(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
2023年5月25日(25.05.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/089929 A1

(51) 国際特許分類:
B29B 9/06 (2006.01)
B29B 9/12 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)
C08L 27/18 (2006.01)
C08L 51/04 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)
B29B 7/48 (2006.01)
B29C 48/40 (2019.01)
B29C 48/505 (2019.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/034299

(22) 国際出願日： 2022年9月14日(14.09.2022)

(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 2021-186276 2021年11月16日(16.11.2021) JP

(71) 出願人: 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社 (**MITSUBISHI ENGINEERING-PLASTICS CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1050021 東京都港区東新橋一丁目９番２号 Tokyo (JP).

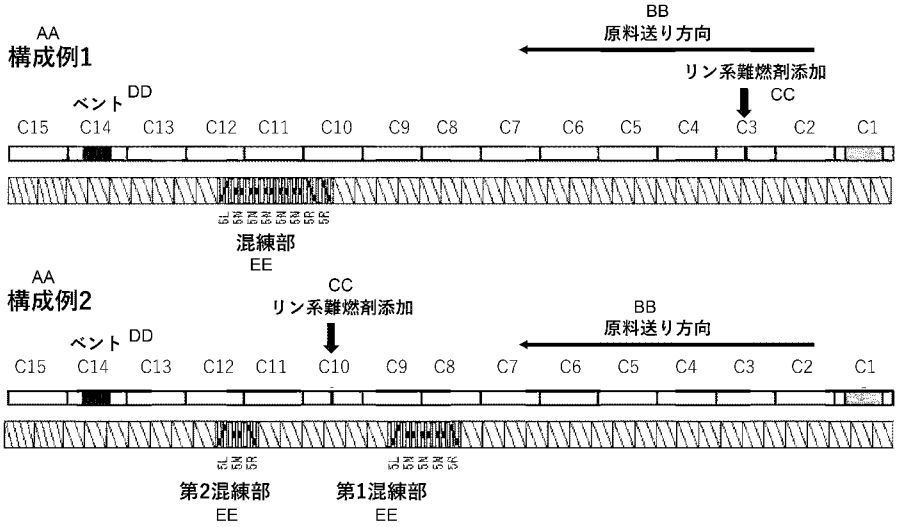
(72) 発明者: 田尻 敏之 (**TAJIRI, Toshiyuki**); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目６番２号 三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人愛宕綜合特許事務所 (**ATAGO IP**); 〒1050003 東京都港区西新橋三丁目５番２号 西新橋第一法規ビル Tokyo (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,

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING FLAME RETARDANT POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION PELLETS

(54) 発明の名称： 難燃性ポリカーボネート樹脂組成物ペレットの製造方法



AA Configuration example
BB Raw material supply direction
CC Addition of phosphorus-based flame retardant
DD Vent
EE Kneading unit

(57) **Abstract:** Provided is a method for producing flame retardant polycarbonate resin composition pellets using a twin screw extruder, the flame retardant polycarbonate resin composition pellets containing: 30-85 mass% of resin pellets (A) in which a polycarbonate resin having a Mw/Mn ratio of 2.7-3.4 is contained at a quantity of more than 40 mass% in the pellets; not less than 5 mass% and less than 25 mass% of a phosphorus-based flame retardant (B); 0.1-1.0 mass% of polytetrafluoroethylene (C); 0-50 mass% of polycarbonate resin flakes (D); 0-30 mass% of a

WO 2023/089929 A1

[続葉有]

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

styrene-based copolymer resin (E); and 0-15 mass% of another additive (F) other than components (B) and (C). In the production method, the components (A) to (F) are kneaded using the twin screw extruder having a screw configuration with a kneading unit that is obtained by combining two or more kinds selected from an R kneading disc, an N kneading disc, an L kneading disc, an L screw, a sealing ring, a mixing screw and a rotor screw. The components are kneaded at a screw rotation speed of 370-830 rpm, with a torque density applied to a screw shaft being 6.0-16.0 Nm/cm^3, extruded as a strand from the extruder and then cut.

(57) 要約：Ｍｗ／Ｍｎが２．７～３．４のポリカーボネート樹脂をペレット中に４０質量％超含む樹脂ペレット（Ａ）３０～８５質量％、リン系難燃剤（Ｂ）５質量％以上２５質量％未満、ポリテトラフルオロエチレン（Ｃ）０．１～１．０質量％、ポリカーボネート樹脂フレーク（Ｄ）０～５０質量％、スチレン系共重合樹脂（Ｅ）０～３０質量％、及び（Ｂ）、（Ｃ）以外の他の添加剤（Ｆ）０～１５質量％からなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物ペレットを二軸押出機で製造する方法であって、前記（Ａ）～（Ｆ）を二軸押出機で混練する際、Ｒニーディングディスク、Ｎニーディングディスク、Ｌニーディングディスク、Ｌスクリュー、シールリング、ミキシングスクリュー、またはロータスクリューのうちの２種以上を組み合わせた混練部を有するスクリュー構成で混練する方法であり、スクリュー回転数が３７０～８３０ｒｐｍ、スクリュー軸に掛かるトルク密度が６．０～１６．０Ｎｍ／ｃｍ^{3}で混練し、押出機からストランド状で押出し、カッティングする難燃性ポリカーボネート樹脂ペレットの製造方法。

明　細　書

発明の名称 ：

難燃性ポリカーボネート樹脂組成物ペレットの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物ペレットの製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリカーボネート樹脂は、耐熱性、および機械的物性に優れた樹脂であることから、例えば電気機器、電子機器、自動車等の車両、プリンターや複写機等のＯＡ機器、住宅、建築、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。

これらの製品は、高温による火災防止を目的とした安全上の観点から難燃性が要求され、特に、難燃化されたポリカーボネート樹脂組成物は、プリンターや複写機等のＯＡ機器、パソコン、各種携帯端末、バッテリー等の筐体等として好適に使用されている。

[0003] 一方、近年、環境保護意識の高まりから樹脂を再生利用することが社会的に強く要請されており、また、各種法制度により規制も強化されつつある。そして、例えばＯＡ機器や電子機器等の外装、筐体等には特にリサイクル樹脂の使用要求があり、リサイクル樹脂を所定量配合したポリカーボネート樹脂組成物が要求されるケースが多くなってきている。

[0004] 使用済製品から熱可塑性プラスチックを再生するには、例えば特許文献１にあるように、機器部品から回収された熱可塑性プラスチック部材を粉砕し、洗浄液で洗浄し、粉砕混合物から熱可塑性プラスチック粉砕物を分離することが行われる。

[0005] ポリカーボネート樹脂のリサイクル材（再生材）の原料としては、例えばＣＤやＤＶＤ等の光学ディスク、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挙げられ、これらを粉砕、洗浄、分離回収したものをペレット化されたペレットが利用されている。また、成形時のスプルーやランナー等の副生物もリペレットされて用いられる。

[0006] このような再生材を特にＯＡ機器等に採用するためには高い難燃性が必要である。

ポリカーボネート樹脂に難燃性を付与する手段としては、従来、有機臭素化合物等のハロゲン系難燃剤をポリカーボネート樹脂に配合する手法が広く知られているが、近年はハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤をポリカーボネート樹脂に配合することが提案され、現在ではリン系難燃剤が主体になりつつある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０００－１９８１１６

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] リン系難燃剤、特にリン酸エステル系難燃剤等は、溶融温度が低く、ポリカーボネート樹脂ペレット、或いはポリカーボネート樹脂を含む樹脂ペレットと溶融混練する場合、リン系難燃剤とペレットが混ざりにくく、ポリカーボネート樹脂ペレットや、ポリカーボネート樹脂を含む樹脂ペレットの未溶融物が発生し易い。これは溶融したリン系難燃剤が潤滑剤の役割を果たし、押出機からペレットにかかる剪断等の力を弱くするからである。これにより、ベント開口部にベントアップが発生したり、吐出量が上がらなかったり、ストランドの引き取りが出来なかったりしやすく、また、得られたポリカーボネート樹脂組成物ペレットの難燃性が不十分となりやすく、成形時の熱滞留により衝撃強度が低下し易い。

本発明の目的（課題）は、上記問題点を解決する難燃性ポリカーボネート

樹脂ペレットを製造する方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記課題を達成すべく、鋭意検討を重ねた結果、分子量分布が特定の範囲にあるポリカーボネート樹脂を含む樹脂ペレットに、リン系難燃剤及びポリテトラフルオロエチレンを添加して二軸押出機で製造する際、これらを特定の混練部で混練し、未溶融物の発生やベントアップが起こらず、高い吐出量で安定的に生産性よく、均一で優れた難燃性と、熱滞留しても衝撃強度が低下し難い、優れたポリカーボネート樹脂組成物ペレットが製造できることを見出し、本発明を完成した。

本発明は、以下の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物ペレットの製造方法に関する。

[0010] １．Ｍｗ／Ｍｎが２．７～３．４のポリカーボネート樹脂をペレット中に４０質量％超含む樹脂ペレット（Ａ）３０～８５質量％、リン系難燃剤（Ｂ）５質量％以上２５質量％未満、ポリテトラフルオロエチレン（Ｃ）０．１～１．０質量％、ポリカーボネート樹脂フレーク（Ｄ）０～５０質量％、スチレン系共重合樹脂（Ｅ）０～３０質量％、及び（Ｂ）、（Ｃ）以外の他の添加剤（Ｆ）０～１５質量％［ただし、（Ａ）～（Ｆ）の合計は１００質量％］からなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物ペレットを二軸押出機で製造する方法であって、

前記（Ａ）～（Ｆ）を二軸押出機で混練する際、Ｒニーディングディスク、Ｎニーディングディスク、Ｌニーディングディスク、Ｌスクリュー、シールリング、ミキシングスクリュー、またはロータスクリューのうちの２種以上を組み合わせた混練部を有するスクリュー構成で混練する方法であり、スクリュー回転数が３７０～８３０ｒｐｍ、スクリュー軸に掛かるトルク密度が６．０～１６．０Ｎｍ／ｃｍ^{3}で混練し、押出機からストランド状で押出し、カッティングする難燃性ポリカーボネート樹脂ペレットの製造方法。

２．樹脂ペレット（Ａ）の平均重量が１３～３５ｍｇ／個である上記１に記載の製造方法。

３．請求項１記載のスクリュー構成の混練部の長さが、５Ｄ以上１３Ｄ以下（Ｄはバレル径）である上記１または２に記載の製造方法。

４．樹脂ペレット（Ａ）がリサイクル樹脂ペレットである上記１～３のいずれかに記載の製造方法。

５．リン系難燃剤（Ｂ）が縮合リン酸エステル化合物である上記１～４のいずれかに記載の製造方法。

６．リン系難燃剤（Ｂ）が室温で液状の縮合リン酸エステル化合物である上記１～５のいずれかに記載の製造方法。

７．スチレン系共重合樹脂（Ｅ）がＡＢＳ樹脂である上記１～６のいずれかに記載の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明の製造方法によれば、Ｍｗ／Ｍｎが２．７～３．４と分子量分布の広いポリカーボネート樹脂を、特定の構成からなるスクリューにより混練し、スクリュー回転数が３７０～８３０ｒｐｍ、スクリュー軸に掛かるトルク密度が６．０～１６．０Ｎｍ／ｃｍ^{3}とすることにより、高い吐出量で安定的に生産性よく、均一で優れた難燃性と、熱滞留しても衝撃強度が低下し難いポリカーボネート樹脂組成物ペレットを製造することができる。

Ｍｗ／Ｍｎが２．７～３．４と分子量分布の広いポリカーボネート樹脂は、低剪断速度領域の粘度が上昇し易い。これは高い分子量成分のポリカーボネートポリマー鎖の絡み合いが解けにくく、応力緩和が進まないためと考えられ、このため、燃焼時に垂れ落ちが抑制され、難燃性が向上するものと考察している。また、回転数とトルク密度を上記とすることにより高い難燃性と滞留衝撃強度を得られるようになる。

また、分子量分布が上記の広いポリカーボネート樹脂を作る場合は、ポリカーボネート樹脂に熱履歴を加えたり、高分子量ポリカーボネートと低分子量ポリカーボネートを溶融混練する必要があるが、高分子量ポリカーボネートと低分子量ポリカーボネートを溶融混練する場合、両者の粘度差は大きく、均一に溶融混練するために強い混練が必要であり、また、混練時の温度も

上昇し易い。これにより高分子量ポリカーボネートがダメージを受けやすくなる。これにより滞留成形衝撃強度が低下し易いと考えられるが、本発明の方法によれば滞留成形衝撃強度を高いレベルで達成することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の方法で使用する二軸押出機のスクリュー構成の一例を示す横断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明について実施形態および例示物を示して詳細に説明するが、本発明は当該実施形態及び例示物等に限定して解釈されるものではない。

[0014] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物ペレットの製造方法で用いる原料は、（Ａ）～（Ｆ）の合計１００質量％基準で、Ｍｗ／Ｍｎが２．７～３．４のポリカーボネート樹脂をペレット中に４０質量％超含む樹脂ペレット（Ａ）３０～８５質量％、リン系難燃剤（Ｂ）５質量％以上２５質量％未満、ポリテトラフルオロエチレン（Ｃ）０．１～１．０質量％、ポリカーボネート樹脂フレーク（Ｄ）０～５０質量％、スチレン系共重合樹脂（Ｅ）０～３０質量％、及び（Ｂ）、（Ｃ）以外の他の添加剤（Ｆ）０～１５質量％である。

[0015] スチレン系共重合樹脂は、ポリスチレンの性質を改良するため、スチレンモノマーとアクリロニトリル、ブタジエン等の他の単量体と共重合した合成樹脂をいう。代表的なものとしてはスチレンモノマーとアクリロニトリルの共重合樹脂（ＡＳ樹脂）、スチレンモノマーとブタジエンおよびアクリロニトリルの共重合樹脂（ＡＢＳ樹脂）、スチレンモノマーとエチレンおよびアクリロニトリル共重合体（ＡＥＳ樹脂）やＡＳＡ樹脂（アクリロニトリル－スチレン－アクリル酸エステル）等がある。この中でも耐衝撃性の高いＡＢＳ樹脂が好適に使用される。

