

(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2月9日(09.02.2012)

PCT

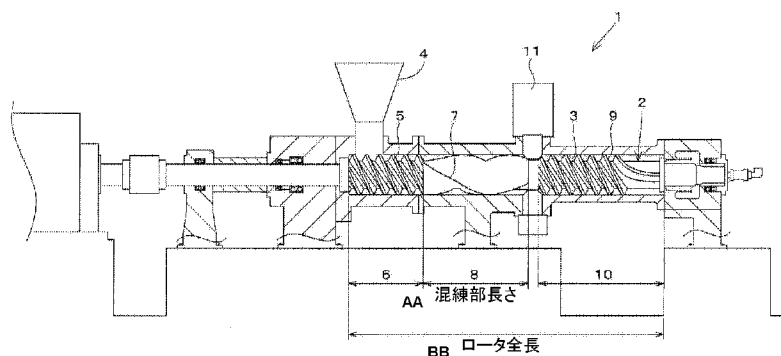
(10) 国際公開番号
WO 2012/017619 A1

- (51) 国際特許分類:
B29B 7/46 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/004247
- (22) 国際出願日: 2011年7月27日(27.07.2011)
- (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 2010-176288 2010年8月5日(05.08.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社神戸製鋼所(KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO) [JP/JP]; 〒6518585 兵庫県神戸市中央区脇浜町2丁目10番26号 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山口 和郎 (YAMAGUCHI, Kazuo). 宇田 剛也 (UDA, Takaya). 黒田 好則 (KURODA, Yoshinori). 福井 二志 (FUKUI, Tsugushi).
- (74) 代理人: 小谷 悦司, 外(KOTANI, Etsuji et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島2丁目2番2号大阪中之島ビル2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, 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, 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))

(54) Title: CONTINUOUS KNEADING MACHINE AND KNEADING METHOD

(54) 発明の名称: 連続混練機及び混練方法

[図1]



AA KNEADING PART LENGTH
BB TOTAL LENGTH OF ROTOR

(57) Abstract: Provided are a continuous kneading machine and kneading method with which it is possible to reliably and efficiently knead a material having a large difference in viscosity between the dispersed phase and the matrix phase. A continuous kneading machine (1) is provided with a hollow barrel (3) and a pair of kneading rotors (2, 2) that are accommodated in the barrel (3) and rotate in mutually different directions. Each of the kneading rotors (2) has a kneading part (8) that comprises a plurality of kneading flights (7) formed around the central axis of the kneading rotor (2) and protruding radially outward. Both kneading rotors (2, 2) are disposed in a manner such that the axial distance between the kneading rotors (2, 2) is smaller than the external rotation diameter of the kneading flights (7). The minimum clearance between the kneading parts (8, 8), in each rotation phase of the kneading rotors (2, 2), in a cross section perpendicular to the axial direction of both kneading rotors (2, 2) is defined as an inter-rotor clearance (CR), and the inter-rotor clearance (CR) serves as a space in which an extension flow can be generated in a material passing through the inter-rotor clearance (CR).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/017619 A1



分散相とマトリックス相との粘度差が大きい材料を確実に且つ効率良く混練することができる連続混練機及び混練方法を提供する。本発明の連続混練機(1)は、内部が空洞とされたバレル(3)と、バレル(3)に收容されると共に互いに異なる回転方向に回転する一対の混練ロータ(2, 2)とを備え、各混練ロータ(2)はその中心軸回りに形成されて径方向外側に向かって突出する複数条の混練フライト(7)をもつ混練部(8)を有する。両混練ロータ(2, 2)は互いの軸間距離が混練フライト(7)の回転外径より小さくなるように配備されていて、両混練ロータ(2, 2)の軸方向に直交する断面において当該混練ロータ(2, 2)の回転位相毎で最も小さい混練部(8, 8)間のクリアランスであるロータ間クリアランスCRが、ロータ間クリアランスCRを通過する材料に伸長流を生起可能な間隔とされている。

明 細 書

発明の名称： 連続混練機及び混練方法

技術分野

[0001] 本発明は、互いに異なる方向に回転する混練ロータを用いて樹脂材料の混練を行う連続混練機及び混練方法に関するものである。

背景技術

[0002] 一般に、連続混練機は、内部に高分子樹脂のペレットや粉状の添加物などの材料が供給されるバレルと、このバレル内に挿通された一対の混練ロータとを有し、これらの混練ロータにそれぞれ設けられた混練部同士の間で前記材料を混練しながら下流側へ送る。

[0003] ところが、近年は新しい複合樹脂材料の開発などにより混練すべき材料の種類が多くなり、連続混練機に対して混練能力の向上を求めるニーズが高まりつつある。このようなニーズとしては、例えば材料中でのフィラーや添加剤などの均一な分散または拡散、ポリマーアロイの分散構造の向上、反応押出時の反応均質性の向上、反応性の向上、そして混練時におけるフィッシュアイ、ゲルなどの破壊などがあり、こういったニーズに応えるためには可塑化、混合あるいは均質化という能力を更に向上することが求められている。

[0004] 例えば特許文献 1 は、バレルと一対の混練ロータとを備えてこれらが互いに異なる方向に回転する 2 軸混練機であって、各混練部に混練フライトが設けられたものを開示する。前記各混練フライトは前記バレルの内周面との間に僅かなチップクリアランスを形成し、このチップクリアランスを通過する材料に大きなせん断変形を与える。

[0005] 一方、特許文献 2 は、バレルと一対の混練ロータとを備えてこれらが互いに同じ方向に回転する 2 軸混練機であって、各混練部に混練フライトが設けられたものを開示する。この混練機でも前記各混練フライトは頂部を有するが、当該頂部とバレル内周面との間にチップクリアランスが形成されるだけでなく、前記混練ロータ同士の間にも材料にせん断変形を与えることができ

るクリアランスが形成される。この混練ロータ間のクリアランスでは、一方の混練ロータの外周面（頂部の壁面）と他方の混練ロータの外周面（頂部の壁面）とが互いに異なる方向に移動し、これにより材料に強いせん断変形（引き裂き方向の変形）を与える。

[0006] 前記特許文献1，2に開示される連続混練機は、上述のようなチップクリアランスやロータ間のクリアランスにおいて材料に大きなせん断力を与えることができるから、これまでの多くの樹脂に対して十分な混練性能を示してきた。しかし、近年開発されつつある凝集力の強いフィラーを混合した複合樹脂材料、難混練ポリマーアロイの混練、またはゲルを確実に分散したり破壊したりすることが必要な材料については、これに大きなせん断力を与えるだけでは十分な混練ができないことが明らかになっている。

[0007] というのも、このような難混練性の材料では分散相とマトリックス相との粘度差が大きく、マトリックス相に加えられたせん断力が分散相に有効に働かない。例えば、材料に加えられたせん断力がマトリックス中で分散相を回転させるのに使われてしまい、分散に必要な変形量を分散相に対して十分に与えることができなくなる。すなわち、このような難混練性の材料では、材料に加えた混練エネルギーが効率良く混練に用いられない。また、大きなせん断力に加えてより効果的な分散相の分散が可能となるように、運転条件やスクリュ形状を変更すると、かえってせん断力により材料に発熱が生じて材料の熱劣化を引き起す可能性があるため、環境面でも経済面でも損失を生じることとなって好ましくない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平10-264148号公報

特許文献2：特開2009-148936号公報

発明の概要

[0009] 本発明は、上述の問題に鑑みてなされたものであり、分散相とマトリックス相との粘度差が大きい材料を確実に且つ効率良く混練することができる連

続混練機及び混練方法を提供することを目的とする。

[0010] この目的を達成するため、本発明者らは、一对の混練ロータが互いに異なる回転方向に回転する連続混練機では、両混練ロータの混練部同士の間的位置（両混練部が互いに対向する側の位置）に限れば、各混練ロータの表面がいずれも同方向に移動していることに着目した。例えば、両混練部間の位置では、一方の混練部の表面が上方から下方に移動しているときは他方の混練部の表面も下方に向かって移動している。それゆえ、本発明者らは、一对の混練ロータの混練部同士を噛み合わせるとともに、両混練部間に形成されるロータ間クリアランスをうまく利用すれば、両混練部間に材料が引き込まれ、引き込まれた材料がロータ間クリアランスの幅に応じて伸びるように変形し、材料に伸長流を生起できるのではないかと考えた。そして、ロータ間クリアランスを混練部間に材料に伸長流を生起可能な間隔とすれば、分散相とマトリックス相との粘度差が大きい難混練性の材料が実際に確実に混練できることを知見して本発明を完成させるに至った。

[0011] このようにして完成された本発明に係る連続混練機は、材料を連続して混練するためのものであって、内部が空洞であるバレルと、当該バレルに収容されると共に互いに異なる回転方向に回転する一对の混練ロータとを備え、各混練ロータはその中心軸回りに形成されて径方向外側に向かって突出する複数条の混練フライトをもつ混練部を有し、前記両混練ロータは、互いの軸間距離が前記各混練フライトの回転外径より小さくなるように配備されていて、前記両混練ロータの軸方向に直交する断面において当該混練ロータの回転位相毎で最も小さい混練部間のクリアランスであるロータ間クリアランスが、次の条件（A）～（C）のうちの少なくとも一つを満たす。

[0012] （A）当該ロータ間クリアランスが、前記混練ロータが1回転するうちの85%以上の回転域に亘って、前記バレルの内径の0.16倍以下の大きさを有する。

[0013] （B）前記ロータ間クリアランスが、前記混練ロータが1回転するうちの59%以上の回転域に亘って、前記バレルの内径、すなわち、当該バレルの

うちそれぞれの混練ロータを収容する部分の内径、の0.1倍以下の大きさを有する。

[0014] (C) 前記ロータ間クリアランスが、前記混練ロータが1回転するうちの34%以上の回転域に亘って、前記バレルの内径の0.07倍よりも小さい。

[0015] 一方、本発明に係る連続混練方法は、内部が空洞であるバレルと、当該バレルに収容されると共に互いに異なる回転方向に回転する一对の混練ロータとを備え、各混練ロータはその中心軸回りに形成されて径方向外側に向かって突出する複数条の混練フライトを有し、前記一对の混練ロータは、互いの軸間距離が混練フライトの回転外径より小さくなるように配備された連続混練機を用意することと、前記両混練ロータの軸方向に直交する断面において当該混練ロータの回転位相毎で最も狭い混練部間のクリアランスであるロータ間クリアランスを通過する材料に伸長流を生起して当該材料の混練を行うことと、を含む。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の第1実施形態に係る連続混練機の正面断面図である。

[図2] (a) は従来の連続混練機における一对の混練ロータにおける混練部の断面形状を示す図、(b) は本発明の第1実施例に係る混練機における一对の混練ロータにおける混練部の断面形状を示す図、(c) は本発明の第2実施例に係る混練機における一对の混練ロータにおける混練部の断面形状を示す図、である。

[図3] (a) は従来の連続混練機における混練ロータの回転に伴う混練部の断面形状の変化を示す図、(b) は第1実施例に係る連続混練機における混練ロータの回転に伴う混練部の断面形状の変化を示す図、である。

[図4] (a) は第2実施例に係る連続混練機における混練ロータの回転に伴う混練部の断面形状の変化を示す図、(b) は(a)に示す混練部間での材料の混練状態を説明するための模式図である。

[図5]従来の連続混練機、第1実施例に係る連続混練機、及び第2実施例に係

る連続混練機での混練ロータの回転に伴う混練部間のクリアランスの変化を示した図である。

[図6] (a) は本発明に係る連続混練機であって3翼型でかつ混練部の断面形状が互いに等しい一对の混練ロータを有するものの当該混練部を示す模式図、(b) は本発明に係る連続混練機であって4翼型でかつ混練部の断面形状が互いに等しい一对の混練ロータを有するものの当該混練部を示す模式図、である。

[図7] (a) は本発明に係る連続混練機であって3翼型でかつ混練部の断面形状が互いに異なる一对の混練ロータを有するものの当該混練部を示す模式図、(b) は本発明に係る連続混練機であって4翼型でかつ混練部の断面形状が互いに異なる一对の混練ロータを有するものの当該混練部を示す模式図、である。

[図8] (a) は均一な内径をもつバレル内に混練ロータを備えた連続混練機の混練部を示す模式図、(b) は内径が部分的に大きくされたバレル内に混練ロータを備えた連続混練機の混練部を示す模式図である。

[図9] 従来例、第1実施例及び第2実施例でのSEI値（比エネルギー）に対するゲル面積率（顕微鏡観察面積に対するゲル発生面積の比）を示す図である。

[図10] 従来例、第1実施例及び第2実施例において混練された材料の顕微鏡観察写真である。

[図11] 実施例3及び従来例に係る混練機における混練ロータの回転に伴う混練部間のクリアランスの変化を示した図である。

[図12] 第3実施例でのSEI値（比エネルギー）とゲル面積率（顕微鏡観察面積に対するゲル発生面積の比）との関係を示したグラフである。

[図13] 混練部長さ比が異なる複数の混練ロータの例を模式的に示した図である。

[図14] 図13に示される各混練ロータの混練部長さ比とゲル面積率が0.10%になるのに必要なSEI値との関係を示すグラフである。

[図15]図 1 3 に示される各混練ロータの混練部長さ比と 0.225 kWh/kg の S E I 値に対応するゲル面積率との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明に係る連続混練機及び混練方法の実施形態を、図面に基づき詳しく説明する。

[0018] 図 1 は、本発明の第 1 実施形態に係る連続混練機 1（以降、単に混練機 1 という）を示している。本発明に係る連続混練機は、互いに異なる方向に回転する 2 軸の混練ロータを備える。図 1 に示す混練機 1 は、内部が空洞に形成されたバレル 3 と、バレル 3 の内部にその軸心方向に沿って挿通される一対の混練ロータ 2, 2 とを有している。図 1 では、その左側が混練機 1 の上流側、右側が下流側、左右方向が混練機 1 の軸方向にそれぞれ相当する。

[0019] バレル 3 は混練機 1 の軸方向に沿って長い筒状に形成されており、その軸方向に垂直な断面では、2 つの円弧が連なる、いわゆるめがね形状の内周面が規定され、その内周面の内側が前記空洞である。バレル 3 の軸方向の上流側にはバレル 3 内に材料を供給するホッパ 4 が設けられ、バレル 3 の軸方向の下流側にはバレル 3 外へ材料を排出する図略の排出口が設けられている。

[0020] 前記両混練ロータ 2 は上述のように空洞であるバレル 3 の内部に挿通され、互いに左右に並ぶように、かつ、各混練ロータ 2 の回転中心が前記バレル 3 の内周面を規定する左右の円弧の中心とそれぞれ一致するように、設けられている。各混練ロータ 2, 2 は、バレル 3 の両端を出た所でそれぞれ軸受により支持されている。

