

(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
2015年6月25日(25.06.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/093537 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 49/20 (2006.01) C08J 5/04 (2006.01)
B29C 49/04 (2006.01) C08K 7/02 (2006.01)
B65D 1/00 (2006.01) C08L 81/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/083441
- (22) 国際出願日: 2014年12月17日(17.12.2014)
- (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 2013-261188 2013年12月18日(18.12.2013) JP
特願 2014-221433 2014年10月30日(30.10.2014) JP
- (71) 出願人: D I C 株式会社 (DIC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目3番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 丸山 豊(MARUYAMA Yutaka); 〒2908585
千葉縣市原市八幡海岸通12番地 D I C 株式
会社 千葉工場内 Chiba (JP). 弓立 恭彦(YUD-
ATE Yukihiko); 〒2908585 千葉縣市原市八幡海岸
通12番地 D I C 株式会社 千葉工場内
Chiba (JP). 内湯 昌則(UCHIGATA Masanori); 〒
2908585 千葉縣市原市八幡海岸通12番地 D
I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1010063
東京都千代田区神田淡路町二丁目101番地
ワテラストワー D I C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, 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
ロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR BLOW HOLLOW MOLDED ARTICLES, BLOW HOLLOW MOLDED ARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: ブロー中空成形品用樹脂組成物、ブロー中空成形品および製造方法

(57) Abstract: A blow hollow molded article which has excellent mechanical strength such as impact resistance in addition to excellent moldability such as draw-down resistance and thickness unevenness during blow hollow molding, while maintaining excellent heat resistance of a polyarylene sulfide resin; a method for producing this blow hollow molded article; a resin composition for blow hollow molded articles, which is almost exclusively used for the purpose of providing this blow hollow molded article; and a method for producing this resin composition for blow hollow molded articles. Specifically provided are: a method for producing a blow hollow molded article that contains a polyarylene sulfide resin and a fiber-reinforcing material having a fiber length of 5 mm or more, wherein a long fiber-reinforced polyarylene sulfide resin composition containing a polyarylene sulfide resin and a fiber-reinforcing material having a fiber length of 5 mm or more is heated to a temperature not less than the melting point of the resin so as to melt the resin, and then the resin composition is subjected to blow hollow molding; a blow hollow molded article; a resin composition for blow hollow molded articles; and a method for producing the resin composition for blow hollow molded articles.

(57) 要約: ポリアリーレンスルフィド樹脂の優れた耐熱性を維持しつつ、かつブロー中空成形を行う際の耐ドローダウン性や偏肉性といった成形性に優れ、さらに耐衝撃性等の機械的強度に優れたブロー中空成形品およびその製造方法ならびに該ブロー中空成形品を専ら提供するためのブロー中空成形品用樹脂組成物およびその製造方法。さらに詳しくは、ポリアリーレンスルフィド樹脂と、5mm以上の繊維長を有する繊維強化材とを含むブロー中空成形品の製造方法であって、ポリアリーレンスルフィド樹脂と、5mm以上の繊維長を有する繊維強化材とを含む長繊維強化ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を、前記樹脂の融点以上に加熱して前記樹脂を溶融し、続いてブロー中空成形するブロー中空成形品およびその製造方法ならびにブロー中空成形品用樹脂組成物およびその製造方法。



WO 2015/093537 A1

明 細 書

発明の名称：

ブロー中空成形品用樹脂組成物、ブロー中空成形品および製造方法

技術分野

[0001] 本発明はブロー中空成形品および該成形品の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、自動車部品としてエンジンルーム内のダクト類をブロー中空成形によって製造する方法が普及してきており、現在、主としてポリアミド系材料が使用されているが、ポリアミド系材料では耐熱性が不十分であるために、耐熱性が高く、しかも耐薬品性、耐衝撃性も兼備したブロー中空成形用材料が求められている。

[0003] 一方、ポリアリーレンスルフィド樹脂（以下、PAS樹脂と略称することがある）は耐熱性、耐薬品性、難燃性および電気特性などがすぐれたエンジニアリングプラスチックであり、電気・電子部品、自動車部品および精密機械部品などの用途に対し、その需要はますます高まりつつある。

[0004] ポリアリーレンスルフィド樹脂を用いたブロー中空成形用材料は古くから種々試みられているものの、ポリアリーレンスルフィド樹脂を成形加工する際、その溶融流動性が非常に大きいことから、通常の押出ブロー成型、すなわちパリソンを押し出してそれをブロー成形する方法では、パリソンのドロウダウンが非常に大きく、偏肉の少ない容器に成形することが極めて困難であるという問題点があった。このため、ほとんどが射出成形法に限られ、ポリアリーレンスルフィド樹脂の成形品は小型のものが大部分で、たとえばブロー成形などによるボトルおよびタンクなどの大型部品への応用はあまりなされていないのが実情であった。

[0005] ポリアリーレンスルフィド樹脂のブロー成形への応用例として、ポリアリーレンスルフィド樹脂とエポキシ基含有オレフィン系共重合体とを溶融混練

して得られる樹脂組成物が知られている（特許文献1）。しかしながら該ポリアリーレンスルフィド樹脂は、溶融粘度は高いものの末端カルボキシ基の割合が多く、低分子量成分を多く含むポリアリーレンスルフィド樹脂であった。このため、ブロー中空成形を行う際の耐ドロダウン性や偏肉性といった組成物の成形性に改良の余地があるだけでなく、特に、ポリアリーレンスルフィド樹脂の低分子量成分とエポキシ基含有オレフィン系共重合体との反応物の割合が高くなるため、機械的強度、特に耐冷熱衝撃性にも改良の余地があり、自動車エンジン周りなど、より過酷な環境下で使用されるに至っていなかった。

[0006] そこで、特定量の末端カルボキシ基濃度を有する高分子量リニア型ポリアリーレンスルフィド樹脂をオレフィン系重合体と組み合わせることで、成形性に優れ、かつ耐冷熱衝撃性等の機械的強度に優れたブロー中空成形品が知られている（特許文献2）。しかしながら、オレフィン系重合体の使用はポリアリーレンスルフィド樹脂を含むブロー中空成形品に対し、耐衝撃性等の機械的強度を付与することができる反面、耐熱性を低下させる原因にもなっていた。そのため、ポリアリーレンスルフィド樹脂の優れた耐熱性を維持しつつ、かつ耐衝撃性等の機械的強度に優れたブロー中空成形品が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平3-236930号公報

