世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08J 3/02	A1	(11) 国際公開番号 WO96/27631
		(43) 国際公開日 1996年9月12日(12.09.96)

(21) 国際出願番号 PCT/JP96/00564
(22) 国際出願日 1996年3月7日(07.03.96)

(30) 優先権データ
特願平7/77230 1995年3月8日(08.03.95) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
東燃化学株式会社
(TONEN CHEMICAL CORPORATION)[JP/JP]
〒104 東京都中央区築地四丁目1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）
野方鉄郎(NOGATA, Tetsuro)[JP/JP]
滝田耕太郎(TAKITA, Kotaro)[JP/JP]
宮坂健司(MIYASAKA, Kenji)[JP/JP]
河野公一(KONO, Koichi)[JP/JP]
〒210 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番1号
東燃化学株式会社 技術開発センター内 Kanagawa, (JP)

(74) 代理人
弁理士 久保田耕平(KUBOTA, Kohei)
〒102 東京都千代田区飯田橋二丁目8番5号
多幸ビル九段8階 久保田特許商標事務所 Tokyo, (JP)

(81) 指定国
CA, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING POLYOLEFIN SOLUTION

(54) 発明の名称 ポリオレフィン溶液の製造方法

(57) Abstract

A process for producing polyolefin solutions continuously and stably at a high delivery rate by kneading polyolefin resins and solvents, which comprises (1) using a self-cleaning continuous kneader and (2) bringing the inside of the kneader to the state of famine at the polyolefin resin supply section, the solvent supply section, and the section for starting the kneading of the resin and the solvent.

（５７）要約

本発明は、ポリオレフィン溶液を連続的かつ安定的に高吐出量で得る方法を提供するものであり、ポリオレフィン樹脂と、溶媒液体とを混練してポリオレフィン溶液を製造する方法において、（１）セルフクリーニング作用を有する連続式混練機を用い、（２）ポリオレフィン樹脂供給部と液体供給部および液体とポリオレフィン樹脂との混練を最初に行う部分での混練機内部が飢餓状態となるように設定する方法を提供する。

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

明 細 書

ポリオレフィン溶液の製造方法

発明の技術分野

本発明は、ポリオレフィン微多孔膜、ポリオレフィン繊維等の製造に用いられるポリオレフィン溶液の製造方法に関し、詳しくは分子量分布の幅広いポリオレフィンの溶液を連続的にかつ安定的に高吐出量で得られるポリオレフィン溶液の製造方法に関する。

背景技術

ポリオレフィン樹脂材料は優れた機械的強度および物理的特性を有するため、各種用途に用いられている。例えばこのポリオレフィンの微多孔膜および微多孔繊維は、電池用セパレーター、電解コンデンサー用隔膜、精密濾過、エアーフィルタ等として用いられている。ポリオレフィン樹脂は一般的に流れ改良剤の添加や溶媒に溶解したポリオレフィン溶液を用いて製造される。

ポリオレフィン溶液は、通常、ポリオレフィン樹脂と鉱油等の液体とをバッチ式混練または連続式混練等によって製造される。バッチ式混練の場合、ポリオレフィンと液体とを攪拌機付オートクレーブに入れ、攪拌しながら昇温し、ポリオレフィンと液体とを混練する。しかし、バッチ式では、混練時間が長くなる欠点がある。またバッチ式では混練された溶液を取り出して使用する際に、バッチから取り出す始めと終わりとでは滞留時間が異なるため、バッチ内またはバッチ切替時の品質が不安定であり、また、人手を必要とする等の欠点がある。さらに、高粘度溶液の調製ができず、ペレット状の高分子組成物を用いることができない等の問題もある。

そのため、最近では、樹脂供給部の下流に液体供給部を設けた連続式混練機がポリオレフィン溶液の製造に用いられている。しかし、従来技術では液体供給部での混練機内圧が高く、また、液体供給部の圧力が下流の圧力より高くなってい

るため、液体供給量を増加させると、ポリオレフィンとの混練が不十分となった液体が上流側へ逆流する現象が見られ、液体供給量を低く抑える必要があった。また、ポリマーだけが存在する混練機領域での剪断発熱が大きく、熱劣化が起こる欠点がある。

したがって、本発明の目的は、ポリオレフィン溶液を連続的にかつ安定的に高吐出量で得られる製造方法を提供することである。

発明の開示

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、セルフクリーニング作用を有する連続式混練機を用い、ポリオレフィン樹脂供給部、液体供給部および混練部での混練機内部を飢餓状態にすることにより、均一なポリオレフィン溶液を連続的にかつ安定的に高吐出量で得られることを見出し、本発明に想到した。

すなわち、本発明のポリオレフィン溶液の製造方法は、ポリオレフィン樹脂と、その溶媒とからなる液体とを混練する方法であって、

（1）セルフクリーニング作用を有する連続式混練機を用い、

（2）ポリオレフィン樹脂供給部と液体供給部および液体とポリオレフィン樹脂との混練を最初に行う部分での混練機内部が飢餓状態となるように設定する、

ことを特徴とする。

また、本発明のポリオレフィン溶液の製造方法は、ポリオレフィン樹脂と、その溶媒とからなる液体とを混練する方法であって、

（1）セルフクリーニング作用を有する連続式混練機を用い、

（2）ポリオレフィン樹脂供給部の下流に少なくとも一つの液体供給部を設け、

（3）前記ポリオレフィン樹脂供給部と最上流に位置する液体供給部の間の少なくとも一部における混練機内圧を、前記最上流に位置する前記液体供給部における混練機内圧より大きくなるように設定する、

ことを特徴とする。

図面の簡単な説明

第1図

本発明の第一の実施態様として押出機における圧力計設置位置および液体の供給部位を示す概略図である。

第２図

本発明の第二の実施態様として押出機における圧力計設置位置および液体の供給部位を示す概略図である。

第３図

本発明の第三の実施態様として押出機における圧力計設置位置および液体の供給部位を示す概略図である。

第４図

本発明の第四の実施態様として押出機における圧力計設置位置および液体の供給部位を示す概略図である。

第５図

本発明の第五の実施態様として押出機における圧力計設置位置および液体の供給部位を示す概略図である。

第６図

本発明の第六の実施態様として押出機における圧力計設置位置および液体の供給部位を示す概略図である。

第７図

本発明の第七の実施態様として押出機における圧力計設置位置および液体の供給部位を示す概略図である。

第８図

本発明の第八の実施態様として押出機における圧力計設置位置および液体の供給部位を示す概略図である。

第９図

本発明の第九の実施態様として押出機における圧力計設置位置および液体の供給部位を示す概略図である。

第１０図

本発明の第十の実施態様として押出機における圧力計設置位置および液体の供給部位を示す概略図である。

上記各図において符号１～１４は圧力計、符号２０は押出機、符号２１はポリオレフィン供給部および符号２２は液体供給部を示す。

発明を実施するための最良の形態

［１］ポリオレフィン樹脂

ポリオレフィン樹脂としては、エチレン、プロピレン、１－ブテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン等を重合した結晶性の単独重合体、共重合体およびこれらの混合物等が挙げられる。共重合体としては、例えばプロピレンとエチレンとを順次リアクターに導入することにより得られるブロック共重合体（多段重合体）等を使用することができる。これらのうちではポリプロピレン、ポリエチレンおよびこれらの組成物等が好ましい。またはポリオレフィンはパウダー状のものでもペレット状のものでも使用できる。

また、ポリオレフィン樹脂のうち、分子量が1×10^6以上の成分を含有するポリオレフィンが好ましい。分子量1×10^6以上の成分を含有するポリオレフィン樹脂としては、エチレン、プロピレン、１－ブテン、４－メチル－１－ペンテン、１－ヘキセン等を重合した結晶性の単独重合体、共重合体およびこれらの混合物等が挙げられる。これらの中では、分子量1×10^6以上の成分を５重量％以上含有する超高分子量ポリエチレンが好ましい。

