

(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
2013 年 12 月 12 日(12.12.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/183342 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 7/00 (2006.01) B29C 71/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/060024
- (22) 国際出願日: 2013 年 4 月 2 日(02.04.2013)
- (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 2012-130853 2012 年 6 月 8 日(08.06.2012) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 中壽賀 章 (NAKASUGA, Akira); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 田畑 博則 (TABATA, Hironori); 〒5730144 大阪府枚方市野村中町 6-2-1 株式会社積水工機製作所内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所(MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府

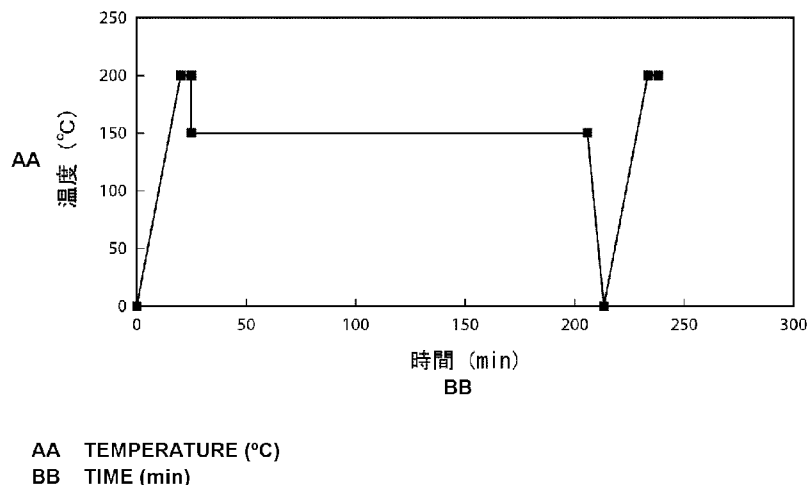
大阪市中央区常盤町 1 丁目 3 番 8 号 中央大通 F N ビル Osaka (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING POLYPROPYLENE-BASED MATERIAL, AND POLYPROPYLENE-BASED MATERIAL

(54) 発明の名称: ポリプロピレン系材料の製造方法及びポリプロピレン系材料



(57) Abstract: A process for producing a polypropylene-based material is provided with which it is possible to improve the heat resistance of a polypropylene-based material. The process for producing a polypropylene-based material comprises: a melting step in which a polypropylene-based material is melted at a temperature that is higher than [(melting peak temperature T_m of the polypropylene-based material measured by differential scanning calorimetry)+5°C] but not higher than [(melting peak temperature T_m)+80°C]; and a heat treatment step in which the polypropylene-based material melted in the melting step is heat-treated at a temperature that is [(melting peak temperature T_m)-20°C] or higher but lower than [(melting peak temperature T_m)-10°C].

(57) 要約: ポリプロピレン系材料の耐熱性を向上し得る、ポリプロピレン系材料の製造方法を提供する。ポリプロピレン系材料の製造方法は、ポリプロピレン系材料を、示差走査熱量測定におけるポリプロピレン系材料の融解ピーク温度 T_m +5°C を超えて融解ピーク温度 T_m +80°C 以下の温度下で融解する融解工程と、融解工程で融解されたポリプロピレン系材料を、融解ピーク温度 T_m -20°C 以上かつ融解ピーク温度 T_m -10°C 未満の温度下で熱処理する熱処理工程とを備える。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

ポリプロピレン系材料の製造方法及びポリプロピレン系材料

技術分野

[0001] 本発明は、ポリプロピレン系材料の製造方法及びポリプロピレン系材料に関する。

背景技術

[0002] ポリプロピレン系材料は、機械的強度が高く、耐熱性にも優れているため、幅広い分野で使用されている。ポリプロピレン系材料の機械的強度をさらに高める方法としては、ポリプロピレン系材料の結晶化度を高める方法などが知られている。また、ポリプロピレン系材料の耐熱性をさらに高める方法としては、ポリプロピレン系材料を延伸することなどにより、ポリプロピレン系材料中の分子鎖を配向させて、ポリプロピレン系材料の融解ピーク温度を高める方法などが知られている。

