

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2019年10月3日(03.10.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/189316 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08J 5/00 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/013103
- (22) 国際出願日: 2019年3月27日(27.03.2019)
- (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 2018-069585 2018年3月30日(30.03.2018) JP
- (71) 出願人: ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者: 福嶋 俊行 (FUKUSHIMA, Toshiyuki); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP). 澤木 恭平 (SAWAKI, Kyouhei); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号梅田センタービル ダ

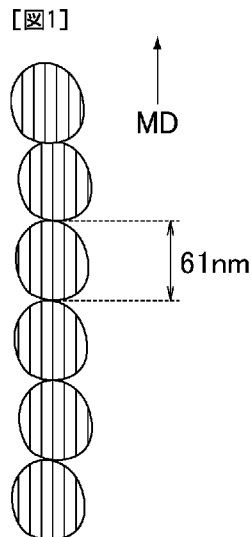
イキン工業株式会社内 Osaka (JP). 岡西 謙 (OKANISHI, Ken); 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西二丁目4番12号梅田センタービル ダイキン工業株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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,

(54) Title: MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 成形体



(57) Abstract: Provided is a molded article having exceptional mechanical strength and heat resistance. A molded article containing crystals of a fluoropolymer, wherein the molded article is characterized in that: the fluoropolymer is at least one selected from the group consisting of vinylidene fluoride/tetrafluoroethylene copolymers, polychlorotrifluoroethylene, ethylene/tetrafluoroethylene copolymers, tetrafluoroethylene/perfluoro(alkyl vinyl ether) copolymers, and tetrafluoroethylene/hexafluoropropylene copolymers; and the crystals are nano-oriented crystals that are 300 nm or less in size.

(57) 要約: 機械強度及び耐熱性に優れる成形体を提供する。フルオロポリマーの結晶を含む成形体であって、前記フルオロポリマーが、ビニリデンフルオライド/テトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、エチレン/テトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体及びテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体からなる群より選択される少なくとも1種であり、前記結晶はサイズが300nm以下のナノ配向結晶であることを特徴とする成形体である。



WO 2019/189316 A1

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

**発明の名称**：成形体

**技術分野**

[0001] 本開示は成形体に関する。

**背景技術**

[0002] ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン等の結晶性高分子からなるフルオロポリマーは、優れた非粘着性、耐熱性、低摩擦性、電気特性等を有することから、様々な用途への適用が可能である。

結晶性高分子の成形加工品の特性は、高分子の結晶化度及び結晶構造に依存することが知られており、その成形加工技術が検討されている。

[0003] 例えば、特許文献1～6、非特許文献1～4には、アイソタクチックポリプロピレン（i-PP）、ポリエステル、ポリフッ化ビニリデン、及び、フッ化ビニリデンとトリフルオロエチレンとの共重合体の成形加工技術が記載されている。

**先行技術文献**

**特許文献**

[0004] 特許文献1：国際公開第2007/026832号

特許文献2：特開2008-248039号公報

特許文献3：国際公開第2008/108251号

特許文献4：特開2010-168485号公報

特許文献5：国際公開第2016/035598号

特許文献6：特開2002-219750号公報

**非特許文献**

[0005] 非特許文献1：K. Okada, J. Washiyama, K. Watanabe, S. Sasaki, H. Masunaga, M. Hikosaka Polymer J., 2010, 42, 4

64-473

非特許文献2: M. Hikosaka, K. Okada Polym. Prepr., Jpn. 2011, 60(2), 2185-2187

非特許文献3: M. Hikosaka, K. Okada Polym. Prepr., Jpn. 2011, 60(2), 3014-3015

非特許文献4: Hikosaka, M. et al. Polymer Preprints, Japan 64(2), 1G11 (2015)

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 本開示は、機械強度及び耐熱性に優れる成形体を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本開示は、フルオロポリマーの結晶を含む成形体であって、上記フルオロポリマーが、ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体及びテトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体からなる群より選択される少なくとも1種であり、上記結晶はサイズが300nm以下のナノ配向結晶であることを特徴とする成形体に関する。

上記フルオロポリマーは高結晶性であることが好ましい。

### 発明の効果

[0008] 本開示の成形体は、上記構成を有することによって、機械強度及び耐熱性に優れる。

### 図面の簡単な説明

[0009] [図1]ナノ配向結晶（NOC）の構造を示す模式図である。

[図2]本開示の成形体の作製に用いられるプレス装置の側面模式図である。

[図3]ロール装置（挟持ロール）を用いて本開示の成形体を製造する方法を示す模式図である。

[図4]ロール装置（挟持ロール）を用いて本開示の成形体を製造する方法を示す模式図である。

[図5]実施例に係わる試料の偏光顕微鏡画像（through方向からの観察結果）である

[図6]実施例に係る試料の小角X線散乱イメージである。

[図7]実施例に係る試料の広角X線散乱イメージである。

[図8]PCTFEの実施例に係わる耐熱性を測定した結果を示す図である。

[図9]比較例に係わる耐熱性を測定した結果を示す図である。

[図10]実施例に係る試料について引張破壊応力（ $\sigma_B$ ）と引張弾性率（ $E_t$ ）を測定した結果を示す典型的な図である。

[図11]PCTFEの比較例の試料について引張破壊応力（ $\sigma_B$ ）と引張弾性率（ $E_t$ ）を測定した結果を示す典型的な図である。

[図12]実施例に係る試料の小角X線散乱イメージである。

[図13]実施例に係る試料の小角X線散乱イメージである。

[図14]実施例に係る試料の小角X線散乱イメージである。

[図15]実施例に係る試料の小角X線散乱イメージである。

[図16]実施例に係る試料の小角X線散乱イメージである。

[図17]実施例に係る試料の小角X線散乱イメージである。

### 発明を実施するための形態

[0010] 以下、本開示の成形体について詳しく説明するが、本開示の成形体はこれらの説明に拘束されることはなく、以下の例示以外についても、本開示の成形体の趣旨を損なわない範囲で適宜変更実施し得る。また、本明細書中に記載された公知文献の全てが、本明細書中において参考として援用される。

[0011] フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン

に基づく重合単位を有するフルオロポリマーは、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン又はクロロトリフルオロエチレンを主鎖に有することにより、耐熱性、難燃性、耐薬品性、耐候性等の優れた特性を示す一方、成形加工品の機械的強度は他のエンジニアプラスチック、例えばポリエーテルエーテルケトン（PEEK）などと比較すると一桁小さな値に留まっている。フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン又はクロロトリフルオロエチレンに基づく重合単位を有するフルオロポリマーの機械的強度が改善されれば、フィルムの薄膜化による軽量化が可能となる。

また、PVdFを除くフッ素樹脂単体フィルムは、通常の延伸方法では孔や裂け目が生じやすく、膜厚を均一に延伸することが困難なことから、物性の改良の効果も低い。

[0012] 本発明者らは、フルオロポリマーの融液を臨界伸長ひずみ速度以上の速度で伸長結晶化を行うことによって、極めて小さいフルオロポリマーのナノ配向結晶を含む成形体を取得することに成功した。そして、得られた成形体が、優れた機械強度及び耐熱性を有するものであることを見出し、本開示の成形体の開発に至った。

[0013] 本開示の成形体は、結晶のサイズが300nm以下であるフルオロポリマーのナノ配向結晶を含む。

[0014] 本開示の成形体に含まれるフルオロポリマーの結晶サイズは300nm以下である。成形体の機械強度及び耐熱性がより優れることから、上記結晶サイズは、200nm以下であることが好ましく、150nm以下であることがより好ましく、100nm以下であることが更に好ましく、70nm以下であることが特に好ましい。

上記結晶サイズの下限は特に制限されないが、例えば3nmであってよい。耐熱性がより向上する点から、上記結晶サイズは、5nm以上であることが好ましく、8nm以上であることがより好ましく、10nm以上であることが更に好ましい。

上記結晶のサイズは、公知の小角X線散乱法（以下「SAXS法」という。

)により求めることができる。

なお、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)、p513、1967)、結晶サイズ $d$ は下記のBraggの式から求められる。

Braggの式:  $d = 2\pi \div q$

[0015] 本発明の成形体は、成形体の機械強度及び耐熱性がより優れることから、高結晶性のフルオロポリマーであることが好ましい。

[0016] 上記フルオロポリマーの結晶は、ナノ配向結晶(nano-oriented crystal, NOC)を構成する。本明細書中で、NOCは、結晶サイズが300nm以下であり、かつ高分子鎖が伸長方向(machine direction, MD)に配向したフルオロポリマーの結晶(ナノ結晶(nano crystal, NC)ともいう。)を含むものである。

[0017] 上記NOCの構造は、X線回析の結果から、図1で示すように球状の結晶(NC)が伸長方向(MD)に沿って数珠状に連なったような構造であるということが分かる。

[0018] 本開示の成形体は、より優れた機械強度、耐熱性及び透明性が得られることから、フルオロポリマーのNOCを主体として含んでいることが好ましい。

[0019] 成形体を構成するNOCに含まれるNCの高分子鎖や、NOCを構成するNC自体が配向しているかどうかは、偏光顕微鏡による観察や、公知のX線回析(小角X線散乱法、広角X線散乱法)により確認することができる。偏光顕微鏡観察やX線回析(小角X線散乱法、広角X線散乱法)の具体的方法については、後述する実施例が適宜参照される。

[0020] NOCに含まれるNCと、NCに含まれる高分子鎖とは、おおよそ成形体(例えば、シート)のMD方向に配向している。

NOCを構成するNCの結晶サイズは、MDのサイズを測定すればよい。例

例えば、図1に示すNOCの結晶サイズは、約61nmであるといえる。

[0021] 成形体を構成するNOCに含まれるNCの高分子鎖や、NOCを構成するNC自体が配向しているかどうかは、偏光顕微鏡による観察や、公知のX線回析（小角X線散乱法（SAXS法）、広角X線散乱法（WAXS法））により確認することができる。成形体が高結晶性であることはWAXSで非晶ハローが殆ど観察されないことから結論出来る。偏光顕微鏡観察やX線回析（小角X線散乱法、広角X線散乱法）の具体的方法については、後述する実施例が適宜参照される。

[0022] 本開示の成形体の融点は、フルオロポリマーの静置場の平衡融点より15℃低い温度よりも高温であることが好ましい。成形体の融点は、静置場の平衡融点より10℃低い温度よりも高温であることがより好ましく、静置場の平衡融点よりも5℃低い温度よりも高温であることが更に好ましい。また、本発明の成形体の融点は、フルオロポリマーの静置場の平衡融点よりも高いことも好ましい。本発明の成形体は、上記構成を有することによって、成形体の融点をフルオロポリマーの静置場の平衡融点より高くすることも可能である。

なお、静置場の平衡融点（ $T_m^0$ ）とは、高分子の分子鎖（以下、適宜「高分子鎖」ともいう。）が伸びきった状態で結晶化した巨視的サイズの完全結晶の融点を意味し、下記で算出される。

$T_m^0 = \Delta H_u \div \Delta S_u$ 、 $\Delta H_u$ ：融解エンタルピー、 $\Delta S_u$ ：融解エントロピー  
具体的には、偏光顕微鏡観察を用いた彦坂らの方法で上記静置場の平衡融点を決定する。

なお、上記融点は、単量体組成比が同じフルオロポリマーの平衡融点と対比する。

[0023] 上記フルオロポリマーは、通常、熔融加工可能なものである。本明細書において、熔融加工可能であるとは、押出機及び射出成形機等の従来の加工機器を用いて、ポリマーを熔融して加工することが可能であることを意味する。融点以上の温度に加熱して熔融させ、圧縮成形機等により加工可能であるこ

とも含む。

[0024] 上記フルオロポリマーは、ビニリデンフルオライド (VdF) /テトラフルオロエチレン (TFE) 共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、エチレン/TFE共重合体 (ETFE)、TFE/パーフルオロ(アルキルビニルエーテル) (PAVE) 共重合体 (PFA) 及びTFE/ヘキサフルオロプロピレン (HFP) 共重合体 (FEP) からなる群より選択される少なくとも1種である。

[0025] 上記フルオロポリマーは、機械強度及び耐熱性が顕著に向上する点から、PCTFE、VdF/TFE系共重合体及びETFEからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましく、PCTFEが更に好ましい。以下、各フルオロポリマーについて説明する。

[0026] [VdF/TFE系共重合体]

