

(19)日本国特許庁 ( J P )

(12)特許公報 ( B 2 )

(11)特許番号

特許第3472811号

( P 3 4 7 2 8 1 1 )

(45)発行日 平成15年12月2日(2003.12.2)

(24)登録日 平成15年9月19日(2003.9.19)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	
C08J 7/04		C08J 7/04	Z
		7/00	A
D06P 1/44		D06P 1/44	A
		3/00	E
		5/00	D

請求項の数 3 (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000 - 295478( P 2000 - 295478)	(73)特許権者	391012442 京都大学長 京都府京都市左京区吉田本町36の1番地
(22)出願日	平成12年9月28日(2000.9.28)	(72)発明者	大嶋 正裕 滋賀県大津市柳川1丁目17-24
(65)公開番号	特開2002 - 105228( P 2002 - 105228 A )	(72)発明者	橋本 伊織 京都府京都市左京区高野蓼原町1-3 ルネ下鴨東405
(43)公開日	平成14年4月10日(2002.4.10)	(72)発明者	谷垣 昌敬 京都府京都市左京区下鴨上川原町5
審査請求日	平成12年9月28日(2000.9.28)	(74)代理人	100072051 弁理士 杉村 興作
		審査官	吉澤 英一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】高分子成形体の着色方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 二酸化炭素の超臨界状態において、少なくとも表面に非晶質層を有する高分子成形体に、当該高分子成形体の融点より10～30 低い温度で、前記超臨界状態下の二酸化炭素中に溶解した顔料を接触させることを特徴とする高分子成形体の着色方法。

【請求項2】 二酸化炭素の超臨界状態での温度が、高分子成形体のガラス転移温度以上、かつ、融点より15～25 低い温度であることを特徴とする請求項1項に記載の方法。

【請求項3】 高分子成形体が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ乳酸、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル、フッ素樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の材料からなる請求項1又は2項のいずれ

2

か1項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、着色方法に関し、特に、超臨界状態の二酸化炭素を用いた高分子成形体の着色方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、高分子成形体の着色は、ポリマーペレットに顔料を混ぜ、押出し機等で混練した後、射出成形や押出成形によって行われていた。この方法では、成形と同時に着色を行うことができる点で有利である。また、ポリマーペレットを押出成形又は射出成形によって成形した後、油性ペイントを成形体の表面に吹きつけることにより行われていた。

【0003】

10

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の混練による着色では、色を変える場合に、その切り換えに時間がかかるという問題がある。すなわち、一度、一定の色を使用して着色すると、成形に使用した押し機などの装置内でも使用した顔料が残存し、直ちに別の顔料で着色することは不可能であるという問題がある。また、押し成形、射出成形において、成形と同時に成形品に顔料を着色すると、顔料の分散性が不均一になる傾向がある。さらに、成形品の内部にまで顔料が着色されてしまうため、使用する顔料の量が必要以上に多くなり不経済である。加えて、高分子体を押し成形等によって成形する場合、高分子体を溶かす必要があり、高分子体の融点以下で分解する物質を着色することは困難であった。

【0004】一方、油性ペイントを吹き付ける方法の場合、細かい構造を有する複雑な成形品に均一に着色することが困難である。

【0005】ところで、最近、気体中では溶けない物質が、超臨界二酸化炭素では溶けるようになることが判明し、布等の無水染色が可能であることが知られてきた。この染色は、使用可能な染料が分散染料に限られ、しかも染色対象もポリエステル、アセテート、ナイロン等の合成繊維に限定され、セルロース系繊維、タンパク質系繊維などの天然繊維、及び綿、布などに対しては、ほとんど成功していない。

【0006】これは、天然繊維の場合、ある種の薬剤で処理することによって繊維を膨潤させ、染料を繊維内に押し込めたとしても、洗浄により染料の脱落が顕著に現れるからである。

【0007】また、合成繊維の場合であっても繊維物性が変化しない範囲で最大限に高い温度が厳格に要求されている。合成繊維は、糸状に成形した後に、熱を加えながら引張り、その後熱処理することにより製造される。これにより、繊維としての配向性を上げ、糸として使える強度及びしなやかさを得る。こうした強度及びしなやかさなどの繊維物性に影響を与えない範囲で最大限に高い温度が要求される。その一方で、合成繊維では、余り温度を下げると繊維の性質から、繊維内部への染料の溶解拡散が遅く、事実上低温(約100 以下)の染色は不可能であった。

【0008】こうした理由から、染色できる製品は、主として合成繊維などに限られていた。従って、繊維等の薄いものに限らず、成形体に関しても、均一に着色できれば、顔料の経済性の面から有利である。また、一度着色した成形品を、脱色することができれば、リサイクルという面からも有利である。しかし、顔料が少なく経済的に着色可能な方法はこれまで存在しない。

【0009】そこで、本発明の目的は、経済的で、かつ、均一に顔料を着色できる着色方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、発明者らは、超臨界抽出技術を更に展開し、超臨界二酸化炭素の溶解能力と高分子樹脂に二酸化炭素が含浸・拡散していく能力を融合することによって、本発明の着色方法を見出すに至った。本発明の着色方法は、二酸化炭素の超臨界状態下において、少なくとも表面に非晶質層を有する高分子成形体に顔料を接触させることを特徴とする。