特許文献2：WO2001/148929号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 従って、本発明が解決しようとする課題は、ポリアリーレンスルフィド樹脂の優れた耐熱性を維持しつつ、かつブロー中空成形を行う際の耐ドロダウン性や偏肉性といった成形性に優れ、さらに耐衝撃性等の機械的強度に優

れたブロー中空成形品およびその製造方法ならびに該ブロー中空成形品を専ら提供するためのブロー中空成形品用樹脂組成物およびその製造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] 本発明者等は、上記の課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、ポリアリーレンスルフィド樹脂に長繊維長を有する繊維強化材と組み合わせることで、耐衝撃性等の機械的強度に優れたブロー中空成形品およびその製造方法ならびに該ブロー中空成形品を専ら提供するためのブロー中空成形品用樹脂組成物を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明は、ポリアリーレンスルフィド樹脂（A）と、5 mm以上の繊維長を有する繊維強化材（B）とを含むブロー中空成形品の製造方法であって、

ポリアリーレンスルフィド樹脂（A）と、5 mm以上の繊維長を有する繊維強化材（B）とを含む長繊維強化ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物（C）を、前記樹脂（A）の融点以上に加熱して前記樹脂（A）を熔融し、続いてブロー中空成形することを特徴とするブロー中空成形品の製造方法、に関する。

[0011] また本発明は、ポリアリーレンスルフィド樹脂（A）と、5 mm以上の繊維長を有する繊維強化材（B）とを含むことを特徴とするブロー中空成形品、に関する。

[0012] また本発明は、ポリアリーレンスルフィド樹脂（A）と、5 mm以上の繊維長を有する繊維強化材（B）とを含むことを特徴とするブロー中空成形品用ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物、並びに、当該組成物の製造方法であって、連続したガラス繊維に、熔融したポリアリーレンスルフィド樹脂（A）を塗布又は含浸させ、次いで冷却して得られるストランドを5 mm以上の長さで切断して得られることを特徴とするブロー中空成形品用ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の製造方法に関する。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、ポリアリーレンスルフィド樹脂の優れた耐熱性を維持しつつ、かつブロー中空成形を行う際の耐ドロダウン性や偏肉性といった成形性に優れ、さらに耐衝撃性等の機械的強度に優れたブロー中空成形品およびその製造方法ならびに該ブロー中空成形品を専ら提供するためのブロー中空成形品用樹脂組成物およびその製造方法を提供することができる。

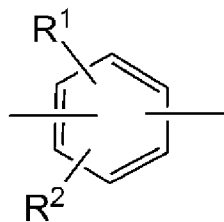
発明を実施するための形態

[0014] 本発明のポリアリーレンスルフィド樹脂（A）と、5 mm以上の繊維長を有する繊維強化材（B）とを含むブロー中空成形品の製造方法は、ポリアリーレンスルフィド樹脂（A）と、5 mm以上の繊維長を有する繊維強化材（B）とを含む長繊維強化ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物（C）を、前記樹脂（A）の融点以上に加熱して前記樹脂（A）を溶融し、続いてブロー中空成形することを特徴とする。

[0015] まず始めに、本発明で用いるポリアリーレンスルフィド樹脂（A）について説明する。

ポリアリーレンスルフィド樹脂（A）は、芳香族環と硫黄原子とが結合した構造を繰り返し単位とする樹脂構造を有するものであり、具体的には、下記式（1）

[0016] [化1]

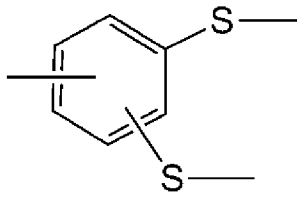


式(1)

（式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して水素原子、炭素原子数1～4のアルキル基、ニトロ基、アミノ基、フェニル基、メトキシ基、エトキシ基を表す。）で表される構造部位と、下記式（2）

[0017]

[化2]

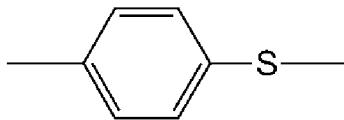


式(2)

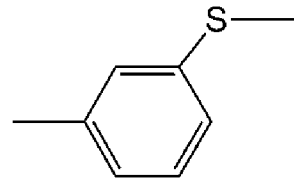
で表される3官能性の構造部位と、を繰り返し単位とする樹脂である。下記式(8)で表される3官能性の構造部位は、他の構造部位との合計モル数に対して、0.001~3モル%が好ましく、特に0.01~1モル%であることが好ましい。

[0018] ここで、前記式(1)で表される構造部位は、特に該式中の R^1 及び R^2 は、前記ポリアリレンスルフィド樹脂(A)の機械的強度の点から水素原子であることが好ましく、その場合、下記式(3)で表されるパラ位で結合するもの、及び下記式(4)で表されるメタ位で結合するものが挙げられる。

[0019] [化3]



式(3)



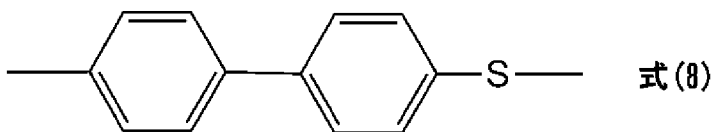
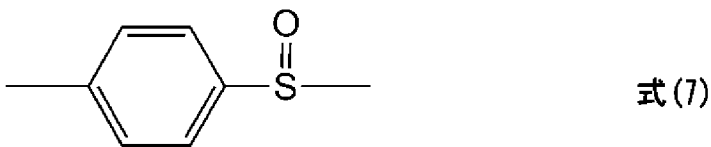
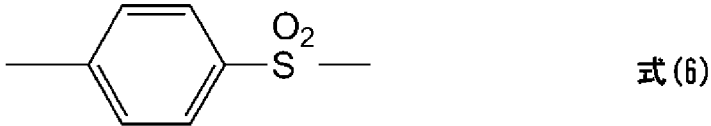
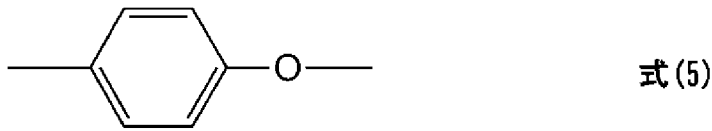
式(4)

