

(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



(10) 国際公開番号

WO 2010/084750 A1

(43) 国際公開日

2010年7月29日(29.07.2010)

PCT

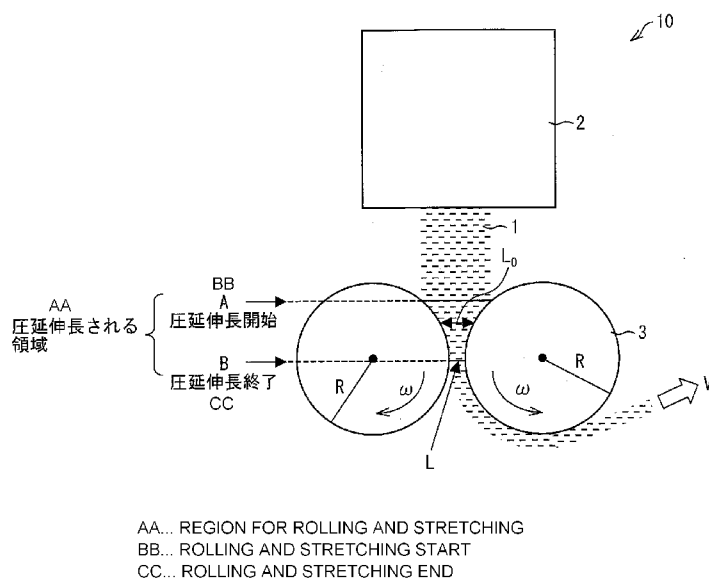
- (51) 国際特許分類:  
B29C 47/88 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)  
B29C 47/14 (2006.01) B29L 7/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/000317
- (22) 国際出願日: 2010年1月21日(21.01.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2009-013260 2009年1月23日(23.01.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人広島大学(Hiroshima University) [JP/JP]; 〒7398511 広島県東広島市鏡山一丁目3番2号 Hiroshima (JP). サンアロマー株式会社(SunAllomer Ltd.) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川二丁目2番24号 Tokyo (JP). 独立行政法人科学技術振興機構(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 彦坂正道 (HIKOSAKA, Masamichi). 岡田聖香 (OKADA, Kiyoka). 渡辺香織 (WATANABE, Kaori). 鷺山潤一郎 (WASHIYAMA, Junichiro). 木村秀治 (KIMURA, Hideharu). 山田浩司 (YAMADA, Koji). 中島武 (NAKAJIMA, Takeshi). 大坪彰博 (OTSUBO, Akihiro).
- (74) 代理人: 特許業務法人原謙三国際特許事務所 (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE-MARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

[続葉有]

(54) Title: POLYMER SHEET AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 高分子シートおよびその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a polymer sheet which is mainly composed of oriented nanocrystalline bodies of a polymer, and satisfies the following conditions (I), (II) and (III). (I) The degree of crystallization is not less than 70%. (II) The tensile strength at break is not less than 100 MPa, and the tensile modulus of elasticity is not less than 3 GPa. (III) The average thickness is not less than 0.15 mm. Consequently, a polymer sheet which has excellent characteristics such as excellent mechanical strength, heat resistance and haze (transparency) can be obtained. In particular, a polymer sheet which has excellent characteristics such as excellent mechanical strength, heat resistance and haze (transparency) can be obtained from a common plastic such as polypropylene.

(57) 要約: 本発明にかかる高分子シートは、高分子のナノ配向結晶体を主体とする高分子シートであって、下記の (I)、(II) および (III) の条件を満たす。(I) 結晶化度が70%以上である。(II) 引張破壊強さが100MPa以上で、かつ引張弾性率が3GPa以上である。(III) 平均厚みが0.15mm以上である。本発明によれば、機械的強度、耐熱性、ヘーズ(透明性)等の特性が優れた高分子シート、特にポリプロピレンをはじめとする汎用プラスチックにおいて機械的強度、耐熱性、ヘーズ(透明性)等の特性が優れた高分子シートを提供することができる。

が0.15mm以上である。本発明によれば、機械的強度、耐熱性、ヘーズ(透明性)等の特性が優れた高分子シート、特にポリプロピレンをはじめとする汎用プラスチックにおいて機械的強度、耐熱性、ヘーズ(透明性)等の特性が優れた高分子シートを提供することができる。

WO 2010/084750 A1

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, 添付公開書類:  
TD, TG).

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

## 明 細 書

### 発明の名称： 高分子シートおよびその製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、高分子のナノ結晶体を主体とする高分子シートであって、機械的強度、耐熱性、ヘーズ（透明性）等の特性が優れた高分子シートに関するものである。また本発明は、該高分子シートの製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] ポリエチレン（以下「PE」という）やポリプロピレン（以下「PP」という）やポリスチレン（以下「PS」という）やポリ塩化ビニル（以下「PVC」という）等をはじめとする、いわゆる「汎用プラスチック」は、100円以下/kgと非常に安価であるだけでなく、成形が容易で、金属およびセラミックスに比べて重さが数分の一と軽量であるゆえに、袋や各種包装、各種容器、シート類等の多様な生活用品材料や自動車、電気などの工業部品や日用品、雑貨用等の材料として、よく利用されている。

[0003] しかしながら、当該汎用プラスチックは、機械的強度が不十分で耐熱性が低い等の欠点を有している。そのため、自動車等の機械製品や、電気・電子・情報製品をはじめとする各種工業製品に用いられる材料に対して要求される十分な特性を上記汎用プラスチックは有しておらず、その適用範囲が制限されているというのが現状である。例えばPEの場合、軟化温度が通常90℃程度である。また比較的耐熱性が高いとされるPPであっても、通常130℃程度で軟化してしまう。またPPは、ポリカーボネート（以下「PC」という）、ポリエチレンテレフタレート（以下「PET」という）やPSなどに比してヘーズ（透明性）が不十分であるので、光学用材料やボトルや透明容器としては使用できないという欠点を有している。

[0004] 一方、PET、PC、フッ素樹脂（テフロン（登録商標）等）やナイロン、ポリメチルペンテン、ポリオキシメチレン、アクリル樹脂等のいわゆる「エンジニアリングプラスチック」は、機械的強度と耐熱性やヘーズ（透明性

）等に優れており、通常150℃では軟化しない。よって、エンジニアリングプラスチックは、自動車や機械製品および電気製品をはじめとする高性能が要求される各種工業製品用材料や光学用材料として利用されている。しかしエンジニアリングプラスチックは、高価であること、およびモノマーリサイクルが困難または不可能なために環境負荷が大変大きいこと等の重大な欠点をエンジニアリングプラスチックは有している。

[0005] したがって、汎用プラスチックの機械的強度、耐熱性、およびヘーズ（透明性）等の材料特性を大幅に改善することによって、当該汎用プラスチックがエンジニアリングプラスチックの代替、さらには金属材料の代替として利用可能となれば、高分子製や金属製の各種工業製品や生活用品のコストを大幅に削減し、軽量化により大幅に省エネルギーし操作性を向上させることが可能になる。例えば、PETは現在、清涼飲料水をはじめとする飲料等のボトルとして利用されているが、かかるPETをPPに置き換えることが可能になれば、大幅にボトルのコストを削減することが可能となる。また、PETはモノマーリサイクルが可能ではあるが容易ではないために、使用済みのPETボトルは裁断された後に、衣料用繊維等やフィルム等の低品質な用途に1、2度再利用された後に廃棄されている。一方、PPはモノマーリサイクルが容易なため、完全なリサイクルが実現可能となり、石油などの化石燃料の消費および二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）の発生を抑えることができるというメリットもある。

[0006] 上記のように、汎用プラスチックの機械的強度、耐熱性、およびヘーズ（透明性）等の特性を向上させてエンジニアリングプラスチックや金属の代替として汎用プラスチックを利用するためには、PPやPEにおける結晶の割合（結晶化度）を著しく高める、より好ましくはPPやPEの非晶質を殆ど含まない結晶だけからなる結晶体を作製することが求められる。特に、PPはPEに比べて機械的強度が高く、また耐熱性も高いという利点を有しているために、非常に期待され、数%という高い年産増加率を維持している重要な高分子である。

[0007] ここで高分子の結晶性を向上させる方法としては、高分子の融液の冷却速度を低下させる方法が知られている。しかし当該方法では、結晶化度の増加が全く不十分なばかりでなく、製品の生産性が著しく低下したり、結晶粒径が粗大化して機械的強度が低下したりするという欠点がある。またその他の方法としては、高分子の融液を高圧下で冷却して結晶化度を増大させるという方法が提案されている。しかし、当該方法は、高分子の融液を数百気圧以上に加圧する必要があるが、理論的には可能であるが、工業規模生産では製造装置の設計が困難な上に、生産コストが高くなってしまふ。よって、上記方法の実現は、現実的には困難である。また、高分子の結晶性を向上させるその他の方法としては、核剤を高分子融液に添加する方法が知られている。しかし現行の当該方法では、(a)不純物である核剤の混入を避けることができない、(b)結晶化度の増加が十分でなく、核剤が樹脂よりも著しく高価なのでコストアップしてしまう等の欠点がある。したがって、汎用プラスチック等の高分子において結晶化度を飛躍的に向上させる方法、および高分子の結晶体を生産する方法は、現在のところ完成されていない。

[0008] ところで、これまでの多くの研究により、融液中の分子鎖が無秩序な形態（例えば、糸鞠状（ランダムコイル））で存在する高分子の融液（「等方融液」という）を、せん断流動場において結晶化させることによって、流れに沿って配向した直径数 $\mu\text{m}$ の細い繊維状の特徴的な結晶形態(shish)と、それに串刺しにされた十nm厚の薄板状結晶と非晶とがサンドイッチ状に積層した形態(kebab)とが、融液中にまばらに生成することが明らかにされている（非特許文献1参照）。上記の状態は、「shish-kebab（シシーケバブ = 焼き鳥の”串”と“肉”との意）」と称される。

[0009] shish-kebab生成初期にはshishのみがまばらに生成する。shishの構造は分子鎖が伸び切って結晶化した「伸びきり鎖結晶（Extended chain crystal : ECC）」であり（非特許文献5参照）、kebabの結晶部分の構造は、分子鎖が薄板状結晶の表面で折りたたんでいる「折りたたみ鎖結晶（Folded chain crystal : FCC）」であると考えられている。shish-kebabの分子論的生成

メカニズムは、速度論的研究に基づく研究例が無く、明らかではなかった。折りたたみ鎖結晶は、高分子結晶で最も広く見られる薄板状結晶（ラメラ結晶という）である。また、金型へ射出成形した場合に、表面に”skin”と呼ばれる数百 $\mu\text{m}$ 厚の薄い結晶性皮膜と、その内部にcoreと呼ばれる折りたたみ鎖結晶と非晶との「積層構造（積層ラメラ構造という）」の集合体とが形成されることは良く知られている（非特許文献6参照）。skinはshish-kebabからなっていると考えられているが、shishはまばらにしか存在していないことが確認されている。skin構造の生成メカニズムは、速度論的研究に基づく研究例が無く解明されていない。

- [0010] 本発明者らは、shishの生成メカニズムを初めて速度論的に研究し、融液中の一部の分子鎖が、異物界面において、界面との「トポロジ的相互作用」のために伸長して互いに液晶的に配向秩序を持った融液（「配向融液」または「Oriented melt」という）になるために、shishが融液の一部に生成する、というメカニズムを明らかにした（例えば非特許文献2および3参照）。ここで、「トポロジ的相互作用」とは「ひも状の高分子鎖が絡まり合っているためにお互いに引っ張り合う」効果のことであり、高分子固有の相互作用として公知のことである。本発明者らは、高分子のトポロジ的結晶化メカニズム理論を初めて提唱し、伸びきり鎖結晶と折りたたみ鎖結晶の起源を解明した。この理論は「滑り拡散理論」と呼ばれ、世界的に認められている（非特許文献7参照）。
- [0011] また本発明者らは、低せん断ひずみ速度 $=0.01\sim 0.1\text{ s}^{-1}$ のせん断流動結晶化において発見した、「渦巻き結晶(spiralite)」の生成メカニズム解明から、せん断結晶化において、固液界面で高分子融液のせん断ひずみ速度が著しく増大するために、伸長ひずみ速度も増大し、分子鎖が伸張されて配向融液が局所的に発生し、核生成および成長速度が著しく加速される、という普遍的メカニズムを提唱した（非特許文献4参照）。
- [0012] よって、高分子融液にある「臨界」の伸長ひずみ速度（臨界伸長ひずみ速度という）を超える大きな伸長ひずみ速度を与えて高分子融液全体を配向融

液にすることができれば、高分子の結晶化が起こり易くなり、結晶化度を高めることができるといえる。ここで高分子融液全体が配向融液となったものを「バルクの配向融液」という。さらに高分子融液全体を配向融液の状態のままに結晶化することができれば、高分子の大部分の分子鎖が配向した構造を有する結晶体（これをバルクの「高分子配向結晶体」と呼ぶ）を生産し得ることが期待される。この場合にはさらに核生成が著しく促進され、核剤を添加せずとも分子鎖間で核生成が無数に起こるため、不純物の混入を回避することができるとともに、結晶サイズをナノメートルオーダーにすることが可能となり、高いヘーズ（透明性）を有し、飛躍的に機械的強度と耐熱性が増大した高分子を得ることができるということも期待された。

[0013] 本発明者らは、機械的強度、耐熱性、ヘーズ（透明性）等の特性が優れた高分子結晶体の生産方法、および当該生産方法により生産される高分子結晶体を提供すべく、これまで研究を続けてきた。その結果、高分子の融液（「高分子融液」ともいう）を臨界伸長ひずみ速度以上の伸長ひずみ速度で伸長することによって配向融液とし、当該配向融液の状態に冷却して結晶化させることによって、上記の特性が優れた高分子結晶体を取得することができるということを見出した（例えば、特許文献1および2参照）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0014] 特許文献1：国際公開第2007/026832号パンフレット（国際公開日：2007年3月8日）

特許文献2：国際公開第2008/108251号パンフレット（国際公開日：2008年9月12日）

#### 非特許文献

[0015] 非特許文献1：A. Keller, M. J. Machin, J. Macromol. Sci., Phys., B2, 501 (1968)

非特許文献2：S. Yamazaki, M. Hikosaka et al, Polymer, 46, 2005, 1675-1684.

非特許文献3 : S. Yamazaki, M. Hikosaka et al, Polymer, 46, 2005, 1685-1692.

非特許文献4 : K. Watanabe et al, Macromolecules 39(4), 2006, 1515-1524.

非特許文献5 : B. Wunderlich, T. Arakawa, J. Polym. Sci., 2, 3697-3706 (1964)

非特許文献6 : 藤山 光美、「ポリプロピレン射出成形物のスキン層の構造」、高分子論文集, 32(7), PP411-417(1975)

非特許文献7 : M. Hikosaka, Polymer 1987 28 1257-1264

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0016] 本発明者らが独自に見出した特許文献 1 および 2 に記載された発明によって、厚さが 0.1 mm 程度の高分子結晶体の薄膜を製造することが可能となった。ただし、高分子結晶体を工業用材料として利用する場合には高分子結晶体のフィルムだけでは十分ではなく、厚さが 0.15 mm 以上のシート状の高分子結晶体（「高分子シート」という）が求められる場合がある。しかし、特許文献 1 および 2 に記載された技術では、上記高分子シートを工業生産規模で製造することができなかった。

[0017] そこで本発明は、工業生産規模で高分子シートを生産する技術を開発し、従来得ることができなかった機械的強度、耐熱性、ヘーズ（透明性）等の特性が優れた高分子シートを提供することを目的とした。

### 課題を解決するための手段

[0018] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、高分子シートを工業生産規模で製造し得る条件の決定方法、および製造装置（成形機）を開発することに成功し、本発明を完成させるに至った。すなわち本発明は上記条件の決定方法および製造装置の完成により実現されたものであるともいえる。ただし、本発明は上記の方法および製造装置によって生産された高分子シートに限定されるものではない。

[0019] 本発明にかかる高分子シートは、高分子のナノ結晶体を主体とする高分子



シートであって、下記の (I)、(II) および (III) の条件を満たすことを特徴とする高分子シート：

(I) 結晶化度が70%以上である；

(II) 引張破壊強さが100MPa以上で、かつ引張弾性率が3GPa以上；

(III) 平均厚みが0.15mm以上である。

[0020] 上記高分子は、ポリオレフィンであってもよく、上記高分子がポリプロピレンであってもよい。

[0021] また本発明にかかる高分子シートは、好ましくは試験片サイズ直読法により測定した耐熱温度が160°C以上である。

[0022] また本発明にかかる高分子シートは、好ましくはヘーズ（透明性）測定法で測定したヘーズ値（厚さ0.3mm）が10%以下である。

[0023] また本発明にかかる高分子シートは、好ましくは平行配列したナノ配向結晶体からなる直径300nm以下の棒状高次構造を含む。

[0024] また本発明にかかる高分子シートは、好ましくは結晶構造において、高秩序相である $\alpha_2$ 相の体積分率を示す $\alpha_2$ 分率が0.3以上のナノ配向結晶体を含む。

[0025] また本発明にかかる高分子シートは、好ましくは結晶内高分子鎖の配向度を示す配向関数 $f_c$ が0.7以上のナノ配向結晶体を含む。

[0026] また本発明にかかる高分子シートは、好ましくは、過冷却状態の高分子の融液を一对の挟持ロールに挟んで臨界伸長ひずみ速度以上の伸長ひずみ速度で圧延伸長して結晶化させることによって製造される高分子シートである。なお、上記過冷却状態の高分子の融液が、スリットダイから吐出されたものであってもよいし、熱浴で作製された板状過冷却溶融体であってもよい。

[0027] また本発明にかかる高分子シートは、上記挟持ロールの半径を $R$ 、圧延伸長後の高分子シートの平均厚みを $L$ 、挟持ロールにおけるシート引取速度を $V$ 、シート厚さ方向の平均伸長ひずみ速度を $\varepsilon(R, L, V)$ とすると、シート厚さ方向の平均伸長ひずみ速度 $\varepsilon(R, L, V)$ が臨界伸長ひずみ速度 $\varepsilon^*(R, L, V)$ 以上となるように下記の近似式（式i）を用いて、挟持口

ールの半径R、圧延伸長後の高分子シートの平均厚みL、および挟持ロールにおけるシート引取速度Vが設定されることによって製造されるものであってもよい。

(式 i)