上記VdF/TFE系共重合体は、VdFに基づく重合単位(以下「VdF単位」ともいう)及びTFEに基づく重合単位(以下「TFE単位」ともいう)を含む共重合体である。

VdF/TFE系共重合体は、成形体の機械強度、耐熱性及び透明性がより優れることから、VdF単位とTFE単位との合計100モル%に対して、VdF単位が50~95モル%であり、TFE単位が5~50モル%であることが好ましい。VdF/TFE系共重合体は、VdF単位が60~95モル%であり、TFE単位が5~40モル%であることがより好ましく、VdF単位が70~90モル%であり、TFE単位が10~30モル%であることが特に好ましい。

上記VdF/TFE系共重合体は、VdF単位及びTFE単位のみからなるものであってもよいし、VdF及びTFEと共重合可能な単量体(但し、VdF及びTFEを除く)に基づく重合単位を含んでよい。上記VdF/TFE系共重合体は、全重合単位に対して、VdF単位及びTFE単位の合計が90モル%以上であることが好ましく、95モル%以上であることがより好ましく、98モル%以上であることが更に好ましい。

上記VdF及びTFEと共重合可能な単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、エチレン、プロピレン、アルキルビニルエーテル、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CF}(\text{CF}_2)_n\text{H}$  ( $n=3\sim 7$ )、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CF}_2)_n\text{F}$  ( $n=1\sim 8$ )などが挙げられる。

中でも、HFP及び $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$ からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、HFPがより好ましい。

上記VdF及びTFEと共重合可能な単量体に基づく重合単位の含有量としては、成形体の機械強度、耐熱性及び透明性がより優れることから、0~10モル%であることが好ましく、0.01~5モル%であることがより好ましく、0.1~2モル%であることが更に好ましい。

[0027] 本開示で使用するVdF/TFE系共重合体の重量平均分子量は10,000以上であることが好ましく、50,000以上であることがより好ましい。800,000以下が好ましく、600,000以下がより好ましく、400,000以下がさらに好ましい。上記重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定する値である。

[0028] フルオロポリマーがVdF/TFE系共重合体である場合、本発明の成形体は、引張破断強度が100MPa以上であることが好ましい。引張破断強度は、150MPa以上であることがより好ましく、190MPa以上であることが更に好ましい。

[0029] フルオロポリマーがVdF/TFE系共重合体である場合、本開示の成形体は、弾性率が1.0GPa以上であることが好ましい。弾性率は、1.2GPa以上であることがより好ましく、1.5GPa以上であることが更に好ましく、2.0GPa以上であることが特に好ましい。

なお、本明細書において、引張破断強度および弾性率は、顕微鏡用加熱延伸ステージ(Linkam Tensile Testing System TST350、System Controllers T95-PE)とソフトウェア(Linksys 32 System Control

and Image Capture Software) を用い、幅 2 mm、厚み 0.01~0.3 mm の試験片を用いて、チャック間距離 2 mm で測定した値である。引張速度は 0.1 mm/s である。

[0030] フルオロポリマーが VdF/TFE 系共重合体である場合、本開示の成形体は、耐熱温度が 90℃ 以上であることが好ましい。耐熱温度は、110℃ 以上であることがより好ましく、130℃ 以上であることが更に好ましい。なお、本明細書において、「耐熱温度」とは、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を意味する。上記「試験片サイズ直読法」は、光学顕微鏡（オリンパス株式会社製 BX51）と、顕微鏡用加熱延伸ステージ（Linkam Tensile Testing System TST350、System Controllers T95-PE、Linksys 32 System Control and Image Capture Software）と、画面上のサイズを定量できる画像解析ソフトウェア（Linksys 32 System Control and Image Capture Software）を用いて実施される。試験片のサイズは、たて 0.6 mm、よこ 0.4~0.7 mm の試験片を用いる。試験片を昇温速度 10 K/min で 150℃ に加熱し、150℃ で 30 分間保持し、10 K/min で加熱する。その時、試験片がたて方向（MD）またはよこ方向（TD）に 3% 以上ひずみ（収縮または膨張）が生じたときの温度を耐熱温度とする。

[0031] フルオロポリマーが VdF/TFE 系共重合体である場合、本開示の成形体の融点は、130℃ 以上であることが好ましく、135℃ 以上であることがより好ましく、140℃ 以上であることが更に好ましい。なお、本明細書において、成形体の融点は、示差走査熱量計〔DSC〕を用いて 10 K/min の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値に対応する温度である。

[0032] [PCTFE]

上記 PCTFE としては、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）単独重

合体、及び、CTFEに基づく重合単位（「CTFE単位」）とCTFEと重合可能な単量体（ $\alpha$ ）に基づく重合単位（「単量体（ $\alpha$ ）単位」）の共重合体が挙げられる。

[0033] PCTFEは、CTFE単位が90～100モル%であることが好ましい。防湿性がより優れる点で、CTFE単位が98～100モル%であることがより好ましく、CTFE単位が99～100モル%であることが更に好ましい。

[0034] PCTFEがCTFE単位と単量体（ $\alpha$ ）単位との共重合体である場合、単量体（ $\alpha$ ）としては、CTFEと共重合可能な単量体であれば特に限定されず、例えば、テトラフルオロエチレン（TFE）、エチレン（Et）、ビニリデンフルオライド（VdF）、パーフルオロ（アルキルビニル）エーテル（PAVE）、下記一般式（I）：



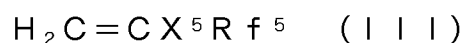
（式中、 $X^1$ 、 $X^3$ 及び $X^4$ は、同一若しくは異なって、水素原子又はフッ素原子を表し、 $X^2$ は、水素原子、フッ素原子又は塩素原子を表し、 $n$ は、1～10の整数を表す。）で表されるビニル単量体、及び、下記一般式（II）



（式中、 $Rf$ は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基）で表されるアルキルパーフルオロビニルエーテル誘導体等が挙げられる。

[0035] 上記PAVEとしては、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）〔PMVE〕、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）〔PEVE〕、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）〔PPVE〕、及び、パーフルオロ（ブチルビニルエーテル）を挙げることができる。

[0036] 上記一般式（I）で表されるビニル単量体としては特に限定されないが、例えば、ヘキサフルオロプロピレン（HFP）、パーフルオロ（1, 1, 2-トリヒドロ-1-ヘキセン）、パーフルオロ（1, 1, 5-トリヒドロ-1-ペンテン）、下記一般式（III）：



(式中、 $X^5$ は、H、F又は $CF_3$ であり、 $R^f$ は、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基である)で表されるパーフルオロ(アルキル)エチレン等が挙げられる。上記パーフルオロ(アルキル)エチレンとしては、パーフルオロ(ブチル)エチレンが好ましい。

- [0037] 上記一般式(11)で表されるアルキルパーフルオロビニルエーテル誘導体としては、 $R^f$ が炭素数1～3のパーフルオロアルキル基であるものが好ましく、 $CF_2=CF-OCH_2-CF_2CF_3$ がより好ましい。
- [0038] 上記CTFEと重合可能な単量体( $\alpha$ )としては、TFE、Et、VdF、PAVE、及び、上記一般式(1)で表されるビニル単量体よりなる群から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。また、上記単量体( $\alpha$ )は、1種又は2種以上であってもよい。
- [0039] 上記単量体( $\alpha$ )としては、また、CTFEと共重合可能な不飽和カルボン酸類を用いてもよい。上記不飽和カルボン酸類としては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、アコニット酸等の炭素数3～6の不飽和脂肪族カルボン酸類等が挙げられ、炭素数3～6の不飽和脂肪族ポリカルボン酸類であってもよい。
- [0040] 上記不飽和脂肪族ポリカルボン酸類としては特に限定されず、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、アコニット酸等が挙げられ、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸等の酸無水物が可能であるものは酸無水物であってもよい。
- [0041] 上記単量体( $\alpha$ )は、2種以上であってもよいが、そのうちの1種がVdF、PAVE又はHFPである場合、イタコン酸、シトラコン酸及びそれらの酸無水物と併用しなくてもよい。
- [0042] 本開示で使用するPCTFEのフロー値は $1 \times 10^{-5}$  (cc/s)以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-4}$  (cc/s)以上であることがより好ましく、 $5 \times 10^{-4}$  (cc/s)以上であることが更に好ましい。また、1 (cc/s)以下が好ましく、 $1 \times 10^{-2}$  (cc/s)以下がより好ましく、 $5 \times$

$10^{-3}$  (cc/s) 以下がさらに好ましい。

上記フロー値は、高架式フローテスターにより測定する値であり、測定温度 230°C、荷重 980 N、ノズル径 1 mm φ である。

[0043] フルオロポリマーが PCTFE である場合、本発明の成形体は、引張破断強度が 120 MPa 以上であることが好ましい。引張破断強度は、130 MPa 以上であることがより好ましく、150 MPa 以上であることが更に好ましい。

[0044] フルオロポリマーが PCTFE である場合、本発明の成形体は、弾性率が 1.0 GPa 以上であることが好ましい。弾性率は、1.2 GPa 以上であることがより好ましく、1.5 GPa 以上であることが更に好ましく、2.0 GPa 以上であることが特に好ましい。

[0045] フルオロポリマーが PCTFE である場合、本発明の成形体は、耐熱温度が 120°C 以上であることが好ましい。耐熱温度は、150°C 以上であることがより好ましく、170°C 以上であることが更に好ましい。

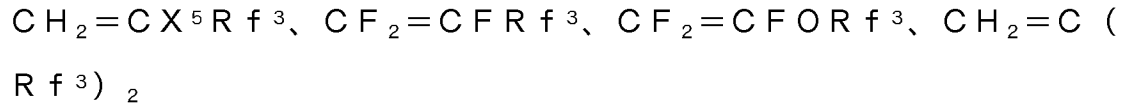
[0046] フルオロポリマーが PCTFE である場合、本開示の成形体の融点は、220°C 以上であることが好ましく、225°C 以上であることがより好ましく、230°C 以上であることが更に好ましい。

後述するような製造方法によって伸長結晶化を行うことによって、成形体の融点を PCTFE の静置場の平衡融点よりも高くすることもできる。CTFE 単独重合体である場合、上述した方法で測定する PCTFE の静置場の平衡融点は 228°C (M. Hikosaka et al. Polymer Preprints, Japan 1989, 38(10), 3308-3310) である。

[0047] [ETFE]

上記 ETFE としては、TFE 単位とエチレン単位とのモル比 (TFE 単位 / エチレン単位) が 20 / 80 以上 90 / 10 以下である共重合体が好ましい。より好ましいモル比は 37 / 63 以上 85 / 15 以下であり、更に好ましいモル比は 38 / 62 以上 80 / 20 以下である。ETFE は、TFE、

エチレン、並びに、TFE及びエチレンと共重合可能な単量体からなる共重合体であってもよい。共重合可能な単量体としては、下記式：



(式中、 $\text{X}^5$ は水素原子又はフッ素原子、 $\text{Rf}^3$ はエーテル結合を含んでもよいフルオロアルキル基を表す。)で表される単量体が挙げられ、なかでも、 $\text{CF}_2=\text{CFRf}^3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFORf}^3$ 及び $\text{CH}_2=\text{CX}^5\text{Rf}^3$ で表される含フッ素ビニルモノマーが好ましく、HFP、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{ORf}^4$ (式中、 $\text{Rf}^4$ は炭素数1~5のパーフルオロアルキル基を表す。)で表されるパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)及び $\text{Rf}^3$ が炭素数1~8のフルオロアルキル基である $\text{CH}_2=\text{CX}^5\text{Rf}^3$ で表される含フッ素ビニルモノマーがより好ましい。また、TFE及びエチレンと共重合可能な単量体は、イタコン酸、無水イタコン酸等の脂肪族不飽和カルボン酸であってもよい。TFE及びエチレンと共重合可能な単量体は、含フッ素重合体に対して0.1~10モル%が好ましく、0.1~5モル%がより好ましく、0.2~4モル%が特に好ましい。

[0048] 本開示で使用するETF EのMFRは0.1g/10分以上であることが好ましく、0.5g/10分以上であることがより好ましく、1g/10分以上であることがさらに好ましい。また、120g/10分以下が好ましく、80g/10分以下がより好ましく、40g/10分以下がさらに好ましい。

上記MFRは、ASTM D 3307により測定する値である。

[0049] フルオロポリマーがETF Eである場合、本発明の成形体は、引張破断強度が100MPa以上であることが好ましい。引張破断強度は、120MPa以上であることがより好ましく、130MPa以上であることが更に好ましい。

