

(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 9 月 13 日(13.09.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/121065 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 45/37 (2006.01) *B29C 33/38* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054981
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 28 日(28.02.2012)
- (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 2011-050888 2011 年 3 月 8 日(08.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ポリ
プラスチックス株式会社 (Polyplastics Co., Ltd.)
[JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目 1 8 番
1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 宮下 貴之
(MIYASHITA, Takayuki) [JP/JP]; 〒4168533 静岡県
富士市宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチックス株
式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki
et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1-7-
1 2 サピアタワー Tokyo (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, 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, 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).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR INJECTION-MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 射出成形品の製造方法

(57) Abstract: Provided is technology that, even without applying preheating treatment to a resin molded article configured from a crystalline polyester resin, sufficiently suppresses dimensional change in a usage environment. A resin composition configured from the crystalline polyester resin is injection molded using a metal mold having a thermal insulation layer formed on the inside surface thereof. In the present invention it is desirable for the metal mold having a thermal insulation layer formed therein being used to be configured from a porous zirconia formed by thermal spraying, to have a thermal conductivity of up to 2 W/m·K, and to have a thickness of at least 200 μm. The injection-molded article obtained by this production method has a dimensional change of up to 0.15% when said article is left for 2 hours in an environment of 120°C.

(57) 要約: 結晶性ポリエステル樹脂から構成される樹脂成形品に対して、予め熱処理を施さなくても、使用環境下での寸法変化を十分に抑える技術を提供する。金型内表面に断熱層が形成された金型を用い、結晶性ポリエステル樹脂から構成される樹脂組成物を、射出成形する。本発明においては、溶射法で形成された多孔質ジルコニアから構成され、熱伝導率が 2 W/m・K 以下であり、厚みが 200 μm 以上である断熱層が形成された金型の使用が好ましい。本発明の製造方法で得られる射出成形品は、温度 120°C の環境で 2 時間放置した際の成形品の寸法変化率が 0.15% 以下になる。



WO 2012/121065 A1

明 細 書

発明の名称：射出成形品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、射出成形品の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 結晶性ポリエステル樹脂は、その優れた耐薬品性、耐熱性、電気的特性、機械的特性等から、電気・電子分野や自動車分野等を中心として、幅広い産業分野で使用されている。

[0003] 結晶性ポリエステル樹脂から構成される樹脂成形品の結晶化度が、成形時に十分に高められていない場合、使用環境下で樹脂成形品にかかる熱によって、樹脂成形品に含まれる結晶性ポリエステルの結晶化が進む。この結晶化により、樹脂成形品の寸法が変化する。

[0004] 上記のような樹脂成形品の寸法変化は、電気部品、電子部品、自動車用部品等の多くの用途で問題となる。

[0005] このような使用環境下での樹脂成形品の寸法変化を抑える方法の一つとして、使用前に樹脂成形品に対して熱処理を施し、樹脂成形品の結晶化度を予め高めておく方法（例えば、特許文献1参照）が挙げられる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-110892号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、射出成形後の樹脂成形品に対して熱処理を施すことで、使用環境下で樹脂成形品の寸法変化を抑える方法の場合、この熱処理を行なう分だけ成形品の生産性は低下する。また、このような樹脂成形品の生産性の低下の問題のみならず、熱処理による寸法変化を高い精度で予測することが困難であり、樹脂成形品の寸法管理が非常に難しいという問題もある。

[0008] 本発明は、以上の課題を解決するためになされたものであり、その目的は、結晶性ポリエステル樹脂から構成される樹脂成形品に対して、予め熱処理を施さなくても、使用環境下での寸法変化を十分に抑える技術を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、金型内表面に断熱層が形成された金型を用い、結晶性ポリエステル樹脂から構成される樹脂組成物を、射出成形することで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。より具体的には、本発明は以下のものを提供する。

[0010] (1) 温度120℃の環境で2時間放置した際の成形品の寸法変化率が0.15%以下の射出成形品を製造する方法であって、金型内表面に断熱層が形成された金型を用い、結晶性ポリエステル樹脂から構成される樹脂組成物を、射出成形する射出成形品の製造方法。

