(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3782186号

(P3782186)

(45)発行日　平成18年6月7日(2006.6.7)　(24)登録日　平成18年3月17日(2006.3.17)

(51)Int.Cl.		F I		
B29B 7/48	(2006.01)	B29B	7/48	
B29B 7/82	(2006.01)	B29B	7/82	
B29B 7/84	(2006.01)	B29B	7/84	
B29C 47/40	(2006.01)	B29C	47/40	Z
B29C 47/64	(2006.01)	B29C	47/64	

請求項の数 4　(全 15 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平9-1021
(22)出願日　平成9年1月8日(1997.1.8)
(65)公開番号　特開平10-193343
(43)公開日　平成10年7月28日(1998.7.28)
審査請求日　平成15年12月11日(2003.12.11)

(73)特許権者　303046314
旭化成ケミカルズ株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号
(74)代理人　100096828
弁理士　渡辺　敬介
(74)代理人　100110870
弁理士　山口　芳広
(72)発明者　竹内　保広
岡山県倉敷市潮通３丁目１３番１　旭化成工業株式会社内
(72)発明者　大田　佳生
岡山県倉敷市潮通３丁目１３番１　旭化成工業株式会社内

審査官　井上　能宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】押出方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ポリフェニレンエーテル粉体状樹脂にモノマー及び／又は過酸化物を溶融混練する２軸押出機であって、固体搬送ゾーンのスクリュ構成が、全体長さＬ／Ｄが４．５～２３の下記スクリュエレメント（Ａ）と、全体長さＬ／Ｄが１．５～９の下記スクリュエレメント（Ｂ）との組み合わせで構成されており、かつ（Ａ）と（Ｂ）の全組み合わせ長さＬ／Ｄが６～３２であり、かつ第１混練ゾーンのスクリュ構成が、ニィーディングディスク長さＬ／Ｄが１以上の下記ニィーディングディスク（Ｄ）を最下流に含む下記ニィーディングディスク（Ｃ）と（Ｄ）の組み合わせで構成されており、かつ第一混練ゾーンの下流側にベント口が１つ以上設けられている２軸押出機を用い、２軸押出機のメインホッパーから、見掛け比重が０．２～０．８又は平均粒径が１～５００μｍのポリフェニレンエーテル粉体状樹脂と、ビニルモノマー及び／又は過酸化物とを供給し、押出機のバレル温度をポリフェニレンエーテル粉体状樹脂のガラス転移点Ｔｇ＋５０℃以上３５０℃以下に設定し、ベント口を真空ベント口にして混練し押し出すことを特徴とする押出方法。

（Ａ）：スクリュフライト角度が１００～１２０度で、かつスクリュリード長さＬ／Ｄが０．９～２．０のスクリュエレメント。

（Ｂ）：スクリュフライト角度が１０～２５度で、かつスクリュリード長さＬ／Ｄが０．９～２．０のスクリュエレメント。

（Ｃ）：ねじれ角度が１５～６５度で、１枚当たりの羽根の幅Ｌａ／Ｄが０．０７～０．５であり、かつニィーディングディスク長さＬ／Ｄが０．４～２．０のニィーディング

ディスク。
（Ｄ）：（Ｃ）のニィーディングディスクの中で、１枚当たりの羽根の幅Ｌａ／Ｄが０．０７～０．１５のニィーディングディスク。
【請求項２】
第一混練ゾーンのニィーディングディスク全体長さＬ／Ｄが２．５～８であることを特徴とする請求項１の押出方法。
【請求項３】
ポリフェニレンエーテル粉体状樹脂にビニルモノマー及び過酸化物を別フィードすることを特徴とする請求項１又は２の押出方法。
【請求項４】
ビニルモノマーが無水マレイン酸であることを特徴とする請求項１～３のいずれか１項に記載の押出方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、特に粉体状樹脂にモノマーや過酸化物を添加し、高反応かつ高生産性で溶融・混練して押し出すのに適した押出機を用いた押出方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
一般に、粉体状樹脂は、それ単独で又は粉体状強化材及び／又はペレット状樹脂が加えられて、押出機を通して造粒された後、成形加工機による製品の生産に供されている。
【０００３】
ところで、粉体状樹脂は、ペレット状樹脂に比して押出機のスクリュへの食い込みが悪い特性を有する。粉体状樹脂は、見掛け比重が小さいほど、また平均粒径が小さいほど、押出機のスクリュへの食い込みが悪くなり、造粒物の生産性が低下する。また、同様に粉体状強化材及び／又はペレット状樹脂の粉体状樹脂との同時供給時も造粒物の生産性が低下する。このような粉体状樹脂単独又はこれと粉体状強化材及び／又はペレット状樹脂の混合物の押出技術は成形加工上重要な技術ではあるが、これまでに公表された技術は少ない。
【０００４】
従来、粉体の押出技術については、次のようなものが知られている。
【０００５】
（１）ドイツのワーナー・アンド・フライドラー社の技術資料には、粉体状樹脂を押し出す時には、押出機の第１混練ゾーンのスクリュ構成を、本発明における（Ｃ）の範疇に入るものだけとすることが開示されている。
【０００６】
（２）特公平２－１６５０号公報には、ベント口を１つ以上設けることと、第一混練ゾーンにおいて圧縮せずに混練押出をすることが開示されている。
【０００７】
（３）「成形加工シンポジア、９４・Ｃ２１１」には、逆送りスクリュに、本発明における（Ｃ）の範疇に入るものを種々組み合わせることで、第１混練ゾーンのスクリュ構成を変えて、ポリプロピレンパウダーの可塑化ゾーンにおける可塑化挙動を検討した結果が開示されている。
【０００８】
（４）９６年６月発表の「成形加工学会９６年・年次大会・Ｂ２１１」では、固体搬送ゾーンのスクリュ構成を、スクリュ長さＬ／Ｄが約５の本発明における（Ａ）の範疇に入るスクリュエレメントと、スクリュ長さＬ／Ｄが約１の本発明における（Ｂ）の範疇に入るスクリュエレメントとで構成し、第一混練ゾーンのスクリュ構成を、本発明における（Ｃ）の範疇に入るニィーディングディスクライトと、最下流に配置されたニュートラルとで構成した押出機を用い、ポリプロピレンとタルクの押出量と回転数、あるいは、タルクの

