(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
2012 年 4 月 5 日(05.04.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/043060 A1

(51) 国際特許分類:
B29C 43/10 (2006.01) *B29C 45/57* (2006.01)
B29C 43/52 (2006.01) *B29C 71/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/067868

(22) 国際出願日: 2011 年 8 月 4 日(04.08.2011)

(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 2010-222177 2010 年 9 月 30 日(30.09.2010) JP
特願 2010-231751 2010 年 10 月 14 日(14.10.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田畑 博則(TABATA, Hironori) [JP/JP]; 〒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). 中壽賀 章(NAKASUGA, Akira) [JP/JP]; 〒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). 淺井 法廣(ASAI, Norihiro) [JP/JP]; 〒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).

(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ＦＮ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, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, 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.

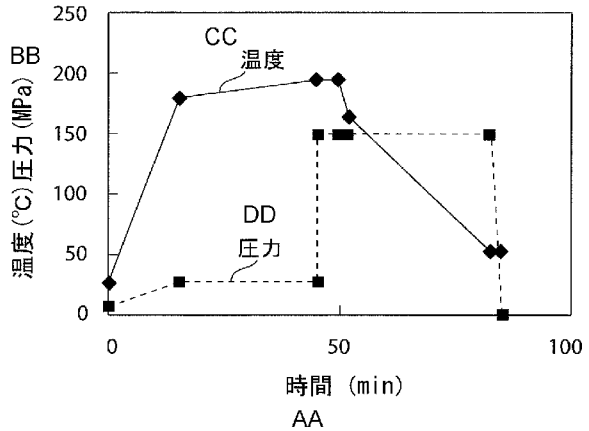
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) **Title**: HIGH-POLYMER MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 高分子材料及びその製造方法

[図1]



AA Time (min)
BB Temperature (°C); Pressure (MPa)
CC Temperature
DD Pressure

(57) **Abstract**: Provided are a high-polymer material and a method for producing a high-polymer material having high heat resistance, a high degree of isotropy in resin properties, and small variations in resin properties, because of the high degree of crystallinity, small variations in the degree of crystallinity, and the three-dimensionally isotropic crystallinity of the high-polymer material. Disclosed is a method for producing a high-polymer material by maintaining or raising the pressure during cooling, the method involving: a step of preparing a thermoplastic resin melt by heating a thermoplastic resin to a temperature higher than or equal to the melting point found from the melting peak measured by DSC; a step of applying a pressure higher than the atmospheric pressure to the thermoplastic resin melt; a step of starting cooling while subjecting said thermoplastic resin melt to pressures higher than the atmospheric pressure; and a step of releasing the pressure after cooling to a cooling end temperature that is below the upper-limit temperature of the crystallization temperature range. Also disclosed is a high-polymer material produced by the aforementioned method.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/043060 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

結晶化度が高く、結晶化度のばらつきが小さく、３次元的に等方的な結晶性を備えているため、耐熱性が高く、樹脂物性の等方性が高く、樹脂物性のばらつきが小さい高分子材料の製造方法及び高分子材料を提供する。　熱可塑性樹脂をＤＳＣで測定された融解ピークから求められる融点以上に加熱し、熱可塑性樹脂融液とする工程と、熱可塑性樹脂融液に大気圧よりも高い圧力を加える工程と、前記熱可塑樹脂溶液に大気圧よりも高い圧力を加えた状態で冷却を開始する工程と、結晶化温度範囲上限温度より低い冷却終了温度に冷却した後に脱圧する工程とを備え、冷却中に圧力を維持、または高くする高分子材料の製造方法、及び上記製造方法により得られる高分子材料。

明　細　書

発明の名称 ： 高分子材料及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性樹脂からなる高分子材料及びその製造方法に関し、より詳細には、３次元的に等方性を有する結晶構造を備え、結晶化度の高い高分子材料及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、ポリプロピレンやポリエチレンは安価であるが、耐熱性が低い。従って、優れた耐熱性が求められる用途、例えば電子部品や電気機器の材料への応用への限界があった。そこで、ポリプロピレンなどのポリオレフィンやポリ塩化ビニルなどの熱可塑性樹脂の機械的強度や耐熱性を高めるために、結晶性を高めることが試みられている。例えば、熱可塑性樹脂の融液を得た後、該熱可塑性樹脂をゆっくりと冷却する方法が知られている。しかしながら、このような方法では、結晶化度を十分に高めることができないという問題があった。

[0003] 下記の特許文献１には、より一層結晶化度を高めることが可能な高分子配向結晶体の生産方法が開示されている。特許文献１では、ポリプロピレン融液などの高分子融液を、臨界伸長歪み速度以上の歪み速度で伸長し、高分子融液を配向融液状態とする。次に、高分子融液の配向融液状態を維持する冷却結晶化する。それによって、結晶化度が高められたシート状の高分子配向結晶体を得ることができるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：ＷＯ２００７／０２６８３２Ａ１

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献１では、上記生産方法により高分子配向結晶体の結晶化度を高め

ることができるとされている。しかしながら、配向融液状態とするため、得られる高分子配向結晶体は、結晶性において異方性を有するものであった。従って、３次元的等方性を有する高い結晶度の高分子材料を得ることはできなかった。

[0006] 加えて、特許文献１に記載の生産方法では、シート状や薄肉状の形態の高分子配向結晶体を得ることが記載されているが、特許文献１に記載の生産方法では、厚肉の成形体や３次元的に複雑な形状の成形体を得ることは困難である。

[0007] また、特許文献１では、上記のように３次元的等方性を有する高い結晶度を得ることができなかったため、機械的強度等の樹脂物性の等方性を高めることができなかった。同様の理由で、様々な形状の高分子材料において融点を高め、耐熱性を高めることも困難であった。

[0008] 本発明の目的は、結晶化度が高く、結晶化度のばらつきが小さく、３次元的に等方的な結晶性を備えているため、耐熱性が高く、樹脂物性の等方性が高く、樹脂物性のばらつきが小さい高分子材料の製造方法及び高分子材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明に係る高分子材料の製造方法は、熱可塑性樹脂をＤＳＣで測定された融解ピークから求められる融点以上に加熱し、熱可塑性樹脂融液とする工程と、熱可塑性樹脂融液に大気圧よりも高い圧力を加える工程と、前記熱可塑樹脂溶液に大気圧よりも高い圧力を加えた状態で冷却を開始する工程と、結晶化温度範囲上限温度より低い冷却終了温度に冷却した後に、脱圧する工程とを備え、冷却に際し、冷却開始から少なくとも前記冷却終了温度に至るまで前記大気圧よりも高い前記圧力を維持または該圧力よりも圧力を高める。

