

(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 9 月 7 日(07.09.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/117861 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 45/50 (2006.01) B29K 67/00 (2006.01)
B29C 45/60 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/053614
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 16 日(16.02.2012)
- (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 2011-042509 2011 年 2 月 28 日(28.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社(FUJIFILM Corporation) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小倉 徹 (OGURA Tooru) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 河崎 英敏(KAWASAKI Hidetoshi) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 柳下 博一(YAGISHITA Hirokazu) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 瀬戸 松夫(SETO Matsuo) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 小田原 修一, 外(ODAHARA Shuichi et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松 1 2 5 0 番地 F F T P M O 棟 6 F Kanagawa (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, QA, RO, RS, RU, RW, 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,

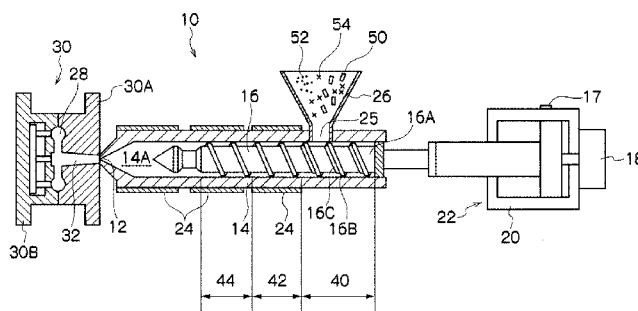
[続葉有]

(54) Title: INJECTION MOLDING METHOD

(54) 発明の名称: 射出成形方法

[図3]

FIG.3



(57) Abstract: A pellet-shaped polylactate-based resin (50), a powder-shaped polyphosphate flame retardant (52), and a powder-shaped phosphazene compound (54) are directly supplied to an injection molding device (10). The injection molding device (10) is provided with a cylinder (14), and a screw (16) comprising a supply section (40), a compression section (42), and a measurement section (44). In the supply section (40), the pellet-shaped polylactate-based resin (50), the powder-shaped polyphosphate flame retardant (52), and the powder-shaped phosphazene compound (54) are ground and mixed, and then, fed to the compression section (42). In the compression section (42), the pellet-shaped polylactate-based resin (50), the powder-shaped polyphosphate flame retardant (52), and the powder-shaped phosphazene compound (54) are melted to form a molten material. In the measurement section (44), the molten material is measured, and the measured molten material is injected from the injection molding device (10) into a die (30). At the supply section (40), the screw (16) comprises a flight (16B) and a step (16C) which is adjacent to a side surface at the downstream side of the flight (16B) and lower than the flight (16B).

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/117861 A1



MZ, NA, RW, 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))

ペレット状のポリ乳酸系樹脂 50 と、粉状のポリリン酸塩難燃剤 52 と粉状のホスファゼン化合物 54 とを、射出成形装置 10 に直接供給し、射出成形装置 10 は、シリンダー 14 と、供給部 40、圧縮部 42、計量部 44 とを有するスクリー 16 を備え、供給部 40 において、ペレット状のポリ乳酸系樹脂 50 と、粉状のポリリン酸塩難燃剤 52 と粉状のホスファゼン化合物 54 を碎いて混ぜながら圧縮部 42 に送り出し、圧縮部 42 において、ペレット状のポリ乳酸系樹脂 50 と、粉状のポリリン酸塩難燃剤 52 と粉状のホスファゼン化合物 54 とを熔融し、熔融物を形成し、計量部 44 において、熔融物を計量し、計量された熔融物を射出成形装置 10 から金型 30 内に射出する。供給部 40 において、スクリー 16 は、フライト 16B と、フライト 16B の下流側の側面に隣接し、フライト 16B より低い段差 16C を有する。

明 細 書

発明の名称：射出成形方法

技術分野

[0001] 本発明は射出成形方法に関し、ポリ乳酸系樹脂、ホスファゼン化合物とポリリン酸塩難燃剤とを直接、射出成形装置に供給し、射出成形する方法に関する。

背景技術

[0002] 射出成形に使用される樹脂成形材料としては、従来から石油系樹脂が主として使用されていた。しかしながら、大気汚染、地球温暖化、オゾン層破壊といった問題が顕在化しており、この対策として循環型の省エネルギー社会を構築する試みがなされている。その1つとして、石油系樹脂の成形材料から生物由来の植物系樹脂の成形材料への転換が図られている。

[0003] 植物系の樹脂成形材料としては、いわゆるバイオマス樹脂（バイオマスプラスチック又はバイオプラスチックとも称す）があり、これを成形材料として種々の製品を製造する試みがなされている。

[0004] バイオマス樹脂の代表例としては、ポリ乳酸系樹脂（PLAとも称す）が挙げられる。ポリ乳酸系樹脂は地球環境において二酸化炭素の取り込みと発生とが差引きゼロになる効果が期待でき、この考えはカーボンニュートラルと呼ばれている。

[0005] ポリ乳酸系樹脂を成形材料として成形品を製造する場合、成形品には難燃性と機械的強度とが求められる。特許文献1は、機械的強度を損なうことなく難燃性を高めるため、ポリ乳酸系樹脂、リン含有難燃剤、及びホスファゼンを含む熱可塑性樹脂組成物を開示する。特許文献1では、ポリ乳酸系樹脂、リン含有難燃剤、及びホスファゼンを混練機で混練して樹脂混合物を得て、その樹脂混合物を射出成形装置を用いて射出成形する。

[0006] 特許文献2は、各材料を混練機で混練することなく、直接、射出成形機に各材料を供給して射出成形することを開示する。ポリ乳酸系樹脂、ポリリン

酸塩難燃剤、及びホスファゼンを直接、射出成形機に各材料を供給して射出成形する場合、射出成形機の供給部において各材料を均一に混合することが求められる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2006-143884号公報

特許文献2：特開平10-316832号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、特許文献1の射出成形法では、射出成形装置に供給する前に混練機により樹脂混合物を製造すると、ポリ乳酸系樹脂が高熱に長い時間さらされ、樹脂が着色したり低分子化したりする問題がある。また、特許文献2の射出成形法では、ポリ乳酸系樹脂がペレット状であり、ホスファゼン化合物と、ポリリン酸塩難燃剤が粉体であり、各材料の形状が異なるため均一に混合することが困難であった。各材料が均一の混合されないとき、ポリリン酸塩難燃剤が分解して、ポリ乳酸系樹脂と反応し、ポリ乳酸系樹脂の物性を下げてしまう問題がある。更に、ポリリン酸塩難燃剤は、リン含有量も高く、非常に高い難燃性能が得られるため、特にポリ乳酸系樹脂（PLA系樹脂若しくはPLAとも称す）など脆い材料を難燃化しようとする場合には、少ない添加量で難燃効果が得られ、物性低下を最小限に抑えられるので、好ましい。しかしながら、その一方でポリリン酸塩難燃剤がポリエステルを分解するという課題を抱えている。射出成形装置のスクリー内で徐々に加熱されるとその一部が分解し、その分解生成物がポリエステルの1種であるPLAを分解して、成形品の強度を下げたり、着色させたりしてしまう。

