

(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
2012 年 11 月 1 日(01.11.2012)



(10) 国際公開番号

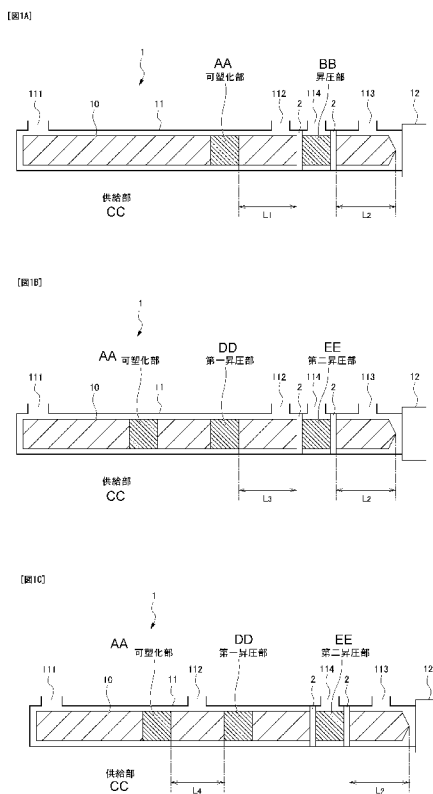
WO 2012/147185 A1

- (51) 国際特許分類:
B29B 7/38 (2006.01) B29B 7/94 (2006.01)
B29B 7/58 (2006.01) C08L 81/02 (2006.01)
B29B 7/84 (2006.01) B29K 81/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/060313
- (22) 国際出願日: 2011 年 4 月 27 日(27.04.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ポリ
プラスチック株式会社 (Polyplastics Co., Ltd.)
[JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目 1 8 番
1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 高田 一成
(TAKADA, Kazunari) [JP/JP]; 〒4168533 静岡県富士
市宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチック株式会
社内 Shizuoka (JP). 安坂 研一(YASUSAKA, Keni-
chi) [JP/JP]; 〒4168533 静岡県富士市宮島 9 7 3 番
地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka
(JP). 水口 一浩(MIZUGUCHI, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒
4168533 静岡県富士市宮島 9 7 3 番地 ポリプ
ラステックス株式会社内 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 -
1 2 サピアタワー Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYARYLENE SULFIDE RESIN COMPOSITIONS

(54) 発明の名称: ポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物を製造する方法



AA Plasticizing section
BB Pressurizing section
CC Feed section
DD First pressurizing section
EE Second pressurizing section

(57) Abstract: Provided is a technology for achieving the benefits of amino silane addition such as suppressed burr generation and improved weld strength and for achieving the benefits of drastically eliminating residual matter such as unreacted starting materials when producing polyarylene sulfide resin compositions. The positions of the plasticizing section and pressurizing section of the screw disposed in the cylinder of the extruder and the position of the vents provided in the cylinder are adjusted. In the invention, water is infused in the pressurizing section. It is also preferable that the pressurizing section has sealing rings at both ends thereof. A screw with multiple pressurizing sections can be used in the present invention.

(57) 要約: バリ発生の抑制、ウェルド強度改善等のアミノシラン添加による効果を奏するとともに、ポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物を製造する際に、未反応原料等の残存物を大幅に除去する効果を奏する技術を提供する。押出機のシリンダーに配設されたスクリーの可塑化部、昇圧部の位置や、シリンダーに設けるベント部の位置を調整する。また、本発明においては昇圧部において、水の注入を行う。また、昇圧部は両端にシールリングを有することが好ましい。なお、本発明では、昇圧部を複数有するスクリーを使用してもよい。

WO 2012/147185 A1



(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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, 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 (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

ポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物を製造する方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 熱可塑性樹脂には、未反応モノマー、重合時の副反応物や溶媒等が残存する。これら残存物は、押出工程を経て熱可塑性樹脂組成物となっても、その組成物内に残留する。そして、その組成物の射出成形、押出成形等に際して、ガスとなって揮発し臭気となったり、金型汚れ等の悪影響を及ぼしたりすることがわかっている。

[0003] 上記残存物の問題を有する熱可塑性樹脂の一つとして、ポリアリーレンサルファイド樹脂が挙げられる。具体的には、ポリアリーレンサルファイド樹脂には、未反応原料（例えば、パラジクロロベンゼン（p-DCB））が残存し、これを除去する技術が求められている。

[0004] ポリアリーレンサルファイド樹脂の重合工程において、上記パラジクロロベンゼン等の未反応原料を、重合体から除去する方法も検討されている。また、ポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物を製造する押出工程において十分に脱揮することで、これら残存物を除去する方法も検討されている。現在、新たな設備コストを必要としない等の理由から、後者の検討が進められる傾向にある。

[0005] 例えば、特許文献1には、ポリアリーレンサルファイド系樹脂を熔融押出しする際に、ガス体供給口とベント部を設けた2軸押出機を用い、押出機にガス体を供給しながら熔融押出し、水分及びオリゴマ成分等の残存物をベント部より除去する技術が記載されている。さらに、ベント部は2個以上設けることが好ましく、その位置は、ポリアリーレンサルファイド系樹脂の熔融

部であればよいと記載されている。

[0006] しかしながら、ガス体として空気、酸素等の活性ガスを用いた場合、熱可塑性樹脂が架橋反応を起こしてその組成物の流動性を低下させたり、酸化により色が変化したり、劣化により機械特性が低下したりする等の問題を起こす可能性がある。一方、窒素に代表される不活性ガスを用いた場合、押出機周囲の酸素濃度が低下し、作業者を危険に晒しかねないという不都合がある。

[0007] 特許文献2には、加熱装置とベント部とを有する押出機を用いて、ポリアリーレンサルファイド樹脂を熔融状態に保持すると同時に、該押出機に水又は水蒸気、あるいは有機溶媒を注入することにより、ポリアリーレンサルファイド系樹脂中に含まれるオリゴマ成分等を分離させ、水蒸気あるいは有機溶媒とともにベント部から、オリゴマ成分を排出しつつ押出しする技術が記載されている。

[0008] しかしながら、特許文献2に記載の技術のような、液体ないしその蒸気を供給する方法を採用すると、押出機内の熔融樹脂が液体ないしその蒸気によって冷やされ固化する等、押出性を悪化させる懸念がある。

[0009] 特許文献3には、ガス体や水、水蒸気、有機溶媒等を2軸押出機内へ供給することなく、残存物を減少させる方法が開示されている。特許文献3では、具体的には脱気に用いるスクリュウの長さを調整することで、上記残存物を減少させている。

[0010] しかし、特許文献1から特許文献3のいずれに記載の方法を採用しても、残存物を減少させる効果が充分ではなく、改善が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開平06-306170号公報

特許文献2：特開平06-306171号公報

特許文献3：特開2010-228408号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明は以上の課題を解決するためになされたものであり、その目的は、バリ発生の抑制、ウェルド強度改善等のアミノシラン添加による効果を奏するとともに、ポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物を製造する際に、未反応原料等の残存物を大幅に除去する効果を奏する技術を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0013] 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、押出機のシリンダーに配設されたスクリュウの可塑化部、昇圧部の位置や、シリンダーに設けるベント部の位置を調整することで、上記課題を解決できることを見出し、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。
- [0014] (1) 原料供給側である上流側から供給部、可塑化部、昇圧部を有するスクリュウがシリンダーに配設された押出機を用いて、予め乾燥処理を施したポリアリーレンサルファイド樹脂を含むポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物を製造する方法であって、前記シリンダーは、前記可塑化部と前記昇圧部との間に、減圧手段を備えた第一ベント部と、前記昇圧部より下流側に、減圧手段を備えた第二ベント部と、前記可塑化部より下流側に、水をシリンダー内部に注入する水注入口と、を有し、前記可塑化部の下流側端部から、前記昇圧部の上流側端部までの長さ L_1 と、前記スクリュウの直径 D との比である L_1/D は3.0以上25.0以下であり、前記昇圧部の下流側端部から前記スクリュウの下流側端部までの長さ L_2 と、前記スクリュウの直径 D との比である L_2/D は5.0以上15.0以下であり、前記供給部からポリアリーレンサルファイド樹脂とアミノシランとを含む原料を供給し、前記水注入口から、前記昇圧部に向けて、前記水を注入するポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物の製造方法。
- [0015] (2) 前記昇圧部の両端に、シールリングを有する(1)に記載のポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物の製造方法。

