

(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
2017年1月19日(19.01.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/010364 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 81/02 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)
B29C 45/00 (2006.01) C08K 5/13 (2006.01)
B29C 45/34 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/069984
- (22) 国際出願日: 2016年7月6日(06.07.2016)
- (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 2015-138843 2015年7月10日(10.07.2015) JP
- (71) 出願人: ポリプラスチック株式会社 (POLY-PLASTICS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目18番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 立堀 良祐 (TACHIBORI, Ryosuke); 〒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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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: POLYARYLENE SULFIDE RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR REDUCING DIE-ADHERING SUBSTANCES USING SAME

(54) 発明の名称: ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物及びそれを用いた金型付着物の低減方法

(57) Abstract: Provided are a polyarylene sulfide resin composition which allows significant reduction in die-adhering substances during molding not only in a gas vent but also in a cavity even when injection molding is performed at a high die temperature within the range of 130-180°C, and a method for reducing die-adhering substances using the polyarylene sulfide resin composition. The polyarylene sulfide resin composition according to the present invention contains (A) a polyarylene sulfide resin, (B) an epoxy group-containing olefin copolymer, and (C) an antioxidant, wherein the antioxidant (C) contains a phenol-based antioxidant, and does not contain a thioether-based antioxidant or a phosphorus-based antioxidant.

(57) 要約: 130°C~180°Cの範囲の高い金型温度で射出成形を行う場合でも、ガスベントにおいてのみならずキャビティにおいても、成形時の金型付着物を顕著に低減できるポリアリーレンサルファイド樹脂組成物、及びそれを用いた金型付着物の低減方法を提供する。本発明に係るポリアリーレンサルファイド樹脂組成物は、(A)ポリアリーレンサルファイド樹脂と、(B)エポキシ基含有オレフィン系共重合体と、(C)酸化防止剤とを含有し、前記(C)酸化防止剤は、フェノール系酸化防止剤を含有し、チオエーテル系酸化防止剤及び燐系酸化防止剤を含有しない。



WO 2017/010364 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリアリールサルファイド樹脂組成物及びそれを用いた金型付着物の低減方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアリールサルファイド樹脂組成物及びそれを用いた金型付着物の低減方法に関する。

背景技術

[0002] ポリフェニールサルファイド（以下「PPS」ともいう。）樹脂に代表されるポリアリールサルファイド（以下「PAS」ともいう。）樹脂は、高い耐熱性、機械的物性、耐化学薬品性、寸法安定性、及び難燃性を有している。このため、PAS樹脂は、電気・電子機器部品材料、自動車機器部品材料、及び化学機器部品材料等に広く使用されている。PAS樹脂は、特に、高い環境温度下で使用される部品の材料として使用されている。

[0003] また、PAS樹脂を含む種々の組成物が提案されている。具体的には、PAS樹脂とともに、 α -オレフィンと α , β -不飽和酸のグリシジルエステルとを主成分とするオレフィン系共重合体を含む組成物（例えば、特許文献1）、PAS樹脂とともに、エチレンと炭素数5以上の α -オレフィンとのオレフィン系共重合体を含む組成物（例えば、特許文献2）が知られている。

[0004] 特許文献1及び2に記載の樹脂組成物は高低温衝撃特性に優れる。しかし、上記のオレフィン系共重合体等の熱可塑性エラストマーは高温で熱劣化を生じやすい。このため、熱可塑性エラストマーを含む特許文献1及び2に記載される樹脂組成物を用いた場合、成形時に多量のモールドデポジット（MD）が発生しやすいという新たな問題を生じる。なお、モールドデポジットとは、成形における金型への付着物である。

[0005] モールドデポジットの問題を解決する方法として、PAS樹脂と特定のオ

レフィン系共重合体に更に特定の酸化防止剤を配合する方法（特許文献3参照）が知られている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2000-263586号公報
特許文献2：特開2002-179914号公報
特許文献3：特開平10-279802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3では、上記の方法により、モールドデポジットの問題を解決できるとされている。しかしながら、本発明者らの検討によれば、従来は、金型のガスベントにおけるモールドデポジットしか着目されていなかったことが分かった。

また、特許文献3の実施例に記載されるように、特許文献3においてモールドデポジットの低減が確認されているのは、金型温度80℃での場合である。

しかし、本発明者らの検討によれば、特許文献3に記載されるPAS樹脂組成物を130℃～180℃程度の高温の金型温度で射出成形をする場合、ガスベントでのモールドデポジットを抑制できても、金型のキャビティでのモールドデポジットを抑制しにくいことが分かった。

以上の通り、本発明者らの検討により、実際に、従来のPAS樹脂組成物を用いた場合、特に130℃～180℃の金型温度で射出成型を行う場合に、金型のガスベントにおけるモールドデポジットを低減できても、キャビティにおけるモールドデポジットの低減が困難であることが判明した。

- [0008] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、その目的は、130℃～180℃の範囲の高い金型温度で射出成形を行う場合でも、ガスベントにおいてのみならずキャビティにおいても、成形時の金型付着物を顕

