

明 細 書

発明の名称：

ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法に関し、さらに詳しくは、色調が良好で物性低下のないポリフェニレンエーテル樹脂系組成物成形体を高い生産効率で製造することが可能なポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリフェニレンエーテル樹脂は、耐熱性、電気的特性、耐薬品性に優れたエンジニアリングプラスチックであるが、一方で、流動性が悪く成形が困難であるという欠点を有している。このためポリフェニレンエーテルの成型加工性、流動性、耐衝撃性の改良を目的として、ポリスチレン系樹脂を配合した材料が開発され（特許文献 1 参照）、一般に変性ポリフェニレンエーテル樹脂と呼ばれ、エンジニアリングプラスチックの一つとして多くの分野に使用されている。

[0003] しかしながら、ポリフェニレンエーテル樹脂は、ガラス転移温度が高いため成形温度を高くせざるを得ず、熱変性による変色を起こしやすい。ポリスチレン系樹脂等を配合して流動性を改善した場合においても、この変色問題は大きな問題であり、重要な課題である。

この成形時の変色問題は酸素による酸化劣化が大きな原因であることが分かり、酸化劣化を防止しつつ効率的な押し出し成形を行う方法が求められていた。

[0004] 上記変性ポリフェニレンエーテル樹脂を成形用材料としてのペレット（成形体）にするには、ポリフェニレンエーテル樹脂にポリスチレン系樹脂と必要により添加剤を加えたものを押出機に供給し、押出機内で熔融混練し、ストランド状に押し出し、冷却後、ストランドを切断、ペレタイズして製造する

。

ポリフェニレンエーテル樹脂粉末に対してポリスチレン系樹脂を配合して押出機に供給して押出し成形する際には、樹脂に同伴して空気が入り込みやすく、ポリフェニレンエーテル樹脂を酸化劣化させやすい。

[0005] 酸化劣化を防止するには、通常、酸化防止剤を原料に添加する方法（特許文献2参照）があるが、これだけでは効果は十分ではなく、また、窒素ガス等の不活性ガスを押出機に供給する方法（特許文献3参照）も行われているが、単に不活性ガスを供給するだけでは効果は不十分である。

[0006] 特に、ポリフェニレンエーテル樹脂として、重合装置から取り出されたままの、いわゆるパウダー（粉体）を使用する場合には、ポリフェニレンエーテル樹脂パウダーは、粉状で見かけ密度が低く、大量に空気を内包しているので、酸化劣化の問題は一層深刻な問題となる。

さらに、ポリフェニレンエーテル樹脂パウダーを押出機に供給した際には、押出機のシリンダーから樹脂に内包されていた空気がホッパー側に逆流してしまう、所謂フィードネックが発生しやすく、生産性が一気に低下してしまうという問題もある。

[0007] こうした状況下、ポリフェニレンエーテル樹脂パウダーとポリスチレン系樹脂から、色調が良好でしかも物性低下のない樹脂成形体（ペレット）を効率よく製造する方法の開発が強く望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：米国特許第3383435号公報

特許文献2：特開2003-246865号公報

特許文献3：特開平6-206216号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、上記従来技術の問題点に鑑み、色調が良好で物性低下の

ないポリフェニレンエーテル樹脂系組成物成形体（ペレット）を高い生産効率で製造することが可能なポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者らは、上記課題を達成すべく、溶融混練時の現象を詳細に解析し、鋭意検討を重ねた結果、ポリフェニレンエーテル樹脂粉体として特定のものをを用い、この特定の粉体を特殊な方法で処理したものをを用いることにより問題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。また、ポリフェニレンエーテル樹脂粉体に配合するポリスチレン系樹脂も、空気の同伴の少ない特定形状とし、これらを分散不良の発生しない特殊な方法で配合することにより問題の殆んどが解決し得た。
- [0011] すなわち、本発明の第1の発明によれば、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン系樹脂、必要により添加剤を、押出機により溶融混練して、ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体を製造するに当たり、
- ポリフェニレンエーテル樹脂として、
- 1) 平均粒子径が50～600 μm の粉体を用い、
 - 2) 該粉体を押出機導入前に、酸素濃度10%以下の不活性ガス中を距離にして1m以上、流動状態で流下させることにより不活性ガス処理したものをを用いることを特徴とするポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法が提供される。
- [0012] また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、ポリスチレン系樹脂として、平均粒径が1～5mmのペレットを用いることを特徴とするポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法が提供される。
- [0013] また、本発明の第3の発明によれば、第1または第2の発明において、ポリスチレン系樹脂として、ポリフェニレンエーテル樹脂粉体の見掛け密度に対して、110～140%の見かけ密度を有するペレットを用いることを特徴とするポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法が提供される。

- [0014] また、本発明の第4の発明によれば、第1～3のいずれかの発明において、ポリスチレン系樹脂を、ポリフェニレンエーテル樹脂100重量部に対し、5～100重量部使用することを特徴とするポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法が提供される。
- [0015] また、本発明の第5の発明によれば、第1～4のいずれかの発明において、ポリフェニレンエーテル樹脂及びポリスチレン系樹脂を押出機に供給する際、押出機の供給部分における気相酸素濃度を10%以下に保持することを特徴とするポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法が提供される。
- [0016] また、本発明の第6の発明によれば、第1～5のいずれかの発明において、ポリフェニレンエーテル樹脂粉体の粒径分布の最大ピークが30～300 μm の範囲にあり、該最大ピークの半値幅が500 μm 以下であることを特徴とするポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法が提供される。
- [0017] また、本発明の第7の発明によれば、第1～6のいずれかの発明において、成形体がペレットであるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法が提供される。
- [0018] また、本発明の第8の発明によれば、第1～7のいずれかの発明において、ポリフェニレンエーテル樹脂粉体及びポリスチレン系樹脂ペレットを夫々別々の定量供給機を用いて配合割合を調整して押出機に供給することを特徴とするポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法が提供される。
- [0019] また、本発明の第9の発明によれば、第1～8のいずれかの発明において、ポリフェニレンエーテル樹脂粉体の残存トルエン濃度が0.05～0.5重量%であることを特徴とするポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法が提供される。
- [0020] また、本発明の第10の発明によれば、第1～9のいずれかの発明において、ポリフェニレンエーテル樹脂粉体の極限粘度が、0.3～0.6 dl/g

gであり、かつその末端水酸基量がフェニレンエーテルユニット100個に対して、0.3～1.5個であることを特徴とするポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法が提供される。

[0021] また、本発明の第11の発明によれば、第1～10のいずれかの発明において、ポリフェニレンエーテル樹脂粉体の銅含有率が0.02～0.2ppmであることを特徴とするポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法が提供される。

[0022] また、本発明の第12の発明によれば、第1～11のいずれかの発明において、押出機内の固体輸送部におけるポリフェニレンエーテル樹脂およびポリスチレン系樹脂の充填率が30%以下の状態に維持されるように、フィードされることを特徴とするポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法が提供される。

[0023] また、本発明の第13の発明によれば、第1～12のいずれかの発明において、押出機としてベント式押出機を用い、ベント孔の上流側と下流側のスクリュウに熔融樹脂によるガスシール部分を形成して成形を行うことを特徴とするポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法が提供される。

[0024] また、本発明の第14の発明によれば、第13の発明において、押出機がベント式押出機であり、その減圧ベントの減圧度が $-0.099 \sim -0.06$ MPaであることを特徴とするポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法が提供される。

[0025] また、本発明の第15の発明によれば、第1～14のいずれかの発明において、添加剤としてリン系難燃剤を添加することを特徴とするポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法が提供される。

[0026] また、本発明の第16の発明によれば、第15の発明において、リン系難燃剤をベント孔の下流側のガスシール部分より下流に供給することを特徴とするポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法が提供される。

[0027] また、本発明の第17の発明によれば、第16の発明において、リン系難

燃剤を粘度 $0.001 \sim 3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の液体状態で、該減圧ベントの下流側に供給することを特徴とするポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法が提供される。

[0028] また、本発明の第18の発明によれば、第1～17のいずれかの発明において、ポリフェニレンエーテル系樹脂を押出機からストランド状に押し出し、ストランドが押出機から出て2秒以内に冷却水中に導入して冷却することを特徴とするポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法が提供される。

[0029] また、本発明の第19の発明によれば、第18の発明において、冷却によりストランド温度を $90^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ に調整し、この温度範囲でカッティングすることを特徴とするポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法が提供される。

[0030] さらに、本発明の第20の発明によれば、第1～19のいずれかの発明によって製造されたポリフェニレンエーテル系樹脂組成物ペレットが提供される。

発明の効果

[0031] 本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物ペレットの製造方法によれば、色調が良好で物性低下のないポリフェニレンエーテル樹脂系組成物ペレットを高い生産効率で製造することが可能な成形方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0032] [図1]本発明で使用する押出機とスクリュースの一実施態様を示す概略断面図である。