[0003] 例えば、特許文献１では、 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で求められる示差熱分析の融解ピーク温度が $T_m (^{\circ}\text{C})$ であるポリプロピレン予備成形体を、 $T_m - 15 (^{\circ}\text{C})$ から $T_m (^{\circ}\text{C})$ までの範囲の温度に昇温し、加熱して熱処理することにより、ポリプロピレン成形体の剛性及び耐熱性を向上させることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開 2011-195830 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献１に開示された方法においては、昇温速度に制約がある。このため、特許文献１に開示された方法を適用できるポリプロピレン成形体の厚みには制限があり、例えば $300\mu\text{m}$ を超える厚いポリプロピ

レン成形体には、特許文献 1 に開示された方法を適用することが困難であるという問題がある。

[0006] このような状況下、ポリプロピレン系材料の耐熱性を高めることができる新規なポリプロピレン系材料の製造方法が求められている。

[0007] 本発明の主な目的は、ポリプロピレン系材料の耐熱性を向上し得る、ポリプロピレン系材料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

[0008] 本発明者は、上記のような課題を解決するために、鋭意検討した結果、ポリプロピレン系材料を、特定の温度範囲内で融解させた後、さらに特定の温度範囲内で熱処理を行うことにより、ポリプロピレン系材料の耐熱性を向上し得ることを見出した。

[0009] 本発明に係るポリプロピレン系材料の製造方法は、ポリプロピレン系材料を、示差走査熱量測定におけるポリプロピレン系材料の融解ピーク温度 $T_m + 5^\circ\text{C}$ を超えて融解ピーク温度 $T_m + 80^\circ\text{C}$ 以下の温度下で融解する融解工程と、融解工程で融解されたポリプロピレン系材料を、融解ピーク温度 $T_m - 20^\circ\text{C}$ 以上かつ融解ピーク温度 $T_m - 10^\circ\text{C}$ 未満の温度下で熱処理する熱処理工程とを備える。本発明によれば、ポリプロピレン系材料の耐熱性を向上し得る。

[0010] なお、本発明において、融解ピーク温度は、示差走査熱量測定 (DSC) によって得られる DSC 曲線上における吸熱ピークをいう。

[0011] 本発明に係るポリプロピレン系材料の製造方法のある特定の局面では、融解工程において、ポリプロピレン系材料を、融解ピーク温度 $T_m + 10^\circ\text{C}$ 以上かつ融解ピーク温度 $T_m + 80^\circ\text{C}$ 以下の温度下で融解する。

[0012] 本発明に係るポリプロピレン系材料の製造方法の別の特定の局面では、融解工程を行う前のポリプロピレン系材料の結晶化度 A が、 40% 以上である。

[0013] なお、本発明において、ポリプロピレン系材料の結晶化度は、DSC 曲線のピーク面積を 209 mJ/mg で除し、 100 を乗じて算出した値である。

。

[0014] 本発明に係るポリプロピレン系材料の製造方法の他の特定の局面では、融解工程を行う前のポリプロピレン系材料の融解ピーク温度 T_m が、 160°C 以上である。

[0015] 本発明に係るポリプロピレン系材料の製造方法のまた別の特定の局面では、前記熱処理工程が、5分間～180分間行われる。

[0016] 本発明に係るポリプロピレン系材料は、上記のポリプロピレン系材料の製造方法によって得られるポリプロピレン系材料である。融解工程を行う前の前記ポリプロピレン系材料の結晶化度 A と、熱処理工程を行った後のポリプロピレン系材料の結晶化度 B との関係 $((B - A) / A) \times 100$ の値は、 -10% 以上である。結晶化度 B は、 50% 以上である。示差走査熱量測定における熱処理工程を行った後のポリプロピレン系材料の融解ピーク温度は、ポリプロピレン系材料の融解ピーク温度 $T_m + 5^{\circ}\text{C}$ 以上である。

