

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年4月6日 (06.04.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/035619 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 77/00 (2006.01) B65D 51/00 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01) H01B 13/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/017130
- (22) 国際出願日: 2005年9月16日 (16.09.2005)
- (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2004-283833 2004年9月29日 (29.09.2004) JP
特願2004-283834 2004年9月29日 (29.09.2004) JP
特願2004-286478 2004年9月30日 (30.09.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号 Osaka (JP). 豊田合成株式会社 (TOYODA GOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4528564 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 谷口 聡 (TANIGUCHI, Akira) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 坂井 智 (SAKAI, Satoshi) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究所内 Shiga (JP). 中川 博之 (NAKAGAWA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒4528564 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内 Aichi (JP). 石田 寿久 (ISHIDA, Kazuhisa) [JP/JP]; 〒4528564 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 風早 信昭, 外 (KAZAHAYA, Nobuaki et al.); 〒5500001 大阪府大阪市西区土佐堀1丁目6番20号 新栄ビル 6階 Osaka (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CONDUCTIVE POLYAMIDE RESIN COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING SAME AND FUEL TANK CAP COMPOSED OF SAME

(54) 発明の名称: ポリアミド系導電性樹脂組成物、その製造方法、及びそれからなる燃料タンク用キャップ

(57) Abstract: A conductive polyamide resin composition containing 95-40% by mass of a polyamide resin (A), 5-30% by mass of a conductive carbon black (B), 10-40% by mass of an ethylene/ α -olefin copolymer (C) having a reactive functional group which is reactive with a terminal group and/or an amide group of the main chain of the polyamide resin, and 1-10% by mass of a high-density polyethylene resin (D) is disclosed wherein the polyamide resin (A) forms a continuous phase, the ethylene/ α -olefin copolymer (C) is dispersed in the continuous phase of the polyamide resin (A) as particles having an average particle size of not more than 2 μ m, and not less than 80% by mass of the conductive carbon black (B) is dispersed in the continuous phase of the polyamide resin (A). Also disclosed is a fuel tank cap composed of such a conductive polyamide resin composition.

(57) 要約: (A) ポリアミド樹脂95~40質量%、(B) 導電性カーボンブラック5~30質量%、(C) ポリアミド樹脂の末端基および/又は主鎖のアミド基と反応しうる反応性官能基を有するエチレン- α オレフィン共重合体10~40質量%、および(D) 高密度ポリエチレン樹脂1~10質量%を配合してなり、(A) ポリアミド樹脂が連続相を形成し、(C) エチレン- α オレフィン共重合体が平均粒径2 μ m以下の粒子となって(A) ポリアミド樹脂の連続相の中に分散して存在し、かつ(B) 導電性カーボンブラックの80質量%以上が連続相である(A) ポリアミド樹脂相に分散して存在しているポリアミド系導電性樹脂組成物、及びそれからなる燃料タンク用キャップ。

WO 2006/035619 A1

明 細 書

ポリアミド系導電性樹脂組成物、その製造方法、及びそれからなる燃料タンク用キャップ

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアミド樹脂、導電性カーボンブラックおよびオレフィン系の樹脂からなるポリアミド系導電性樹脂組成物及びその製造方法に関するものである。また、本発明は、導電性に優れると共に優れた耐衝撃性と摺動性を持つ燃料タンク用キャップに関するものである。

背景技術

[0002] ポリアミド樹脂は、ガソリン等の有機溶剤やアルカリ液に対して優れた耐薬品性を示すと共に、流動性が高く、耐熱性、耐クリープ性に優れるため、自動車の外装材やエンジンルーム内部品として用いられている。また、さらにカーボンブラック等を配合して導電性を付与し、静電気の発生・帯電を抑制し、比較的短時間で放電可能な機能を持たせて、燃料タンク用キャップなどの自動車部品の給油系統部品として用いられている。

しかしながら、ポリアミド樹脂は、吸水により寸法変化が大きくなる欠点や、カーボンブラック等の添加により衝撃強度が著しく低下する問題がある。ポリアミド樹脂に導電性を付与するために、ポリアミド樹脂にカーボンブラックを配合することは良く知られているが、導電性を向上させるためにカーボンブラックの配合量を増やすと組成物の流動性や物性が著しく損なわれてしまう。そのため流動性や成形性を改良するため、ポリアミド樹脂に導電性を付与するカーボンブラックと吸水による寸法変化を抑制して耐衝撃性を向上させる変性されたエチレン共重合体を配合することが提案されている(特許文献1参照)。

[0003] しかし、これらの方法では流動性や成形性は改良されるが、ポリアミド樹脂組成物の耐衝撃性の改良が十分でない。耐衝撃性が低いことから、ポリアミド樹脂組成物中に分散している変性されたエチレン共重合体の分散粒径が比較的大きな粒径で分散しているものと思われる。従って、燃料タンク用キャップとしての要求性能である導

電性と衝撃強度を両立するに至っていない。また、柔らかい変性エチレン共重合体が大きな分散粒径でポリアミド樹脂組成物中に分散しているため、本来優れた摺動特性を持つポリアミド樹脂ではあるが、これらのポリアミド系樹脂組成物においては摺動特性が著しく損なわれてしまう。

- [0004] これらの導電性と耐衝撃性を両立させる方法として、カーボンブラックの分散剤を配合する方法が提案されている(特許文献2参照)。しかし、流動性や吸水時の寸法変化の抑制という点では不十分であり、またカーボンブラックの分散剤が成形加工時に金型を汚染する問題があった。

特許文献1:特開昭58-93756号公報

特許文献2:特開平11-180171号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、上述の従来技術の現状に鑑み創案されたものであり、その目的はポリアミド樹脂にカーボンブラックを配合した導電性ポリアミド樹脂組成物において、組成およびモルフォロジー構造を特定化することにより導電性と高い衝撃強度および優れた摺動特性を持つ成形品の提供を可能とするポリアミド樹脂組成物、その製造方法、及びそれからなる燃料タンク用キャップを提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0006] 本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、ポリアミド樹脂中に導電性カーボンブラックを分散させ、更にポリアミド樹脂と反応しうる反応性官能基を有するエチレン- α オレフィン共重合体をポリアミド樹脂の中に平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下に分散させ、かつ高密度ポリエチレン樹脂を配合する導電性樹脂組成物によって上記課題を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

- [0007] 即ち、本発明は以下の(1)~(7)に記載の発明である。

(1) (A)ポリアミド樹脂95~40質量%、(B)導電性カーボンブラック5~30質量%、(C)ポリアミド樹脂の末端基および/又は主鎖のアミド基と反応しうる反応性官能基を有するエチレン- α オレフィン共重合体10~40質量%、および(D)高密度ポリエチレン樹脂1~10質量%を配合してなり、(A)ポリアミド樹脂が連続相を形成し、(C)

