

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4387036号
(P4387036)

(45) 発行日 平成21年12月16日(2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月9日(2009.10.9)

(51) Int. Cl.	F 1	
B 2 9 C 47/60 (2006.01)	B 2 9 C 47/60	
B 2 9 C 47/40 (2006.01)	B 2 9 C 47/40	Z
B 2 9 B 7/88 (2006.01)	B 2 9 B 7/88	
B 2 9 K 23/00 (2006.01)	B 2 9 K 23:00	
B 2 9 K 71/00 (2006.01)	B 2 9 K 71:00	

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2000-129407 (P2000-129407)	(73) 特許権者	303046314
(22) 出願日	平成12年4月28日(2000.4.28)		旭化成ケミカルズ株式会社
(65) 公開番号	特開2001-310369 (P2001-310369A)		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(43) 公開日	平成13年11月6日(2001.11.6)	(72) 発明者	竹内 保広
審査請求日	平成19年3月1日(2007.3.1)		千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	大田 佳生
			千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成工業株式会社内
		審査官	川端 康之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 一条逆ネジ切り欠きスクリュを用いた液状添加剤の混練方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

二軸同方向回転押出機を用い、樹脂100重量部を熔融混練後、液状添加剤を5~100重量部添加する混練方法において、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンエーテルとポリスチレン系樹脂の組成物、およびABS系組成物のなかから選ばれる樹脂と、液状添加剤とを、次の(a)、(b)、(c)および(d)のすべての性能を同時に持つスクリュエレメントを少なくとも1つ有し、かつ混練ゾーン長さ(L_{ZL})が0.2D~2.5D(Dはスクリュ直径)である混練ゾーン中で混練することを特徴とする混練方法。

(a) ネジ廻り方向は、メインホッパー側から押出機先端を見て左廻りである

(b) 一条ネジ

(c) スクリュ切り欠き数が1ピッチ当たり8~16個

(d) スクリュピッチの長さL_sが0.1D~0.5D

【請求項2】

下記の(f)を満たす条件で押し出すことを特徴とする請求項1記載の混練方法。

(f) スクリュ回転数が150rpm~1500rpm

【請求項3】

樹脂がポリフェニレンエーテル及び/又はポリフェニレンエーテルとポリスチレン系樹脂の組成物であり、液状添加剤がリン酸エステルであることを特徴とする請求項1または2に記載の混練方法。

【請求項4】

樹脂がABS系組成物であり液状添加剤が燐酸エステルであることを特徴とする請求項1または2に記載の混練方法。

【請求項5】

押出機の第一混練ゾーンと第二混練ゾーンの間又はノ及び、第二混練ゾーン下流側に、熱可塑性樹脂、フィラー、ファイバー、導電性フィラー（ケッチェンブラック、アセチレンブラック）、またはテフロン（登録商標）およびシリコン樹脂から選ばれる滴下防止剤を添加することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の混練方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、樹脂に液状添加剤を混合して押し出す混練方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

二軸同方向回転押出機のスクリュ構成と液添量の関係の先行技術は下記の通り。

(1) 特開平09-70872号では、ポリフェニレンエーテルに燐酸エステルを添加した例が記載されている。

(2) 特開平10-310647号（特願平09-122495号）と特開2000-37764号（特願平10-207851号）では、オレフィン系エラストマーの架橋物にオレフィン系オイルを添加した例が記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

先行技術では、樹脂に液状添加剤を添加するとき、液状添加剤混練ゾーンの長さを長くしていた。混練ゾーンの長さを長くすると、混練による発熱でIzod低下、引張強度（伸び）の低下、MDが増加することがある。混練ゾーン長さを短くすると、押出量が下がり生産性が劣り、かつ樹脂の劣化（例えば、Izodの低下、MDの増加）があった。

【0004】

樹脂に液状添加剤を混練するとき、液状添加剤の分散性と高生産性を両立することが求められていた。

本発明は、液状添加剤の混練性を向上させて生産性を向上させ、この押し出しを経て行われるペレット状樹脂の物性を向上させることを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

このため、本発明では、液状添加剤混練部を有する二軸同方向回転押出機であって、その混練部に使用するスクリュネジ廻り方向はメインホッパー側から押出機先端をみて左廻りで、かつ一条ネジ、かつスクリュ切り欠きが1ピッチ当たり8～16個、かつスクリュピッチの長さが0.1D～0.5Dである、スクリュの形状を持つことを特徴とする混練方法を提供するものである。

