

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6328586号
(P6328586)

(45) 発行日 平成30年5月23日 (2018. 5. 23)

(24) 登録日 平成30年4月27日 (2018. 4. 27)

(51) Int. Cl.

F 1

B 2 9 B 7/48 (2006. 01)
B 2 9 C 47/40 (2006. 01)
B 2 9 B 9/06 (2006. 01)
C 0 8 L 69/00 (2006. 01)
C 0 8 L 27/18 (2006. 01)

B 2 9 B 7/48
 B 2 9 C 47/40 A
 B 2 9 B 9/06
 C 0 8 L 69/00
 C 0 8 L 27/18

請求項の数 3 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2015-85096 (P2015-85096)
 (22) 出願日 平成27年4月17日 (2015. 4. 17)
 (65) 公開番号 特開2016-107611 (P2016-107611A)
 (43) 公開日 平成28年6月20日 (2016. 6. 20)
 審査請求日 平成28年11月28日 (2016. 11. 28)
 (31) 優先権主張番号 特願2014-247825 (P2014-247825)
 (32) 優先日 平成26年12月8日 (2014. 12. 8)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 594137579
 三菱エンジニアリングプラスチックス株式
 会社
 東京都港区東新橋一丁目9番2号
 (74) 代理人 100075177
 弁理士 小野 尚純
 (74) 代理人 100113217
 弁理士 奥貫 佐知子
 (74) 代理人 100186897
 弁理士 平川 さやか
 (72) 発明者 内村 電次
 神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三
 菱エンジニアリングプラスチックス株式会
 社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリカーボネート樹脂 80～97 質量部及びフィブリル形成能を有さないフッ素樹脂 20～3 質量部（ただし、両者の合計は 100 質量部である）を含有するポリカーボネート樹脂組成物を、噛合い型同方向回転二軸スクリュー押出機を用いて製造する方法であって、

a) ポリカーボネート樹脂を前記押出機に供給してスクリューで加熱、混練して溶融化させる第一混練工程、

b) 前記第一混練工程後にフィブリル形成能を有さないフッ素樹脂を供給して、前記フッ素樹脂を分散しながら、分散したフッ素樹脂と溶融化した前記ポリカーボネート樹脂とを 300℃以下の樹脂温度となるようにスクリューで混練させる第二混練工程、

c) 前記第二混練工程後にポリカーボネート樹脂組成物を押出す工程、および、

d) 押し出された前記ポリカーボネート樹脂組成物のストランド状の溶融樹脂を水中冷却してカッティングしペレットを得る工程

を備え、前記噛合い型同方向回転二軸スクリュー押出機のスクリュー回転数が 250 r p m 以下であることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物の製造方法。

【請求項 2】

前記第一混練工程のスクリューが、順送りニーディングディスク、逆送りニーディングディスク、直交ニーディングディスクから選択される 2 種以上のエレメントの組合せで構成されており、第一混練工程のスクリュー長さ L1 が、

10

20

$L1 = 3D \sim 7D$ (D はスクリュー径を示す。)である請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

前記第二混練工程のスクリューが順送りニーディングディスク、逆送りニーディングディスク、直交ニーディングディスク、順送り切欠き型ミキシングスクリュー、逆送り切欠き型ミキシングスクリューから選択されるエレメントを含み、第二混練工程のスクリュー長さ $L2$ が、

$L2 = 0.5D \sim 3D$ (D はスクリュー径を示す。)である請求項1または2に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法に関し、詳しくは、フィブリル形成能を有さないフッ素樹脂を含有し、フッ素樹脂の分散粒子径が小さいポリカーボネート樹脂組成物を、安定して生産性良く製造することが可能なポリカーボネート樹脂組成物の製造方法及び得られたペレットに関する。

【背景技術】

【0002】

ポリカーボネート樹脂は、耐熱性、機械的物性、電気的特性に優れた樹脂であり、例えば自動車、電気・電子機器、住宅関連、その他の工業分野における部品製造用材料等に幅広く利用されている。

20

【0003】

また、ポリカーボネート樹脂により高い難燃性を付与するために難燃剤が広く用いられるが、その際に燃焼時の樹脂の滴下（ドリップ）防止のためにフッ素樹脂が併用されることが多い。このドリップ抑制は、フィブリル形成能を有するフッ素樹脂が用いられ、フィブリル構造形成により効果が発現するものと考えられている。

一方、フィブリル形成能を有さないフッ素樹脂をポリカーボネート樹脂に配合することも、ドリップ抑制とは別の分野では行われる。例えば、フッ素樹脂の分散粒子径を $4.5 \mu\text{m}$ 以下というような小粒子として微分散させるような場合がある。

【0004】

上記のうち、ドリップ防止のためのポリカーボネート樹脂組成物の製造方法として、特許文献1では、顆粒状のポリカーボネート樹脂（A-1）とフィブリル形成能を有するフッ素系樹脂の水性ディスパージョンをペレット状のポリカーボネート樹脂（A-2）の存在下で混合し、得られた混合物にポリカーボネート樹脂（A-3）を配合して溶融混練することを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物の製造方法が記載されている。

30

一方、フィブリル形成能を有さないフッ素樹脂を、ポリカーボネート樹脂に上記したような分散粒子径 $4.5 \mu\text{m}$ 以下というような小粒子として十分に微分散させることは、決して容易ではなく、通常の混合、溶融混練では均一な分散が得られにくい。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

40

【特許文献1】特開2011-084662号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は上記の課題に鑑みて創案されたもので、フィブリル形成能を有さないフッ素樹脂を含有し、フッ素樹脂の分散粒子径が小さいポリカーボネート樹脂組成物を、安定して生産性良く製造することが可能なポリカーボネート樹脂組成物の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

50

本発明者は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、フィブリル形成能を有さないフッ素樹脂を含有するポリカーボネート樹脂組成物を、噛合い型同方向回転二軸スクリーウ押出機を用い、後記するa)～d)の工程を採用することにより、フッ素樹脂の分散粒子径が小さいポリカーボネート樹脂組成物を、安定して生産性良く製造することを見出し、本発明を完成させた。

【0008】

[1] ポリカーボネート樹脂80～97質量部及びフィブリル形成能を有さないフッ素樹脂20～3質量部（ただし、両者の合計は100質量部である）を含有するポリカーボネート樹脂組成物を、噛合い型同方向回転二軸スクリーウ押出機を用いて製造する方法であって、

a) ポリカーボネート樹脂を前記押出機に供給してスクリーウで加熱、混練して溶融化させる第一混練工程、

b) 前記第一混練工程後にフィブリル形成能を有さないフッ素樹脂を供給して、前記フッ素樹脂を分散しながら、分散したフッ素樹脂と溶融化した前記ポリカーボネート樹脂とを300℃以下の樹脂温度となるようにスクリーウで混練させる第二混練工程、

c) 前記第二混練工程後にポリカーボネート樹脂組成物を押出す工程、および、

d) 押し出された前記ポリカーボネート樹脂組成物のストランド状の溶融樹脂を水中冷却してカッティングしペレットを得る工程
を備えていることを特徴とするポリカーボネート樹脂組成物の製造方法。

【0009】

[2] 噛合い型同方向回転二軸スクリーウ押出機のスクリーウ回転数が250rpm以下である上記[1]に記載の製造方法。

[3] 前記第一混練工程のスクリーウが、順送りニーディングディスク、逆送りニーディングディスク、直交ニーディングディスクから選択される2種以上のエレメントの組合せで構成されており、第一混練工程のスクリーウ長さL1が、

$L1 = 3D \sim 7D$ （Dはスクリーウ径を示す。）である上記[1]または[2]に記載の製造方法。

[4] 前記第二混練工程のスクリーウが順送りニーディングディスク、逆送りニーディングディスク、直交ニーディングディスク、順送り切欠き型ミキシングスクリーウ、逆送り切欠き型ミキシングスクリーウから選択されるエレメントを含み、第二混練工程のスクリーウ長さL2が、

$L2 = 0.5D \sim 3D$ （Dはスクリーウ径を示す。）である上記[1]～[3]のいずれかに記載の製造方法。

[5] 上記[1]～[4]のいずれかに記載の製造方法で得られたポリカーボネート樹脂組成物ペレット。

【発明の効果】

【0010】

本発明のポリカーボネート樹脂組成物の製造方法によれば、フィブリル形成能を有さないフッ素樹脂を含有し、フッ素樹脂の分散粒子径が小さいポリカーボネート樹脂組成物を、安定して生産性良く製造でき、ポリカーボネート樹脂本来の良好な機械的特性等も維持することが可能である。そして、得られたポリカーボネート樹脂組成物は電気・電子機器分野、コンピュータ等のOA機器分野、精密機器分野、住宅関連分野、自動車分野、その他の各種工業分野等における成形品あるいは部品等に幅広く利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】実施例又は比較例で使用した噛合い型同方向回転二軸スクリーウベント付き押出機のスクリーウ構成の概念図である。