[0011] (2) 前記断熱層は、多孔質ジルコニアから構成される(1)に記載の射出成形品の製造方法。

[0012] (3) 前記断熱層は、熱伝導率が $2\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下である(1)又は(2)に記載の射出成形品の製造方法。

[0013] (4) 前記断熱層は、溶射法で形成された(1)から(3)のいずれかに記載の射出成形品の製造方法。

[0014] (5) 前記断熱層は、厚みが $200\mu\text{m}$ 以上である(1)から(4)のいずれかに記載の射出成形品の製造方法。

[0015] (6) 前記結晶性ポリエステル樹脂はポリブチレンテレフタレート樹脂であり、金型温度が40℃以上の条件で射出成形を行う(1)から(5)のいずれかに記載の射出成形品の製造方法。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、結晶性ポリエステル樹脂から構成される樹脂成形品に対して、予め熱処理を施さなくても、使用環境下での寸法変化を十分に抑える

ことができる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施形態についてさらに説明する。なお、本発明は以下の実施形態に限定されない。

[0018] <樹脂組成物>

樹脂組成物は、射出成形品の原料であり、結晶性ポリエステル樹脂を含む。結晶性ポリエステル樹脂とは、示差走査型熱量計（DSC）による測定で、結晶化に由来する発熱ピーク及び／又は結晶融解に由来する吸熱ピークを示すポリエステルである。

[0019] 結晶性ポリエステル樹脂としては、例えば、ジアルコールと、ジカルボン酸との縮重合により得られる線状ポリエステル樹脂が挙げられる。また、結晶性や軟化点の調整等のために、非線状部分を含有させる目的で、グリセリン等の3価以上の多価アルコールや、トリメリット酸等の3価以上の多価カルボン酸を加えて縮重合を行ってもよい。

[0020] ジアルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブテンジオール等のジオール類；1, 4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン；ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA、ポリオキシエチレン化ビスフェノールA、ポリオキシプロピレン化ビスフェノールA等のエーテル化ビスフェノール類；その他の二価のアルコール単量体を挙げることができる。これらのアルコールは、単独で、又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

[0021] ジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、グルタコン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、マロン酸、これらの酸の無水物及び低級アルキルエステル、リノレイン酸の二量体等を挙げることができる。これらのカル

ボン酸は、単独で、又は2種以上組み合わせて使用してもよい。結晶性付与の観点から、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、これらの無水物及び低級アルキルエステルが好適に用いられる。

[0022] 上記の結晶性ポリエステル樹脂の中でも、ポリブチレンテレフタレート樹脂（PBT樹脂）は、 T_g が非常に低いので、一般的には40～80℃の比較的低い金型温度で射出成形を行う。PBT樹脂は結晶化速度が速いため、比較的速く結晶化が進むものの、他の結晶性ポリエステル樹脂同様、成形品を金型温度よりも高い温度雰囲気下で使用する場合には、使用環境下で樹脂成形品にかかる熱によって更に結晶化が進む。特に、PBT樹脂はその樹脂特性から、高温環境下で使用される用途への使用頻度が高い。したがって、これらの樹脂から構成される樹脂組成物を成形してなる射出成形品の場合には、特に使用環境下での寸法変化が問題となりやすい。

[0023] 本発明によれば、ポリブチレンテレフタレート樹脂を含む射出成形品であっても、十分に使用環境下での射出成形品の寸法変化を小さくすることができる。

[0024] ポリブチレンテレフタレート樹脂とは、テレフタル酸成分（テレフタル酸又はそのエステル形成誘導体）、及び炭素数4のアルキレングリコール（1,4-ブタンジオール）又はそのエステル形成誘導体を少なくとも重合成分とする結晶性ポリエステル樹脂である。

[0025] ポリブチレンテレフタレート樹脂には、コポリエステル（ブチレンテレフタレート系共重合体又は変性PBT樹脂）も含まれる。

[0026] コポリエステル（ブチレンテレフタレート系共重合体又は変性PBT樹脂）における共重合可能なモノマー（以下、単に共重合性モノマーと称する場合がある）としては、テレフタル酸成分を除くジカルボン酸成分、1,4-ブタンジオールを除くジオール、オキシカルボン酸成分、ラクトン成分等が挙げられる。共重合性モノマーは一種で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらの共重合性モノマーの具体例としては、特開2009-215347に例示されるものと同様のものを使用することができる。

