

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-510271
(P2016-510271A)

(43) 公表日 平成28年4月7日(2016.4.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B29C 43/34 (2006.01)	B29C 43/34	4F071
C08J 5/00 (2006.01)	C08J 5/00 C F D	4F204
B29C 43/58 (2006.01)	B29C 43/58	
B29K 67/00 (2006.01)	B29K 67:00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2015-555706 (P2015-555706)
 (86) (22) 出願日 平成26年1月30日 (2014.1.30)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年9月29日 (2015.9.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2014/051817
 (87) 国際公開番号 W02014/118285
 (87) 国際公開日 平成26年8月7日 (2014.8.7)
 (31) 優先権主張番号 13000493.0
 (32) 優先日 平成25年1月31日 (2013.1.31)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)
 (31) 優先権主張番号 61/927,050
 (32) 優先日 平成26年1月14日 (2014.1.14)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 502132128
 サウディ ベーシック インダストリーズ
 コーポレイション
 サウディアラビア王国 11422 リヤ
 ド ピーオー ボックス 5101
 (74) 代理人 100073184
 弁理士 柳田 征史
 (74) 代理人 100090468
 弁理士 佐久間 剛
 (72) 発明者 バシール, ザヒール
 サウディアラビア王国 11422 リヤ
 ド ピーオー ボックス 5101 ケア
 オブ サビック ヘッドクォーターズ パ
 テント セクション

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高結晶性成形部品をPETまたはPENから製造する方法

(57) 【要約】

本発明は、キャビティおよびそのキャビティに対応する外面を持つパンチを有するダイを備えた圧縮機器を使用することによって、ポリエチレンテレフタレート (PET) およびポリエチレンナフタレート (PEN) から選択されるポリマーから成形部品を製造する方法に関する。この方法は、a) 少なくとも 0.45 dL/g の固有粘度を有するポリマーの、 $0.5 \sim 4000 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する粒子を、圧縮温度に加熱されたダイのキャビティ内に配置する工程、b) ダイの温度を圧縮温度に維持しながら、少なくとも 3 MPa の圧力でダイキャビティ内の粒子を加圧する工程、およびc) ダイキャビティから成形部品を取り出す工程の各工程を有してなる。ポリマーがPETである場合、圧縮温度は $235 \sim 259$ である。ポリマーがPENである場合、圧縮温度は $250 \sim 275$ である。

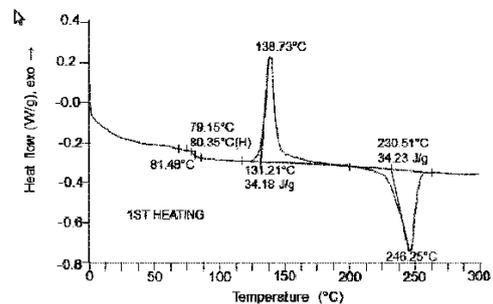


Fig. 2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

キャビティおよび該キャビティに対応する外面を持つパンチを有するダイを備えた圧縮機器を使用することによって、ポリエチレンテレフタレート（PET）およびポリエチレンナフタレート（PEN）から選択されるポリマーから成形部品を製造する方法であって、

a) 少なくとも 0.45 dL/g の固有粘度を有するポリマーの、 $0.5 \sim 4000 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する粒子を、圧縮温度に加熱された前記ダイのキャビティ内に配置する工程、

b) 前記ダイの温度を前記圧縮温度に維持しながら、少なくとも 3 MPa の圧力で加熱された前記ダイのキャビティ内の前記粒子を加圧して、前記成形部品を形成する工程、および

c) 前記ダイのキャビティから前記成形部品を取り出す工程、
の各工程を有してなり、

前記ポリマーが PET である場合、前記圧縮温度は $235 \sim 259$ であり、

前記ポリマーが PEN である場合、前記圧縮温度は $250 \sim 275$ である方法。

【請求項 2】

前記粒子の平均粒径が $0.5 \sim 200 \mu\text{m}$ である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

前記粒子の平均粒径が $1000 \sim 4000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3000 \sim 4000 \mu\text{m}$ である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

前記粒子が、 $0.5 \sim 200 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する第 1 の粒子と、 $1000 \sim 4000 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する第 2 の粒子との混合物である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

前記ポリマーが PET ホモポリマーまたは PEN ホモポリマーである、請求項 1 から 4 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

工程 a) のポリマーが 50 ppm 未満の水分レベルを有する、請求項 1 から 5 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

工程 a) と b) の間に、前記ダイのキャビティに 10 kPa 未満の真空を印加する工程をさらに含む、請求項 1 から 6 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

工程 b) が乾燥窒素雰囲気下で行われる、請求項 1 から 7 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

工程 a) において前記ダイのキャビティ内に配置すべき粒子が、前記圧縮温度より $10 \sim 50$ 低い温度に予熱される、請求項 1 から 8 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

前記粒子が、 10 / 分の加熱速度で DSC の 1 回目の加熱曲線から決定して、少なくとも 40 J/g の融解熱を有する、請求項 1 から 9 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

工程 b) が、前記ダイの温度を前記圧縮温度に維持しながら、 $5 \sim 15$ 分間に亘り少なくとも 3 MPa の圧力で加熱された前記ダイのキャビティ内の前記粒子を加圧して、前記成形部品を形成する工程からなる、請求項 1 から 10 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 12】

工程 c) が前記圧縮温度で行われる、請求項 1 から 11 いずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】

工程 c) が、前記圧縮温度より低い温度、好ましくは前記圧縮温度より少なくとも 1 、 2 、 3 、 5 または 10 低い温度で行われる、請求項 1 から 11 いずれか 1 項記

10

20

30

40

50

載の方法。

【請求項 1 4】

前記ダイを再充填し、工程 a) ~ c) を繰り返す工程 d) をさらに含む、請求項 1 2 記載の方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 から 1 4 いずれか 1 項記載の方法により得られる成形部品において、

前記ポリマーが P E T である場合、該部品が、好ましくは、10 / 分の加熱速度で D S C の 1 回目の加熱曲線から決定して、少なくとも 40 J / g の融解熱および少なくとも 1 . 38 g / c m³ の密度を有し、

前記ポリマーが P E N である場合、該部品が、好ましくは、10 / 分の加熱速度で D S C の 1 回目の加熱曲線から決定して、少なくとも 40 J / g の融解熱および少なくとも 1 . 34 g / c m³ の密度を有する、成形部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエチレンテレフタレート (P E T) およびポリエチレンナフタレート (P E N) から選択されるポリマーから高結晶性成形部品を製造する方法に関する。本発明は、それによって得られる高結晶性成形部品にも関する。

【背景技術】

【0002】

テレフタル酸と、エチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオールのような脂肪族ジオールとに由来する半芳香族ポリエステルが、その有用な性質のために、商業生産されている。これらのうち、テレフタル酸とエチレングリコールから生産される P E T は、性質の優れたバランスのために、工業規模で最も広く生産されている。P E T は、織物用の配向繊維、B O P E T フィルム、およびボトルの製造に使用されている。P E T が成功していないのは、射出成形用樹脂としてである。その理由は、このポリマーが低結晶化動力学を有することである。すなわち、これは、結晶化可能ポリマーであるが、射出成形中に結晶化するのが遅すぎる。より速く結晶化するポリブチレンテレフタレート (P B T) が、P E T よりも費用がかかるにもかかわらず、射出成形の標準的なポリエステルとなった。

【0003】

P E T の遅い結晶化速度は、実際に、多くの用途において有利に使用されてきた。P E T は、例えば、透明な非晶質フィルムまたはシートを形成するために急冷することができる。次いで、非晶質フィルムを二軸延伸して、機械的性質が向上している、寸法安定性であり、半結晶性であるが透明なフィルムを得ることができる。透明な非晶質シートを熱成形して、透明パッケージを生成することができる。同様に、透明な半結晶性ボトルを製造するために、非晶質プリフォームを最初に射出成形する。これらの場合の全てにおいて、溶融状態から急冷することによって製造された非晶質 P E T 製品は、配向された半結晶性物品を製造するための中間体にすぎない。配向により、結晶化速度が増す。

【0004】

P E T における非晶質状態は熱力学的に安定ではない。非晶質 P E T (チップ、シート、プリフォーム) をその T g より高く加熱すると軟化が生じ、次いで、球晶が生成し、これによりヘイズが生じるであろう。それゆえ、射出成形により、型内部の急冷によって、非晶質 P E T 物品を製造することが可能であろうが、その物品は T g より高い温度では安定ではないであろう。それゆえ、非晶質 P E T 物品は、通常、中間体としてしか使用できない。P E T から厚い部品を射出成形する場合、急冷によってさえ、一般に、外皮 - コア形態 (skin-core morphology) を示すであろう。冷却された型に隣接した外皮は非晶質であるかもしれない、一方で、より遅く冷却されたコアは、いくぶん結晶化されているであろう。これは、断面が外皮で透明 (非晶質) に見える一方で、コアは乳白色 (球晶生成のために) に見えるので、極めてはっきりと見ることができる。それゆえ、そのような部品は、

10

20

30

40

50

不均一な性質を有し、歪んでしまう。

【0005】

PENは別の遅く結晶化するポリエステルである。これは、ナフタレンジカルボン酸とエチレングリコールに由来する。PETについて述べられた供述が同様にPENに適用される。他方で、ポリブチレンテレフタレートは、柔軟なC4脂肪族成分のために、速く結晶化するポリエステルである。それゆえ、PBTは、PETと比べて劣ったTgおよびTm（それぞれ、45 および220）にもかかわらず、射出成形のための好ましいポリエステルになった。

【0006】

Cruz等は、高結晶性PET（得るべき）がいくつかの優れた性質を有することを示した。高いTgおよびTmとは別に、高結晶性PETが、高い硬度および耐引掻性を有することが示された。非晶質PETの微小硬度は約120MPaである。117での球晶生成PETについて、硬度は200MPaに増す；[非特許文献1を参照のこと]。彼らの実験において、非晶質PETフィルムが製造され、次いで、117でのアニーリングにより結晶化された。これにより、約5分間で硬度が約100MPaから200MPaに上昇した；この後、硬度は時間の経過と共に平坦域に到達した。硬度の上昇は結晶化によるものであった；硬度が平坦域に到達した対応する結晶化度は25%であった。結晶化度と硬度をさらに増加させるには、高温（170～250）でのアニーリングによってしか行えず、それは、数時間の時間スケールである。24時間のアニーリング時間で約45%の結晶化度が達成された。250MPaへの硬度の増加は、2つの要因によるものであった：25%から45%に結晶化度が増加するが、層状肥厚も生じる。

10

20

【0007】

Cruz等の方法は、PETの硬度は、結晶化によって2倍より上昇させられるという原理の証明である。しかしながら、示された方法（24時間に亘り非晶質PETをアニーリングする）は、PETから高結晶性物品を製造するには、明らかに非現実的である。高結晶化度には恩恵があり、高結晶化PET物品を製造する代わりにの方法を見つけることには、価値があることは明白である。

【0008】

従来の方法は、射出成形により結晶化物品を製造するのに適したPETを製造するために、従来技術において採用されてきた。これらは、（1）結晶化速度を増加させるための核生成剤を使用すること、（2）加熱された型を使用すること、および（3）可塑剤を使用することによる。

30

【0009】

PET溶融物を結晶化させるためには高い型温度が必要であるので、厚さに亘り均一な結晶化度を有するPET物品を成形するために、油浴システムが必要である。ポリブチレンテレフタレート（PBT）に使用される水浴システムと比べて、PET用の油浴システムは、より費用がかかり、危険である。

【0010】

特許文献1において、Chiは、シリンダ温度、ノズル温度、射出温度、およびPET射出物品のショット時間を制御する方法を開示しているが、その物品の分子量は低すぎて、工業等級のプラスチックに使用できなかった。

40

【0011】

PETの結晶化速度を上昇させるために、特許文献2には、ポリ（アルキレンテレフタレート）と芳香族ジカルボン酸のスルホン酸塩のコポリマーである有機核生成剤が開示されている。この有機核生成剤は、PETと混和性であり、均一な核生成を生じることができ。しかしながら、この有機核生成剤は、不均衡または分解のために、高温（約280～300）でその機能を失うことがある。

【0012】

PETの結晶化速度を改善するために無機核生成剤が採用されてきた。特許文献3に開示されているように、適切な無機核生成剤としては、タルク、マイカ、珪灰石、粘土、カ

50

オリン、珪藻土、ベントナイト、モンモリロナイト、ハイドロタルサイト、炭酸カルシウム、二酸化チタン、チタン酸カリウム、アスベスト、または酸化バリウムが挙げられる。無機核生成剤は、それほど費用がかからず、化学的に安定であり、高温で適用でき、細粒半径を最小するためにサイズが小さい。無機核生成剤は、寸法安定性および機械的強度を改善するかもしれないが、その大きい表面積と少ない配位部位のために高温で凝集する傾向にある。上述した凝集により、ポリマーの不均一な核生成をもたらす、それによって、PETの性質が損なわれてしまう。

