

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5060658号  
(P5060658)

(45) 発行日 平成24年10月31日 (2012.10.31)

(24) 登録日 平成24年8月10日 (2012.8.10)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 J 7/00 (2006.01)	C O 8 J 7/00 3 O 1
C O 8 J 7/02 (2006.01)	C O 8 J 7/02 C E S Z
C O 8 J 5/00 (2006.01)	C O 8 J 5/00

請求項の数 5 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2011-554333 (P2011-554333)	(73) 特許権者	000002174
(86) (22) 出願日	平成23年12月14日 (2011.12.14)		積水化学工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/078936		大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(87) 国際公開番号	W02012/096091	(74) 代理人	110001232
(87) 国際公開日	平成24年7月19日 (2012.7.19)		特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所
審査請求日	平成24年4月9日 (2012.4.9)	(72) 発明者	田畑 博則
(31) 優先権主張番号	特願2011-4521 (P2011-4521)		大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
(32) 優先日	平成23年1月13日 (2011.1.13)	(72) 発明者	中壽賀 章
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2011-8108 (P2011-8108)		
(32) 優先日	平成23年1月18日 (2011.1.18)	審査官	芦原 ゆりか
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2011-116684 (P2011-116684)		
(32) 優先日	平成23年5月25日 (2011.5.25)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子成形品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

結晶性高分子を主体とする高分子材料を用意する工程と、

前記高分子材料に、前記結晶性高分子に対して溶解性を有する第1の気体を、前記結晶性高分子の融点を  $T_m$  としたときに、 $(T_m - 30)$  を超え、 $(T_m - 15)$  未満の温度で、前記第1の気体の圧力が大気圧以上である雰囲気中において、含浸させることにより、高分子成形品を得る含浸工程とを備え、

前記含浸工程において、前記高分子材料に前記第1の気体を含浸させた後、前記高分子材料に、前記結晶性高分子に対して溶解性を有する第2の気体を、前記第1の気体を含浸させた際の温度より5以上高く、 $(T_m - 10)$  以下の温度で、前記第2の気体の圧力が大気圧以上である雰囲気中においてさらに含浸させることにより高分子成形品を得る、高分子成形品の製造方法。

【請求項 2】

前記第1の気体と前記第2の気体とが、同一の気体である、請求項1に記載の高分子成形品の製造方法。

【請求項 3】

前記含浸工程の後に、前記高分子成形品を冷却する工程をさらに備える、請求項1または2に記載の高分子成形品の製造方法。

【請求項 4】

前記結晶性高分子が、ポリオレフィンである、請求項1～3のいずれか1項に記載の高

分子成形品の製造方法。

【請求項 5】

前記ポリオレフィンが、ポリプロピレンである、請求項 4 に記載の高分子成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子成形品の製造方法及び高分子成形品に関する。特に、結晶化度、耐熱性及び等方性の弾性率に優れている高分子成形品の製造方法及び高分子成形品に関する。

【背景技術】

10

【0002】

ポリプロピレンやポリエチレンなどの汎用樹脂は、非常に安価であり、容易に成形することができる。そのため、汎用樹脂は、様々な分野において広く用いられている。

【0003】

しかしながら、上記のような汎用樹脂は、耐熱性が低いという問題がある。そのため、電気及び電子部品や、自動車部品における耐熱性の必要な部分などへの応用は困難である。

【0004】

下記の特許文献 1 には、結晶性高分子樹脂を熔融状態で該高分子樹脂に対して溶解性を有する気体の加圧雰囲気中に曝し、気体を樹脂中に溶解させ、加圧気体雰囲気中で冷却することによって樹脂を固化させることを特徴とする、高分子樹脂の結晶化方法について開示されている。この方法によれば、結晶化度、耐熱性等の改良された高分子材料及び成形品を提供することができる。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2000 - 128993

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

30

しかしながら、特許文献 1 に記載の高分子樹脂の結晶化方法では、結晶性高分子樹脂を熔融状態まで加熱するため、成形品の形状が変化してしまう。そのため、特許文献 1 に記載の結晶化方法は、複雑な形状の高分子成形品の製造には適用できないという問題があった。