[図2]本発明で使用する押出機の原料供給部の一実施態様を示す概略断面図である。

[図3]本発明で使用する押出機の原料供給部の一実施態様を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0033] 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。

[0034] 本発明は、ポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン系樹脂、必要により添加剤を、押出機により熔融混練して、ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体を製造するに当たり、

ポリフェニレンエーテル樹脂として、

- 1) 平均粒子径が $50 \sim 600 \mu\text{m}$ の粉体を用い、
- 2) 該粉体を押出機導入前に、酸素濃度 10% 以下の不活性ガス中を距離にして 1m 以上、流動状態で流下させることにより不活性ガス処理したものをを用いることを特徴とするポリフェニレンエーテル系樹脂成形体の製造方法に関するものである。

[0035] 以下、図面を参照して本発明を具体的に説明する。

図1は、本発明で使用する押出機とスクリーの一実施態様を示す概略断面図である。

図2は、本発明で使用する処理装置の一実施態様を示す概略断面図である。

図3は、本発明で使用する処理装置の一実施態様を示す概略断面図である。

[0036] 図1に示すように、押出機のシリンダー1の後部側（原料供給部）には、ホッパー4、4'が配設され、原料のポリフェニレンエーテル樹脂10とポリスチレン系樹脂11が計量フィーダー5、5'により計量された上で、シリンダー1の後端に設けた原料供給口3を通じて、シリンダー1内に供給される。

本発明において、ポリフェニレンエーテル樹脂（以下、「PPE」ともいう。）原料10は、粉体であり、ポリスチレン系樹脂の形状は粉体、ペレット等任意であるが、下記理由によりペレット状のものを使用するのが好ましい。

本明細書においてパウダー、粉体等の表現を用いるが、両者は同じものを示している。また、PPEの粉体はあたかも澱粉粉、コーンスターチ（C o

r n S t a r c h) 等のような外見、挙動を示し、ペレット化を行う際に、押出し機のスクリーに食い込み難いものである。

[0037] 原料供給口 3 には不活性ガス注入口 9 が設けられており、不活性ガスが供給されている。不活性ガスの供給量は原料供給口 3 の下端付近で測定した酸素濃度が 10 % 以下に保たれるような供給量であれば良く、過剰に吹き込む必要はない。

不活性ガスとは、窒素ガス、アルゴンガス等の P P E に対して不活性（実際上反応性を有しない）なガスを言い、通常は窒素ガスが用いられる。

計量フィーダー 5 から供給されたポリフェニレンエーテル樹脂粉体 10 は、押出機の原料供給口 3 に向かって落下しつつ不活性ガスと接触し、粉体中に内包する空気（酸素）は不活性ガスと置換される。

[0038] ポリフェニレンエーテル樹脂粉体 10 中の酸素分が十分に不活性ガスにより置換（処理）されるためには、ポリフェニレンエーテル樹脂粉体 10 が密集した（固まった）状態のままでは良好な置換は行い得ず、粉体 10 が流動状態にあることが必要である。

粉体の流動状態とは、通常は、図 1 に示すような、定量供給器（計量フィーダー） 5、5' によってかき回されることにより分散された状態や、その後の自由落下状態等をいい、特に自由落下させながら、不活性ガスと接触させれば良好な処理が行い得る。

[0039] 図 1 に示すような自由落下状態の流動状態の場合、粉体の粒径、落下距離等によって処理量が影響を受ける。

粉体 10 としては平均粒径 50 ~ 600 μ m の場合、落下距離は最低 1 m 程度が目安となる。

粉体の粒径はあまりに小さいと取扱（押出し成形）が難しくなり、粒径が大きすぎる（ペレットのような大きさ）と処理の効果が少ない。

[0040] 図 2、図 3 に示したものはポリフェニレンエーテル樹脂粉体 10 の不活性ガスでの処理の他の形態を示したものである。

図 2 は、筒 12 の内面に傾斜した互い違いの板状体 13 を設け、ポリフェ

ニレンエーテル樹脂粉体 10 をジグザグに落下させるようにしたものである。このような構造とすることにより、粉体に動き（流動）を与え、落下距離を実質的に長くする、すなわち、ジグザグに落ちた距離が落下距離となる。

図 1、図 2 には計量フィーダー 5、5' が 2 台設けられているが、ポリフェニレンエーテル樹脂粉体 10 とポリスチレン系樹脂 11 のペレットを夫々別々の計量フィーダー 5、及び 5' を用いて夫々の配合量に応じ供給している。

[0041] このような供給方式により、ポリフェニレンエーテル樹脂 10 を粉体で、またポリスチレン系樹脂 11 をペレットで用いる場合、予め粉体とペレットを混合して供給した際に生ずる、粉体とペレットの見掛け密度の差に起因する分級による不均一分散を防止できる。

不活性ガス注入口 9 から不活性ガスを供給して、流動状態にあるポリフェニレンエーテル樹脂粉体 10 とポリスチレン系樹脂 11 のペレットの両者を不活性ガス処理することになる。

本発明では成形体（ペレット）の主成分を構成するポリフェニレンエーテル樹脂粉体 10 を不活性ガス処理することを要件とするが、流動性を改良するために添加されるポリスチレン系樹脂 11 も不活性ガスで処理した方がよいことは勿論である。

[0042] 図 3 は、不活性ガス処理する機構の他の例である。図 3 では筒 12 の中に軸 14 の周囲にスパイラル状に滑り板 15 が設けられた構造である。計量フィーダー 5 から送り出されたポリフェニレンエーテル樹脂粉体 10 はスパイラル状の滑り板 15 上を板に添って流動しながら流下し、不活性ガス注入口 9 からの不活性ガスにより含有酸素が減少するように処理される。この際、軸 14 を上下方向 16 に振動させることによりポリフェニレンエーテル樹脂粉体 10 の流下状態（流下速度等）をコントロールできる。

図 3 では下部にタンク 17 を設けて処理したポリフェニレンエーテル樹脂粉体 10 を回収しているが、回収した粉末をそのままホッパー等に供給し、成形に用いても良いし、この部分に別の送り出し装置（例えば計量フィーダ

一等) を設けて押出し機に供給することも可能であることは勿論である。

[0043] ポリフェニレンエーテル樹脂を、粉体状で上述の不活性ガス処理を行うことにより、含有される酸素が大幅に減少する。通常、容器に収容した（流動状態にない）粉体状のポリフェニレンエーテル樹脂に不活性ガスを吹き込んでも酸素の良好な置換（除去）は起こらないが、前述のようにポリフェニレンエーテル樹脂を粉体状で流動状態（動いている状態）として不活性ガスで処理することにより、内在酸素の除去が効率的に行われることが分かった。原料のポリフェニレンエーテル樹脂粉体としては、平均粒子径が50～600 μm のものが流動性、表面積等から不活性ガス処理に適している。

[0044] 一方、ポリスチレン樹脂は、ペレット状（平均粒径1～5mm程度）で用いられるのが好ましい。粉末であるポリフェニレンエーテル樹脂に配合する場合、通常であればポリスチレン樹脂側も同程度の見掛け密度の粉末状として配合することにより、両者が均一に分散混合し、成形に際して分級して不均一な組成となるのが防止出来る。従って、粒径や見掛け密度を合わせるの

[0045] しかしながら、本発明においては、粉体状ポリフェニレンエーテル樹脂にペレット状のポリスチレン樹脂を配合することを推奨する。

その理由は、融点（軟化点）の差にある。

ポリスチレン樹脂は、ポリフェニレンエーテル樹脂に比べ軟化点が低く、耐熱性に劣る。従って、ポリフェニレンエーテル樹脂と同程度の見掛け密度の粉体として用いる場合には、ポリフェニレンエーテル樹脂以上に脱酸素処理（不活性ガス処理）を行う必要があると考えられ、設備的にも、作業的にも無理がある。

[0046] 従って、ポリスチレン系樹脂は、劣化、変色を起こさない程度の低い温度で、一旦、表面積（単位質量あたりの外表面積）の小さいペレット状に成形して脱酸素処理の必要の少ない形状として用いることが好ましい使用方法であると考えられる。

押出機中での挙動を考えると、軟化点の低い、すなわち融けやすいポリス

チレン系樹脂が、粉体に比べ単位質量あたりの表面積が少ない状態（熱の伝わり難い状態）で、押出機に導入されるので、溶融時期が比較的遅くなり、ポリスチレン系樹脂の劣化、変色が防止されるという効果も奏するものと思われる。

[0047] ただし、粉体にペレットを混合した場合、分級（振動等によりペレットと粉体が分離する現象）してしまい、成形時に組成比が所定範囲から外れたり、成形品が出来なかったりする問題を生ずる場合がある。本発明はこの点も克服することができる。

すなわち、定量フィーダーの的確な位置での使用である。

分級は、粉体とペレットを混合してある程度置いた場合に起こる。従って、本発明では、押出機 1 の樹脂供給部分 3 の直前（直上）に、粉体、ペレットの夫々を供給する計量フィーダー 5, 5' を別々に設け、夫々所定量を供給する。このようにすれば、常に所定量の配合比で、両樹脂が押出し機に供給されるので、分級の問題は解決される。

