポリマーのいずれにてもよい。

[0020] また、ポリアセタール樹脂は、分子が線状のみならずグリシジルエーテル構造を有するコモノマー等を共重合させた分岐、架橋構造を有するものであ

ってもよく、他の有機基を導入した公知の変性ポリオキシメチレンであってもよく、また線状樹脂と分岐、架橋構造を有する樹脂との混合物であってもよい。

[0021] ポリアセタール樹脂は、その重合度に関しても特に制限はなく、溶融成形加工性を有するもの（例えば、190℃、2160g荷重下でのメルトフロー値（MFR）が1.0g/10分以上100g/10分以下）であればよい。

[0022] <（B）ブロック化イソシアネート化合物、ポリウレタン樹脂及びシランカップリング剤から選ばれた少なくとも1種で表面処理されたガラス系無機充填材>

（B）ガラス系無機充填材は、ブロック化イソシアネート化合物、ポリウレタン樹脂及びシランカップリング剤から選ばれた少なくとも1種で表面処理されたものである。ガラス系無機充填材は、複数の化合物で表面処理される場合、それぞれの化合物で表面処理するタイミングの先後は問わない。

[0023] 例えば、ガラス系無機充填材は、ブロック化イソシアネート化合物、ポリウレタン樹脂で表面処理された後に、その他の成分で表面処理されたものであってもよいし、シランカップリング剤で表面処理された後、その他の成分で表面処理されたものであってもよい。

[0024] ガラス系無機充填材が、ブロック化イソシアネート化合物、ポリウレタン樹脂及びシランカップリング剤のいずれかで表面処理されたものであるか否かは、ガラス系無機充填材を含むポリアセタール樹脂組成物を溶剤抽出し、成分を分析することで区別可能である。

[0025] <<ブロック化イソシアネート化合物>>

本発明のブロック化イソシアネート化合物の原料であるイソシアネート化合物としては、一分子中に2つ以上のイソシアネート基を有する多官能のイソシアネート化合物であれば特に制限なく使用できる。

[0026] 例えば、脂肪族及び芳香族のイソシアネート化合物を挙げることができるが、特に、ポリアセタール樹脂との相溶性や適合性の面から、脂肪族イソシ

アネート化合物が好ましい。

特に、2官能性の脂肪族ジイソシアネート、これらのジイソシアネートを多量化したポリイソシアネートであることが好ましい。

[0027] 脂肪族ジイソシアネートとしては、直鎖、分岐、脂環式の化合物が挙げられ、直鎖、分岐したイソシアネートとしては炭素数4以上30以下のものが好ましく、炭素数5以上10以下のものがより好ましい。具体的には、テトラメチレン-1, 4-ジイソシアネート、ペンタメチレン-1, 5-ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート、リジンジイソシアネート等を挙げることができる。

[0028] また、脂環式ジイソシアネートとしては、炭素数8以上18以下のものが好ましく、炭素数10以上15以下のものがより好ましい。

具体的には、イソホロンジイソシアネート、1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等を挙げることができる。

[0029] 芳香族ジイソシアネートとしては、キシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等が挙げられる。

[0030] さらに、ポリイソシアネートとしては、一分子当たり少なくとも2個のイソシアネート基を有する化合物、例えば、トリレンジイソシアネートもしくはジフェニルメタンジイソシアネートの如き、各種の芳香族ジイソシアネート類；m-キシリレンジイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチル-m-キシリレンジイソシアネートの如き、各種のアラルキルジイソシアネート類；ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートもしくはイソホロンジイソシアネートの如き、脂肪族ジイソシアネート類と、多価アルコール類とを付加反応せしめて得られるような、イソシアネート基含有プレポリマー類、前記の各種のジイソシアネート類を環化二量化せしめて得られるような、ウレトジオン環を有するプレポリマー類、前記の各種のジイソシアネート類を環化三量化せしめて得られるような、

イソシアヌレート環を有するプレポリマー類、あるいは前記の各種のジイソシアネート類と、水とを反応せしめて得られるような、ビウレット構造を有するアダクト、ポリイソシアネート等が挙げられる。

[0031] 中でも、得られる組成物の耐衝撃性や耐久性、工業的入手の容易さの点から、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット、環状二量体、又はヘキサメチレンジイソシアネートの環状三量体が好ましい。なお、上記化合物を2種以上併用することもできる。