粒径及び量比について検討している。しかし、スクリュ構成を変えたときの押出量の変化については検討していない。また、ベント位置、個数については、第一混練ゾーンの直後のベントは大気開放であり、第二混練ゾーンのベントは真空ベントである。

【０００９】

また、パウダー樹脂に無水マレイン酸、スチレン等のモノマーを分散させる先行技術については、次のようなものが知られている。

【００１０】

（５）ポリフェニレンエーテル樹脂に無水マレイン酸をグラフト反応させることについては、特開昭５９－５９７２４号公報、特開昭６２－５００４５６号公報、アメリカ特許第４６５４４０５号明細書等に開示されている。

【００１１】

（６）スチレンモノマーをポリフェニレンエーテルパウダー状樹脂にグラフトさせることについては、特開昭５２－１４２７９９号公報等に開示されている。

【００１２】

【発明が解決しようとする課題】

上記（５）、（６）の先行技術では、装置に関して具体的技術開示がない。本発明者等の研究によれば装置及びその利用のし方によって反応率、生産量が異なる。

【００１３】

上記（１）、（２）のスクリュ構成の場合、樹脂圧力が上がらないので、押出量は向上するが、混練力が不足して反応率が低下したり、ベントアップが発生しやすい。

【００１４】

上記（３）のスクリュ構成では、逆送りスクリュによりガス化したモノマーがバックフローするので生産性が極端に下がる。

【００１５】

上記（４）のスクリュ構成では、ニュートラルによりガス化したモノマーがバックフローするので押出量低下し、反応率も低下する。

【００１６】

本発明は、特にパウダー状樹脂の押出処理について、未溶融樹脂の混入やベントアップ等のトラブルを発生させることなく、押出効率を向上させ、かつモノマーや過酸化物をパウダー状樹脂に高反応させ、この押し出しを経て行われるペレット状樹脂等の生産性を向上させることを目的とする。

【００１７】

【課題を解決するための手段】

このために本発明では、ポリフェニレンエーテル粉体状樹脂にモノマー及び／又は過酸化物を溶融混練する２軸押出機であって、固体搬送ゾーンのスクリュ構成が、全体長さＬ／Ｄが４．５～２３の下記スクリュエレメント（Ａ）と、全体長さＬ／Ｄが１．５～９の下記スクリュエレメント（Ｂ）との組み合わせで構成されており、かつ（Ａ）と（Ｂ）の全組み合わせ長さＬ／Ｄが６～３２であり、かつ第１混練ゾーンのスクリュ構成が、ニィーディングディスク長さＬ／Ｄが１以上の下記ニィーディングディスク（Ｄ）を最下流に含む下記ニィーディングディスク（Ｃ）と（Ｄ）の組み合わせで構成されており、かつ第一混練ゾーンの下流側にベント口が１つ以上設けられている２軸押出機を用い、２軸押出機のメインホッパーから、見掛け比重が０．２～０．８又は平均粒径が１～５００μｍのポリフェニレンエーテル粉体状樹脂と、ビニルモノマー及び／又は過酸化物とを供給し、押出機のバレル温度をポリフェニレンエーテル粉体状樹脂のガラス転移点Ｔｇ＋５０℃以上３５０℃以下に設定し、ベント口を真空ベント口にして混練し押し出すことを特徴とする押出方法としているものである。

【００１８】

（Ａ）：スクリュフライトの角度が１００～１２０度で、かつスクリュリード長さＬ／Ｄが０．９～２．０のスクリュエレメント。

【００１９】

（Ｂ）：スクリュフライトの角度が１０～２５度で、かつスクリュリード長さＬ／Ｄが０．９～２．０のスクリュエレメント。

【００２０】

（Ｃ）：ねじれ角度が１５～６５度で、１枚当たりの羽根の幅Ｌａ／Ｄが０．０７～０．５であり、かつニィーディングディスク長さＬ／Ｄが０．４～２．０のニィーディングディスク。

【００２１】

（Ｄ）：（Ｃ）のニィーディングディスクの中で、１枚当たりの羽根の幅Ｌａ／Ｄが０．０７～０．１５のニィーディングディスク。

【００２３】

【発明の実施の形態】

本押出機１は、図１に概略が示されているようなもので、図１中、２はメインホッパー、４はベント口、５は液添ノズル、６はサイドフィーダー、７は液添用タンク、８は液添用ノズル、９及び１０はフィーダーである。