ポリフェニレンエーテル樹脂粉体の見掛け密度に対して、110～140%の見かけ密度を有するペレットを用いるのが取扱上好適である。

[0048] シリンダー 1 内には、スクリー 2 が回転自在に配設され、樹脂原料のスムーズな輸送と、ついでミキシング、さらに溶融を行い、そして最後に吐出ダイス 6 から押出される。成形体がペレットの場合には、溶融樹脂はストランド状に押し出される。吐出ダイス 6 の前方には、通常は冷却水槽が設けられており、冷却処理後、ペレタイザー（pelletiser）等の切断手段により切断されて、平均粒径 1～5mm 程度の成形品（ペレット）とされる。ペレタイザーでの切断に際しては、ストランドが完全に冷却されている（常温程度）と切断が難しく、微粉の発生等の問題が発生するので、ストランド温度が 90～150℃の範囲にある時に切断するようにすることが望ましい。

ストランドの切断時の温度は、ペレタイザーに入る直前のストランド温度を非接触式温度計で測定した温度であるが、簡便には切断されたペレットを

適当量溜め、温度計を挿入して測定することでも足りる。

[0049] シリンダー 1 内は、図 1 に示すように、その工程順に、輸送ゾーン a、ミキシングゾーン b および溶融ゾーン c の少なくとも 3 つのゾーンから構成される。

[0050] 輸送ゾーン a、ミキシングゾーン b および溶融ゾーン c は、スクリー 2 のエレメント構成により、この 3 ゾーンに分画される。図 1 に示すように、輸送ゾーン a におけるスクリー構成は、順送りスクリーからなり、これを回転させて、供給口からの未溶融または半溶融の樹脂を前方のミキシングゾーン b へ送りだす。供給部 a でのスクリー 2 は、ペレットの輸送と溶融のため、食い込みを向上し、可塑化量を増大させるため、その溝深さは他のゾーンに比べ深くなっており、またその長さは、シリンダー内径の 5 ～ 18 倍とするのが好ましい。

[0051] ミキシングゾーン b は、ニーディングディスクまたはミキシングスクリーまたは逆送りスクリーから構成され、輸送ゾーン a から輸送された未溶融又は半溶融のポリフェニレンエーテル樹脂／ポリスチレン樹脂を、ここに滞留させ、熱と圧力と高いせん断力により、溶融させる。

そして、溶融ゾーン c は、順送りスクリーから構成され、溶融した樹脂組成物をシリンダー前方へ送り出す。溶融ゾーン c にはベント口 7 を設けて樹脂材料中の低揮発分等の除去を行うのが好ましい。この際、ベント口 7 から真空ポンプで減圧する減圧ベントとするのが好ましく、減圧度を $-0.099 \sim -0.06 \text{ MPa}$ とするのがさらに好ましい。

[0052] 樹脂供給部 3 の直下から始まる輸送ゾーン a は、安定して定量の樹脂を送る役をなすが、本来、粉体をスクリーで送るのは難しい。これは、粉体が細くなるほど空間（気体）を多く含むため、送り量が安定せず、所謂、息継ぎを起こし易いためである。

本発明はこの点も解消することを可能としている。

すなわち、樹脂の供給量を押出し機内の固体輸送部（輸送ゾーン a）の充填率にして 30% 以下とすることにより、この目的は達成できることが見出

されている。

充填率とは、輸送ゾーンaのスクリュウの、1ピッチ当たりの空間容量に対する樹脂の供給量（真密度による容量）である。

このように、押出し機の送り能力量より大幅に少ない量を、定量フィーダー等により、供給し、樹脂を確実に送り込むことにより、上記の問題は解決する。

[0053] ミキシングゾーンbは、溶融樹脂を前方に送る機能が少ないので、この位置に溶融樹脂が滞留する。すなわち、この部分はガスの流通を防止するガスシール部分となる。

また、前述のベント口7の下流側（ダイ側）にはシールリング18等のガスシール部分が設けられるのが好ましい。シールリング18は金属製のリングで、流路の70～80%を閉塞し、この部分に溶融樹脂を滞留させることによりガスの流通を防止する役をなす。

すなわち、ベント口7を挟んで上流側と下流側にガスシール部分を形成することにより、ベント部分をガスの的に独立させ、この部分を減圧（開放状態を含む）とすることにより、効果的に溶融樹脂中の揮発分等を取り除くことができる。

難燃剤等の添加剤を添加する場合には、この下流側のガスシール部分（シールリング18）より下流側で、注入するのが好ましい。注入した添加剤がベント部から逸散してしまわないようにする工夫といえる。

[0054] 粉体状のポリフェニレンエーテル樹脂及びペレット状のポリスチレン樹脂を均質に混合するには、原料のポリフェニレンエーテル樹脂粉体として、平均粒子径が50～600 μ mのものを使用し、ポリスチレン系樹脂は平均粒径が1～5mmのペレットであって、ポリフェニレンエーテル樹脂粉体の見かけ密度に対して、110～140%の見かけ密度を有するペレットを使用するのが良い。

ポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン樹脂は、全組成で相溶性ではあるが、粉体状のポリフェニレンエーテル樹脂とペレットのポリスチレン樹脂

脂を均質な混合を行うために、それぞれ上記範囲のものを使用する。ポリフェニレンエーテル樹脂粉体の平均粒径が $50\mu\text{m}$ を下回ると、フィードネックが発生して供給できない事態が起きやすく、発熱により色調が悪化してしまう。粒径が $600\mu\text{m}$ を超えると後記する残存トルエン量が多くなり、色調も悪くなりやすい。前述もしたが、不活性ガス処理を良好に行う上からも、ポリフェニレンエーテル樹脂粉体の好ましい平均粒子径は、 $60\sim300\mu\text{m}$ である。

ポリフェニレンエーテル樹脂粉体への良好な分散性、押出し機中での熱的挙動を考慮し、ポリスチレン系樹脂ペレットの好ましい平均粒径は $2\sim4\text{mm}$ である。ポリスチレン系樹脂ペレットの配合量は、ポリフェニレンエーテル樹脂粉体 100 重量部に対し、 $5\sim100$ 重量部、好ましくは $5\sim30$ 重量部である。

[0055] また、ポリフェニレンエーテル樹脂粉体は、色調改良効果の点から、その粒径分布の最大ピークが $30\sim300\mu\text{m}$ の範囲にあり、かつ最大ピークの半値幅が $500\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。粒径分布は、後記するレーザー回折・散乱法の粒度分析計にて測定することができる。

さらに、ポリフェニレンエーテル樹脂粉体は、重合溶媒であるトルエンに由来する、残存トルエン濃度が、 $0.05\sim0.5$ 重量%のものが好ましい。 0.5 重量%を超えると色調が悪くなりやすく、またその下限は 0.05% 程度である。

[0056] ポリフェニレンエーテル樹脂粉体は、その極限粘度が、 $0.3\sim0.6\text{dl/g}$ であり、かつその末端水酸基量がフェニレンエーテルユニット 100 個に対して、 $0.3\sim1.5$ 個であることが好ましい。極限粘度が、 0.3dl/g 以下では樹脂組成物の衝撃強度が不足し、 0.6dl/g を超えると成形性が不足し、さらには成形品の外観不良が発生することがある。

また、末端水酸基量がフェニレンエーテルユニット 100 個に対して、 0.3 個以下であるとスチレン系樹脂との相溶性が低下し外観不良が発生することがあり、高温雰囲気下で色調が悪化する場合もある。また 1.5 個を超

えると熱安定性が低下する。

- [0057] 本発明において、ポリフェニレンエーテル樹脂粉体 10 及びポリスチレン系樹脂ペレット 11 を押出機に供給する際、押出機の供給部分 3 における気相酸素濃度を 10 % 以下に保持する。

このような気相酸素濃度とするには、ホッパー 4 の底部内に不活性ガス供給口 9 を設けて、窒素ガス等の不活性ガスを供給する等により行うが、単に窒素ガスを滞留させるだけでは、ポリフェニレンエーテル樹脂粉体から持ち込まれる巻き込み空気により、酸素濃度が 10 % を超えてしまう場合があるので、樹脂供給口 3 内の酸素濃度を酸素濃度計（図示せず）等によりモニターしながら、酸素濃度が高くなれば不活性ガスの供給量を増加させる。好ましい気相酸素濃度は 3 % 以下であり、下限は色調改善効果と経済性と経済性のバランスから、0.1 % 程度である。

- [0058] 押出機における設定温度と時間は、樹脂組成や押出機の種類等により、任意に選ぶことができるが、通常混練温度は、200～350℃、好ましくは 220～320℃、混練時間は、3 分以下が好ましい。350℃又は 3 分を超えると、ポリフェニレンエーテル樹脂やスチレン系樹脂の熱劣化を防ぎにくく、物性低下と外観不良を生じやすい。