【0013】

特許文献4には、核生成剤を鎖に組み込む方法が教示されている。その核生成剤は、ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートとグラフトしたSiO₂コアを含み、これは、射出成形のためにポリエチレンテレフタレートの結晶化を加速させる。この核生成剤は始めに分子鎖にグラフトされるので、この発明の添加剤には、他の核生成剤は必要ない。利点は、より低い型温度を使用できることである；この発明により、PETを射出成形するための従来の油浴システムの代わりに、水浴システムを使用することができた。より低い冷却温度は、より短い冷却温度およびより短い射出成形サイクル時間を意味する。しかしながら、特許文献4において、核生成剤を有する成形PETに得られた結晶化度は、その核生成剤を使用せずに成形したPETにおける1.6%と比べて、たった8.5%であった。

10

【0014】

酢酸ナトリウムのようなPET用のいくつかの核生成剤は、ある程度の加水分解を生じることによって作用することが分かった。これは、分子量の低下があることを意味する；より低い分子量では、より速く結晶化するが、これは、ポリマーが弱まるので、望ましくない。これを解決するために、核生成剤と共に、鎖延長剤が加えられる。

20

【0015】

高温型の使用には、高温油が必要であり、さらに、PBTから同じ厚さの部品を製造するために必要なサイクル時間と比べると、サイクル時間はまだ長すぎる。可塑剤は、鎖の移動度を増し、結晶化速度を上昇させるが、他の問題をもたらす；可塑剤はTgを低下させ、さらに、時間の経過と共に、浸出し、乾燥し得る。

【0016】

剛性が高く、220 近いピカット軟化点を有するPETのガラス繊維充填射出成形が公知である。しかしながら、ガラス繊維は研磨材であり、それにより製造された成形品の再利用には問題がある。

30

【0017】

それゆえ、概して、ポリマーを透明流体に溶融する工程およびそれを常温型に射出する工程を含む射出成形方法は、ガラス繊維を使用せずに、高いTg、高いTm、および高硬度を有する、寸法安定性の高結晶性PET物品の製造にはつながらない。

【0018】

容易に利用できる器具を使用して工業的に実行可能なプロセスより製造できるPETおよびPENなどの遅く結晶化するポリマーから高結晶性成形品を得るための代替の方法の需要がある。

40

【0019】

採用できた他の従来技術は、粉末冶金の分野からのものである。粉末冶金において、粉末金属がパンチとダイタイプの機器内において室温で圧縮されて、「未焼成成形体(green compact)」を形成する。室温で圧縮された物品は、相当な気孔率を有し、それゆえ、極めて脆い。機械的性質を改善するために、この未焼成成形体は、溶融温度直下で焼結される。これにより、緻密化と、粉末粒子の互いの結合が生じ、その強度は、金属の機械加工により製造された同等の一体部品の強度の97~99%に近づくことができる。この製造方法は、今では工業的であり、例えば、自動車用金属歯車を製造するために使用されている。金属粉末圧縮により製造された歯車は、機械加工部品の密度の97%を超える密度を達成できる。複数の未焼成成形体を製造し、次いで、それらを一緒にオープン内で焼結す

50

ることによって、規模の経済および大量生産が達成される。

【0020】

粉末冶金に使用される正確な手法を、比較実験2および3に記載されたように、本発明の発明者等によってPET粉末で試みたが、うまく行かなかった。粉末冶金におけるように、室温で未焼成成形体を製造し、それに、融点直下で自由焼結（常圧焼結）を行った。しかしながら、この手法はPETに機能しなかった。円柱状未焼成成形体は、実際に、パンチとダイの機器内で結晶性PET粉末を常温圧縮することによって製造できたが、部分的に溶融し、流動したので、常圧焼結によって緻密化できなかった。理論により拘束するものではないが、金属に、未焼成成形体を製造した後に融点直下で常圧焼結を行える理由は、それらが2~3の狭い融点を有するからであると考えられるのに対し、ポリマーでは、融点は広く（20~30に亘る）、それゆえ、PETなどの低溶融粘度ポリマーの常温成形体が溶融端点より15低い温度で焼結された場合、その一部は、溶融し、流動してしまう。図1は、高結晶化度PET粉末に関する溶融曲線を示している；溶融の開始が210であるのが分かり、240でピークに到達し、270が端点である。それゆえ、このPET粉末から製造された未焼成成形体が、それを固結するために、約245でオープン内に保持された場合、その材料は、代わりに、ロウソクの蠟のように、溶融し、流動してしまう。

10

【0021】

粉末冶金方法の変種が、2種類のポリマー、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、および超高分子量ポリエチレンにうまく使用されてきた。これらのポリマーの両方とも80%超の結晶化度を有し、極めて高い溶融粘度を有し、それゆえ、射出成形も押し出しもできない。PTFEの場合、造形品は、粉末の常温圧縮により形成され、それに続いて、ポリマーの融点より高い温度でのオープン内における常圧焼結が行われる。その造形品は、融点より高い温度でさえも、形を維持する。何故ならば、粘度が、重力による流動を阻害するほど高く、冷却の際に、PTFEは急激に再結晶化するからである。

20

【0022】

超高分子量ポリエチレン（平均 $M_w > 1 \times 10^6$ ）に同じ方法が使用される。例えば、特許文献5には、ポリマー粉末から物品を圧縮成形するプロセスであって、a)型にポリマー粉末を施す工程、b)圧力Pの印加によってポリマー粉末を圧縮する工程、c)型の表面の温度を、ポリマー粉末の溶融温度より高い値まで上昇させる工程、およびd)期間 t_M に亘り型の表面で温度 T_M を維持し、次いで、ポリマーの結晶化温度より低い温度に冷却する工程を有してなるプロセスが記載されている。特許文献5に述べられたポリマーは、超高分子量ポリエチレンである。圧縮された超高分子量ポリエチレンは、融点より高くされた場合、粒界のために、わずかに濁った溶融物のように見える。焼結は、粉末の粒界が消えるように、十分な時間に亘り、融点より高い温度で行わなければならない。重ねて、PTFEのように、圧縮された超高分子量ポリエチレンは、それが流動し形が崩れないほど溶融粘度が高いためだけで、融点より高くし、「自由焼結」を行うことができる。冷却の際に、ポリマーは急激に結晶化して戻る。

30

【0023】

金属、PTFE、および超高分子量ポリエチレンに使用される方法は、PETにはうまく働かない。金属粉末では、未焼成成形体は、常温圧縮成形により製造される；自由焼結は融点直下で行われ、これは、金属には、低い溶融開始尾部がないから可能である（実際に、低い尾部を有するそのような広い溶融範囲が金属に存在した場合、溶融金属が、水よりもさらに低い溶融粘度を有し、そのため、流動し、形が崩れるであろうから、自由焼結は可能ではないであろう）。PTFEおよび超高分子量ポリエチレンの場合、粉末圧縮は常温で行われるが、焼結は、鎖が粒界を横切って拡散しなければならないので、融点より高い温度で行わなければならない；このプロセスは、溶融温度が極めて高く、成形体が溶融状態で形が崩れないためだけで、融点より高い温度でこれらの2種類のポリマーにうまく働く。

40

【0024】

50

さらに、PETおよびPENのような半芳香族ポリエステルとは異なり、冷却の際に急激に再結晶化するので、PTFEおよび超高分子量ポリエチレンにおいて融点を越えることによる結晶化度の損失の問題がない。

【0025】

PETについて、常温圧縮および融点より高い温度での焼結(PTFEおよび超高分子量ポリエチレンに関する実施のように)を行うことは、PETの熔融粘度がPTFEと比べて低く(500~800 Pa・s)、融点の端点(260)を超えた際に、その材料が流動し、急激に形が崩れるので、実行可能ではないであろう；さらに、PETにおいては、熔融後に結晶化度を取り戻すことは難しい。上述のように、PET粉末については、230~260の範囲でさえ、常圧焼結は機能しなかった。

10

【0026】

特許文献6には、結晶性PET片を微粉砕する(pulverising)ことによって製造した粉末を圧縮成形することにより熱安定性PET部品を形成する方法が記載されている。微粉砕されたPET粉末は、結晶性PET片を0.5mm未満、および実施例においては0.2mm(200マイクロメートル)の粒径に低温粉砕(cryogenically grinding)することによって製造した。粉末を型に入れ、5~30分間に亘り4~20kg/cm²(0.4から2MPa)の圧力で220~260の範囲においてスプーンに圧縮成形した。特許文献6には、成形物体であるスプーンは熱安定性である、すなわち、180までの耐熱性を有すると述べられている。これにより、スプーンを5時間に亘り180までオープン内に置いた場合、それらは、軟化せず、形が崩れなかったことを意味する。圧力が4kg/cm²(0.4MPa)未満であった場合、焼結はその物体においては十分でなかったと述べられている；同様に、圧力が20kg/cm²(2MPa)を超えた場合、その物体の耐熱性レベルが低下したと述べられている。比較として、PETの1mm厚の非晶質シートを押し出し、スプーンに熱成形した場合、これらは、70に加熱されたら歪むであろうと述べられている。

20

【0027】

この韓国特許には、機械的性質についての指標がなかった。このプロセスを、厚いサンプル(例えば、6mm厚；スプーンに見込まれるような1mm厚未満の代わりに)について記載されたように実施した場合、粉末中に捕捉された空気が成形品のコア内に空洞を生じることがあり、これにより、引張強度と衝撃強度が減少する。圧力範囲を0.4~2MPaの低い値に制限しても、より高い空洞率のままとなるであろう。特許文献6に機械的性質が与えられていなかったため、脆い材料中の空洞の影響は明白ではない。実際に、そのようなPET成形品の調製方法は、射出成形を使用したものよりも悪化するであろう。スプーンは180まで熱安定性であったかもしれないが、成形品に空洞があり、脆ければ、実用的価値はほとんどないであろう。このことは、特に、薄いスプーンより厚い成形品を製造する場合に、障害となる。

30

【0028】

特許文献7には、発泡スポットのないプラスチック物品が開示されており、その物品は、通常は固体の熱可塑性ポリマーの粉末が振動エネルギーによりブリケットに圧縮され、そのブリケットが続いて、融合ポリマーの物品に作り上げられて形成される、改良型粉末形成プロセスにより製造される。

40

【0029】

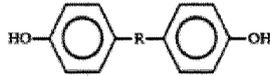
特許文献8には、取り外しできる型を備えたプレス内で造形品を形成する方法が開示されており、その物品は、造形直後には寸法安定性を得ていない。

【0030】

特許文献9には、形成された焼結体、およびフタル酸のハロゲン化物および式：

【0031】

【化 1】



【 0 0 3 2】

の 1 種類以上のジフェノール（式中、R は、少なくとも 1 つの芳香環または脂環式環を含有する二官能性炭化水素である）から排他的に由来する 1 種類以上の芳香族ポリエステルからなる粉末から、その焼結体を調製する方法であって、その粉末を圧力下で圧縮する工程、圧縮粉末が圧力下にある間に圧縮粉末をそのガラス転移温度より高い温度に加熱する工程、および 220 ~ 400 の範囲の 1 つ以上のガラス転移温度および 40 N / mm² 超の引張強度を有する形成された焼結体を製造するように、圧縮粉末を冷却する工程を有してなる方法が開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 3 3】

【特許文献 1】米国特許第 4 2 7 2 4 7 5 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 4 4 5 1 6 0 6 号明細書

【特許文献 3】米国特許第 5 8 8 6 0 8 8 号明細書

【特許文献 4】米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 1 6 4 1 4 3 号明細書

20

【特許文献 5】米国特許第 6 6 7 7 4 1 5 号明細書

【特許文献 6】韓国特許第 2 0 0 8 - 0 0 4 3 1 4 3 号公報

【特許文献 7】米国特許第 4 0 1 4 9 6 5 号明細書

【特許文献 8】米国特許第 3 8 4 6 5 2 2 号明細書

【特許文献 9】米国特許第 5 3 4 4 9 1 2 号明細書

【非特許文献】

【 0 0 3 4】

【非特許文献 1】“Relating Microhardness of Poly(Ethylene Terephthalate) to Microstructure”, C. Santa Cruz, F.J. Balta Calleja, H.G. Zachmann, N. Stribeck and T. Asano, Journal of Polymer Science (Physics), 29, 819-824 (1991)

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 3 5】

本発明の課題は、上述した問題および / または他の問題が克服される、PET および PEN などの結晶化が遅いポリマーから成形部品を得る方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 3 6】

本発明は、キャビティおよびそのキャビティに対応する外面を持つパンチを有するダイを備えた圧縮機器を使用することによって、PET および PEN から選択されるポリマーから成形部品を製造する方法であって、