[0016] (3) 原料供給側である上流側から供給部、可塑化部、第一昇圧部、第二昇圧部を有するスクリュースクリューがシリンダーに配設された押出機を用いて、予め乾燥処理を施したポリアリーレンサルファイド樹脂を含むポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物を製造する方法であって、前記シリンダーは、前記第一昇圧部と前記第二昇圧部との間に、減圧手段を備えた第一ベント部と、前記第二昇圧部より下流側に、減圧手段を備えた第二ベント部と、前記可塑化部より下流側に、水をシリンダー内部に注入する水注入口と、を有し、前記第一昇圧部の下流側端部から前記第二昇圧部の上流側端部までの長さ L_3 と、前記スクリュースクリューの直径 D との比である L_3/D は3.0以上15.0以下であり、前記第二昇圧部の下流側端部から前記スクリュースクリューの下流側端部までの長さ L_2 と、前記スクリュースクリューの直径 D との比である L_2/D は5.0以上15.0以下であり、前記供給部からポリアリーレンサルファイド樹脂とアミノシランとを含む原料を供給し、前記水注入口から、前記第一昇圧部及び／又は前記第二昇圧部に向けて、前記水を注入するポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物の製造方法。

[0017] (4) 原料供給側である上流側から供給部、可塑化部、第一昇圧部、第二昇圧部を有するスクリュースクリューがシリンダーに配設された押出機を用いて、予め乾燥処理を施したポリアリーレンサルファイド樹脂を含むポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物を製造する方法であって、前記シリンダーは、前記可塑化部と前記第一昇圧部との間に、減圧手段を備えた第一ベント部と、前記第二昇圧部より下流側に、減圧手段を備えた第二ベント部と、前記可塑化部より下流側に、水をシリンダー内部に注入する水注入口と、を有し、前記可塑化部の下流側端部から前記第一昇圧部の上流側端部までの長さ L_4 と、前記スクリュースクリューの直径 D との比である L_4/D は3.0以上15.0以下であり、前記第二昇圧部の下流側端部から前記スクリュースクリューの下流側端部までの長さ L_2 と、前記スクリュースクリューの直径 D との比である L_2/D は5.0以上15.0以下であり、前記供給部からポリアリーレンサルファイド樹脂とアミノシランとを含む原料を供給し、前記水注入口から、前記第一昇圧部及び

／又は前記第二昇圧部に向けて、前記水を注入するポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物の製造方法。

- [0018] (5) 前記第一昇圧部及び／又は前記第二昇圧部の両端に、シールリングを有する(3)又は(4)に記載のポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物の製造方法。

発明の効果

- [0019] 本発明によれば、未反応原料等の残存物を、ポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物を製造する際に、大幅に除去することができる。

図面の簡単な説明

- [0020] [図1A]第一実施形態の押出機の断面を模式的に示す図である。
[図1B]第二実施形態の押出機の断面を模式的に示す図である。
[図1C]第三実施形態の押出機の断面を模式的に示す図である。
[図2A]実施例1、比較例1で用いた押出機の模式図である。
[図2B]比較例2で用いた押出機の模式図である。
[図2C]実施例2、比較例3で用いた押出機の模式図である。
[図2D]比較例4で用いた押出機の模式図である。
[図2E]実施例3、比較例5で用いた押出機の模式図である。
[図2F]比較例6で用いた押出機の模式図である。

発明を実施するための形態

- [0021] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されない。

- [0022] <ポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物の製造方法>

本発明のポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物の製造方法は、ポリアリーレンサルファイド樹脂とアミノシランとを含む原料を使用する。先ず、これらの原料について説明する。

- [0023] [原料]

ポリアリーレンサルファイド樹脂とは、繰り返し単位として、 $-(Ar-S)-$ を主として構成されたものである(Arはアリーレン基を表す)。本

発明では一般的に知られている分子構造のポリアリーレンサルファイド樹脂を使用することができる。例えば、特開2009-138039号公報に記載の樹脂と同様のポリアリーレンサルファイド樹脂を使用することができる。

[0024] 本発明で取り除く対象となる残存物の中でも、特に問題となる残存物の一つとして、このポリアリーレンサルファイド樹脂を製造する際に使用した原料モノマー内、未反応のまま残ったモノマーが挙げられる。

[0025] ポリアリーレンサルファイド樹脂の製造は、例えば、
ジハロゲノ芳香族化合物と、さらに必要ならばその他の共重合モノマーとを、硫黄と炭酸ソーダの存在下で重合させる方法、
ジハロゲノ芳香族化合物と、さらに必要ならばその他の共重合モノマーとを、極性溶媒中でスルフィド化剤等の存在下に、重合させる方法、
p-クロルチオフェノールと、さらに必要ならばその他の共重合モノマーとを自己縮合させる方法、
有機極性溶媒中で、スルフィド化剤とジハロゲノ芳香族化合物と、さらに必要ならばその他の共重合モノマーとを反応させる方法等で行うことができる。

[0026] 特に、ポリアリーレンサルファイド系樹脂においては、ジハロゲノ芳香族化合物の残存が問題となるが、本発明の製造方法を採用すれば、容易にこの残存物も除去することができる。

[0027] 次いで、アミノシランについて説明する。アミノシランは成形体の製造の際にバリの発生を抑える目的、ウェルド強度を改善する目的で用いられる。

[0028] アミノシラン化合物としては、具体的には、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0029] 従来の残存物の除去方法で、水を用いる方法が知られているが（特許文献 2 等）、特許文献 2 等に記載の方法では、水をポリアリーレンサルファイド樹脂の溶融部に注入する。さらに、押出機に仕込まれるポリアリーレンサルファイド樹脂は、水分を含んだ湿潤粉末樹脂であってもよい、とされている。しかし、後述するように、昇圧部に水を注入しないとパラジクロロベンゼンの除去効果が十分に得られない。また、本発明において、水をホッパーから供給するとアミノシランが水と反応し加水分解する。アミノシランが加水分解すると、上述のアミノシランを使用することにより得られる効果が失われる。したがって、本発明では、予め乾燥処理を施したポリアリーレンサルファイド樹脂を使用することが必要である。乾燥の程度は特に限定されないが、通常、乾燥させたポリアリーレンサルファイド樹脂の水分量は、ポリアリーレンサルファイド樹脂 100 質量%に対して、0.2 質量%以下である。

[0030] 本発明においては、ホッパーから水を投入しなくても、残余物を十分に除去することができるが、ホッパーに投入する前のポリアリーレンサルファイド樹脂として、酸洗浄、熱水洗浄、有機溶剤洗浄（あるいはこれらの組合せ）等を行って副生不純物等を除去精製したものを使用することで、ホッパーから水を投入する必要性をさらに低減させることができる。