[0016] ［樹脂ペレット（Ａ）］

本発明のポリカーボネート樹脂組成物ペレットの製造方法は、Ｍｗ／Ｍｎが２．７～３．４のポリカーボネート樹脂をペレット中に４０質量％超含む

樹脂ペレット（Ａ）を使用する。

樹脂ペレット（Ａ）としては、Ｍｗ／Ｍｎが２．７～３．４の範囲にあるポリカーボネート樹脂が、樹脂ペレット（Ａ）として、４０質量％超含まれていればよく、ポリカーボネート樹脂以外の他の樹脂等を含んでいる混合物やアロイも好ましく使用できる。Ｍｗ／Ｍｎが２．７～３．４のポリカーボネート樹脂をペレット中に４０質量％超含む樹脂ペレット（Ａ）は、上記分子量分布のポリカーボネート樹脂と、例えばそれと非相溶の樹脂や添加剤からなる樹脂ペレットであってもよく、ポリカーボネート樹脂と、具体的に好ましくは、ＡＢＳ樹脂や、ＡＳ樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン樹脂や、ポリカーボネート樹脂と非相溶のエラストマー、フィラー等からなる樹脂ペレットで、Ｍｗ／Ｍｎが２．７～３．４のポリカーボネート樹脂を４０質量％超含むものである。Ｍｗ／Ｍｎが２．７～３．４のポリカーボネート樹脂の量は、５０質量％超であることが好ましく、より好ましくは６０質量％超、中でも７０質量％超、８０質量％超、８５質量％超であることが好ましく、さらに９０質量％超、９５質量％超が特に好ましい。当然ながらポリカーボネート樹脂そのもの（つまりポリカーボネート樹脂１００質量％）であっても構わない。

[0017] 樹脂ペレット（Ａ）のＭｗ／Ｍｎの測定は、ＧＰＣによりポリスチレン換算で求められる。その具体的な測定方法の詳細は、実施例に詳記する通りである。

樹脂ペレット（Ａ）のＭｗ／Ｍｎは、好ましくは２．７以上、より好ましくは２．８以上であり、好ましくは３．４以下、より好ましくは３．３以下である。

[0018] なお、ここでいうペレットとは一旦溶融し、均一に粒状に成形したものである。樹脂ペレット（Ａ）の好ましい平均重量は１０～４０ｍｇ／個の範囲であり、好ましくは１３～３５ｍｇ／個、より好ましくは１５～３０ｍｇ／個である。平均重量が１０ｍｇ／個より小さいと押出機の中で溶融が早まり、樹脂温度が高くなりやすく、ポリカーボネート樹脂やポリテトラフルオロ

エチレンがダメージを受けて、難燃性が低下したり、滞留衝撃強度が低下し易くなる。また平均重量が４０ｍｇ／個より大きいと、溶融が不十分となり、ベントアップやストランドの破断が発生し易い。また、難燃剤や耐衝撃改良剤の分散不良により物性が低下する場合もある。

ペレットの平均重量は、任意に選んだペレット粒子５０個の重量を測定して粒子１個の平均重量を算出する値である。

[0019] 樹脂ペレット（Ａ）は、未使用のいわゆるバージンのペレットであってもよいし、リサイクル材（再生材）ペレット、あるいはリサイクル材ペレットを含むものであってもよい。リサイクル材ペレットの原料としては、例えば、ＣＤやＤＶＤ等の光学ディスク、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、成形時の不適合品、スプルーまたはランナーなどから得られた粉砕品、これらを粉砕、洗浄、分離回収したものをリペレットしたものであってもよい。以下、これらリサイクル材、再生材、リペレット等を併せて、リサイクル樹脂あるいはリサイクル樹脂ペレットともいう。

[0020] 本発明のポリカーボネート樹脂組成物ペレットの製造方法は、特にリサイクル樹脂のペレットを使用することが好ましい。リサイクル樹脂のペレットの使用はＬＣＡ（ライフサイクルアセスメント）が低くなるので好ましい。

リサイクル樹脂には、ポリカーボネート樹脂以外の他の樹脂、各種の添加剤を含んでいることが多いが、ポリカーボネート樹脂が、樹脂ペレット（Ａ）として、４０質量%超となっていればいずれも使用できる。ポリカーボネート樹脂のリサイクル樹脂ペレットは、リサイクル樹脂の製造者から購入して使用することも可能である。

[0021] ［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芳香族ポリカーボネート重合体又は共重合体が用いられる。

[0022] 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（即ち、ビスフェノールＡ）、２，２－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン（即ち、ビスフェノールＣ）、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、ハイドロキノン、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。

[0023] 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ビスフェノールＡ又はビスフェノールＡ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、ビスフェノールＣ又はビスフェノールＣと他の芳香族ジヒドロキシ化合物（特にビスフェノールＡ）とを併用したポリカーボネート樹脂が挙げられる。

[0024] 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。

芳香族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）、溶融法（エステル交換法）等の従来法によることができる。

[0025] 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（Ｍｖ）は、通常は１０，０００～１００，０００程度であり、好ましくは１２，０００～３５，０００程度である。粘度平均分子量を前記範囲の下限値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。

[0026] 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（Ｍｖ）は、ウベローデ粘度計を用いて、２５℃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（［η］）を求め、次のＳｃｈｎｅｌｌの粘度式から算出される値である。

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

[0027] 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。

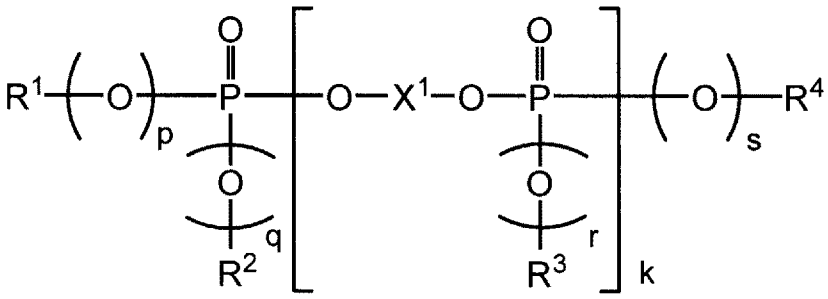
[0028] ポリカーボネート樹脂は、バージン原料だけでなく、使用済みの製品から再生されたポリカーボネート樹脂（いわゆるマテリアルリサイクルされたポリカーボネート樹脂）であってもよく、バージン原料とリサイクル樹脂の両方を含有することも好ましく、リサイクルポリカーボネート樹脂からなることでもよい。リサイクルポリカーボネート樹脂を使用する場合、ポリカーボネート樹脂中のリサイクルポリカーボネート樹脂の割合は４０％以上、５０％以上、６０％以上、８０％以上が好ましく、１００％であってもよい。

使用済みの製品としては、光学ディスク（ＣＤ、ＤＶＤ）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、成形時の不適合品、スプルー、またはランナーなどから得られた粉砕品、またはそれらを溶融して得たペレット化したもの等も使用可能である。

[0029] ［リン系難燃剤（Ｂ）］

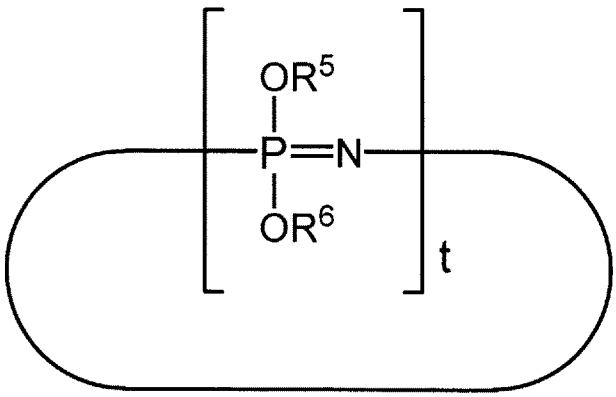
本発明におけるリン系難燃剤（Ｂ）としては、分子中にリンを含む化合物であり、低分子であっても、オリゴマーであっても、ポリマーであってもよいが、熱安定性の面から、例えば、下記一般式（１）で表される縮合リン酸エステル化合物や一般式（２）および（３）で表されるホスファゼン化合物が好ましい。

[0030] [化1]



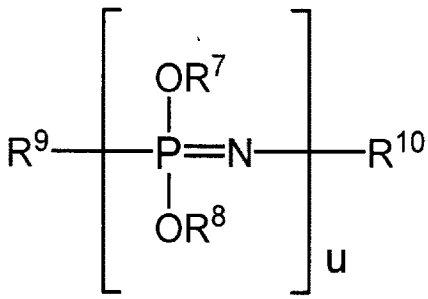
・・・（１）

[0031] [化2]



・・・（２）

[0032] [化3]



・・・（３）

[0033] ＜縮合リン酸エステル化合物＞

上記一般式（１）で表される縮合リン酸エステル化合物は、ｋが異なる数

を有する化合物の混合物であってもよく、かかるｋが異なる縮合リン酸エステルの混合物の場合は、ｋはそれらの混合物の平均値となる。ｋは、通常０～５の整数であり、異なるｋ数を有する化合物の混合物の場合は、平均のｋ数は好ましくは０．５～２、より好ましくは０．６～１．５、さらに好ましくは０．８～１．２、特に好ましくは０．９５～１．１５の範囲である。

[0034] また、X^1は、二価のアリーレン基を示し、例えばレゾルシノール、ハイドロキノン、ビスフェノールＡ、２，２’－ジヒドロキシビフェニル、２，３’－ジヒドロキシビフェニル、２，４’－ジヒドロキシビフェニル、３，３’－ジヒドロキシビフェニル、３，４’－ジヒドロキシビフェニル、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、１，２－ジヒドロキシナフタレン、１，３－ジヒドロキシナフタレン、１，４－ジヒドロキシナフタレン、１，５－ジヒドロキシナフタレン、１，６－ジヒドロキシナフタレン、１，７－ジヒドロキシナフタレン、１，８－ジヒドロキシナフタレン、２，３－ジヒドロキシナフタレン、２，６－ジヒドロキシナフタレン、２，７－ジヒドロキシナフタレン等のジヒドロキシ化合物から誘導される二価の基である。これらのうち、特に、レゾルシノール、ビスフェノールＡ、３，３’－ジヒドロキシビフェニルから誘導される二価の基が好ましい。

[0035] また、一般式（１）におけるｐ、ｑ、ｒおよびｓは、それぞれ０または１を表し、中でも１であることが好ましい。

また、R^1、R^2、R^3およびR^4は、それぞれ、炭素数１～６のアルキル基またはアルキル基で置換されていてもよい炭素数６～２０のアリール基を示す。このようなアリール基としては、フェニル基、クレジル基、キシリル基、イソプロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ｔｅｒｔ－ブチルフェニル基、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル基、ｐ－クミルフェニル基等が挙げられるが、フェニル基、クレジル基、キシリル基がより好ましい。

[0036] 一般式（１）で表される縮合リン酸エステル化合物の具体例としては、トリフェニルホスフェート（ＴＰＰ）、トリクレジルホスフェート（ＴＣＰ）、トリキシレニルホスフェート（ＴＸＰ）、クレジルジフェニルホスフェー

ト（ＣＤＰ）、２－エチルヘキシルジフェニルホスフェート（ＥＨＤＰ）、ｔｅｒｔ－ブチルフェニルジフェニルホスフェート、ビス－（ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）フェニルホスフェート、トリス－（ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ホスフェート、イソプロピルフェニルジフェニルホスフェート、ビス－（イソプロピルフェニル）ジフェニルホスフェート、トリス－（イソプロピルフェニル）ホスフェート等の芳香族リン酸エステル類；レゾルシノールビス－ジフェニルホスフェート（ＲＤＰ）、レゾルシノールビス－ジキシレニルホスフェート（ＲＤＸ）、ビスフェノールＡビス－ジフェニルホスフェート（ＢＤＰ）、ビフェニルビス－ジフェニルホスフェート等の縮合リン酸エステル類；等が挙げられる。

[0037] 一般式（１）で表される縮合リン酸エステル化合物の酸価は、０．２ｍｇＫＯＨ／ｇ以下が好ましく、より好ましくは０．１５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であり、さらに好ましくは０．１ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であり、特に好ましくは０．０５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下である。かかる酸価の下限は実質的に０とすることも可能である。一方、ハーフエステルの含有量は１．１質量部以下がより好ましく、０．９質量部以下がさらに好ましい。酸価が０．２ｍｇＫＯＨ／ｇを超える場合やハーフエステル含有量が１．５ｍｇを超える場合は、本発明のポリカーボネート樹脂組成物の熱安定性や耐加水分解性の低下を招く。

[0038] 縮合リン酸エステル化合物としては、上述のものの他に、１０－（２，５－ジヒドロキシフェニル）－１０Ｈ－９－オキサ－１０－ホスファフェナントレン－１０－オキシド、１０－（２，３－ジヒドロキシフェニル）－１０Ｈ－９－オキサ－１０－ホスファフェナントレン－１０－オキシド、１０－（２，４－ジヒドロキシフェニル）－１０Ｈ－９－オキサ－１０－ホスファフェナントレン－１０－オキシド、リン酸エステル部位を含有するポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂またはエポキシ樹脂も当然含まれる。