【0007】

加えて、上記のような汎用樹脂からなる高分子成形品、特に、複雑な形状の高分子成形品を製造するに際しては、上記高分子成形品の形状を維持するために、上記高分子成形品の弾性率を高める方法が強く求められている。

【0008】

本発明の目的は、高分子成形体の元の形状を維持したままで結晶化度、耐熱性及び等方性の弾性率を高めることのできる高分子成形品の製造方法、及びそれによって得られる結晶化度、耐熱性及び等方性の弾性率の高い高分子成形品を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明に係る高分子成形品の製造方法は、結晶性高分子を主体とする高分子材料を用意する工程と、前記高分子材料に、前記結晶性高分子に対して溶解性を有する第 1 の気体を、前記結晶性高分子の融点を  $T_m$  としたときに、 $(T_m - 30)$  を超え、 $(T_m - 15)$  未満の温度で、前記第 1 の気体の圧力が大気圧以上である雰囲気中において、含浸させることにより、高分子成形品を得る含浸工程とを備える。

【0010】

50

本発明に係る高分子成形品の製造方法のある特定の局面では、前記含浸工程において、前記高分子材料に前記第 1 の気体を含浸させた後、前記高分子材料に、前記結晶性高分子に対して溶解性を有する第 2 の気体を、前記第 1 の気体を含浸させた際の温度より 5 以上高く、 $(T_m - 10)$  以下の温度で、前記第 2 の気体の圧力が大気圧以上である雰囲気中においてさらに含浸させることにより高分子成形品を得る。その場合には、得られる高分子成形品の結晶化度及び耐熱性をより一層高めることができる。

【0011】

本発明に係る高分子成形品の製造方法の他の特定の局面では、第 1 の気体と第 2 の気体とは、同一の気体である。その場合には、本発明に用いられる気体の種類を低減すること及び本発明の実施工程を簡略化することができる。

10

【0012】

本発明に係る高分子成形品の製造方法の別の特定の局面では、前記含浸工程の後に前記高分子成形品を冷却する工程がさらに備えられる。その場合には、前記含浸工程において可塑化された結晶性高分子の非晶部分の結晶化が促される。従って、得られる高分子成形品の耐熱性をさらに高めることができる。

【0013】

本発明に係る高分子成形品の製造方法のさらに他の特定の局面では、結晶性高分子として、ポリオレフィンを用いる。その場合には、汎用されているポリオレフィンを用いているので、高分子成形品の製造コストを低減することができる。より好ましくは、ポリオレフィンには、ポリプロピレンを用いる。その場合には、ポリプロピレンはポリオレフィンの中でも耐熱性が高いため、得られる高分子成形品の耐熱性をより高めることができる。

20

【0014】

本発明に係る高分子成形品は、本発明の製造方法により得られた高分子成形品である。高分子成形品は、結晶化度が高められ、融点が上昇している。従って、本発明によれば、元の高分子材料よりも高い耐熱性を有する高分子成形品を得ることができる。より好ましくは、高分子成形品の融点は、 $T_m$  より 10 以上高められている。

【0015】

本発明に係る他の高分子成形品は、ポリプロピレンを主材料とする高分子成形品であって、融点が 173 以上かつ等方性の弾性率が 2 GPa 以上である。前記高分子成形品の融点は、より好ましくは、175 以上である。前記高分子成形品の等方性の弾性率は、より好ましくは、2.5 GPa 以上である。

30

【発明の効果】

【0016】

本発明に係る高分子成形品の製造方法によれば、結晶性高分子を主体とする高分子材料に、結晶性高分子に対して溶解性を有する気体を、結晶性高分子の融点 - 30 を超える温度で、上記気体の圧力が大気圧以上である雰囲気中において含浸させるため、得られる高分子成形品の結晶化度を高めることができる。それによって、得られる高分子成形品の融点及び等方性の弾性率についても高めることができる。