[0031] 次いで、その他の成分について説明する。目的に応じ上記成分の他に、他の熱可塑性樹脂を補助的に少量併用することも可能である。他の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の芳香族ジカルボン酸とジオールあるいはオキシカルボン酸等からなる芳香族ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート、ABS、ポリフェニレンオキサイド、ポリアルキルアクリレート、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド、ポリエーテルケトン、フッ素樹脂、ポリアリレート等が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は 2 種以上を混合して使用することもできる。

[0032] また、本発明の効果を損なわない範囲で一般に熱可塑性樹脂に添加される

公知の物質、即ち、ガラス繊維等の強化剤、酸化防止剤等の安定剤、難燃剤、染・顔料等の着色剤、潤滑剤及び結晶化促進剤、結晶核剤等も要求性能に応じ適宜添加することができる。

[0033] [押出機]

続いて、本発明の製造方法に使用する第一実施形態の押出機について説明する。図1Aは、第一実施形態の押出機の断面を模式的に示す図である。

[0034] 本発明において用いる押出機1は、スクリー10と、上流側の端部が閉じたシリンダー11と、シリンダー11の下流側の端部と連結する吐出ダイ12と、を備える。なお、上流側、下流側とは、それぞれ「押出機の押出方向の上流」、「押出機の押出方向の下流」であることを意味する。

[0035] スクリー10は、シリンダー11内に配設されている。スクリー10は上流側から供給部、可塑化部、昇圧部を備える。本発明においては、可塑化部の下流側端部から、昇圧部の上流側端部までの長さ L_1 とスクリーの直径 D との比 (L_1/D) を3.0以上25.0以下に調整し、昇圧部の下流側端部からスクリーの下流側端部までの長さ L_2 とスクリーの直径 D との比 (L_2/D) を5.0以上15.0以下に調整する。 L_1 、 L_2 を上記の範囲に調整することが本発明の効果を得る上で必要になる。

[0036] 特に、比 (L_1/D) 又は比 (L_2/D) が上記数値範囲の下限以下になると、パラジクロロベンゼンの除去効果が低くなるという問題が生じる。なお、より好ましい比 (L_1/D) の範囲は5.0以上15.0以下であり、より好ましい比 (L_2/D) の範囲は7.0以上15.0以下である。

[0037] 供給部は、シリンダー11内に供給された原料を押出方向（下流方向）に搬送する働きを有する。具体的には、順フライトから構成される搬送用のスクリーエレメントを使用し、スクリーを回転させることで原料を押出方向に搬送する。

[0038] 可塑化部は、原料のポリアリーレンサルファイド樹脂等にせん断力を与え発熱させることによりポリアリーレンサルファイド樹脂を十分に溶融させる働きを有する。可塑化部には可塑化能力（樹脂を溶融する能力）を有するス

クリューエレメントが使用される。例えば、逆フライト、シールリング、順ニーディングディスク、逆ニーディングディスク、ニュートラルニーディングディスク等のスクリューエレメントを例示することができる。また、これらの混練作用を有するスクリューエレメントを複数組み合わせ使用してもよい。なお、順フライトであっても溝の深いものと浅いものを組み合わせれば、可塑化能力を有するスクリューエレメントになる。

[0039] 昇圧部は、溶融状態の原料（ポリアリーレンサルファイド樹脂等）を充分に混練する働きを有する。原料が複数の成分を含む場合には、ここでより均一に混合する。昇圧部にも可塑化部と同様に、溶融状態の原料に圧縮応力やせん断応力等をかけることが可能なスクリューエレメントを使用することができる。

[0040] シリンダー 1 1 は、上流側の端部付近に原料を供給するためのホッパー 1 1 1 と、可塑化部と昇圧部との間に減圧手段を備えた第一ベント部 1 1 2 と、昇圧部より下流側に、減圧手段を備えた第二ベント部 1 1 3 と、可塑化部より下流側に、水をシリンダー内部に注入する水注入口 1 1 4 と、を有する。

[0041] 第一ベント部 1 1 2 及び第二ベント部 1 1 3 は、ともに減圧手段を備え、減圧脱気を行う。減圧手段としては例えば真空ポンプを例示することができる。減圧度の大きさは特に限定されず、後述する通り、成形条件や原料の種類等に応じて、適宜好ましい値に設定可能である。

[0042] 水注入口 1 1 4 は、可塑化部よりも下流側に設けられる。可塑化部よりも上流側に、水注入口 1 1 4 を設けると、未反応のアミノシランが残っている原料に水が供給されることになり、アミノシランが水と反応し加水分解してしまい、アミノシランを用いることによる効果が得られなくなる。また、水を供給する位置が第一ベント部又は第二ベント部の直前では、発泡効果を発揮しないまま、すぐに脱揮されてしまうため好ましくない。

[0043] 次いで、本発明の製造方法に使用する第二実施形態の押出機について説明する。図 1 B は、押出機の断面を模式的に示す図である。なお、第二実施形

態以降の説明にあたって、同一構成要件については同一符号を付し、その説明を省略もしくは簡略化する。

[0044] 第二実施形態の押出機は、昇圧部を2箇所の有する構成（第一昇圧部と第二昇圧部とを有する構成）、長さ L_1 を定義せずに、代わりに L_3 を定義する構成、第一昇圧部と第二昇圧部との間に第一ベント部が配置される構成において、第一実施形態の押出機と異なる。ここで、 L_3 は、第一昇圧部の下流側端部から第二昇圧部の上流側端部までの長さを指す。

[0045] 次いで、本発明の製造方法に使用する第三実施形態の押出機について説明する。図1Cは、押出機の断面を模式的に示す図である。

[0046] 第三実施形態の押出機は、昇圧部を2箇所の有する構成（第一昇圧部と第二昇圧部とを有する構成）、長さ L_1 を定義せず、代わりに L_4 を定義する構成、可塑化部と第一昇圧部との間に第一ベント部が配置される構成において、第一実施形態の押出機と異なる。ここで L_4 は、可塑化部の下流側端部から第一昇圧部の上流側端部までの長さを指す。

[0047] [樹脂組成物の製造方法]

次いで、本発明のポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物の製造方法について、第一実施形態の押出機を使用する場合を例に説明する。まず、ポリアリーレンサルファイド樹脂とアミノシランとを含む原料を、ホッパー111から投入する。そして、スクリー10を回転させることで押出方向に原料を搬送する。原料を可塑化部まで搬送し、可塑化部で原料にせん断力を加えることで可塑化する。可塑化部を通過し可塑化された原料は昇圧部に向けてさらに下流方向に搬送される。

[0048] 可塑化部を通過した原料が昇圧部に向かう際、第一ベント部112により、長さ L_1 の範囲で減圧脱気が行われる。この減圧脱気により、残存物が除去される。上述の通り、比 (L_1/D) が3.0以上であるため、本発明全体としての残存物の除去効果を増大させている。

[0049] このように第一ベント部112の減圧手段により脱気を行うが、減圧度は、例えば、10 Torr以上100 Torr以下であることが好ましい。1

0 T o r r 以上であれば標準的な仕様の真空ポンプで対応できるという理由で好ましく、1 0 0 T o r r 以下であれば特別に真空度の管理を行わなくても生産できるという理由で好ましい。より好ましい減圧度の大きさは1 0 T o r r 以上8 0 T o r r 以下である。