これらの中でも、特に繰り返し単位中の芳香族環に対する硫黄原子の結合は前記構造式(3)で表されるパラ位で結合した構造であることが前記ポリアリレンスルフィド樹脂の耐熱性や結晶性の面で好ましい。

[0020] また、前記ポリアリレンスルフィド樹脂(A)は、前記式(1)や式(2)で表される構造部位のみならず、下記の構造式(5)~(8)

[0021]

[化4]



で表される構造部位を、前記式(1)と式(2)で表される構造部位との合計の30モル%以下で含んでいてもよい。特に本発明では上記式(5)～(8)で表される構造部位は10モル%以下であることが、ポリアーレンスルフィド樹脂の耐熱性、機械的強度の点から好ましい。前記ポリアーレンスルフィド樹脂(A)中に、上記式(5)～(8)で表される構造部位を含む場合、それらの結合様式としては、ランダム共重合体、ブロック共重合体の何れであってもよい。

[0022] また、前記ポリアーレンスルフィド樹脂(A)は、その分子構造中に、ナフチルスルフィド結合などを有していてもよいが、他の構造部位との合計モル数に対して、3モル%以下が好ましく、特に1モル%以下であることが好ましい。

[0023] 前記ポリアーレンスルフィド樹脂(A)の製造方法としては、特に限定されないが、例えば1) 硫黄と炭酸ソーダの存在下でジハロゲノ芳香族化合物を、必要ならばポリハロゲノ芳香族化合物ないしその他の共重合成分を加えて、重合させる方法、2) 極性溶媒中でスルフィド化剤等の存在下にジハロゲノ芳香族化合物を、必要ならばポリハロゲノ芳香族化合物ないしその他

の共重合成分を加えて、重合させる方法、3) p-クロルチオフェノールを、必要ならばその他の共重合成分を加えて、自己縮合させる方法、等が挙げられる。これらの方法のなかでも、2)の方法が汎用的であり好ましい。反応の際に、重合度を調節するためにカルボン酸やスルホン酸のアルカリ金属塩を添加したり、水酸化アルカリを添加しても良い。上記2)方法のなかでも、加熱した有機極性溶媒とジハロゲノ芳香族化合物とを含む混合物に含水スルフィド化剤を水が反応混合物から除去され得る速度で導入し、有機極性溶媒中でジハロゲノ芳香族化合物とスルフィド化剤とを、必要に応じてポリハロゲノ芳香族化合物と加え、反応させること、及び反応系内の水分量を該有機極性溶媒1モルに対して0.02~0.5モルの範囲にコントロールすることによりポリアリーレンスルフィド樹脂を製造する方法(特開平07-228699号公報参照。)や、固形のアルカリ金属硫化物及び非プロトン性極性有機溶媒の存在下でジハロゲノ芳香族化合物と必要ならばポリハロゲノ芳香族化合物ないしその他の共重合成分を加え、アルカリ金属水硫化物及び有機酸アルカリ金属塩を、硫黄源1モルに対して0.01~0.9モルの有機酸アルカリ金属塩および反応系内の水分量を非プロトン性極性有機溶媒1モルに対して0.02モルの範囲にコントロールしながら反応させる方法(WO2010/058713号パンフレット参照。)で得られるものが特に好ましい。ジハロゲノ芳香族化合物の具体的な例としては、p-ジハロベンゼン、m-ジハロベンゼン、o-ジハロベンゼン、2,5-ジハロトルエン、1,4-ジハロナフタレン、1-メトキシ-2,5-ジハロベンゼン、4,4'-ジハロビフェニル、3,5-ジハロ安息香酸、2,4-ジハロ安息香酸、2,5-ジハロニトロベンゼン、2,4-ジハロニトロベンゼン、2,4-ジハロアニソール、p,p'-ジハロジフェニルエーテル、4,4'-ジハロベンゾフェノン、4,4'-ジハロジフェニルスルホン、4,4'-ジハロジフェニルスルホキシド、4,4'-ジハロジフェニルスルフィド、及び、上記各化合物の芳香環に炭素原子数1~18のアルキル基を有する化合物が挙げられ、ポリハロゲノ芳香族化合物としては1,2,3-トリ

ハロベンゼン、1, 2, 4-トリハロベンゼン、1, 3, 5-トリハロベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラハロベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラハロベンゼン、1, 4, 6-トリハロナフタレンなどが挙げられる。また、上記各化合物中に含まれるハロゲン原子は、塩素原子、臭素原子であることが望ましい。

[0024] 重合工程により得られたポリアリーレンスルフィド樹脂を含む反応混合物の後処理方法としては、特に制限されるものではないが、例えば、(1) 重合反応終了後、先ず反応混合物をそのまま、あるいは酸または塩基を加えた後、減圧下または常圧下で溶媒を留去し、次いで溶媒留去後の固形物を水、反応溶媒（又は低分子ポリマーに対して同等の溶解度を有する有機溶媒）、アセトン、メチルエチルケトン、アルコール類などの溶媒で1回または2回以上洗浄し、更に中和、水洗、濾過および乾燥する方法、或いは、(2) 重合反応終了後、反応混合物に水、アセトン、メチルエチルケトン、アルコール類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素などの溶媒（使用した重合溶媒に可溶であり、かつ少なくともポリアリーレンスルフィドに対しては貧溶媒である溶媒）を沈降剤として添加して、ポリアリーレンスルフィドや無機塩等の固体状生成物を沈降させ、これらを濾別、洗浄、乾燥する方法、或いは、(3) 重合反応終了後、反応混合物に反応溶媒（又は低分子ポリマーに対して同等の溶解度を有する有機溶媒）を加えて攪拌した後、濾過して低分子量重合体を除いた後、水、アセトン、メチルエチルケトン、アルコール類などの溶媒で1回または2回以上洗浄し、その後中和、水洗、濾過および乾燥をする方法、(4) 重合反応終了後、反応混合物に水を加えて水洗浄、濾過、必要に応じて水洗浄の時に酸を加えて酸処理し、乾燥をする方法、(5) 重合反応終了後、反応混合物を濾過し、必要に応じて、反応溶媒で1回または2回以上洗浄し、更に水洗浄、濾過および乾燥する方法、等が挙げられる。