【0017】

また、本発明の製造方法では、結晶性高分子の融点 - 15 未満の温度で、上記高分子材料に上記気体を含浸させるため、高分子成形体の形状はほとんど変化しない。従って、本発明によれば、複雑な三次元形状の製品などの高分子成形体を用いた場合であっても、高分子成形体の元の形状を維持したままで、得られる高分子成形品の結晶化度、耐熱性及び等方性の弾性率を高めることができる。

40

【0018】

さらに、本発明に係る高分子成形品は、本発明の製造方法により得ることができるため、高い結晶化度、高い耐熱性及び高い等方性の弾性率を有する高分子成形品を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0019】

50

以下、本発明の詳細を説明する。

【0020】

(高分子材料)

【0021】

本発明の高分子成形品の製造方法では、まず、結晶性高分子を主体とする高分子材料を用意する。本発明において、結晶性高分子とは、高分子が規則正しく配列する結晶領域を持ち、融点を有する高分子をいう。

【0022】

上記結晶性高分子は、特に限定されるわけではないが、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン - オレフィン共重合体などのポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアミド、ポリカーボネート、飽和ポリエステル、ポリメタクリル酸エステルなどの様々な熱可塑性樹脂を用いることができる。なかでも、安価であり、入手が容易である汎用のポリオレフィンを用いることが好ましい。より好ましくは、ポリオレフィンとして、耐熱性のあるポリプロピレンを用いることができる。

【0023】

上記高分子材料は、上記結晶性高分子を主体とする限りにおいて、特に限定されない。上記高分子材料には、例えば、射出成形法、押出成形後のロール法及びプレス法などにより得られる成形体を用いることができる。なお、上記高分子材料は、上記結晶性高分子の他に、可塑剤、充填剤などの添加物を含んでいてもよい。

【0024】

(含浸工程)

本発明の高分子成形品の製造方法では、上記高分子材料に、上記結晶性高分子に対して溶解性を有する第1の気体を含浸させることにより、高分子成形品を得る含浸工程を行う。上記含浸は、上記結晶性高分子の融点を $T_m$ としたときに、 $(T_m - 30)$ を超え、 $(T_m - 15)$ 未満の温度で、上記第1の気体の圧力が大気圧以上である雰囲気中において行われる。

【0025】

本発明では、 $(T_m - 30)$ を超え、 $(T_m - 15)$ 未満の温度で、上記高分子材料に上記第1の気体を含浸させるため、高分子材料の形状が変化することなく、上記高分子材料における結晶性高分子の非晶部分を、上記第1の気体により可塑化することができる。可塑化された上記非晶部分は、その後の冷却工程において、結晶化が促される。従って、元の高分子材料の形状を変化させることなく、結晶化度が高められた高分子成形品を、元の高分子材料と同じ形状において得ることができる。そのため、得られる高分子成形品の融点及び弾性率を高めることができる。

【0026】

第1の気体を含浸させる際の温度が $(T_m - 30)$ 以下であると、上記第1の気体による可塑化効果が十分に得られないことがある。そのため、得られる高分子成形品の融点が十分に高められないことがある。

【0027】

また、後述する第2の気体をさらに含浸させる第2の含浸工程を行う場合には、第1の気体を含浸させる第1の含浸工程の際の温度が $(T_m - 15)$ 以上であると、第1の含浸工程及び第2の含浸工程において、結晶性高分子中の結晶性の高い部分が可塑化することがある。そのため、得られる高分子成形品の融点上昇効果は、従来の結晶熔融温度により含浸を行った場合と同程度となることがあり、充分でないことがある。

【0028】

なお、本発明において、結晶性高分子及び高分子成形品の融点及び結晶化度は、DSC測定により得られたピーク温度に基づいて求められた値である。本発明において、結晶性高分子及び高分子成形品の弾性率は、動的粘弾性測定により測定される、23における引張貯蔵弾性率である。