[0027] 本発明で用いる樹脂組成物は、本発明の効果を害さない範囲で他の樹脂を含んでもよい。また、成形品に所望の特性を付与するために、核剤、カーボンブラック、ガラス繊維等の無機充填剤、無機焼成顔料等の顔料、酸化防止剤、安定剤、可塑剤、滑剤、離型剤及び難燃剤等の添加剤を添加して、所望の特性を付与した組成物も本発明で用いる樹脂組成物に含まれる。

[0028] <金型>

本発明の製造方法に用いる金型は、金型内表面に断熱層が形成されている。断熱層が形成されているため、金型内に流れ込んだ樹脂組成物の持つ熱が金型外に放出されにくくなる。その結果、金型の内表面に接する樹脂組成物が急冷されにくくなり、成形品表面の結晶化度も十分に高めることができる。

[0029] 断熱層としては、熱伝導率が低く、高温の樹脂組成物が接しても不具合を生じない程度の耐熱性を有するものであればよく、断熱層を構成する材料は特に限定されない。

[0030] 射出成形品の表面の結晶化度の低下は、上記表面のいずれの位置においても生じる可能性があるから、金型内表面全体に断熱層が形成されていることが好ましい。なお、本発明の効果を害さない範囲であれば、断熱層が形成されていない部分があってもよい。また、射出成形品に、結晶化度を特に高める必要が無い部分がある場合には、成形時にその部分と接する金型の内表面には、断熱層を形成する必要は無い。

[0031] 断熱層に求められる耐熱性及び熱伝導率を満たす材料としては、ポリイミド樹脂等の耐熱性が高く熱伝導率が低い樹脂、多孔質ジルコニア等の多孔質セラミックを挙げることができる。以下、これらの材料について説明する。

[0032] ポリイミド樹脂の具体例としては、ピロメリット酸（PMDA）系ポリイミド、ビフェニルテトラカルボン酸系ポリイミド、トリメリット酸を用いたポリアミドイミド、ビスマレイミド系樹脂（ビスマレイミド／トリアジン系等）、ベンゾフェノンテトラカルボン酸系ポリイミド、アセチレン末端ポリイミド、熱可塑性ポリイミド等が挙げられる。なお、ポリイミド樹脂から構

成される断熱層であることが特に好ましい。ポリイミド樹脂以外の好ましい材料としては、例えば、テトラフルオロエチレン樹脂等が挙げられる。また、断熱層は、本発明の効果を害さない範囲で、ポリイミド樹脂、テトラフルオロエチレン樹脂以外の樹脂、添加剤等を含んでもよい。

[0033] 金型の内表面に断熱層を形成する方法は、特に限定されない。例えば、以下の方法で断熱層を金型の内表面に形成することが好ましい。

[0034] 高分子断熱層を形成しうるポリイミド前駆体等のポリマー前駆体の溶液を金型表面に塗布し、加熱して溶媒を蒸発させ、さらに過熱してポリマー化することによりポリイミド膜等の断熱層を形成する方法、耐熱性高分子のモノマー、例えばピロメリット酸無水物と4,4-ジアミノジフェニルエーテルを蒸着重合させる方法、又は、平面形状の金型に関しては、高分子断熱フィルムを用い適切な接着方法又は粘着テープ状の高分子断熱フィルムを用いて金型の所望部分に貼付し断熱層を形成する方法が挙げられる。また、ポリイミド膜を形成させ、さらにその表面に金属系硬膜としてのクローム（Cr）膜や窒化チタン（TiN）膜を形成させることも可能である。

[0035] 上記の樹脂から構成される断熱層に求められる熱伝導率は、用途等によっても異なるが、 $2\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下であることが特に好ましい。断熱層の熱伝導率を上記の範囲に調整することで、結晶化度の非常に高い射出成形品がさらに得られやすくなる。なお、上記熱伝導率は実施例に記載の方法で測定した熱伝導率を指す。