- [0059] また、ポリフェニレンエーテル樹脂粉体 10 とポリスチレン樹脂ペレット 11 を押出機に供給する際には、ホッパー 4、4' の下部には定量供給機（計量フィーダー）5 を設けて計量フィードするのが好ましい。

図 1 に示すように、押出し機の樹脂供給口 3 の上部にホッパー 4、4' と定量供給機 5、5' を設け、夫々の定量供給機 5、5' から、ポリフェニレンエーテル樹脂およびポリスチレン系樹脂を配合割合に応じ供給する。この際、供給口 3 の上部高さ H を 1 m 以上とし、ポリフェニレンエーテル樹脂粉体およびポリスチレン系樹脂ペレットを落下させる、すなわち、ポリフェニレンエーテル樹脂粉体を 1 m 以上流動状態で流下させることになる。このとき、樹脂供給口 3 内に不活性ガス供給口 9 から気相酸素濃度 10 % 以下の不活性ガス（窒素ガス等）を供給することによりポリフェニレンエーテル樹脂

粉体の不活性ガス処理が行われる。

[0060] ホッパー 4, 4' の内部は、勿論不活性ガスが充満されていることが望ましい。また、予め不活性ガス処理を行ったポリフェニレンエーテル樹脂粉体（原料樹脂）を、このホッパー 4, 4' に導入し、定量供給して成形することもできる。このような場合は、供給口 3 の高さを 1 m 以上とする必要はないことは勿論である。

押出し機に導入される直前で夫々の樹脂を定量供給（計量供給）することにより、予め両樹脂（粉体とペレット）を混合しておくよりも安定した配合比の組成物とすることが出来る。

[0061] さらに、押出機内の輸送ゾーン a におけるポリフェニレンエーテル樹脂およびポリスチレン系樹脂の充満率が 30% 以下の状態に維持されるように、フィード量を制御するのが好ましい。充満率は、シリンダー断面における有効空間面積に対する樹脂の占有面積%で規定される。充満率を 30% 以下とすることで、安定したフィードができ、結果として色調のよい樹脂組成物ペレットを得やすくなる。

押出機内のスクリー 2 の構成としては、輸送ゾーン a と溶融ゾーン c との間に、逆スクリー、ニーディングエレメント等からなるミキシングゾーン b が設けられる。

ミキシングゾーンは樹脂を前方に送り出す力が少ないので、樹脂はこの部分にある程度滞留することになり、シリンダー 1 の内部空間を部分的に閉塞することになる。すなわち、この滞留樹脂によってガスシール部分が形成される。ミキシングゾーン b はベント孔の上流側に位置することとなる。

[0062] 溶融ゾーン c のベント孔 7 の下流側（ダイ側）には、シールリング 18 が設けられる。逆スクリー又は逆ニーディングエレメント等の樹脂を滞留させる構造を設けることも出来るが、通常は幅（スクリーに対しては長さ方向）が短くて済むシールリング 18 が用いられる。

シールリング 18 は、スクリーに嵌合されるリング状のもので、流路の 70～80% 程度を閉塞し樹脂の流れを滞留させることによりガスシール部

分を形成するものである。

この、ベント孔 7 の上流、下流に設けられたガスシール部によって、ベントの効果をもより向上させ、樹脂中の揮発分等が良好に除去される。

[0063] ベント孔 7 の下流であって、シールリング 18 の更に下流には第 2 供給口 8 が設けられる場合があり、この第 2 供給口 8 からは添加剤が必要に応じて注入（圧入）される。

例えば、リン系難燃剤などの揮発性のある添加剤等はこの位置から注入されるのが好ましい。シールリング 18 によってベントの減圧の影響を受け難く、良好な添加が可能となるからである。

19、19'、19'' はバンドヒーターであり、押出し機の温度をコントロールする。

[0064] 本発明において使用するポリフェニレンエーテル樹脂は、フェニレンエーテルユニットを主鎖に持つ重合体であって、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよい。

ホモポリマーとしては、具体的には、例えば、ポリ（2，6－ジメチルー1，4－フェニレン）エーテル、ポリ（2，6－ジエチルー1，4－フェニレン）エーテル、ポリ（2，6－ジプロピルー1，4－フェニレン）エーテル、ポリ（2－メチルー6－エチルー1，4－フェニレン）エーテル、ポリ（2－メチルー6－プロピルー1，4－フェニレン）エーテル等の2，6－ジアルキレンエーテルの重合体が挙げられ、コポリマーとしては、各種2，6－ジアルキルフェノール／2，3，6－トリアルキルフェノール共重合体が挙げられるが、特に、ポリ（2，6－ジメチルー1，4－フェニレン）エーテル、2，6－ジメチルフェノール／2，3，6－トリメチルフェノール共重合体が好ましい。

[0065] ポリフェニレンエーテル樹脂の製法は、特に限定されるものではないが、例えば日本特許特公昭61－20576号公報に示されるように、2，6－キシレノールを第一銅塩とアミンの化合物の存在下で酸化重合させることにより容易に製造でき、具体的な製法は後記の製造例に示す。

[0066] 本発明で使用されるポリフェニレンエーテル樹脂は、末端水酸基の数が、フェニレンエーテルユニット100個に対し0.3個以上であるポリフェニレンエーテルが好ましい。

末端水酸基を有するユニットとしては、具体的には、3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル基、3,5-ジエチル-4-ヒドロキシフェニル基、3,5-ジプロピル-4-ヒドロキシフェニル基、3-メチル-5-エチル-4-ヒドロキシフェニル基、3-メチル-5-プロピル-4-ヒドロキシフェニル基、2,3,5-トリメチル-4-ヒドロキシフェニル基等が挙げられる。末端水酸基の数が0.3個未満のポリフェニレンエーテルでは、スチレン系樹脂との相溶性が低下するので、成形品の外観不良や層状剥離が発生することがあり、さらには破断伸びや面衝撃強度が低下しやすい。また、高温雰囲気での熱安定性も低下するので、色調が悪化しやすい。

[0067] 末端水酸基の数が0.3個以上であるポリフェニレンエーテル樹脂を得る方法は、上記日本特許特公昭61-20576号公報にも記載されているが、例えば、2,6-ジメチルキシレノールを、第一銅塩とアミンの化合物を触媒として、トルエン等の溶媒中で酸素存在下に酸化重合反応させ、得られたポリフェニレンエーテル溶液に、銅とキレート化合物を形成する化合物を添加する等の方法で、触媒を失活させた後、酸素の混入を避けた雰囲気下で該ポリフェニレンエーテル溶液を攪拌する等により得ることができる。

なお、攪拌中の溶液の温度は、50℃以上、好ましくは70℃程度に維持するのがよい。より好ましい末端水酸基の数は、フェニレンエーテルユニット100個に対し、0.4～2個である。末端基の数が、2個を超えると強度や熱安定性が低下しやすい。

[0068] ポリフェニレンエーテル樹脂は、クロロホルム中で測定した30℃の極限粘度が0.3～0.6dl/gであることが好ましい。極限粘度が0.3dl/g未満では樹脂組成物の面衝撃強度が不足し、0.6dl/gを超えると成形性が不足し、さらには成形品の外観不良が発生することがある。より好ましい極限粘度は、0.35～0.55dl/gである。

[0069] さらに、本発明で使用されるポリフェニレンエーテル樹脂は、残存触媒に起因する銅含有率が、ポリフェニレンエーテル樹脂の重量基準で、0.02～0.2ppm以下であるのが好ましい。銅含有率が0.2ppmを超えると、熱安定性が低下し、成形品の外観不良や機械的強度の低下を引き起こしやすい。

銅含有率を0.2ppm以下とするには、酸化重合反応の触媒に使用された銅塩を溶液から有効に除去することが重要である。必ずしも、以下に記載の方法に限定されるものではないが、酸化重合反応により得られたポリフェニレンエーテル溶液に、銅とキレート化合物を形成するエチレンジアミン4酢酸ナトリウム水溶液を添加し効率よく攪拌した後に、該水溶液をポリフェニレンエーテル溶液から効率よく分離することにより得ることができる。一般的には、この攪拌及び分離操作を繰り返すことは、ポリフェニレンエーテルの銅含有率を低減させる効果大きい。この操作が不十分のまま、ポリフェニレンエーテル溶液にメタノール等の非溶媒を添加した後では、固体として分離されたポリフェニレンエーテルを、メタノール、水等で十分に洗浄しても、ポリフェニレンエーテルの銅含有率を低減させることは困難である。

ポリフェニレンエーテルの銅含有率は、好ましくは0.15ppm以下である。

[0070] 本発明において使用するもう一つの成分であるスチレン系樹脂（B）は、スチレン系単量体の重合体、スチレン系単量体と他の共重合可能な単量体との共重合体、スチレン系グラフト共重合体等が挙げられる。

スチレン系単量体としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン等が挙げられ、好ましくはスチレンが挙げられる。スチレン系単量体と共重合可能な単量体としては、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル単量体、マレイミド、N-フェニルマレイミド等の単量体が挙げられ、好ましくは、シアン化ビニル単量体、

(メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体が挙げられる

[0071] スチレン系単量体と他の共重合可能な単量体との共重合体としては、例えば、AS樹脂（アクリロニトリルスチレン共重合体）等が挙げられ、スチレン系グラフト共重合体としては、例えば、HIPS樹脂（耐衝撃性ポリスチレン樹脂）、ABS樹脂、AES樹脂（アクリロニトリル／EPDM／スチレン共重合体）、AAS樹脂（アクリロニトリル／アクリロニトリルゴム／スチレン共重合体）等が挙げられる。スチレン系共重合体の製造方法としては、乳化重合法、溶液重合法、懸濁重合法又は塊状重合法等の公知の方法が挙げられる。

[0072] ポリスチレン系樹脂ペレットの配合量は、ポリフェニレンエーテル樹脂粉末に対して、100重量部に対し、5～100重量部、好ましくは5～30重量部である。ポリスチレン系樹脂の配合量が5重量部未満では、樹脂組成物の耐薬品性が不足し、100重量部を越えると耐熱性や耐衝撃性が低下する。より好ましい配合量は、10～50重量部、特に、15～45重量部である。

[0073] 本発明におけるポリフェニレンエーテル樹脂／ポリスチレン系樹脂組成物には、難燃性付与のためにリン系難燃剤を添加するのが好ましいが、リン系難燃剤の添加方法は、押出機に減圧ベント7を設け、リン系難燃剤を減圧ベント7の下流側に設けた第2供給口8より供給することが望ましい。さらには、減圧ベント7の下流側におけるスクリー2に、シールリング18と、逆スクリー又は逆ニーディングエレメントを配置して、逆スクリー又は逆ニーディングエレメントのさらに下流側に第2供給口8を設け、リン系難燃剤を供給するのが好ましい。

[0074] このような添加方法を採用することで、溶融粘度の低いリン系難燃剤が、ポリフェニレンエーテル樹脂と相分離を起こすことを防止することができる。この際、リン系難燃剤を第2供給口9からフィードする際の粘度を、0.001～3 Pa・S（パスカル秒、1～3, 000 cpoise）の液状状態とするのが好ましい。リン系難燃剤が高粘度過ぎるとフィードが安定せず

、均質な混合ができにくくなる。

[0075] リン系難燃剤としては、好ましくは、ホスファゼン系化合物、フォスフェート系化合物、縮合リン酸エステルが好ましく使用できる。

ホスファゼン化合物としては、例えば、環状フェノキシホスファゼン化合物、鎖状フェノキシホスファゼン化合物および架橋フェノキシホスファゼン化合物が挙げられる。

ホスフェート系難燃剤としては、例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、ジフェニル-2-エチルクレジルホスフェート、トリ（イソプロピルフェニル）ホスフェート、ジフェニルクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等が挙げられる。

[0076] 縮合リン酸エステル系難燃剤としては、フェニル・レゾルシン・ポリホスフェート、クレジル・レゾルシン・ポリホスフェート、フェニル・クレジル・レゾルシン・ポリホスフェート、キシリル・レゾルシン・ポリホスフェート、フェニル-*p*-tert-ブチルフェニル・レゾルシン・ポリホスフェート、フェニル・イソプロピルフェニル・レゾルシン・ポリホスフェート、クレジル・キシリル・レゾルシン・ポリホスフェート、フェニル・イソプロピルフェニル・ジイソプロピルフェニル・レゾルシンポリホスフェート等が好ましい例として挙げられる。

また、フェニル・ビスフェノール・ポリホスフェート、クレジル・ビスフェノール・ポリホスフェート、フェニル・クレジル・ビスフェノール・ポリホスフェート、キシリル・ビスフェノール・ポリホスフェート、フェニル-*p*-tert-ブチルフェニル・ビスフェノール・ポリホスフェート、フェニル・イソプロピルフェニル・ビスフェノールポリホスフェート、クレジル・キシリル・ビスフェノール・ポリホスフェート、フェニル・イソプロピルフェニル・ジイソプロピルフェニル・ビスフェノールポリホスフェート等が好ましい例として挙げられる。

[0077] リン系難燃剤としては、例えば、大八化学工業社（Daihachi Chemical Ind.）の、「TPP」（トリフェニルホスフェート）

、「CR733S」（レゾルシノールビス（ジフェニルホスフェート））、
「CR741」（ビスフェノールAビス（ジフェニルホスフェート））、
「PX200」（レゾルシノールビス（ジキシレニルホスフェート））、ADEKA社（ADEKA Corp.）の「ADK STB FP700」（
ビスフェノールAビス（ジフェニルホスフェート））といった市販品が好ましく利用できる。

[0078] 本発明においては、上記した成分以外に、必要に応じて他の成分を添加できる。

他の成分としては、例えば、耐候性改良剤、発泡剤、滑剤、流動性改良剤、耐衝撃性改良剤、染料、顔料、充填材、補強材、分散剤等が挙げられる。充填材や補強材としては、有機又は無機の充填材、有機又は無機の補強材等が例示され、具体的には、ガラス繊維、マイカ、タルク、ワラストナイト、チタン酸カリウム、炭酸カルシウム、シリカ等が挙げられる。充填材及び補強材の配合は、剛性、耐熱性、寸法精度等の向上に有効である。充填材及び補強材の配合割合としては、樹脂成分の合計100重量部に対し、好ましくは1～80重量部であり、より好ましくは5～60重量部である。

[0079] 本発明の方法によって得られた樹脂組成物ペレットは、変性ポリフェニレンエーテル樹脂について一般に用いられている成形法、すなわち射出成形、射出圧縮成形、中空成形、押出成形、シート成形、熱成形、回転成形、積層成形、プレス成形等の各種成形法によって成形することができ、任意の形状に成形して成形品として用いる。

成形品の例を挙げると、電気電子機器、OA機器、情報端末機器、機械部品、家電製品、車両部品、建築部材、各種容器、レジャー用品・雑貨類、照明機器等の部品が挙げられる。これらの中でも、特に電気電子機器、OA機器、情報端末機器、家電製品、車両部品、照明機器等の部品へ用いて好適である。

実施例

[0080] 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。

[0081] 以下の実施例及び比較例において、ポリフェニレンエーテル樹脂の評価方法は、次の通りである。

(1) 極限粘度：

ポリフェニレンエーテル0.5 gを溶液として100 ml以上（濃度0.5 g/dl以下）となる様にクロロホルムで溶解し、30℃においてウベローデ型の粘度計を用いて、異なる濃度における比粘度を測定し、比粘度と濃度との比を、濃度を0に外挿することにより極限粘度を算出する。

[0082] (2) 末端基の種類及び数：

^{13}C -核磁気共鳴吸収スペクトルを、日本電子（株）（JEOL）製のJNM-A400で、 CDCl_3 を溶媒とし、テトラメチルシランを基準とし、測定モードは ^{13}C -NMR完全デカップリングモードとして、測定し、*Macromolecules*、1990年、Vol. 23、1318～1329頁に記載の方法により、水酸基末端の種類及び数（100個あたりの個数）を求めた。

(3) 銅含有率：

ポリフェニレンエーテル樹脂を硝酸で分解した後に、残渣中の銅を原子吸光分析により定量し、ポリフェニレンエーテル樹脂中の銅含有率（ppm）を算出した。

[0083] (4) 残存トルエン濃度：

10 mlのクロロホルムにポリフェニレンエーテル樹脂2 gを溶解後、メタノールで析出させる上澄み液をガスクロマトグラフィーで分析し、残存トルエン濃度（%）を得た。

(5) 平均粒子径及び粒径分布：

レーザー回折・散乱法の粒度分析計である日機装社（Nikkiso Co.）製の粒度分布測定装置「MT3300」を使用し、湿式法にて、流速70%で測定し、体積平均粒子径を平均粒子径（ μm ）とし、粒径分布の最

大ピーク (μm) 及びその最大ピークの半値幅 (μm) を確認した。

[0084] また、実施例及び比較例で得られたペレットの色調及びガラス転移温度の測定は以下のように行った。

(6) 色調：

日本電色社 (Nippon Denshoku Ind.) 製の色度計「Spectro Color Meter S2000」で、色調 Y1 値を求めた。

(7) ガラス転移温度 (T_g):

セイコーインスツルメント社 (Seiko Instruments Inc.) 製の熱分析装置「DSC 220U」を用い、 $25^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ まで $20^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温し、変極点からガラス転移温度を求めた。

[0085] (8) 見掛け密度

JIS K5101 に準拠して測定した見掛け密度 (高密度)

(9) リン系難燃剤の粘度

トーマス科学器械株式会社 (Thomas Kagaku Co.) 製の動粘度測定用恒温液槽 TV-5NS を用い、JIS K2283 に準拠して測定した。温度を変えて粘度を測定、この値から粘度曲線を得た。リン系難燃剤の押出し機への供給温度 (設定温度) を粘度曲線に当てはめ、リン系難燃剤の粘度とした。