[0050] フルオロポリマーがETF Eである場合、本発明の成形体は、弾性率が1GPa以上であることが好ましい。弾性率は、1.3GPa以上であることが

より好ましく、1.5 GPa以上であることが更に好ましく、1.6 GPa以上であることが特に好ましい。

[0051] フルオロポリマーがETFEである場合、本開示の成形体の融点は、255℃以上であることが好ましい。

[0052] [PFA]

上記PFAとしては、特に限定されないが、TFE単位とPAVE単位とのモル比(TFE単位/PAVE単位)が70~99/30~1である共重合体が好ましい。より好ましいモル比は、80~98.5/20~1.5である。更に好ましいモル比は、97~98.5/3~1.5である。上記PFAは、TFE及びPAVEと共重合可能な単量体に由来する単量体単位が0.1~10モル%であり、TFE単位及びPAVE単位が合計で90~99.9モル%である共重合体であることも好ましい。TFE及びPAVEと共重合可能な単量体としては、 $\text{HFZ}^3\text{Z}^4=\text{CZ}^5(\text{CF}_2)_n\text{Z}^6$  (式中、 $\text{Z}^3$ 、 $\text{Z}^4$ 及び $\text{Z}^5$ は、同一若しくは異なって、水素原子又はフッ素原子を表し、 $\text{Z}^6$ は、水素原子、フッ素原子又は塩素原子を表し、 $n$ は2~10の整数を表す。)で表されるビニル単量体、及び、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{O}-\text{Rf}^7$  (式中、 $\text{Rf}^7$ は炭素数1~5のパーフルオロアルキル基を表す。)で表されるパーフルオロアルキルビニルエーテル誘導体、 $\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCH}_2-\text{Rf}^7$  (式中、 $\text{Rf}^7$ は炭素数1~5のパーフルオロアルキル基を表す。)で表されるアルキルパーフルオロビニルエーテル誘導体等が挙げられる。

[0053] フルオロポリマーがPFAである場合、本発明の成形体は、引張破断強度が30MPa以上であることが好ましい。引張破断強度は、40MPa以上であることがより好ましく、45MPa以上であることが更に好ましい。

[0054] 本開示で使用するPFAのMFRは0.1g/10分以上であることが好ましく、0.5g/10分以上であることがより好ましく、1.0g/10分以上であることがさらに好ましい。また、120g/10分以下が好ましく、80g/10分以下がより好ましく、40g/10分以下がさらに好ましい。上記MFRは、ASTM D 3307により測定する値である。

[0055] フルオロポリマーがPFAである場合、本発明の成形体は、弾性率が0.4 GPa以上であることが好ましい。弾性率は、0.5 GPa以上であることがより好ましく、0.7 GPa以上であることが更に好ましく、0.8 GPa以上であることが特に好ましい。

[0056] フルオロポリマーがPFAである場合、本開示の成形体の融点は、306°C以上であることが好ましく、310°C以上であることがより好ましく、312°C以上であることが更に好ましい。

[0057] [FEP]

上記FEPとしては、特に限定されないが、TFE単位とHF P単位とのモル比(TFE単位/HF P単位)が70/30以上99/1未満である共重合体が好ましい。より好ましいモル比は、75/25以上98/2以下であり、更に好ましいモル比は、80/20以上95/5以下である。上記FEPは、TFE及びHF Pと共重合可能な単量体に由来する単量体単位が0.1~10モル%であり、TFE単位及びHF P単位が合計で90~99.9モル%である共重合体であることも好ましい。TFE及びHF Pと共重合可能な単量体としては、PAVE、アルキルパーフルオロビニルエーテル誘導体等が挙げられる。

[0058] 本開示で使用するFEPのMFRは0.1g/10分以上であることが好ましく、0.5g/10分以上であることがより好ましく、1g/10分以上であることがさらに好ましい。また、100g/10分以下が好ましく、40g/10分以下がより好ましく、30以下がさらに好ましい。

上記MFRは、ASTM D 3307により測定する値である。

[0059] フルオロポリマーがFEPである場合、本発明の成形体は、引張破断強度が35MPa以上であることが好ましい。引張破断強度は、40MPa以上であることがより好ましく、45MPa以上であることが更に好ましい。

[0060] フルオロポリマーがFEPである場合、本発明の成形体は、弾性率が0.4 GPa以上であることが好ましい。弾性率は、0.5 GPa以上であることがより好ましく、0.6 GPa以上であることが更に好ましく、0.7 GPa

- a以上であることが特に好ましい。
- [0061] フルオロポリマーがFEPである場合、本開示の成形体の融点は、258℃以上であることが好ましく、265℃以上であることがより好ましく、272℃以上であることが更に好ましい。
- [0062] 上述した共重合体の各単量体単位の含有量は、NMR、FT-IR、元素分析、蛍光X線分析を単量体の種類によって適宜組み合わせることで算出できる。
- [0063] 上記フルオロポリマーは、従来公知の溶液重合法、懸濁重合法（分散重合法）、乳化重合法等により得ることができる。また使用する重合開始剤も重合法に応じて従来慣用されているもののうちから適宜選ぶことができる。
- [0064] 重合開始剤としては、たとえばビス（クロロフルオロアシル）ペルオキシド、ビス（ペルフルオロアシル）ペルオキシド、ビス（ $\omega$ -ヒドロペルフルオロアシル）ペルオキシド、*t*-ブチルペルオキシイソブチレート、ジイソプロピルペルオキシジカーボネートなどの有機過酸化物；アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物などがあげられる。重合開始剤の使用量は、種類、重合反応条件などに応じて適宜変更できるが、通常は重合させる単量体全体に対して0.005～5重量%、特に0.05～0.5重量%程度が採用される。
- [0065] 重合反応条件としては、広い範囲の反応条件が特に限定されずに採用しうる。たとえば重合反応温度は重合開始剤の種類などにより最適値が選定され得るが、通常は0～100℃程度、特に30～90℃程度が採用され得る。反応圧力も適宜選定しうるが、通常は0.1～5MPa、特に0.5～3MPa程度が採用される。本発明に使用するフルオロポリマーは、前記の反応圧力で重合を有利に行なうことができるが、さらに高い圧力下でも、逆に減圧条件下でもよい。また、重合形式は回分式、連続式などのいずれをも採用できる。
- [0066] またフルオロポリマーの分子量を調整する目的で連鎖移動剤を使用することもできる。連鎖移動剤としては通常のもので使用でき、たとえば*n*ヘキサン

、シクロヘキサンなどの炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族類；アセトンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル類；メタノール、エタノールなどのアルコール類；メチルメルカプタンなどのメルカプタン類などがあげられる。添加量是用いる化合物の連鎖移動定数の大きさにより変わりうるが、通常重合溶媒に対して0.01重量%から20重量%の範囲で使用される。

[0067] 重合溶媒は重合法にしたがって従来慣用の液状溶媒が使用できる。ただ、本発明で使用するフルオロポリマーは、フッ素系溶媒の存在下で懸濁重合（分散重合）することが、得られる成形体の耐熱性に優れる点から好ましい。

乳化重合法によって得られるフルオロポリマーは、フッ素ガスによりポリマーの不安定末端を $-CF_3$ に安定化して使用することが好ましい。

[0068] 本発明の成形体は、フルオロポリマーのみからなるものであってもよいし、本発明の効果を妨げない範囲で、フルオロポリマー以外の成分を含んでいてもよい。

[0069] 本発明の成形体は、シート、チューブ、ファイバー等であってよいが、製造が比較的容易であることからシートであることが好ましい。

シートの厚みは特に制限されず、用いる目的に応じて適宜押出量などで調整すればよい。具体的な厚みは $1\ \mu m \sim 10\ mm$ の範囲、さらに $2\ \mu m \sim 5\ mm$ 、特に $3\ \mu m \sim 1\ mm$ の範囲が好ましく挙げられる。

シートの厚みは、マイクロメーターを用いることによって測定され得る。

[0070] 本開示の成形体は、上記構成を有することによって優れた機械強度及び耐熱性を有するため、種々の用途に適用することができる。

例えば、フルオロポリマーがVdF/TFE共重合体である場合、優れた機械強度及び耐熱性に加え、優れた電気特性、強誘電性を有することから、エレクトレットとしてマイク、スピーカー用の圧電フィルムや、圧電センサー類、高速スイッチング素子、振動発電素子、画像素子、ウェアラブルセンサー、エレクトロウエッティングデバイス用のフィルム、フィルムコンデンサ用のフィルム等にも好適である。また、焦電フィルム等にも好適である。

P C T F Eである場合、優れた機械強度及び耐熱性に加え、優れた水蒸気バリア性を有することから、薬包フィルム等に好適である。

E T F Eである場合、優れた機械強度及び耐熱性に加え、優れた耐候性を有することから、離形フィルム、ビニールハウス等の建材シート、建造物の屋根材、薬液容器やタンクのライニング材、薬栓のライニング材等に好適である。

P F Aである場合、優れた機械強度及び耐熱性に加え、優れた耐薬品性を有することから、定着・加圧ロール、離形フィルム、薬液容器やタンクのライニング材、ラッピング電線、フラットケーブル等に好適である。

F E Pである場合、優れた機械強度及び耐熱性に加え、優れた低誘電率・低誘電正接を有することから、離形フィルム、絶縁フィルム、ラッピング電線、フラットケーブル等に好適である。

[0071] 本開示の成形体は、以下に説明する本開示の製造方法により好適に製造することができる。本開示の製造方法は、フルオロポリマーを伸長結晶化することによって、結晶のサイズが300nm以下であるフルオロポリマーからなる成形体を製造することができる。

[0072] 本開示の製造方法により得られる成形体は、伸長結晶化前のフルオロポリマーに比べて引張破断強度を向上させることができる。例えば、2倍以上に向上させることができる。引張破断強度は高ければ高いほどよいが、引張破断強度向上の上限は、通常8倍程度である。

[0073] 伸長結晶化前のフルオロポリマーの形状は特に限定されないが、機械強度、融点及び耐熱性が向上しやすいことから、シート又はフィルムであることが好ましい。

[0074] 上記伸長結晶化は、  
上記フルオロポリマーを、伸長結晶化前のフルオロポリマーの融点（ $t_0$ ）以上の最高温度（ $t_1$ ）に加熱して溶融させる溶融工程、  
溶融させたフルオロポリマーを冷却速度（ $r_1$ ）で100℃まで冷却する冷却工程、

上記冷却工程において、フルオロポリマー融液が温度（ $t_2$ ）に到達した時にフルオロポリマー融液を所定の伸長歪み速度（ $R_2$ ）で伸長結晶化する工程、

100℃まで冷却されたフルオロポリマーを室温まで冷却する工程を含む方法により実施することが好ましい。

[0075] 上記伸長結晶化により得られる成形品は、大抵、シート又はフィルムの形状を有する。

[0076] 上記最高温度（ $t_1$ ）は、フルオロポリマーの融点以上の温度であれば特に限定されず、例えば、後述する温度（ $t_2$ ）よりも高い温度が採用され得る。

上記最高温度（ $t_1$ ）は、例えば、フルオロポリマーの融点より5℃以上高い温度であることが好ましく、10℃以上高い温度であることがより好ましく、35度以上高い温度であることが更に好ましい。

上記最高温度（ $t_1$ ）の上限はフルオロポリマーが劣化しない程度の温度であれば特に限定されるものではないが、例えば、フルオロポリマーの融点より100℃高い温度であってよい。

[0077] 冷却速度（ $r_1$ ）は、0.1K/min以上500K/min以下であることが好ましく、1K/min以上300K/min以下であることがより好ましい。冷却速度（ $r_1$ ）が小さすぎると、得られる成形体の機械強度が向上しないおそれがあり、冷却速度（ $r_1$ ）が大きすぎると、伸長結晶化温度の制御が困難となるおそれがある。

[0078] 温度（ $t_2$ ）は、フルオロポリマーの伸長結晶化を開始する温度であり、 $[t_0 + 35]^\circ\text{C}$ 未満かつ $[t_0 - 35]^\circ\text{C}$ 超である。引張破断強度を伸長結晶化前のフルオロポリマーの2.0倍以上とすることができることから、 $[t_0 + 15]^\circ\text{C}$ 未満かつ $[t_0 - 20]^\circ\text{C}$ 超であることがより好ましい。温度（ $t_2$ ）が高すぎると、結晶化度および機械強度が向上しないおそれがあり、温度（ $t_2$ ）が低すぎると、伸長結晶化が困難となるおそれがある。