[0050] 第一ベント部1 1 2により、残存物が除去された原料は、スクリー1 0の回転により、昇圧部に送られる。昇圧部では、水注入口1 1 4から水が供給される。供給される水の量は特に限定されないが、吐出量1 k g / H r あたり、2 g / H r 以上1 0 g / H r 以下であることが好ましい（即ち、吐出量に対して0. 2 質量% ~ 1. 0 質量%の水を供給することが好ましい）。吐出量1 k g / H r に対して2 g / H r 以上であれば、標準的な注入ポンプの仕様で対応できるという理由で好ましく、1 0 g / H r 以下であれば標準的な注入ポンプの仕様で対応でき、さらに必要以上の水分を真空ベントで除去しなくてもよいという理由で好ましい。より好ましくは吐出量1 k g / H r に対して2 g / H r 以上6 g / H r 以下である。

[0051] 水の供給はシリンダーポンプのような装置を用い、圧入する方法を採用することが好ましい。このように水を供給することで、混練の効果が高く、水の供給による発泡の効果を十分に奏するからである。なお、昇圧部は熔融状態の樹脂組成物に圧力をかけて混練する部分であり、シリンダーポンプのような装置を用いて圧入する方法等を採用しないと、水を供給することが難しい。また、通常、昇圧部ではポリアリーレンサルファイド樹脂とアミノシランとの反応は終了している。

[0052] なお、本実施形態においては、昇圧部に水を供給するが、水を供給する位置は、本実施形態で採用された位置に限定されない。水を供給する位置は、ポリアリーレンサルファイド樹脂とアミノシランとの反応終了点より下流側に設けられる昇圧部であれば、本実施形態における位置よりも上流側であっても、下流側であってもよい。

[0053] ここで、水を注入することによる効果について説明する。供給された水が熔融状態の原料に混ざり、混ざった直後、原料の熱で水は蒸気になる。原料

の中で水が蒸気になることにより発泡が生じる。この発泡により原料内の残存物は原料から分離され、水蒸気とともに、第二ベント部から排出される。

[0054] 上記のような、水の発泡による残存物の除去効果を高めるためには、溶融状態の原料の発泡を促進する必要がある。溶融状態の原料の発泡を促進するためには、溶融状態の原料の内部に水が十分に混合される必要がある。したがって、水は、昇圧部で混練中の原料に対して供給することが好ましい。原料への水の混合が促進され、より大きな残存物除去効果が得られるからである。

[0055] そして、昇圧部が、ニュートラルニーディングディスクを有する場合には、ニュートラルニーディングディスクの部分に水を供給することが好ましい。ニュートラルニーディングディスクは、混練効果の非常に高いスクリュウエレメントであり、このエレメントにより混練される原料に水を供給すれば、さらに水と原料との混練を促進することができるからである。

[0056] また、水を供給することにより得られる効果を高める方法として、昇圧部の両端にシールリングを設けておき、その昇圧部に水を供給する方法がある。昇圧部の両端をシールリングで気密状態にすることで、原料に混合されずに供給後直ちに蒸気になり排出される水の量を大幅に低下させることができる。その結果、原料内での発泡に寄与する水の量が多くなり、水を供給することにより得られる効果が高まる。

[0057] 一方、順フライト等から構成される搬送用のスクリュウ部分に水を供給しても、水は溶融状態の樹脂組成物の表面を滑って抜けていくだけとなり、供給した水と樹脂組成物とが混練されない。その結果、樹脂組成物内での水の発泡が生じず、水はただそのまま気化してしまうため、水を供給することによる効果が得られない。

[0058] 昇圧部を通過した原料は、吐出ダイ 12 へ搬送される。この過程で、第二ベント部 113 により、長さ L_2 の範囲で減圧脱気が行われる。この減圧脱気により、残存物が除去される。上述の通り、比 (L_2/D) が 5.0 以上であるため、本発明全体としての残存物の除去効果を増大させている。

[0059] このように第二ベント部 113 の減圧手段により脱気を行うが、減圧度は、例えば、10 Torr 以上 100 Torr 以下であることが好ましい。10 Torr 以上であれば標準的な仕様の真空ポンプで対応できるという理由で好ましく、100 Torr 以下であれば特別に真空度の管理を行わなくても生産できるという理由で好ましい。より好ましい減圧度の大きさは 10 Torr 以上 80 Torr 以下である。

[0060] 最後に、吐出ダイ 12 から、熔融状態の原料が押し出され、ポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物が得られる。

[0061] 以上の通り、本発明の製造方法によれば、未反応原料等の残存物を、ポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物を製造する際に、大幅に除去することができる。上記残存物は第一ベント部 112、及び第二ベント部 113 から押出機外に排出される。本発明においては、第一ベント部 112 の位置は、混練作用を有する二つのスクリュウエレメントの位置の間にあり、この二つのスクリュウエレメント間の距離 ($L1/D$) を特定の範囲にすることで、第一ベント部での上記残存物の排出が促進される。つまり、第二実施形態の押出機の場合、第一昇圧部と第二昇圧部との間の $L3/D$ を特定の範囲にすることで、同様に、第一ベント部 112 での上記残存物の排出を促進することができる。また、第三実施形態の押出機の場合、可塑化部と第一昇圧部との間の $L4/D$ を特定の範囲にすることで、同様に、第一ベント部 112 での上記残存物の排出を促進することができる。

[0062] なお、第一実施形態の押出機、第二実施形態の押出機、第三実施形態の押出機のいずれも昇圧部より下流側に第二ベント部 113 を有し、昇圧部で水が注入される。したがって、第二実施形態の押出機、第三実施形態の押出機であっても、第一実施形態の押出機と同様に、第二ベント部 113 での上記残存物の排出を促進することができる。

実施例

[0063] 以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0064] <評価 1>

実施例 1 では、以下の押出機 1（日本製鋼所製、「T e x - 4 4 α I I」）を使用した。

押出機 1 のスクリュウの概略を図 2 A に示す。

C 0 : ホッパー（原料供給部）（1 1 1）

C 3 : 可塑化部

C 8 : 第一ベント部（1 1 2）

C 9 : 昇圧部、水注入口（1 1 4）

C 1 1 : 第二ベント部（1 1 3）

吐出ダイ（1 2）

なお、比（ L_1/D ）、比（ L_2/D ）については表 1 に記載した。

[0065] 実施例 1 では、原料として、ポリフェニレンサルファイド樹脂（株式会社クレハ製、「フォートロン K P S W - 2 2 0 A」）を 9 9 . 3 質量%とアミノシラン（ γ -アミノプロピルトリエトキシシラン）を 0 . 7 質量%含むものを使用した。上記ポリフェニレンサルファイド樹脂には、2 0 ~ 5 0 p p m のパラジクロロベンゼン（p - D C B）が含まれていた。パラジクロロベンゼンの含有量は、水素炎イオン化検出器を用いるヘッドスペースガスクロマトグラフィーにより、サンプル量 0 . 0 5 g、加熱条件 1 8 0 °C × 1 時間の条件で測定した。

[0066] 実施例 1 の上記原料を用いて、以下の成形条件で押出成形を実施し、ペレットを得た。

（押出条件）

スクリュウ回転数：1 8 0 r p m

吐出量：6 0 k g / H r

シリンダー温度：樹脂フィード側からダイヘッド側に向けて次の通り。

（C 1）5 0 - （C 2）1 5 0 - （C 3）2 5 0 - （C 4）2 5 0 - （C 5）3 2 0 - （C 6）3 0 0 - （C 7）2 6 0 - （C 8）2 6 0 - （C 9）2 6 0 - （C 1 0）2 6 0 - （C 1 1）2 6 0 - （C 1 2）2 6 0 - （ダイ）