[0028] [数1]

$$\varepsilon(R, L, V) = \frac{V}{\sqrt{RL}}$$

[0029] ここで上記臨界伸長ひずみ速度  $\varepsilon^*(R, L, V)$  は、いかなる方法によって決定されてもよいが、例えば特許文献1または2に記載された方法によって決定され得る。

[0030] また本発明にかかる高分子シートの製造において、上記臨界伸長ひずみ速度  $\varepsilon^*(R, L, V)$  は、下記の近似式(式ii)を用いて算出されるものであってもよい。

(式 ii)

[0031] [数2]

$$\varepsilon^*(R, L, V) = \frac{V^*}{\sqrt{RL}}$$

[0032] ここで上記臨界点のシート引取速度  $V^*$  は、過冷却状態の高分子融液を供給し、半径がRである一対の挟持ロールに挟んで当該高分子の融液をシート引取速度Vで圧延伸長することにより、ナノ配向結晶体からなる厚さLの高分子シートへと結晶化させた際に構造が一変する臨界点のシート引取速度Vである。

[0033] また本発明にかかる高分子シートの製造において、上記臨界伸長ひずみ速度  $\varepsilon^*(R, L, V)$  は、下記の近似式(式iii)を用いて算出されるものであってもよい。

(式 iii)

[0034]

[数3]

$$\varepsilon^*(R, L, V) = \frac{V}{\sqrt{RL^*}}$$

[0035] ここで臨界点の高分子シートの厚さ  $L^*$  は、過冷却状態の高分子融液を供給し、半径が  $R$  である一对の挟持ロールに挟んで当該高分子の融液をシート引取速度  $V$  で圧延伸長することにより、ナノ配向結晶体からなる厚さ  $L$  の高分子シートへと結晶化させた際に構造が一変する臨界点の高分子シートの厚さ  $L$  である。

[0036] なお上記の構造が一変したかどうかの判断は、特に限定されるものではないが、例えば光学顕微鏡による観察で行うことができる。より具体的には、後述する実施例で示す方法によって判断することができる。

[0037] また本発明は、少なくとも一つの層が、上記本発明にかかる高分子シートである、多層体をも包含する。

[0038] また本発明にかかる高分子シートの製造方法は、過冷却状態の高分子の融液を一对の挟持ロールに挟んで臨界伸長ひずみ速度以上の伸長ひずみ速度で圧延伸長して結晶化させる工程を含み、上記挟持ロールの半径を  $R$ 、圧延伸長後の高分子シートの平均厚みを  $L$ 、挟持ロールにおけるシート引取速度を  $V$ 、シート厚さ方向の平均伸長ひずみ速度を  $\varepsilon(R, L, V)$  とすると、シート厚さ方向の平均伸長ひずみ速度  $\varepsilon(R, L, V)$  が臨界伸長ひずみ速度  $\varepsilon^*(R, L, V)$  以上となるように下記の近似式(式 i)を用いて、挟持ロールの半径  $R$ 、圧延伸長後の高分子シートの平均厚み  $L$ 、および挟持ロールにおけるシート引取速度  $V$  が設定されることによって高分子シートが製造されることを特徴とする。

(式 i)

[0039] [数4]

$$\varepsilon(R, L, V) = \frac{V}{\sqrt{RL}}$$

[0040] 本発明にかかる高分子シートの製造方法において、上記臨界伸長ひずみ速

度  $\varepsilon^*(R, L, V)$  は、下記の近似式 (式ii) を用いて算出される速度であってもよい。

(式ii)

[0041] [数5]

$$\varepsilon^*(R, L, V) = \frac{V^*}{\sqrt{RL}}$$

[0042] ここで上記臨界点のシート引取速度  $V^*$  は、過冷却状態の高分子融液を供給し、半径が  $R$  である一対の挟持ロールに挟んで当該高分子の融液をシート引取速度  $V$  で圧延伸長することにより、ナノ配向結晶体からなる厚さ  $L$  の高分子シートへと結晶化させた際に構造が一変する臨界点のシート引取速度  $V$  である。

[0043] また本発明にかかる高分子シートの製造方法において、上記臨界伸長ひずみ速度  $\varepsilon^*(R, L, V)$  は、下記の近似式 (式iii) を用いて算出される速度であってもよい。

(式iii)

[0044] [数6]

$$\varepsilon^*(R, L, V) = \frac{V}{\sqrt{RL^*}}$$

[0045] ここで上記臨界点の高分子シートの厚さ  $L^*$  は、過冷却状態の高分子融液を供給し、半径が  $R$  である一対の挟持ロールに挟んで当該高分子の融液をシート引取速度  $V$  で圧延伸長することにより、ナノ配向結晶体からなる厚さ  $L$  の高分子シートへと結晶化させた際に構造が一変する臨界点の高分子シートの厚さ  $L$  である。

[0046] なお、本発明者らが開発し、公表した技術 (例えば特許文献1および2) を参酌すれば、本発明の高分子シートを理論上は製造することは可能であった。しかし、高分子シートを実際に製造し得る装置、および高分子シートを製造する際の条件を決定する方法が一切知られていなかった。よって、当業者であっても容易に本発明の高分子シートを現実的に製造することはできな

かった。これに対して本発明者らは、独自に高分子シートを実際に製造し得る装置、および高分子シートを製造する際の条件を決定する方法を見出し、本発明にかかる高分子シートを完成させるに至った。さらに本発明にかかる高分子シートは、機械的強度、耐熱性、ヘーズ（透明性）等の特性が極めて優れた高分子シートであるため、従来技術に対して顕著かつ有利な効果をも有する。よって、本発明にかかる高分子シートは、新規性および進歩性を十分に具備しているものである。

[0047] 上記本発明にかかる高分子シートは、機械的強度（破断強度、剛性および靱性等）、耐熱性、ヘーズ（透明性）等の特性が優れたものである。ポリプロピレンをはじめとする汎用プラスチックは安価であるために、これに高い機械的強度などの優れた物性を与えることによって、金属等の代替物として利用することができるようになることは極めて有意義である。またポリプロピレンは完全なモノマーリサイクルが可能であるため、環境に対しても極めてやさしい材料となり得る。

### 発明の効果

[0048] 上記のように本発明によれば、機械的強度、耐熱性、ヘーズ（透明性）等の特性が優れた高分子シートを提供することができる。それゆえ、汎用プラスチックをエンジニアリングプラスチックの代替として利用することができ、高分子製の各種工業製品のコストを大幅に削減することができるという効果を奏する。また、高分子を金属と同等の強度にすることが可能であるため、当該バルクの高分子結晶体を金属の代替として利用が可能となるという効果を奏する。金属の代替が出来れば比重が金属の $1/8$ と大変軽量なので、例えば乗り物用内装や外装材として使用すれば乗り物の重量を数分の一に軽量化でき燃費を大幅に軽減できるので、大幅な省エネルギーに貢献できる。

### 図面の簡単な説明

[0049] [図1]本発明の高分子シートを製造するための装置（連続成形機10）の概略図である。

[図2]本発明の高分子シートを製造するための装置（バッチ成形機20）の概

略図である。

[図3] (a) は実施例である i P P - A (厚さ 0. 2 5 mm) の偏光顕微鏡像であり、(b) は比較例である i P P - B (厚さ 0. 2 7 mm) の偏光顕微鏡像である。

[図4] 各サンプルの耐熱温度の測定を行った結果であり、(a) は i P P - A の結果であり、(b) は i P P - B の結果であり、(c) は一軸延伸フィルムの結果である。

[図5] 実施例である i P P - A の試料を小角 X 線散乱法で観察して得た、2 次元散乱パターンであり、(a) は MD と TD とに垂直な方向 ( t h r o u g h ) から X 線を露光した結果を示し、(b) は TD に平行な方向 ( e d g e ) から X 線を露光した結果を示し、(c) は MD に平行な方向 ( e n d ) から X 線を露光した結果を示す。

[図6] 比較例である i P P - B の試料を、小角 X 線散乱法で観察して得た、2 次元散乱パターンであり、(a) は MD と TD とに垂直な方向 ( t h r o u g h ) から X 線を露光した結果を示し、(b) は TD に平行な方向 ( e d g e ) から X 線を露光した結果を示し、(c) は MD に平行な方向 ( e n d ) から X 線を露光した結果を示す。

[図7] 実施例である i P P - A の試料について MD と TD とに垂直な方向 ( t h r o u g h ) から X 線を露光して得られた 2 次元散乱パターンをもとに作成された散乱ベクトル ( q ) - 小角 X 線散乱強度 ( I <sub>x</sub> ) 曲線である。

[図8] 比較例である i P P - B の試料について MD と TD とに垂直な方向 ( t h r o u g h ) から X 線を露光して得られた 2 次元散乱パターンをもとに作成された散乱ベクトル ( q ) - 小角 X 線散乱強度 ( I <sub>x</sub> ) 曲線である。

[図9] 実施例である i P P - A の試料については MD に平行な方向 ( e n d ) から X 線を露光して得られた 2 次元散乱パターンをもとに作成された散乱ベクトル ( q ) - 小角 X 線散乱強度 ( I <sub>x</sub> ) 曲線である。

[図10] 実施例である i P P - A の試料を広角 X 線散乱法で観察して得た、2 次元散乱パターンであり、(a) は MD と TD とに垂直な方向 ( t h r o u

g h) からX線を露光した結果を示し、(b)はTDに平行な方向(e d g e)からX線を露光した結果を示し、(c)はMDに平行な方向(e n d)からX線を露光した結果を示す。

[図11]比較例であるi P P - Bの試料を、広角X線散乱法で観察して得た、2次元散乱パターンであり、(a)はMDとTDとに垂直な方向(t h r o u g h)からX線を露光した結果を示し、(b)はTDに平行な方向(e d g e)からX線を露光した結果を示し、(c)はMDに平行な方向(e n d)からX線を露光した結果を示す。

[図12]実施例であるi P P - Aの試料および比較例であるi P P - Bの試料について、引張強度と引張弾性率を測定した結果を示す図である。

[図13]実施例であるi P P - Aの試料、比較例であるi P P - Bの試料、およびその他の試料(比較例)について、ヘーズ値(厚さ0.3mm)をそれぞれ測定した結果を示す図である。

[図14]本発明にかかる高分子シートに含まれる棒状高次構造の模式図である。

### 発明を実施するための形態

[0050] 本発明の一実施形態について説明すると以下の通りである。ただし、本発明はこれに限定されるものではなく、記述した範囲内で種々の変形を加えた態様で実施できるものである。

[0051] <1. 本発明にかかる高分子シート>

本発明にかかる高分子シートは、高分子のナノ結晶体を主体とする高分子シートであって、

下記の(I)、(II)および(III)の条件を満たすことを特徴とする高分子シート：

(I)結晶化度が70%以上である；

(II)引張破壊強さが100MPa以上で、かつ引張弾性率が3GPa以上；

(III)平均厚みが0.15mm以上である。

[0052] 上記高分子は特に限定されるものではなく、ポリエチレン(PE)、ポリ

プロピレン（PP）、ポリスチレン（PS）等のいわゆる汎用プラスチックであっても、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ナイロン、テフロン（登録商標）などのフッ素樹脂、等のいわゆるエンジニアリングプラスチックであってもよい。安価な汎用プラスチックの機械的性質、耐熱性、ヘーズ（透明性）等の特性を改善することによってエンジニアリングプラスチックの代替として利用することが可能となれば、樹脂製の工業部品等のコストを大幅に削減することができるために、汎用プラスチックを本発明の生産方法に適用することが好ましい。さらに汎用プラスチックのうちPPが好ましい。PPは他の汎用性プラスチックに比して、耐熱性が高く、機械的強度が高いという好ましい特性を有しているからである。またPPのうち、アイソタクティックポリプロピレン（以下、適宜「iPP」という）が特に好ましい。アイソタクティックポリプロピレンは、メチル基が同一方向に配列した構造を有しているために結晶性がよく、高分子配向結晶体が得られやすいからである。また得られた高分子配向結晶体の結晶分子が通常のPPに比して微細となり易く、よりヘーズ（透明性）が高い高分子配向結晶体を取得することができる。

[0053] 本発明にかかる高分子シートは、高分子のナノ結晶体を主体とするものであればよく、結晶のみならず非晶質（アモルファス）が含まれていてもよい。ここで「高分子のナノ結晶体」とは、結晶のサイズがナノメートルオーダー（つまり1 $\mu$ m未満、好ましくは300nm以下、さらに好ましくは100nm以下、さらに好ましくは50nm以下、さらに好ましくは30nm以下、さらに好ましくは20nm以下である。）の結晶体を意味する。特に、高分子のナノ結晶体において高分子鎖が伸長方向に強く配向しているものを「高分子ナノ配向結晶体」という。なお上記「ナノ結晶体を主体とするとは」ナノ結晶体を70%以上、好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上、最も好ましくは95%以上含むものを意味する。

[0054] また、本発明の高分子シートは限定されるものではないが、特に不純物である核剤等を含まない態様（換言すれば「核剤無添加高分子結晶体」）のも



のが好ましい。本発明にかかる高分子シートは、均一核生成が起こっているために、核剤を含まなくても優れた機械的強度を有する高分子結晶体となっている。核剤を含まないことで、高分子樹脂よりも著しく高価な核剤を用いることによるコストアップを回避できる。ここで、「核剤」とは結晶形成の核となる物質のことを意味し、結晶化度の増加を目的として添加される物質の総称である。

[0055] また本発明の高分子シートは、単一の高分子からなるものであっても、複数種の高分子の混合物からなるものであってもよい。例えば、PP、PE、ポリブテンー1等を適宜組み合わせることが可能である。複数種の高分子を組み合わせることによって、一種類の高分子の物性上の欠点を他の高分子が補うことができる。高分子の混合比率は、目的に応じて適宜設定すればよい。

[0056] また本発明にかかる高分子シートは、その結晶化度が70%以上、好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上である。ここで「高分子シートの結晶化度」とは、高分子シートに含まれる結晶体の割合のことを意味する。高分子シートの結晶化度は、公知の方法によって検討することができる。例えば、質量Mと体積Vを用いた密度法により、結晶化度を決定し得る（L. E. Alexander著、「高分子のX線回折（上）」、化学同人、1973、p.171を参照のこと）。高分子結晶体の結晶化度 $\chi_c$ は、次式で求められる。

[0057] [数7]

$$\chi_c = \frac{\rho_c}{\rho} \left( \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \right)$$

[0058] 上式中 $\rho$ はサンプルの密度を示し、 $\rho_a$ は非晶密度を示し、 $\rho_c$ は結晶密度を示す。また $\rho_a$ および $\rho_c$ は、文献値が利用可能である（Qirk R.P. and Alsama rriaie M.A.A.、Awiley-interscience publication, New York, Polymer Handbook, 1989を参照のこと）。例えばPolymer Handbookによれば、iPPの結晶密度および非晶密度は、それぞれ $\rho_a = 0.855$  (g/cm<sup>3</sup>) および $\rho_c =$

0.936 (g/cm<sup>3</sup>)である。ただし、サンプルの密度 $\rho$ は、次式で得られる。

$$\text{(式)} \quad \rho = M \div V \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

また本発明の高分子シートは、その平均厚みが0.15mm以上、好ましくは、0.2mm以上、さらに好ましくは0.3mm以上、さらに好ましくは0.4mm以上である。ここで上記「厚み」とは、一定の静的荷重の下で測定した、高分子シートの片方の面ともう一つの面との距離をいう。また「平均厚み」とは高分子シートの厚みの最大値と最小値との平均値を意味する。なお高分子シートの厚みは、マイクロメーターを用いる、または光学式実体顕微鏡（オリンパス株式会社製、SZX10-3141）と対物マイクロメーターで校正したスケールを用いることによって測定される。

[0059] 一方、本発明の高分子シートの、長手方向（高分子シートをロール成形機で製造した場合のシートの進行方向と平行な方向：MD（Machine Direction）、たて方向ともいう）の長さは特に限定されるものではなく、基本的にはロール成形し続ける限りにおいて無限であるといえる。また本発明の高分子シートの幅方向（上記MDに対して垂直な方向：TD（Transverse Direction）、よこ方向ともいう）の長さについては特に限定されるものではなく、高分子シートの成形機の規模に応じて任意に設定され得る。

[0060] また本発明にかかる高分子シートの一態様としては、高分子シートに含まれる結晶のサイズ $d$ が300nm以下、好ましくは100nm以下、さらに好ましくは50nm以下、さらに好ましくは30nm以下、さらに好ましくは20nm以下である。上記結晶のサイズ $d$ は、例えば公知の小角X線散乱法（SAXS法）、広角X線散乱法（WAXS法）によって測定され得る。

[0061] X線散乱法は、例えば小角X線散乱法（SAXS法）、広角X線散乱法（WAXS法）により行い得る。X線散乱法を行い得る実験施設は、たとえば（財）高輝度光科学研究センター（JASRI）SPring-8、ビームライン BL40B2 や、高エネルギー加速器研究機構（KEK）のPhoton Factory（PF）、ビームライン BL100等が挙げられる。また検出に使用されるX線の波長

( $\lambda$ )は、例えば $\lambda=0.072\text{ nm}$ または $\lambda=0.15\text{ nm}$ が挙げられる。検出器としては、イメージングプレート (Imaging Plate) や位置敏感検出器 (PSPC) などが利用可能である。

- [0062] またSAXS法における、散乱ベクトル ( $q$ ) - 小角X線散乱強度 ( $I_x$ ) 曲線の1次のピークは、平均サイズ  $d$  の微結晶がランダムに互いに詰まっている場合の微結晶間最近接距離 (= 結晶サイズ  $d$ ) に相当するため (参考文献: A. Guinier 著、「X線結晶学の理論と実際」、理学電機 (株)、p 513、1967)、結晶サイズ  $d$  は Bragg の式から求められる。

$$\text{Braggの式: } d = 2\pi / q$$

また本発明にかかる高分子シートの一態様としては、ポリプロピレンである場合、高分子シートに含まれる結晶の上記結晶の数密度  $\nu$  が  $40\ \mu\text{m}^{-3}$  以上、好ましくは  $10^3\ \mu\text{m}^{-3}$  以上、さらに好ましくは  $10^4\ \mu\text{m}^{-3}$  以上、特に好ましくは  $10^5\ \mu\text{m}^{-3}$  以上である。上記数密度  $\nu$  は下式により求めることができる。

$$\text{(式) 数密度 } \nu (\mu\text{m}^{-3}) = \text{結晶サイズ } d^{-3}$$

Hall-Petch's law (参考文献: ナノマテリアル光学大系, 第2巻, ナノ金属, フジ・テクノシステム, 2005年, 20頁) によれば、結晶の強度は結晶サイズ  $d$  の平方根の逆数に比例して増大することが知られているため、本発明にかかる高分子シートの強度が著しく向上していることは容易に理解され得る。例えば、結晶サイズ  $d$  が  $1\ \mu\text{m}$  から  $10\text{ nm}$  になった場合、 $\sqrt{100} = 10$  倍の強度となる。