【図2】実施例又は比較例で使用した噛合い型同方向回転二軸スクリーウベント付き押出機のスクリーウパターンの概念図である。

【図3】実施例又は比較例で使用した噛合い型同方向回転二軸スクリーウベント付き押出

10

20

30

40

50

機のスクリーパターンの概念図である。

【図4】実施例又は比較例で使用した噛合い型同方向回転二軸スクリーベント付き押出機のスクリーパターンの概念図である。

【図5】実施例1で得られたペレット断面のSEM写真である。

【図6】比較例1で得られたペレット断面のSEM写真である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明について実施形態及び例示物等を示して詳細に説明するが、本発明は以下に示す実施形態及び例示物等に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において任意に変更して実施できる。

【0013】

[概要]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物の製造方法は、ポリカーボネート樹脂80～97質量部及びフィブリル形成能を有さないフッ素樹脂20～3質量部（ただし、両者の合計は100質量部である）を含有するポリカーボネート樹脂組成物を、噛合い型同方向回転二軸スクリー押出機を用いて製造する方法であって、

a) ポリカーボネート樹脂を前記押出機に供給してスクリーで加熱、混練して溶融化させる第一混練工程、

b) 前記第一混練工程後にフィブリル形成能を有さないフッ素樹脂を供給して、前記フッ素樹脂を分散しながら、分散したフッ素樹脂と溶融化した前記ポリカーボネート樹脂とを300℃以下の樹脂温度となるようにスクリーで混練させる第二混練工程、

c) 前記第二混練工程後にポリカーボネート樹脂組成物を押出す工程、および

d) 押し出された前記ポリカーボネート樹脂組成物のストランド状の溶融樹脂を水中冷却してカッティングしペレットを得る工程、を備えていることを特徴とする。

【0014】

[ポリカーボネート樹脂]

ポリカーボネート樹脂としては、芳香族ポリカーボネート樹脂、脂肪族ポリカーボネート樹脂、芳香族-脂肪族ポリカーボネート樹脂が挙げられるが、好ましくは、芳香族ポリカーボネート樹脂であり、具体的には、芳香族ジヒドロキシ化合物をホスゲン又は炭酸のジエステルと反応させることによって得られる熱可塑性芳香族ポリカーボネート重合体又は共重合体がいられる。

【0015】

芳香族ジヒドロキシ化合物としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、テトラメチルビスフェノールA、 α , α' -ビス(4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、ヒドロキノン、レゾルシノール、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル等が挙げられる。また、難燃性向上の為に、上述した芳香族ジヒドロキシ化合物にスルホン酸テトラアルキルホスホニウムが1個以上結合した化合物や、シロキサン構造を有する両末端フェノール性OH基含有ポリマー、またはそのオリゴマーを用いてもよい。

【0016】

ポリカーボネート樹脂の好ましい例としては、ジヒドロキシ化合物として2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン又は2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンと他の芳香族ジヒドロキシ化合物とを併用したポリカーボネート樹脂が挙げられる。

【0017】

ポリカーボネート樹脂は、1種の繰り返し単位からなる単独重合体であってもよく、2種以上の繰り返し単位を有する共重合体であってもよい。このとき共重合体は、ランダム共重合体、ブロック共重合体等、種々の共重合形態を選択することができる。

【0018】

ポリカーボネート樹脂の分子量は、制限はないが、粘度平均分子量(M_v)は、通常は10,000～100,000程度であり、好ましくは12,000～35,000程度

10

20

30

40

50

である。粘度平均分子量を前記範囲の下限值以上とすることにより、ポリカーボネート樹脂組成物の機械的強度をより向上させることができ、機械的強度の要求の高い用途に用いる場合により好ましいものとなる。一方、粘度平均分子量を前記範囲の上限値以下とすることによりポリカーボネート樹脂組成物の流動性低下を抑制して改善でき、成形加工性を高めて薄肉成形も容易に行うこともできる。

なお、粘度平均分子量の異なる2種類以上のポリカーボネート樹脂を混合して用いてもよく、この場合には、粘度平均分子量が上記の好適な範囲外であるポリカーボネート樹脂を混合してもよい。

【0019】

なお、本発明において、ポリカーボネート樹脂の粘度平均分子量 (M_v) は、ウベローデ粘度計を用いて、20℃にて、ポリカーボネート樹脂のメチレンクロライド溶液の粘度を測定し極限粘度 ($[\eta]$) を求め、次のSchneellの粘度式から算出される値である。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M_v^{0.83}$$

【0020】

ポリカーボネート樹脂の製造方法は、特に限定されるものではなく、ホスゲン法（界面重合法）及び溶融法（エステル交換法）のいずれの方法で製造したポリカーボネート樹脂も使用することができる。また、溶融法で製造したポリカーボネート樹脂に、末端のOH基量を調整する後処理を施したポリカーボネート樹脂も好ましい。

【0021】

また、ポリカーボネート樹脂は、ポリカーボネートオリゴマーを含有していてもよい。このポリカーボネートオリゴマーの粘度平均分子量 $[M_v]$ は、通常1,500以上、好ましくは2,000以上であり、また、通常9,500以下、好ましくは9,000以下である。さらに、含有されるポリカーボネートオリゴマーは、ポリカーボネート樹脂（ポリカーボネートオリゴマーを含む）の30質量%以下とすることが好ましい。

【0022】

また、ポリカーボネート樹脂は、バージン原料だけでなく、使用済みの製品から再生された芳香族ポリカーボネート樹脂、いわゆるマテリアルリサイクルされた芳香族ポリカーボネート樹脂の使用も可能である。使用済みの製品としては、光学ディスクなどの光記録媒体、導光板、自動車窓ガラスや自動車ヘッドランプレンズ、風防などの車両透明部材、水ボトルなどの容器、メガネレンズ、防音壁やガラス窓、波板などの建築部材などが好ましく挙げられる。また、再生ポリカーボネート樹脂としては、製品の不適合品、スプルー、またはランナーなどから得られた粉碎品、またはそれらを溶融して得たペレットなども使用可能である。

【0023】

〔フィブリル形成能を有さないフッ素樹脂〕

本発明のポリカーボネート樹脂組成物の製造方法に用いるフッ素樹脂はフィブリル形成能を有さないフッ素樹脂である。ここで、「フィブリル形成能」とは、せん断力等の外的作用により、樹脂同士が結合して繊維状になる傾向を示すことをいう。フッ素樹脂が「フィブリル形成能を有さない」かどうかの目安は、比溶融粘度により評価することも可能であり、380℃における比溶融粘度 (ASTM 1238-52T) が 1×10^7 ポイズ以下であり、さらには 1×10^6 ポイズ以下であり、その下限は、通常、 5×10^2 ポイズである。

フィブリル形成能を有さないフッ素樹脂は、溶融混練や成形加工時等にフィブリルを形成することがなく摺動性に優れ、分散粒子径を小さく良分散させることができる。

【0024】

フィブリル形成能を有さないフッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレンが特に好ましい。ポリテトラフルオロエチレンのフィブリル形成能を有さない範囲で、共重成分としてヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、フルオロアルキルエチレン及びパーフルオロアルキルビニルエーテル等の含フッ素オレフィン、パーフルオロ

アルキル（メタ）アクリレート等の含フッ素アルキル（メタ）アクリレートを用いることができる。このような共重合成分の含有量は、ポリテトラフルオロエチレン中のテトラフルオロエチレンに対して、好ましくは10質量%以下である。

【0025】

フィブリル形成能を有さないフッ素樹脂は、溶融混練前の原料として、平均粒径が1～20 μm であることが好ましく、より好ましくは10 μm 以下である。

【0026】

フィブリル形成能を有さないフッ素樹脂の含有量は、ポリカーボネート樹脂とフッ素樹脂の合計100質量部に対して、3～20質量部である。含有量が3質量部未満では成形品として十分な撓動性が発現されにくく、過度に少なすぎると押出機での供給安定性や分散性が悪化して好ましくない。逆に20質量部を超えると品質面での問題は生じないがコスト面で不利となるため好ましくない。フィブリル形成能を有さないフッ素樹脂の好ましい含有量は5質量部以上であり、また好ましくは15質量部以下である。

また、フィブリル形成能を有さないフッ素樹脂は単独でも2種類以上を混合して供給しても良く、更に他の樹脂や添加剤等と混合して供給しても良い。

【0027】

[ポリカーボネート樹脂組成物の製造]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物の製造方法は、噛合い型同方向回転二軸スクリュウ押出機を用い、

a) ポリカーボネート樹脂を押出機に供給してスクリュウで加熱、混練して溶融化させる第一混練工程、

b) 第一混練工程後にフィブリル形成能を有さないフッ素樹脂を供給して、フッ素樹脂を分散しながら、分散したフッ素樹脂と溶融化したポリカーボネート樹脂とを300℃以下の樹脂温度となるようにスクリュウで混練させる第二混練工程、

c) 第二混練工程後にポリカーボネート樹脂組成物を押出す工程、および

d) 押し出されたポリカーボネート樹脂組成物のストランド状の溶融樹脂を水中冷却してカッティングしペレットを得る工程、を備えていることを特徴とする。

【0028】

本発明で使用する押出機は、噛合い型同方向回転二軸スクリュウ押出機であり、バレル内部に同方向に回転する二本のスクリュウを有し、そのスクリュウ途中には、複数枚のニーディングディスクによって構成される混練部が相互に噛み合う形態で設けられている。