10 【0011】本発明の好ましい態様としては、二酸化炭素の超臨界状態での温度が、高分子生形体のガラス転移温度以上、かつ、融点以下の温度であることを特徴とする。

【0012】また、本発明の好ましい態様としては、高分子成形体が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ乳酸、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル、フッ素樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の材料からなることを特徴とする。

20 【0013】また、本発明の好ましい態様としては、高分子成形体が、可塑剤を含有することを特徴とする。

【0014】また、本発明の好ましい態様としては、可塑剤が、メタノール、イソプロパノール、アセトンからなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の着色方法は、二酸化炭素の超臨界状態下において、顔料を高分子成形体に接触させる。ここで、まず超臨界状態について説明する。超臨界状態とは、ある物質の臨界温度を超えるといくら加圧しても液体とはならず、液体とも気体とも似つかない流体状態をいう。通常は、温度、圧力とも臨界値を超えた領域での状態を超臨界状態と呼ぶ。図10は、二酸化炭素の状態についての温度と圧力の関係を示す。二酸化炭素では、固有の臨界温度31.1、臨界圧75.2kg/平方センチメートルを持つ。本発明の着色方法は、気体の二酸化炭素では溶けない物質であっても、超臨界状態の二酸化炭素では溶けるようになることを利用したものである。

40 【0016】二酸化炭素を、超臨界状態として使用するのには以下の利点があるためである。例えば、他の溶媒に対して引火性の問題がない(不燃性)、環境中に有害に存在しない、無臭性、化学的に不活性かつ安価であるなどの理由による。高分子性成形体への顔料やその他超臨界二酸化炭素に溶け得る物質の樹脂への取り込まれ機構については、一般的には次のようになっていると考えられる。樹脂のTg以下(ガラス転移温度以下)では、高分子鎖が動かないため、吸着機構が支配的であり、樹脂中に存在するマイクロポイドに、はまり込むような形になると考えらる。Tg以上では、高分子鎖が移動しはじめ、拡散機構が支配的になり、基本的にはCO<sub>2</sub>圧力が上

げればCO<sub>2</sub>の溶解量があがり同時にCO<sub>2</sub>に溶解する物質の着色量も上がる。着色の速度は、ポリマー中への当該物質の拡散係数に依存して決まると考えられる。拡散係数は、ポリマーの移動度により当然異なる。移動度は、温度を上げれば上げるほど向上する。したがって、着色時間の短縮化には温度が重要な操作因子となる。

【0017】また、本発明の着色方法においては、二酸化炭素の超臨界状態下、すなわち、圧力が75.2kg/平方センチメートル以上であって、温度が31.1 以上であれば、特に限定されるものではない。

【0018】本発明の着色対象となる高分子成形体は、少なくとも着色される表面に非晶質層を有する。高分子成形体の少なくとも着色表面に非晶質層を有していれば足り、高分子成形体の内部等全ての部分に非晶質層を有する必要はない。これは、超臨界二酸化炭素流体が、結晶質より非晶質層に拡散し易いという性質を利用したものである。高分子成形体からなる完成製品の表面が、既に非晶質となっている場合には、そのまま本発明の着色方法を適用することができる。一方、完成製品の表面が非晶質層でない場合、押出成形、射出成形などの成形時に、非晶質層を自由に形成することができる。非晶質層の形成方法は、常法によるが、例えば、金型の温度低下速度を変化させて金型を急冷すると結晶はできにくくなり、アモルファス層、すなわち、非晶質層を厚く形成することができる。

【0019】非晶質層の厚さは、被着色物質の用途にもより特に限定されない。なお、非晶質層の厚さが厚いほど着色料が増し、濃い色の着色が可能となる。

【0020】二酸化炭素の超臨界状態の温度は、好ましくは、高分子成形体のガラス転移温度以上、かつ、融点以下の温度である。ガラス転移点以上としたのは、ガラス転移点以下であると樹脂中へのマイクロポイドへの吸着機構が支配的になり、CO<sub>2</sub>圧力及び着色物質の温度を上げて着色量が制限されるからであり、融点以下の温度としたのは、高分子成形体の融点以上の温度では、高分子成形体自体が溶解し、成形体の形状を維持できなくなるからである。超臨界状態の温度は、融点より10 ~ 30 低くすることが好ましい。高分子成形体の変形を防ぎ、かつ、着色にかかる操作時間をできるだけ短縮するという観点から、より好ましくは、融点より15 ~ 25 低い温度に設定する。

【0021】なお、温度を適宜変更することにより、高分子成形体に着色する着色層の厚みを制御することができる。

【0022】超臨界状態での圧力は、高分子成形体の所望とする着色層の厚みに応じて、適宜変更することができる。一般的には、一定温度であれば、圧力を上げるほど、着色の効果が増す。圧力を適宜変更することにより、高分子成形体に着色する色の濃淡を制御することができる。