[0021] 前記両混練ロータ 2 は、互いに機能が異なる複数種類のフライトが形成された外周部を有する。具体的に、各混練ロータ 2 は、その軸方向の上流側部分である送り部 6 と、軸方向の中間部分である混練部 8 と、軸方向の下流側部分である排出部 10 とを有し、前記送り部 6 は、前記ホッパ 4 から供給された材料を下流側に送り出す形状のスクリュフライト 5 を有し、前記混練部 8 は材料を混練する形状の複数の混練フライト 7 を有し、前記排出部 10 は前記混練部 8 で混練された材料を下流側に送り出すスクリュフライト 9 を有

する。

- [0022] 前記混練部 8 の各混練フライト 7 は、螺旋状に捩れながら軸方向に展開する形状を有する。本実施形態の混練部 8 は、その直径を D 、軸方向長さを L としたときに、 L/D が 1 以上である形状を有し、共通の軸心回りに螺旋する 3 条の混練フライト 7 を有する。
- [0023] 前記各混練フライト 7 は、頂部 7 a を有し、この頂部 7 a とバレル 3 の内周面との間に所定の大きさを有するチップクリアランス（間隔）が保たれる。このチップクリアランスは、当該チップクリアランスを通過する材料に大きなせん断力を付与して当該材料を分散性良く混練することができるように、設定されている。このチップクリアランスは、前記バレル 3 の内径の 0.01 倍から 0.1 倍の範囲内で難混練性の材料に応じて設定すればよい。
- [0024] この混練部 8 の下流側には、上流側から下流側に向かう材料の流れを堰き止めることにより材料の混練度を調整可能にする混練度調整部 11（ゲート部）が設けられている。
- [0025] 従って、この混練機 1 では、混練部 8 での混練フライト 7 による材料の混練と、混練度調整部 11 での材料の混練度の調整とが行われ、これらにより所望の混練度まで混練された材料が排出部 10 に送られる。
- [0026] 前記チップクリアランスが前記の範囲内で設定されることが好ましい理由は次のとおりである。上述したように、混練部 8 では、混練フライト 7 の頂部 7 a とバレル 3 の内周面との間に形成された所定の大きさのチップクリアランスを材料が通過する際に当該材料にせん断力が付与されるが、当該材料の分散相とマトリックス相との粘度差が大きい場合、チップクリアランスが過小であると、材料に大きなせん断力を加えても混練が十分に行われないことがある。これは、材料に加えられたせん断力が材料中の分散相をマトリックス中で回転させるのに使われてしまい、分散相を分散させることに有効に働かないためである。また、加えられたせん断力が材料を発熱することに使われてしまい、むしろ材料の熱劣化を引き起こす場合もある。逆にチップクリアランスを広くしすぎても、材料に対して十分なせん断力が付与されず、

混練が十分に行われないことがある。従って、チップクリアランスは前記の範囲とするのが望ましい。

[0027] また、近年開発されつつある凝集力の強いフィラーを混合した複合樹脂材料や難混練ポリマーアロイを混練する場合、あるいはゲルを確実に分散したり破壊したりすることが必要な材料を混練する場合には、従来から行われてきたチップクリアランスを材料が通過する際のせん断作用によって混練を行うだけでは十分に対応できないという問題が指摘されていた。

[0028] そこで、前記連続混練機 1 では、一对の混練ロータ 2, 2 の軸間距離が混練フライト 7 の回転外径、すなわち当該混練フライト 7 の最大半径部分がその回転時に描く円の直径、より小さくなるように両混練ロータ 2, 2 が配置され、当該両混練ロータ 2, 2 の軸方向に垂直な断面において一对の混練ロータの回転位相毎で混練部 8, 8 間の最も狭いクリアランスであるロータ間クリアランス C R が、このロータ間クリアランスを通過する材料に伸長流を生起可能な大きさの間隔に設定されている。

[0029] このようなロータ間クリアランス C R の設定は、材料を両混練部 8 間で挟み込みつつ引き伸ばすように混練することを可能にし、材料に伸長流（伸長変形）を生起して材料中の分散相をマトリックス相に効率良く分散させることを可能にする。その結果、分散相とマトリックス相との粘度差が大きい難混練性の材料であっても確実に混練することができる。

[0030] 次に、前記ロータ間クリアランス C R について詳しく説明する。

[0031] 図 2（b）に示すように、一对の混練ロータ 2, 2 は、混練フライト 7 の回転外径（一般には混練フライト 7 の外接円の直径）が混練ロータ 2, 2 の軸間距離より大きく、かつ、一方の混練ロータ 2 の混練フライト 7 の頂部であるチップ部 7 a が他方の混練ロータ 2 の外接円内に入り込むように配置されている。具体的に、前記両混練ロータ 2 には、バレル 3 の内径を両混練ロータ 2 の軸間距離で除した比率である噛合い率が 1 を超える、いわゆる噛合い型のものが採用される。なお、図 2（b）に示される両混練ロータ 2, 2 の好適な噛合い率として 1.2 が例示される。

[0032] さらに、一对の混練ロータ2, 2は、上述した噛み合い率を有することに加えて、次の条件(1)～(6)、これらの条件は発明者らが実験を通じて明らかにした結果である、のいずれかを満足するロータ間クリアランスCRを混練部8, 8間に有している。

[0033] (1) ロータ間クリアランスCRが、混練ロータ2が1回転するうちのすべての回転域に亘って、混練部8の外周面とバレル3の内面との間においてバレル内面に対する法線方向に形成されるクリアランスのうち最も大きいものよりも小さい。換言すれば、一对の混練ロータ2, 2の回転位相が $0 \sim 360^\circ$ のいずれにあっても、混練部8, 8間に、バレル3の内周面に対する法線方向の最大クリアランスよりも小さいロータ間クリアランスCRが形成される。

[0034] (2) 混練ロータ2が1回転するうちのすべての回転域に亘って、ロータ間クリアランスCRがバレル3の内径D_bの0.16倍以下である。言い換えれば、一对の混練ロータ2, 2の回転位相が $0 \sim 360^\circ$ のいずれにあっても、混練部8, 8間に、バレル3の内径の0.16倍($0.16 \times D_b$)以下の大きさをもつロータ間クリアランスCRが形成される。

[0035] (3) 混練ロータ2が1回転するうちの85%以上の回転域に亘って、ロータ間クリアランスCRがバレル3の内径の0.16倍未満である。言い換えれば、混練部8, 8同士の間、バレル3の内径の0.16倍($0.16 \times D_b$)よりも小さいロータ間クリアランスCRが、 360° のうちの 306° 以上の範囲に亘って形成される。なお、この 306° 以上の範囲は連続的に存在していても良いし、断続的に存在していても良い。

[0036] (4) 混練ロータ2が1回転するうちの59%以上の回転域に亘って、ロータ間クリアランスCRがバレル3の内径の0.1倍以下である。言い換えれば、混練部8, 8間に、バレル3の内径の0.1倍($0.1 \times D_b$)以下のロータ間クリアランスCRが、 360° のうちの 212° 以上の範囲に亘って形成される。この 212° 以上の範囲は連続的に存在していても良いし、断続的に存在していても良い。

[0037] (5) 混練ロータ2が1回転するうちの34%以上の回転域に亘って、ロータ間クリアランスCRがバレル3の内径の0.07倍未満である。言い換えれば、混練部8, 8間に、バレル3の内径の0.07倍 ($0.07 \times D_b$) よりも小さいロータ間クリアランスCRが、 360° のうちの 122° 以上の範囲に亘って形成される。この 122° 以上の範囲は連続的に存在していても良いし、断続的に存在していても良い。

[0038] (6) 混練ロータ2が1回転するうちのすべての回転域に亘って、ロータ間クリアランスCRがバレル3の内径の0.07倍以下である。言い換えれば、混練ロータ2, 2の回転位相が $0 \sim 360^\circ$ のいずれにあっても、混練部8, 8間に、バレル3の内径の0.07倍 ($0.07 \times D_b$) 以下の大きさをもつロータ間クリアランスCRが形成される。

[0039] 次に、ロータ間クリアランスCRが上述した条件(1)～(6)を満たすことが好ましい理由を、図2(a)に示される従来の混練機と比較しつつ説明する。この従来の混練機は、互いに異なる方向に回転する混練ロータ102, 102を備え、各混練ロータ102, 102は、混練フライト107が形成された混練部108を有しており、図2(a)は、前記混練部108のその軸方向に垂直な断面を示している。

[0040] 従来の混練機の混練部108では、前記両混練ロータ102, 102同士の干渉を余裕をもって回避するため、これらの混練ロータ102, 102の間に図示されるような大きな軸間距離(例えば、混練フライト107の回転外径より大きな距離)が設定されている。このような混練ロータ102の回転に伴って混練部108の断面形状は図3(a)に示すように変化する。この図3(a)は図2(a)に示す混練部108の断面形状が混練ロータ2の回転角度 15° の回転ごとの変化を示している。

[0041] 図3(a)に示すように、従来の混練機では、混練ロータ102, 102の軸方向に垂直な断面において両混練ロータ102, 102の回転位相毎で最も狭い混練部108, 108間のクリアランスの設定が後述する混練機1での設定と異なる方法で行われている。そして、従来の混練機では、前記の

大きなクリアランスの設定のために、両混練部 108, 108 間で混練フライト同士が噛み合わないまま両混練ロータ 102, 102 が互いに異なる方向に回転し続けるから、材料は両混練部 108, 108 間をスムーズに通過してしまい、材料に伸長流（伸長変形）が生じることは期待できない。

[0042] そこで、従来の混練機の混練ロータ 102 間の軸間距離を小さくして、一对の混練部 108, 108 間の混練フライト 107 同士が噛み合うまでクリアランスを狭くした場合を考える。従来の混練機の混練ロータ 102, 102 には、図 2（a）に示すように一方の混練部 108 の回転外径を示す円（図 2（a）の左側に点線で示すもの）が他方の混練部 108 の回転外径を示す円（図 2（a）の右側に点線で示すもの）と重なり合うことがないような軸間距離が与えられているのに対し、当該円同士が互いに重なり合うまで混練ロータ 2, 2 間の軸間距離が小さく設定されたとする。この場合でも、その混練部 108, 108 間のクリアランスによっては材料に伸長流（伸長変形）を与えることができないおそれもある。

[0043] これに対し、図 3（b）に示すように、言い換えれば上述した条件（1）のように、一对の混練部 8, 8 間の回転位相毎の最も狭いクリアランス（C R）が混練ロータ 2 が 1 回転するうちのすべての回転域に亘って、混練部 8 の外面とバレル 3 の内面との間においてバレル 3 内面に対する法線方向に形成されるクリアランスのうち最も広い間隔（C B）よりも小さい間隔となるまで軸間距離を小さくすれば、相対的に大きなクリアランスにあった材料が一对の混練部 8, 8 間の相対的に小さなクリアランスに挟み込まれるようになり、このことが伸長流の生起を可能にする。これが、条件（1）の根拠である。

[0044] 一方、条件（2）～（6）の根拠は次の通りである。

[0045] 図 5 に示されるように、従来の一般的な非噛み合い形の混練機の混練部 108, 108 間に形成される回転位相毎で最も狭いクリアランスの大きさは、混練機の混練ロータ 102 が 1 回転する間にバレル 103 の内径の 0.19～0.27 倍の範囲で変動する。そこで、混練部 108, 108 間に形成

されるクリアランスの最大値がバレル 103 の内径の 0.16 倍になるまで混練ロータ 102, 102 間の軸間距離を狭めると、図 2 (b) に示すような第 1 実施例に係る混練機が得られる。

[0046] この図 2 (b) に示される混練機の混練ロータ 2 の回転に伴い、混練部 8 の断面形状は図 3 (b) に示すように変化する。この混練機 1 では、混練ロータ 2 の回転角 θ が $\theta = 0^\circ$ や $\theta = 60^\circ$ の場合では混練部 8, 8 間のクリアランス (CB) は従来の混練機のそれよりも少し狭いだけであるが、 $\theta = 30^\circ$ 前後の場合は混練部 8, 8 間のクリアランスは従来の混練機のそれより顕著に狭くなる。このように小さな混練部 8, 8 間のクリアランスは、材料が一对の混練部 8, 8 間に挟み込まれると同時に引き伸ばされる作用を高め、材料が伸長流 (伸長変形) を受ける機会を増やす。

[0047] 図 5 に示されるように、上述した混練機 1 では、従来の混練機の混練部 108, 108 間に形成されるクリアランスがバレル 103 の内径 D_b の 0.19 ~ 0.27 倍であったのに対し、混練部 8, 8 間に形成されるクリアランスは最大でもバレル 3 の内径 D_b の 0.16 倍である。当然、十分な伸長流を生起可能なロータ間クリアランス CR は、このバレル 3 の内径の 0.16 倍というクリアランスの最大値よりは小さいため、上述した条件 (2) のように混練ロータ 2 が 1 回転するうちのすべての回転域に亘ってロータ間クリアランス CR がバレル 3 の内径の 0.16 倍以下の大きさを有すれば、材料に伸長流を生起する機会を多くすることが可能となる。

[0048] 一方、図 3 (b) に示すように、混練機 1 では、一对の混練部 8, 8 間に形成される最小隙間は絶えず小さいわけではなく、その大きさは混練ロータ 2 の回転に応じて変動する。そして、材料に十分な伸長流を生起できるようなロータ間クリアランス CR は、混練部 8, 8 間に形成されるクリアランスの中でも小さいものである。例えば、図 5 のグラフにおいて、混練ロータ 2, 2 間に形成されるクリアランスがバレル 3 の内径の 0.16 倍未満となっているのは、混練ロータ 2 が 1 回転するうちの 85% 以上の回転域に亘ってである。それゆえ前記条件 (3) のように、バレル 3 の内径 D_b の 0.16 倍

よりも小さいロータ間クリアランスC Rが85%以上の回転域で形成されれば、図2(b)に示される混練機1において材料に伸長流を発生させる効果として高い効果を得ることができる。

[0049] なお、前記条件(3)と同様にして、ロータ間クリアランスC Rがバレル3の内径D bの0.1倍以下の大きさを有する回転領域に着目することにより条件(4)が導かれ、ロータ間クリアランスC Rがバレル3の内径D bの0.07倍よりも小さい回転領域に着目することにより条件(5)が導かれる。また、図5のグラフにおいて、混練ロータ2の全回転域(0~360°)で第1実施例のクリアランスの最小値がバレル3の内径の0.07倍以下であることに着目することにより、条件(6)が導かれる。

