



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 B29B 9/06, C08J 3/12</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO96/37353</p> <p>(43) 国際公開日 1996年11月28日(28.11.96)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/01359 (22) 国際出願日 1996年5月23日(23.05.96)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平7/127726 1995年5月26日(26.05.95) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.)[JP/JP] 〒108 東京都港区芝五丁目6番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 小野寺勤(ONODERA, Tsutomu)[JP/JP] 深田和義(FUKADA, Kazuyoshi)[JP/JP] 佐伯 孝(SAEKI, Takashi)[JP/JP] 〒299-01 千葉県市原市姉崎海岸1番地1 出光石油化学株式会社内 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 大谷 保(OHTANI, Tamotsu) 〒105 東京都港区虎ノ門5丁目3番2号 神谷町アネックス4階 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING STYRENIC RESIN</p> <p>(54) 発明の名称 : スチレン系樹脂の製造方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A process for producing a styrenic resin which comprises granulating a powdered syndiotactic styrenic polymer by the use of a vented extruder having one or more vents each having an internal pressure of 0 to 760 Torr at a molding temperature ranging from the melting point of the polymer to 400 °C under the conditions satisfying the relationship: $Q / (D \times H \times V) = 2.0 \times 10^4$ to 6.0×10^5 wherein Q is extrusion rate (kg/h), D is screw diameter (m), H is screw channel depth (m), and V is screw circumferential velocity (m/sec). According to the above process, the volatiles (such as the monomer) remaining in the powdered syndiotactic styrenic polymer are economically and efficiently decreased in the granulating step, which enables an efficient and stable production of molding materials having good shapes and being so reduced in the content of residual volatiles that they are prevented from giving out bad odor in granulating and/or molding.</p>		

(57) 要約

本発明は、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体粉末を、ベント内圧力が0～760 torrである一つ又は複数のベントを有する押出機を用いて、成形温度が該重合体の融点乃至400℃の温度下、押出量が、 $Q / (D \times H \times V) = 2.0 \times 10^4 \sim 6.0 \times 10^5$ (ここで、Q：押出量(kg/h)，D：スクリー径(m)，H：スクリー溝深さ(m)，V：スクリー周速(m/秒))の関係式を満足する条件下で造粒することを特徴とするスチレン系樹脂の製造方法である。

本発明によれば、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体粉末中に残留するモノマー等の揮発成分を、造粒時に経済的にかつ効率よく低減させ、残留揮発成分が少なく、造粒・成形時の悪臭等を防止し、良好な形状の成形用材料を効率よく安定して製造することができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド
AM	アルメニア	DK	デンマーク	LC	セントルシア	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AZ	アゼルバイジャン	FI	フィンランド	LS	レソト	SD	スーダン
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロバキア
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドヴァ共和国	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SR	スリナム
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド			TD	チャド
CA	カナダ	IL	イスラエル	ML	マリ	TG	トゴ
CC	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MR	モリタニア	TM	トルクメニスタン
CH	スイス	JP	日本	MW	マラウイ	TR	トルコ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CN	中国	KR	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CU	キューバ	KZ	大韓民国	NO	ノルウェー	US	アメリカ合衆国
CZ	チェコ共和国		カザフスタン	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン
						VN	ヴェトナム

明 細 書

スチレン系樹脂の製造方法

技術分野

本発明はスチレン系樹脂の製造方法に関し、詳しくは、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体粉末を造粒する際、該重合体粉末から未反応のモノマー等の残留揮発成分を経済的にかつ効率よく低減させる方法に関する。

背景技術

アタクチック構造のスチレン系重合体を改良したシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体（以下、SPSと略称することがある。）は、耐熱性、耐薬品性に優れたものである。

本発明者らのグループは、先般、シンジオタクティシティーの高いスチレン系重合体を開発することに成功し、さらにチタン化合物、有機アルミニウム化合物及び縮合剤との接触生成物（アルキルアルミノキサン）や、カチオンと複数の基が金属に結合したアニオンとからなる配位錯化合物等からなる触媒を用いることによりSPSが得られることを開示した（特開昭62-187708号公報、特開平04-249503号公報）。

上記のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を無溶媒重合法或いはスラリー法等により製造する場合、得られる重合体中には未反応のモノマー等の残留揮発成分が0.1～50重量%程度含まれている。製品中に多量の未反応のモノマー等が残留した場合、成形不良を生じたり、フィルム等においては透明性を低下させたり、食品包装に不適當な成形品となったりする。従って、重合後の後処理とし