[0079] 上記伸長結晶化は、プレス装置又は挟持ロールを使用して実施することがで

きる。本開示の製造方法で好適に使用できるプレス装置としては、フルオロポリマーを加熱する加熱手段、フルオロポリマーを冷却する冷却手段、及び、金型の温度を検出する温度検出手段を備える一対の金型が上下に対向するように設置されているプレス装置が挙げられる。金型は、フルオロポリマーを所望の速度で均一に押潰すことが容易であることから、平板状であることが好ましい。上記プレス装置において、加熱手段は金型に内蔵されたヒーターであることが好ましく、冷却手段は金型に内蔵されたチューブに水や空気等の冷媒を流通させることにより行うことが好ましい。上記プレス装置において、温度検出手段を金型のプレス面の近くに内蔵することにより、温度検出手段により検出される金型の温度とフルオロポリマーの温度 ( $t$ ) とをほぼ同じ温度とすることができる。

本発明で好適に使用できる挟持ロールとしては、フルオロポリマーを加熱する加熱手段、フルオロポリマーを冷却する冷却手段、及び、ロール温度を検出する温度検出手段を備える一対の金属ロールが上下に対向するように設置されているロール圧延装置が挙げられる。

- [0080] 上記プレス装置を使用した伸長結晶化は、例えば、上下に対向する一対の金型の上にフルオロポリマーを設置する工程、加熱手段によりフルオロポリマーをフルオロポリマーの融点 ( $t_0$ ) 以上の最高温度 ( $t_1$ ) に加熱して溶融させる溶融工程、冷却手段により溶融させたフルオロポリマーを冷却速度 ( $r_1$ ) で  $100^\circ\text{C}$  まで冷却する冷却工程、前記冷却工程において、温度検出手段により検出された金型の温度が温度 ( $t_2$ ) に到達した時に、下部の金型を伸長歪み速度 ( $R_2$ ) で上部の金型に向かって駆動させて、フルオロポリマーを伸長結晶化する工程、 $100^\circ\text{C}$  まで冷却されたフルオロポリマーを室温まで冷却する工程、を含む方法により行うことができる。
- 上記の方法は、例えば、図2に示すような装置を用いて行うことができる。

- [0081] 上記プレス装置を使用した伸長結晶化の伸長歪み速度 ( $R_2$ ) は、 $40\text{ s}^{-1}$

以上 $4000\text{ s}^{-1}$ 以下であることが好ましく、この範囲であると引張破断強度を押潰前のフルオロポリマーの2倍以上とすることができる。

伸長歪み速度（ $R2$ ）が小さすぎると、得られる高結晶化成形品の引張破断強度が低下する傾向があり、伸長歪み速度（ $R2$ ）が大きすぎると、フルオロポリマーに衝撃がかかり過ぎて破壊された成形品が得られるおそれがある。

伸長歪み速度（ $R2$ ）は、例えば、上述したプレス装置の下部の金型を駆動させるアクチュエーターの封入圧力を調整することによって調整することができる。

上面及び底面が真円の円筒状のフルオロポリマー試料を用いた場合、伸長歪み速度（ $R2$ ）は、 $R2 = r^2 V / (r_0^2 l)$ により算出することができる。ここで $V$ （ $\text{mm}/\text{s}$ ）は厚さ方向の押し潰し速度、 $l$ （ $\text{mm}$ ）は伸長結晶化前の試料の厚さ、 $r_0$ （ $\text{mm}$ ）は伸長結晶化前の試料の中心からの距離、 $r$ （ $\text{mm}$ ）は伸長結晶化後の成形品の中心からの距離である（図2参照）。

- [0082] 上記挟持ロールを使用した伸長結晶化は、  
対向するロールの一方にフルオロポリマーを設置する工程、  
加熱手段によりフルオロポリマーをフルオロポリマーの融点（ $t_0$ ）以上の最高温度（ $t_1$ ）に加熱して溶融させる溶融工程、  
冷却手段により溶融させたフルオロポリマーを温度検出手段により検出されたロール温度を温度（ $t_2$ ）に冷却する冷却工程、ロール温度が温度（ $t_2$ ）に到達した時に、一对のロールをロール回転速度（ $V_R$ ）で駆動させて、その後ロール間距離を狭めることによりフルオロポリマーを伸長歪み速度（ $R2$ ）で伸長結晶化する工程、フルオロポリマーを室温まで冷却する工程、  
を含む方法により行うことができる。  
上記の方法は、例えば、図3及び4に示すような装置を用いて行うことができる。

- [0083] たとえば、上記挟持ロールを使用した伸長結晶化は、過冷却融液供給機（フルオロポリマーを融解し、フルオロポリマーの融液を供給する押出機と、押

出機からの融液を過冷却状態に冷却する冷却アダプターとを備える。) および挟持ロールから構成される装置を用いて連続的に行ってもよい。上記過冷却融液供給機において、押出機の吐出口にスリットダイが設けられており、当該スリットダイの先端の形状は方形となっている。このスリットダイから吐出されたフルオロポリマー融液は、冷却アダプター内を通過する際に過冷却状態になるまで冷却され(冷却状態の融液を「過冷却融液」という)、過冷却融液が挟持ロールに向かって吐出される。上記挟持ロールは、回転可能な対のロールが対向するように備えられており、過冷却融液供給機から供給された過冷却融液を挟み、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。

[0084] 上記挟持ロールを使用した伸長結晶化の伸長歪み速度 ( $R2$ ) は、 $4\text{ s}^{-1}$  以上  $1000\text{ s}^{-1}$  以下であることが好ましく、この範囲であると引張破断強度を押し潰前のフルオロポリマーの2倍以上とすることができる。

伸長歪み速度 ( $R2$ ) が小さすぎると、得られる高結晶化成形品の引張破断強度が低下する傾向があり、伸長歪み速度 ( $R2$ ) が大きすぎると、フルオロポリマーに衝撃がかかり過ぎて破壊された成形品が得られるおそれがある。

伸長歪み速度 ( $R2$ ) は、例えば、上述したロール圧延装置のロール回転速度 ( $V_R$ ) によって調整することができる。

伸長歪み速度 ( $R2$ ) は、 $R2 = V_R / (RL)^{1/2}$  により算出することができる。ここで  $R$  はロールの半径、 $L$  は伸長結晶化後の成形品の厚さである(図4参照)。

## 実施例

[0085] つぎに本発明を実施例をあげて説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0086] 実施例では、下記フルオロポリマーを用いた。

[E T F E]

エチレン/T F E 共重合体、商品名 EP546、ダイキン工業(株)製

[VdF/TFE共重合体(1)]

VdF/TFE=80/20(mol比)

[VdF/TFE共重合体(2)]

VdF/TFE=93/7(mol比)

[PCTFE]

ポリクロロトリフルオロエチレン単独重合体、商品名 M300H、ダイキン工業(株)製、フロー値  $1.5 \times 10^{-3} \text{cc/s}$  (230°C、980N、ノズル径1mmφ)

[PFA]

TFE/PPVE共重合体、商品名 AP230、ダイキン工業(株)製、MFR 2(g/10分)

[FEP]

TFE/HFP共重合体、商品名 NP30、ダイキン工業(株)製、MFR 3(g/10分)

上記MFRは、ASTM D 3307により測定する値である。PCTFEのフロー値は、高架式フローテスターにより測定した値である。

[0087] 実施例及び比較例の各評価は以下の方法に従って行った。

[0088] (1) 偏光顕微鏡観察

実施例で得られた各試料について、偏光顕微鏡観察を行った。偏光顕微鏡は、オリンパス(株)製BX51を用い、クロスニコルで観察を行った。レタレ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 粟屋 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°Cで行った。試料に対して、シート厚さ方向(ND、through方向)から、観察を行った。

[0089] (2) X線回折(小角X線散乱法)

各種試料を、SAXS法を用いて観察した。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、2次元小角X線散乱測定は、X線回折装置（Rigaku社製、NANO Viewer）を用いて、X線の波長 $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ 、カメラ長1mで、検出器に2次元半導体X線検出器を用いて、室温25℃で行った。MDとTDに垂直な方向（through）について観察した。X線の露出時間は10分で行った。

より高解像の2次元小角X線散乱測定は、（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3mで、検出器にイメージングプレート（Imaging Plate）を用いて、室温25℃で行った。MDとTDに垂直な方向（through）について観察した。X線の露出時間は180sec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み込みソフトウェア（株式会社リガク製、2DP）とで読取り、2次元イメージを得た。

1次元小角散乱測定は、X線散乱測定装置（Rigaku社製、RINT-2500）を用いて、X線の波長 $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ 、カメラ長0.3mで、室温25℃で、MDとTDに垂直な方向（through）について測定した。

[0090] (3) X線回折（広角X線散乱法）

各種試料を、WAXS法を用いて観察した。WAXS法は、X線回折装置（Rigaku社製、R-Axis V11）を用いてX線の波長（ $\lambda$ ）は $\lambda = 0.07107 \text{ nm}$ 、カメラ長は890mm、室温25℃で、throughについて、X線の露出時間は10分で行った。

[0091] (4) 結晶サイズおよびNOCの構造

小角X線散乱イメージのMD方向の2点像から、PCTFEの結晶サイズ（ $d$ ）を求めた。小角X線散乱イメージのMD方向の散乱ベクトル（ $q$ ）から、ETFE、VdF/TFE系共重合体及びPFAの結晶サイズ（ $d$ ）を求めた。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)、p513、1967)、結晶サイズdはBraggの式から求められる。

Braggの式:  $d = 2\pi \div q$

[0092] (5) 耐熱温度

実施例及び比較例に係る試料の耐熱温度を、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。具体的には、顕微鏡用加熱延伸ステージ (Linkam Tensile Testing System TST350、System Controllers T95-PE) とソフトウェア (Linksys 32 System Control and Image Capture Software) を用い、ホットステージ内に試験片 (たて0.6mm、よこ0.4mmあるいは0.7mm) を置き、試験片を昇温速度10K/minで150℃に加熱し、150℃で30分間保持し、10K/minで加熱した。この時、画面上のサイズを定量できる画像解析ソフトウェア (Linksys 32 System Control and Image Capture Software) で観察と記録を行った。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またはTDに3%以上収縮 (又は膨張) を開始した時の温度を、耐熱温度  $T_H$  とした。

[0093] (6) 融点

成形体の融点は、示差走査熱量計 [DSC] を用いて10K/minの速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値に対応する温度として求めた。

[0094] (7) 引張破壊応力

JIS-7127に準じて測定する。

[0095] (8) 引張弾性率

JIS-7127に準拠した方法で測定した値である。

[0096] [プレスによる伸長結晶化実験に用いるメルトプレス試料の作製]

作製例 1

エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（商品名 EP546、ダイキン工業社製）を9.8g秤量し、上下φ60mmの金型で挟み、300℃で20分間加熱後、300℃で1MPaでの加圧と脱圧を5回繰り返しエア抜きを行った。次に300℃で3MPaで3分の加圧保持を行った後、3MPaで10分間水冷した。厚さ2.2mmのエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体シートを得た。

[0097] 作製例 2

VdF/TFE共重合体（1）を20g秤量し、上下φ120mmの金型で挟み、190℃で20分間加熱後、190℃で2MPaでの加圧と脱圧を5回繰り返しエア抜きを行った。次に190℃で2MPaで1分の加圧保持を行った後、2MPaで10分間水冷した。厚さ1.1mmのVdF/TFE共重合体シート（1）を得た。

[0098] 作製例 3

VdF/TFE共重合体（2）を20g秤量し、上下φ120mmの金型で挟み、190℃で20分間加熱後、190℃で2MPaでの加圧と脱圧を5回繰り返しエア抜きを行った。次に190℃で2MPaで1分の加圧保持を行った後、2MPaで5分間水冷した。厚さ1.1mmのVdF/TFE共重合体シート（2）を得た。

[0099] 作製例 4

ポリクロロトリフルオロエチレン単重合体（商品名 M300H、ダイキン工業（株）製）を4.8g秤量し、上下φ60mmの金型で挟み、280℃で20分間加熱後、280℃で3MPaでの加圧と脱圧を5回繰り返しエア抜きを行った。次に280℃で3MPaで5分の加圧保持を行った後、3MPaで5分間水冷した。厚さ0.78mmのポリクロロトリフルオロエチレン単重合体シートを得た。