[0086] [ポリフェニレエーテルの製造例 A (PE-A)]

反応器底部に酸素含有ガス導入のためのスパージャー (sparger) と、攪拌タービン翼及びバツル、さらに反応器上部のベントガスラインに凝縮液分離のためのデカンターを底部に付属させた還流冷却器を備えた 30 リットルの反応器に、 42.5 g の酸化第一銅、 255.7 g の 47% 臭化水素水溶液、 495.8 g の N,N'-ジ-*n*-ブチルアミン (DBA)、 1257.6 g の N,N'-ジメチル-*n*-ブチルアミン (BD)、 102.4 g の N,N'-ジ-*t*-ブチルエチレンジアミン (Dt)、トリオクチルメチルアセニウムクロライド (TOM) 30.0 g 及び 83.109 g の

トルエンを入れ、初期仕込み液を作成した。次いで、反応器気相部に窒素を導入し、反応器気相部の絶対圧力を0.108MPaに制御した。

[0087] 続いて、酸素を窒素で希釈して作った、絶対圧力が0.108MPaで酸素濃度が70%のガスを、スパージャーより導入し、以後重合中も含めて反応器気相部に窒素を導入しながら、窒素と上記ガスとにより、反応器気相部の絶対圧力が0.108MPaに維持される様に、コントロールドを制御した。上記ガスの導入速度は103.5Nl/minであった。上記ガスの導入を開始してから直ちに、33.000gの2,6-ジメチルフェノールを31.707gのトルエンに溶かした溶液を、フラインジャーホップを用いて30分で全量を投入し終わる速度で、添加を開始した。重合温度は40℃を保つようにジャケットに熱媒体を通して調節した。

ガス導入開始後約140分で、酸素含有ガスに替えて窒素を導入すると共に、反応器にエチレンジアミン4酢酸ナトリウム(EDTA4ナトリウム)5%の水溶液15.000gを反応液に添加し攪拌した。その後反応溶液の温度が70℃になる様に熱媒体でコントロールしながら、攪拌を2時間継続した。

[0088] 攪拌を停止した後、静置分離した水溶液を系外に排出し、更に純水7.500gを反応液に添加して10分間攪拌し、10分間静置した後に分離した水層を系外に排出した。

その後、得られた反応液にほぼ等容のメタノールを添加してポリフェニルシエーテルを沈殿させた。PPEの沈殿をろ過し、更に適量のメタノールでポリフェニルシエーテルを2回洗浄した後に140℃程度で1時間強乾燥させ、粉末状ポリフェニルシエーテル(以下、「PPE-A」と略記することがある。)を得た。

[0089] 得られたポリフェニルシエーテル(PPE-A)の評価結果は、次のとおりであった。

極限粘度: 0.48dl/g

末端水酸基量: フェニルシエーテルユニット100個に対し、0.62個

銅含有率：0.1 ppm

平均粒子径：91 μm 、粒径分布ピーク：79 μm 、半値全幅110 μm

残存トルエン濃度：0.14%

見かけ密度：0.49

[0090] [ポリフェニレンエーテルの製造例B (PPE-B)]

上記ポリフェニレンエーテル(PPE-A)を、160メッシュで篩に掛け、160メッシュを通過したポリフェニレンエーテル粉体(以下、「PPE-B」と略記することがある。)を得た。

PPE-Aとの相違点は、以下のとおりであった。

平均粒子径：55 μm 、粒径分布ピーク：28 μm 、半値全幅50 μm

[0091] [ポリフェニレンエーテルの製造例C (PPE-C)]

メタノールでの洗浄を1回とした以外は、上記ポリフェニレンエーテルの製造例Aと同様にして、以下のポリフェニレンエーテル粉体(以下、「PPE-C」と略記することがある。)を得た。

極限粘度：0.48 dl/g

末端水酸基量：フェニレンエーテルユニット100個に対し、0.62個

銅含有率：0.1 ppm

平均粒子径：91 μm 、粒径分布ピーク：76 μm 、半値全幅105 μm

残存トルエン濃度：0.63%

見かけ密度：0.49

[0092] [ポリフェニレンエーテルの製造例D (PPE-D)]

純水7,500 gを反応液に添加し攪拌分離する洗浄操作をしなかった以外は、ポリフェニレンエーテルの製造例Aと同様にして、粉末状のポリフェニレンエーテル粉体(以下、「PPE-D」と略記することがある。)を得た。評価結果を次に示す。

極限粘度：0.48 dl/g

末端水酸基量：フェニレンエーテルユニット100個に対し、0.59個

銅含有率：0.5 ppm

平均粒子径：93 μm 、粒径分布ピーク：72 μm 、半値全幅120 μm

残存トルエン濃度：0.22%

見かけ密度：0.49

[0093] [ポリフェニレンエーテルの製造例E (PPE-E)]

空気吹き込み管の付いた重合反応器に、コンデンサーを2段直列に繋いだ。コンデンサーの温度が約0°Cになるように冷媒を流し温度調節をし、缶出液のトルエン相は連続的に重合器内に戻すようにした。臭化第二銅220g、ジブチルアミン4,000g、トルエン98,000gの触媒溶液中に空気をモノマー1kgあたり、10NL/分で供給しながら、2,6-ジメチルフェノール23,500gをトルエンに54,000gに溶かした溶液を60分かけて滴下し、40°Cで重合をおこなった。

モノマー滴下120分後EDTA4ナトリウムが触媒銅に対し1.5倍モル量溶解した水溶液（水溶液量は重合反応液全量に対し0.2重量倍）を攪拌しながら反応液に加え反応を停止した。

[0094] 攪拌を停止した後、静置分離した水溶液を系外に排出し、更に純水5,500gを反応液に添加して10分間攪拌し、10分間静置した後に分離した水層を系外に排出した。更に同様の操作を繰り返した。すなわち、2回目はEDTA4ナトリウムを使用触媒銅の0.5倍モル量溶解した水溶液（水溶液量は重合反応液全量に対し0.2重量倍）を攪拌しながら反応液に加え静置分離した。

その後上記同様に純水6,000gを反応液に添加して10分間攪拌し、10分間静置した後に分離した水層を系外に排出した。得られた反応液にほぼ等容のメタノールを添加してポリフェニレンエーテルを沈殿させた。PPEの沈殿をろ過し、更に適量のメタノールでポリフェニレンエーテルを洗浄した後に140°C程度で1時間強乾燥させ、以下の粉末状ポリフェニレンエーテル（以下、「PPE-E」と略記することがある。）を得た。

[0095] 極限粘度：0.48 dl/g

末端水酸基量：フェニレンエーテルユニット100個に対し、0.24個

銅含有率：0.1 ppm

平均粒子径：85 μm 、粒径分布ピーク：68 μm 、半値全幅90 μm

残存トルエン濃度：0.23%

見かけ密度：0.49

[0096] [ポリフェニレンエーテルの製造例F (PPE-F)]

前記ポリフェニレンエーテルの製造例Fで製造したポリフェニレンエーテルを、50メッシュの篩に掛け、篩上のポリフェニレンエーテルの粒を採取し、以下のポリフェニレンエーテルF（以下、「PPE-F」と略記することがある。）を得た。

極限粘度：0.48 dl/g

末端水酸基量：フェニレンエーテルユニット100個に対し、0.62個

銅含有率：0.1 ppm

平均粒子径：810 μm

粒径分布ピーク：780 μm 、半値全幅：570 μm

残存トルエン濃度：0.72%

見かけ密度：0.55

以上のPPE-A～PPE-Fの分析値の一覧を表1に示す。

[0097]

[表1]

	極限 粘度	末端 OH	銅含 有量	平均 粒径	粒径分 布最大 ピーク	半値 全幅	残存 トルエン	見かけ 密度
	dl/g	個/100 ユニット	ppm	μm	μm	μm	%	g/cc
PPE-A	0.48	0.62	0.1	91	79	110	0.14	0.49
PPE-B	0.48	0.62	0.1	55	28	50	0.14	0.49
PPE-C	0.48	0.62	0.1	91	76	105	0.63	0.49
PPE-D	0.48	0.59	0.5	93	72	120	0.22	0.49
PPE-E	0.48	0.24	0.1	85	68	90	0.23	0.49
PPE-F	0.48	0.62	0.1	810	780	570	0.72	0.55

[0098] [ポリスチレン系樹脂ペレット]

以下のポリスチレン樹脂ペレットを使用した。

ポリスチレンA（以下、「PS-A」と略記する。）：

エー・アンド・エム スチレン社（A&M Styrene）製のポリスチレンHT478

平均ペレット重量23mg、平均粒径3.3mm、見かけ密度0.62g/cc

[0099] ポリスチレンB～D（以下、「PS-B、PS-C、PS-D」と略記する。）：

上記PS-Aペレットを凍結粉碎したものを使用し、凍結粉碎の時間を調節して、以下のPS-B～Dを得た。

PS-B

平均粒径1.2mm、見かけ密度0.59g/cc

PS-C

平均粒径200 μm 、見かけ密度0.56g/cc

PS-D

平均粒径 $80\text{ }\mu\text{m}$ 、見かけ密度 0.53 g/cc

[0100] [リン系難燃剤]

