(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6097367号
(P6097367)

(45)発行日　平成29年3月15日(2017.3.15)　(24)登録日　平成29年2月24日(2017.2.24)

(51)Int.Cl.		F I		
B29C 43/02	(2006.01)	B29C	43/02	
B29C 43/52	(2006.01)	B29C	43/52	
C08J 5/00	(2006.01)	C08J	5/00	CES
C08J 3/11	(2006.01)	C08J	3/11	

請求項の数 2　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願2015-196455(P2015-196455)
(22)出願日　平成27年10月2日(2015.10.2)
(62)分割の表示　特願2011-209362(P2011-209362)の分割
原出願日　平成23年9月26日(2011.9.26)
(65)公開番号　特開2016-28901(P2016-28901A)
(43)公開日　平成28年3月3日(2016.3.3)
審査請求日　平成27年10月6日(2015.10.6)

(73)特許権者　000002174
積水化学工業株式会社
大阪府大阪市北区西天満２丁目４番４号
(74)代理人　110001232
特許業務法人　宮▲崎▼・目次特許事務所
(72)発明者　和田　拓也
大阪府三島郡島本町百山２－１　積水化学工業株式会社内

審査官　鏡　宣宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】樹脂成形品の製造方法及び樹脂成形品

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
加熱下でポリプロピレン系樹脂を溶解する溶媒にポリプロピレン系樹脂を加熱下で溶解し、前記ポリプロピレン系樹脂が前記溶媒に溶解してなるポリプロピレン系樹脂溶液を得る溶解工程と、
前記溶解工程後に、前記ポリプロピレン系樹脂溶液を冷却し、次に前記溶媒を除去することによりモノリス構造のポリプロピレン系樹脂を得る工程と、
前記モノリス構造のポリプロピレン系樹脂を加熱下でプレス成形する工程と、
前記プレス成形後に冷却する工程とを備える製造方法により得られた、樹脂成形品。
【請求項２】
前記ポリプロピレン系樹脂がマレイン酸変性ポリプロピレン、ホモポリプロピレンまたはそれらの組み合わせである、請求項１に記載の樹脂成形品。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ポリプロピレン系樹脂をプレス成形することにより樹脂成形品を製造する方法に関し、より詳細には、モノリス構造のポリプロピレン系樹脂をプレス成形する工程を備え、耐熱性に優れた樹脂成形品を得ることを可能とする製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】

従来、非常に安価であるため、ポリプロピレン系樹脂からなる樹脂成形品が様々な分野で用いられている。ポリプロピレン系樹脂の成形に際しては、多様な形状の樹脂成形品を得ることができるため、プレス成形法が広く用いられている。例えば、下記の特許文献１には、ポリプロピレン等の合成樹脂シート素材を用い、熱圧成型によって製造された合成樹脂製の食品用蓋付き容器が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００３】

【特許文献１】実用新案登録第３１２６５５４号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

特許文献１に記載のように、従来、ポリプロピレン系樹脂のプレス成形により様々な樹脂成形品が得られている。しかしながら、ポリプロピレン系樹脂からなる樹脂成形品では、耐熱性が十分でないという問題があった。

【０００５】

本発明の目的は、安価なポリプロピレン系樹脂を用い、プレス成形により、耐熱性に優れた樹脂成形品を得ることを可能とする樹脂成形品の製造方法、及びその製造方法により得られた樹脂成形品を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明に係る樹脂成形品の製造方法は、加熱下でポリプロピレン系樹脂を溶解する溶媒にポリプロピレン系樹脂を加熱下で溶解し、前記ポリプロピレン系樹脂が前記溶媒に溶解してなるポリプロピレン系樹脂溶液を得る溶解工程と、前記溶解工程後に、前記ポリプロピレン系樹脂溶液を冷却し、次に前記溶媒を除去することによりモノリス構造のポリプロピレン系樹脂を得る工程と、前記モノリス構造のポリプロピレン系樹脂を加熱下でプレス成形する工程と、前記プレス成形後に冷却する工程とを備える。

【０００７】

本発明に係る樹脂成形品の製造方法では、好ましくは、上記ポリプロピレン系樹脂として、マレイン酸変性ポリプロピレン、ホモポリプロピレンまたはそれらの組み合わせが用いられる。この場合には、上記モノリス構造のポリプロピレン系樹脂を確実に得ることができ、本発明に従ってプレス成形することにより、より一層耐熱性に優れた樹脂成形品を得ることが可能となる。