押出機は、通常、原料供給口、ベント口、ジャケットを備えたシリンダー、押出機先端に取り付けられたダイから構成される。

【0029】

第一混練工程では、ポリカーボネート樹脂を原料供給口から押出機内に供給してスクリュウで加熱、混練して溶融化させる。スクリュウ途中には、好ましくは複数枚のニーディングディスクによって構成される混練部が構成される。そのスクリュウ構成は、順送りニーディングディスク、逆送りニーディングディスク、直交ニーディングディスクから選択される2種以上のエレメントの組合せで構成されていることが好ましい。

【0030】

順送りニーディングディスクエレメントは、Rニーディング（以下、Rと称することもある。）とも呼ばれ、通常羽根が2枚以上で、その羽根ねじれ角度 θ は10度から75度であることが好ましい。このように羽根を所定角度ずらして設置していくことにより擬似スクリュウ構造を形成し樹脂を送り方向に送り出しつつ強いせん断力を加え、混練を行うゾーンとなる。

逆送りニーディングディスクエレメントは、Lニーディング（以下、Lと称することもある。）とも呼ばれ、通常羽根が2枚以上で、かつ羽のねじれ角度 θ が-10度から-75度であることが好ましい。逆送りニーディングディスクエレメントは、送られてくる樹脂を堰止めたり、送られてくる樹脂を送り戻す方向に働く昇圧能力のあるエレメントであり、混練を促進するエレメントの下流側に設けることにより樹脂を堰きとめ、強力な混練

10

20

30

40

50

効果を発揮させるものである。

直交ニーディングディスクエレメントは、Nニーディング（以下、Nと称することもある。）とも呼ばれ、通常羽根が2枚以上で、かつ羽根のねじれ角度 θ が75度から105度である。羽根が略90度ずらして設置されているため樹脂を送り出す力は弱い但混練力は強い。

【0031】

第一工程の混練ゾーンのスクリュ構成は、2種以上のエレメントの組合せで構成されていることが好ましく、混練を促進するエレメントを上流側に、昇圧能力のあるエレメントを下流側に配置されることが好ましい。したがって、第一混練工程の混練ゾーンでは、上流側からR、N及びLから選ばれる2種以上を、R→N→Lの順で配置するのが好ましく、各R、N及びLは複数個配置することも好ましい。

10

第一工程の混練ゾーンのスクリュ長さL1は、スクリュ径をDとすると、

$L1 = 3D \sim 7D$ であることが好ましい。

第一工程の混練ゾーンのスクリュ長さL1が3Dより短いと、剪断不足によりポリカーボネート樹脂の熔融可塑化が不十分となり、その結果フッ素樹脂の分散が悪化し分散粒子径が大きくなる傾向になるため好ましくない。一方、7Dを超えると過剰混練により局部的な樹脂組成物の分解が進行する傾向にあり、組成物本来の機械物性が劣るため好ましくない。

【0032】

第二混練工程では、上記した第一混練工程後に、フィブリル形成能を有さないフッ素樹脂を供給し、フッ素樹脂を分散しながら、分散したフッ素樹脂と溶融化したポリカーボネート樹脂とを300℃以下の樹脂温度となるようにスクリュで混練させる。300℃以下の樹脂温度となるようにするためには、押出機への吐出量とスクリュ回転数を適宜調節したり、第一混練工程のスクリュ構成を調整する方法や第二混練工程のシリンダー設定温度を低く設定する方法が採られる。このようなフッ素樹脂の供給方法と300℃以下の樹脂温度を採用することにより、フッ素樹脂の分散粒子径が小さいポリカーボネート樹脂組成物を安定して製造することができる。

20

【0033】

フィブリル形成能を有さないフッ素樹脂は、上流側の第一工程の混練ゾーンよりも下流側に供給されるが、供給はサイドフィーダーにより行うのが好ましい。サイドフィーダーとしては、任意のサイドフィーダーを用いることができるが、スクリュ、好ましくは2本のスクリュによりシリンダー内に供給する方法を用いることが好ましい。またフッ素樹脂同士の再凝集を極力発生しないように低速で供給する方が好ましく、サイドフィーダーのスクリュ回転数は200rpm以下とするのが好ましい。

30

また、サイドフィーダーへのフッ素樹脂の供給は一般的には2軸スクリュフィーダーや振動式フィーダーを使用して行うが、ここでもフッ素樹脂同士の再凝集を極力発生しないように低速で供給する方法が好ましい。

【0034】

本発明では、噛合い型同方向回転二軸スクリュ押出機のスクリュ回転数は250rpm以下が好ましい。250rpmを超えると押出機内でフッ素樹脂の再凝集が発生しやすくなり、その結果、組成物中のフッ素樹脂の分散粒子径が大きくなる傾向にある。スクリュ回転数はスクリュモーターの負荷能力との兼ね合いもあるが、50～200rpmとすることがより好ましい。

40

【0035】

第二混練工程の混練ゾーンのスクリュ構成及び長さL2は、得られる樹脂組成物のフッ素樹脂の分散粒子径や粒子径分布の制御因子となることを見出した。先ず、第二混練工程の混練ゾーンのスクリュは、順送りニーディングディスク（R）、逆送りニーディングディスク（L）、直交ニーディングディスク（N）、順送り切欠き型ミキシングスクリュ、逆送り切欠き型ミキシングスクリュから選択されるエレメントで構成されていることが好ましい。ニーディングディスクやミキシングスクリュが構成されてない状態で

50

フッ素樹脂を供給するとフッ素樹脂の分散が不十分となり、その結果、目標とする分散粒子径に到達できないため好ましくない。

第二混練工程の混練ゾーンのスクリュー長さ L_2 は、スクリュー径を D とすると、

$L_1 = 0.5D \sim 3D$ であることが好ましい。

第二混練工程の混練ゾーンのスクリュー長さ L_2 が $0.5D$ より短いと、フッ素樹脂の分散が不完全となり、その結果、分散粒子径の分布が広がり好ましくない。一方、 $3D$ を超えるとフッ素樹脂同士の再凝集が発生しやすくなる傾向にあり、分散粒子径が大きくなるため好ましくない。

【0036】

順送り切欠き型ミキシングスクリュー（以下、FMSと称することもある。）は、スクリューの山（フライト部）を切り欠いた順送りのミキシングスクリューエレメントである。フライト数は2条でも1条でもよく、切欠き数は1スクリューリード当たり5～15個であることが好ましい。また、ギアタイプのミキシングスクリューを含む。スクリューエレメント長さ L/D は、 $0.3 \sim 2$ であることが良好な昇圧効果で得るために好ましい。

逆送り切欠き型ミキシングスクリュー（以下、BMSと称することもある。）は、スクリューの山（フライト部）を切り欠いた逆送りのミキシングスクリューエレメントである。フライト数は2条でも1条でもよく、切り欠き数は1スクリューリード当たり5～15個であることが好ましい。また、ギアタイプのミキシングスクリューを含む。

【0037】

第二混練工程の混練ゾーンのスクリュー構成は、上記各エレメントの中から1種を単独でも2種以上を併用してもよく、各エレメントは1個でも2個以上用いてもよい。また、上記ニーディングディスクおよびミキシングスクリューの配置についても、上流、下流何れに配置してもよい。

【0038】

第二混練工程において、分散したフッ素樹脂と溶融化したポリカーボネート樹脂との混練は 300°C 以下の樹脂温度となるように行われる。 300°C を超えるとフッ素樹脂同士の再凝集が発生しやすい傾向があり樹脂組成物でのフッ素樹脂の分散粒子径が大きくなることが見いだされた。好ましい樹脂温度は $250 \sim 300^\circ\text{C}$ である。

【0039】

第二混練工程の後に、ポリカーボネート樹脂組成物は押出機先端の押出ダイからストランド状に押し出される。そして、押し出されたポリカーボネート樹脂組成物のストランド状の溶融樹脂は、水中冷却してカッティングされペレットとなる。

押出ダイの形状は特に制限はなく、公知のものが使用される。吐出ノズルのダイの直径は、押出し圧、所望するペレットの寸法にもよるが、通常 $2 \sim 5\text{mm}$ 程度である。押出された直後のポリカーボネート樹脂の温度は、通常 300°C 程度である。

ストランドは、引き取りローラーによって引き取られ、冷却槽に溜められた水中を搬送されるようにして、冷却される。樹脂の劣化を少なくするために、ストランドがダイから押し出されてから水に入るまでの時間は短い方がよい。通常は、ダイから押し出されてから1秒以内に水中に入るのがよい。