[0009] 本発明は、上記課題を解決するためになされたもので、ポリ乳酸系樹脂、ホスファゼン化合物及び、ポリリン酸塩難燃剤、を直接、射出成形装置に供給した場合において、これらの材料を、PLAの劣化を抑えて均一に混合する

ことができる射出成形方法を提供する。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明の射出成形方法は、ペレット状のポリ乳酸系樹脂と、粉状のホスファゼン化合物と、粉状のポリリン酸塩難燃剤とを、射出成形装置に直接供給する工程を有し、射出成形装置は、シリンダーと、少なくとも供給部、圧縮部、計量部とを有するスクリューを備え、供給部において、ペレット状のポリ乳酸系樹脂と、粉状のホスファゼン化合物と、粉状のポリリン酸塩難燃剤とを砕いて混ぜながら圧縮部に送り出す工程と、圧縮部において、ペレット状のポリ乳酸系樹脂と、粉状のホスファゼン化合物と、粉状のポリリン酸塩難燃剤との熔融混合物を形成する工程と、計量部において、熔融混合物を計量する工程と、計量された熔融混合物を射出成形装置から金型内に射出する工程と、を備える。
- [0011] 計量部は、混合分散機能を持つエレメントを含んでいてもよく、また、混合分散機能を持つエレメントで構成されていてもよい。
- [0012] 本発明によれば射出成形装置の供給部において、ペレット状のポリ乳酸系樹脂と、粉状のホスファゼン化合物と、粉状のポリリン酸塩難燃剤とを砕いて混ぜながら圧縮部に送り出している。まだ、材料が充分加熱される前に、供給部においてポリ乳酸系樹脂と、粉状のホスファゼン化合物と、粉状のポリリン酸塩難燃剤を、せん断を掛けて充分混ぜておく。その後、材料が加熱されるにしたがい、最初に融点の低いホスファゼン化合物が溶けて相溶性があるPLA粒の表面を広く覆ってコーティングする。その後のPLAの熔融、攪拌の際に、高温下でのポリリン酸塩難燃剤によるPLAの品質低下を抑制することができる。その結果、成形品の物性が低下せずに所望の部材が成形できる。
- [0013] 本発明の他の態様による射出成形方法は、好ましくは、スクリューは、スクリューシャフトとスクリューフライトと、スクリューシャフトの供給部の領域にスクリューフライトの下流側の側面に隣接しスクリューフライトの高さより低い段差と、を有する。

[0014] 段差を設けることにより、射出成形の計量工程において、スクリーが回転しながら後退して、成形材料をスクリー先端の溶融樹脂溜り部分へ押し出す際に、材料をクリアランスの狭いスクリー空間（スクリーと、スクリーの内挿されているバレル内壁によって作られる空間）に導入することができる。ペレット状のポリ乳酸系樹脂と、粉状のホスファゼンと、ポリリン酸塩難燃剤とに十分なせん断力を加えることができる。その結果、各材料を供給部において均一に分散混合することができる。

[0015] 本発明の他の態様による射出成形方法は、好ましくは、段差は、スクリーフライトの高さの0.5～0.9倍の高さを有し、スクリーフライトのピッチの1/3～2/3の幅を有する。

[0016] 本発明の他の態様による射出成形方法は、好ましくは、段差の高さが上流から下流に向け漸減する。

[0017] 本発明の他の態様による射出成形方法は、好ましくは、段差の下流側の側面に段差より低い追加の段差をさらに有する。

発明の効果

[0018] 本発明の射出成形方法によれば、ポリ乳酸系樹脂、リン含有難燃剤、及びホスファゼンを直接、射出成形装置に供給した場合において、射出成形装置内でこれらの材料を溶融する前に均一に混合することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]射出成形装置の概略構成図。

[図2]スクリーの部分断面図。

[図3]射出成形方法を説明するための説明図。

[図4]図4 A～Bは、スクリーの部分断面図。図4 Cは、混合物の溶融状態を示す図。

[図5]図5 A～Cは、スクリーの部分断面図。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、添付図面に従って本発明の好ましい実施の形態について説明する。本発明は以下の好ましい実施の形態により説明されるが、本発明の範囲を逸

脱すること無く、多くの手法により変更を行うことができ、本実施の形態以外の他の実施の形態を利用することができる。したがって、本発明の範囲内における全ての変更が特許請求の範囲に含まれる。

[0021] 図1は、射出成形装置の一例を示す概略構成図である。図1に示すように、射出成形装置10は、先端にノズル12を有するシリンダー14を備え、シリンダー14内にスクリュー16が回転可能に配設される。ノズル12の対向端部であってスクリュー16の後端には、スクリュー16を回転させるモータ18と、圧力・速度の設定値に基づいてスクリュー16を軸方向（図1の左右方向）へ一定のストロークで進退動作させるピストン装置20を備えたモータ・ピストン装置22が設けられる。ピストン装置20によりスクリュー16が図1の左方向に進むことにより射出動作を行う。また、ピストン装置20には、計量工程においてスクリュー16が後退する背圧を検出するための背圧センサー17が設けられる。

[0022] シリンダー14の外周にはヒータ24が巻回して設けられる。ヒータ24によりシリンダー14が射出成形される成形材料の溶融温度（可塑化温度）等に基づいて所定温度に加熱される。また、ノズル12の先端は、内部にキャビティ28を形成する金型30のゲート32に接続される。金型30は、固定金型30Aと可動金型30Bとで構成され、可動金型30Bが固定金型30Aに対して開閉動作を行う。

[0023] 射出成形装置10の方向に関して、金型30が配置される側を下流側と称し、ピストン装置20が配置される側を上流側と称する。

[0024] スクリュー16のスクリュー溝のある部分（材料供給口からスクリュー先端まで）は、直径Dの20～30倍の長さを有する。上流側から下流側に向かって、供給部40、圧縮部42、計量部44が設けられる。供給部40は直径Dの4～10倍の長さを有し、圧縮部42は径Dの4～10倍の長さを有し、計量部44は直径Dの5～15倍の長さを有する。スクリュー16は、スクリューシャフト16Aと、フライト16Bと、段差16Cを備える。段差16Cは、フライト16Bより低い高さを有し、フライト16Bの下流

側の側面に隣接して設けられる。段差 16C は、供給部 40 の領域内のフライト 16B に隣接して設けられる。

[0025] 供給部 40、圧縮部 42、計量部 44 の役割について説明する。図 1 に示すように、スクリュー 16 は、大きく供給部 40、圧縮部 42、計量部 44 からなる。

[0026] 供給部 40 はスクリュー 16 の溝深さ（フライト 16B の高さ）が一定である。供給された材料は、スクリュー 16 の回転によって、フライト 16B で区切られた空間内をスクリュー 16 の先端に向かって搬送される。