[0010] なお、本発明において結晶化温度範囲とは、示差走査熱量分析（ＤＳＣ）により計測されるＤＳＣチャートにおいて、ＤＳＣ曲線がベースラインから離れる際の温度から、ＤＳＣ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。上記結晶化温度範囲内の最も高い温度を結晶化温度範囲上限温度とし、上記結晶化温度範囲内の最も低い温度を結晶化温度範囲下限温度とする。

[0011] 本発明の高分子材料の製造方法のある特定の局面では、前記冷却終了温度が、結晶化温度範囲下限温度以下の温度である。この場合には、得られる高分子材料の結晶性をより一層高めることができる。従って、得られる高分子材料の融点及び耐熱性をより一層高めることができる。

[0012] 本発明の高分子材料の製造方法のある特定の局面では、前記冷却開始から前記冷却終了温度に至るまでの冷却工程において圧力を高める。この場合には、結晶密度がより高くなるため、より一層結晶化度の高い高分子材料を得ることができる。従って、得られる高分子材料の耐熱性をより一層高めることができる。

[0013] 本発明に係る高分子材料の製造方法のさらに他の特定の局面では、前記熱可塑性樹脂融液に圧力を加えるに際し、静水圧を与える。この場合には、熱可塑樹脂融液に等方的に圧力を確実に加えることができる。そのため、得られる高分子材料の耐熱性をより確実に高めること及び樹脂物性の等方性をより確実に高めることができる。しかも、目的とする高分子材料の形状についても限定されない。すなわち、様々な形状を有する高分子材料を容易に得ることができる。

[0014] 本発明に係る高分子材料の製造方法では、好ましくは、熱可塑性樹脂としてポリオレフィンが用いられる。汎用性の高いポリオレフィンを用いることにより、安価でありながら、結晶化度の高い高分子材料を得ることができる。従って、耐熱性の高い高分子材料を安価に得ることができる。

[0015] 本発明に係る高分子材料は、本発明の高分子材料の製造方法に従って得られたものであり、結晶化度が５０％以上であり、樹脂物性が等方性を有する。好ましくは、結晶化度のばらつきは、結晶化度の最大値が最小値の１．５倍以内であり、より好ましくとは１．２倍である。その場合には、機械的強度や耐熱性等の樹脂物性のばらつきを効果的に小さくすることができる。

[0016] 本発明に係る高分子材料の他の特定の局面では、本発明に係る高分子材料は、本発明の高分子材料の製造方法に従って得られたものであり、元の熱可塑性樹脂の前記融点をＴｍ０とし、得られた高分子材料のＤＳＣで測定された融解ピークから求められた融点をＴｍとしたとき、ＴｍがＴｍ０よりも１０℃～２０℃高い。

発明の効果

[0017] 本発明に係る高分子材料の製造方法によれば、高分子融液に大気圧より高い圧力を加えた状態において冷却するため、冷却に伴って、融液状態から熱可塑性樹脂の分子運動が規制される状態に移行し始めたとしても、その状態で上記加圧力が作用する。従って、上記圧力を加えた状態において高分子融液を結晶化温度範囲上限温度より低い冷却終了温度に冷却することにより、３次元的に等方性を有する結晶構造が形成される。さらに、上記結晶構造を有する高分子材料において、結晶化度のばらつきを小さくすることができる。加えて、上記圧力が加えられた状態で結晶化が開始し、進行するため、得られる高分子材料の結晶化度を高めることができる

[0018] 上記のように、本発明の製造方法により得られる高分子材料は３次元的に等方性を有する結晶構造を備えており、さらに結晶化度が高められているため、融点を高めることができる。従って、上記高分子材料の耐熱性を高めることができる。

[0019] 加えて、上記高分子材料が３次元的に等方性を有する結晶構造を備えているため、上記高分子材料の機械的強度や耐熱性等の樹脂物性の等方性を高めることができる。さらに、上記高分子材料の結晶化度のばらつきが小さいため、樹脂物性のばらつきを小さくすることができる。

[0020] 上記製造方法により得られた本発明の高分子材料は、結晶化度が高められ、結晶化度のばらつきが小さくなっており、３次元的に等方的な結晶性を有しているため、結晶化度が５０％以上であり、樹脂物性が等方性を有する高分子材料を提供することができる。加えて、融点が元の熱可塑性樹脂の前記融点よりも１０℃～２０℃高い高分子材料を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図１は、実施例１における加熱及び加圧プロファイルを示す図である。

[図2]図２は、実施例２における加熱及び加圧プロファイルを示す図である。

[図3]図３は、実施例３における加熱及び加圧プロファイルを示す図である。

[図4]図４は、実施例４における加熱及び加圧プロファイルを示す図である。

[図5]図５は、実施例５における加熱及び加圧プロファイルを示す図である。

[図6]図６は、比較例１における加熱及び加圧プロファイルを示す図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の詳細を説明する。

[0023] 本発明に係る高分子材料の製造方法では、熱可塑性樹脂を融点Ｔｍ０以上に加熱する。使用する熱可塑性樹脂としては、特に限定されず、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレンーαーオレイ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。好ましくは、安価であり、容易に入手し得るので、ポリプロピレンなどのポリオレフィンを好適に用いることができる。また、透明樹脂の結晶化度を向上させることにより、屈折率を向上させ、光学レンズ等の光学用途に好適に用いることができる。

[0024] 用意する熱可塑性樹脂の形状は特に限定されない。もっとも、最終的に得られる高分子材料の形状に応じた熱可塑性樹脂成形体を用いることが望ましい。すなわち、熱可塑性樹脂成形体を融点Ｔｍ０以上に加熱し熱可塑性樹脂融液とされたとしても、直ちに加圧下で冷却することにより、元の熱可塑性樹脂成形体と同様の形状を有する高分子材料を得ることができる。従って、好ましくは、上記熱可塑性樹脂成形体を融点Ｔｍ０以上に加熱し熱可塑性樹脂融液とした場合に、当初の熱可塑性樹脂成形体の外形を維持する容器内に熱可塑性樹脂成形体を配置しておくことが望ましい。それによって、加圧下で冷却した後に、元の熱可塑性樹脂成形体と同様の形状を有する高分子材料を得ることができる。