【0029】

また、本発明の製造方法では、上記第1の気体を上記高分子材料の全方位より上記高分子材料に含浸させることが好ましい。この場合には、得られる高分子成形品は、全ての方向において弾性率が高められる。すなわち、本発明により高められる高分子成形品の弾性率が、より一層良好な等方性を有することになる。

#### 【0030】

上記第1の気体の含浸圧力を高くすると、上記第1の気体の上記非晶部分への溶解量が増加し、可塑化効果が大きくなる。このとき、上記第1の気体の含浸圧力が1 MPa未満であると、上記第1の気体による可塑化効果が十分に得られず、得られる高分子成形品の融点が十分に高められないことがある。このため、上記含浸の際における上記第1の気体の好ましい圧力は、1 MPa以上である。より好ましくは、2 MPa以上である。さらに好ましくは3 MPa以上である。

10

#### 【0031】

本発明の高分子成形品の製造方法では、上記含浸工程において、上記高分子材料に第1の気体を含浸させる第1の含浸工程の後に、第1の含浸工程における温度より5 以上高く、 $(T_m - 10)$  以下の温度で、第2の気体の圧力が大気圧以上である雰囲気中において第2の気体をさらに含浸させる第2の含浸工程を行ってもよい。そうすることによって、上記高分子材料における上記非晶部分の第1の含浸工程で可塑化しなかった部分を、第2の含浸工程において可塑化することができる。そのため、上記非晶部分の可塑化に必要な温度が高い部分についても、効率的に可塑化させることができる。従って、可塑化された上記非晶部分をその後の冷却工程において結晶化することにより、得られる高分子成形品の結晶化度をより一層高めることができる。それによって、得られる高分子成形品の融点もより一層高めることができる。

20

#### 【0032】

第2の気体を含浸させる際の温度が、第1の気体を含浸させる際の温度+5 より低いと、第1の含浸工程において上記非晶部分の可塑化されなかった部分について、十分な可塑化効果が得られないことがある。そのため、得られる高分子成形品の融点が十分に高められないことがある。また、含浸温度が $(T_m - 10)$  を超えると、結晶性高分子中の結晶性の高い部分が可塑化することがある。そのため、得られる高分子成形品の融点上昇効果は、従来の結晶熔融温度により含浸を行った場合と同程度となることがあり、充分でないことがある。従って、上記第2の含浸工程における好ましい含浸温度は、第1の気体を含浸させた際の温度より5 以上高く、 $(T_m - 10)$  以下の温度である。

30

#### 【0033】

上記第2の気体の含浸圧力を高くすると、上記第2の気体の上記非晶部分への溶解量が増加し、可塑化効果が大きくなる。このとき、上記第2の気体の含浸圧力が大気圧未満であると、上記第2の気体による可塑化効果が十分に得られず、得られる高分子成形品の融点が十分に高められないことがある。このため、第2の含浸工程における第2の気体の好ましい圧力は、大気圧以上である。

#### 【0034】

上記第2の気体の含浸圧力が1 MPa未満であると、上記第2の気体による可塑化効果が十分に得られず、得られる高分子成形品の融点が十分に高められないことがある。このため、上記含浸の際における上記第2の気体の好ましい圧力は、1 MPa以上である。より好ましくは、2 MPa以上である。さらに好ましくは、3 MPa以上である。

40

#### 【0035】

なお、第1の含浸工程における上記第1の気体の含浸圧力と、第2の含浸工程における上記第2の気体の含浸圧力とは、同一であってもよいし、異なってもよい。

#### 【0036】

上記第1及び第2の気体は、用いられる結晶性高分子に対する溶解度がゼロでない限りにおいて特に限定されないが、結晶性高分子に対する溶解性が高い方が好ましい。上記第1及び第2の気体の結晶性高分子に対する溶解性が高いほど、結晶性高分子の非晶部分をより効果的に結晶化することができ、得られる高分子成形品の結晶化度が高くなる。上記