【０００８】

本発明に係る樹脂成形品の製造方法では、好ましくは上記溶媒としてキシレンが用いられ、上記溶解工程が１２０℃～１３５℃の範囲の温度で行われる。従って、ポリプロピレン系樹脂を加熱下においてキシレン中に容易に溶解させ、冷却によりモノリス構造のポリプロピレン系樹脂を確実に得ることができる。

【０００９】

本発明に係る樹脂成形品の製造方法の他の特定の局面では、上記プレス成形に際し、１４０℃～１９０℃の温度範囲でプレス成形を行う。この温度範囲内でプレス成形を行うことにより、結晶化度及び耐熱性をより一層高めることができる。

【００１０】

本発明に係る樹脂成形品の製造方法では、好ましくは、前記プレス成形後の冷却を、１０℃／分以上かつ８０℃／分以下の速度で行う。この場合には、プレス成形後の冷却工程の短縮を図ることができる。

【００１１】

本発明に係る樹脂成形品は、本発明の樹脂成形品の製造方法によって得られる。従って、本発明に係る樹脂成形品は、従来のポリプロピレン系樹脂成形品に比べ耐熱性に優れている。

【００１２】
以下、本発明の詳細を説明する。
【００１３】
本発明に係る樹脂成形品の製造方法では、まず、ポリプロピレン系樹脂を、加熱下で該ポリプロピレン系樹脂を溶解する溶媒に、加熱下において溶解し、上記ポリプロピレン系樹脂が上記溶媒に溶解してなるポリプロピレン系樹脂溶液を得る（溶解工程）。上記溶解方法は特に限定されず、例えば、上記加熱溶媒中に上記ポリプロピレン系樹脂を添加した後、ミキサーなどによる撹拌処理や、超音波処理などの様々な方法により行うことができる。なかでも、良溶媒中において膨潤した高分子同士の絡み合いを最小限に抑制することができるため、超音波により撹拌処理を行うことが好ましい。
【００１４】
上記ポリプロピレン系樹脂としては、特に限定されず、マレイン酸変性ポリプロピレン、塩素化ポリプロピレン、ホモポリプロピレン、エチレン－プロピレン共重合体、ブチレン－プロピレン共重合体などを挙げることができる。上記ポリプロピレン系樹脂は単独で用いてもよく、複数の種類のポリプロピレン系樹脂を組み合わせて用いてもよい。
【００１５】
好ましくは、上記ポリプロピレン系樹脂としてホモポリプロピレンまたはマレイン酸変性ポリプロピレンが用いられる。その場合には、後述するように、高温下でキシレンに溶解させ、冷却することにより、モノリス構造のポリプロピレン系樹脂を容易にかつ確実に得ることができる。
【００１６】
また、上記ポリプロピレン系樹脂として、ホモポリプロピレンとマレイン酸変性ポリプロピレンとの組み合わせからなる樹脂を用いてもよい。
【００１７】
上記溶媒としては、ポリプロピレン系樹脂を加熱下で溶解する適宜の溶媒を用いることができる。このような溶媒としては、加熱下でポリプロピレン系樹脂を溶解し、冷却後にモノリス構造のポリプロピレン系樹脂を析出させ得る適宜の溶媒を用いることができる。このような溶媒としては、キシレン、ジクロロベンゼンなどを挙げることができる。好ましくはキシレンが用いられ、その場合、１２０℃～１３５℃の範囲の温度で撹拌することにより、キシレンにポリプロピレン系樹脂を確実に溶解させることができる。
【００１８】
また、上記溶媒にポリプロピレン系樹脂を添加し、溶解させるに際しては、好ましくは、ポリプロピレン系樹脂の濃度が０．１～５重量％となるようにポリプロピレン系樹脂を溶媒に添加することが好ましい。０．１重量％以下では、十分な量のモノリス構造のポリプロピレン系樹脂を得ることができないことがある。５重量％を超えると、ポリプロピレン系樹脂が溶媒に完全には溶解しきれないことがある。そのため、モノリス構造のポリプロピレン系樹脂を得られないことがある。
【００１９】
また、上記溶解に際しての加熱温度は、溶媒によっても異なるが、ポリプロピレン系樹脂を加熱下で溶解し得る温度であればよい。例えば、溶媒がキシレンの場合には、１２０℃～１３５℃の範囲の温度で撹拌すればよい。１２０℃未満では、ポリプロピレン系樹脂のすべてがキシレンに溶解しないことがある。１３５℃を超えると、加熱時間とともにポリプロピレンの分子量が小さくなることがある。
【００２０】
上記溶解時間については特に限定されず、ポリプロピレン系樹脂を上記溶媒に溶解させ得る時間とすればよい。
【００２１】
本発明においては、上記溶解工程後に、ポリプロピレン系樹脂が上記溶媒に溶解してなるポリプロピレン系樹脂溶液を冷却し、次に溶媒を除去する。この冷却に際しては、溶解していたポリプロピレン系樹脂が冷却によりモノリス構造のポリプロピレン系樹脂として

