

(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
2012 年 8 月 9 日(09.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/105245 A1

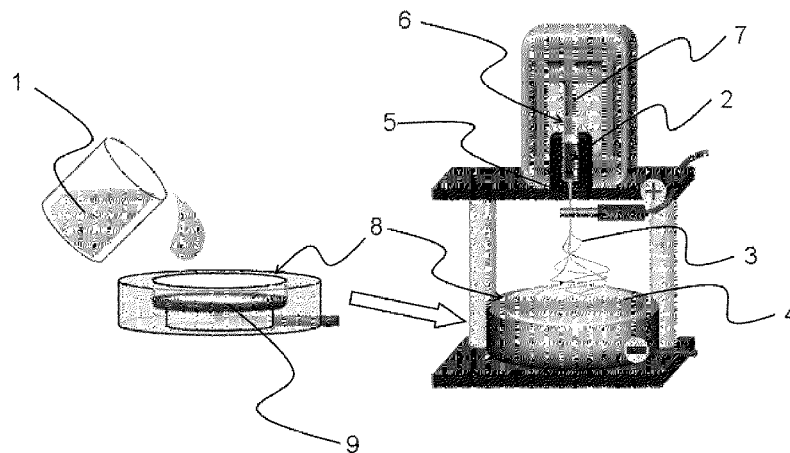
- (51) 国際特許分類:
C08J 3/20 (2006.01) C08L 75/04 (2006.01)
C08L 25/06 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/000659
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 1 日(01.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-021043 2011 年 2 月 2 日(02.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 学校法人慶應義塾 (KEIO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒1088345 東京都港区三田二丁目 1 5 番 4 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 堀田 篤 (HOTTA, Atsushi) [JP/JP]; 〒2238522 神奈川県横浜市港北区日吉 3 丁目 1 4 番 1 号 慶應義塾大学理工学部内 Kanagawa (JP). 渡邊 憲太郎 (WATANABE, Kentaro) [JP/JP]; 〒2238522 神奈川県横浜市港北区日吉 3 丁目 1 4 番 1 号 慶應義塾大学理工学部内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 速水 進治 (HAYAMI, Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田 7-9-2 五反田 T G ビル 9 階 Tokyo (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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING COMPOSITE, AND COMPOSITE

(54) 発明の名称: コンポジットの製造方法及びそのコンポジット

【図1】



(57) Abstract: The present invention is a composite manufacturing method for obtaining a composite (4) in which in a state where voltage is applied between a melt, solution, or dispersion liquid of a first polymer (1) which is a base material, and a melt, solution, or dispersion liquid of a second polymer (2) which is a dispersion material, the second polymer is dispersed in the first polymer by adding the melt, solution, or dispersion liquid of the second polymer (2) to the melt, solution, or dispersion liquid of the first polymer (1).

(57) 要約: 本発明は、母材となる第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液 (1) と、分散材となる第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液 (2) との間に電圧を印加した状態で、第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液 (1) に第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液 (2) を投入して、第一ポリマーに第二ポリマーが分散したコンポジット (4) を得るコンポジットの製造方法である。



WO 2012/105245 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：コンポジットの製造方法及びそのコンポジット

技術分野

[0001] 本発明は、コンポジットの製造方法及びそのコンポジットに関する。

背景技術

[0002] 近年、樹脂を母材として適当な分散材を分散させることで、各種樹脂に対し、新たな機能を付与し、樹脂の特性や性能の改善を図る試みがなされている。

[0003] ポリマー系ナノコンポジットの製造法としては、層間挿入法やモレキュラーコンポジット形成法等が知られている（非特許文献１）。

[0004] 層間挿入法とは、無機層状物質の層剥離を行って１層ずつポリマー中に安定に分散させる方法である。この方法は、基本的には、層間挿入（Intercalation）の工程と層剥離（Exfoliation）工程に分けられるが、これをさらに改良した一段法も開発されている。

[0005] モレキュラーコンポジット形成法とは、ポリアミド（PA）やポリエチレンテレフタレート（PET）等の屈曲性ポリマー中に液晶性ポリマー（Liquid Crystal Polymer：LCP）等の剛直性ポリマーが分子次元又はミクロフィブリル次元で分散しているコンポジットを作製する方法である。もともとは、共通溶剤に溶解させた再沈により作製される方法であったが、１９９０年代になってごく少量のLCPとエンジニアプラスチックとを溶融混練することにより、性能の優れたコンポジットが作製されることが見出され、再び脚光を浴びている。この方法においては、相溶化剤として第三成分の混合が必要であり、分散相のサイズが $0.5\mu\text{m}$ 以上のコンポジットが得られるが、これをナノ次元化する技術が要望されている。

[0006] 具体的なポリマー系コンポジットの製造例としては、例えば特許文献１のようなものがある。特許文献１には、母材となる溶融状態の熱可塑性樹脂に対し、天然又は合成の高分子化合物と溶媒とよりなる分散材液を投入し、こ

れらに剪断力を加え、溶媒を除去することにより、母材と該母材に分散した分散材とよりなる樹脂組成物を作製する樹脂組成物の製造方法が記載されている。この方法によれば、分散材を母材に対し微細かつ均一に分散させることができる」とされている。

[0007] また、ポリマー繊維を製造する方法としてエレクトロスピンング法が知られている（特許文献2、3）。

[0008] 特許文献2には、ポリウレタン及び他の繊維生成用重合体の溶液を静電場に導入し、溶液の液滴を繊維状に細くし、繊維が捕集される電極の方向に延伸する静電紡糸法が記載されている。この方法によれば、溶媒を蒸発させて、静電場で繊維を調節させることで、電極上に0.1～25 μm 程度、好ましくは0.5～10 μm の細い繊維を捕集できると記載されている。

[0009] 特許文献3では、溶媒可溶なポリイミドを用いてエレクトロスピンング法によりナノファイバーを形成する際に、第4級アンモニウム塩などの塩を添加するあるいはポリイミドを溶解する溶媒の組み合わせにより、微細な径を有するとともに、得られるファイバーの径の均一性に優れたポリイミドナノファイバーが得られるとされている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2000-264974号公報

