

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4080552号
(P4080552)

(45) 発行日 平成20年4月23日 (2008. 4. 23)

(24) 登録日 平成20年2月15日 (2008. 2. 15)

(51) Int. Cl.	F I
B 2 9 C 71/02 (2006. 01)	B 2 9 C 71/02
B 2 9 K 69/00 (2006. 01)	B 2 9 K 69:00
B 2 9 K 101/12 (2006. 01)	B 2 9 K 101:12
B 2 9 K 105/24 (2006. 01)	B 2 9 K 105:24

請求項の数 9 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平7-196906	(73) 特許権者	390041542
(22) 出願日	平成7年8月2日 (1995. 8. 2)		ゼネラル・エレクトリック・カンパニー
(65) 公開番号	特開平8-169056		GENERAL ELECTRIC CO
(43) 公開日	平成8年7月2日 (1996. 7. 2)		MPANY
審査請求日	平成14年7月26日 (2002. 7. 26)		アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ
(31) 優先権主張番号	08/288239		クタデイ、リバーロード、1 番
(32) 優先日	平成6年8月8日 (1994. 8. 8)	(74) 復代理人	100123788
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 宮崎 昭夫
		(74) 復代理人	100106138
			弁理士 石橋 政幸
		(74) 復代理人	100127454
			弁理士 緒方 雅昭
		(74) 代理人	100093908
			弁理士 松本 研一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性プラスチックのアニール方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱可塑性プラスチックの表面アニール方法であって、

a. 外側薄膜層と内部とからなる熱可塑性プラスチックの外側薄膜層を熱源で加熱する段階と、

b. 前記熱源を除去する段階と、

を含み、熱可塑性プラスチックの前記外側薄膜層の厚みが10ミル(254 μm)以下であり、表面アニール後の内部が外側薄膜層よりも50℃～100℃低温である、方法。

【請求項 2】

熱可塑性プラスチックの前記外側薄膜層の厚みが2.0ミル(50.8 μm)以下である、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

前記熱源が、熱板、高温セグメント式ベルト、高周波オーブン、熱対流オーブン又は赤外線オーブンである、請求項1記載の方法。

【請求項 4】

前記熱可塑性プラスチックがポリカーボネートである、請求項1記載の方法。

【請求項 5】

前記熱可塑性プラスチックが100℃～150℃の温度に加熱される、請求項4記載の方法。

【請求項 6】

前記熱可塑性プラスチックが125℃～135℃の温度に加熱される、請求項5記載の方法。

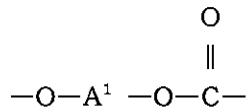
【請求項7】

前記熱可塑性プラスチックが0.5～10分間加熱される、請求項4記載の方法。

【請求項8】

前記ポリカーボネートが、下式の構造単位

【化1】



10

を含み、 A^1 が置換された又は無置換の、二価の脂肪族基、脂環式基又は芳香族基である、請求項4記載の方法。

【請求項9】

A^1 が $-\text{A}^2-\text{Y}^t-\text{A}^3-$ であり、 A^2 及び A^3 が各々個別に二価の単核芳香族基であり、 Y が架橋基であり、 t が0又は1である、請求項8記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、熱可塑性プラスチック内の応力及び歪みを低下させるための新規の方法に関する。詳細には、本方法は、その物理特性及び化学特性を損なうことのない、熱可塑性プラスチックの表面アニール法を指向する。

20

【0002】

【従来の技術】

本発明の背景

ガラス又は熱可塑性プラスチック（以後「熱可塑性プラスチック」とする）は、処理中、詳細には冷却段階中にもたらされた応力のために不安定な状態になることがしばしばある。これらの熱可塑性プラスチックは「歪んでいる」と言われ、その歪みが過度であれば、熱可塑性プラスチックが通常の方法で取り扱われ又は利用されている時に、亀裂を生じ又はばらばらに破壊することがある。