[0032] また、本発明のブロック化イソシアネート化合物としては、上記イソシアネート化合物の反応基を、周知のブロック化剤で定法によりブロックしたものを、特に限定されることなく使用できる。

[0033] 具体的なブロック化剤としては、例えば、メチルエチルケトオキシム、アセトキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム等のオキシム系ブロック化剤；*m*-クレゾール、キシレノール等のフェノール系ブロック化剤；メタノール、エタノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノエチルエーテル等のアルコール系ブロック化剤； ϵ -カプロラクタム等のラクタム系ブロック化剤；マロン酸ジエチル、アセト酢酸エステル等のジケトン系ブロック化剤；チオフェノール等のメルカプタン系ブロック化剤；チオ尿素等の尿素系ブロック化剤；ジメチルピラゾール等のピラゾール系ブロック化剤；イミダゾール系ブロック化剤；カルバミン酸系ブロック化剤；重亜硫酸塩等を挙げることができるが、これらに特に限定されない。

中でも、ラクタム系ブロック化剤、オキシム系ブロック化剤、ジケトン系ブロック化剤、ピラゾール系ブロック化剤の使用が好ましい。

[0034] 《ポリウレタン樹脂》

本発明に用いるポリウレタン樹脂は、ガラス系無機充填材、特に、チョップドストランドの集束性を向上させるものであり、有機ジイソシアネート、高分子ポリオール、さらに必要により鎖延長剤及び／又は架橋剤とから形成される従来既知のものが好ましく使用でき、エマルジョンやディスパージョ

ン等の水分散状にして用いることが好ましい。

有機ジイソシアネートの好ましい具体例としては、例えば、2, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジベンジルジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、o-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネートが挙げられる。

高分子ポリオールの好ましい具体例としては、例えば、ポリエチレンアジペートジオール、ポリブチレンアジペートジオール、ポリエチレンブチレンアジペートジオール、ポリネオペンチレンアジペートジオール、ポリネオペンチレンテレフタレートジオール、ポリ(ε-カプロラクトン)ジオール、ポリバレロラクトンジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール等のポリエステルポリオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンオキシプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ビスフェノール類のエチレンオキシド及び／又はプロピレンオキシド付加物等のポリエーテルポリオールが挙げられる。

鎖延長剤及び／又は架橋剤としては、数平均分子量が60～500の活性水素含有化合物が好ましく、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチルペンタンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(ヒドロキシエチル)ベンゼン、2, 2-ビス(4, 4'-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン等の2価アルコールや、グリセ

リン、トリメチロールプロパン等の3価アルコールや、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、 α -メチルグルコシド、ソルビトール、ジペンタエリスリトール、グルコース等の4~8価のアルコール等の多価アルコール類、ピロガロール、カテコール、ハイドロキノン等の多価フェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール類、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン等の脂肪族ポリアミン類、イソホロンジアミン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジアミン等の脂環族ポリアミン類、4,4'-ジアミノジフェニルメタン等の芳香族ポリアミン類、キシリレンジアミン等の芳香脂環族ポリアミン類等のポリアミンが挙げられる。

本発明において、イソシアネート成分としては、上記に挙げた有機ジイソシアネートの中でも、トリレンジイソシアネート或いはキシリレンジイソシアネートを用いることが好ましく、また、ポリウレタン樹脂のポリオール成分としては、上記に挙げた高分子ポリオール類の中でも、ポリカプロラクトンジオールが好ましい。そして、トリレンジイソシアネートあるいはキシリレンジイソシアネートと、ポリ(ϵ -カプロラクトン)ジオールで構成されたポリウレタン樹脂を用いたチョップドストランドは、集束性が極めて高いためより好ましい。

[0035] 《シランカップリング剤》

本発明のシランカップリング剤は、官能基を有するもの（例えばビニルアルコキシシラン、エポキシアルコキシシラン、メルカプトアルコキシシラン、アリルアルコキシシラン、アミノシラン等）であれば本発明の効果を発揮することができるが、アミノシランカップリング剤が好ましい。アミノシランカップリング剤とは、一分子中にアルコキシ基が結合した珪素原子と、窒素原子を含有する官能基とを含有している化合物をいう。

[0036] 具体的なアミノシランカップリング剤として、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピ

ルトリメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N, N'-ビス〔3-（トリメトキシシリル）プロピル〕エチレンジアミン、N, N'-ビス〔3-（トリエトキシシリル）プロピル〕エチレンジアミン、N, N'-ビス〔3-（メチルジメトキシシリル）プロピル〕エチレンジアミン、N, N'-ビス〔3-（トリメトキシシリル）プロピル〕ヘキサメチレンジアミン、N, N'-ビス〔3-（トリエトキシシリル）プロピル〕ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。

[0037] 上記アミノシランカップリング剤として、中でも、 γ -アミノ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、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン及びN-（ β -アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリエトキシシランが好ましく挙げられ、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン及び γ -アミノプロピルトリエトキシシランがより好ましく挙げられる。

また、これらのシランカップリング剤は、単独で用いられても二種以上が併用されてもよい。

[0038] 官能基を有する他のシランカップリング剤（例えばビニルアルコキシシラン、エポキシアルコキシシラン、メルカプトアルコキシシラン、アリルアルコキシシラン等）を併用してもよい。

[0039] 《ガラス系無機充填材》

本実施形態に用いられるガラス系無機充填材は、繊維状（ガラス繊維）、粒状（ガラスビーズ）、粒状（ミルドガラスファイバー）、板状（ガラスフレーク）及び中空状の充填材が挙げられ、特に限定されるものではない。

[0040] 取り扱い上、ガラス繊維であって、2 mm～8 mm程度にカットされたチョップドストランドが好適である。また、ガラス繊維の直径としては、通常は5 μ m～15 μ m、好ましくは7 μ m～13 μ mのものが好適に用いられる。

[0041] ブロック化イソシアネートの表面処理量は、ガラス系無機充填材 100 質量部に対して 0.1 質量部～5 質量部であり、好ましくは 0.3 質量部～3 質量部である。

ポリウレタン樹脂の表面処理量は、ガラス系無機充填材 100 質量部に対して 0.1 質量部～5 質量部であり、好ましくは 0.2 質量部～2 質量部である。

シランカップリング剤の表面処理量は、ガラス系無機充填材 100 質量部に対して 0.005 質量部～10 質量部であり、好ましくは 0.01 質量部～5 質量部である。

[0042] (B) ガラス系無機充填材の配合量は、ポリアセタール樹脂 100 質量部に対して 1 質量部～100 質量部であり、好ましくは 5 質量部～80 質量部であり、特に好ましくは 10 質量部～60 質量部である。ガラス系無機充填材の含有量は、成形品のクリープ特性の改善、成形加工容易性から適宜選択される。

[0043] ガラス系無機充填材に表面処理を行う際には、公知の方法を採用することができ、一般的にはブロック化イソシアネート化合物、ポリウレタン樹脂及びシランカップリング剤から選ばれた少なくとも 1 種を、有機溶剤中に溶解した溶液、エマルジョンとして分散、或いは、水中に分散させ使用することが好ましい。

[0044] < (C) 多官能イソシアネート化合物 >

本発明の (C) 多官能イソシアネート化合物としては、一分子中に 2 つ以上のイソシアネート基を有する多官能のイソシアネート化合物であれば特に制限なく使用でき、本発明のブロック化イソシアネート化合物の原料であるイソシアネート化合物を好ましく使用することができる。

[0045] 中でも、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート又は 2, 6-トリレンジイソシアネートの多量体、特に三量体が好ましい。三量体以上で、クリープ特性を急激に向上させることが

できる。なお、上記化合物を2種以上併用することもできる。

多官能イソシアネートの配合量は、ポリアセタール樹脂100質量部に対して、0.1質量部～10質量部であり、好ましくは0.3質量部～3質量部である。

[0046] <(D) ホウ酸化合物>

本発明の(D)ホウ酸化合物としては、種類は特に限定されるものでなく、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸等のいずれであってもよい。中でもオルトホウ酸が好ましい。(D)ホウ酸化合物の配合量は、ポリアセタール樹脂100質量部に対して、0.001質量部～3.0質量部であり、クリープ特性から、好ましくは0.005質量部～0.2質量部である。