著に低減できるポリアリーレンサルファイド樹脂組成物、及びそれを用いた金型付着物の低減方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、酸化防止剤として、フェノール系酸化防止剤を含有し、チオエーテル系酸化防止剤及び燐系酸化防止剤を含有しないポリアリーレンサルファイド樹脂組成物により、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。より具体的には、本発明は以下のものを提供する。
- [0010] (1) (A) ポリアリーレンサルファイド樹脂と、(B) エポキシ基含有オレフィン系共重合体と、(C) 酸化防止剤とを含有し、前記(C) 酸化防止剤は、フェノール系酸化防止剤を含有し、チオエーテル系酸化防止剤及び燐系酸化防止剤を含有しないポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。
- [0011] (2) 前記(B) エポキシ基含有オレフィン系共重合体が、 α -オレフィン由来の構成単位と α , β -不飽和酸のグリシジルエステル由来の構成単位とを含むオレフィン系共重合体である(1)に記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。
- [0012] (3) 前記フェノール系酸化防止剤が、水酸基とtert-ブチル基とで置換されたフェニル基を有する(1)又は(2)に記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。
- [0013] (4) 前記フェノール系酸化防止剤は、フェノール性水酸基が結合する炭素原子に対し、オルト位の2個の炭素原子及びメタ位の2個の炭素原子の内の2個以上の炭素原子に、tert-ブチル基が結合している少なくとも1個の構造を有する(3)に記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。
- [0014] (5) 前記フェノール系酸化防止剤は、フェノール性水酸基が結合する炭素原子に対し、オルト位の2個の炭素原子の両方に、tert-ブチル基が結合している少なくとも1個の構造を有する(3)又は(4)に記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。

- [0015] (6) 更に、(D) 無機充填材を含む(1)から(5)のいずれかに記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。
- [0016] (7) 金型温度130℃～180℃での射出成形に用いられる、(1)から(6)のいずれかに記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。
- [0017] (8) キャビティとガスベントとを備える金型を用いて成形材料を射出成形する際の金型付着物の低減方法であって、
前記成形材料として、(1)から(7)のいずれかに記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物を用いる低減方法。
- [0018] (9) 前記金型付着物が前記キャビティの壁面上の付着物を含み、キャビティの壁面上の付着物を低減させる(8)に記載の低減方法。
- [0019] (10) 前記射出成形が、金型温度130℃～180℃で行われる、請求項8又は9に記載の低減方法。
- [0020] (11) キャビティとガスベントとを備える金型を用いて、金型温度130～180℃で、(1)から(7)のいずれかに記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物を成形する成形工程を有し、この成形工程を連続して1000回以上繰り返す、成形体の製造方法。

発明の効果

- [0021] 本発明によれば、130℃～180℃の範囲の高い金型温度で射出成形を行う場合でも、ガスベントにおいてのみならずキャビティにおいても、成形時の金型付着物を顕著に低減できるポリアリーレンサルファイド樹脂組成物、及びそれを用いた金型付着物の低減方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0022] [図1]実施例において金型付着物の評価を行った際に製造した成形体の模式図(上側：上面図、下側：側面図)を示す。

発明を実施するための形態

- [0023] 以下、本発明の実施形態について説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されない。

- [0024] <樹脂組成物>

本発明に係るポリアリーレンサルファイド樹脂組成物は、(A)ポリアリーレンサルファイド樹脂と、(B)エポキシ基含有オレフィン系共重合体と、(C)酸化防止剤とを含有し、前記(C)酸化防止剤は、フェノール系酸化防止剤を含有し、チオエーテル系酸化防止剤及び燐系酸化防止剤を含有しない。

なお、本願明細書において「樹脂組成物」と記載する場合、特段説明が無い限り、本発明に係るポリアリーレンサルファイド樹脂組成物を意味する。

[0025] 従来、ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物に、酸化防止剤として、フェノール系酸化防止剤とチオエーテル系酸化防止剤及び／又は燐系酸化防止剤とを組み合わせることで配合することにより、モールドデポジットの問題を解決できるとされていた。しかし、本発明者らがガスベントとキャビティとを区別して金型付着物の量を測定したところ、従来のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物は、成形時に、ガスベントの壁面上の付着物を低減できても、キャビティの壁面上の付着物を低減しにくいことが判明した。

この問題は、130℃～180℃の範囲の高い金型温度で射出成形を行う場合において顕著である。

[0026] 本発明に係る樹脂組成物は、130℃～180℃の範囲の高い金型温度で射出成形を行う場合でも、ガスベントにおいてのみならずキャビティにおいても、成形時の金型付着物を顕著に低減できる。そのため、得られる成形体では、キャビティの壁面上の付着物に起因する表面の不具合が生じにくい。

よって、本発明に係る樹脂組成物を用いることにより、金型温度によらず、高品質の成形体を効率よく製造できる。本発明に係る樹脂組成物は、金型温度130℃～180℃での射出成形に特に好適に用いられる。

また、ガスベントの壁面上の付着物も低減されているので、ガスベントが狭まったり詰まったりしにくい。このため、成形時に、長期にわたって良好にガスを排出しやすい。その結果として、成形体の焼けや金型の劣化が生じにくい。

なお、キャビティとは、金型内部における樹脂が充填される空間全体を指

す。

以下、樹脂組成物に含まれる各成分について説明する。

[0027] [(A) ポリアリレンサルファイド樹脂]