[0050] 前記条件(1)~(6)は、いずれも、ロータ間クリアランスC Rの上限値を規定しているが下限値は規定していない。しかし、過小なロータ間クリアランスC Rは混練部8, 8間を材料が通過するのを阻害して混練機1の混練能力をかえって低下させるおそれがある。この点に鑑みれば、条件(7)としてロータ間クリアランスC Rがバレル3の内径D bの0.02倍以上の大きさを有することが望ましい。

[0051] また、ロータ間クリアランスC Rがチップクリアランス(バレル3の内周面と混練フライト7のチップ部7aとの隙間)より小さいと、チップクリアランスを通過する材料が多くなってロータ間クリアランスC Rを通過する材料の量が抑えられる。それゆえ、材料に対して伸長変形を付与する効果を高めるには、混練ロータ2が1回転するうちのすべての回転域に亘って、ロータ間クリアランスC Rがチップクリアランスよりも大きいことが好ましい。例えばロータ間クリアランスC Rがバレル3の内径D bの0.07倍の大きさを有する場合は、チップクリアランスはバレル3の内径D bの0.07倍と同等かこれより小さな大きさを有するのが好ましい。逆に、材料に対してせん断作用を付与する効果を高めるには、ロータ間クリアランスC Rの大きさとチップクリアランスの大きさとの関係を、伸長変形を付与する効果を高めるように調整する場合とは逆にするのが好ましい。

[0052] 図2(c)は、条件(1)～(6)に規定されるような小さなロータ間クリアランスC Rを広い回転範囲に亘って有することができる混練機1を例示する。この混練機1は、図2(a)や図2(b)に示される混練機に比べて丸みを帯びた断面形状の複数の混練フライト7をもつ混練部8を備え、これらの混練フライト7は混練部8の軸心周りに等間隔、具体的には120°間隔で設けられている。互いに周方向に隣り合う混練フライト7、7同士の間にはそれぞれ凹部12が形成されている。各凹部12は、一方の混練部8に対向する他方の混練部8の混練フライト7の先端(チップ部7a)を受け入れられるように当該一方の混練部8の外周面が凹んだ部分であり、周方向に隣り合う混練フライト7の外周面同士を結ぶ接線より外周面が軸心側に向かってえぐれた断面形状を有する。このようにして、例えば、後述する図6、7、8のように、一方の混練部8の凹部12と隣り合う他方の混練部8の混練フライト7の先端のチップ部7aとが近接するように両混練部8が対向することが、ロータ間クリアランスC Rを小さく保ちかつ当該ロータ間クリアランスC Rの変動を小さくすることを可能にする。

[0053] 図4(a)は、図2(c)に示される混練ロータ2の回転に伴う混練部8の断面形状の変化を回転角度15°おきに示したものである。この図4(a)は、図2(c)に示される第2実施例の混練機1の混練ロータ2、2間に形成されるクリアランスの変動が、図3(a)に示される従来の混練機や図3(b)に示される第1実施例の混練機に比べて、混練ロータ2の回転範囲の全域(0°～360°の回転位相)に亘って小さいことを示している。しかも、この小さいクリアランスは、図3(a)に示される従来の混練機や図3(b)に示される第1実施例の混練機1に比べて前記回転範囲の全域に亘って維持されている。

[0054] 図5のグラフによれば、図2(c)に示される第2実施例の混練機では、混練部8、8間に形成される回転位相毎で最も小さなクリアランスが、混練ロータ2が1回転する間にバレル3の内径の0.03～0.06倍の大きさを保っている。それゆえ、この混練機1では、図4(b)に示すように混練

部 8, 8 間のロータ間クリアランス C R に導かれた材料が、互いに同じ方向に移動する両混練部 8 の外周面同士の間には挟み込まれ、図中の矢印 1 5 の方向に引き伸ばされて伸長変形する。この伸長変形が、混練ロータが 1 回転する間に常に生じる結果、材料に含まれる伸長前の分散相 1 3 (図中の網掛け部分) に当該伸長変形の力が十二分に加えられて伸長後の分散相 1 3' が生成される。すなわち、当該分散相はマトリックス相 1 4 に分散性良く分散する。これにより、分散相 1 3 とマトリックス相 1 4 との粘度差が大きい材料であっても確実に混練することができる。

[0055] なお、条件 (1) ~ (6) の条件を満足するようなロータ間クリアランス C R を備える混練機は図 2 (c) に示すものに限られない。それ以外の例を図 6 (b) に示す。この図 6 (b) に示される混練機 1 は、図 2 (c) に示される混練機と同様に径方向で隣り合う一対の混練部 8, 8 を備えてこれらの混練部 8, 8 がその軸方向に直交する断面において同じ形状を有するものであるが、図 2 (c) に示される混練機は各混練部 8 の混練フライト 7 及び凹部 1 2 の数が 3 である 3 翼型であるのに対し、図 6 (b) に示される混練機は各混練部 8 の混練フライト 7 及び凹部 1 2 の数が 4 である 4 翼型である。すなわち、この図 6 (b) に示される混練機 1 では、4 つの混練フライト 7 及び凹部 1 2 が混練部 8 の軸心回りに等間隔すなわち 90° 間隔で設けられ、一方の混練部 8 の凹部 1 2 と隣り合う他方の混練部 8 の混練フライト 7 の先端のチップ部 7 a とが近接して対向するように両混練部 8 が設けられている。なお、図 6 (a) 及び (b) においては、各クリアランスの図示が省略されている。

[0056] さらに、条件 (1) ~ (6) を満足するロータ間クリアランス C R を備えた混練機 1 は、その混練部 8, 8 の断面形状が互いに同じであるものに限られない。

[0057] 図 7 (a) に示す混練機 1 は、図 6 (a) と同様に軸心回りに 120° 間隔で 3 条の混練フライト 7 と 3 箇所の凹部 1 2 とが交互に設けられた混練部 8 を有しているが、一方の混練部 8 における混練フライト 7 と他方の混練部

8における混練フライト7は全く異なる形状を有している。具体的に、一方の混練部8の混練フライト7は、バレル3の内周面に向かって略半円状に突出する形状、より詳しくは、1つの大きな円の外周（外縁）にこれよりやや小さな長円を3つ等間隔をあけて重ね合わせたような形状の断面を有するのに対し、他方の混練部8の混練フライト7は、図6（a）に示されるそれよりやや角張ったような形状の断面を有する。これらの互いに異なる断面形状を有する混練部8，8は、当該混練部8，8間のロータ間クリアランスCRをロータ2が一回転する間で略一定あるいは一定とすることが可能である。

[0058] 図7（b）に示す混練部8は、図7（a）に示す混練部8の混練フライト7及び凹部12の形状に対応した形状をもつ混練フライト7及び凹部12を有するが、これら混練フライト7及び凹部12の個数が4のものである。すなわち、図7（b）に示す混練部8は4翼型であるが、図7（a）に示す混練部8と同じく一方の混練部8の断面形状と他方の混練部8の断面形状とが全く相違している。これら図7（a），（b）においても、各クリアランスの図示は省略されている。

[0059] 上記した図6（a）（b）及び図7（a）（b）のそれぞれに示す混練部8を備えた混練機1でも、一对の混練部8，8間に条件（1）～（6）を満足するロータ間クリアランスCRを形成することができ、これにより、分散相13とマトリックス相14との粘度差が大きい材料であっても確実に混練することができる。

[0060] 本発明では、前記条件（1）～（6）を満足させながらバレル3の内径Dbを周方向について変化させることもできる。図8（a）は一方の混練部8と他方の混練部8とが互いに異なる断面形状を有する混練機1の例を示している。図8（b）は、図8（a）の混練部8において、バレル3の内周面のうち最も離れた両外側の部位を径方向の外側に拡大した（すなわち当該部位でのバレル3の内径を他の部位よりも大きくした）ものを示している。すなわち、図8（b）は、バレル3の内径Dbが局所的な大きな混練部8を示しており、周方向の一部においてチップクリアランスが他の箇所でのチップク

リアランスよりも大きいものを示している。このように局所的に大きなチップクリアランスは混練材料の発熱を抑制するという利点がある。

[0061] 以下、前記図2 (a) (b) (c) にそれぞれ示された従来例、第1実施例、及び第2実施例についてさらに詳しく説明する。

[0062] まず、図2 (a) に示す従来例の混練機は、50 mmの内径D_bをもつバレル103と、このバレル3内に挿入される一対の混練ロータ102と、を備え、これらの混練ローラ102の軸間距離が50 mmとなるように当該混練ローラ102が配置されている。各混練ロータ102は、混練部108を構成する軸方向の中間部分を有する。各混練部108はその軸心回りに形成された3条の混練フライト107を有し、両混練部108、108間にロータ間クリアランスC_Rが形成されている。この従来例の混練機では、両混練ロータ102が互いに異なる向きに回転し、かつ、その1回転の間に前記ロータ間クリアランスC_Rがバレル103の内径の0.19~0.26倍の範囲で変動する。

[0063] 一方、図2 (b) に示す第1実施例の混練機1は、62 mmの内径D_bを有するバレル3と、このバレル3内に挿入される一対の混練ロータ2と、を備え、これらの混練ロータ2の軸間距離が50 mmとなるように両混練ロータ2が配置されている。各混練ロータ2は、混練部8を構成する軸方向の中間部分を有する。各混練部8はその軸心回りに形成された3条の混練フライト7を有し、両混練部8、8間にロータ間クリアランスC_Rが形成されている。この第1実施例1の混練機では、両混練ロータ2が互いに異なる向きに回転し、かつ、その1回転の間に前記ロータ間クリアランスC_Rがバレル3の内径の0.06~0.16倍の範囲で変動する。

[0064] また、図2 (c) に示す第2実施例の混練機1は、62 mmの内径D_bを有するバレル3と、このバレル3内に挿入される一対の混練ロータ2と、を備え、これらの混練ロータ2の軸間距離が50 mmとなるように両混練ロータ2が配置されている。各混練ロータ2は、混練部8を構成する軸方向の中間部分を有する。各混練部8はその軸心回りに形成された3条の混練フライ

ト7を有し、両混練部8、8間にロータ間クリアランスCRが形成されている。この第2実施例に係る混練フライト7は、従来例及び第1実施例のそれよりも丸みを帯びた断面形状を有し、かつ、周方向に隣り合う混練フライト7、7間に混練フライト7の先端を受け入れるように凹んだ形状の凹部が形成されている。この第2実施例の混練機では、両混練ロータ2が互いに異なる向きに回転し、かつ、その1回転の間に前記ロータ間クリアランスCRがバレル3の内径の0.03～0.06倍の範囲で変動する。

[0065] なお、前記第1実施例の混練機1のロータ間クリアランスCRは条件(1)及び条件(2)～(5)を満たし、第2実施例の混練機1のロータ間クリアランスCRは条件(1)～(6)を満たしている。

[0066] 次に、上述した第1及び第2実施例並びに従来例に係る各混練機で混練された材料中にゲルがどの程度確認されるかを測定した結果について説明する。混練に用いた材料はポリエチレンとカーボンの混合パウダーであり、図9はこの材料をバレル中において440rpmで回転する混練ロータを用いて混練した結果を示している。また、材料中でのゲルの確認は、観察視野面積(1495 μ m×1128 μ m)に対してゲル(カーボンが混ざっていない部分)を示す黒い部分の面積がどの程度の比率で存在するか(ここでは「ゲル面積率」(%)と称する。)を観察することにより行った。図9は、当該ゲル面積率と混練に要した比エネルギーとの関係を示したものであり、この関係は、材料に与える混練エネルギーを変化させることで測定された。図10(a)(b)(c)は従来例並びに第1及び第2実施例において混練された材料の顕微鏡観察写真であり、これらの図ではゲルの状態を見やすくするために白黒反転表示されている。

[0067] 図9のグラフにおいて、従来例(□)の一番左側のプロット点に着目すると、比エネルギーが0.197kwh/kgのときのゲル面積率は0.52%である。これに対して第1実施例(○)の一番左側のプロット点に着目すると、比エネルギーが0.174kwh/kgのときのゲル面積率は0.57%であり、このゲル面積率は従来例において比エネルギーが0.197kwh/

k g のときのゲル面積率 (0.52%) よりも高い。しかしながら、同じ比エネルギー (0.2 k w h / k g) で比較すると、第1実施例でのゲル面積率は0.4%未満であって従来例におけるゲル面積率0.57%より低い。さらに、第2実施例 (△) の一番左側のプロット点では、比エネルギーが従来例の一番左のプロット点と同程度の0.21 k w h / k g のときのゲル面積率が従来例のそれよりも著しく低い0.04%となっている。これらの結果は、材料に加えられる比エネルギー (混練エネルギー) が同程度でも従来例と第1及び第2実施例とでゲル面積率に明らかな差が生じていることを示している。

[0068] また、左から2番目及び3番目の各プロット点の結果を見ると、従来例 (□) において比エネルギーが0.287 k w h / k g 及び0.336 k w h / k g のときのゲル面積率がそれぞれ0.26%及び0.07%、第1実施例 (○) において比エネルギーが0.229 k w h / k g 及び0.273 k w h / k g のときのゲル面積率がそれぞれ0.13%及び0.04%、第2実施例 (△) において比エネルギーが0.355 k w h / k g 及び0.511 k w h / k g のときのゲル面積率がそれぞれ0.035%及び0.03%となっている。いずれの場合も、ゲル面積率は比エネルギー (混練エネルギー) が大きくなるほど低くなっている。

[0069] 以上の結果は、条件 (1) 及び条件 (2) ~ (5) を満足するロータ間クリアランス C R を備える第1実施例の混練部 8 は、従来例の混練部 108 よりも材料に効率的に混練エネルギーを加えることができ、材料をより分散性良く混練できることを教示している。さらに、第1実施例と第2実施例との比較から、条件 (1) に加えて条件 (6) を満たすロータ間クリアランス C R を備える第2実施例の混練部 8 は、第1実施例の混練部 8 に比べてより低い混練エネルギーで材料を分散性良く混練できることが分かる。

[0070] 図10 (a) (b) (c) にそれぞれ示される顕微鏡観察写真は、それぞれ、従来例 (□) において図9の左から2番目のプロット点での条件 (比エネルギー) で混練したときのもの、第1実施例 (○) において図9の左から2

番目のプロット点での条件（比エネルギー）で混練したときのもの、第2実施例（△）において図9の一番左側のプロット点での条件（比エネルギー）で混練したときのものを撮影したものである。これらの写真を比較すれば、従来例よりも第1実施例の方が、また第1実施例よりも第2実施例の方が、低い混練エネルギーで材料中のゲル（写真中に示される黒点）を大幅に減らすことが可能であること、すなわち、第1及び第2実施例は従来例に比してより少ないエネルギーで高いゲル消去効果を奏することが分かる。