[0039] ＜ホスファゼン化合物＞

一般式（２）及び（３）で表されるホスファゼン化合物としては、例えば

、フェノキシホスファゼン、（ポリ）トリルオキシホスファゼン（例えば、ｏ－トリルオキシホスファゼン、ｍ－トリルオキシホスファゼン、ｐ－トリルオキシホスファゼン、ｏ，ｍ－トリルオキシホスファゼン、ｏ，ｐ－トリルオキシホスファゼン、ｍ，ｐ－トリルオキシホスファゼン、ｏ，ｍ，ｐ－トリルオキシホスファゼン等）、（ポリ）キシリルオキシホスファゼン等の環状及び／又は鎖状C_{1-6}アルキルC_{6-20}アリールオキシホスファゼンや、（ポリ）フェノキシトリルオキシホスファゼン（例えば、フェノキシｏ－トリルオキシホスファゼン、フェノキシｍ－トリルオキシホスファゼン、フェノキシｐ－トリルオキシホスファゼン、フェノキシｏ，ｍ－トリルオキシホスファゼン、フェノキシｏ，ｐ－トリルオキシホスファゼン、フェノキシｍ，ｐ－トリルオキシホスファゼン、フェノキシｏ，ｍ，ｐ－トリルオキシホスファゼン等）、（ポリ）フェノキシキシリルオキシホスファゼン、（ポリ）フェノキシトリルオキシキシリルオキシホスファゼン等の環状及び／又は鎖状C_{6-20}アリールC_{1-10}アルキルC_{6-20}アリールオキシホスファゼン等が例示できる。

これらのうち、好ましくは、環状及び／又は鎖状フェノキシホスファゼン、環状及び／又は鎖状C_{1-3}アルキルC_{6-20}アリールオキシホスファゼン、環状及び／又は鎖状C_{6-20}アリールオキシC_{1-3}アルキルC_{6-20}アリールオキシホスファゼン（例えば、環状及び／又は鎖状トリルオキシホスファゼン、環状及び／又は鎖状フェノキシトリルフェノキシホスファゼン等）である。

[0040] 一般式（２）で表される環状ホスファゼン化合物としては、R^5及びR^6は、同一又は異なっていてもよく、アリール基又はアルキルアリール基を示す。このようなアリール基又はアルキルアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、ベンジル基等が挙げられるが、なかでもR^5及びR^6がフェニル基である環状フェノキシホスファゼンが特に好ましい。

[0041] このような環状フェノキシホスファゼン化合物としては、例えば、塩化アンモニウムと五塩化リンとを１２０～１３０℃の温度で反応させて得られる

環状及び直鎖状のクロロホスファゼン混合物から、ヘキサクロロシクロトリホスファゼン、オクタクロロシクロテトラホスファゼン、デカクロロシクロペンタホスファゼン等の環状のクロロホスファゼンを取り出した後にフェノキシ基で置換して得られる、フェノキシシクロトリホスファゼン、オクタフェノキシシクロテトラホスファゼン、デカフェノキシシクロペンタホスファゼン等の化合物が挙げられる。

[0042] また、式（２）中、ｔは３～２５の整数を表すが、なかでもｔが３～８の整数である化合物が好ましく、ｔの異なる化合物の混合物であってもよい。なかでも、ｔ＝３のものが５０質量％以上、ｔ＝４のものが１０～４０質量％、ｔ＝５以上のものが合わせて３０質量％以下である化合物の混合物が好ましい。

[0043] 式（３）中、R^7及びR^8は、同一又は異なっていてもよく、アリール基又はアルキルアリール基を示す。このようなアリール基又はアルキルアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、メチルフェニル基、ベンジル基等が挙げられるが、R^7及びR^8がフェニル基である鎖状フェノキシホスファゼンが特に好ましい。

[0044] このような鎖状フェノキシホスファゼン化合物は、例えば、上記の方法で得られるヘキサクロロシクロトリホスファゼンを２２０～２５０℃の温度で開還重合し、得られた重合度３～１０，０００の直鎖状ジクロロホスファゼンをフェノキシ基で置換することにより得られる化合物が挙げられる。

また、R^9は、－Ｎ＝Ｐ（OR^7）$_3$基、－Ｎ＝Ｐ（OR^8）$_3$基、－Ｎ＝Ｐ（Ｏ）OR^7基、－Ｎ＝Ｐ（Ｏ）OR^8基から選ばれる少なくとも１種を示し、R^{10}は、－Ｐ（OR^7）$_4$基、－Ｐ（OR^8）$_4$基、－Ｐ（Ｏ）（OR^7）$_2$基、－Ｐ（Ｏ）（OR^8）$_2$基から選ばれる少なくとも１種を示す。

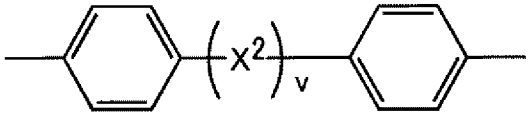
また、式（３）中、ｕは３～１０，０００の整数を示し、好ましくは３～１，０００、より好ましくは３～１００、さらに好ましくは３～２５である。

[0045] また、ホスファゼン化合物は、その一部が架橋された架橋ホスファゼン化

合物であってもよい。このような架橋構造を有することで耐熱性が向上する傾向にある。

このような架橋ホスファゼン化合物としては、下記一般式（４）で表わされる架橋基、例えば、４，４’－スルホニルジフェニレン（ビスフェノールＳ残基）の架橋構造を有する化合物、２，２－（４，４’－ジフェニレン）イソプロピリデン基の架橋構造を有する化合物、４，４’－オキシジフェニレン基の架橋構造を有する化合物、４，４’－チオジフェニレン基の架橋構造を有する化合物等の、４，４’－ジフェニレン基の架橋構造を有する化合物等が挙げられる。

[0046] [化4]



（４）

［式（４）中、X^2は－Ｃ（CH_3）$_2$－、－SO_2－、－Ｓ－、又は－Ｏ－であり、ｖは０又は１である。］

[0047] これらの中でより好ましいものは縮合リン酸エステル化合物であり、難燃性が高く滞留衝撃強度が高い。縮合リン酸エステル化合物には室温で個体状のものと液体状のものがあるが、室温で液状の縮合リン酸エステル化合物の方が更に好ましい。これを液添ポンプ等の液体添加装置を用いて供給することで、室温で液状の縮合リン酸エステル化合物を均一に添加可能で、均一な添加量のペレットが得られ、粉原料混合起因による分級の懸念もなく、安定した難燃性を発現することができる。

[0048] ここで、室温とは具体的には２３℃を意味する。

室温で液状の縮合リン酸エステル化合物の具体例としては、ビスフェノールＡビス－ジフェニルホスフェート等が好ましく挙げられる。市販品としては、例えば、ＡＤＥＫＡ社製「ＦＰ－６００」、大八化学工業社製「ＣＲ－７４１」等が挙げられる。

[0049] リン系難燃剤（Ｂ）の含有量は、（Ａ）～（Ｆ）の合計１００質量％基準

で、５質量％以上２５質量％未満であり、好ましくは６質量％以上、さらに好ましくは８質量％以上であり、好ましくは２２質量％以下、さらに好ましくは２０質量％以下である。

[0050] ［ポリテトラフルオロエチレン（Ｃ）］

ポリテトラフルオロエチレン（Ｃ）は、フィブリル形成能を有するものが好ましく、フィブリル形成能を有することで、燃焼時の滴下防止性が著しく向上させる傾向にある。ポリテトラフルオロエチレンは懸濁重合法、乳化重合法で作られたものがあり、乳化重合品はファインパウダーと呼ばれる粉体状のものや懸濁液（ディスパージョン）として存在するものがある。

[0051] ポリテトラフルオロエチレン（Ｃ）として、有機重合体で被覆されたポリテトラフルオロエチレンも好適に使用することができる。有機重合体被覆ポリテトラフルオロエチレンを用いることで、分散性が向上し、成形品の表面外観が向上し、表面異物を抑制できる。

ポリテトラフルオロエチレンを被覆する有機系重合体を生成するための単量体としては、ポリカーボネート樹脂に配合する際の分散性の観点から、ポリカーボネート樹脂との親和性が高いものが好ましく、芳香族ビニル系単量体、（メタ）アクリル酸エステル系単量体、シアン化ビニル系単量体がより好ましい。

[0052] ポリテトラフルオロエチレン（Ｃ）は、１種類を用いてもよく、２種類以上を任意の組み合わせ及び任意の比率で併用してもよい。

ポリテトラフルオロエチレン（Ｃ）の含有量は、（Ａ）～（Ｆ）の合計１００質量％基準で、０．１～１．０質量％である。

[0053] ［ポリカーボネート樹脂組成物ペレットの製造］

本発明のポリカーボネート樹脂組成物ペレットの製造方法は、上記した樹脂ペレット（Ａ）、リン系難燃剤（Ｂ）及びポリテトラフルオロエチレン（Ｃ）、及びその他所望する成分（Ｄ）（Ｅ）（Ｆ）を二軸押出機に入れ混練する。その際に、Ｒニーディングディスク、Ｎニーディングディスク、Ｌニーディングディスク、Ｌスクリュー、シールリング、ミキシングスクリュー

、またはロータスクリューのうちの２種以上を組み合わせた混練部を有するスクリュー構成で混練する方法とし、スクリュー回転数が３７０ｒｐｍ以上８３０ｒｐｍ以下、スクリュー軸に掛かるトルク密度が６．０Ｎｍ／ｃｍ^{3}以上１６．０Ｎｍ／ｃｍ^{3}以下で混練し、押出機からストランド状で押出し、カッティングしてペレットとする。

[0054] 本発明の製造方法では二軸押出機が使用される。二軸押出機は各種のものを使用することが出来、スクリューの回転方式は、同方向回転式でも、逆方向回転式でもよいが、同方向噛み合い型二軸押出機が好ましい。また、二軸押出機には、減圧或いは大気に開放されたベント口を設けることが好ましい。

[0055] 図１は、本発明の方法で使用する押出機のスクリュー構成の一例を示す横断面図である。以下、図１も参照しながら、本発明の製造方法を説明する。

[0056] 樹脂ペレット（Ａ）等は、シリンダー位置Ｃ１にある供給口から供給され、供給・搬送・予熱部において、供給、搬送、予熱される。搬送用のスクリューとしては、通常のフライト状スクリューエレメントから構成されることが好ましい。

[0057] 次いで、混練部にて樹脂ペレット（Ａ）等は溶融されるが、この混練部は、Ｒニーディングディスク、Ｎニーディングディスク、Ｌニーディングディスク、Ｌスクリュー、シールリング、ミキシングスクリュー、またはロータスクリューのうちの２種以上を組み合わせた構成からなり、長さは５．０Ｄ～１３．０Ｄ（Ｄはバレル径）であることが好ましい。その後、押出機からストランド状で押出し、カッティングしてペレットとする。混練部の長さが５．０Ｄより短いと溶融不足となりやすく、ベントアップやストランド切れが発生しやすい。また１３．０Ｄより長いと樹脂温度が上昇し易く難燃性や滞留衝撃強度が低下しやすい。より好ましい混練部の長さは５．５Ｄ～１２Ｄ、更に好ましい混練部の長さは６Ｄ～１１Ｄである。この混練部であるが、一か所でなく複数の箇所に分割してもよく、分割した混練部の間から、樹脂ペレット（Ａ）、リン系難燃剤（Ｂ）、ポリテトラフルオロエチレン（Ｃ

）、ポリカーボネート樹脂フレーク（Ｄ）、スチレン系共重合樹脂（Ｅ）、及び（Ｂ）、（Ｃ）以外の他の添加剤（Ｆ）のうちの１成分、あるいは複数成分を入れることも可能である。或いはこれら成分を押出機の根元や混練部間の複数個所に分割して添加することも可能である。好ましい混練部の長さ５．０Ｄ～１３．０Ｄとは主成分の樹脂ペレット（Ａ）が混練される長さである。混練部を、例えば図１の構成例２のように、複数に分割した場合はその間にはフルフライトの送りのスクリューを挿入する。フルフライトの送りスクリューは混練部の長さに含まない。

[0058] Ｒニーディングディスクは、順送りニーディングディスク（以下Ｒと称することもある）ともよばれ、通常羽根が２枚以上でその羽根のねじれ角度Θは１０度から７５度である。このように羽根を所定角度ずらして設置することにより、樹脂を送ることができ、かつ強い剪断力を加えることができる。

Ｎニーディングディスクは、直交ニーディングディスク（以下Ｎと称することもある）ともよばれ、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に樹脂を送る力は殆どないが混練力は強い。

Ｌニーディングディスクは、逆送りニーディングディスク（以下Ｌと称することもある）ともよばれ、通常羽根が２枚以上でその羽根のねじれ角度Θは－１０度から－７５度である。Ｌニーディングディスクは送られてくる樹脂を堰き止めたり、送られた樹脂を送る戻す方向に働く昇圧能力のあるエレメントである。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止め、強力な混練効果を発揮させるものである。

Ｌスクリューは、逆送りスクリューともよばれ、通常の送りスクリューに対して、反対の方向に螺旋しているスクリューであり、樹脂を堰き止めたり、送られた樹脂を戻す方向に昇圧能力のあるエレメントである。Ｌニーディングディスクと同じく、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止め、強力な混練効果を発揮させるものである。

[0059] 上記の羽根は通常楕円状であり、楕円状の２つの頂点に平坦部が施されて

いる。この羽根のことをディスクとも称し、各ニーディングディスクは通常、ディスク３～７枚により構成されている。このディスクは略三角状で３つの頂点をもつ場合もあり三条ニーディングディスクともいう。同じく、Ｒ、Ｎ、Ｌのタイプがある。こちらも同様に使用することができる。ニーディングディスクの中には頂点をスクリュー軸方向にツイストしたツイストニーディングディスク等もあり、同様な混練効果が得られる。

[0060] シールリングは、スクリューに嵌合されるリング状のものであって、流路の７０～９０％程度を閉塞し樹脂の流れを滞留させ、これにより樹脂圧力を高めることができる。Ｌニーディングと同じく、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止め、強力な混練効果を発揮できる。

ミキシングスクリューは、スクリューフライトの山の部分を削ってできたものであり、一条あるいは二条の送り、あるいは逆送りスクリューであって、強い剪断分散力を有するエレメントである。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がある。

ロータスクリューは、楕円形状（２翼構造）もしくは三角形状のロータ翼を形成しているもので、ロータとバレル内壁面間の隙間（チップクリアランス）により強力なせん断力を発現できる。