50

第 1 及び第 2 の気体は、炭酸ガス、窒素ガス、ネオン、アルゴンなどから選択することができ、用いられる結晶性高分子に対する溶解性等を考慮して選択することができる。上記第 1 及び第 2 の気体には、好ましくは、同一の気体がいられる。この場合には、含浸工程に用いられる気体の種類を低減すること及び含浸工程を簡略化することができる。上記第 1 及び第 2 の気体としては、例えば結晶性高分子にポリプロピレンを用いた場合には、炭酸ガスまたは窒素ガスを用いることが好ましい。

【 0 0 3 7 】

なお、上記第 1 及び第 2 の気体はそれぞれ、単一の気体であってもよく、複数の気体からなる混合気体であってもよい。上記第 1 または第 2 の気体が混合気体である場合には、混合気体に含まれる少なくとも 1 種類の気体が上記結晶性高分子に対して溶解性を有する限りにおいて、混合気体に含まれる他の気体が上記結晶性高分子に対して溶解性を有していなくてもよい。

【 0 0 3 8 】

含浸工程に用いる装置については特に限定されず、例えば、圧力容器内で含浸を行うことができる。この場合には、上記高分子材料を常温常圧で圧力容器に封入し、圧力容器内を減圧雰囲気としてもよい。その後、圧力容器内が上記温度となるまで圧力容器を加熱してから、上記第 1 の気体を大気圧以上の圧力で上記圧力容器内に封入した状態で、上記第 1 の気体を上記高分子材料に含浸させることができる。

【 0 0 3 9 】

また、第 1 の気体の含浸及び第 2 の気体の含浸は、同一の装置にて連続的に行うことが好ましい。この場合には、含浸工程を簡略化することができる。また、これらの含浸を圧力容器内で行う場合には、上述の方法により上記第 1 の気体を上記高分子材料に含浸させた後、圧力容器内が第 2 の含浸工程において好ましい温度となるまで圧力容器をさらに加熱して、上記第 2 の気体を上記高分子材料にさらに含浸させてもよい。

【 0 0 4 0 】

( 冷却工程 )

本発明の高分子成形品の製造方法では、好ましくは、上記含浸工程の後に、得られた高分子成形品を冷却する。これにより、上記含浸工程において可塑化された上記非晶部分の結晶化が促される。従って、上記高分子成形品の結晶化度が高められ、融点が上昇する。

【 0 0 4 1 】

得られた高分子成形品の冷却は、減圧を行わずに行うことが好ましく、上記含浸工程における圧力を維持した状態で行うことが好ましい。冷却工程を行う前に上記装置内を減圧すると、得られた高分子成形品が発泡することがある。

【 0 0 4 2 】

なお、冷却方法及び冷却温度は、結晶化が促される方法及び温度である限りにおいて、特に限定されない。上記冷却は、例えば、放冷により室温にまで冷却することができる。

【 0 0 4 3 】

また、上記冷却は、上記高分子成形品の結晶化温度範囲まで冷却し、上記結晶化温度範囲の温度において一定時間維持した後に、室温にまで冷却してもよい。この場合には、上記高分子成形品の結晶化度をさらに高めることができ、融点をより一層高めることができる。上記温度に維持する時間は、30 分以上が好ましい。

【 0 0 4 4 】

なお、上記結晶化温度範囲とは、示差走査熱量分析 ( D S C ) により計測される D S C チャートにおいて、D S C 曲線がベースラインから離れる際の温度から、D S C 曲線が再度ベースラインに戻る際までの温度範囲をいう。上記温度は、上記高分子成形体の結晶化温度範囲における D S C 曲線におけるピーク頂点の温度  $\pm 10$  の範囲が好ましい。

【 0 0 4 5 】

本発明の高分子成形品は、上述の本発明の高分子成形品の製造方法により得られるため、結晶化度が高められている。そのため、本発明の高分子成形品は、融点及び弾性率が高められている。