て、乾燥機による乾燥脱揮処理を行ない、このモノマー分等の残留揮発成分を除去する必要があった。

しかしながら、残留揮発分の除去を乾燥機を用いて行った場合には、滞留時間が長くなり経済的でない。

一方、押出機を用いて脱揮・造粒を行う場合でも、多量の揮発分を含む場合には、脱揮効率が著しく低下する。これは、原料粉体中に含まれる揮発分により、見かけの粘度が低下して押出機内での剪断発熱が不足し、温度が十分に上昇せず揮発分の効率的な除去を阻害するためである。温度を上昇させる手段として、押出機のスクリュウの回転数を上げることが考えられる。

しかしながら、単にスクリュウの回転数を上げただけでは、揮発分が除去されて見かけの粘度が上昇した部分では、剪断発熱により、著しく温度が上昇し、樹脂の分解等を引き起こすことがあった。

発明の開示

そこで、本発明者らは、上記の問題点を解消し、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体粉末中に残留するモノマー等の揮発成分を、造粒時に経済的にかつ効率よく低減させ、残留揮発成分が少なく、造粒・成形時の悪臭等を防止し、良好な形状の成形用材料を効率よく安定して製造することが出来る方法を開発すべく鋭意研究を重ねた。

その結果、造粒を押出機を用い、特定の押出し条件下で行うことによって、上記の課題が達成されることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

すなわち、本発明は、

シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体粉末を、ベント

内圧力が0～760 torrである一つ又は複数のベントを有する押出機を用いて、成形温度が該重合体の融点乃至400℃の温度下、押出量が、 $Q / (D \times H \times V) = 2.0 \times 10^4 \sim 6.0 \times 10^5$ （ここで、Q：押出量（kg/h）、D：スクリー径（m）、H：スクリー溝深さ（m）、V：スクリー周速（m/秒））の関係式を満足する条件下で造粒して、残留揮発成分が著しく低減したスチレン系樹脂を得ることを特徴とするスチレン系樹脂の製造方法を提供するものである。

また、本発明は、複数基の押出機を直列に接続して造粒を行う場合において、成形温度が該重合体の融点乃至400℃の温度下、少なくとも一基の押出機についてベント内圧力が0～760 torrである一つ又は複数のベントを有する押出機であり、少なくともベント付きの押出機での押出量が、 $Q / (D \times H \times V) = 2.0 \times 10^4 \sim 6.0 \times 10^5$ （ここで、Q：押出量（kg/h）、D：スクリー径（m）、H：スクリー溝深さ（m）、V：スクリー周速（m/秒））の関係式を満足する条件下で造粒して、残留揮発成分が著しく低減したスチレン系樹脂の製造方法をも提供するものである。

さらに、本発明は、押出機を一基または複数基直列に接続した最下流側にギャポンプを設置して造粒を行なう場合において、成形温度が該重合体の融点乃至400℃の温度下、少なくとも一基の押出機についてベント内圧力が0～760 torrである一つ又は複数のベントを有する押出機であり、少なくともベント付きの押出機での押出量が、 $Q / (D \times H \times V) = 2.0 \times 10^4 \sim 6.0 \times 10^5$ （ここで、Q：押出量（kg/h）、D：スクリー径（m）、H：スクリー溝深さ（m）、V：スクリー周速（m/秒））の関係式を満足する条件下で造粒して、残留揮発成分が著しく低減したスチレン系樹脂の製造方

法をも提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の製造方法の適用対象となるスチレン系重合体は、シンジオタクチック構造を有するものである。ここで、スチレン系重合体におけるシンジオタクチック構造とは、立体化学構造がシンジオタクチック構造、即ち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法 (^{13}C -NMR法) により定量される。 ^{13}C -NMR法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示すことができるが、本発明に言う「シンジオタクチック構造を有する」とは、通常はラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミペンタッドで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有することをいう。また、「スチレン系重合体」とは、スチレン；p-メチルスチレン，o-メチルスチレン，m-メチルスチレン，2，4-ジメチルスチレン，2，5-ジメチルスチレン，3，4-ジメチルスチレン，3，5-ジメチルスチレン，p-tert-ブチルスチレン等のアルキルスチレン；p-クロロスチレン，o-クロロスチレン，m-クロロスチレン，p-ブロモスチレン，o-ブロモスチレン，m-ブロモスチレン，p-フルオロスチレン，o-フルオロスチレン，m-フルオロスチレン，o-メチル-p-フルオロスチレン等のハロゲン化スチレン；ジビニルベンゼン，p-イソプロペニルスチレン，4-ビニルビフェニル，3-ビニルビフェニル，2-ビニルビフェニル等のア