40

a) 少なくとも 0.45 dL / g の固有粘度を有するポリマーの、0.5 ~ 4000 μm の平均粒径を有する粒子を、圧縮温度に加熱されたダイのキャビティ内に配置する工程、

b) ダイの温度を圧縮温度に維持しながら、少なくとも 3 MPa の圧力でダイキャビティ内の粒子を加圧して、成形部品を形成する工程、および

c) ダイキャビティから成形部品を取り出す工程、

の各工程を有してなり、

ポリマーが PET である場合、圧縮温度は 235 ~ 259 であり、ポリマーが PEN である場合、圧縮温度は 250 ~ 275 である方法を提供する。

【 0 0 3 7】

50

ある態様において、キャビティおよびそのキャビティに対応する外面を持つパンチを有するダイを備えた圧縮機器を使用することによって、PETおよびPENから選択されるポリマーから成形部品を製造する方法であって、

a) 少なくとも0.45 dL/gの固有粘度を有するポリマーの、0.5~4000 μmの平均粒径を有する粒子を、圧縮温度に加熱されたダイのキャビティ内に配置する工程、

b) ダイの温度を圧縮温度に維持しながら、5~15分間に亘り少なくとも3 MPaの圧力でダイキャビティ内の粒子を加圧して、成形部品を形成する工程、および

c) ダイキャビティから成形部品を取り出す工程、

の各工程を有してなり、

ポリマーがPETである場合、圧縮温度は235~259 であり、ポリマーがPENである場合、圧縮温度は250~275 である方法を提供する。

【0038】

一方で、工程b)に関する5~15分間の時間範囲は、固有粘度の低下を生じる材料の劣化を制限するために実用的に適していることが分かり(その劣化は、より長い加圧時間で生じる)、他方で、材料が所要の温度に到達するために、特定の最短時間が必要である。

【0039】

最高の結晶化度を有する成形部品を得るために、PETおよびPENのホモポリマーを使用することが最も好ましい。

【0040】

PETは、一般に、テレフタル酸およびエチレングリコールの重縮合により製造されることが公知である。エステル化過程中に、少量のエチレングリコールが反応してジエチレングリコール(DEG)を形成し、これが2つの末端ヒドロキシル基を有するので、DEGは、偶然のコモノマーとして働き、鎖に組み込まれる。それゆえ、PETホモポリマーは、少量のDEG、例えば、0.8から1.5質量%のDEGを含有することがある。ここに用いたように、「PETホモポリマー」という用語は、1.5質量%までのDEGを含有することがある。同様に、「PENホモポリマー」という用語は、1.5質量%までのDEGを含有することがある。

【0041】

ホモポリマーが最も好ましいが、コモノマー(DEG以外の)を、10質量%未満のレベルで、好ましくは5質量%未満で有するコポリマーを使用することも可能である。ここに用いたように、PETは、PETホモポリマーおよび下記に列挙したようなコモノマーを多くとも10質量%しか含まないPETコポリマーの両方を意味すると理解される。同様に、PENは、PENホモポリマーおよび下記に列挙したようなコモノマーを多くとも10質量%しか含まないPENコポリマーの両方を意味すると理解される。

【0042】

PETまたはPENに関する最も一般的なコモノマーは、イソフタル酸および/または1,4-シクロヘキサジメタノールである。

【0043】

コモノマーであり得る他のジカルボン酸化合物としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロヘキサジカルボン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、およびダイマー酸; フマル酸、マレイン酸、およびイタコン酸などの不飽和脂肪族ジカルボン酸; およびオルトフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレン

10

20

30

40

50

ジカルボン酸、4,4-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸、パモン酸、およびアントラセンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸が挙げられる。他のジカルボン酸、および微量のポリカルボン酸またはヒドロキシカルボン酸も、構成成分として使用してもよい。

【0044】

ジオールもモノマーであって差し支えない。その例としては、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、シス1,4-シクロヘキサジメタノール、トランス1,4-シクロヘキサジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1,12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、およびポリテトラメチレングリコール；およびヒドロキノ、4,4'-ジヒドロキシビスフェノール、1,4-ビス(-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2,5-ナフタレンジオール、およびこれらのグリコールにエチレンオキシドを付加することによって得られるグリコールなどの芳香族グリコールが挙げられる。

10

20

【0045】

非常に少量の多価アルコールがモノマーであり得る。その例としては、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリール、グリセロール、およびヘキサントリオールが挙げられる。

【0046】

ヒドロキシカルボン酸もモノマーとして存在し得る。ヒドロキシカルボン酸の例としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、およびそれらのエステル形成誘導体が挙げられるであろう。

30

【0047】

また、異なる固有粘度を有する異なるコポリマーとのエチレンテレフタレートまたはエチレンナフタレートのコポリマーなどの様々なポリエステルブレンドも使用してよい。

【0048】

例えば、約50質量%のPETホモポリマーおよび2質量%のイソフタル酸モノマーを含有する約50質量%のPETコポリマーを含むブレンドも適用してよい。

【0049】

再生PET粉末またはペレット、再生PETとのブレンド、例えば、再生PETとバージンPETのブレンドも使用してよい。少なくとも約0.45dL/gのIVを有する再生PETは、一般に、再生PETボトルフレックに由来するものであってよく、例えば、0.3質量%から3質量%などの様々な量のイソフタル酸または1,4-シクロヘキサジメタノールモノマーを含有してもよい。

40

【0050】

原材料が、最小量のDEGしか含まないPETまたはPENホモポリマー粉末であることが最も好ましい。何故ならば、これにより、最高の結晶化度が得られるからである。

【0051】

圧縮温度

本発明は、比較的高い圧力と、ポリマーが完全に溶融する(すなわち、透明流体になるとき)温度よりわずかに低い圧縮温度との組合せによって、高い結晶化度および所望の機

50

械的性質を有する成形部品が得られることの理解に基づく。圧縮温度の適切な範囲は、ポリマーが軟化し溶融し始める温度と、ポリマーが完全に溶融する（すなわち、透明流体になるとき）温度との間である。この温度範囲は、PETについては、235～259であり、PENについては、250～275であることが分かった。

【0052】

ポリマーがPETである場合、圧縮温度は235～259、好ましくは少なくとも240、より好ましくは少なくとも245である。PETの固有粘度は、少なくとも0.45 dL/g、好ましくは少なくとも0.70 dL/g、より好ましくは少なくとも1.0 dL/gである。

【0053】

この圧縮温度範囲内のより高い温度を使用した場合、表面仕上げがより滑らかである。したがって、圧縮温度が250～259であることが好ましい。圧縮温度が255未満の場合、成形部品は、圧縮温度でダイキャピティから取り出すことができる。圧縮温度が255～259である場合、その圧縮温度でダイキャピティから取り出されると、成形部品に表面損傷が観察される。この問題は、ダイキャピティが255未満の温度に冷却された後に、成形部品を取り出すことによって解決される。したがって、いくつかの実施の形態において、工程c)は、圧縮温度よりも少なくとも1、2、3、5または10低いなどの、圧縮温度よりも低い温度で行われる。したがって、いくつかの実施の形態において、ポリマーはPETであり、圧縮温度は255～259であり、工程c)は255未満、好ましくは250未満の温度で行われる。

【0054】

特許文献6には、PET粉末から圧縮されたスプーンが型から取り外される温度（すなわち、圧縮温度で取り外されたか、または冷却され、取り外されたか否か）が示されておらず、したがって、温度間隔255～260における型に付着する部品の問題が理解されなかったことに留意のこと。

【0055】

ポリマーがPENである場合、圧縮温度は250～275、好ましくは少なくとも255、より好ましくは少なくとも260である。このポリマーの固有粘度は、少なくとも0.45 dL/g、好ましくは少なくとも0.70 dL/g、好ましくは多くとも0.90 dL/gである。

【0056】

表面仕上げに鑑みて、PENに好ましい圧縮温度は、例えば、265～275である。PETの場合と同様に、工程c)は、圧縮温度よりも少なくとも1、2、3、5または10低いなどの、圧縮温度よりも低い温度で行われるであろう。したがって、いくつかの実施の形態において、ポリマーはPENであり、圧縮温度は265～275であり、工程c)は265未満、好ましくは260未満の温度で行われる。

【0057】

取出しのための部品を冷却することは、前記機器を、連続生産において繰り返し加熱し、冷却しなければならないであろうことを意味し、これにより、通常の加熱方法が使用される場合、サイクル時間が増す。このことを解決するために、迅速冷却および再加熱技術、例えば、Roc Tool SA（仏国）からの射出成形技術であるCage System（登録商標）を適用することも可能である。この技術は、誘導により機器表面のみを急激に加熱する。次いで、型は、機器表面の近くに配置された水冷管により、急激に冷却される。ポリマー溶融物の通常の射出成形に使用されるこのシステムは、本発明に使用される器具に適用することもできる。それゆえ、良好な表面仕上げ、高い結晶化度、短いサイクル時間をもたらす高温での粉末圧縮が、機器表面の冷却および急速誘導加熱を使用することによって、達成できる。

【0058】

圧縮圧力および粒径

粒子は、上昇させた温度で圧縮機器内において少なくとも3 MPaの圧力下でパンチを

10

20

30

40

50

使用することによって、工程 b) において加圧される。

【 0 0 5 9 】

少なくとも 3 M P a の高圧により、良好な固結が可能になり、空洞が最小になる。空洞を最小にする効果は、特に、アスペクト比がより高い部品について明白である。工程 b) における圧力は、好ましくは少なくとも 3 M P a、より好ましくは少なくとも 2 5 M P a、より好ましくは少なくとも 4 0 M P a である。工程 b) における圧力は、少なくとも 7 5 M P a、少なくとも 1 0 0 M P a、少なくとも 1 5 0 M P a または少なくとも 1 7 5 M P a でさえあってもよい。

【 0 0 6 0 】

特許文献 6 は、圧縮圧力を 0 . 4 M P a から 2 M P a に制限しており、この範囲外では、成形物体の性質が低下すると述べていることに留意のこと。

10

【 0 0 6 1 】

粒子の平均粒径が 0 . 5 ~ 2 0 0 μ m であることが好ましい。これにより、成形部品の結晶化度が高くなる。このサイズ範囲の粒子にとって、約 5 0 M P a までの圧力で十分である。この小さい粒径に、広い温度範囲を使用できることも分かった。

【 0 0 6 2 】

粒子は、通常ペレットと考えられる粒子、すなわち、1 0 0 0 ~ 4 0 0 0 μ m (1 ~ 4 m m) または 3 0 0 0 ~ 4 0 0 0 μ m (3 ~ 4 m m) の平均粒径を有する粒子であってもよい。これらの大きいサイズのペレットの使用は、それらは商業的に容易に入手できるので、いくつかの場合に都合よい。本発明により、ペレットを粉末に粉砕せずに、成形部

20

【 0 0 6 3 】

いくつかの実施の形態において、ダイキャピティ内に配置すべき粒子は、異なる粒径分布 (例えば、二峰性粒径分布) を有する 2 種類以上の粒子を含む。この場合、工程 b) における圧力は、最大の平均粒径を有する粒子にしたがって選択されることが好ましい。例えば、粒子は、1 ~ 2 0 0 μ m の平均粒径を有する第 1 の粒子と、1 0 0 0 ~ 4 0 0 0 μ m の平均粒径を有する第 2 の粒子との混合物であってもよい。この場合、工程 b) における圧力は、好ましくは少なくとも 5 0 M P a、より好ましくは少なくとも 1 0 0 M P a、さらにより好ましくは少なくとも 1 5 0 M P a、さらにより好ましくは少なくとも 1 7 5 M P a である。

30

【 0 0 6 4 】

成形部品

本発明による方法から得られる成形部品は、高結晶性であるために、剛性であり、丈夫であり、十分に堅く、約 2 2 5 までの熱機械的変形に耐性がある。そのような部品は、射出成形、標準的な粉末冶金方法、P T F E および U H M W P E に使用されるような、融点より高い温度での常圧焼結、または特許文献 6 の教示などの工業的に動作可能な従来技術の方法により、P E T および P E N から製造できない。

40

【 0 0 6 5 】

本発明により製造された高結晶化度 P E T 部品の性質は、極めて優れており、P E T のガラス繊維強化射出成形物品に匹敵する。密度は 1 . 3 6 0 g / c m ³ 超である。引張係数は 3 ~ 4 G P a であり、ピカット軟化点は 2 0 0 超であり、引っ掻き抵抗性および圧痕抵抗性が高く、クリープは小さく、摩擦係数も小さい。