10

20

30

40

50

## 【0046】

上記高分子成形品の融点は、上記高分子成形品を構成する高分子材料の種類にもよるが、気体を含浸させる前の高分子材料の融点より10以上高められていることが好ましく、気体を含浸していない高分子材料の融点より10以上高められていることが好ましい。例えば、上記高分子成形品がポリプロピレンを主材料とする成形品である場合には、上記高分子成形品の融点は、好ましくは173以上であり、より好ましくは175以上である。

## 【0047】

上記高分子成形品の弾性率は、上記高分子成形品を構成する高分子材料の種類にもよるが、気体を含浸させる前の高分子材料の弾性率より0.5GPa以上高められていることが好ましく、気体を含浸していない高分子材料の弾性率より0.5GPa以上高められていることが好ましい。例えば、上記高分子成形品がポリプロピレンを主材料とする成形品である場合には、上記高分子成形品の弾性率は、好ましくは2GPa以上であり、より好ましくは2.5GPa以上であり、さらに好ましくは3GPa以上である。

10

## 【0048】

また、本発明の製造方法では、上述のように、上記第1の気体を上記高分子材料の全方位より上記高分子材料に含浸させることが好ましい。この場合には、本発明の高分子成形品は、特定の方向における弾性率のみが高められるのではなく、上記高分子成形品の全ての方向において弾性率が高められる。すなわち、本発明の高分子成形品では、等方性の弾性率がより一層高められる。

20

## 【0049】

以下、本発明の具体的な実施例及び比較例を挙げることにより、本発明を明らかにする。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

## 【0050】

## (実施例1)

まず、ポリプロピレン樹脂射出成形体(日本ポリプロ社製、ポリプロピレン樹脂グレードMA3H、融点170、DSC曲線におけるピーク頂点の温度125)を常温、常圧で压力容器に封入して、压力容器内を真空ポンプで1時間減圧した。次に、压力容器内が145となるまで压力容器を加熱した。続いて、炭酸ガスを压力容器に封入して压力容器内を14MPaとして、3時間にわたって温度及び圧力を維持した。

30

## 【0051】

次に、压力容器を0.5/分の速度で常温にまで冷却した。続いて、炭酸ガスをリークさせて、压力容器内を常圧に戻した。その後、压力容器より高分子成形品を取り出して、高分子成形品を得た。

## 【0052】

## (実施例2)

加熱温度を150としたこと以外は、実施例1と同様にして、高分子成形品を得た。

## 【0053】

## (実施例3)

加熱温度を150とし、压力容器内を3.4MPaとしたこと以外は、実施例1と同様にして、高分子成形品を得た。

40

## 【0054】

## (実施例4)

加熱温度を150とし、压力容器内を1.4MPaとしたこと以外は、実施例1と同様にして、高分子成形品を得た。

## 【0055】

## (実施例5)

压力容器を温度150及び圧力14MPaの状態において3時間維持した工程までについては、実施例2と同様の方法により実施した。

## 【0056】

50

次に、圧力容器を 0.5 / 分の速度で 120 にまで冷却した後、120 の状態において 3 時間維持した。その後、圧力容器を 0.5 / 分の速度で常温にまで冷却した。続いて、炭酸ガスをリークさせて、圧力容器内を常圧に戻した。その後、圧力容器より高分子成形品を取り出して、高分子成形品を得た。

【0057】

(比較例 1)

実施例 1 に用いた上記ポリプロピレン樹脂射出成形体について、比較例 1 とした。

【0058】

(比較例 2)

加熱温度を 140 としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、高分子成形品を得た。

10

【0059】

(比較例 3)

加熱温度を 155 とし、圧力容器内を 6 MPa としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、高分子成形品を得た。

【0060】

〔実施例及び比較例の評価〕

1) 結晶化度及び融点

比較例 1 のポリプロピレン樹脂射出成形体及び実施例 1 ~ 5 及び比較例 2, 3 により得られた高分子成形品の結晶化度及び融点を、JIS K 7122 に準拠して測定した。具体的には、上記高分子成形品または上記ポリプロピレン樹脂射出成形体を、熱流束示差走査熱量測定装置 (エスアイアイナテクノロジー社製「DSC6220」) の容器に入れ、上記装置により 200 まで加熱し、DSC (示差走査熱量分析) による測定を行った。