エチレン- α オレフィン共重合体が平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の粒子となって(A)ポリアミド樹脂の連続相の中に分散して存在し、かつ(B)導電性カーボンブラックの80質量%以上が連続相である(A)ポリアミド樹脂相に分散して存在していることを特徴とするポリアミド系導電性樹脂組成物。

(2)ポリアミド系導電性樹脂組成物の体積固有抵抗が $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下で、かつアイゾット衝撃強度が $300\text{J}/\text{m}$ 以上であることを特徴とする(1)に記載のポリアミド系導電性樹脂組成物。

(3)ポリアミド系導電性樹脂組成物のテーパー摩耗値が 25mg 以下であることを特徴とする(1)または(2)に記載のポリアミド系導電性樹脂組成物。

(4)(A)ポリアミド樹脂95~40質量%、(B)導電性カーボンブラック5~30質量%、(C)ポリアミド樹脂の末端基および/又は主鎖のアミド基と反応しうる反応性官能基を有するエチレン- α オレフィン共重合体10~40質量%、および(D)高密度ポリエチレン樹脂1~10質量%を配合してなるポリアミド系導電性樹脂組成物の製造方法において、(A)ポリアミド樹脂および(B)導電性カーボンブラックを予め熔融混練し、次いで(C)エチレン- α オレフィン共重合体および(D)高密度ポリエチレン樹脂を更に熔融混練することを特徴とするポリアミド系導電性樹脂組成物の製造方法。

(5)(A)ポリアミド樹脂、(B)導電性カーボンブラック、(C)ポリアミド樹脂の末端基および/または主鎖のアミド基と反応しうる反応性官能基を有するエチレン- α オレフィン共重合体、および(D)高密度ポリエチレン樹脂を配合してなり、(A)ポリアミド樹脂が連続相を形成し、(C)エチレン- α オレフィン共重合体が平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下の粒子となって(A)ポリアミド樹脂の連続相の中に分散相として存在し、かつ(B)導電性カーボンブラックの80質量%以上が連続相であるポリアミド樹脂相に分散して存在するポリアミド系導電性樹脂組成物からなることを特徴とする燃料タンク用キャップ。

(6)ポリアミド系導電性樹脂組成物が、該樹脂組成物から得られる成形品の体積固有抵抗が $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下で、かつアイゾット衝撃強度が $300\text{J}/\text{m}$ 以上であることを特徴とする(5)に記載の燃料タンク用キャップ。

(7)ポリアミド系導電性樹脂組成物が、該樹脂組成物から得られる成形品のテーバ

一摩耗値が25mg以下であることを特徴とする(5)または(6)に記載の燃料タンク用キャップ。

発明の効果

- [0008] 本発明の導電性樹脂組成物はポリアミド樹脂にカーボンブラックを配合して導電性を付与すると共に成形性を改良し、優れた耐衝撃性や摺動特性を保持している。このような良好な特性を持つ導電性樹脂組成物は自動車の燃料系部品、例えば燃料タンクのキャップやストレーナー、フィルター、バルブ等の部品に良好に使用することができる。したがって産業界に寄与することが大である。本発明の燃料タンク用キャップはポリアミドの持つ耐薬品性・耐熱性に加えて、耐衝撃性や摺動特性に優れると共に、さらに導電性を有することにより、人体または衣服に帯電した静電気を一定時間内に確実に放電することができる。

図面の簡単な説明

- [0009] [図1]本発明のポリアミド系導電性樹脂組成物の電子顕微鏡写真。
[図2]比較例1のポリアミド系導電性樹脂組成物の電子顕微鏡写真。
[図3]自動車などの燃料タンクに使用される一般的なキャップの一例の断面説明図。
[図4]自動車などの燃料タンクに使用される一般的なキャップの一例の断面説明図。
[図5]自動車などの燃料タンクに使用される一般的なキャップの一例の断面説明図。
[図6]ASTM D257に準拠した樹脂製シェル(アウター)の体積固有抵抗率の測定説明図。

符号の説明

- [0010] 1a:ポリアミド樹脂(連続相)
2a:カーボンブラック
3a:変性エチレン- α オレフィン共重合体の粒子(分散相)
1b:ポリアミド樹脂(連続相)
2b:カーボンブラック
3b:変性エチレン- α オレフィン共重合体の粒子(分散相)
1:フィルターネック
2:キャップ

- 3:樹脂製クロージャ
- 4:筒状部
- 5:ネジ部
- 6:フランジ部
- 7:シールリング
- 8:天板部
- 9:流露孔
- 10:弁体
- 11:弁体保持プレート
- 12:コイルバネ
- 13:バネ座プレート
- 14:樹脂製シェル
- 15:フューエルリッド
- 16:取付板金
- 17:取付穴
- 18:自動車のボディー
- 19:燃料給油口
- 20:車体本体
- 23:リテーナ
- 23a:係合部(雌型)
- 23b:リング部材
- 26:紐状導電体
- 34a:係合部(雄型)

発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下に本発明を具体的に説明する。

本発明のポリアミド系導電性樹脂組成物は、各種の分野、例えば燃料タンク用キャップにおいて利用することができるが、その特徴は主として構成材料にあり、そのキャップの構造は特に制限されない。

本発明の(A)ポリアミド樹脂とは、分子中に酸アミド結合(—CONH—)を有するものであり、具体的には、 ϵ -カプロラクタム、6-アミノカプロン酸、 ω -エナントラクタム、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸、9-アミノノナン酸、 α -ピロリドン、 α -ピペリジンなどから得られる重合体または共重合体もしくはこれらのブレンド物、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキシリレンジアミンなどのジアミンとテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸などのジカルボン酸とを重縮合して得られる重合体または共重合体もしくはこれらのブレンド物等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

[0012] これらのポリアミド樹脂の数平均分子量は7000～30000のものが好ましく用いられる。数平均分子量が7000未満ではタフネスが低下し、また30000を越えると流動性が低下して好ましくない。(A)ポリアミド樹脂の配合量は95～40質量%、より好ましくは90～50質量%である。ポリアミド樹脂が40質量%未満になるとポリアミド系導電性樹脂組成物からなる成形品の微細構造においてポリアミド樹脂が連続相となるべきモルフォロジー構造が不安定になり好ましくない。

[0013] 本発明の(B)導電性カーボンブラックとしては特に制限されるものではなく、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラックおよびチャンネルブラック等を使用することができる。これらの中ではケッチェンブラックが少ない配合量で優れた導電性を発揮するため特に好ましい。(B)導電性カーボンブラックの配合量は目的とする導電性の度合いにもよるが、30～5質量%が好適である。