[0036] 断熱層の厚みは、特に限定されず、使用する材料、成形品の形状等によって適宜好ましい厚みに設定することができる。断熱層がポリイミド樹脂から構成される場合、断熱層の厚みが、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上であれば、充分高い断熱効果が得られるため好ましい。上記金型内表面に形成される断熱層の厚みは均一でもよいし、厚みの異なる箇所を含むものであってもよい。

[0037] 多孔質ジルコニアに含まれるジルコニアとしては、特に限定されず、安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニア、未安定化ジルコニアのいずれでもよい。安定化ジルコニアとは、立方晶ジルコニアが室温でも安定化されている

ものであり、強度及び靱性等の機械的特性や耐摩耗性に優れている。また、部分安定化ジルコニアとは、正方晶ジルコニアが室温でも一部残存した状態を指し、外部応力を受けると正方晶から単斜晶へのマルテンサイト変態が生じ、特に引張応力の作用によって進展する亀裂の成長を抑制し、高い破壊靱性を持つ。また、未安定化ジルコニアとは安定化剤で安定化されていないジルコニアを指す。なお、安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニア、及び未安定化ジルコニアから選択される少なくとも2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0038] 安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニアに含まれる安定化剤としては、従来公知の一般的なものを採用することができる。例えば、イットリア、セリア、マグネシア等が挙げられる。安定化剤の使用量も特に限定されず、その使用量は、用途、使用材料等に応じて適宜設定できる。

[0039] なお、多孔質ジルコニア以外の多孔質セラミックも使用することができるが、多孔質ジルコニアはその他の多孔質セラミックと比較して耐久性が高い。このため、多孔質ジルコニアから構成される断熱層を形成した金型を用いれば、断熱層の変形等の不具合が生じ難いため、連続して成形できる成形品の数が多く、成形品の生産性が非常に高まる。

[0040] 断熱層を形成するための原料は、本発明の効果を害さない範囲で、上記のジルコニア、安定化剤以外に従来公知の添加剤等をさらに含んでもよい。

[0041] 上記の原料を用いて断熱層を形成する方法は特に限定されないが、溶射法を採用することが好ましい。溶射法を採用することで、多孔質ジルコニアの熱伝導率は所望の範囲に調整されやすくなる。また、多孔質ジルコニアの内部に気泡が形成され過ぎることにより断熱層の機械的強度が大幅に低下する等の問題も生じない。このように溶射により断熱層を形成することで、断熱層の構造は本発明の用途に適したものになる。

[0042] 溶射による断熱層の形成は、例えば以下のようにして行なうことができる。まず、原料を熔融させて液体とする。この液体を加速させキャビティの内表面に衝突させる。最後に、キャビティの内表面に衝突し付着した原料を固

化させる。このようにすることで、非常に薄い断熱層が金型の内表面に形成される。この非常に薄い断熱層上にさらに溶融した原料を衝突させ固化させることで、断熱層の厚みを調整することができる。なお、原料を固化させる方法は、従来公知の冷却手段を用いてもよいし、単に放置することで固化させてもよい。なお、溶射方法は特に限定されず、アーク溶射、プラズマ溶射、フレイム溶射等の従来公知の方法から好ましい方法を適宜選択することができる。

[0043] 多孔質セラミックから構成される断熱層の熱伝導率は、成形品の用途、結晶性ポリエステル樹脂の種類等に応じて適宜調整可能である。本発明においては、 $2\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $0.3\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上 $2\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下である。熱伝導率が $2\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下であれば、 100°C 以下の金型温度で射出成形品を成形しても、結晶化度の高い射出成形品が得られやすい傾向にあるため好ましい。熱伝導率が $0.3\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であれば、断熱層内の気泡が多くなり過ぎることによる断熱層の強度の低下によって、射出成形品の生産性を大きく低下させることがほとんど無いため好ましい。特に、断熱層の熱伝導率が $0.7\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上であれば、断熱層内の気泡が多くなり過ぎることによる断熱層の強度の低下を非常に小さい範囲に抑えられる傾向にあるため好ましい。なお、上記熱伝導率は実施例に記載の方法で得られた値を採用する。