- [0063] また本発明にかかる高分子シートの一態様としては、高分子シートに含まれる棒状高次構造の直径  $\phi$  が  $300\text{ nm}$  以下、好ましくは  $200\text{ nm}$  以下、さらに好ましくは  $100\text{ nm}$  以下である。上記構造の直径  $\phi$  は、例えば公知の小角X線散乱法 (SAXS法) によって測定され得る。

- [0064] SAXS法における、散乱ベクトル ( $q^2$ ) - 小角X線散漫散乱強度 ( $I_x$ ) 曲線は、各棒状高次構造において、自分自身の散乱による形状因子を与えるので (参考文献: A. Guinier 著、「X線結晶学の理論と実際」、理学電機 (株)、p 555-556、1967)、ギニエプロットで近似曲線を適用

することにより、慣性半径  $R_g$  から直径  $\phi$  が求められる。

ギニエプロットの式： $I_x = A \exp(-R_g^2 q^2 / 3)$ 、ここで  $-R_g^2 q^2 / 3 < 1$

(式)

[0065] [数8]

$$\phi = 2\sqrt{\frac{5}{3}}R_g$$

[0066] ただし、ギニエプロットの式における  $A$  は定数である。

[0067] 本発明にかかる高分子シートは、高分子鎖が伸長方向に強く配向している。また、結晶粒子の直径が 20 nm 前後のナノ配向結晶体（これを「1次構造」という）も、ナノ配向結晶体間が高分子鎖によって3次的に互いに連結しながら、伸長方向に配向している（これを「2次構造」という）。この連結したナノ配向結晶体が数～数十本ほどが束になり、直径  $\phi$  で長さが数  $\mu$  m 以上と十分に細長い棒状高次構造を形成する（これを「3次構造」という）。さらに、棒状高次構造がより集まって最終的にシートを形成する。このように1次構造、2次構造、3次構造という緻密な階層構造が途切れることなくつながることにより、Hall-Petch' s lawが予言するように機械的強度、耐熱性、ヘーズ（透明性）等の優れた特性が発現している。

[0068] 棒状高次構造をより具体的に説明すべく、棒状高次構造の模式図を図14に示す。図14(a)は、本発明にかかる高分子シートの一実施形態において、直径約70 nmの棒状高次構造が並んでいることが示されている。図14(a)における破線は切り口を示す。棒状高次構造は、高さに関して不揃いである。また棒状高次構造の中は、ナノ配向結晶体が不揃いの数珠のように連なっており、一連の数珠が約十数個束になっている。図14(b)は棒状高次構造の中を拡大したものである。図14(b)によれば、ナノ配向結晶体と高分子鎖が、伸長方向に配向していることがうかがえる。また一本の高分子鎖は往復しながら、複数個のナノ配向結晶体間を貫いている。

[0069] また本発明にかかる高分子シートの一態様としては、ポリプロピレンである場合、高分子シートに含まれるナノ配向結晶体の結晶構造における、 $\alpha_2$ 相

の体積分率を示す $\alpha_2$ 分率が0.3以上、好ましくは0.5以上、さらに好ましくは0.7以上である。上記構造の $\alpha_2$ 分率は、例えば公知の広角X線散乱法(WAXS法)によって測定され得る。

[0070] WAXS法による $\alpha_2$ 分率の測定は、例えば検出器としてイメージングプレート(Imaging Plate)を利用した場合、X線散乱強度解析ソフトウェア(株式会社リガク製、R-axis display)を用いることによって測定され得る。 $\alpha_2$ 分率の算出方法については、後述する実施例の説明が参照される。

[0071] ここで、 $\alpha_2$ 相は高秩序度相であり、 $\alpha_1$ 相は構造が乱れた低秩序度相である(参考文献:M.Hikosaka, Polymer Journal 1973 5 111-127を参照のこと)。 $\alpha_2$ 相は機械的強度や耐熱性などの特性が $\alpha_1$ 相よりも優れている構造なので、高性能材料を得る上で重要である。

[0072] また本発明にかかる高分子シートの一態様としては、ポリプロピレンである場合、高分子シートに含まれる結晶内高分子鎖の配向度を示す配向関数 $f_c$ が0.7以上、好ましくは0.8以上、さらに好ましくは0.9以上である。上記構造の配向関数 $f_c$ は、例えば公知の広角X線散乱法(WAXS法)によって測定され得る。

[0073] WAXS法による配向関数 $f_c$ の測定は、例えば検出器としてイメージングプレート(Imaging Plate)を利用した場合、X線散乱強度解析ソフトウェア(株式会社リガク製、R-axis display)を用いることによって測定され得る。配向関数 $f_c$ の算出方法については、後述する実施例の説明が参照される。

[0074] 結晶性高分子の場合には、配向関数 $f_c$ が大きいほどMD方向の機械的強度が増大するので、配向関数は高性能材料を得る上で重要である。

[0075] 本発明にかかる上記高分子シートは、JIS K7127の引張試験法に準拠した方法で測定した引張破壊強さが100MPa以上、好ましくは0.21GPa以上で、かつ引張弾性率が3GPa以上、好ましくは4GPa以上である。測定に用いた引張試験機は島津製精密万能試験機(オートグラフAG-1

kNIS) であり、標線間距離 7 ~ 10 mm、狭い平行部の幅 1.5 ~ 3.0 mm、厚さ 0.2 ~ 0.4 mm のサイズの試験片を用いる。引張試験の詳細については、後述する実施例の説明が参照される。

[0076] また引張弾性率 (Young's modulus、縦弾性係数) は、弾性範囲で応力に対するひずみの値を決める定数である。

$$[\text{ひずみ } \varepsilon] = [\text{応力 } \sigma] / [\text{引張弾性率 } E] \quad (\text{フックの法則})$$

引張弾性率は JIS K7161 に記載されている方法に準拠して求める。すなわち、一方向の引っ張りまたは圧縮応力の方向に対するひずみ量の関係から求めることができ、縦軸に応力、横軸にひずみをとった応力ひずみ曲線のフックの法則に従った直線部の傾きに相当する。引張弾性率の算出方法の詳細については、後述する実施例の説明が参照される。なお、引張破壊強さ、引張弾性率の測定は室温 25 °C で測定された。

[0077] また本発明にかかる高分子シートは、発明者らが考案したヘーズ (透明性) 測定法で測定した厚さ 0.3 mm の試験片のヘーズ値 (厚さ 0.3 mm) が 10 % 以下 (好ましくは 5 % 以下、さらに好ましくは 1 % 以下) である。なお、本発明の説明において「ヘーズ値 (厚さ 0.3 mm)」は、「厚さ 0.3 mm の試験片を用いて光学濃度を測定し、下記に示す「光学濃度-ヘーズ校正曲線」を用いて換算したヘーズ」を意味する。ヘーズ測定法は、試験片を透過した透過光の光量を測定することにより実施される。ヘーズ測定法には、例えばハロゲンランプを白色光光源とした光学顕微鏡 (オリンパス (株) 製 BX51N-33P-OC) と、CCD カメラ (Q Imaging 社製 冷却デジタルカメラ QICAM) と、光学濃度を定量できる画像解析ソフトウェア (Media Cybernetics 社製、Image-Pro PLUS) とを備える装置が適用可能である。そして、測定光である白色光は直径 1 mm の円形で試験片に入射させればよい。上記光学濃度は、「光学濃度-ヘーズ校正曲線」を用いることにより、ヘーズに換算され得る。「光学濃度-ヘーズ校正曲線」は、JIS K7105 に従って測定された 20 ヶのポリプロピレンシートのヘーズと、ヘーズ測定法により測定された同

ポリプロピレンシートの光学濃度を用いて、ヘーズを光学濃度に対してプロットすることにより作成できる。

[0078] 本発明にかかる高分子シートがポリプロピレンである場合において、光学顕微鏡を用いた試験片サイズ直読法により測定した耐熱温度は、160°C以上、好ましくは170°C以上、さらに好ましくは175°C以上である。上記試験片サイズ直読法は本発明者らが独自に考案した方法であり、耐熱温度の測定は以下に記載の方法に従って測定し得る。測定に用いた装置はCCDカメラ付光学顕微鏡（オリンパス株式会社製BX51N-33P-OC）とホットステージ（Linkam社製、L-600A）と、画面上のサイズを定量できる画像解析ソフトウェア（Media Cybernetics社製、Image-Pro PLUS）であり、試験片のサイズはたて0.7mm、よこ0.7mm、厚さ0.2~0.4mmの試験片を用いた。試験片を昇温速度1K/分で加熱し、その時、試験片がたて方向（MD）またはよこ方向（TD）に3%以上収縮、または膨張を開始したときの温度を耐熱温度とした。

[0079] ポリプロピレンを加熱した場合、約159°Cで $\alpha_2'$ 相に相転移する（参考文献：F. Gu et al, Polymer 43, 2002, 1473-1481）。 $\alpha_2'$ 相は高温安定な結晶相であり、約159°C以上では、結晶のa軸およびb軸が室温に比べて2%程度線膨張する。よって、室温で測定したサイズを基準にして、結晶格子の熱膨張の範囲を越えて3%以上収縮または膨張を開始したときの温度を耐熱温度とした。試験片サイズ直読法の詳細については、後述する実施例の説明が参照される。

[0080] <2. 本発明にかかる高分子シートの製造方法>

以下の説明においては、本発明の高分子シートの製造方法の一例として、本発明者らが独自に開発した高分子配向シートの製造方法を挙げて説明するが、本発明は当該製造方法によって得られたものに限定されるものではない。

[0081] 上記高分子シートは、例えば以下のようにして製造され得る。図1および図2に本発明の高分子シートを製造するための装置（連続成形機10、バツ

チ成形機 20) の概略図を示す。連続成形機 10 は過冷却融液供給機 2 (シート状の過冷却融液 1 を供給し得るスリットダイを有する押出機、または押出機に付加されたスリットダイを有する冷却アダプターまたは熱浴) と、一对の挟持ロール 3 とから構成されている。上記過冷却融液供給機 2 において、例えばスリットダイは、ダイの先端の形状が方形のダイであり、過冷却状態の高分子融液 (「過冷却融液」という) が過冷却融液供給機 2 から吐出される。

[0082] また上記過冷却融液供給機 2 において、例えば冷却アダプターは冷却可能な筒状のものであり、スリットダイから吐出された高分子融液が冷却アダプターの中を通過することによって過冷却状態に冷却される。

[0083] また上記過冷却融液供給機 2 は、図 2 のバッチ成形機 20 に示すような温度コントロール可能なヒーター付の熱浴 4 a と熱浴 4 b であってもよい。融点以上に温度設定した熱浴 4 a で作られた板状の高分子融液 5 を、融点以下の過冷却温度に設定した熱浴 4 b に移動させることによって過冷却融液 1 が調製される。

[0084] また上記挟持ロール 3 は、回転可能な一对のロールが対向するように連続成形機 10 (またはバッチ成形機 20) に備えられており、過冷却融液供給機 2 から供給された過冷却融液 1 を挟み、ロールの回転方向に伸長し、シート状に成形することができるようになっている。

[0085] 本発明の高分子シートを製造する場合、過冷却融液 1 を過冷却融液供給機 2 から供給し、一对の挟持ロール 3 に挟んで臨界伸長ひずみ速度以上の伸長ひずみ速度で圧延伸長することによって結晶化させればよい。そうすることによって、高分子融液が配向融液となり、その状態を維持したまま結晶化させることができ、配向融液に含まれる分子鎖同士が会合して異物の助けを借りずに核生成 (均一核生成という) および成長が起こることによって、当該高分子結晶体のシートを製造することができる。

[0086] なお、高分子融液が過冷却状態となる温度は、高分子の平衡融点より低い温度であれば特に限定されるものではない。平衡融点と結晶化温度の差を「



過冷却度 $\Delta T$ 」と定義すると、特に最適な過冷却度は、高分子の種類とキャラクターゼーションにより著しく異なるために、高分子に応じて適宜最適な条件を採用すればよい。例えばポリプロピレンの場合は $\Delta T = 25 \sim 65^\circ\text{C}$ が好ましい。

[0087] また上記「結晶化温度」とは、高分子融液を結晶化させる融点以下の温度を意味する。特に最適な結晶化温度は、高分子の種類とキャラクターゼーションにより著しく異なるために、高分子に応じて適宜最適な条件を採用すればよい。例えばポリプロピレンの場合は $120 \sim 160^\circ\text{C}$ が好ましい。上記連続成形機10（またはバッチ成形機20）によれば、高分子融液が配向融液となっているため、分子鎖同士が平行に会合するために、核生成および成長が著しく加速されて、比較的高い結晶化温度かつ著しく短時間で結晶化させることができる。また結晶化温度に冷却する方法は、気相で行っても、液相で行っても、あるいは冷却筒などを用いて行ってもよい。また結晶化温度は一定であっても、一定でなくてもよい。なお冷却としては、高分子の製造において通常行われている方法および手段、またはその改変法が適宜採用され得る。

[0088] 本発明者らは独自の発想によって、連続成形機10（またはバッチ成形機20）の設計および運転条件を決定する式を考案し、この式に基づいて成形機10（またはバッチ成形機20）を設計および運転することによって、所望の高分子シートを製造し得ることを見出した。従来、高分子融液を臨界伸長ひずみ速度以上で伸長して配向融液にし、その状態を維持したまま結晶化させることができれば、結晶化度が70%以上の高い結晶化度の高分子結晶体が得られることは知られていたが（例えば、特許文献1および2を参照）、本発明のごとき厚さが0.15mm以上の高分子シートをロール成形によって製造するための、製造装置の設計思想や製造条件が知られていなかったために、現実的にロール成形によって本発明の高分子シートを製造することはできなかった。本発明者らは上記の製造装置の設計思想および製造条件を決定するための式（後述の式（15）、式i）を独自に考案することによつ

て、初めて本発明の高分子シートを完成させるに至った。ただし、後述の式（15）、式 i は近似式であるので、上記の製造装置の設計思想および製造条件を決定するための式は、後述の式（15）、式 i に限定されない。

[0089] ここで、図1に示す連続成形機10を用いて本発明をさらに説明をする。なお、以下の説明は図2に示すバッチ成形機20においても援用され得る。図1において、挟持ロール3による圧延伸長開始（A）から、圧延伸長終了（B）までの間の領域（以下「領域AB」という）に着目する。連続成形機10の挟持ロール3の半径をR、挟持ロール3の角速度 $\omega$ 、挟持ロール3の回転する角度を $\theta$ 、領域ABの任意の場所における高分子過冷却融液の厚みを $L_0$ 、圧延伸長終了後のB点における高分子シートの厚みをL、挟持ロールにおけるシート引取速度をV、伸長ひずみ速度を $\varepsilon$ とする。領域ABにおけるロール回転角 $\theta$ は非常に小さい。

$$\theta \ll 1 \text{ (rad)} \cdots (1)$$

ロールの半径Rは、シートの厚さ $L_0$ やLよりも非常に大きい。

$$R \gg L_0, L \cdots (2)$$

領域ABの任意の場所における微小体積 $\Phi$ について、微小体積の中心を原点にとって考える。高分子過冷却融液および高分子シートが移動する方向（MD方向）をx軸、高分子過冷却融液シートの中方向（TD方向）をy軸、高分子過冷却融液シートの厚さ方向をz軸にとる。微小体積 $\Phi$ を直方体で近似して、直方体の各辺の長さをx, y,  $L_0$ とする。

シート成形においては、高分子過冷却融液シートの中つまりyは、x,  $L_0$ よりも十分大きく、圧延伸長により変化しないと見なせる。

$$y = \text{const} \gg x, L_0 \cdots (3)$$

よって、挟持ロールによる圧延伸長過程において、高分子過冷却融液シートはz軸方向に圧縮され、x軸方向に伸長される。つまり、挟持ロールによる圧延伸長は、x軸とz軸にのみ関与する。

ここで、x軸方向における伸長ひずみ速度テンソルを $\varepsilon_{xx}$ 、z軸方向における伸長ひずみ速度テンソルを $\varepsilon_{zz}$ とすれば、両者の関係は、

$$\varepsilon_{xx} = -\varepsilon_{zz} \dots (5)$$

で与えられる。

(5) 式の導出において、

圧延伸長における微小体積中に関する質量保存則、

$$\Phi \doteq x y L_0 = \text{const} \dots (4)$$

を用いた。

図1の領域ABのz軸方向におけるひずみ速度  $\varepsilon_{zz}$  は定義式から、

$$\varepsilon_{zz} \equiv (1/L_0) \times (dL_0/dt) \dots (6)$$

で与えられる。ただし、tは時間である。

ここで、

$$L_0 = 2R(1 - \cos\theta) + L \dots (7)$$

であるので、(6)式と(7)式、および(1)式から、

$$\varepsilon_{zz} \doteq -2\omega\sqrt{(R/L) \times (1 - L/L_0)} \dots (8)$$

が近似的に得られる。

(5)式と(8)式から、求めるべき伸長ひずみ速度

$$\varepsilon_{xx} \doteq 2\omega\sqrt{(R/L) \times (1 - L/L_0)} \dots (9)$$

が得られる。

$\varepsilon_{xx}$  は(9)式から  $L_0$  の関数である。

$$\varepsilon_{xx} \text{ は } L_0 = 2L \dots (10)$$

で極大値を持つ。これは、 $L_0 = 2L$  で  $\varepsilon_{xx}$  が最大となり、過冷却融液に対して最大の伸長ひずみ速度がかかることを意味する。

極大値の伸長ひずみ速度を  $\varepsilon_{max}$  と書くと、

(9)式に(10)式を代入して、

$$\varepsilon_{max} \doteq \omega\sqrt{R/L} \dots (11)$$

ここで超臨界伸長ひずみ速度場において成形するためには、 $\varepsilon_{max}$  が臨界伸長ひずみ速度  $\varepsilon^*$  以上であることが条件である。

よって(11)式を伸長ひずみ速度  $\varepsilon$  と定義し、

[数9]

$$\varepsilon(R, L, \omega) = \omega \sqrt{\frac{R}{L}} \quad \dots(12)$$

[0091] となる。

$$V = R \omega \quad \dots (13)$$

$$\omega(R, V) = V / R \quad \dots (14)$$

上記式(12)および(14)から、

[0092] [数10]

$$\varepsilon(R, L, V) = \frac{V}{R} \sqrt{\frac{R}{L}} = \frac{V}{\sqrt{RL}} \quad \dots(15)$$