[0014] これらの導電性カーボンブラックはポリアミド系導電性樹脂組成物の連続相を形成するポリアミド樹脂中に配合量の80質量%以上分散することが必要である。そのためには混練工程が極めて重要であると共にカーボンブラックの粒子表面に存在するカルボキシル基や水酸基等の官能基も重要である。混練工程で十分練ることによりカーボンブラックの表面の官能基が作用してポリアミド樹脂との親和性が増大し、ポリアミド樹脂の連続相に分散しやすくなる。本発明では、混練条件やカーボンブラックの表面にある官能基濃度等は特に限定するものではなく、ポリアミド系導電性樹脂組成物の成形品においてカーボンブラックの配合量の80質量%以上が連続相であるポリ

アミド樹脂中に分散していることが重要である。このようなカーボンブラックの分散によって体積固有抵抗が $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の優れた導電性を持つ組成物が得られると共に衝撃強度や耐摩耗性等の物性値も良好となる。

[0015] 本発明の(C)ポリアミド樹脂の末端基及び／または主鎖のアミド基と反応しうる官能基を有するエチレン- α オレフィン共重合体としては、例えばエチレン／プロピレン共重合体、エチレン／プロピレン／ジエン共重合体、エチレン／ブテン-1共重合体、エチレン／オクテン-1共重合体、エチレン／ヘキセン-1共重合体、エチレン／4メチルペンテン-1共重合体、エチレン／環状オレフィン共重合体等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。(C)エチレン- α オレフィン共重合体の配合量は10~40質量%が好ましい。配合量が10質量%未満ではポリアミド系導電性樹脂組成物の衝撃強度が低くなる。また40質量%を越えると組成物の弾性率や強度が著しく低くなり、更に耐摩耗性も悪くなり好ましくない。

[0016] 本発明の(C)エチレン- α オレフィン共重合体におけるポリアミド樹脂の末端基および／または主鎖のアミド基と反応しうる官能基とはポリアミド樹脂の末端基であるアミノ基、カルボキシル基および／または主鎖のアミド基と反応しうる官能基であり、具体的にはカルボン酸基、酸無水物基、エポキシ基、オキサゾリン基、アミノ基、イソシアネート基等が例示されるが、これらの中では酸無水物基が最も反応性に優れているので好ましい。また官能基の量は当然のことであるが、多い方がポリアミド樹脂との反応が進み、エチレン- α オレフィン共重合体はポリアミド樹脂の連続相の中でより微細な粒径で分散し、組成物の耐衝撃性も向上する。これらの官能基を有するエチレン- α オレフィン共重合体の製造法は共重合体を製造する工程で上記の官能基を持つ化合物を反応させる方法や共重合体のペレットと官能基を持つ化合物等を混合し、押出機等で混練して反応させる方法等があるが、これらに限定されるものではない。

[0017] 本発明の(C)エチレン- α オレフィン共重合体は平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以下の粒子で連続相であるポリアミド樹脂中に分散するモルフォロジー構造を持つことが重要である。上記のモルフォロジー構造は組成物の製造工程でポリアミド樹脂とエチレン- α オレフィン共重合体が反応することにより得られる。ポリアミド樹脂中にエチレン- α

オレフィン共重合体を $2\mu\text{m}$ 以下の平均粒径で微分散することにより、アイゾット衝撃強度が $300\text{J}/\text{m}$ 以上の高い衝撃特性が得られ、かつポリアミド樹脂の優れた摺動特性を低下させることが少ない組成物が得られる。

[0018] 本発明の(D)高密度ポリエチレンとは密度が0.96以上のポリエチレンであり、その他の限定は特でない。(D)高密度ポリエチレンの配合量は1~10質量%が好ましい。配合量が1質量%未満では摩耗性の改良効果が少なく、また10質量%を越えると組成物の強度や耐衝撃性を悪くするため好ましくない。本発明の組成物ではポリアミド樹脂中に分散しているエチレン- α オレフィン共重合体と高密度ポリエチレンとは同類のオレフィン系樹脂で親和性が良いため、組成物中での分散性は良好であり、高結晶性の高密度ポリエチレンが微分散しているポリアミド系導電性樹脂組成物は優れた摺動性を発揮し、テーバー摩耗値が 25mg 以下となる。

[0019] 本発明のポリアミド系導電性樹脂組成物からなる燃料タンク用キャップはそのモルフォロジー構造が極めて重要である。ポリアミド樹脂がマトリックスとなる連続相を構成し、そのポリアミド樹脂と反応することにより微分散しているエチレン- α オレフィン共重合体の分散平均粒径は $2\mu\text{m}$ 以下である。さらにカーボンブラックは粒子表面に存在する官能基と混練条件により連続相であるポリアミド樹脂中に配合量の80質量%以上が分散している。また高密度ポリエチレンは微分散しているエチレン- α オレフィン共重合体との親和性により均一分散することが可能である。このようなモルフォロジー構造によって樹脂組成物から得られる成形品の体積固有抵抗が $1\times 10^{11}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下で、かつアイゾット衝撃強度が $300\text{J}/\text{m}$ 以上であり、テーバー摩耗値が 25mg 以下であるので、優れた導電性と高い耐衝撃性および摺動特性を持つ燃料タンク用キャップが得られる。より過酷な使用を可能にするためには、より好ましくは、ポリアミド系導電性樹脂組成物から得られる成形品の体積固有抵抗は $1\times 10^9\Omega\cdot\text{cm}$ 以下、アイゾット衝撃強度が $500\text{J}/\text{m}$ 以上、テーバー摩耗値が 22mg 以下である。

[0020] 本発明のポリアミド系導電性樹脂組成物には上述した(A)、(B)、(C)、および(D)の成分の他に、通常のポリアミド系樹脂組成物に用いられる耐候性改良材である銅酸化物および/またはハロゲン化アルカリ金属、光または熱安定剤としてフェノール系酸化防止剤やリン系酸化防止剤、離型剤、結晶核剤、滑剤、顔料、染料等を配合

しても良い。

[0021] 本発明の燃料タンク用キャップに使用されるポリアミド系導電性樹脂組成物は各成分を混合して、単に押出機で混練するだけでは安定したモルフォロジー構造を形成することができず、特別の方法により混練することが推奨される。本発明のポリアミド系導電性樹脂組成物の具体的な製造法は熔融混練機(例えば二軸押出機、加圧ローダー、単軸押出機、熔融反応釜など)に(A)ポリアミド樹脂と(B)導電性カーボンブラックとを熔融混練し、ポリアミド樹脂中に導電性カーボンブラックが均一に分散させた後、次に(C)変性したエチレン- α オレフィン共重合体と(D)高密度ポリエチレンおよび必要に応じて他の添加物を加えて更に熔融混練する。このような二段階の熔融混練をすることにより、本発明のモルフォロジー構造を持つポリアミド系導電性樹脂組成物を安定して製造することができる。しかし、本発明のポリアミド系導電性樹脂組成物の製造では、かかる特定のブレンド、熔融混練方法に限られるものではなく、前記の組成およびモルフォロジー構造が得られる限り他のブレンド、熔融方法を用いて本発明の組成物を製造することができる。例えば中間部に供給口があるベント式の二軸押出機では主供給部であるホッパーに(A)ポリアミド樹脂と(B)導電性カーボンブラックを投入・熔融混練し、二軸押出機の間中部の供給口であるベント口から(C)官能基を持つエチレン- α オレフィン共重合体と(D)高密度ポリエチレン等を投入・熔融混練することにより、一連の連続した熔融混練によって本発明の組成物を製造することができる。これらの具体的な製造法はここに記載した方法に限定されるものではなく、前述したように導電性カーボンブラックがポリアミド樹脂中に微分散するような製造法であれば他の製造方法を用いて本発明の組成物を製造することができる。