[0047] <(E) 含窒素官能基を有するトリアジン誘導体>

本発明の(E)含窒素官能基を有するトリアジン誘導体は、耐クリープ性を向上させるだけでなく、耐熱安定性を高める効果も有している。

本発明に用いられる(E)含窒素官能基を有するトリアジン誘導体としては、具体的には、メラミン、N-ブチルメラミン、N-フェニルメラミン、N, N'-ジフェニルメラミン、N, N'-ジアリルメラミン、N, N', N'-トリフェニルメラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、2, 4-ジアミノ-6-ブチル-sym-トリアジン、アンメリン、2, 4-ジアミノ-6-ベンジルオキシ-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-ブトキシ-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-シクロヘキシル-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-クロロ-sym-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メルカプト-sym-トリアジン、2, 4-ジヒドロキシ-6-アミノ-sym-トリアジン〔別称(アンメリド)〕、1, 1-ビス(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル)メタン、1, 2-ビス(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル)エタン〔別称(サクシノグアナミン)〕、1, 3-ビス(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル)プロパン、1, 4-ビス(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアジニル)ブタン、メチレン化メラミン、エチレンジメラミン、トリ

グアナミン、3, 9-ビス[2-(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアザフェニル)エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン(C T Uグアナミン)、3, 9-ビス[1-(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアザフェニル)メチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、3, 9-ビス[2-(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアザフェニル)-2-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、3, 9-ビス[1-(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアザフェニル)-1, 1-ジメチルメチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、3, 9-ビス[3-(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアザフェニル)-1, 1-ジメチルプロピル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、3, 9-ビス[3-(3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアザフェニル)-2, 2-ジメチルプロピル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、メラミンシアヌレート、エチレンジメラミンシアヌレート、トリグアナミンシアヌレート等である。

[0048] これらのトリアジン誘導体は1種類で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。好ましくはベンゾグアナミン、C T Uグアナミン、メラミンであり、中でもメラミンが特に好ましい。

[0049] 本発明においてかかる(E)含窒素官能基を有するトリアジン誘導体の配合量はポリアセタール樹脂100質量部に対して0.002質量部~10質量部とするのが好ましく、より好ましくは0.01質量部~2質量部、特に好ましくは0.03質量部~1質量部である。

[0050] <その他の添加剤>

本発明のポリアセタール樹脂組成物には、さらにシランカップリング剤以外の公知のカップリング剤で表面処理されたガラス系無機充填材を含有してもよい。カップリング剤は、ガラス系無機充填材を、ポリアセタール樹脂との濡れ性や接着性等を良好なものとするために用いられるものであって、例えば、チタネート系、アルミニウム系、クロム系、ジルコニウム系、ボラン

系カップリング剤等がある。

[0051] また、本発明の目的とする成形品の性能を大幅に低下させないような範囲であるならば、ガラス系無機充填材以外の公知の無機、有機、及び金属等の繊維状、板状、粉粒状等の充填材を1種又は2種以上複合させて配合することも可能である。このような充填材の例としては、タルク、マイカ、ウォラストナイト、炭素繊維等が挙げられるが、何らこれらに限定されるものではない。

[0052] さらに公知の各種安定剤・添加剤を配合し得る。安定剤としては、ヒンダードフェノール系化合物、アルカリ或いはアルカリ土類金属の水酸化物、カルボン酸塩等のいずれか1種又は2種以上を挙げることができる。添加剤としては、熱可塑性樹脂に対する一般的な添加剤、例えば染料、顔料等の着色剤、滑剤、核剤、離型剤、帯電防止剤、界面活性剤のいずれか1種又は2種以上を挙げることができる。

[0053] <ポリアセタール樹脂組成物の製造方法>

本発明のポリアセタール樹脂組成物の製造は、従来の樹脂組成物製造法として一般に用いられる公知の方法により容易に製造される。例えば各成分を混合した後、1軸又は2軸の押出機により練込み押出しして、ペレットを調製し、しかる後、成形する方法、一旦組成の異なるペレット（マスターバッチ）を調製し、そのペレットを所定量混合（希釈）して成形に供し、成形後に目的組成の成形品を得る方法等、いずれも使用できる。

[0054] また、ポリアセタール樹脂組成物の製造において、基体であるポリアセタール樹脂の一部又は全部を粉碎し、これとその他の成分を混合した後、押出等を行うことは添加物の分散性を良くする上で好ましい方法である。

実施例

[0055] 以下、実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に何ら限定されるものではない。なお、特に記載のない限り、各評価は23℃、55%RHの環境下で行った。