20

【0061】

上記高分子成形品または上記ポリプロピレン樹脂射出成形体の結晶化度を、上記測定により得られた DSC 曲線のピーク面積を求め、209 mJ / mg で除し、100 を乗することにより算出した。また、上記 DSC 曲線に示された融解ピークより融解点を求め、上記高分子成形品または上記ポリプロピレン樹脂射出成形体の融点とした。

【0062】

このようにして算出された上記高分子成形品及び上記ポリプロピレン樹脂射出成形体の結晶化度及び融点を、下記の表 1 に示す。

30

【0063】

2) 弾性率

実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 3 により得られた高分子成形品及び上記ポリプロピレン樹脂射出成形体の弾性率を、以下のようにして測定した。測定装置としてアイティー計測制御株式会社製 DVA-200 を用い、以下の測定条件において動的粘弾性を測定し、25 における貯蔵弾性率を読み取った。

【0064】

測定条件測定モード：引っ張り

測定温度範囲：25 ~ 200

昇温速度：5 / 分

周波数：10 Hz

40

【0065】

このようにして読み取られた上記高分子成形品及び上記ポリプロピレン樹脂射出成形体の弾性率を、下記の表 1 に示す。なお、比較例 3 により得られた高分子成形品については、形状が大きく変化していたため、弾性率を測定することができなかった。

【0066】

3) 形状変化

実施例 1 ~ 5 及び比較例 2, 3 により得られた高分子成形品を目視確認することにより、形状変化が見られたかどうかを確認した。結果を下記の表 1 に示す。

50



【 0 0 6 7 】

【表 1】

	結晶化度(%)	融点(°C)	弾性率(GPa)	形状変化
実施例1	65	176.2	3.6	なし
実施例2	65	179.9	4.1	なし
実施例3	64	180.5	3.7	なし
実施例4	55	173.3	2.5	なし
実施例5	64	182.6	3.7	なし
比較例1	47	167.7	1.7	-
比較例2	61	170.9	2.1	なし
比較例3	56	170.5	測定不可	あり

10

【 0 0 6 8 】

表 1 から明らかなように、本発明に従う実施例 1 ～ 5 の高分子成形品は、比較例 1 のポリプロピレン樹脂射出成形体及び比較例 2 , 3 の高分子成形品と比較して、結晶化度、融点及び弾性率が大きく改善されていることがわかる。これは、上記ポリプロピレン樹脂射出成形体の融点を  $T_m$  としたとき、 $(T_m - 30)$  を超え、 $(T_m - 15)$  未満の温度において炭酸ガスを含浸させたことによる。それによって、ポリプロピレン樹脂射出成形体の非晶部分が効果的に可塑化及び結晶化されたと考えられる。

【 0 0 6 9 】

また、本発明に従う実施例 1 ～ 5 の高分子成形品においては、成形体の形状変化は見られていない。これは、上記ポリプロピレン樹脂射出成形体の融点 - 15 未満において処理したことによるものと考えられる。

20

【 0 0 7 0 】

( 実施例 6 )

まず、ポリプロピレン樹脂射出成形体 ( 日本ポリプロ社製ポリプロピレン樹脂グレード M A 3 H、融点 167 ) を常温、常圧で圧力容器に封入して、圧力容器内を真空ポンプで 1 時間減圧した。次に、圧力容器内が 145 となるまで圧力容器を加熱した ( 第 1 次加熱 )。続いて、炭酸ガスを圧力容器に封入して圧力容器内を 14 MPa として、3 時間にわたって温度及び圧力を維持した。さらに、圧力容器内が 155 となるまで圧力容器を加熱した ( 第 2 次加熱 )。続いて、2 時間にわたり温度及び圧力を維持した。その後、圧力容器を 0.5 / 分の速度で常温にまで冷却した。続いて、炭酸ガスをリークさせて、圧力容器内を常圧に戻した。その後、圧力容器より高分子成形品を取り出して、高分子成形品を得た。