[0027] 圧縮部 42 はスクリュー 16 の溝深さ（フライト 16B の高さ）が暫減する区間である。材料はここで圧縮されて大きなせん断力と熱を受けて溶融する。ポリ乳酸系樹脂と、ホスファゼン化合物と、ポリリン酸塩難燃剤とを使用する本実施の形態では、ポリ乳酸系樹脂は溶融し、ホスファゼン化合物も溶融する。一方、ポリリン酸塩難燃剤は溶融せずに粉末が細かく分散する。

[0028] 計量部 44 では溶融したポリ乳酸系樹脂の中に溶融したホスファゼン化合物とポリリン酸塩難燃剤が分散している。さらにせん断力を掛けることにより、又分散機能によって、分散が不十分な成分をさらに良く分散させる。

[0029] シリンダー 14 の長さ方向において、ノズル 12 の対向端部には成形材料をシリンダー 14 内に供給するため、材料投入口 25 が形成される。この材料投入口 25 にホッパー 26 が取り付けられる。

[0030] 図 2 は、スクリュー 16 の供給部 40 の部分断面図である。段差 16C が、フライト 16B に下流側の側面に隣接して設けられる。段差 16C は、好ましくは、フライト 16B の高さ H_1 の 0.5～0.9 倍以下の高さ H_2 を有する。段差 16C の高さ H_2 をフライト 16B の高さ H_1 の 0.5～0.9 倍以下とすることにより、材料をバレル内壁に押し付ける効果により充分なせん断を与えることができる。本実施の形態では段差 16C は、フライト 16B からスクリューシャフト 16A に向かう、断面視で、直線の傾斜面を有する。つまり、段差 16C の高さが、上流から下流に向かって漸減する。

[0031] 段差 16C は、好ましくは、フライト 16B 間のピッチ P の $1/3$ 以上 2

／3以下の幅Wを有する。段差16Cの幅Wを1／3P以上2／3P以下とすることにより、ペレットのスムーズな供給を妨げず、また段差に沿って材料がバレル内面に押し付けられる際に、十分なせん断力が掛かるので好ましい。

[0032] 幅Wを2／3P以上にすると溝深さが一様に浅くなってしまうため。ペレットの、溝への入りがスムーズに行かなくなる。そうすると、ペレットと、その他の材料の比率が一時的に変化して、射出成形体の物性が変化してしまうことがあり好ましくない。1／3P以下になると、材料がうまくバレル内壁に押し付けられにくくなり、材料の混合効果が下がる。

[0033] 次に、本発明に使用する成形材料等の好ましい条件について説明する。

[0034] ポリ乳酸系樹脂は、各種のものが利用可能であり、例えば、乳酸単独重合体樹脂、乳酸共重合体樹脂が挙げられる。また、ポリ乳酸系樹脂の原料である乳酸成分も特に限定されず、例えばL-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸又はこれらの混合物、又は乳酸環状2量体であるL-ラクチド、D-ラクチド、meso-ラクチド、又はこれらの混合物を使用できる。

[0035] ポリ乳酸系樹脂の製造方法も特に限定されず、従来公知の方法で合成した樹脂が、各種、利用可能である。乳酸単独重合体樹脂は、例えば、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸等または、これらの混合物を直接脱水縮合するか、またはL-ラクチド、D-ラクチド、meso-ラクチド、または、これらの混合物等の開環重合によって得ることができる。また、乳酸共重合体樹脂は、例えば、乳酸モノマーまたはラクチドと、モノマーと共重合可能な他の成分とを共重合して得ることができる。共重合可能な他の成分としては、例えば、分子内に2個以上のエステル結合形成性の官能基をもつジカルボン酸、多価アルコール、ヒドロキシカルボン酸、ラクトン等、および、これらの種々の構成成分よりなる各種ポリエステル、各種ポリエーテル、各種ポリカーボネート等が挙げられる。

[0036] また、ポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量も、特に限定はないが、50,000～500,000が好ましく、より好ましくは100,000～250,000

， 000である。

[0037] 重量平均分子量が50,000以上であると、得られる本発明の成形品の強度がより高まるので好ましい。重量平均分子量が500,000以下であると射出成形に供する成形材料が均一になり易く、それによって得られる成形品の強度が、より高まる傾向があるので好ましい。

[0038] ポリ乳酸系樹脂はペレット状で射出成形装置10に供給される。その形状、大きさは、スクリー16の材料供給部分の溝深さ（フライト16Bの高さ）の一番深いところの1.2～1.5倍が好ましい。溝深さの1.2倍以下であると、ペレットが溝に入りにくくなり材料の供給に支障があることがある。1.5倍以上だと、ペレットがスクリー溝の中をスクリー16の先端に送られる際に、スクリー16の溝の中の他の粉体成分をかき取りにくくなり、スクリーシャフト16Aへの粉体成分の堆積を生じることがあり好ましくない。

[0039] 本実施の形態に用いる難燃剤としては、ポリリン酸塩が好ましい。

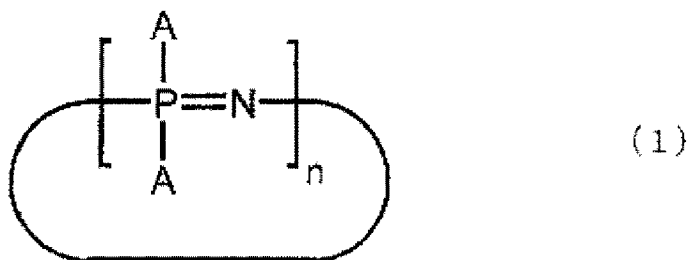
[0040] ポリリン酸塩の代表的な塩として、金属塩としてリチウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、鉄（II）塩、鉄（III）塩、アルミニウム塩など、脂肪族アミン塩としてメチルアミン塩、エチルアミン塩、ジエチルアミン塩、トリエチルアミン塩、エチレンジアミン塩、ピペラジン塩などがあり、芳香族アミン塩としてはピリジン塩、トリアジン塩、メラミン塩、アンモニウム塩などが挙げられる。

[0041] 本実施の形態に用いるホスファゼン化合物としては、環状アリールオキシホスファゼン化合物が好ましい。

[0042] 環状アリールオキシホスファゼン化合物としては、例えば、下記の式（1）で表されるものが挙げられる。

[0043]

[化1]



[0044] 式(1)において、 n は3～8の整数を示し、また、 A は下記のA1基及びA2基からなる群から選ばれた基を示しかつ少なくとも一つがA2基である。

A1基：炭素数1～6のアルキル基、アルケニル基及びアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されていてもよい、炭素数6～20のアリールオキシ基。

A2基：下記の式(2)で示される置換アリールオキシ基。

[0045] [化2]



[0046] 式(2)において、 Y は、フェニレン基、ビフェニレン基及びナフタレン基からなる群から選ばれた基を示し、 Q は、ハメットの置換基定数 σ_p が3.0以上でありかつ活性水素を持たない置換基を示す。 Q は、 Y において2個以上置換していても良い。