[0093] である。

[0094] したがって、上記式(15)（「式i」ともいう）を用いて、伸長ひずみ速度  $\varepsilon(R, L, V)$  が臨界伸長ひずみ速度以上となるように、挟持ロールの半径  $R$ 、伸長後の高分子シートの平均厚み  $L$ 、および挟持ロールにおけるシート引取速度  $V$  を設定すれば、所望の本発明の高分子シートが製造されることになる。

[0095] ここで上記臨界伸長ひずみ速度  $\varepsilon^*(R, L, V)$  は、いかなる方法によって決定された速度であってもよい。例えば特許文献1または2に記載された方法によって決定された速度が上記式iに適用され得る。

[0096] また本発明にかかる高分子シートの製造において、上記臨界伸長ひずみ速度  $\varepsilon^*(R, L, V)$  は、下記の近似式（式ii）を用いて算出されるものであってもよい。

（式ii）

[0097] [数11]

$$\varepsilon^*(R, L, V) = \frac{V^*}{\sqrt{RL}}$$

[0098] ここで上記臨界点のシート引取速度  $V^*$  は、過冷却状態の高分子融液を供給し

、半径がRである一对の挟持ロールに挟んで当該高分子の融液をシート引取速度Vで圧延伸長することにより、ナノ配向結晶体からなる厚さLの高分子シートへと結晶化させた際に構造が一変する臨界点のシート引取速度Vである。

[0099] また本発明にかかる高分子シートの製造において、上記臨界伸長ひずみ速度 $\varepsilon^*(R, L, V)$ は、下記の近似式(式iii)を用いて算出されるのもであってもよい。

(式iii)

[0100] [数12]

$$\varepsilon^*(R, L, V) = \frac{V}{\sqrt{RL^*}}$$

[0101] ここで上記臨界点の高分子シートの厚さL\*は、過冷却状態の高分子融液を供給し、半径がRである一对の挟持ロールに挟んで当該高分子の融液をシート引取速度Vで圧延伸長することにより、ナノ配向結晶体からなる厚さLの高分子シートへと結晶化させた際に構造が一変する臨界点の高分子シートの厚さLである。

[0102] なお上記の構造が一変したかどうかの判断は、特に限定されるものではないが、例えば光学顕微鏡による観察で行うことができる。より具体的には、後述する実施例で示す方法によって判断することができる。

[0103] < 3. 本発明にかかる高分子シートの利用 >

本発明にかかる高分子シートの利用としては、例えば、以下のものが挙げられる。PPの高分子シートは、自動車用内装材の大部分(90%以上)として利用が可能である。またPPの高分子シートは、高強度および高靱性を活かして金属の代替として自動車、航空機、ロケット、電車、船舶、バイク、および自転車など乗り物の内装・外装材、または工作機械用の部品や機械部材として利用が可能である。また同高分子配向シートは、高剛性かつ軽量を活かしてスピーカーやマイク用振動板として利用が可能である。また同高分子シートは、高ヘーズ(透明性)を活かしてPCの代替としてCDやDV

Dとして利用が可能である。また同高分子シートは、高ヘーズ（透明性）を活かして液晶やプラズマディスプレイ用マスクなどとして利用が可能である。また同高分子シートは、高ヘーズ（透明性）を活かしてディスプレイ用注射器、点滴用器具、薬品容器などの医療用品の材料として利用が可能である。また同高分子シートは、高ヘーズ（透明性）を活かしてガラスの代替として各種瓶、グラス、家庭用小型水槽から業務用大型水槽として利用が可能である。また同高分子シートは、高ヘーズ（透明性）を活かしてコンタクトレンズ、めがね用レンズ、各種光学レンズの材料として利用が可能である。また同高分子シートは、高ヘーズ（透明性）を活かしてビル用や住宅用ガラスとして利用が可能である。また同高分子シートは、高剛性や高靱性や軽量を活かしてスキー靴、スキー板、ボード、ラケット、各種ネット、テント、リュックサックなどの広範なスポーツ用品の材料として利用が可能である。また同高分子シートは、高剛性や高靱性や軽量を活かして、針、はさみ、ミシンなどの手芸用品や装飾用品の材料として利用が可能である。また同高分子シートは、ショーウィンドウやディスプレイ部品などの商業用品の材料として利用が可能である。また同高分子シートは、ブランコ、シーソー、ジェットコースターなどの公園、遊園地、テーマパーク用器具または設備の材料として利用が可能である。その他、同高分子シートは、電気・電子・情報機器、または時計等精密機器の部品の構造材や箱材；ファイル、フォルダ、筆箱、筆記用具、はさみなどの文房具；包丁、ボール、などの料理用具；食品、お菓子、タバコなどの包装材；食品容器、食器、割り箸、楊枝；家庭用家具、オフィス家具などの家具；ビルや住宅用の建材、内装材、および外装材；道路または橋梁用の材料；玩具用の材料；超強力繊維や糸；漁業用漁具、漁網、つり用具；農業用具、農業用品；レジ袋、ゴミ袋；各種パイプ；園芸用品；および運輸用コンテナ、パレット、箱；等として利用が可能である。

[0104] 他方、PEの高分子シートは、超強力繊維として利用が可能である。

[0105] 他方、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系高分子シートは、高い強誘電や圧電特性を活かして、高精度超音波素子高速スイッチング素子、高能率ス

ピーカー、または高感度マイクロフォンなどの材料として利用が可能である。

[0106] 他方、PETの高分子シートは200℃程度の高耐熱性が要求される工業用材料として利用が可能である。

[0107] また本発明は、少なくとも一つの層が、上記本発明にかかる高分子シートである、多層体をも包含する。本発明にかかる多層体は少なくとも一つの層が上記本発明の高分子シートからなる多層体であればよいが、2つ以上の層が本発明にかかる高分子シートである場合であってもよい。また本発明にかかる多層体は、その全部が本発明にかかる高分子シートからなるものであっても、その一部が本発明の高分子シートであってもよい。本発明の多層体は、例えば図1に示される連続成形機10において、過冷却融液供給機2から、2種類以上の高分子からなるシート状の過冷却融液が層状となる状態で挟持ロール3に対して吐出されるような仕様の連続成形機10を用いて製造され得る。連続成形機の仕様が上記のように異なっている以外は、単層の高分子シートの製造方法と同様にして本発明にかかる多層体を製造すればよい。この時、2種類以上の異なる高分子からなる過冷却融液全てが、臨界伸長ひずみ速度以上の伸長ひずみ速度で圧延伸長されて結晶化すれば、全部が本発明にかかる高分子シートからなる多層体が形成される。また一部の高分子からなる過冷却融液が、臨界伸長ひずみ速度以上の伸長ひずみ速度で圧延伸長されて結晶化すれば、一部が本発明にかかる高分子シートからなる多層体が形成される。

[0108] 以下実施例を示し、本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。もちろん、本発明は以下の実施例に限定されるものではなく、細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。さらに、本発明は上述した実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、それぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

[0109] また、本明細書中に記載された学術文献および特許文献の全てが、本明細

書中において参考として援用される。

## 実施例

### [0110] 〔実施例 1〕 サンプルの製造方法

高分子シートの製造に用いたアイソタクティックポリプロピレン(「iPP」と表記する)は、ライオンデルバセル・インダストリーズ社製Adstif HA1152 ( $M_w = 34 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 30$ 、平衡融点  $T_m^0 = 187^\circ\text{C}$ )と、サンアロマー(株)製サンアロマーPM802A ( $M_w = 23 \times 10^4$ ,  $M_w/M_n = 7$ 、平衡融点  $T_m^0 = 187^\circ\text{C}$ )とを用いた。なお「 $M_w$ 」は重量平均分子量を意味し、「 $M_n$ 」は数平均分子量を意味する。ある $M_w$ における $T_m^0$ は「K. Yamada, M. Hikosaka et. al, J. Mac. Sci. Prat B-Physics, B42(3&4), 733 (2003)」で決定した $M_w$ の $T_m^0$ と同じと仮定した。

[0111] 図1に示す連続成形機10において、 $200^\circ\text{C}$ で溶融した当該iPP融液を、 $120 \sim 150^\circ\text{C}$ の過冷却融液にし、過冷却融液供給機2のスリットダイからシート状に吐出した。シート状iPP過冷却融液を、 $140 \sim 150^\circ\text{C}$ に保持した回転可能な一対の挟持ロール3に挟んで、臨界伸長ひずみ速度以上の伸長ひずみ速度(本実施例においては「 $\epsilon(L)$ 」と表記する)、または臨界伸長ひずみ速度より小さい伸長ひずみ速度(本実施例においては「 $\epsilon(S)$ 」と表記する)で圧延伸長し、試料を製造した。臨界伸長ひずみ速度 $\epsilon^*$ の光学顕微鏡観察による決定方法は、以下〔実施例3〕に記載した。

[0112] 製造した試料の製造条件を表1に示した。

[0113] [表1]

| 試料名   | 物質名    | $T_{\text{melt}} / ^\circ\text{C}$ | $T_R / ^\circ\text{C}$ | $\epsilon / \text{s}^{-1}$ | $\epsilon^* / \text{s}^{-1}$ |
|-------|--------|------------------------------------|------------------------|----------------------------|------------------------------|
| iPP-A | HA1152 | 150                                | 150                    | $\epsilon(L) = 300$        | 50                           |
| iPP-B |        |                                    |                        | $\epsilon(S) = 9$          |                              |
| iPP-C | PM802A | 120                                | 140                    | $\epsilon(L) = 300$        | 150                          |

[0114] 以下の実施例に用いた試料は、表1の試料名と対応する。表1において、 $T_m$



$\epsilon_{i_1}$ は過冷却融液供給機2のスリットダイから吐出された過冷却融液1のロール挟持直前の温度であり、 $T_R$ は一对の挟持ロール3の温度である。また、以下の実施例に示すような、光学顕微鏡により観察された、構造（形態）が一変する伸長ひずみ速度 $\epsilon$ から決定した臨界伸長ひずみ速度 $\epsilon^*$ は、

$$\epsilon^* = 50 \text{ s}^{-1} \quad (\text{for } iPP-A \text{ および } iPP-B)$$

$$\epsilon^* = 150 \text{ s}^{-1} \quad (\text{for } iPP-C)$$

であった。

[0115] 〔実施例2〕 サンプルのサイズ（特に厚み）の測定方法および結果

上記〔実施例1〕に基づいて作製されたサンプルは、適宜切出して物性および構造等を測定した。切出した後のサンプルのたて、およびよこ方向のサイズについては、対物マイクロメーターで校正したスケールを用い、光学式実体顕微鏡（オリンパス株式会社製、SZX10-3141）で測定された。厚みについてはマイクロメーター、または光学式実体顕微鏡（オリンパス株式会社製、SZX10-3141）を用いて測定した。サイズの測定は、室温25℃で行った。なお、サンプルの厚さは0.2~0.4mmであった。

[0116] 〔実施例3〕 サンプルの顕微鏡写真

iPP-A（厚さ0.25mm）と、比較例としてiPP-B（厚さ0.27mm）とをサンプルとして用い、顕微鏡観察を行った。MDとTDの両方向に垂直な方向（Through）から、偏光顕微システムで直接観察し、形態、高分子鎖の配向の変化を記録および測定した。偏光顕微鏡にはオリンパス（株）製BX51N-33P-OCを用い、CCDカメラにはQ Imaging社製・冷却デジタルカメラ・QICAMを用い、記録にはパーソナルコンピューターを用いた。またレタデーション変化を定量的に測定するために、鋭敏色検板を偏光顕微鏡のポラライザーとアナライザー（偏光板）の間に挿入した（参考文献：高分子素材の偏光顕微鏡入門 栗屋 裕、アグネ技術センター、2001年、p. 75-103）。偏光顕微鏡による観察は、室温25℃で行った。

[0117] 偏光顕微鏡写真を図3に示す。図3（a）のiPP-Aは、粒状の球晶が

見られずMD方向に配向した極微細な筋状形態が見られた。鋭敏色検板を挿入した状態で試料を回転することにより、MD方向の色（すなわちレタレーション）が青→赤紫→黄→赤紫と変化し、明確な消光角（赤紫色）を示した。よって、このレタレーションの変化から、MD方向に高分子鎖が著しく配向していることがわかった。

[0118] 一方、比較例である図3（b）のiPP-Bは、直径が15 $\mu$ m程度の球晶が見られ、無配向であった。伸長ひずみ速度を増大して成形した場合に、伸長ひずみ速度が50 s<sup>-1</sup>を越えると、光学顕微鏡による形態が、粒状の球晶からなる無配向な形態から配向した極微細な筋状形態に一変した。よって、光学顕微鏡により構造（形態）が一変する伸長ひずみ速度によって、臨界伸長ひずみ速度 $\varepsilon^*$ が容易に決定できた。

[0119] 〔実施例4〕 サンプルの結晶化度の測定方法および結果

各サンプルの結晶化度 $\chi_c$ を、密度法により測定した。より具体的には、質量（M）と体積（V）を用いた密度法により、試料の結晶化度を決定した。測定は、室温25℃で行った。切出した試料のサイズは、マイクロメーターと光学式実体顕微鏡（オリンパス株式会社製、SZX10-3141）を用いて測定した。また、切出した試料の質量は、デジタル電子天秤（ザルトリウス社製、ME253S）を用いて測定した。測定は、室温25℃で行った。

[0120] iPP-Aの場合、切出した試料は、たて3.2mm、よこ4.1mm、厚さ0.26mmで、質量は3.18 $\times 10^{-3}$ gであった。よって、試料の密度 $\rho = 0.93$ （g/cm<sup>3</sup>）であり、前出の結晶化度の式〔数2〕を用いて算出される結晶化度 $\chi_c = 0.93$ （=93%）であった。iPP-BおよびiPP-Cについても同様にして結晶化度を算出した。

[0121] 〔実施例5〕 耐熱性試験の方法および結果

iPP-Aの耐熱温度を、光学顕微鏡を用いた試験片サイズ直読法により測定した。ホットステージ（Linkam社製、L-600A）上に試験片（たて0.7mm、よこ0.7mm、厚さ0.25mm）を置き、昇温速度1K/分でホットステージ内を昇温した。この時、CCDカメラ付光学顕微鏡（オリンパス（株

) 製BX51N-33P-OC)で観察と記録を行った。画像解析ソフトウェア(Media Cybernetics社製、Image-Pro PLUS)を用いて、試験片のたて方向(MD)、およびよこ方向(TD)を定量的に計測し、MD方向またはTD方向に3%以上収縮(又は膨張)を開始した時の温度を、耐熱温度 $T_d$ として得た。

[0122] 図4は耐熱温度を測定した結果である。図4(a)はiPP-Aの結果であり、耐熱温度は $T_d=176^{\circ}\text{C}$ 、融点は $T_m=178^{\circ}\text{C}$ であった。

[0123] 比較例1として、iPP-Bの結果を図4(b)に示す。試験片のサイズは、たて0.7mm、よこ0.7mm、厚さ0.27mmである。iPP-Bの耐熱温度は $T_d=164.1^{\circ}\text{C}$ 、融点は $T_m=168.1^{\circ}\text{C}$ であった。

[0124] 比較例2として、一軸延伸フィルムの耐熱温度の結果を図4(c)に示す。一軸延伸フィルムは、サンアロマー(株)製PM600A( $M_w=30\times 10^4$ ,  $M_w/M_n=7$ 、平衡融点 $T_m^0=187^{\circ}\text{C}$ )を300m/sで射出成形したものについて、精密万能試験機((株)島津製作所製、オートグラフAG-1kNIS)にセットし、室温 $25^{\circ}\text{C}$ で引張速度10mm/minで引っ張ることにより作製された。延伸倍率 $X$ は6.5倍である。耐熱温度測定用の試験片サイズは、たて0.7mm、よこ0.7mm、厚さ0.22mmである。かかる一軸延伸フィルムの耐熱温度は $T_d=66.4^{\circ}\text{C}$ であった。

[0125] なお図4において、「○」のシンボルは試料のMD(Machine Direction)方向のサイズ、「△」はTD(Transverse Direction)方向のサイズをそれぞれ示す。また、図4において試料の耐熱温度を「 $T_d$ 」、その融点を「 $T_m$ 」と表記する。

[0126] なお、iPP-Cについても同様にして耐熱温度を測定した。

[0127] [実施例6] ナノ配向結晶体の証拠の測定方法および結果

iPP-Aの試料を、小角X線散乱法(以下、「SAXS法」という)を用いて観察した。SAXS法は、「高分子X線回折 角戸 正夫 笠井 暢民、丸善株式会社、1968年」や「高分子X線回折 第3.3版 増子 徹、山形大学生協、1995年」の記載に準じて行われた。より具体的には、(

財) 高輝度光科学研究センター (JASRI) SPring-8、ビームライン BL40B2 において、X線の波長 $\lambda=0.15\text{ nm}$ 、カメラ長 $1654\text{ mm}$ で、検出器にイメージングプレート (Imaging Plate) を用いて、室温 $25^\circ\text{C}$ で行った。MDとTDに垂直な方向 (through) とTDに平行な方向 (edge) とMDに平行な方向 (end) の3方向について観察した。throughとedgeの試料についてはMD方向をZ軸方向にセットし、endについてはTD方向をZ軸方向にセットし、X線の露出時間は180秒で行った。イメージングプレートを株式会社リガク製の読取装置と読込みソフトウェア (株式会社リガク、`raxwish_control`) とで読取り、2次元イメージを得た。

[0128] 図5に、2次元イメージを示す。(a) throughと(b) edgeはMD方向に2点像を示し、ナノ配向結晶体が非常に強くMD方向に配向していることがわかった。また、(a) throughは、中心から赤道方向に伸びているストリークを示し、(c) endは、中心から等方的に広がっている無配向の散漫散乱を示した。この事実から、超臨界伸長ひずみ速度 $\varepsilon$  (L) で製造した高分子シートは、棒状高次構造を有していることが結論できた (参考文献: A. Guinier著、「X線結晶学の理論と実際」、理学電機(株)、p513、1967)。棒状高次構造の直径 $\phi$ は、後述の〔実施例8〕で解析して決定した。iPP-Cについても同様に解析を行ったところ、iPP-Aと同様の結果が得られた。