【0040】

水中冷却する際の水の電気伝導度は $30\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることが好ましい。使用する水の電気伝導度が $30\mu\text{S}/\text{cm}$ を超えると、得られるポリカーボネート樹脂ペレットの清浄度が悪化する。水の好ましい電気伝導度は $20\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、より好ましくは $10\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、さらに好ましくは $5\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、特に好ましくは $3\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下、最も好ましくは $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下である。

冷却槽に溜められた水は経時的に劣化し、電気伝導度が上がるが、冷却水を常時供給し、槽から水をオーバーフローさせることにより、電気伝導度を所定の範囲（ $30\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下）に保つことができる。また、水槽の温度は位置により変わり、通常ストランドが水槽に入ったところが最も温度が高く、冷却されるに従い水槽の温度も下がる。水槽の温度が低すぎればストランドが過冷却され、水槽の温度が高ければストランドの温度が上

10

20

30

40

50

りすぎる。水槽の温度の好ましい範囲は、30℃から90℃、更に好ましい範囲は40℃～70℃である。

【0041】

冷却されたストランドは、引き取りローラーによりペレタイザーに送られ、カッティングされて、ペレットとされる。カッティングは、ストランド温度が70～130℃、好ましくは75～125℃の範囲にある時に切断することが好ましい。

【0042】

得られたポリカーボネート樹脂組成物は、フッ素樹脂の分散が極めて良好に促進されており、ポリカーボネート樹脂中に分散したフッ素樹脂の分散粒子径(D50)は、好ましくは4.5μm以下であり、より好ましくは4.0μm以下、さらに好ましくは3.0μm以下、特に好ましくは2.0μm以下であり、最も好ましくは1.0μm以下であり、また好ましくは0.5μm以上である。分散粒子径(D50)がこのような範囲にあることで、樹脂組成物の摩擦係数が向上する。

ここで、フッ素樹脂の分散粒子径(D50)は走査電子顕微鏡(SEM)で観察して任意に選んだ視野の中で、50個の粒子の直径を測定した。粒子が球形でない場合は、その粒子の端部から反対側の端部までの距離の最大値を粒子径とし、粒子径の積分分布図の積分分率50%に相当する粒子径を本発明の分散粒子径D50として求められる。

【0043】

また、ポリカーボネート樹脂中に分散したフッ素樹脂の5μm以上の粒子径を有する分散粒子の割合は5%以下であることが好ましく、より好ましくは3.5%以下、さらに好ましくは3%以下、中でも2.5%以下、特に2%以下であることが好ましい。5μm以上の分散粒子の割合は上記測定法により得られた粒子径分布において、粒子全体を100%としたとき、粒子径分布の分布カーブにおいて、5μm以上の粒子の分布割合から算出される。

【0044】

また、ポリカーボネート樹脂中に分散したフッ素樹脂の数平均粒子径(d_n)及び体積平均粒子径(d_v)は、SEM写真の画像解析より求められるものであるが、前述の分散粒子径(D50)とは異なる手法で評価した。具体的にはJ. MACROMOL. SCI. - PHYS., B38(5&6), 527(1999)に記載されている計算手法で解析した。即ち、SEM写真を画像解析ソフトを用いてフッ素樹脂の分散粒子の面積を求め、以下に示す式を用いて、上記数平均粒子径(d_n)、及び体積平均粒子径(d_v)を計算することによって3次元的な評価を行い、分散粒子の大きさとその分布をより詳細に把握した。

【0045】

フッ素樹脂の分散粒子の面積から真円換算した場合の直径(d_{n_j})の計算式は、以下の通りである。

【数1】

$$d_{n_j} = \sqrt{\frac{4}{\pi} \cdot A}$$

上記式中、Aは、SEM写真を画像解析して求めた分散したフッ素樹脂の粒子面積である。

【0046】

分散したフッ素樹脂の数平均粒子径(d_n)の計算式は、以下の通りである。

10

20

30

40

【数 2】

$$d_n = \frac{\sum_i d_{nj}}{n}$$

【0047】

分散したフッ素樹脂の体積平均粒子径（ d_v ）の計算式は、以下の通りである。

【数 3】

$$d_v = \sqrt[3]{\frac{\sum_i d_{nj}^3}{n}}$$

10

【0048】

また、ポリカーボネート樹脂中に分散したフッ素樹脂の数平均粒子径（ d_n ）は、好ましくは $4.5 \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $4.0 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $3.0 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $2.0 \mu\text{m}$ 以下であり、最も好ましくは $1.0 \mu\text{m}$ 以下であり、また好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以上である。

20

【0049】

また、ポリカーボネート樹脂中に分散したフッ素樹脂の体積平均粒子径（ d_v ）と数平均粒子径（ d_n ）との比（ d_v/d_n ）は、 $1.0 \sim 2.5$ の範囲にあることが好ましく、より好ましくは 1.1 以上、さらに好ましくは 1.15 以上であり、より好ましくは 2.3 以下、さらには 2.1 以下、中でも 2.0 以下、特には 1.90 以下であることが好ましい。

ここで云う、 d_v/d_n の数値の意味は、 d_v/d_n が 1 のときフッ素樹脂の分散粒子径が揃った均一な状態を示し、 1 より大きくなると分散粒子径が不揃いで不均一な状態であることを示している。また、この d_v/d_n は単に分散粒子径が均一であること以外に、前述した分散したフッ素樹脂の $5 \mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する分散粒子の割合と密接に関係がある。即ち、分散したフッ素樹脂の $5 \mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する分散粒子の割合が 5% 以下でない場合、 d_v/d_n が $1.0 \sim 2.5$ の範囲内であっても摺動特性である摩擦係数の向上効果が得られにくい。

30

【0051】

[その他の成分]

本発明のポリカーボネート樹脂組成物の製造方法において、所望の諸物性を著しく損なわない限り、必要に応じて、ポリカーボネート樹脂及びフィブリル形成能を有さないフッ素樹脂以外に他の成分を含有していてもよい。他の成分の例を挙げると、ポリカーボネート樹脂以外の樹脂、各種樹脂添加剤などが挙げられる。なお、他の成分は、 1 種が含有されていてもよく、 2 種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていてもよい。

40

【0052】

・他の樹脂

他の樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート樹脂などの熱可塑性ポリエステル樹脂；ポリスチレン樹脂、高衝撃ポリスチレン樹脂（HIPS）、アクリロニトリル-スチレン共重合体（AS樹脂）などのスチレン系樹脂；ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂等のポリオレフィン樹脂；ポリアミド樹脂；ポリイミド樹脂；ポリエーテルイミド樹脂；ポリウレタン樹脂；ポリフェニレンエーテル樹脂；ポリフェニレンサルファイド樹脂；ポリスルホン樹脂；ポリメタクリレート樹脂等が挙げられる。

なお、他の樹脂は、 1 種が含有されていてもよく、 2 種以上が任意の組み合わせ及び比

50

率で含有されていてもよい。

【0053】

・樹脂添加剤

樹脂添加剤としては、例えば、安定剤、酸化防止剤、離形剤、滑材、充填材、難燃剤、紫外線吸収剤、染顔料、帯電防止剤、防曇剤、アンチブロッキング剤、流動性改良剤、可塑剤、分散剤、抗菌剤などが挙げられる。なお、樹脂添加剤は1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていてもよい。

【0054】

本発明で使用される安定剤としては、リン系安定剤が好ましく、より好ましくは亜リン酸エステル化合物、中でも、分子中の少なくとも1つのエステルがフェノール及び／又は炭素数1～25のアルキル基でエステル化された亜リン酸エステル化合物が好ましい。

10

【0055】

亜リン酸エステル化合物の具体例としては、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、2-エチルヘキシルジフェニルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス（オクチルフェニル）ホスファイト、トリデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-tert-ブチルフェニル）オクチルホスファイト等が挙げられる。これらは、単独でも2種以上の混合して使用してもよい。上記の中で、特にトリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイトが好ましい。

20

なお、これらは、1種が含有されていてもよく、2種以上が任意の組み合わせ及び比率で含有されていてもよい。

【0056】

亜リン酸エステル化合物の含有量は、ポリカーボネート樹脂100質量部に対して、0.001～0.5質量部が好ましく、より好ましくは0.005質量部以上、さらに好ましくは0.01質量部以上であり、また、より好ましくは0.3質量部以下、さらに好ましくは0.2質量以下、特に好ましくは0.1質量部以下である。亜リン酸エステル化合物の含有量が前記範囲の下限値未満の場合は、熱安定効果が不十分となる可能性があり、リン系安定剤の含有量が前記範囲の上限値を超える場合は、効果が頭打ちとなり経済的でなくなる可能性がある。

30

【0057】

本発明の方法で得られるポリカーボネート樹脂組成物は、300℃、1.2kg荷重におけるメルトボリュームレート（MVR）が8～12cm³/10minであることが好ましい。MVRが8cm³/10min未満では流動性が不足し成形性が劣る傾向があり、12cm³/10minを超えると耐衝撃性等が低下するので好ましくない。MVRは、より好ましくは9～11cm³/10minである。