[0025] 尚、上記(1)～(5)に例示したような後処理方法において、ポリアリーレンスルフィド樹脂の乾燥は真空中で行なってもよいし、空气中あるいは

窒素のような不活性ガス雰囲気中で行なってもよい。

[0026] ポリアリーレンスルフィド樹脂（A）の溶融粘度は、ブロー成形に適した範囲のものであれば特に限定されるものではないが、300℃、剪断速度10sec⁻¹における溶融粘度が10～500Pa・sの範囲のものが好ましく、さらに25～300Pa・sの範囲のものがより好ましく、さらに45～200Pa・sの範囲のものがより好ましい。溶融粘度が10Pa・s以上であれば、ドローダウンが起こりにくくなり、一方、500Pa・s以下であれば、パリソンの押出安定性が良好となり、偏肉のない均一な成形品が得られやすくなる。

[0027] また、該ポリアリーレンスルフィド樹脂（A）の非ニュートン指数は、ブロー成形に適した範囲のものであれば特に限定されるものではないが、0.9～1.2の範囲のものが好ましい。

[0028] このように本発明に用いるポリアリーレンスルフィド樹脂は、ポリアリーレンスルフィド樹脂自体がブロー中空成形に適した高い溶融粘度を有することに加え、リニア型構造の中でも非ニュートン指数が0.9～1.2の分岐度の低い直鎖構造を有するものである場合には、繊維強化材（B）と反応して溶融混練物の溶融粘度が過度に高くなることを防ぎ、偏肉のない優れた成形性を発揮することができ、ブロー中空成形品の機械的強度、とくに耐衝撃性を改善することができる傾向となる。

[0029] 次に、本発明で用いる繊維強化材（B）について説明する。

本発明で用いる繊維強化材（B）は、繊維長が5mm以上の範囲のもの、好ましくは5～30mmの範囲のもの、より好ましくは6～20mmの範囲のもの、さらに好ましくは10～15mmの範囲であれば、公知の無機繊維強化材や有機繊維強化材を用いることができる。例えば、ガラス繊維強化材、金属繊維強化材、バサルト繊維強化材、カーボン繊維（炭素繊維）強化材、アラミド繊維（全芳香族ポリアミド繊維）強化材、ナイロンMXD6繊維（*m*-キシリレンジアミンとアジピン酸との共縮重合体からなる繊維）強化材、PET繊維強化材、PBT繊維強化材、全芳香族ポリエステル繊維（ケブ

ラー繊維) 強化材等を挙げることができる。

[0030] これらの繊維強化材 (B) はモノフィラメントの形として用いられるばかりでなく、モノフィラメントの多数本を集束剤で相互に集束したロービングを用いることができる。ロービングとしては、平均繊維径5~50 μ mの範囲のモノフィラメントで、かつ、500~6000本の範囲のモノフィラメントを集束したものをを用いることが好ましく、さらに平均繊維径9~23 μ mの範囲のモノフィラメントで、かつ1000~4000本のモノフィラメントを集束したものをを用いることがより好ましい。更にこれらのロービングを2本以上合糸した形で用いることもできる。また、集束剤としては、例えば、無水マレイン酸系化合物、ウレタン系化合物、アクリル系化合物、エポキシ系化合物、及びこれら化合物の共重合体から選ばれる1種以上を含有する集束剤が挙げられ、エポキシ系化合物、ウレタン系化合物を含有する集束剤が好ましいものとして挙げられる。このうち、エポキシ系化合物、ウレタン系化合物が好ましいものとして挙げられ、さらにエポキシ系化合物がより好ましいものとして挙げられる。エポキシ系化合物としては、ビスフェノール・エピクロルヒドリン型エポキシ樹脂、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、テトラエポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルアミン、エポキシアルキルエステルあるいはエポキシ化不飽和化合物などが例示される。また、ウレタン系化合物としては、m-キシリレンジイソシアネート (XDI)、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート) (HMDI) やイソホロンジイソシアネート (IPDI) 等のイソシアネートと、ポリエステル系やポリエーテル系のジオールとから合成されるものなどが挙げられる。

[0031] 次に、本発明で用いる長繊維強化ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物 (C) について説明する。長繊維強化ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物 (C) は、特開2003-192911号公報記載の方法などの方法に準拠して製造することができ、例えば、連続した繊維(モノフィラメントないしロービング)に、溶融したポリアリーレンスルフィド樹脂(A)を塗布又は含

浸させ、次いで冷却して得られるストランドを5 mm以上の長さに切断して得ることができる。

[0032] 本発明の長繊維強化ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を作製する過程においては、基材樹脂であるポリアリーレンスルフィド樹脂（A）を単独で、または加工安定剤、酸化安定剤、成形助剤その他の添加剤を適宜配合した上で、加熱機構を有する単軸または二軸スクリーウ押出機へ投入してポリアリーレンスルフィド樹脂（A）の融点以上、好ましくは該融点+10℃以上の温度範囲で、より好ましくは融点+10℃～融点+100℃の温度範囲で、さらに好ましくは融点+20℃～融点+50℃の温度範囲で、溶融混練を行なって流動可能状態へ移行させた後に含浸装置（含浸ダイス）へ所定速度で装入する。