[0129] 比較例として、iPP-Bにおいて、throughとedgeとendの3方向から同様に観察し、2次元イメージを得た結果を図6に示す。(a) throughはMD方向に配向したナノ配向結晶体がわずかに見られたが、(a) throughと(b) edgeと(c) endのすべてにおいて、静置場結晶化と同様な無配向の積層ラメラによる長周期パターンが見られた。

[0130] 〔実施例7〕 ナノ配向結晶体のサイズ $d$ の測定方法および結果

上記〔実施例6〕で得たiPP-Aのthroughの2次元イメージに

ついて、解析ソフトウェア（株式会社リガク、R-axis, display）を用いて解析した。図7に示す散乱ベクトル（ $q$ ）-小角X線散乱強度（ $I_x$ ）曲線は、2次元イメージを偏角について全周積分し、バックグラウンド補正をして得た。 $I_x$ 曲線の1次のピークに相当する $q = q_d = 0.238 \text{ nm}^{-1}$ であった。よって、ナノ配向結晶体のサイズ $d = 2\pi / q_d = 26 \text{ nm}$ を得た。

[0131] 比較例として、〔実施例6〕で記述したiPP-Bのthroughについて、同様に散乱ベクトル（ $q$ ）-小角X線散乱強度（ $I_x$ ）曲線を得たものを、図8に示す。ナノ配向結晶体のピークが少し出ているが、積層ラメラの長周期構造（ $L_1, L_2$ ）が出ていた。従って、 $\varepsilon$ （S）の試料は、大部分が積層ラメラ結晶体からなるものであることがわかった。

[0132] iPP-Cについても同様に、ナノ配向結晶体のサイズ $d$ が決定された。

[0133] 〔実施例8〕棒状高次構造の直径 $\phi$ の測定方法および結果

上記〔実施例6〕で得たiPP-Aのendの2次元イメージについて、解析ソフトウェア（株式会社リガク、R-axis, display）を用いて解析した。図9に示す散乱ベクトルの二乗（ $q^2$ ）-小角X線散漫散乱強度（ $I_x$ ）曲線は、2次元イメージの、試料表面からの全反射を除いた全ての偏角について積分し、バックグラウンド補正をして得た結果である。ギニエプロットの式  $I_x = A \exp(-R_g^2 q^2 / 3)$  で近似曲線を求め、曲線の傾きから慣性半径 $R_g = 26 \text{ nm}$ を得て、棒状高次構造の直径 $\phi = 2 \times \sqrt{(5 \div 3)} \times R_g = 70 \text{ nm}$ を決定した。

[0134] iPP-Cについても同様に、棒状高次構造の直径 $\phi$ が決定された。

[0135] 〔実施例9〕サンプルの $\alpha_2$ 分率の測定方法および結果

iPP-Aの試料において、throughとedgeとendの3方向から広角X線散乱法（WAXS法）を用いて観察した。WAXS法は、（財）高輝度光科学研究センター（JASRI）SPring-8、ビームライン BL40B2で、X線の波長（ $\lambda$ ）は $\lambda = 0.072 \text{ nm}$ 、カメラ長（ $R$ ）は $R = 270 \text{ mm}$ で、検出器にイメージングプレート（Imaging Plate）を用いて、室温2

5°Cで行った。throughとedgeの試料についてはMD方向をZ軸方向にセットし、endについてはTD方向をZ軸方向にセットし、X線の露出時間は60秒で行った。イメージングプレートを株式会社リガク製の読取装置と読込みソフトウェア（株式会社リガク、raxwish, control）とで読取り、2次元イメージを得た。さらに、2次元イメージを解析ソフトウェア（株式会社リガク、R-axis, display）を用いて解析し、 $\alpha_2$ 相の体積分率  $f(\alpha_2)$  を測定した。より具体的には、

(式)

[0136] [数13]

$$f(\alpha_2) = \frac{|F_0|}{|F_{\alpha_2}|}$$

[0137] for  $hkl = -2, 3, 1$  と  $-1, 6, 1$

(参考文献: M. Hikosaka, Polymer Journal 1973 5 p. 124を参照のこと) を用いて  $\alpha_2$  分率を求めた。ここで、 $|F_0|$  は  $hkl = -2, 3, 1$  と  $-1, 6, 1$  との観測から得た構造因子、 $|F_{\alpha_2}|$  は  $\alpha_2$  相 100% の時の  $hkl = -2, 3, 1$  と  $-1, 6, 1$  との構造因子である。 $|F_0|$  は、バックグラウンドを補正して得た広角X線散乱強度 ( $I_x$ ) と、

$$(式) \quad I_x = |F_0|^2$$

の関係にある。

[0138] 図10に、2次元イメージの結果を示す。(a) throughと(b) edgeの2次元イメージにおいて、 $hkl = -2, 3, 1$  と  $-1, 6, 1$  反射が出ていることから、結晶構造が  $\alpha_2$  相であることが分かった。(参考文献: M. Hikosaka, Polymer Journal 1973 5 111-127を参照のこと)。  $\alpha_2$  分率は  $f(\alpha_2) = 0.8$  であった。

[0139] 比較例として、iPP-Bの試料において、throughとedgeとendの3方向から同様に観察した。図11に、2次元イメージの結果を示す。(a) throughと(b) edgeの2次元イメージにおいて、 $hkl = -2, 3, 1$  と  $-1, 6, 1$  反射が無かったので、結晶構造が  $\alpha_1$  相で

あることがわかった（参考文献：M.Hikosaka, Polymer Journal 1973 5 111-127を参照のこと）。

[0140] i P P - C についても同様に、 $\alpha_2$ 分率が決定された。

[0141] 〔実施例 10〕 配向結晶体の証拠と配向関数  $f_o$  の測定方法および結果

上記〔実施例 9〕で得た i P P - A、 $\varepsilon(L) = 3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$  の 2 次元イメージにおいて、配向関数  $f_o$  を得た。より具体的には、図 10 (b) e d g e についてイメージングプレート読み取りソフトウェア（株式会社リガク、*raxwish, control*）で得た 2 次元イメージを、表計算ソフトウェア（WaveMetrics 社製、*Igor Pro*）で解析を行うことにより配向関数  $f_o$  を得た。図 10 (b) に示す  $h k l = 0 4 0$  反射について、偏角 ( $\beta$ ) - 広角 X 線散乱強度 ( $I_x$ ) 曲線は、バックグラウンド補正をして得た。より具体的には、

配向関数の式： $f_o = \langle 3 \cos^2 \beta - 1 \rangle \div 2$

ただし、

(式)

[0142] [数14]

$$\langle 3 \cos^2 \beta - 1 \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} (3 \cos^2 \beta - 1) I_x(\beta) d\beta}{\int_0^{2\pi} I_x(\beta) d\beta}$$

[0143] を用いて、 $f_o$  を算出する。

[0144] 図 10 (a) *through* と (b) *edge* について、分子鎖 (c 軸) が MD 方向に非常に強く配向していることがわかった。また、(c) *end* は、*through* における  $l = 0$  の赤道面に相当するため、無配向であった。(b) *edge* の  $h k l = 0 4 0$  反射から、配向関数は  $f_o = 0.92$  を得た。

[0145] 上記〔実施例 9〕における比較例、i P P - B の 2 次元イメージの結果を、図 11 に示す。(a) *through* と (b) *edge* の試料については、分子鎖 (c 軸) が MD 方向にわずかに配向していたが、ほとんど無配向であった。また、(c) *end* は無配向であった。

[0146] i P P - C についても同様に、配向関数は  $f_0$  が決定された。

[0147] [実施例 1 1] 機械的特性試験の方法および結果

i P P - A の試料において、JIS K 7 1 2 7 準拠で引張強度の測定を行った。より具体的には、試験片（標線間距離 7 mm、狭い平行部の幅 1. 6 mm、厚さ 0. 2 5 mm）を、精密万能試験機（（株）島津製作所製、オートグラフ AG-1 k NIS）にセットし、引張速度 1 0 mm / m i n で引っ張ることによって引張強度の測定を行った。測定は、室温 2 5 ° C で行った。

[0148] i P P - A の引張強度および引張弾性率を測定した結果を、図 1 2 に示す。引張強度は  $\sigma_y = 0. 2 1 \text{ G P a}$  であり、引張弾性率は  $E = 4. 1 \text{ G P a}$  であった。

[0149] 比較例として、i P P - B の試料について引張強度の測定を行った結果を、図 1 2 に重ねて示す。試験片のサイズは、標線間距離 1 0 mm、狭い平行部の幅 2. 8 mm、厚さ 0. 3 mm であった。引張強度は  $\sigma_y = 0. 0 3 2 \text{ G P a}$  であり、引張弾性率は  $E = 1. 4 \text{ G P a}$  であった。

[0150] i P P - C についても同様に、引張強度および引張弾性率が測定された。

[0151] [実施例 1 2] ヘーズ（透明性）試験の方法および結果

i P P - A において、ヘーズ（透明性）測定法によりヘーズ（透明性）（ヘーズ、厚さ 0. 3 mm）を測定した。ヘーズ（透明性）測定法は、試験片を透過した透過光の光量を測定することにより実施された。ヘーズ（透明性）測定法には、光学顕微鏡（オリンパス（株）製 B X 5 1 N - 3 3 P - O C）、光量を定量できる CCD カメラ（Q I m a g i n g 社製 冷却デジタルカメラ Q I C A M）と、画像解析ソフトウェア（Media Cybernetics 社製、Image-Pro PLUS）を備える装置が用いられた。測定光として用いたハロゲンランプを白色光源とした入射光のサイズは、直径 1 mm の円形であった。ヘーズ（透明性）測定のヘーズ値校正は、JIS K 7 1 3 6 準拠で測定した比較例のシートを用いて行われた。また、測定は室温 2 5 ° C で行い、試料厚さ 0. 3 mm に換算して、ヘーズを決定した。なお、i P P - C についても同様に、ヘーズが測定された。



[0152] iPP-Aと比較例(iPP-B)の試料とについてヘーズを測定した結果を図13に示す。iPP-Bのヘーズ(ヘーズ値、厚さ0.3mm)は0.9%であった。なお、その他の比較例(BOPP(市販品)、Clear holder(市販品)、OHP(市販品)、PS製使い捨て弁当箱の透明蓋(市販品))について厚さ0.3mmに換算して得たヘーズ値を、図13に並べて示した。なお、図13中、PS製使い捨て弁当箱の透明蓋を「PS(弁当箱)」と表記する。

[0153] また表2に、iPP-A、iPP-C、iPP-B、BOPP、Clear holder、OHP、およびPS製使い捨て弁当箱の透明蓋(表2中「PS(弁当箱)」と表記)のヘーズ値(厚さ0.3mm)を示す。

[0154] [表2]

|     |                            | ヘーズ値<br>(厚さ0.3mm)<br>% |       |
|-----|----------------------------|------------------------|-------|
| 実施例 | $\epsilon(L) > \epsilon^*$ | iPP-A                  | 0.9   |
|     |                            | iPP-C                  | 2     |
| 比較例 | $\epsilon(S) < \epsilon^*$ | iPP-B                  | 46.75 |
|     |                            | BOPP                   | 10.17 |
|     |                            | clear holder           | 24.64 |
|     |                            | OHP                    | 5.59  |
|     |                            | PS(弁当箱)                | 1.94  |

[0155] [実施例のまとめ]

上記実施例1から12の結果を表3にまとめた。

[0156]

[表3]

|                              |                                | 実施例                              |       | 比較例                              |
|------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-------|----------------------------------|
|                              |                                | $\varepsilon(L) > \varepsilon^*$ |       | $\varepsilon(S) < \varepsilon^*$ |
|                              |                                | iPP-A                            | iPP-C | iPP-B                            |
| 結晶化度 $\chi_c$                |                                | 0.93                             | 0.92  | 0.5                              |
| 耐熱温度 $T_d / ^\circ\text{C}$  |                                | 176                              | 168   | 164.1                            |
| ナノ配向結晶体のサイズ $d / \text{nm}$  |                                | 26                               | 25    | -                                |
| 棒状高次構造の直径 $\phi / \text{nm}$ |                                | 70                               | 80    | -                                |
| $\alpha_2$ 分率 $f(\alpha_2)$  |                                | 0.8                              | 0.8   | 0                                |
| 配向関数 $f_c$                   |                                | 0.92                             | 0.91  | 0.35                             |
| 機械的特性                        | 引張破壊強さ $\sigma_y / \text{GPa}$ | 0.21                             | 0.19  | 0.032                            |
|                              | 引張弾性率 $E / \text{GPa}$         | 4.1                              | 3.8   | 1.4                              |
| ヘーズ値(厚さ0.3mm) / %            |                                | 0.9                              | 2     | 46.75                            |

### 産業上の利用可能性

[0157] 以上のように、本発明によれば高分子シートを生産することができる。よって、汎用プラスチックをエンジニアリングプラスチックの代替として利用することができ、高分子製の各種工業製品のコストを大幅に削減することができるという効果を奏する。また、高分子を金属と同等の強度にすることが可能であるため、当該高分子シートを金属の代替として利用が可能となるという効果を奏する。

[0158] それゆえ本発明は、高分子製部品を取り扱う種々の産業のみならず金属製部品を取り扱う産業全般において利用が可能である。

### 符号の説明

[0159] 10 連続成形機

|         |          |
|---------|----------|
| 20      | バッチ成形機   |
| 1       | 過冷却融液    |
| 2       | 過冷却融液供給機 |
| 3       | 挟持ロール    |
| 4 a、4 b | 熱浴       |
| 5       | 板状の高分子融液 |

## 請求の範囲

- [請求項1] 高分子のナノ結晶体を主体とする高分子シートであって、  
下記の (I)、(II) および (III) の条件を満たすことを特徴とする高分子シート：  
(I) 結晶化度が70%以上である；  
(II) 引張破壊強さが100MPa以上で、かつ引張弾性率が3GPa以上；  
(III) 平均厚みが0.15mm以上である。
- [請求項2] 上記高分子がポリオレフィンである、請求項1に記載の高分子シート。
- [請求項3] 上記高分子がポリプロピレンである、請求項1に記載の高分子シート。
- [請求項4] 試験片サイズ直読法により測定した耐熱温度が160℃以上である、請求項3に記載の高分子シート。
- [請求項5] ヘーズ（透明性）測定法で測定したヘーズ値（厚さ0.3mm）が10%以下である請求項1ないし4のいずれか1項に記載の高分子シート。
- [請求項6] 平行配列したナノ配向結晶体からなる直径300nm以下の棒状高次構造を含む、請求項3ないし5のいずれか1項に記載の高分子シート。
- [請求項7] 結晶構造において、高秩序度相である $\alpha_2$ 相の体積分率を示す $\alpha_2$ 分率が0.3以上のナノ配向結晶体を含む、請求項3ないし6のいずれか1項に記載の高分子シート。
- [請求項8] 結晶内高分子鎖の配向度を示す配向関数 $f_c$ が0.7以上のナノ配向結晶体を含む請求項3ないし7のいずれか1項に記載の高分子シート。
- [請求項9] 上記高分子シートは、過冷却状態の高分子の融液を一对の挟持ロールに挟んで臨界伸長ひずみ速度以上の伸長ひずみ速度で圧延伸長して

結晶化させることによって製造される、請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項に記載の高分子シート。

[請求項10]

上記挟持ロールの半径を R、圧延伸長後の高分子シートの平均厚みを L、挟持ロールにおけるシート引取速度を V、シート厚さ方向の平均伸長ひずみ速度を  $\varepsilon$  (R, L, V) とすると、

シート厚さ方向の平均伸長ひずみ速度  $\varepsilon$  (R, L, V) が臨界伸長ひずみ速度  $\varepsilon^*$  (R, L, V) 以上となるように下記の近似式 (式 i) を用いて、挟持ロールの半径 R、圧延伸長後の高分子シートの平均厚み L、および挟持ロールにおけるシート引取速度 V が設定されることによって高分子シートが製造される、請求項 9 に記載の高分子シート。

(式 i)

[数1]

$$\varepsilon(R, L, V) = \frac{V}{\sqrt{RL}}$$

[請求項11]

上記臨界伸長ひずみ速度  $\varepsilon^*$  (R, L, V) は、下記の近似式 (式 i) を用いて算出される、請求項 10 に記載の高分子シート :

(式 ii)

[数2]

$$\varepsilon^*(R, L, V) = \frac{V^*}{\sqrt{RL}}$$

ここで上記臨界点のシート引取速度  $V^*$  は、過冷却状態の高分子融液を供給し、半径が R である一対の挟持ロールに挟んで当該高分子の融液をシート引取速度 V で圧延伸長することにより、ナノ配向結晶体からなる厚さ L の高分子シートへと結晶化させた際に構造が一変する臨界点のシート引取速度 V である。

[請求項12]

上記臨界伸長ひずみ速度  $\varepsilon^*$  (R, L, V) は、下記の近似式 (式 ii) を用いて算出される、請求項 10 に記載の高分子シート :

(式iii)

[数3]

$$\varepsilon^*(R, L, V) = \frac{V}{\sqrt{RL^*}}$$

ここで上記臨界点の高分子シートの厚さ $L^*$ は、過冷却状態の高分子融液を供給し、半径が $R$ である一对の挟持ロールに挟んで当該高分子の融液をシート引取速度 $V$ で圧延伸長することにより、ナノ配向結晶体からなる厚さ $L$ の高分子シートへと結晶化させた際に構造が一変する臨界点の高分子シートの厚さ $L$ である。

[請求項13]        少なくとも一つの層が、請求項1ないし12のいずれか1項に記載の高分子シートである、多層体。

[請求項14]        過冷却状態の高分子の融液を一对の挟持ロールに挟んで臨界伸長ひずみ速度以上の伸長ひずみ速度で圧延伸長して結晶化させる工程を含み、

上記挟持ロールの半径を $R$ 、圧延伸長後の高分子シートの平均厚みを $L$ 、挟持ロールにおけるシート引取速度を $V$ 、シート厚さ方向の平均伸長ひずみ速度を $\varepsilon(R, L, V)$ とすると、

シート厚さ方向の平均伸長ひずみ速度 $\varepsilon(R, L, V)$ が臨界伸長ひずみ速度 $\varepsilon^*(R, L, V)$ 以上となるように下記の近似式(式i)を用いて、挟持ロールの半径 $R$ 、圧延伸長後の高分子シートの平均厚み $L$ 、および挟持ロールにおけるシート引取速度 $V$ が設定されることによって高分子シートが製造される、高分子シートの製造方法。

(式i)

[数4]

$$\varepsilon(R, L, V) = \frac{V}{\sqrt{RL}}$$

[請求項15]        上記臨界伸長ひずみ速度 $\varepsilon^*(R, L, V)$ は、下記の近似式(式i)または近似式(式iii)を用いて算出される、請求項14に記載の