特許文献2：特開昭58-34823号公報

特許文献3：特開2009-270210号公報

非特許文献

[0011] 非特許文献1：ポリマー系ナノコンポジットの技術動向、中條澄編集、2001年、シーエムシー出版、14-20頁

発明の概要

[0012] しかしながら、上記従来技術には、以下の課題を有していた。

層間挿入法において、完全に層剥離させることが理想だが、剥離しない部

分が残るため、完全層剥離し均一分散したコンポジットを作製することは困難である。また、この方法では、二軸延伸機によりシートを作製するが、その時のせん断、圧縮のかけ方により分散状態が変化してしまう。特に配向性が出てきてしまい等方性均質材料を作製できなくなる懸念がある。

[0013] また、モレキュラーコンポジット形成法によれば、溶液での混合法ではナノ次元のＬＣＰフィブリル分散相が報告されているが、大量生産には適さない。一方、溶融混練法では大量生産には適しているが、未だナノ次元ＬＣＰフィブリル分散相の作製にはいたっていない。

[0014] また、上記特許文献１では、天然高分子化合物やポリビニルアルコールを分散材とする場合は、そのまま溶融状態の母材原料に投入して分散できる一方、例えば、ポリイミドを分散材とする場合は、前駆体としてポリアミノ酸を用い母材原料と混じり合った状態で反応させる手法が取られている。また、特許文献１では、いかなる分散材のときに分散材をそのまま投入でき、いかなる分散材のときには前駆体を用いる必要があるのかの製造指針が何ら教示されていない。したがって、特許文献１記載の技術は、実施例に開示された以外の材料に応用することが困難である。また、分散材として前駆体を用いる手法は、前駆体液の調製工程が必要であり、作業が煩雑である。さらに、特許文献１の方法ではせん断力を加えるため、前述のとおり、分散状態が変化してしまい、特に配向性が出てきてしまい等方性均質材料を作製できなくなる懸念もある。

[0015] また、特許文献２、３に示すエレクトロスピンニング法を用い、二種以上のポリマー溶液を電極に向けて放出することで、コンポジットを得る試みも考えられる。しかしながら、ポリマーの組合せによっては、溶媒に均一に溶解させにくいこともあり、この場合、母材ポリマーと分散材ポリマーとを電極に対して均一に噴出させることが難しくなる。また、均一に噴出できた場合も、噴出中に溶媒が蒸発してしまうなどの理由により、電極上で凝集が起きてしまい、分散材ポリマーを均一に母材ポリマーに分散させることができないという問題もある。

[0016] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、母材となるポリマーに分散材となるポリマーを均一分散させて所望のコンポジットが得られる簡易な手法を提供することにある。

[0017] 本発明によれば、母材となる第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液と、分散材となる第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液との間に電圧を印加した状態で、前記第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液に前記第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液を投入して、前記第一ポリマーに前記第二ポリマーが分散したコンポジットを得る、コンポジットの製造方法が提供される。

[0018] また、本発明によれば、上記のコンポジットの製造方法により得られる、コンポジットが提供される。

[0019] この発明によれば、母材となる第一ポリマーと、分散材となる第二ポリマーとの間に電圧を印加した状態で、第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液に第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液を投入する。これにより、第一ポリマーと第二ポリマーとの間の親和性が電氣的に向上するため、第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液に接触した第二ポリマーは、即座に第一ポリマーに取り込まれることになり、第二ポリマーの凝集を防ぎつつ第二ポリマーを第一ポリマーに均一に分散させることができる。また、噴射や滴下など、投入の手法を適宜変更することで、分散材の形状を粒子状にしたり繊維状にしたりすることができる。したがって、簡易な手法で所望のコンポジットを得ることが可能になる。

[0020] 本発明によれば、簡易な手法で所望のコンポジットを得ることができる。

図面の簡単な説明

[0021] 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

[0022] [図1]実施の形態に係る製造方法を説明する図である。

[図2]実施の形態に係るコンポジットを示す模式図である。(a)は、分散材が繊維状のコンポジットであり、(b)は、分散材が粒子状のコンポジット

である。

[図3]分散性評価を示す図である。(a)は、比較例1～3のフィルムを示す図であり、(b)は、実施例1～6のフィルムを示す図である。

[図4]実施例1～5、比較例1で得られたフィルムをSEM(走査型電子顕微鏡)で5千倍に拡大して観察した結果を示す図である。(a)がポリスチレン(PS)フィルム(比較例1)を示す図であり、(b)がPS中ポリウレタン(PU)を0.4重量%含有するPS/PUコンポジットフィルム(実施例1)を示す図であり、(c)がPS中PUを1.2重量%含有するPS/PUコンポジットフィルム(実施例2)を示す図であり、(d)がPS中PUを3.6重量%含有するPS/PUコンポジットフィルム(実施例3)を示す図であり、(e)がPS中PUを5.2重量%含有するPS/PUコンポジットフィルム(実施例4)を示す図であり、(f)がPS中PUを7.0重量%含有するPS/PUコンポジットフィルム(実施例5)を示す図である。

[図5]実施例3で得られたフィルムを拡大して観察した結果を示す図である。

(a)が5千倍に拡大した図であり、(b)が2万倍に拡大した図であり、(c)が5万倍に拡大した図であり、(d)が10万倍に拡大した図である。(b)、(c)において、母材のポリスチレンと分散材のポリウレタンファイバーとの接着が示唆された箇所を丸で囲んで示す。

[図6]実施例1～3及び比較例1の引張試験により得られた応力-ひずみ曲線を示す図である。

[図7]実施例3、5、6及び比較例1、2の引張試験により得られた応力-ひずみ曲線を示す図である。

[図8]図6、7に示す応力-ひずみ曲線から各フィルムにおける破断応力及び破断ひずみを算出した結果を示す。(a)は、ポリスチレン中ポリウレタンの含有量を変化させたときの破断応力を示す図である。(b)は、ポリスチレン中ポリウレタンの含有量を変化させたときの破断ひずみを示す図である。