【００２４】

本押出機１は、粉体状樹脂に対する十分な搬送力が得られるよう、２軸回転押出機であり、同方向回転式でも逆方向回転式でもよいが、一般的には同方向回転式である。

【００２５】

本粉体用押出機１は、一般的にはペレット状樹脂を得るのに用いられるが、本発明はこれに限定されるものではなく、シート若しくはフィルム成形ができるものであってもよい。例えば、ワーナー・アンド・フライドラー社のＺＳＫシリーズ、東芝機械社製のＴＥＭシリーズ、日本製鋼社製のＴＥＸシリーズ等の第一混練ゾーンにおけるスクリュ構成を改良することによって本発明の粉体用押出機を得ることができる。

【００２６】

本押出機１の長さは、そのＬ／Ｄ（Ｌ＝長さ、Ｄ＝スクリュ直径）が１０～６０となる長さであることが好ましい。Ｌ／Ｄが１０未満では脱気やサイドフィードがしにくく、Ｌ／Ｄが６０を超えると、樹脂の滞留時間が長くなって樹脂の劣化を生じやすくなる。尚、本明細書においてＬとＤは総称的に長さと直径を表わし、例えばスクリュリード長さＬ／Ｄは、Ｌがスクリュリード長さ、Ｄがスクリュ直径である時のＬ／Ｄを意味する。

【００２７】

本発明においては、特に固体搬送ゾーンのスクリュ構成と第一混練ゾーンのスクリュ構成に大きな特徴を有するものである。この固体搬送ゾーンは、図１に示されるメインホッパーから供給される粉体状樹脂と、ビニルモノマー及び／又は過酸化物との混合物を第一混練ゾーンに搬送する。第一混練ゾーンは、搬送された粉体状樹脂と、ビニルモノマー及び／又は過酸化物との混合物を最初に混練する領域で、本押出機１の長さにもよるが、メインホッパー２が設けられているバレル中心位置から、本押出機の長さＬ／Ｄが６．０～３２．０の範囲であることが好ましい。

【００２８】

本発明における固体搬送練ゾーンのスクリュ構成は、後述するスクリュエレメント（Ａ）と、スクリュエレメント（Ｂ）とから構成されている。

【００２９】

本発明で用いるスクリュエレメント（Ａ）は、図２に示されるように、通常１条ネジと呼ばれているものである。スクリュエレメント（Ａ）のスクリュリード長さＬ／Ｄは、０．９～２．０であることが必要である。Ｌ／Ｄが０．９未満であると搬送能力が低下し、Ｌ／Ｄが２．０を超えると搬送能力が大き過ぎて、サージング等のトラブルの原因となる。

【００３０】

スクリュエレメント（Ａ）のスクリュフライト角度αは１００～１２０度であることが必要である。スクリュフライト角度αが１２０度を超えると、スクリュの空間面積が減少し、搬送能力が低下する。スクリュフライト角度αが１００度未満であると、スクリュ空間断面積は増加し、搬送能力は増加するが、空間面積が大きくなり過ぎ、スクリュシャフト

とスクリュの谷部の肉厚が薄くなり過ぎ、機械的強度が低下する。

【００３１】

スクリュエレメント（Ａ）を組む全体長さＬ／Ｄは４．５～２３であることが必要である。Ｌ／Ｄが４．５未満であると搬送能力とトルクの安定性が得られない。また、Ｌ／Ｄが２３を超えてもそれ以上の搬送能力の向上は望めない。

【００３２】

本発明で用いるスクリュエレメント（Ｂ）は、図３に示されるように、通常２条ネジと呼ばれているものである。スクリュエレメント（Ｂ）のスクリュリード長さＬ／Ｄは、０．９～２．０であることが必要である。Ｌ／Ｄが０．９未満であると搬送能力が低下し、Ｌ／Ｄが２．０を超えると搬送能力が大き過ぎて、サージング等のトラブルの原因となる。

【００３３】

スクリュエレメント（Ｂ）のスクリュフライト角度αは１０～２５度であることが必要である。スクリュフライト角度αが２５度を超えると、スクリュの空間面積が減少し、搬送能力が低下する。スクリュフライト角度αが１０度未満であると、スクリュの空間面積は増加し、搬送能力は増加するが、空間面積が大きくなり過ぎ、スクリュシャフトとスクリュの谷部の肉厚が薄くなり過ぎ、機械的強度が低下する。

【００３４】

スクリュエレメント（Ｂ）を組む全体長さＬ／Ｄは１．５～９であることが必要である。Ｌ／Ｄが１．５未満であると搬送能力の向上が得られない。また、Ｌ／Ｄが９を超えてもそれ以上の搬送能力の向上は望めない。

【００３５】

本発明で用いるスクリュエレメント（Ａ）と（Ｂ）の全組み合わせ長さＬ／Ｄは、６．０～３２であることが必要である。Ｌ／Ｄが６．０未満であると樹脂によっては搬送能力の向上が得られない。また、Ｌ／Ｄが３２を超えてもそれ以上の搬送能力向上は望めない。

【００３６】

尚、スクリュエレメント（Ａ）と（Ｂ）の間には、スペースリング又は（Ａ）と（Ｂ）を繋ぐスクリュエレメントを設置するが、スクリュエレメント（Ａ）と（Ｂ）の全組み合わせ長さには、スペースリングや繋ぎのスクリュエレメントの長さは算入しないものとする。