実施例

[0022] 以下に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら制限されるものではない。

また以下の実施例、比較例において示した各特性、物性値は下記の試験方法で測定した。試験片は射出成形機(東芝機械(株)製、IS80)により下記条件にて成形した。

樹脂温度: 275°C

金型温度:40°C

射出圧力:50Kg/cm²

射出時間:1秒

保圧力:60Kg/cm²

保持時間:6秒

1. 体積固有抵抗:射出成形で得た100mm×100mm、厚さ2mmのプレートのゲートに対し直角な両端に端子を接続し、デジタルマルチメーター(アドバンテスト(株)製、TR-6843)で測定した。

なお測定試験片は70°Cで12時間、真空乾燥した後、20°C、50%RHの雰囲気中で24時間シーズニングしてから測定した。

2. アイゾット衝撃強度:ASTM D256(ノッチ有り)に準拠して測定した。

3. テーパー摩耗:JIS K 7204(磨耗輪CS17、荷重1000g、回転数1000回転)に準拠して測定した。

4. モルフォロジー構造の観察:射出成形で得た100mm×100mm、厚さ2mmのプレートの中央部より凍結切片を作製した。

平均粒子径の測定には、試料の樹脂流れの方向と垂直な断面の凍結切片を作製し、5%リンタングステン酸水溶液で30分間染色し、さらにカーボン蒸着を施した後、日本電子製JEM2010透過型電子顕微鏡で加速電圧200KV、直接倍率5000倍で観察して写真撮影をする。次いで、得られた写真を画像解析装置に供することによって平均粒子径を求める。当該装置では、ドメインの観察像が楕円形状である場合は、球に換算した直径を粒子径とする。

カーボンブラックの存在場所は、得られた写真に存在する全てのカーボンブラックの粒子数と連続相又は分散相に存在するカーボンブラックの粒子数を画像解析装置でカウントして、連続相に存在するカーボンブラックの粒子数の百分率%を質量%とした。

[0023] 実施例および比較例に用いた組成物の原材料は下記のような材料を使用した。

(A) 東洋紡ナイロンT-840(東洋紡績(株)製、ナイロン6、相対粘度2.2)

(B) カーボンブラックは次の二種類を使った。

B-1:ファーンエスカーボン C100(ライオン(株)製)

B-2:ケッチェンカーボンEC(ライオン(株)製)

(C)変性エチレン- α オレフィン共重合体はいずれも無水マレイン酸変性したもので次の二種類を使用した。

C-1:タフマー(R)MH5010(三井化学(株)製)

C-2:タフマー(R)MH5020(三井化学(株)製)

(D)高密度ポリエチレンは次の材料を使用した。

D:高密度ポリエチレンMME001(三井化学(株)製)

[0024] (実施例1~3および比較例1、2)

実施例1~3および比較例1、2は以下のとおりである。

実施例1~3の製造法は、一段練り工程で表1の組成割合で各原料を計量ブレンドし、シリンダー温度260°Cに設定した二軸押出機(池貝鉄工(株)製、PCM30)で熔融混練してペレットとした。次にこのペレットと二段練り工程で表1の組成割合で各原料を計量ブレンドし、一段練り工程と同様に260°Cに設定した二軸押出機で熔融混練し、ポリアミド系導電性樹脂組成物を得た。一方、比較例1、2では一段練り工程を経ずに二段練り工程のみで表1の組成割合の全部の原料成分を計量ブレンドし、前記同様に260°Cに設定した二軸押出機で熔融混練を行いポリアミド系導電性樹脂組成物を得た。

[0025] [表1]

表 1

組成、物性		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	
一段目 練り 工程	A	ナイロン6	54	44	40	—	—
	B-1	ファーンエスカーボン	—	19	—	—	—
	B-2	ケッチェンカーボン	10	—	6	—	—
二段目 練り 工程	A	ナイロン6	13	9	27	67	67
	B-1	ファーンエスカーボン	—	—	—	—	—
	B-2	ケッチェンカーボン	—	—	—	10	6
	C-1	変性 α オレフィン共重合体①	20	—	24	20	24
	C-2	変性 α オレフィン共重合体②	—	25	—	—	—
D	変性高密度ポリエチレン	3	3	3	3	3	
モルフォロ ジー構 造	(B)成分の(A)相中の存在割合 (質量%)		95	93	96	48	57
	(C)成分の平均粒径 (μm)		0.7	0.9	0.7	2.8	2.5
樹脂組 成物の 物性	体積固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		2×10^2	2×10^2	5×10^5	8×10^3	2×10^9
	アイゾット衝撃強度 (J/m)		524	780	820	197	227
	テーパー摩耗値 (mg)		20	21	17	40	30

注) 各原材料の割合は全て質量%である。

A, B, C, およびDは本文における各組成成分の記号を示す。

[0026] 実施例1～3では一段練り工程でポリアミド樹脂とカーボンブラックとを溶融混練し、モルフォロジー構造で連続相となるポリアミド樹脂中にカーボンブラックを分散し、その後二段練り工程で変性エチレン- α オレフィン共重合体と高密度ポリエチレンを溶融混練することにより本発明のモルフォロジー構造を得ることができた。これらのポリアミド樹脂組成物では良好な導電性と共に高い衝撃強度および優れたテーパー摩耗値が得られている。図1ではこれらのモルフォロジー構造を表す電子顕微鏡の写真を示した。カーボンブラックはほとんど全てがポリアミド樹脂相に分散し、変性エチレン- α オレフィン共重合体は $2 \mu\text{m}$ 以下の平均粒径で均一に分散していることがわかる。

[0027] 一方、比較例1、2において全組成成分を同時にブレンド溶融混練した場合は、本発明のモルフォロジー構造は得られていない。特に注目すべき点は実施例1と比較例1は同一組成であるが、アイゾット衝撃強度やテーパー摩耗値が大きく異なることである。比較例1のモルフォロジー構造はカーボンブラックがポリアミド樹脂の連続相とエチレン- α オレフィン共重合体の分散相の両成分に分散しており、エチレン- α オレフィン共重合体の分散粒径も大きい。このようなモルフォロジー構造のため、アイゾット衝撃強度やテーパー摩耗値が悪くなったものと思われる。混練工程でエチレン