[0025] 上記熱可塑性樹脂を加熱する方法については、特に限定されず、高周波誘導加熱、オーブン、ヒーター等を用いる方法などを用いることができる。もっとも、後述する加圧工程を実施する必要があるため、加圧し得る容器や装置内において加熱し得る方法が用いられる。

上記熱可塑性樹脂の融点Ｔｍ０は、ＤＳＣ（示差走査熱量分析）により測定された融解ピークにより求められた融解点である。

[0026] 本発明に係る高分子材料の製造方法では、上記のように熱可塑性樹脂を融点以上に加熱し、大気圧より高い圧力を熱可塑性樹脂融液に加え、圧力を加えた状態で熱可塑性樹脂融液を冷却する。この加圧は、熱可塑性樹脂を加熱する段階から行ってもよく、あるいは熱可塑性樹脂が融点以上に加熱され、熱可塑性樹脂融液となった時点以降に加圧してもよい。いずれにしても、熱可塑性樹脂融液を冷却開始する時点で、熱可塑性樹脂融液が大気圧以上に加圧されていることが必要である。そして、加圧状態のまま冷却工程を実施することが必要である。

[0027] 上記冷却工程において熱可塑樹脂融液に加えられる上記圧力は、少なくとも結晶化温度範囲上限温度より低い冷却終了温度に至るまで、大気圧よりも高い上記圧力を維持してもよい。その場合には、圧力を変化させる必要がないため、操作の簡略化を図ることができる。

なお、本発明において結晶化温度範囲とは、示唆操作熱量測定（ＤＳＣ）により計測されるＤＳＣチャートにおいて、ＤＳＣ曲線がベースラインから離れる際の温度から、ＤＳＣ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。上記結晶化温度範囲内の最も高い温度を結晶化温度範囲上限温度とし、上記結晶化温度範囲内の最も低い温度を結晶化温度範囲下限温度とする。

[0028] 他方、冷却開始から上記冷却終了温度に至るまでの冷却工程において、上記圧力をさらに高めてもよい。その場合には、得られる高分子材料における結晶密度がより高くなるため、より一層結晶化度の高い高分子材料を得ることができる。そのため、得られる高分子材料の融点をより一層高めることが

できる。従って、耐熱性をさらに高めることができる。

[0029] 本発明の高分子材料の製造方法では、熱可塑樹脂融液に大気圧よりも高い圧力を加えた状態で冷却を開始する。この場合には、冷却開始前に上記大気圧よりも高い圧力を加えていてもよく、冷却開始時に大気圧より高い圧力を加えていてもよい。

[0030] 融液状態の上記熱可塑性樹脂融液中では、熱可塑性樹脂の分子は自由に運動することができる。ところが、上記熱可塑性樹脂融液を加圧すると、圧力により上記熱可塑性樹脂の自由な分子運動が規制される。ここで、上記熱可塑性樹脂融液を加圧した状態のまま冷却すると、上記熱可塑性樹脂の分子運動が規制されたまま、上記熱可塑性樹脂融液は融液状態から固体状態に移行する。そのため、上記熱可塑性樹脂融液が固体状態に移行する際に、３次元的に等方的な結晶化が進行する。

[0031] 本発明では、分子が自由に運動できる状態から自由に運動することができない状態に移行する間、上記加圧状態を維持することが必要である。それによって、熱可塑性樹脂の分子運動が規制されたまま冷却が進行し、３次元的に等方的に結晶化が進行する。従って、３次元的に等方性を有する結晶構造を有する高分子材料を得ることができる。それによって、得られる高分子材料の融点及び耐熱性を高めることができる。加えて、得られる高分子材料の樹脂物性の等方性を高めることができる。さらに、結晶化度のばらつきも小さくすることもできるため、得られる高分子材料の樹脂物性のばらつきを小さくすることができる。なお、本発明において、樹脂物性とは、該樹脂が有する機械的強度、耐熱性及び屈折率等の物性をいう。

[0032] 加えて、上記のように分子運動が規制されたまま冷却が進行するため、得られる高分子材料の結晶化度が高められる。それによって、得られた高分子材料の融点は元の熱可塑性樹脂の融点よりも高くなる。従って、耐熱性に優れた高分子材料を得ることができる。

[0033] なお、好ましくは、上記冷却終了温度に至るまで、大気圧よりも高い加圧状態とすることが望ましい。その場合には、得られる高分子材料の結晶化度

をより一層高めることができる。従って、得られる高分子材料の耐熱性をさらに高めることができる。

[0034] 上記加圧に必要な圧力は、大気圧以上である限り、特に限定されない。上記圧力は、好ましくは、１ＭＰａ以上、より好ましくは１０ＭＰａ以上である。上記圧力を１ＭＰａ以上、より好ましくは１０ＭＰａ以上とした場合には、３次元的等方性の結晶構造を確実に得ることができ、かつ結晶化度をより一層効果的に高めることができる。それによって、得られる高分子材料の融点及び耐熱性を効果的に高めることができる。加えて、樹脂物性の等方性をより一層高めることができる。

[0035] なお、上記加圧に際しての圧力の上限は、３次元的に等方性の結晶構造が得られる限りにおいて、特に限定されない。もっとも、上記圧力が高すぎると、上記加圧に際して使用する設備が大きくなり、上記設備にかかるコストが高くなることがある。そのため、上記圧力の上限は、２００ＭＰａ以下であることが望ましい。

[0036] 上記冷却工程中において、上記圧力をさらに高める場合に必要な増圧量は、特に限定されないが、５～５０ＭＰａ以上とすることが望ましい。この範囲内で増圧することにより、結晶化度をさらに高めることができ、さらに結晶化度のばらつきもさらに小さくすることができる。それによって、得られる高分子材料の耐熱性をより一層高めることができ、樹脂物性のばらつきも小さくすることができる。

[0037] 上記加圧方法は特に限定されず、例えば、種々の圧力媒体中に熱可塑性樹脂を挿入し、ポンプなどの加圧源で圧力媒体に圧力を加える方法を用いることができる。このような圧力媒体としては、水、オイルなどを用いることができる。また、上記圧力媒体としてガスを用いてもよい。もっとも、ガスを上記圧力媒体として用いて上記熱可塑性樹脂を加圧する場合には、上記熱可塑性樹脂に含浸しないガスを用いることが望ましい。それによって、得られる高分子材料の密度の低下を抑制することができる。