[0044] 断熱層が多孔質ジルコニアから構成される場合の、断熱層の厚みは特に限定されないが $200\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $500\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以上であれば、ジルコニア断熱層の強度が高くなるという理由で好ましい。また、断熱層の厚みが $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、成形サイクルが長くないという理由で好ましい。

[0045] <射出成形品の製造方法>

本発明の製造方法で得られる射出成形品は、温度 120°C の環境で2時間放置した際の成形品の寸法変化率が 0.15% 以下である。

[0046] 上記のような寸法変化率の小さな射出成形品は、断熱層が内表面に形成さ

れた金型を用いることで得られやすくなる。その理由は以下の通りである。

[0047] 金型内に流れ込んだ樹脂組成物の持つ熱が、断熱層の存在により、金型内に放出されにくい。このため、樹脂組成物が金型内で冷却されるまでの時間が長くなり、結晶化しにくい結晶性ポリエステル樹脂を含む樹脂組成物、結晶化速度が遅い結晶性ポリエステル樹脂を含む樹脂組成物を原料とする場合であっても、射出成形品に含まれる結晶性ポリエステルの結晶化度を十分に高めることができる。

[0048] 上記の点から、金型内に流れ込んだ樹脂組成物が金型内で、結晶性ポリエステル樹脂の結晶化に必要な温度以上の状態にある時間が長ければ、射出成形品に含まれる結晶性ポリエステルの結晶化度を十分に高めることができると考えられる。ここで、「結晶性ポリエステルの結晶化に必要な温度以上」とは、樹脂の種類等により異なるが、およそ樹脂組成物に含まれる結晶性ポリエステルのガラス転移点（ T_g ）以上である。 T_g は、DSC法（JIS K 7121記載の方法）によって昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で測定した値を採用する。

[0049] また、断熱層の熱伝導率が0ではないため、金型内に流れ込んだ樹脂組成物の熱は金型外に少しずつ放出される。このとき、金型の温度が高ければ樹脂組成物の持つ熱が金型外に放出されにくい。したがって、金型温度の条件も、金型内の樹脂組成物が一定の温度以上を維持することに影響する。そして、この金型温度の条件は射出成形品に含まれる結晶性ポリエステルの結晶化度を高めることに大きく影響する。射出成形品の結晶化度を高め、寸法変化率を小さくするために必要な金型温度の条件は、樹脂の種類によって異なるが、例えば、 T_g 以上 $T_g + 60^\circ\text{C}$ 以下である。 T_g 以上であれば、射出成形品に含まれる結晶性ポリエステルの結晶化度を十分に高めることができるため好ましく、 $T_g + 60^\circ\text{C}$ 以下であれば、成形サイクルが長くないという理由で好ましい。より好ましくは $T_g + 20^\circ\text{C}$ 以上 $T_g + 60^\circ\text{C}$ 以下である。

[0050] また、使用する結晶性ポリエステル樹脂がポリブチレンテレフタレート樹

脂の場合には、金型温度を40℃以上100℃以下の条件に設定することが好ましい。40℃以上であれば、射出成形品に含まれる結晶性ポリエステル樹脂の結晶化度を高めることができるため好ましい。100℃以下であれば、成形サイクルが長くないため好ましい。

[0051] <射出成形品>

上述の通り、本発明の製造方法で得られる射出成形品は、温度120℃の環境で2時間放置した際の成形品の寸法変化率が0.15%以下である。用途に応じて使用環境が異なるものの、上記の過酷な環境での射出成形品の寸法変化率が0.15%以下であることから、本発明の製造方法で得られる射出成形品は、高温環境下で使用される部品として好ましく使用できる。高温環境下とは、例えば、温度60℃以上100℃以下の環境である。

[0052] 本発明の製造方法で得られた射出成形品は、結晶化度が高い。ここで、「結晶化度が高い」とは、断熱層が形成されていない金型を用い、金型温度を $T_g + 45^\circ\text{C}$ とし、結晶性ポリエステル樹脂を成形してなる成形品の結晶化度を100としたときに、結晶化度（相対結晶化度）が101以上であることを指す。