析出する温度まで行えばよい。冷却速度については特に限定されず、１℃～５０℃／分程度とすればよい。冷却速度が１℃／分未満では、工程に要する時間が長くなり、生産性が低下するおそれがある。冷却速度が５０℃／分よりも高いと、モノリス構造のポリプロピレン系樹脂を安定に得られないことがある。

【００２２】

上記冷却後に溶媒を除去することにより、析出したモノリス構造のポリプロピレン系樹脂を得ることができる。溶媒を除去する方法は特に限定されず、ろ過や真空乾燥などの適宜の方法によりモノリス構造のポリプロピレン系樹脂を残すように溶媒を除去すればよい。

【００２３】

ここで、モノリス構造のポリプロピレン系樹脂とは、球状に析出したポリプロピレン系樹脂からなる析出物が連結している骨格を有し、隣接する球状析出物の間に空隙が存在する３次元網目状のポリプロピレン系樹脂の多孔体である。本発明の特徴は、このようにして得られたモノリス構造のポリプロピレン系樹脂を加熱下でプレス成形し、その後冷却することにある。

【００２４】

上記プレス成形に際しては、モノリス構造のポリプロピレン系樹脂を加熱下でプレス成形する。プレス成形法を用いるため、様々な形状の樹脂成形品を容易に得ることができる。上記プレス成形に際しての加熱温度は、好ましくは１４０℃～１９０℃の温度範囲内である。１９０℃以下の温度でプレス成形することにより、結晶密度の高い部分を形成できる。それによって、得られる樹脂成形品の耐熱性をより一層高めることができる。使用する樹脂の種類や配合量にもよるが、１９０℃を超える温度でプレス成形した場合には、成形体の結晶化度が低下することがある。１４０℃以下の温度でプレス成形した場合は、樹脂が十分に変形せず、所望の成形品形状を得られないことがある。

【００２５】

上記プレス成形後の冷却については、特に限定されないが、好ましくは、８０℃以下の温度まで１０℃／分以上かつ８０℃／分以下の速度で冷却することが望ましい。それによって、冷却時間を短縮することができる。なお、冷却速度が８０℃／分よりも高いと、結晶が成長する時間が短くなる。そのため、成形体の結晶化度が低下することがある。

【００２６】

上記冷却方法については特に限定されず、冷却された金型による冷却プレスなどの適宜の方法を用いることができる。

【００２７】

また、冷却に際しては、樹脂成形品の結晶状態が変わらない温度まで冷却すればよく、従って、上記温度の目安として８０℃以下まで冷却すればよい。

【発明の効果】

【００２８】

本発明に係る樹脂成形品の製造方法では、モノリス構造のポリプロピレン系樹脂を得た後に、加熱下でプレス成形し、その後冷却するため、従来のポリプロピレン系樹脂成形品に比べ耐熱性に優れた樹脂成形品を安定に得ることが可能となる。

【００２９】

加えて、本発明に係る樹脂成形品は、上述した本発明の樹脂成形品の製造方法により得られるため、従来のポリプロピレン系樹脂成形品に比べ耐熱性に優れている。従って、本発明によれば、従来よりも耐熱性に優れた樹脂成形品を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００３０】