高分子シートの製造方法：

(式ii)

[数5]

$$\varepsilon^*(R, L, V) = \frac{V^*}{\sqrt{RL}}$$

ここで上記臨界点のシート引取速度 $V^*$ は、過冷却状態の高分子融液を供給し、半径が $R$ である一対の挟持ロールに挟んで当該高分子の融液をシート引取速度 $V$ で圧延伸長することにより、ナノ配向結晶体からなる厚さ $L$ の高分子シートへと結晶化させた際に構造が一変する臨界点のシート引取速度 $V$ である。

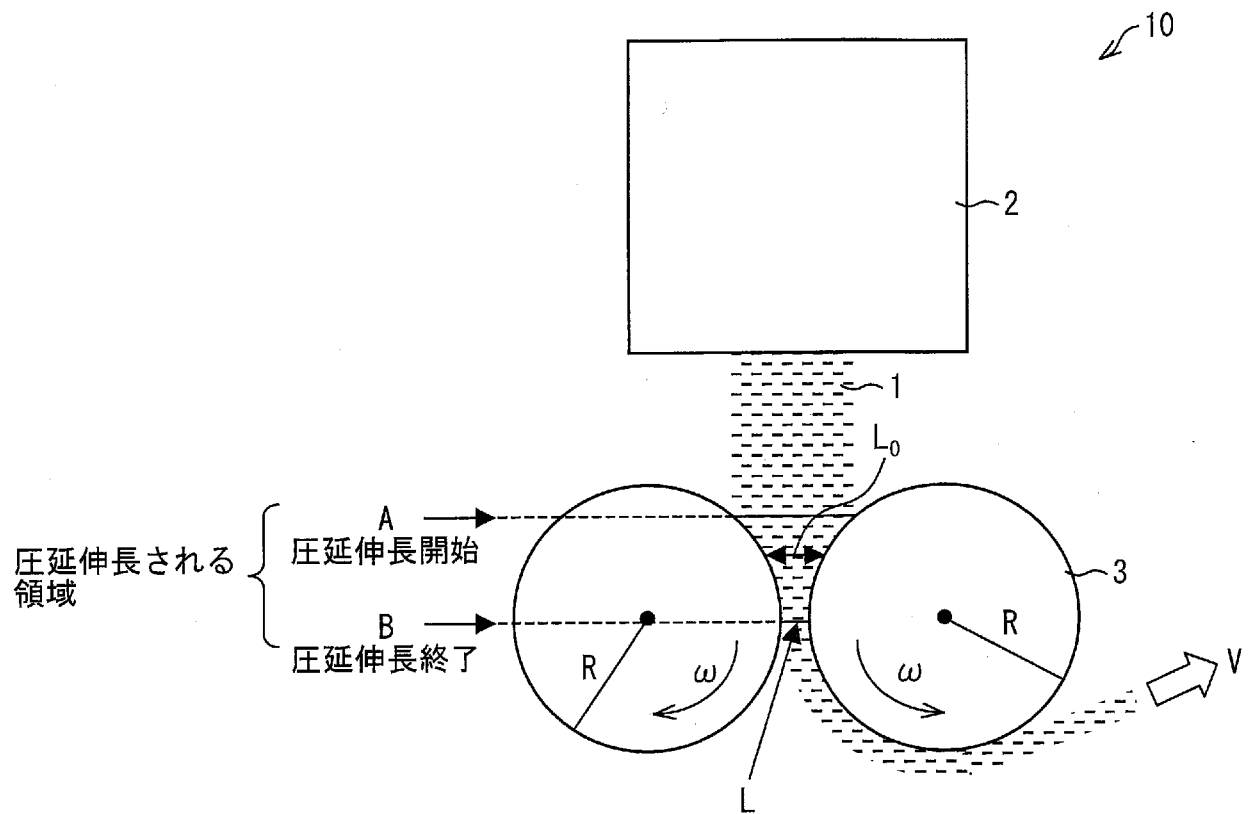
(式iii)

[数6]

$$\varepsilon^*(R, L, V) = \frac{V}{\sqrt{RL^*}}$$

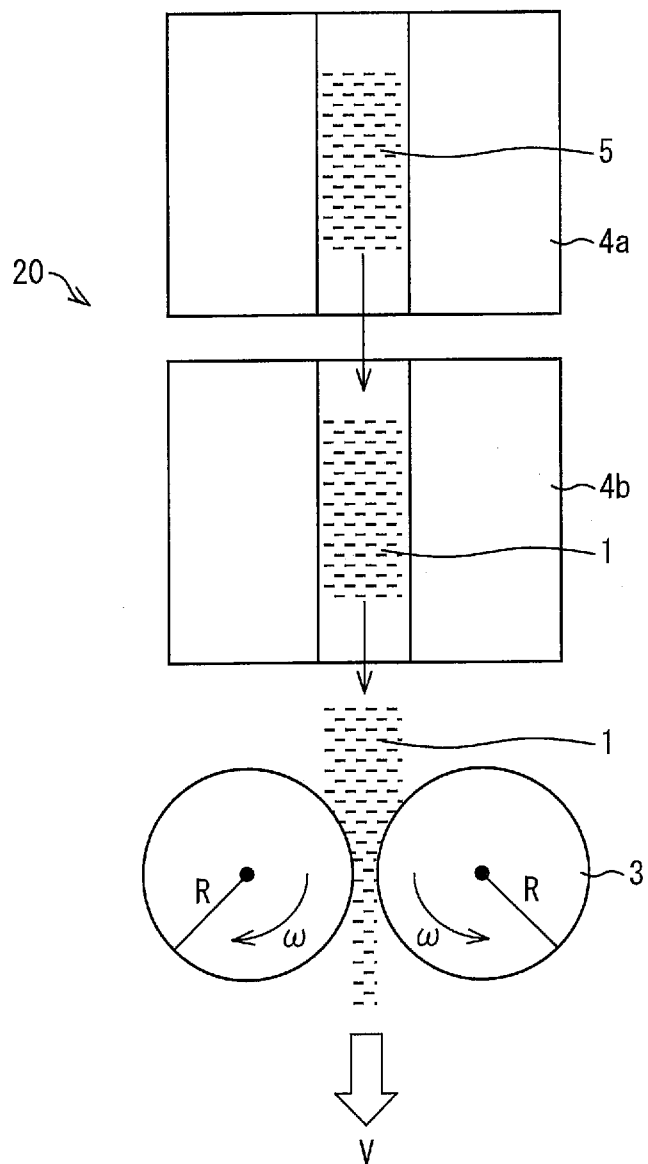
ここで上記臨界点の高分子シートの厚さ $L^*$ は、過冷却状態の高分子融液を供給し、半径が $R$ である一対の挟持ロールに挟んで当該高分子の融液をシート引取速度 $V$ で圧延伸長することにより、ナノ配向結晶体からなる厚さ $L$ の高分子シートへと結晶化させた際に構造が一変する臨界点の高分子シートの厚さ $L$ である。

[図1]

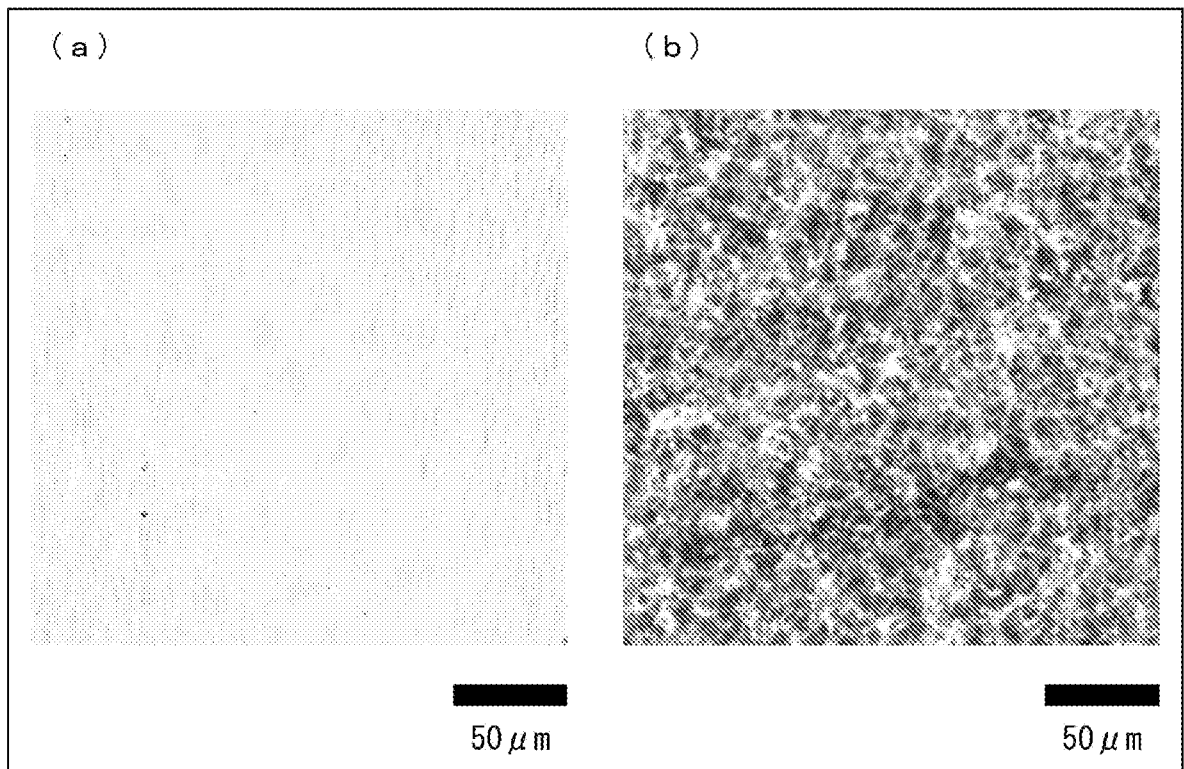




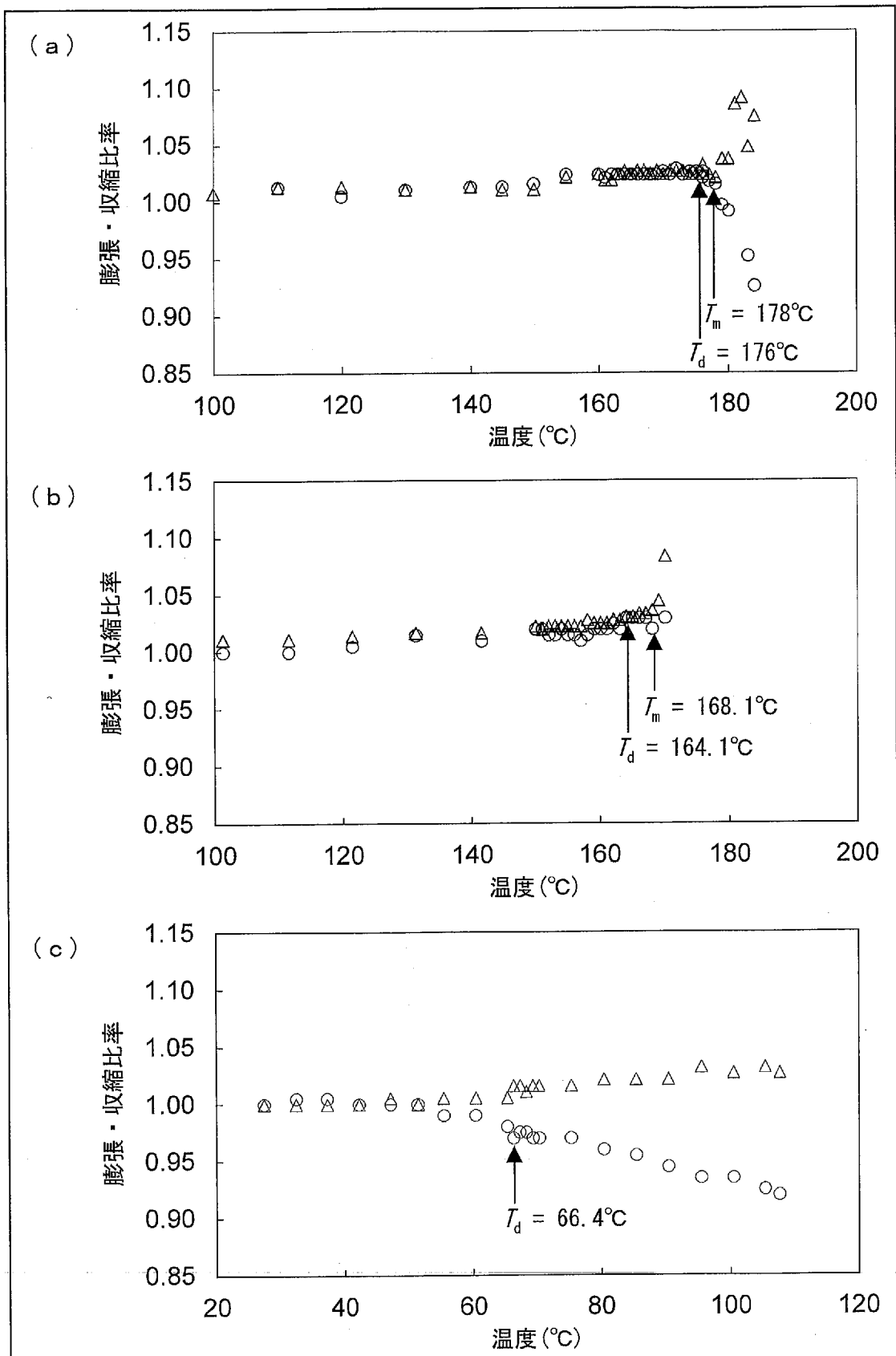
[図2]



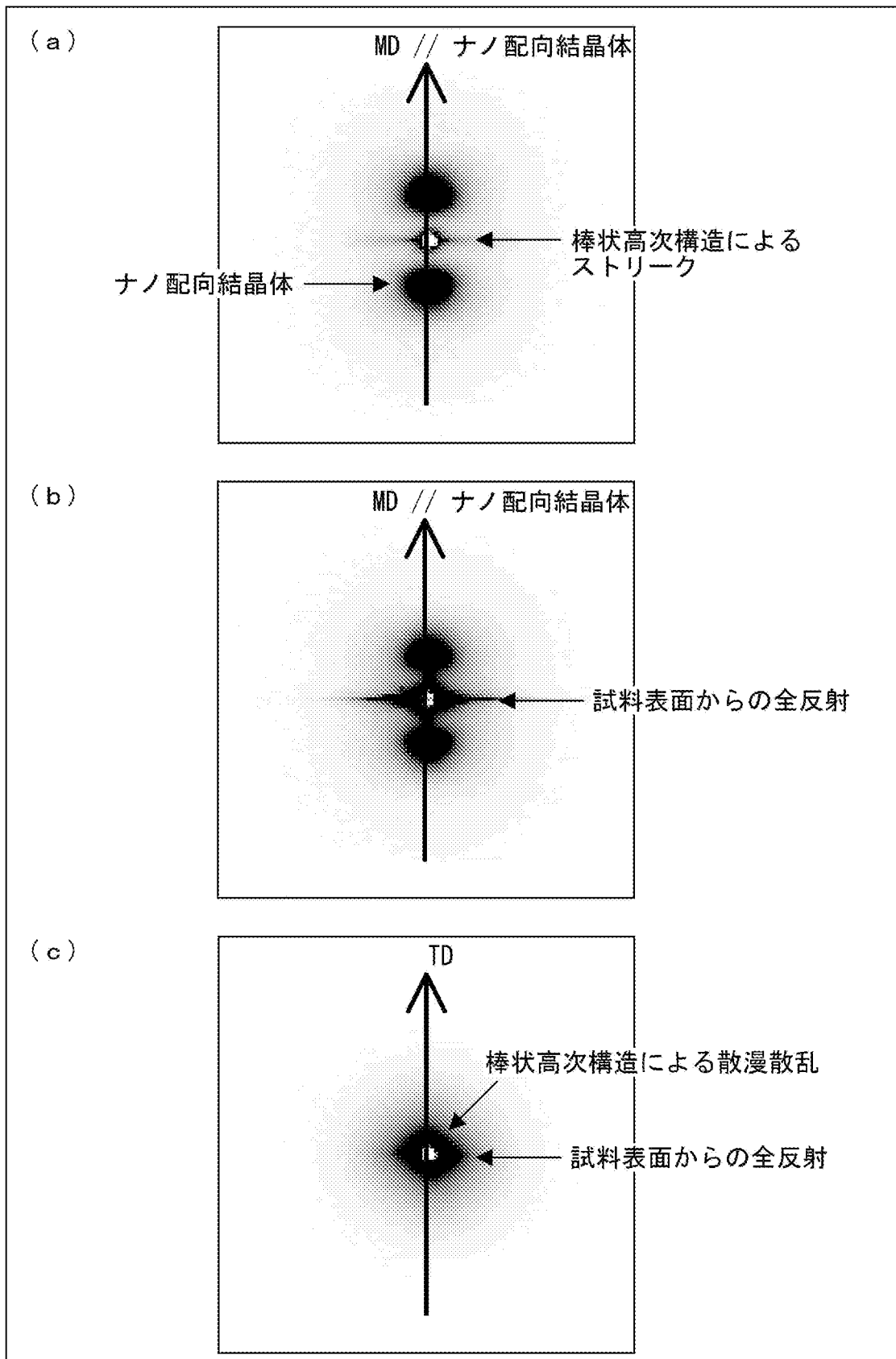
[図3]



