

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5598835号
(P5598835)

(45) 発行日 平成26年10月1日(2014.10.1)

(24) 登録日 平成26年8月22日(2014.8.22)

(51) Int.Cl.
B29C 47/08 (2006.01)

F I
B29C 47/08

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2009-108358 (P2009-108358)	(73) 特許権者	304036754
(22) 出願日	平成21年4月27日 (2009.4.27)		国立大学法人山形大学
(65) 公開番号	特開2010-253853 (P2010-253853A)		山形県山形市小白川町1丁目4-12
(43) 公開日	平成22年11月11日 (2010.11.11)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成24年4月26日 (2012.4.26)		弁理士 青木 篤
特許法第30条第1項適用	成形加工シンポジウム	(74) 代理人	100077517
8 JSPP '08 Sympo. Papers (発			弁理士 石田 敬
行日:平成20年10月31日、発行所:社団法人プラ		(74) 代理人	100087413
スチック成形加工学会)			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知
		(74) 代理人	100093665
			弁理士 蛭谷 厚志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂材料評価用押出機

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

スクリー部又はプランジャー部と、ギアポンプを有して、吐出口又は樹脂還流路へ選択的に樹脂を押し出し可能な樹脂押出機であって、
ギアポンプはスクリー部又はプランジャー部と吐出口の間に設けられ、
樹脂還流路はギアポンプと吐出口の間に設けた流路切換え部とスクリー部又はプランジャー部を連通するように設けられると共に、少なくとも2つの圧力センサーが設けられ、
押出機の内部容量が100cc以下であって、ギアポンプの1つの溝の体積が1~60mm³であることを特徴とする樹脂押出機。

【請求項2】

ギアポンプの上流側もしくは下流側の少なくとも一方に圧力センサーが設けられたことを特徴とする請求項1に記載の樹脂押出機。

【請求項3】

樹脂材料評価用に使用されることを特徴とする請求項1又は2に記載の樹脂押出機。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少量のサンプル量で成形性や粘度などの押出特性を評価できる樹脂材料評価用押出機に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、樹脂材料の高付加価値化に伴い、所望の物性や機能を有する材料を目指した開発が盛んに行われている。研究開発初期のスクリーニング段階では、樹脂材料は数グラム～数100グラム単位で重合するのが一般的である。特許文献1には、少量で混練するための装置としてスクリー部で溶融された材料をバレル先端からバイパス流路を設けて循環する装置が記載されている。この装置は少量で樹脂材料の混練性は評価できるが、定量的な押出成形性を評価するに至っていない。非特許文献1には、特許文献1と同様にバイパス流路を設けることで少量材料を混練する装置が記載されており、この装置によれば、バイパス流路に圧力センサーを設置することによって、粘度を同時に測定できる。しかし、この装置には、定量性を保障する機構は付いておらず、近似的に粘度を測定しているのと同時に、押出成形を定量的に行うことは難しいという問題がある。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2004-351930号公報

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献1】材料物性の測定/溶液物性の評価(インターネット<<http://www.eko.co.jp/eko/c/c0503-fr.html>>)

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

従って、本発明の目的は、定量的な押出を可能にし、少量のサンプル量で、樹脂材料の流動特性や成形性など押出特性を精度良く評価可能な樹脂材料評価用押出機を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明に従えば、供給口、加熱混練部、加圧部及び吐出口を供えた樹脂材料評価用押出機であって、樹脂材料を供給する加圧部の先端から吐出口の間に設けたギアポンプ、加圧部からギアポンプを通して溶融樹脂材料を押し出す樹脂材料評価用押出機の加熱混練部へ循環する樹脂還流路、ギアポンプの下流側に設けた、樹脂材料を押し出す樹脂材料評価用押出機の先端の金型へ押し出す吐出口へ流すか又は、樹脂還流路へ流す流路切換え部並びに樹脂還流路に設けた少なくとも2つの圧力センサーを含んでなる樹脂材料評価用押出機が提供される。