[0047] 式(1)で表される上述の各環状アリールオキシホスファゼン化合物は、式(1)の n が3若しくは4のものが好ましい。

[0048] 式(1)で表される環状アリールオキシホスファゼン化合物の一例は、式(1)の A として下記のA1基、及びA2基を有するものである。

A1基：フェノキシ基、及びメチルフェノキシ基のうちの一つ。

A2基： Y がフェニレン基であり、 Q がアシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、及びシアノ基からなる群から選ばれた基であるもの。

[0049] このような例の環状アリールオキシホスファゼン化合物のより具体的な例は、式（１）のＡとして下記のＡ１基、及びＡ２基を有するものである。

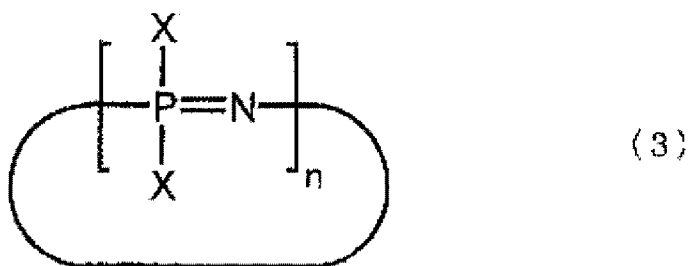
Ａ１基：フェノキシ基。

Ａ２基：４－アセチルフェノキシ基、４－プロピオニルフェノキシ基、４－ベンゾイルフェノキシ基、４－メチルスルフィニルフェノキシ基、４－メチルスルホニルフェノキシ基、４－フェニルスルホニルフェノキシ基、及び４－シアノフェノキシ基からなる群から選ばれた基。

式（１）で表される環状アリールオキシホスファゼン化合物の他の例は、式（１）のＡの全てが４－アセチルフェノキシ基、４－プロピオニルフェノキシ基、４－ベンゾイルフェノキシ基、４－メチルスルフィニルフェノキシ基、４－メチルスルホニルフェノキシ基、４－フェニルスルホニルフェノキシ基、及び４－シアノフェノキシ基からなるＡ２基群から選ばれたものである。

[0050] 式（１）で表される環状アリールオキシホスファゼン化合物は、通常、下記の式（３）で表される環状ホスホニトリルジハライドの全ハロゲン原子を、少なくとも一つが下記のＡ２基により置換されるよう下記のＡ１基、及びＡ２基からなる群から選ばれた基により置換することで得られるものである。

[0051] [化3]



[0052] 式（３）中、 n は３～８の整数を示し、 X はハロゲン原子を示す。

Ａ１基：炭素数１～６のアルキル基、アルケニル基、及びアリール基から選ばれる少なくとも一種の基が置換されていてもよい、炭素数６～２０のアリールオキシ基。

A 2 基：：下記の式（2）で示される置換アリールオキシ基。

[0053] [化4]



[0054] 式（2）中、Yは、フェニレン基、ビフェニレン基、及びナフタレン基からなる群から選ばれた基を示し、Qは、ハメットの置換基定数 σ_p が3.0以上でありかつ活性水素を持たない置換基を示す。Qは、Yにおいて2個以上置換していても良い。

[0055] ポリリン酸塩難燃剤は、リン含有量も高く、非常に高い難燃性能が得られるため、特にPLAなど脆い材料を難燃化しようとする場合には、少ない添加量で難燃効果が得られ、物性低下を最小限に抑えられるので、好ましいのだが、その一方でポリリン酸塩難燃剤がポリエステルを分解するという課題を抱えている。スクリュウ内で徐々に加熱されるとその一部が分解し、その分解性生物がポリエステルの1種であるPLAを分解して、成形品の強度を下げたり、着色させたりする。

[0056] これを解決して耐衝撃性などの物性を改善し、さらにPLAとの親和性が高く、PLAを容易にコーティングするといった相溶機能をも発現するホスファゼン化合物が添加される。これにより難燃剤によるPLAの品質低下を抑制して、PLAを劣化させることなく、かつ高度な難燃剤を付与することができる。

[0057] ホスファゼンはリンと窒素を構成元素とする二重結合を持つ化合物群の慣用名である。環状構造のシクロホスファゼン、それを開環重合して得られる鎖状ポリマー、並びにシクロホスファゼンを多官能な化合物で修飾して重合したシクロポリマー等であってもよい。なお、ホスファゼンは粉体状で射出成形装置に供給される。

[0058] なお、ホスファゼン化合物にも難燃効果はある。しかしながら、その効果は充分ではなく、本実施の形態意においては、耐衝撃性などの物性を改善する相溶化剤などの機能が重要である。

[0059] 次に、射出成形方法について図3及び図4A～Cを参照して説明する。

[0060] 最初に、図3に示すように、ホッパー26からペレット状のポリ乳酸系樹脂50と、粉状のポリリン酸塩難燃剤52と粉状のホスファゼン化合物54とが、材料投入口25を介して、シリンダー14内に供給される。ポリ乳酸系樹脂50と、ポリリン酸塩難燃剤52とホスファゼン化合物54が、回転するスクリー16の供給部40に供給される。

[0061] 供給直後は図4Aに示すように、供給部にあるフライト16B間に、ポリ乳酸系樹脂50と、ポリリン酸塩難燃剤52とホスファゼン化合物54に無作為に供給される。

[0062] しかしながら、スクリー16のか移転に伴い、図4Bに示すように、供給部40では、ポリ乳酸系樹脂50と、ポリリン酸塩難燃剤52とホスファゼン化合物54とが、溶融前の固体状態で、段差16Cに押し付けられる。シリンダー14と段差16Cとの隙間が狭いので、ポリ乳酸系樹脂50と、ポリリン酸塩難燃剤52とホスファゼン化合物54との混合材料により大きなせん断力が掛かる。このせん断力により溶融前の混合材料が破砕され、ポリ乳酸系樹脂50と、ポリリン酸塩難燃剤52とホスファゼン化合物54とが均一に混合される。粉体（ポリリン酸塩難燃剤52、ホスファゼン化合物54）を大量（ペレット単独の重量に対して、粉体材料を30%以上入れるとき）に含む混合材料を、スクリー16により、効果的に溶融樹脂（ポリ乳酸系樹脂50）と混ぜ合わせて分散することができる。

[0063] 混合材料が供給部40から圧縮部42に送られるときに、混合材料がフライト16B間で詰まらないように、段差16Cはフライト16Bの下流側の側面に隣接される。つまり、段差16Cとフライト16Bとは実質的に平行な位置関係となる。

[0064] 段差16Cの設置位置に関し、圧縮部42のフライト16Bに段差16Cを設けないことが好ましい。圧縮部42に段差16Cを配置すると、圧縮部42でより大きなせん断力がポリ乳酸系樹脂50に掛かることになる。ポリ乳酸系樹脂50に過度のせん断熱が加えられて、ポリ乳酸系樹脂50が劣化する問題があるからである。