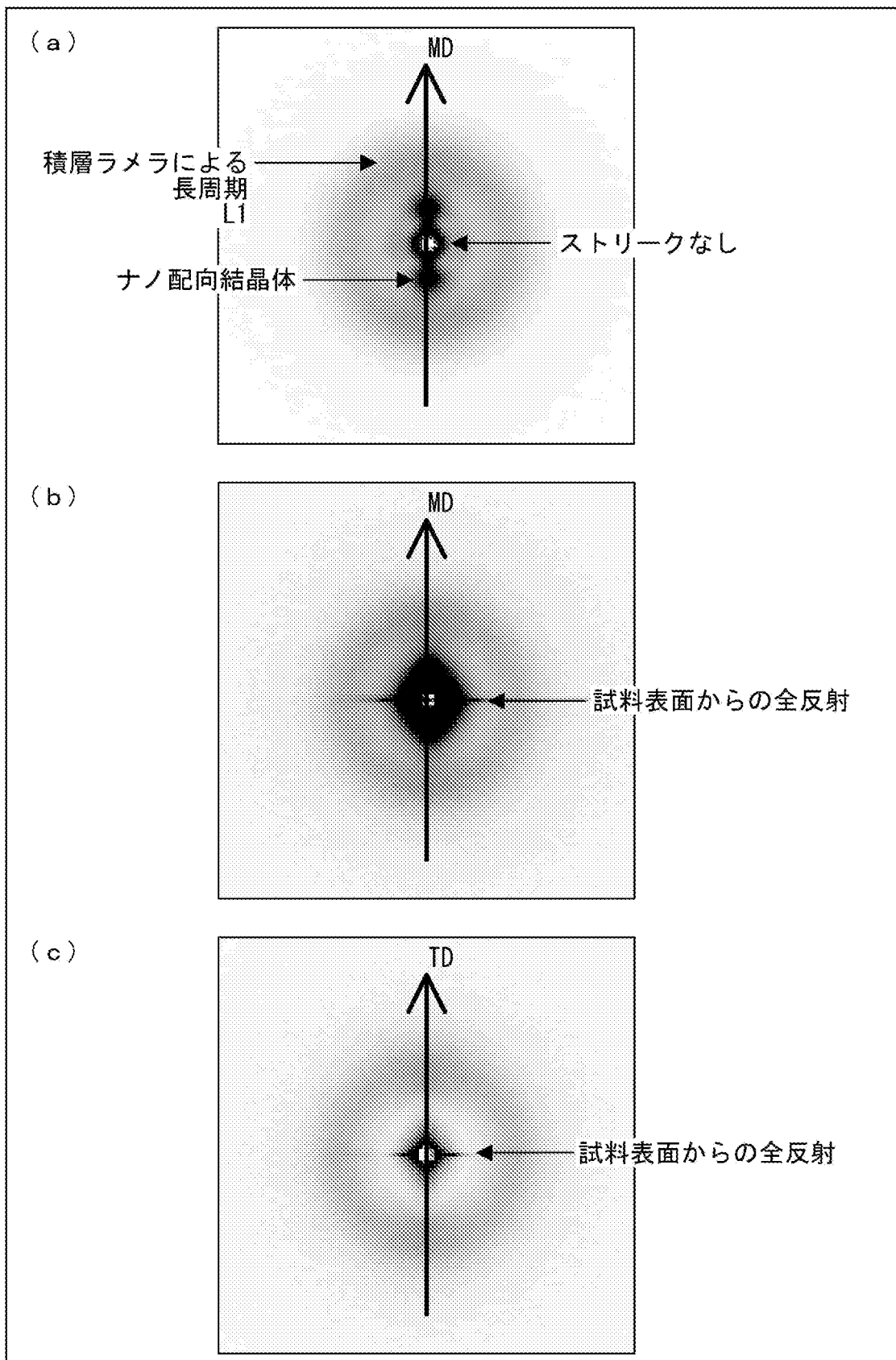
[図4]



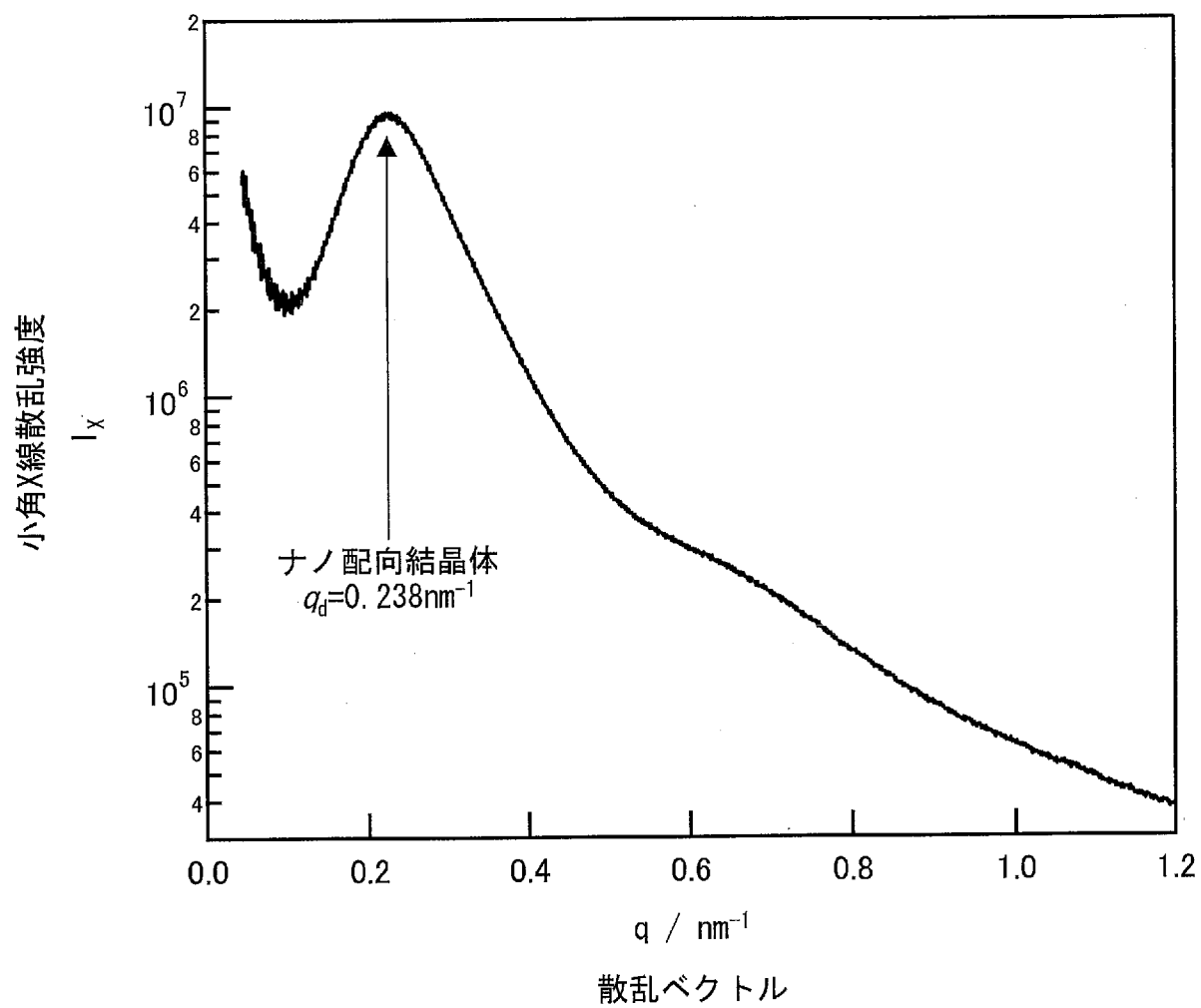
[図5]



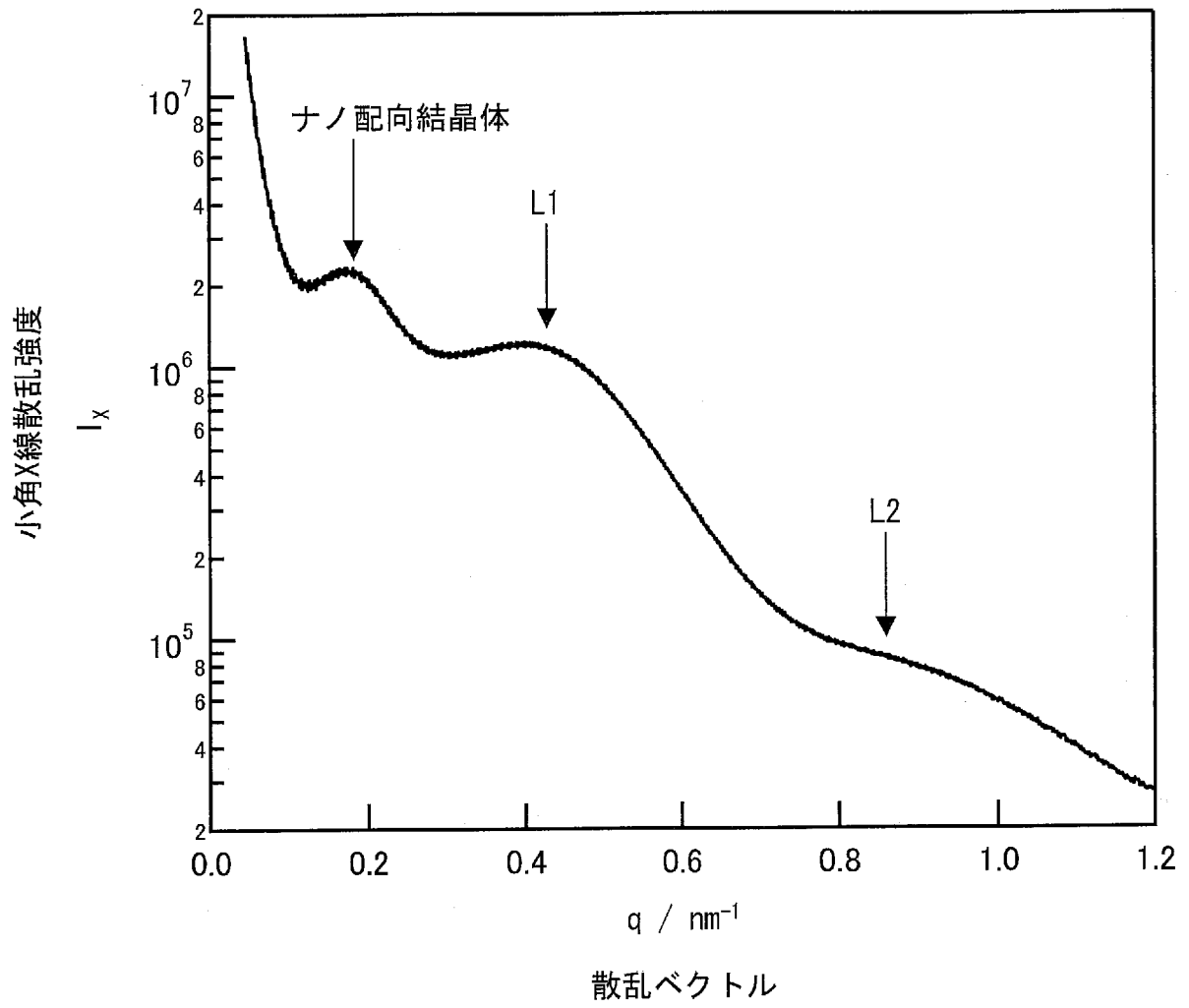
[図6]



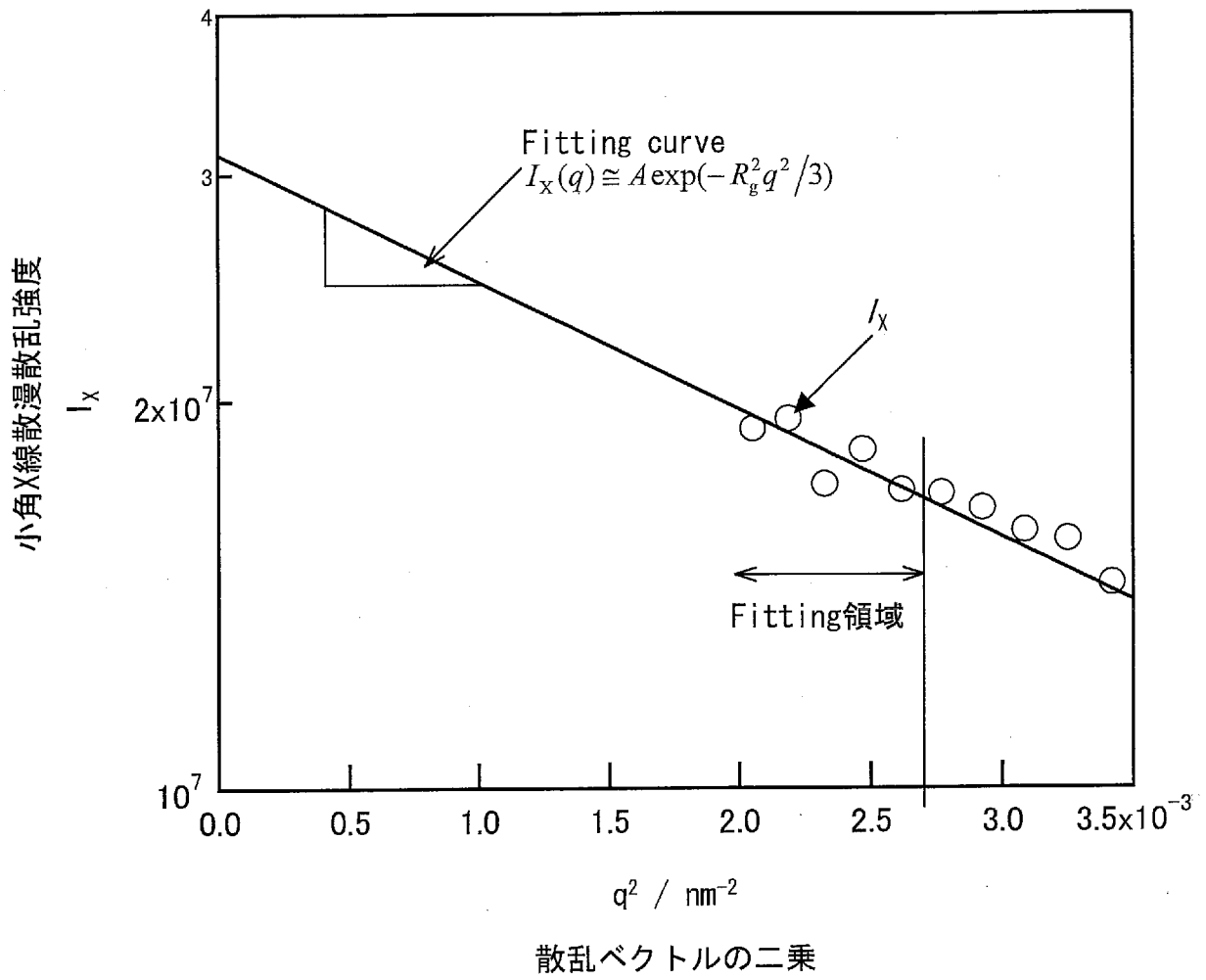
[図7]



[図8]

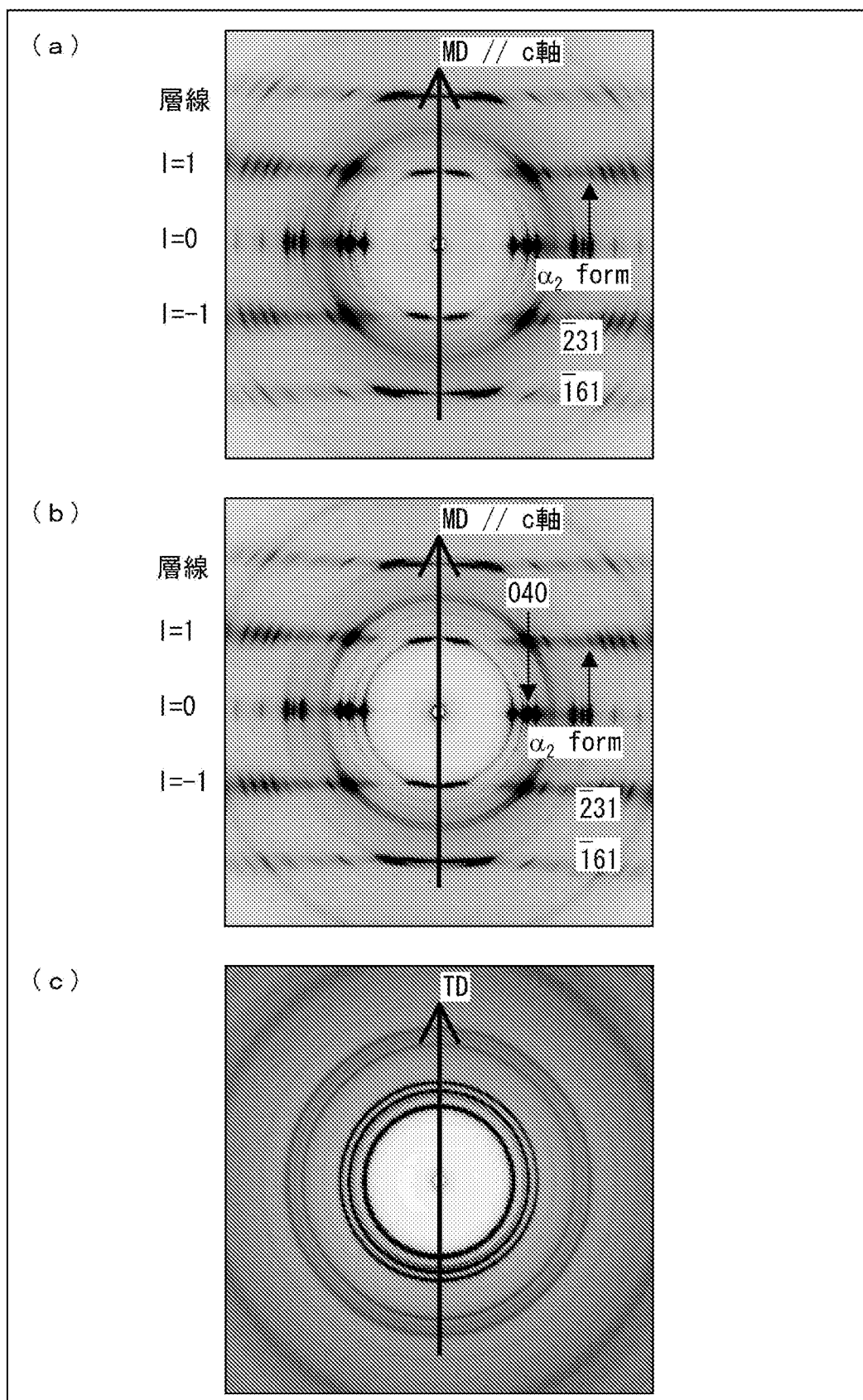


[図9]