[0017] 本発明に係るポリプロピレン系材料のある特定の局面では、示差走査熱量測定における熱処理工程を行った後のポリプロピレン系材料の融解ピーク温度からの半値幅が 12°C 以上である。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、ポリプロピレン系材料の耐熱性を向上し得る、ポリプロピレン系材料の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は、実施例1における温度プロファイルを示すグラフである。

[図2]図2は、比較例1における温度プロファイルを示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明のポリプロピレン系材料の製造方法及びポリプロピレン系材料について、詳述する。

[0021] (融解工程)

本発明に係るポリプロピレン系材料の製造方法は、ポリプロピレン系材料を、示差走査熱量測定におけるポリプロピレン系材料の融解ピーク温度 T_m

+ 5℃を超えて融解ピーク温度 $T_m + 80^\circ\text{C}$ 以下の温度下で融解する融解工程を備える。

[0022] 融解工程に供されるポリプロピレン系材料としては、例えば、プロピレンの単独重合体、プロピレンと他の α -オレフィンとのブロック共重合体、プロピレンと他の α -オレフィンとのランダム共重合体などが挙げられる。 α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテンなどが挙げられる。

[0023] ポリプロピレン系材料の耐熱性をより向上させるためには、ポリプロピレン系材料の分子量分布（重量平均分子量（ M_w ）／数平均分子量（ M_n ））は、1～20であることが好ましい。

[0024] ポリプロピレン系材料のメルトフローインデックス（MFR）は、0.5 g／10分～50 g／10分であることが好ましい。なお、MFRは、JIS K 7210に規定された方法により測定した値である。

[0025] ポリプロピレン系材料の厚みは、特に限定されない。ポリプロピレン系材料の厚みは、0.1 mm～10 mm程度であることが好ましい。

[0026] ポリプロピレン系材料の耐熱性をより向上させるためには、ポリプロピレン系材料の結晶化度Aは、40%以上であることが好ましく、45%以上であることがより好ましい。なお、結晶化度Aは、通常、50%程度以下である。

[0027] ポリプロピレン系材料の示差走査熱量測定（DSC）における融解ピーク温度 T_m は、通常、 160°C 以上である。なお、融解ピーク温度 T_m は、通常 170°C 未満である。

[0028] ポリプロピレン系材料には、添加剤が含まれていてもよい。添加剤としては、酸化防止剤や、紫外線吸収剤、ラジカル補足剤などの耐候安定剤、結晶核剤などが挙げられる。

[0029] 融解工程においては、ポリプロピレン系材料を、DSCにおける融解ピーク温度 $T_m + 5^\circ\text{C}$ を超えて、融解ピーク温度 $T_m + 80^\circ\text{C}$ 以下の温度下で融解する。融解工程においては、ポリプロピレン系材料を、DSCにおける融

解ピーク温度 $T_m + 10^\circ\text{C}$ 以上かつ融解ピーク温度 $T_m + 80^\circ\text{C}$ 以下の温度下で融解することが好ましく、融解ピーク温度 $T_m + 15^\circ\text{C}$ 以上かつ融解ピーク温度 $T_m + 80^\circ\text{C}$ 以下の温度下で融解することがより好ましい。

[0030] 融解工程においては、融解ピーク温度 $T_m + 5^\circ\text{C}$ を超えて、融解ピーク温度 $T_m + 80^\circ\text{C}$ 以下の温度下で5分間程度保持することが好ましい。この場合、ポリプロピレン系材料は完全に融解する。

[0031] (熱処理工程)

本発明に係るポリプロピレン系材料の製造方法は、融解工程で融解されたポリプロピレン系材料を、融解ピーク温度 $T_m - 20^\circ\text{C}$ 以上かつ融解ピーク温度 $T_m - 10^\circ\text{C}$ 未満の温度下で熱処理する熱処理工程を備える。

[0032] 熱処理工程を行う前に、融解工程を行った後のポリプロピレン材料を熱処理工程における温度条件まで降温する。

[0033] 熱処理工程においては、融解工程で融解されたポリプロピレン系材料を、DSCにおける融解ピーク温度 $T_m - 20^\circ\text{C}$ 以上かつ融解ピーク温度 $T_m - 10^\circ\text{C}$ 未満の温度下で熱処理する。