(A) ポリアリレンサルファイド樹脂としては、特に限定されず、従来公知のポリアリレンサルファイド樹脂を使用できる。(A) ポリアリレンサルファイド樹脂としては、ポリフェニレンサルファイド (PPS) 樹脂が好ましい。(A) ポリアリレンサルファイド樹脂は、1種単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

[0028] (A) ポリアリレンサルファイド樹脂の、310℃、剪断速度1216/秒の条件で測定された溶融粘度は、8~600 Pa·sが好ましい。機械的物性と流動性とのバランスが優れやすい点で、当該溶融粘度は、8~300 Pa·sが特に好ましい。上記範囲内では、溶融粘度が過度に低くないことから、機械的強度が十分優れる成形体を得やすいため好ましい。また、上記範囲内では、溶融粘度が過度に高くないことから、射出成形時に樹脂組成物の流動性が低下しにくい。その結果、成形作業を容易に行いやすい。

[0029] [(B) エポキシ基含有オレフィン系共重合体]

(B) エポキシ基含有オレフィン系共重合体(以下、(B)成分とも記す。)は、特に限定されない。(B)成分は、1種単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。樹脂組成物が(B)成分を含有するため、耐衝撃性に優れる成形体を得やすい。

[0030] (B)成分としては、例えば、 α -オレフィン由来の構成単位と α , β -不飽和酸のグリシジルエステル由来の構成単位とを含むオレフィン系共重合体が挙げられる。かかるオレフィン系共重合体は、更に(メタ)アクリル酸エステル由来の構成単位を含んでもよい。なお、以下、(メタ)アクリル酸エステルを(メタ)アクリレートともいう。例えば、(メタ)アクリル酸グリシジルエステルをグリシジル(メタ)アクリレートともいう。また、本明細書において、「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸とメタクリル酸との両方を意味し、「(メタ)アクリレート」は、アクリレートとメタクリレー

トとの両方を意味する。

[0031] α -オレフィンは、特に限定されない。好適な例としては、エチレン、プロピレン、及びブチレン等が挙げられる。エチレンが特に好ましい。 α -オレフィンは、1種単独で使用することも、2種以上を併用することもできる。(B)成分が α -オレフィン由来の構成単位を含む場合、得られる成形体には可撓性が付与されやすい。可撓性の付与による成形体の柔軟性の向上は、耐衝撃性の改善に寄与する。

[0032] α , β -不飽和酸のグリシジルエステルとしては、特に限定されない。好適な例としては、アクリル酸グリシジルエステル、メタクリル酸グリシジルエステル、及びエタクリル酸グリシジルエステル等が挙げられる。メタクリル酸グリシジルエステルが特に好ましい。 α , β -不飽和酸のグリシジルエステルは、1種単独で使用することも、2種以上を併用することもできる。

(B)成分が α , β -不飽和酸のグリシジルエステル由来の構成単位を含む場合、樹脂組成物中において、(B)成分が良好に分散しやすい。(B)成分の分散性が良好であることは、成形体の機械的物性が向上した成形体を得やすい点で好ましい。

[0033] (メタ)アクリル酸エステルは、特に限定されない。好適な例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸-n-ヘキシル、アクリル酸-n-オクチル等のアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸-n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-n-アミル、及びメタクリル酸-n-オクチル等のメタクリル酸エステルが挙げられる。これらの中でも、アクリル酸メチルが特に好ましい。(メタ)アクリル酸エステルは、1種単独で使用することも、2種以上を併用することもできる。

[0034] α -オレフィン由来の構成単位と α , β -不飽和酸のグリシジルエステル由来の構成単位とを含むオレフィン系共重合体、及び、更に(メタ)アクリ

ル酸エステル由来の構成単位を含むオレフィン系共重合体は、従来公知の方法で共重合を行うことにより製造し得る。例えば、通常よく知られたラジカル重合反応により共重合を行うことによって、上記共重合体を製造し得る。共重合体の種類は、特に問われず、例えば、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。また、上記オレフィン系共重合体に、例えば、ポリメタアクリル酸メチル、ポリメタアクリル酸エチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリアクリル酸-2エチルヘキシル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル・スチレン共重合体、及びアクリル酸ブチル・スチレン共重合体等が、分岐状に又は架橋構造的に化学結合したオレフィン系グラフト共重合体であってもよい。上記共重合体の種類は、1種でも2種以上でもよい。上記共重合体としては、ランダム共重合体及びブロック共重合体が好ましく、1種若しくは2種以上のランダム共重合体、1種若しくは2種以上のブロック共重合体、又は1種若しくは2種以上のランダム共重合体と1種若しくは2種以上のブロック共重合体との組み合わせが、より好ましい。

[0035] オレフィン系共重合体は、本発明の効果を害さない範囲で、他の共重合成分由来の構成単位を含有することができる。

[0036] より具体的には、(B)成分としては、例えば、グリシジルメタクリレート変性エチレン系共重合体、及びグリシジルエーテル変性エチレン共重合体等が挙げられる。これらの中でも、グリシジルメタクリレート変性エチレン系共重合体が好ましい。