30

【0007】

本発明の好ましい態様に従えば、押し出す樹脂材料評価用押出機内部に単軸又は多軸スクリーを備えた樹脂材料評価用押出機が提供される。

【0008】

本発明の好ましい態様に従えば、更に押し出す樹脂材料評価用押出機の内部容量が100cc以下でギアポンプの1つの溝の体積が1～60mm³である樹脂材料評価用押出機が提供される。

【発明の効果】

40

【0009】

近年、競争力ある高付加価値の新規樹脂材料の創出に向けて、コンビケム(コンビナトリマルケミストリー)などの手法により少量(グラム単位)のサンプルを用いて膨大な種類の樹脂材料の開発が進められている。これらの評価で絞り込まれた有望な樹脂材料は100g程度を試作し、粘度などを評価している。これらの中からさらに選ばれたサンプルについて、通常は数10～数100kg単位でパイロット生産して始めて実用的な成形性の評価が可能となる。これに対し、本発明の押し出す樹脂材料評価用押出機を用いて評価すれば、20～30gの少量の試料で、樹脂材料の粘度とフィルムなどの成形加工適性が同時に評価でき、新規な樹脂材料の開発期間、開発コスト、開発エネルギーなどの大幅な削減が可能となり、CO₂削減の点からも環境に優しい技術である。例えば、パイロットプラント運転にかかる電力

50

使用量が削減でき、その際に使用されるエチレンやプロピレンなどのモノマー原料、溶媒、貴金属触媒、冷却水、加熱スチームなどの使用量も大幅に削減することができる。実際、30gのフィルムもしくはシート成形材料を用いて評価した結果、成形性の指標となる吐出量と引取り速度との比（ドロ－比）とフィルム幅との関係が、実用生産機で確認した現象と良好に一致した。同時に、樹脂材料のせん断速度 1000 s^{-1} 程度までの粘度が、既存の粘度計と良好に一致した。更に、パイロット生産される押出機と比較しても、ヒーターやモーターなどの電力使用量が1時間当たり約30～80%低減することができ、樹脂材料の使用量を1時間当たり95%以上低減することができる。従って、本発明によって熔融時の粘度に加え、従来に比べて極めて少量のサンプルで押出成形加工性能評価を低い開発コスト、短い開発期間で行うことができ、環境的にも優しい技術である。

10

【図面の簡単な説明】**【0010】**

【図1】本発明に係る樹脂材料評価用押出機のギアポンプ上流部での圧力を考慮しない場合の、吐出量の時間依存性を示す図である。

【図2】本発明に係る樹脂材料評価用押出機のギアポンプ上流部での圧力を一定にした場合の、吐出量の時間依存性を示す図である。

【図3】本発明に係る樹脂材料評価用押出機の一例を示す模式図である。

【図4】本発明に係る樹脂材料評価用押出機を用いて計測したせん断粘度曲線を示す図である。

【図5】本発明に係る樹脂材料評価用押出機を用いて実施したフィルム成形性を示す図である。

20

【発明を実施するための形態】**【0011】**

本発明者らは、例えば内部容量が100cc以下、好ましくは50cc以下、更に好ましくは30cc以下の小型の押出機であって、押出機内の樹脂材料の加圧部の先端と、最終的に熔融材料を押し出す吐出口の途中に、1つの溝の体積が $1\sim 60\text{ mm}^3$ 、好ましくは $10\sim 30\text{ mm}^3$ のギアポンプを設けることによって、少量の溶液樹脂材料の定量押出が可能になる。ギアの1つの溝の体積が 1 mm^3 未満の場合、単位時間当たりの吐出量が少なくなってしまう。ギアポンプの回転数を上げ吐出量を多くすると、ギアの消耗が激しくなることやギアに過剰な力がかかるため、ギアポンプが壊れる恐れがある。また、 60 mm^3 より大きいと、単位時間当たりの吐出量が多くなってしまう。吐出量を少なくするためにギアポンプの回転数を低くすると、脈動が大きくなるため定量押出が困難になる。以上のことから、ギアの1つの溝の体積が好ましくは $1\sim 60\text{ mm}^3$ のギアポンプを設置することによって、少量の定量押出が可能となる。