[0034] 熱処理工程において、ポリプロピレン系材料を、融解ピーク温度 $T_m - 20^\circ\text{C}$ 以上かつ融解ピーク温度 $T_m - 10^\circ\text{C}$ 未満の温度下で、5分間を超えて180分間以下保持することが好ましく、30分間を超えて180分間以下保持することがより好ましい。この条件での保持により、ポリプロピレン系材料の結晶化がより一層進み、より一層高い結晶化度及び高耐熱性を有するポリプロピレン系材料が得られる。

[0035] 以上の融解工程及び熱処理工程により、本発明に係るポリプロピレン系材料が得られる。

[0036] 本発明に係るポリプロピレン系材料の製造方法によれば、熱処理工程を行う前のポリプロピレン系材料の結晶化度Aと、熱処理工程を行った後のポリプロピレン系材料（以下、「熱処理後のポリプロピレン系材料」という）の結晶化度Bとの関係 $((B - A) / A) \times 100$ の値を、 -10% 以上とすることができる。 $((B - A) / A) \times 100$ の値は、 10% 以上であるこ

とがより好ましい。なお、本発明において、 $((B - A) / A) \times 100$ の値は高い方が好ましいが、この値は、60%程度が上限となる。

[0037] ポリプロピレン系材料の耐熱性をより向上させるためには、結晶化度Bは、50%以上であることが好ましく、55%以上であることがより好ましい。

[0038] 本発明に係るポリプロピレン系材料の製造方法によれば、DSCにおける熱処理後のポリプロピレン系材料の融解ピーク温度を、ポリプロピレン系材料の融解ピーク温度 T_m 以上とすることができる。この理由の詳細は、必ずしも明確ではないが、例えば、次のように考えることができる。ポリプロピレン系材料を融解ピーク温度以上に加熱して、そのまま冷却すると、ポリプロピレン系材料の結晶化度及び融解ピーク温度はほとんど変化しない。しかしながら、ポリプロピレン系材料を融解ピーク温度 $T_m + 5^\circ\text{C}$ を超えて、融解ピーク温度 $T_m + 80^\circ\text{C}$ 以下の温度で融解し、さらに融解ピーク温度 $T_m - 20^\circ\text{C}$ 以上かつ融解ピーク温度 $T_m - 10^\circ\text{C}$ 未満の温度下で熱処理すると、ポリプロピレン系材料中の分子鎖の絡み合いが緩んだ状態で再結晶化されることが考えられる。このため、ポリプロピレン系材料の融解ピーク温度を高めることができると共に、結晶化度も高めることが可能になると考えられる。

[0039] DSCにおける熱処理後のポリプロピレン系材料の融解ピーク温度からの半値幅は 12°C 以上であることが好ましい。

[0040] 以上のように、本発明に係るポリプロピレン系材料の製造方法によれば、ポリプロピレン系材料の耐熱性を向上し得る。さらに、本発明に係るポリプロピレン系材料の製造方法によれば、ポリプロピレン系材料の結晶化度を高い水準に維持しつつ、ポリプロピレン系材料の耐熱性を向上し得る。

[0041] 以下、本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細に説明する。但し、本発明は、以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

[0042] (実施例1)

ポリプロピレン系材料のペレット（日本ポリプロ社製、ポリプロピレン系

材料、グレードMA3H、融解ピーク温度 T_m 166℃～169℃)を、190℃、圧力180kg/cm²でプレスして、厚さ1mmのシートを得た。得られたシートをDSC(エスアイアイナノテクノロジー社製、「DSC6220」)を用いて、10℃/分の条件で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した(融解工程)。次に、得られたシートを50℃/分の条件で150℃まで冷却した。次に、150℃で3時間保持した(熱処理工程)。次に、得られたシートを20℃/分の条件で0℃まで冷却して、ポリプロピレン系材料シートを得た。次に、得られたポリプロピレン系材料シートを10℃/分の条件で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した。温度プロファイルを図1に示す。以上の操作により、融解工程前のポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度及び結晶化度、熱処理工程後のポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度及び結晶化度を測定した。なお、結晶化度は、DSC曲線のピーク面積を209mJ/mgで除し、100を乗じて算出した。また、DSC曲線の吸熱ピークを融解ピーク温度とした。熱処理工程後のポリプロピレン系材料シートのDSC曲線から、熱処理工程後のポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度からの半値幅を求めた。結果を表1に示す。