【0006】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明で用いられる二軸同方向回転押出機1の概略を図1に示す。図1中において、2はメインホッパー、3と7はベントインサート口、4は液添ノズル、5は液添用タンク、6は液添用ポンプ、8はフィーダーである。本発明で用いられる二軸同方向回転押出機は、例えばドイツ連邦共和国ワーナー&フライドラー社製のZSKシリーズや日本国東芝機械製のTEMシリーズや日本製鋼所製TEXシリーズ等が挙げられる。

【0007】

本発明で用いられる押出機の混練ゾーンは、2箇所以上必要である。第一混練ゾーンは、樹脂を溶融混練する。第一混練ゾーンに使われるスクリュパーツは、右向き、左向き、中間のニーディングディスク、逆ネジ、バリスターリング、ミキシングスクリュを1種以上組み合わせて任意に混練ゾーンを設計する。4の液状添加剤を添加する液添ノズルの下流側に第2混練ゾーンを設けることが必要である。使われるスクリュパーツは、本発明で

10

20

30

40

50

用いられる一条逆ネジ切り欠きスクリュを1～5個使用し液状添加剤を均一混練するために必要である。

【0008】

本発明で用いられる一条逆ネジ切り欠きスクリュを詳細に説明する。

(a) ネジ廻り方向は、メインホッパーから押出機先端を見て左廻りである。このネジ廻りは通常逆ネジとも呼ばれている。

(b) 一条ネジとは、スクリュが360度回転したとき、フライト山の部分が1箇所みのスクリュである。

【0009】

(c) スクリュの切り欠きは、スクリュフライトの山の部分をネジ廻り方向と反対方向に削る。切り欠き効果は、樹脂と液状添加剤の混合物の一部が上流側（押出機モーター側）に逆流し、上流側に流れている樹脂と液状添加剤の混合物と混合することで樹脂と液状添加剤の混練を促進することにある。切り欠き数は、スクリュ1ピッチ当たり等間隔に8～16個が好ましい。切り欠き部の1ピッチ分の開口総面積は、スクリュ断面積 $D \times D / 4 \times 3.14$ 当たり0.17～0.27の範囲が好ましい。

【0010】

(d) スクリュピッチの長さは、スクリュが360度回転したときのスクリュ長さである。図3, 4の L_z, L_s がスクリュピッチである。スクリュピッチの長さは $0.1D \sim 0.5D$ の範囲であり、好ましくは $0.15D \sim 0.4D$ の範囲である。

【0011】

本発明で用いられる液状添加剤としては、例えばミネラルオイル、リン酸エステル、シリコンオイル等を挙げることができる。ミネラルオイルとは、例えばパラフィン系、ナフテン系、芳香族系等のオイル、リン酸エステルとは、例えばトリフェニルホスフェート、2, 2 - ビス - { 4 - [ビス (フェノキシ) ホスホリルオキシ] フェニル } プロパン、2, 2 - ビス - { 4 - [ビス (メチルフェノキシ) ホスホリルオキシ] フェニル } プロパン、リン酸 - (3 - ヒドロキシフェニル) ジフェニル、レゾルシン・ビス (ジフェニルホスフェート) 等、シリコンオイルとは、例えばジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル、メチルハイドロジェンシリコンオイル等で、同時に1種2種以上を用いることができる。フィードするフィーダーは、容量式、重量式のどちらでもよいが、重量式の方が好ましい。

【0012】

本発明の無次元押出量とは、次式によって計算することができる。但し、 DLQ は無次元押出量、 Q は押出量 (m^3/h)、 D はスクリュ直径 (m)、 n はスクリュ回転数 (rps) である。

$$DLQ = (Q / 3600) / (D \times D \times D) / (2 \times 3.14 \times n)$$

無次元押出量 DLQ は、 $0.005 \sim 0.025$ の範囲が好ましい。押出機のスクリュ回転数は、 $150 \sim 1500 rps$ の範囲が好ましい。