上記ポリオレフィン樹脂は、分子量1×10^6以上の超高分子量成分を５重量％以上（ＧＰＣ法による）含有することが好ましく、より好ましくは１０～９０重量％である。また、上記ポリオレフィン樹脂の好ましい分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）は５～３００である。分子量1×10^6以上の成分が５重量％未満では、この溶液を用いた成形物の延伸性が向上されず、高強度の成形物が得られない。また、分子量分布としては、上記の範囲が溶液調整をより容易とするために好ましい。

このポリオレフィン樹脂は、リアクターブレンドによるもの（多段重合ポリオレフィン）であっても、二種以上のポリオレフィンからなる組成物であってもよい。例えば、分子量1×10^6以上の成分を５重量％以上含有するポリエチレンと分子量1×10^4以上1×10^6未満までのポリオレフィンをブレンドする。特に前記超高分子量のポリエチレンと前記分子量の高密度ポリエチレンとのブレンドによる組成物が好ましい。リアクターブレンドの場合、例えば分子量が1×10^6以上の超高分子量成分を５重量％以上含有し、かつ分子量分布（重量平均

分子量／数平均分子量）が５～３００となるように、多段重合することにより製造することができる。多段重合法としては、二段重合により、高分子量部分と低分子量部分とを製造する方法を採用することが好ましい。

このように、分子量1×10^6以上の成分を含有するポリオレフィン、好ましくは分子量1×10^6以上の成分を５重量%以上含有する超高分子量ポリオレフィンまたはこの組成物、特に前記超高分子量ポリエチレンまたはこの超高分子量ポリエチレンと高密度ポリエチレンとの組成物は、微多孔膜の成形用の溶液として特に好ましいものである。

ポリオレフィン樹脂には、必要に応じて、核剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、アンチブロッキング剤、顔料、染料、無機充填材、抗菌剤、脱臭剤、遠赤外線放射剤等の各種添加剤を添加することができる。

［２］液体

ポリオレフィン樹脂に配合する液体は、ポリオレフィン樹脂に対して良溶媒の低揮発性溶媒であり、例えばノナン、デカン、デカリン、ｐ－キシレン、ウンデカン、ドデカン、流動パラフィン等の低揮発性脂肪族または環式の炭化水素、あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分等を用いることができる。

ポリオレフィン樹脂と液体との配合割合は、ポリオレフィン樹脂１００重量部に対して、液体が１５～２０００重量部、好ましくは２０～１５００重量部である。液体が２０００重量部を超えると、混練が困難となる。一方、液体が１５重量部未満であると、粘度が高いため、混練時の剪断発熱により劣化する。

［３］連続混練機

ポリオレフィン溶液を製造するのに用いる連続混練機は、セルフクリーニング作用を有する。セルフクリーニング作用を有する場合は、スクリュー溝部をもう１本のスクリューのネジ山またはシリンダの突起等が通過するため、混合物はスクリューと共に回転することなく、スクリューのネジ山またはニーディングディスクの組合せ角度等に従った方向に送ることが可能である。従って、セルフクリーニング作用を有する場合は、液体供給部およびポリオレフィン樹脂と液体との混練を最初に行う部分を飢餓状態にすることが可能である。混練機が有するセルフクリーニング作用は、混練機の全ての部分でセルフクリーニング作用を有する

必要はなく、液体供給部およびポリオレフィン樹脂と液体との混練を最初に行う部分が飢餓状態となるように、前記混合物の存在する部分の少なくとも一部にセルフクリーニング作用を有していればよい。

また、混練機が有するセルフクリーニング作用は、混練機の全ての部分でセルフクリーニング作用を有する必要はなく、液体供給部の圧力が１０ｋｇ／ｃｍ^{2}以下となるように、前記混合物の存在する部分の少なくとも一部にセルフクリーニング作用を有していればよい。このような連続混練機としては、二軸混練機または特殊単軸混練機が好ましい。具体的には、同方向回転噛み合い型二軸混練機、異方向回転噛み合い型二軸混練機が、ブス・コ・ニーダーのような特殊短軸混練機等が挙げられるが、同方向回転噛み合い二軸混練機が特に好ましい。

一方、セルフクリーニング作用のない場合は、スクリューのネジ山が送りの方向になっていても、混練不十分なポリオレフィン樹脂と液体の混合物とシリンダーとの摩擦係数が極めて低く、前記混合物はスクリューと共に回転するのみで、下流側に送る能力はない。従って、セルフクリーニング作用のない場合は液体供給およびポリオレフィン樹脂と液体との混練を最初に行う部分を飢餓状態とすることができない。また、このスクリューと共に回転する前記混合物を下流側に移動させるには上流の圧力を高くする必要がある。従って、セルフクリーニング作用のない場合の圧力は高くなる。

ポリオレフィン樹脂供給部またはその下流に少なくとも一つの液体供給部を設ける。ポリオレフィン樹脂を含有する混練機の途中に、液体を供給し、混練することにより、均一な濃度のポリオレフィン樹脂の溶液を調製する。

［４］混練条件

（１）混練機内部の状態

本発明のポリオレフィン溶液の製造方法は、ポリオレフィン樹脂と液体を同一の供給部から供給する場合とポリオレフィン樹脂の供給部の下流に液体供給部を設ける方法を含み、各供給部における混練機内部を飢餓状態にすることが必要である。さらに、最初の液体とポリオレフィン樹脂との混練部での混練機内部を飢餓状態にすることが必要である。ここで、混練機内部の飢餓状態とは、シリンダーとスクリューの間の空間にポリオレフィン樹脂またはポリオレフィン樹脂と液体

の混合物が存在しない空間が存在する状態のことである。このような飢餓状態にすると、スクリュー長さ方向の圧力が０となる。

このように圧力を０にすることにより、液体供給部の上流にポリオレフィン樹脂が充満した部分がなくても液体の逆流を発生させることなく、未混練のポリオレフィン樹脂と液体との混合物を前方に輸送することが可能となる。ポリオレフィン樹脂単独で充満した部分がないことは、高粘度のポリオレフィン樹脂を使用しても剪断発熱による劣化が発生しないということになる。

また、ポリオレフィン樹脂供給部とその下流に液体供給部を設けた場合、ポリオレフィン樹脂供給部と最上流に位置する液体供給部の間の少なくとも一部の混練機内部をポリオレフィン樹脂で充満状態にすることは、極めて多量の液体を供給する場合に好ましい。このように上流に充満状態の部分を有する場合においてもポリオレフィン樹脂単独で充満した部分の圧力を低くすることができ、ポリオレフィン樹脂単独の部分での発熱による劣化を防止することができる。

つまり、飢餓状態である最上流に位置する液体供給部より上流に、その液体供給部の内圧より大きい圧力を有する部分を設ける。このような圧力分布にすることにより、液体の添加量を増やしても、上流への逆流を阻止することができ、結果的に吐出量の増加を可能にする。

また、ポリオレフィン樹脂供給部の下流に二つ以上に液体供給部を設ける場合、同じ理由で、最上流に位置する液体供給部と次の下流の液体供給部との間の少なくとも一部における混練機内圧を最上流に位置する液体供給部における混練機内圧よりも大きくなるように設定するのが好ましい。さらに、最上流に位置する液体供給部と次の下流の液体供給部との間の少なくとも一部における混練機内圧を、ポリオレフィン樹脂供給部の直ぐ下流から順次二つの液体供給部における混練機内圧より大きくなるように設定するのがより好ましい。これにより、液体供給量と吐出量が増加するという利点がある。