[0100] 作製例 5

TFE/PPVE共重合体（商品名 AP230、ダイキン工業（株）製）を14g秤量し、上下φ60mmの金型で挟み、360℃で20分間加熱後、360℃で3MPaでの加圧と脱圧を5回繰り返してエア抜きを行った。次に360℃で3MPaで3分の加圧保持を行った後、3MPaで15分間水冷した。厚さ2.3mmのTFE/PPVE共重合体シートを得た。

[0101] 作製例6

TFE/HFP共重合体（商品名 NP30、ダイキン工業（株）製）を7.9g秤量し、上下φ60mmの金型で挟み、330℃で20分間加熱後、330℃で3MPaでの加圧と脱圧を5回繰り返してエア抜きを行った。次に330℃で3MPaで3分の加圧保持を行った後、3MPaで15分間水冷した。厚さ1.3mmのTFE/HFP共重合体シートを得た。

[0102] [プレスによる伸長結晶化実験]

実施例1

図2に示すプレス装置を用い、φ10mm、2.2mm厚のエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（商品名 EP546、ダイキン工業社製）を、305℃まで10K/minで昇温して溶融させ、5分間保持した後、208K/minで100℃まで冷却する過程の235℃において、押潰速度230mm/sで圧延して、伸長結晶化されたフィルム状の成形物を得た。成形物端部の伸長ひずみ速度は1366s<sup>-1</sup>であった。

製造条件を表1に、成形物の各種測定結果を表2に示す。

[0103] 実施例2～7、13、14

表1に示すフルオロポリマー及び条件に変更し、プレス前の試料厚さをVdF/TFE共重合体は1.1mm、ポリクロロトリフルオロエチレン単独重合体は0.78mm、TFE/PPVE共重合体は2.3mm、TFE/HFP共重合体は1.3mmに変更したこと以外は実施例1と同様にして伸長結晶化されたフィルム状の成形物を得た。

製造条件を表1に、成形物の各種測定結果を表2に示す。

[0104] [ロール圧延による伸長結晶化実験に用いるメルトプレス試料の作製]

## 作製例 7

VdF/TFE共重合体(1)を11g秤量し、上下 $\phi$ 120mmの金型で挟み、190℃で20分間加熱後、190℃で2MPaでの加圧と脱圧を5回繰り返しエア抜きを行った。次に190℃で2MPaで1分の加圧保持を行った後、2MPaで10分間水冷した。厚さ0.5mmのVdF/TFE共重合体(1)のシートを得た。

## [0105] 作製例 8

VdF/TFE共重合体(2)を11g秤量し、上下 $\phi$ 120mmの金型で挟み、190℃で20分間加熱後、190℃で2MPaでの加圧と脱圧を5回繰り返しエア抜きを行った。次に190℃で2MPaで1分の加圧保持を行った後、2MPaで5分間水冷した。厚さ0.5mmのVdF/TFE共重合体(2)のシートを得た。

## [0106] 実施例 8

ポリクロロトリフルオロエチレン単独重合体(商品名 M300H、ダイキン工業(株)製)を12g秤量し、上下 $\phi$ 120mmの金型で挟み、280℃で20分間加熱後、280℃で3MPaでの加圧と脱圧を5回繰り返しエア抜きを行った。次に280℃で3MPaで5分の加圧保持を行った後、3MPaで5分間水冷した。厚さ0.5mmのポリクロロトリフルオロエチレン単独重合体シートを得た。

[0107] 図3及び4に示すような挟持ロール装置を用い、縦8cm、横3cm、厚さ0.5mmのPCTFEシートを長手方向がロール回転方向になるように設置し、250℃で溶融させ5分間保持した後、3K/minで215℃まで冷却し、ロール回転速度40m/minでロール圧延して、伸長結晶化されたフィルム状の成形物を得た。成形物端部の伸長ひずみ速度は326s<sup>-1</sup>であった。

ここで、ロールの半径Rは100mmであり、 $V_R$ は40m/分であり、Lは0.042mmであった。

製造条件を表3に、成形物の各種測定結果を表4に示す。

## [0108] 実施例 9 ~ 12

表 3 に示すフルオロポリマー及び条件に変更したこと以外は実施例 8 と同様にして伸長結晶化されたフィルム状の成形物を得た。

## [0109] 比較例 1

PCTFE のフィルム（商品名 DF-0025C1、ダイキン工業（株）製）を用いて各種測定を行った。

## [0110]

[表1]

	フルオロポリマー	プレス前のフルオロポリマーの融点 (t0) / °C	最高温度 (t1) / °C	冷却速度 (r1) / Kmin <sup>-1</sup>	温度 (t2) / °C	押し潰し速度 (V) / mms <sup>-1</sup>	伸長歪み速度 (R2) / s <sup>-1</sup>
実施例1	ETFE	253	305	208	235	230	1366
実施例2	VdF/TFE共重合体(1)	137	158	126	115	230	1512
実施例3	VdF/TFE共重合体(2)	150	206	172	130	230	1742
実施例4	PCTFE	214	266	200	195	360	3138
実施例5	PFA	305	346	210	300	230	1320
実施例6	FEP	266	319	242	260	360	2092
実施例7	FEP	266	325	31	260	230	973
実施例13	PCTFE	214	256	208	200	230	402
実施例14	VdF/TFE共重合体(1)	137	158	126	140	230	1826

[0111] [表2]

	フルオロポリマー	引張破壊応力 ( $\sigma_B$ ) /MPa	引張弾性率 ( $E_t$ ) /GPa	伸長結晶化成形体の融点 ( $T_m$ ) /°C	耐熱温度 $T_H$ /°C	結晶サイズ /nm
実施例1	ETFE	131	1.65	255	-	21
実施例2	VdF/TFE共重合体(1)	149	1.25	137	-	29
実施例3	VdF/TFE共重合体(2)	210	1.05	167	164	56
実施例4	PCTFE	123	1.2	219	-	38
実施例5	PFA	47	0.8	312	-	44
実施例6	FEP	-	-	272	-	32
実施例7	FEP	45	0.70	269	-	26
実施例13	PCTFE	104	1.5	218	-	56
実施例14	VdF/TFE共重合体(1)	-	-	137	-	42

[0112]

[表3]

	フルオロポリマー	圧延前のフルオロポリマーの融点(t0) /°C	最高温度(t1) /°C	冷却速度(r1) /Kmin <sup>-1</sup>	温度(t2) /°C	ロール回転速度(V) /mmmin <sup>-1</sup>	伸長歪み速度 (R2) /s <sup>-1</sup>	試料厚さ(L) mm
実施例8	PCTFE	214	250	3	215	40	326	42
実施例9	PCTFE	214	250	3	210	40	342	38
実施例10	PCTFE	214	250	3	215	10	79	45
実施例11	VdF/TFE共重合体(1)	138	160	2	134	10	136	20
実施例12	VdF/TFE共重合体(2)	150	190	3	135	40	406	36

[0113] [表4]

	フルオロポリマー	引張破壊応力 ( $\sigma_B$ ) /MPa	引張弾性率 ( $E_t$ ) /GPa	融点 ( $T_m$ ) /°C	耐熱温度 ( $T_H$ ) /°C	結晶サイズ (d) /nm
実施例8	PCTFE	213	1.6	232	-	55
実施例9	PCTFE	360	2.0	230	-	56
実施例10	PCTFE	219	1.6	229	180	61
実施例11	圧延前VdF/TFE共重合体(1)	32	0.29	137	-	-
	VdF/TFE共重合体(1)	151	1.4	141	135	-
実施例12	圧延前VdF/TFE共重合体(2)	43	-	150	-	-
	VdF/TFE共重合体(2)	116	1.2	165	-	46

## [0114] 偏光顕微鏡観察

上記で得られた各試料について、試料に対して、シート厚さ方向（ND、through方向）から偏光顕微鏡観察を行った。実施例に係る試料の代表例として、実施例9で得られたPCTFEの試料について偏光顕微鏡観察を行った結果を図5に示す。図5（a）は、鋭敏色検板に対してMDを平行に置いた場合の偏光顕微鏡像であり、図5（b）は消光角の場合の偏光顕微鏡像である。

[0115] 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、伸長方向（MD）の色（すなわちレタレーション）が赤紫から黄（図5（a））へ、そして赤紫へと変化し、明確な消光角（赤紫色）を示した（図5（b））。よって、このレタレーションの変化から、実施例に係る試料は伸長方向（MD）に高分子鎖が配向していることがわかる。

## [0116] X線回析（小角X線散乱法）

実施例に係る試料を、SAXS法を用いて観察した。X線回折装置（Rigaku社製、NANO Viewer）を用いて観察した代表例として、実施例10で得られたPCTFEの試料のSAXSイメージを図6に示す。Spring-8、ビームラインBL40B2を用いて観察した代表例として実施例13、1、14、3、8、9を図12、13、14、15、16、17にそれぞれ示す。図6、12～17はthrough方向からの観察結果である。MDに強い2点像が見られた。これが、実施例に係る試料の結晶（NC）がMDに配向している証拠である。よって、実施例に係る試料はNOCを形成していることが分かる。

## [0117] X線回析（広角X線散乱法）

実施例に係る試料を、WAXS法を用いて観察した。代表例として、実施例10で得られたPCTFEの試料のWAXSイメージを図7に示す。図7はthrough方向からの観察結果を示す。図7において、ファイバーパターンを示していることより高分子鎖（結晶のc軸）はMDに高配向していることを示している。よって、実施例に係る試料はNOCを形成していること

が分かる。

[0118] 結晶サイズと構造の検討

図6のMD方向の2点像から、PCTFEの実施例に係る試料の結晶サイズ(d)を求めた。PCTFEの実施例に係る試料の代表例として実施例10で得られたPCTFEの試料のdを求めた結果、61nmであるとわかった。同様に、図12、13、14、15、16、17の2点像から、実施例13、1、14、3、8、9の結晶サイズ(d)を求めた。実施例13のdは56nmであり、実施例1のdは21nmであり、実施例14のdは42nmであり、実施例3のdは56nmであり、実施例8のdは55nmであり、実施例9のdは56nmであった。

実施例2、4、5、6、7及び12の試料の1次元小角散乱測定により、散乱ベクトルqから結晶サイズ(d)を求めた。実施例2の試料のdは29nmであり、実施例4の試料のdは38nmであり、実施例5の試料のdは44nmであり、実施例6の試料のdは32nmであり、実施例7の試料のdは26nmであり、実施例12の試料のdは49nmであった。

[0119] 顕微鏡観察およびX線観察の結果よりフルオロポリマーの実施例に係る試料は図1のようなほぼ球状のNCがMDにパラクリスタル的に配列した構造であると推定された。

[0120] 耐熱温度の検討

VdF/TFE共重合体(2)の実施例3の試料、VdF/TFE共重合体(1)の実施例11の試料、PCTFEの実施例10の試料およびPCTFEの比較例1の試料(商品名DF-0025C1、ダイキン工業(株)製)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。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またはTDに3%以上収縮(又は膨張)を開始した時の温度を、耐熱温度 $T_H$ とした。

[0121] VdF/TFE共重合体(2)の実施例3の試料は、耐熱温度 $T_H$ が164°Cであり、高耐熱性を有していた。VdF/TFE共重合体(1)の成形物は

耐熱温度  $T_H$  が  $135^\circ\text{C}$  の高耐熱性を有していた。

PCTFE の実施例 10 の試料の耐熱性を測定した結果を図 8 に示す。PCTFE の比較例 1 の耐熱性を測定した結果を図 9 に示す。実施例 10 の試料が 3% 以上ひずんだ時の耐熱温度  $T_H$  は約  $180^\circ\text{C}$  であった。一方、PCTFE の比較例 1 の試料の耐熱温度  $T_H$  は約  $110^\circ\text{C}$  であった。耐熱温度について実施例に係る試料が、比較例に係る試料を大きく上回るものであるとわかった。

[0122] 融点

実施例に係わる試料の融点  $T_m$  および伸長結晶化に使用したシートに係わる試料の融点  $t_0$  を、示差走査熱量計 [DSC] を用いて、 $10\text{K}/\text{min}$  の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値に対応する温度として求めた。結果を表 2、4 に示す。

[0123] PCTFE の成形物は、既報の静置場の平衡融点  $T_m^0 = 228^\circ\text{C}$  (M. Hikosaka et al., Polymer Preprints, Japan 1989, 38 (10), 3308-3310.) よりも  $+4^\circ\text{C}$  高い  $T_m$  を有していた。