[0038] 上記加圧方法としては、静水圧を用いることが好ましい。静水圧を用いた

場合、熱可塑性樹脂周囲から均一にすなわち等方的に圧力を加えることができる。従って、結晶性の等方性をより一層高めることができる。さらに、上記熱可塑性樹脂の形状についてもシート状に限定されず、厚肉成形体や複雑な形状の熱可塑性樹脂を用いることができる。従って、様々な形状の高分子材料を容易に得ることができる。

[0039] 上記加圧時間は、冷却速度並びに上記熱可塑性樹脂の融点及び上記結晶化温度範囲によって異なる。例えば、上記熱可塑性樹脂がポリプロピレンの場合には、上記加圧時間は冷却開始から１０秒以上が好ましく、より好ましくは６０秒以上である。

[0040] 本発明の高分子材料の製造方法では、結晶化温度範囲上限温度より低い温度に冷却することにより、上記のように分子運動が規制されている状態で結晶化が進行する。従って、上記冷却により、結晶化度の高い高分子材料を得ることができる。そのため、本発明の高分子材料の製造方法では、上記結晶化温度範囲上限温度より低い冷却終了温度において脱圧する。脱圧は、静水圧などの圧力を解除することにより行い得る。

[0041] このようにして、本発明の高分子材料の製造方法によれば、結晶化度が高く、しかも結晶性が３次元的に等方性である高分子材料を得ることができる。従って、得られる高分子材料の融点及び耐熱性が高められ、さらに樹脂物性の等方性が高められる。上記高分子材料は結晶化度のばらつきも小さいため、樹脂物性のばらつきも小さくなる。

[0042] 上記冷却終了温度は、上記結晶化温度範囲上限温度より低い温度である限り、特に限定されない。もっとも、上記冷却終了温度は、上記結晶化温度範囲下限温度以下の温度が好ましい。その場合には、得られる高分子材料の結晶性をより一層高めることができる。従って、得られる高分子材料の融点及び耐熱性をより一層高めることができる。

[0043] 本発明の高分子材料は、本発明の製造方法により得られたものであり、結晶化度が５０％以上であり、樹脂物性が３次元的に等方性を有する。樹脂物性が３次元的に等方性を有するとは、結晶化度が高くなることにより生じる

樹脂の物性が３次元的に等方性を有することを意味する。例えば、機械的強度や耐熱性等の樹脂物性が、３次元的に等方性を有することを意味する。

[0044] 結晶化度のばらつきは、上記結晶化度の最大値が最小値の１．５倍以内であることが好ましく、より好ましくとは１．２倍である。この場合には、機械的強度や耐熱性等の樹脂物性のばらつきの少ない高分子材料を提供することができる。

[0045] 結晶化度のばらつきについては、後述の実施例の項で述べるように、サンプルとして用意した高分子材料と複数の点での結晶化度を測定することにより、複数の点における結晶化度に基づき、結晶化度のばらつきを評価することができる。

[0046] 本発明の高分子材料は、前述したように、結晶化度が５０％以上と高く、しかも３次元的に等方性の結晶性を有する。従って、ポリプロピレンなどの熱可塑性樹脂からなる高分子材料において、樹脂物性の等方性を高めることができる。また、結晶化度が高められるため、上記高分子材料の耐熱性も高めることができる。

[0047] また、本発明の高分子材料としては、本発明の製造方法により得られたものであり、元の熱可塑性樹脂の融点をＴｍ０とし、得られた高分子材料の融点をＴｍとしたとき、ＴｍがＴｍ０よりも１０℃～２０℃高い高分子材料も挙げられる。このように融点が元の熱可塑性樹脂に比べて１０～２０℃高い理由としては、前述の本発明の製造方法により、結晶化度が高められていることによる。すなわち、上記熱可塑樹脂融液が、圧力が加えられた状態において結晶化温度範囲上限温度より低い冷却終了温度に冷却されるため、前述したように得られる高分子材料の結晶化度が高められる。それによって、上記高分子材料の融点が高められるため、耐熱性に優れた高分子材料を得ることができる。しかも、前述したように、シート状や薄肉成形体に限らず、厚肉成形体や複雑な形状の成形体も得ることができる。

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、本発明をより詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施例に限定されない。

[0048] （実施例１）

ポリプロピレン（日本ポリプロ社製、ポリプロピレン樹脂グレードＭＡ３Ｈ、融点１６７℃、結晶化温度範囲８０℃～１５０℃）からなる８０ｍｍ×５ｍｍ×厚み１ｍｍの形状の射出成形体を用意した。このポリプロピレン樹脂射出成形を常温（２５．７℃）において、圧力容器に封入し、初期の圧力を静水圧で５ＭＰａとした。次に、上記圧力容器内に封入されたポリプロピレン樹脂射出成形体を圧力容器外に配置されたマントルヒーターによって、１８０℃の温度まで加熱した。上記加熱により、静水圧は２７ＭＰａとなった。しかる後、上記マントルヒーターによって、３０分間かけて１９０℃の温度まで加熱した。温度が１９０℃となった時点で、圧力を１５０ＭＰａに高め、５分間保持した。その後、冷却速度１０℃／分以上で圧力を１５０ＭＰａに維持したまま１６５℃の温度まで冷却した。続いて、圧力を１５０ＭＰａに維持したまま５５℃の温度まで冷却した。冷却後脱圧し、ポリプロピレン樹脂成形体を取り出して、ポリプロピレン樹脂成形体を得た。実施例１における上記加熱、加圧及び冷却工程の加熱及び加圧プロファイルを図１及び表１に示す。

[0049] [表1]

時間	温度	圧力
0	25.7	5
15	180	27
45	197	30
45	197	150
50	197	150
50.1	197	150
52	165	150
83	55	150
85	55	0

[0050] （実施例２）

冷却開始時の圧力を１６０ＭＰａに昇圧したことを除いては、実施例１と同様にして、ポリプロピレン樹脂成形体を加熱及び加圧並びに冷却して、ポリプロピレン樹脂成形体を得た。実施例２における上記加熱、加圧及び冷却工程の加熱及び加圧プロファイルを図２及び表２に示す。

[0051] [表2]

時間	温度	圧力
0	25.7	5
15	180	27
45	190	30
45	190	150
50	190	150
50.1	190	160
52	165	160
83	58	160
85	58	0