【0058】

本発明の方法で得られるポリカーボネート樹脂組成物は、厚み3mmにおけるイエローインデックス（YI）が8～15の範囲にあることが好ましい。YIが15を超えると、得られる成形品の色調が悪く、耐光変色性が低下しやすい。YIは、より好ましくは8.5～13、さらに好ましくは9～12である。

40

【0059】

本発明の方法で製造されたポリカーボネート樹脂組成物は、摺動性、耐熱性、機械的物性、電気的特性に優れるので、例えば電気・電子機器分野、コンピュータ等のOA機器分野、精密機器分野、住宅関連分野、自動車分野、その他の各種工業分野等における成形品あるいは部品等に幅広く利用することができる。

【実施例】

【0060】

50

以下、実施例を示して本発明について更に具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において任意に変更して実施できる。

【0061】

[ポリカーボネート樹脂]

ポリカーボネート樹脂として、以下の芳香族ポリカーボネート樹脂PC-1～PC-3を使用した。

・PC-1

三菱エンジニアリングプラスチックス社製

商品名「ノバレックス（登録商標）7022PJ」

（界面法によるポリカーボネートフレーク）

粘度平均分子量 M_v ：20,900

MVR（300℃、1.2kg荷重）：10.8cm³/10分

以下、「PC-1」という。

10

・PC-2

三菱エンジニアリングプラスチックス社製

商品名「ノバレックス（登録商標）7022A」

（界面法によるポリカーボネートペレット）

粘度平均分子量 M_v ：21,000

MVR：10.6cm³/10分

以下、「PC-2」という。

20

・PC-3

ポリカーボネート微粉

上記PC-1のポリカーボネートフレーク（7022PJ）を古川鉄鋼社製のグラニュレータHB189で、650rpmで粉碎したもの。

平均粒径：430μm

粘度平均分子量 M_v ：20,700

MVR：10.9cm³/10分

以下、「PC-3」という。

30

【0062】

[フィブリル形成能を有さないフッ素樹脂]

フィブリル形成能を有さないフッ素樹脂として、以下のポリテトラフルオロエチレンを使用した。

・ダイキン工業社製、商品名「ルブロンL-5」

ポリテトラフルオロエチレンの微粒子、平均粒径：5μm

以下、「PTFE1」という。

・ダイキン工業社製、商品名「ルブロンL-7」

ポリテトラフルオロエチレンの微粒子、平均粒径：5μm

以下、「PTFE2」という。

40

【0063】

[フィブリル形成能を有するフッ素樹脂]

フィブリル形成能を有するフッ素樹脂として、以下のポリテトラフルオロエチレンを使用した。

・ダイキン工業社製、商品名「ポリフロンFA500」

ポリテトラフルオロエチレンの微粒子、平均粒径：430μm

以下、「PTFE3」という。

・ダイキン工業社製、商品名「ポリフロン F-208」

ポリテトラフルオロエチレンの微粒子、平均粒径：600μm

以下、「PTFE4」という。

50

【0064】

[亜リン酸エステル化合物]

- ・ A D E K A 社製、商品名「アデカスタブ 2 1 1 2」
トリス（2，4－ジ－tert－ブチルフェニル）ホスファイト
以下「P－1」という。
- ・ A D E K A 社製、商品名「アデカスタブ C」
2－エチルヘキシルジフェニルホスファイト
以下「P－2」という。
- ・ 城北化学工業社製、商品名「J P－3 0」
トリフェニルホスファイト
以下「P－3」という。
- ・ 城北化学工業社製、商品名「J P－3 1 0」
トリデシルホスファイト
以下「P－4」という。

10

【0 0 6 5】

[押出機]

押出機としては、以下のものを使用した。

- 1) 噛合い型同方向回転二軸スクリューベント付き押出機
 - ・ 日本製鋼所社製 T E X 4 4 α I I、スクリュー径 4 7 mm
 - ・ 東芝機械社製 T E M 3 7 B S、スクリュー径 3 7 mm

20

- 2) 単軸スクリューベント付き押出機

- ・ 田辺プラスチック機械社製 V S－4 0 スクリュー径 4 0 mm

スクリュー圧縮比（スクリューの最初のネジにおける溝深さを最終ネジにおける溝深さで割った数値）が 3. 0 となるスクリュータイプを使用。

【0 0 6 6】

[スクリュー構成]

図 1 に、上記した 2 機種の噛合い型同方向回転二軸スクリューベント付き押出機のスクリュー構成の概念図を示した。図 1 中、図 1－a は T E X 4 4 α I I のスクリュー構成を示し、図 1－b は T E M 3 7 B S のスクリュー構成を示し、1 はホッパ、2 はシリンダー、3 はスクリュー、4 はフィード口、5 は真空ベントの位置を示し、また、6 が供給・搬送・予熱部、7 は第 1 混練部、8 は搬送部、9 は第 2 混練部、1 0 が押出部である。

30

【0 0 6 7】

T E X 4 4 α I I では、A～G の 7 タイプの構成を異にするスクリューパターンを、T E M 3 7 B S では、H、I の 2 タイプの構成を異にするスクリューパターンを準備した。

【0 0 6 8】

[スクリューパターン]

上記したタイプ A からタイプ I の具体的なスクリューパターンを、図 2～図 4 の（A）～（I）に示す。

図 2～図 4 に示すように、各スクリューは、左（材料供給ホッパ）から右（出口側）に向かって、それぞれ、供給・搬送・予熱部、第 1 混練部、搬送部、第 2 混練部、押出部で構成されている。

40

【0 0 6 9】

第 1 混練部のスクリュー形状としては、ニーディングディスクとし、各ディスクが送り方向に 4 5 ° 位相がずれているものを順送りニーディングディスク（R）とし、これとは逆方向に 4 5 ° 位相がずれている逆送りニーディングディスク（L）、9 0 ° 位相の直交ニーディングディスク（N）等を用いた。なお、第 1 混練部の長さ L 1 はスクリューエレメントの外径（D）の倍数で表現した。

【0 0 7 0】

第 2 混練部のスクリュー形状としては、順送りニーディングディスク（R）、直交ニーディングディスク（N）、逆送りニーディングディスク（L）などのニーディングディスクや、順送りのフライト部に切欠きのある順送り型切欠きミキシングスクリュー（FMS

50

）、逆送りのフライト部に切欠きのある逆送り型切欠きミキシングスクリュウ（BMS）のミキシングスクリュウ、また堰止め効果の高いシールリング（SR）等を用いた。なお、第2混練部の長さL2についてもスクリュウエレメントの外径（D）の倍数で表現した。

【0071】

図2の（A）に示すスクリュウパターンは、第1混練部スクリュウ形状が、長さ1.0Dの2個の順送りニーディングディスク（R）に長さ1.0Dの2個の直交ニーディングディスク（N）と長さ1.0Dの逆送りニーディングディスク（L）を順次連結したL1長さが5.0Dであり、第2混練部スクリュウ形状は、長さ0.5Dの順送りニーディングディスク（R）に長さ0.5Dの逆送りニーディングディスク（L）を順次連結したL2長さが1.0Dの配置とした。

10

【0072】

図2の（B）に示すスクリュウパターンは、第1混練部スクリュウ形状が、長さ1.0Dの順送りニーディングディスク（R）に長さ1.0Dの2個の直交ニーディングディスク（N）と長さ1.0Dの逆送りニーディングディスク（L）を順次連結したL1長さが4.0Dであり、第2混練部スクリュウ形状は長さ0.5Dの順送りニーディングディスク（R）に長さ1.0Dの順送り型切欠きミキシングスクリュウ（FMS）を順次連結したL2長さが1.5Dの配置とした。

【0073】

図2の（C）に示すスクリュウパターンは、第1混練部スクリュウ形状が、長さ1.0Dの2個の順送りニーディングディスク（R）に長さ1.0Dの4個の直交ニーディングディスク（N）と長さ1.0Dの逆送りニーディングディスク（L）を順次連結したL1長さが7.0Dであり、第2混練部スクリュウ形状は長さ1.0Dの2個の順送りニーディングディスク（R）に長さ1.0Dの逆送りニーディングディスク（L）を順次連結したL2長さが3.0Dの配置とした。

20

【0074】

図3の（D）に示すスクリュウパターンは、第1混練部スクリュウ形状が、長さ1.0Dの2個の順送りニーディングディスク（R）に長さ1.0Dの直交ニーディングディスク（N）と長さ1.0Dの逆送りニーディングディスク（L）を順次連結したL1長さが4.0Dであり、第2混練部スクリュウ形状は長さ1.0Dの順送りニーディングディスク（R）に長さ1.0Dの直交ニーディングディスク（N）と長さ1.0Dの逆送りニーディングディスク（L）を順次連結したL2長さが3.0Dの配置とした。

30

【0075】

図3の（E）に示すスクリュウパターンは、第1混練部スクリュウ形状が、長さ1.0Dの順送りニーディングディスク（R）に長さ1.0Dの直交ニーディングディスクを順次連結したL1長さが2.0Dであり、第2混練部スクリュウ形状は長さ1.0Dのフルフライトスクリュウ（FF）のみを連結した配置とし、ニーディングディスクやミキシングスクリュウは配置しなかった。