[0033] 該含浸装置は、連続した繊維がロービングの場合には開繊含浸装置を用いる。開繊含浸装置は溶融樹脂貯留部、上流側の境壁又は上流側の天板に穿設された繊維導入孔（導入口）を備えると共に下流側の境壁に穿設された賦形ノズルを備え、同装置中には2本以上の開繊ピン（長繊維の移動に拘わらず回転しない様に固定されている）又は開繊ロール（長繊維の移動に伴って自発的又は随伴的に回転可能）が下流側へ向けて系列的にしかも左右壁を架橋する状態で両壁に固定又は回転（回動）可能に装着されている。なお、開繊ピン又は開繊ロールが所定の間隙等を介して上下2段以上に装着されていても良い。上記の開繊含浸装置の中で連続した繊維を溶融樹脂中に導入し、開繊ピン又は開繊ロールに千鳥型に周回させるか、または上下2段に所定間隔だけ離して設置された2本の開繊ピンの中間を両者の何れにも接触させずに通過させるか、によってロービングの開繊と開繊した繊維への溶融樹脂の塗布または含浸を行えばよい。

[0034] 次いで、含浸装置から押し出されたストランド状物を、ポリアリーレンスルフィド樹脂の溶融温度未満、好ましくは室温（23℃）まで冷却して、無端の繊維を引抜成形したストランドが得られる。本発明の長繊維強化ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物は、得られたストランドを5 mm以上の範囲

、好ましくは5～30mmの範囲、より好ましくは6～20mmの範囲、さらに好ましくは10～15mmの範囲の長さによって柱状のペレットとして得られる。このようにして得られた長繊維強化ポリアリレンスルフィド樹脂組成物は、無端の繊維を引抜成形したストランドを切断して得られる柱状ペレットであることから、該ペレット中の繊維強化材の繊維長は該ペレットの長さと同様になる。このような長繊維長の繊維を用いると、ブロー成形時のパリソン中に長繊維同士の物理的な絡まりあいが生じ、ドロダウン性を改善することができる。さらに、繊維表面に樹脂との相互作用を高めるための反応性を付与した収束剤を塗布するとポリアリレンスルフィド樹脂との密着性が高まり、繊維と樹脂の界面でより強固に密着し、ドロダウン性を改善することができる。さらに長繊維長の繊維を用いることで、機物的物性、特に耐衝撃性が向上させることができる。

[0035] 長繊維強化ポリアリレンスルフィド樹脂組成物（C）におけるポリアリレンスルフィド樹脂（A）と、前記繊維強化材（B）との割合は、ポリアリレンスルフィド樹脂（A）と繊維強化材（B）との合計100質量部に対し、ポリアリレンスルフィド樹脂（A）が99～40質量部の範囲であり、かつ前記繊維強化材（B）が1～60質量部の範囲が好ましく、さらにポリアリレンスルフィド樹脂（A）が95～60質量部の範囲であり、かつ前記繊維強化材（B）が5～40質量部の範囲がより好ましい。この範囲の配合割合を採用することによって成形時パリソンのドロダウンが起こりにくくなり良好なブロー成形性を示し、かつ耐熱、耐薬品性のすぐれたブロー中空成形品が得られる傾向となる。

[0036] また、本発明の長繊維強化ポリアリレンスルフィド樹脂組成物は、本発明の効果を損ねない範囲で、更に強度、耐熱性、寸法安定性等の性能を更に改善するために、各種の充填材（D）を含有していてもよい。このような充填材（D）としては、本発明の効果を損なうものでなければ公知慣用の材料を用いることができ、例えば、粒状、繊維状などさまざまな形状の充填材等が挙げられる。具体的には、ガラス繊維、炭素繊維、セラミック繊維、アラ

ミド繊維、金属繊維、チタン酸カリウム、炭化珪素、硫酸カルシウム、珪酸カルシウム等の繊維、ウォラストナイト等の天然繊維等の、繊維長が6 mm未満の繊維状の充填材が使用できる。また硫酸バリウム、硫酸カルシウム、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、セリサイト、ゼオライト、マイカ、雲母、タルク、アタパルジャイト、フェライト、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ガラスビーズ等が使用できる。本発明で用いる充填剤(D)は必須成分ではないが、前記ポリアリーレンスルフィド樹脂100質量部に対して0質量部より多く、通常は10質量部以上、500質量部以下を加えることによって、強度、剛性、耐熱性、放熱性および寸法安定性など、加える充填剤の目的に応じて各種性能を向上させることができるため、好ましい。

[0037] また、本発明に用いる長繊維強化ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物には、本発明の効果を損ねない範囲で公知の添加剤を配合してよい。このような公知の添加剤(E)としては、離型剤、着色剤、耐熱安定剤、紫外線安定剤、発泡剤、防錆剤、難燃剤、滑剤、また用途に応じて、適宜、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリアリーレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ四弗化エチレン、ポリ二弗化エチレン、ポリスチレン、ABS樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、液晶ポリマー等の合成樹脂、あるいは、ポリオレフィン系ゴム、フッ素ゴム、シリコーンゴム等のエラストマ、シランカップリング等のカップリング剤等を配合してもよい。

[0038] 本発明で用いる添加剤(E)は必須成分ではないが、前記ポリアリーレンスルフィド樹脂100質量部に対して0質量部より多く、通常は10質量部以上、500質量部以下を加えることによって、加える添加剤の目的に応じて各種性能を向上させることができるため、好ましい。

[0039] この様にして得られた本発明の長繊維強化ポリアリーレンスルフィド樹脂

組成物は、用いるポリアーレンスルフィド樹脂（A）や、該繊維強化材（B）の種類や割合に応じて調製しながら、例えば、シリンダー温度316℃、オリフィス系3mmのメルトインデクサーに該樹脂組成物（C）を投入し、10kgの荷重を掛け、5分間の予熱後にメルトフローレート（g/10分）を測定した場合に、10～100g/10分の範囲とすることが好ましく、さらに20～80g/10分の範囲とすることがより好ましく、さらに30～60g/10分の範囲とすることがさらに好ましい。100g/10分以下の範囲とすることで、成形品肉厚のばらつきを抑え、均一性にすぐれたブロー成形品となる傾向となり、また、10g/10分以上の範囲とすることでゲル化を抑制できる傾向となり好ましい。