30

【0012】

本発明者らは、20～30gの材料を用いて、吐出量の時間依存性を調べたところ、ギアポンプの上流側の圧力センサーもしくは下流側の圧力センサーによる圧力値が一定になるように、押出スクリュウの回転数もしくはギアポンプの回転数を抑制することで定量押出が可能になることを見出した。図1は、ギアポンプ上流の圧力を考慮せずに、最大25gの材料を装置に投入した時の押し出し吐出量の時間依存性を示す。ギアポンプを低速で運転した場合、時間に依存せず安定して押し出すことが可能であることを示している。一方、10rpm以上の回転数では、時間と共に吐出量が顕著に減少し、定量的な押し出しが難しくなる。図2は、様々なギアポンプ回転数において圧力が一定になるように、スクリュウの回転数を制御した時の押し出し吐出量の時間依存性を示している。各回転数の条件下において、押し出し吐出量の時間変動が少なく、安定した押し出が可能となることを示している。

40

【0013】

本発明者らは、樹脂還流路において少なくとも2つの圧力センサーを設置し、樹脂の粘度測定を可能にするために、流路の最適化を行った。高粘度材料を用い、流路が小さいと圧力の急激な上昇が懸念される。押出機及びギアポンプ、圧力センサーの耐圧性を考慮し、35MPa以下で且つ、目的としている材料やそのグレード、計測したいせん断速度にな

50

るように樹脂還流路を設計した。

【0014】

従って、本発明の樹脂材料評価用押出機の先端にフィルム、シート、チューブなどの金型を接続させることにより、僅か20～30gのサンプル量で、成形評価及びせん断速度 1000 s^{-1} 程度までの粘度を精度良く評価できることを見出した。更には、少なくとも2台の押出機先端を接続し、共押出するための金型を設ければ定量的に多層フィルム、シート、チューブの成形性が評価可能になる。

【0015】

以下、本発明を更に詳細に説明する。

本発明によって評価できる樹脂材料としては、均一系、又は2種もしくはそれ以上からなるブレンド、更には無機粒子を含む複合系樹脂などが挙げることができ、これから単層又は2層もしくはそれ以上の多層押出フィルム、シート、チューブなどを押出すことができる。具体的な熱可塑性樹脂の例としては、ポリエチレン系樹脂(PE)やポリプロピレン系樹脂(PP)などのポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂(PA)、ポリ乳酸やポリブチレンサクシネートなどの生分解性樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体(EVOH)、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン(PS)、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、アクリロニトリル/スチレン樹脂、ポリアセタール、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン樹脂(ABS)、メタクリル樹脂、ポリメチルペンテン、ポリカーボネイト(PC)、変性ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアリレート、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリアミドイミド、液晶系樹脂、フッ素系樹脂などが挙げられる。

【0016】

本発明において評価することができるポリオレフィン系樹脂は、一般的にポリオレフィン系樹脂と称されているもので、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの炭素数2～12の α -オレフィンの単独重合体または共重合体である。例えば低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン・1-ブテン共重合体、エチレン・1-ヘキセン共重合体、エチレン・1-オクテン共重合体、エチレン・4-メチル-1-ペンテン共重合体などのエチレン・ α -オレフィン共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・メタクリル酸共重合体等のエチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ α -不飽和カルボン酸のイオン架橋物、エチレン・メタクリル酸エステル共重合体等のエチレン・ビニルエステル共重合体などのエチレン系(共)重合体およびその変性物、ポリプロピレン、プロピレン・エチレン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体などのプロピレン系(共)重合体とその変性物、ポリ1-ブテン、ポリ1-ヘキセン、ポリ4-メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