[図9]示差走査熱量測定を行い、各温度における実施例1、2、5、6、及び、比較例1、2の各フィルムの熱流量の変化を示す図である。

[図10]実施例7～9、比較例4で得られたフィルムをSEM（走査型電子顕微鏡）で観察した結果を示す図である。（a）がポリジメチルシロキサン（PDMS）中ポリビニルアルコール（PVA）を分散させたPVA/PDMSコンポジットフィルム（実施例7）を示す図であり、（b）がPDMS中ポリメチルフェニルシロキサン（PMPS）を分散させたPMPS/PDMSコンポジットフィルム（実施例8）を示す図であり、（c）がPDMS中ポリメチルメタクリレート（PMMA）を分散させたPMMA/PDMSコンポジットフィルム（実施例9）を示す図であり、（d）がPDMSフィルムを示す図である。

[図11]実施例7、比較例5で得られたフィルムをSEM（走査型電子顕微鏡）で観察した結果を示す図である。（a）がPDMSフィルムに電圧を印加しながらポリビニルアルコールを連続して滴下して得られたフィルムであり（比較例5）、（b）がPDMS中PVAを分散させたPVA/PDMSコンポジットフィルム（実施例7）を示す図である。

[図12]実施例8、9及び比較例4の引張試験により得られた応力－ひずみ曲線を示す図である。

[図13]実施例7、比較例4、5の引張試験により得られた応力－ひずみ曲線を示す図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。尚、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

[0024] 図1は、本実施の形態の製造方法を説明する図である。本実施の形態の製造方法は、母材となる第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液1と、分散材となる第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液2との間に電圧を印加した状態で、第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液1に第二ポリマーの溶融物、

溶液又は分散液 2 を投入して、第一ポリマーに第二ポリマーが分散したコンポジット 4 を得るものである。本実施形態の方法では、第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液 2 を第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液 1 に滴下することにより、第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液 1 に第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液 2 を投入することが好ましい。滴下 3 は、ガスを用いて噴射するものであってもよい。

[0025] 本実施の形態の方法で用いる製造装置は、具体的には、図 1 で示すように、電圧源（図示せず）の一方の極に接続されたニードル 5 と、第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液 2 を入れるシリンジ 6 と、第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液 2 を押し出すシリンジポンプ 7 と、第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液 1 を入れるとともに、コンポジットの生成場ともなるコレクタ 8 と、コレクタ 8 の底面に備えられ、電圧源（図示せず）の他方の極に接続されることによりニードル 5 とは逆極性に帯電される、平板状の電極 9 と、を有する。

[0026] 第一ポリマーとしては、一般的な高分子化合物を用いることができ、天然高分子化合物であってもよいし、合成高分子化合物であってもよい。また、熱硬化性樹脂であってもよいし、熱可塑性樹脂であってもよい。

天然合成化合物としては、セルロース、リグニン、キチン、キトサン、タンパク質、コラーゲン、デオキシリボ核酸、リボ核酸等が挙げられる。

熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリスチレン、ABS 樹脂（アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合樹脂）、AS 樹脂（アクリロニトリルースチレン共重合樹脂）、ポリメチルメタクリレート、ポリアセタール、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、熱可塑性ポリイミド、天然ゴム、ポリイソプレン、クロロプレンゴム、ポリスチレン、ニトリルゴム、エチレン-

プロピレンゴム、ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンゴム、ブチルゴム、エピクロルヒドリンゴム、アクリルゴム、ポリウレタン、フッ素ゴム、シリコンゴムなどを用いることができる。

熱硬化性樹脂としては、硬化の開始前に溶融状態又は溶液状態を保持できるものを用いるとよいが、たとえば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂などを用いることができる。

その他、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリエステル、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレン-プロピレンラバー、エチレン-ブチレンラバー、ポリノルボルネン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリシロキサン（例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリエチルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン）、ポリシラン（例えば、ポリメチルフェニルシラン、ポリジフェニルシラン、ポリビフェニルシラン、ポリアルキルナフチルシラン）等も用いることができる。

これらを二種以上組み合わせて用いることもできる。

[0027] 第二ポリマーもまた、一般的な高分子化合物を用いることができ、天然高分子化合物であってもよいし、合成高分子化合物であってもよい。また、熱硬化性樹脂であってもよいし、熱可塑性樹脂であってもよい。

具体的には、上記例示した第一ポリマーとして用いられるポリマーを広く用いることができる。これらを二種以上組み合わせて用いることもできるが、少なくとも一種は、第一ポリマーと異なる種類のポリマーを用いる。

[0028] 第一ポリマーの溶液又は分散液に用いられる溶媒又は分散媒は、第一ポリマーを溶解又は分散させられるものであればよいが、好ましくは、適度な揮発性を有するものがよく、コンポジットの生成場において、第一ポリマーの溶解性に比較して第二ポリマーの溶解性が相対的に低い溶媒がより好ましい。具体的には、水、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ベンジルアルコール、フェノール、酢酸等のプロトン性極性溶媒、ア

セトン、テトラヒドロフラン、ピリジン、N，N－ジメチルアセトアミド、1，4－ジオキサン、N，N－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N－メチルピロリドン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン、エチルメチルカーボネート、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、ヘキサン、シクロヘキサン、ジエチルエーテル、1，2－ジメトキシエタン、1，3－ジオキソラン、1，1，2－トリクロロエタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジクロロベンゼン、酢酸エチル等の非極性溶媒が挙げられる。これらを二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0029] 溶液又は分散液中、第一ポリマーの含有量は、第一ポリマーの溶液又は分散液全体に対して、0.01重量%以上あることが好ましく、0.1重量%以上であることが好ましい。上限は特になく、100重量%以下とすることができる。また、第一ポリマーを加熱して、溶融させたものを用いてもよい。

[0030] 第一ポリマーは、コレクタ8中で流動性を有していればよく、製造時の温度条件下で液状の第一ポリマーは、そのまま第一ポリマーの溶融物とすることができ、コレクタ8を加熱することで第一ポリマーの溶融物を調製してもよい。また、第一ポリマーの溶液においては、第一ポリマーが完全に溶解している必要はない。第一ポリマーの一部が分散していてもよいし、乳化されていてもよいし、ゲル化されていてもよい。第一ポリマーを溶液、分散、乳化又はゲル化させるため、塩や界面活性剤などの添加剤が加えられていてもよい。また、第一ポリマーを流動させるため、第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液1は、攪拌されてもよい。