300

真空度：表 1 に記載

水の供給量：表 1 に記載

[0067] 得られた実施例 1 の押出物について、パラジクロロベンゼンの含有量を上記の手法と同様の手法で測定した。測定結果を表 1 に示した。

[0068] 次に、比較例 1 について説明する。水の供給を行わなかった以外は実施例 1 と同様の方法で押出物を作製し、押出物に含まれるパラジクロロベンゼンの含有量を測定した。測定結果を表 1 に示した。

[0069] 次に、比較例 2 について説明する。押出機 1 の代わりに押出機 2 を使用した以外は実施例 1 と同様の方法で押出物を作製し、押出物に含まれるパラジクロロベンゼンの含有量を測定した。測定結果を表 1 に示した。なお、押出機 2 は、シリンダーが第一ベント部を有さない以外は押出機 1 と同様である。押出機 2 のスクリュウの概略を図 2 B に示す。

[0070] [表 1]

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
樹脂の吐出量 1kg/Hr に対する 水供給量[g/Hr]	2	0	2
C8 の真空度 [Torr]	44	44	—
L1/D	20	20	0
C11 の真空度 [Torr]	44	44	31
L2/D	7.5	7.5	7.5
L/D の合計	27.5	27.5	7.5
p-DCB [ppm]	0.4	0.9	2.6

[0071] 評価 1 の結果から、第一実施形態において、水の供給を行い、且つベント部を二つ設けることで、パラジクロロベンゼンの含有量を大幅に低減できることが確認された。

[0072] <評価 2>

実施例 2 について説明する。押出機 1 を押出機 3 に変え、真空度を表 2 に記載の真空度に調整した以外は実施例 1 と同様の方法で押出物を作製し、押出物に含まれるパラジクロロベンゼンの含有量を測定した。測定結果を表 2

に示した。なお、押出機 3 は以下の押出機である。押出機 3 のスクリーンの概略を図 2 C に示す。

C 0 : ホッパー (原料供給部) (1 1 1)

C 4 : 可塑化部

C 6 : 第一昇圧部

C 9 : 第一ベント部 (1 1 2)

C 1 0 : 第二昇圧部、水注入口 (1 1 4)

C 1 1 : 第二ベント部 (1 1 3)

吐出ダイ (1 2)

なお、比 (L 3 / D)、比 (L 2 / D) については、表 2 に記載した。

[0073] 比較例 3 について説明する。水の供給を行わなかった以外は実施例 2 と同様の方法で押出物を作製し、押出物に含まれるパラジクロロベンゼンの含有量を測定した。測定結果を表 2 に示した。

[0074] 次に、比較例 4 について説明する。押出機 3 の代わりに押出機 4 を使用し、水の供給量を表 2 に記載の条件に変更した以外は実施例 2 と同様の方法で押出物を作製し、押出物に含まれるパラジクロロベンゼンの含有量を測定した。測定結果を表 2 に示した。なお、押出機 4 は、シリンダーが第一ベント部を有さない以外は押出機 3 と同様である。押出機 4 のスクリーンの概略を図 2 D に示す。

[0075] [表 2]

	実施例 2	比較例 3	比較例 4
樹脂の吐出量 1kg/Hr に対する 水供給量 [g/Hr]	2	0	10
C9 の真空度 [Torr]	83	83	—
L3/D	12.5	12.5	0
C11 の真空度 [Torr]	84	84	31
L2/D	7	7	7
L/D の合計	19.5	19.5	7
p-DCB [ppm]	0.5	0.9	2.6

[0076] 評価 2 の結果から、第二実施形態においても、水の供給を行い、且つベン

ト部を二つ設けることで、パラジクロロベンゼンの含有量を大幅に低減できることが確認された。

[0077] <評価 3>

実施例 3 について説明する。押出機 1 を押出機 5 に変更し、真空度を表 3 に記載の真空度に調整した以外は、実施例 1 と同様の方法で押出物を作製し、押出物に含まれるパラジクロロベンゼンの含有量を測定した。測定結果を表 3 に示した。なお、押出機 5 は以下の押出機である。押出機 5 のスクリュウの概略を図 2 E に示す。

C 0 : ホッパー (原料供給部) (1 1 1)

C 5 : 可塑化部

C 6 : 第一ベント部 (1 1 2)

C 7 : 第一昇圧部

C 1 0 : 第二昇圧部、水注入口 (1 1 4)

C 1 1 : 第二ベント部 (1 1 3)

吐出ダイ (1 2)

なお、比 ($L 4 / D$)、比 ($L 2 / D$) については表 3 に記載した。

[0078] 次いで、比較例 5 について説明する。水の供給を行わなかった以外は実施例 3 と同様の方法で押出物を作製し、押出物に含まれるパラジクロロベンゼンの含有量を測定した。測定結果を表 3 に示した。

[0079] 次いで、比較例 6 について説明する。押出機 5 の代わりに押出機 6 を使用した以外は実施例 3 と同様の方法で押出物を作製し、押出物に含まれるパラジクロロベンゼンの含有量を測定した。測定結果を表 3 に示した。なお、押出機 6 は、シリンダーが第一ベント部を有さない以外は押出機 5 と同様である。押出機 6 のスクリュウの概略を図 2 F に示す。

[0080] 次いで、比較例 7 について説明する。押出機 5 の代わりに押出機 7 を使用した以外は実施例 3 と同様の方法で押出物を作製し、押出物に含まれるパラジクロロベンゼンの含有量を測定した。測定結果を表 3 に示した。なお、押出機 7 は、 $L 4 / D$ を 2.5 とした以外は押出機 5 と同様である。

[0081] [表3]

	実施例 3	比較例 5	比較例 6	比較例 7
樹脂の吐出量 1kg/Hr に対する 水供給量[g/Hr]	2	0	2	2
C6 の真空度 [Torr]	44	44	—	44
L4/D	14	14	0	2.5
C11 の真空度 [Torr]	44	44	44	44
L2/D	6.5	6.5	6.5	6.5
L/D の合計	20.5	20.5	6.5	9
p-DCB [ppm]	0.5	0.9	2.6	3.9

[0082] 評価 3 の結果から、第三実施形態においても、水の供給を行い、且つベント部を二つ設けることで、パラジクロロベンゼンの含有量を大幅に低減できることが確認された。また、比較例 7 と実施例 1 ～ 3 とから、L 4 / D（実施例 3 の場合）、L 1 / D（実施例 1 の場合）、又は L 3 / D（実施例 2 の場合）と L 2 / D の長さを調整し、これらの合計が 10 以上になることで、本発明の効果を奏することが確認された。

[0083] <評価 4>

実施例 4 について説明する。押出機 3 を押出機 7 に変えた以外は実施例 2 と同様の方法で押出物を作製し、押出物に含まれるパラジクロロベンゼンの含有量を測定した。測定結果は 0. 2 p p m であった。なお、押出機 7 は、第二昇圧部の両端にシールリングを有する以外は押出機 3 と同様である。

[0084] 実施例 4 と実施例 2 との比較から、シールリングを設けることで、本発明の効果が高まることが確認された。

[0085] <評価 5>

比較例 8 について説明する。実施例 2 で用いた押出機 3 の水注入口を C 10 から C 7 へ変更した押出機 8 を用いた以外は実施例 2 と同様の方法で押出物を作製し、押出物に含まれるパラジクロロベンゼンの含有量を測定した。測定結果は 0. 9 p p m であった。