— α オレフィン共重合体の官能基とカーボンブラックが何らかの作用をし、エチレン— α オレフィン共重合体の官能基の活性が失われたため本来反応すべきポリアミド樹脂との反応割合が減少することにより、ポリアミド樹脂組成物の衝撃強度や摩耗性が著しく悪化したものと推定される。実施例および比較例から明らかなように、本発明のモルフォロジー構造を有するポリアミド系導電性樹脂組成物は優れた導電性と高い衝撃強度や優れたテーパー磨耗値を持つことができる。

[0028] <燃料タンク用キャップの製作>

実施例1～3および比較例1、2で得たポリアミド系導電性樹脂組成物の各ペレットを使用し、フィラーネック、樹脂製クロージャ及び樹脂製シェルから主として構成される燃料タンク用キャップ(図3参照)の樹脂製クロージャ及び樹脂製シェルの両者を射出成形(射出成形機:東芝機械(株)製、IS80)により製作した。成形条件は下記に示す通りである。

[0029] 樹脂温度:275℃

金型温度:40℃

射出圧力:50Kg/cm²

射出時間:1秒

保圧力:60Kg/cm²

保持時間:6秒

[0030] 上記の樹脂製シェル(アウター)について、体積固有抵抗率を測定した。すなわち、図6に示すように、先端に100Ω以下の導電性ゴムシートを貼付けた対向電極(b)でアウター(a)を挟み込み、両電極にハイレジスタンスメーター(アドバンテスト(株)製、R-8340)を接続し、印加電圧500Vで体積固有抵抗率を測定した。その結果、実施例1～3で得た本発明のキャップ用ポリアミド系導電性樹脂組成物の各ペレットを使用したアウターは、燃料タンク用キャップとして十分な体積固有抵抗率($1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$)を有し良好な性能を示した。

[0031] (実施例1'、2' および比較例1'～3')

実施例1'、2' および比較例2'、3'の製造法は、一段練り工程で表2の組成割合で各原料を計量ブレンドし、シリンダー温度260℃に設定した二軸押出機(池貝

鉄工(株)製、PCM30)で熔融混練してペレットとした。次にこのペレットと二段練り工程で表2の組成割合で各原料を計量ブレンドし、260℃に設定した二軸押出機で熔融混練し、ポリアミド系導電性樹脂組成物を得た。一方、比較例1'では二段練り工程で表2の組成割合の全部の原料成分を計量ブレンドし、前記同様に260℃に設定した二軸押出機で熔融混練を行いポリアミド系導電性樹脂組成物を得た。

[0032] [表2]

表2

組成、物性			実施例 1'	実施例 2'	比較例 1'	比較例 2'	比較例 3'
一段 練り 工程	A	ナイロン6	54	44	—	44	54
	B-1	ファーネスカーボン	—	19	—	19	—
	B-2	ケッチェンカーボン	10	—	—	—	10
二段 練り 工程	A	ナイロン6	13	9	67	9	28
	B-2	ケッチェンカーボン	—	—	10	—	—
	C-1	変性 α オレフィン共重合体①	20	—	20	—	5
	C-2	変性 α オレフィン共重合体②	—	25	—	28	—
	D	変性高密度ポリエチレン	3	3	3	—	3
組成物の製造法			2段練り 製造	2段練り 製造	1段練り 製造	2段練り 製造	2段練り 製造
物性	体積固有抵抗値 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		2×10^2	2×10^2	8×10^3	4×10^2	2×10^4
	アイゾット衝撃強度 (J/m)		524	780	197	790	80
	テーパー摩耗値 (mg)		20	21	40	35	15

注) 各原材料の割合は全て質量%である。

A, B, C, およびDは本文における各組成成分の記号を示す。

[0033] 実施例1' および2' では一段練り工程でポリアミド樹脂とカーボンブラックとを熔融混練し、連続相となるポリアミド樹脂中にカーボンブラックを分散し、その後二段練り工程で変性エチレン- α オレフィン共重合体と高密度ポリエチレンを熔融混練した。このような製造方法で製造された組成物では導電性と共に高い衝撃強度および優れたテーパー摩耗値が得られている。

[0034] 一方、比較例1' において全組成成分を同時にブレンド熔融混練した。特に注目すべき点は実施例1' と比較例1' は同一組成であるが、アイゾット衝撃強度やテーパー摩耗値が大きく異なることである。比較例1' では全成分を同時に混合し、熔融混練したため(B)導電性カーボンブラックの粒子表面にある官能基と官能基を付与

した(C)エチレン- α オレフィン共重合体とが熔融混練中に反応し、エチレン- α オレフィン共重合体に付与した官能基の活性が失われたため本来反応すべきポリアミド樹脂との反応割合が減少することにより、組成物の衝撃強度や摩耗性が著しく悪化したものと推定される。

また、比較例2'では(D)高密度ポリエチレンが配合されていないため、テーバー摩耗値が著しく低下する。比較例3'では官能基を持つ(C)エチレン- α オレフィン共重合体の配合量を少なくすると、当然のことながら組成物の衝撃強度が低下する。

[0035] 実施例および比較例から明らかなように、本発明の製造方法で製造されたポリアミド系導電性樹脂組成物は優れた導電性と高い衝撃強度や優れたテーバー磨耗値を持つことができる。

産業上の利用可能性

[0036] 本発明のポリアミド系樹脂組成物は、優れた導電性を有すると共に優れた耐衝撃性や摺動特性を保持している。このような良好な特性を持つ導電性樹脂組成物は自動車の燃料系部品、例えば燃料タンクのキャップやストレーナー、フィルター、バルブ等の部品として幅広い分野で使用することができ、産業界に寄与することが大である。特に、本発明の燃料タンク用キャップは、アイゾット衝撃強度、テーバー磨耗などの機械的物性ならびに成形加工性に優れ、しかも、人体または衣服に帯電した静電気を一定時間内に確実に放電することができる。