[0031] 第二ポリマーの溶液又は分散液に用いられる溶媒又は分散媒は、第二ポリマーを溶解させることができればよく、好ましくは、揮発性を有するものがよいが、具体的には、第一ポリマーで例示したものを一種又は二種以上用いることができる。第二ポリマーの溶液又は分散液に用いられる溶媒又は分散

媒は、第一ポリマーの溶液又は分散液に用いられる溶媒又は分散媒と同じであってもよいし、異なってもよい。

[0032] 第二ポリマーは、図1で示すニードル5から押し出しできる程度の流動性を有していればよく、第二ポリマーの溶液において、第二ポリマーが完全に溶解している必要はない。製造時の温度条件下で液状の第二ポリマーは、そのまま第二ポリマーの溶融物とすることができ、ニードル5やシリンジ6を加熱することで第一ポリマーの溶融物を調製してもよい。また、第二ポリマーの一部が分散していてもよいし、乳化されていてもよいし、ゲル化されていてもよい。第二ポリマーを溶液、分散、乳化又はゲル化させるため、塩や界面活性剤などの添加剤が加えられていてもよい。

[0033] 第二ポリマーの溶液又は分散液中、第二ポリマーの含有量は、第二ポリマーの溶液又は分散液全体に対して、0.01重量%以上あることが好ましく、0.1重量%以上であることが更に好ましい。上限は特になく、100重量%以下とすることができる。また、第二ポリマーを加熱して、溶融させたものを用いてもよい。

[0034] 第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液1と、第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液2との間には、0.1～2kV/cm、特に0.5～1kV/cmの電場が形成されるように、ニードル5と電極9との間隔、及び、印加される電圧を調節することが好ましい。ニードル5の内径は、0.05～1mmとすると、マイクロオーダーやナノオーダーの径を有する第二ポリマーを第一ポリマーに分散させることができる。

[0035] 第二ポリマーは、第一ポリマーの重量に対して、0.01～99重量%添加することが好ましく、0.05～50重量%添加するとより好ましく、0.1～20重量%添加すると更に好ましい。第二ポリマーの第一ポリマーへの投入速度は、適宜設定することができるが、第一ポリマーの重量に対して、1時間あたり、0.01～1倍量投入することが好ましく、0.05～0.5倍量投入することがより好ましい。また、第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液2を第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液1に滴下する場合、

時間をかけながら、滴下することが好ましく、滴下時間は、5分以上が好ましく、30分以上がより好ましい。上限は特になく、例えば、120分かけて滴下することもできる。

[0036] 第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液2は、第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液1に連続的に滴下又は噴射してもよいし、不連続に滴下又は噴射してもよい。連続的に滴下することで、第二ポリマーが糸状に第一ポリマーに取り込まれ、図2(a)で示すように、繊維状の第二ポリマーが第一ポリマーに分散したコンポジットを得ることができる。一方、第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液2が、不連続に滴下又は噴射された場合は、第二ポリマーが液滴として第一ポリマーに取り込まれ、図2(b)で示すように、粒子状（ビーズ状）の第二ポリマーが第一ポリマーに分散したコンポジットを得ることができる。

[0037] 図2(a)のような繊維状の分散材が分散したコンポジットの場合、用途によって分散材の直径及び長さを適宜設計して得ることができるが、分散材の繊維径は、 $1 \times 10^1 \sim 5 \times 10^5 \text{ nm}$ とすることができ、好ましくは、 $5 \times 10^1 \sim 2 \times 10^4 \text{ nm}$ 、より好ましくは、 $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3 \text{ nm}$ とすることができる。分散材の繊維長は、数 μm ～数 m とすることができ、好ましくは、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^2 \text{ cm}$ とすることができ、より好ましくは、 $1 \times 10^{-1} \sim 5 \times 10^1 \text{ cm}$ の範囲とすることができる。分散材の繊維径は、SEM（走査型電子顕微鏡）を用いて観察することができる。分散材の繊維長は、SEM（走査型電子顕微鏡）を用いて観察することができるが、目視で観察してもよい。

[0038] 図2(b)のような粒子状の分散材が分散したコンポジットの場合、分散材の平均粒径は、数十 nm ～数百 μm とすることができ、好ましくは、 $10 \text{ nm} \sim 50 \mu\text{m}$ とすることができ、より好ましくは、 $50 \text{ nm} \sim 2 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは、 $100 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ とすることができる。粒子状の分散材の平均粒径もまた、SEM（走査型電子顕微鏡）を用いて観察することができる。

[0039] このようにして得られたコンポジットは、所望の形状に加工することができる。例えば、各種射出成型材料、押出成型材料、フィルム成型材料、プレス成型材料、ブロー成型材料等、幅広く用いることができる。これにより、例えば、厚み1～100 μ mのフィルムを得ることができる。

[0040] 第一ポリマー及び第二ポリマーの少なくとも一方を溶液又は分散液として、第一ポリマーに第二ポリマーを投入したときは、加工成形する前に乾燥させて、使用した溶媒や分散媒を除去することが好ましい。乾燥は、溶媒・分散媒を揮発させることができればよく、例えば、大気圧又は減圧下で加熱により乾燥させることができる。加熱乾燥するときの温度は、溶媒又は分散媒の沸点以上（混合溶媒又は混合分散媒を用いたときは共沸温度）とすることができる。

[0041] なお、第一、第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液としては、第一、第二ポリマーのプレポリマー（主剤）と硬化剤との混合物を用いてもよい。第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液1として、第一ポリマーのプレポリマー（主剤）と硬化剤との混合物を用いる場合、主剤と硬化剤とを含む第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液1に電圧を印加した状態で、第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液2を投入した後に、プレポリマー（主剤）と硬化剤とを硬化させて第一ポリマーを形成させる工程を行う。硬化反応は、乾燥工程と同時に進めてもよいし、乾燥工程の前後に進めてもよい。また、第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液2として、第二ポリマーのプレポリマー（主剤）と硬化剤との混合物を含むものを用いた場合も同様に行うことができる。こうした態様は、例えば、第一ポリマーや第二ポリマーとして、ポリシロキサン、ポリウレタン、エポキシ樹脂等を用いる場合にとることができる。プレポリマー及び硬化剤の種類や、配合比は、目的の第一ポリマーや第二ポリマーを形成させるため通常用いられるものを選択すればよい。