【0017】

本発明において評価することができるポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどの他、共重合ポリエステル、脂肪族ポリエステル、オキシ酸もしくはその分子内環化物の重合体に代表されるポリエステル樹脂又はその変性体等が挙げられる。

【0018】

本発明において評価することができるポリアミド系樹脂としては、例えば ϵ -カプロラクタムを主原料としたナイロン6を挙げることができる。また、その他のポリアミド樹脂としては、3員環以上のラクタム、 α -アミノ酸、二塩基酸とジアミン等の重縮合によって得られるポリアミド樹脂を挙げることができる。具体的には、ラクタム類としては、先に示した ϵ -カプロラクタムの他に、エナントラクタム、カプリルラクタム、ラウリルラクタム、 α -アミノ酸類としては、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸を挙げることができる。また、二塩基酸類と

10

20

30

40

50

しては、アジピン酸、グルタル酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジオン酸、ドデカジオン酸、ヘキサデカジオン酸、エイコサンジオン酸、エイコサジエンジオン酸、2, 2, 4 - トリメチルアジピン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、キシリレンジカルボン酸を挙げることができる。さらに、ジアミン類としては、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、2, 2, 4 (または2, 4, 4) - トリメチルヘキサメチレンジアミン、シクロヘキサジアミン、ビス - (4, 4' - アミノシクロヘキシル)メタン、メタキシリレンジアミン等を挙げることができる。そして、これらを重縮合して得られる重合体またはこれらの共重合体、たとえばナイロン6, 7, 11, 12, 6.6, 6.9, 6.11, 6.12, 6T, 6I, MXD6 (メタキシレンジパンアミド6), 6/6.6, 6/12, 6/6T, 6/6I, 6/MXD6等を挙げることができる。

10

【0019】

本発明で評価できる熱可塑性樹脂は、他の樹脂や無機充填剤等から選ばれる一種またはそれ以上を組み合わせ用いてもよい。また、本発明で評価する熱可塑性樹脂のそれぞれの層の厚みは特に制限はなく、目的等に応じて適宜選定すればよいが、フィルム及びチューブ状の成形品における各層の厚みは通常2 ~ 1000 μm の範囲である。

【実施例】

【0020】

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

20

【0021】

装置

押出機：テクノベル製のULT nanoを用いた。スクリュー1の径は15mm、スクリュー径に対する長さの比L/Dは15である。図3に示すように、スクリューの先端には0.6cc/rev.のZenith製ギアポンプ4 (PEP-II)を設置し、ギアポンプ4の上流側と下流側に圧力センサー3及び5を設置している。ギアポンプ4の先には戻り流路7へ戻すか又はダイス(図示せず)へ押出すかを制御する切替え部6が接続されている。具体的には直径4mmの円管流路と断面積が3.6mm²のスリット流路からなる循環路が設置されており、この循環路には直径6mmのダイニスコ製の圧力センサー(NP400)8及び9が設置してある。ダイスには幅20mmのコートハンガー型のものを用いた。検知した圧力データはキーエンス製データロガーNR-500を用いて記録し、JIS K 7199に従って、粘度に変換記録できる。なお、図3には二軸スクリューを示したが、これは単軸又は多軸とすることができ、またプランジャー型のものでもよい。

30

【0022】

(1) 粘度測定

メルトフローレート(JIS K 6922-2)が30, 8, 1g/minの住友化学(株)製ポリプロピレン(PP)、メルトフローレート(JIS K 6922-2)が4g/minの住友化学(株)社製低密度ポリエチレン(LDPE)、メルトフローレート(JIS K 6922-2)が4g/minの住友化学(株)製直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、固有粘度IV(JIS K 7390)が0.74dL/gの帝人化成(株)製ポリエチレンテレフタレート(PET)の各試料25gを用い、粘度測定を行った。