[0052] （実施例３）

圧力を１６０ＭＰａに維持したまま冷却速度１０℃／分以上で１１５℃の温度まで冷却したことを除いては、実施例２と同様にして、ポリプロピレン樹脂成形体を加熱及び加圧並びに冷却して、ポリプロピレン樹脂成形体を得た。実施例３における上記加熱、加圧及び冷却工程の加熱及び加圧プロファイルを図３及び表３に示す。

[0053]

[表3]

時間	温度	圧力
0	25.7	5
13	180	27
43	191	30
43	191	150
48	191	150
48.1	191	160
52	110	160
59	58	160
61	58	0

[0054] （実施例４）

ポリプロピレン（日本ポリプロ社製、ポリプロピレン樹脂グレードＭＡ３Ｈ、融点１６７℃、結晶化温度範囲８０℃～１５０℃）を切り出し、５０ｍｍ×５０ｍｍ×５０ｍｍの塊状試験片を得た。上記塊状試験片を、合成樹脂フィルムの内面にアルミが真空蒸着されてなる複合フィルムからなるサンプル袋に入れ、上記サンプル袋を常温（２５．７℃）において圧力容器に封入した。上記圧力容器内において、上記サンプル袋の周囲を圧力媒体としての水により満たした。上記サンプル袋は、周囲の圧力を内部の試験片に伝えつつ、水と試験片の接触を防止することができる。初期の圧力を静水圧で５ＭＰａとした。

[0055] 次に、上記圧力容器内に封入されたポリプロピレン樹脂射出成形体を圧力容器外に配置されたマントルヒーターによって、１８０℃の温度まで加熱した。上記加熱により、静水圧は２７ＭＰａに上昇した。しかる後、上記マントルヒーターによって、３０分間かけて１９０℃の温度まで加熱した。温度が１９０℃となった時点で、圧力を１５０ＭＰａに高め、５分間保持した。

[0056] その後、冷却速度１０℃／分以上で圧力を１５０ＭＰａに維持したまま５５℃の温度まで冷却した。冷却後脱圧し、上記サンプル袋を取り出し、室温まで冷却した。続いて、上述のように処理された試験片をサンプル袋から取り出して、ポリプロピレン樹脂成形体を得た。実施例４における上記加熱、加圧及び冷却工程の加熱及び加圧プロファイルを図４及び表４に示す。

[0057] [表4]

時間	温度	圧力
0	25.7	5
17	180	27
47	190	30
47	190	150
52	190	150
53	55	150
54	55	0
60	25	0

[0058] （実施例５）

実施例４と同様にして、塊状試験片の入ったサンプル袋を加熱及び加圧した。その後、冷却開始時に圧力を１７０ＭＰａにさらに昇圧し、圧力を１７０ＭＰａに維持したまま室温まで冷却した。続いて、上述のように処理された試験片をサンプル袋から取り出して、ポリプロピレン樹脂成形体を得た。実施例５における上記加熱、加圧及び冷却工程の加熱及び加圧プロファイルを図５及び表５に示す。

[0059]

[表5]

時間	温度	圧力
0	25.7	5
22	180	27
52	190	30
52	190	150
57	190	150
59	165	170
67	25	170
68	25	0

[0060] （比較例１）

ポリプロピレン（日本ポリプロ社製、ポリプロピレン樹脂グレードＭＡ３Ｈ、融点１６７℃、結晶化温度範囲８０℃～１５０℃）からなる８０ｍｍ×５ｍｍ×厚み１ｍｍの形状の射出成形体を用意した。この射出射出体を、比較例１のポリプロピレン樹脂成形体とした。

[0061] （比較例２）

ポリプロピレン（日本ポリプロ社製、ポリプロピレン樹脂グレードＭＡ３Ｈ、融点１６７℃、結晶化温度範囲８０℃～１５０℃）からなる８０ｍｍ×５ｍｍ×厚み１ｍｍの形状の射出成形体を用意した。このポリプロピレン樹脂射出成形を常温（２５．７℃）において、圧力容器に封入し、初期の圧力を静水圧で５ＭＰａとした。次に、上記圧力容器内に封入されたポリプロピレン樹脂射出成形体を圧力容器外に配置されたマントルヒーターによって加熱し、２０５℃の温度まで加熱した。上記加熱により、静水圧は２３ＭＰａとなった。しかる後、上記マントルヒーターによって、３０分間かけて２０９℃の温度まで加熱した。続いて、２０９℃の温度で１分間保持した。その

後、冷却速度１０℃／分以上で１６５℃の温度まで冷却した。続いて、冷却終了温度である５５℃にまで冷却した。冷却中には圧力を維持しておらず、冷却終了温度である５５℃における静水圧は１３ＭＰａであった。冷却後脱圧し、ポリプロピレン樹脂成形体を取り出して、ポリプロピレン樹脂成形体を得た。比較例２における上記加熱、加圧及び冷却工程の加熱及び加圧プロファイルを図６及び表６に示す。

[0062] [表6]

時間	温度	圧力
0	21.7	2
17	205	20
47	209	23
48	209	23
51	165	21
82	55	13
83	55	0

[0063] （比較例３）

実施例４において用意したものと同じポリプロピレンを射出成形し、５０ｍｍ×５０ｍｍ×５０ｍｍの塊状試験片を得た。この塊状試験片を、比較例３のポリプロピレン樹脂成形体とした。

[0064] （融点及び結晶化度の評価）

実施例１～５及び比較例１～３により得られたポリプロピレン樹脂成形体の結晶化度及び融点を、以下の要領で測定した。

[0065] （１）結晶化度

実施例１～５及び比較例１～３により得られたポリプロピレン樹脂成形体の結晶化度を、ＪＩＳ　Ｋ７１２２に準拠して測定した。結果を下記の表７

に示した。

[0066] 具体的には、試料を熱流束示差走査熱量測定装置の容器に入れ、高分子品を２００℃まで加熱し、ＤＳＣ曲線のピーク面積を求め、２０９ｍＪ／ｍｇで除し、１００を乗することにより結晶化度を算出した。結晶化度の測定装置としては、エスアイアイナノテクノロジー社製「ＤＳＣ６２２０」等を用いた。

[0067] （２）融点

実施例１～５及び比較例１～３により得られたポリプロピレン樹脂成形体の融点を、ＤＳＣの融解ピークを温度として求めることによって測定した。結果を下記の表７に示した。

ＤＳＣの融解ピーク測定装置としては、エスアイアイナノテクノロジー社製「ＤＳＣ６２２０」等を用いた。

[0068] [表7]