[0037] グリシジルメタクリレート変性エチレン系共重合体としては、グリシジルメタクリレートグラフト変性エチレン重合体、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、及びエチレン-グリシジルメタクリレート-アクリル酸メチル共重合体が挙げられる。これらの中でも、特に優れた金属樹脂複合成形体を得られることから、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体及びエチレン-グリシジルメタクリレート-アクリル酸メチル共重合体が好ましく、エチレン-グリシジルメタクリレート-アクリル酸メチル共重合体が

特に好ましい。エチレンーグリシジルメタクリレート共重合体及びエチレンーグリシジルメタクリレートーアクリル酸メチル共重合体の具体例としては、「ボンドファースト」（住友化学（株）製）等が挙げられる。

[0038] グリシジルエーテル変性エチレン共重合体としては、例えば、グリシジルエーテルグラフト変性エチレン共重合体、及びグリシジルエーテルーエチレン共重合体が挙げられる。

[0039] (B) 成分の含有量は、(A) ポリアリーレンサルファイド樹脂100質量部に対し、好ましくは0.5～50質量部であり、より好ましくは1～20質量部であり、更に好ましくは3～15質量部である。上記含有量が上記範囲内であると、樹脂組成物の成形時の流動性が低下しにくく、得られる成形体の耐衝撃性が低下しにくい。

[0040] [(C) 酸化防止剤]

(C) 酸化防止剤（以下(C)成分とも記す。）は、フェノール系酸化防止剤を含有し、チオエーテル系酸化防止剤及び燐系酸化防止剤を含有しないものである限り、特に限定されない。(C)成分は、1種単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

チオエーテル系酸化防止剤及び燐系酸化防止剤は、酸化防止剤としての効果は高い。他方で、本発明者らの検討により、樹脂組成物がチオエーテル系酸化防止剤や燐系酸化防止剤を含有する場合は、チオエーテル系酸化防止剤や燐系酸化防止剤自体がモールドデポジットの原因となりやすいことが分かった。これは、フェノール系酸化防止剤に比べて、チオエーテル系酸化防止剤及び燐系酸化防止剤の耐熱性が低いためと考えられる。

[0041] フェノール系酸化防止剤は、その分子構造中に、水酸基で置換されたフェニル基、好ましくは水酸基とアルキル基とで置換されたフェニル基を1個以上有する化合物である。成形時の金型付着物の低減効果等の観点から、フェノール系酸化防止剤としては、水酸基とtert-ブチル基とで置換されたフェニル基を有する化合物が好ましい。中でも、フェノール性水酸基1個当たり、2個以上のtert-ブチル基を有する化合物が好ましい。この場合

、特に、フェノール系酸化防止剤は、フェノール性水酸基が結合する炭素原子に対し、好ましくはオルト位の2個の炭素原子及びメタ位の2個の炭素原子の内の2個以上の炭素原子に、より好ましくはオルト位の2個の炭素原子及びメタ位の2個の炭素原子の内の、オルト位の2個の炭素原子の少なくとも一方を含む2個以上の炭素原子に、更により好ましくはオルト位の2個の炭素原子の両方に、*tert*-ブチル基が結合している少なくとも1個の構造を有する。

[0042] フェノール系酸化防止剤の具体例としては、2, 6-ジ-*tert*-ブチル-p-クレゾール、ステアリル-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル) チオグリコレート、ステアリル-β-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*tert*-ブチルフェニル) プロピオネート、ジステアリル-3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-*tert*-ブチル) ベンジルマロネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス[6-(1-メチルシクロヘキシル)-p-クレゾール]、ビス[3, 3-ビス(4-ヒドロキシ-3-*tert*-ブチルフェニル) ブチリックアシド] グリコールエステル、4, 4'-ブチリデンビス(6-*tert*-ブチル-m-クレゾール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル) ブタン、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、テトラキス[メチレン-3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス[(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシエチル] イソシアヌレート、2-オクチルチオ-4, 6-ジ(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*tert*-ブチル) フェノキシー-1, 3, 5-トリアジン、4, 4'-チオビス(

6-tert-ブチル-m-クレゾール)、トリエチレングリコール-ビス〔3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、1,6-ヘキシルジオール-ビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、2,4-ビス-オクチルチオ-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、2,2-チオジエチレンビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスホネートジエチルエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、イソオクチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,4-ビス〔(オクチルチオ)メチル〕-o-クレゾール等が挙げられる。

[0043] (C)成分は、本発明の目的を阻害しない範囲において、フェノール系酸化防止剤とともに、チオエーテル系酸化防止剤及び燐系酸化防止剤以外の酸化防止剤を含んでいてもよい。(C)成分における、フェノール系酸化防止剤の含有量は、本発明の目的を阻害しない範囲において特に限定されない。典型的には、(C)成分の総質量に対して、70質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上が特に好ましく、100質量%が最も好ましい。

(C)成分の含有量は、(A)ポリアリーレンサルファイド樹脂100質量部に対し、好ましくは0.05~5質量部であり、より好ましくは0.1~3質量部である。上記含有量が上記範囲内であると、成形時の金型付着物の量を低減しやすく、特に、キャビティの壁面上の付着物の量を低減しやすい。

[0044] [(D)無機充填材]