[0040] 本発明の長繊維強化ポリアーレンスルフィド樹脂組成物は、ポリアーレンスルフィド樹脂の優れた耐熱性を維持しつつ、かつブロー中空成形を行う際の耐ドロダウン性や偏肉性といった成形性に優れ、さらに耐衝撃性等の機械的強度に優れたブロー中空成形品を提供することができ、ブロー中空成形品用途に好ましく用いることができる。

[0041] 次に、本発明のブロー中空成形品について説明する。

本発明のブロー中空成形品は、長繊維強化ポリアーレンスルフィド樹脂組成物（C）を、前記樹脂（A）の融点以上に加熱して前記樹脂（A）を溶融し、続いてブロー中空成形する。

[0042] ブロー中空成形法としては本発明の効果を損ねなければ公知の方法でよく、例えば、該樹脂組成物（C）を、スクリューを備えた溶融押出機に供給し、前記樹脂（A）の溶融温度以上、好ましくは290～320℃の範囲に加熱して溶融し、例えば、スクリュー回転数50～250rpm、吐出5～25kg/hの範囲の条件で溶融押出した後、ダイギャップ1～10mmの範囲でパリソンを成形せしめ、その後目的とする2～3次元的中空成形品に成形する方法などが挙げられる。なお、スクリュー形態としては、例えば、フルライト型単軸スクリューや、ダルメージ型、マドック型、ピン付型等のミキシング機構を有する単軸スクリューや、同方向回転または異方向回転の

二軸スクリーが挙げられる。ここで、フルフライト型単軸スクリーを用いることが好ましく、さらにフルフライト型単軸スクリーでかつ圧縮比が0.1～5の範囲の単軸スクリーを用いることが好ましく、樹脂の熔融時における剪断によるガラス繊維の破碎を抑制できるため、さらに0.5～3の範囲がより好ましく、さらに1～2の範囲が特に好ましい。公知のブロー成形法の代表例としてはダイレクトブロー法、アキエームレーターブロー法および多次元ブロー法などを挙げることができ、また他材料との組合せにおいて用いられる多層ブロー成形法やエクスチェンジブロー成形法などを適用することももちろん可能である。

[0043] この様にして得られた本発明のブロー成形品は、ポリアリーレンスルフィド樹脂と、5 mm以上の範囲、好ましくは5～30 mmの範囲、より好ましくは6～20 mmの範囲、さらに好ましくは10～15 mmの範囲の繊維長を有する繊維強化材とを含み、優れた成形性を有し、かつポリアリーレンスルフィド樹脂が本来有する耐熱性、寸法安定性、耐薬品性、耐衝撃性、耐冷熱衝撃性等の機械的強度等の優れた諸性能も具備しているので、ボトル、タンク、ダクトなど中空成型品として薬液用容器、空調ダクト、自動車など内燃機関や燃料電池から排出される高温ガス用ダクトおよびパイプなどに幅広く用いることができる。

実施例

[0044] 以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。

[0045] [実施例1～11、比較例1]

(繊維強化ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の製造)

表1に記載のポリアリーレンスルフィド樹脂を2軸押出機に投入し、樹脂成分吐出量25 kg/h r、スクリー回転数250 rpm、シリンダー設定温度310℃で熔融混練しながら、押出機先端に設置した含浸ダイスに、表1に記載のガラス繊維のロービング(繊維径10～20 μm)をポリアリーレンスルフィド樹脂とガラス繊維の合計100質量部に対し5～50質量

部の割合で連続的に供給、押出して、ガラス繊維を溶融したポリアリーレンスルフィド樹脂で被覆したストランド状物を製造した。その後、該ストランド状物を23℃に空冷してストランドを得て、さらにストランドカッターで2～20mmの長さにカッティングして、繊維強化ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物ペレットを得た。

[0046] (ブロー成形品の製造)

前記樹脂組成物ペレットを、45mmφ押出機（フルフライト型でかつ圧縮比1の単軸スクリー）を具備するブロー成形機に供給し、樹脂成分吐出量25kg/hr、スクリー回転数250rpm、シリンダー設定温度290℃で押出を行い、外径30mm、肉厚4mmのパリソンを成形した後、金型内で空気を吹込み、高さ250mm、外径50mm、肉厚約2～3mmの円筒型容器を成形した。

[0047] [比較例2～4]

(繊維強化ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の製造)

ポリアリーレンスルフィド樹脂と、サイドフィーダからガラス繊維をポリアリーレンスルフィド樹脂組成物とガラス繊維の合計100質量部に対し40質量部の割合で2軸押出機に供給しながら、樹脂成分吐出量25kg/hr、スクリー回転数250rpm、シリンダー設定温度310℃で溶融混練したのち、押出して、ガラス繊維を含むストランド状物を製造した。その後、該ストランド状物を23℃に空冷してストランドを得て、さらにストランドカッターで約5mmの長さにカッティングし、繊維強化ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物ペレットを得た。

[0048] (ブロー成形品の製造)

前記樹脂組成物ペレットを、45mmφ押出機（フルフライト型でかつ圧縮比1の単軸スクリー）を具備するブロー成形機に供給し、樹脂成分吐出量25kg/hr、スクリー回転数250rpm、シリンダー設定温度290℃で押出を行い、外径30mm、肉厚4mmのパリソンを成形した後、金型内で空気を吹込み、高さ250mm、外径50mm、肉厚約2～3mm

の円筒型容器を成形した。

[0049] 各種試験は以下の通り行った。

[溶融粘度／耐ドロウダウン性／押出安定性]

実施例1～11、比較例1～4で得られた繊維強化ポリアーレンスルフィド樹脂組成物ペレットをメルトインデクサー（シリンダー温度316℃、オリフィス系3mm）に投入し、10kgの荷重を掛け、5分間の予熱後にメルトフローレートを測定した。

得られた溶融粘度をブロー成形時の耐ドロウダウン性および押出安定性の指標とし、100～10g／10分のものを「○」（耐ドロウダウン性および押出安定性が伴に良好）、10g／10分未満のものを「△」（押出安定性が不良）、100g／10分を超えるものを「×」（耐ドロウダウン性が不良）と評価した。

[0050] [均一性]

実施例1～11および比較例1～4で得られたブロー成形品胴部の上部（上端から30mm）および下部（下端から30mm）の任意の各5ヶ所の厚みを測定し、その均一性を以下の基準で判定した。