上記圧力分布は混練機のスクリューの形状、液体供給位置、スクリュー回転数等の運転条件等を変更することにより達成することができる。

（２）混練機内圧力分布

本発明のポリオレフィン溶液の製造方法は、混練機内圧を特定の分布にするこ

とを特徴とする。ここで、混練機内圧は一定時間での混練機内部の圧力の平均値であり、この一定時間は混練機のスクリューの回転による圧力の変化を打ち消すのに十分に長い時間である。

ポリオレフィン樹脂供給部と最上流に位置する前記液体供給部の間の少なくとも一部における混練機内圧を、最上流に位置する液体供給部における混練機内圧より大きくなるように設定する。つまり、最上流に位置する液体供給部より上流に、その液体供給部の内圧より大きい圧力を有する部分を設ける。このような圧力分布にすることにより、液体の添加量を増やしても、上流への逆流を阻止することができ、結果的に吐出量の増加を可能にする。

また二つ以上に液体供給部を設ける場合、同じ理由で、各液体供給部とその直ぐ下流の供給部との間の少なくとも一部における混練機内圧を、直ぐ下流の液体供給部における内圧より大きくなるように設定することが好ましい。さらに、各液体供給部とその直ぐ下流の供給部との間の少なくとも一部における混練機内圧を、前記二つの液体供給部における内圧より大きくなるように設定することがより好ましい。これにより、液体供給量と吐出量が増加するという利点がある。

なお、最上流に位置する前記液体供給部における混練機内圧は１０ｋｇ／ｃｍ^{2}以下（ゲージ圧）とすることが好ましい。最上流液体供給部の上流部では、粘度の高いポリオレフィン樹脂単独の部分に剪断を与えるため、混練機内圧を上記範囲内にすることにより、ポリオレフィン単独で充満した部分を最小限とし、もって剪断発熱を抑えて熱劣化を阻止することができる。

上記圧力分布は混練機のスクリューの形状等を変更することにより達成することができる。

（３）混練温度

混練温度は、ポリオレフィンの融点～２５０℃とすることが好ましく、特にポリオレフィンの融点＋１０℃～２２０℃とすることが好ましい。混練温度がポリオレフィンの融点未満であると十分な混練ができず、また２５０℃を超えるとポリオレフィン樹脂の劣化が起こる。

【作用】

本発明においては、ポリオレフィン樹脂供給部と液体供給部および最初の混練

部での混練機内部を飢餓状態にすることにより、液体供給部での圧力を０とすることができ、液体供給部の上流にポリオレフィン樹脂単独で充満した部分がなくても液体の逆流を発生させることなく、均一なポリオレフィン溶液を高吐出量で得ることができる。また、最上流の液体供給部の上流にポリオレフィン樹脂単独で充満した部分を有する場合でもその圧力を低くすることができ、ポリオレフィン樹脂の単独の部分での発熱による劣化を防止することができるとともに多量の液体を供給できる。

本発明においては、混練機内圧を特定の分布とすることにより、均一なポリオレフィン溶液を高吐出量で得ることができる。

実施例

本発明を以下の実施例および比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

実施例１～１６

同方向回転噛み合い型二軸混練機ＴＥＸ５４（（株）日本製鋼所製、スクリュー直径＝５８ｍｍ，Ｌ／Ｄ比＝４２）を用いて、表１に示す種類および配合割合のポリオレフィン樹脂と液体を混練した。なお、押出機のスクリュー形状は所望の圧力分布になるようにそれぞれ選定した。混練機内部に１４ケ所の圧力計を設置した。押出機内部の圧力計設置位置および液体供給部位を第１図～第５図において各々符号１～１４および符号２２で示し、各実施例と図との対応は表１に示す。ただし、圧力計１から押出機２０の左端までの距離は２３６ｍｍであり、隣り合う各圧力計間の距離は９４．５ｍｍであった。押出機に取り付けたダイは厚さ３ｍｍ、幅１０４ｍｍのスリットを有していた。使用したポリオレフィン樹脂および液体ならびにポリオレフィン樹脂１００重量部に対する液体の供給量を表１に示した。また各々の液体供給孔から供給した液体の量（ポリオレフィン１００重量部に対する重量部で表す。）、押出機内部の圧力および運転条件を表２に示した。ただし表２に示す圧力値は大気圧を０としたときの値（ｋｇ／ｃｍ^2、ゲージ圧）である。表１に示す通り実施例ごとに異なる構成の押出機を使用した。

また、押出機の圧力測定後、ポリオレフィン樹脂供給部または最上流に位置す

る液体供給部の圧力計とその直ぐ下流の圧力計を取り外し、圧力計の取り付けられていた穴にポリオレフィン樹脂（ＰＥ）ペレットを数粒落したところ、ＰＥペレットが直ちに押出機内部に入った。従って、ポリオレフィン供給部と最上流に位置する液体供給部とその直ぐ下流の圧力計の位置は飢餓状態であった。なお、ポリオレフィン供給部と直ぐ下流の最初の圧力計の位置の間、また最上流に位置する液体供給部とその直ぐ下流の圧力計の位置の間のスクリューは、ポリオレフィン樹脂と液体の混練を行うための混練部としてある。また、実施例６から１６は最上流に位置する液体供給部の直ぐ上流の圧力計の位置は圧力（ｋｇ／ｃｍ^2、ゲージ圧）が０を超えた値であるので押出機内部が充満状態であることを示している。

得られたポリオレフィン溶液をプレス成型により、厚さ２ｍｍのシートに成形した。得られたすべてのシートは良好な外観を示した。またシートをバッチ式圧延機により同時二軸延伸したが、全て２×２以上の倍率に延伸可能であった。

比較例１～６

実施例１と同じ同方向回転噛み合い型二軸混練機ＴＥＸ５４を用いて、表１に示す種類および配合割合のポリオレフィン樹脂と液体を混練した。なお、押出機のスクリュー形状は所望の圧力分布になるようにそれぞれ選定した。実施例１と同じように圧力計を設置した。圧力計設置位置および液体供給部位は第１図、第３図、第４図および第６図に示し、各比較例と図との対応を表１に示す。

押出機の内圧および運転条件を表２に示す。表２に示す通り比較例は、ポリオレフィン樹脂供給部の直ぐ下流または最上流に位置する液体供給部およびその直ぐ下流の圧力計の位置で圧力が０を超えた値であり、押出機内は充満状態を示し、飢餓状態ではなかった。ただし、表２に示す圧力値は大気圧を０としたときの値（ｋｇ／ｃｍ^2、ゲージ圧）である。表２に示す運転条件は、安定な吐出が見られる最大の吐出量のときの条件である。

比較例１～４では、吐出量を増やすと、その変動が激しくなり未混練の液体を周期的に吐出する現象が見られた。

また、比較例５および６のポリオレフィン溶液をプレス成型により、厚さ２ｍｍのシートに成形したが得られたシートは黄変していた。次に、このシートをバ

ッチ延伸機により同時２軸延伸を行ったが、いかなる条件でも破断した。

表１

例No.	ポリオレフィン樹脂	液　体	液体供給量(1)	押出機の種類
実施例 1	ＰＥ－１(2)	流動ﾊﾟﾗﾌｨﾝ(8)	３０	第１図
2	ＰＥ－２(3)	〃	３０	第１図
3	ＰＥ－１	〃	５００	第２図
4	ＰＥ－２	〃	５００	第２図
5	ＰＥ－２	〃	５００	第２図
6	ＰＥ－１	〃	１５０	第３図
7	ＰＥ－２	〃	１５０	第３図
8	ＰＥ－１	〃	５００	第４図
9	ＰＥ－２	〃	５００	第４図
10	ＰＥ－１	〃	１２００	第５図
11	ＰＥ－２	〃	１２００	第５図
12	ＰＥ－３(4)	〃	５００	第５図
13	ＰＥ－４(5)	〃	５００	第５図
14	ＰＥ－５(6)	〃	５００	第４図
15	ＰＰ(7)	〃	３００	第３図
16	ＰＰ	〃	１２００	第４図
比較例 1	ＰＥ－１	〃	３０	第１図
2	ＰＥ－２	〃	３０	第１図
3	ＰＥ－１	〃	１５０	第６図
4	ＰＥ－２	〃	１５０	第６図
5	ＰＥ－２	〃	５００	第４図
6	ＰＰ	〃	３００	第３図