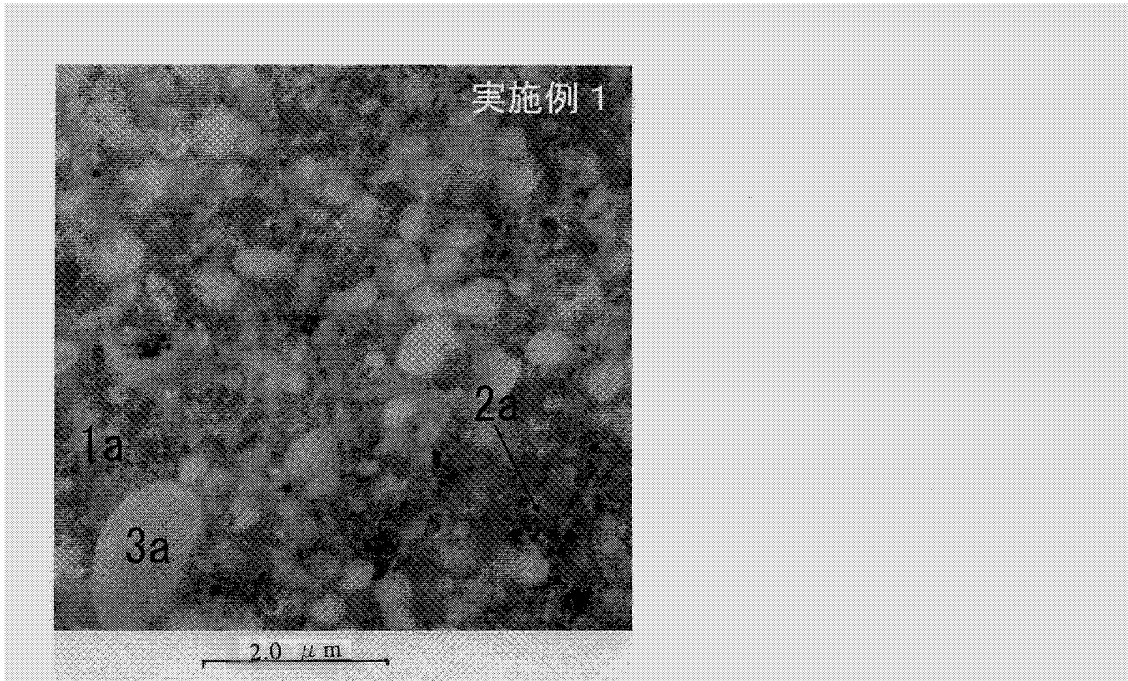
請求の範囲

- [1] (A)ポリアミド樹脂95～40質量%、(B)導電性カーボンブラック5～30質量%、(C)ポリアミド樹脂の末端基および／又は主鎖のアミド基と反応しうる反応性官能基を有するエチレン- α オレフィン共重合体10～40質量%、および(D)高密度ポリエチレン樹脂1～10質量%を配合してなり、(A)ポリアミド樹脂が連続相を形成し、(C)エチレン- α オレフィン共重合体が平均粒径 $2\mu\text{m}$ 以下の粒子となって(A)ポリアミド樹脂の連続相の中に分散して存在し、かつ(B)導電性カーボンブラックの80質量%以上が連続相である(A)ポリアミド樹脂相に分散して存在していることを特徴とするポリアミド系導電性樹脂組成物。
- [2] ポリアミド系導電性樹脂組成物の体積固有抵抗が $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下で、かつアインゾット衝撃強度が $300\text{J}/\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載のポリアミド系導電性樹脂組成物。
- [3] ポリアミド系導電性樹脂組成物のテーパー摩耗値が 25mg 以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリアミド系導電性樹脂組成物。
- [4] (A)ポリアミド樹脂95～40質量%、(B)導電性カーボンブラック5～30質量%、(C)ポリアミド樹脂の末端基および／又は主鎖のアミド基と反応しうる反応性官能基を有するエチレン- α オレフィン共重合体10～40質量%、および(D)高密度ポリエチレン樹脂1～10質量%を配合してなるポリアミド系導電性樹脂組成物の製造方法において、(A)ポリアミド樹脂および(B)導電性カーボンブラックを予め熔融混練し、次いで(C)エチレン- α オレフィン共重合体および(D)高密度ポリエチレン樹脂を更に熔融混練することを特徴とするポリアミド系導電性樹脂組成物の製造方法。
- [5] (A)ポリアミド樹脂、(B)導電性カーボンブラック、(C)ポリアミド樹脂の末端基および／または主鎖のアミド基と反応しうる反応性官能基を有するエチレン- α オレフィン共重合体、および(D)高密度ポリエチレン樹脂を配合してなり、(A)ポリアミド樹脂が連続相を形成し、(C)エチレン- α オレフィン共重合体が平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下の粒子となって(A)ポリアミド樹脂の連続相の中に分散相として存在し、かつ(B)導電性カーボンブラックの80質量%以上が連続相であるポリアミド樹脂相に分散して存在するポリアミド系導電性樹脂組成物からなることを特徴とする燃料タンク用キャ

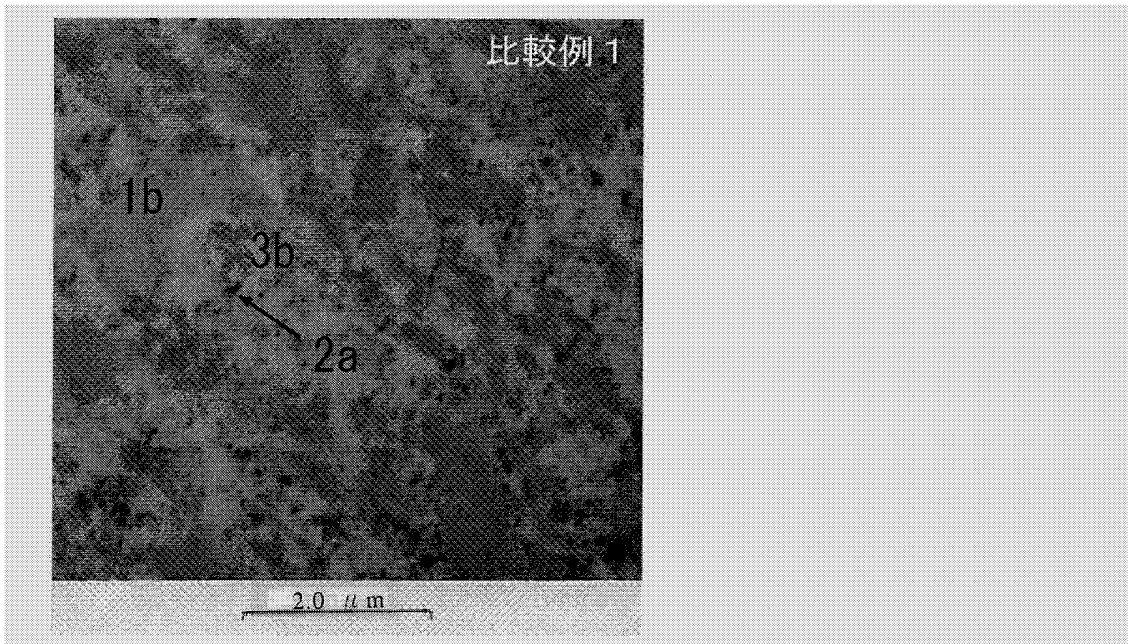
プ。

- [6] ポリアミド系導電性樹脂組成物が、該樹脂組成物から得られる成形品の体積固有抵抗が $1 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下で、かつアイゾット衝撃強度が 300J/m 以上であることを特徴とする請求項5に記載の燃料タンク用キャップ。
- [7] ポリアミド系導電性樹脂組成物が、該樹脂組成物から得られる成形品のテーパー摩耗値が 25mg 以下であることを特徴とする請求項5または6に記載の燃料タンク用キャップ。