上部平均厚みと下部平均厚みの差が0.2mm以内のものを「◎」

上記厚みの差が0.2を超え0.5mm以内のものを「○」

上記厚みの差が0.5mmを越え1.0mm以内のものを「△」

上記厚みの差が1.0mmを超えるものを「×」。

[0051] [耐熱性]

実施例1～11および比較例1～4で得られた繊維強化ポリアーレンスルフィド樹脂組成物ペレットを、シリンダー温度300℃、金型温度140℃でプレス成形し、引張試験用ダンベル形状試験片を成形した。この試験片を260℃のオーブンで3000時間加熱し、取り出した後の引張強さを測定し、加熱していない試験片の引張強さからの低下を保持率（％）で表した。この保持率が80％以上のものを「◎」、60以上～80未満％ものを「○」、40％以上～60％未満のものを「△」、40％未満のものを「×」

と判定した。

[0052] [耐衝撃性]

耐熱性試験で作成した引張試験用ダンベル形状試験片の中央部分を長さ 80 mm、幅 10 mm、厚さ 4 mm の棒状に切り出したものを耐衝撃性試験片とし、ISO 179 に準拠して、シャルピー衝撃試験を行い衝撃強度 (kJ/m^2) の測定を行った。

[0053] [ペレットまたは成形品中の繊維強化材の繊維の測定]

該樹脂組成物ペレットまたはブロー中空成形品をマッフル炉中 550℃ で 2 h 暴露させ、その灰分に含まれるガラス繊維を無作為に 500 本選出し、デジタルマイクロスコープにて繊維長および繊維直径を測定し、数平均繊維長および数平均繊維径を算出した。また、得られた数平均繊維長と数平均繊維直径の各値から、数平均繊維長/数平均繊維直径を算出してアスペクト比とした。

[0054] [表1]

	実 施 例						
	1	2	3	4	5	6	7
PPS (1)	60	60	60		60		60
PPS (2)				60			
PPS (3)						60	
繊維強化材(1)	40	40		40		40	
繊維強化材(2)			40				
繊維強化材(3)					40		
繊維強化材(4)							40
樹脂ペレットの評価・測定							
樹脂ペレットの長さ(mm)	10	5	10	10	10	10	10
数平均ガラス繊維長(mm)	10	5	10	10	10	10	10
ガラス繊維アスペクト比	1000	500	1000	1000	200	1000	1000
熔融粘度 [g/10分]	46	72	61	18	65	88	33
耐ドロダウン/押出安定性	○	○	○	○	○	○	○
成形品の評価・測定							
数平均ガラス繊維長(mm)	10	5	10	10	10	10	10
均一性	◎	◎	◎	◎	○	○	△
耐熱性	◎	◎	◎	◎	○	○	◎
耐衝撃性 [kJ/m^2]	60	55	58	58	52	48	50

[0055] [表2]

	実 施 例				比較 例 1
	8	9	10	11	
PPS (1)	60	95	80	50	60
PPS (2)					
PPS (3)					
繊維強化材(1)	40	5	20	50	40
繊維強化材(2)					
繊維強化材(3)					
繊維強化材(4)					
樹脂ペレットの評価・測定					
樹脂ペレットの長さ(mm)	20	10	10	10	2
数平均ガラス繊維長(mm)	20	10	10	10	2
ガラス繊維アスペクト比	2000	1000	1000	1000	200
熔融粘度 [g/10分]	12	90	68	20	165
耐ドロウダウン/押出安定性	○	○	○	○	×
成形品の評価・測定					
数平均ガラス繊維長(mm)	20	10	10	10	2
均一性	○	◎	◎	◎	×
耐熱性	◎	◎	◎	◎	◎
耐衝撃性 [kJ/m ²]	75	18	30	70	50

[0056] [表3]

	比 較 例		
	2	3	4
PPS (1)	60	60	55
繊維強化材(5)	40		
繊維強化材(6)		40	40
ポリオレフィン			5
樹脂ペレットの評価・測定			
樹脂ペレットの長さ(mm)	5	5	5
数平均ガラス繊維長(mm)	0.8	0.3	0.3
ガラス繊維アスペクト比			
熔融粘度 [g/10分]	440	500	350
耐ドロウダウン/押出安定性	×	×	×
成形品の評価・測定			
数平均ガラス繊維長(mm)	0.8	0.3	0.3
均一性	○	○	◎
耐熱性 [°C]	○	○	△
耐衝撃性 [kJ/m ²]	42	40	53

[0057] 表中の各原料は以下の通り。

PPS (1) ; DIC株式会社製「DSP MA-505」 (V6 溶融粘度
50 Pa·s、非NT指数1.2)

PPS (2) ; DIC株式会社製「DSP MA-520」 (V6 溶融粘度
150 Pa·s、非NT指数1.2)

PPS (3) ; DIC株式会社製「DSP MA-501」 (V6 溶融粘度
30 Pa·s、非NT指数1.2)

※PPS樹脂のV6 溶融粘度は島津製作所製フローテスター、CFT-500Cを用い、300℃、荷重： 1.96×10^6 Pa、L/D=10/1にて、6分間保持した後に測定した値による。

[0058] 繊維強化材 (1) ; ガラス繊維ロービング (Eガラス、繊維直径10 μm、
エポキシ系収束剤)

繊維強化材 (2) ; ガラス繊維ロービング (Eガラス、繊維直径10 μm、
エポキシ・ウレタン系収束剤)

繊維強化材 (3) ; ガラス繊維ロービング (Eガラス、繊維直径10 μm、
ウレタン系収束剤)

繊維強化材 (4) ; ガラス繊維ロービング (Eガラス、繊維直径50 μm、
エポキシ系収束剤)

[0059] 繊維強化材 (5) ; ガラス繊維チョップドストランド (Eガラス、繊維直径
10 μm、繊維長10 mm、エポキシ系収束剤)

繊維強化材 (6) ; ガラス繊維チョップドストランド (Eガラス、繊維直径
10 μm、繊維長3 mm、エポキシ系収束剤)