[0065] 一方、供給部４０に段差１６Ｃがない場合、供給部では、材料に圧縮が掛からないので、材料へのせん断が十分に掛からない。特に、ポリリン酸塩難燃剤とホスファゼン化合物が微細にならず、充分混ざり合うことがない。そのため、ＰＬＡの表面での分布が均一にならず、ホスファゼン化合物が溶け始めても、ＰＬＡの表面を十分にカバーできない。つまり、ホスファゼン化合物のコーティングにムラができ、粒子径の大きいポリリン酸塩難燃剤が直接ＰＬＡに接している部分が多くなり、ＰＬＡが溶けると、ポリリン酸塩難燃剤の影響（ＰＬＡを分解する）が大きくなる。

[0066] 図４Ｃは圧縮部４２での混合物の溶融状態を示す。本実施の形態では、供給部４０で、ポリリン酸塩難燃剤５２とホスファゼン化合物５４が粉碎され、均一に混合される。微細化したホスファゼン化合物５４が早く溶けて、ポリ乳酸系樹脂５０の表面の大部分を被覆する。その結果、ホスファゼン化合物５４のコーティングにより、ポリ乳酸系樹脂５０がポリリン酸塩難燃剤５２で分解されるのを防止することができる。

[0067] 次に、ポリ乳酸系樹脂５０と、ポリリン酸塩難燃剤５２とホスファゼン化合物５４を均一に混合した混合材料が、スクリー１６の回転により圧縮部４２に移送される。圧縮部４２では混合材料が溶融混練される。

[0068] 圧縮部４２で溶融された混合材料（成形材料とも言う）が、計量部４４に移送される。溶融した混合材料がシリンダー先端部１４Ａに貯蔵される。そして、貯蔵された溶融混合材料の背圧によりスクリー１６は回転しながら後退し、予め設定された計量値に達するとスクリーの回転を停止して計量を終了する。

[0069] シリンダー１４内で溶融し流動状態になった成形材料をスクリー１６の前進によりノズル１２を介して金型３０内に射出する。これにより、溶融した成形材料が金型３０のキャビティ２８内に充填される。

[0070] 溶融した成形材料が金型３０のキャビティ２８内に充填された後も、スクリー１６によってキャビティ２８内に圧力が加えられる。これにより、キャビティ２８内の成形材料をキャビティ形状に形作る。

[0071] 成形品が離型の際に十分な剛性を有するように成形材料を冷却固化する。
型締シリンダにより可動金型 30B を固定金型 30A から離れる方向に移動
させて金型 30 を開く。これにより、成形品が金型 30 から離型される。

[0072] 図 5A～C は、スクリュー 16 の供給部 40 の部分断面図である。段差 16C の形状が、図 2 に示す段差 16C の形状と異なる。

[0073] 図 5A に示すように、段差 16C は、断面視でスクリーシャフト 16A に向けて曲率を有する円弧状の傾斜面を備える。また、図 5B に示すように、段差 16C は、断面視でスクリーシャフト 16A に対し上側に向けて曲率を有する傾斜面を備える。図 5C に示すように、段差 16C は、追加の段差 16D を備える。各段差 16C、16D は平坦面と傾斜面を有する。追加の段差 16D は段差 16C より低い高さを有している。

[0074] [実施例]

以下、実施例、比較例を挙げ、本発明を、より詳細に説明する。ただし、これらに限定されるものではない。

[0075] (成形材料)

ポリ乳酸樹脂（ペレット） ネーチャーワークス製 TE2000 10

0 重量部

難燃剤（粉末） クラリアント製 AP422 （ポリリン酸アンモニウム） 4

2 重量部

相溶化剤（粉末） 伏見製薬所製 ラビトルFP110 （ホスファゼン） 1

5 重量部

エラストマー（粉末） 三菱レイヨン製 メタブレンW600A

5 重量部

ドリップ防止剤（粉末） ダイキン工業製 FA500H 0.

3 重量部

加水分解防止剤（粉末） ラインケミー製 スタバクゾール 1 FL

2 重量部

核剤（微粉末） 日本タルク工業製 P3

5 重量部

なお、ポリ乳酸樹脂は予め熱風乾燥機で80℃、5時間乾燥したものを30℃まで冷まして使用した。また、難燃剤は予め減圧乾燥機で80℃、5時間減圧乾燥したものを30℃まで冷まして使用した。

[0076] (射出成形装置)

試験に使用した射出成形装置は住友重機械工業製のSG150Uを用い、この射出成形装置にシャルピー試験片と、UL試験片（厚み1.6mm）およびダンベル（JIS K-7113準拠 1号型試験片）が同時に射出成形できる金型をセットした。射出成形装置のヒータ温度はノズル側から180℃-185℃-175℃-175℃-20℃に設定した。また、1ショットの射出量は50gになるようにした。

[0077] (実施例と比較例)

スクリュー形状は、特に突起のないもの、突起A、突起B、突起Cのスクリューにて射出成形を行った。突起A～Cは、図5A～Cに示す形状である。成形体のシャルピー衝撃試験値、UL燃焼性試験値にて性能を比較した。

[0078] (スクリュー形状)

スクリューは有効 $L/D=2.3$

スクリューフライトピッチ=0.84D

供給部長さ=8ピッチ

供給部の溝深さ（一番深いところ）=5mm

圧縮部長さ=5ピッチ

圧縮後の溝深さ=2mm

計量部長さ=14ピッチ

(シャルピー衝撃試験)

シャルピー衝撃試験片をJIS K-7111に準じて、長さ80mm±2mm、幅10mm±0.2mm、厚さ4mm±0.2mmとし、ノッチ加工（ノッチ半径0.25mm±0.05mm、ノッチ部の幅8.0mm±0.2mm）を行った。ノッチ付き試験片の質量は4.2gであった。試験装置

はTOYOSEIKI社製のIMPACT TESTER（アナログ式）を用いた。そして、上記の実施例及び比較例で得られた試験片をJISK-7111に準じてシャルピー衝撃試験に供し、5 (kJm²)以上を合格（A）とし、5 (kJm²)未満を不合格（B）とした。

[0079] （燃焼性試験：UL 94-V）

テストピースは、長さ127mm、幅12.7mm、厚さ1.6mmの射出成形テストピースを用いた。UL 94-Vはプラスチック部品などの燃焼性試験のうちでも最も基本的なもので、規定された寸法の試験片にガスバーナーの炎を当てて試験片の燃焼の程度を調べる。その等級は、難燃性が高い方から順に5VA、5VB、V-0、V-1、V-2、NOT Vがあり、V-1以上の難燃性を合格（A）とし、V-2以下の難燃性を不合格（B）とした。

[0080] （ダンベルの伸び試験）

テストピースはJIS（K-7113 1号型試験片）に準じて作成した。このテストピースを島津オートグラフ（AGS-J型）を用いて掴み幅（100）mm、引っ張り速度（50mm/min）にて破断するまで引っ張り、破断したときの伸び（破断伸び）の値を測定した。破断伸びが6%以上を合格（A）、6%未満を不合格（B）とした。