【００３７】

本発明における固体搬送ゾーンのスクリュ構成は、上記のスクリュエレメント（Ａ）の１種以上と、前記スクリュエレメント（Ｂ）の１種以上とを組み合わせたものである。この組み合わせによって、搬送能力の向上とトルク変動の安定化が得られ、押出効率を向上させることができる。

【００３８】

本粉体用押出機１の第一混練ゾーンは、１種以上かつ１個以上のニィーディングディスク（Ｃ）と（Ｄ）の組み合わせで構成されているものである。

【００３９】

本発明で用いるニィーディングディスク（Ｃ）は、図４に示されるニィーディングディスクの羽根３のねじれ角度βを１５～６５度としたものである（ニィーディングライト）。一般的には羽根３のねじれ角度βを３０度、４５度又は６０度とし、かつ羽根３の枚数は２枚以上とすることが好ましい。ニィーディングディスク（Ｃ）のニィーディングディスク長さＬ／Ｄは０．４～２．０であることが必要である。Ｌ／Ｄが２．０を超えると強い剪断力が発生し、樹脂の劣化とスクリュパーツの破壊の原因となり、Ｌ／Ｄが０．４未満であるとスクリュの機械的強度が弱くなる。また、ニィーディングディスク（Ｃ）は、１枚当たりの羽根３の幅Ｌａ／Ｄが０．０７～０．５であることが必要である。

【００４０】

本発明において、第一混練ゾーンのニィーディングディスク構成は、最下流側に、ニィーディングディスク（Ｃ）の中で、１枚当たりの羽根３の幅Ｌａ／Ｄが０．０７～０．１５

のニィーディングディスク（Ｄ）を、１以上のニィーディングディスク長さＬ／Ｄで設けられた構成である。

【００４１】

１枚当たりの羽根３の幅Ｌａ／Ｄは、簡便的に、（ニィーディングディスク長さ）／（羽根枚数×スクリュ外径）によって求めることができる。

【００４２】

上記１枚当たりの羽根３の幅Ｌａ／Ｄが０．０７～０．１５のニィーディングディスク（Ｄ）が混練ゾーンの最下流に設置することにより、第一混練ゾーンの最下流の充満率が上がり、第一混練ゾーンからの樹脂のショートパスが防止され、充満時の最大圧力が低くても十分な混練性能が得られる。１枚当たりの羽根３の幅Ｌａ／Ｄが０．１５を超えるニィーディングディスクでは、充満率が上がらず、混練性能の向上が望めず、１枚当たりの羽根３の幅Ｌａ／Ｄが０．０７未満であると、羽根３が機械強度不足になって実用性が失われる。

【００４３】

本発明における第一混練ゾーンは、上記ニィーディングディスク（Ｃ）の１種以上かつ１個以上と、ニィーディングディスク長さＬ／Ｄが１以上で最下流側に設けられた前記ニィーディングディスク（Ｄ）とを備えているものである。この組み合わせによって、適度な混練力と、適度な樹脂圧力とが得られ、未溶融樹脂の混入やベントアップ等のトラブルを発生させることなく押出効率を向上させることができる。

【００４４】

第一混練ゾーンにおけるニィーディングディスク（Ｃ）と（Ｄ）の組み合わせのスクリュ構成部分の長さは、このスクリュ構成部のＬ／Ｄ（Ｌ＝長さ、Ｄ＝スクリュ直径）が２．５～８となる範囲であることが好ましい。これが小さ過ぎると、粉体状樹脂がの溶融が不十分となりやすく、またベントアップしやすくなる。逆に大き過ぎると、樹脂温度が高くなり、樹脂が劣化しやすくなる。

【００４５】

第一混練ゾーンの下流側に、第二，第三，…の混練ゾーンを設けることができるのも、通常の押出機と同様である。特に、図１に示されるような液添ノズル５やサイドフィーダー６を設ける場合、従来と同様にその下流側に混練ゾーンを設けるのが通常である。この第二以降の混練ゾーンにおいては、逆送りスクリュ、ニィーディングライト、羽根３（図４参照）のねじれ角度βが１００～１７０度のニィーディングディスク（ニィーディングレフト）、羽根３ねじれ角度βが８０～１００度のもの、好ましくは羽根３が２枚以上でかつねじれ角度βが９０度のニィーディングディスク（ニュートラル）、羽根３のねじれ角度βが－１０～１０度のも、好ましくは羽根３枚が」１枚でかつねじれ角度βが０度または１８０度（ワイド）、羽根３のねじれ角度βが２５度未満のニィーディングディスク、スクリュの山の部分を切り欠いたミキシングスクリュ（順送り２条ネジ切り欠き型ミキシングスクリュ又は逆送り１条切り欠き型ミキシングスクリュ等）、ニィーディングディスク（Ｃ）、シールリングなどを任意に１種又は２種以上選択して用いることができる。更に、本押出機１は、一般の押出機と同様に、第一混練ゾーンの下流側に、ベント口４、液添ノズル５及び／又はサイドフィダー６を設置することができる。

【００４６】

ベント口４は１つ以上設けることができ、その向きは上向き、横向きのいずれでもよい。液添に際しては、添加する液の粘度に応じて加熱することができ、液添用タンク７から液を供給する液添用ポンプ８としては、プランジャーポンプ、ギヤポンプのいずれを用いてもよい。また、フィーダー９，１０としては、容量式、重量式いずれでもよいが、一般的には重量式の方が好ましい。