【0023】また、本発明の着色の対象となる高分子成形体は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ乳酸、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル、フッ素樹脂からなる群から選択される少なくとも1種の材料を用いることができる。

【0024】また、着色対象となる高分子成形体には、可塑剤を含めることもできる。可塑剤は、高分子成形体のガラス転移点を下げる作用が有る。したがって、ガラス転移点の高い成形体については、可塑剤を混入することにより、低温でも着色が可能となる。これによって、高分子成形体を高温にすることなく着色できるので、余分な熱エネルギーを浪費することもない。

【0025】可塑剤としては、メタノール、イソプロパノール、アセトン等の有機溶剤を挙げることができる。高分子成形体のガラス転移温度を効果的に下げ、超臨界CO<sub>2</sub> 溶け出す量が少ないという観点から、アセトンが好ましい。

【実施例】ここで、本発明の一実施例を説明するが、本発明は、下記の実施例に限定して解釈されるものではない。

【0026】実施例 1

顔料として、Disperse Blue14 (C<sub>16</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 含有量95%)を用いた。高分子成形体の材料として、ポリプロピレン1(融点160~170、住友化学)、ポリプロピレン2(融点150~160、モンテル)、ポリエチレン1(融点125~130、昭和電工)、ポリエチレン2(融点125~130、昭和電工)及びポリスチレン(ガラス転移点100~110、住友化学)を用いた。

【0027】以下、図1の装置を用いて着色する場合について説明する。図1は、二酸化炭素ポンプ5を連結したオートクレーブ1によるパッチ式の着色装置である。温浴6で30 に保たれた二酸化炭素容器から、配管にてオートクレーブに超臨界流体を供給できるようになっている。オートクレーブ内の圧力は、デジタル圧力計7でコンピュータに記録できるようになっている。オートクレーブ内の圧力は、気体のパーズラインのバルブでマニュアル調節することができる。オートクレーブ内の温度を熱電対2で測定しコンピュータに記録できるようになっている。オートクレーブ内の温度は、シリコンオイルバス9の温度を制御することにより調節できるようになっている。

【0028】着色の手順について説明する。まず、高分子成形体(ホットプレス法で作成したポリプロピレン/ポリエチレン/ポリスチレン等の板(厚さ8mm)及びシート)をオートクレーブに入れる。各高分子成形体の性質を以下の表1に示す。

【0029】

【表1】

材料	型番樹脂名	樹脂の特徴	融点
ポリプロピレン 1	住友化学 W101	ホモポリマー	160~170℃
ポリプロピレン 2	モンテル PF814	発泡用ポリマー	150~160℃
ポリエチレン 1	昭和電工 BR3720	LLDPE	125~130℃
ポリエチレン 2	昭和電工 E710	HDPE	125~130℃
ポリスチレン	住友化学 PS-340		100~110℃ (ガラス転移点)

【0030】次に、顔料を石英ガラスの容器に入れてオートクレーブ内に置く。その際、高分子樹脂とを接触させる必要はない。さらに、ボンベからオートクレーブに二酸化炭素を供給する。オートクレーブ内を所定の温度、所定の圧力にする。温度は、ガラス転移温度よりも高く、かつ、結晶性高分子樹脂の融点より20 程度低い温度で設定する。所定の温度、所定の圧力で一定時間保持する。

【0031】その後、温度を下げてから、減圧して非臨

実験	材料	形状	温度 (℃)	圧力 (Kg/cm <sup>2</sup> )	保持時間 (h)	着色度 (xy 色度)
1	ポリプロピレン 1	10×15×8	143	126	2	0.18,0.08 濃い青
2	ポリプロピレン 2	10×15×8	143	126	2	0.18,0.08 濃い青
3	ポリエチレン 1	10×15×8	120	132	2	0.18,0.2 青
4	ポリエチレン 2	10×15×8	120	132	2	0.18,0.2 青
5	ポリスチレン	5×20×5	112	100	5	青
6	ポリエチレン 1	10×15×8	119.6	50	2	0.26,0.3 ごく薄青
7	ポリエチレン 2	10×15×8	119.6	50	2	0.26,0.3 ごく薄青

【0034】実験1、2の着色結果を図3(a)、(b)に示す。図3は、ポリプロピレンの着色前と超臨界状態下での着色状況を示す。但し、着色体は、内部の状態を見るために裁断されている。

【0035】図4は、ポリエチレンの着色前と超臨界状態下での着色状況を示す。着色前のポリエチレン1及びポリエチレン2を、それぞれ、図4(e)及び図4(f)に示す。実験3、4、6及び7の着色結果を図4(a)、(b)、(c)及び(d)に示す。実験4の着色結果について、内部の状態を見るために裁断したものを図5(c)に示す。