【 0 0 6 6 】

どの理論によっても拘束されることも意図しないが、本願の発明者等は、粉末圧縮成形

50

の成功は、粉末粒子の表面が内部よりも低い融点を有するという事実に依存すると考えている。規定された圧縮温度範囲において、粉末粒子の表面は、溶融し、互いに結合しつつ、各粒子のコアは高い結晶化度を維持する。冷却の際に、粉末粒子の未溶融のコアが核生成剤として働くので、融合表面が迅速に結晶化するときに、粉末粒子が互いに接合される。粉末粒子の境界が、成形部品において消えていることが好ましい。

【0067】

設備および器具

本発明に使用される圧縮機器は、キャビティおよびそのキャビティに対応する外面を持つパンチを有するダイを備えたタイプのものである。このタイプの器具は、典型的に、粉末冶金に使用される。粉末冶金の器具は、特殊化されているが、十分に確立されており、ダイとパンチのタイプのものである。ここに用いた「ダイ」および「パンチ」という用語は、粉末冶金の分野に使用されものと理解される、すなわち、ダイは、部品の形状に作製され、圧縮すべき粉末形態に材料が充填されるキャビティを有し、パンチは、キャビティのオス対応物であり、これが圧力を伝達する。ダイとパンチの機器セットは、ソケットとプラグのセットと似ている。ポリマー製造において、「ダイ」という用語は、ポリマー溶融物がある中を流動する流路に使用され、「型」という用語は、物品の形状を与えるキャビティに使用されることに留意する。

10

【0068】

意外なことに、この特別なタイプの機器を使用することは、所望のように高結晶性成形部品を得るために必須であることが分かった。このタイプの機器は、粒子間から空気を追い出し、得られた成形部品に細孔が形成されるのを防ぐことが分かった。

20

【0069】

粉末冶金に使用される設備は、改良を行わずに、またはことになるといくらか改良して、本発明の方法に使用してよい。可能性のある主な改良としては、ダイの加熱容量がある。好ましい実施の形態において、粒子間の空気を除去するための真空設備を備え付けてもよい。

【0070】

粉末冶金において、片面のダイとパンチの機器により、単純な円柱形状を製造できる。固定容積または固定質量の金属粉末を充填シュータからダイに入れ、パンチにより圧力を印加する。このダイとパンチの器具は圧力勾配をもたらし、最低の圧力は、円柱の長さに沿って直径の中間で受けられる（液体とは異なり、圧力は、固体媒体全体に亘り等しくない）。粉末冶金において円柱形状を製造するために、両面のパンチとダイも使用できる。この場合、ダイの上部と下部から粉末を圧縮するピストンが2つある。圧縮勾配を減少させるため、それゆえ、成形体内の密度勾配のレベルを減少させるために、機器セットの両端からパンチを通じて印加される圧縮圧力が好ましい。その成形体は、下側のパンチを使用して、ダイから取り出すことができる。このサイクルは、容易に自動化でき、大量生産プロセスをもたらす。

30

【0071】

本発明にしたがって製造できる成形部品の寸法は、原則として、制限がない。しかしながら、粉末冶金は、約2.4:1または3:1のアスペクト比を超えると、圧力配合が密度勾配を生じ得ることを教示していることに留意のこと。円柱について、ここに規定されたアスペクト比は、円柱の厚さ（または長さ）:円柱の直径を意味する。成形部品の中心線（すなわち、長さの半分での断面）が、圧縮中に最小の圧力を経験し、それゆえ、弱い区域であろう。固結は、いくつかの相互作用要因に依存する：（1）粒径、（2）温度、（3）圧力、（4）再結晶化傾向、（5）アスペクト比。上述した要因を知ることにより、当業者は、満足な成形部品を製造するためにこれらのパラメータを容易に選択することができる。それにもかかわらず、本発明により得られる成形部品は、2.4:1または3:1を超えるアスペクト比を有する部分を持たないことが好ましい。

40

【0072】

円柱物体には、最も単純な器具（ピストンおよびキャビティ）が必要である。粉末冶金

50

に使用される機器セットを使用して、歯車などの複雑な部品も製造してもよい。半径方向（すなわち、部品の平面図）にどのような複雑性も含ませることが可能である；形状をダイへと切断できる場合、部品に形成することができる。断面厚の変化は、多数の上部と下部のパンチの使用により形成することができ、この方向の孔は、機器セットにおけるコアロッドとマンドレルの使用により形成することができる。歯車を製造するために、パンチは、周囲に沿って切断された歯車の歯を有する円柱機器であり、ダイまたはキャビティは、バレルの全長に切り込まれた歯車の歯を有する。歯車、カム、切削工具、多孔質金属フィルタ、油浸式軸受け、およびエンジンにおけるピストンリングなどの幅広い製品が、金属粉末の圧縮と、それに続く常圧焼結により製造される典型的な部品である。粉末冶金において、未焼成成形体は、ダイとパンチの機器内で常温圧縮により製造され、次いで、部品の拡散溶接を生じるために融点の70%～90%にオープン内で加熱される。その部品は、三段式焼結炉内で緻密化される。しかしながら、PETおよびPENについて、常温圧縮と、その後、常圧拡散溶接と焼結はうまく働かない。代わりに、本発明の方法に行われるように、熱と圧力を同時に印加するために、ダイとパンチの機器を使用しなければならない。

10

【0073】

その上、圧印(coining)（例えば、ロゴを型押しする）などの粉末冶金に使用される二次操作、および自己潤滑性軸受けのための圧縮成形の油浸を、本発明による方法に適用しても差し支えない。

【0074】

毛管レオメータ（ポリマー溶融物のレオロジー的測定に通常使用される）が、加熱によるパンチとダイの機器を近似しており、本発明の方法に適している。

20

【0075】

圧縮機器が、ダイのキャビティに真空を印加できるタイプのものであることが好ましい。したがって、前記方法が、工程a)とb)の間にダイのキャビティに真空を印加する工程をさらに含むことが好ましい。これにより、捕捉された空気による巨大空洞(macro-voids)がさらに防がれる。

【0076】

ダイのキャビティおよびパンチの対応する外面が、黄銅表面を有することが好ましい。これにより、除去工程c)を容易に行うことができる。PETまたはPEN部品は、鋼鉄およびアルミニウムに付着する傾向を有し、これにより、型から剥離するのが難しくなることが分かった。例えば、鋼鉄またはアルミニウムから製造された型から成形部品を取り出すために、シリコーン離型スプレーが必要である。黄銅機器を使用すると、PETまたはPEN部品の付着傾向が低下する。しかしながら、PETおよびPENに対して低い付着傾向を有するという条件で、使用できる他の鋼鉄および金属がある。これにより、除去工程c)が高温：PETについては255～259、PENについては265～275

30

で行われる場合でさえ、表面に損傷を与えずに、圧縮温度で成形部品を取り出すことができる。圧縮温度で成形部品を取り出すことは都合よい。何故ならば、直ちに型に粉末を再充填できるからである；それに対し、冷却しなければならない場合、時間の遅延があり、型を圧縮温度に再加熱するのに、追加の時間が必要である。

40

【0077】

ダイとパンチは、黄銅から製造されてもよい。あるいは、ダイとパンチは、黄銅で被覆された異なる材料から製造されてもよい。あるいは、ダイとパンチは、PETおよびPENに対して低い付着傾向を有するどの金属から製造されてもよい。

【0078】

したがって、前記方法は、ダイを再充填し、成形部品を連続的に製造する工程をさらに含んでもよい。

【0079】

工程b)が乾燥室素雰囲気下で行われることが好ましい。これにより、水分レベルが低下し、成形中の加水分解も低下する。工程a)～c)が乾燥室素雰囲気下で行われること

50

がより好ましい。

【0080】

工程 a) においてダイ内に配置すべきポリマー粉末を予熱することが好ましい。粉末が機器内で圧縮温度に到達する時間を減少できるので、これにより、前記方法の時間が減少するであろう。工程 a) においてダイ内に配置すべきポリマー粉末を、圧縮温度より 100 ~ 50 低い温度に予熱することが好ましい。

【0081】

特に好ましい実施の形態において、ポリマーは PET であり、工程 c) は 230 ~ 255 の温度で行われ、工程 a) においてダイ内に配置すべき粒子が、圧縮温度より 100 ~ 50 低い温度に予熱される。他の特に好ましい実施の形態において、ポリマーは PEN であり、工程 c) は 250 ~ 265 の温度で行われ、工程 a) においてダイ内に配置すべき粒子が、圧縮温度より 100 ~ 50 低い温度に予熱される。この方法に要する時間が実質的に減少し、この方法は、5分未満で完了するであろう。

10

【0082】

予熱処理には、ポリマーが乾燥されるという追加の利点がある。ポリマーが 50 ppm 未満の水分レベルまで乾燥されることが好ましい。これにより、成形中の加水分解と分子量の低下が減少する。このことは、真空または除湿空気を使用して、1 ~ 5 時間に亘り圧縮温度より、例えば、約 100 ~ 50 低い温度で、予熱処理により行ってよい。

【0083】

本発明に使用される原材料

高結晶性 PET または PEN 粉末が、広い加工領域のために、最も好ましい原材料であることが分かった。ボトル等級の PET または PEN の高結晶性の標準ペレットさえも圧縮できることも分かった。粉末とペレットの混合物も使用してよい。

20

【0084】

本発明に使用するための粒子は、0.5 ~ 4000 μm の平均粒径を有する。その粒径分布はレーザ光散乱により規定してもよい。

【0085】

非晶質粒子も使用できるが、粒子が高結晶性であることが好ましい。粒子が、10 / 分の加熱速度での DSC の 1 回目の加熱曲線から決定して、少なくとも 40 J / g (より好ましくは少なくとも 45 J / g、少なくとも 50 J / g または少なくとも 55 J / g) の融解熱を有することが好ましい。DSC の 1 回目の加熱曲線は、1つ以上の溶融ピークを示すことがある。溶融ピークの下面積が、サンプルの融解熱を与える。この融解熱が結晶化度の示度を与える。粒子が、好ましくは少なくとも 30%、より好ましくは少なくとも 35%、より好ましくは少なくとも 45%、さらにより好ましくは少なくとも 50% の結晶化度を有する。

30

【0086】

融解熱は、以下の方程式にしたがって、PET 粒子の結晶化度の示度を与える：

【0087】

【数 1 - 1】

方程式 1-1:

40

$$\text{結晶化度}\% = (\Delta H_{\text{サンプル}} / \Delta H_{\text{PET 単結晶}}) \times 100$$

【0088】

式中、 $H_{\text{PET 単結晶}} = 121 \text{ J / g}$ 。

【0089】

$H_{\text{サンプル}}$ はサンプルの融解熱であり、 $H_{\text{PET 単結晶}}$ は、PET の単結晶の融解熱である。様々な調査員が見つけた $H_{\text{PET 単結晶}}$ の値は、118 ~ 155 J / g の間に及ぶことに留意のこと [Z. Bashir et al., Polymer Engineering and Science, 40, 2442-2455 (2000) を参照のこと]。ここで、値 $H_{\text{PET 単結晶}} = 121 \text{ J / g}$ は、F.J. Balta-Calleja et al., Polymer, 35, 4775 (1984) から選択した。

50

【0090】

加えて、当業者にとって、PETのDSC曲線は、少なくとも30%の結晶化度を有するような高結晶化度サンプルから、結晶化度の低いまたは中程度のサンプルを区別できる他の特徴を示している。

【0091】

非晶質または低結晶化度のサンプルは、突出したTgおよび様々なサイズの強力な低温結晶化発熱（図2参照）を示す。少なくとも40J/gの融解熱を有する高結晶性粒子は、Tgを示さないか弱いTgを示す、および/または弱い低温結晶化発熱を示す。

【0092】

融解熱は、以下の方程式にしたがって、PEN粒子の結晶化度の示度を与える：

10

【0093】

【数1-2】

方程式 1-2:

$$\text{結晶化度\%} = (\Delta H_{\text{サンプル}} / \Delta H_{\text{PEN 単結晶}}) \times 100$$

【0094】

Sauer等 [Polymer, 41, 1099-1108 (2000)] により報告されたように、 $H_{\text{PEN 単結晶}}$ に170J/gの値を使用することができる。

【0095】

本発明に使用する粒子が特定のサイズを有する、すなわち、平均粒径が少なくとも200 μm である場合、粒子が高結晶化度を示す密度を有することが好ましい。好ましいPET粒子は少なくとも1.38g/cm³の密度を有し、好ましいPEN粒子は少なくとも1.34g/cm³の密度を有する。成形部品の密度は、密度勾配カラムにおいて測定できる。

20

【0096】

密度は、以下の方程式2にしたがう結晶化度の示度である：

【0097】

【数2】

$$X_{c\%} = \left(\frac{\rho_c}{\rho_{\text{サンプル}}} \right) \cdot \frac{(\rho_{\text{サンプル}} - \rho_a)}{(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