40

【0023】

試料を押出機へ投入し、一定のスクリュー回転(100rpm)、ギアポンプ4の回転数(10rpm)にし、ギアポンプ4の前の圧力計が安定してから測定を開始する。ギアポンプ4の回転数を5 ~ 35rpmまで5rpm刻みで1分毎に運転した時の循環路の圧力を測定する。取得された循環路での各ギアポンプ回転数における圧力差の平均値から、応力 σ を算出する。ギアポンプの回転数から吐出量Qが決まり、見かけ上のせん断速度 $\dot{\gamma}_{ap}$ が求められる。得られた $\log \sigma_{ap} / \text{Pa} \cdot \text{s}$ を縦軸に、 $\log (\dot{\gamma}_{ap} / \text{s}^{-1})$ を横軸にプロットした直線の傾きから、真のせん断速度 $\dot{\gamma}$ が得られる。その結果、図4に示すように、

50

真のせん断粘度 のせん断速度依存性が求められる。

【 0 0 2 4 】

図 4 において、白抜きプロットは既存のレオメータ (T A I n s t r u m e n t 社製 A R E S 、東洋精機製キャピログラフ) で測定した粘度データを示し、黒塗りプロットは発明の押出機で測定した粘度を示している。図から明らかなように、本発明の押出機によって測定されたせん断速度 1000 s^{-1} までの領域の粘度は、既存のレオメータの結果と良好に一致する。

【 0 0 2 5 】

(2) フィルム成形性評価

メルトフローレート (J I S K 6 9 2 2 - 2) が $30, 8, 1\text{ g/min}$ の住友化学 (株) 製ポリプロピレン (P P) 、メルトフローレート (J I S K 6 9 2 2 - 2) が 4 g/min の住友化学 (株) 製低密度ポリエチレン (L D P E) 、メルトフローレート (J I S K 6 9 2 2 - 2) が 4 g/min の住友化学 (株) 製直鎖状低密度ポリエチレン (L L D P E) 、固有粘度 I V (J I S K 7 3 9 0) が 0.74 dL/g の帝人化成 (株) 製ポリエチレンテレフタレート (P E T) を用いた。樹脂量 100 g を用いて、ギアポンプ回転数を $2.5, 5\text{ rpm}$ の時、引取りロール速度を $2, 4, 8\text{ rpm}$ とそれぞれ変化させてフィルム成形を行った。図 5 に、フィルム幅のドラフト比依存性を示す。

【 0 0 2 6 】

通常知られているように、分岐高分子はフィルム幅がドラフト比に依存していないが、L L D P E や P E T のように、非ニュートン性の弱い材料においては、ドラフト比の増加に伴いフィルム幅が減少する。この結果は従来の大型評価装置で実際にフィルムを成形した結果と合致しており、発明した装置により実製造成形を再現できることがわかる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 2 7 】

以上の通り、本発明に従えば、熱可塑性樹脂が、例えば樹脂量 $20 \sim 30\text{ g}$ で、せん断速度 1000 s^{-1} までの粘度測定が精度良く行うことができると同時に、本発明の押出機の先端に金型を取り付けることで、定量的な押出成形性を評価でき、更には成形品の機械的特性等の諸物性も同時に評価できる。加えて、本発明の押出機は実装成形機をスケールダウンした構成であり、共押出成形などの付加価値の高い製品開発へ応用できる。

【 符号の説明 】

【 0 0 2 8 】

- 1 スクリュー
- 2 サンプル供給口
- 3 圧力計
- 4 ギアポンプ
- 5 圧力計
- 6 流路切り替えバルブ
- 7 循環路
- 8 圧力計
- 9 圧力計