【００４７】

本押出機１は、特に見掛け比重０．２～０．８及び／又は平均粒径１～５００μｍの粉体（粉体状樹脂）に対して有効である。ここで言う見掛け比重は、ＪＩＳ・Ｋ６９１１に示される方法で測定した値をいう。また、平均粒径は、大粒径の場合（５０μｍ以上の場合

）にはＪＩＳ・Ｚ８８０１により、微小粒径の場合（５０μｍ未満の場合）にはコールカウンター測定器で測定される値である。

【００４８】

粉体状樹脂の種類は特に限定されないが、具体例としては、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンエーテルとアルケニル系樹脂のブレンド物、ポリカーボネイト、ポリオレフィン系樹脂（高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体等）、ホモポリオキシメチレン、コポリマーポリオキシメチレン、ポリフェニレンスルニド、アクリロニトリル、ブタジェン・スチレン共重合体、シンジオタクチックポリスチレン等を挙げることができる。本発明は、この中でも、ポリフェニレンエーテル又は、ポリフェニレンエーテルとアルケニル系樹脂のブレンド物に対して有効である。即ち、ポリフェニレンエーテルは、ポリフェニレンエーテルに含有される揮発分を除去する必要があるので、押出量を上げると混練不足を招き、揮発分が増加する。本発明によって、揮発分を低下させるには、ポリフェニレンエーテルを完全溶融させ、脱気効率を向上させ、揮発分を低下させることができる。

【００４９】

上記の内、アルケニル系樹脂とは、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、ストレン、α－メチルスチレン、α－エチルスチレン、α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－ブロモスチレン、ジクロルスチレン、ジブロモスチレン、トリクロルスチレン、トリブ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。

【００５０】

本押出機は、上記のような粉体状樹脂と、ビニルモノマー及び／又は過酸化物を混合混練して押し出すのに適している。このビニルモノマーとは、例えば無水マレイン酸、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等である。また、過酸化物とは、例えば２，５－ジ－メチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、２，５－ジ－メチル－２，５－ジ（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン－３、ジ－ｔ－ブチル　パーオキサイド等である。

【００５１】

上記のような粉体状樹脂を本押出機１のメインホッパー２から投入して溶融・混練して押し出すに際しては、押出機バレル温度を、当該粉体状樹脂のガラス転移点Ｔｇ＋５０℃以上３５０℃以下に設定して行うことが必要である。このバレル温度が低過ぎると、樹脂の溶融・混練状態が悪くなりやすいのと共に生産性も低く、逆に高過ぎると樹脂が劣化しやすくなる。

【００５２】

上記のような本押出機１で溶融・混練して押し出すに際し、他の付加的成分を加えることもできる。例えば酸化防止剤、耐光性改良剤、ポリオレフィン用造角剤、スリップ剤、各種着色剤、帯電防止剤、離型剤、を１種又は２種以上添加するこができる。これらは、粉体状樹脂と共にメインホッパー２から投入しても、サイドフィーダー６から投入してもよい。

【００５３】

サイドフィダー６を有する本押出機において、サイドフィーダー６から供給する材料としては、例えば、ポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン、スチレン－ブタジェン共重合体及びその水素添加物、ナイロン６、ナイロン６６、芳香族ポリアミド等の樹脂１種又は２種以上、タルク、マイカ、ガラスビーズ等のフィラー１種又は２種以上、ガラス繊維、炭素繊維、ケプラー繊維、ステンレス繊維、銅繊維等のファイバーの１種又は２種以上を挙げることができる。

【００５４】

液添ノズル５を有する本押出機において、液添ノズル５から供給する液体としては、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（メチルフェノキシン）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、これらは同時に１種又は２種以上を用いることができる。

【００５５】

また本発明におけるキガ状態とは、一定量の樹脂をフィードしスクリュに充満させない空腹状態を言う。

【００５６】

【実施例】

まず、以下に述べる実施例及び比較例の第一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の種類の欄に示される「Ａ」はスクリュエレメント（Ａ）、「Ｂ」はスクリュエレメント（Ｂ）、「Ｃ」はニィーディングディスク（Ｃ）、「Ｄ」はニィーディングディスク（Ｄ）を夫々意味する。

【００５７】

【表１】

記号	種類	スクリュ長さ	角度・羽根幅
1SC	A	60mm	角度＝110.6度
2SC	B	60mm	角度＝20.6度
R60	C	60mm	羽根幅＝0.3
R40	C	40mm	羽根幅＝0.2
R20	D	20mm	羽根幅＝0.1

【００５８】

押出機としては、図５に示されるような２軸同方向押出機（ワーナー・アンド・フライドラー社製「ＺＳＫ－４０」、Ｌ／Ｄ＝４６、バレル数１１バレル）をベースとして、主として固体搬送ゾーン、第一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。

【００５９】

還元粘度０．４４、Ｔｇ＝２２０℃（測定はＤＳＣ法）、見掛け比重０．６９４、平均粒径２３．１μｍの粉体状樹脂（ポリフェニレンエーテル：ＰＰＥ）を重量式フィーダーに入れ、無水マレイン酸を重量式フィーダーに入れ、過酸化物（日本油脂社製「パーヘキサ２５Ｂ」）は定量ポンプで各々別フィードし、押出量、ベントアップの有無、モノマーの反応率を観察した。尚、添加量は粉体状樹脂１００重量部に対し、無水マレイン酸を１．５重量部、過酸化物を０．５重量部とした。