[0061] 混練部は上記したもののうちの２種以上を組み合わせるが、好ましくは、Ｒニーディングディスク、Ｎニーディングディスク、Ｌニーディングディスクを組み合わせたものが好ましく、例えば、１つ或いは複数のＲのあとに複数のＮを配置してＬの構成、特に、図１の構成例１のように、ＲＲＮＮＮＮＮＬ等や、図１の構成例２のように、ＲＮＮＮＬの第１の混練部の後に送りスクリューを配置し、下流に第２の混練部ＲＮＬを設けて分割した構成等が好ましい。

[0062] 本発明の方法では、スクリュー回転数を３７０～８３０ｒｐｍ、スクリュー軸に掛かるトルク密度が６．０～１６．０Ｎｍ／ｃｍ^{3}の条件で混練を行う。

[0063] スクリュー軸に掛かるトルク密度とは、スクリュー１本の根元の接続部に掛かるトルク（Ｎｍ）を２本のスクリュー軸間距離（ｃｍ）の３乗で割った値（Ｎｍ／ｃｍ^3）として定義される。スクリュー軸に掛かるトルク密度は二軸押出機におけるエネルギー導入量と関連し、６．０Ｎｍ／ｃｍ^{3}以上、１６．０Ｎｍ／ｃｍ^{3}以下という高いトルク軸密度で、且つスクリュー回転数が３７０～８３０ｒｐｍで運転することにより、高い吐出量で安定的に生産性よく、均一で優れた難燃性と、熱滞留しても衝撃強度が低下し難いポリカーボネート樹脂組成物ペレットを製造することができる。

トルク密度は、例えば、後記実施例に使用した芝浦製作所社製ＴＥＭ４１ＳＸの最大トルク（１００％）は１４２３Ｎｍ、スクリュー軸間距離は３．４ｃｍであり、最大トルク密度は１８．１Ｎｍ／ｃｍ^{3}である。試験時のスクリュー軸に掛かるトルク密度は押出機の計器盤に表示される最大トルクに対するトルクの割合（％）に１８．１Ｎｍ／ｃｍ^{3}を掛けた値として求められる。

あるいは、モーター消費電力（Ｗ＝Ｎｍ／ｓｅｃ）からこのトルク密度を求めることもできる。即ち、

モーター消費電力（Ｗ）＝２×π×トルク（Ｔ）×スクリュー回転数（ｒｐｍ）／６０

である。このトルク（Ｔ）がモーターに掛かるトルク（単位：Ｎｍ）であり、この値を２で割りスクリュー軸１本に掛かるトルク（Ｎｍ）とし、軸間距離の３乗で除することによっても求めることができる。

トルク密度の意味についてもう少し詳しく説明する。大きさの異なる押出機は幾何学的に相似になるように設計されている。更に、モーターの最大トルクは押出機のサイズ（代表的にはバレル径）の３乗に比例するように選定される。これにより、大きさが異なる押出機でもスクリュー構成が同じ、スクリュー回転数が同じで、処理量がサイズの３乗に近ければ、樹脂の単位体積当たりに掛かるトルクＮｍ（つまりトルク密度Ｎｍ／ｃｍ^3）が同じとなる。これは、押出機内部の樹脂の充満状態や、応力状態が相似であることを意

味する。つまり、押出機の大きさが異なっても、スクリュー回転数とトルク密度が同じであれば、混練状態が相似的に同じとなる。

[0064] トルク密度が低い場合とは押出機の中の樹脂の充満率（Ｆｉｌｌｉｎｇ Ｆａｃｔｏｒ）が低い場合である。またトルク密度が高い場合は樹脂の充満率が高い場合である。トルク密度が低い、すなわち充満率が低い場合には押出機内部の滞留時間が長くなり、樹脂温度が上昇し、ダメージを受けやすい。一方、トルク密度が高く、充満率が高い場合は押出機内滞留時間が短く、樹脂温度は上昇し難く、樹脂の未溶融が発生し易い、そのためにベントアップはストランド切れが発生し易い。トルク密度は６．０Ｎｍ／ｃｍ^{3}以上、１６．０Ｎｍ／ｃｍ^{3}以下とすることで未溶融物の発生を抑制し、生産が安定し、かつ樹脂のダメージを減少することができる。

好ましいトルク密度は７．０Ｎｍ／ｃｍ^{3}以上、１５．０Ｎｍ／ｃｍ^{3}以下である。

[0065] またスクリュー回転数は、低い場合には樹脂温度は上昇し難く、高い場合に樹脂温度が上昇し易い。本発明の方法ではスクリュー回転数は３７０ｒｐｍ以上、８３０ｒｐｍ以下とすることで適切な樹脂温度となり、未溶融の発生を抑制し、生産が安定し、かつ樹脂のダメージを減少することができる。

好ましいスクリュー回転数は４００ｒｐｍ以上、８００ｒｐｍ以下である。

[0066] 押出機における好ましい吐出量は、単位秒あたりの押出重量Ｑ（ｇ／秒）をバレル径Ｄ（ｃｍ）の３乗で割った値が、０．７０ｇ／ｃｍ^3・秒から２．２５ｇ／ｃｍ^3・秒の範囲である。より好ましくは０．８１／ｃｍ^3・秒から２．１４ｇ／ｃｍ^3・秒の範囲である。上記範囲より少ないと、ポリカーボネート樹脂やポリテトラフルオロエチレンがダメージを受けやすく、難燃性や滞留衝撃強度が低下しやすい。上記範囲より多いとポリカーボネートの溶融が不足しやすく、ベントアップやストランド切れが発生しやすい。代表的な二軸押出機である芝浦機械社製ＴＥＭ４１ＳＸのバレル径Ｄは４．１ｃｍなので、この場合０．７ｇ／ｃｍ^3・秒は吐出量１７４ｋｇ／ｈに相当し、２．

２５ｇ／ｃｍ^3・秒は５６０ｋｇ／ｈに相当する。また、０．８１ｇ／ｃｍ^3・秒は２００ｋｇ／ｈに、２．１４ｇ／ｃｍ^3・秒は５３０ｋｇ／ｈに相当する。

[0067] 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物は、好ましく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２～５ｍｍ程度である。押し出された直後のポリカーボネート樹脂の温度は、好ましくは２６０～３１０℃、より好ましくは２７０～３０５℃である。

[0068] 本発明の方法において、樹脂ペレット（Ａ）、リン系難燃剤（Ｂ）、ポリテトラフルオロエチレン（Ｃ）以外に、ポリカーボネート樹脂フレーク（Ｄ）、スチレン系共重合樹脂（Ｅ）、及び（Ｂ）、（Ｃ）以外の他の添加剤（Ｆ）を配合することも好ましい。各成分の配合量は、（Ａ）～（Ｆ）の合計は１００質量％基準で、ポリカーボネート樹脂フレーク（Ｄ）０～５０質量％、スチレン系共重合樹脂（Ｅ）０～３０質量％、及び．（Ｂ）、（Ｃ）以外の他の添加剤（Ｆ）０～１５質量％である。

このような（Ｂ）～（Ｆ）成分は、樹脂ペレット（Ａ）と一緒にまたは別フィードにて、二軸押出機の根元の供給口から供給されることができる。あるいは分割した混練部の途中から添加することもできる。

[0069] ポリカーボネート樹脂フレーク（Ｄ）は、平均粒径は２ｍｍ以下が好ましく、１．５ｍｍ以下がより好ましい。フレーク状のポリカーボネート樹脂を供給することにより、未溶融物の発生や添加剤の凝集等を抑制し、均質なポリカーボネート樹脂組成物ペレットが得られやすくなる。ポリカーボネート樹脂フレーク（Ｄ）のポリカーボネート樹脂は前述した通りである。

ポリカーボネート樹脂フレーク（Ｄ）を使用する場合の配合量は、５～４５質量％であることが好ましい。

[0070] スチレン系共重合樹脂（Ｅ）としては、スチレンモノマーを必須成分とし、アクリロニトリル、ブタジエン、アクリル酸またはメタクリル酸のアルキ

ルエステルなどの共重合用モノマーや、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレン－ブタジエンゴム、アクリルゴムなどを用いて重合、共重合させたもの、またはこれらのスチレン系樹脂にポリブタジエン、ポリイソブチレン、スチレン－プロピレン－ブタジエン系共重合体ゴム、ポリスチレン－ポリブタジエン－ポリスチレン共重合体ゴム、ポリスチレン－ポリブタジエン－ポリスチレン共重合体ゴム、アクリル酸エステル系コア－シェルポリマーなどを配合してなる樹脂組成物であり、具体的には、ハイインパクトポリスチレン（ＨＩＰＳ）、アクリロニトリル－スチレン樹脂（ＡＳ）、メチルメタクリレート－スチレン樹脂（ＭＳ）、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン樹脂（ＡＢＳ樹脂）、メチルメタクリレート－ブタジエン－スチレン樹脂（ＭＢＳ樹脂）、エチレン－プロピレン－ジエンモノマーからのエラストマーを含有したスチレン－アクリロニトリル樹脂（ＥＰＤＭ－ＳＡＮ，ＡＥＳなど）アクリル酸エステル系コア－シェルポリマーを含有したスチレン－アクリロニトリル樹脂やメチルメタクリレート－スチレン樹脂（ＭＡＳ樹脂）等が挙げられる。これらの中でも、ハイインパクトポリスチレン（ＨＩＰＳ）、アクリロニトリル－スチレン樹脂（ＡＳ樹脂）、メチルメタクリレート－ブタジエン－スチレン樹脂（ＭＢＳ樹脂）、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン樹脂（ＡＢＳ樹脂）が好ましい。

[0071] スチレン系共重合樹脂（Ｅ）の中では、ＡＢＳ樹脂が最も好ましいが、ＡＢＳ樹脂は芳香族ビニル単量体成分、シアン化ビニル単量体成分、ジエン系ゴム質重合体成分からなることが好ましく、アクリロニトリル－ブタジエン－スチレン共重合体が好ましい。

[0072] スチレン系共重合樹脂（Ｅ）はペレット状のものを、樹脂ペレット（Ａ）と共に二軸押出機の根元の供給口から供給することが好ましい。スチレン系共重合樹脂（Ｅ）を使用する場合の配合量は、５～２５質量％であることが好ましい。

[0073] リン系難燃剤（Ｂ）、ポリテトラフルオロエチレン（Ｃ）以外の他の添加剤（Ｆ）としては、各種エラストマー（耐衝撃性改良剤）、離型剤、安定剤

、フィラー（充填材）、強化剤、他の樹脂成分、リン系難燃剤（Ｂ）以外の他の難燃剤、着色材（染顔料）、紫外線吸収剤、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、抗菌剤等が好ましく挙げられる。（Ｂ）、（Ｃ）以外の他の添加剤（Ｆ）を使用する場合の配合量は、好ましくは１５質量％以下であり、より好ましくは１３質量％以下、さらに好ましくは１２質量％以下、中でも１１質量％以下、とりわけ１０質量％以下であることが好ましい。

[0074] 本発明の製造方法で得られた難燃性ポリカーボネート樹脂組成物ペレットは、樹脂ペレット（Ａ）由来の樹脂３０～８５質量％、好ましくは３０～８０質量％、リン系難燃剤（Ｂ）５質量％以上２５質量％未満、ポリテトラフルオロエチレン（Ｃ）０．１～１．０質量％、ポリカーボネート樹脂フレーク（Ｄ）由来のポリカーボネート樹脂０～５０質量％、スチレン系共重合樹脂（Ｅ）０～３０質量％、及び（Ｂ）、（Ｃ）以外の他の添加剤（Ｆ）０～１５質量％［ただし、（Ａ）～（Ｅ）の合計は１００質量％］からなる。

[0075] 得られたポリカーボネート樹脂組成物ペレットから成形品を製造する方法は、特に限定されるものではなく、ポリカーボネート樹脂について一般に採用されている成形法、すなわち、一般的な射出成形法、超高速射出成形法、射出圧縮成形法、多色射出成形法、ガスアシスト射出成形法、断熱金型を用いた成形法、急速加熱冷却金型を用いた成形法、発泡成形（超臨界流体も含む）、インサート成形、ＩＭＣ（インモールドコーティング成形）成形法、押出成形法、シート成形法、熱成形法、回転成形法、積層成形法、プレス成形法などを採用することができる。

[0076] 得られた成形品は、プリンターや複写機等のＯＡ機器、電気機器、電子機器、自動車等の車両、プリンターや複写機等のＯＡ機器、住宅、建築、その他の部品として好適に使用でき、特に、プリンターや複写機等のＯＡ機器、コンピューター、パソコン、各種携帯端末、バッテリー等の筐体等として好適に使用できる。

実施例

[0077] 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して解釈されるものではない。

[0078] 実施例および比較例に使用した押出機のスクリュー構成は、図１に示した構成例１，２の通りであり、その混練部の構成は以下の通りである。

構成例１：ＲＲＮＮＮＮＮＬ　長さ総計８．０Ｄ

構成例２：第１混練部ＲＮＮＮＬ、第２混練部ＲＮＬ　長さ総計８．０Ｄ

構成例１，２の各ニーディングディスクは５枚で、各ディスクの長さは１Ｄである。

[0079] 実施例および比較例に使用した原料は、以下の表１の通りである。

[0080] [表1]