[0042] 上述した方法によれば、母材となる第一ポリマーと、分散材となる第二ポリマーとの間に電圧を印加した状態で、第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液1に第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液2を投入する。これにより

、第一ポリマーと第二ポリマーとの間の親和性が電氣的に向上するため、第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液 1 に滴下 3 された第二ポリマーは、即座に第一ポリマーに取り込まれることになり、第二ポリマーの凝集を防ぎつつ第二ポリマーを第一ポリマーに均一に分散させることができる。また、噴射や滴下など、第二ポリマーの投入の方法を適宜変更することで、分散材の形状を粒子状にしたり繊維状にしたりすることができる。したがって、簡易な手法で所望のコンポジットを得ることが可能になる。

[0043] 以上、図面を参照して本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

例えば、実施の形態では、第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液 2 を第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液 1 に投入する例を挙げて説明したが、第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液 1 に、第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液 2 を投入すると同時に、第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液 2 と同様に用意された同種又は異種のポリマーの溶融物、溶液又は分散液を一種又は複数種投入してもよい。この場合、第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液 2 と同様に用意された同種又は異種のポリマーの溶融物、溶液又は分散液もまた、滴下又は噴射により第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液 1 に投入することができる。

実施例

[0044] (実施例 1)

図 1 で示す構成を用いて、図 2 (a) で示すコンポジットを作製した。

第一ポリマーとして、ポリスチレン（製品番号：430102、アルドリッチ社製、数平均分子量 14 万、 T_g 94℃）を用い、これを 1, 2-ジクロロベンゼンに溶解して、第一ポリマーを 5 重量%含有する第一ポリマーの溶液を調製した。

第二ポリマーとして、ポリウレタン（ペレセン 2363-55DE、ダウケミカル日本社製）を用い、これをテトラヒドラフラン／ジメチルホルムアミドの混合溶媒（配合比率 50／50）に溶解して、第二ポリマーを 4 重量

%含有する第二ポリマーの溶液を調製した。

内径0.57 μm 、外径0.80 mmのニードルを用い、気温22～27℃、湿度40～50%RH、ニードルと電極との間の距離は、8 cmとし、7.2 kVの電圧を印加しながら、上記調製した第二ポリマーの溶液を0.3 mL/hの速度で第一ポリマーの溶液（2 mL）に5分間連続して滴下し、第一ポリマー全体に対して、第二ポリマーが0.4重量%含有するように、第一ポリマーの溶液に第二ポリマーの溶液を投入した。その後、24時間100℃で乾燥して、フィルム状のコンポジットを得た。得られたコンポジットフィルムの厚みをSEMで計測したところ、51 μm （N=1）であった。

[0045]（実施例2）

実施例1の方法で第二ポリマーの溶液を第一ポリマーの溶液に15分間連続して滴下し、第一ポリマー全体に対して、第二ポリマーが1.2重量%含有するように、第一ポリマーの溶液に第二ポリマーの溶液を投入した以外は、実施例1と同様にした。得られたコンポジットフィルムの厚みをSEMで計測したところ、58 μm （平均値、N=3）であった。

[0046]（実施例3）

実施例1の方法で第二ポリマーの溶液を第一ポリマーの溶液に30分間連続して滴下し、第一ポリマー全体に対して、第二ポリマーが3.6重量%含有するように、第一ポリマーの溶液に第二ポリマーの溶液を投入した以外は、実施例1と同様にした。得られたコンポジットフィルムの厚みをSEMで計測したところ、39 μm （平均値、N=2）であった。

[0047]（実施例4）

実施例1の方法で第二ポリマーの溶液を第一ポリマーの溶液に45分間連続して滴下し、第一ポリマー全体に対して、第二ポリマーが5.2重量%含有するように、第一ポリマーの溶液に第二ポリマーの溶液を投入した以外は、実施例1と同様にした。得られたコンポジットフィルムの厚みをSEMで計測したところ、40 μm （平均値、N=3）であった。

[0048] (実施例 5)

実施例 1 の方法で第二ポリマーの溶液を第一ポリマーの溶液に 60 分間連続して滴下し、第一ポリマー全体に対して、第二ポリマーが 7.0 重量%含有するように、第一ポリマーの溶液に第二ポリマーの溶液を投入した以外は、実施例 1 と同様にした。得られたコンポジットフィルムの厚みを SEM で計測したところ、 $27\ \mu\text{m}$ (平均値、 $N=4$) であった。

[0049] (実施例 6)

実施例 1 の方法で第二ポリマーの溶液を第一ポリマーの溶液に 120 分間連続して滴下し、第一ポリマー全体に対して、第二ポリマーが 13 重量%含有するように、第一ポリマーの溶液に第二ポリマーの溶液を投入した以外は、実施例 1 と同様にした。得られたコンポジットフィルムの厚みを SEM で計測したところ、 $25\ \mu\text{m}$ (平均値、 $N=3$) であった。

[0050] (比較例 1)

実施例 1 で調製した第一ポリマーの溶液を、第二ポリマーの溶液を滴下せずに、24 時間 100°C で乾燥させて、ポリスチレンのフィルムを得た。得られたポリスチレンフィルムの厚みを SEM で計測したところ、 $85\ \mu\text{m}$ ($N=1$) であった。

[0051] (比較例 2)

実施例 1 で調製した第二ポリマーの溶液を $0.3\ \text{mL}/\text{h}$ の速度で電極に 5 分間連続して直接滴下し、24 時間 55°C で乾燥して、ポリウレタンフィルムを得た。得られたポリウレタンフィルムの厚みを SEM で計測したところ、 $15\ \mu\text{m}$ (平均値、 $N=4$) であった。

[0052] (比較例 3)

実施例 1 で調製した第二ポリマーの溶液を $0.3\ \text{mL}/\text{h}$ の速度で電極に 60 分間連続して直接滴下し、24 時間 55°C で乾燥して、ポリウレタンフィルムを得た。得られたポリウレタンフィルムの厚みを SEM で計測したところ、 $15\ \mu\text{m}$ (平均値、 $N=4$) であった。