注

（１）液体供給量：ポリオレフィン樹脂１００重量部に対する液体の重量部。

（２）ＰＥ－１：重量平均分子量３．７×１０^5 のパウダー状ポリエチレン（ＰＥ）。

（３）ＰＥ－２：重量平均分子量２．０×１０^{6} のパウダー状ＰＥと重量平均分子量３．７×１０^{5} のパウダー状ＰＥとを３：１４の割合でドライブレンドしたもの（ＧＰＣ法による分子量１×１０^{6} 以上の成分２１．６重量％）。

（４）ＰＥ－３：重量平均分子量３．７×１０^{5} のペレット状ＰＥ。

（５）ＰＥ－４：重量平均分子量２．０×１０^{6} のパウダー状ＰＥと重量平均分子量３．７×１０^{5} のペレット状ＰＥとを３：１４の割合でドライブレンドしたもの（ＧＰＣ法による分子量１×１０^{6} 以上の成分２１．６重量％）。

（６）ＰＥ－５：重量平均分子量２×１０^{6} のパウダー状ＰＥ。

（７）ＰＰ：ソルビトール系核剤を１重量部添加した重量平均分子量３．９×１０^{4} のペレット状ポリプロピレン（ＰＰ）。

（８）流動パラフィン：温度４０℃における動粘度は６４ｃＳｔ。

表2　液体の供給量、押出機の内圧および運転条件

		押出機上の位置															シリンダー温度 ℃	スクリュー回転数 rpm	吐出量 kg/h
		ポリオレフィン樹脂供給孔	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14			
実施例 1	液体供給量	30	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	150	100	80
	押出機内部圧力	−	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	～200		
実施例 2	液体供給量	30	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	150	100	40
	押出機内部圧力	−	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	～200		
実施例 3	液体供給量	−	80	−	−	180	−	−	240	−	−	−	−	−	−	−	150	350	90
	押出機内部圧力	−	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	～200		
実施例 4	液体供給量	−	50	−	−	180	−	−	270	−	−	−	−	−	−	−	150	350	100
	押出機内部圧力	−	0.0	0.0	2.6	1.4	1.0	8.9	7.8	7.8	6.0	5.1	4.0	2.1	0.2	0.0	～200		
実施例 5	液体供給量	−	80	−	−	180	−	−	240	−	−	−	−	−	−	−	150	350	60
	押出機内部圧力	−	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	～200		
実施例 6	液体供給量	−	−	−	150	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	150	200	200
	押出機内部圧力	−	0.0	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	～200		
実施例 7	液体供給量	−	−	−	150	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	150	200	100
	押出機内部圧力	−	0.0	1.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	～200		
実施例 8	液体供給量	−	−	−	130	−	−	370	−	−	−	−	−	−	−	−	150	350	200
	押出機内部圧力	−	0.0	1.9	0.0	0.0	15.0	10.1	9.9	9.6	8.6	7.4	5.7	5.1	3.6	0.8	～200		
実施例 9	液体供給量	−	−	−	130	−	−	370	−	−	−	−	−	−	−	−	150	350	100
	押出機内部圧力	−	0.0	0.9	0.0	0.0	11.2	10.2	9.8	9.5	8.2	7.4	6.0	4.6	3.6	1.8	～200		
実施例10	液体供給量	−	−	−	140	−	−	280	−	−	780	−	−	−	−	−	150	600	200
	押出機内部圧力	−	0.0	0.0	0.0	0.0	2.2	0.9	0.7	20.1	15.3	15.0	14.2	13.4	8.0	3.1	～200		
実施例11	液体供給量	−	−	−	140	−	−	280	−	−	780	−	−	−	−	−	150	600	100
	押出機内部圧力	−	0.0	0.4	0.0	0.0	2.4	1.1	0.8	11.5	10.2	10.0	8.9	5.9	3.0	0.8	～200		
実施例12*	液体供給量	−	−	−	100	−	−	200	−	−	200	−	−	−	−	−	150	350	150
	押出機内部圧力	−	0.0	2.6	0.0	0.0	5.3	2.6	0.7	15.3	10.2	10.0	9.5	8.1	4.9	2.9	～200		
実施例13	液体供給量	−	−	−	80	−	−	180	−	−	240	−	−	−	−	−	150	350	80
	押出機内部圧力	−	0.0	1.4	0.0	0.0	2.6	1.8	0.7	5.5	4.4	4.3	4.2	4.0	3.6	2.9	～200		
実施例14	液体供給量	−	−	−	130	−	−	370	−	−	−	−	−	−	−	−	150	250	50
	押出機内部圧力	−	0.0	0.2	0.0	0.0	1.1	0.5	0.3	0.2	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	～200		
実施例15	液体供給量	−	−	−	300	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	150	150	200
	押出機内部圧力	−	0.0	1.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	14.0	13.6	12.9	～200		
実施例16	液体供給量	−	−	−	230	−	−	970	−	−	−	−	−	−	−	−	150	600	200
	押出機内部圧力	−	0.0	1.0	0.0	0.0	3.9	2.3	2.1	1.2	0.8	1.3	9.8	5.6	4.3	3.1	～200		

表２（続）　液体の供給量、押出機の内圧および運転条件

		押出機上の位置															シリンダー温度 ℃	スクリュー回転数 rpm	吐出量 kg/h
		ポリオレフィン樹脂供給孔	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14			
比較例１	液体供給量	30	－	－	－	－	－	－	－	－	－	－	－	－	－	－	150	100	4
	押出機内部圧力	－	6.8	6.3	5.3	4.9	3.3	2.5	0.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	～200		
比較例２	液体供給量	30	－	－	－	－	－	－	－	－	－	－	－	－	－	－	150	100	2
	押出機内部圧力	－	1.1	4.5	8.6	4.8	2.9	1.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	～200		
比較例３	液体供給量	－	－	－	30	－	－	35	－	－	40	－	－	45	－	－	150	200	10
	押出機内部圧力	－	0.0	0.4	4.3	5.6	1.1	15.3	18.1	0.6	16.7	17.5	1.5	30.7	34.3	29.7	～200		
比較例４	液体供給量	－	－	－	30	－	－	35	－	－	40	－	－	45	－	－	150	200	8
	押出機内部圧力	－	0.0	0.0	2.4	4.1	0.0	10.3	15.2	0.4	13.2	14.1	0.2	22.5	30.1	25.1	～300		
比較例５	液体供給量	－	－	－	130	－	－	370	－	－	－	－	－	－	－	－	150	350	100
	押出機内部圧力	－	1.7	15.2	11.2	8.5	40.6	31.2	30.1	25.3	23.5	20.1	16.7	13.1	10.1	6.7	～300		
比較例６	液体供給量	－	－	－	300	－	－	－	－	－	－	－	－	－	－	－	150	150	200
	押出機内部圧力	－	6.5	32.5	12.5	11.3	9.9	8.5	7.3	6.0	4.1	2.3	0.8	5.2	15.3	10.3	～200		