[0056] <ポリアセタール樹脂組成物の製造>

(A) ポリアセタール樹脂 100 質量部に、(B) ガラス系無機充填材、(C) 多官能イソシアネート化合物、(D) ホウ酸化合物及び(E) 含窒素官能基を有するトリアジン誘導体を、表 1 及び 2 に示す量で配合し、シリンダー温度 200℃の押出機で熔融混練し、実施例及び比較例に係るペレット状のポリアセタール樹脂組成物を製造した。

使用した各種材料は次のとおりである。

[0057] [(A) ポリアセタール樹脂]

(A1) ポリアセタール樹脂(トリオキサン 96.7 質量%と 1,3-ジオキソラン 3.3 質量%とを共重合させてなるポリアセタール共重合体(メルトインデックス(190℃, 荷重 2160g で測定): 9g/10min))

[0058] [(B) 表面処理されたガラス系無機充填材 100 質量部]

(B1) ポリウレタン樹脂(キシリレンジイソシアネートとポリカプロラクトンジオールとの反応物) 0.8 質量部、シランカップリング剤(γ -アミノプロピルトリエトキシシラン) 0.02 質量部で表面処理された直径 13 μm のチョップドストランド。

(B2) ポリウレタン樹脂(トリレンジイソシアネートとポリカプロラクトンジオールとの反応物) 0.8 質量部、シランカップリング剤(γ -アミノプロピルトリエトキシシラン) 0.02 質量部で表面処理された直径 10 μm のチョップドストランド。

(B3) ポリウレタン樹脂(キシリレンジイソシアネートとポリカプロラクトンジオールとの反応物) 0.3 質量部、シランカップリング剤(γ -アミノプロピルトリエトキシシラン) 0.02 質量部、メチルエチルケトオキシムでブロックされたヘキサメチレンジイソシアネートのブロック化イソシアネート 1.2 質量部で表面処理された直径 10 μm のチョップドストランド。

(B4) ポリウレタン樹脂(トリレンジイソシアネートとポリカプロラクトンジオールとの反応物) 0.7 質量部で表面処理された直径 10 μm のチョ

ップドストランド。

(B5) メチルエチルケトオキシムでブロックされたヘキサメチレンジイソシアネート三量体のブロック化イソシアネート1, 2質量部で表面処理された直径10 μ mのチョップドストランド。

[ガラス系無機充填材の表面処理法]

ブロック化イソシアネート化合物、ポリウレタン樹脂(エマルジョン)、シランカップリング剤から選ばれた少なくとも1種を単独または併用混合してガラス系無機充填材の表面処理剤を得た。この表面処理剤をガラス系無機充填材に塗布、乾燥して表面処理されたガラス系無機充填材を得た。さらに、ガラス系無機充填材がガラス繊維である場合、ガラス繊維束を長さ3mmに切断し、チョップドストランドを調製した。

また、ガラス系無機充填材(B3)は、ポリウレタン樹脂(エマルジョン)とシランカップリング剤で1次表面処理したチョップドストランドに、さらに、ブロック化イソシアネートを2次的に塗布・乾燥して調製した。

[0059] [(C) 多官能イソシアネート化合物]

(C1) イソホロンジイソシアネート三量体

(エボニック社製 VESTANAT T1890/100)

(C2) 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

[(D) ホウ酸化合物]

(D) オルトホウ酸

[(E) 含窒素官能基を有するトリアジン誘導体]

(E1) メラミン

(E2) ベンゾグアナミン

(E3) CTUグアナミン

[0060] <物性評価>

実施例及び比較例に係るペレット状の組成物から射出成形機を用い、試験片を成形した。そして、ISO527-1, 2に準拠した引張強さ・引張伸び、ISO178に準拠した曲げ強さ、ISO179-1eAに準拠したシ

シャルピー衝撃強さ（ノッチ付、23℃）の測定を実施した。

<耐クリープ性評価>

ISO 3167に準拠した引張試験片を用い、クリープ試験機で高温高荷重条件として大気中80℃、40MPaの荷重を掛け、試験片が破断するまでの時間を測定した。

評価結果を表1及び2に示す。組成における単位は、質量部である。

[0061] [表1]