実施例

[0053] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0054] <材料>

PBT樹脂組成物：ポリブチレンテレフタレート樹脂組成物（「ジュラネックス3300」（ T_g ：35℃（測定条件：10℃/min））、ウィンテックポリマー社製）

断熱層の原料：多孔質ジルコニア、ポリイミド

金型：幅40mm×長さ40mm×厚さ1mmの平板成形用金型

[0055] <断熱層の形成>

主としてジルコニアから構成される原料を、溶射法にて上記金型の内表面に溶射した。断熱層の表面は密度が高くなるように調整し、多層構造の断熱

層を金型内表面に形成した。断熱層の厚みが500 μ mになるまで溶射を続け金型1を作製した。また、上記金型の内表面にポリイミド前駆体を塗布し加熱固化させ断熱層の厚みを150 μ mとし金型2を作製した。このようにして、実施例の製造方法で用いる金型が得られた。

[0056] <断熱層の熱伝導率の算出方法>

断熱層の熱伝導率はレーザーフラッシュ法にて熱拡散率、DSCにて比熱、水中置換法（JIS Z 8807 固体比重測定方法に準拠）にて比重を測定し、[熱伝導率] = [熱拡散率 $\times$ 比熱 $\times$ 比重] により算出した。熱伝導率の値は表1に示した。なお、多層構造の断熱層の熱伝導率（ λ ）は密度の低い層と高い層のそれぞれの熱伝導率を求め、密度の低い層の熱伝導率（ λ_l ）、密度の高い層の熱伝導率（ λ_h ）、断熱層全体の厚さに対する密度の低い層の厚さ割合（ t ）とした場合、 $[1/\lambda] = [t/\lambda_l] + [(1-t)/\lambda_h]$ の式を用い計算により求めた。

<実施例1>

成形用材料としてPBT樹脂組成物を用い、金型1を用い下記の成形条件で射出成形品を製造した。

[成形条件]

スクリー回転数：100 rpm

射出速度：100 mm/sec

金型温度：80 $^{\circ}$ C

樹脂温度：260 $^{\circ}$ C

[0057] <実施例2>

金型2を用いた以外は実施例1と同様の成形条件で射出成形品を作製した。

[0058] <実施例3>

金型温度を40 $^{\circ}$ Cに変更した以外は実施例2と同様の条件で射出成形品を作製した。

[0059] <比較例1>

金型温度を 30℃に変更した以外は実施例 2 と同様の条件で射出成形品を作製した。

[0060] <比較例 2>

断熱層を有する金型を、断熱層を有さない金型に変更した以外は、実施例 1 と同様の条件で射出成形品を作製した。

[0061] <比較例 3>

金型温度を 120℃に変更した以外は比較例 2 と同様の条件で射出成形品を作製した。

[0062] <参考例 1>

射出成形品に対して、120℃、2時間の条件で熱処理を施した以外は比較例 2 と同様の方法で射出成形品を製造した。

[0063] <寸法安定性の評価>

実施例、比較例、参考例の射出成形品を 120℃、2時間の条件で加熱し、加熱後の射出成形品の流動直角方向、流動方向を測定し、流動直角方向、流動方向のそれぞれについて寸法変化率を測定した。寸法変化率の結果を表 1 に示した。

[0064] <結晶化度の評価>

実施例、比較例、参考例に含まれる PBT 樹脂の結晶化度を、X線回折法を用いて測定した。また、比較例 2 の結晶化度を 100 として、実施例 1～3、比較例 1、比較例 3、参考例 1 の結晶化度（相対結晶化度）を算出した。算出結果は表 1 に示した。

[0065] なお、X線回折法による結晶化度の測定は、広角 X線回折（反射法）を用いて行なった。具体的には、Ruland 法により結晶化度を求めた。

[0066]

[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	参考例 1
断熱層	材質	ジルコニア	ポリイミド	ポリイミド	ポリイミド	なし	なし	なし
	厚み (μm)	500	150	150	150	0	0	0
	熱伝導率 ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)	0.96	0.22	0.22	0.22	—	—	—
金型温度 ($^{\circ}\text{C}$)		80	80	40	30	80	120	80
寸法変化率 (%)	長さ (流動方向)	0.04	0.05	0.07	0.12	0.08	0.05	0.05
	幅 (流動直角方向)	0.09	0.1	0.15	0.28	0.2	0.1	0.1
相対結晶化度		110	109	102	92	100	109	109