成分	記号	
PC樹脂	7022R	三菱エンジニアリングプラスチックス社製 ビスフェノールA型芳香族ポリカーボネート樹脂 「ノバレックス 7022R」 Mv＝21500
	7025R	三菱エンジニアリングプラスチックス社製 ビスフェノールA型芳香族ポリカーボネート樹脂 「ノバレックス 7025R」 Mv＝24000
	M7027BF	三菱エンジニアリングプラスチックス社製 ビスフェノールA型芳香族ポリカーボネート樹脂 「ノバレックス M7027BF」 Mv＝26500
	AL071	三菱エンジニアリングプラスチックス社製 ビスフェノールA型ポリカーボネートオリゴマー 「ユーピロン AL071」 Mv＝5000
	PC116X	Ningbo Xuri Hongyu Technology社製 リサイクルポリカーボネート樹脂 「PC116X」 Mv＝22600
リン系難燃剤（B）	B1	ビスフェノールAビス－ジフェニルホスフェート ADEKA社製 「アデカスタブ FP－600」
PTFE（C）	C1	ポリテトラフルオロエチレン 三井・ケマーズフロロプロダクツ社製 「6－J」
PC樹脂フレーク（D）	D1	三菱エンジニアリングプラスチックス社製 「S3000F」 Mv＝21500
ABS樹脂（E）	E1	ABS樹脂ペレット 日本エイアンドエル社製 「SXH－330」
他の添加剤（F）	F1	耐衝撃改良剤 ダウケミカル製 「PARALOID EXL－2313」

[0081] ＜ポリカーボネート樹脂ペレットの製造（分子量分布の調整）＞

ＰＣ－２：

上記７０２２Ｒを４７．５質量％、７０２５Ｒを４７．５質量％、ＡＬ０

７１は５質量％を押出機（芝浦機械社製「ＴＥＭ４１ＳＸ」）の根元にあるメイン供給口にフィードし、吐出量３００ｋｇ／ｈ，スクリュー回転６５０ｒｐｍ、シリンダー設定温度２８０℃で均一にコンパウンドし、ストランドを押出し、冷却し、ペレタイザーでカットし、ペレット（以下、「ＰＣ－２」）を得た。この時のストランドの温度は３３９℃であった。ペレタイザーの引き取り速度を３７．４ｍ／分とした。ペレットの平均重量は１９ｍｇ／個であった。スクリュー構成は構成例２を使用した。

ＰＣ－２Ｓ：

上記ＰＣ－２と同じ方法でストランドを押出し、ペレタイザーの引き取り速度を６４．５ｍ／分とし、平均重量１１ｍｇ／個のペレット「ＰＣ－２Ｓ」を得た。

ＰＣ－２Ｌ：

上記ＰＣ－２と同じ方法でストランドを押出し、ペレタイザーの引き取り速度を１９．２ｍ／分とし、平均重量３７ｍｇ／個のペレット「ＰＣ－２Ｌ」を得た。

ＰＣ－３：

７０２５Ｒを９０質量％、ＡＬ０７１は１０質量％とした以外は、上記ＰＣ－２と同様の方法でコンパウンドし、ペレット「ＰＣ－３」を得た。ストランドの温度は３４７℃であった。ペレットの平均重量は２０ｍｇ／個であった。

ＰＣ－５：

Ｍ７０２７ＢＦを８０質量％、ＡＬ０７１は２０質量％とした以外は、上記ＰＣ－２と同様な方法でコンパウンドし、ペレット「ＰＣ－５」を得た。ストランドの温度は３５５℃であった。ペレットの平均重量は２０ｍｇ／個であった。

ＰＣ－１：

７０２２Ｒペレットを「ＰＣ－１」とした。ペレットの平均重量は２０ｍｇ／個であった。

ＰＣ－４：

リサイクルポリカーボネート樹脂ＰＣ１１６Ｘのペレットを「ＰＣ－４」とした。ペレットの平均重量は２０ｍｇ／個であった。

[0082] ＜単位時間あたりの流出量：Ｑ値（単位：×１０$^{-2}$ｃｍ^{3}／ｓｅｃ）の測定＞

上記した各ペレットを、８０℃で５時間、熱風循環式乾燥機により乾燥した後、島津製作所社製「フローテスターＣＦＴ－５００Ｄ」を用いて、２８０℃、１６０ｋｇ／ｃｍ^{2}の荷重を加え、ノズル直径１ｍｍ，ノズル長さ１０ｍｍのノズルから樹脂を押出し、１秒間に流れる樹脂の体積（単位：×１０$^{-2}$ｃｍ^{3}／ｓｅｃ）を測定し、流動性の指標とした。

[0083] ＜分子量分布（Ｍｗ／Ｍｎ）の測定＞

上記した各ペレットのＭｗ及びＭｎを、ポリスチレン換算で、以下の装置と測定条件で測定し、Ｍｗ／Ｍｎを算出した。

装置：ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ／ＥｃｏＳＥＣ（ＴＯＳＯＨ）

カラム：Ｓｈｏｄｅｘ　ＫＦ－８０５Ｌ　３本（８．０ｍｍＩ．Ｄ．，３００ｍｍ）

検出器：ＵＶ－８３２０

検出波長：２５４ｎｍ

カラム温度：４０℃

流量：１．２ｍＬ／ｍｉｎ　注入量：２００μＬ

溶離液：テトラヒドロフラン　検量線用：標準ポリスチレン（８点使用）

試料溶液濃度：０．３％

[0084] 上記した各ポリカーボネート樹脂ペレットのＭｗ／Ｍｎ、Ｑ値（単位：×１０$^{-2}$ｃｍ^{3}／ｓｅｃ）、ペレットの平均重量（ｍｇ／個）を、以下の表２に記す。

[0085]

[表2]

	Mw/Mn	Q値 ×$10^{-2}$$cm^3$/sec	平均重量 mg/個
PC-1	2.5	8	20
PC-2	2.9	7.9	19
PC-2S	2.9	7.9	11
PC-2L	2.9	7.9	37
PC-3	3.1	7.9	20
PC-4	2.9	8	20
PC-5	3.5	8	20

[0086] ＜実施例Ａ１＞

ポリカーボネート樹脂ペレット（ＰＣ－２）を１３５ｋｇ／ｈ（５０質量％）、ポリカーボネート樹脂フレーク（Ｄ１）を８５．５９ｋｇ／ｈ（３１．７質量％）、耐衝撃改良剤（Ｆ１）を１６．２ｋｇ／ｈ（６質量％）、ポリテトラフルオロエチレン（Ｃ１）を０．８１ｋｇ／ｈ（０．３質量％）を、同方向二軸押出機（芝浦機械社製「ＴＥＭ４１ＳＸ」、バレル径Ｄ：４１ｍｍ、軸間距離３．４ｃｍ、最大トルク１４２３Ｎｍ）にシリンダー位置Ｃ１の供給口から供給し、Ｃ３からリン系難燃剤（Ｂ１）を液体供給ポンプから３２．４ｋｇ／ｈ（１２質量％）で添加し、構成例１のスクリューで混練し、その後、Ｃ１４にあるベントで減圧に引き、吐出口から押し出してストランド化し、水槽で冷却した後に、ペレタイザーによりカッティングしてポリカーボネート樹脂組成物ペレットを得た。スクリュー回転数は６００ｒｐｍとし、シリンダー設定温度は２６０℃とした。

[0087] ＜難燃性評価　ＵＬ９４試験＞

上述の方法で得られたペレットを８０℃で５時間乾燥させた後、住友重機械工業社製ＳＥ１００ＤＵ型射出成形機を用いて、シリンダー温度２７０℃、金型温度８０℃の条件で射出成形し、長さ１２５ｍｍ、幅１３ｍｍ、厚さ０．８ｍｍのＵＬ試験用試験片を成形した。

難燃性の評価は、上記で得られたＵＬ試験用試験片を温度２３℃、湿度５

０％の恒温室の中で４８時間調湿し、米国アンダーライターズ・ラボラトリーズ（ＵＬ）が定めているＵＬ９４試験（機器の部品用プラスチック材料の燃焼試験）に準拠して行い、５個の試験片に合計１０回の接炎を行い、合計有炎燃焼時間を求めた。

難燃性ポリカーボネートにおいては、合計有炎燃焼時間は５０秒以下が必要である。更に安定的に難燃性を発現するには合計有炎燃焼時間は４０秒以下が好ましい。更により安定的に難燃性を発現するには合計有炎燃焼時間は３０秒以下が好ましい。

[0088] ＜滞留成形衝撃強度の測定＞

試験片の作製

上記で得られたペレットを８０℃で５時間乾燥させた後、住友重機械工業社製射出成形機「ＳＧ７５ＭＩＩ」を用い、シリンダー温度３００℃、金型温度８０℃の条件で、３ｍｍ厚さのＩＳＯ多目的試験片を成形サイクル５分で７ショット成形した。

ＩＳＯ１７９－１、ＩＳＯ１７９－２に従い、ＩＳＯ多目的試験片を用いて、２３℃の条件で、ノッチ付シャルピー衝撃強度（単位：ｋＪ／ｍ^2）を測定した。７本の平均を滞留成形衝撃強度とした。

滞留成形シャルピー衝撃強度は、耐衝撃改良剤添加系では３０ｋＪ／ｍ^{2}以上は必要であり、好ましくは４０ｋＪ／ｍ^{2}以上である。また耐衝撃強度改良剤無添加系では８ｋＪ／ｍ^{2}以上は必要であり、好ましくは９ｋＪ／ｍ^{2}以上である。

[0089] 結果を表３に示した。

押出機の計器盤に表示される一本のスクリューに掛かった最大トルクに対するトルク割合は４７．５％であり、トルク密度は８．６Ｎｍ／ｃｍ^{3}であった。ベントアップはなく、ストランド引き取りも安定であり生産性良好であった。合計有炎燃焼時間も３２秒と良好で、滞留成形耐衝撃強度も４５ｋＪ／ｍ^{2}と良好であった。

[0090] ＜実施例Ａ２＞

スクリュー回転数を４５０ｒｐｍとした以外は実施例Ａ１と同様にして行った。

＜実施例Ａ３＞

スクリュー回転数を７５０ｒｐｍとした以外は実施例Ａ１と同様にして行った。

＜実施例Ａ４＞

実施例Ａ１と同じ組成として供給量を２７０ｋｇ／ｈから４５０ｋｇ／ｈに上げた以外は実施例Ａ１と同様にして行った。

＜実施例Ａ５＞

ポリカーボネート樹脂ペレットＰＣ－２をＰＣ－３とした以外は、実施例Ａ１と同様にして行った。

＜実施例Ａ６＞

ポリカーボネート樹脂ペレットＰＣ－２をＰＣ－４とした以外は、実施例Ａ１と同様にして行った。

＜実施例Ａ７＞

ポリカーボネート樹脂ペレットＰＣ－２をＰＣ－２Ｓとした以外は、実施例Ａ１と同様にして行った。

＜実施例Ａ８＞

ポリカーボネート樹脂ペレットＰＣ－２をＰＣ－２Ｌとした以外は、実施例Ａ１と同様にして行った。僅かにベント金物の淵にベントアップが見られ、ストランドも１０分に１回ほど切れたが、生産ができない程ではなかった。

[0091] ＜比較例Ａ１＞

スクリュー回転数を３５０ｒｐｍとした以外は、実施例Ａ１と同様にして行った。然しながら、ベントアップが発生し、ストランドが頻繁に破断し、ペレットを採取することができなかった。トルク密度が高く、樹脂の充満率が高く、かつスクリュー回転数が低く、樹脂が充分溶融しなかったからと考えられる。

＜比較例Ａ２＞

スクリュー回転数を８５０ｒｐｍとした以外は、実施例Ａ１と同様にして行った。然しながら、合計有炎燃焼時間は５０秒を超え、難燃性は悪化した。ＵＬ９４ではＶ－０でない結果となった。恐らくトルク密度が低く、樹脂の充満率が低く、かつスクリュー回転数が高く、ポリテトラフルオロエチレンにダメージが発生し、難燃性が低下したと考えられる。

＜比較例Ａ３＞

実施例Ａ１と同じ組成として供給量を２７０ｋｇ／ｈから１５０ｋｇ／ｈに下げた以外は実施例Ａ１と同様にして行った。然しながら、合計有炎燃焼時間は５０秒を超え、難燃性は悪化した。ＵＬ９４ではＶ－０でない結果となった。トルク密度が低く、樹脂の充満率が低く、滞留時間が長く、ポリテトラフルオロエチレンにダメージが発生し、難燃性が低下したと考えられる。

＜比較例Ａ４＞

実施例Ａ１と同じ組成として供給量を２７０ｋｇ／ｈから６００ｋｇ／ｈに上げた以外は実施例Ａ１と同様にして行った。然しながら、ベントアップが発生し、ストランドが頻繁に破断し、ペレットを採取することができなかった。トルク密度が高く、樹脂の充満率が高く、滞留時間が短く、樹脂が充分溶融しなかったからと考えられる。

＜比較例Ａ５＞

ポリカーボネート樹脂ペレットＰＣ－２をＰＣ－１とした以外は、実施例Ａ１と同様にして行った。

合計有炎燃焼時間は５０秒を超え、難燃性は悪化した。ＵＬ９４ではＶ－０でない結果となった。ポリカーボネート樹脂ペレットの分子量分布が狭く、燃焼時のたれ落ち速度が速く、難燃性が悪化したと考えられる。

＜比較例Ａ６＞

ポリカーボネート樹脂ペレットＰＣ－２をＰＣ－５とした以外は、実施例Ａ１と同様にして行った。難燃性は良好なものの、滞留成形シャルピー衝撃

強度が低下した。分子量分布の広いポリカーボネート樹脂ペレット中の高分子量成分が混練過程でダメージを受け、滞留成形衝撃強度が低下したと考えている。

[0092] 以上の結果を以下の表３－４に示す。

表中、「燃焼性＆滞留衝撃強度」の欄の判定は、合計有炎燃焼時間が５０秒以下で、且つ滞留成形衝撃強度が３０ｋＪ／ｍ^{2}以上のものを「Ａ」とし、その他は「Ｃ」とした。

また、生産性の評価（Ａ、Ｂ、Ｃ）は、以下の基準で判定し、表３－４に記した。なお、後記表５以下の生産性の評価（Ａ、Ｂ、Ｃ）も、同様の基準で判定した。

Ａ：ベントアップはなく、ストランド引き取りも安定であり生産性良好である。

Ｂ：僅かにベントアップが見られ、ストランド５も時々切れたが、生産ができない程ではない。

Ｃ：ベントアップが発生し、ストランドが破断し、ペレットを採取することができなかった。

[0093]