[0053] <評価 1>

1. 分散性評価

実施例1～6、比較例1～3のフィルムを文字が印刷された紙上に置き、分散材の分散性の評価を行った。結果を図3に示す。図3（a）で示すように、比較例1のポリスチレンフィルムでは、フィルムを介して文字を明確に認識することができるが、比較例2のポリウレタンフィルムでは、フィルムを介して文字が認識できる一方濁っており、比較例3のポリウレタンフィルムでは、フィルムを介して文字を認識することができない。このように、純粋なポリスチレンフィルムは透明であるが、純粋なポリウレタンフィルムは濁っているため、ポリウレタンがポリスチレンフィルム中で凝集すると、フィルムに濁りが生じる。したがって、フィルムを通して文字が肉眼で認識できる程度（透明性評価）を確認することによって、分散材の凝集が生じているか否かを評価することができる。そこで、実施例1～6のフィルムについて、この透明性評価を行ったところ、図3（b）で示すように、実施例1～6のフィルムでは文字が明確に認識された。したがって、実施例1～6のフィルムでは、分散材のポリウレタンが凝集せずに均一にポリスチレンの母材に分散していることが示された。

[0054] 2. SEMによる破面観察（1）

実施例1～5、比較例1で得られたフィルムをSEMで5千倍に拡大して観察した結果を図4に示す。図4（a）は、比較例1のフィルムを示す図であり、図4（b）が実施例1のフィルムを示す図であり、図4（c）が実施例2のフィルムを示す図であり、図4（d）が実施例3のフィルムを示す図であり、図4（e）が実施例4のフィルムを示す図であり、図4（f）が実施例5のフィルムを示す図である。図4で示すように、実施例1～5では、繊維状の分散材が確認された。

実施例3については拡大して観察した結果を図5に示す。図5（a）が5千倍、図5（b）が2万倍、図5（c）が5万倍、図5（d）が10万倍に拡大した図である。図示するように、繊維状の分散材が凝集せずに単一均等に分散していることが示された。また、図5（b）、（c）で丸く囲んだ部

分で示すように、分散材（ポリウレタン）と母材（ポリスチレン）との間に空隙などはあまり見られずへばりついたような状態も見られたことから、実施例のコンポジットでは、母材と分散材との間に良好な界面接着が得られることが示唆された。

なお、SEMによる観察結果から、分散材の繊維径は以下のとおりであった（ $n = 10$ ）。

実施例 1：繊維径 490 nm

実施例 2：繊維径 540 nm

実施例 3：繊維径 390 nm

実施例 4：繊維径 480 nm

実施例 5：繊維径 360 nm

実施例 6：繊維径 650 nm

なお、実施例 1～6 のフィルムにおいて、分散材の繊維長は、肉眼で 6～9 cm であることが観察された。

[0055] 3. 引張試験

引張試験機（TA インストルメント社製、RSA III）を用いて実施例 1～3、5、6 及び比較例 1、2 のフィルムの引張試験を行った。引張試験は、常温（25℃）、試験速度 10 mm/分 で JIS K-7113 に準拠して測定した。すなわち、測定試料は JIS 規格によって定められた 16.5 × 3 mm の面積のものをダンベルカッターでフィルムから作製した。測定サンプルは各 5 回ずつ測定を行い、それらの平均を用いて各値を算出した。破断ひずみの値は試料が破断したときのひずみで算出した。破断ひずみの値は試料が最大応力を与えられた時を破断として算出した。図 6 は、実施例 1～3 及び比較例 1 の引張試験により得られた応力-ひずみ曲線を示す。図 7 は、実施例 3、5、6 及び比較例 1、2 の引張試験により得られた応力-ひずみ曲線を示す。また、図 8（a）は、図 6、7 に示す応力-ひずみ曲線から各フィルムにおける破断応力を算出した結果を示す。図 8（b）は、図 6、7 に示す応力-ひずみ曲線から各フィルムにおける破断ひずみを算出してプロ

ットした結果を示す。図8では、第一ポリマー全体に対する第二ポリマーの含有量を横軸にし、破断応力又は破断ひずみを縦軸として、各実施例及び比較例1をプロットした。図8の結果から、本発明の方法を用いてポリスチレンにポリウレタンの繊維を分散させることにより、破断応力及び破断ひずみが増加することが示された。

[0056] 4. 熱物性評価

示差走査熱量計（DSC822e、Mettler社製）を用いて、実施例1、2、5、6、及び、比較例1、2の各フィルムの示差走査熱量測定を行った。50℃～200℃に昇温したときにおける熱流量の変化を図9に示す。各実施例のフィルムは、比較例1のポリスチレンフィルム、及び、比較例2のポリウレタンフィルムとは、異なる熱物性を示した。

[0057] （実施例7）

図1で示す構成を用いて、第一ポリマーとしてポリジメチルシロキサン（PDMS）、第二ポリマーとしてポリビニルアルコールから構成される、図2（a）で示すコンポジットを作製した。SILPOT 184（東レ・ダウコーニング社製）を用い、主剤（PDMSプレポリマー）と硬化剤とを10：1（重量比）で混合することで、第一ポリマーの溶融物を調製した。また、ポリビニルアルコール（ポリビニルアルコール1500、JUNSEI社製）を純水に溶解して、第二ポリマーを8重量%含有する第二ポリマーの溶液を調製した。内径0.57μm、外径0.80mmのニードルを用い、気温22～27℃、湿度40～50%RH、ニードルと電極との間の距離は、8cmとし、7.2kVの電圧を印加しながら、上記調製した第二ポリマーの溶液を0.1mL/hの速度で第一ポリマーの溶融物（3.6～3.8g）に120分間連続して滴下し、第一ポリマー全体に対して、第二ポリマーが1重量%含有するように、第一ポリマーの溶融物に第二ポリマーの溶液を投入した。その後、24時間50℃で乾燥させながら硬化して、フィルム状のコンポジットを得た。得られたコンポジットフィルムの厚みをSEMで計測したところ、400～500μm（N=3）であった。

[0058] (実施例 8)

図 1 で示す構成を用いて、第一ポリマーとして PDMS、第二ポリマーとしてポリメチルフェニルシロキサンから構成される、図 2 (a) で示すコンポジットを作製した。実施例 7 と同様にして、第一ポリマーの溶融物を調製した。第二ポリマーとして、ポリメチルフェニルシロキサン（製品名：F l a k e R e s i n、製造元：東レ・ダウコーニング社製）を用い、これをエタノールに溶解して、第二ポリマー 65 重量%含有する第二ポリマーの溶液を調製した。