30

【0003】

アニールは通常、熱可塑性プラスチック内の歪み及び応力を除去し又は低下させるための方法と定義される。アニールは多くの場合、アニールすべき物体を加熱して、その後徐冷することにより達成される。熱可塑性プラスチックをアニールする時にしばしば使用される優れた手法が二つあり、一つは、熱源から熱可塑性プラスチックを取り出す手法、もう一つは熱源からの熱を減衰させる手法である。これらは、熱可塑性プラスチックの内部及び外部の加熱を含むので、両者ともバルクアニール法としばしば呼ばれる。前者は通常徐冷がま内で、後者は通常オープン内で実現される。熱可塑性プラスチックのバルクアニールのためのその他の手法には、赤外線を使用するものがある。上述の諸技術は、熱可塑性プラスチック内の歪みを低下させる助けとなるが、バルク法は典型的には熱可塑性プラスチックの収縮を招くと同時に、その物理特性及び化学特性を損なうので、常に満足すべき方法であるとはいえない。

40

【0004】

上述したようなバルクアニール法を使用せずに熱可塑性プラスチックの応力及び歪みを低下させる方法への関心が高まっている。したがって、本発明は、表面アニールによって、熱可塑性プラスチックの歪みを低下させ、期せずして同時にその物理特性及び化学特性を保存する、方法を指向する。

従来技術の解説

熱可塑性プラスチックをアニールする試みは幾つもある。米国特許第5,594,204号には、熱可塑的に形作られた熱可塑性プラスチック部品をバルクアニールする方法が記載されて

50

おり、この方法は、熱可塑性プラスチック部品を、1200nm～5000nmの最大放射域を有する赤外線処理する段階を含む。

【0005】

また、米国特許第 4,128,379号には、中空の熱可塑性プラスチックポリマーをバルクアニールするための装置が記載されており、この装置は、ハウジングを有し、そのハウジングの外周に沿って等間隔で赤外線加熱器が配置されている。

更に別の研究者は、ポリマー材料の特性の改善に焦点を当てている。ドイツ国特許第 1,939,053号では、ポリマー材料を、全体に互って、例えば赤外線オープン及び高周波オープンで簡易的に加熱することによって、ポリマー材料の特性を改善する試みが為されている。

10

【0006】

本発明は、特許性において、上述の各特許とは弁別される、というのは、数ある理由の中でも、本発明は、熱可塑性プラスチックを表面アニールすることによって、その熱可塑性プラスチックの応力及び歪みを低下させ、しかも、期せずして同時にその物理特性及び化学特性を保存する、新規の方法を指向するからである。本発明に於て、表面アニールとは、熱可塑性プラスチックの外部の層であって、その層の厚みはしばしば約10ミル以下であるが、好適には約 2.0ミル以下であり、最適には約 1.0ミル以下である、外側薄膜層を加熱すること、と定義されることを記しておく。

【0007】

【課題を解決するための手段】

20

発明の概要

ゆえに、本発明は、熱可塑性プラスチックを表面アニールするための新規の方法の発見に基づく。

本方法は、

- (a) 熱可塑性プラスチックの外側薄膜層を熱源で加熱する段階と、
- (b) 熱源を除去する段階と、を含む。

【0008】

本発明では、使用される熱可塑性プラスチックに関する制限はない。多くの場合、熱可塑性プラスチックは、ポリフェニレンエーテル、アクリル樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリスチレン、ポリビニルクロリド、及び、これらから調製された配合物等である。但し、本発明で使用される好適な熱可塑性プラスチックは、ポリカーボネートである。

30

【0009】

更に、本発明で利用される熱源に関しては、その熱源が、熱可塑性プラスチックの外側薄膜層と熱可塑性プラスチックの内部とを同一の温度に加熱しないという点以外に、制限はない。但し、内部とは、前記で定義された外側薄膜層を除く、熱可塑性プラスチックのあらゆる部分として定義される。このように、本発明では、熱は内部に浸透しても良いが、外側薄膜層が表面アニールされた後で、内部は、多くの場合、外側薄膜層よりも約50℃～約75℃低温であり、好適には外側薄膜層よりも約50℃～約 100℃低温である。ゆえに、バルクアニールは回避されている。