【００６０】

実施例１～７及び比較例１～８は、特に断り書きがない限り、下記条件下で押し出しを行った。尚、比較例１，２，５については第一混練下流ベント、比較例７ではスクリュ回転

数、比較例８ではバレル温度を後述のように変更して行った。

【００６１】

第一混練ゾーンのニィーディングディスクの最上流の位置は、固体搬送ゾーンの長さＬ／Ｄの全長さである。スクリュエレメント（Ａ）とスクリュエレメント（Ｂ）の組み合わせにおいては、（Ａ）と（Ｂ）の間に（Ａ）と（Ｂ）の繋ぎのスクリュエレメント（長さＬ／Ｄ＝０．５）を入れた。各バレルの温度は、特に断り書きがないものについては、図５に示されるように、バレル（１）を５０℃、バレル（２）～（１１）を３００℃とした。スクリュ回転も特に断り書きがない限り２９５ｒｐｍである。ベントも特に断り書きがない限り真空ベントとした。真空ベント圧力は、５０ｍｍＨｇとした。

【００６２】

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

【００６３】

反応率は、押出後の樹脂中のにモノマーグラフト率から求めた値をモノマー添加量で割った値である。

【００６４】

無水マレイン酸のグラフト率は、押出後のペレット１ｇをクロロホルム２５ｍｌで溶解し、このクロロホルム溶液を５００ｍｌのエタノール溶液に再沈させ、濾過する。再沈ポリマー０．２ｇをクロロホルム１０ｍｌに溶解させ、キャストフィルムを作り、赤外分光測定機で、無水マレインに由来する－CO_2－構造の存在を１７００$^{-1}$～１８００$^{-1}$吸収ピークの解析により求めた。

【００６５】

残モノマーは、押出後のペレット中のトータルモノマー率からモノマーグラフト率を引きモノマー添加量で割った値である。

【００６６】

無水マレイン酸のトータルモノマー率は、押出後のペレット０．２ｇをクロロホルム１０ｍｌに溶解させ、キャストフィルムを作り、赤外分光測定機で、無水マレインに由来する－CO_2－構造の存在を１７００$^{-1}$～１８００$^{-1}$吸収ピークの解析により求めた。

【００６７】

実施例１

固体搬送ゾーンは、スクリュエレメント（Ａ）をＬ／Ｄ＝４．５（１ＳＣ×３）とスクリュエレメント（Ｂ）をＬ／Ｄ＝１．５（２ＳＣ×１）で組み合わせ、第一混練ゾーンのスクリュ構成はＲ６０，Ｒ４０，Ｒ２０，Ｒ２０とした。

【００６８】

押出量は、８７ｋｇ／ｈであった。この押出量で１時間運転したところ、ベントアップは無し、反応率は５５％、残モノマーは７％であった。

【００６９】

比較例１

実施例１と同じスクリュ構成でベントを大気解放とした。

【００７０】

押出量は、８７ｋｇ／ｈであった。この押出量で１時間運転したところ、ベントアップは無かったが、反応率は４９％、残モノマーは３０％で、実施例１に比して残モノマーが多くなった。