[0081] 表1は、スクリューの種類と試験結果をまとめたものである。

[0082] [表1]

スクリューの種類	シャルピー試験値kJm ²	UL試験値	ダンベル伸び（%）	総合評価
突起なし	4.6	NOT V	5.7	B
突起A	5.1	V-1	7.6	A
突起B	5.7	V-1	10.9	A
突起C	5.3	V-1	9.4	A

符号の説明

[0083] 10…射出成形装置、12…ノズル、14…シリンダー、16…スクリュー、16A…スクリューシャフト、16B…フライト、16C…段差、16

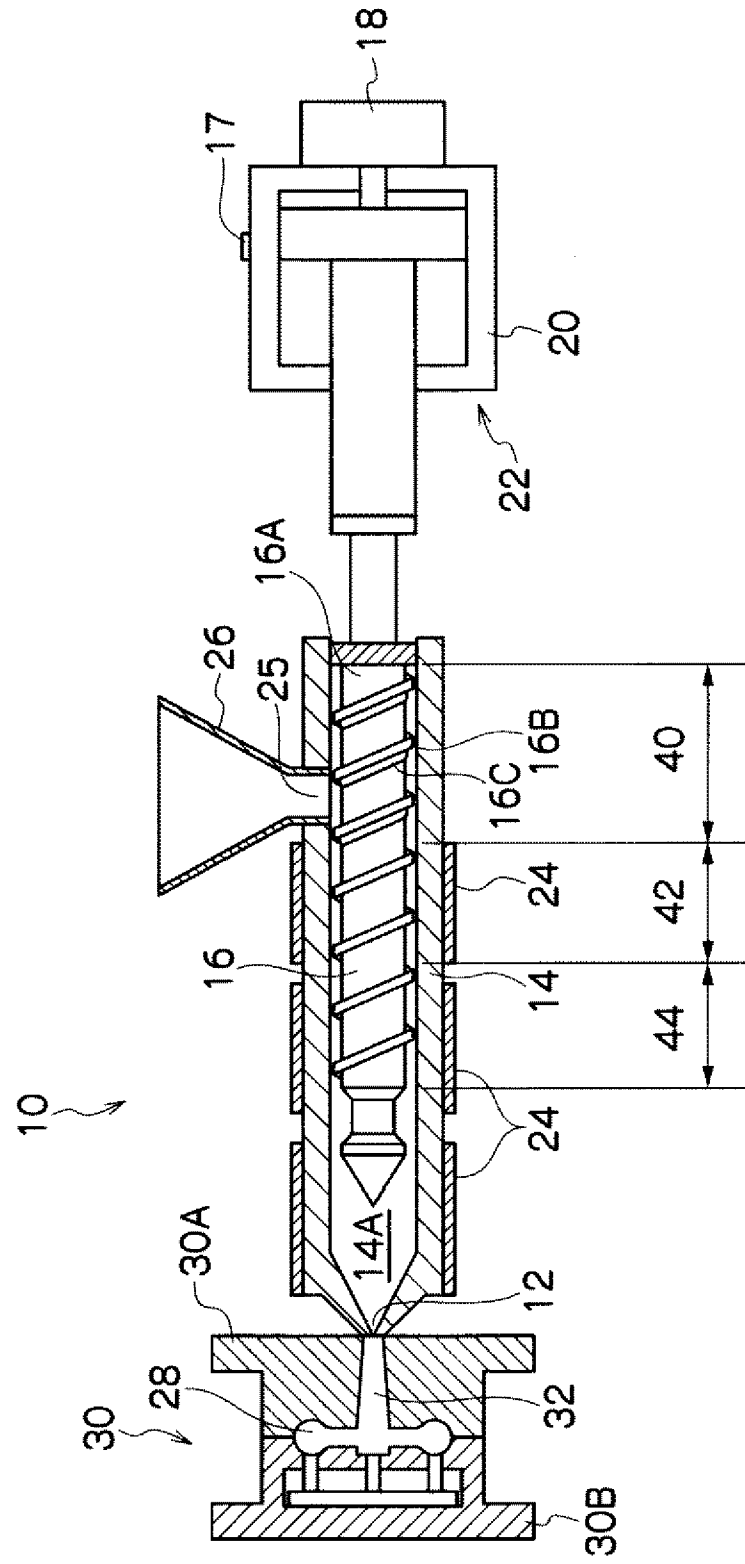
D…追加の段差、 17…背圧センサー、 18…モータ、 20…ピストン装置、 22…モータ・ピストン装置、 24…ヒータ、 26…ホッパー、 28…キャビティ、 30…金型、 32…ゲート、 40…供給部、 42…圧縮部、 44…計量部

請求の範囲

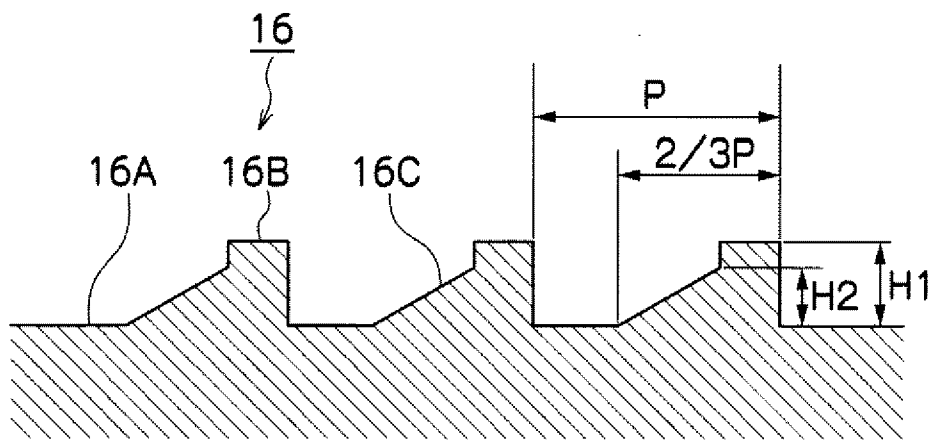
- [請求項1] ペレット状のポリ乳酸系樹脂と、粉状のホスファゼン化合物と、粉状のポリリン酸塩難燃剤とを、射出成形装置に直接供給する工程を有し、前記射出成形装置は、シリンダーと、少なくとも供給部、圧縮部、計量部とを有するスクリューを備え、
- 前記供給部において、前記ペレット状のポリ乳酸系樹脂と、前記粉状のホスファゼン化合物と、前記粉状のポリリン酸塩難燃剤とを砕いて混ぜながら前記圧縮部に送り出す工程と、
- 前記圧縮部において、前記ペレット状のポリ乳酸系樹脂と、前記粉状のホスファゼン化合物と、前記粉状のポリリン酸塩難燃剤との熔融混合物を形成する工程と、
- 前記計量部において、前記熔融混合物を計量する工程と、
- 計量された前記熔融混合物を前記射出成形装置から金型内に射出する工程と、
- を備える射出成形方法。
- [請求項2] 前記スクリューはスクリューシャフトとスクリューフライトと、前記スクリューシャフトの供給部の領域に前記スクリューフライトの下流側の側面に隣接し、前記スクリューフライトの高さより低い段差と、を有する請求項1記載の射出成形方法。
- [請求項3] 前記段差は、前記スクリューフライトの高さの0.5～0.9倍の高さを有し、前記スクリューフライトのピッチの $1/3 \sim 2/3$ の幅を有する請求項2記載の射出成形方法。
- [請求項4] 前記段差の高さが上流から下流に向け漸減する請求項2又は3記載の射出成形方法。
- [請求項5] 前記段差の下流側の側面に前記段差より低い追加の段差をさらに有する請求項2又は3記載の射出成形方法。