以下のものを使用した。

リン系難燃剤 A：トリフェニルホスフェート（大八化学工業社製）

リン系難燃剤 B：芳香族縮合リン酸エステル（大八化学工業社製 CR733

S）

[0101]（実施例 1）

噛み合い型同方向二軸スクリーン式押出機（日本製鋼所（Jap a

n Steel Works Ltd.）製 TEX30 α 、スクリーン長さ

52.5D（Dはスクリーン径）を使用し、以下に詳記するスクリー

構成を用いた。

a）輸送ゾーン：長さ 12.75D（図 1の a で示す部分）、送りスクリ

ーのリードが 1.5D

b）ミキシングゾーン：長さ 3.0D（図 1の b で示す部分）

送り方向に向かって、順送りニードイングエレメント 1D、直交ニード

イングエレメント 1D 及び逆送りニードイングエレメント 1D からなる。

c）溶融ゾーン：長さ 25.75D（図 1の c で示す部分）

更に溶融ゾーンは 19.5D の送りスクリーンの後に 0.5D のスクリ

ング 18 が入っている。

さらに、減圧ベント 7 が、ミキシングゾーン b とスクリング 18 との間

に設けられ、減圧ベントの減圧度は -0.090 MPa とした。

スクリーンング 18 とダイ 6 との間にはリン系難燃剤等の添加剤を注入する

注入口 8 が設けられている。

[0102] PPE-A 粉体 100 重量部と PS-A ペレット 30 重量部とをホッパー

4、4' に供給し押出し成形をした。ホッパー 4、4' 下部には計量フイ

ダー 5、5' があり、定量的に材料を供給した。計量フイダー 5、5' の下

方には高さ（H）2m の不活性ガス置換塔を設置し、その置換塔の下部の樹

脂供給部 3 には不活性ガス供給管 9 から窒素ガスをフイードし、不活性ガス

置換塔の酸素濃度（置換塔底部）を2.6%まで低減しておいた。

不活性ガス置換塔内は不活性ガスで充満しており、不活性ガス置換塔内を落下することによりPPE粉体は不活性ガスで処理される構造となっている。

[0103] そして、シリンダー設定温度を280℃とし、スクリー回転数を150rpmとした。供給量を10kg/hから段階的に10kg/hずつ増量し、フィードネックが発生する供給量を求めた。フィードネックが発生する供給量は40kg/hであった。フィードネックが発生しないように供給量を30kg/hまで落とし、ストランドを押出した。輸送部aでの樹脂充満率は24.2%であった。

（尚、不活性ガス置換塔の目的は効果的にPPE粉体中の酸素を不活性ガスで置換するためである。粉体にはミクロな空隙が多数開いていて、その中の酸素を不活性ガスで置換するには、不活性ガス雰囲気中を落下させることが簡単で効果的な方法と考えられる。）

[0104] ここで、輸送部aの充満率は以下により方法で求めた。

輸送部充満率：ホッパーにフィードされた樹脂体積（l/h）をスクリーの理論輸送量（l/h）で割った値（%）

スクリーの理論輸送量：（押出機のシリンダーの断面の空間面積－スクリー軸に垂直方向のスクリー断面積×2）×スクリーのリード長さ×スクリー回転数（/h）

ここで、ホッパーにフィードされた樹脂体積とは、フィードされたポリフェニレンエーテル樹脂パウダーの重量（kg/h）を見かけ密度で割った値（l/h）と、フィードされたポリスチレン系樹脂の重量（kg/h）をPSの見かけ密度で割った値（l/h）を合計したものである。

[0105] 押出されたストランドを水槽で冷却し、カッティングしペレット状とした。押出されたストランドが水槽に入るまでは0.4秒を要した。

（ストランドが水槽に入るまでの時間が2秒以上かかると空気による酸化が進行し、ペレットが黄色くなり易い。好ましくは1秒以下である。）

ストランドは110℃でペレタイザーに挿入してカッティングした。ストランド温度が150℃を超えるとカッターに巻きつき良好なペレットは得られない。また、90℃より低いとカッティング時にペレットが割れるなどの不都合を生じ、意匠が低下する。110℃カッティングされたペレットは切断面も美しく良好な形状であった。

[0106] 得られたペレットを、120℃で4時間乾燥し、住友重機社（Sumitomo Heavy Industries, Ltd.）製射出成形機SH100を用い、シリンダー温度290℃、金型温度100℃の条件で、100mm×100mm×2mmの成形品を成形し、色調イエローインデックスYI値及びガラス転移温度（T_g）の測定を行った。

[0107] 実施例1の結果を、後記表2に示す。

表2において、仕込み量（kg/h）とは、押出機の根元にフィードしたポリフェニレンエーテル樹脂粉体とポリスチレン系樹脂の和である。また仕込み量（l/h）はそれぞれの重量をそれぞれの見かけ密度で割った値の和である。総合評価の◎、○、△及び×は、以下の基準で判定した。

◎：フィードネック吐出量が40kg/h以上で、色調YI値が40未満のもの

○：フィードネック吐出量が40kg/h以上で、色調YI値が40以上、60未満のもの

△：フィードネック吐出量が30kg/h以上、40kg/h未満であり、色調YI値が40以上、60未満のもの

×：色調YI値が60以上のもの

[0108] （実施例2）

塔高を1.3mとした他は実施例1と同様にして成形を行った。結果を表2に示す。

（実施例3～6）

ポリスチレン樹脂の種類と量を表2に示すように替え、供給量を表2に示すように替えた他は実施例1と同様に成形した。結果を表2に示す。

[0109] (実施例 7)

ベント減圧度を -0.05 MPa とした以外は実施例 1 と同様にして、成形を行った。結果を表 2 に示す。

(実施例 8)

ストランドの冷却距離を長くしてストランド温度 80°C でペレタイザーに導入した以外は実施例 1 と同様にして成形を行った。得られたペレットは割れが生じており、不揃いなものであった。

[0110] (実施例 9)

ホッパー底部にフィードする窒素量を下げホッパー底部の酸素濃度を 7.2% に維持した以外は、実施例 1 と同様にして、ペレットを製造した。結果を表 2 に示す。

(実施例 10)

PPE-A の代わりに PPE-B を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ペレットを製造した。 30 kg/hr でフィードネックしたので、仕込み量を 20 kg/hr にした。結果を表 2 に示す。

[0111] (実施例 11)

PPE-A の代わりに PPE-C を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ペレットを製造した。 30 kg/hr でフィードネックしたので、仕込み量を 20 kg/hr にした。結果を表 2 に示す。

(実施例 12 ~ 13)

表 2 に示した PPE-D、PPE-E を用いた以外は実施例 1 と同様にして、ペレットを得た。結果を表 2 に示す。

[0112] (実施例 14)

表 2 に示した PS-D を用い供給量を表 2 に示した量とした以外は実施例 1 と同様にして、成形を行った。結果を表 2 に示す。

(実施例 15)

a) スクリュー構成 A を、輸送ゾーンの送りスクリューのリード（シリンダー内径に対するスクリューピッチ）が 1.0 D のものに変更したスクリュー

一構成Bに代え、減圧度を表2に示す減圧度とした以外は、実施例1と同様に、成形を行った。結果を表2に示す。

[0113] (比較例1)

不活性ガス置換塔の高さを50cmにした以外は実施例1と同様に、成形を行った。結果を表2に示す。

(比較例2～3)

ホッパー底部にフィードする窒素量を下げ、またはフィードをやめ、ホッパー底部の酸素濃度を11%、21%に維持した以外は、実施例1と同様に、ペレットを製造した。結果を表2に示す。

(比較例4)

ポリスチレン樹脂を使用せず、ホッパー底部の酸素濃度を21%に維持した以外は、実施例1と同様に、ペレットを製造した。結果を表2に示す。

(比較例5)

PPE-Aの代わりにPPE-Fを用いた以外は、実施例1と同様に、ペレットを製造した。結果を表2に示す。

[0114]

[表2]

			実 施 例															比 較 例				
		単位	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	1	2	3	4	5
原料 wt 部	PPE-A	wt 部	100	100	100	100	100	100	100	100	100					100	100	100	100	100		
	PPE-B											100										
	PPE-C												100									
	PPE-D													100								
	PPE-E														100							
	PPE-F																				100	
	PS-A		30	30	8	70			30	30	30	30	30	30	30		30	30	30	30		30
	PS-B						30															
	PS-C							30														
	PS-D															30						
押 出 し	置換塔 酸素 濃度	%	2.6	3.0	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	7.2	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	11	21	21	2.6
	塔高	m	2.0	1.3	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	0.5	2.0	2.0	2.0	2.0
	スクリー 構成		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A
	ベント 減圧度	Mpa	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.05	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
	フィード・ネッ ク供給量	kg /hr	40	40	30	40	50	40	40	40	40	30	30	40	40	30	40	40	40	40	40	40
	固体 輸送部 供給量	kg /hr	30	30	20	30	40	30	30	30	30	20	20	30	30	20	30	30	30	30	30	30
	固体輸 送部充 満率	l/hr	58.3	58.3	40.2	55.9	58.8	59.4	58.3	58.3	58.3	38.9	38.9	58.3	58.3	38.9	58.3	58.3	58.3	58.3	61.2	53.1
評 価	色調 YI		39	42	56	17	43	44	43	39	54	49	51	52	51	50	46	60	61	65	85	61
	Tg	℃	184	184	197	155	184	184	184	184	184	184	184	184	184	184	184	184	184	184	210	184
	総合 評価		◎	○	△	◎	○	○	○	△	○	△	△	○	○	△	○	×	×	×	×	×