【００７１】

比較例２

固体搬送ゾーンのＬ／Ｄとスクリュ構成は実施例１と同じとし、第一混練ゾーンのスクリュ構成をＲ６０，Ｒ４０，Ｒ２０とし、ベントを大気解放とした。

【００７２】

押出量は、８８ｋｇ／ｈであった。この押出量で１時間運転したところ、ベントアップは無かったが、反応率は２８％、残モノマーは４０％で、実施例１に比して反応率が低く、

残モノマーが多くなった。
【００７３】
比較例３
固体搬送ゾーンのＬ／Ｄとスクリュ構成は実施例１と同じとし、第一混練ゾーンのスクリュ構成をＲ６０，Ｒ４０，Ｒ２０，４０Ｎとした。
【００７４】
押出量は６０ｋｇ／ｈで、実施例１に比して押出量がかなり低くなった。この押出量で１時間運転したところ、ベントアップは無し、反応率は５１％、残モノマーは６％であった。
【００７５】
比較例４
固体搬送ゾーンのＬ／Ｄとスクリュ構成は実施例１と同じとし、第一混練ゾーンのスクリュ構成をＲ６０，Ｒ４０，Ｒ２０，２０Ｌとした。
【００７６】
押出量は３５ｋｇ／ｈで、実施例１に比して押出量がかなり低くなった。この押出量で１時間運転したところ、ベントアップは無し、反応率は５７％、残モノマーは５％であった。
【００７７】
比較例５
固体搬送ゾーンのＬ／Ｄとスクリュ構成、及び第一混練ゾーンのスクリュ構成を実施例１と同じとし、ベントを閉めた。
【００７８】
押出量は３０ｋｇ／ｈで、実施例１に比して押出量がかなり低くなった。この押出量で１時間運転したところ、ベントアップは無し、反応率は５７％、残モノマーは８％であった。
【００７９】
比較例６
固体搬送ゾーンのＬ／Ｄは実施例１と同じとし、スクリュエレメント（Ｂ）をＬ／Ｄ＝６．０（２ＳＣ×４）、第一混練ゾーンのスクリュ構成は実施例１と同じとした。
【００８０】
押出量は６８ｋｇ／ｈで、実施例１に比して押出量がかなり低くなった。この押出量で１時間運転したところ、ベントアップは無し、反応率は５３％、残モノマーは７％であった。
【００８１】
比較例７
固体搬送ゾーンは、スクリュエレメント（Ａ）をＬ／Ｄ＝３．０（１ＳＣ×２）とスクリュエレメント（Ｂ）をＬ／Ｄ＝１．５（２ＳＣ×１）とで組み合わせ、第一混練ゾーンのスクリュ構成はＲ６０，Ｒ４０，Ｒ２０，Ｒ２０とした。
【００８２】
押出量は、６０ｋｇ／ｈで、実施例１より押出量がかなり低くなった。この押出量で１時間運転したところ、ベントアップは無し、反応率は５１％、残モノマーは７％であった。
【００８３】
実施例２
固体搬送ゾーンは、スクリュエレメント（Ａ）をＬ／Ｄ＝７．５（１ＳＣ×５）とスクリュエレメント（Ｂ）をＬ／Ｄ＝１．５（２ＳＣ×１）とで組み合わせ、第一混練ゾーンのスクリュ構成はＲ６０，Ｒ４０，Ｒ２０，Ｒ２０とした。
【００８４】
押出量は８９ｋｇ／ｈであった。この押出量で１時間運転したところ、ベントアップは無し、反応率は５２％、残モノマーは７％で、実施例１と同等の押出量、反応率、残モノマーとなった。

【００８５】
実施例３
固体搬送ゾーンは、スクリュエレメント（Ａ）をＬ／Ｄ＝７．５（１ＳＣ×５）とスクリュエレメント（Ｂ）をＬ／Ｄ＝４．５（２ＳＣ×３）とで組み合わせ、第一混練ゾーンのスクリュ構成は、Ｒ６０，Ｒ４０，Ｒ２０，Ｒ２０とした。
【００８６】
押出量は８９ｋｇ／ｈであった。この押出量で１時間運転したところ、ベントアップは無し、反応率は５３％、残モノマーは７％で、実施例１と同等の押出量、反応率、残モノマーとなった。
【００８７】
実施例４
固体搬送ゾーンは、スクリュエレメント（Ａ）をＬ／Ｄ＝１０．５（１ＳＣ×７）とスクリュエレメント（Ｂ）をＬ／Ｄ＝４．５（２ＳＣ×３）とで組み合わせ、第一混練ゾーンのスクリュ構成は、Ｒ６０，Ｒ４０，Ｒ２０，Ｒ２０とした。
【００８８】
押出量は８８ｋｇ／ｈであった。この押出量で１時間運転したところ、ベントアップは無し、反応率は５５％、残モノマーは８％で、実施例１と同等の押出量、反応率、残モノマーとなった。
【００９１】
実施例５
体搬送ゾーンは、スクリュエレメント（Ａ）をＬ／Ｄ＝１０．５（１ＳＣ×７）とスクリュエレメント（Ｂ）をＬ／Ｄ＝６．０（２ＳＣ×４）とで組み合わせ、第一混練ゾーンのスクリュ構成は、Ｒ６０，Ｒ４０，Ｒ２０，Ｒ２０とした。
【００９２】
押出量は９０ｋｇ／ｈであった。この押出量で１時間運転したところ、ベントアップは無し、反応率は５７％、残モノマーは６％で、押出量が実施例１よりやや多くなった。
【００９３】
実施例６
固体搬送ゾーンのＬ／Ｄ、スクリュ構成、及び第一混練ゾーンのスクリュ構成は実施例５と同じとし、押出機スクリュ回転数を２５０ｒｐｍとした。
【００９４】
押出量は８０ｋｇ／ｈであった。この押出量で１時間運転したところ、ベントアップは無し、反応率は５３％、残モノマーは５％で、実施例１と比して押出量がやや低くなった。
【００９５】
比較例８
固体搬送ゾーンのＬ／Ｄ、スクリュ構成、及び第一混練ゾーンのスクリュ構成、実施例６と同じとし、押出機バレル（２），（３），（４）の温度を２００℃とした。
【００９６】
押出量は３０ｋｇ／ｈで、実施例１より押出量がかなり低くなった。この押出量で１時間運転したところ、ベントアップは無し、反応率は５５％、残モノマーは５％であった。
【００９７】
【表２】

	固体搬送ゾーンL／D		第一混練ゾーン	ベント	反応率 %	押出量 kg／H	残モノマー %
	(A)	(B)					
実施例1	4.5	1.5	R60，R40，R20，R20	50mmHg	55	87	7
比較例1	4.5	1.5	R60，R40，R20，R20	大気	49	87	30
比較例2	4.5	1.5	R60，R40，R20	大気	28	88	40
比較例3	4.5	1.5	R60，R40，R20，40N	50mmHg	51	60	6
比較例4	4.5	1.5	R60，R40，R20，20L	50mmHg	57	35	5
比較例5	4.5	1.5	R60，R40，R20，R20	閉	57	30	8
比較例6	−	6.0	R60，R40，R20，R20	50mmHg	53	68	7
比較例7	3.0	1.5	R60，R40，R20，R20	50mmHg	51	60	7
実施例2	7.5	1.5	R60，R40，R20，R20	50mmHg	52	89	7
実施例3	7.5	4.5	R60，R40，R20，R20	50mmHg	53	89	7
実施例4	10.5	4.5	R60，R40，R20，R20	50mmHg	55	88	8
実施例5	10.5	6.0	R60，R40，R20，R20	50mmHg	57	90	6
実施例6	10.5	6.0	R60，R40，R20，R20	50mmHg	53	注1) 80	5
比較例8	10.5	6.0	R60，R40，R20，R20	50mmHg	55	注2) 30	5