【0076】

図3の（F）に示すスクリュウパターンは、第1混練部スクリュウ形状が、長さ1.5Dのフルフライトスクリュウ（FF）を第2混練部直前まで連結し、第2混練部スクリュウ形状は長さ1.0Dの順送りニーディングディスク（R）に長さ1.0Dの2個の直交ニーディングディスク（N）と長さ1.0Dの逆送りニーディングディスク（L）を順次連結したL2長さ4.0Dの配置とした。

40

【0077】

図4の（G）に示すスクリュウパターンは、第1混練部スクリュウ形状が、長さ1.0Dの直交ニーディングディスク（N）に長さ1.0Dの逆フルフライトスクリュウ（BF）と長さ1.0Dのフルフライトスクリュウ（FF）および長さ1.0Dの4個の直交ニーディングディスク（N）、長さ1.0Dのフルフライトスクリュウ（FF）、長さ1.0Dの逆フルフライトスクリュウ（BF）を順次連結したL1長さが9Dであり、第2混

50

練部スクリュー形状は長さ1.0Dの2個の順送りニーディングディスク(R)に長さ1.0Dの逆送りニーディングディスク(L)を順次連結したL2長さ3.0Dの配置とした。

【0078】

図4の(H)に示すスクリューパターンは、第1混練部スクリュー形状が、長さ1.0Dの順送りニーディングディスク(R)に長さ1.0Dの直交ニーディングディスク(N)と長さ1.0Dの逆送りニーディングディスク(L)を順次連結したL1長さが3.0Dであり、第2混練部スクリュー形状は長さ0.5Dのシールリング(SR)のみ(L2=0.5D)の配置とした。

【0079】

図4の(I)に示すスクリューパターンは、第1混練部スクリュー形状が、長さ1.0Dの順送りニーディングディスク(R)に長さ1.0Dの直交ニーディングディスク(N)と長さ1.0Dの逆送りニーディングディスク(L)を連結したL1長さが3.0Dであり、第2混練部スクリュー形状は長さ0.5Dの逆送りニーディングディスク(L)のみ(L2=0.5D)の配置とした。

【0080】

(実施例1)

二軸押出機として、最上流部のC1と、その下流のC11に供給口を有する全14シリンダー構成(上流より、C1~C14シリンダーと称す。)の1ベントを備えた日本製鋼所社製「TEX44αII」噛合い型同方向回転二軸スクリュー押出機を使用した。

【0081】

上記したポリカーボネート樹脂PC-2の85質量部をC1供給口からトップフィードして上記二軸押出機に供給し、スクリュー回転数245rpm、吐出量160kg/時間の条件で混練した。この第一混練ゾーンのスクリュー構成はR/R/N/N/Lであり、スクリュー長さL1は5Dである。

次いで、C11供給口からPTFE1を15質量部及び垂リン酸エステル化合物P-1を、PC-2とPTFE1の合計100質量部に対し、0.01質量部の割合で、サイドフィードした。この第二混練ゾーンのスクリュー構成はR/Lで、スクリュー長さL2は1Dであり、この時の第二混練ゾーンの温度は、設置した樹脂温度計で288℃であった。押出機先端の押出ダイからストランド状に押出された熔融樹脂組成物を、電気伝導度が0.7μS/cmの水を収容した水槽にて急冷し、ペレタイザーを用いてペレット化してポリカーボネート系樹脂組成物のペレットを得た。

【0082】

得られたペレットを120℃で4時間乾燥した後、日本製鋼所社製のJ55射出成型機でシリンダー温度290℃-290℃-280℃-270℃、金型温度80℃の条件で、幅30mm、長さ110mmで厚さが3mmと1mmの段部を有する2段プレートの成形品を作製した。

得られたペレットおよび2段プレート成形品につき、以下の測定評価を行った。

【0083】

(1) フッ素樹脂含有量

得られたペレット10gを塩化メチレン(試薬特級、関東化学社製)に溶解し、孔径0.2μmの親水性PTFEフィルター(ヤマト科学社製、メンブレンフィルター)でろ過し、120℃、3時間乾燥後、フィルター上に残った質量からフッ素樹脂含有量(質量%)を算出した。

【0084】

(2) MVR(メルトボリュームレイト)

ISO 1133に準拠し、ペレットを120℃にて約5時間乾燥させ、ペレット中の水分率を200ppm以下にしたものを、東洋精機社製セミオートメルトインデクサー2A型により、300℃、荷重1.2kgfの条件にて測定した。

(3) YI(イエローインデックス)

カラーテスター（コニカミノルタ社製分光測色計CM-3700d）を用いて、上記２段プレートの３mm厚部での反射光におけるイエローインデックス（YI）値を測定した。

【００８５】

（４）フッ素樹脂の分散粒子径（D50）

得られたペレットを流動方向に直角な方向にダイヤモンドカッターを用いて切断し、その断面を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用い、任意に選んだ視野の中で、５０個の粒子の直径を測定した。粒子が球形でない場合は、その粒子の端部から反対側の端部までの距離の最大値を粒子径とし、測定にはコンピュータによる画像処理を行った。

このようにして得られた測定値を、JIS Z8819-1:1999（ISO9276-1:1998と一致）に示された粒子径測定結果の表現にしたがって整理し、得られた積分分布図の積算分率５０％に相当する粒子径を本発明の分散粒子径D50とした。

【００８６】

（５）分散したフッ素樹脂の数平均粒子径（ d_n ）、体積平均粒子径（ d_v ）

得られたペレットを、ライカ社製切片作製用ウルトラミクロトームシステムUC7（ダイヤモンドナイフ）を使用して、断面を作製し、真空デバイス社製マルチコーターVES-10を用い、C源で膜厚２５nmに蒸着した後に、SEM観察（装置：日立ハイテック製SU8020、測定条件：１０kV-２５０倍、流動方向に直角な方向）して取得した画像を、旭化成エンジニアリング社製A像くんを用いて画像解析を行った。

画像解析の結果、フッ素樹脂の分散粒子の面積から真円換算した場合の直径（ d_{n_j} ）を、下記の式から算出し、数平均粒子径（ d_n ）、体積平均粒子径（ d_v ）及び体積平均粒子径（ d_v ）と数平均粒子径（ d_n ）との比（ d_v/d_n ）を求めた。

また、５μm以上の粒子径を有する分散粒子の全分散粒子中の割合（単位：％）を、前記測定法により得られた粒子径分布において、粒子全体を１００％としたとき、粒子径分率の分布カーブにおいて、５μm以上の粒子の分布割合から算出した。

【００８７】

（６）摩擦係数

得られたペレットを、日精樹脂社製のNEX80III射出成形機にてシリンダー温度２８０-２８０-２７０-２６０℃、金型温度８０℃の条件で、幅１００mm、長さ１００mm、３mm厚の試験片を作製し、新東科学社製の表面性測定機Type14にて荷重１００g、速度１００mm/min、鋼球圧子を使用し、静摩擦係数及び動摩擦係数を測定した。

【００８８】

（実施例２～４、参考例５）

実施例１において、以下の表１に記載したスクリュータイプ、原料配合条件及び押出条件にした以外は同様にして行った。

【００８９】

（実施例６～７）

実施例１において、二軸押出機として、最上流部のC1と、その下流のC8に供給口を有する全１２シリンダー構成（上流より、C1～C12シリンダーと称す。）の１ペントを備えた東芝機械社製噛合い型同方向回転二軸スクリュータイプ「TEM37BS」を使用し、以下の表１に記載したスクリュータイプ、原料配合条件及び押出条件にした以外は同様にして行った。

【００９０】

（参考例８）

実施例１において、以下の表２に記載した原料配合条件及び押出条件にした以外は同様にして行った。

【００９１】

以上の結果を以下の表１、表２に示す。

以下の表において、

10

20

30

40

50

Rは順送りニーディングディスク、Nは直交ニーディングディスク、
Lは逆送りニーディングディスク、FMSは順送り切欠き型ミキシングスクリー、
BMSは逆送り切欠き型ミキシングスクリー、SRはシールリング
FFはフルフライトスクリー、BFは逆フルフライトスクリーを示す。
【0092】