[表3]

	実施例							
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8
PCペレット	PC-2	PC-2	PC-2	PC-2	PC-3	PC-4	PC-2S	PC-2L
PCペレットMw/Mn	2.9	2.9	2.9	2.9	3.2	2.9	2.9	2.9
スクリュー構成	1	1	1	1	1	1	1	1
吐出量 kg/h	270	270	270	450	270	270	270	270
スクリュー回転数 rpm	600	450	750	600	600	600	600	600
トルク密度(Nm/cm^3)	8.6	11.2	6.6	13.8	8.7	8.6	9.0	8.5
樹脂温度	294	285	303	288	297	293	301	279
ベントアップ	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	僅か
ストランド状況	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	時々切断
生産性	A	A	A	A	A	A	A	B
燃焼時間 (秒)	32	33	38	31	31	27	46	41
滞留シャルピー衝撃強度 (kJ/m^2)	45	46	42	44	43	51	39	38
燃焼性&滞留衝撃強度	A	A	A	A	A	A	A	A

[0094] [表4]

	比較例					
	A1	A2	A3	A4	A5	A6
PCペレット	PC-2	PC-2	PC-2	PC-2	PC-1	PC-5
PCペレットMw/Mn	2.9	2.9	2.9	2.9	2.5	3.5
スクリュー構成	1	1	1	1	1	1
吐出量 kg/h	270	270	150	600	270	270
スクリュー回転数 rpm	350	850	600	600	600	600
トルク密度(Nm/cm^3)	16.4	5.8	4.9	17.2	8.5	9.1
樹脂温度	267	311	312	268	290	304
ベントアップ	有り	無し	無し	有り	無し	無し
ストランド状況	頻繁切断	良好	良好	頻繁切断	良好	良好
生産性	C	A	A	C	A	A
燃焼時間 (秒)	-	58	61	-	53	31
滞留シャルピー衝撃強度 (kJ/m^2)	29	31	30	28	42	28
燃焼性&滞留衝撃強度	C	C	C	C	C	C

[0095] ＜実施例Ａ９＞

スクリュー構成を構成例２に変更し、Ｃ１０からリン系難燃剤（Ｂ１）を

液体供給ポンプから３２．４ｋｇ／ｈ（１２質量％）で添加した以外は実施例Ａ１と同様にして行った。

＜比較例Ａ７＞

スクリュー構成を構成例２に変更し、Ｃ１０からリン系難燃剤（Ｂ１）を液体供給ポンプから３２．４ｋｇ／ｈ（１２質量％）で添加した以外は比較例Ａ１と同様にして行った。然しながら、ベントアップが発生し、ストランド破断し、ペレットを採取することができなかった。

＜比較例Ａ８＞

スクリュー構成を構成例２に変更し、Ｃ１０からリン系難燃剤（Ｂ１）を液体供給ポンプから３２．４ｋｇ／ｈ（１２質量％）で添加した以外は比較例Ａ２と同様にして行った。然しながら、合計有炎燃焼時間は５０秒を超え、難燃性は悪化した。ＵＬ９４ではＶ－０でない結果となった。恐らくスクリュー構成が強くポリテトラフルオロエチレンにダメージが発生し、難燃性が低下したと考えられる。

以上の結果を以下の表５に示す。

[0096] [表5]

	実施例	比較例	
	A9	A7	A8
PCペレット	PC-2	PC-2	PC-2
PCペレットMw/Mn	2.9	2.9	2.9
スクリュー構成	2	2	2
吐出量 kg/h	270	270	270
スクリュー回転数 rpm	600	350	850
トルク密度(Nm/cm^3)	8.9	16.8	5.9
樹脂温度	297	269	315
ベントアップ	無し	有り	無し
ストランド状況	良好	頻繁切断	良好
生産性	A	C	A
燃焼時間 (秒)	34	-	60
滞留シャルピー衝撃強度 (kJ/m^2)	44	28	32
燃焼性&滞留衝撃強度	A	C	C

[0097] ＜実施例Ｂ１＞

ポリカーボネート樹脂ペレット（ＰＣ－２）を２２４．１ｋｇ／ｈ（８３質量％）、ポリテトラフルオロエチレン（Ｃ１）を０．８１ｋｇ／ｈ（０．３質量％）を、同方向二軸押出機（芝浦機械社製「ＴＥＭ４１ＳＸ」、バレル径Ｄ：４１ｍｍ）にＣ１の供給口から供給し、Ｃ３からリン系難燃剤（Ｂ１）を液体供給ポンプから４５．０９ｋｇ／ｈ（１６．７質量％）で添加し、スクリュー構成例１で混練し、その後、ベントで減圧に引き、吐出口から押し出してストランド化し、水槽で冷却後にペレタイザーによりカッティングしてポリカーボネート樹脂組成物ペレットを得た。スクリュー回転数は６００ｒｐｍとし、シリンダー設定温度は２６０℃とした。得られたペレットを実施例Ａ１と同様に試験した。

[0098] 結果を表６に示した。

トルク密度は７．９Ｎｍ／ｃｍ^{3}であり、ベントアップはなく、ストランド引き取りも安定であり生産性良好であった。合計有炎燃焼時間も３４秒と良好で、滞留成形耐衝撃強度も１１ｋＪ／ｍ^{2}で、８ｋＪ／ｍ^{2}以上であり良好であった。

[0099] ＜実施例Ｂ２＞

スクリュー回転数を４５０ｒｐｍとした以外は実施例Ｂ１と同様にして行った。

＜実施例Ｂ３＞

スクリュー回転数を７５０ｒｐｍとした以外は実施例Ｂ１と同様にして行った。

＜実施例Ｂ４＞

実施例Ｂ１と同じ組成として供給量を２７０ｋｇ／ｈから４５０ｋｇ／ｈに上げた以外は実施例Ｂ１と同様にして行った。

＜実施例Ｂ５＞

ポリカーボネート樹脂ペレットＰＣ－２をＰＣ－３とした以外は、実施例Ｂ１と同様にして行った。

＜実施例Ｂ６＞

ポリカーボネート樹脂ペレットＰＣ－２をＰＣ－４とした以外は、実施例Ｂ１と同様にして行った。

＜実施例Ｂ７＞

ポリカーボネート樹脂ペレットＰＣ－２をＰＣ－２Ｓとした以外は、実施例Ｂ１と同様にして行った。

＜実施例Ｂ８＞

ポリカーボネート樹脂ペレットＰＣ－２をＰＣ－２Ｌとした以外は、実施例Ｂ１と同様にして行った。僅かにベント金物の淵にベントアップが見られ、ストランドも８分に１回ほど切れたが、生産ができない程ではなかった。

[0100] ＜比較例Ｂ１＞

スクリュー回転数を３５０ｒｐｍとした以外は、実施例Ｂ１と同様にして行った。然しながら、ベントアップが発生し、ストランド破断し、ペレットを採取することができなかった。トルク密度が高く、樹脂の充満率が高く、かつスクリュー回転数が低く、樹脂が充分溶融しなかったからと考えられる。

＜比較例Ｂ２＞

スクリュー回転数を８５０ｒｐｍとした以外は、実施例Ｂ１と同様にして行った。然しながら、合計有炎燃焼時間は５０秒を超え、難燃性は悪化した。ＵＬ９４ではＶ－０でない結果となった。恐らくトルク密度が低く、樹脂の充満率が低く、かつスクリュー回転数が高く、ポリテトラフルオロエチレンにダメージが発生し、難燃性が低下したと考えられる。

＜比較例Ｂ３＞

実施例Ｂ１と同じ組成として供給量を２７０ｋｇ／ｈから１５０ｋｇ／ｈに下げた以外は実施例Ｂ１と同様にして行った。然しながら、合計有炎燃焼時間は５０秒を超え、難燃性は悪化した。ＵＬ９４ではＶ－０でない結果となった。

トルク密度が低く、樹脂の充満率が低く、滞留時間が長く、ポリテトラフ

ルオロエチレンにダメージが発生し、難燃性が低下したと考えられる。

＜比較例Ｂ４＞

実施例Ｂ１と同じ組成として供給量を２７０ｋｇ／ｈから６００ｋｇ／ｈに上げた以外は実施例Ｂ１と同様にして行った。

然しながら、ベントアップが発生し、ストランド破断し、ペレットを採取することができなかった。トルク密度が高く、樹脂の充満率が高く、滞留時間が短く、樹脂が充分溶融しなかったからと考えられる。

＜比較例Ｂ５＞

ポリカーボネート樹脂ペレットＰＣ－２をＰＣ－１とした以外は、実施例Ｂ１と同様にして行った。

合計有炎燃焼時間は５０秒を超え、難燃性は悪化した。ＵＬ９４ではＶ－０でない結果となった。ポリカーボネート樹脂ペレットの分子量分布が狭く、燃焼時のたれ落ち速度が速く、難燃性が悪化したと考えられる。

＜比較例Ｂ６＞

ポリカーボネート樹脂ペレットＰＣ－２をＰＣ－５とした以外は、実施例Ｂ１と同様にして行った。

難燃性は良好なものの、滞留成形シャルピー衝撃強度が低下した。分子量分布の広いポリカーボネート樹脂ペレット中の高分子量成分が混練過程でダメージを受け、滞留成形衝撃強度が低下したと考えている。

[0101] 以上の結果を以下の表６－７に示す。

表６－７中、「燃焼性＆滞留衝撃強度」の欄の判定は、合計有炎燃焼時間が５０秒以下で、且つ滞留成形衝撃強度が８ｋＪ／ｍ^{2}以上のものを「Ａ」とし、その他は「Ｃ」とした。

[0102]

[表6]

	実施例							
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
PCペレット	PC-2	PC-2	PC-2	PC-2	PC-3	PC-4	PC-2S	PC-2L
PCペレットMw/Mn	2.9	2.9	2.9	2.9	3.2	2.9	2.9	2.9
スクリュー構成	1	1	1	1	1	1	1	1
吐出量 kg/h	270	270	270	450	270	270	270	270
スクリュー回転数 rpm	600	450	750	600	600	600	600	600
トルク密度(Nm/cm^3)	7.9	10.4	6.2	13.0	8.1	7.8	8.3	7.9
樹脂温度	277	271	289	271	283	279	291	265
ベントアップ	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	僅か
ストランド状況	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	時々切断
生産性	A	A	A	A	A	A	A	B
燃焼時間 (秒)	34	35	39	31	31	26	42	44
滞留シャルピー衝撃強度 (kJ/m^2)	11	12	11	11	10	12	9	9
燃焼性&滞留衝撃強度	A	A	A	A	A	A	A	A

[0103] [表7]

	比較例					
	B1	B2	B3	B4	B5	B6
PCペレット	PC-2	PC-2	PC-2	PC-2	PC-1	PC-5
PCペレットMw/Mn	2.9	2.9	2.9	2.9	2.5	3.5
スクリュー構成	1	1	1	1	1	1
吐出量 kg/h	270	270	150	600	270	270
スクリュー回転数 rpm	350	850	600	600	600	600
トルク密度(Nm/cm^3)	16.2	5.7	4.4	16.5	7.8	8.2
樹脂温度	256	296	297	257	274	289
ベントアップ	有り	無し	無し	有り	無し	無し
ストランド状況	頻繁切断	良好	良好	頻繁切断	良好	良好
生産性	C	A	A	C	A	A
燃焼時間 (秒)	-	54	60	-	55	35
滞留シャルピー衝撃強度 (kJ/m^2)	7	9	8	7	11	7
燃焼性&滞留衝撃強度	C	C	C	C	C	C

[0104] ＜実施例Ｃ１＞

ポリカーボネート樹脂ペレット（ＰＣ－２）を１６２ｋｇ／ｈ（６０質量

％）、ポリカーボネート樹脂フレーク（Ｄ１）を１５．３９ｋｇ／ｈ（５．７質量％）、ＡＢＳ樹脂（Ｅ１）を４０．５ｋｇ／ｈ（１５質量％）、耐衝撃改良剤（Ｆ１）を１０．８ｋｇ／ｈ（４質量％）、ポリテトラフルオロエチレン（Ｃ１）を０．８１ｋｇ／ｈ（０．３質量％）を、同方向二軸押出機（芝浦機械社製「ＴＥＭ４１ＳＸ」、バレル径Ｄ：４１ｍｍ）にＣ１の供給口から供給し、Ｃ３からリン系難燃剤（Ｂ１）を液体供給ポンプから４０．５ｋｇ／ｈ（１５質量％）で添加し、スクリュー構成例１で混練し、その後、ベントで減圧に引き、吐出口から押し出してストランド化し、水槽で冷却後にペレタイザーによりカッティングしてポリカーボネート樹脂組成物ペレットを得た。スクリュー回転数は６００ｒｐｍとし、シリンダー設定温度は２６０℃とした。得られたペレットを実施例Ａ１と同様に試験した。

＜実施例Ｃ２＞

スクリュー回転数を４５０ｒｐｍとした以外は実施例Ｃ１と同様にして行った。

＜実施例Ｃ３＞

スクリュー回転数を７５０ｒｐｍとした以外は実施例Ｃ１と同様にして行った。

＜実施例Ｃ４＞

実施例Ｃ１と同じ組成として供給量を２７０ｋｇ／ｈから４５０ｋｇ／ｈに上げた以外は実施例Ｃ１と同様にして行った。

＜実施例Ｃ５＞

ポリカーボネート樹脂ペレットＰＣ－２をＰＣ－３とした以外は実施例Ｃ１と同様にして行った。

＜実施例Ｃ６＞

ポリカーボネート樹脂ペレットＰＣ－２をＰＣ－４とした以外は実施例Ｃ１と同様にして行った。

＜実施例Ｃ７＞

ポリカーボネート樹脂ペレットＰＣ－２をＰＣ－２Ｓとした以外は実施例

Ｃ１と同様にして行った。

＜実施例Ｃ８＞

ポリカーボネート樹脂ペレットＰＣ－２をＰＣ－２Ｌとした以外は実施例Ｃ１と同様にして行った。僅かにベント金物の淵にベントアップが見られ、ストランドも１５分に１回ほど切れたが、生産ができない程ではなかった。