[図1]

FIG. 1

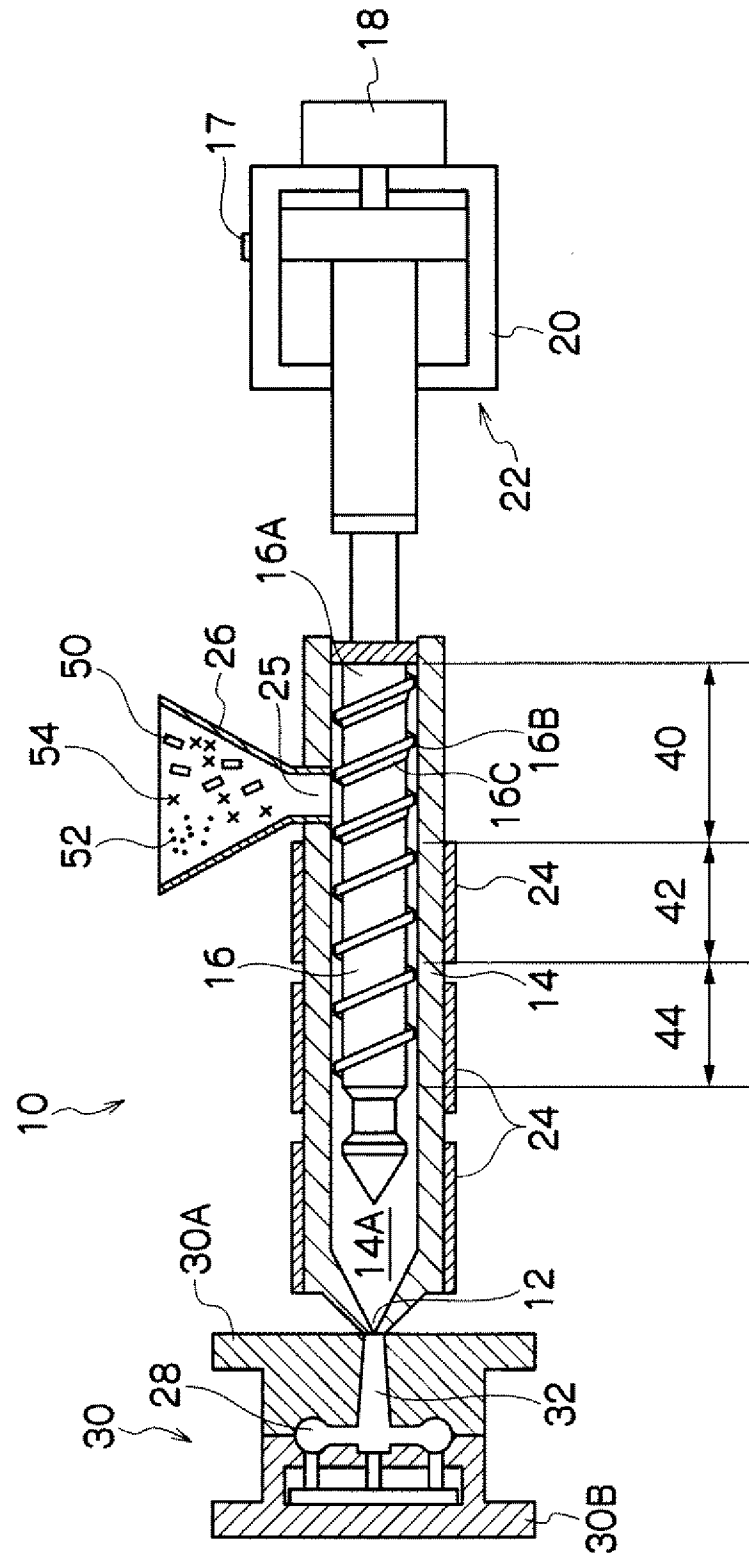


[図2]

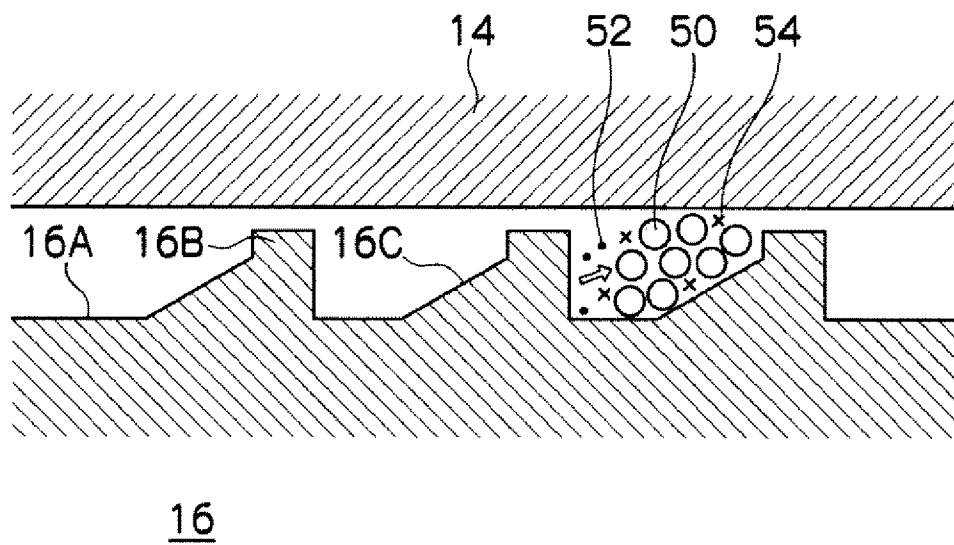
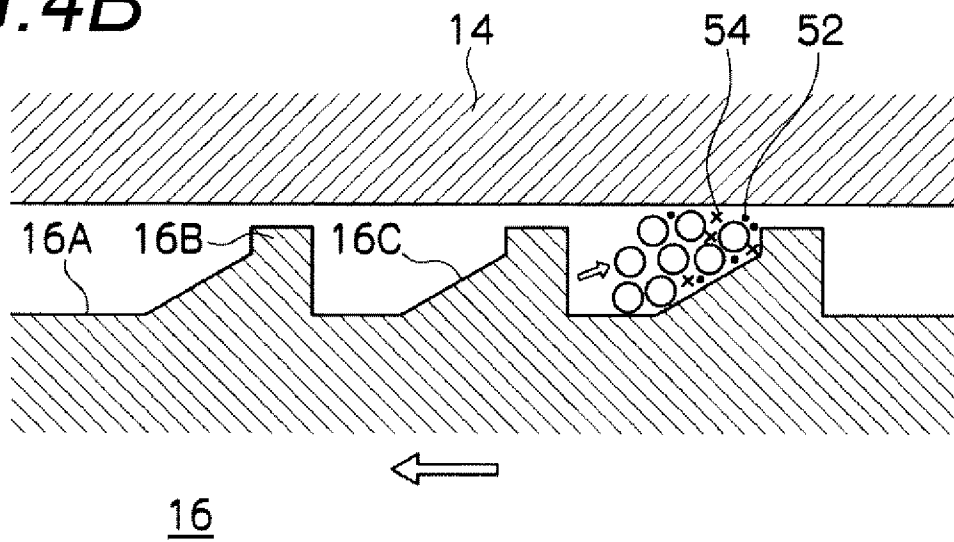
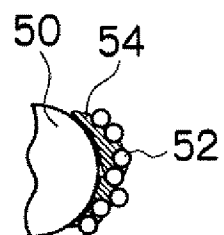
FIG. 2