[0071] また、殆どゲルが確認できない程度（ゲル面積率が0.1%未満）まで混練するのに要する比エネルギー（混練エネルギー）について第1実施例と第2実施例とを比較すると、第1実施例で要する比エネルギーは第2実施例のそれよりも大きいこと、すなわち、第2実施例は第1実施例に比べてより低いエネルギーで、ゲルがない状態まで材料を混練できることが分かる。

[0072] また、第1実施例と第2実施例とを比較すると、殆どゲルが確認できない程度（ゲル面積率が0.1%未満）まで混練されるのに必要な比エネルギー（混練エネルギー）は第2実施例に対して第1実施例は大きくなっていて、第2実施例は同等にゲルがない状態まで混練するのに必要なエネルギーを第1実施例よりも更に低減できることが分かる。

[0073] 次に、本発明の第2実施形態について説明する。

[0074] この第2実施形態に係る連続混練機は、上述した（1）の条件に加えて、ロータ間クリアランスCRを規定した次の条件（8）を満足するものである。

[0075] 条件（8）：ロータ間クリアランスCRは、混練ロータ2が1回転するうちの85%以上の回転域に亘って、バレル3の内径Dbの0.18倍以下である。言い換えれば、一对の混練部8、8間に、バレル3の内径の0.18倍（ $0.18 \times Db$ ）よりも小さいロータ間クリアランスCRが、 360° のうちの 306° 以上の範囲に亘って形成されている。この 306° 以上の範囲は連続的に存在していても良いし、断続的に存在していても良い。

[0076] この条件（8）の根拠を、従来の混練機で形成されるロータ間クリアラン

スと比較しつつ説明する。

[0077] 図 1 1 は、従来例及び第 3 実施例に係るロータ間クリアランスを示す。このうち「従来例」のクリアランスは、上述した従来の混練機の混練部 1 0 8、1 0 8 間に形成されるクリアランスであり、図 5 で既に開示したものである。この「従来例」のクリアランスは、バレル 1 0 3 の内径の 0. 1 9 ~ 0. 2 7 倍の範囲で変動している。この「従来例」に係る混練機で混練しても材料には伸長流（伸長変形）の発生は期待できないが、混練部間のクリアランスをさらに狭めつつ小さなクリアランスの発生する頻度を高めていくと材料に伸長流を生起する効果が得られるようになる。

[0078] 一方、材料に伸長流を生起する効果が得られる「実施例 3」の混練機 1 では、混練ロータ 2 が回転すると混練ロータ 2、2 間にバレルの内径の 0. 0 8 ~ 0. 1 8 倍程度の範囲で繰り返し変動するクリアランスが形成される。つまり、このように小さいクリアランスが、伸長流の発生に有効なロータ間クリアランス C R となり得る。

[0079] 図 1 1 に示す「実施例 3」では、ほぼ 1 0 0 % の回転域に亘ってクリアランスがバレル 3 の内径の 0. 1 8 倍以下（図中の 2 点鎖線より下側）となっている。それゆえ、上述した（8）の条件を満たすクリアランスが材料に伸長流を生起する効果をもたらす（後述の図 1 2 参照）。

[0080] なお、本願発明者らは、混練ロータが 1 回転するうちの 8 5 % 以上の回転域に亘ってロータ間クリアランス C R がバレル 3 の内径の 0. 1 8 倍以下であれば材料に確実に伸長流を生起することを確認している。

[0081] 図 1 2 は、実施例 3 の混練機 1 で混練された材料における比エネルギーに対するゲル面積率の変化傾向を示し、この変化傾向は実施例 1 や実施例 2 と同様にして求められたものである。図 1 2 において比エネルギーが 0. 2 k w h / k g 前後のときのデータに着目すると、従来例（□）では比エネルギー 0. 2 k w h / k g 前後でゲル面積率が 0. 5 % 以上と依然大きいのに比して、実施例 3（◇）では比エネルギー 0. 2 k w h / k g 前後でゲル面積率がすでに 0. 1 % 程度まで下がっている。このことは、実施例 3 でも、従来例より

低い混練エネルギーで材料を分散性良く混練できていることを示している。それゆえ、バレル3の内径 D_b の0.18倍以下のロータ間クリアランス CR が上述した(8)の条件に示すように85%以上の回転域で形成されれば、従来の混練機1より材料に伸長流を発生させる効果を得ることができる。

[0082] 次に、本発明の第3実施形態について説明する。

[0083] この第3実施形態に係る連続混練機は、さらに、軸方向の長さに関する次の条件(9)を満足する混練ロータを具備するものである。

[0084] 条件(9)：各混練ロータ2は、混練部8として、 L/D を1以上とするような直径 D 及び軸方向長さ L を有するものを少なくとも一つ含む。さらに、当該混練ロータ2は、混練部全長、すなわち、単一の箇所にもみ前記混練部8のみを有する場合にはその軸方向長さ、互いに軸方向に離れた複数の位置にそれぞれ前記混練部8を有する場合にはこれらの混練部8の軸方向長さを合計した長さ、を L_n 、混練ロータ2の支持軸部を除く部分すなわち材料の混練または送りに寄与する部分の軸方向長さ（以降は、ロータ全長という）を L_1 としたときに $0.30 \leq L_n / L_1 \leq 0.53$ という条件を満足する混合部長さ比 L_n / L_1 を有する。

[0085] 次に、混練部8の軸方向長さの合計が上述した関係を満足した場合に、材料に対する混練性能、特にゲルの低減に係わる混練性能がどのように変化するかを、従来の混練機での混練と比較しつつ説明する。

[0086] この混練部長さ比は、混練部8の長さや個数によって所定の範囲内でさまざまに変化させることができる。下記の表1及び図13は、それぞれが前記条件(9)を満足する複数の混練ロータ2の例 $K_1 \sim K_9$ を示す。これらの混練ロータ2では、材料を下流側に向かって送る「送りタイプ」の混練セグメント（図中で右下がりの斜線を有するもの）や、材料を上流側に向かって戻す「戻しタイプの混練セグメント（図中で右上がりの斜線を有するもの）をさまざまな長さで互いに組みあわせて図中のグレーの部分である第1混練部及び／又は第2混練部が構成されている。

[0087]

[表1]

	ロータ全長に 対する第1混練部 長さの比	ロータ全長に 対する第2混練部 長さの比	ロータ全長に 対する混練部 全長の比
K1	0.35	0.18	0.53
K2	0.35	0.00	0.35
K3	0.26	0.18	0.44
K4	0.22	0.18	0.40
K5	0.26	0.14	0.40
K6	0.26	0.09	0.35
K7	0.26	0.09	0.35
K8	0.26	0.18	0.44
K9	0.26	0.04	0.30
E1	0.28	0.17	0.45

[0088] 例K1に係る混練ロータ2は、その軸方向の上流側の部位に第1混練部81を有すると共に下流側の部位に第2混練部82を有する。第1混練部81及び第2混練部82はそれぞれ前記送りタイプのロータセグメントと前記戻しタイプのロータセグメントとの組み合わせを有し、第1混練部81と第2混練部82との合計長さである混練部全長がロータ全長の53%を占める。

[0089] 例K2に係る混練ロータ2は、第1混練部81を有してこの第1混練部81が例K1に係る第1混練部81と同じ長さを有して同じ位置に設けられているが、第2混練部82は有しない。例K3及び例K4に係る混練ロータ2は、例K1と同様に第1混練部81及び第2混練部82を有してそのうちの第2混練部82が例K1に係る第2混練部82と同じ長さを有して同じ位置に設けられているが、例K3に係る第1混練部81は例K1の第1混練部81よりも軸方向に短く、例K4に係る第1混練部81は例K3に係る第1混練部81よりもさらに短い。

[0090] 例K5～K7に係る混練ロータ2は、いずれも、第1混練部81及び第2混練部82を有し、そのうちの第1混練部81は例K3に係る第1混練部8

１と同じ長さを有して同じ位置に設けられているが、それぞれの第２混練部 ８２の構成が異なる。例Ｋ５に係る第２混練部 ８２は「送りタイプ」のロータセグメントのみで構成され、例Ｋ６に係る第２混練部 ８２は「戻しタイプ」のロータセグメントのみで構成されている。例Ｋ７に係る第２混練部 ８２は例Ｋ３と同様に「送りタイプ」と「戻しタイプ」の双方を有するが、例Ｋ３に係る第２混練部 ８２よりも軸方向に短い。

[0091] 例Ｋ１～Ｋ７に係る混練ロータ２は、いずれも、前記両タイプのロータセグメントを有して各ロータセグメントがフライト７を有し、さらに、そのフライト７の端面が互いに周方向に連続しているのに対し、例Ｋ８に係る混練ロータ２は、例Ｋ３に係る第１混練部 ８１及び第２混練部 ８２とそれぞれ同じ長さで同じ位置にある第１混練部 ８１及び第２混練部 ８２を有するが、第１混練部 ８１に含まれる「送りタイプ」のロータセグメントのフライトの端面とこれと隣り合う「戻しタイプ」のロータセグメントのフライトの端面の位置が互いに周方向にずれている。

[0092] 例Ｋ９に係る混練ロータ２は、Ｋ７に係る混練ロータ２のうちの第２混練部 ８２の戻しタイプのロータセグメントを省略したものであり、ロータ全長の３０％を占める混練部全長を有する。従って、下記の表１に示すように、例Ｋ１～Ｋ９のいずれにおいても、第１混練部 ８１と第２混練部 ８２との合計長さである混練部全長は混練ロータ２の支持軸部を除く部分すなわち材料の混練または送りに寄与する部分の長さであるロータ全長の３０％～５３％の範囲にある。

[0093] 前記表１に示される例Ｋ１～Ｋ９に係る混練ロータ２は、それぞれの混練部の長さや混練部を構成するセグメントの種類（有無）をさまざまに変えたものであるが、いずれの混練ロータ２を備えた混練機も、条件（１）～（８）を満たすロータ間クリアランスＣＲを有していれば、図１４及び図１５に示すように、少ないエネルギーで、確実に材料に伸長流を生起するように当該材料を混練することが可能である。

[0094] 図１４は、混練部長さ比（ L_n / L_1 ）を０．３０～０．５３の範囲でさ

まざまに変化させた際に、ゲル面積率 0.10% に達するのに必要な比エネルギー (SEI) がどのように変化するかを示したものである。図 14 に示すように、例 K1 ~ K9 に係る混練部長さ比は 0.30 ~ 0.53 の範囲内で広く分布しているにもかかわらず、例 K1 ~ K9 においてゲル面積率 0.10% に達するのに必要な比エネルギー (SEI) はいずれも 0.2 ~ 0.26 kwh/kg の範囲に収まっており、従来例 E1 でゲル面積率 0.10% に達するのに必要な比エネルギー 0.28 kwh/kg よりも明らかに小さい。このことは、例 K1 ~ K9 に係る混練ロータ 2 が従来例 E1 より小さい比エネルギーで伸長流を発生させて効率的にゲルを低減できることを示す。

[0095] また、図 15 は、混練部長さ比 (L_n/L_1) を 0.30 ~ 0.53 でまざまに変化させた際に、比エネルギー $SEI = 0.225 kwh/kg$ におけるゲル面積率にどのような差が生じるかを示したものである。図 15 に示すように、例 K1 ~ K9 に係る混練部長さ比は 0.30 ~ 0.53 の範囲内で広く分布しているにもかかわらず、例 K1 ~ K9 のいずれにおいても、0.225 kwh/kg の比エネルギー (SEI) におけるゲル面積率は 0.03 ~ 0.36 であって従来例 E1 での同じ比エネルギーにおけるゲル面積率 0.64 よりも明らかに小さい。このことから、K1 ~ K9 では従来例 E1 に比べて同じゲル発生状態に達するのに必要な比エネルギーが小さくて済み、伸長流を発生させて効率的にゲルを低減できることがわかる。

[0096] 以上のことから、上述のロータ間クリアランス CR が条件 (1) ~ (8) のいずれかを満足した上で、さらに条件 (9) を満たす混練ロータ 2 を備えた混練機が、材料に対する分散性の良い混練を行うことができる、と結論することができる。

[0097] 本発明は上記実施形態及び各実施例に限定されるものではなく、発明の本質を変更しない範囲で各部材の形状、構造、材質、組み合わせなどを適宜変更可能である。

[0098] 混練ロータ 2 における混練部 8 の位置は、上記実施形態では混練ロータ 2 の軸方向の中間部位の 1 箇所であるが、軸方向の上流側の位置や下流側の位

置でもよく、また複数の位置に混練部 8 が設けられてもよい。この場合、複数の混練部 8 のそれぞれについてロータ間クリアランスが与えられても良い。

[0099] 以上のように、本発明は、分散相とマトリックス相との粘度差が大きい材料を確実に且つ効率良く混練することができる連続混練機及び方法を提供する。

[0100] 本発明が提供する連続混練機は、内部が空洞であるバレルと、当該バレルに收容されると共に互いに異なる回転方向に回転する一对の混練ロータとを備え、各混練ロータはその中心軸回りに形成されて径方向外側に向かって突出する複数条の混練フライトをもつ混練部を有し、前記両混練ロータは、互いの軸間距離が前記各混練フライトの回転外径より小さくなるように配備されていて、前記両混練ロータの軸方向に直交する断面において当該混練ロータの回転位相毎で最も小さい混練部間のクリアランスであるロータ間クリアランスが、次の条件 (A) ~ (C) のうちの少なくとも一つを満たす。

[0101] (A) 前記ロータ間クリアランスが、前記混練ロータが 1 回転するうちの 85% 以上の回転域に亘って、前記バレルの内径、すなわち、当該バレルのうちそれぞれの混練ロータを收容する部分の内径、の 0.16 倍よりも小さい。

[0102] (B) 前記ロータ間クリアランスが、前記混練ロータが 1 回転するうちの 59% 以上の回転域に亘って、前記バレルの内径の 0.1 倍以下の大きさをもつ。

[0103] (C) 前記ロータ間クリアランスが、前記混練ロータが 1 回転するうちの 34% 以上の回転域に亘って、前記バレルの内径の 0.07 倍よりも小さい。

[0104] なお、前記混練部は周方向に隣り合う混練フライト間に凹部を備えているのが好ましく、前記一对の混練ロータは一方の混練ロータの混練フライトが他方の混練ロータの凹部に対向するように回転する構成とされているのが好ましい。