[0105] ＜比較例Ｃ１＞

スクリュー回転数を３５０ｒｐｍとした以外は実施例Ｃ１と同様にして行った。然しながら、ベントアップが発生し、ストランド破断し、ペレットを採取することができなかった。トルク密度が高く、樹脂の充満率が高く、かつスクリュー回転数が低く、樹脂が充分溶融しなかったからと考えられる。

＜比較例Ｃ２＞

スクリュー回転数を８５０ｒｐｍとした以外は、実施例Ｃ１と同様にして行った。然しながら、合計有炎燃焼時間は５０秒を超え、難燃性は悪化した。ＵＬ９４ではＶ－０でない結果となった。恐らくトルク密度が低く、樹脂の充満率が低く、かつスクリュー回転数が高く、ポリテトラフルオロエチレンにダメージが発生し、難燃性が低下したと考えられる。

＜比較例Ｃ３＞

実施例Ｃ１と同じ組成として供給量を２７０ｋｇ／ｈから１５０ｋｇ／ｈに下げた以外は実施例Ｃ１と同様にして行った。然しながら、合計有炎燃焼時間は５０秒を超え、難燃性は悪化した。ＵＬ９４ではＶ－０でない結果となった。

トルク密度が低く、樹脂の充満率が低く、滞留時間が長く、ポリテトラフルオロエチレンにダメージが発生し、難燃性が低下したと考えられる。

＜比較例Ｃ４＞

実施例Ｃ１と同じ組成として供給量を２７０ｋｇ／ｈから６００ｋｇ／ｈに上げた以外は実施例Ｃ１と同様にして行った。

然しながら、ベントアップが発生し、ストランド破断し、ペレットを採取することができなかった。トルク密度が高く、樹脂の充満率が高く、滞留時

間が短く、樹脂が充分溶融しなかったからと考えられる。

＜比較例Ｃ５＞

ポリカーボネート樹脂ペレットＰＣ－２をＰＣ－１とした以外は、実施例Ｃ１と同様にして行った。

合計有炎燃焼時間は５０秒を超え、難燃性は悪化した。ＵＬ９４ではＶ－０でない結果となった。ポリカーボネート樹脂ペレットの分子量分布が狭く、燃焼時のたれ落ち速度が速く、難燃性が悪化したと考えられる。

＜比較例Ｃ６＞

ポリカーボネート樹脂ペレットＰＣ－２をＰＣ－５とした以外は、実施例Ｃ１と同様にして行った。

難燃性は良好なものの、滞留成形シャルピー衝撃強度が低下した。分子量分布の広いポリカーボネート樹脂ペレット中の高分子量成分が混練過程でダメージを受け、滞留成形衝撃強度が低下したと考えている。

以上の結果を以下の表８－９に示す。

表８－９中、「燃焼性＆滞留衝撃強度」の欄の判定は、合計有炎燃焼時間が５０秒以下で、且つ滞留成形衝撃強度が３０ｋＪ／ｍ^{2}以上のものを「Ａ」とし、その他は「Ｃ」とした。

[0106]

[表8]

	実施例							
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
PCペレット	PC-2	PC-2	PC-2	PC-2	PC-3	PC-4	PC-2S	PC-2L
PCペレットMw/Mn	2.9	2.9	2.9	2.9	3.2	2.9	2.9	2.9
吐出量 kg/h	270	270	270	450	270	270	270	270
スクリュー構成	1	1	1	1	1	1	1	1
スクリュー回転数 rpm	600	450	750	600	600	600	600	600
トルク密度(Nm/cm^3)	8.1	10.5	6.2	13.3	8.2	7.9	8.4	8.0
樹脂温度	279	271	291	270	282	281	292	268
ベントアップ	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	僅か
ストランド状況	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	時々切断
生産性	A	A	A	A	A	A	A	B
燃焼時間 (秒)	32	33	38	32	31	27	46	41
滞留シャルピー衝撃強度 (kJ/m^2)	45	46	42	44	43	51	39	38
燃焼性&滞留衝撃強度	A	A	A	A	A	A	A	A

[0107] [表9]

	比較例					
	C1	C2	C3	C4	C5	C6
PCペレット	PC-2	PC-2	PC-2	PC-2	PC-1	PC-5
PCペレットMw/Mn	2.9	2.9	2.9	2.9	2.5	3.5
吐出量 kg/h	270	270	150	600	270	270
スクリュー構成	1	1	1	1	1	1
スクリュー回転数 rpm	350	850	600	600	600	600
トルク密度(Nm/cm^3)	16.3	5.8	4.5	16.7	7.9	8.3
樹脂温度	255	299	298	259	278	290
ベントアップ	有り	無し	無し	有り	無し	無し
ストランド状況	頻繁切断	良好	良好	頻繁切断	良好	良好
生産性	C	A	A	C	A	A
燃焼時間 (秒)	-	58	61	-	53	31
滞留シャルピー衝撃強度 (kJ/m^2)	28	31	30	29	42	28
燃焼性&滞留衝撃強度	C	C	C	C	C	C

[0108] ＜ポリカーボネート樹脂／ＡＢＳ樹脂ペレットの製造＞

ＰＣ／ＡＢＳ－１：

７０２２Ｒを８５．７質量％、ＡＢＳ樹脂（Ｅ１）１４．３質量％をＴＥＭ４１ＳＸの根元にフィードし、スクリュー構成例２を用い、シリンダー設定温度を２８０℃とし、吐出量３００ｋｇ／ｈ、スクリュー回転数６５０ｒｐｍでコンパウンドし、ストランドを押出し、冷却し、ペレタイザーでカットし、ペレット（ＰＣ／ＡＢＳ－１）を得た。この時のストランド温度は３３５℃であった。ペレットの平均重量は１９ｍｇ／個であった。

ＰＣ／ＡＢＳ－２：

７０２５Ｒを７７．１３質量％、ＡＬ０７１を８．５７質量％、ＡＢＳ樹脂（Ｅ１）１４．３質量％を、上記ＰＣ／ＡＢＳ－１と同様な方法でコンパウンドし、ペレット（ＰＣ／ＡＢＳ－２）を得た。ストランド温度は３４５℃であった。ペレットの平均重量は２０ｍｇ／個であった。

ＰＣ／ＡＢＳ－２Ｓ：

上記と同じ方法でストランドを押し出した後、ペレタイザーの回転速度を上げ、平均重量１１ｍｇ／個のペレット（ＰＣ／ＡＢＳ－２Ｓ）を得た。

ＰＣ／ＡＢＳ－２Ｌ：

上記と同じ方法でストランドを押し出した後、ペレタイザーの回転速度を下げ、平均重量３７ｍｇ／個のペレット（ＰＣ／ＡＢＳ－２Ｌ）を得た。

ＰＣ／ＡＢＳ－３：

ＰＣ１１６Ｘを８５．７質量％、ＡＢＳ樹脂（Ｅ１）１４．３質量％を、同様にしてコンパウンドしペレット（ＰＣ／ＡＢＳ－３）を得た。ストランド温度は３４０℃であった。ペレットの平均重量は２０ｍｇ／個であった。

ＰＣ／ＡＢＳ－４：

Ｍ７０２７ＢＦを６８．５６質量％、ＡＬ０７１を１７．１４質量％、ＡＢＳ樹脂（Ｅ１）１４．３質量％を、同様にしてコンパウンドし、ペレット（ＰＣ／ＡＢＳ－４）を得た。ストランド温度は３５１℃であった。ペレットの平均重量は１９ｍｇ／個であった。

[0109] これらのＰＣ／ＡＢＳペレットのＱ値を測定した。ポリカーボネート樹脂／ＡＢＳ樹脂ペレット中のポリカーボネート樹脂の分子量分布は、先ず、Ｐ

Ｃ／ＡＢＳペレットを粉砕し、アセトンに溶解してアクリロニトリル成分とスチレン成分を除去し、その後ＴＨＦに溶解させてブタジエン成分を除去し、ＴＨＦ可溶分を取り出し、これから前述の方法でＭｗ及びＭｎを求め、Ｍｗ／Ｍｎを算出した。

上記ＰＣ／ＡＢＳペレットのポリカーボネート樹脂のＭｗ／Ｍｎ、Ｑ値、ペレットの平均重量を以下の表１０に纏めて記載した。

[0110] [表10]

	PC樹脂の Mw/Mn	Q値 $\times 10^{-2}cm^3/sec$	平均重量 mg/個
PC/ABS-1	2.6	10.9	19
PC/ABS-2	3.1	11	20
PC/ABS-2S	3.1	11	11
PC/ABS-2L	3.1	11	37
PC/ABS-3	3.1	10.9	20
PC/ABS-4	3.5	10.9	19

[0111] ＜実施例Ｄ１＞

ＰＣ／ＡＢＳ樹脂ペレット（ＰＣ／ＡＢＳ－２）を１８９ｋｇ／ｈ（７０質量％）、ポリカーボネート樹脂フレーク（Ｄ１）を１５．３９ｋｇ／ｈ（５．７質量％）、ＡＢＳ樹脂（Ｅ１）を１３．５ｋｇ／ｈ（５質量％）、耐衝撃改良剤（Ｆ１）を１０．８ｋｇ／ｈ（４質量％）、ポリテトラフルオロエチレン（Ｃ１）を０．８１ｋｇ／ｈ（０．３質量％）を、同方向二軸押出機（芝浦機械社製「ＴＥＭ４１ＳＸ」、バレル径Ｄ：４１ｍｍ）にＣ１の供給口から供給し、Ｃ３からリン系難燃剤（Ｂ１）を液体供給ポンプから４０．５ｋｇ／ｈ（１５質量％）で添加し、スクリュー構成例１で混練し、その後、ベントで減圧に引き、吐出口から押し出してストランド化し、水槽で冷却後にペレタイザーによりカッティングしてポリカーボネート樹脂組成物ペレットを得た。スクリュー回転数は６００ｒｐｍとし、シリンダー設定温度は２６０℃とした。得られたペレットを実施例Ａ１と同様に試験した。

＜実施例Ｄ２＞

スクリュー回転数を４５０ｒｐｍとした以外は実施例Ｄ１と同様にして行った。

＜実施例Ｄ３＞

スクリュー回転数を７５０ｒｐｍとした以外は実施例Ｄ１と同様にして行った。

＜実施例Ｄ４＞

実施例Ｄ１と同じ組成として供給量を２７０ｋｇ／ｈから４５０ｋｇ／ｈに上げた以外は実施例Ｄ１と同様にして行った。

＜実施例Ｄ５＞

ポリカーボネート樹脂ペレットＰＣ／ＡＢＳ－２をＰＣ／ＡＢＳ－３とした以外は、実施例Ｄ１と同様にして行った。

＜実施例Ｄ６＞

ポリカーボネート樹脂ペレットＰＣ／ＡＢＳ－２をＰＣ／ＡＢＳ－２Ｓとした以外は、実施例Ｄ１と同様にして行った。

＜実施例Ｄ７＞

ポリカーボネート樹脂ペレットＰＣ／ＡＢＳ－２をＰＣ／ＡＢＳ－２Ｌとした以外は、実施例Ｄ１と同様にして行った。僅かにベント金物の淵にベントアップが見られ、ストランドも１０分に１回ほど切れたが、生産ができない程ではなかった。

[0112] ＜比較例Ｄ１＞

スクリュー回転数を３５０ｒｐｍとした以外は、実施例Ｄ１と同様にして行った。然しながら、ベントアップが発生し、ストランド破断し、ペレットを採取することができなかった。トルク密度が高く、樹脂の充満率が高く、かつスクリュー回転数が低く、樹脂が充分溶融しなかったからと考えられる。

＜比較例Ｄ２＞

スクリュー回転数を８５０ｒｐｍとした以外は、実施例Ｄ１と同様にして行った。然しながら、合計有炎燃焼時間は５０秒を超え、難燃性は悪化した

。ＵＬ９４ではＶ－０でない結果となった。恐らくトルク密度が低く、樹脂の充満率が低く、かつスクリュー回転数が高く、ポリテトラフルオロエチレンにダメージが発生し、難燃性が低下したと考えられる。

＜比較例Ｄ３＞

実施例Ｄ１と同じ組成として供給量を２７０ｋｇ／ｈから１５０ｋｇ／ｈに下げた以外は実施例Ｄ１と同様にして行った。然しながら、合計有炎燃焼時間は５０秒を超え、難燃性は悪化した。ＵＬ９４ではＶ－０でない結果となった。トルク密度が低く、樹脂の充満率が低く、滞留時間が長く、ポリテトラフルオロエチレンにダメージが発生し、難燃性が低下したと考えられる。

＜比較例Ｄ４＞

実施例Ｄ１と同じ組成として供給量を２７０ｋｇ／ｈから６００ｋｇ／ｈに上げた以外は実施例Ｄ１と同様にして行った。然しながら、ベントアップが発生し、ストランド破断し、ペレットを採取することができなかった。トルク密度が高く、樹脂の充満率が高く、滞留時間が短く、樹脂が充分溶融しなかったからと考えられる。

＜比較例Ｄ５＞

ポリカーボネート樹脂ペレットＰＣ／ＡＢＳ－２をＰＣ／ＡＢＳ－１とした以外は、実施例Ｄ１と同様にして行った。合計有炎燃焼時間は５０秒を超え、難燃性は悪化した。ＵＬ９４ではＶ－０でない結果となった。ポリカーボネート樹脂ペレットの分子量分布が狭く、燃焼時のたれ落ち速度が速く、難燃性が悪化したと考えられる。