【0013】

本発明で用いられるポリスチレン系樹脂とは、ビニル芳香族化合物の単独重合体又は共重合体である。ビニル芳香族化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、 β -メチルスチレン - p -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン等の各アルキル置換スチレン、 o -クロルスチレン、 m -クロルスチレン、 p -クロルスチレン、 p -プロモスチレン、ジクロルスチレン、ジプロモスチレン、トリクロルスチレン、トリプロモスチレン等の各ハロゲン化スチレン等が挙げられるが、この中でスチレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

【0024】

本発明で用いられるABS系樹脂とは、アクリレート系モノマー及び/またはメタクリレート系モノマーアクリロニトリル及び/又はスチレン系モノマーとブタジエンのコポリマー、もしくは、このコポリマー100重量部にポリカーボネイトを10～200重量部含むものである。本発明において、第一混練ゾーンと第二混練ゾーンの間及び/または第

10

20

30

40

50

二混練ゾーン下流側に、熱可塑性樹脂、フィラー、ファイバー、導電性フィラー（ケッチェンブラック、アセチレンブラック）、テフロン（登録商標）およびシリコン樹脂から選ばれる滴下防止剤、またはその他の添加剤を添加しても良い。

【0025】

【発明の実施の形態】

本発明について、以下具体的に説明する。まず、以下に述べる実施例及び比較例の第二混練ゾーンに用いたスクリュを示す記号の意味は、次の表1に示される通りである。尚、表1の種類欄に示される「A」は一条逆ネジスクリュエレメント（A）、「B」は二条切り欠きスクリュエレメント（B）、「C」「D」はニーディングディスクを夫々意味する。

【0026】

【表1】

記号	種類	条数	スクリュピッチ (mm)	スクリュ長さ (mm)	切り欠き数	切り欠き角度	ネジ廻り
1SC	A	1	10	20	13	27.7	左
2SC	B	2	25	25	12	30	右
R20	C	2	40	20	—	—	右
L20	D	2	40	20	—	—	左

※スクリュ径40mm

【0027】

押出機としては、図2に示されるような二軸同方向回転押出機（ワーナー・アンド・フライドラー社製「ZSK-40」、 $L/D = 46$ 、11バレル）をベースとして、主として第二混練ゾーンのスクリュ構成を種々変えて実験を行った。トルクの変動を極力抑えるため、フィーダーは全て重量式フィーダーを使用した。押出条件は、特に断り書きがない限り、スクリュ回転数300rpm、ベントは大気ベントとした。

【0028】

実施例及び比較例の結果は表2にまとめ示す。この表に示される測定項目の測定方法は以下の通りである。

ベントアップの有無かつ、液添加剤の分離は押出機先端ダイスで液分離の有無の確認を目視観察し、液分離をしない最大の押出量。

物性測定は、押出機でできたペレットを射出成形機を使った。シリンダー温度は、240～260とし、金型温度は、60とした。Izodは、ASTMのD256に従い1/8インチのノッチ付短柵で評価した。伸びは、ASTMのD658に従い1/8インチのダンベルで評価した。

【0029】

【実施例1】

還元粘度0.53の粉体状のポリフェニレンエーテル（PPE）50重量部とハイインパクトポリスチレン（旭化成工業社製「H9405」）50重量部をメインホッパーから、樹脂100重量部に対し液状添加剤（大八化学社製「CR741」）24重量部を押出機途中の液添ノズルから添加し、押出機バレル温度300で押出量、ベントアップの有無、液分離有無の確認を行った。第二混練ゾーンのスクリュエレメントは、（A）を3個使用し混練ゾーン長さ60mmとした。押出量は120kg/hが上限であった。ベントアップ発生、液の分離もなく1時間運転したがトラブル発生はなかった。

【0030】

【実施例2】

第二混練ゾーンのスクリュエレメント（A）を2個使用し混練ゾーン長さ40mmとした以外は実施例1と同様にして同様の観察を行った。押出量は90kg/hが上限であった。ベントアップ発生、液の分離もなく1時間運転したがトラブル発生はなかった。

【0031】

【実施例 3】

第二混練ゾーンのスクリュエメント (A) を 1 個使用し混練ゾーン長さ 20 mm とした以外は実施例 1 と同様にして同様の観察を行った。押出量は 50 kg/h が上限であった。ペントアップ発生、液の分離もなく 1 時間運転したがトラブル発生はなかった。