[0115] (実施例 16～25 及び比較例 6～7)

表 3 に示したリン系難燃剤を含む原料を表 3 に記載の量使用し、酸素濃度を表 3 に記載の濃度にした以外は実施例 1 と同様にして、ペレットの製造を行った。リン系難燃剤の添加方法は、以下の添加方法 A～C の 3 通りのいずれかの方法で行った。

[0116] 添加方法 A：シールリングの下流に設けた供給口 8 より、加熱熔融液を添加した。液は 70℃ に加温し、ギアポンプ (gear pump) を使用した。70℃ でのリン系難燃剤 A の粘度は 0.006 Pa・s (6 cpoise)、70℃ でのリン系難燃剤 B の粘度は 0.04 Pa・s (40 cpoise) と粘度曲線から読み取った。

添加方法 B：シールリングの下流にギアポンプを使用して液添した。液は 10℃ であった。この時のリン系難燃剤の粘度は 3.2 Pa・s (3200 cpoise) であった。添加方法 C：粉末状で樹脂原料と一緒にホッパー側から添加した。

[0117] 結果を、後記表 3 に示す。

表 3 において、仕込み量 (kg/hr) とは、押出機の根元にフィードした PPE 粉体と PS の和である。また仕込み量 (l/hr) はそれぞれの重量をそれぞれの見かけ密度で割った値 (l/hr) の和である。押出機根元にリン系難燃剤をフィードした場合は、リン系難燃剤の仕込み量 (kg/hr) や仕込み量 (l/hr) を加えた値である。

総合評価の◎、○、△及び×は、以下の基準で判定した。

◎：フィードネック吐出量が 40 kg/hr 以上で、色調 YI 値が 30 未満

○：フィードネック吐出量が 40 kg/hr 以上で、色調 YI 値が 30 以上 40 未満

△：フィードネック吐出量が 30 kg/hr 以上 40 kg/hr 未満であり、色調 YI 値が 30 以上 40 未満

×：色調 YI 値が 40 以上

[0118] [表3]

		実 施 例														比較例	
	単位	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
原 料	PPE-A	100	100	100					100	100	100					100	100
	PPE-B				100												
	PPE-C					100											
	PPE-D						100										
	PPE-E							100									
	PS-A	30	30	30	30	30	30	30		30	30					30	30
	PS-D								30								
	リン系 難燃剤 A	10		10	10	10	10	10	10		10					10	10
	リン系 難燃剤 B		10							10							
	リン系難燃剤 添加方法	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C					A	A
押 出 し	置換塔 酸素濃度	2.7	2.7	5.3	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	11	21
	フィードバック 供給量	40	40	40	30	30	40	40	30	40	40	30	40	40	40	40	40
	固体輸送部 供給量	30	30	30	20	20	30	30	20	30	30	20	30	30	30	30	30
	固体輸送部 充満率	58.3	58.3	58.3	38.9	38.9	58.3	58.3	38.9	58.3	57.2	38.9	58.3	57.2	58.3	58.3	58.3
	色調 YI	24.2	24.2	24.2	16.1	16.1	24.2	24.2	16.1	24.2	23.7	16.1	24.2	23.7	24.2	24.2	24.2
	Tg	29	28	34	37	36	35	37	38	32	36	38	32	36	47	52	52
評 価	総合評価	◎	◎	◎	△	△	○	△	○	○	○	○	○	○	○	×	×
	P系難燃剤 残存率	94	97	94	94	94	94	94	94	92	52	94	92	52	94	94	94

[0119] 各実施例から、平均粒径が50～600μmの粉体を用い、押出機導入前
に、酸素濃度10%以下の不活性ガス中を距離にして1m以上、流動状態で
流下させることにより、色調が良好で物性低下のないペレットを高い生産効
率で製造できることが分かる。

産業上の利用可能性

[0120] 本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物ペレットの製造方法によれ
ば、ポリフェニレンエーテル樹脂パウダーとポリスチレン系樹脂原料から、
色調が良好で物性低下のないペレットを高い生産効率で製造できるので、得
られたペレットからは良好な品質の成形品が得られるので、電気電子機器、
OA機器、情報端末機器、家電製品、車両部品、照明機器等の広い分野に適
用でき、産業上の利用性は非常に高い。

符号の説明

- [0121]
- 1 押出機シリンダー
 - 2 スクリュー
 - 3 供給口
 - 4 ホッパー
 - 9 不活性ガス注入口

請求の範囲

- [請求項1] ポリフェニレンエーテル樹脂とポリスチレン系樹脂、必要により添加剤を、押出機により溶融混練して、ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体を製造するに当たり、
- ポリフェニレンエーテル樹脂として、
- 1) 平均粒子径が $50 \sim 600 \mu\text{m}$ の粉体を用い、
- 2) 該粉体を押出機導入前に、酸素濃度 10% 以下の不活性ガス中を距離にして 1m 以上、流動状態で流下させることにより不活性ガス処理したものをを用いることを特徴とするポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法。
- [請求項2] ポリスチレン系樹脂として、平均粒径が $1 \sim 5\text{mm}$ のペレットを用いることを特徴とする請求項1に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法。
- [請求項3] ポリスチレン系樹脂として、ポリフェニレンエーテル樹脂粉体の見掛け密度に対して、 $110 \sim 140\%$ の見かけ密度を有するペレットを用いることを特徴とする請求項1又は2に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法。
- [請求項4] ポリスチレン系樹脂を、ポリフェニレンエーテル樹脂 100 重量部に対し、 $5 \sim 100$ 重量部使用することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法。
- [請求項5] ポリフェニレンエーテル樹脂及びポリスチレン系樹脂を押出機に供給する際、押出機の供給部分における気相酸素濃度を 10% 以下に保持することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法。
- [請求項6] ポリフェニレンエーテル樹脂粉体の粒径分布の最大ピークが $30 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲にあり、該最大ピークの半値幅が $500 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに1項に記載のポリフ

エニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法。

[請求項7] 成形体がペレットである請求項1～6のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法。

[請求項8] ポリフェニレンエーテル樹脂粉体及びポリスチレン系樹脂ペレットを夫々別々の定量供給機を用いて配合割合を調整して押出機に供給することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法。

[請求項9] ポリフェニレンエーテル樹脂粉体の残存トルエン濃度が0.05～0.5重量%であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法。

[請求項10] ポリフェニレンエーテル樹脂粉体の極限粘度が、0.3～0.6 dl/gであり、かつその末端水酸基量がフェニレンエーテルユニット100個に対して、0.3～1.5個であることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法。

[請求項11] ポリフェニレンエーテル樹脂粉体の銅含有率が0.02～0.2 ppmであることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法。

[請求項12] 押出機内の固体輸送部におけるポリフェニレンエーテル樹脂およびポリスチレン系樹脂の充填率が30%以下の状態に維持されるように、フィードされることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法。

[請求項13] 押出機としてベント式押出機を用い、ベント孔の上流側と下流側のスクリーンに溶融樹脂によるガスシール部分を形成して成形を行うことを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法。

[請求項14] 押出機がベント式押出機であり、その減圧ベントの減圧度が $-0.099 \sim -0.06$ MPaであることを特徴とする請求項13に記載

のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法。

- [請求項15] 添加剤としてリン系難燃剤を添加することを特徴とする請求項 1 ～ 14 のいずれか 1 項に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法。
- [請求項16] リン系難燃剤をベント孔の下流側のガスシール部分より下流に供給することを特徴とする請求項 15 に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法。
- [請求項17] リン系難燃剤を粘度 $0.001 \sim 3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の液体状態で、該減圧ベントの下流側に供給することを特徴とする請求項 16 に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法。
- [請求項18] ポリフェニレンエーテル系樹脂を押出機からストランド状に押し出し、ストランドが押出機から出て 2 秒以内に冷却水中に導入して冷却することを特徴とする請求項 1 ～ 17 のいずれか 1 項に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法。
- [請求項19] 冷却によりストランド温度を $90^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ に調整し、この温度範囲でカッティングすることを特徴とする請求項 18 に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物成形体の製造方法。
- [請求項20] 請求項 1 ～ 19 のいずれか 1 項に記載の製造方法で製造されたポリフェニレンエーテル系樹脂組成物ペレット。