[0086] 実施例 2 と比較例 8 との比較から、樹脂の昇圧部以外で水を注入しても p-DCB の量を低減する効果が低いことが確認された。

[0087] <評価 6>

水の供給タイミングを検討するために、可塑化中の原料を5箇所抜き出してサンプルとした。各サンプルの310℃、ずり速度1000 s^{-1} における溶融粘度を試験規格: ISO 11443に準拠した試験方法で測定した。また、各サンプルについて重量平均分子量を試験規格: JIS K7252-1に準拠した高温GPC測定により測定した。溶媒として1-クロロナフタレンを用い、分子量は標準ポリスチレン換算で決定した。これらの測定結果からずり速度1000 s^{-1} における溶融粘度を算出し、アミノシランの増粘倍率(サンプルの溶融粘度/ポリマー分子量から算出した溶融粘度)を算出した。増粘倍率が一定となった時点で、ポリアリーレンサルファイド樹脂とアミノシランとの反応が終了しているを見なすことができる。測定結果から、ポリアリーレンサルファイド樹脂とアミノシランとの反応終了点を確認され、この点より下流側の樹脂の昇圧部に水注入口を設ければよいことが確認された。

符号の説明

- [0088]
- | | |
|-----|--------|
| 1 | 押出機 |
| 10 | スクリュー |
| 11 | シリンダー |
| 111 | ホッパー |
| 112 | 第一ベント部 |
| 113 | 第二ベント部 |
| 114 | 水注入口 |
| 12 | 吐出ダイ |
| 2 | シールリング |

請求の範囲

[請求項1] 原料供給側である上流側から供給部、可塑化部、昇圧部を有するスクリュースクリューがシリンダーに配設された押出機を用いて、予め乾燥処理を施したポリアリーレンサルファイド樹脂を含むポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物を製造する方法であって、

前記シリンダーは、前記可塑化部と前記昇圧部との間に、減圧手段を備えた第一ベント部と、

前記昇圧部より下流側に、減圧手段を備えた第二ベント部と、

前記可塑化部より下流側に、水をシリンダー内部に注入する水注入口と、を有し、

前記可塑化部の下流側端部から、前記昇圧部の上流側端部までの長さ L_1 と、前記スクリュースクリューの直径 D との比である L_1/D は3.0以上25.0以下であり、

前記昇圧部の下流側端部から前記スクリュースクリューの下流側端部までの長さ L_2 と、前記スクリュースクリューの直径 D との比である L_2/D は5.0以上15.0以下であり、

前記供給部からポリアリーレンサルファイド樹脂とアミノシランとを含む原料を供給し、前記水注入口から、前記昇圧部に向けて、前記水を注入するポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物の製造方法。

[請求項2] 前記昇圧部の両端に、シールリングを有する請求項1に記載のポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物の製造方法。

[請求項3] 原料供給側である上流側から供給部、可塑化部、第一昇圧部、第二昇圧部を有するスクリュースクリューがシリンダーに配設された押出機を用いて、予め乾燥処理を施したポリアリーレンサルファイド樹脂を含むポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物を製造する方法であって、

前記シリンダーは、前記第一昇圧部と前記第二昇圧部との間に、減圧手段を備えた第一ベント部と、

前記第二昇圧部より下流側に、減圧手段を備えた第二ベント部と、

前記可塑化部より下流側に、水をシリンダー内部に注入する水注入口と、を有し、

前記第一昇圧部の下流側端部から前記第二昇圧部の上流側端部までの長さ L_3 と、前記スクリュウの直径 D との比である L_3/D は3.0以上15.0以下であり、

前記第二昇圧部の下流側端部から前記スクリュウの下流側端部までの長さ L_2 と、前記スクリュウの直径 D との比である L_2/D は5.0以上15.0以下であり、

前記供給部からポリアリーレンサルファイド樹脂とアミノシランとを含む原料を供給し、前記水注入口から、前記第一昇圧部及び／又は前記第二昇圧部に向けて、前記水を注入するポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物の製造方法。

[請求項4]

原料供給側である上流側から供給部、可塑化部、第一昇圧部、第二昇圧部を有するスクリュウがシリンダーに配設された押出機を用いて、予め乾燥処理を施したポリアリーレンサルファイド樹脂を含むポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物を製造する方法であって、

前記シリンダーは、前記可塑化部と前記第一昇圧部との間に、減圧手段を備えた第一ベント部と、

前記第二昇圧部より下流側に、減圧手段を備えた第二ベント部と、

前記可塑化部より下流側に、水をシリンダー内部に注入する水注入口と、を有し、

前記可塑化部の下流側端部から前記第一昇圧部の上流側端部までの長さ L_4 と、前記スクリュウの直径 D との比である L_4/D は3.0以上15.0以下であり、

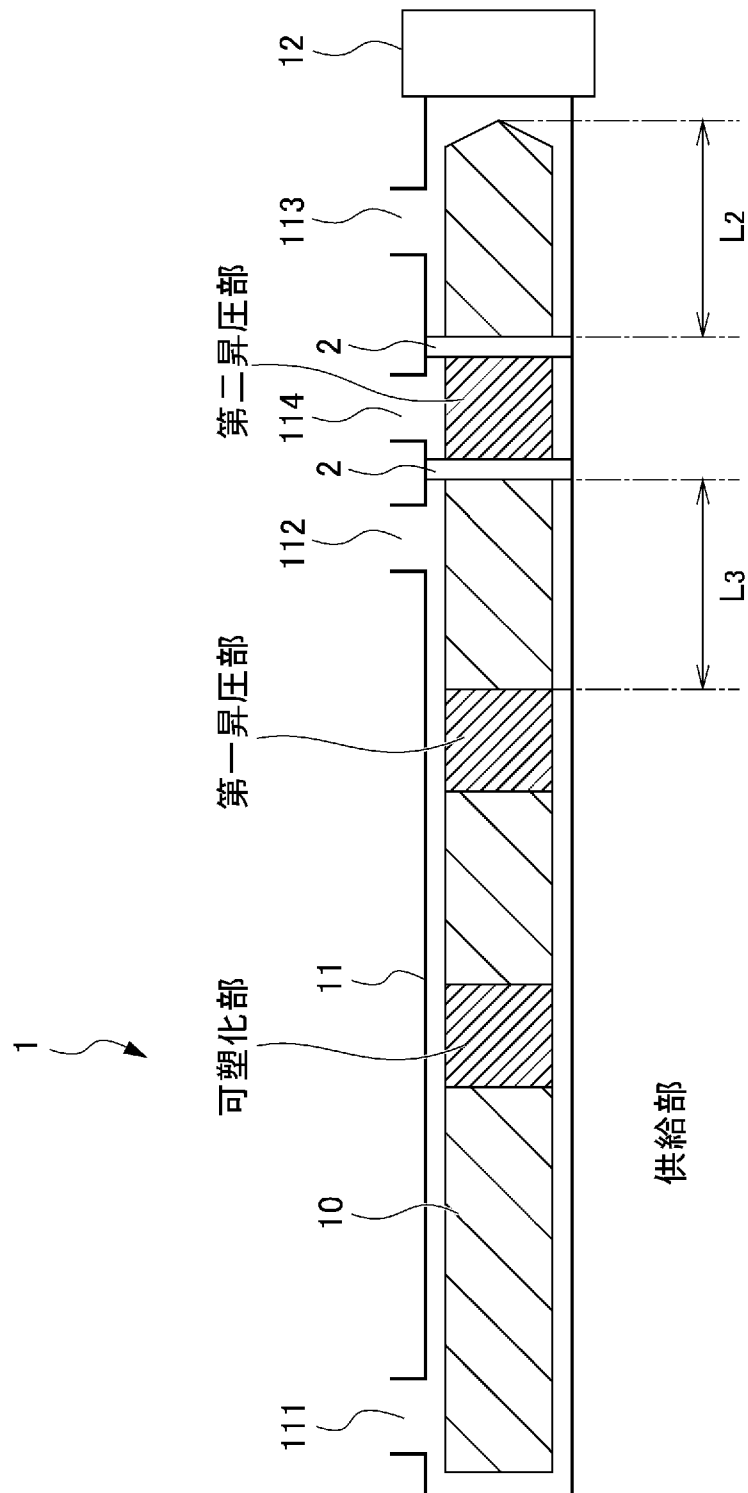
前記第二昇圧部の下流側端部から前記スクリュウの下流側端部までの長さ L_2 と、前記スクリュウの直径 D との比である L_2/D は5.0以上15.0以下であり、