[0043] (実施例2)

実施例1で得たシートを、DSC(エスアイアイナノテクノロジー社製、「DSC6220」)を用いて、10℃/分の条件で190℃まで昇温し、190℃で5分間保持した(融解工程)。次に、得られたシートを50℃/分の条件で150℃まで冷却した。次に、150℃で3時間保持した(熱処理工程)。次に、得られたシートを20℃/分の条件で0℃まで冷却して、ポリプロピレン系材料シートを得た。次に、得られたポリプロピレン系材料シートを10℃/分の条件で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した。実施例1と同様にして、融解工程前のポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度及び結晶化度、熱処理工程後のポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度及び結晶化度、熱処理工程後のポリプロピレン系材料シート

の融解ピーク温度からの半値幅を求めた。結果を表 1 に示す。

[0044] (実施例 3)

実施例 1 で得たシートを、DSC (エスアイアイナノテクノロジー社製、「DSC 6220」) を用いて、10℃/分の条件で220℃まで昇温し、220℃で5分間保持した(融解工程)。次に、得られたシートを50℃/分の条件で150℃まで冷却した。次に、150℃で3時間保持した(熱処理工程)。次に、得られたシートを20℃/分の条件で0℃まで冷却して、ポリプロピレン系材料シートを得た。次に、得られたポリプロピレン系材料シートを10℃/分の条件で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した。実施例 1 と同様にして、融解工程前のポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度及び結晶化度、熱処理工程後のポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度及び結晶化度、熱処理工程後のポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度からの半値幅を求めた。結果を表 1 に示す。

[0045] (実施例 4)

実施例 1 で得たシートを、DSC (エスアイアイナノテクノロジー社製、「DSC 6220」) を用いて、10℃/分の条件で240℃まで昇温し、240℃で5分間保持した(融解工程)。次に、得られたシートを50℃/分の条件で150℃まで冷却した。次に、150℃で3時間保持した(熱処理工程)。次に、得られたシートを20℃/分の条件で0℃まで冷却して、ポリプロピレン系材料シートを得た。次に、得られたポリプロピレン系材料シートを10℃/分の条件で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した。実施例 1 と同様にして、融解工程前のポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度及び結晶化度、熱処理工程後のポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度及び結晶化度、熱処理工程後のポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度からの半値幅を求めた。結果を表 1 に示す。

[0046] (実施例 5)

実施例 1 で得たシートを、DSC (エスアイアイナノテクノロジー社製、「DSC 6220」) を用いて、10℃/分の条件で200℃まで昇温し、

200℃で5分間保持した（融解工程）。次に、得られたシートを50℃／分の条件で150℃まで冷却した。次に、150℃で1時間保持した（熱処理工程）。次に、得られたシートを20℃／分の条件で0℃まで冷却して、ポリプロピレン系材料シートを得た。次に、得られたポリプロピレン系材料シートを10℃／分の条件で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した。実施例1と同様にして、融解工程前のポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度及び結晶化度、熱処理工程後のポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度及び結晶化度、熱処理工程後のポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度からの半値幅を求めた。結果を表1に示す。

[0047] （実施例6）

実施例1で得たシートを、DSC（エスアイアイナテクノロジー社製、「DSC6220」）を用いて、10℃／分の条件で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した（融解工程）。次に、得られたシートを20℃／分の条件で150℃まで冷却した。次に、150℃で3時間保持した（熱処理工程）。次に、得られたシートを20℃／分の条件で0℃まで冷却して、ポリプロピレン系材料シートを得た。次に、得られたポリプロピレン系材料シートを10℃／分の条件で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した。実施例1と同様にして、融解工程前のポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度及び結晶化度、熱処理工程後のポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度及び結晶化度、熱処理工程後のポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度からの半値幅を求めた。結果を表1に示す。