ルケニルスチレン；メトキシスチレン，エトキシスチレン等のアルコキシスチレン；ジメチルアミノスチレン，ジフェニルアミノスチレン等のアミノスチレン、等の芳香族ビニル化合物をモノマーとして重合して得られた重合体、これらの芳香族ビニル化合物二種以上をコモノマーとして共重合して得られた共重合体、又はこれらの重合体と共重合体の混合物、さらには顔料等の各種添加剤を添加したものをいう。

また、このスチレン系重合体は、分子量については特に制限はないが、重量平均分子量が10000以上3000000以下のものが好ましく、とりわけ50000以上1500000以下のものが好適である。さらに、分子量分布についてもその広狭は制約がなく、様々なものを充当することが可能である。なお、このシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は融点が160～310℃であって、従来のアタクチック構造のスチレン系重合体に比べて耐熱性が格段に優れている。

このようなシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体は、特に制限されないが、例えば、(a)遷移金属化合物及び(b)複数の基が金属に結合したアニオンとカチオンとからなる配位錯化合物またはアルミノキサン、及び必要に応じて(c)アルキル基含有金属化合物からなるような公知の触媒を用い、スチレン系単量体(上記スチレン系重合体に対応する単量体)を重合することにより製造することができる。

本発明は、上記の如く製造されたシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を押出機により造粒する際に脱揮処理して、該重合体中に残留する未反応のモノマー等の揮発成分を除去する。通常は、重合体中に0.1～50重量%程度含まれているモノマー等の揮発成分を脱揮処理量を低下させることなく3000ppm以下に低減させ

ることができる。また、押出量を少なく設定した場合や予備乾燥した重合体を用いた場合には、1000ppm以下に低減させることができる。この脱揮処理に使用する押出機としては、一つ又は複数、好ましくは二つ以上のベントを有するベント式のものが用いられるが、単軸押出機、噛み合い型同方向回転二軸押出機、噛み合い型押出機、非噛み合い型異方向回転二軸押出機等の押出機を一基または二基以上任意に直列に組み合わせて用いたり、押出機の下流側にギヤポンプを設置してもよい。ベント内圧力は0～大気圧、好ましくは0～200torr、更に好ましくは0～50torrである。脱揮時のベント内圧力が高すぎると十分な脱揮を行うのが困難になる。

造粒は、成形温度が該重合体の融点乃至400℃の温度下、押出量が、 $Q / (D \times H \times V) = 2.0 \times 10^4 \sim 6.0 \times 10^5$ （ここで、 Q ：押出量（kg/h）、 D ：スクリー径（m）、 H ：スクリー溝深さ（m）、 V ：スクリー周速（m/秒））の関係式を満足する条件下で行う。なお、押出量 Q の好ましい範囲は、 $Q / (D \times H \times V) = 6.0 \times 10^4 \sim 6.0 \times 10^5$ であり、さらに好ましい範囲は、 $Q / (D \times H \times V) = 1.0 \times 10^5 \sim 5.0 \times 10^5$ である。前記関係式で表される数値が 2.0×10^4 よりも小さい場合には、処理能力が不十分になることがあり、一方、 6.0×10^5 よりも大きい場合には、残留揮発分の除去が不十分になることがある。

また、押出機のスクリー周速は、スクリー径、処理量等の規模により異なるが、ベント部での表面更新を効率よく促進させるということから、好ましくは0.1～4.5m/s、さらに好ましくは0.2～4.0m/s、特に好ましくは0.5～3.5m/sである。周速が4.5m/sを超えると異常発熱することがあり、また要する動力費も増大するという欠点がある。

本発明において、複数基、好ましくは2基の押出機を直列に接続して造粒を行う場合には、すべての押出機において該重合体の融点乃至400℃の温度下で造粒が行われる。そして、少なくとも一基の押出機、好ましくは最上流に接続された押出機以外のすべての押出機については、ベント内圧力が0～760 torrである一つ又は複数のベントを有する押出機であり、少なくともベント付きの押出機での押出量、好ましくは全ての押出機での押出量が、 $Q / (D \times H \times V) = 2.0 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-5}$ （ここで、Q：押出量（kg/h）、D：スクリー径（m）、H：スクリー溝深さ（m）、V：スクリー周速（m/秒））の関係式を満足する条件下で造粒を行う。