前記供給部からポリアリーレンサルファイド樹脂とアミノシランと

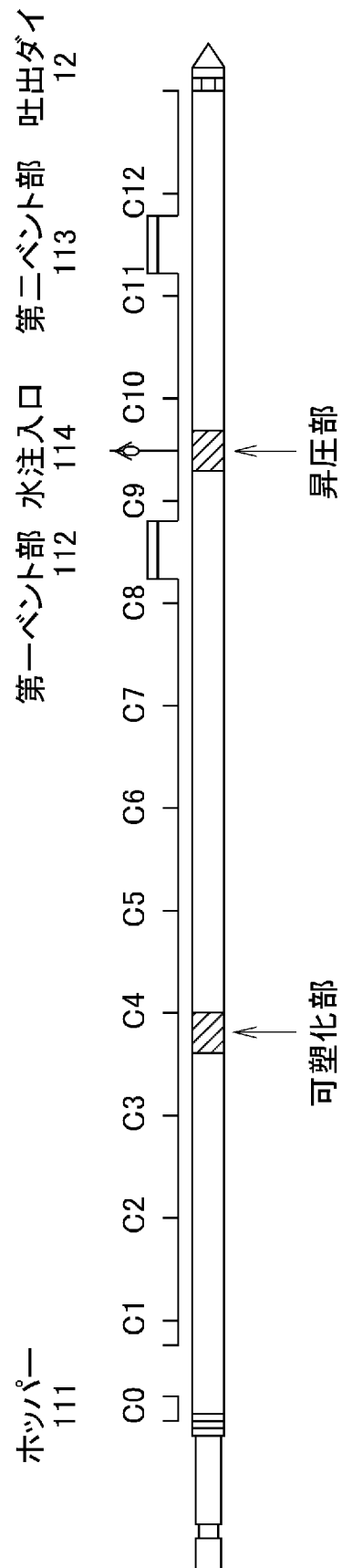
を含む原料を供給し、前記水注入口から、前記第一昇圧部及び／又は前記第二昇圧部に向けて、前記水を注入するポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物の製造方法。

[請求項5] 前記第一昇圧部及び／又は前記第二昇圧部の両端に、シールリングを有する請求項 3 又は 4 に記載のポリアリーレンサルファイド系樹脂組成物の製造方法。

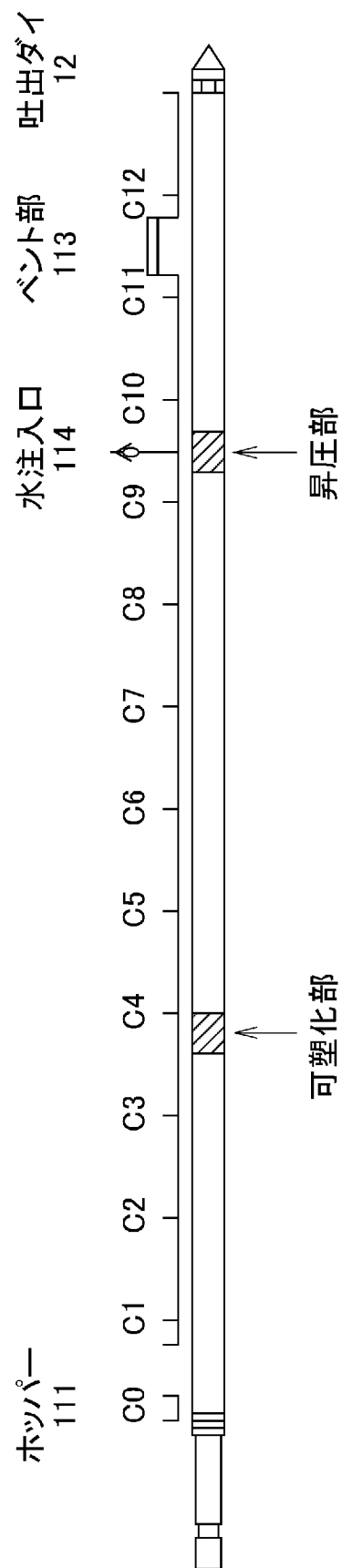
[図1B]



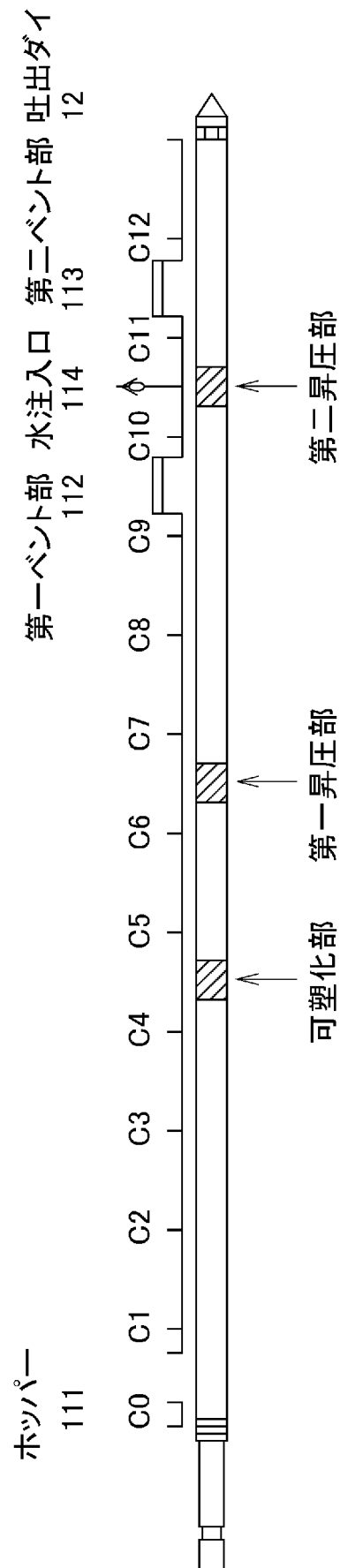
[図2A]



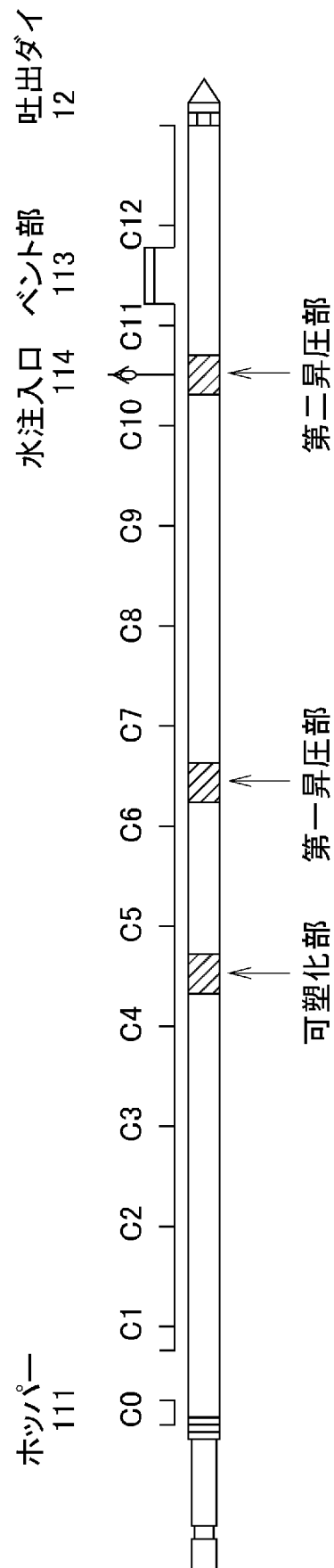
[図2B]