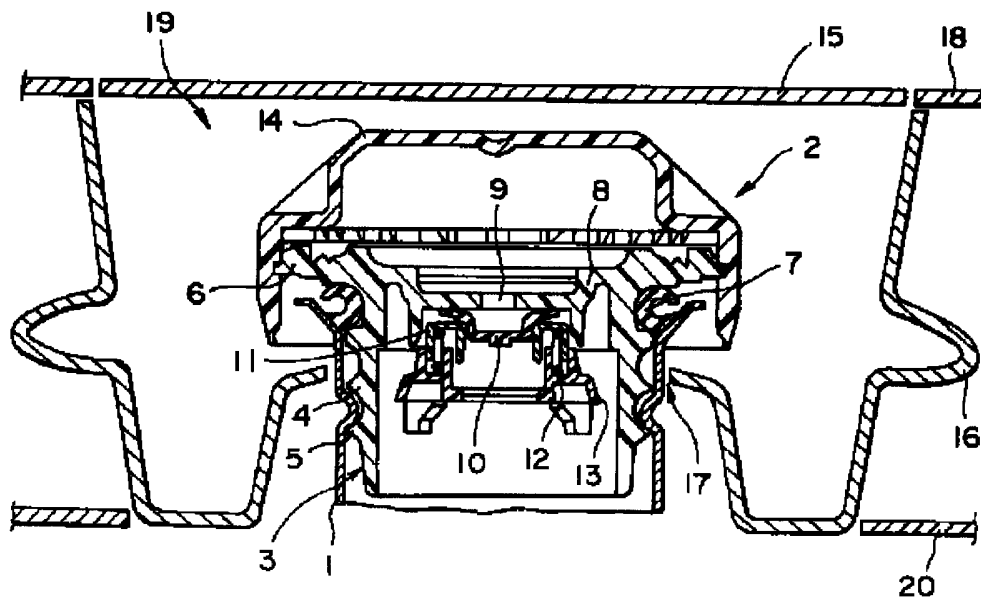
[図1]



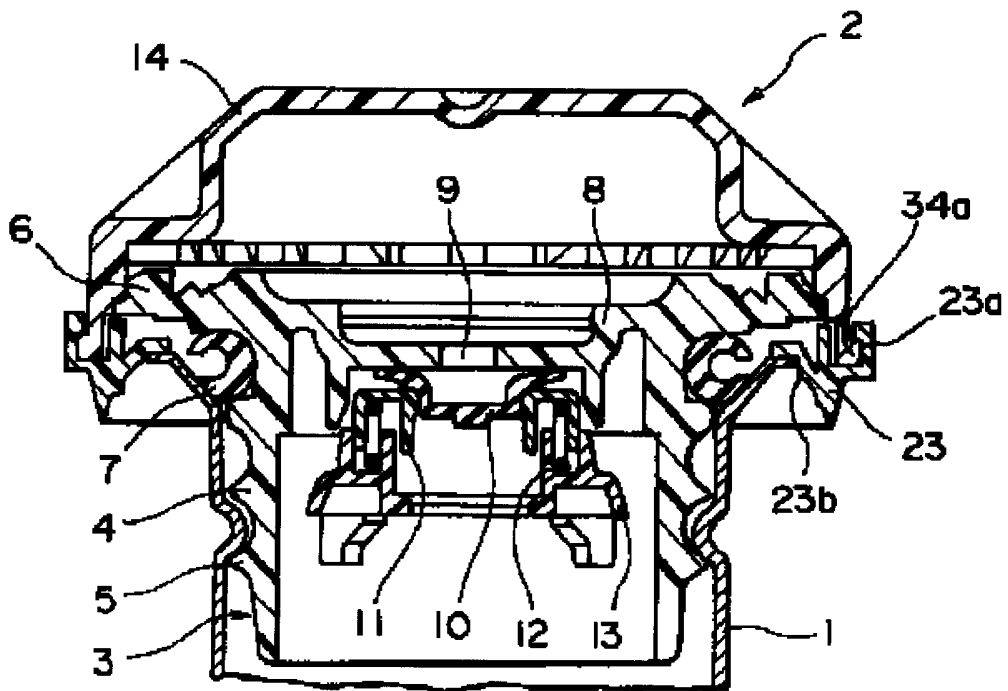
[図2]



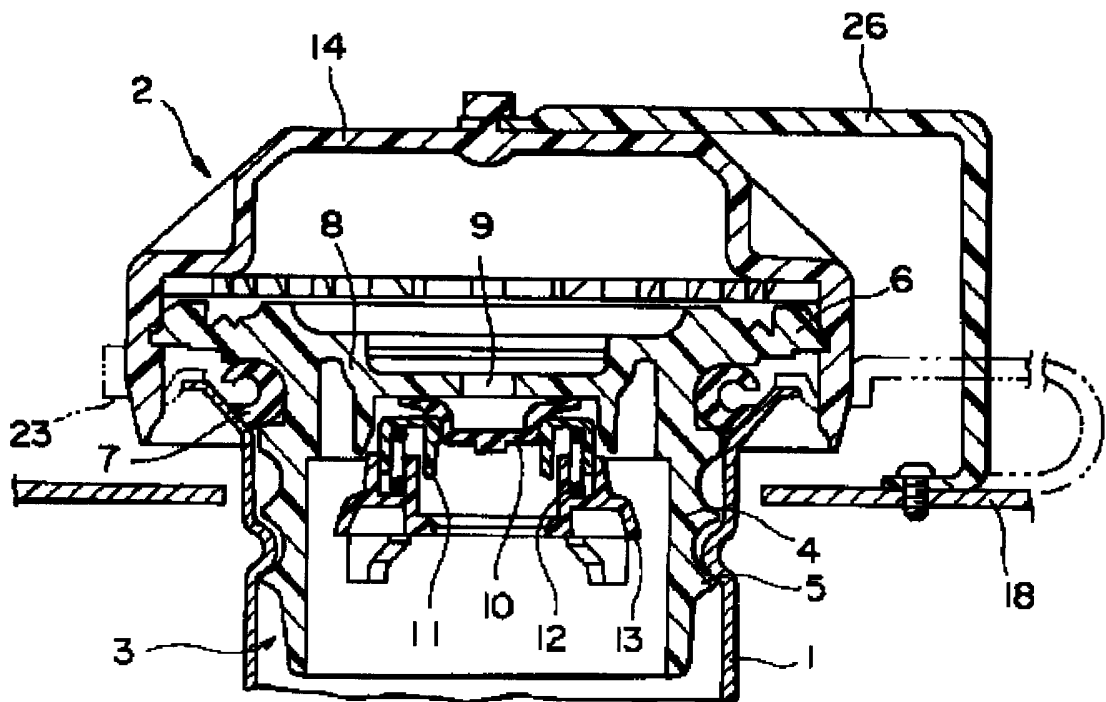
[図3]