樹脂組成物は、(D)無機充填材(以下、(D)成分とも記す。)を含んでもよい。(D)成分を含む樹脂組成物を用いると、機械的強度に優れる成形体を得やすい。(D)成分は、特に限定されず、従来公知のものが挙げられる。(D)成分の形状は、特に限定されない。(D)成分の形状は繊維状であっても、球状、粉粒状、板状、鱗片状、及び不定形状等の非繊維状であってもよく、繊維状が好ましい。(D)成分としては、例えば、ガラス繊維、球状シリカ、及びガラスビーズ等が挙げられる。これらの中では、ガラス繊維が好ましい。(D)成分は、1種単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

[0045] (D)成分の含有量は、(A)ポリアリーレンサルファイド樹脂100質量部に対し、好ましくは5~300質量部であり、より好ましくは10~100質量部である。上記含有量が上記範囲内であると、成形時の良好な流動性を維持したままで、本発明に係る樹脂組成物に(D)成分を添加することによる効果を得やすい点で好ましい。

[0046] [その他の成分]

樹脂組成物は、上記成分の他に、本発明の効果を大きく害さない範囲において、所望の物性付与のために、エポキシ基非含有オレフィン系化合物(エチレン-オクテン共重合体等)、バリ止め剤、滑剤、シリコーンオイル、有機充填材、難燃剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、光安定剤、着色剤、カーボンブラック、離型剤、可塑剤、結晶化促進剤、及び結晶核剤等の添加剤やその他の樹脂等を含有してもよい。

[0047] [樹脂組成物の製造方法]

樹脂組成物の製造方法は、上記の必須又は任意の成分を均一に混合できれば特に限定されず、従来知られる樹脂組成物の製造方法から適宜選択できる。例えば、1軸又は2軸押出機等の熔融混練装置を用いて、各成分を熔融混練して押出した後、得られた樹脂組成物を粉末、フレーク、ペレット等の所望の形態に加工する方法が挙げられる。

[0048] <金型付着物の低減方法>

本発明に係る金型付着物の低減方法は、キャビティとガスベントとを備える金型を用いて成形材料を射出成形する際の金型付着物の低減方法である。成形材料としては、前述の樹脂組成物を用いる。上述の通り、前述の樹脂組成物は、 130°C ～ 180°C の範囲の高い金型温度で射出成形を行う場合でも、ガスベントにおいてのみならずキャビティにおいても、成形時の金型付着物を顕著に低減できる。このため、本発明に係る金型付着物の低減方法によれば、 130°C ～ 180°C の範囲、好ましくは 130°C ～ 160°C の範囲の金型温度で射出成形を行う場合でも、ガスベント及びキャビティの壁面上の付着物の総量を低減できる。特に、キャビティの壁面上の付着物を低減する効果が高い。

[0049] <成形体の製造方法>

本発明に係る成形体の製造方法は、キャビティとガスベントとを備える金型を用いて、金型温度 130°C ～ 180°C 、好ましくは 130°C ～ 160°C で、前述の樹脂組成物を成形する成形工程を有する。この成形工程は、連続して1000回以上繰り返される。

金型温度が低い（例えば 80°C ）場合、ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物の結晶化が進みにくい。ここで、金型温度が低い場合、モールドデポジットは、主に成形時のガスに由来するため、キャビティには付着しにくく、ガスベントへ付着しやすい。

一方、金型温度が 130°C 以上である好ましい成形条件では、ポリアリーレンサルファイド樹脂組成物がキャビティへ張り付きやすく、キャビティへ付着するモールドデポジットが生じやすい。

上述の通り、前述の樹脂組成物は、 130°C ～ 180°C の範囲の高い金型温度で射出成形を行う場合でも、ガスベントにおいてのみならずキャビティにおいても、成形時の金型付着物を顕著に低減できる。そのため、本発明に係る成形体の製造方法では、長期連続成形を行っても、得られる成形体の表面に、キャビティの壁面上の付着物に起因する不具合が生じにくい。よって、本発明に係る成形体の製造方法によれば、長期にわたって、高品質の成形

体を効率よく製造できる。また、ガスベントの壁面上の付着物も低減されるので、ガスベントが狭まったり詰まったりしにくい。このため、成形時の良好なガス排出が長期にわたって維持されやすく、その結果として、成形体の焼けや金型の劣化が生じにくい。

実施例

[0050] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0051] <樹脂組成物の調製>

下記の原料成分をドライブレンドした後、シリンダー温度320℃の二軸押出機に投入し、熔融混練して、ペレット化した熱可塑性樹脂組成物を得た。各成分の配合量（質量部）は表1に示した通りである。

・ポリフェニレンサルファイド樹脂（（A）PPS）

A-1：フォートロンKPS W214A（製品名）、熔融粘度：130 Pa・s（剪断速度：1216/秒、温度：310℃）、（株）クレハ製

・エポキシ基含有オレフィン系共重合体（（B）成分）

B-1：エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、ボンドファースト2C（製品名）、グリシジルメタクリレート由来の構成単位含有量：6質量%、住友化学（株）製

B-2：エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体70質量部にメチルメタクリレート/ブチルアクリレート共重合体30質量部をグラフト重合させた共重合体、モディパーA4300（製品名）、上記エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体におけるグリシジルメタクリレート由来の構成単位含有量：15質量%、日油株式会社製