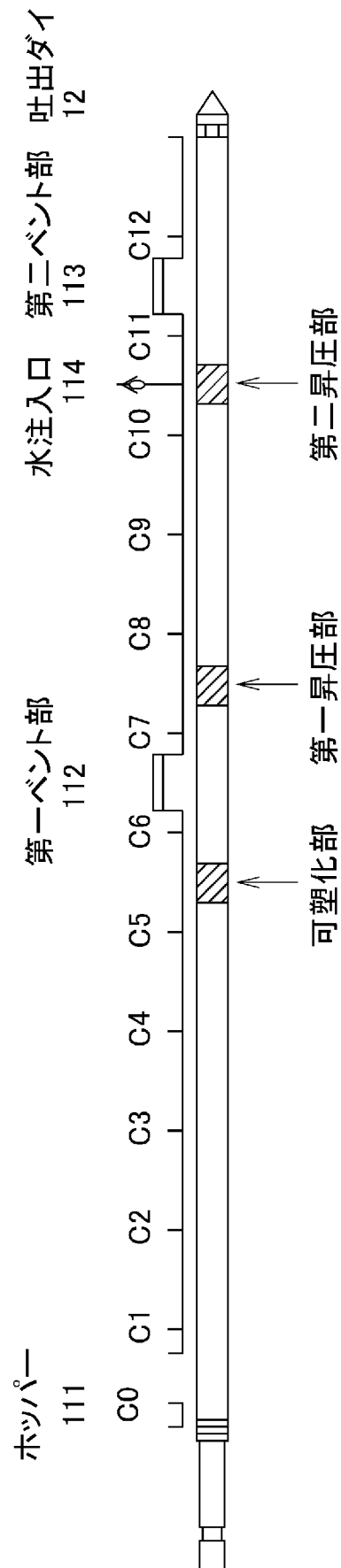
[図2C]



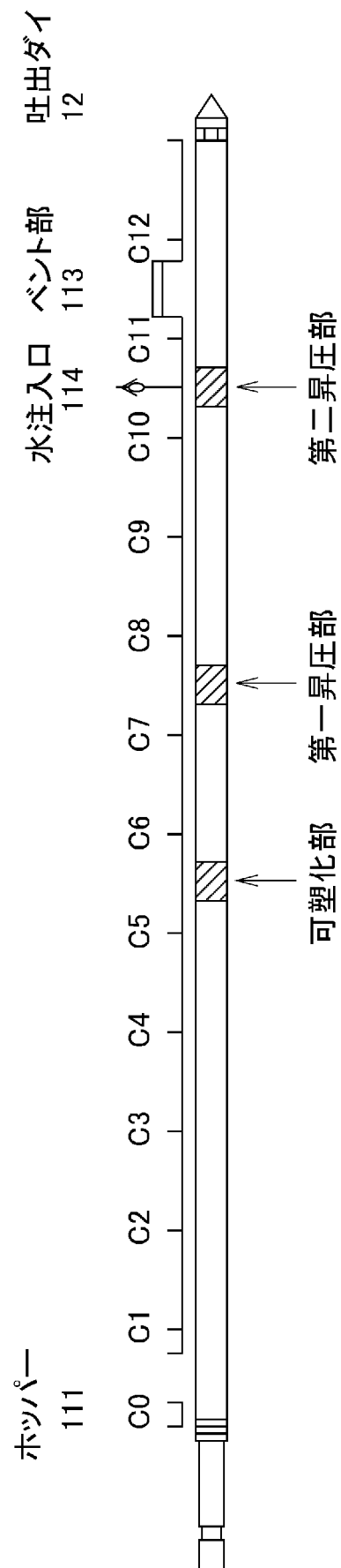
[図2D]



[図2E]



[図2F]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/060313

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29B7/38(2006.01)i, B29B7/58(2006.01)i, B29B7/84(2006.01)i, B29B7/94
(2006.01)i, C08L81/02(2006.01)i, B29K81/00(2006.01)n

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)

B29B7/00-7/94

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 2005/056260 A1 (Polyplastics Co., Ltd.), 23 June 2005 (23.06.2005), claims; description, page 2, line 2 to page 11, line 18; fig. 1 & CN 1890075 A	1, 2, 4, 5
Y	JP 2000-135713 A (Toray Industries, Inc.), 16 May 2000 (16.05.2000), paragraphs [0007] to [0048]; fig. 1 (Family: none)	1-5
Y	JP 6-306171 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 01 November 1994 (01.11.1994), claims; paragraphs [0016] to [0019] (Family: none)	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 May, 2011 (24.05.11)

Date of mailing of the international search report
07 June, 2011 (07.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/060313

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 8-207118 A (The Japan Steel Works, Ltd.), 13 August 1996 (13.08.1996), paragraphs [0022], [0027]; fig. 1 (Family: none)	2, 5
Y	WO 2009/128259 A1 (Polyplastics Co., Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), paragraphs [0027], [0061]; fig. 1 & JP 2009-256479 A	3
Y	JP 2008-238626 A (Toray Industries, Inc.), 09 October 2008 (09.10.2008), paragraphs [0015] to [0025]; fig. 1 (Family: none)	4, 5
A	WO 2007/108384 A1 (Toray Industries, Inc.), 27 September 2007 (27.09.2007), entire text & US 2009/0041968 A1 & EP 1997852 A1	1-5
A	JP 10-292053 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 04 November 1998 (04.11.1998), entire text & US 6133379 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B29B7/38(2006.01)i, B29B7/58(2006.01)i, B29B7/84(2006.01)i, B29B7/94(2006.01)i,
C08L81/02(2006.01)i, B29K81/00(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. B29B7/00-7/94

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2005/056260 A1（ポリプラスチックス株式会社）2005.06.23, 請求の範囲、明細書第2頁第2行～第11頁第18行、第1図 & CN 1890075 A	1, 2, 4, 5
Y	JP 2000-135713 A（東レ株式会社）2000.05.16, 【0007】～【0048】、 【図1】（ファミリーなし）	1-5
Y	JP 6-306171 A（大日本インキ化学工業株式会社）1994.11.01, 特許請求の範囲、【0016】～【0019】（ファミリーなし）	1-5

☒ 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

2 4 . 0 5 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

奥野 剛規

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

4 F

4 1 6 8

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
Y	JP 8-207118 A (株式会社日本製鋼所) 1996. 08. 13, 【0022】、【0027】、 【図 1】 (ファミリーなし)	2, 5
Y	WO 2009/128259 A1 (ポリプラスチックス株式会社) 2009. 10. 22, [0027]、[0061]、[図 1] & JP 2009-256479 A	3
Y	JP 2008-238626 A (東レ株式会社) 2008. 10. 09, 【0015】～【0025】、 【図 1】 (ファミリーなし)	4, 5
A	WO 2007/108384 A1 (東レ株式会社) 2007. 09. 27, 全文 & US 2009/0041968 A1 & EP 1997852 A1	1-5
A	JP 10-292053 A (旭化成工業株式会社) 1998. 11. 04, 全文 & US 6133379 A	1-5