本発明においては、上記造粒時の樹脂温度は、対象とするスチレン系重合体の融点以上、好ましくは400℃以下の範囲とする必要がある。温度が400℃を超えるとスチレン系重合体が分解するおそれがある。樹脂温度の好ましい範囲は、融点～370℃の範囲である。この際の押出機のシリンダー温度の設定値は、好ましくは室温～400℃、更に好ましくはガラス転移点～400℃、特に好ましくは樹脂の融点～370℃とする。さらに押出時の剪断応力は、通常 1×10^6 Pa以下、好ましくは 5×10^5 Pa以下である。剪断応力が大きすぎるとメルトフラクチュアが生じて、押出成形されるペレットの形状が異常となることがあり、次の成形工程に支障をきたすことがある。

また、脱揮の効率をより高くするために、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素などの不活性ガスあるいは水などの不活性液体等を注入することができる。特に水を供給することは未反応性モノマーを低減する意味で好ましい。不活性ガスの注入量は、その種類や処理速度などにより異なるが、通常は重合体1kg当たり1ミリリットル～10

リットルの範囲が適当である。また、水などの不活性液体等の注入量も、その種類や処理速度などにより異なるが、通常は重合体原料当たり0.05～2.5重量%の範囲が適当である。

次に、本発明を実施例及び比較例によりさらに詳しく説明する。

実施例 1

重量平均分子量330000、平均粒径160 μ m、残留モノマーとしてスチレンを湿潤基準で30重量%含むシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体パウダーを、日本製鋼所(株)製二軸押出機〔TEX44-XCT(L/D=38.5, D=47mm, H=9.0mm, ベント数=2)〕を用い、シリンダー温度290 $^{\circ}$ C、成形温度300～320 $^{\circ}$ C、第一ベント内圧力200torr、第二ベント内圧力20torr、スクリュウ周速0.5m/s(同回転方向)、押出量=28kg/hの条件で脱揮・造粒を行った。Q/(D \times H \times V)は 1.32×10^5 であり、剪断応力は 2×10^4 Paであった。

ペレット状として回収されたポリマー中の残留モノマー量をガスクロマトグラフィーにて測定したところ、900ppmのスチレンモノマーを含んでいた。

実施例 2 及び 3

実施例 1 において、原料中の未反応モノマー量をそれぞれ、1.8重量%、1000ppmとし、押出量=55kg/hとした以外は同様にして脱揮・造粒を行った。得られたペレット中の残留モノマー量は第1表に示す通りであった。Q/(D \times H \times V)は 2.60×10^5 であり、剪断応力は 3.5×10^4 Paであった。

比較例 1

実施例 1 において、原料中の未反応モノマー量を37重量%とし、押出量=200kg/hとした以外は同様にして脱揮・造粒を行った。

得られたペレット中の残留モノマー量は第1表に示すとおりであった。
 $Q / (D \times H \times V)$ は 9.46×10^5 であった。

第1表

	押出量 (kg/h)	原料中 未反応モノマー	製品中未反応 モノマー (ppm)
実施例1	28	30重量%	900
実施例2	55	1.8重量%	1000
実施例3	55	1000ppm	500
比較例1	200	37重量%	5400

実施例4

重量平均分子量340000, 残留モノマーとしてスチレンを湿潤基準で17重量%含むシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体パウダーを、日本製鋼所(株)製二軸押出機〔TEX65(D=69mm, H=12.5mm)〕を2台直列に接続し、シリンダー温度290℃~320℃、下流側押出機には3つのベントを設置し、成形温度310℃、第一ベント内圧力700torr、第二ベント内圧力10torr、第三ベント内圧力10torr、スクリュウ周速1.1m/s(第一押出機), 0.55m/s(第二押出機)、押出量=166kg/hの条件で脱揮・造粒を行った。 $Q / (D \times H \times V)$ は 1.75×10^5 (第一押出機), 3.50×10^5 (第二押出機) であり、剪断応力は 6.9×10^4 Pa であった。

ペレット状として回収されたポリマー中の残留モノマー量をガスクロマトグラフィーにて測定したところ、1200ppmのスチレンモノマーを含んでいた。

実施例5

実施例 4 において、スクリー周速 1.64 m/s (第一押出機), 0.73 m/s (第二押出機)、押出量 = 250 kg/h の条件とした以外は、実施例 4 と同様にして脱揮・造粒を行った。 $Q / (D \times H \times V)$ は 1.76×10^5 (第一押出機), 3.97×10^5 (第二押出機)、剪断応力は $7.7 \times 10^4 \text{ Pa}$ であり、得られたペレット中の残留モノマー量は 2500 ppm であった。