[0048] （比較例1）

熱処理工程を行わなかったこと以外は、実施例1と同様にして、ポリプロピレン系材料シートを得た。次に、得られたポリプロピレン系材料シートを10℃／分の条件で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した。温度プロファイルを図2に示す。実施例1と同様にして、融解工程前のポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度及び結晶化度、融解工程後のポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度及び結晶化度、熱処理工程を行うこと

なく得たポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度からの半値幅を求めた。結果を表1に示す。

[0049] (比較例2)

実施例1で得たシートを、DSC (エスアイアイナノテクノロジー社製、「DSC 6220」) を用いて、50℃/分の条件で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した(融解工程)。次に、得られたシートを50℃/分の条件で140℃まで冷却した。次に、140℃で10分間保持した(熱処理工程)。次に、得られたシートを20℃/分の条件で0℃まで冷却して、ポリプロピレン系材料シートを得た。次に、得られたポリプロピレン系材料シートを10℃/分の条件で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した。実施例1と同様にして、融解工程前のポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度及び結晶化度、熱処理工程後のポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度及び結晶化度、熱処理工程後のポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度からの半値幅を求めた。結果を表1に示す。

[0050] (比較例3)

実施例1で得たシートを、DSC (エスアイアイナノテクノロジー社製、「DSC 6220」) を用いて、10℃/分の条件で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した(融解工程)。次に、得られたシートを50℃/分の条件で160℃まで冷却した。次に、160℃で3時間保持した(熱処理工程)。次に、得られたシートを20℃/分の条件で0℃まで冷却して、ポリプロピレン系材料シートを得た。次に、得られたポリプロピレン系材料シートを10℃/分の条件で200℃まで昇温し、200℃で5分間保持した。実施例1と同様にして、融解工程前のポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度及び結晶化度、熱処理工程後のポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度及び結晶化度、熱処理工程後のポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度からの半値幅を求めた。結果を表1に示す。

[0051]

[表1]

	融解工程における 保持温度 (°C)	冷却速度 (°C/min)	熱処理工程における 保持温度(°C)	熱処理工程における 保持時間(分)	融解工程前 における 結晶化度 (%)	熱処理工程 後における 結晶化度 (%)	融解工程前 における 融解ピーク 温度(°C)	熱処理工程後 における 融解ピーク温 度(°C)	融解工程前と熱 処理工程後に おける結晶化度 の変化率(%)	融解ピーク温 度からの半値 幅(°C)
実施例1	200	50	150	180	43.3	57.4	167.2	177.6	32.6	13.2
実施例2	190	50	150	180	45.6	57.4	167.0	177.7	26.1	13.2
実施例3	220	50	150	180	45.9	55.0	167.4	177.2	19.8	14.1
実施例4	240	50	150	180	46.8	52.6	167.1	177.4	12.4	14.1
実施例5	200	50	150	60	40.8	54.5	167.8	176.8	33.6	13.6
実施例6	200	20	150	180	40.2	55.0	166.8	177.4	36.7	12.7
比較例1	200	20	熱処理工程なし	熱処理工程なし	47.8	52.2 ^{*1}	170.1	169.5 ^{*2}	9.2 ^{*3}	10
比較例2	200	50	140	180	47.3	53.1	167.1	169.4	12.3	12.7
比較例3	200	50	160	180	44.6	47.3	167.4	168.0	6.0	10.4

[0052] * 1 : 熱処理工程を行うことなく得たポリプロピレン系材料シートの結晶化度 (%)

* 2 : 熱処理工程を行うことなく得たポリプロピレン系材料シートの融解ピーク温度 (°C)

* 3 : 融解工程前と融解工程後における結晶化度の変化率 (%)