【0036】実験5の着色結果を図5(a)に示す。図5(a)は、着色したポリスチレンを発泡させたものの着色状況を示す。ポリスチレンは表面のみが着色されている。

【0037】これらの結果から明らかなように、本発明の着色方法によって高分子成形体が良好に着色されたことが分かる。

【0038】実施例 2

実施例 1 と同様の顔料を用いて、実施例 1 のポリプロピレン 1 を、図2の装置を用いて着色した。

【0039】着色方法を、図 2 の装置を用いて説明す

実験	材料	形状	温度 (℃)	圧力 (Kg/cm <sup>2</sup> )	保持時間 (h)	着色度 (xy 色度)
8	ポリプロピレン 1	8×40×0.2	130	240	2	0.18,0.08 濃い青

【0043】図5(b)に、実験 8 の着色写真を示す。図5は、ポリプロピレン1の発泡させた着色状態を示す。この着色写真により、ポリプロピレンが中まで着色されて

界状態にする。そして着色された材料を取り出す。

【0032】処理前後の高分子成形体の色の濃さ及び着色層の深さを観察した。着色層の深さをより明確にするため、温度を下げる前に急減圧操作を行い、高分子を発泡させることにより成形体内部への着色層の深さを観察した。下記表 2 に結果を示す。

【0033】

【表 2】

る。図 2 は、流通式/バッチ式切り換え可能な着色装置を示す図である。

【0040】まず、サイホン式二酸化炭素ボンベ 5 を使い、ピストン式ポンプ 13 にて、二酸化炭素を液体の状態に加圧する。加圧した液体の二酸化炭素を恒温室 14 を通してガス化し、超臨界状態の二酸化炭素流体とする。顔料の入ったチャンバー 15 内へ超臨界状態の二酸化炭素を通過させ、顔料を超臨界二酸化炭素流体に溶かす。オートクレーブ 1 内の温度を所定温度にする。実際には、温度は、高分子成形体のガラス転移温度よりも高く、かつ、結晶性高分子樹脂の融点より20 程度低い範囲で設定した。高分子成形体の設置されたオートクレーブ内へ顔料を含んだ超臨界二酸化炭素流体を供給する。

【0041】一定時間保持した後、減圧する。これによって、材料の表面は顔料で着色される。なお、オートクレーブ内の圧力は、デジタル圧力計でコンピュータに記録できるようになっている。また、オートクレーブ内の温度は、マイクロヒータで制御する。結果を表3に示す。

【0042】

【表 3】

いるのが分かる。

【0044】

【比較例】図1の装置を用いて、種々の市販の高分子成

形体に本発明の着色方法を適用した場合について試験をした。市販の高分子成形体には、メタノール、イソプロパノール、アセトン等の可塑剤を含むものを選択した。

【 0 0 4 5 】対象製品として、プラモデル（登録商標）、しょう油入れ、ポリプロピレン 1 を用いた。結果を表 4 に示す。プラモデル 1 及び 2 は、ポリスチレン製のプラモデルである（バンダイより入手可能）。しょう油入れは、ポリエチレン製である。

【 0 0 4 6 】

【表 4】

実験	製品	温度 (°C)	圧力 (Kg/cm <sup>2</sup> )	保持時間 (h)
9	プラモデル 1	35	102	2
10	プラモデル 2	35	102	2
11	しょう油入れ	50	117	2
12	ポリプロピレン 1	38	103	5

【 0 0 4 7 】結果を図 6 ~ 図 9 に示す。図 6 は、実験 9 の着色状態を示す図である。プラモデル 1 の頭部を赤から青に着色したものである。プラモデルは、可塑剤を含んでいるため、ガラス転移点が低く、低温でも着色が可能であることが分かる。

【 0 0 4 8 】図 7 は、実験 10 の着色状態を示す図である。プラモデル 2 の脚部を白から水色に着色したものである。やはり低温で着色可能であるが、プラモデルの耐熱温度が低いいため、若干の変形を伴った。

【 0 0 4 9 】図 8 は、実験 11 の着色状態を示す図である。しょう油入れの本体だけを着色したものである。しょう油入れの耐熱温度は 85 である。

【 0 0 5 0 】図 9 は、実験 12 の着色状態を示す図である。このように同じ材料からなる成形体であっても、保持時間、圧力、温度を適宜設定することにより着色することが可能である。

【 0 0 5 1 】

【発明の効果】本発明の着色方法によれば、少ない顔料で高分子成形体の着色を行うことができ、顔料の無駄がなく経済的にも有利な効果を奏する。

【 0 0 5 2 】また、本発明の着色方法によれば、超臨界二酸化炭素が、複雑な製品の内部にまで浸透するので、複雑な製品であっても均一に着色することができるという有利な効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 図1は、二酸化炭素ポンペを連結したオートクレーブによるバッチ式の着色装置を示す図である。

【図 2】 図2は、流通式/バッチ式切り換え可能な着色装置を示す図である。

【図 3】 図3は、ポリプロピレンの着色前と超臨界状態下での着色状況を示す図である。

【図 4】 図4は、ポリエチレンの着色前と超臨界状態下での着色状況を示す図である。

【図 5】 図5(a)は、着色したポリスチレンを発泡させたものの着色状況を示す図である。図5(b)は、ポリプロピレン 1 の発泡させた着色状態を示す図である。図5(c)は、内部の状態を見るために、実験 4 の着色材料の裁断した断面を示す。