内径 0.57 μ m、外径 0.80 mm のニードルを用い、気温 22~27 $^{\circ}$ C、湿度 40~50%RH、ニードルと電極との間の距離は、8 cm とし、7.2 kV の電圧を印加しながら、上記調製した第二ポリマーの溶液を 0.1 mL/h の速度で第一ポリマーの溶融物（3.6~3.8 g）に 120 分間連続して滴下し、第一ポリマー全体に対して、第二ポリマーが 1 重量%含有するように、第一ポリマーの溶液に第二ポリマーの溶液を投入した。その後、24 時間 50 $^{\circ}$ C で乾燥させながら硬化して、フィルム状のコンポジットを得た。得られたコンポジットフィルムの厚みを SEM で計測したところ、400~500 μ m (N=3) であった。

[0059] (実施例 9)

図 1 で示す構成を用いて、第一ポリマーとして PDMS、第二ポリマーとしてポリメチルメタクリレートから構成される、図 2 (a) で示すコンポジットを作製した。実施例 7 と同様にして、第一ポリマーの溶融物を調製した。

第二ポリマーとして、ポリメチルメタクリレート（製品名：p o l y (m e t h y l m e t h a c r y l a t e、製造元：ALDRICH)）を用い、これをクロロホルムに溶解して、第二ポリマーを 10 重量%含有する第二ポリマーの溶液を調製した。内径 0.57 μ m、外径 0.80 mm のニードルを用い、気温 22~27 $^{\circ}$ C、湿度 40~50%RH、ニードルと電極との間の距離は、8 cm とし、7.2 kV の電圧を印加しながら、上記調製した

第二ポリマーの溶液を0.1 mL/hの速度で第一ポリマーの溶融物（3.6～3.8 g）に120分間連続して滴下し、第一ポリマー全体に対して、第二ポリマーが1重量%含有するように、第一ポリマーの溶融物に第二ポリマーの溶液を投入した。その後、24時間50℃で乾燥させながら硬化して、フィルム状のコンポジットを得た。得られたコンポジットフィルムの厚みをSEMで計測したところ、400～500 μm（N=3）であった。

[0060]（比較例4）

実施例1で調製した第一ポリマーの溶融物を、第二ポリマーの溶液を滴下せずに、24時間50℃で硬化させて、ポリジメチルシロキサン（PDMS）のフィルムを得た。得られたPDMSフィルムの厚みをSEMで計測したところ、400～500 μm（N=1）であった。

[0061]（比較例5）

実施例7で調製した第二ポリマーの溶液を0.1 mL/hの速度で電極に120分間連続して滴下してファイバー膜を形成し、このファイバー膜に実施例7で調製した第一ポリマーの溶融物を流し込んで、24時間50℃で硬化し、第二ポリマーを1重量%含むコンポジットを作製した。

[0062]＜評価2＞

5. SEMによる破面観察（2）

実施例7～9、比較例4で得られたフィルムをSEMで拡大して観察した結果を図10に示す。図10（a）は実施例7のフィルムの1万倍の拡大図を示し、図10（b）は実施例8のフィルムの300倍の拡大図を示し、図10（c）は実施例9のフィルムの300倍の拡大図を示し、図10（d）は比較例4のフィルムの300倍の拡大図を示す。図10で示すように、実施例7～9のフィルムでは、繊維状の分散材が確認された。

実施例7のフィルム断面と、比較例5のフィルム断面とを比較して観察した結果を図11に示す。図11（a）が比較例5のフィルム断面であり、図11（b）が実施例7のフィルム断面である。図示するように、比較例5では第二ポリマーの溶液を連続して滴下したポリジメチルシロキサンフィルム

の表面にポリビニルエーテルの膜が形成されているのみで、ポリジメチルシロキサンフィルムの中には変化が見られないのに対し、実施例7のフィルムでは、ポリジメチルシロキサンフィルムの内部に、繊維状のポリビニルエーテル（図11（b）中、○で囲んだ部分）が分散していることが確認された。

なお、SEMによる観察結果から、分散材の繊維径は以下のとおりであった（ $n = 20$ ）。

実施例7：繊維径300 nm

実施例8：繊維径 1.0×10^5 nm

実施例9：繊維径 2.0×10^5 nm

なお、実施例7～9のフィルムにおいて、分散材の繊維長は、肉眼で6～9 cmであることが観察された。

[0063] 6. 力学物性評価

引張試験機（TAインスツルメント社製、RSA III）を用いて実施例7～9及び比較例4のフィルムの力学物性評価を行った。引張試験は、常温（25℃）、試験速度10 mm/分でJIS K-7113に準拠して測定した。すなわち、測定試料はJIS規格によって定められた 16.5×3 mmの面積のものをダンベルカッターでフィルムから作製した。測定サンプルは各5回ずつ測定を行い、それらの平均を用いて各値を算出した。破断ひずみの値は試料が破断したときのひずみで算出した。破断ひずみの値は試料が最大応力を与えられた時を破断として算出した。図12、13は、得られた応力-ひずみ曲線を示す。図12は、比較例4、実施例8、9の応力-ひずみ曲線を示す。図13は、比較例4、5、実施例7の結果を示す。

[0064] また、表1には、実施例7～9、比較例4について、図12、図13で示す応力-ひずみ曲線の傾き（ひずみ範囲0.1～0.5%）から求めたヤング率を示す。また、ポリビニルアルコール（PVA）フィルム（製品名ポリビニルアルコール1500、製造元JUNSEI社製）、ポリメチルポリシロキサン（PDMS）フィルム（製品名SILPOT184、製造元東レ・

ダウコーニング)、及び、ポリメチルメタクリレート (PMMA) フィルム (製品名 poly (meth yl meth acry late)、製造元 ALDRICH 社製) (いずれも厚み 0.1~0.2 μm) について、同様な方法で、引張試験により求めたヤング率を測定した結果もあわせて表 1 に示す。

[0065] [表1]

表1

	ヤング率(MPa)		ヤング率(MPa)
実施例7	1.9	PVAフィルム	1734
実施例8	5.8	PMPsフィルム	200
実施例9	4.7	PMMAフィルム	650
比較例4	1.5		