			実施例								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
組成 (質量部)	(A)ポリアセタール樹脂	(A1)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	(B)ガラス系無機充填材	(B1)	35			35	35		35		
		(B2)		35				35			
		(B3)			35						
		(B4)								35	
		(B5)									35
	(C)多官能イソシアネート化合物	(C1)	1.5	1.5	1.5		1.5	1.5		1.5	1.5
		(C2)				1.0			1.5		
	(D)ホウ酸化合物	(D1)	0.03	0.05	0.05	0.03	0.05	0.05	0.03	0.05	0.05
	(E)トリアジン誘導体	(E1)	0.2	0.3	0.2	0.1			0.2	0.2	0.2
(E2)						0.3					
(E3)							0.3				
評価	物性	引張強さ (MPa)	141	143	148	135	138	136	138	138	145
		引張伸び (%)	2.9	3.0	3.8	2.6	2.8	2.8	2.7	2.8	3.5
		曲げ強さ (MPa)	206	207	214	184	200	198	196	200	210
		シャルピー 衝撃強さ (kJ/m ²)	8.5	8.7	9.6	7.5	7.8	7.7	7.7	7.9	8.9
	耐クリープ性	破断時間 (hr)	185	190	251	140	145	137	145	158	212

[表2]

			比較例						
			1	2	3	4	5	6	7
組成 (質量部)	(A)ポリアセタール樹脂	(A1)	100	100	100	100	100	100	100
	(B)ガラス系無機充填材	(B1)	35	35	35	35	35	35	
		(B2)							
		(B3)							35
		(B4)							
		(B5)							
	(C)多官能イソシアネート化合物	(C1)	1.5	1.5	1.5				
		(C2)							
	(D)ホウ酸化合物	(D1)		0.03		0.03		0.03	0.05
	(E)トリアジン誘導体	(E1)			0.2		0.2	0.2	0.2
(E2)									
(E3)									
評価	物性	引張強さ (MPa)	103	109	120	73	75	78	135
		引張伸び (%)	1.9	2.0	2.3	1.3	1.3	1.4	3.1
		曲げ強さ (MPa)	158	160	184	101	105	106	200
		シャルピー 衝撃強さ (kJ/m ²)	5.2	5.3	5.8	4.4	4.6	4.8	7.6
	耐クリープ性	破断時間 (hr)	24	28	41	< 5	< 5	< 5	184

[0062] 表1及び2から、本発明においては機械的特性及びクリープ特性が改善されることが明らかである。

請求の範囲

- [請求項1] (A) ポリアセタール樹脂 100質量部に対して、
(B) ブロック化イソシアネート化合物、ポリウレタン樹脂及びシランカップリング剤から選ばれた少なくとも1種で表面処理されたガラス系無機充填材 1質量部～100質量部と、
(C) 多官能イソシアネート化合物 0.1質量部～10質量部と、
(D) ホウ酸化合物 0.001質量部～3質量部と、
(E) 含窒素官能基を有するトリアジン誘導体 0.002質量部～10質量部と
を含有するポリアセタール樹脂組成物。
- [請求項2] 前記(C) 多官能イソシアネート化合物が、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート及び2,6-トリレンジイソシアネートから選ばれた少なくとも1種の化合物である請求項1に記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [請求項3] 前記(C) 多官能イソシアネート化合物が、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート及び2,6-トリレンジイソシアネートの多量体から選ばれた少なくとも1種の化合物である、請求項1に記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [請求項4] 前記(C) 多官能イソシアネート化合物が、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート及び2,6-トリレンジイソシアネートの三量体から選ばれた少なくとも1種の化合物である、請求項1に記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [請求項5] 前記(D) ホウ酸化合物が、オルトホウ酸である、請求項1から4

いずれかの項記載のポリアセタール樹脂組成物。

[請求項6] 前記（E）含窒素官能基を有するトリアジン誘導体が、メラミン、ベンゾグアナミン及びC T Uグアナミンから選ばれた少なくとも1種の化合物である、請求項1から5いずれかの項記載のポリアセタール樹脂組成物。

[請求項7] 前記（B）ガラス系無機充填材が、ガラス繊維、ガラスビーズ、ミルドガラスファイバー及びガラスフレークから選ばれた少なくとも1種のガラス系無機充填材である、請求項1から6いずれかの項記載のポリアセタール樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/011792

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L59/00 (2006.01) i, C08K3/38 (2006.01) i, C08K5/29 (2006.01) i, C08K5/3492 (2006.01) i, C08K9/04 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08L59, C08K3, C08K5, C08K9