- [0105] また、前記ロータ間クリアランスは、前記混練ロータが1回転するうちのすべての回転域に亘って、前記バレルの内径の0.16倍以下の大きさを有し、より好ましくは前記バレルの内径の0.07倍以下の大きさを有するものが、よい。
- [0106] また、前記ロータ間クリアランスは、前記混練ロータが1回転するうちのすべての回転域に亘って、前記混練部の外面とバレルの内面との間において当該バレル内面に対する法線方向に形成されるクリアランスのうち最も広い間隔よりも小さいことが、好ましい。
- [0107] その一方、前記ロータ間クリアランスは、前記混練ロータが1回転するうちのすべての回転域に亘って、前記バレルの内径の0.02倍以上の大きさを有することが、好ましい。
- [0108] また、上述の連続混練機では、バレルの内径が前記軸間距離の1.1倍以上であることが好ましい。
- [0109] 各混練ロータは、前記混練部として、 L/D を1以上とする直径 D 及び軸方向長さ L を有するものを含むことが好ましい。さらに、この混練ロータは、混練部全長、すなわち、単一の箇所にもみ前記混練部を有する場合にはその軸方向長さ、軸方向に離れた複数の位置にそれぞれ前記混練部を有する場合にはこれらの混練部の軸方向長さの合計、を L_n 、混練ロータの支持軸部を除く軸方向長さを L_1 としたときに $0.30 \leq L_n/L_1 \leq 0.53$ という条件を満足する混合部長さ比 L_n/L_1 を有するのが、より好ましい。
- [0110] 一方、本発明に係る連続混練方法は、内部が空洞であるバレルと、当該バレルに収容されると共に互いに異なる回転方向に回転する一対の混練ロータとを備え、各混練ロータはその中心軸回りに形成されて径方向外側に向かって突出する複数条の混練フライトを有し、前記一対の混練ロータは、互いの軸間距離が混練フライトの回転外径より小さくなるように配備された連続混練機を用意することと、前記両混練ロータの軸方向に直交する断面において当該混練ロータの回転位相毎で最も狭い混練部間のクリアランスであるロータ間クリアランスを通過する材料に伸長流を生起して当該材料の混練を行う

ことと、を含む。

[0111] この混練方法においては、前記連続混練機として、その混練部において周方向に隣り合う混練フライト間にそれぞれ凹部が形成されたものを用意し、前記一对の混練ロータのうち一方の混練ロータの混練フライトが他方の混練ロータの凹部に対向するようにこれらの混練ロータを回転させることが好ましい。

請求の範囲

[請求項1]

材料を連続して混練するための連続混練機であって、
内部が空洞であるバレルと、

当該バレルに収容されると共に互いに異なる回転方向に回転する一対の混練ロータとを備え、各混練ロータはその中心軸回りに形成されて径方向外側に向かって突出する複数条の混練フライトをもつ混練部を有し、

前記両混練ロータは、互いの軸間距離が前記各混練フライトの回転外径より小さくなるように配備されていて、

前記両混練ロータの軸方向に直交する断面において当該混練ロータの回転位相毎で最も小さい混練部間のクリアランスであるロータ間クリアランスが、前記混練ロータが1回転するうちの85%以上の回転域に亘って、前記バレルの内径の0.16倍以下の大きさを有する、連続混練機。

[請求項2]

材料を連続して混練するための連続混練機であって、
内部が空洞であるバレルと、

当該バレルに収容されると共に互いに異なる回転方向に回転する一対の混練ロータとを備え、各混練ロータはその中心軸回りに形成されて径方向外側に向かって突出する複数条の混練フライトをもつ混練部を有し、

前記両混練ロータは、互いの軸間距離が前記各混練フライトの回転外径より小さくなるように配備されていて、

前記両混練ロータの軸方向に直交する断面において当該混練ロータの回転位相毎で最も小さい混練部間のクリアランスであるロータ間クリアランスが、前記混練ロータが1回転するうちの59%以上の回転域に亘って、前記バレルの内径の0.1倍以下の大きさを有する、連続混練機。

[請求項3]

材料を連続して混練するための連続混練機であって、

内部が空洞であるバレルと、

当該バレルに収容されると共に互いに異なる回転方向に回転する一対の混練ロータとを備え、各混練ロータはその中心軸回りに形成されて径方向外側に向かって突出する複数条の混練フライトをもつ混練部を有し、

前記両混練ロータは、互いの軸間距離が前記各混練フライトの回転外径より小さくなるように配備されていて、

前記両混練ロータの軸方向に直交する断面において当該混練ロータの回転位相毎で最も小さい混練部間のクリアランスであるロータ間クリアランスが、前記混練ロータが1回転するうちの34%以上の回転域に亘って、前記バレルの内径の0.07倍未満の大きさを有する、連続混練機。

[請求項4] 前記ロータ間クリアランスは、前記混練ロータが1回転するうちのすべての回転域に亘って、前記バレルの内径の0.16倍以下の大きさを有する、請求項1に記載の連続混練機。

[請求項5] 前記ロータ間クリアランスは、前記混練ロータが1回転するうちのすべての回転域に亘って、前記バレルの内径の0.07倍以下の大きさを有する、請求項3に記載の連続混練機。

[請求項6] 前記各混練部において周方向に隣り合う混練フライト同士の間凹部が形成され、前記一対の混練ロータは、一方の混練ロータの混練フライトが他方の混練ロータの凹部に対向するように回転するように配置される、請求項1～3のいずれかに記載の連続混練機。

[請求項7] 前記ロータ間クリアランスは、前記混練ロータが1回転するうちのすべての回転域に亘って、前記混練部の外面とバレルの内面との間において当該バレル内面に対する法線方向に形成されるクリアランスのうち最も広い間隔よりも小さい、請求項1～3のいずれかに記載の連続混練機。

[請求項8] 前記ロータ間クリアランスは、前記混練ロータが1回転するうちの

すべての回転域に亘って、前記バレルの内径の0.02倍以上の大きさを有する、請求項1～3のいずれかに記載の連続混練機。

[請求項9] 前記バレルの内径が前記軸間距離の1.1倍以上である、請求項1～3のいずれかに記載の連続混練機。

[請求項10] 前記各混練ロータは、前記混練部として、 L/D を1以上とする直径 D 及び軸方向長さ L を有するものを含む、請求項1～3のいずれかに記載の連続混練機。

[請求項11] 前記各混練ロータは、単一の箇所に前記混練部を有し、この混練部の軸方向長さを L_n 、混練ロータの支持軸部を除く軸方向長さを L_1 としたときに $0.30 \leq L_n/L_1 \leq 0.53$ という条件を満足する混合部長さ比 L_n/L_1 を有する、請求項10に記載の連続混練装置。

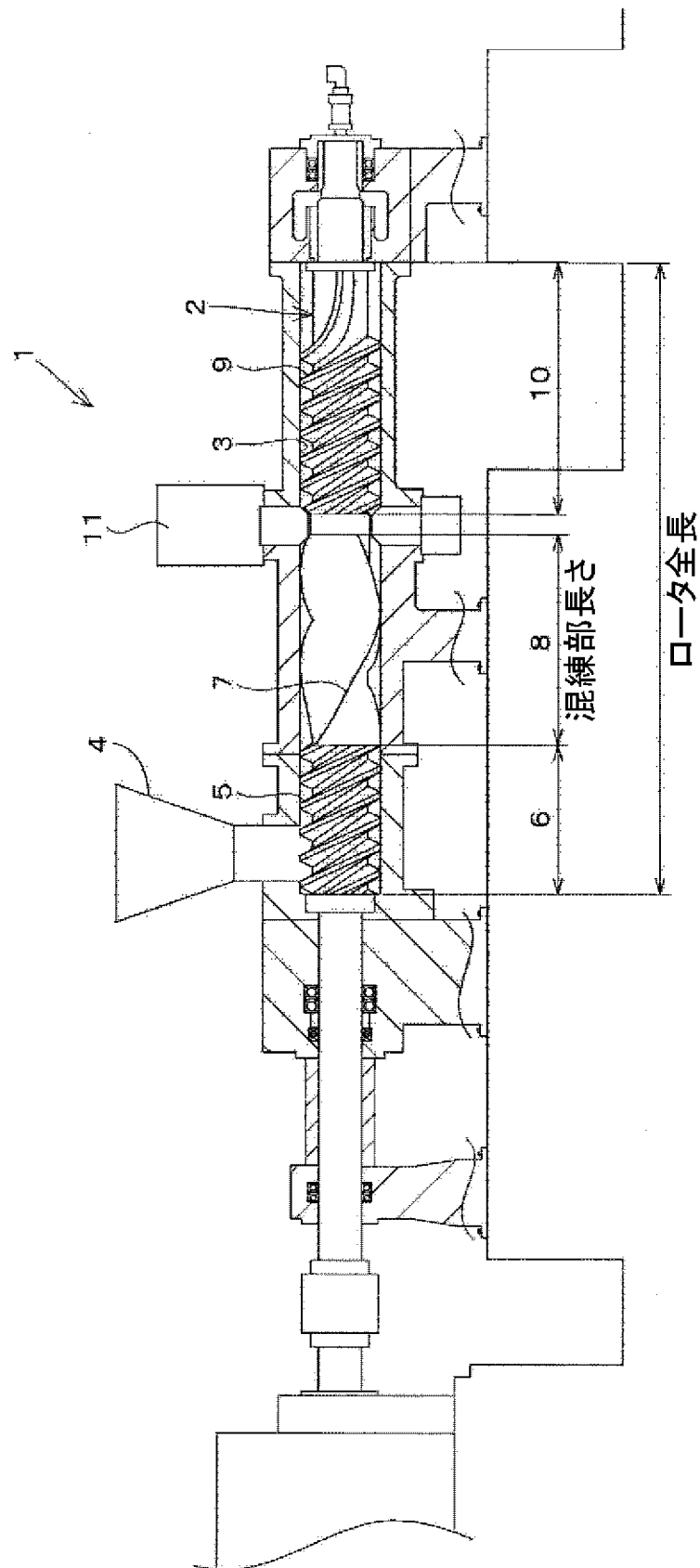
[請求項12] 前記各混練ロータは、軸方向に離れた複数の箇所にそれぞれ前記混練部を有し、これらの混練部の軸方向長さの総和を L_n 、混練ロータの支持軸部を除く軸方向長さを L_1 としたときに $0.30 \leq L_n/L_1 \leq 0.53$ という条件を満足する混合部長さ比 L_n/L_1 を有する、請求項10に記載の連続混練装置。

[請求項13] 材料を連続して混練するための方法であって、
内部が空洞であるバレルと、当該バレルに収容されると共に互いに異なる回転方向に回転する一对の混練ロータとを備え、各混練ロータはその中心軸回りに形成されて径方向外側に向かって突出する複数条の混練フライトを有し、前記一对の混練ロータは、互いの軸間距離が混練フライトの回転外径より小さくなるように配備された連続混練機を用意することと、

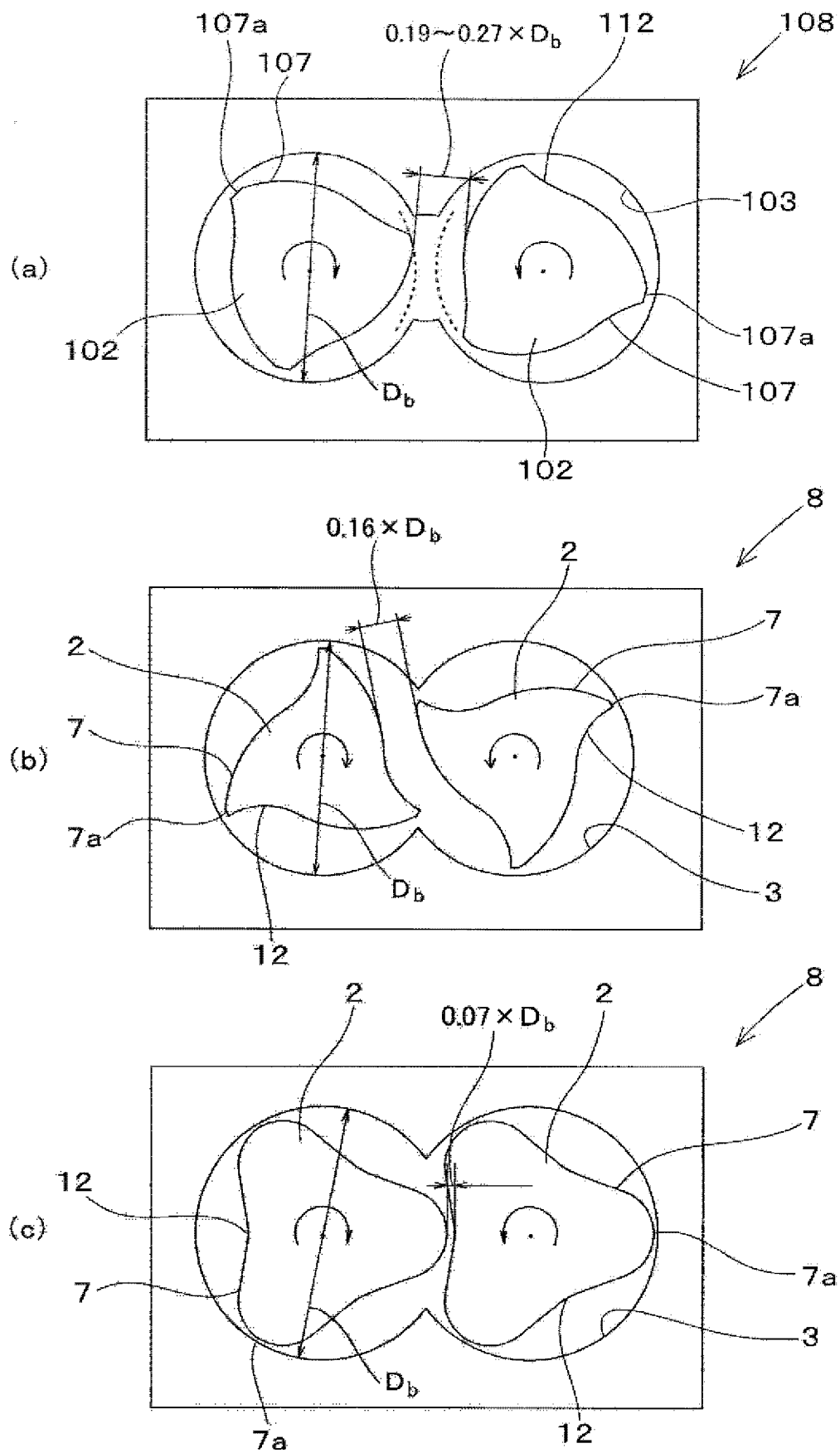
前記両混練ロータの軸方向に直交する断面において当該混練ロータの回転位相毎で最も狭い混練部間のクリアランスであるロータ間クリアランスを通過する材料に伸長流を生起して当該材料の混練を行うことと、を含む連続混練方法。