【0010】

40

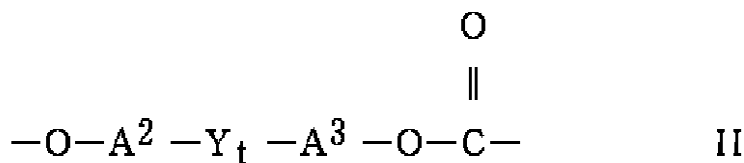
使用され得る代表的な熱源は、熱板及び高温セグメント式ベルト等である。高周波オープン、熱対流オープン、赤外線オープン（放射線最大値は5000nmよりも大）も使用できる。但し、多くの従来法にしばしばあるように、これらは熱源に関する要求条件ではない。更に、本発明では、使用される熱源に対する熱可塑性プラスチックの方位に関し、制限はないことを記しておく。ゆえに、熱源及び熱可塑性プラスチックは移動しても良く、熱可塑性プラスチックが静止して熱源が移動しても、又はその逆でも良い。

好適な実施例の詳細

本発明で使用される好適なポリカーボネートは、下式の構造単位



及び



10

を含み得る。上式に於て、IIはIの亜属であり、 A^1 は置換された又は無置換の、二価の脂肪族基、脂環式基、又は、芳香族基であり、好適には $-\text{A}^2-\text{Y}_t-\text{A}^3-$ であって、該式中 A^2 及び A^3 は各々個別に二価の単核芳香族基である。Yは架橋基であって、しばしば炭化水素基であり、詳細には、メチレン、シクロヘキシルメチレン、2-[2.2.1]-ビスシクロヘプチルメチレン、エチレン、イソプロピリデン、ネオペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロペンタデシリデン、シクロドデシリデン、又は、アダマンチリデン、のような飽和基であり、特に、gem-アルキレン（アルキリデン）基であり、最も多くの場合 $\text{C}(\text{R}^3)_2$ であって、該式中、各 R^3 は個別に C_{1-5} アルキル基であり、好適にはメチル基である。但し、不飽和基、及び、炭素と水素以外の原子を含有する基も包含される。例えば、2,2-ジクロロエチリデン、カルボニル、フタリジリデン、オキシ、チオ、スルホキシ、及び、スルホンである。tは0又は1である。

20

【0011】

A^2 及び A^3 は、無置換フェニレン又はその置換誘導体であっても良く、置換基（1つ又は複数）の例は、アルキル、アルケニル、アルコキシ等である。無置換フェニレン基が好適である。 A^2 及び A^3 は、両者ともo-又はm-フェニレンであるか、若しくは、一方がo-又はm-フェニレンで、他方がp-フェニレンであっても良いが、好適には両者ともp-フェニレンである。

【0012】

入手しやすく、また本発明の目的に特に良く沿うことから、式Iの好適な単位は2,2-ビス（4-フェニレン）プロパンカーボネート単位であり、これは、ビスフェノールAから誘導され、この場合Yはイソプロピリデンであり、 A^2 及び A^3 はそれぞれp-フェニレンである。

30

式IIIで表わされる材料

は、前記式Iの構造単位源である。 A^1 は前記の定義と同様である。

【0013】

式IIIの例示的且つ非限定的实例は、

2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールA）

2,2-ビス（3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル）プロパン

40

2,2-ビス（3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）プロパン

1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン

1,1-ビス（3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン

1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）デカン

1,3-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン

1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロドデカン

1,1-ビス（3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）シクロドデカン

4,4-ジヒドロキシジフェニルエーテル

4,4-チオジフェノール

4,4-ジヒドロキシ-3,3-ジクロロジフェニルエーテル

50

4,4-ジヒドロキシ-3,3-ジヒドロキシジフェニルエーテル
1,3-ベンゼンジオール、及び、
1,4-ベンゼンジオール等である。

【0014】

前記のポリカーボネートの調製に使用する上で適したその他の有用なジヒドロキシ芳香族化合物は、米国特許第 2,999,835号、第 3,028,365号、第 3,334,154号、第 4,131,575号に開示されており、これらの全特許を参照により本願中に取り入れる。好適なビスフェノールは、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)である。