ポリオレフィン：エポキシ変性ポリオレフィン (三井化学株式会社製「ボン
ドファスターE」)

0.9～1.2であり、かつ300℃で測定した熔融粘度が10～500 [Pa・s]の範囲にある請求項1記載のブロー中空成形品の製造方法。

[請求項8] ポリアリーレンスルフィド樹脂(A)と、5mm以上の繊維長を有する繊維強化材(B)とを含むことを特徴とするブロー中空成形品。

[請求項9] ポリアリーレンスルフィド樹脂(A)と、5mm以上の繊維長を有する繊維強化材(B)とを含むポリアリーレンスルフィド樹脂組成物を、前記樹脂(A)の融点以上に加熱して前記樹脂(A)を熔融し、続いてブロー中空成形して得られたものである請求項8記載のブロー中空成形品。

[請求項10] ポリアリーレンスルフィド樹脂(A)と、5mm以上の繊維長を有する繊維強化材(B)とを含むブロー中空成形品用ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物。

[請求項11] ポリアリーレンスルフィド樹脂(A)と、5mm以上の繊維長を有する繊維強化材(B)とを含むブロー中空成形品用ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の製造方法であって、連続した繊維に、熔融したポリアリーレンスルフィド樹脂(A)を塗布又は含浸させ、次いで冷却して得られるストランドを5mm以上の長さに切断して得られることを特徴とするブロー中空成形品用ポリアリーレンスルフィド樹脂組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/083441

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B29C49/20(2006.01)i, B29C49/04(2006.01)i, B65D1/00(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i, C08K7/02(2006.01)i, C08L81/02(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)
B29C49/20, B29C49/04, B65D1/00, C08J5/04, C08K7/02, C08L81/02

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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	WO 2011/148929 A1 (DIC Corp.), 01 December 2011 (01.12.2011), claim 1; paragraphs [0077], [0082], [0101] & US 2013/0059976 A1 & EP 2578637 A1 & CN 102918109 A & MX 2012013479 A & KR 10-2013-0076792 A	1-11
Y	JP 2006-124647 A (Toyoda Gosei Co., Ltd.), 18 May 2006 (18.05.2006), paragraphs [0011], [0017] to [0020], [0026] to [0037]; fig. 1 & US 2006/0068141 A1 & EP 1642703 A1 & KR 10-2006-0051283 A & CN 1754917 A	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 25 February 2015 (25.02.15)	Date of mailing of the international search report 10 March 2015 (10.03.15)
------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------------------------------------------

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/JP2014/083441

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 2011-256387 A (Ticona L.L.C.), 22 December 2011 (22.12.2011), paragraphs [0036] to [0040] & US 2011/0305860 A1 & EP 2402397 A2 & KR 10-2011-0135823 A & CN 102408716 A	1-11
A	JP 8-099350 A (Mazda Motor Corp.), 16 April 1996 (16.04.1996), claim 7; paragraph [0025] (Family: none)	1-11
A	JP 2011-136505 A (Minoru Kasei Co., Ltd.), 14 July 2011 (14.07.2011), paragraphs [0008] to [0014] (Family: none)	1-11

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. B29C49/20(2006.01)i, B29C49/04(2006.01)i, B65D1/00(2006.01)i, C08J5/04(2006.01)i, C08K7/02(2006.01)i, C08L81/02(2006.01)i</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. B29C49/20, B29C49/04, B65D1/00, C08J5/04, C08K7/02, C08L81/02</p>												
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年		
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2015年											
日本国実用新案登録公報	1996-2015年											
日本国登録実用新案公報	1994-2015年											
<p>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)</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2011/148929 A1 (D I C株式会社) 2011.12.01, 請求項 1, 段落 [0077], [0082], [0101] & US 2013/0059976 A1 & EP 2578637 A1 & CN 102918109 A & MX 2012013479 A & KR 10-2013-0076792 A</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2006-124647 A (豊田合成株式会社) 2006.05.18, 段落[0011], [0017]-[0020], [0026]-[0037], 第1図 & US 2006/0068141 A1 & EP 1642703 A1 & KR 10-2006-0051283 A & CN 1754917 A</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			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	WO 2011/148929 A1 (D I C株式会社) 2011.12.01, 請求項 1, 段落 [0077], [0082], [0101] & US 2013/0059976 A1 & EP 2578637 A1 & CN 102918109 A & MX 2012013479 A & KR 10-2013-0076792 A	1-11	Y	JP 2006-124647 A (豊田合成株式会社) 2006.05.18, 段落[0011], [0017]-[0020], [0026]-[0037], 第1図 & US 2006/0068141 A1 & EP 1642703 A1 & KR 10-2006-0051283 A & CN 1754917 A	1-11	
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	WO 2011/148929 A1 (D I C株式会社) 2011.12.01, 請求項 1, 段落 [0077], [0082], [0101] & US 2013/0059976 A1 & EP 2578637 A1 & CN 102918109 A & MX 2012013479 A & KR 10-2013-0076792 A	1-11										
Y	JP 2006-124647 A (豊田合成株式会社) 2006.05.18, 段落[0011], [0017]-[0020], [0026]-[0037], 第1図 & US 2006/0068141 A1 & EP 1642703 A1 & KR 10-2006-0051283 A & CN 1754917 A	1-11										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>												
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「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</td> <td>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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</td> </tr> <tr> <td>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</td> <td>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「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	
「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												
<p>国際調査を完了した日</p> <p>25.02.2015</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>10.03.2015</p>											
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/J P)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>関根 崇</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3471</p>	<table border="1"> <tr> <td>4R</td> <td>3838</td> </tr> </table>	4R	3838								
4R	3838											

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 2011-256387 A (ティコナ・エルエルシー) 2011. 12. 22, 段落 [0036]-[0040] & US 2011/0305860 A1 & EP 2402397 A2 & KR 10-2011-0135823 A & CN 102408716 A	1-11
A	JP 8-099350 A (マツダ株式会社) 1996. 04. 16, 請求項 7, 段落[0025] (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2011-136505 A (みのる化成株式会社) 2011. 07. 14, 段落 [0008]-[0014] (ファミリーなし)	1-11