【0032】

【比較例 1】

第二混練ゾーンのスクリュエメント (B) を 2 個使用し混練ゾーン長さ 50 mm とした以外は実施例 1 と同様にして同様の観察を行った。押出量は 50 kg/h が上限であった。ペントアップ発生、液の分離もなく 1 時間運転したがトラブル発生はなかったが、実施例 2 と比べて押出量が低下した。

10

【0033】

【比較例 2】

第二混練ゾーンのスクリュエメント (C)、(B)、(B)、(D) を使用し混練ゾーン長さ 90 mm とした以外は実施例 1 と同様にして同様の観察を行った。押出量は 90 kg/h が上限あった。ペントアップ発生、液の分離もなく 1 時間運転したがトラブル発生はなかったが、実施例 1 より混練ゾーンの長さは長い押出量が低かった。

【0034】

【比較例 3】

第二混練ゾーンのスクリュエメント (C)、(C)、(C)、(D) を使用し混練ゾーン長さ 80 mm とした以外は実施例 1 と同様にして同様の観察を行った。押出量は 80 kg/h が上限であった。ペントアップ発生、液の分離もなく 1 時間運転したがトラブル発生はなかった。実施例 1 より混練ゾーンの長さは長い押出量は低かった。

20

【0035】

【参考例 1】

高密度ポリエチレン (旭化成工業社製「J-241」) 100 重量部をメインホッパーから、樹脂 100 重量部に対し液状添加剤 (出光興産社製「KP-68」) 30 重量部を押出機途中の液添ノズルから添加し、押出機バレル温度 250 とした以外は実施例 1 と同様にして同様の観察を行った。押出量は 100 kg/h が上限であった。ペントアップ発生、液の分離もなく 1 時間運転したがトラブル発生はなかった。

【0036】

30

【参考例 2】

樹脂はエンゲージ架橋物であり、樹脂 100 重量部に対し液状添加剤 (出光興産社製「PW-380」) 50 重量部を押出機途中の液添ノズルから添加し、押出機バレル温度 200、押出量、ペントアップの有無、液分離有無の確認を行った。スクリュ回転数 250 rpm、第二混練ゾーンのスクリュエメントは、(A) を 5 個使用し混練ゾーン長さ 100 mm とした。押出量は 60 kg/h が上限であった。ペントアップ発生、液の分離もなく 1 時間運転したがトラブル発生はなかった。

【0037】

【比較例 4】

スクリュエメント (A) を 3 個使用し混練ゾーン長さ 60 mm とした以外は実施例 5 と同様にして同様の観察を行った。押出量は 45 kg/h ができる上限であった。ペントアップ発生、液の分離もなく 1 時間運転したがトラブル発生はなかった。

40

【0038】

【実施例 6】

樹脂はポリカボネート (数平均分子量 25000) を 80 重量部、ABS (ゴム量が 22 wt% であり数平均分子量 14 万) を 20 重量部、樹脂 100 重量部に対し液状添加剤 (大八化学社製「CR741」) 30 重量部を押出機途中の液添ノズルから添加し、押出機バレル温度 290 で押出量、ペントアップの有無、液分離有無の確認を行った。第二混練ゾーンのスクリュエメントは、(A) を 3 個使用し混練ゾーン長さ 60 mm とした。押出量は 100 kg/h が上限であった。ペントアップ発生、液の分離もなく 1 時間運転

50

したがトラブル発生はなかった。

【 0 0 3 9 】

【 表 2 】

	第二混練ゾーン		樹脂/液状添加剤	スクリュ回転数 (rpm)	押出量 (kg/h)	ペントアップ	液添加剤 分離	出口樹脂 温度(°C)	Izod (J/m)	伸び (%)
	スクリュ構成	スクリュ長さ(mm)								
実施例1	A×3	60	1.5	PPE/PS/リン酸エステル	300	120	◎	300	59	40
実施例2	A×2	40	1.0	PPE/PS/リン酸エステル	300	90	◎	302	59	40
実施例3	A	20	0.5	PPE/PS/リン酸エステル	300	50	◎	310	54	30
比較例1	B×2	50	1.25	PPE/PS/リン酸エステル	300	50	◎	315	44	30
比較例2	C, B×2, D	80	2.0	PPE/PS/リン酸エステル	300	90	◎	310	44	20
比較例3	C×3, D	80	2.0	PPE/PS/リン酸エステル	300	80	◎	316	39	10
参考例1	A×3	60	1.5	HDPE/ミネラルオイル	300	100	◎	-	-	-
参考例2	A×5	100	2.5	エンジン架橋物/ミネラルオイル	250	60	◎	-	-	-
比較例4	A×3	60	1.5	エンジン架橋物/ミネラルオイル	250	45	◎	-	-	-
実施例6	A×3	60	1.5	PC/ABS/ミネラルオイル	300	100	◎	-	-	-