融点について実施例に係る試料が、伸長結晶化前のシートに係る試料よりも大きく上回るものであるとわかった。

[0124] 引張破壊応力、引張弾性率

フルオロポリマーの実施例に係わる試料および PCTFE の比較例の試料 (商品名 DF-0025C1、ダイキン工業 (株) 製) の引張破壊応力、引張弾性率を測定した。結果を表 2 と表 4 に示す。実施例 9 の試料について引張破壊応力 ( $\sigma_B$ ) と引張弾性率 ( $E_t$ ) を測定した結果を図 10 に示す。PCTFE の比較例の試料について引張破壊応力 ( $\sigma_B$ ) と引張弾性率 ( $E_t$ ) を測定した結果を示す図を図 11 に示す。PCTFE の実施例 9 の試料と比較例 1 とを比較すると、引張破壊応力 ( $\sigma_B$ ) および引張弾性率 ( $E_t$ ) について、実施例 9 に係る試料が、比較例 1 に係る試料を大きく上回るものであった。

[0125] E T F E、V d F / T F E 共重合体及び P C T F E の成形物は引張破壊応力が 1 2 0 M P a 以上であり、引張弾性率が 1 G P a 以上の高強度を有していた。

P F A 及び F E P の成形物は引張破壊応力 ( $\sigma_B$ ) が 4 5 M P a 以上であり、引張弾性率が 0. 7 G P a 以上の高強度を有していた。

### 産業上の利用可能性

[0126] 本発明の成形体は、従来のフルオロポリマーからなる成形体と比較して、優れた機械強度及び耐熱性を備えているため、従来のフルオロポリマーの結晶を含む成形体の用途、例えば、高温となる場所における防湿フィルム等に適用できるのに加え、建材シートの用途に好適にも利用可能である。

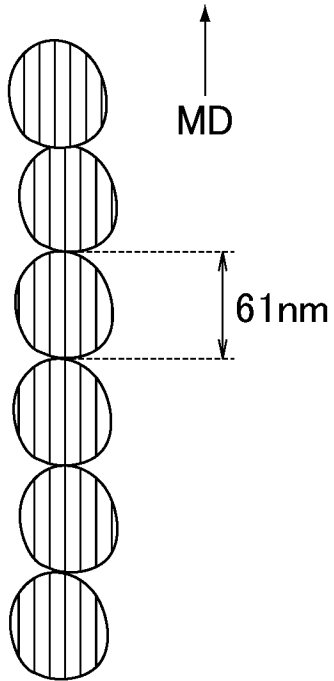
### 符号の説明

- [0127] 1、1' : 上部金型  
2 : 下部金型  
3 : 圧延後の試料  
3' : 圧延前の試料  
3 1 : 圧延前の試料  
3 4 : 圧延後の試料  
3 5 : ロール

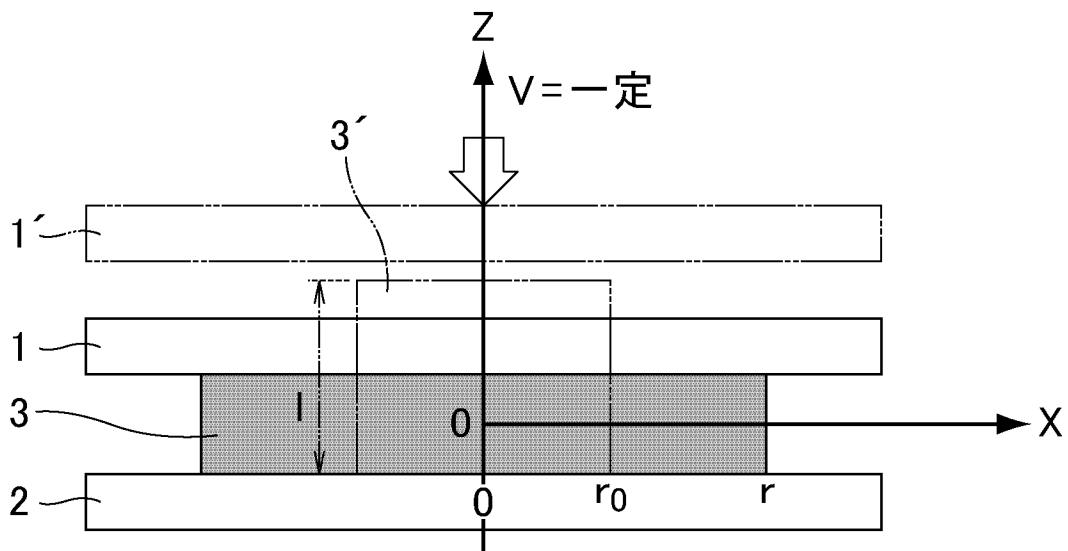
### 請求の範囲

- [請求項1] フルオロポリマーの結晶を含む成形体であって、  
前記フルオロポリマーが、ビニリデンフルオライド／テトラフルオロエチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体及びテトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体からなる群より選択される少なくとも1種であり、  
前記結晶はサイズが300nm以下のナノ配向結晶であることを特徴とする成形体。
- [請求項2] 前記フルオロポリマーは高結晶性である請求項1記載の成形体。

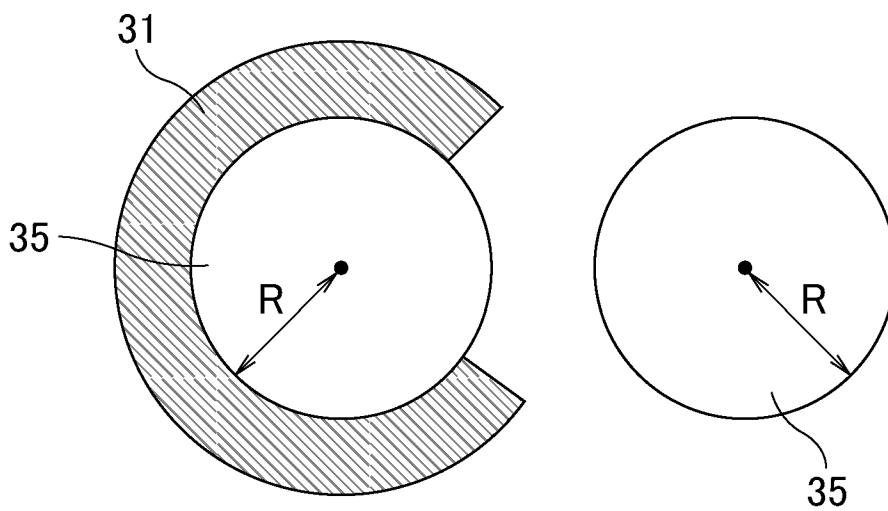
[図1]

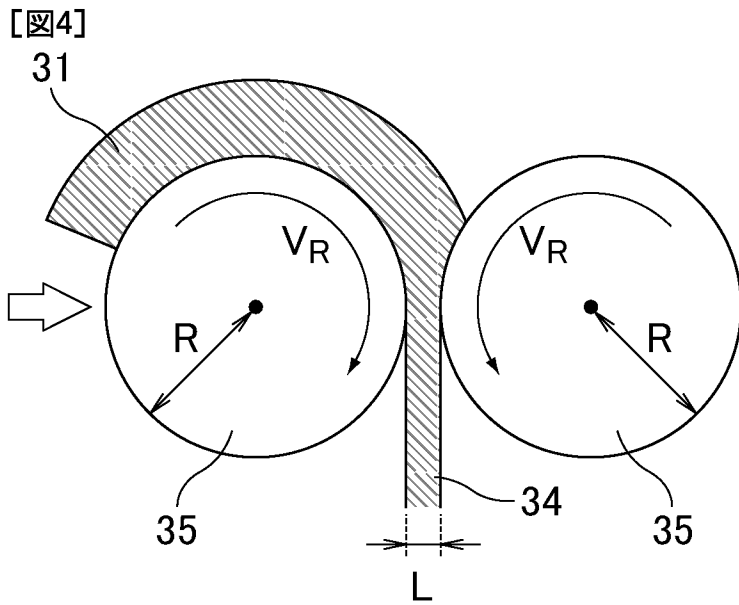


[図2]

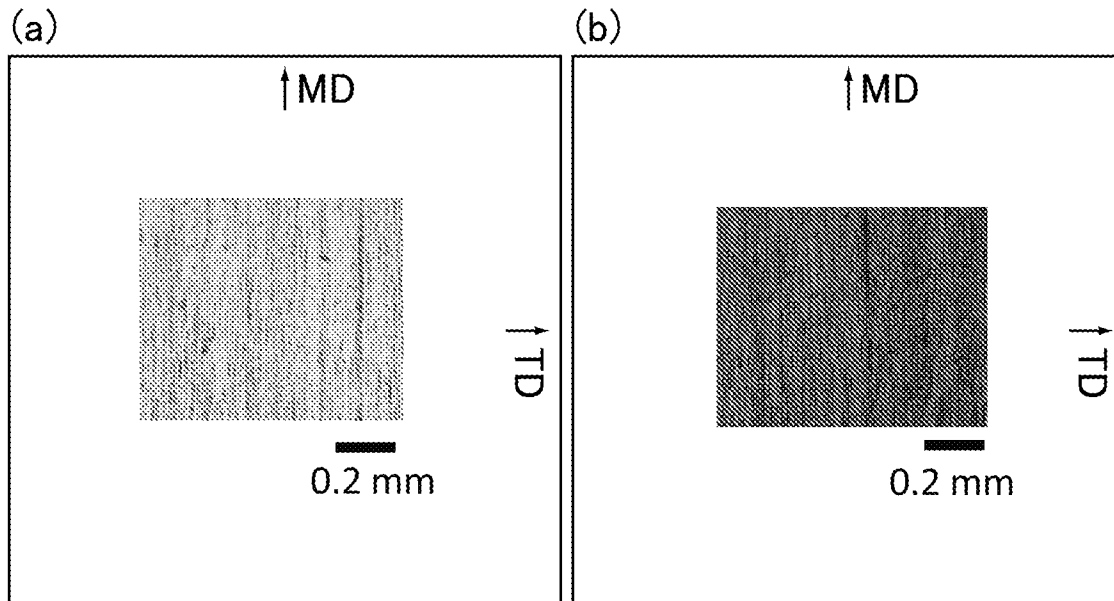


[図3]