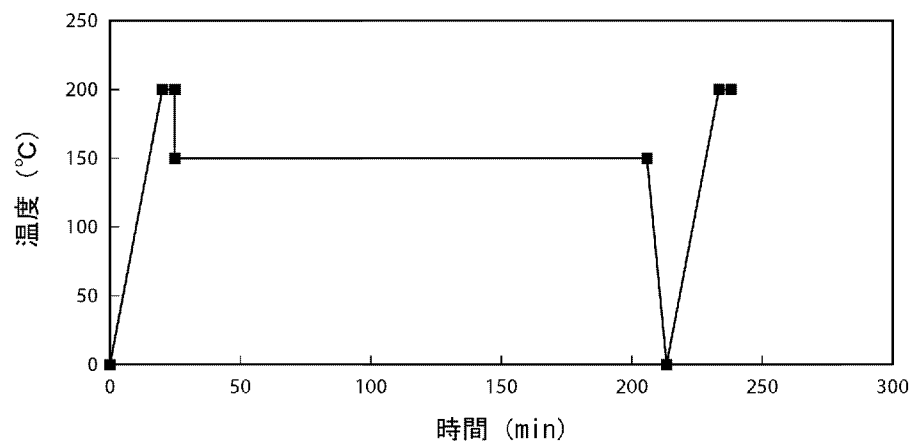
請求の範囲

- [請求項1] ポリプロピレン系材料を、示差走査熱量測定におけるポリプロピレン系材料の融解ピーク温度 $T_m + 5^\circ\text{C}$ を超えて前記融解ピーク温度 $T_m + 80^\circ\text{C}$ 以下の温度下で融解する融解工程と、
- 前記融解工程で融解された前記ポリプロピレン系材料を、前記融解ピーク温度 $T_m - 20^\circ\text{C}$ 以上かつ前記融解ピーク温度 $T_m - 10^\circ\text{C}$ 未満の温度下で熱処理する熱処理工程と、を備える、ポリプロピレン系材料の製造方法。
- [請求項2] 前記融解工程において、前記ポリプロピレン系材料を、前記融解ピーク温度 $T_m + 10^\circ\text{C}$ 以上かつ前記融解ピーク温度 $T_m + 80^\circ\text{C}$ 以下の温度下で融解する、請求項1に記載のポリプロピレン系材料の製造方法。
- [請求項3] 前記融解工程を行う前の前記ポリプロピレン系材料の結晶化度 A が、 40% 以上である、請求項1または2に記載のポリプロピレン系材料の製造方法。
- [請求項4] 前記融解工程を行う前の前記ポリプロピレン系材料の前記融解ピーク温度 T_m が、 160°C 以上である、請求項1～3のいずれか一項に記載のポリプロピレン系材料の製造方法。
- [請求項5] 前記熱処理工程が、5分間～180分間行われる、請求項1～4のいずれか一項に記載のポリプロピレン系材料の製造方法。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか一項に記載のポリプロピレン系材料の製造方法によって得られるポリプロピレン系材料であって、
- 前記融解工程を行う前の前記ポリプロピレン系材料の結晶化度 A と、前記熱処理工程を行った後の前記ポリプロピレン系材料の結晶化度 B との関係 $((B - A) / A) \times 100$ の値は、 -10% 以上であり、
- 前記結晶化度 B が 50% 以上であり、
- 示差走査熱量測定における前記熱処理工程を行った後の前記ポリプ