30

【0098】

ρ_c およ ρ_a に最も一般に使用される値は、R. de P. Daubeny, C.W. Bunn and C.J. Brown, Proceedings of the Royal Society, A 226, 531 (1954)からのものである。彼らのX線結晶の研究から、100%結晶性PET分析に関して、 $\rho_c = 1.455 \text{ g/cm}^3$ であり、100%非晶質PETの密度について、 $\rho_a = 1.333 \text{ g/cm}^3$ である。PENについて、100%結晶性PENに関して、 $\rho_c = 1.407 \text{ g/cm}^3$ であり、100%非晶質PENについて、 $\rho_a = 1.327 \text{ g/cm}^3$ である。

【0099】

40

したがって、PET粒子が少なくとも40J/gの融解熱を有することが好ましい。PET粒子が少なくとも200 μm の平均粒径を有する場合、PET粒子が少なくとも40J/gの融解熱および少なくとも1.38g/cm³の密度を有することが好ましい。PEN粒子が少なくとも40J/gの融解熱を有することが好ましい。PEN粒子が少なくとも200 μm の平均粒径を有する場合、PEN粒子が少なくとも40J/gの融解熱および少なくとも1.34g/cm³の密度を有することが好ましい。

【0100】

本発明に使用するPET粉末は様々な方法により得ることができる。

【0101】

そのような高結晶性PET粉末の1つの供給源は、固相重縮合(SSP)プラントから

50

である。ほとんどのボトル等級のPET樹脂は、熔融縮重合と、それに続く固相重縮合(SSP)を含む分割プロセスにより製造される。熔融縮重合は、エステル交換反応を促進するために触媒を使用する。その触媒は、一般に、酸酢酸アンチモンまたは三酸化アンチモンである。

【0102】

熔融縮重合からの小片は、非晶質であり、典型的に、 0.63 dL/g のI.V.に到達できる。それらの小片は、SSPによりさらに重合される；このプロセスは12~15時間の長さである。固相重縮合の生産物は、約50%の結晶化度(1.4020 g/cm^3 の密度)で、高I.V.の小片(典型的に、 0.84 dL/g)である。

【0103】

熔融重合した非晶質小片からSSPに進むプロセスは、中間結晶化工程を含む。その非晶質小片は、SSP反応器内での付着を防ぐために、結晶化されなければならない。連続プラントにおいて、非晶質小片は、加熱と流動化により、回転式晶析装置(スクリュウ装置)を使用して予め結晶化されるであろう。

【0104】

ペレット間の摩耗のために、これらのプラントで微細PET粉末が生成される。このPET粉末は、本発明による方法に使用するのに適している。このように、SSPプラントからのPET粉末は、事前晶析装置、回転式晶析装置、反応器および冷却器の集塵装置からの副生成物として生じる。この材料は廃物として処理される。事前晶析装置およびSSP反応器のサイクロンからの廃物は、PETのペレットと粉末の混合物であり、冷却器サイクロンからの廃物はPET粉末のみである。冷却器サイクロンからの微細粉末は、SSPペレットより高いI.V.(約 1.00 dL/g のI.V.および約50%の結晶化度に変換できる $H_{\text{ファンネル}} = 60 \text{ J/g}$)に到達し、これは、本発明を実施するための適切な原材料である(図1)。

【0105】

あるいは、高結晶性SSPペレットは、粉末にするために、低温粉碎されてもよく、この粉末は、本発明の方法に使用できる。

【0106】

高I.V.、高結晶化度の微細PET粉末を製造するために、ポリマーを熔融重合から粉末形態へと転化させ、次いで、粉末前駆体にSSPを行うことなどの、さらに他の方法が考案されるであろう。

【0107】

高結晶性PET(85%の結晶化度)を製造する別の方法は、溶媒膨潤重合であり、その後、膨潤剤は除去される。

【0108】

高I.V.、高結晶性PET粉末を製造するさらに別の方法は、溶液重合を行い、次いで、ポリマーを非溶媒中に沈殿させることである。

【0109】

PEN粒子も、様々な公知の方法によって得ることができる。

【0110】

成形部品の性質

本発明のさらなる態様は、本発明による方法により得られる成形部品を提供する。この成形部品は、本発明による方法により得られる高結晶性である。

【0111】

PETの成形部品が、 10 /分の加熱速度でのDSCの1回目の加熱曲線から決定して、少なくとも 40 J/g (より好ましくは少なくとも 45 J/g 、少なくとも 50 J/g または少なくとも 55 J/g)の融解熱、および 1.38 g/cm^3 (より好ましくは少なくとも 1.39 g/cm^3 または少なくとも 1.40 g/cm^3)の密度を有することが好ましい。

【0112】

10

20

30

40

50

P E Nの成形部品が、10 /分の加熱速度でのD S Cの1回目の加熱曲線から決定して、少なくとも40 J / g (より好ましくは少なくとも45 J / g、少なくとも50 J / gまたは少なくとも55 J / g)の融解熱、および1.34 g / c m³ (より好ましくは少なくとも1.35 g / c m³または少なくとも1.36 g / c m³)の密度を有することが好ましい。

【0113】

成形部品の高い結晶化度を示す融解熱と密度のそのような値は、P E TまたはP E Nの従来の射出成形によって製造された成形部品においては、到達できない。

【0114】

成形部品の密度は、ナイフで成形部品から小さな薄片を切断し、それらを密度勾配カラム内に入れることによって測定できる；融解熱は、切断された薄片をD S Cに使用することによって測定できる。

10

【0115】

D S C方法は、成形部品に適用した場合、結晶化度に直接関連し、空洞により影響を受けない；それゆえ、固結の程度について調査することができない。

【0116】

成形部品の高密度は、高結晶化度だけでなく、低空洞率も示す。高結晶化度により、高い耐熱性、高いピカット軟化点、高い硬度などが生じ、また低空洞率により、良好な強度および衝撃特性が得られる。特許文献6の教示は、高結晶化度の粉末から製造された成形スプーンの密度も、その機械的性質を示していないので、低空洞率の必要性を考慮していない。

20

【0117】

成形部品が少なくとも225 のピカット軟化点を有することが好ましい。

【0118】

成形部品が、ロックウェルM硬度試験における少なくとも70などの、高硬度を有することが好ましい。

【0119】

本発明を説明の目的で詳細に記載してきたが、そのような詳細はその目的のためだけであり、特許請求の範囲に定義された本発明の精神および範囲から逸脱せずに、当業者によりそこに変更が行えることが理解されよう。

30

【0120】

本発明は、ここに記載された特徴の全ての可能な組合せに関し、特に、請求項に提示されている特徴の組合せが特に好ましいことにさらに留意のこと。

【0121】

「含む」という用語は、他の要素の存在を排除しないことにさらに留意のこと。しかしながら、特定の構成要素を含む製品についての記載は、これらの構成要素からなる製品も開示しているとも理解すべきである。同様に、特定の工程を含む方法についての記載は、これらの工程からなる方法も開示しているとも理解すべきである。ここで、本発明を、以下に記載に説明する実験によりさらに説明する。

【図面の簡単な説明】

40

【0122】

【図1】本発明の方法に使用される1つのタイプのP E T粉末（高結晶性）の溶融特徴を示すグラフ

【図2】本発明の方法に使用されるさらなるタイプのP E T粉末（高結晶性）の溶融特徴を示すグラフ

【図3】本発明の方法に使用する1つのタイプのP E T片の溶融特徴を示すグラフ。高結晶性P E Tが、2つの溶融ピークを示すことがあり、これは、重複する溶融 - 再結晶化 - 溶融により生じることを示している。

【図4】本発明の方法に使用する1つのタイプのP E T片の溶融特徴を示すグラフ。別個の連続事象として溶融 - 再結晶化 - 溶融を示している。

50

【図5】粉末圧縮円柱の溶融特徴を示すグラフ

【発明を実施するための形態】

【0123】

実験

以下のタイプのPET粉末およびペレットを使用して、実験を行った。

【0124】

PET粉末I

比較実験1~7、実験1~7および16~17並びに参考実験1について、ここでは、PET粉末I（サイクロン粉末）と称される、ポリエステルプラントからのPET粉末を使用した。

10

【0125】

PET粉末Iは、ボトル等級の小片を生産するポリエステルプラントから得た。粉末は、主に非晶質小片から結晶性小片への転化中のペレット間の摩耗により生じた。このPET粉末Iは、1.55%のイソフタル酸モノマーおよび1.2%のDEGを有した。これは、ボトル等級に典型的である。SSP反応内の滞在により、また高い表面積対体積比のために、この粉末は、ペレットよりもずっと高い固有粘度（I.V.）に到達する。

【0126】

PET粉末Iは、1.00 dL/g（25℃で3:2のフェノール：ジクロロベンゼン中で測定）の固有粘度を有した。

20

【0127】

その粒径分布は、レーザ光散乱により規定した（Malvern Mastersizer 2000）。粒径に対する体積（%）のプロットにおける分布のピークは100 μmであった；その範囲は6~800 μmの間であった [d(0.1) : 40 μm ; d(0.5) : 116 μm ; d(0.9) : 358 μm]。

【0128】

顕微鏡検査により、サイクロン粉末中の粒子は、球状ではなく、細長かったことが示された。画像解析により、粒子の近似寸法が与えられた。この粉末は、摩耗により小片の表面から剥がされることにより生じるので、粒子は球状ではないであろうと推定される。

【0129】

このPET粉末の溶融特徴は、DSCにより決定した（図1参照）。粉末を10℃/分で0℃から300℃に加熱した。1回目の加熱曲線から、T_gは弱すぎて観察されなかった；これは、高結晶性PETについては普通である。

30

【0130】

融解熱は60.84 J/gであった。方程式1-1から計算した結晶化度は50.3%であった。

【0131】

PET粉末II

実施例8~11について、高結晶化度SSP片の低温粉砕により得たPET粉末を使用した。このPETペレットは、0.84 dL/gの固有粘度を有し、1.55質量%のイソフタル酸モノマーを含有した。ペレットの融解熱により示された結晶化度は50%であった。

40

【0132】

ペレットを液体窒素中で冷却し、次いで、粉砕ミル内で微粉砕した。結果として得られた粉末は、約900マイクロメートルの平均粒径を有し、プラントからのPETサイクロン粉末（PET粉末I）と比べて粗かった。

【0133】

その粒径分布は、レーザ光散乱により規定した（Malvern Mastersizer 2000）。その分布は二峰性であり、粒径に対する体積（%）のプロットにおける主要ピークは900 μmであった；その範囲は55~2000 μmの間であった [d(0.1) : 340 μm ; d(0.5) : 860 μm ; d(0.9) : 1492 μm]。

50

【0134】

PET粉末IIの結晶化度および固有粘度は、それが由来するSSP片と同じままである：それぞれ、50%および0.84 dL/g。

【0135】

PET粉末III

実施例12について、I.V.がより低い非晶質PET粉末を使用した。溶融重縮合により製造した透明非晶質ペレット(1.55%のコモノマーを含有し、0.63 dL/gのI.V.を有するco-PET)を、液体窒素雰囲気中で冷却後に粉碎して、粗い粉末を得た。

【0136】

非晶質PETは、図2に示される曲線のような曲線を示す。Tg(約78)での熱容量に階段状変化があり、それに、約140での低温結晶化発熱と、約248にピークを有する溶融吸熱が続く。融解熱は34.23 J/gである。結晶化度は正確に計算できない。

【0137】

使用したPET粉末は、0.64 dL/gの固有粘度を有した。

【0138】

その粒径分布は、PET粉末IIと似ていた。

【0139】

PET片I

実施例13~15について、SSP反応器からの高結晶性co-PETペレット(2質量%のIPAを含む)を直接圧縮した(すなわち、微粉碎せずに)。この小片のI.V.は0.84 dL/gであり、密度は1.400 g/cm³であった。このペレットの融解熱により示された結晶化度は50%であった。DSC曲線が図3に示されている。

【0140】

PET片II

これらは、固相重合した、I.V.が非常に高いhomoPET片(I.V.=1.0 dL/g、コモノマー=0%、1.0質量%のDEG、DSCによる50%の結晶化度、DSCにおいて258の溶融ピーク)であった。PET粉末IとPET片IIのPET-PET複合体を形成するために、これを実施例16に使用した。

【0141】

PET片III

実施例17について、PET粉末IとPET片IIIのPET-PET複合体を形成するために、SSP反応器からの高結晶性co-PETペレット(0.78 dL/gのI.V.1.3%のDEG、コモノマー=2質量%のIPA)を使用した。

【0142】

比較実験1：レオメータ、PET粉末I

1.4 cmのパレル直径を有するCeast毛管レオメータを使用した。パレルの底部に毛管のない挿入物を置いた。対応するピストンとパレルは鋼鉄製であった。レオメータは、主にポリマー溶融物についてのレオロジー的測定のために設計されているが、粉末冶金において円柱試験体を製造するための、片面のパンチとダイの機器に似ており、しかし、パレルを加熱するための設備を備えていた。レオメータのパレルはダイ(キャピティ)であり、ピストンはパンチである。