[請求項14] 前記連続混練機として、その混練部において周方向に隣り合う混練フライト間にそれぞれ凹部が形成されたものを用意し、前記一对の混練ロータのうち一方の混練ロータの混練フライトが他方の混練ロータの凹部に対向するようにこれらの混練ロータを回転させることを含む、請求項13に記載の連続混練方法。

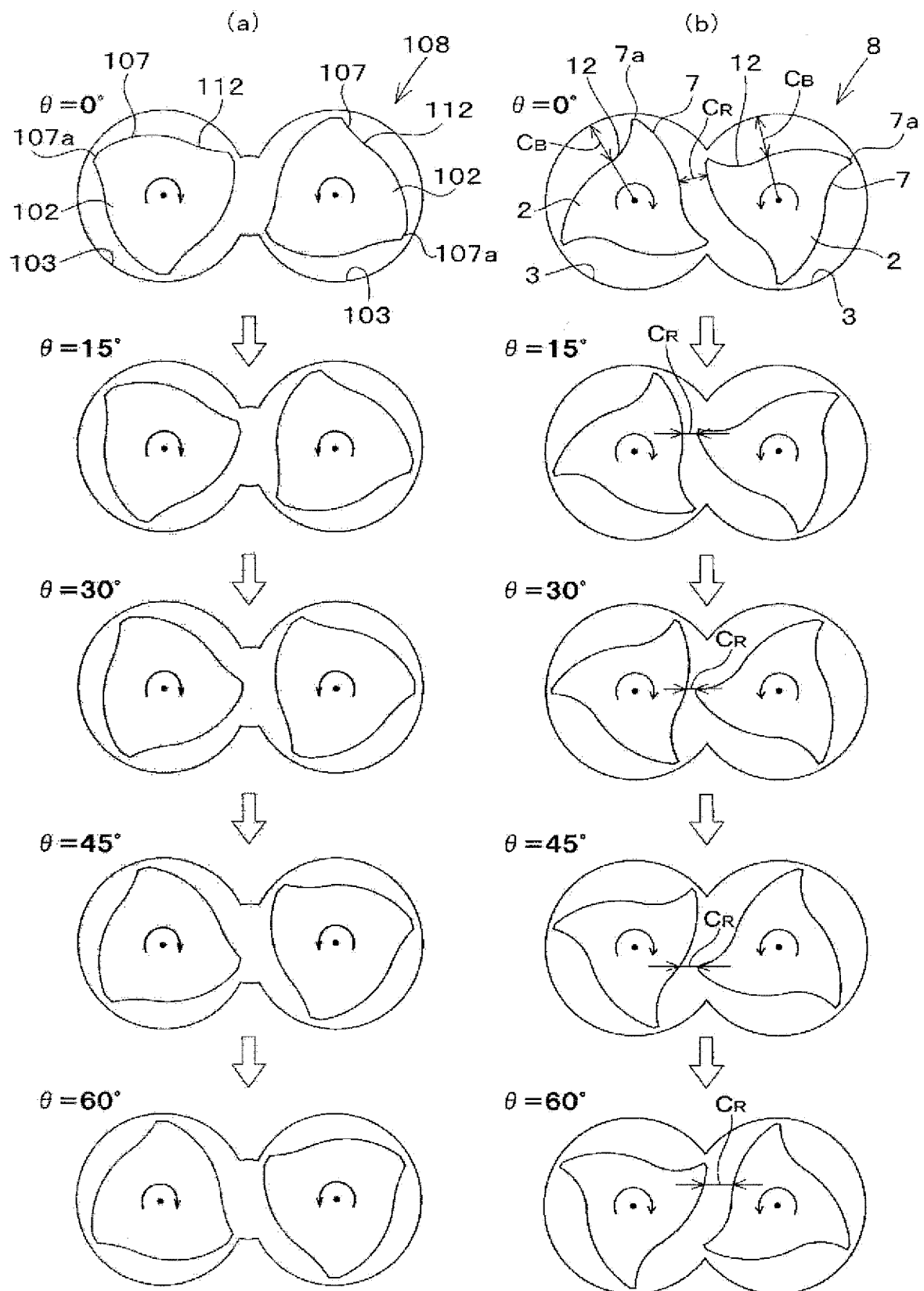
[図1]



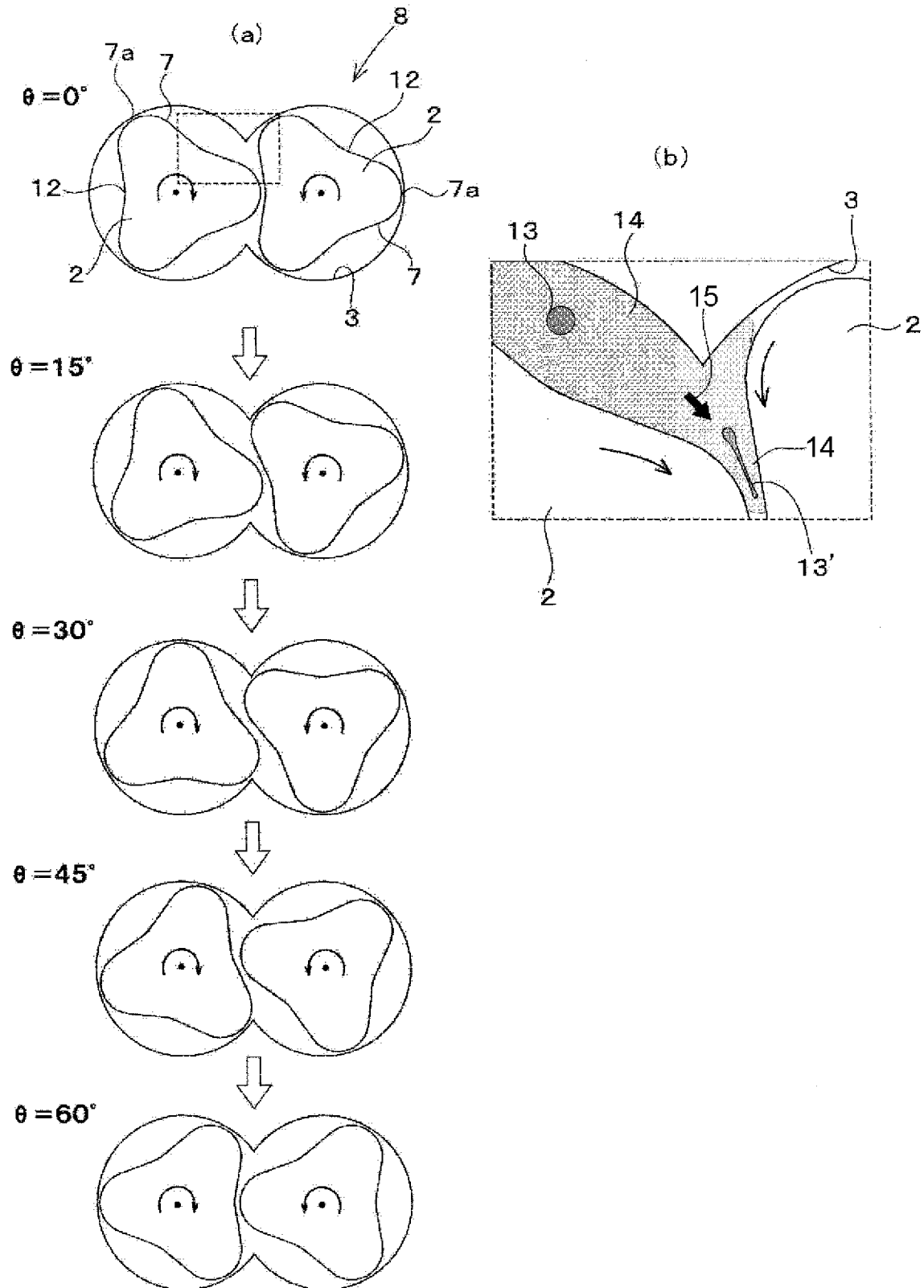
[図2]



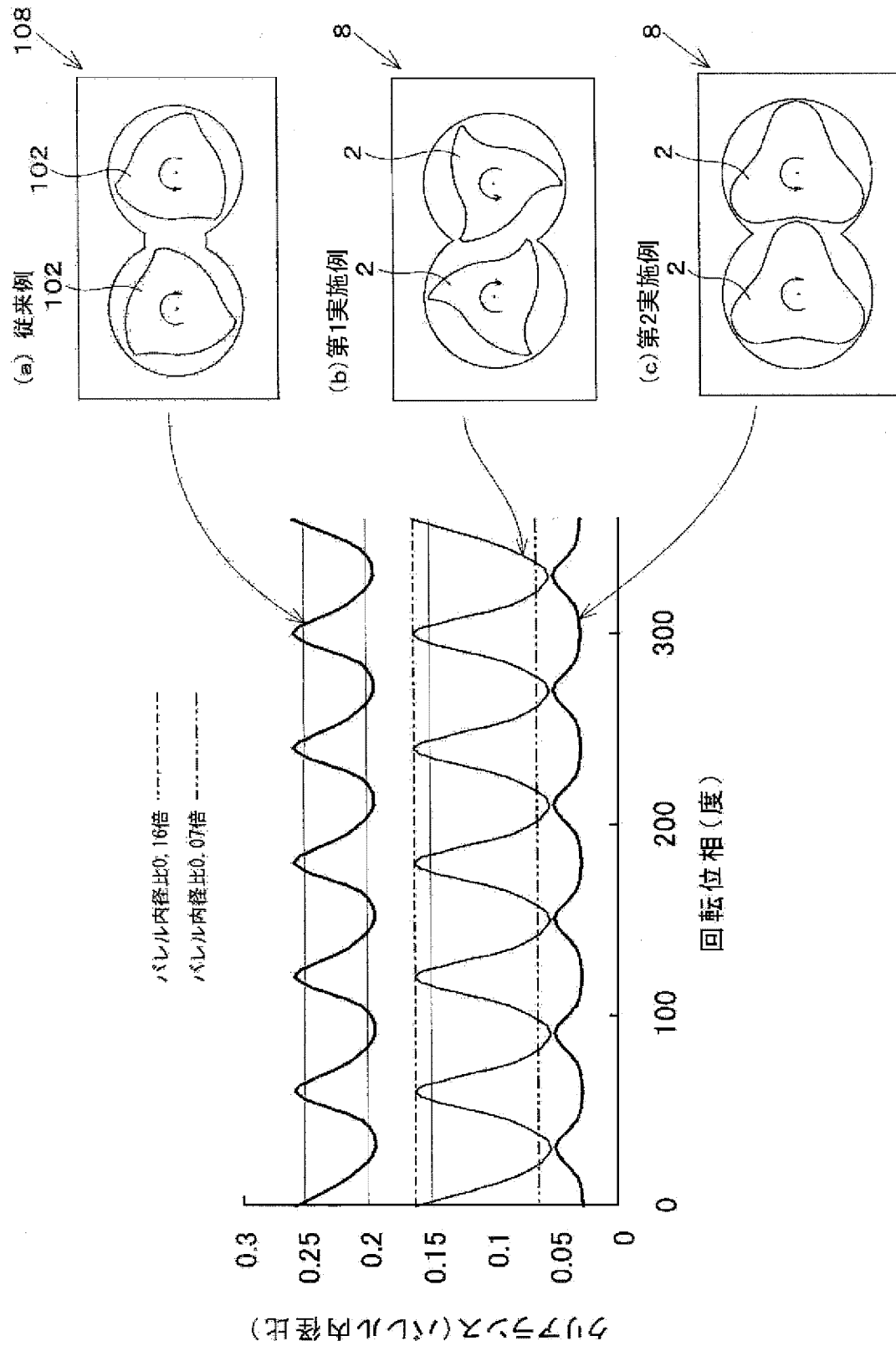
[図3]



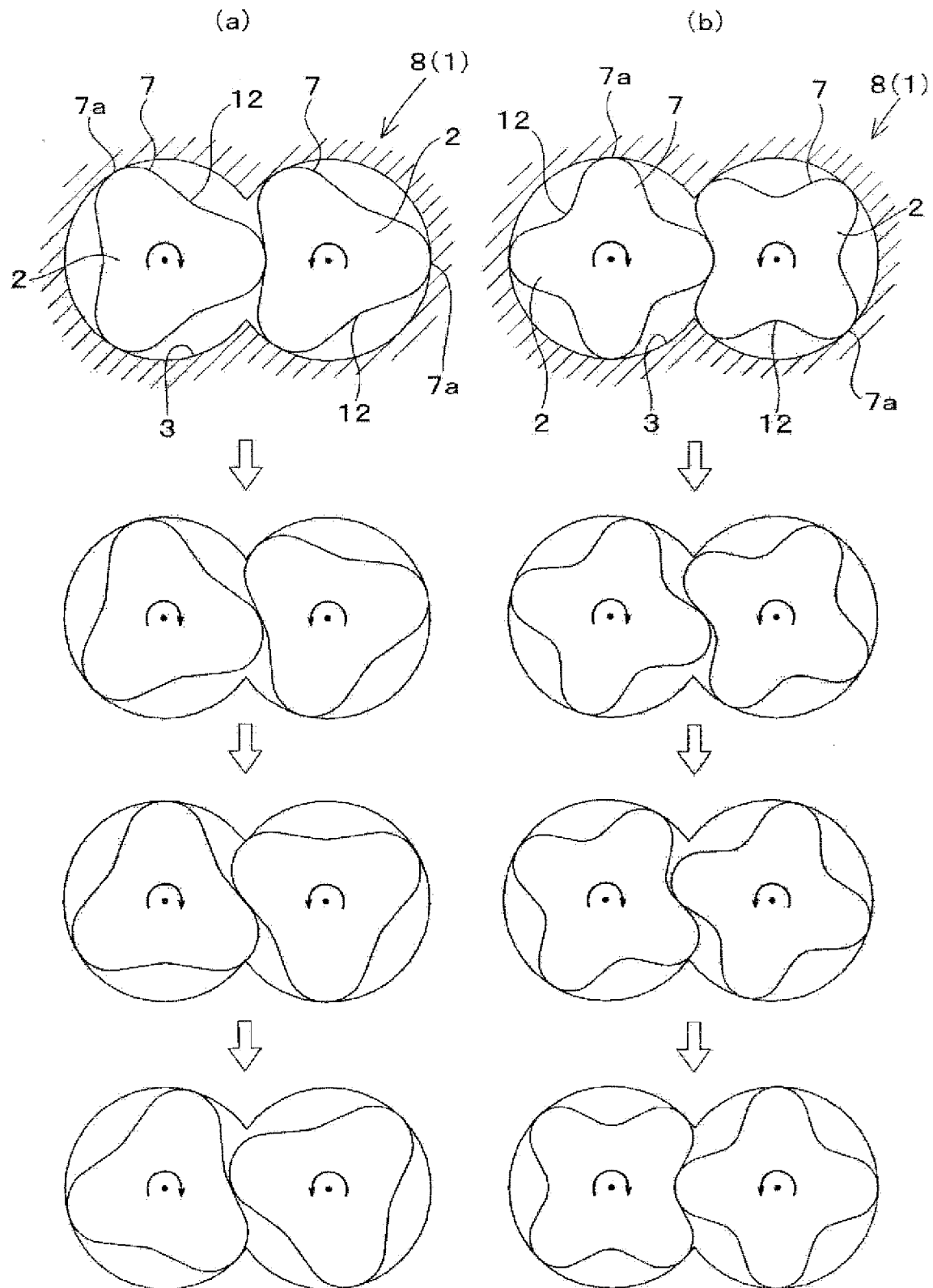
[図4]