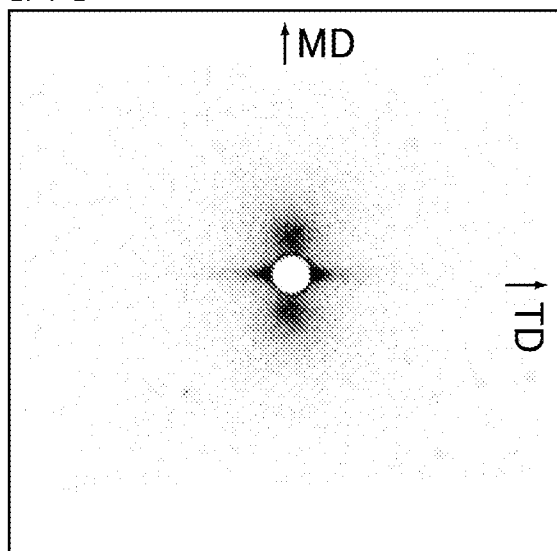




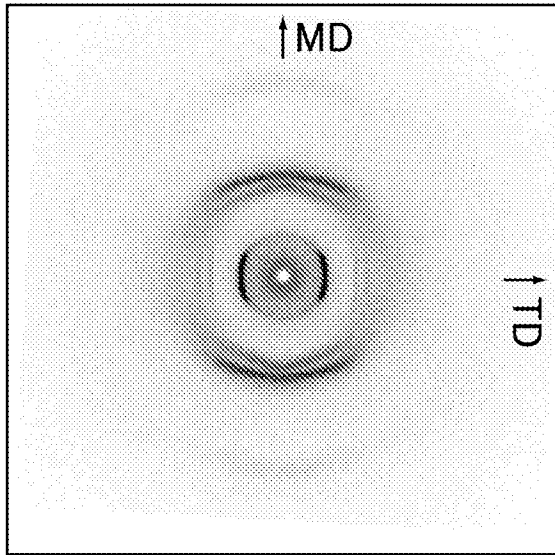
[]5



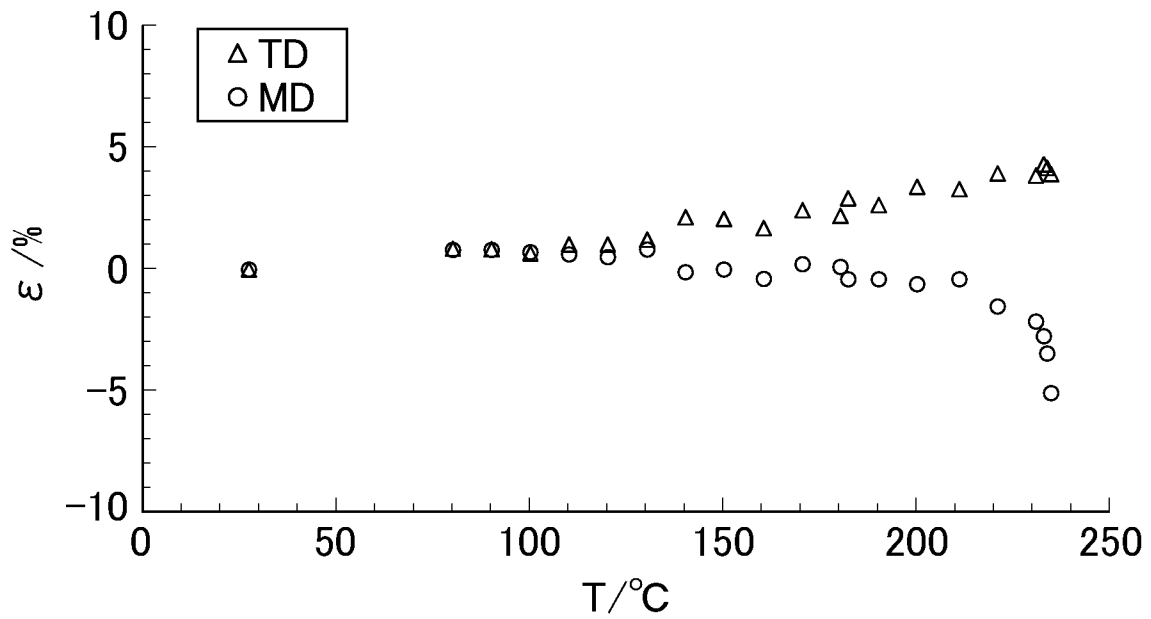
[]6



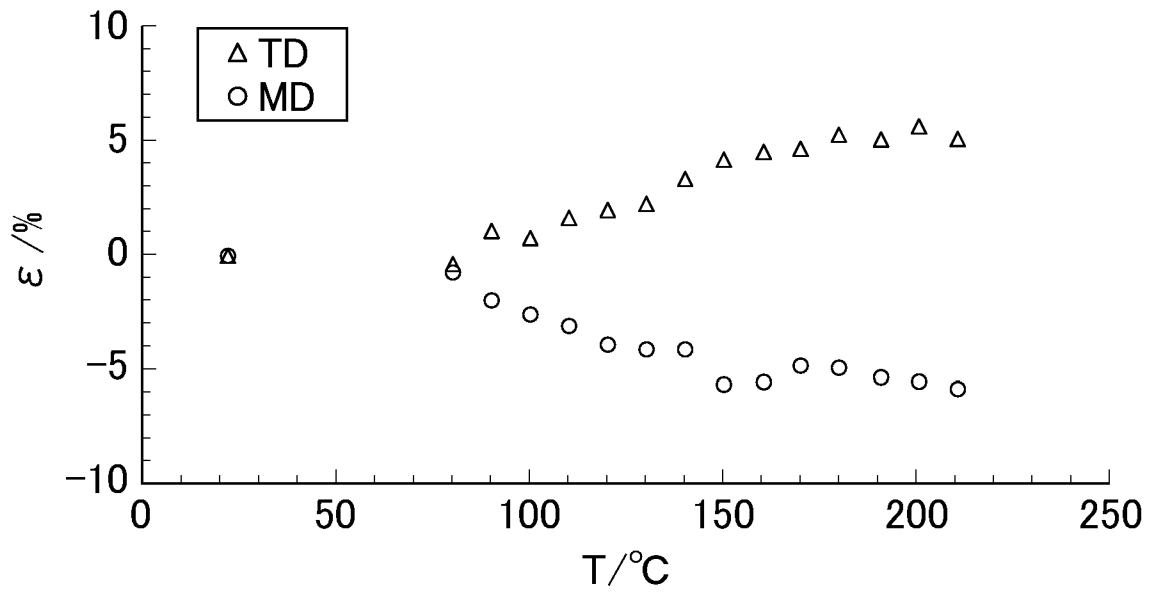
[図7]

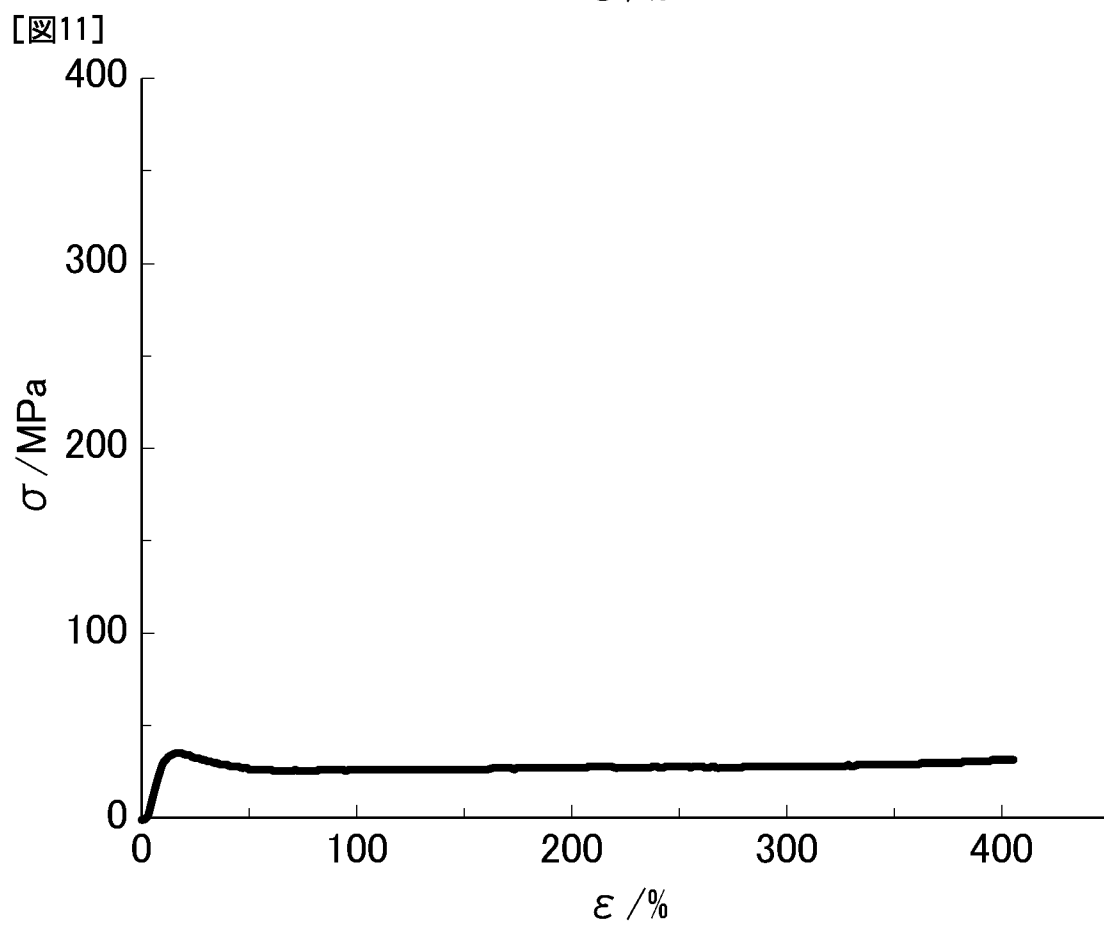
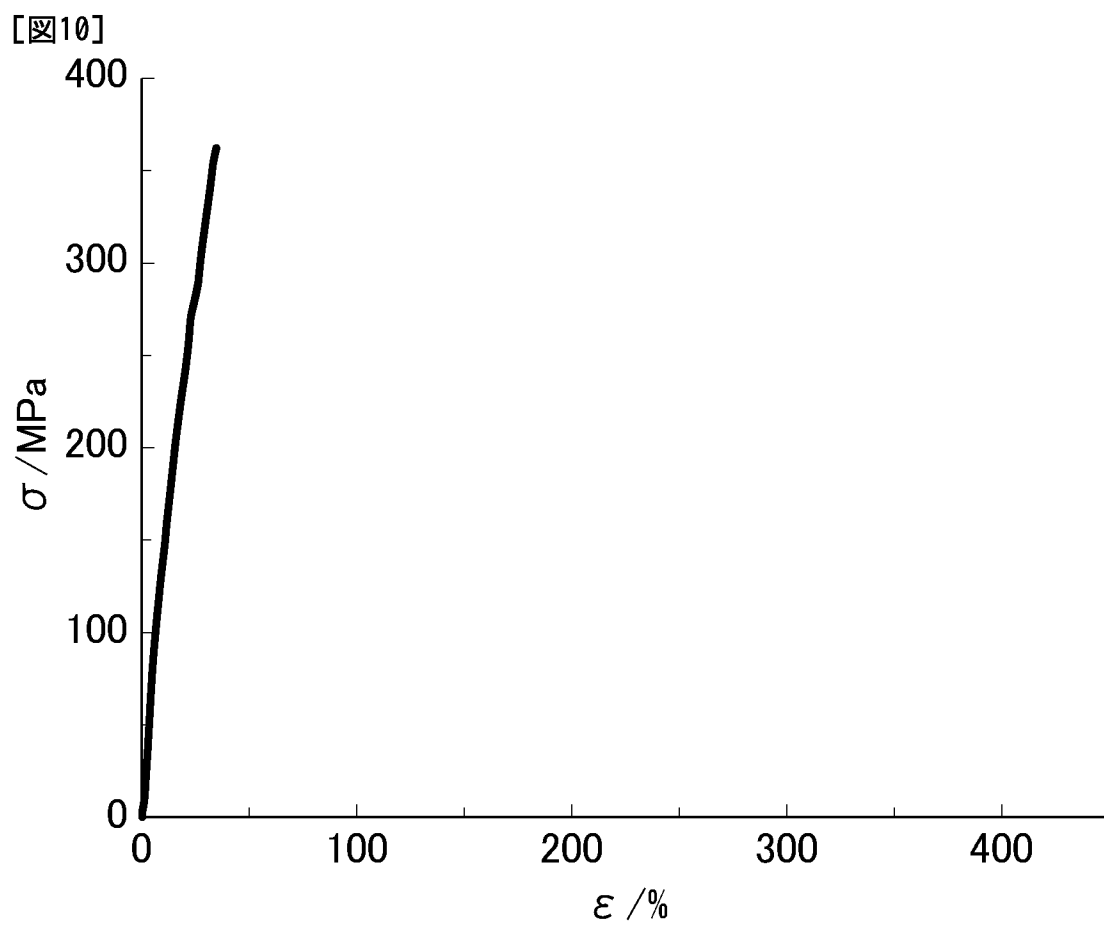


[図8]

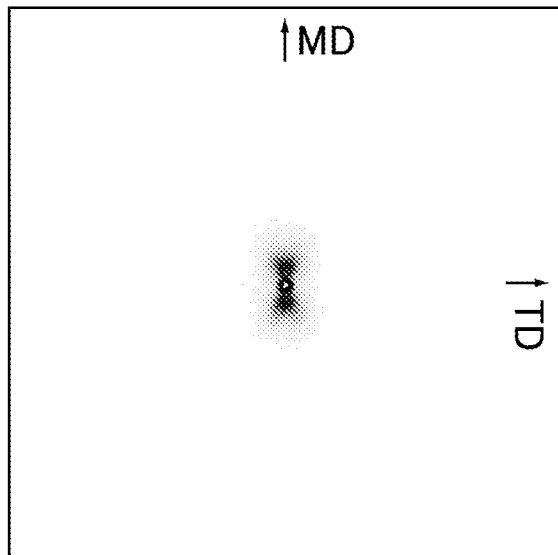


[図9]