※ D:スクリュ一外径40mm

【発明の効果】

本発明は、一条切り欠きスクリュ付きの二軸同方向押出処理について、液状添加剤を樹脂に均一に分散し、かつ混練による樹脂の熱劣化を発生させることなく、この押し出しを経て行われるペレット状の樹脂の生産性を向上させることができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明で用いる押出機の概略を示す説明図である。

【図2】実施例及び比較例で用いた押出機の説明図である。

【図3】一条切り欠きスクリュ(A)の説明図である。

【図4】二条切り欠きスクリュ(B)の説明図である。

【図5】ニーディングディスク(C)の説明図である。

【図6】ニーディングディスク(D)の説明図である。

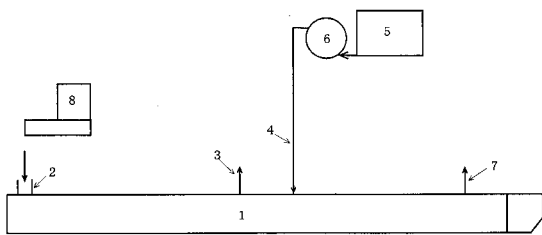
【符号の説明】

- 1 押出機
- 2 メインホッパー
- 3 ベントインサート口
- 4 液添ノズル
- 5 液添用タンク
- 6 液添用ポンプ
- 7 ベントインサート口
- 8 フィーダー

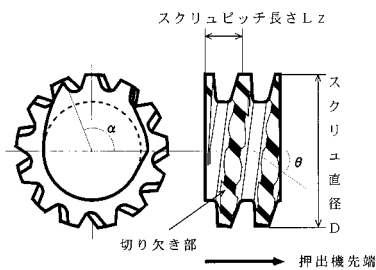
10

20

【図1】

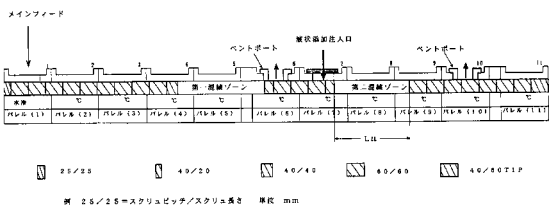


【図3】

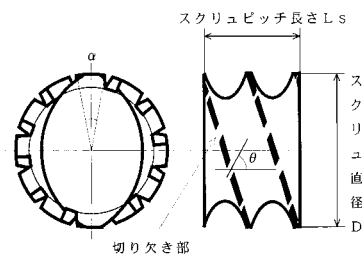


(A) 一条逆ネジ切り欠きスクリュ

【図2】

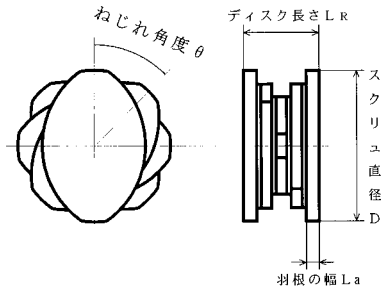


【図4】



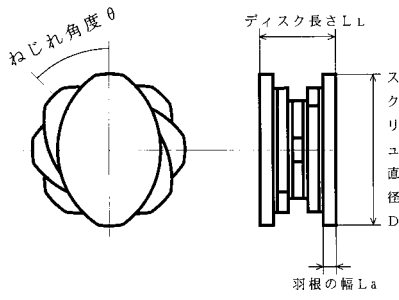
(B) 二条ネジ切り欠きスクリュ

【図5】



(C) ニーディングディスク

【図6】



(D) ニーディングディスク

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-037764(JP,A)
特開平11-188775(JP,A)
特開平10-310647(JP,A)
特開平10-180842(JP,A)
特開平10-180840(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B29C 47/00 - 47/96
B29B 7/00 - 7/94