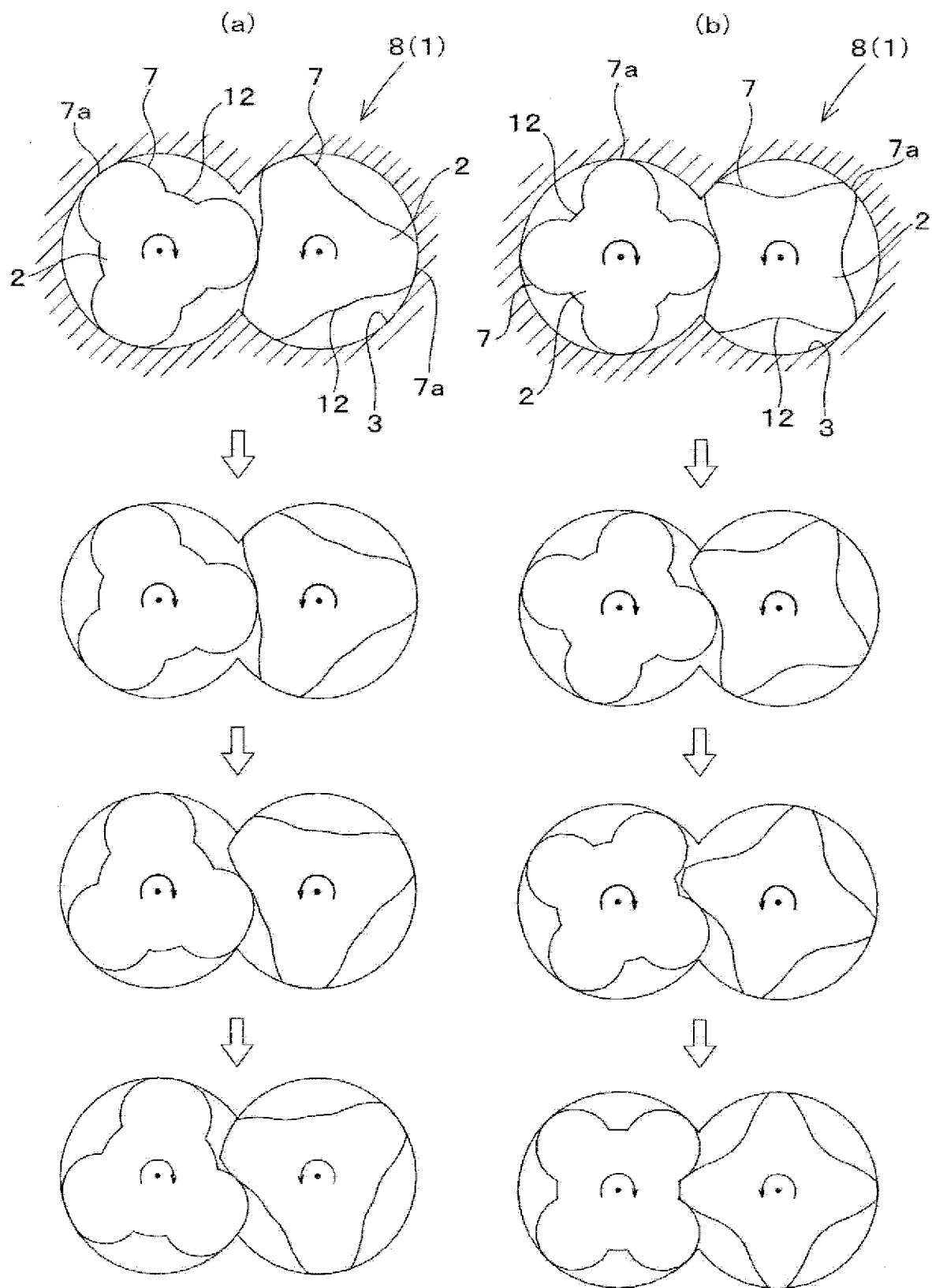
[図5]



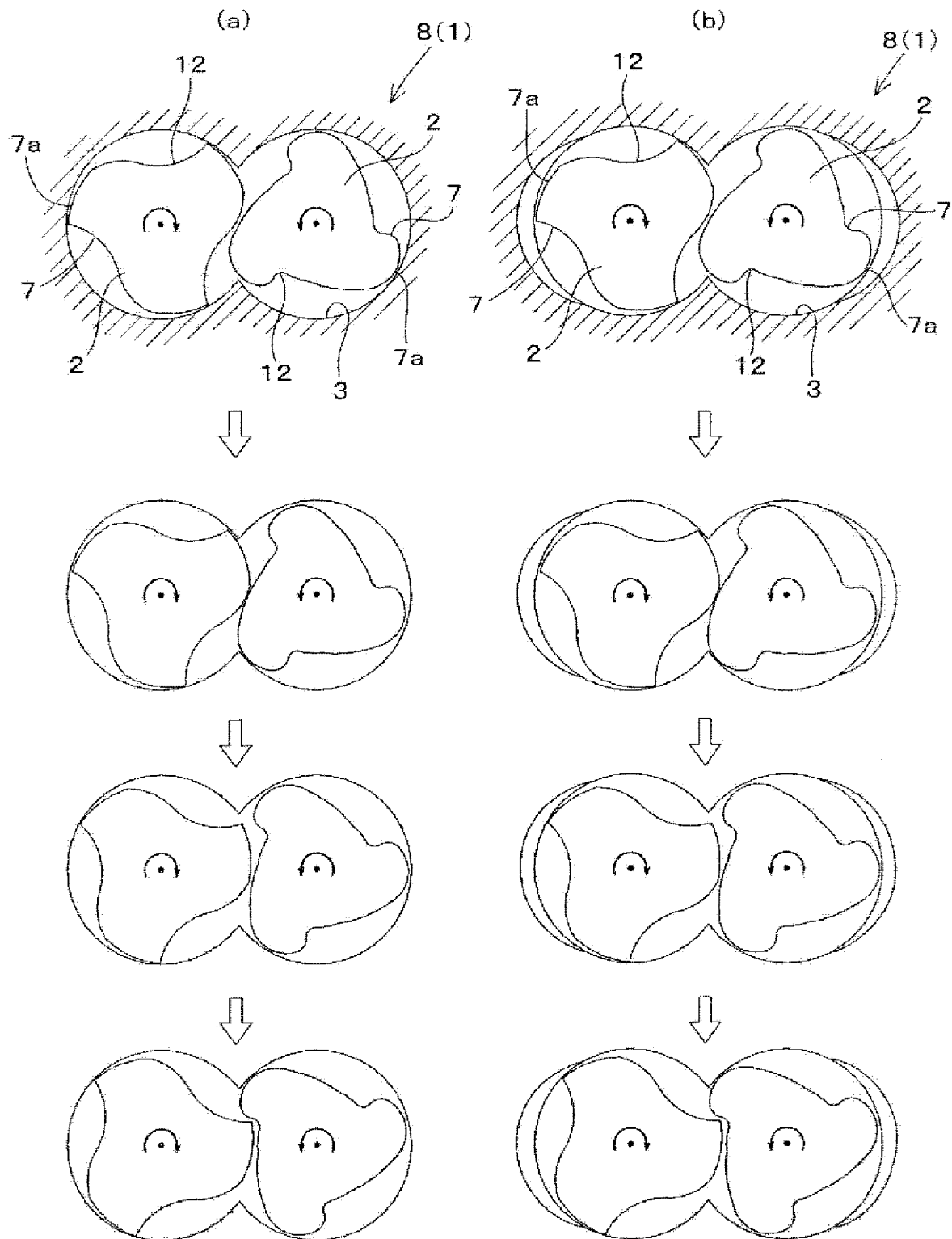
[図6]



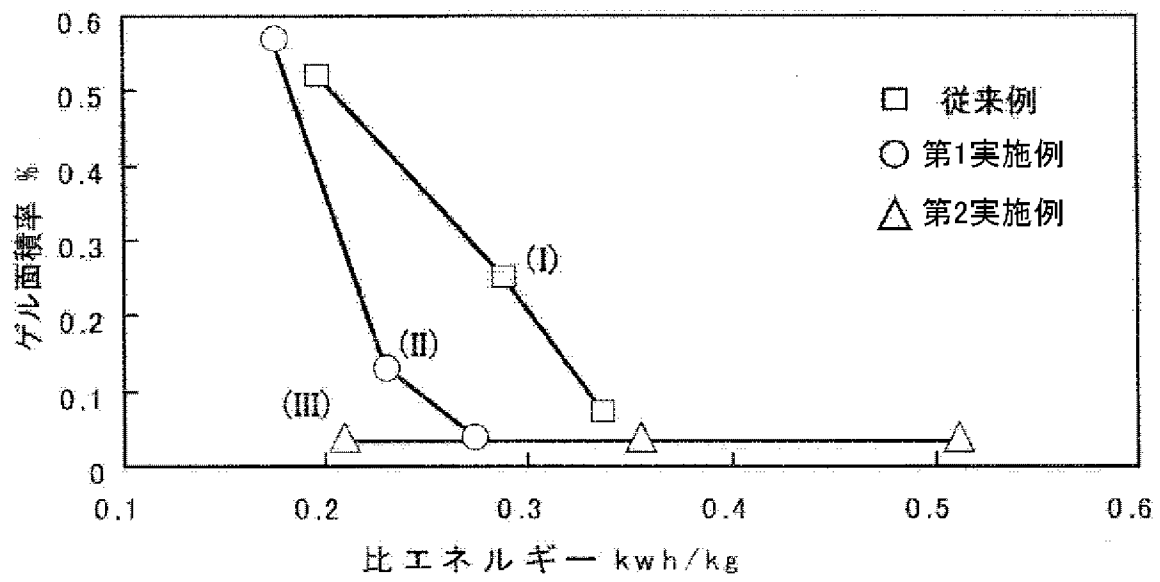
[図7]



[図8]

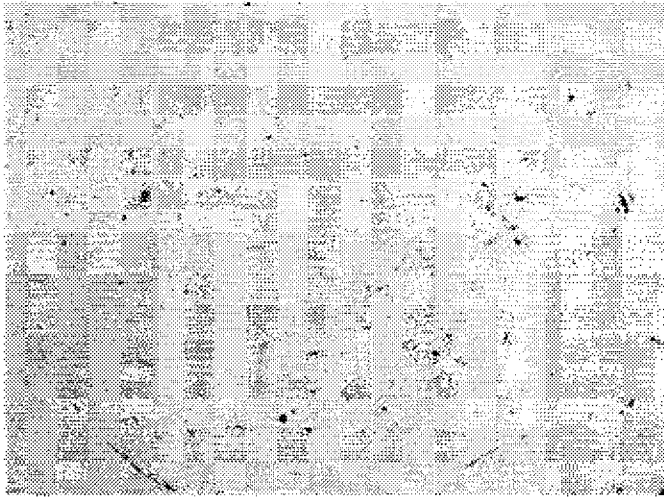


[図9]

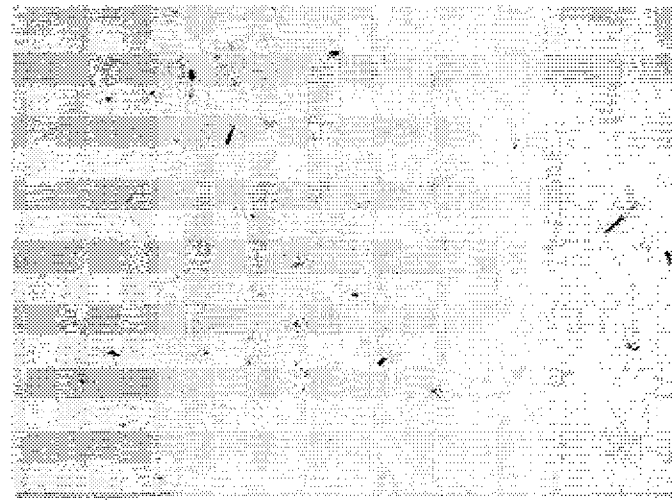


[図10]

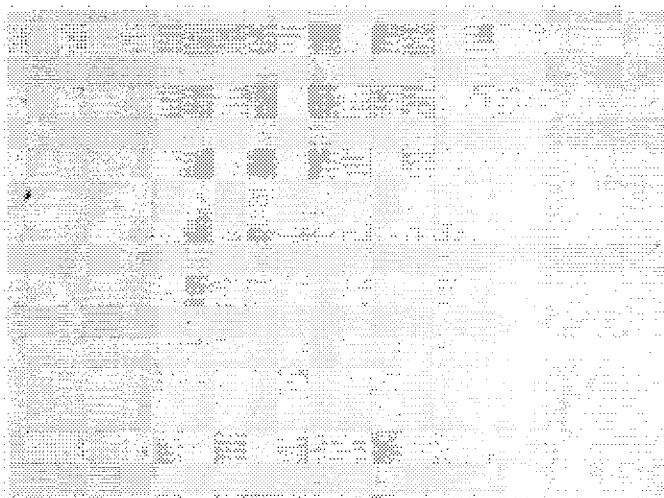
(a)