実施例１７～３３

同方向回転噛み合い型二軸混練機ＴＥＸ５４（（株）日本製鋼所製、スクリュー直径＝５８ｍｍ、Ｌ／Ｄ比＝４２）を用いて、表３に示す種類および配合割合のポリオレフィン樹脂と液体を混練した。なお、押出機のスクリュー形状は所望の圧力分布になるようにそれぞれ選定した。混練機内部に１４ケ所の圧力計を設置した。押出機内部の圧力計設置位置および液体供給部位を第７図～第１０図に示し、各実施例と図との対応は表４および６に示す。ただし、圧力計１から押出機２０の左端までの距離は１４２ｍｍであり、隣り合う各圧力計間の距離は９４．５ｍｍであった。

運転条件を表４および６に示し、測定した圧力分布を表５および７に示す。ただし、表５および７に示す圧力値は大気圧を０としたときの値（ゲージ圧）である。表４および６に示す運転条件は、安定な吐出が見られる最大の吐出量のときの条件である。

得られたポリオレフィン溶液をそのままプレス成型により、厚さ２ｍｍのシートに成形した。得られたすべてのシートは良好な外観を示した。またシートをバッチ式圧延機により同時二軸延伸したが、全て２×２以上の倍率に延伸可能であった。

比較例７～１２

実施例１７と同じ同方向回転噛み合い型二軸混練機ＴＥＸ５４を用いて、表３に示す種類および配合割合のポリオレフィン樹脂と液体を混練した。なお、押出機のスクリュー形状は所望の圧力分布になるようにそれぞれ選定した。実施例１７と同じように圧力計を設置した。圧力計設置位置および液体供給部位は第７図～第１０図に示し、各比較例と図との対応を表４および６に示す。

運転条件を表４および６に示し、測定した圧力分布を表５および７に示す。ただし、表５および７に示す圧力値は大気圧を０としたときの値（ゲージ圧）である。表４および６に示す運転条件は、安定な吐出が見られる最大の吐出量のときの条件である。

比較例７、８、１０および１１では、吐出量を増やすと、その変動が激しくなり、未混練の液体を周期的に吐出する現象が見られた。

また、比較例９および１２のポリオレフィン溶液をそのままプレス成型により、厚さ２ｍｍのシートに成形して、シートをバッチ延伸機により同時二軸延伸を行なったが、いかなる条件でも破断した。

表３

例No.	ポリオレフィン樹脂	液　体	液体添加量(1)
実施例17	ＰＥ－１(2)	流動パラフィン(8)	５００
18	ＰＥ－１	〃	５００
19	ＰＥ－１	〃	３０
20	ＰＥ－１	〃	１５０
21	ＰＥ－１	〃	５００
22	ＰＥ－１	〃	１２００
23	ＰＥ－３(4)	〃	５００
24	ＰＰ(7)	〃	３００
25	ＰＰ	〃	１２００
26	ＰＥ－２(3)	〃	５００
27	ＰＥ－２	〃	５００
28	ＰＥ－２	〃	３０
29	ＰＥ－２	〃	１５０
30	ＰＥ－２	〃	５００
31	ＰＥ－２	〃	１２００
32	ＰＥ－４(5)	〃	５００
33	ＰＥ－５(6)	〃	５００
比較例 7	ＰＥ－１	〃	３０
8	ＰＥ－１	〃	１５０
9	ＰＰ	〃	１５０
10	ＰＥ－２	〃	３０
11	ＰＥ－２	〃	１５０
12	ＰＥ－２	〃	５００

注

（１）～（８）は表１の注と同じ

表４　液体の供給量(1) および混練機の運転条件

	混練機内の位置(2)														シリンダー温度 ℃	スクリュー回転数 (rpm)	吐出量 (kg/h)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14			
実施例17	−	−	220	−	−	140	−	−	140	−	−	−	−	−	150 ～200	200	80
実施例18	−	−	160	−	−	170	−	−	170	−	−	−	−	−	150 ～200	350	100
実施例19	−	−	30	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	150 ～200	100	100
実施例20	−	−	150	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	150 ～200	200	200
実施例21	−	−	130	−	−	370	−	−	−	−	−	−	−	−	150 ～200	350	200
実施例22	−	−	140	−	−	280	−	−	780	−	−	−	−	−	150 ～200	600	200
実施例23	−	−	60	−	−	130	−	−	310	−	−	−	−	−	150 ～200	350	160
実施例24	−	−	300	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	150 ～200	150	200
実施例25	−	−	230	−	−	970	−	−	−	−	−	−	−	−	150 ～200	600	200
比較例 7	−	−	30	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	150 ～200	100	5
比較例 8	−	−	30	−	−	35	−	−	40	−	−	45	−	−	150 ～200	200	10
比較例 9	−	−	30	−	−	35	−	−	40	−	−	45	−	−	150 ～200	200	15

注　（１）液体の供給量：ポリオレフィン樹脂１００重量部に対する液体の重量部で表わす。
（２）混練機内の位置：１～１４の数値は第７図～第１０図に示す圧力計の設置位置を表わす。

表５　混練機の内圧　（ｋｇ／ｃｍ²）

	混練機内の位置(1)													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
実施例17	0.0	15.2	10.1	8.6	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
実施例18	0.0	5.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
実施例19	0.0	19.3	15.3	11.2	9.6	7.2	4.0	1.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
実施例20	0.0	10.9	8.6	8.4	8.2	8.0	7.5	6.7	5.2	3.9	2.4	0.8	0.0	0.0
実施例21	0.0	9.1	4.8	2.2	20.1	15.4	15.0	14.2	13.5	12.1	11.1	9.8	8.4	7.2
実施例22	0.0	0.8	0.0	0.0	9.5	5.3	4.2	25.2	18.3	18.0	17.6	17.1	16.6	15.9
実施例23	0.0	10.3	6.3	2.4	25.6	20.3	5.6	26.5	19.6	18.5	17.3	16.4	15.0	12.4
実施例24	0.0	9.4	6.8	6.8	6.5	6.3	5.9	5.5	5.0	4.6	4.0	3.2	1.6	0.2
実施例25	0.0	3.3	1.1	0.0	13.3	9.3	9.3	9.3	9.2	9.2	9.0	8.5	7.8	6.8
比較例 7	0.0	2.5	8.2	11.1	7.2	4.2	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
比較例 8	0.0	0.4	4.3	5.6	1.1	15.3	18.1	0.6	16.7	17.5	1.5	30.7	34.3	29.7
比較例 9	0.0	0.0	3.1	4.3	0.3	10.5	12.2	0.1	12.3	14.2	0.9	25.3	28.7	24.3

注　（１）混練機内の位置：１～１４の数値は第７図～第１０図に示す圧力計の設置位置を表わす。

表６　液体の供給量(1) および混練機の運転条件

	混練機内の位置(2)														シリンダー温度 ℃	スクリュー回転数 (rpm)	吐出量 (kg/h)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14			
実施例26	−	−	220	−	−	140	−	−	140	−	−	−	−	−	150 ～200	200	50
実施例27	−	−	160	−	−	170	−	−	170	−	−	−	−	−	150 ～200	350	70
実施例28	−	−	30	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	150 ～200	100	70
実施例29	−	−	150	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	150 ～200	200	100
実施例30	−	−	130	−	−	370	−	−	−	−	−	−	−	−	150 ～200	350	100
実施例31	−	−	140	−	−	280	−	−	780	−	−	−	−	−	150 ～200	600	100
実施例32	−	−	60	−	−	130	−	−	310	−	−	−	−	−	150 ～200	350	80
実施例33	−	−	130	−	−	370	−	−	−	−	−	−	−	−	150 ～200	250	50
比較例10	−	−	30	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	−	150 ～200	100	3
比較例11	−	−	30	−	−	30	−	−	40	−	−	50	−	−	150 ～200	200	8
比較例12	−	−	130	−	−	370	−	−	−	−	−	−	−	−	150 ～200	350	100

注　（１）液体の供給量：ポリオレフィン樹脂１００重量部に対する液体の重量部で表わす。
（２）混練機内の位置：１～１４の数値は第７図～第１０図に示す圧力計の設置位置を表わす。