注1)：スクリュ回転＝250rpm　　注2)：固体搬送ゾーンのバレル (2)、(3)、(4) 温度＝200℃

【００９８】

【発明の効果】

本発明は、以上説明した通りのものであり、粉体用押出処理について、反応効率を向上させ残モノマーの除去等のトラブルを発生させることなく、押出効率を向上させ、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】本発明に係る押出機の概略を示す説明図である。

【図２】スクリュエレメント（Ａ）の説明図である。

【図３】スクリュエレメント（Ｂ）の説明図である。

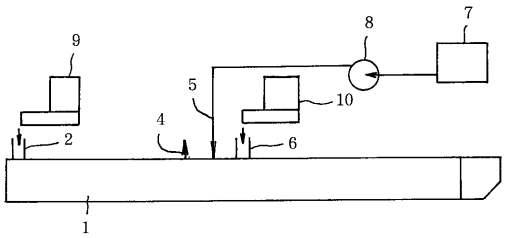
【図４】ニィーディングディスク（Ｃ）及び（Ｄ）の説明図である。

【図５】実施例及び比較例で用いた押出機の説明図である。

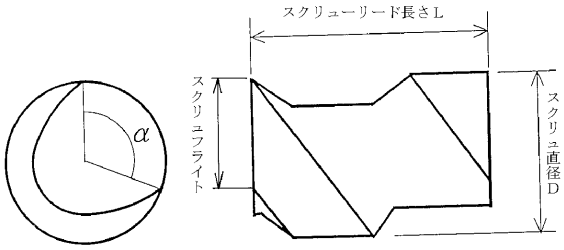
【符号の説明】

１　押出機
２　メインポッパー
３　羽根
４　ベント口
５　液添ノズル
６　サイドフィーダー
７　液添用タンク
８　液添用ポンプ
９，１０　フィーダー

【図１】

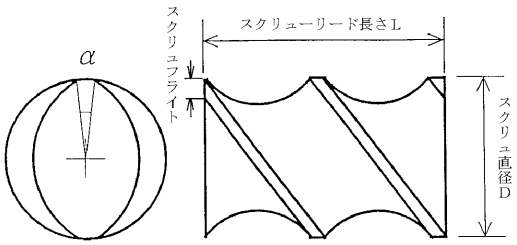


【図２】



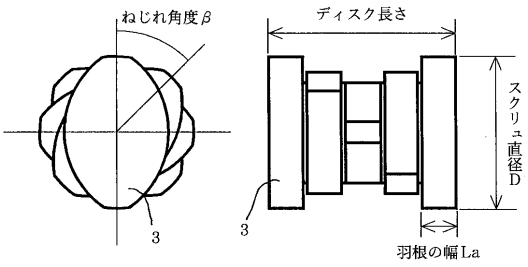
（Ａ）のスクリュエレメント

【図３】



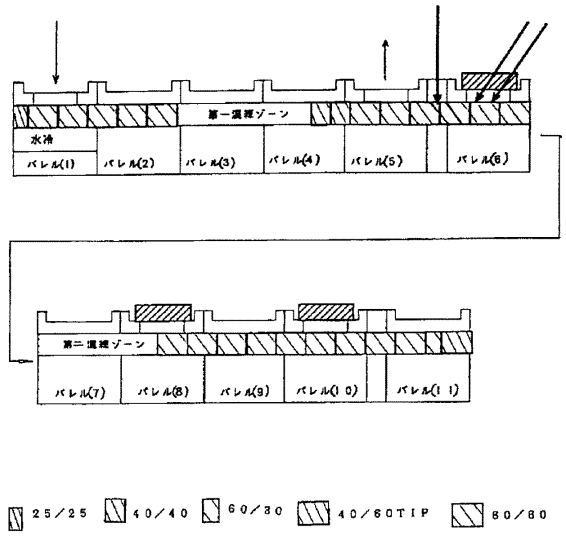
（Ｂ）のスクリュエレメント

【図４】



ニィーディングディスク

【図５】



スクリュピッチ／スクリュ長さ

単位ｍｍ

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI	
C08K	***5/09***	***(2006.01)***	C08K	5/09
C08K	***5/14***	***(2006.01)***	C08K	5/14
C08L	***71/12***	***(2006.01)***	C08L	71/12
B29K	*71/00*	*(2006.01)*	B29K	71:00

(56)参考文献 特開平08－001665（JP，A）
特開平07－214547（JP，A）
特開昭51－069563（JP，A）
特開平01－157806（JP，A）
特開平10－024483（JP，A）

(58)調査した分野(Int.Cl.，DB名)

B29B 7/00-11/14
B29C 47/00-47/96
C08K 3/00-13/08
C08L 1/00-101/14