[0067] 実施例 1 ～ 3 及び比較例 2 から、射出成形品を製造するための金型に断熱層を形成することで、結晶化度の高い射出成形品が得られることが確認された。そして、射出成形品の寸法変化率が小さくなることも確認された。

[0068] 実施例 1、2 及び比較例 3 から、射出成形品を製造するための金型に断熱層を形成することで、金型温度を低い条件に設定しても、 100°C を超える金型温度の条件に設定した場合と、同程度の結晶化度を有する射出成形品が得られることが確認された。そして、寸法変化についても同様に同等であった。また、本発明の製造方法によれば、 100°C 以下の金型温度の条件で射出成形品を製造することができるため、金型温度の温度調節も容易である。

[0069] 実施例 1、2 及び参考例 1 から、射出成形品を製造するための金型に断熱層を形成することで、成形後の射出成形品に対して熱処理を施さなくても、結晶化度を高めることができ、寸法変化も小さくできることが確認された。

[0070] 実施例 2、3 から、本発明の製造方法において、金型温度を $T_g + 20^{\circ}\text{C}$ 以上に設定することで、得られる射出成形品の結晶化度が顕著に高まり、寸法変化率が顕著に小さくなることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 温度 120℃の環境で2時間放置した際の成形品の寸法変化率が0.15%以下の射出成形品を製造する方法であって、
- 金型内表面に断熱層が形成された金型を用い、結晶性ポリエステル樹脂から構成される樹脂組成物を、射出成形する射出成形品の製造方法。
- [請求項2] 前記断熱層は、多孔質ジルコニアから構成される請求項1に記載の射出成形品の製造方法。
- [請求項3] 前記断熱層は、熱伝導率が $2\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下である請求項1又は2に記載の射出成形品の製造方法。
- [請求項4] 前記断熱層は、溶射法で形成された請求項1から3のいずれかに記載の射出成形品の製造方法。
- [請求項5] 前記断熱層は、厚みが $200\text{ }\mu\text{m}$ 以上である請求項1から4のいずれかに記載の射出成形品の製造方法。
- [請求項6] 前記結晶性ポリエステル樹脂はポリブチレンテレフタレート樹脂であり、
- 金型温度が40℃以上の条件で射出成形を行う請求項1から5のいずれかに記載の射出成形品の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054981

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C45/37(2006.01) i, B29C33/38(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)

B29C45/00-45/84, B29C33/00-33/76

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
Y	JP 10-329185 A (JSR Corp.), 15 December 1998 (15.12.1998), paragraphs [0001] to [0010], [0013], [0014]; table 1, example 2; fig. 1 (Family: none)	1-6
Y	JP 2001-191378 A (Ono Sangyo Co., Ltd.), 17 July 2001 (17.07.2001), claim 1; paragraphs [0004] to [0007], [0029], [0031] (Family: none)	1-6

☒ 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
07 May, 2012 (07.05.12)

Date of mailing of the international search report
22 May, 2012 (22.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054981

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2009-274352 A (Mitsubishi Engineering-Plastics Corp.), 26 November 2009 (26.11.2009), claims 6, 7; paragraphs [0032], [0038], [0039]; fig. 1, 2 (Family: none)	2-5 1, 6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. B29C45/37(2006.01)i, B29C33/38(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. B29C45/00-45/84, B29C33/00-33/76

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
Y	JP 10-329185 A（ジェイエスアール株式会社）1998.12.15, 【0001】 - 【0010】, 【0013】, 【0014】, 【表1】実施例2, 【図1】（ファミリーなし）	1-6
Y	JP 2001-191378 A（小野産業株式会社）2001.07.17, 【請求項1】, 【0004】- 【0007】, 【0029】, 【0031】（ファミリーなし）	1-6

☒ 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

0 7 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 5 . 2 0 1 2

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）

深谷 陽子

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

4 F

4 5 1 6

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
Y A	JP 2009-274352 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2009.11.26, 【請求項 6】, 【請求項 7】, 【0032】, 【0038】, 【0039】, 【図 1】, 【図 2】 (ファミリーなし)	2-5 1, 6