B-3：エチレン-グリシジルメタクリレート-アクリル酸メチル共重合体、ボンドファースト7L（製品名）、グリシジルメタクリレート由来の構成単位含有量：3質量%、アクリル酸メチル由来の構成単位含有量：27質量%、住友化学（株）製

B-4：エチレン-グリシジルメタクリレート-アクリル酸メチル共重合

体、ボンドファースト7M（製品名）、グリシジルメタクリレート由来の構成単位含有量：6質量%、アクリル酸メチル由来の構成単位含有量：27質量%、住友化学（株）製

・酸化防止剤（（C）成分）

C-1：トリエチレングリコールビス〔3-（3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、IRGANOX 245（製品名）、BASFジャパン（株）製

C-2：テトラキス〔メチレン-3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン、IRGANOX 1010（製品名）、BASFジャパン（株）製

C-3：ビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジフォスファイト、アデカスタブ PEP36（製品名）、（株）ADEKA製

C-4：テトラキス〔メチレン-3-（ドデシルチオ）プロピオネート〕メタン、アデカスタブ AO-412S（製品名）、（株）ADEKA製

・無機充填材（（D）成分）

D-1：ガラス繊維（チョップドストランド）、T-747（製品名）、日本電気硝子（株）製

D-2：炭酸カルシウム、ホワイトン P-30（製品名）、東洋ファインケミカル（株）製、平均粒子径（50% d）：5 μm

[0052] [溶融粘度]

東洋精機（株）製キャピログラフを用い、キャピラリーとして1mmφ×20mmL／フラットダイを使用し、バレル温度310℃、剪断速度1216／秒での溶融粘度を測定した。

[0053] <金型付着物の評価>

ベント部とキャビティ部とが脱着式の入れ子方式の金型を使用した。射出成形機で下記の条件で、図1に示す成形体を4時間連続成形（1000回）した。連続成形前後で、金型から取り外したベント部及びキャビティ部の各

々の重量を測定した。連続成形前後の、ベント部、キャビティ部の重量変化量を、ベント部、キャビティ部への付着物の重量として、それぞれ算出した。

射出成形機：FANUC ROBOSHOT S2000i30A

シリンダー温度：340℃

射出時間：2秒

冷却時間：10秒

金型温度：表1記載の温度

[0054] <耐衝撃性の評価>

樹脂組成物について、射出成形にて、シリンダー温度320℃、金型温度150℃でシャルピー衝撃試験片を作製し、ISO179/1eAに定められている評価基準に従い、23℃の条件で評価した。結果を表1に示す。

[0055] [表1]

		実施例								比較例						
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7
(A) PPS	A-1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) 成分	B-1	3.3	4.8	10.2	—	—	—	—	—	4.8	—	3.3	3.3	—	—	3.3
	B-2	—	—	—	3.3	4.8	—	—	—	—	4.8	—	—	—	—	—
	B-3	—	—	—	—	—	6.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B-4	—	—	—	—	—	—	14.0	14.0	—	—	—	—	13.9	13.9	—
(C) 成分	C-1	0.33	—	—	0.33	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-2	—	0.32	0.34	—	0.32	0.33	0.70	0.70	—	—	—	—	—	—	0.33
	C-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.33	—	—	—	—
	C-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.33	—	—	0.33
(D) 成分	D-1	55	53	56	55	53	54	82	82	53	53	55	55	81	81	55
	D-2	—	—	—	—	—	—	35	35	—	—	—	—	35	35	—
金型温度 (°C)		140	140	140	140	140	140	140	170	140	140	140	140	140	170	140
金型付着物 (μg)		17	24	22	32	15	16	12	10	50	47	49	45	48	37	32
上段：ベント		15	7	21	23	11	9	14	12	35	30	38	60	52	74	30
中段：キャビティ		32	31	43	55	26	25	26	22	85	77	87	105	100	111	62
下段：合計		32	31	43	55	26	25	26	22	85	77	87	105	100	111	62
シャルピー衝撃強度 (kJ/m ²)		10	9	10	10	9	10	10	10	9	9	10	10	10	10	10

[0056] 表1から分かる通り、フェノール系酸化防止剤を含有し、チオエーテル系酸化防止剤及び燐系酸化防止剤を含有しない(C)酸化防止剤を含有する樹脂組成物を用いた実施例では、140℃や170℃のような130℃~180℃の範囲内の高い金型温度で射出成形を行っても、耐衝撃性を維持しつつ、成形時の金型付着物を顕著に低減することができた。これに対し、(C)酸化防止剤を含有しない樹脂組成物を用いた比較例1、2、5、及び6や、チオエーテル系酸化防止剤若しくは燐系酸化防止剤を含有する酸化防止剤を含有する樹脂組成物を用いて、金型温度140℃又は170℃で射出成形を行った比較例3、4及び7では、耐衝撃性を維持したものの、成形時の金型付着物を低減することができなかった。