実施例 6

重量平均分子量 350000 , 残留モノマーとしてスチレンを湿潤基準で 24 重量% 含むシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体パウダーを、東芝機械(株)製二軸押出機 TEM 48 ($D = 48 \text{ mm}$, $H = 8.7 \text{ mm}$) 及び TEM 58 ($D = 58 \text{ mm}$, $H = 10.5 \text{ mm}$) を 2 台直列に接続し、シリンダー温度 $250^\circ\text{C} \sim 320^\circ\text{C}$ 、下流側押出機には 4 つのベントを設置し、成形温度 325°C 、第一ベント内圧力 200 torr 、第二ベント内圧力 100 torr 、第三ベント内圧力 20 torr 、第四ベント内圧力 50 torr 、スクリー周速 0.88 m/s (第一押出機), 0.49 m/s (第二押出機)、押出量 = 135 kg/h の条件で脱揮・造粒を行った。 $Q / (D \times H \times V)$ は 3.67×10^5 (第一押出機), 4.52×10^5 (第二押出機) であり、剪断応力は $5.4 \times 10^4 \text{ Pa}$ であった。

ペレット状として回収されたポリマー中の残留モノマー量をガスクロマトグラフィーにて測定したところ、 2800 ppm のスチレンモノマーを含んでいた。

参考例 1

実施例 6 において、スクリー周速 1.13 m/s (第一押出機), 0.82 m/s (第二押出機)、押出量 = 323 kg/h の条件とした以外は、実施例 6 と同様にして脱揮・造粒を行った。 $Q / (D \times H \times V)$

V) は 6.84×10^5 (第一押出機), 6.49×10^5 (第二押出機)、剪断応力 $1.2 \times 10^6 \text{ Pa}$ であり、得られたペレット中の残留モノマー量は 4000 ppm であった。

実施例 7

重量平均分子量 300000 、残留モノマーとしてスチレンを湿潤基準で 20 重量% 含むシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体パウダーを、日本製鋼所(株)製二軸押出機 TEX 65 ($D = 69 \text{ mm}$, $H = 12.5 \text{ mm}$) の下流側にギャポンプを接続し、シリンダー温度 $100^\circ\text{C} \sim 320^\circ\text{C}$ 、押出機には4つのベントを設置し、成形温度 340°C 、第一ベント内圧力 360 torr 、第二ベント内圧力 10 torr 、第三ベント内圧力 10 torr 、第四ベント内圧力 10 torr 、スクリー周速 0.72 m/s 、押出量 $= 160 \text{ kg/h}$ の条件で脱揮・造粒を行った。 $Q / (D \times H \times V)$ は 2.58×10^5 であり、剪断応力は $6.8 \times 10^4 \text{ Pa}$ であった。

ペレット状として回収されたポリマー中の残留モノマー量をガスクロマトグラフィーにて測定したところ、 2600 ppm のスチレンモノマーを含んでいた。

産業上の利用可能性

以上の如く、本発明の製造方法によれば、重合後の重合体中に残留するモノマー等の揮発成分を効率よく短時間で除去することができ、得られる重合体やその成形品の品質の向上、製造時の運転の安定化などを図ることができる。

したがって、本発明の方法は、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体の実用的な造粒・精製方法として幅広くかつ有効な利用が期待される。

請求の範囲

1. シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体粉末を、ベント内圧力が0～760 torrである一つ又は複数のベントを有する押出機を用いて、成形温度が該重合体の融点乃至400℃の温度下、押出量が、 $Q / (D \times H \times V) = 2.0 \times 10^4 \sim 6.0 \times 10^5$ （ここで、Q：押出量（kg/h）、D：スクリー径（m）、H：スクリー溝深さ（m）、V：スクリー周速（m/秒））の関係式を満足する条件下で造粒することを特徴とするスチレン系樹脂の製造方法。
2. 押出機が2以上のベントを有することを特徴とする請求項1記載のスチレン系樹脂の製造方法。
3. 前記スチレン系重合体粉末の平均分子量が、10000以上300000以下であることを特徴とする請求項1記載のスチレン系樹脂の製造方法。
4. 前記押出機のシリンダー温度が、室温～400℃の範囲であることを特徴とする請求項1記載のスチレン系樹脂の製造方法。
5. 複数基の押出機を直列に接続して造粒を行う場合において、成形温度が該重合体の融点乃至400℃の温度下、少なくとも一基の押出機についてベント内圧力が0～760 torrである一つ又は複数のベントを有する押出機であり、少なくともベント付きの押出機での押出量が、 $Q / (D \times H \times V) = 2.0 \times 10^4 \sim 6.0 \times 10^5$ （ここで、Q：押出量（kg/h）、D：スクリー径（m）、H：スクリー溝深さ（m）、V：スクリー周速（m/秒））の関係式を満足する条件下で造粒することを特徴とするスチレン系樹脂の製造方法。
6. 複数基の前記押出機のうち、最上流に接続された押出機以外の