表７　混練機の内圧　（ｋｇ／ｃｍ^2）

	混練機内の位置(1)													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
実施例26	0.0	2.8	2.0	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
実施例27	0.0	1.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
実施例28	0.0	2.9	2.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
実施例29	0.0	1.5	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
実施例30	0.0	1.3	0.4	0.0	11.2	10.1	9.8	9.3	8.1	7.3	5.9	4.5	3.4	1.8
実施例31	0.0	0.4	0.0	0.0	2.5	1.2	0.6	11.4	10.1	9.9	8.6	5.9	3.1	1.3
実施例32	0.0	1.3	0.2	0.0	2.5	1.8	0.7	5.5	4.5	4.4	4.3	4.1	3.6	3.0
実施例33	0.0	0.3	0.0	0.0	1.3	0.6	0.5	0.3	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
比較例10	0.0	2.3	7.5	10.5	5.7	2.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
比較例11	0.0	0.0	2.4	4.1	0.0	10.3	15.2	0.4	13.2	14.1	0.2	22.5	30.1	25.1
比較例12	1.7	15.2	11.2	8.5	40.6	31.2	30.1	25.3	23.5	20.1	16.7	13.1	10.1	6.7

注　（１）混練機内の位置：１～１４の数値は第７図～第１０図に示す圧力計の設置位置を表わす。

産業上の利用可能性

以上詳述したように、本発明の方法は、ポリオレフィン樹脂供給部と液体供給部および最初の混練部での混練機内部を飢餓状態にすることにより、液体の逆流を防ぎ、均一なポリオレフィン溶液を連続的に、しかも高吐出量で得ることができる。このような本発明の方法によって得られるポリオレフィン溶液は、各種ポリオレフィン成形体の製造に用いることができる。

また、本発明の方法は、混練機内の圧力を特定の分布にすることにより、液体の逆流を防ぎ、均一なポリオレフィン溶液を連続的に、しかも高吐出量で得ることができるので、このような本発明の方法によって得られるポリオレフィン溶液は、各種ポリオレフィン成形体の製造に用いることができるが、特に微多孔膜の成形にとって有用である。

請 求 の 範 囲

1．ポリオレフィン樹脂と、ポリオレフィン樹脂の溶媒となる液体とを混練してポリオレフィン溶液を製造する方法において、

（1）セルフクリーニング作用を有する連続式混練機を用い、

（2）ポリオレフィン樹脂供給部と液体供給部および液体とポリオレフィン樹脂との混練を最初に行う部分での混練機内部が飢餓状態となるように設定する、

ことを特徴とする方法。

2．請求の範囲第1項に記載のポリオレフィン溶液を製造する方法において、

（1）ポリオレフィン樹脂供給部およびその下流に少なくとも一つの液体供給部を設け、

（2）ポリオレフィン樹脂供給部および最上流に位置する液体供給部での混練機内部が飢餓状態であり、かつ液体供給部から供給された液体とポリオレフィン樹脂との混練を最初に行う部分での混練機内部が飢餓状態となるように設定する、

ことを特徴とする方法。

3．請求の範囲第1項または第2項に記載のポリオレフィン溶液の製造方法において、ポリオレフィン樹脂供給部と最上流に位置する液体供給部の間の少なくとも一部における混練機内圧を最上流に位置する液体供給部における混練機内圧より大きくなるように設定することを特徴とする方法。

4．請求項の範囲第1項～第3項のいずれかの項に記載のポリオレフィン溶液の製造方法において、

（1）ポリオレフィン樹脂供給部の下流に少なくとも二つの液体供給部を設け、

（2）最上流に位置する液体供給部と次の下流の液体供給部との間の少なくとも一部における混練機内圧を最上流に位置する液体供給部における混練機内圧よりも大きくなるように設定する、

ことを特徴とする方法。

5．請求項の範囲第4項に記載のポリオレフィン溶液の製造方法において、最上流に位置する液体供給部と次の下流の液体供給部との間の少なくとも一部にお

ける混練機内圧を、ポリオレフィン樹脂供給部の直ぐ下流の二つの液体供給部における混練機内圧より大きくなるように設定することを特徴とする方法。

6．ポリオレフィン樹脂と、前記ポリオレフィン樹脂の溶媒となる液体とを混練してポリオレフィン溶液を製造する方法において、

（1）セルフクリーニング作用を有する連続式混練機を用い、

（2）ポリオレフィン樹脂供給部の下流に少なくとも一つの液体供給部を設け、

（3）前記ポリオレフィン樹脂供給部と最上流に位置する前記液体供給部の間の少なくとも一部における混練機内圧を、前記最上流に位置する前記液体供給部における混練機内圧より大きくなるように設定する

ことを特徴とする方法。

7．請求の範囲第6項に記載のポリオレフィン溶液の製造方法において、

（1）ポリオレフィン樹脂供給部の下流に少なくとも二つの液体供給部を設け、

（2）前記各液体供給部とその直ぐ下流の供給部との間の少なくとも一部における混練機内圧を、前記直ぐ下流の液体供給部における混練機内圧より大きくなるように設定する

ことを特徴とする方法。

8．請求の範囲第7項に記載のポリオレフィン溶液の製造方法において、前記各液体供給部とその直ぐ下流の供給部との間の少なくとも一部における混練機内圧を、前記二つの液体供給部における混練機内圧より大きくなるように設定することを特徴とする方法。

9．請求の範囲第1項～第8項のいずれかの項に記載のポリオレフィン溶液の製造方法において、前記セルフクリーニング作用を有する連続式混練機は同方向回転噛み合い型二軸混練機であることを特徴とする方法。

10．請求の範囲第1項～第9項のいずれかの項に記載のポリオレフィン溶液の製造方法において、ポリオレフィン樹脂が分子量1×10^{6}以上の成分を5重量%以上含有することを特徴とする方法。

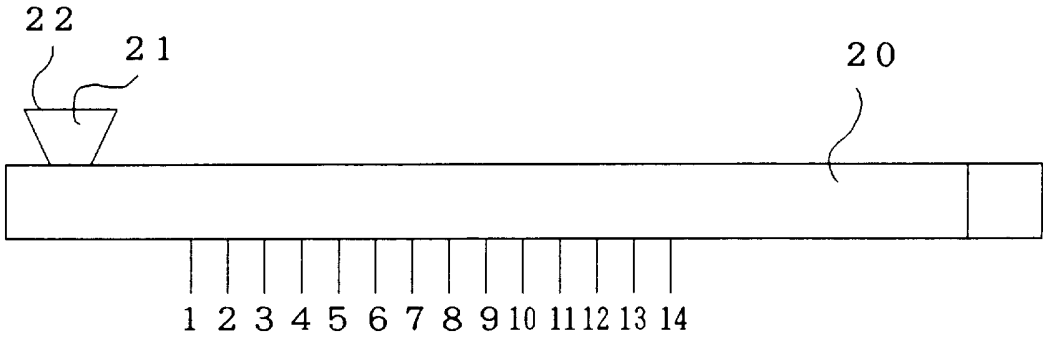
11．請求の範囲第1項～第10項のいずれかの項に記載のポリオレフィン溶液の製造方法において、ポリオレフィン樹脂が分子量1×10^{6}以上の成分を5重量%以上含有する超高分子量ポリエチレンまたは前記ポリエチレンと高密度ポ