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 2014-148637 A (POLYPLASTICS CO.) 21 August 2014, claims, paragraphs [0022], [0045] & WO 2014/119394 A1 & CN 104995254 A	1-7
Y	JP 9-151298 A (POLYPLASTICS CO.) 10 June 1997, claims, paragraph [0005], examples & US 5777019 A, claims, column 2, examples & EP 765910 A2 & KR 10-0196682 B & CN 1152588 A & MX 9604468 A	1-7
Y	JP 9-176443 A (POLYPLASTICS CO.) 08 July 1997, claims, examples (Family: none)	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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
07.05.2018

Date of mailing of the international search report
29.05.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/011792

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-534301 A (TICONA GMBH) 18 December 2014, claims, paragraphs [0057]-[0059], [0093]-[0101], [0130], examples & US 2013/0102718 A1, claims, paragraphs [0076]-[0081], [0126]-[0135], [0165]-[0171], examples & WO 2013/053914 A1 & EP 2581408 A1 & CN 103946292 A	1-7
Y	US 2014/0179865 A1 (TICONA GMBH) 26 June 2014, claims, paragraphs [0103], [0081]-[0083], [0135], examples & WO 2014/097270 A1	1-7
Y	JP 3-79631 A (ASAHI FIBER GLASS CO., LTD.) 04 April 1991, claims, page 2, lower right column, line 18 to page 3, upper left column, example 1 (Family: none)	1-7
A	JP 60-40150 A (CELANESE CORPORATION) 02 March 1985, claims & US 4469842 A, claims & EP 135248 A3	1-7
A	WO 2008/078572 A1 (POLYPLASTICS CO.) 03 July 2008, claims & US 2010/0093901 A1, claims & EP 2098569 A1 & CN 101568595 A	1-7
A	JP 2000-335942 A (NITTO BOSEKI CO., LTD.) 05 December 2000, claims (Family: none)	1-7
P, A	JP 2017-179265 A (POLYPLASTICS CO.) 05 October 2017, claims & WO 2017/169120 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L59/00(2006.01)i, C08K3/38(2006.01)i, C08K5/29(2006.01)i, C08K5/3492(2006.01)i,
C08K9/04(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. C08L59, C08K3, C08K5, C08K9

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 2014-148637 A (ポリプラスチック株式会社) 2014.08.21, 特許請求の範囲、[0022][0045] & WO 2014/119394 A1 & CN 104995254 A	1-7
Y	JP 9-151298 A (ポリプラスチック株式会社) 1997.06.10, 特許請求の範囲、[0005]、実施例 & US 5777019 A(Claims, Column2, Examples) & EP 765910 A2 & KR 10-0196682 B & CN 1152588 A & MX 9604468 A	1-7
Y	JP 9-176443 A (ポリプラスチック株式会社) 1997.07.08, 特許請	1-7

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

07.05.2018

国際調査報告の発送日

29.05.2018

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)

渡辺 陽子

4 J

9279

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
	求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	
Y	JP 2014-534301 A (ティコナ ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2014. 12. 18, 特許請求の範囲、 [0057]-[0059][0093]-[0101][0130]、実施例 & US 2013/0102718 A1 (Claims, [0076]-[0081][0126]-[0135][0165]-[0171], Example) & WO 2013/053914 A1 & EP 2581408 A1 & CN 103946292 A	1 - 7
Y	US 2014/0179865 A1 (TICONA GMBH) 2014. 06. 26, Claims, [0103][0081]-[0083][0135], Examples & WO 2014/097270 A1	1 - 7
Y	JP 3-79631 A (旭ファイバーグラス株式会社) 1991. 04. 04, 特許請 求の範囲、2 頁右下欄 1 8 行 - 3 頁左上欄、実施例 1 (ファミリー なし)	1 - 7
A	JP 60-40150 A (セラニーズ・コーポレーション) 1985. 03. 02, 特許 請求の範囲 & US 4469842 A (Claims) & EP 135248 A3	1 - 7
A	WO 2008/078572 A1 (ポリプラスチックス株式会社) 2008. 07. 03, 請 求の範囲 & US 2010/0093901 A1 (Claims) & EP 2098569 A1 & CN 101568595 A	1 - 7
A	JP 2000-335942 A (日東紡績株式会社) 2000. 12. 05, 特許請求の範 囲 (ファミリーなし)	1 - 7
P A	JP 2017-179265 A (ポリプラスチックス株式会社) 2017. 10. 05, 特 許請求の範囲 & WO 2017/169120 A1	1 - 7