【表 1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	参考例5
押出機		2軸噛合い	2軸噛合い	2軸噛合い	2軸噛合い	2軸噛合い
		TEX44 α II	TEX44 α II	TEX44 α II	TEX44 α II	TEX44 α II
押出機のスクリータイプ		(A)	(B)	(C)	(D)	(D)
ポリカーボネート樹脂	種類	PC-2	PC-2	PC-2	PC-2	PC-2
	供給量(質量部)	85	80	90	90	90
	供給箇所	C1ホッパ	C1ホッパ	C1ホッパ	C1ホッパ	C1ホッパ
フッ素樹脂	種類	PTFE1	PTFE1 /PC-3 =10/10の ブレンド物	PTFE1	PTFE1	PTFE1
	供給量(質量部)	15	20	10	10	10
	供給箇所	C11サイド フィード	C11サイド フィード	C11サイド フィード	C11サイド フィード	C11サイド フィード
亜リン酸エステル化合物	種類	P-1	供給 無し	P-1	供給 無し	供給 無し
	供給量(質量部)	0.01		0.02		
	供給箇所	C11サイド フィード		C11サイド フィード		
押出条件	シリンダー 設定温度	C2~C7: 300°C C8~C12: 270°C C13~C16: 200°C	C2~C7: 300°C C8~C12: 270°C C13~C16: 200°C	C2~C7: 300°C C8~C12: 270°C C13~C16: 200°C	C2~C7: 300°C C8~C12: 270°C C13~C16: 200°C	C2~C7: 300°C C8~C12: 270°C C13~C16: 200°C
	吐出量(kg/hr)	160	120	160	200	200
	スクリー回転数(rpm)	245	130	220	240	260
	第1混練部スクリー	R/R/N/N/L	R/N/N/L	R/R/N/N/N/N/L	R/R/N/L	R/R/N/L
	第1混練部長さ(L1)	5D	4D	7D	4D	4D
	第2混練部スクリー	R/L	R/FMS	R/R/L	R/N/L	R/N/L
	第2混練部長さ(L2)	1D	1.5D	3D	3D	3D
	樹脂温度(°C)	288	274	292	297	299
物性評価	フッ素樹脂 含有量(%)	14.8	10.2	10.0	10.1	10.1
	D 50(μ m)	1.1	0.7	1.3	1.4	1.8
	d $\geq$ 5 μ m (%)	1.6	0.1	3.5	3.7	5.8
	dn (μ m)	1.0	1.1	1.2	1.8	1.8
	dv/dn	1.16	1.28	2.07	2.26	2.45
	MVR(cm ³ /10min)	9.8	9.6	9.5	9.7	9.8
	YI	9.2	12.2	9.6	11.8	11.4
	静摩擦係数	0.22	0.18	0.25	0.25	0.26
	動摩擦係数	0.18	0.12	0.20	0.21	0.21

【表 2】

		実施例6	実施例7	参考例8
押出機		2軸噛合い	2軸噛合い	2軸噛合い
		TEM37BS	TEM37BS	TEX44 α II
押出機のスクリータイプ		(I)	(H)	(E)
ポリ カーボ ネート 樹脂	種類	PC-2	PC-1	PC-2
	供給量(質量部)	90	95	85
	供給箇所	C1ホッパ [*]	C1ホッパ [*]	C1ホッパ [*]
フッ素 樹脂	種類	PTFE2	PTFE1	PTFE1
	供給量(質量部)	10	5	15
	供給箇所	C8サイト [*] フィード [*]	C8サイト [*] フィード [*]	C11サイト [*] フィード [*]
亜リン酸 エステル 化合物	種類	P-2	P-2	供給 無し
	供給量(質量部)	0.03	0.05	
	供給箇所	C8サイト [*] フィード [*]	C8サイト [*] フィード [*]	
押 出 条 件	シリンダー 設定温度	C2~C7: 300°C C8~C12: 200°C	C2~C7: 300°C C8~C12: 200°C	C2~C7: 300°C C8~C12: 270°C C13~C16: 200°C
	吐出量(kg/hr)	20	20	200
	スクリー回転数(rpm)	80	200	260
	第1混練部スクリー	R/N/L	R/N/L	R/N
	第1混練部長さ(L1)	3D	3D	2D
	第2混練部スクリー	L	SR	FF
	第2混練部長さ(L2)	0.5D	0.5D	-
	樹脂温度(°C)	265	290	298
物 性 評 価	フッ素樹脂 含有量(%)	9.9	5.1	15.1
	D 50(μ m)	0.9	1.8	4.8
	d $\geq$ 5 μ m (%)	2.4	7.2	10.5
	dn (μ m)	1.5	2.0	5.8
	dv/dn	1.80	2.78	4.77
	MVR(cm ³ /10min)	9.6	10.1	10.5
	YI	10.1	10.2	11.2
	静摩擦係数	0.28	0.35	0.53
	動摩擦係数	0.20	0.24	0.33

(比較例 1～2)

単軸押出機として、最上流部の C 1 のみに供給口を有する全 8 シリンダー構成（上流より、C 1～C 8 シリンダーと称す）の 1 ベントを備えた田辺プラスチック機械社製のスクリュウ径 40 mm のベント付単軸押出機「V S－40」を使用し、以下の表 3 に記載した原料配合条件及び押出条件にした以外は実施例 1 と同様にして行った。

【0095】

(比較例 3～4)

以下の表 3 に記載した原料配合条件及び押出条件にした以外は、実施例 6 と同様にして行った。

【0096】

10

(比較例 5)

以下の表 3 に記載した原料配合条件及び押出条件にした以外は、実施例 1 と同様にして行った。

【0097】

(比較例 6～8)

以下の表 4 に記載したスクリュウタイプ、原料配合条件及び押出条件にした以外は、実施例 1 と同様にして行った。

結果を以下の表 3～表 4 に示す。

【0098】

【表 3】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
押出機		単軸	単軸	2軸噛合い	2軸噛合い	2軸噛合い
		VS-40	VS-40	TEM37BS	TEM37BS	TEX44 α II
押出機のスクリュートタイプ		—	—	(I)	(I)	(A)
ポリカーボネート樹脂	種類	PC-1	PC-1	PC-1	PC-2	PC-2
	供給量(質量部)	92	90	90	85	95
	供給箇所	C1ホッパ [*]	C1ホッパ [*]	C1ホッパ [*]	C1ホッパ [*]	C1ホッパ [*]
フッ素樹脂	種類	PTFE3	PTFE1	PTFE4	PTFE1	PTFE1
	供給量(質量部)	8	10	10	15	5
	供給箇所	C1ホッパ [*]	C1ホッパ [*]	C8サイド [*] フィード [*]	C1ホッパ [*]	C11サイド [*] フィード [*]
亜リン酸エステル化合物	種類	P-2	供給無し	P-1	供給無し	P-3
	供給量(質量部)	0.1		0.01		0.1
	供給箇所	C1ホッパ [*]		C8サイド [*] フィード [*]		C11サイド [*] フィード [*]
押出条件	シリンダー設定温度	C2~C5: 260℃	C2~C5: 260℃	C2~C7: 300℃ C8~C12: 200℃	C2~C7: 300℃ C8~C12: 200℃	C2~C7: 300℃ C8~C12: 270℃ C13~C16: 200℃
	吐出量(kg/hr)	25	25	20	20	200
	スクリュート回転数(rpm)	80	80	400	200	280
	第1混練部スクリュート	—	—	R/N/L	R/N/L	R/R/N/N/L
	第1混練部長さ(L1)	—	—	3D	3D	5D
	第2混練部スクリュート	—	—	L	L	R/L
	第2混練部長さ(L2)	—	—	0.5D	0.5D	1D
	樹脂温度(℃)	278	280	295	289	304
物性評価	フッ素樹脂含有量(%)	8.0	10.2	9.9	15.3	5.2
	D 50(μ m)	7.1	6.2	6.2	5.1	3.8
	d $\geq$ 5 μ m (%)	72.5	65.9	55.8	31.5	15.8
	dn (μ m)	7.1	6.2	6.1	5.3	4.5
	dv/dn	3.11	4.11	1.92	3.56	2.90
	MVR(cm ³ /10min)	9.7	10.2	10.2	9.5	9.9
	YI	11.2	15.6	11.3	12.8	9.4
	静摩擦係数	0.68	0.67	0.69	0.62	0.52
	動摩擦係数	0.40	0.38	0.48	0.41	0.37

【表 4】

		比較例6	比較例7	比較例8
押出機		2軸噛合い	2軸噛合い	2軸噛合い
		TEX44 α II	TEX44 α II	TEX44 α II
押出機のスクリュタイプ		(A)	(F)	(G)
ポリ カーボ ネート 樹脂	種類	PC-2	PC-2	PC-2
	供給量(質量部)	82	85	85
	供給箇所	C1ホツパ [*]	C1ホツパ [*]	C1ホツパ [*]
フッ素 樹脂	種類	PTFE1	PTFE1	PTFE1
	供給量(質量部)	18	15	15
	供給箇所	C11サイド [*] フィード [*]	C11サイド [*] フィード [*]	C11サイド [*] フィード [*]
亜リン酸 エステル 化合物	種類	P-4	供給 無し	供給 無し
	供給量(質量部)	0.2		
	供給箇所	C11サイド [*] フィード [*]		
押 出 条 件	シリンダー 設定温度	C2~C7: 300℃ C8~C12: 270℃ C13~C16: 200℃	C2~C7: 300℃ C8~C12: 290℃ C13~C16: 200℃	C2~C7: 300℃ C8~C12: 270℃ C13~C16: 200℃
	吐出量(kg/hr)	200	200	200
	スクリュ回転数(rpm)	300	260	260
	第1混練部スクリュ	R/R/N/N/L	FF	N/BF/FF/N/N/N/N/FF/BF
	第1混練部長さ(L1)	5D	-	9D
	第2混練部スクリュ	R/L	R/N/N/L	R/R/L
	第2混練部長さ(L2)	1D	4D	3D
	樹脂温度(℃)	321	303	310
物 性 評 価	フッ素樹脂 含有量(%)	18.2	15.0	15.0
	D 50(μ m)	4.2	6.7	5.3
	d $\geq$ 5 μ m (%)	22.6	8.2	7.4
	dn (μ m)	4.8	7.1	5.5
	dv/dn	1.97	2.16	2.63
	MVR(cm ³ /10min)	10.7	9.8	13.7
	YI	9.2	11.5	18.5
	静摩擦係数	0.40	0.52	0.56
	動摩擦係数	0.31	0.37	0.38