請求の範囲

- [請求項1] (A) ポリアリーレンサルファイド樹脂と、(B) エポキシ基含有オレフィン系共重合体と、(C) 酸化防止剤とを含有し、前記(C) 酸化防止剤は、フェノール系酸化防止剤を含有し、チオエーテル系酸化防止剤及び燐系酸化防止剤を含有しないポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。
- [請求項2] 前記(B) エポキシ基含有オレフィン系共重合体が、 α -オレフィン由来の構成単位と α , β -不飽和酸のグリシジルエステル由来の構成単位とを含むオレフィン系共重合体である請求項1に記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。
- [請求項3] 前記フェノール系酸化防止剤が、水酸基とtert-ブチル基とで置換されたフェニル基を有する請求項1又は2に記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。
- [請求項4] 前記フェノール系酸化防止剤は、フェノール性水酸基が結合する炭素原子に対し、オルト位の2個の炭素原子及びメタ位の2個の炭素原子の内の2個以上の炭素原子に、tert-ブチル基が結合している少なくとも1個の構造を有する請求項3に記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。
- [請求項5] 前記フェノール系酸化防止剤は、フェノール性水酸基が結合する炭素原子に対し、オルト位の2個の炭素原子の両方に、tert-ブチル基が結合している少なくとも1個の構造を有する請求項3又は4に記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。
- [請求項6] 更に、(D) 無機充填材を含む請求項1から5のいずれかに記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。
- [請求項7] 金型温度130℃～180℃での射出成形に用いられる、請求項1から6のいずれかに記載のポリアリーレンサルファイド樹脂組成物。
- [請求項8] キャピティとガスベントとを備える金型を用いて成形材料を射出成形する際の金型付着物の低減方法であって、

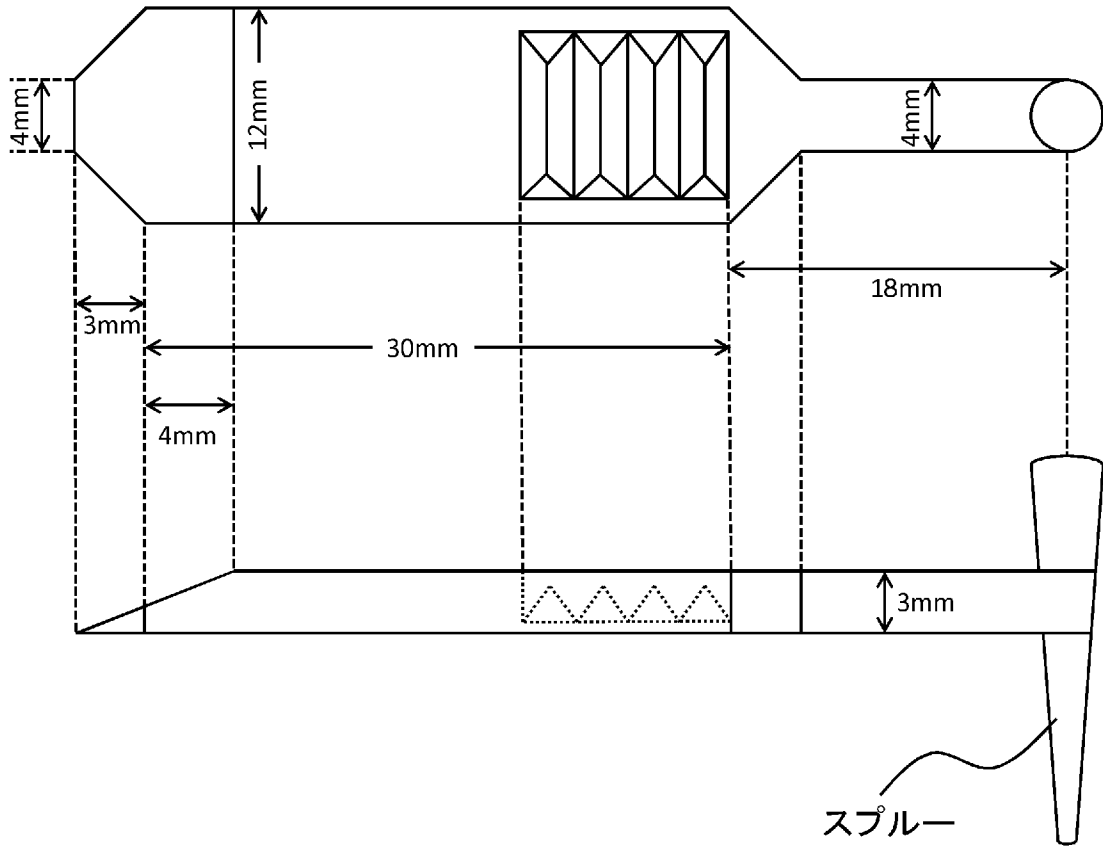
前記成形材料として、請求項1から7のいずれかに記載のポリアリレーンサルファイド樹脂組成物を用いる低減方法。

[請求項9] 前記金型付着物が前記キャビティの壁面上の付着物を含み、キャビティの壁面上の付着物を低減させる請求項8に記載の低減方法。

[請求項10] 前記射出成形が、金型温度130℃～180℃で行われる、請求項8又は9に記載の低減方法。

[請求項11] キャビティとガスベントとを備える金型を用いて、金型温度130℃～180℃で、請求項1から7のいずれかに記載のポリアリレーンサルファイド樹脂組成物を成形する成形工程を有し、この成形工程を連続して1000回以上繰り返す、成形体の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/069984