30

【 0 0 7 1 】

( 実施例 7 )

第 1 次加熱温度を 145 、第 2 次加熱温度を 153 としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、高分子成形品を得た。

【 0 0 7 2 】

( 実施例 8 )

第 1 次加熱温度を 145 、第 2 次加熱温度を 153 及び第 2 次加熱時の圧力を 3.8 MPa としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、高分子成形品を得た。

40

【 0 0 7 3 】

( 比較例 4 )

第 1 次加熱温度を 140 、第 2 次加熱温度を 140 としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、高分子成形品を得た。

【 0 0 7 4 】

( 比較例 5 )

第 1 次加熱温度を 160 、第 2 次加熱温度を 165 としたこと以外は、実施例 1 と同様にして、高分子成形品を得た。

【 0 0 7 5 】

50

〔実施例及び比較例の評価〕

比較例 1 のポリプロピレン樹脂射出成形体及び実施例 6 ～ 8 及び比較例 4 , 5 により得られた高分子成形品の結晶化度及び融点を、J I S K 7 1 2 2 に準拠して測定した。具体的には、上記高分子成形品または上記ポリプロピレン樹脂射出成形体を、熱流束示差走査熱量測定装置（エスアイアイナテクノロジー社製「D S C 6 2 2 0」）の容器に入れ、上記装置により 2 0 0 まで加熱し、D S C（示差走査熱量分析）による測定を行った。

【 0 0 7 6 】

上記高分子成形品または上記ポリプロピレン樹脂射出成形体の結晶化度を、上記測定により得られた D S C 曲線のピーク面積を求め、 $209 \text{ mJ/mg}$  で除し、1 0 0 を乗することにより算出した。また、上記 D S C 曲線に示された融解ピークより融解点を求め、上記高分子成形品または上記ポリプロピレン樹脂射出成形体の融点とした。

【 0 0 7 7 】

このようにして算出された上記高分子成形品及び上記ポリプロピレン樹脂射出成形体の結晶化度及び融点を、下記の表 2 に示す。

【 0 0 7 8 】

【表 2】

	結晶化度(%)	融点(°C)
実施例6	64	182.6
実施例7	64	180.5
実施例8	62.2	180
比較例1	47	167.7
比較例4	60	172.4
比較例5	58	170.5

【 0 0 7 9 】

表 2 から明らかなように、本発明に従う実施例 6 ～ 8 の高分子成形品は、比較例 1 の上記ポリプロピレン樹脂射出成形体及び比較例 4 , 5 の高分子成形品と比較して、融点がより一層改善されていることがわかる。これは、上記ポリプロピレン樹脂射出成形体の融点を  $T_m$  としたとき、 $(T_m - 30)$  を超え、 $(T_m - 15)$  未満の第 1 次加熱温度において炭酸ガスを含浸させた後、第 1 次加熱温度より 5 以上高く、 $(T_m - 10)$  以下の第 2 次加熱温度において炭酸ガスをさらに含浸させたことによる。それによって、ポリプロピレン樹脂射出成形体の非晶部分がより一層効果的に可塑化及び結晶化されたと考えられる。

---

フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 特願2011-163017(P2011-163017)  
(32)優先日 平成23年7月26日(2011.7.26)  
(33)優先権主張国 日本国(JP)  
(31)優先権主張番号 特願2011-164423(P2011-164423)  
(32)優先日 平成23年7月27日(2011.7.27)  
(33)優先権主張国 日本国(JP)

## 早期審査対象出願

- (56)参考文献 特開平7 - 300530 ( J P , A )  
特開昭62 - 256803 ( J P , A )  
特開2008 - 37102 ( J P , A )  
特表2009 - 504897 ( J P , A )  
特開2000 - 128993 ( J P , A )  
特表平4 - 502024 ( J P , A )  
特開昭61 - 246230 ( J P , A )

## (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08J 7/00-02,7/12-18  
C08J 3/00-28  
B29C 71/00-04