【0143】

PET粉末I(未乾燥)を260の温度に設定したパレル内に置いた。ピストンを押し下げて、5分間に亘り10 MPaの圧力を印加した。圧力を解放し、底の挿入物を取り出し、ピストンを押し下げた。

【0144】

現れたのは、透明な溶融プロブであり、これは、押出物を集めるために下に置いた収集板上に落ちた。溶融した押出物はフィラメントを形成した(重力により生じた伸長流のた

10

20

30

40

50

めに)。フィラメントを有する固化した塊は、透明な表皮と、乳白色の内部を有する。これは、PETの溶融押出しの従来の結果である。それゆえ、260は、PETの圧縮上限を超えている。

【0145】

比較実験2：レオメータ、PET粉末I

PET粉末Iの常温圧縮に、粉末冶金に使用されるパンチとダイのアセンブリを使用した。

【0146】

PET粉末Iを室温でダイに入れた。パンチを押し下げて、10分間に亘り70MPaの圧力を印加した。円柱状未焼成成形体（高さ1.5cm、直径2.2cm；質量7.36g、密度 1.291g/cm^3 ）を得た。この円柱部品のアスペクト比は1.5：2.2=0.68：1であった。結晶性粉末の密度が、それが由来するSSPペレットと同様（約 1.4g/cm^3 ）であったので、このことは、未焼成成形体が理論密度の約92%を達成したことを意味する。

10

【0147】

これらの成形体は、その円柱形状を維持し、手で取り扱うのに十分に密着性であった（チョークのようであった）。しかし、成形体の表面の粉末が、手で感じられ、擦り落とした。それゆえ、常温圧縮により、十分な機械的完全性がもたらされなかった。

【0148】

この実験において、高密度を有する個々の粒子からなる高結晶性粉末は、常温圧縮により未焼成成形体になったときに、たった 1.291g/cm^3 の密度にしかならないことが分かる。比較実験2において加圧は室温で行われたので、結晶は溶融しなかった。それゆえ、低下した密度（実際に、 1.333g/cm^3 である、非晶質PETの密度より低い）は、未焼成成形体が多孔質であることを示している。

20

【0149】

比較実験3：レオメータ、PET粉末I

比較実験2において製造したPETの未焼成成形体を、粉末冶金において実施されているように、それらを固結し、緻密化するために、様々な温度でオープン内に置いた（230～255、15から30分間）。ファンオープンと真空オープンの両方を試した。しかしながら、室温で製造した成形体が緻密化し、その形状を維持するであろう、温度と時間の条件は見つからなかった。温度が240の場合、十分な緻密化が起こらず、時間が20分を超えて延ばされた場合、成形体は、分解のために、茶色く、脆くなった。実際に、成形体は、中央断面で2片に割れた。255のようなそれより高い温度を使用した場合、円柱成形体の上部が、ロウソクのように溶融し、流れ落ち、それゆえ、形が崩れた。その結論として、粉末冶金に使用したプロセス（「未焼成」成形体を製造するための常温圧縮と、それに続く常温焼結）は、PET粉末とPEN粉末について正確に倣うことができない。

30

【0150】

比較実験4：レオメータ、PET粉末I

比較実験1に使用した毛管レオメータおよびPET粉末を比較実験4に使用した。

40

【0151】

PET粉末Iを225の温度に設定したパレル内に置いた。ピストンを押し下げて、15分間に亘り50MPaの圧力を印加した。圧力を解放し、底の挿入物を取り出し、225の温度でピストンを押し下げて、部品を排出した。

【0152】

成形体を225で円柱の形態で押し出した；目立つ収縮や反りはなかった。ここで、表面は、手で擦ることによってわずかに粗いと感じられた。この円柱を帯鋸で切断した；粉末粒子の境界が見られ、これは顕微鏡検査によっても確認した。この円柱は、手でより容易く壊すこともでき、その断面は、粉末粒子の境界からのギザギザな表面を示した。この成形体は壊れ、粒界の周りに亀裂が走っていた；壊れた断面は、壊れたチョークの棒の

50

テキスチャーを有した。このように、この実施例は、230 未満になると、部分的にし
か固結しないことを示す。

【0153】

比較実験5：レオメータ、PET粉末I

15gのPET粉末Iを、250 の温度に設定したバレル内に置き、10分間に亘り
0.2MPaの非常に低い圧力を印加した。圧力を解放し、底の挿入物を取り出し、25
0 の温度でピストンを押し下げて、ビレットを排出した。

【0154】

成形体を円柱の形態で押し出した；目立つ収縮や反りはなかった。このビレットの表面
は滑らかであった。しかしながら、円柱を帯鋸で手により、直径を真ん中で横切って切断
したときに、残りは、脆くパキッと折れた。帯鋸で切られた円柱断面の部分は、帯鋸の歯
の痕がついたが、パキッと折れた区域は、滑らかで、輝いて見えた - これは一般に脆性破
壊の証である。その原因は、いくつかの微小空洞（mm未満のサイズ）の存在である。こ
のように、明白な固結は、0.2MPaほど低い圧力でさえも、250 で生じるが、そ
の材料は、微小空洞のために、脆性様式で破損する。これは望ましくない。

10

【0155】

DSC曲線は、0.2MPaの圧縮圧力により250 で製造された圧縮物品は、検出
可能なTgを持たず、低温結晶化はなかったことを示した；非常に小さく広いピークで約
175 で開始する低い溶融尾部があり、それに続いて、259.2 で急なピークがあ
った。融解熱は61.3 J/gであった。このように、結晶化度に関して、サンプルは優
れているが、微小空洞および広がった低い溶融尾部のために、そのような低い圧力は、成
形部品を製造するには適していない。

20

【0156】

比較実験6：レオメータ、PET粉末I

10分間に亘り1MPaの圧力を印加したことを除いて、比較実験5を繰り返した。圧
力を解放し、底の挿入物を取り出し、250 の温度でピストンを押し下げて、ビレット
を排出した。

【0157】

DSC曲線は、1MPaの圧縮圧力により250 で製造された圧縮物品は、検出可能
なTgを持たず、低温結晶化はなかったことを示した；非常に小さく広いピークで約19
0 で開始する低い溶融尾部があり、それに続いて、259.5 で急なピークがあった
。融解熱は61.5 J/gであった。

30

【0158】

ビレットの表面は、滑らかで、光沢があった。しかしながら、弓鋸で断面を切断した後
、いくつかのmm未満の空洞が目に見えた。それゆえ、そのような低い圧力は、造形品を
製造するには適していない。厚い断面および高アスペクト比のサンプルの圧縮にとって、
これらの欠点は特に大きい。何故ならば、それらは、空洞が存在すると、強度が低下し、
脆性破壊を受けやすいからである。

【0159】

比較実験7：レオメータ、PET粉末I

4分間に亘り2MPaの圧力を印加したことを除いて、比較実験5を繰り返した。圧
力を解放し、底の挿入物を取り出し、250 の温度でピストンを押し下げて、ビレットを
排出した。

40

【0160】

成形体を250 で円柱の形態で押し出した；目立つ収縮や反りはなかった。ビレット
の表面は滑らかであった。ビレットをパイプで締め付け、弓鋸で切断した。直径を真ん
中で横切って切断した後、残りは、脆くパキッと折れた。弓鋸で切られた部分は、弓鋸の歯
の痕がついたが、パキッと折れた区域は、滑らかで、輝いて見えた - これは一般に脆性破
壊の証である。

【0161】

50

このように、2 MPa 以下の低い圧力では、250 などのより高い圧縮温度で良好な仕上げが得られたが、粉末粒は、接触したときに互いに融合し、mm 未満の、目に見える微小空洞のために、その材料は脆性に破壊した。低圧のために不十分な圧縮がもたらされるので、微小空洞が生じた。

【0162】

実施例 1：レオメータ、PET 粉末 I

圧縮温度が 230 であり、部品の取出し温度が 230 であったことを除いて、比較実験 4 を繰り返した。

【0163】

成形体を円柱の形態で押し出した；目立つ収縮や反りはなかった。円柱の表面は、粗くも、粉だらけでもなかった。円柱（長さ約 7 cm）を帯鋸で真ん中で切断した；粉末粒子の界面は見え、帯鋸の痕しか見えなかった。このサンプルは、帯鋸により真ん中で切った後に、2 つに割れなかった。

10

【0164】

実施例 2：レオメータ、PET 粉末 I

圧縮温度が 235 であり、部品の取出し温度が 235 であったことを除いて、比較実験 4 を繰り返した。

【0165】

成形体は、良好で滑らかな仕上げを有し、きれいに押し出せた；目立つ収縮や反りはなく、物品は完全な白色円柱であった。手で擦ることにより、どのような粉末粒子も感じられなかった。この円柱を帯鋸で切断した；粉末粒子は見られず、これを顕微鏡検査によっても確認した。円柱は、非常に硬く剛性であった。大きい力で円柱を床に投げつけ、壁に跳ね返っても、欠けも脆性破壊も生じなかった。成形体の I・V は 0.785 dL/g であった。この I・V は、良好な機械的性質を与えるのに十分に高い。しかしながら、I・V の低下が大きい（1 dL/g から 0.785 dL/g）。大きい I・V の低下は、粉末を乾燥させることによって、低減できたであろう。

20

【0166】

成形部品の密度は、ナイフで小さい薄片に切断し、それらを密度勾配カラムに入れることによって測定した。その部品の密度は 1.3988 g/cm³（3 回の試験、標準偏差 = 0.0005）であった。そのような密度は、未配向で製造された PET 物品にとって高く、例えば、高配向の熱硬化 PET 繊維においてしか達成されない。

30

【0167】

このピレットの DSC 曲線は、弱い T_g を示し、低温結晶化ピークを示さず、低溶融尾部がなく 246 で溶融ピークを示し、51.8 J/g の融解熱で溶融ピークを示した。これは、本発明の方法は、PET 粉末粒子を完全には溶融せず、それゆえ、完成物品は、元の粉末の高い結晶化度を維持することを示す。この温度で、粉末粒子の表面のみが溶融し、これにより粒子が互いに結合する；冷却の際に、粉末の内部が核生成剤として働くので、溶融した粒子の表面さえも結晶化する。圧縮された円柱を 1 時間に亘り 235 でオープン内に置いた場合、形が崩れなかった（比較実験 3 と対照的に）。

40

【0168】

このように、部品の密度と DSC の両方が、粉末の高い結晶化度の多くが維持されることを示す。

【0169】

実施例 3：レオメータ、PET 粉末 I

圧縮温度が 240 であり、取出し温度が 240 であったことを除いて、比較実験 4 を繰り返した。

【0170】

成形体は、良好で滑らかな仕上げを有した；目立つ収縮や反りはなく、物品は完全な白色円柱であった。この円柱を帯鋸で直径と平行に半分に切断した；粉末粒子は見られず、これを顕微鏡検査によっても確認した。円柱の半体は、非常に硬く剛性であった。大きい

50

力で円柱を床に投げつけ、壁に跳ね返っても、欠けも脆性破壊も生じなかった。成形体の I . V . は 0 . 7 d L / g であった。

【 0 1 7 1 】

成形体の密度は 1.4001 g/cm^3 (S T D = 0 . 0 0 1 4) であった。このプレットの D S C 曲線は、78 で弱い T g を示し、非常に弱く広い低温結晶化ピークを示し、210 ~ 235 の間に低溶融尾部を持つ 248 で溶融ピークを示し、51.9 J / g の融解熱で溶融ピークを示した。密度は高結晶化度の成形体を示したが、D S C は、成形体は全体で高結晶化度を示す一方で、一部は溶融し、高度には再結晶化しなかった(これにより、弱い T g、および弱い低温結晶化がもたらされた)ことを示した。

【 0 1 7 2 】

実施例 4 : レオメータ、P E T 粉末 I

圧縮温度が 245 であり、取出し温度が 245 であり、3 cm 超のプレット(約 2 : 1 のアスペクト比)を得るために粉末の量を選択したことを除いて、比較実験 4 を繰り返した。

【 0 1 7 3 】

取り出されたプレットは、245 で落としたときに壊れず、切断した際に、断面は良好な固結を示した。

【 0 1 7 4 】

実施例 5 : レオメータ、P E T 粉末 I

圧縮温度が 250 であり、部品の取出し温度が 250 であったことを除いて、比較実験 4 を繰り返した。

【 0 1 7 5 】

7 cm 超のプレット(高いアスペクト比)を製造した。円柱を帯鋸で切断した; 粉末粒子は見られず、これを顕微鏡検査によっても確認した。円柱は、非常に硬く剛性であった。大きい力で円柱を床に投げつけ、壁に跳ね返っても、欠けも脆性破壊も生じなかった。成形体の I . V . は 0 . 7 d L / g であった。