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L81/02(2006.01)i, B29C45/00(2006.01)i, B29C45/34(2006.01)i, C08J5/00(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i, C08L23/08(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)
 C08L81/02, B29C45/00, B29C45/34, C08J5/00, C08K5/13, C08L23/08

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-173946 A (Toray Industries, Inc.), 08 September 2011 (08.09.2011), claims; paragraph [0129]; examples; particularly, example 21 (Family: none)	1-11
X	JP 2008-202781 A (NSK Ltd.), 04 September 2008 (04.09.2008), claims; paragraph [0034]; examples; particularly, example 6 (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 05 August 2016 (05.08.16)	Date of mailing of the international search report 16 August 2016 (16.08.16)
--	---

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/JP2016/069984

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 07-157661 A (Solvay), 20 June 1995 (20.06.1995), claims; paragraph [0012]; examples; particularly, examples 8, 9 & US 5504141 A1 claims; column 6, lines 25 to 53; examples 8, 9 & GB 2284211 A & DE 4437730 A & FR 2711661 A & BE 1007649 A	1-11
X	JP 03-068656 A (Toray Industries, Inc.), 25 March 1991 (25.03.1991), claims; page 1, right column, line 6 to page 2, upper left column, line 19; page 5, lower left column, line 8 to lower right column, line 13; examples; particularly, examples 1, 2, 4 (Family: none)	1-11
X	JP 11-100506 A (Polyplastics Co., Ltd.), 13 April 1999 (13.04.1999), claims; paragraphs [0002], [0019]; examples; comparative examples (Family: none)	1-11
X	JP 10-279802 A (Polyplastics Co., Ltd.), 20 October 1998 (20.10.1998), claims; paragraphs [0012], [0015]; examples; comparative examples; particularly, comparative examples 3, 4 (Family: none)	1-11
X	JP 2002-226706 A (Toray Industries, Inc.), 14 August 2002 (14.08.2002), claims; paragraph [0046]; examples; comparative examples; particularly, example 3; comparative examples 4, 6 (Family: none)	1-11
X	JP 2002-226604 A (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 14 August 2002 (14.08.2002), claims; paragraph [0037]; examples; particularly, examples 4, 7 & US 2002/0169237 A1 claims; paragraph [0061]; examples 4, 7 & EP 1229082 A1 & DE 60222193 D & DE 60222193 T	1-11
X	JP 2002-226707 A (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 14 August 2002 (14.08.2002), claims; paragraph [0041]; examples; particularly, example 5 & US 2003/0027931 A1 claims; paragraph [0080]; example 5 & EP 1229078 A1 & DE 60205144 D & DE 60205144 T	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/069984

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 04-332735 A (Toray Industries, Inc.), 19 November 1992 (19.11.1992), claims; examples (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L81/02(2006.01)i, B29C45/00(2006.01)i, B29C45/34(2006.01)i, C08J5/00(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i, C08L23/08(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. C08L81/02, B29C45/00, B29C45/34, C08J5/00, C08K5/13, C08L23/08

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2011-173946 A (東レ株式会社) 2011.09.08, 特許請求の範囲、[0129]、実施例、特に実施例21 (ファミリーなし)	1-11
X	JP 2008-202781 A (日本精工株式会社) 2008.09.04, 特許請求の範囲、[0034]、実施例、特に実施例6 (ファミリーなし)	1-11
X	JP 07-157661 A (ソルヴェイ) 1995.06.20, 特許請求の範囲、[0012]、実施例、特に実施例8、9 & US 5504141 A1; claims, column 6, lines 25-53, example 8,9	1-11

☑ 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

05.08.2016

国際調査報告の発送日

16.08.2016

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)

大▲わき▼ 弘子

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

3346

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
	& GB 2284211 A & DE 4437730 A & FR 2711661 A & BE 1007649 A	
X	JP 03-068656 A (東レ株式会社) 1991.03.25, 特許請求の範囲、第1頁右欄6行—第2頁左上欄19行、第5頁左下欄8行—右下欄13行、実施例、特に実施例1、2、4 (ファミリーなし)	1-11
X	JP 11-100506 A (ポリプラスチック株式会社) 1999.04.13, 特許請求の範囲、[0002]、[0019]、実施例及び比較例 (ファミリーなし)	1-11
X	JP 10-279802 A (ポリプラスチック株式会社) 1998.10.20, 特許請求の範囲、[0012]、[0015]、実施例及び比較例、特に比較例3、4 (ファミリーなし)	1-11
X	JP 2002-226706 A (東レ株式会社) 2002.08.14, 特許請求の範囲、[0046]、実施例及び比較例、特に実施例3、比較例4、6 (ファミリーなし)	1-11
X	JP 2002-226604 A (豊田合成株式会社) 2002.08.14, 特許請求の範囲、[0037]、実施例、特に実施例4、7 & US 2002/0169237 A1; claims, [0061], example 4,7 & EP 1229082 A1 & DE 60222193 D & DE 60222193 T	1-11
X	JP 2002-226707 A (豊田合成株式会社) 2002.08.14, 特許請求の範囲、[0041]、実施例、特に実施例5 & US 2003/0027931 A1 ; claims, [0080], example 5 & EP 1229078 A1 & DE 60205144 D & DE 60205144 T	1-11
X	JP 04-332735 A (東レ株式会社) 1992.11.19, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-7