【0015】

本発明に使用されるポリカーボネート(ホモポリカーボネート又はコポリカーボネート)は、直鎖状でも分岐状でも、またグラフト重合体でも良い。これらは、例えば、ビスフェノールを、ホスゲン又は炭酸ジメチルのようなカーボネート源と、従来の手法を使用して反応させることにより調製され得る。これらの手法は、熔融重合法、界面重合法、及び、ビスクロロホルメートを界面転化した後の重合法等である。フェノール等の連鎖停止剤も使用できる。

【0016】

本発明に記載された熱可塑性プラスチックの表面アニールを行なう時、熱供給源の温度に関しては、その温度が、熱可塑性プラスチックの外側薄膜層と内部層とを同一の温度にする範囲であってはならないという点以外に、制限はないことを記す。例えば、ポリカーボネートの場合は、表面アニール後の熱可塑性プラスチックの外側薄膜層の温度は、しばしば約 100℃～約 150℃であり、好適な範囲は通常約 125℃～約 135℃である。また、熱可塑性プラスチックを熱供給源に曝露する時間は、表面アニールされる特定の熱可塑性プラスチックにより変化する。温度と同様に、熱曝露の時間についても、熱可塑性プラスチックの外側薄膜層と内側層とが同一の温度になる時刻よりも前に加熱を停止すべきであるという点以外に、制限はない。ポリカーボネートの場合、加熱時間は、しばしば約 0.5～約 10分間であり、好適な範囲は通常約0.75～約 5分間であり、最適な範囲は約 1～約 2分間である。更に、本発明では、熱可塑性プラスチックを射出成形機から取り出した直後又はその後の如何なる時刻に於ても表面アニールを行なうことができる点を記しておく。

【0017】

以下に掲げた実施例及び表は、本発明を更に詳しく説明してその理解を助けるためのものである。表中のデータは、本発明に記載された方法に従って処理された熱可塑性プラスチックによって示される、予期せぬ物理特性及び化学特性を立証すべく列挙した。全ての例の材料とも、以下の実施例に記載されたものと同様の方式で調製されている。

【0018】

【実施例】

ビスフェノールAポリカーボネート(塩化メチレン中で25℃に於て粘度を測定することにより決定された $M_w = 25,000$)のプレート(150mm×12.7mm×3.1mm)を、低温の型(85°F)を使用して30トンの射出成形機で射出成形した。成形直後に、135℃に設定された熱板を使用して、1分間、プレートを表面アニールした。表面アニールの後、ひび割れ又は亀裂は見られなかった。その後、表面アニールされたプレートを、イソオクタン45重量%とトルエン55重量%との混合物に、3分間曝露した。この混合物からプレートを取り出した時もまた、ひび割れ又は亀裂は見られず、耐溶剤性であることが示された。プレートのノッチ付きアイゾット値は16 ft·lbs/inと記録された。

【0019】

例	表面アニール		表 溶剤接触後の	耐衝撃性
	時間 (秒)	温度 (℃)	ひび割れ／亀裂 ^d	(ft・lbs/in)
1	120	130	N	16.2
2	180	130	N	---
3	240	130	N	---
4 ^a	300	135	N	---
5 ^b	---	---	Y	16.4
6 ^c	1800	135	N	1.5

10

^a ポリカーボネートは、射出成形機から取り出した後、24時間、表面アニールされた。

【0020】

^b アニールしなかった対照物

^c バルクアニールしたポリカーボネート

^d 溶剤接触を、60秒、120秒、180秒間行なった後で分析したサンプル

20

フロントページの続き

(72)発明者 ドナルド・ジョージ・レグランド

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、バーク・ヒルズ、ケヴィン・ドライヴ、5番

(72)発明者 ジョージ・トーマス・シーガー

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スコティア、ウォッシュアウト・ロード、262番

審査官 有田 恭子

(56)参考文献 特開昭56-151533 (JP, A)

特開平05-116230 (JP, A)

特開平03-286843 (JP, A)

特開平03-293118 (JP, A)

特開昭60-094335 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C 71/02