【図１】実施例１及び比較例２で得た樹脂成形品並びに比較例１のペレットのＤＳＣチャートを示す図である。

【図２】実施例２で得た樹脂成形品並びに比較例３のペレットのＤＳＣチャートを示す図である。

【図３】実施例３で得た樹脂成形品のＤＳＣチャートを示す図である。
【図４】図１においてＤＳＣチャートを示した比較例１のペレット並びに実施例１及び比較例２で得た樹脂成形品について、２００℃の温度から０℃まで冷却した際のＤＳＣチャートを示す図である。
【発明を実施するための形態】
【００３１】
以下、本発明の具体的な実施例を説明することにより、本発明を明らかにする。
【００３２】
（実施例１）
ポリプロピレン系樹脂として、三洋化成工業株式会社製、品名：ユーメックス１００１のマレイン酸変性ポリプロピレンからなるペレットを用意した。
【００３３】
上記ペレットを１２５℃の熱キシレンに１重量％の濃度となるように溶解した後、徐々に室温まで冷却して樹脂を析出させた。その後、フィルターろ過及び１００℃で真空乾燥することによりキシレンを除去して、モノリス構造のマレイン酸変性ポリプロピレンを得た。このモノリス構造のマレイン酸変性ポリプロピレンを以下のようにしてプレス成形した。
【００３４】
１５ｃｍ×１５ｃｍ×１ｍｍの寸法の板形状の樹脂成形品を得るための成形型を用意した。この成形型内に、前記モノリス構造のマレイン酸変性ポリプロピレンを入れ、成形型を閉じた後、温度を１５５℃として、１８０ｋｇ／ｃｍ^{2}の圧力で４分維持した。しかる後、成形型を３分間かけて４０℃まで冷却した後、成形型から樹脂成形品を取り出した。
【００３５】
（実施例２）
マレイン酸変性ポリプロピレンに替え、日本ポリプロピレン株式会社製、グレード：ＭＡ３Ｈのポリプロピレンからなるペレットを用いた。用意したペレットを上記のように変更したことを除いては、実施例１と同様にして樹脂成形品を得た。
【００３６】
（実施例３）
実施例１で用意したマレイン酸変性ポリプロピレンからなるペレット１０重量部と、実施例２で用意したポリプロピレンからなるペレット９０重量部とからなる混合ペレットを用意した。
【００３７】
マレイン酸変性ポリプロピレンに替えて上記混合ペレットを用いたことを除いては、実施例１と同様にして樹脂成形品を得た。
【００３８】
（比較例１）
実施例１で用意した、マレイン酸変性ポリプロピレンからなるペレットを比較例１として用いた。
【００３９】
（比較例２）
実施例１で用意したマレイン酸変性ポリプロピレンを用い、モノリス構造とすることなく、実施例１と同様にして樹脂成形品を得た。すなわち、マレイン酸変性ポリプロピレンからなるペレットを成形型内に直接投入し、実施例１と同様にしてプレス成形及び冷却を行った。
【００４０】
（比較例３）
比較例３として、実施例２で用意したポリプロピレンからなるペレットを用いた。
【００４１】
（実施例及び比較例の評価）

実施例１～３及び比較例２で得た樹脂成形品の一部を切り出し、分析用サンプルを得た。これらの分析用サンプルを窒素雰囲気中で示差走査型熱分析（ＤＳＣ）を行った。同様に、比較例１及び比較例３では、各ペレットについて同様に窒素雰囲気中でＤＳＣ測定を行った。

【００４２】

実施例１及び比較例１，２の結果を図１に示す。

【００４３】

また、ポリプロピレンを用いた実施例２及び比較例３の結果を図２に示す。

【００４４】

加えて、実施例３の結果を図３に示す。

【００４５】

下記の表１に、実施例１～３及び比較例１～３の条件と、図１～図３から読み取れるＤＳＣのピーク温度をまとめて示すこととする。

【００４６】

【表１】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
	PP	0%	100%	90%	0%	0%	100%
	マレイン酸変性PP	100%	0%	10%	100%	100%	0%
	モノリス化	あり	あり	あり	なし	なし	なし
	成形温度	155℃	155℃	155℃	－	155℃	－
	成形圧力	180kg/cm^2	180kg/cm^2	180kg/cm^2	－	180kg/cm^2	－
	冷却速度	急冷	急冷	急冷	－	急冷	－
DSC	結晶ピーク	二峰性	単峰性	単峰性	二峰性	二峰性	単峰性
	ピーク温度1	160℃	170℃	166℃	153℃	157℃	168℃
	ピーク温度2	150℃	－	－	148℃	148℃	－

【００４７】

図１から明らかなように、比較例１及び２に比べ、実施例１によれば、融解温度ピークが明瞭な二峰性を示す。しかも、温度が高い側の融解温度ピークの面積が大きくなっていることがわかる。これは、結晶密度が高い部分の割合が大幅に増加していることを意味す

る。従って、樹脂成形品の耐熱性を大幅に高め得ることがわかる。

【００４８】

また、図２から明らかなように、ポリプロピレンを用いた実施例２においては、モノリス構造とした後にプレス成形を行うことにより、融解温度ピークの面積が大きくなっている。よって、樹脂成形品の結晶密度が大幅に増加しているため、樹脂成形品の耐熱性を大幅に高め得ることがわかる。