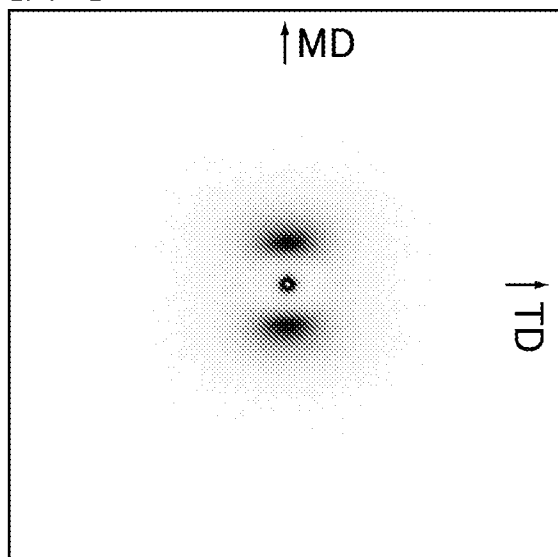




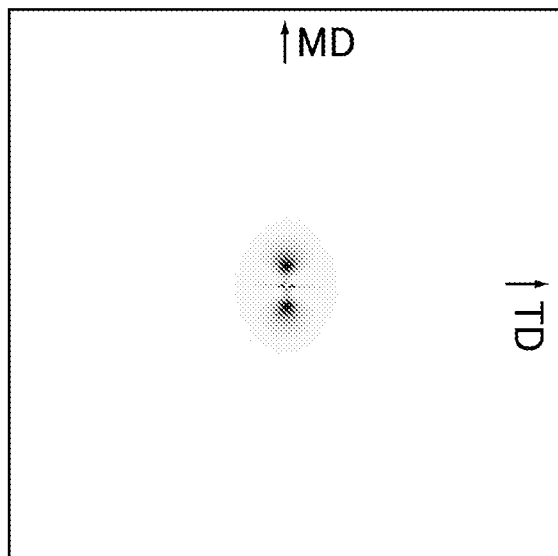
[図12]



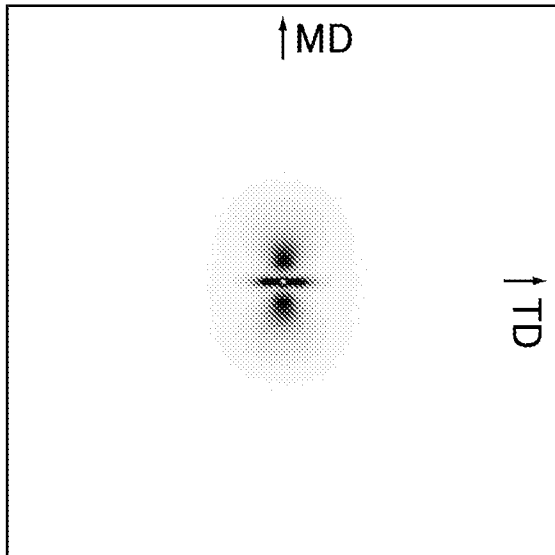
[図13]



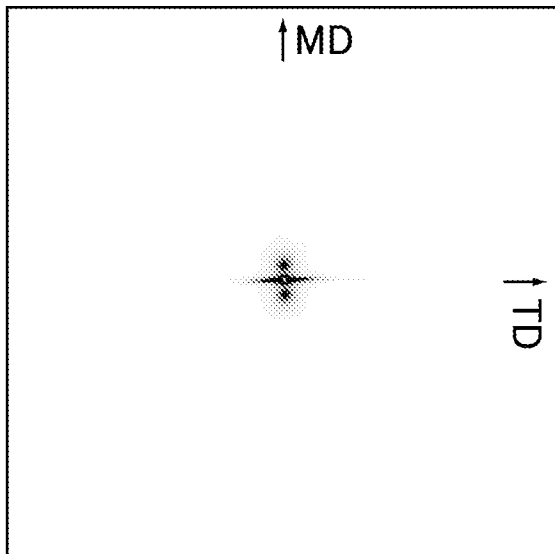
[図14]



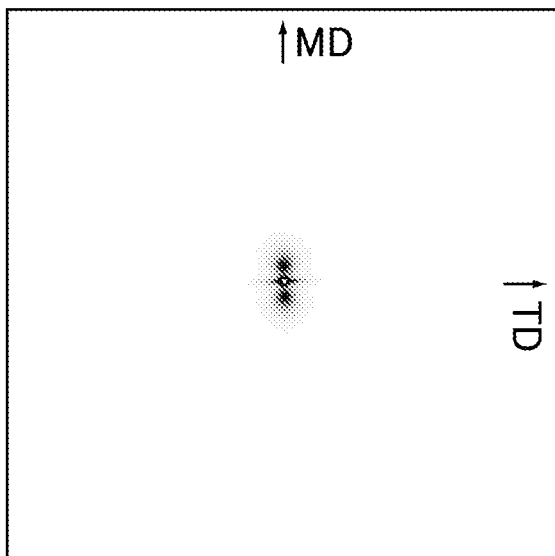
[図15]



[図16]



[図17]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2019/013103

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl. C08J5/00(2006.01) i, C08J5/18(2006.01) i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC							
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, B29C43/00-43/58, B29C48/00-48/96, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)							
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>							
Category*	<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:15%; padding: 5px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:15%; padding: 5px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 5px;">                     Y                      WO 2010/084750 A1 (HIROSHIMA UNIVERSITY) 29 July 2010, claims, paragraphs [0052], [0105] &amp; US 2011/0300364 A1, claims, paragraphs [0084], [0152] &amp; EP 2390079 A1 &amp; KR 10-2011-0114616 A &amp; CN 102292204 A &amp; TW 201028438 A                 </td> <td style="padding: 5px;">                     1, 2                 </td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">                     Y                      彦坂正道 ほか, 高分子の伸長結晶化で発見した“ナノ配向結晶(NOC)”の高耐熱性と高強度, 高分子学会予稿集, 第64巻, 第2号, 25 August 2015, 1G11, non-official translation (HIKOSAKA, Masamichi et al., “High heat resistance and high strength of nano-oriented crystals (NOC) discovered by strain-induced crystallization of Polymer”, Polymer Preprints, Japan, vol. 64. no. 2)                 </td> <td style="padding: 5px;">                     1, 2                 </td> </tr> </tbody> </table>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y WO 2010/084750 A1 (HIROSHIMA UNIVERSITY) 29 July 2010, claims, paragraphs [0052], [0105] & US 2011/0300364 A1, claims, paragraphs [0084], [0152] & EP 2390079 A1 & KR 10-2011-0114616 A & CN 102292204 A & TW 201028438 A	1, 2	Y 彦坂正道 ほか, 高分子の伸長結晶化で発見した“ナノ配向結晶(NOC)”の高耐熱性と高強度, 高分子学会予稿集, 第64巻, 第2号, 25 August 2015, 1G11, non-official translation (HIKOSAKA, Masamichi et al., “High heat resistance and high strength of nano-oriented crystals (NOC) discovered by strain-induced crystallization of Polymer”, Polymer Preprints, Japan, vol. 64. no. 2)	1, 2
Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.						
Y WO 2010/084750 A1 (HIROSHIMA UNIVERSITY) 29 July 2010, claims, paragraphs [0052], [0105] & US 2011/0300364 A1, claims, paragraphs [0084], [0152] & EP 2390079 A1 & KR 10-2011-0114616 A & CN 102292204 A & TW 201028438 A	1, 2						
Y 彦坂正道 ほか, 高分子の伸長結晶化で発見した“ナノ配向結晶(NOC)”の高耐熱性と高強度, 高分子学会予稿集, 第64巻, 第2号, 25 August 2015, 1G11, non-official translation (HIKOSAKA, Masamichi et al., “High heat resistance and high strength of nano-oriented crystals (NOC) discovered by strain-induced crystallization of Polymer”, Polymer Preprints, Japan, vol. 64. no. 2)	1, 2						
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> See patent family annex.</span>							
<table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width:50%; border: none; vertical-align: top;">                     * 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                 </td> <td style="width:50%; border: none; vertical-align: top;">                     “I” 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                      “&amp;” document member of the same patent family                 </td> </tr> </table>		* 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	“I” 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				
* 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	“I” 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 20 June 2019 (20.06.2019)	Date of mailing of the international search report 02 July 2019 (02.07.2019)						
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.						

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/013103

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	岡田聖香 ほか, 伸長結晶化におけるナノ配向結晶生成の普遍性と核生成律速の検証, 高分子学会予稿集, 第63巻, 第1号, 2014, 1Pf010, non-official translation (OKADA, Kiyoka et al., "The universality of nano-oriented crystal formation in strain-induced crystallization and verification of nucleation rate-limiting", Polymer Preprints, Japan, vol. 63. no. 1)	1,2
Y	WO 2012/108463 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 16 August 2012, paragraphs [0027], [0138]-[0156] & US 2014/0016176 A1, paragraphs [0059], [0187]-[0204] & EP 2674804 A1 & CN 103354914 A & KR 10-2013-0130826 A & TW 201239905 A	1,2
Y	JP 2014-156581 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 28 August 2014, claims, paragraph [0014] & US 2015/0368413 A1, claims, paragraph [0021] & WO 2014/061700 A1 & EP 2910604 A1 & CN 104704046 A	1,2
Y	福嶋俊行 ほか, フッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン共重合体(P(VDF/TFE))の核生成速度の過冷却依存性, 高分子学会予稿集, 第66巻, 第1号, 15 May 2017, 2C03, non-official translation (FUKUSHIMA, Toshiyuki et al., "Undercooling dependence of nucleation rate of vinylidene fluoride/tetrafluoroethylene copolymer (P(VDF/TFE))", Polymer Preprints, Japan, vol. 66, no. 1)	1,2
Y	JP 2017-043829 A (OSAKA UNIVERSITY) 02 March 2017, paragraph [0023] (Family: none)	1,2
Y	JP 2017-155087 A (DENKA COMPANY LIMITED) 07 September 2017, paragraphs [0016]-[0017] (Family: none)	1,2
Y	JP 2012-149152 A (KUREHA CORPORATION) 09 August 2012, claim 5, paragraphs [0010]-[0011] (Family: none)	1,2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J5/00(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, B29C43/00-43/58, B29C48/00-48/96, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2010/084750 A1 (国立大学法人広島大学) 2010.07.29, 請求の範囲, [0052], [0105] & US 2011/0300364 A1, Claims, [0084], [0152] & EP 2390079 A1 & KR 10-2011-0114616 A & CN 102292204 A & TW 201028438 A	1, 2
Y	彦坂正道 ほか, 高分子の伸長結晶化で発見した”ナノ配向結晶(NOC)”の高耐熱性と高強度, 高分子学会予稿集, 第64巻, 第2号, 2015.08.25, 1G11	1, 2

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.06.2019

国際調査報告の発送日

02.07.2019

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官 (権限のある職員)

深谷 陽子

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

4 F

4516

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	岡田聖香 ほか, 伸長結晶化におけるナノ配向結晶生成の普遍性と核生成律速の検証, 高分子学会予稿集, 第 63 巻, 第 1 号, 2014, 1Pf010	1, 2
Y	WO 2012/108463 A1 (ダイキン工業株式会社) 2012. 08. 16, [0027], [0138]-[0156] & US 2014/0016176 A1, [0059], [0187]-[0204] & EP 2674804 A1 & CN 103354914 A & KR 10-2013-0130826 A & TW 201239905 A	1, 2
Y	JP 2014-156581 A (ダイキン工業株式会社) 2014. 08. 28, 特許請求の範囲, [0014] & US 2015/0368413 A1, Claims, [0021] & WO 2014/061700 A1 & EP 2910604 A1 & CN 104704046 A	1, 2
Y	福嶋俊行 ほか, フッ化ビニリデン/テトラフルオロエチレン共重合体 (P(VDF/TFE)) の核生成速度の過冷却依存性, 高分子学会予稿集, 第 66 巻, 第 1 号, 2017. 05. 15, 2C03	1, 2
Y	JP 2017-043829 A (国立大学法人大阪大学) 2017. 03. 02, [0023] (ファミリーなし)	1, 2
Y	JP 2017-155087 A (デンカ株式会社) 2017. 09. 07, [0016]-[0017] (ファミリーなし)	1, 2
Y	JP 2012-149152 A (株式会社クレハ) 2012. 08. 09, 請求項 5, [0010]-[0011] (ファミリーなし)	1, 2