	結晶化度（%）	融点（℃）
実施例1	58	177.7
実施例2	58	178.7
実施例3	57	180.2
実施例4	60	178.7
実施例5	62	180.2
比較例1	47	167.7
比較例2	33	165.1
比較例3	47	167.7

[0069] 表７から明らかなように、実施例１～５により得られたポリプロピレン樹

脂成形体は、ポリプロピレンの射出成形のみによって得られた比較例１～３のポリプロピレン樹脂成形体と比較して、結晶化度が大幅に高められている。これは、実施例１～５のポリプロピレン樹脂成形体が、本発明の製造方法に従った加熱及び加圧プロファイルにより、上記射出成形体または上記塊状試験片を加熱、加圧及び冷却することにより得られたことによる。それによって、得られたポリプロピレン樹脂成形体の結晶化度が高められたと考えられる。

[0070] また、比較例１の元のポリプロピレン樹脂成形体の融点Ｔｍは１６７．７℃であるのに対し、比較例１では処理後のポリプロピレン樹脂成形体の融点は１６５．１℃とむしろ低くなった。これに対して、実施例１～５で処理したポリプロピレン樹脂成形体では、融点ＴｍがＴｍ０よりも１０℃以上高くなった。これは、上記のように、得られたポリプロピレン樹脂成形体の結晶化度が高められたことによる。

従って、本発明の製造方法に従うことにより、結晶化度及び耐熱性が高められたポリプロピレン樹脂射出成形体を提供し得ることがわかる。

[0071] （異方性の評価）

実施例４，５及び比較例３により得られたポリプロピレン樹脂成形体の結晶化度のばらつき及び機械的強度の異方性を、以下の要領で測定した。

[0072] （１）結晶化度のばらつき

実施例４，５及び比較例３により得られたポリプロピレン樹脂成形体において、３ｍｍ以上離れている任意の５点の結晶化度を前記結晶化度測定法で測定した。これにより、得られた結晶化度の最大値と最小値との比を求め、結晶化度のばらつきを示す指標とした。結果を表８に示した。

[0073] （２）機械的強度の異方性

実施例４，５及び比較例３により得られたポリプロピレン樹脂成形体から、互いに垂直な３方向に長軸を有する試験片を作成した。上記試験片を、２３℃で試験速度５０ｍｍ／分の条件により引張試験を行うことにより、引張弾性率を測定した。これにより、上記試験片の３方向の引張弾性率について

最大値と最小値の比を求め、機械的強度の異方性を示す指標とした。結果を表８に示した。

引張弾性率の測定装置としては、エー・アンド・ディ社製「テンシロン万能試験機　ＲＴＣシリーズ」を用いた。

[0074] [表8]

	結晶化度のばらつき（最大値/最小値）	機械的強度の異方性（最大値/最小値）
実施例４	1.2	1.2
実施例５	1.2	1.2
比較例３	2.5	2

[0075] 表８から明らかなように、実施例４及び５により得られたポリプロピレン樹脂成形体は、ポリプロピレンの射出成形のみによって得られた比較例３のポリプロピレン樹脂成形体と比較して、結晶化度のばらつきが極めて小さく、機械的強度の３次元的な異方性が極めて小さいことがわかる。これは、実施例４及び５のポリプロピレン樹脂成形体が、本発明の製造方法に従って上記塊状試験片を加熱、加圧及び冷却することにより得られたことによる。それによって、得られたポリプロピレン樹脂成形体の結晶化度が高められ、結晶化度のばらつきが小さくなっていると考えられる。さらに、上記製造方法によって、３次元的に等方性の結晶構造が得られたため、上記ポリプロピレン樹脂成形体の樹脂物性の等方性も高められたと考えられる。

請求の範囲

[請求項1] 熱可塑性樹脂をＤＳＣで測定された融解ピークから求められる融点以上に加熱し、熱可塑性樹脂融液とする工程と、

熱可塑性樹脂融液に大気圧よりも高い圧力を加える工程と、

前記熱可塑樹脂溶液に大気圧よりも高い圧力を加えた状態で冷却を開始する工程と、

結晶化温度範囲上限温度より低い冷却終了温度に冷却した後に、脱圧する工程とを備え、前記冷却に際し、冷却開始から少なくとも前記結晶化温度に至るまで前記大気圧よりも高い圧力に維持または該圧力より高い圧力とする、高分子材料の製造方法。

[請求項2] 前記冷却終了温度が、結晶化温度範囲下限温度以下の温度である、請求項１に記載の高分子材料の製造方法。

[請求項3] 前記冷却開始から前記冷却終了温度に至るまでの冷却工程において圧力を高める、請求項１または２に記載の高分子材料の製造方法。

[請求項4] 前記熱可塑樹脂融液に圧力を加えるに際し、静水圧を与える、請求項１～３のいずれか１項に記載の高分子材料の製造方法。

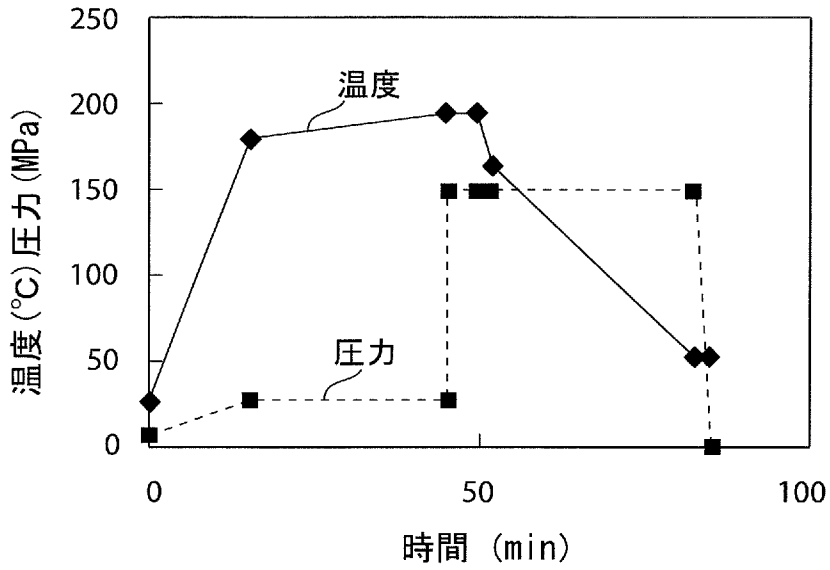
[請求項5] 前記熱可塑性樹脂としてポリオレフィンを用いる、請求項１～４のいずれか１項に記載の高分子材料の製造方法。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか１項に記載の高分子材料の製造方法により得られた高分子材料であって、結晶化度が５０％以上であり、樹脂物性が等方性を有する、高分子材料。