＜比較例Ｄ６＞

ポリカーボネート樹脂ペレットＰＣ／ＡＢＳ－２をＰＣ／ＡＢＳ－４とした以外は、実施例Ｄ１と同様にして行った。

難燃性は良好なものの、滞留成形シャルピー衝撃強度が低下した。分子量分布の広いポリカーボネート樹脂ペレット中の高分子量成分が混練過程でダメージを受け、滞留成形衝撃強度が低下したと考えている。

[0113] 以上の結果を以下の表１１－１２に示す。

表１１－１２中、「燃焼性＆滞留衝撃強度」の欄の判定は、合計有炎燃焼時間が５０秒以下で、且つ滞留成形衝撃強度が３０ｋＪ／ｍ^{2}以上のものを「Ａ」とし、その他は「Ｃ」とした。

[0114] [表11]

	実施例						
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7
PCペレット	PC/ABS-2	PC/ABS-2	PC/ABS-2	PC/ABS-2	PC/ABS-3	PC/ABS-2S	PC/ABS-2L
PCペレットMw/Mn	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1
スクリュー構成	1	1	1	1	1	1	1
吐出量 kg/h	270	270	270	450	270	270	270
スクリュー回転数 rpm	600	450	750	600	600	600	600
トルク密度(Nm/cm^3)	8.1	10.6	6.3	13.2	7.9	8.4	8.1
樹脂温度	278	272	290	270	282	291	269
ベントアップ	無し	無し	無し	無し	無し	無し	僅か
ストランド状況	良好	良好	良好	良好	良好	良好	時々切断
生産性	A	A	A	A	A	A	B
燃焼時間 (秒)	33	34	36	31	28	47	42
滞留シャルピー衝撃強度 (kJ/m^2)	46	45	43	43	50	37	38
燃焼性&滞留衝撃強度	A	A	A	A	A	A	A

[0115]

[表12]

	比較例					
	D1	D2	D3	D4	D5	D6
PCペレット	PC/ABS-2	PC/ABS-2	PC/ABS-2	PC/ABS-2	PC/ABS-1	PC/ABS-4
PCペレットMw/Mn	3.1	3.1	3.1	3.1	2.6	3.5
スクリュー構成	1	1	1	1	1	1
吐出量 kg/h	270	270	150	600	270	270
スクリュー回転数 rpm	350	850	600	600	600	600
トルク密度(Nm/cm^3)	16.2	5.7	4.5	16.7	7.9	8.2
樹脂温度	256	300	299	258	277	289
ベントアップ	有り	無し	無し	有り	無し	無し
ストランド状況	頻繁切断	良好	良好	頻繁切断	良好	良好
生産性	C	A	A	C	A	A
燃焼時間 (秒)	-	57	62	-	54	33
滞留シャルピー衝撃強度 (kJ/m^2)	28	32	31	27	41	27
燃焼性&滞留衝撃強度	C	C	C	C	C	C

[0116] 上記した全ての実施例において、リサイクルポリカーボネート樹脂（ＰＣ１１６Ｘ）からなるＰＣ－４ペレットや、それを使用したＰＣ／ＡＢＳ－３を使って製造された樹脂組成物ペレットの難燃性が良好であることが分かる。リサイクル樹脂ペレットは成形、粉砕、再混練と多くの熱履歴を受ける。そのために架橋構造が発達し、燃焼時にたれ落ち難く、難燃性が向上したと考えられる。

産業上の利用可能性

[0117] 本発明の方法によれば、未溶融物の発生やベントアップが起こらず、高い吐出量で安定的に生産性よく、均一で優れた難燃性と、熱滞留しても衝撃強度が低下し難い、優れたポリカーボネート樹脂組成物ペレットが製造でき、得られたポリカーボネート樹脂ペレットは、プリンターや複写機等のＯＡ、電気機器、電子機器、自動車等の車両、住宅、建築、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でき、産業上の利用性は非常に高い。

請求の範囲

[請求項1] Ｍｗ／Ｍｎが２．７～３．４のポリカーボネート樹脂をペレット中に４０質量％超含む樹脂ペレット（Ａ）３０～８５質量％、リン系難燃剤（Ｂ）５質量％以上２５質量％未満、ポリテトラフルオロエチレン（Ｃ）０．１～１．０質量％、ポリカーボネート樹脂フレーク（Ｄ）０～５０質量％、スチレン系共重合樹脂（Ｅ）０～３０質量％、及び（Ｂ）、（Ｃ）以外の他の添加剤（Ｆ）０～１５質量％［ただし、（Ａ）～（Ｆ）の合計は１００質量％］からなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物ペレットを二軸押出機で製造する方法であって、

前記（Ａ）～（Ｆ）を二軸押出機で混練する際、Ｒニーディングディスク、Ｎニーディングディスク、Ｌニーディングディスク、Ｌスクリュー、シールリング、ミキシングスクリュー、またはロータスクリューのうちの２種以上を組み合わせた混練部を有するスクリュー構成で混練する方法であり、スクリュー回転数が３７０～８３０ｒｐｍ、スクリュー軸に掛かるトルク密度が６．０～１６．０Ｎｍ／ｃｍ^{3}で混練し、押出機からストランド状で押出し、カッティングする難燃性ポリカーボネート樹脂ペレットの製造方法。

[請求項2] 樹脂ペレット（Ａ）の平均重量が１３～３５ｍｇ／個である請求項１に記載の製造方法。

[請求項3] 請求項１記載のスクリュー構成の混練部の長さが、５Ｄ以上１３Ｄ以下（Ｄはバレル径）である請求項１または２に記載の製造方法。

[請求項4] 樹脂ペレット（Ａ）がリサイクル樹脂ペレットである請求項１～３のいずれかに記載の製造方法。

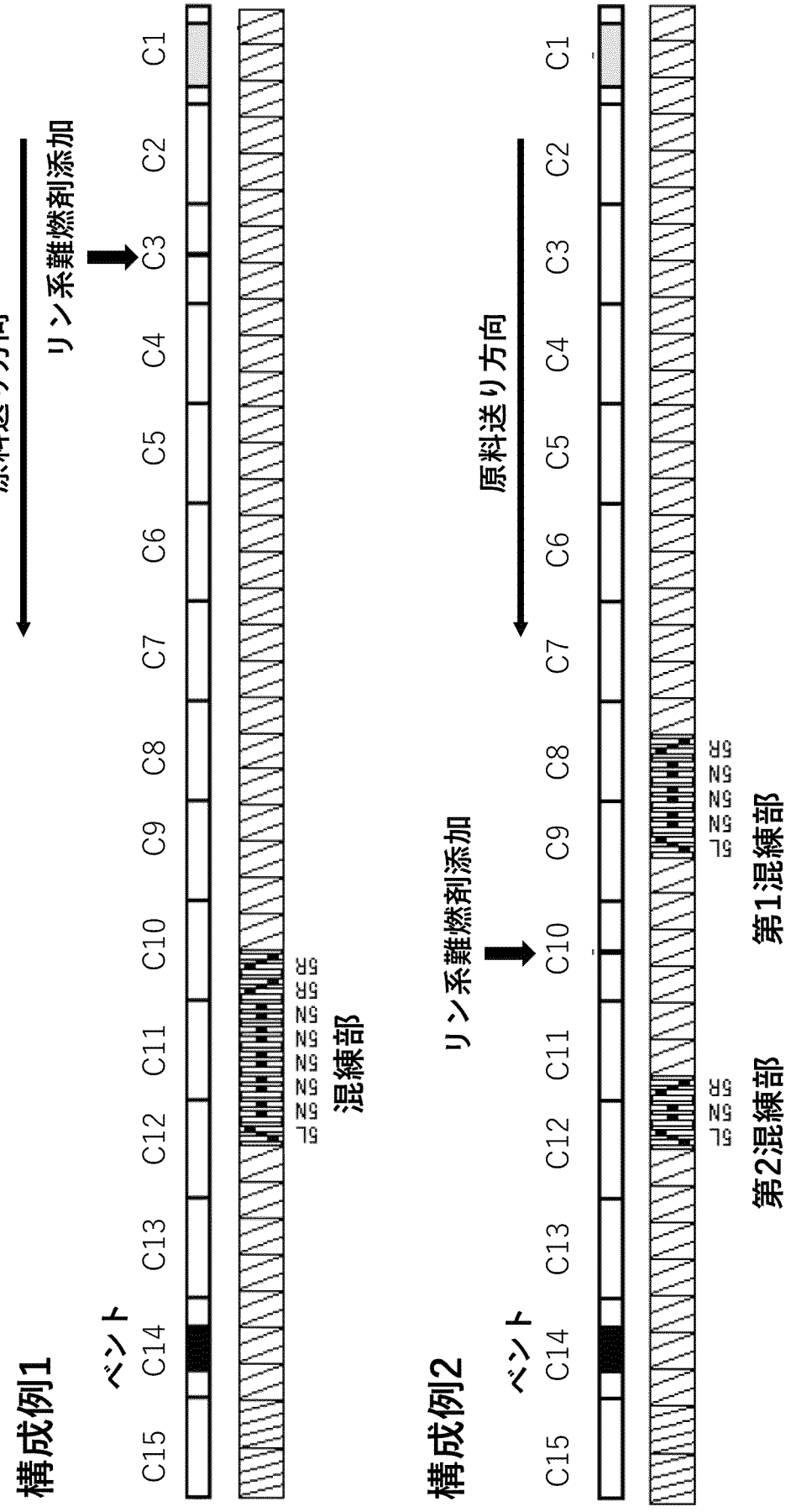
[請求項5] リン系難燃剤（Ｂ）が縮合リン酸エステル化合物である請求項１～４のいずれかに記載の製造方法。

[請求項6] リン系難燃剤（Ｂ）が室温で液状の縮合リン酸エステル化合物である請求項１～５のいずれかに記載の製造方法。

[請求項7] スチレン系共重合樹脂（Ｅ）がＡＢＳ樹脂である請求項１～６のい

ずれかに記載の製造方法。

[図1]


構成例1
原料送り方向
リン系難燃剤添加
ベント
C1
C2
C3
C4
C5
C6
C7
C8
C9
C10
C11
C12
C13
C14
C15
5L
5N
5N
5N
5N
5R
混練部
構成例2
原料送り方向
リン系難燃剤添加
ベント
5L
5N
5R
第2混練部
5L
5N
5N
5N
5R
第1混練部

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/034299

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29B 9/06(2006.01)i; ***B29B 9/12***(2006.01)i; ***C08J 3/12***(2006.01)i; ***C08L 27/18***(2006.01)i; ***C08L 51/04***(2006.01)i; ***C08L 69/00***(2006.01)i; ***B29B 7/48***(2006.01)i; ***B29C 48/40***(2019.01)i; ***B29C 48/505***(2019.01)i
FI: B29B9/12; B29B7/48; B29B9/06; B29C48/40; B29C48/505; C08J3/12 Z; C08L27/18; C08L51/04; C08L69/00

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)

B29B9/06; B29B9/12; C08J3/12; C08L27/18; C08L51/04; C08L69/00; B29B7/48; B29C48/40; B29C48/505

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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.
Y	JP 2003-73484 A (ASAHI KASEI CORP) 12 March 2003 (2003-03-12) claims, paragraphs [0019]-[0115], fig. 1, 2	1-7
Y	JP 2015-129203 A (MITSUBISHI ENG PLASTICS CORP) 16 July 2015 (2015-07-16) claims, paragraphs [0055]-[0108]	1-7
Y	JP 2000-7907 A (DAICEL CHEM IND LTD) 11 January 2000 (2000-01-11) claims, paragraph [0001]	1-7
Y	JP 2020-40356 A (MITSUBISHI ENG PLASTICS CORP) 19 March 2020 (2020-03-19) claims	1-7
Y	JP 2019-210397 A (MITSUBISHI ENG PLASTICS CORP) 12 December 2019 (2019-12-12) claims	6

☐ 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	Date of mailing of the international search report
01 November 2022	**15 November 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/034299

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2003-73484 A	12 March 2003	(Family: none)	
JP 2015-129203 A	16 July 2015	(Family: none)	
JP 2000-7907 A	11 January 2000	(Family: none)	
JP 2020-40356 A	19 March 2020	(Family: none)	
JP 2019-210397 A	12 December 2019	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/034299

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B29B 9/06(2006.01)i; B29B 9/12(2006.01)i; C08J 3/12(2006.01)i; C08L 27/18(2006.01)i; C08L 51/04(2006.01)i; C08L 69/00(2006.01)i; B29B 7/48(2006.01)i; B29C 48/40(2019.01)i; B29C 48/505(2019.01)i
FI: B29B9/12; B29B7/48; B29B9/06; B29C48/40; B29C48/505; C08J3/12 Z; C08L27/18; C08L51/04; C08L69/00

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（ＩＰＣ））

B29B9/06; B29B9/12; C08J3/12; C08L27/18; C08L51/04; C08L69/00; B29B7/48; B29C48/40; B29C48/505

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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
Y	JP 2003-73484 A (旭化成株式会社) 12.03.2003 (2003-03-12) 特許請求の範囲，００１９－０１１５，図１，図２	1-7
Y	JP 2015-129203 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 16.07.2015 (2015-07-16) 特許請求の範囲，００５５－０１０８	1-7
Y	JP 2000-7907 A (ダイセル化学工業株式会社) 11.01.2000 (2000-01-11) 特許請求の範囲，０００１	1-7
Y	JP 2020-40356 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 19.03.2020 (2020-03-19) 特許請求の範囲	1-7
Y	JP 2019-210397 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 12.12.2019 (2019-12-12) 特許請求の範囲	6

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
01.11.2022	15.11.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
▲高▼橋　理絵 4R 5797
電話番号 03-3581-1101 内線 3469

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/034299

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2003-73484 A	12.03.2003	（ファミリーなし）	
JP 2015-129203 A	16.07.2015	（ファミリーなし）	
JP 2000-7907 A	11.01.2000	（ファミリーなし）	
JP 2020-40356 A	19.03.2020	（ファミリーなし）	
JP 2019-210397 A	12.12.2019	（ファミリーなし）	