リエチレンとの組成物であることを特徴とする方法。

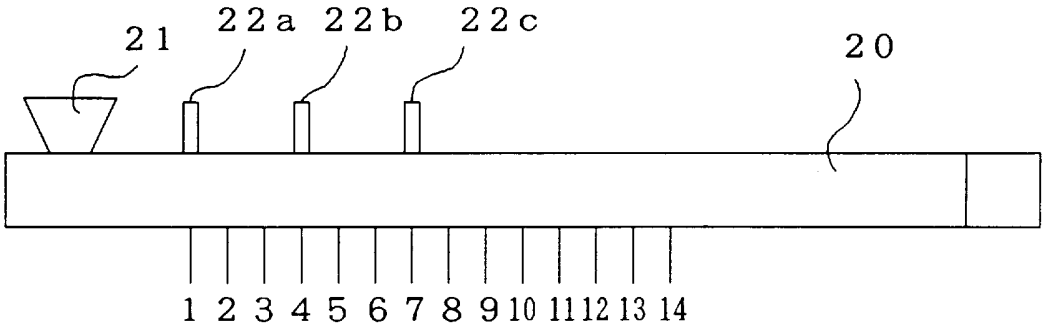
１２．請求の範囲第１項～第１１項のいずれかの項に記載のポリオレフィン溶液の製造方法において、液体は脂肪族炭化水素、環状炭化水素および鉱油からなる群より選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする方法。

１３．請求の範囲第１項～第１２項のいずれかの項に記載のポリオレフィン溶液の製造方法において、液体の量はポリオレフィン樹脂の１００重量部に対して１５～２０００重量部であることを特徴とする方法。