【図 6】 図 6 は、実験 9 の着色状態を示す図である。

【図 7】 図 7 は、実験 10 の着色状態を示す図である。

【図 8】 図 8 は、実験 11 の着色状態を示す図である。

【図 9】 図 9 は、実験 12 の着色状態を示す図である。

【図 10】 図10は、二酸化炭素の状態についての温度と圧力の関係を示す図である。

【符号の説明】

1 . オートクレーブ

2 . 熱電対

3 . 高分子成形体

4 . 顔料

5 . ガスポンペ

6 . 温浴

7 . 圧力計

8 . バルブ

9 . 温浴

10 . ヒーター

11 . 攪拌器

12 . 温度調節器

13 . ポンプ

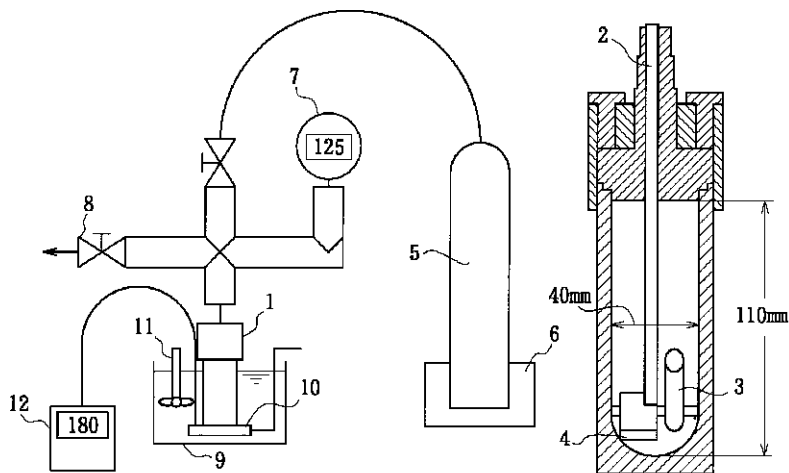
14 . 恒温室

15 . 顔料用チャンバー