[図3]

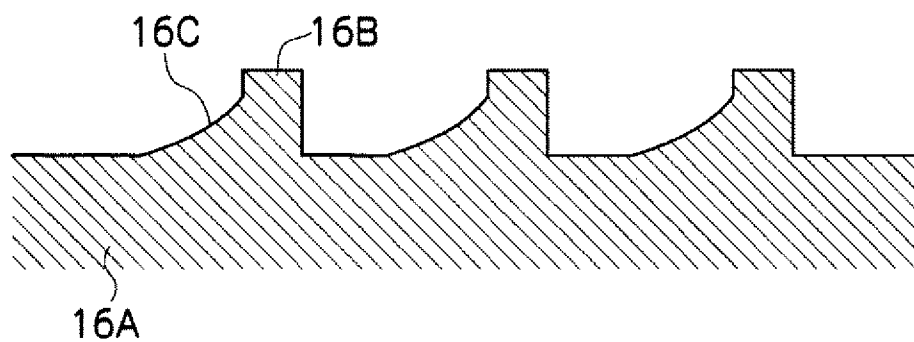
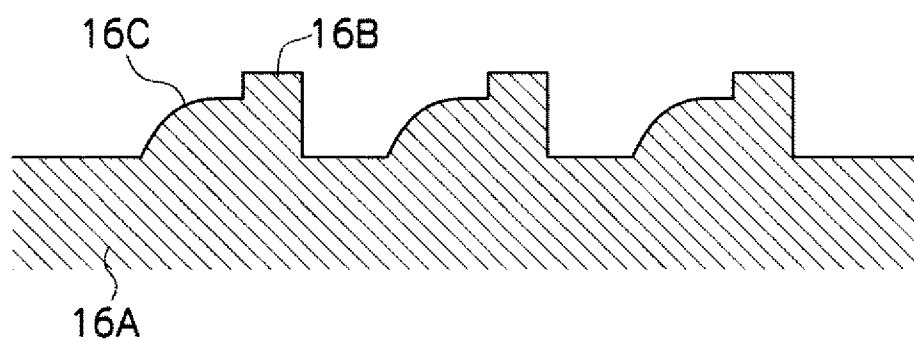
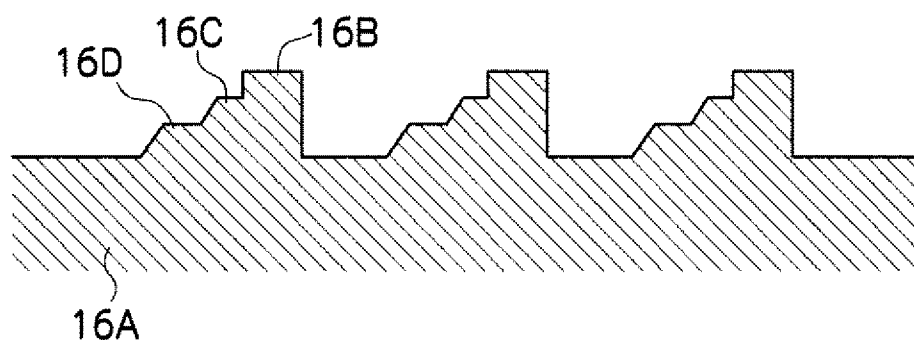
FIG. 3



[図4]

FIG.4A**FIG.4B****FIG.4C**

[図5]

FIG.5A*FIG.5B**FIG.5C*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053614

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C45/50(2006.01)i, B29C45/60(2006.01)i, B29K67/00(2006.01)n

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)

B29C45/00-45/84, C08L67/00-67/08, C08L101/16, C08K3/00-13/08

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	JP 2008-50443 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 06 March 2008 (06.03.2008), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2004-51697 A (Chemipro Kasei Kaisha, Ltd.), 19 February 2004 (19.02.2004), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2001-26046 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 30 January 2001 (30.01.2001), entire text (Family: none)	1-5

☒ 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
09 April, 2012 (09.04.12)

Date of mailing of the international search report
17 April, 2012 (17.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/053614

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-34721 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 10 February 1998 (10.02.1998), entire text (Family: none)	1-5
P,A	JP 2011-201048 A (Fujifilm Corp.), 13 October 2011 (13.10.2011), entire text (Family: none)	1-5
P,A	JP 2011-201296 A (Fujifilm Corp.), 13 October 2011 (13.10.2011), entire text (Family: none)	1-5
E,A	JP 2012-62465 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 29 March 2012 (29.03.2012), entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B29C45/50 (2006.01)i, B29C45/60 (2006.01)i, B29K67/00 (2006.01)n

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. B29C45/00-45/84, C08L67/00-67/08, C08L101/16, C08K3/00-13/08

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
A	JP 2008-50443 A (富士ゼロックス株式会社) 2008.03.06, 文献全体 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2004-51697 A (ケミプロ化成株式会社) 2004.02.19, 文献全体 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2001-26046 A (積水化学工業株式会社) 2001.01.30, 文献全体 (ファミリーなし)	1-5

☒ 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

0 9 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 4 . 2 0 1 2

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)

上坊寺 宏枝

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

4 F

9 8 3 4

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
A	JP 10-34721 A (三菱重工業株式会社) 1998.02.10, 文献全体 (ファミリーなし)	1-5
P, A	JP 2011-201048 A (富士フイルム株式会社) 2011.10.13, 文献全体 (ファミリーなし)	1-5
P, A	JP 2011-201296 A (富士フイルム株式会社) 2011.10.13, 文献全体 (ファミリーなし)	1-5
E, A	JP 2012-62465 A (富士ゼロックス株式会社) 2012.03.29, 文献全体 (ファミリーなし)	1-5