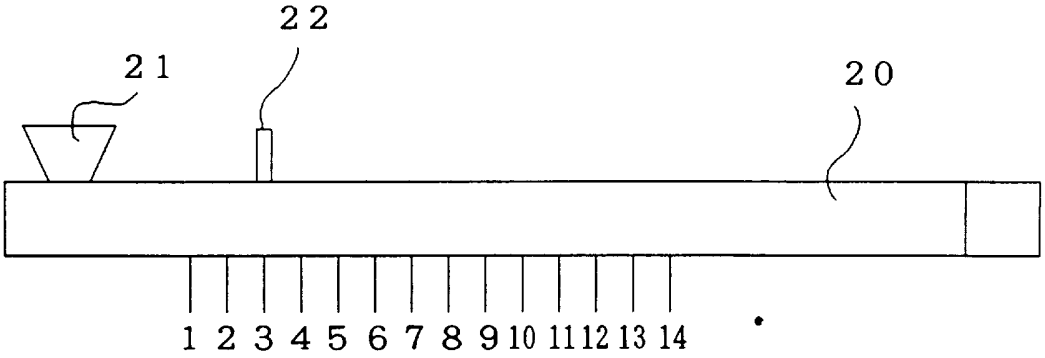
第1図


22
21
20
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

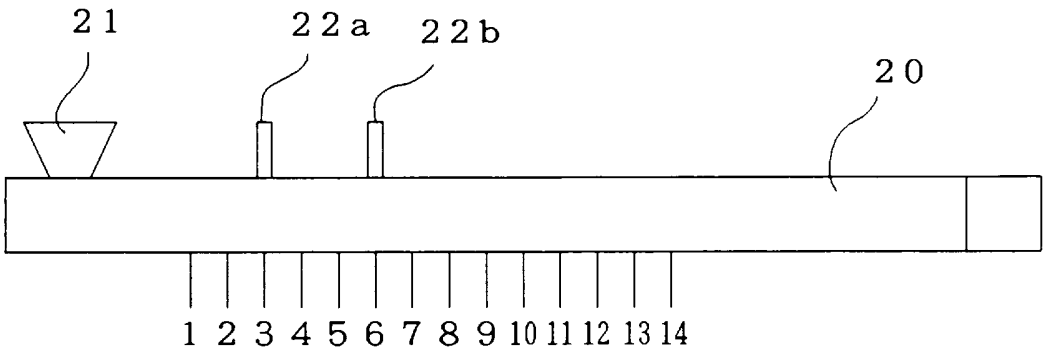
第2図


21
22a 22b 22c
20
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

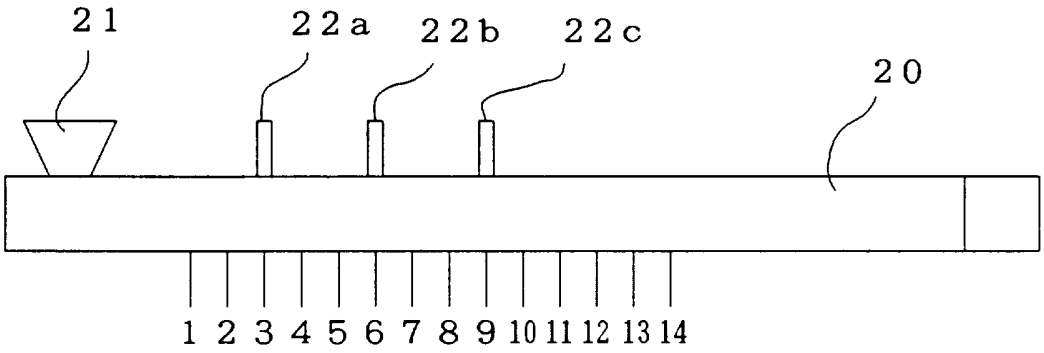
第3図


22
21
20
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

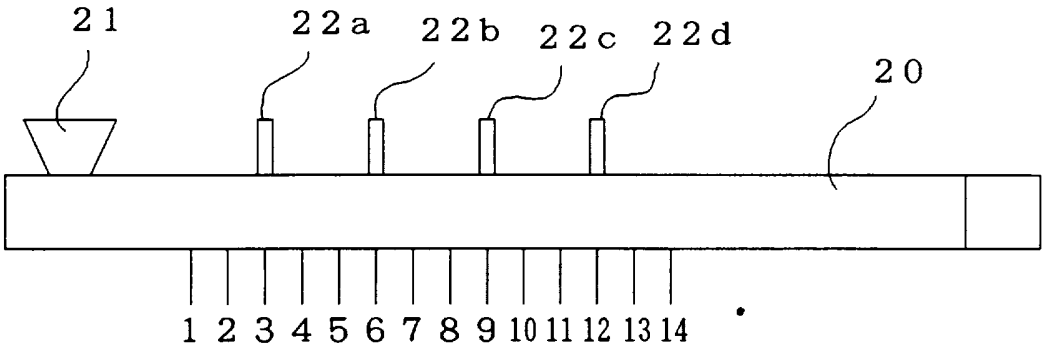
第4図


21
22a
22b
20
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

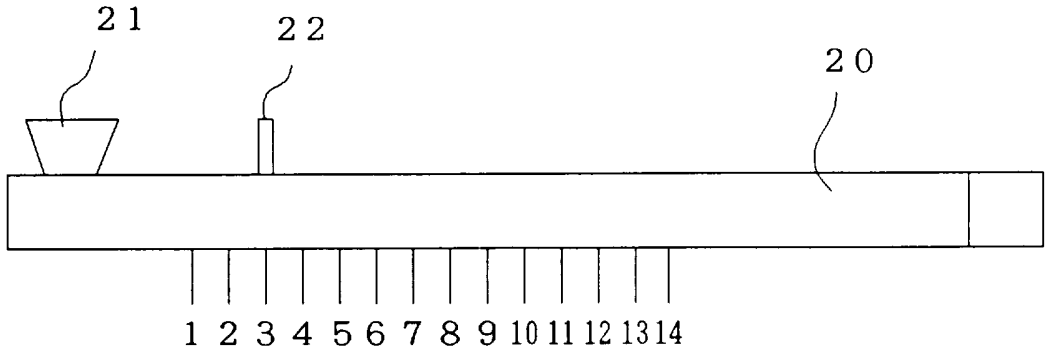
第5図


21
22a
22b
22c
20
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

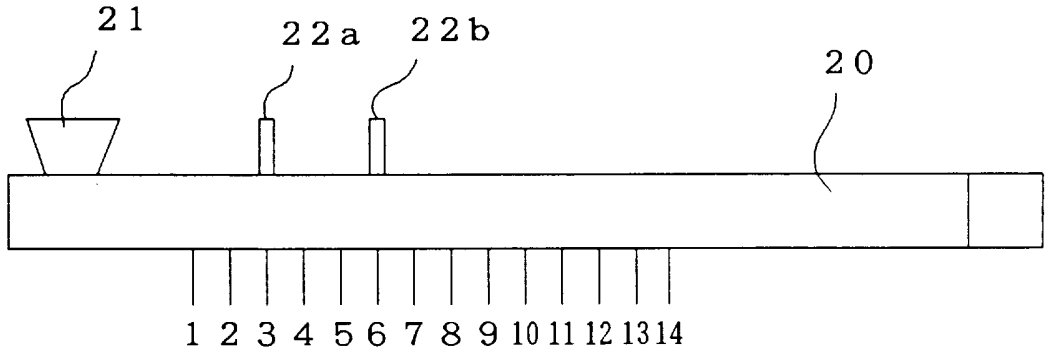
第6図


21
22a
22b
22c
22d
20
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

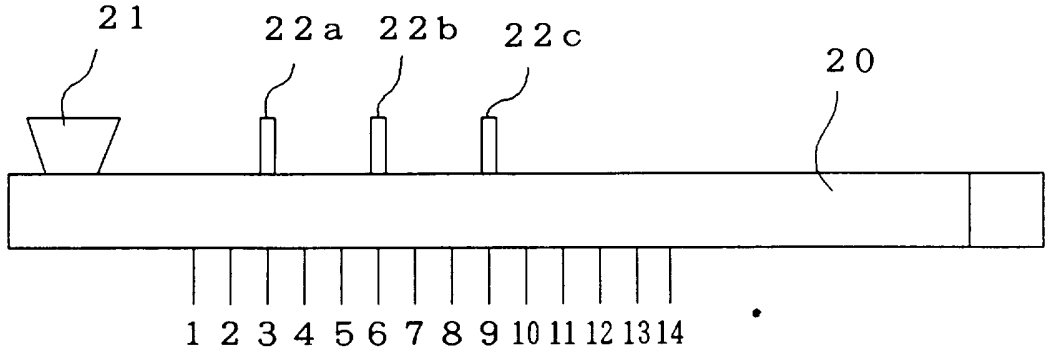
第7図


21
22
20
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

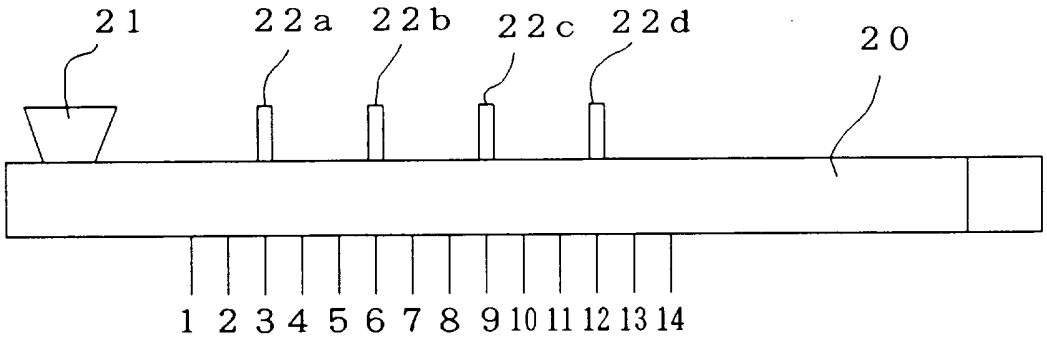
第8図


21
22a
22b
20
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

第9図


21
22a
22b
22c
20
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

第１０図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP96/00564

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl^6 C08J3/02

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. Cl^6 C08J3/02-11

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
Toroku Jitsuyo Shinan 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.
P	JP, 8-120093, A (Tonen Chemical Corp.), May 14, 1996 (14. 05. 96), Claim (Family: none)	6 - 13
P	JP, 8-109268, A (Tonen Chemical Corp.), April 30, 1996 (30. 04. 96), Claim (Family: none)	1-5, 9-13
A	JP, 61-143439, A (Kuraray Co., Ltd.), July 1, 1986 (01. 07. 86), Claim (Family: none)	1 - 13
A	JP, 62-29447, B (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), June 26, 1987 (26. 06. 87), Figs. 1, 2 & US, 4320041, A	1 - 13
A	JP, 61-89232, A (Stamicarbon B.V.), May 7, 1986 (07. 05. 86), Claim & US, 4668717, A & EP, 183285, B1 & AU, 4791485, A1 & NL, 8402961, A	1 - 13

[X] 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	Date of mailing of the international search report
May 14, 1996 (14. 05. 96)	May 28, 1996 (28. 05. 96)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP96/00564

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& NL, 8500429, A & NL, 8402962, A & NL, 8500428, A & ZA, 8507501, A & ES, 547372, A1 & BR, 8504767, A & CN, 85107352, A & ES, 8608594, A1 & ES, 551429, A1 & ES, 8702522, A1 & KR, 8701724, B1 & AU, 573902, B2 & CN, 1004364, B & IN, 166332, A & AT, 51901, E & DE, 3577110, C0 & CA, 1269220, A1	

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９６／００５６４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁶　Ｃ０８Ｊ３／０２

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　Ｃ０８Ｊ３／０２－１１

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
日本国公開実用新案公報　１９７１－１９９６
日本国実用新案掲載公報　１９９４－１９９６

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
Ｐ	ＪＰ，８－１２００９３，Ａ（東燃化学株式会社）１４．５月．１９９６（１４．０５．９６），特許請求の範囲（ファミリーなし）	６－１３
Ｐ	ＪＰ，８－１０９２６８，Ａ（東燃化学株式会社）３０．４月．１９９６（３０．０４．９６），特許請求の範囲（ファミリーなし）	１－５，９－１３
Ａ	ＪＰ，６１－１４３４３９，Ａ（株式会社　クラレ）１．７月．１９８６（０１．０７．８６），特許請求の範囲（ファミリーなし）	１－１３
Ａ	ＪＰ，６２－２９４４７，Ｂ（三菱油化株式会社）２６．６月．１９８７（２６．０６．８７），図１及び２＆ＵＳ，４３２００４１，Ａ	１－１３

☒ 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
１４．０５．９６

国際調査報告の発送日
28.05.96

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｆ　９３５０
寺本　光生　印

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３０

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９２年７月）

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ９６／００５６４

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，６１－８９２３２，Ａ（スタミカーボン・ビー・ベー）７．５月．１９８６（０７．０５．８６），特許請求の範囲&ＵＳ，４６６８７１７，Ａ&ＥＰ，１８３２８５，Ｂ１&ＡＵ，４７９１４８５，Ａ１&ＮＬ，８４０２９６１，Ａ&ＮＬ，８５００４２９，Ａ&ＮＬ，８４０２９６２，Ａ&ＮＬ，８５００４２８，Ａ&ＺＡ，８５０７５０１，Ａ&ＥＳ，５４７３７２，Ａ１&ＢＲ，８５０４７６７，Ａ&ＣＮ，８５１０７３５２，Ａ&ＥＳ，８６０８５９４，Ａ１&ＥＳ，５５１４２９，Ａ１&ＥＳ，８７０２５２２，Ａ１&ＫＲ，８７０１７２４，Ｂ１&ＡＵ，５７３９０２，Ｂ２&ＣＮ，１００４３６４，Ｂ&ＩＮ，１６６３３２，Ａ&ＡＴ，５１９０１，Ｅ&ＤＥ，３５７７１１０，Ｃ０&ＣＡ，１２６９２２０，Ａ１	１－１３