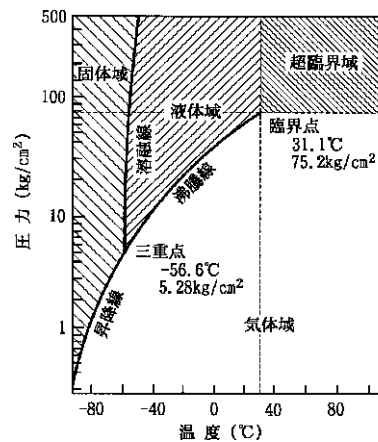
16 . パージ

40 17 . リストリクター

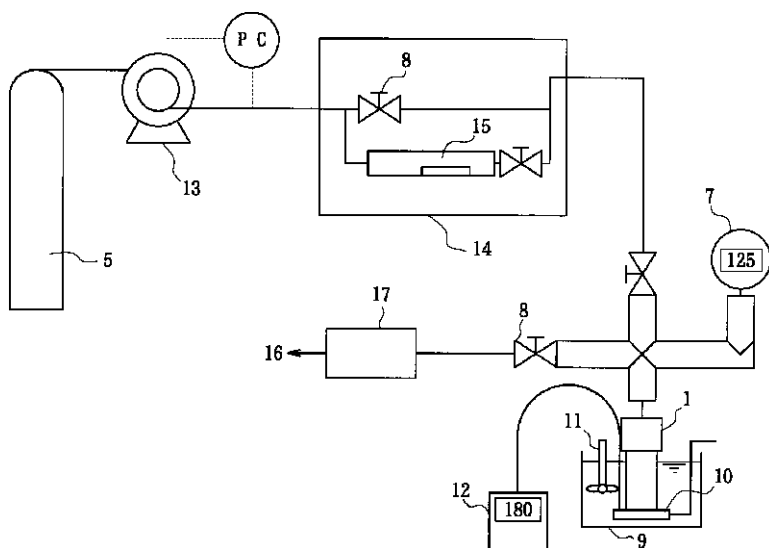
【図1】



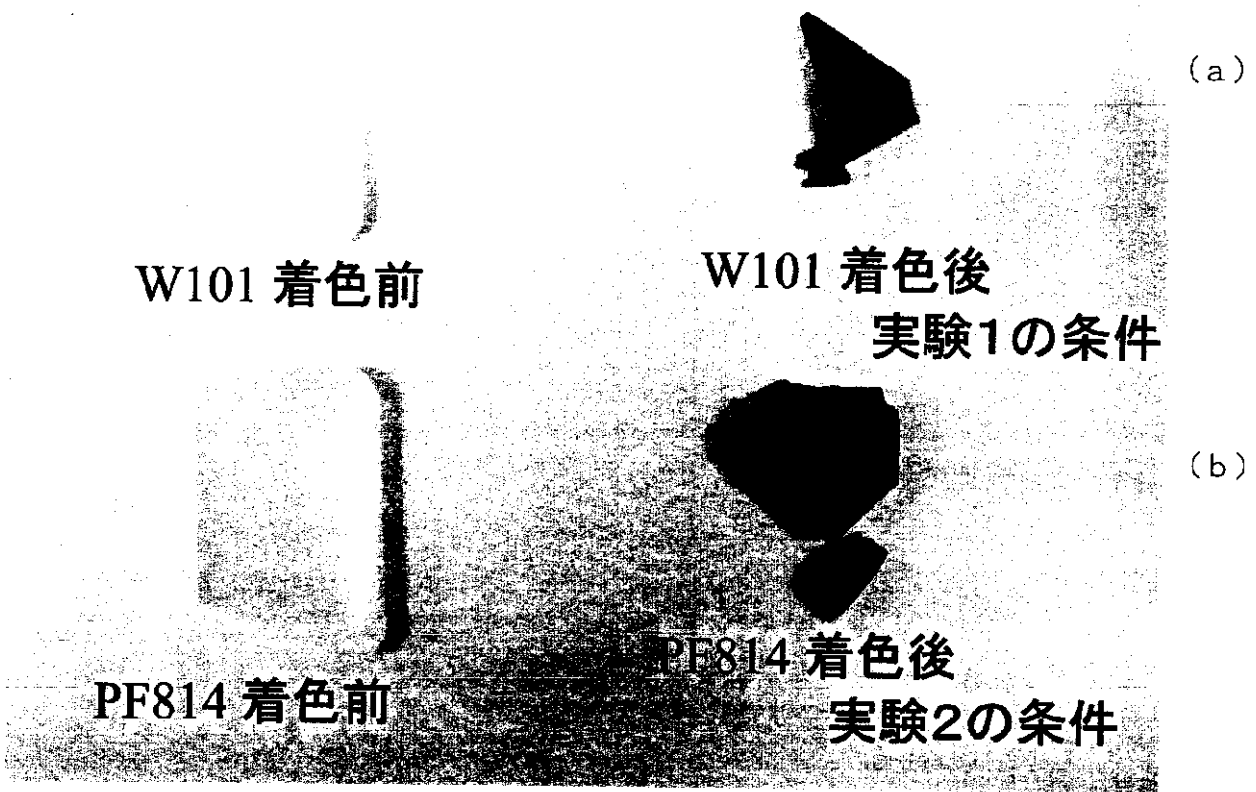
【図10】



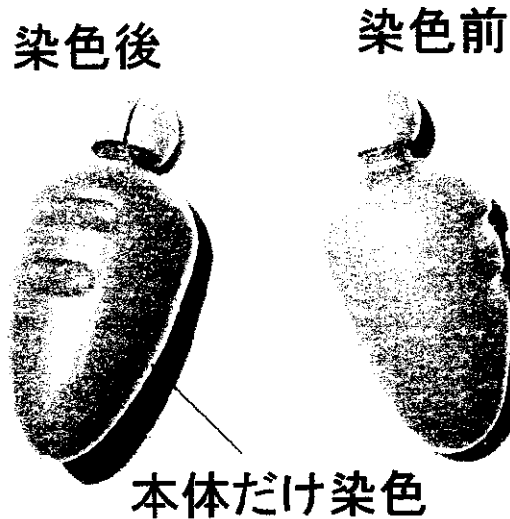
【図2】



【図3】

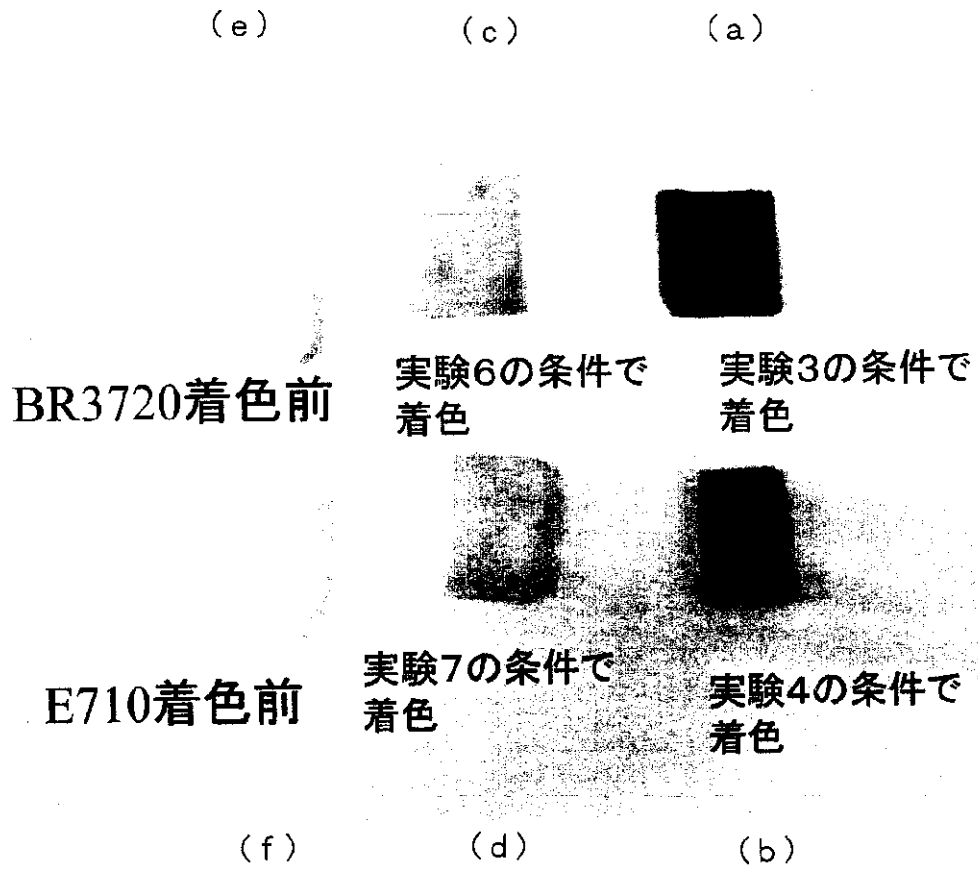


【図8】



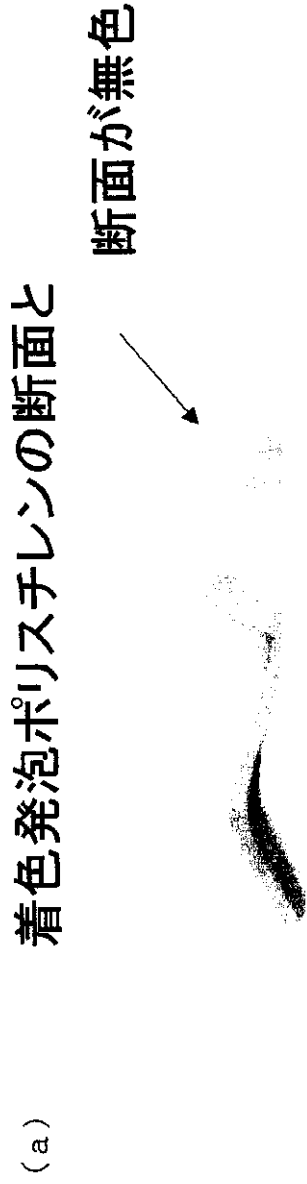
ポリエチレンのしょうゆ瓶(耐熱温度85℃)  
容積6mlの低温染色(Blue14) 2時間  
染色温度 50℃(オートクレーブ内)、CO<sub>2</sub> 117kg/cm<sup>2</sup>