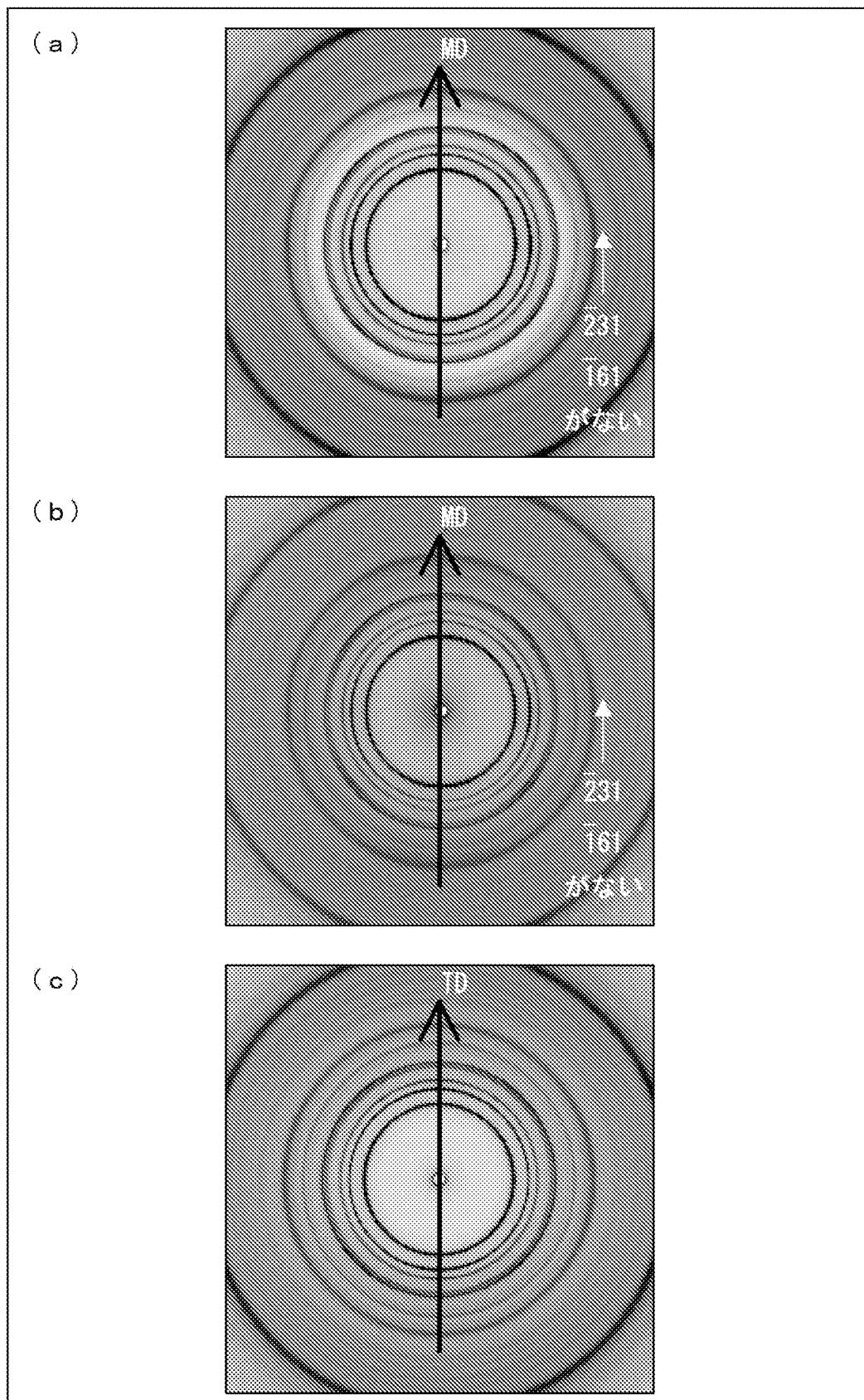




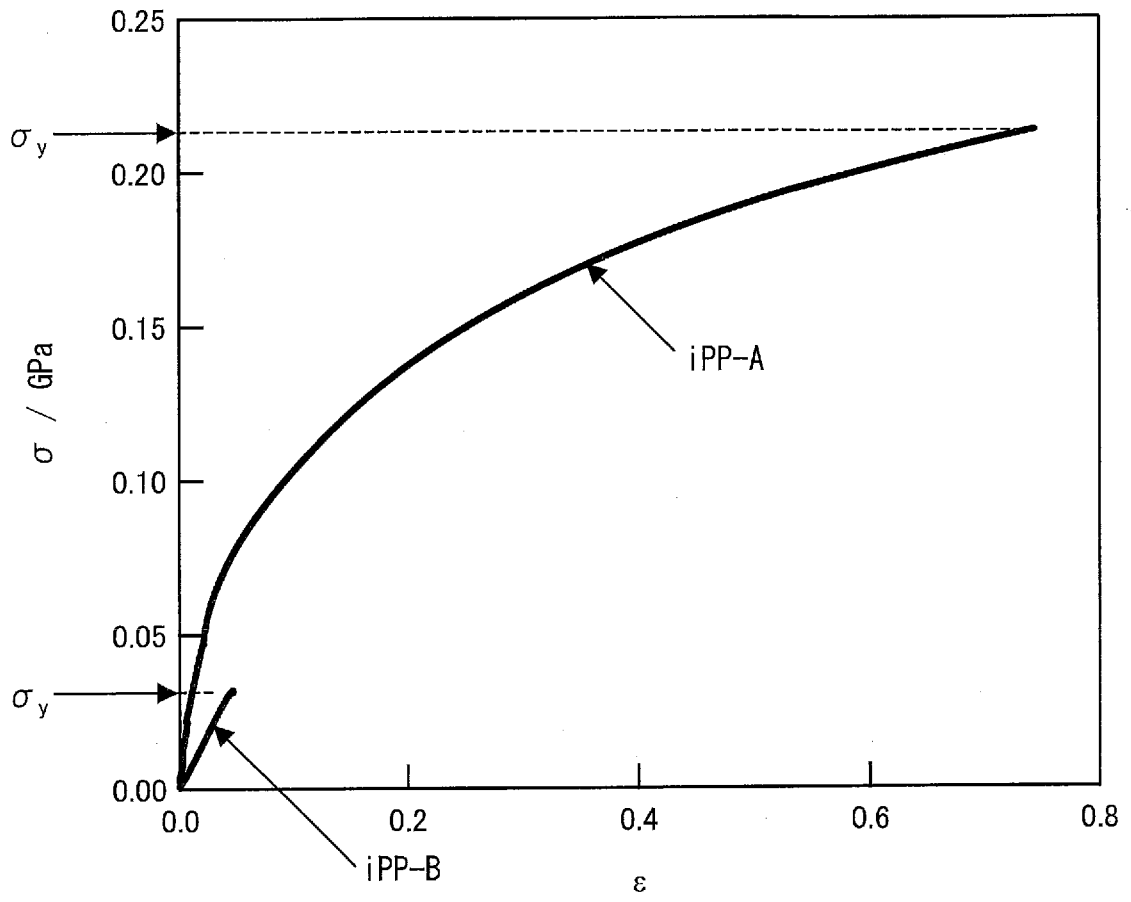
[図10]



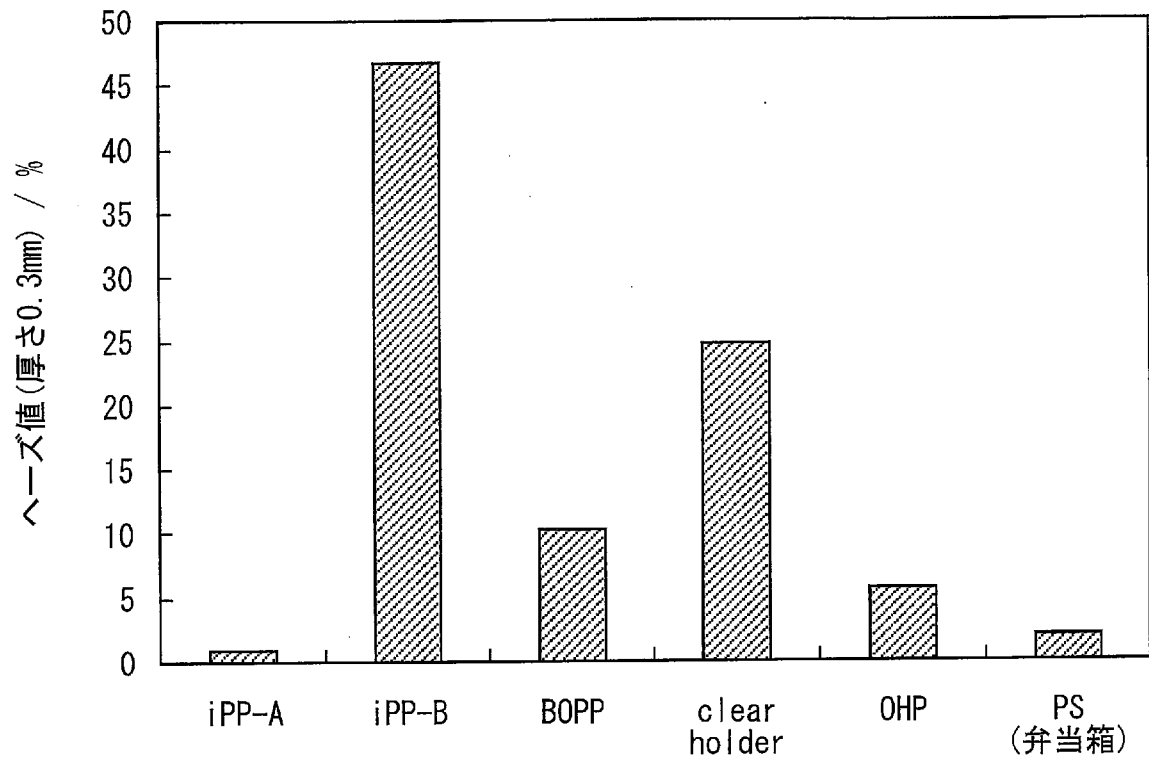
[図11]



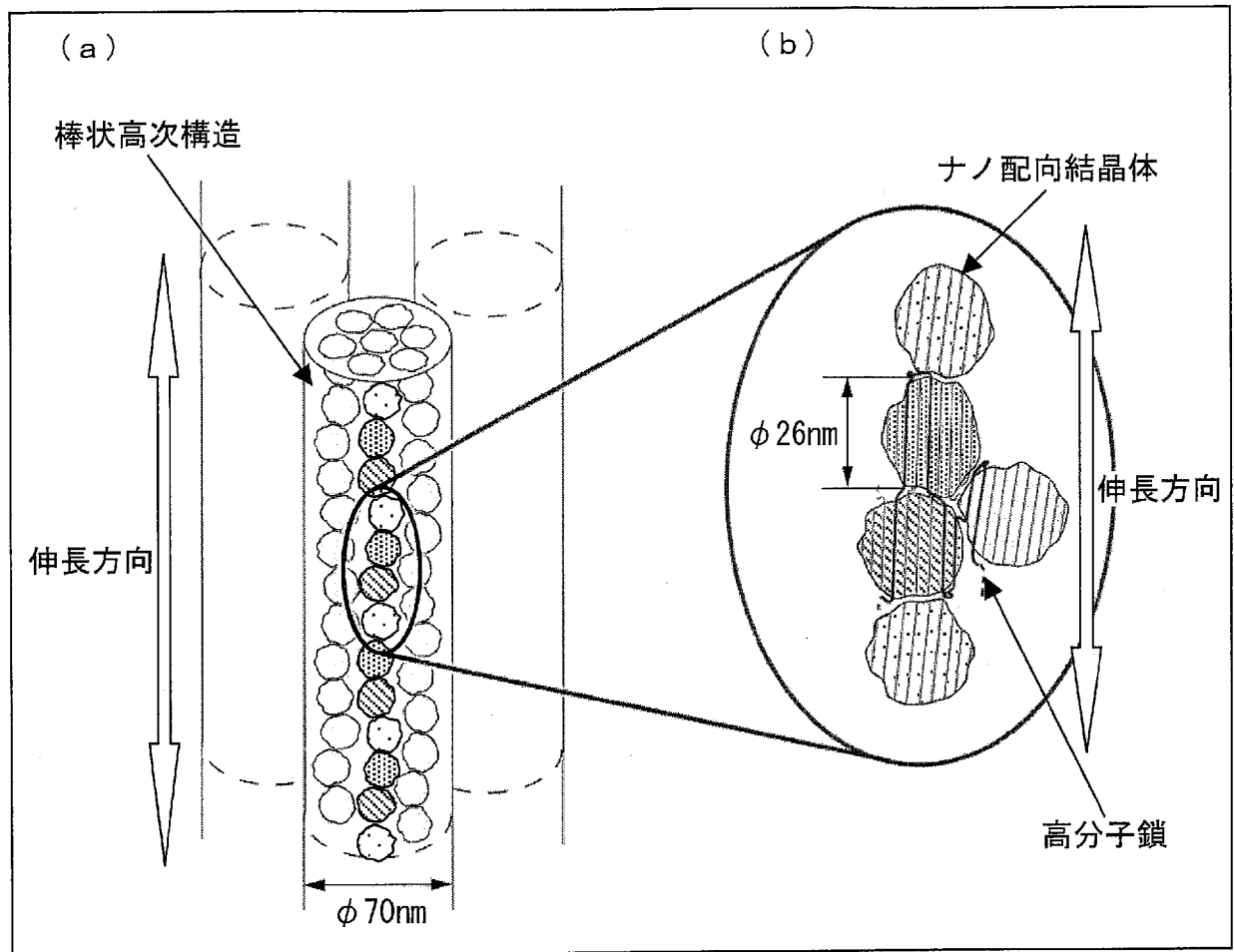
[圖12]



[図13]



[図14]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/000317

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

*B29C47/88* (2006.01) i, *B29C47/14* (2006.01) i, *C08J5/18* (2006.01) i, *B29L7/00* (2006.01) n

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)

*B29C47/00-47/96*, *B29C43/00-43/58*, *B29C55/00-55/30*, *C08J5/18*

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 | 1996-2010 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2010 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2010 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X<br>A    | WO 2009/008340 A1 (Idemitsu Unitech Co., Ltd.),<br>15 January 2009 (15.01.2009),<br>entire text<br>& JP 2009-13357 A                                     | 1-13<br>14, 15        |
| X<br>A    | JP 4041885 B2 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology),<br>06 February 2008 (06.02.2008),<br>entire text<br>& JP 2004-307671 A | 1-13<br>14, 15        |
| A         | WO 2008/108251 A1 (Hiroshima University),<br>12 September 2008 (12.09.2008),<br>entire text<br>& EP 2128177 A1 & CN 101622281 A                          | 1-15                  |

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  
01 April, 2010 (01.04.10)

Date of mailing of the international search report  
13 April, 2010 (13.04.10)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/000317

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | WO 2007/026832 A1 (Hiroshima University),<br>08 March 2007 (08.03.2007),<br>entire text<br>& US 2009/0249883 A & EP 1938948 A1                  | 1-15                  |
| A         | JP 63-45029 A (Nippon Steel Corp.),<br>26 February 1988 (26.02.1988),<br>entire text<br>(Family: none)  | 1-15                  |
| A         | JP 60-97835 A (Director General, Agency of<br>Industrial Science and Technology),<br>31 May 1985 (31.05.1985),<br>entire text<br>(Family: none) | 1-15                  |
| A         | JP 60-97836 A (Director General, Agency of<br>Industrial Science and Technology),<br>31 May 1985 (31.05.1985),<br>entire text<br>(Family: none) | 1-15                  |
| A         | JP 60-89333 A (Tonen Chemical Corp.),<br>20 May 1985 (20.05.1985),<br>entire text<br>(Family: none)   | 1-15                  |
| A         | JP 58-185224 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha),<br>28 October 1983 (28.10.1983),<br>entire text<br>(Family: none)                                | 1-15                  |
| A         | JP 53-86762 A (Nippon Petrochemicals Co.,<br>Ltd.),<br>31 July 1978 (31.07.1978),<br>entire text<br>(Family: none)                              | 1-15                  |
| A         | JP 5-92470 A (Mitsubishi Plastics, Inc.),<br>16 April 1993 (16.04.1993),<br>entire text<br>(Family: none)                                       | 1-15                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/000317

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention in claim 1 does not have a special technical feature that makes contribution over the prior art, since the invention does not have a novelty in the light of WO 2009/008340 A1 and JP 4041885 B2.

Therefore, there is no special technical feature common to claims 1 - 15. Consequently, there is no any technical relationship involving one or more same or corresponding special technical feature among those inventions, and it is not recognized that the inventions are so linked as to form a single general inventive concept.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B29C47/88(2006.01)i, B29C47/14(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, B29L7/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B29C47/00-47/96, B29C43/00-43/58, B29C55/00-55/30, C08J5/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2010年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2010年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2010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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|--|----------------|
| X<br>A          | WO 2009/008340 A1 (出光ユニテック株式会社) 2009.01.15, 文献全体 & JP 2009-13357 A               | 1-13<br>14, 15 |
| X<br>A          | JP 4041885 B2 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2008.02.06, 文献全体 & JP 2004-307671 A              | 1-13<br>14, 15 |
| A               | WO 2008/108251 A1 (国立大学法人広島大学) 2008.09.12, 文献全体 & EP 2128177 A1 & CN 101622281 A | 1-15           |

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、一般的な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

01.04.2010

国際調査報告の発送日

13.04.2010

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

川端 康之

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

4F

9156

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |  |                |
|-----------------------|--|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | WO 2007/026832 A1 (国立大学法人広島大学) 2007.03.08, 文献全体<br>& US 2009/0249883 A & EP 1938948 A1 | 1-15           |
| A                     | JP 63-45029 A (新日本製鐵株式会社) 1988.02.26, 文献全体 (ファミリーなし)                                   | 1-15           |
| A                     | JP 60-97835 A (工業技術院長) 1985.05.31, 文献全体 (ファミリーなし)                                      | 1-15           |
| A                     | JP 60-97836 A (工業技術院長) 1985.05.31, 文献全体 (ファミリーなし)                                      | 1-15           |
| A                     | JP 60-89333 A (東燃石油化学株式会社) 1985.05.20, 文献全体 (ファミリーなし)                                  | 1-15           |
| A                     | JP 58-185224 A (昭和電工株式会社) 1983.10.28, 文献全体 (ファミリーなし)                                   | 1-15           |
| A                     | JP 53-86762 A (日本石油化学株式会社) 1978.07.31, 文献全体 (ファミリーなし)                                  | 1-15           |
| A                     | JP 5-92470 A (三菱樹脂株式会社) 1993.04.16, 文献全体 (ファミリーなし)                                     | 1-15           |

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2.  請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3.  請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明はW0 2009/008340 A1及びJP 4041885 B2により新規性を有さないから、先行技術に対して貢献する特別な技術的特徴を有さない。

したがって、請求項1-15に共通する特別な技術的特徴は存在しないから、これらの発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係になく、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。