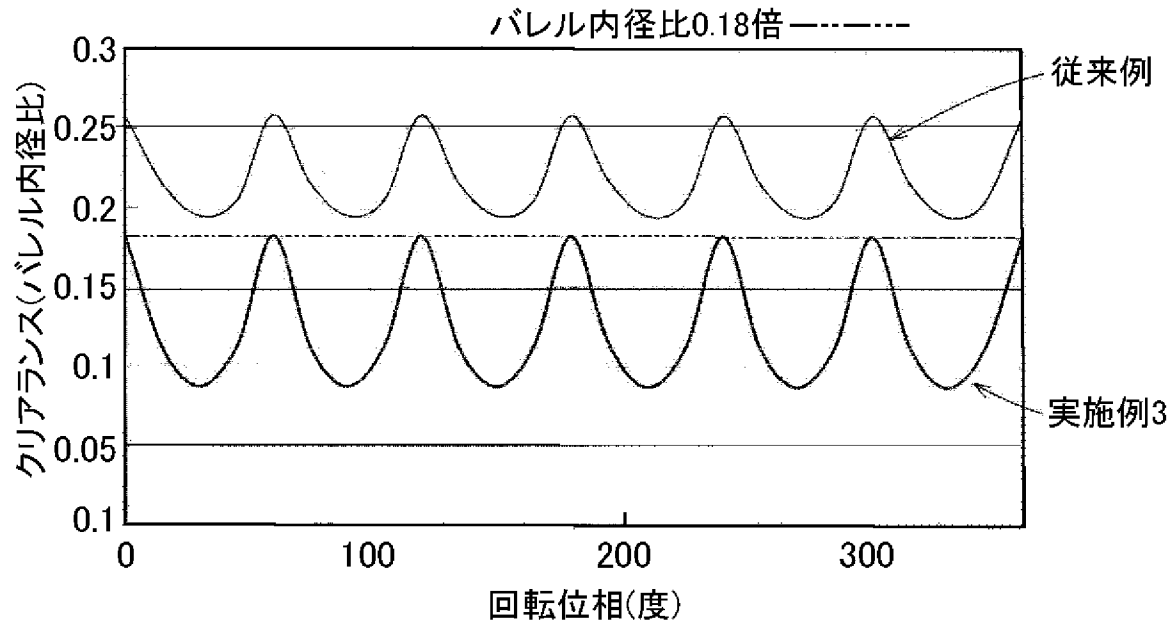
(b)



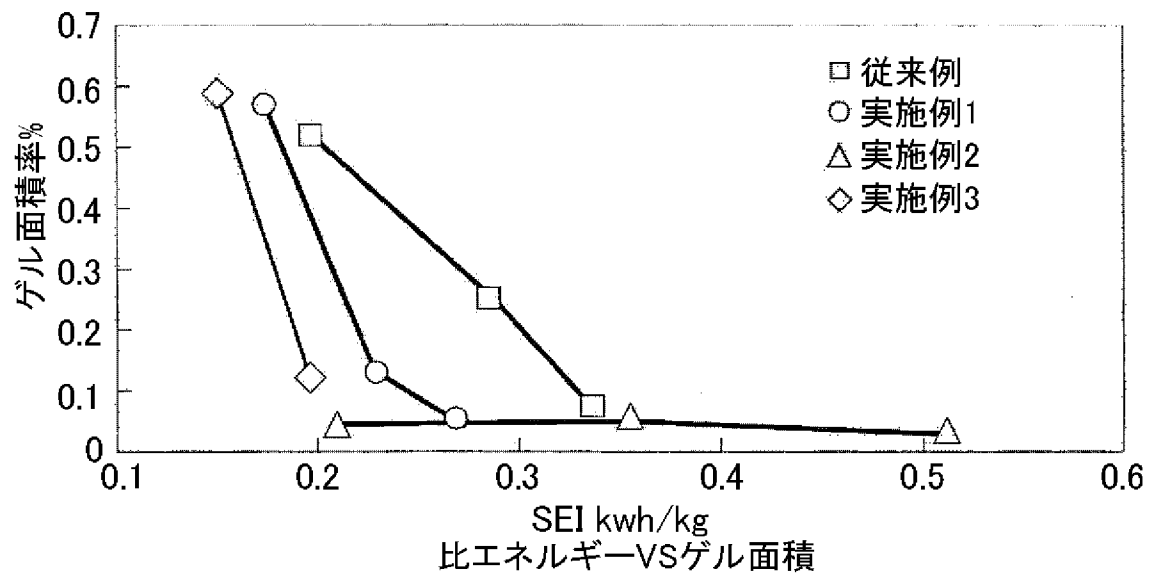
(c)



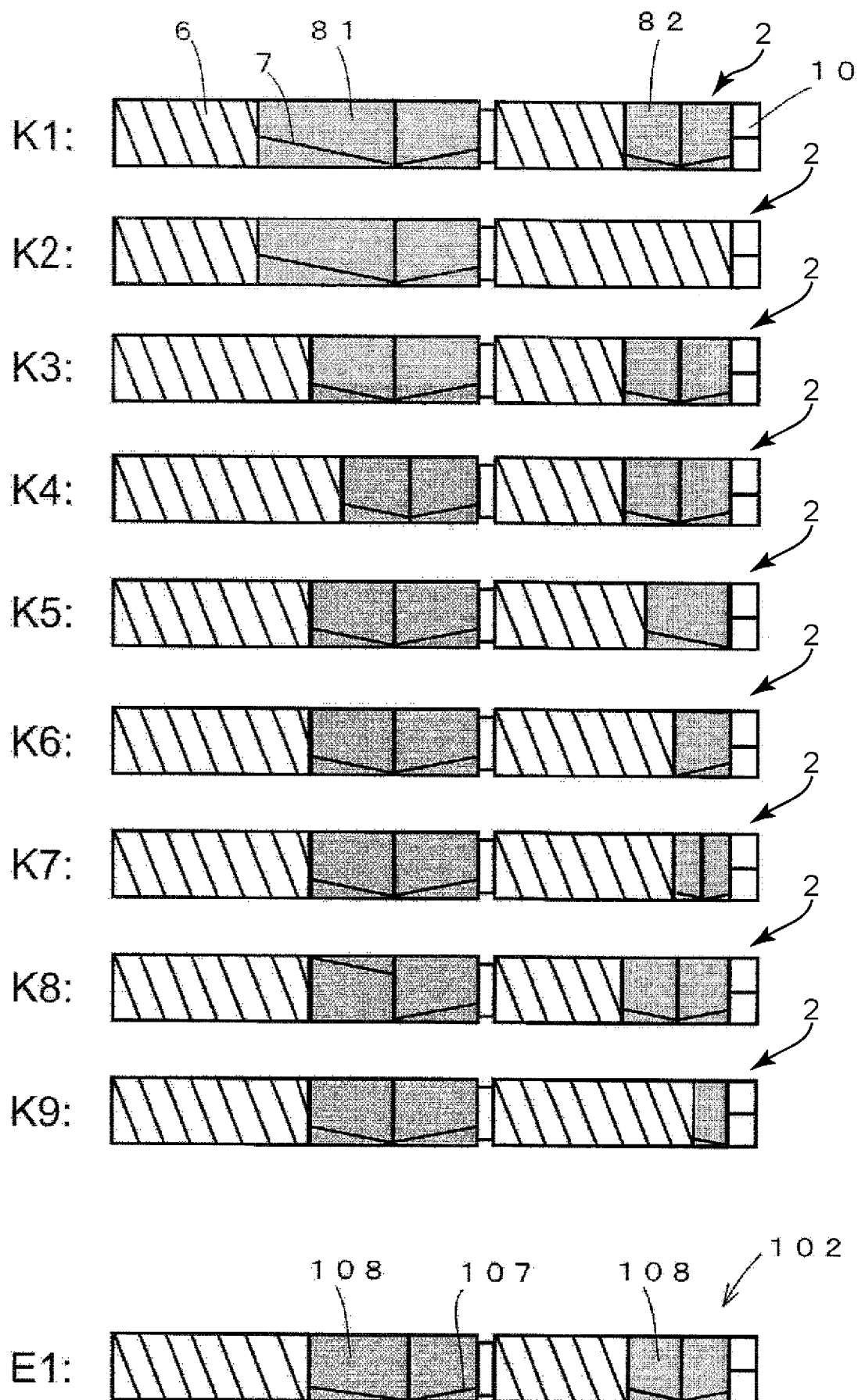
[図11]



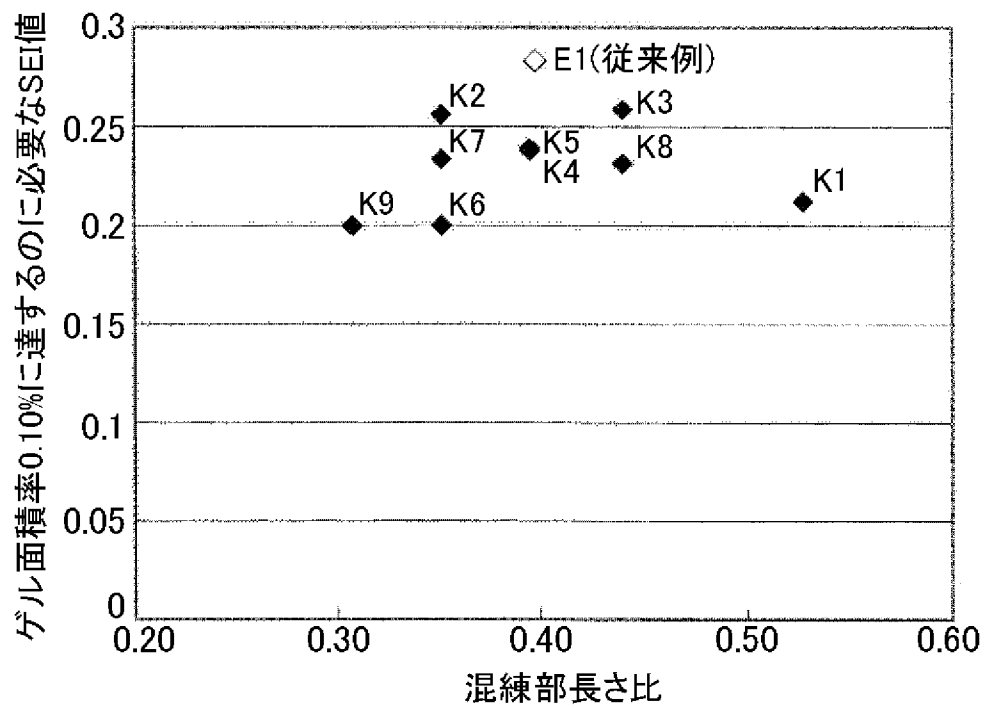
[図12]



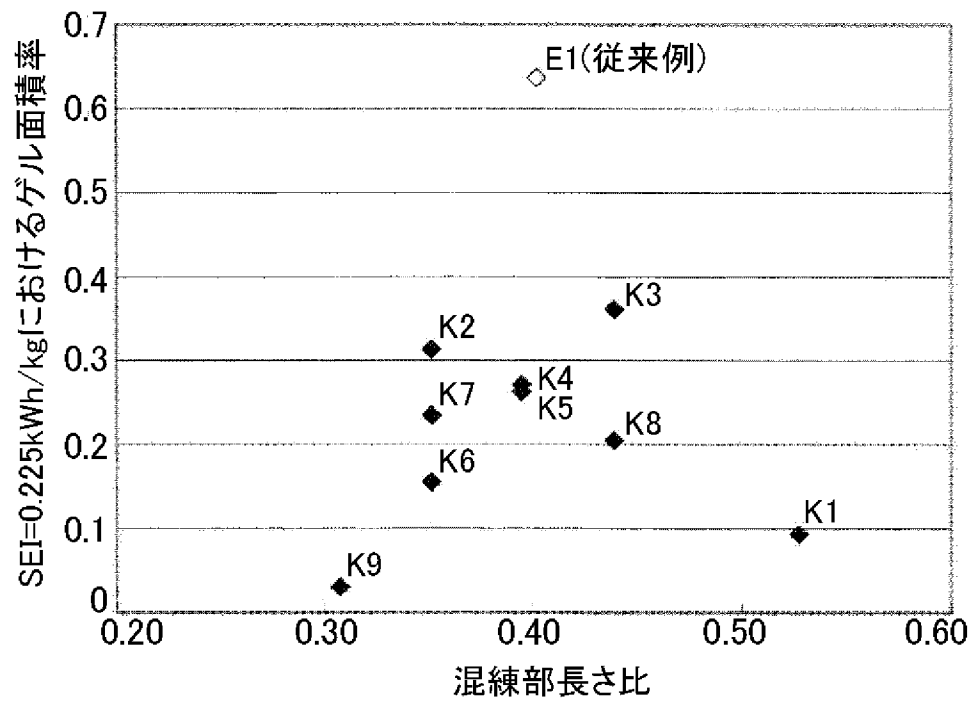
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/004247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29B7/46(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B29B7/00-7/94, B29C47/00-47/96

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.
X	JP 2006-321859 A (Japan Polyethylene Corp.),	13
Y	30 November 2006 (30.11.2006),	14
A	claims; paragraphs [0001], [0029] to [0036], [0055] to [0057]; fig. 2 (Family: none)	1-12
Y	JP 10-235636 A (GE Plastics Japan Ltd.), 08 September 1998 (08.09.1998), claims; paragraphs [0009] to [0018]; fig. 2, 3 (Family: none)	14
Y	JP 05-050425 A (Kobe Steel, Ltd.), 02 March 1993 (02.03.1993), claims; paragraphs [0015] to [0016]; fig. 1, 3, 4 (Family: none)	14



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 August, 2011 (24.08.11)

Date of mailing of the international search report

06 September, 2011 (06.09.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/004247

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 02-263609 A (Kobe Steel, Ltd.), 26 October 1990 (26.10.1990), claims; page 3, upper left column to upper right column; fig. 1 to 4 & EP 391003 A2 & DE 68909588 D & DE 68909588 T	14
A	JP 09-085804 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 31 March 1997 (31.03.1997), entire text (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B29B7/46(2006.01)i

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, B29C47/00-47/96

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
X Y A	JP 2006-321859 A（日本ポリエチレン株式会社）2006.11.30, 特許 請求の範囲、【0001】、【0029】－【0036】、【0055】－【0057】、図2 （ファミリーなし）	1 3 1 4 1 - 1 2
Y	JP 10-235636 A（日本ジーイープラスチックス株式会社） 1998.09.08, 特許請求の範囲、【0009】－【0018】、図2, 3 （ファミリーなし）	1 4

☒ 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 8 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 9 . 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1 0 0 - 8 9 1 5

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）

國方 恭子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 0

4 F

9 5 4 0

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 05-050425 A (株式会社神戸製鋼所) 1993. 03. 02, 特許請求の範囲、【0015】－【0016】、図 1, 3, 4 (ファミリーなし)	1 4
Y	JP 02-263609 A (株式会社神戸製鋼所) 1990. 10. 26, 特許請求の範囲、第 3 頁左上欄－右上欄、図 1－4 & EP 391003 A2 & DE 68909588 D & DE 68909588 T	1 4
A	JP 09-085804 A (積水化学工業株式会社) 1997. 03. 31, 文献全体 (ファミリーなし)	1－1 4