すべての押出機についてベント内圧力が0～760 torrである一つ又は複数のベントを有する押出機であることを特徴とする請求項5記載のスチレン系樹脂の製造方法。

7. 前記スチレン系重合体粉末の平均分子量が、10000以上300000以下であることを特徴とする請求項5記載のスチレン系樹脂の製造方法。

8. 前記押出機のシリンダー温度が、室温～400℃の範囲であることを特徴とする請求項5記載のスチレン系樹脂の製造方法。

9. 押出機を一基または複数基直列に接続した最下流側にギヤポンプを設置して造粒を行う場合において、成形温度が該重合体の融点乃至400℃の温度下、少なくとも一基の押出機についてベント内圧力が0～760 torrである一つ又は複数のベントを有する押出機であり、最下流に接続された押出機での押出量が、 $Q / (D \times H \times V) = 2.0 \times 10^4 \sim 6.0 \times 10^5$ （ここで、 Q ：押出量（kg/h）， D ：スクリー径（m）， H ：スクリー溝深さ（m）， V ：スクリー周速（m/秒））の関係式を満足する条件下で造粒することを特徴とするスチレン系樹脂の製造方法。

10. 複数基の前記押出機を接続する場合において、最上流に接続された押出機以外のすべての押出機についてベント内圧力が0～760 torrである一つ又は複数のベントを有する押出機であることを特徴とする請求項9記載のスチレン系樹脂の製造方法。

11. 前記スチレン系重合体粉末の平均分子量が、10000以上300000以下であることを特徴とする請求項9記載のスチレン系樹脂の製造方法。

12. 前記押出機のシリンダー温度が、室温～400℃の範囲であることを特徴とする請求項9記載のスチレン系樹脂の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP96/01359

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl⁶ B29B9/06, C08J3/12

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. Cl⁶ B29B9/00-16, C08J3/00-28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1996
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1996
 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1994 - 1996

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, 03-56504, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), March 12, 1991 (12. 03. 91), Example 1 (Family: none)	1 - 12
A	JP, 04-78517, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), March 12, 1992 (12. 03. 92), Example 1 (Family: none)	1 - 12
A	JP, 03-64303, A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), March 19, 1991 (19. 03. 91), Claim (Family: none)	1 - 12
A	JP, 06-297535, A (Toyobo Co., Ltd.), October 25, 1994 (25. 10. 94), Example 1 (Family: none)	1 - 12
A	JP, 62-259809, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), November 12, 1987 (12. 11. 87)	1 - 12

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 document 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 July 23, 1996 (23. 07. 96)	Date of mailing of the international search report July 30, 1996 (30. 07. 96)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.
---	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01359

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Example 1 (Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁶ B 29B9/06, C08J3/12

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. Cl⁶ B 29B9/00-16, C08J3/00-28

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 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1996年
 日本国実用新案掲載公報 1994-1996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 請求の範囲の番号
A	J P, 03-56504, A (出光石油化学株式会社) 12. 3月. 1991 (12 . 03. 91), 実施例1 (ファミリーなし)	1-12
A	J P, 04-78517, A (出光石油化学株式会社) 12. 3月. 1992 (12 . 03. 92), 実施例1 (ファミリーなし)	1-12
A	J P, 03-64303, A (出光石油化学株式会社) 19. 3月. 1991 (19 . 03. 91), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	J P, 06-297535, A (東洋紡績株式会社) 25. 10月. 1994 (25 . 10. 94), 実施例1 (ファミリーなし)	1-12

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」 先行文献ではあるが、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 23. 07. 96
 国際調査報告の発送日 30.07.96

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
 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)
 寺本 光生

4 F 9350

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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 請求の範囲の番号
A	JP, 62-259809, A (出光興産株式会社) 12. 11月. 1987 (12 . 11. 87), 実施例1 (ファミリーなし)	1-12