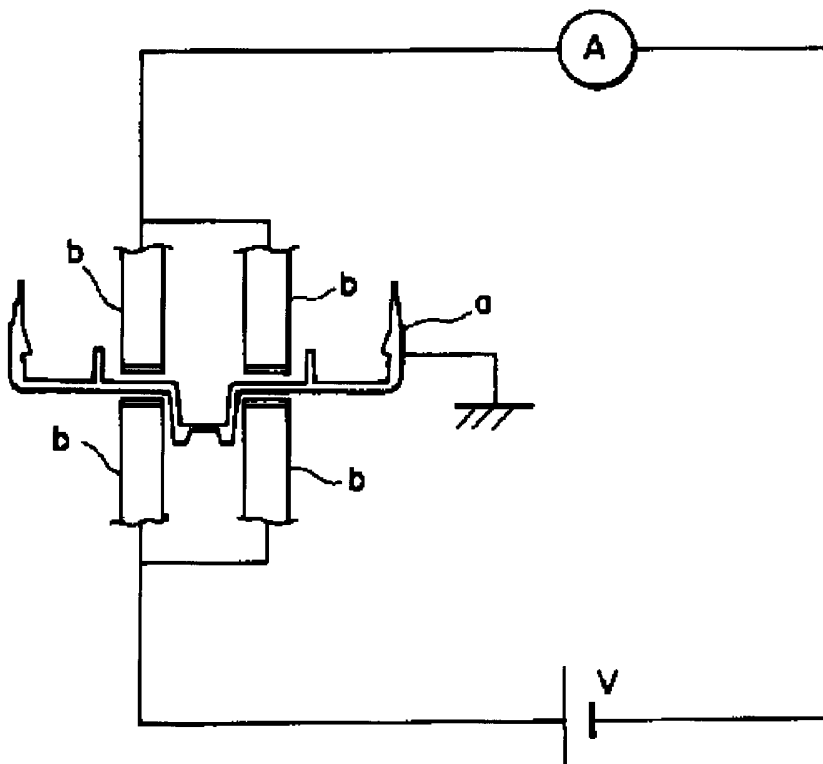
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017130

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08L77/00</i> (2006.01), <i>C08J3/20</i> (2006.01), <i>C08K3/04</i> (2006.01), <i>H01B1/24</i> (2006.01), <i>B65D15/01</i> (2006.01), <i>H01B13/00</i> (2006.01), <i>C08L23/08</i> (2006.01), <i>C08L23/06</i> (2006.01) 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) <i>C08L77/00-77/12</i> (2006.01)		
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 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
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 11-180171 A (Mitsubishi Chemical Corp., Toyoda Gosei Co., Ltd.), 06 July, 1999 (06.07.99), Claims 1, 8, 11; Par. Nos. [0020], [0046] & EP 926199 A1 & US 6197858 B1	1-7
Y	JP 2003-64255 A (Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.), 05 March, 2003 (05.03.03), Claims 1, 3, 5, 6; Par. Nos. [0042], [0048], [0056], [0057] (Family: none)	1-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 28 October, 2005 (28.10.05)		Date of mailing of the international search report 08 November, 2005 (08.11.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/017130

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 5-263560 A (Toyobo Co., Ltd.), 12 October, 1993 (12.10.93), Claims; Par. Nos. [0007], [0009], [0018] (Family: none)	1-7
A	JP 2004-210828 A (Okura Industrial Co., Ltd.), 29 July, 2004 (29.07.04), Claims 1, 3; Par. Nos. [0009], [0024], [0038] (Family: none)	1-7
A	JP 2002-544308 A (General Electric Co.), 24 December, 2002 (24.12.02), Claims 1, 6, 7; Par. Nos. [0017], [0018] & WO 2000/068299 A2 & US 6221283 B1 & EP 1190421 A2 & CN 1364299 A	1-7

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl.⁷ C08L77/00 (2006.01), C08J3/20 (2006.01), C08K3/04 (2006.01), H01B1/24 (2006.01), B65D51/00 (2006.01), H01B13/00 (2006.01), C08L23/08 (2006.01), C08L23/06 (2006.01)</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.⁷ C08L77/00 - 77/12 (2006.01)</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>1971-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2005年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2005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	1971-2005年	日本国実用新案登録公報	1996-2005年	日本国登録実用新案公報	1994-2005年	
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2005年										
日本国実用新案登録公報	1996-2005年										
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 11-180171 A (三菱化学株式会社、豊田合成株式会社) 1999.07.06, 【請求項1】、【請求項8】、【請求項11】、【0020】、【0046】 & EP 926199 A1 & US 6197858 B1</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2003-64255 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2003.03.05, 【請求項1】、【請求項3】、【請求項5】、【請求項6】、 【0042】、【0048】、【0056】、【0057】 (ファミリー なし)</td> <td>1-7</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 請求の範囲の番号	Y	JP 11-180171 A (三菱化学株式会社、豊田合成株式会社) 1999.07.06, 【請求項1】、【請求項8】、【請求項11】、【0020】、【0046】 & EP 926199 A1 & US 6197858 B1	1-7	Y	JP 2003-64255 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2003.03.05, 【請求項1】、【請求項3】、【請求項5】、【請求項6】、 【0042】、【0048】、【0056】、【0057】 (ファミリー なし)	1-7
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									
Y	JP 11-180171 A (三菱化学株式会社、豊田合成株式会社) 1999.07.06, 【請求項1】、【請求項8】、【請求項11】、【0020】、【0046】 & EP 926199 A1 & US 6197858 B1	1-7									
Y	JP 2003-64255 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2003.03.05, 【請求項1】、【請求項3】、【請求項5】、【請求項6】、 【0042】、【0048】、【0056】、【0057】 (ファミリー なし)	1-7									
<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> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>											
<p>国際調査を完了した日</p> <p>28.10.2005</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>08.11.2005</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>小出 直也</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>	<p>4 J 3639</p>									

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
Y	JP 5-263560 A (東洋紡績株式会社) 1993. 10. 12, 【特許請求の範囲】、 【0007】、【0009】、【0018】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2004-210828 A (大倉工業株式会社) 2004. 07. 29, 【請求項1】、 【請求項3】、【0009】、【0024】、【0038】 (ファミリー なし)	1-7
A	JP 2002-544308 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 2002. 12. 24, 【請求項1】、【請求項6】、【請求項7】、【0017】、 【0018】 & WO 2000/068299 A2 & US 6221283 B1 & EP 1190421 A2 & CN 1364299 A	1-7