【 0 1 7 6 】

密度は 1.4103 g/cm^3 (S T D = 0 . 0 0 0 6) であった。D S C 曲線は、74 で弱い T g を示し、低温結晶化は観察できなかった。溶融は、246 にピークを持つ 200 ~ 250 の間の広く弱いピークと、それに続く 257 での狭いピークからなる、2つの重複するピークを示した; 2つのピークの合計面積により、50.8 J / g の融解熱が得られた。

【 0 1 7 7 】

実施例 5 は、圧縮が、250 であるが、1 M P a の低圧で行われた比較実験 6 とも比べるべきである。1 M P a の低圧でより高い融解熱(結晶化度がより高い)が得られ、仕上げも良好であったが、微小空洞(mm未満の空洞)の存在により、強度が低下し、その物品は脆性破壊を受けやすくなった。

【 0 1 7 8 】

実施例 6 : レオメータ、P E T 粉末 I

圧縮温度が 255 であり、取出し温度が 255 であったことを除いて、比較実験 4 を繰り返した。

【 0 1 7 9 】

プレットは許容できる機械的性質を有したが、プレットの仕上げは不十分であった; 表面は部分的に滑らかで光沢のある外観を示したが、円柱表面に軸方向の窪みの痕が数多くあった。この温度で、プレットを押し出したときに、材料は、剪断流動下の溶融物のように部分的に反応し、パレルの壁に付着し、剥離した; これにより、部品の表面に損傷が生じた。

【 0 1 8 0 】

しかしながら、密度は 1.4034 g/cm^3 であった。これは、材料が、高結晶化度を維持できない程度までは溶融しなかったことを示している。それゆえ、この温度では、

10

20

30

40

50

空洞は減少し、結晶化度は損なわれていない。しかしながら、唯一の問題は、ピレットが、半溶融体であるので、この圧縮温度では、表面に損傷なく排出できないことである。

【0181】

実施例7：レオメータ、PET粉末I

255 での15分間の圧縮時間後であって、挿入物を取り出し、ピストンを押し下げてピレットを押し出す前に、パレルを225 に冷ましたことを除いて、実施例6を繰り返した。

【0182】

ピレットは、今では、滑らかで白い表面を有し、断面を切断しても、粉末粒は示されなかった。密度は 1.3921 g/cm^3 (STD = 0.0004) であった。DSC曲線は、74 で弱いTgを示し、低温結晶化は示さなかった；溶融吸熱は、229 での狭く小さいピークと、252 での主要ピークの2つの重複するピークを示した；両方のピークの下合計面積により、 59.5 J/g の融解熱が得られた。

【0183】

表1は、得られたピレットの固有粘度と密度を示している。これらの部品は密度を維持し、それゆえ、高結晶化度SSP粉末と同様の結晶化度を維持する。そのような高密度は、粉末Iが透明な溶融物に転化され、次いで、冷却され得られなかったであろう。

【0184】

【表1】

表1. 密度は3回の測定の平均である；STDは標準偏差である。

実施例	圧縮温度	I.V. (dL/g)	圧縮PET部品の密度(g/cm^3)	方程式2からの結晶化度 %
1	230°C	測定せず	測定せず	
2	235°C	0.785 dL/g	1.3988 (STD = 0.0005)	56.1
3	240°C	0.7 dL/g	1.4001 (STD = 0.0014)	57.2
4	245°C	測定せず	1.4017 (STD = 0.0002)	58.5
5	250°C	0.7 dL/g	1.4103 (STD = 0.0006)	65.4
6	255°C	0.785 dL/g	1.4034	59.8
7	255°C、225°C に冷却、次いで排出	測定せず	1.3921 (STD = 0.0004)	50.6

【0185】

通常、PETおよびPENのようなポリエステルは、どの溶融押出プロセスに使用前にも、50ppm未満の水分に乾燥させなければならない；そうしなければ、機械的性質の低下を伴って、I.V.が低下してしまう。ここで、圧縮温度が230~255 であり、co-PET粉末の出発I.V.が非常に高かった(1.00 dL/g)ので、乾燥せずに機能できたであろうと考えた。乾燥させずに粉末を使用すると、成形ピレットにおいてI.V.が約0.78 dL/gに低下したことが分かった；しかし、この減少したI.V.でさえ、その物品はまだ優れた性質を有していた。I.V.の低下が温度と共に増大するので、未乾燥のPETを溶融押出プロセスに使用することは可能ではないであろうが、本発明の方法では、圧縮温度がそれより低いので、未乾燥のPETに機能することが可能である。しかしながら、一般に、I.V.がより高くなると、より良好な機械的性

質が期待できる。PET粉末が乾燥された場合、予想されるI・Vの低下は、約0.03 dL/gであろう。すなわち、その部品は、約0.97 dL/gのI・Vを有するであろう。

【0186】

それゆえ、ポリマー粉末は、成形前に50 ppm未満の水分に乾燥させることが好ましい。さらに、圧縮区域を乾燥窒素雰囲気にすることが好ましい。この場合、1.0 dL/gのI・Vで始めて、0.95 dL/g超のI・Vを有する成形物品を製造することができるはずである；この予防策により、成形品の性質が向上するであろう。

【0187】

実施例8：レオメータ、PET粉末II

PET粉末IIを使用したことを除いて、実施例1を繰り返した(230の圧縮温度と取出し温度)。

【0188】

ビレットを帯鋸で切断したときに、粉末粒は見られなかった。ビレットの密度は1.3888 g/cm³(STD=0.0005)であった。DSC曲線は、77で弱いTgを示し、低温結晶化ピークは示されず、237と250におおよそ同じサイズの二重の溶融吸熱ピークを示した；合計面積は54.7 J/gであった。

【0189】

実施例9：レオメータ、PET粉末II

圧縮温度が235であり、成形体の取出し温度が235であったことを除いて、実施例8を繰り返した。

【0190】

重ねて、ビレットを帯鋸で切断したときに、粉末粒は見られなかった。ビレットの密度は1.3924 g/cm³(STD=0.0003)であった。DSC曲線は、75で弱いTgを示し、かすかな低温結晶化ピークを示し、245でただ1つの溶融吸熱ピークを示した。これは46 J/gに相当する。

【0191】

実施例10：レオメータ、PET粉末II

圧縮温度が240であり、成形体の取出し温度が240であったことを除いて、実施例8を繰り返した。重ねて、ビレットを帯鋸で切断したときに、粉末粒は見られなかった。DSC曲線は、76で弱いTgを示し、低温結晶化ピークは示さず、247でただ1つの溶融吸熱ピークを示した。これは44 J/gに相当する。

【0192】

実施例11：レオメータ、PET粉末II

圧縮温度が245であり、成形体の取出し温度が245であったことを除いて、実施例8を繰り返した。

【0193】

重ねて、ビレットを帯鋸で切断したときに、粉末粒は見られなかった。ビレットの密度は1.3851 g/cm³(3つの測定値の平均、標準偏差=0.0007)であった。DSC曲線にTgが見られなかった；しかし、低温結晶化ピークがあり、251.6でただ1つの溶融吸熱ピークがあり、融解熱は50.6 J/gであった。

【0194】

実施例12：レオメータ、PET粉末III

透明な非晶質PET粉末IIIを使用して、実施例1を繰り返した。

【0195】

粉末を、レオメータ内において225、230、235および240(4つの別々の実験)で圧縮した。

【0196】

全てのビレットが、圧縮中の結晶化のために、白色になった。最良の表面仕上げは、230の圧縮温度で得られた。他の温度では、表面仕上げはそれほど良好ではなかった。

10

20

30

40

50

【0197】

このことは、非晶質PET粉末は、所望の成形部品を形成する傾向にないことを示している。

【0198】

非晶質粉末から製造された最良のビレット(230℃)のDSC曲線も記録した。これは、74℃で弱いT_gを示し、低温結晶化発熱を示さず、244℃と252℃にピークを持つ二重ピークの溶融吸熱を示し、融解熱は47.3 J/gであった。

【0199】

実施例13、レオメータ、PETペレットI

この実験において、高結晶性PET(2%のIPA-co-PET)ペレットを、小片を粉碎せずに、直接圧縮した。これらのペレットは断面がわずかに楕円形であり、長さが約3mmであり、断面の最長寸法(楕円の主軸)も3mmであった。10gのペレットを180MPaの非常に高圧下で5分間に亘り250℃で圧縮した。実際にビレットが形成され、250℃の圧縮温度で排出できた。このビレットを、長軸に対して垂直に弓鋸で切断した。その断面は、良好な固結を示したが、表皮とコアの外観を有した-外環が、より溶融したように見え、均一に白色に見え、一方で、断面のコアは、ケーキの中に埋め込まれた干しブドウのように、ペレットの外形を示した。しかしながら、弓鋸は、ペレットを移動させずに、マトリクスとペレットを切り裂いたので、ペレットはマトリクスに良好に結合していた。

【0200】

実施例14、レオメータ、PETペレットI

実施例13の後、より低い温度により、ペレットの過剰な溶融が低下するであろうと考えた。この実験において、PETペレットIを、小片を粉碎せずに、直接圧縮した。10gのPETペレットIを180MPaの非常に高圧下で5分間に亘り245℃で圧縮した。実際にビレットが形成され、245℃の圧縮温度で排出できた。ビレットがうまく製造したが、ペレットは、実施例13におけるほど固結されていなかった。ビレットを長軸に対して垂直に弓鋸で切断したときに、その断面は、ペレットが十分によく結合されていなかったため、ペレットが突き出たギザギザのあるプロファイルを示した。ペレットの圧縮のための最適温度は245℃と250℃の間にあるであろうと考えた。

【0201】

実施例15、レオメータ、PETペレットI

前の実施例の高結晶性PET(2%のIPA-co-PET)を、小片を粉碎せずに、直接圧縮した。10gのペレットを180MPaの非常に高圧下で5分間に亘り248℃で圧縮した。実際にビレットが形成され、248℃の圧縮温度で排出できた。この温度で、最良の固結が達成された。ビレットの円柱表面は滑らかであったが、湾曲表面にペレットの輪郭が見られた(レンガとセメントの外観)。このビレットを、長軸に対して垂直に弓鋸で切断したときに、その断面は、実施例13におけるような表皮とコアの結果を示さなかったが、ペレットとマトリクスについてレンガとセメントの輪郭が見られた(マトリクスは、ペレット表面から溶融したが、再結晶化していないPETからなる)。しかしながら、弓鋸は、ペレットを剥離させずに、マトリクスとペレットを切り裂いたので、切断表面はギザギザしていなかった。

【0202】

このように、実施例13~15は、高結晶性PETペレットでさえ、高結晶性PET物品を形成するために圧縮できることを示している。圧縮にPETペレットを直接使用することの利点は、高結晶性PETペレットは、大規模に市販されていることである。反対に、微細なPET粉末を使用することにより、最適な圧縮温度領域が広がり、必要な圧力が低下する。高結晶性PET粉末は、この目的にとって最も好ましい原材料である。

【0203】

実施例16、レオメータ、PET粉末I+PET片II

この実施例において、PET粉末IをPETペレットIIと混合し、次いで、成形した

。粉末：ペレットの比は、質量で50：50であった。PETホモペレットを高結晶化度の微細なco-PET粉末Iと最初にドライブレンドした。その後、粉末とペレットの混合物を毛管レオメータのパレルに装填した。次いで、サンプルを15分間に亘り255で50MPaの圧力下で圧縮し、その後、ペレットを250に冷却し、取り出した。co-PET粉末は軟化しており、homoPETペレットの表面も、coPETマトリクスと結合するほど十分に溶融していた。ペレットの切断断面にギザギザはなかったが、ペレットの境界は見られた；しかし、弓鋸は、それらが1つであるかのように、マトリクスとペレットを切り裂いた。

【0204】

実施例17、レオメータ、PET粉末I + coPET片II I

この実施例において、PET粉末IをPETペレットIIIと混合し、次いで、成形した。より高いモノマー含有量とより低いI.V.により、小片の融点が低下するであろう。co-PET片IVも、DSC(図3のような)において興味深い二重ピークの溶融吸熱を有した。これは、重複する溶融-再結晶化-溶融現象のために生じる。co-PETペレットを50：50の質量比でPET粉末と最初にドライブレンドして、粉末中にペレットを均一に分布させた。その後、粉末とペレットの混合物を毛管レオメータのパレルに装填した。次いで、サンプルを15分間に亘り253で50MPaの圧力下で圧縮し、その後、ペレットを取り出した。円柱状ペレットは滑らかであった。円柱を帯鋸で2片に切断し、断面を調査した。粉末粒子粒(powder particle grains)は見られなかった。ペレットのいくつかの輪郭が見られたが、弓鋸でペレットを横切って切断したときに、それらは剥離せず、または抜き出されなかった。実際に、弓鋸は、マトリクスとペレットを切り裂いた。