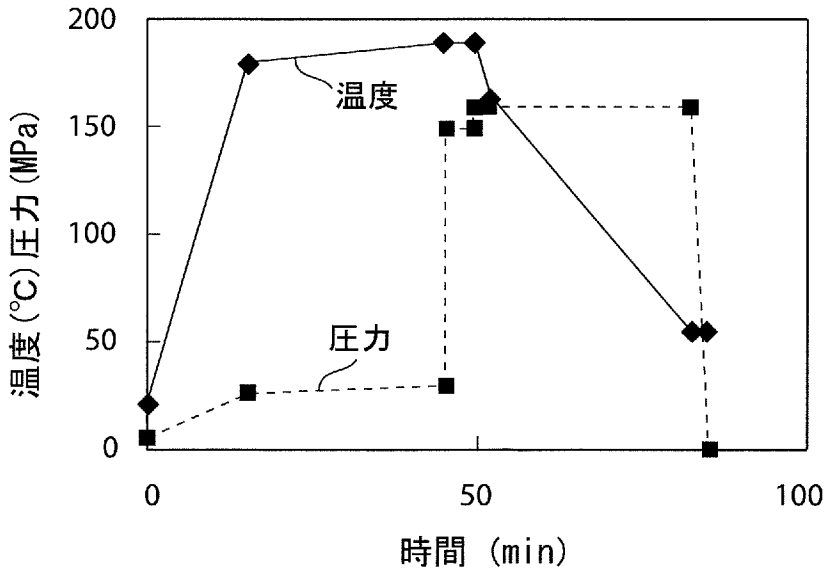
[請求項7] 前記結晶化度のばらつきが、結晶化度の最大値が最小値の２倍以内である、請求項６に記載の高分子材料。

[請求項8] 請求項１～５のいずれか１項に記載の高分子材料の製造方法により得られた高分子材料であって、元の熱可塑性樹脂の前記融点をＴｍ０とし、得られた高分子材料のＤＳＣで測定された融解ピークから求められた融点をＴｍとしたとき、ＴｍがＴｍ０よりも１０℃～２０℃高い、高分子材料。

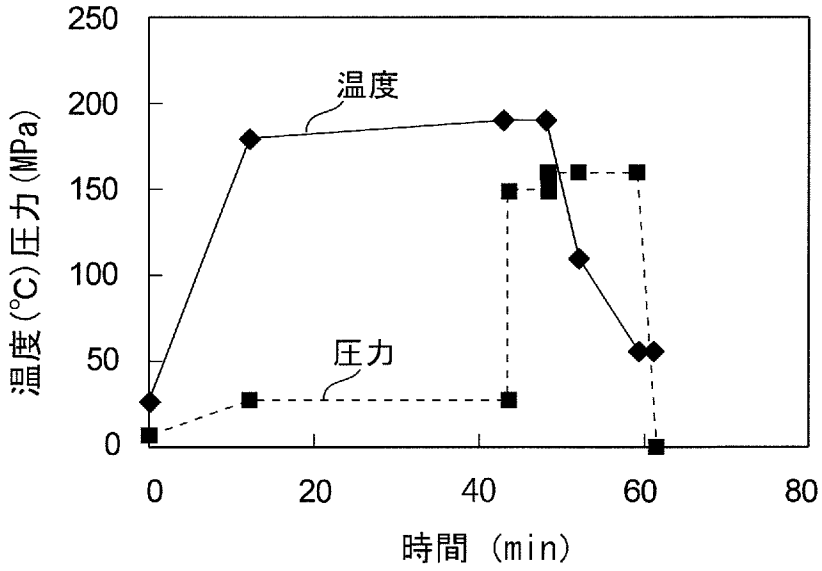
[図1]


250
200
150
100
50
0
温度
圧力
温度(℃) 圧力(MPa)
0
50
100
時間 (min)

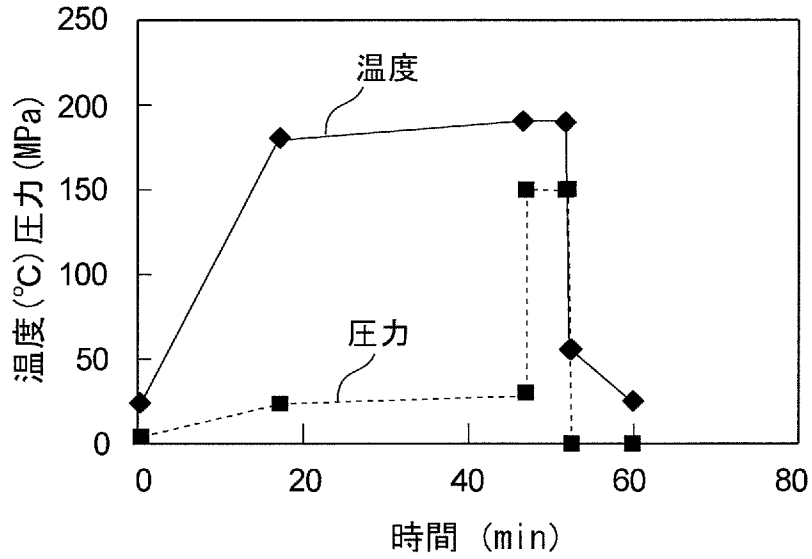
[図2]


200
150
100
50
0
温度
圧力
温度(℃) 圧力(MPa)
0
50
100
時間 (min)