10

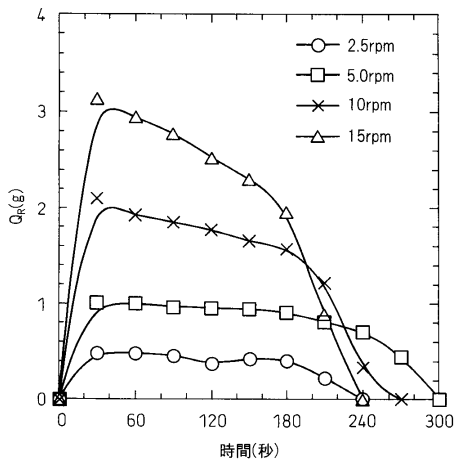
20

30

40

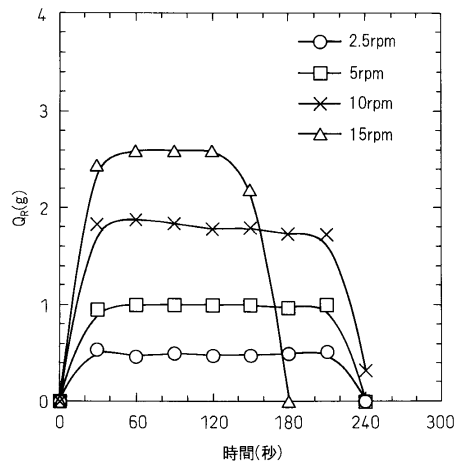
【図1】

図1



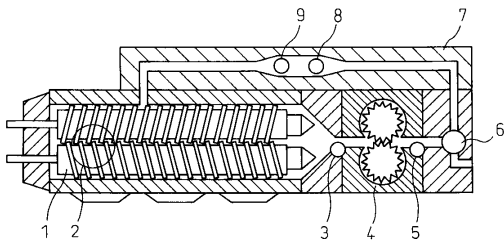
【図2】

図2



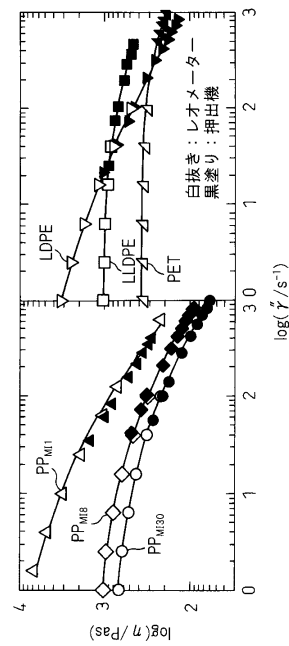
【図3】

図3



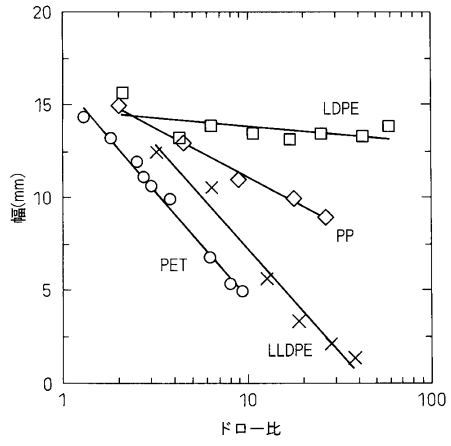
【図4】

図4



【 図 5 】

図 5



フロントページの続き

- (72)発明者 小山 清人
山形県米沢市城南4丁目3-16 国立大学法人山形大学工学部内
- (72)発明者 谷口 貴志
山形県米沢市城南4丁目3-16 国立大学法人山形大学工学部内
- (72)発明者 杉本 昌隆
山形県米沢市城南4丁目3-16 国立大学法人山形大学工学部内
- (72)発明者 植松 英之
山形県米沢市城南4丁目3-16 国立大学法人山形大学工学部内

審査官 中山 基志

- (56)参考文献 特開2004-351930(JP,A)
特開平6-155541(JP,A)
特開2000-127225(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
B29C47/00-47/96
B29B7/00-7/94