【0205】

参考実験1：パンチ/ダイタイプではない、PET粉末I

この実験において、253でPET粉末Iを圧縮することによって、ASTM D638引張ダンベル・バーおよびアイゾッド試験バーを作製した。そのような形状を製造するためのパンチとダイタイプの器具は入手できなかった。これには、例えば、ダンベルの形状を持つ雄部材(パンチ)および対応するキャビティ(ダイ)が必要であろう。

【0206】

圧縮機器は、2つの外側鋼板および中に粉末を充填すべき、物品の形状を有するキャビティ(成形型)を有する鋼板からなった。この組立体は、従来、熱可塑性物質の圧縮成形(ポリマーが溶融され、冷却される)に使用され、パンチとダイタイプの器具とは異なる。

【0207】

キャビティを有する鋼板を、離型剤が吹き付けられた第1の外側鋼板上に置く。このキャビティに粉末を過剰充填した。第2の外側鋼板をその上部に置き、この組立体を加熱プレス内で圧迫し、15MPaの圧力下で、253で圧縮した。

【0208】

このASTM引張バーの寸法は、ゲージ長7cm、幅1.2cm、厚さ6mmであった；アイゾッドバーは、長さ6.3cm、幅1.2cm、厚さ6mmであった。

【0209】

得られた成形部品は、堅く、型から取り外すことができたが、難しかった。その物品は、偶発的な巨大空洞(3~5mm)を有した。その空洞は、粉末中に捕捉された空気から生じたと考えられる。表面の粉末(加熱された型板と接触した)が、最初に固結し、表面を密閉し、成形品のコアにおいて粉末中に捕捉された空気は逃げられない。

【0210】

引張バーを、引張係数測定に使用した。Instron引張試験装置で測定した引張係数は、3.85GPaであった。引張強度も測定したが、そのバーは巨大空洞で壊れ、本当の強度は測定できなかった。1つの巨大空洞の存在さえ、サンプルを、引張強度を測定するのに使用できなくするのに十分である(破損後の断面が巨大空洞を示している)。こ

10

20

30

40

50

のように、引張バーは、係数（低歪み特性）を与えられたが、空洞により開始された早まった破壊のために、真の引張強度ではない。

【0211】

アイゾッドバーも、捕捉された巨大空洞のために、衝撃測定に使用できなかった；重ねて、ただ1つの大きい空洞でも、試験体をその地点で壊す。しかしながら、圧縮成形機器による粉末圧縮は、高い硬度および良好な引張係数を有する高結晶化度物品を得るために、高結晶化度ポリエステル粉末を圧縮することによって、単純な円柱以外の形状を製造することが可能であることを実証する。適切な形状の加熱されたパンチとダイタイプの器具を設計し、捕捉された空気を除去するための工程をとれるかどうかの問題だけである。

【0212】

アイゾッド衝撃バーは、衝撃強度を測定するのに適していなかったが（巨大空洞のために）、その一片を、ビカットA軟化点の測定およびロックウェル硬度の測定に使用した。ここでは、試験中に、バーの表面のみが関与する。それらの測定は、以下のように行った。

【0213】

軟化温度のビカットA試験（参考実験1からの試験体を使用）

粉末PETから製造した6mm厚のアイゾッドバーは、ビカットA試験のための正確な寸法を有した。ビカットA試験において、1kgの荷重（10N）を、成形したバーと接触したピンに印加しながら、サンプルを、熱油浴中に浸漬することによって、50 / 時で加熱した。油浴で達成できる最高温度は200であった。軟化点は、1kgの定荷重下でピンが1mm貫通する温度として解釈される。PE、PP、ポリカーボネート、ポリスチレン、および非晶質PETのような他のポリマーの射出成形サンプルも、軟化点の比較のために使用した。この比較により、高結晶化度PET粉末から製造された高結晶化度物品の並外れた性質が示された。

【0214】

【表2】

表2—ビカットA軟化温度

ポリマー	ビカットA軟化温度 (°C)	解説
HDPE	128	射出成形
ポリプロピレン	155	“
ポリカーボネート	138	“
ポリスチレン	92	“
高衝撃ポリスチレン	99	“
非晶質射出成形PET	85	文献
PET, 従来の結晶化度、密度1.37	170	文献
高結晶化度粉末から圧縮した、1.55% IPA-PETコポリマー	>200	200°Cが利用できる油浴の限界であった。200°Cで、ピンは0.1mm未満しか貫通しなかった。実際には225°Cと予測される。
PET, 25-45%、ガラス繊維充填	225	文献

【0215】

ロックウェル硬度試験

A S T M ダンベルおよびアイゾッドバーなどの成形部品が非常に硬かったことが注目に値した；これは、爪で引っ掻くことによって認識できた。これを定量化するために、ロックウェル硬度を測定した。

【 0 2 1 6 】

ある材料の硬度は、別のより硬い物体による圧入に対してその材料が提供する抵抗と記述できる。圧子は、スタイラス（円錐または切頂円錐）または鋼球であって差し支えない。所定の期間後 - 軟質および弾性プラスチックを試験する場合、定荷重下で - 試験部品中に圧入する深さを測定し、それにしたがって、硬度を計算する。

【 0 2 1 7 】

マクロレベルの特徴付けがロックウェル硬度試験である。いくつかの硬度試験は弾性変形と永久（塑性）変形の両方を測定するが、ロックウェル試験 G 2 9 は、塑性部分のみを考慮する。試験片を、予備の小荷重で鋼球（圧子）に接触させる；次いで、追加の試験荷重（大荷重）を 1 5 秒間印加する。次いで、大荷重を取り除くが、小荷重は鋼球に置いたままにする；次いで、1 5 秒後に、圧子痕を測定する。様々なスケールがあり、よって、試験は、幅広い硬度範囲でプラスチックを網羅できる。最も幅広く使用されているのは、熱可塑性物質に関する M スケールである（球の直径 6 . 3 5 m m、試験荷重 9 8 0 N）。

【 0 2 1 8 】

ロックウェル硬度（M スケール）を高結晶化度 P E T 物品（粉末成形したアイゾッドバー、参考実験 1）について測定した。比較のために、他のポリマーの硬度も測定した。比較例に、以下の射出成形小板（1 0 . 3 c m × 5 . 2 c m、3 m m 厚）を使用した：（1）P E、（2）P P、（3）ポリカーボネート、（4）ポリスチレン、および（5）透明非晶質 P E T。これらの中で、P E と P P は、粉末圧縮 P E T よりも結晶化度が大きい半結晶性であり、一方で、（3）、（4）および（5）の射出成形小板は非晶質であった。それらの結果が表 3 に示されている。測定値は、高結晶性 P E T 粉末から製造した圧縮バーが、高い硬度を有し、その硬度が、ガラス繊維充填 P E T 等級によってしか超えられないことを示している。

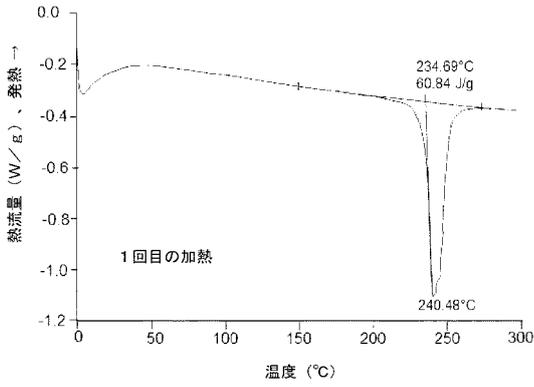
【 0 2 1 9 】

【表 3】

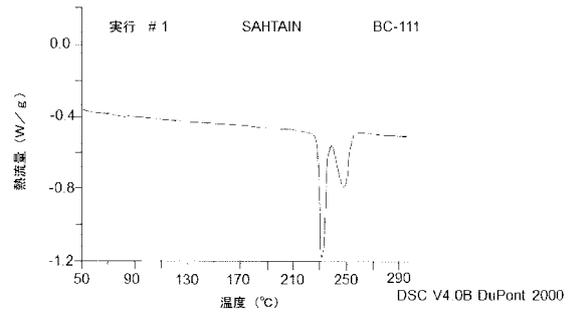
表 3 - ロックウェル硬度（M スケール）

ポリマー	ロックウェル硬度、M	プロセス
HD ポリエチレン	32	射出成形
ポリカーボネート	33.3	射出成形
ポリスチレン	53	射出成形
高衝撃ポリスチレン	71	射出成形
非晶質 P E T	68.7	射出成形
本発明の結晶性 P E T 物品	78	高結晶化度粉末から高温圧縮
PET, 30% ガラス繊維充填, Du Pont Rynite	90-100	文献値、射出成形

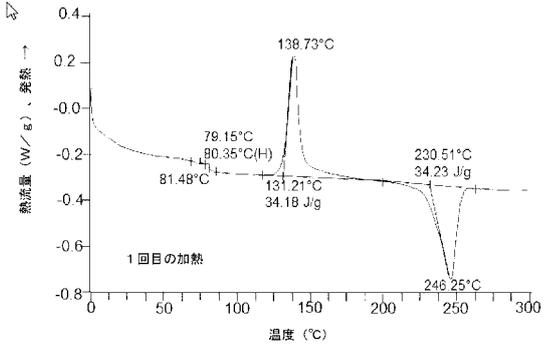
【 図 1 】



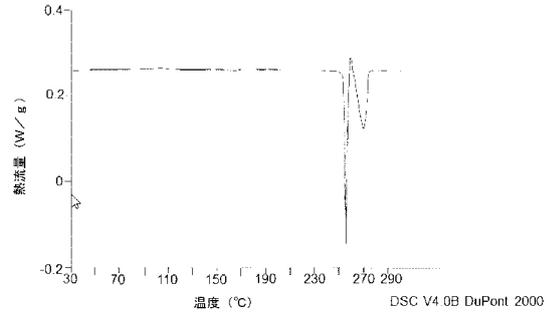
【 図 3 】



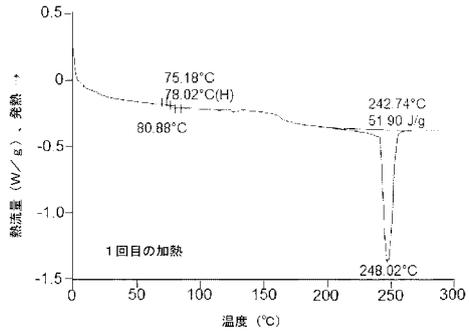
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2014/051817

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. B29C43/00 C08L67/02 B29K67/00 ADD.		
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) B29C B29K C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A A A A	US 4 014 965 A (STUBE STEVEN H ET AL) 29 March 1977 (1977-03-29) column 2, line 8 - column 3, line 21; examples ----- US 3 846 522 A (GOLDMAN C) 5 November 1974 (1974-11-05) column 7, line 21 - column 10, line 50; figures; tables ----- US 5 344 912 A (DALGEWICZ III EDWARD J [US] ET AL) 6 September 1994 (1994-09-06) column 6, line 12 - column 13, line 22; figures ----- DE 17 29 158 A1 (HOECHST AG) 3 June 1971 (1971-06-03) pages 2-4; examples ----- ----- -/--	15 1-14 1-15 1,15 1,15
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> 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 18 December 2014		Date of mailing of the international search report 05/01/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Topalidis, Anestis

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2014/051817

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 37 904 A1 (BUNA SOW LEUNA OLEFINVERB GMBH [DE]) 19 March 1998 (1998-03-19) page 2, line 38 - page 3, line 21; figure -----	1,15
A	US 5 102 974 A (FIALLA PETER [AT]) 7 April 1992 (1992-04-07) column 1, line 57 - column 2, line 31; examples -----	1,15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/051817

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4014965	A	29-03-1977	NONE	

US 3846522	A	05-11-1974	NONE	

US 5344912	A	06-09-1994	RU 94045269 A	20-08-1996
			RU 94046418 A	20-08-1996
			US 5344912 A	06-09-1994
			US 5352401 A	04-10-1994

DE 1729158	A1	03-06-1971	NONE	

DE 19637904	A1	19-03-1998	CA 2267357 A1	26-03-1998
			DE 19637904 A1	19-03-1998
			EP 0944463 A1	29-09-1999
			WO 9812035 A1	26-03-1998

US 5102974	A	07-04-1992	AT 395431 B	28-12-1992
			US 5102974 A	07-04-1992
			US 5321125 A	14-06-1994

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

Fターム(参考) 4F071 AA45 AA46 AD02 AF11 AF25 AF45 AG22 AG28 BB03 BB05
4F204 AA24 AA26 AC04 AP11 AP16 AR02 AR06 FA01 FB01 FF01
FN11 FN15