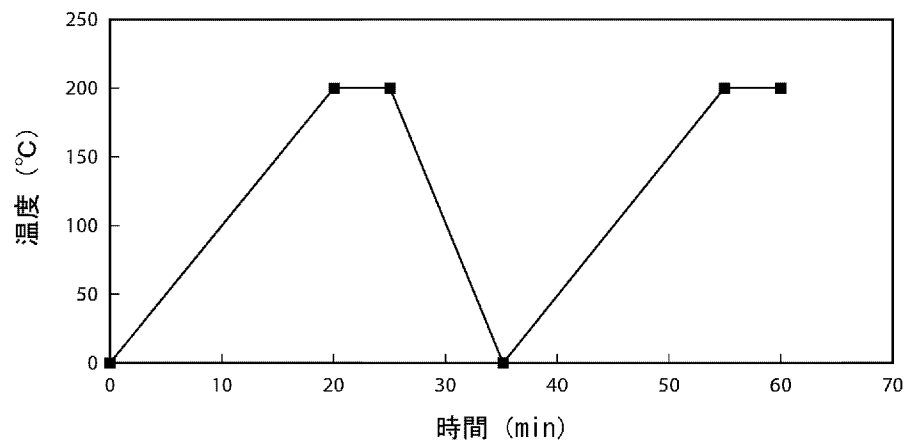
ロピレン系材料の融解ピーク温度が、前記ポリプロピレン系材料の融解ピーク温度 $T_m + 5^\circ\text{C}$ 以上である、ポリプロピレン系材料。

[請求項7] 示差走査熱量測定における前記熱処理工程を行った後の前記ポリプロピレン系材料の融解ピーク温度からの半値幅が 12°C 以上である、請求項6に記載のポリプロピレン系材料。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/060024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J7/00(2006.01) i, B29C71/02(2006.01) i

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)

C08J7/00, B29C71/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
X	JP 61-189920 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 23 August 1986 (23.08.1986), claims; page 4, lower left column, lines 1 to 7; page 5, upper right column, line 7 to lower left column, line 6 (Family: none)	1-7
X	JP 61-130018 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 17 June 1986 (17.06.1986), claims; page 4, upper right column, lines 6 to 11; page 5, upper left column, line 9 to upper right column, line 12 (Family: none)	1-7

☒ 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
30 April, 2013 (30.04.13)

Date of mailing of the international search report
14 May, 2013 (14.05.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/060024

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 5-104622 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 27 April 1993 (27.04.1993), paragraphs [0016], [0019] (Family: none)	1-4, 6, 7
A	JP 2009-13357 A (Idemitsu Unitech Co., Ltd.), 22 January 2009 (22.01.2009), entire text & US 2011/0014408 A1 & EP 2168997 A1	1-7
A	JP 2003-170485 A (Idemitsu Unitech Co., Ltd.), 17 June 2003 (17.06.2003), entire text & US 2005/0067734 A1 & EP 1473138 A1 & WO 2003/047840 A1	1-7
A	JP 62-19206 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 28 January 1987 (28.01.1987), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2009-12225 A (Sekisui Seikei, Ltd.), 22 January 2009 (22.01.2009), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 10-298305 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 10 November 1998 (10.11.1998), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2003-278027 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 October 2003 (02.10.2003), entire text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J7/00(2006.01)i, B29C71/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J7/00, B29C71/02

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	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013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
X	JP 61-189920 A（出光石油化学株式会社）1986.08.23, 特許請求の範囲、第4頁左下欄第1行～同欄第7行、 第5頁右上欄第7行～同頁左下欄6行（ファミリーなし）	1-7
X	JP 61-130018 A（出光石油化学株式会社）1986.06.17, 特許請求の範囲、第4頁右上欄第6行～同欄第11行、 第5頁左上欄第9行～同頁右上欄第12行（ファミリーなし）	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.04.2013

国際調査報告の発送日

14.05.2013

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

奥野 剛規

4 S

4168

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 5-104622 A (三菱油化株式会社) 1993. 04. 27, 【0 0 1 6】、 【0 0 1 9】 (ファミリーなし)	1-4, 6, 7
A	JP 2009-13357 A (出光ユニテック株式会社) 2009. 01. 22, 全文 & US 2011/0014408 A1 & EP 2168997 A1	1-7
A	JP 2003-170485 A (出光ユニテック株式会社) 2003. 06. 17, 全文 & US 2005/0067734 A1 & EP 1473138 A1 & W0 2003/047840 A1	1-7
A	JP 62-19206 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1987. 01. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2009-12225 A (積水成型工業株式会社) 2009. 01. 22, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 10-298305 A (積水化学工業株式会社) 1998. 11. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2003-278027 A (三菱レイヨン株式会社) 2003. 10. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-7