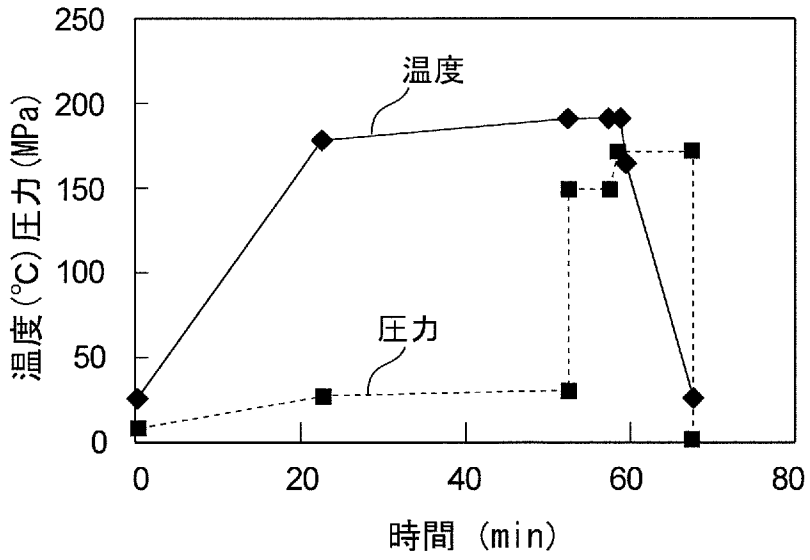
[図3]


250
200
150
100
50
0
温度
圧力
温度(℃)圧力(MPa)
0
20
40
60
80
時間（min）

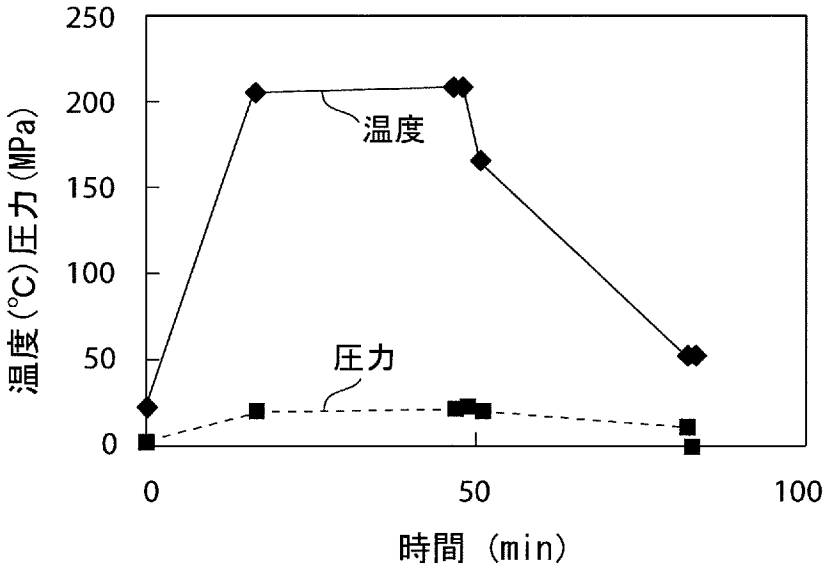
[図4]


250
200
150
100
50
0
温度
圧力
温度(℃)圧力(MPa)
0
20
40
60
80
時間（min）

[図5]


250
200
150
100
50
0
温度
圧力
温度(℃)圧力(MPa)
0
20
40
60
80
時間（min）

[図6]


250
200
150
100
50
0
温度
圧力
温度(℃)圧力(MPa)
0
50
100
時間（min）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/067868

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B29C43/10(2006.01)i, *B29C43/52*(2006.01)i, *B29C45/57*(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)
B29C43/00-43/58, B29C45/00-45/84, B29C71/00-71/04

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 Y	JP 55-74846 A (Owens-Illinois,Inc.), 05 June 1980 (05.06.1980), claims; page 7, upper left column, line 4 to upper right column, line 16; page 12, upper right column, line 16 to lower left column, line 3 (Family: none)	1-3,5-8 4
X Y	JP 10-296812 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 10 November 1998 (10.11.1998), claims; paragraphs [0006] to [0016] (Family: none)	1-3,5-8 4

☒ 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	Date of mailing of the international search report
25 August, 2011 (25.08.11)	06 September, 2011 (06.09.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/067868

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 10-337759 A (Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.), 22 December 1998 (22.12.1998), claims 3 to 9; paragraphs [0032] to [0036] (Family: none)	1-3,5-8
X	JP 11-88974 A (Mitsubishi Electric Corp.), 30 March 1999 (30.03.1999), paragraphs [0025], [0026], [0034], [0037] (Family: none)	1-3,5-8
X	JP 2007-269019 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 18 October 2007 (18.10.2007), claims; paragraphs [0025], [0048], [0052], [0063] (Family: none)	1,2,5-8
X	WO 2006/049159 A1 (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 11 May 2006 (11.05.2006), claims; paragraphs [0019], [0026], [0048] to [0051] & US 2008/0095982 A1 & EP 1808283 A1	1,2,5-8
X	JP 5-241041 A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 21 September 1993 (21.09.1993), claims (Family: none)	1,2
Y	JP 2008-248457 A (Nanocarbon Technologies Kabushiki Kaisha), 16 October 2008 (16.10.2008), paragraph [0114] (Family: none)	4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０６７８６８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B29C43/10(2006.01)i, B29C43/52(2006.01)i, B29C45/57(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B29C43/00-43/58, B29C45/00-45/84, B29C71/00-71/04

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	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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 Y	JP 55-74846 A（オーエンス－イリノイ・インコーポレーテツド）1980.06.05, 特許請求の範囲、第７頁左上欄第４行～同頁右上欄第１６行、第１２頁右上欄第１６行～同頁左下欄第３行（ファミリーなし）	1-3,5-8 4
X Y	JP 10-296812 A（三井化学株式会社）1998.11.10, 特許請求の範囲、【0006】～【0016】（ファミリーなし）	1-3,5-8 4

☑　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	国際調査報告の発送日
２５．０８．２０１１	０６．０９．２０１１

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｆ　４１６８
奥野　剛規
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３０

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 10-337759 A（三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社）1998.12.22, 請求項３～９、【0032】～【0036】（ファミリーなし）	1-3,5-8
X	JP 11-88974 A（三菱電機株式会社）1999.03.30, 【0025】、【0026】、【0034】、【0037】（ファミリーなし）	1-3,5-8
X	JP 2007-269019 A（旭化成ケミカルズ株式会社）2007.10.18, 特許請求の範囲、【0025】、【0048】、【0052】、【0063】（ファミリーなし）	1,2,5-8
X	WO 2006/049159 A1（出光興産株式会社）2006.05.11, 請求の範囲、[0019]、[0026]、[0048]～[0051] & US 2008/0095982 A1 & EP 1808283 A1	1,2,5-8
X	JP 5-241041 A（古河電気工業株式会社）1993.09.21, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1,2
Y	JP 2008-248457 A（ナノカーボンテクノロジーズ株式会社）2008.10.16, 【0114】（ファミリーなし）	4