【００４９】

さらに、図３から明らかなように、実施例３においても、ＤＳＣチャートの融解温度ピークの面積が大きくなっていることがわかる。すなわち、図３のＤＳＣチャート、図１及び図２の比較例１～３のＤＳＣチャートとを対比すれば明らかなように、実施例３においても、融解温度ピークの面積が大きくなっていることがわかる。従って、樹脂成形品の耐熱性を大幅に高め得ることがわかる。

【００５０】

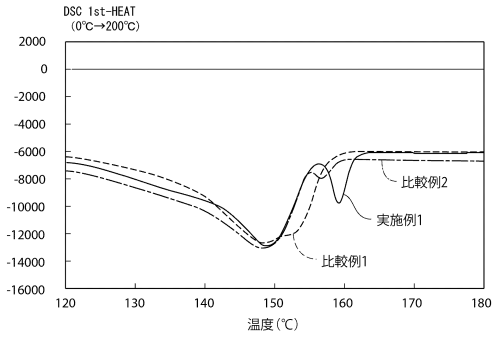
（加熱冷却試験）

実施例１で得た樹脂成形品、比較例１のペレット及び比較例２の樹脂成形品を２００℃の温度まで加熱した後、０℃まで１０℃／分の速度で冷却し、冷却過程においてＤＳＣの測定を行った。図４は、上記冷却過程における各ペレット及び各樹脂成形品のＤＳＣチャートを示す。

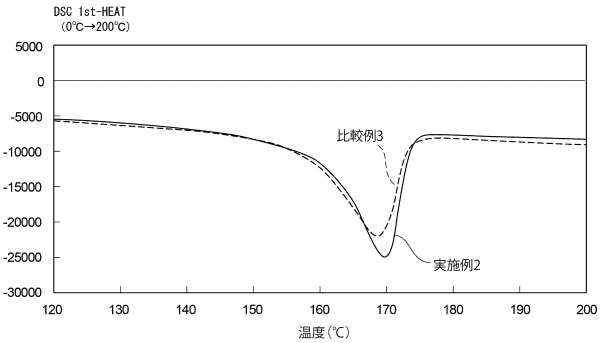
【００５１】

図４から明らかなように、実施例１で得た樹脂成形品では、結晶化温度及び結晶化に必要なエネルギーが、比較例１，２に比べて高いことがわかる。従って、加熱及び冷却を行ったとしても、結晶化度が高く、耐熱性を維持する樹脂成形品を得られることがわかる。

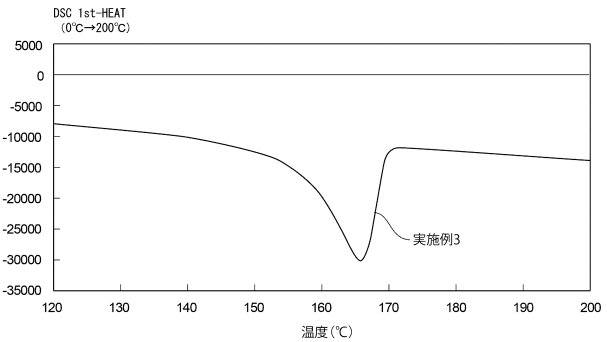
【図１】



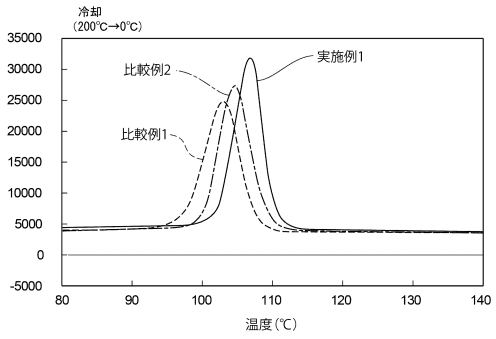
【図２】



【図３】



【図４】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第２００８／０３２８４１（WO，Ａ１）
特開昭６４－１５０９（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１７３９３１（ＪＰ，Ａ）
特表２００６－５２１２２５（ＪＰ，Ａ）
特表２００５－５１０６３６（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－１０７２１６（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－７８１９（ＪＰ，Ａ）
特開平５－２２２２３６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ２９Ｃ ４３／００－４３／５８
Ｃ０８Ｊ ３／００－ ９／４２