【図 4】

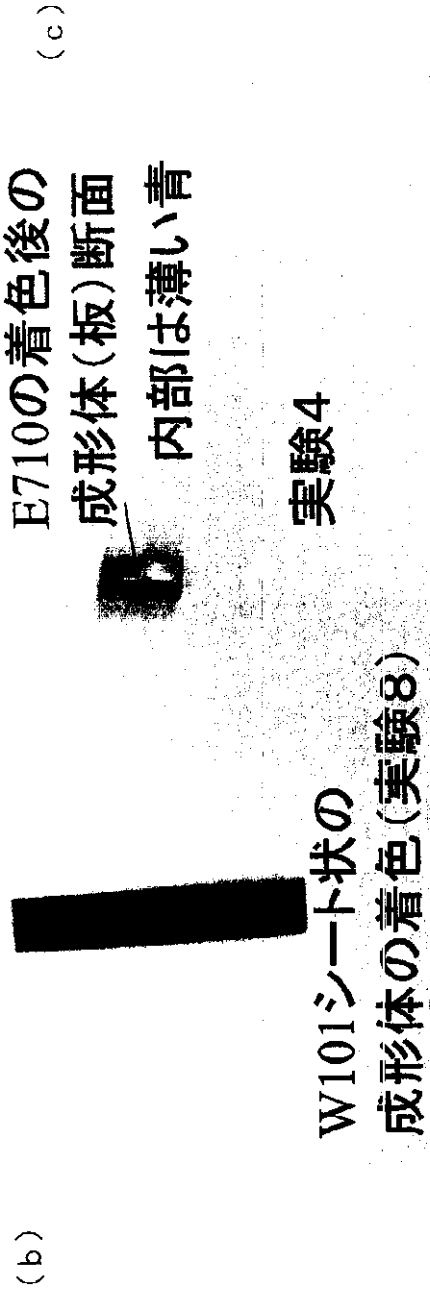




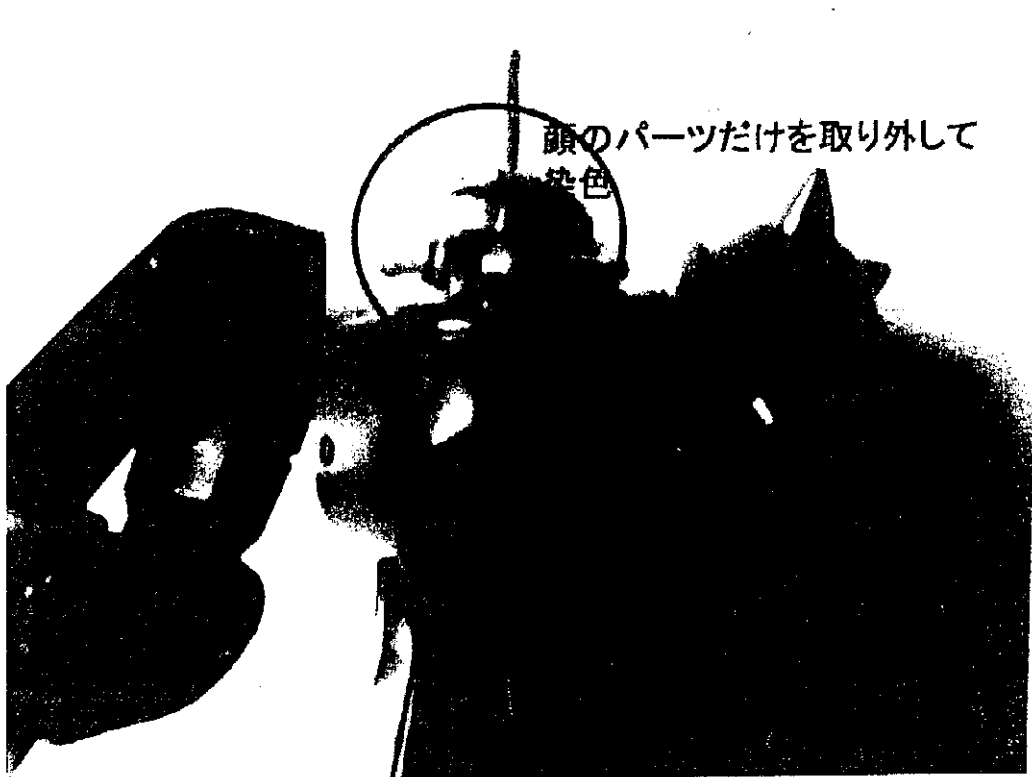
【図5】



PS340 着色後発泡



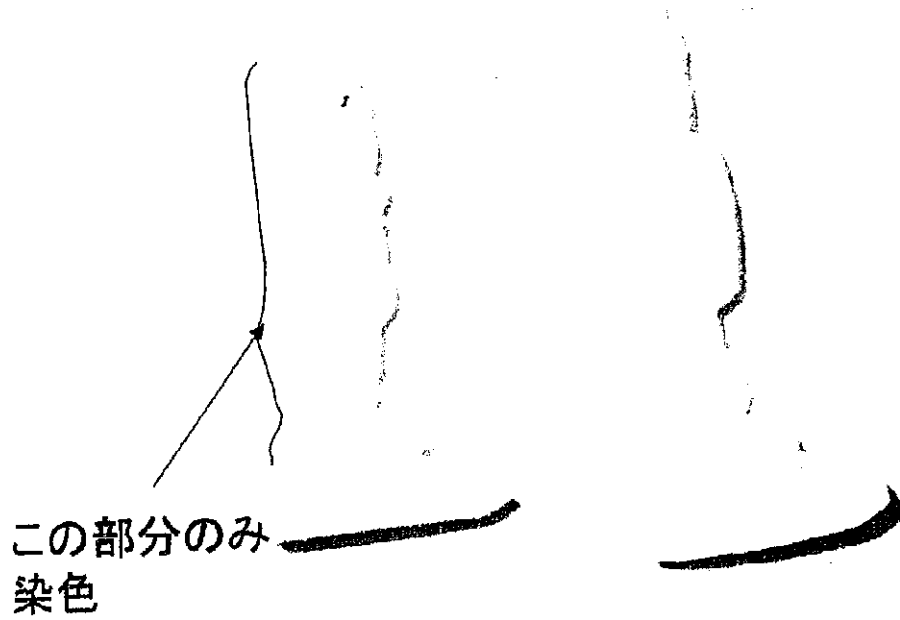
【図6】



××××プラモデル(赤)(ポリスチ)の低温CO<sub>2</sub>染色  
温度 35°C、圧力CO<sub>2</sub>—102Kg/cm<sup>2</sup> (2時間)  
染料 Blue14

【図7】

型崩れする温度ぎりぎりのため、形状が少し変形



××××プラモデルの足(ポリスチレン)の低温染色  
耐熱温度37°C  
染色温度35°C CO<sub>2</sub> 102kg/cm<sup>2</sup> (2時間)  
染料Blue14

【図 9】



**ポリプロ(ホモポリマーW101住友化学)  
の低温染色 Blue14、 38°C、CO<sub>2</sub>-103Kg/cm<sup>2</sup> 5時間**

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	
D 0 6 P 5/20		D 0 6 P 5/20	A

(56)参考文献 特開 平11 - 255925 ( J P , A )  
 特開2001 - 226884 ( J P , A )  
 特表 平11 - 507704 ( J P , A )  
 特表 平 8 - 506612 ( J P , A )  
 国際公開98 / 007054 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup> , D B 名)  
 C08J 7/00 - 7/18  
 D06P 1/00 - 5/00