また、フッ素樹脂の分散粒子径の測定時に行ったSEM観察の際のペレット断面のSEM写真を図5および図6に示す。図5は、実施例1で得られたペレット断面のSEM写真であり、図6は、比較例1で得られたペレット断面のSEM写真である。

図5と図6を対比すると、実施例で得られた組成物はフッ素樹脂の分散粒子径が小さいことが分かる。

【0101】

また、表1～2より、実施例で得られた組成物はフッ素樹脂の分散粒子径が小さい。その結果、摩擦係数が低く摺動性が良いことが分かる。これに対して、表3～4の例えば、単軸押出機を使用した比較例2では分散粒子径が大きく、摺動性に劣っている。また、比較例4では二軸押出機を使用してフッ素樹脂含有量を多くしたが、フッ素樹脂の分散粒子径が大きいため摺動性改善には限界があることが判る。比較例7および比較例8では第一混練工程のスクリー構成の影響をみたが、樹脂温が何れも300℃以上となりフッ素樹脂の分散粒子径は大きく他の物性も劣ることが判った。

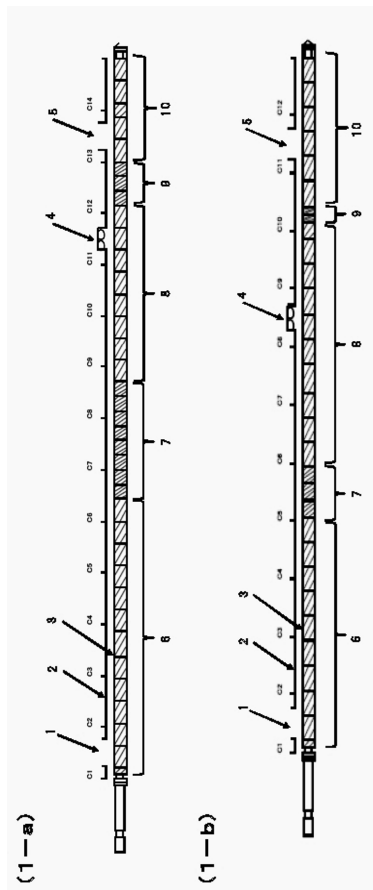
【産業上の利用可能性】

【0102】

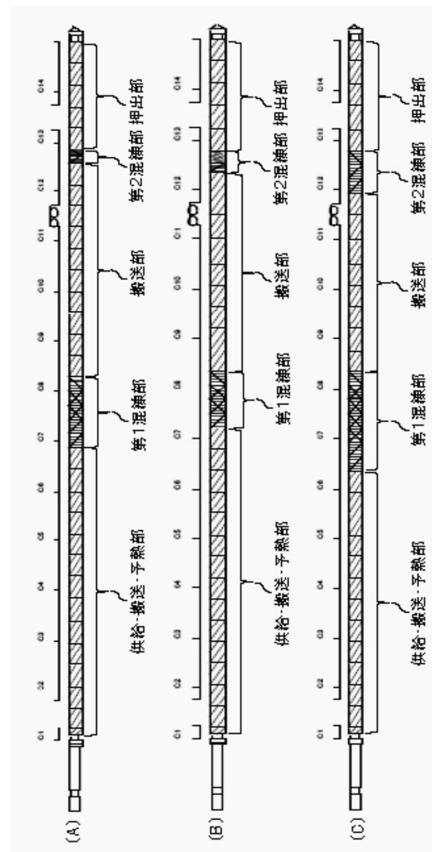
本発明の製造方法は、フッ素樹脂の分散粒子径が小さく、かつ摺動性が良好なポリカーボネート樹脂組成物を、安定して生産性良く製造することが可能なので、産業上の利用性は非常に高いものがある。

10

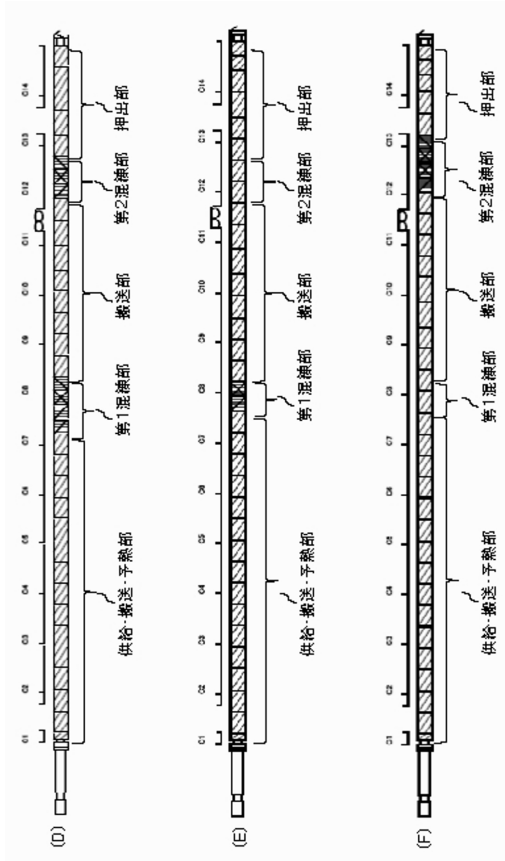
【図1】



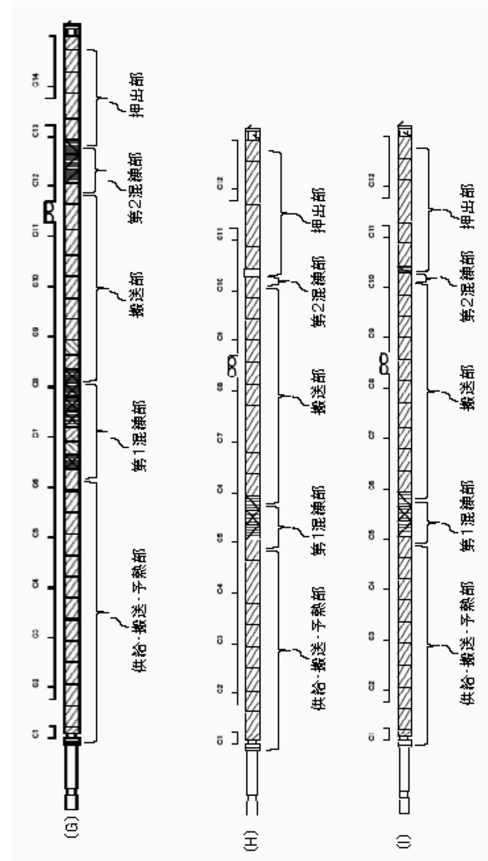
【図2】



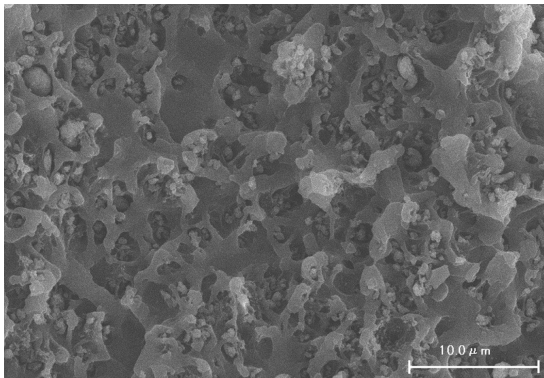
【図 3】



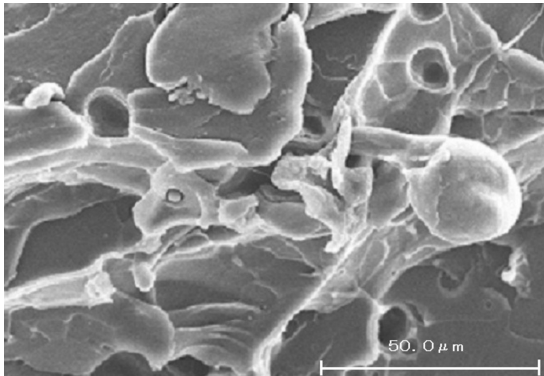
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(72)発明者 庄司 英和

神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社内

審査官 山本 雄一

(56)参考文献 特開2005-171241 (JP, A)

特開2014-095087 (JP, A)

国際公開第2012/124762 (WO, A1)

特開2000-136298 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29B 7/46- 7/48

B29C 47/40

C08L 69/00