[0066] 実施例 7~9 のコンポジットフィルムは、いずれも、第一ポリマーからなるフィルムや第二ポリマーからなるフィルムとは異なる力学物性を示した。

請求の範囲

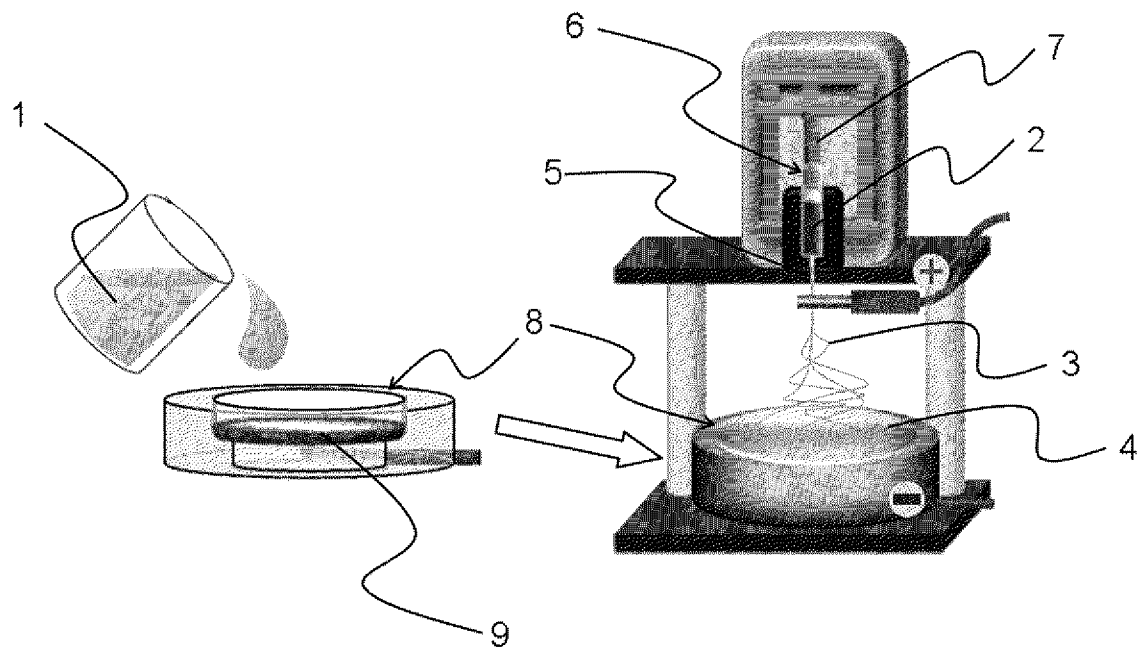
- [請求項1] 母材となる第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液と、分散材となる第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液との間に電圧を印加した状態で、前記第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液に前記第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液を投入して、前記第一ポリマーに前記第二ポリマーが分散したコンポジットを得る、コンポジットの製造方法。
- [請求項2] 前記第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液を前記第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液に滴下することにより、前記第一ポリマーの溶融物、溶液又は分散液に前記第二ポリマー溶融物、溶液又は分散液を投入する、請求項1に記載のコンポジットの製造方法。
- [請求項3] 前記第一ポリマーがポリスチレンであり、前記第二ポリマーがポリウレタンである、請求項1又は2に記載のコンポジットの製造方法。
- [請求項4] 前記第一ポリマー及び前記第二ポリマーの少なくとも一方を溶液又は分散液として前記第一ポリマーに前記第二ポリマーを投入するとき、前記第一ポリマーに前記第二ポリマーが分散したコンポジットを得た後、該コンポジットを乾燥させて、前記溶液又は分散液中の溶媒又は分散媒を除去する請求項1乃至3いずれか一項に記載のコンポジットの製造方法。
- [請求項5] 前記第一ポリマーの溶液と、前記第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液との間に電圧を印加した状態で、前記第一ポリマーの溶液に前記第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液を投入したとき、前記第一ポリマーの溶液に用いられる溶媒は、前記第二ポリマーに対する溶解性が前記第一ポリマーに対する溶解性に比較して相対的に低い、請求項1乃至4いずれか1項に記載のコンポジットの製造方法。
- [請求項6] 前記第二ポリマーの溶融物、溶液又は分散液を連続して滴下することにより、前記第一ポリマーに前記第二ポリマーの繊維を分散させて、前記コンポジットを得る、請求項1乃至5いずれか1項に記載のコ

ンポジットの製造方法。

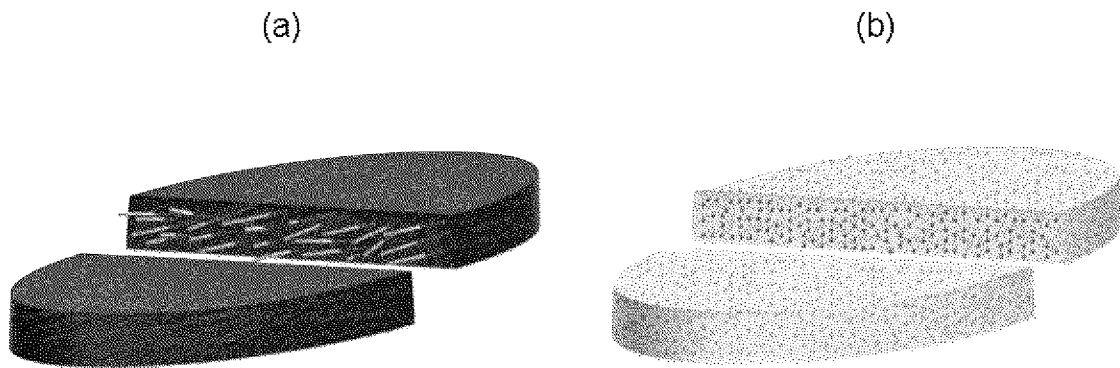
[請求項7] 請求項1乃至6いずれか1項に記載のコンポジットの製造方法により得られる、コンポジット。

[請求項8] 第一ポリマーに、直径 $1 \times 10^1 \sim 5 \times 10^5 \text{ nm}$ 、長さ $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^2 \text{ cm}$ の繊維状の第二ポリマーが分散した、請求項7記載のコンポジット。

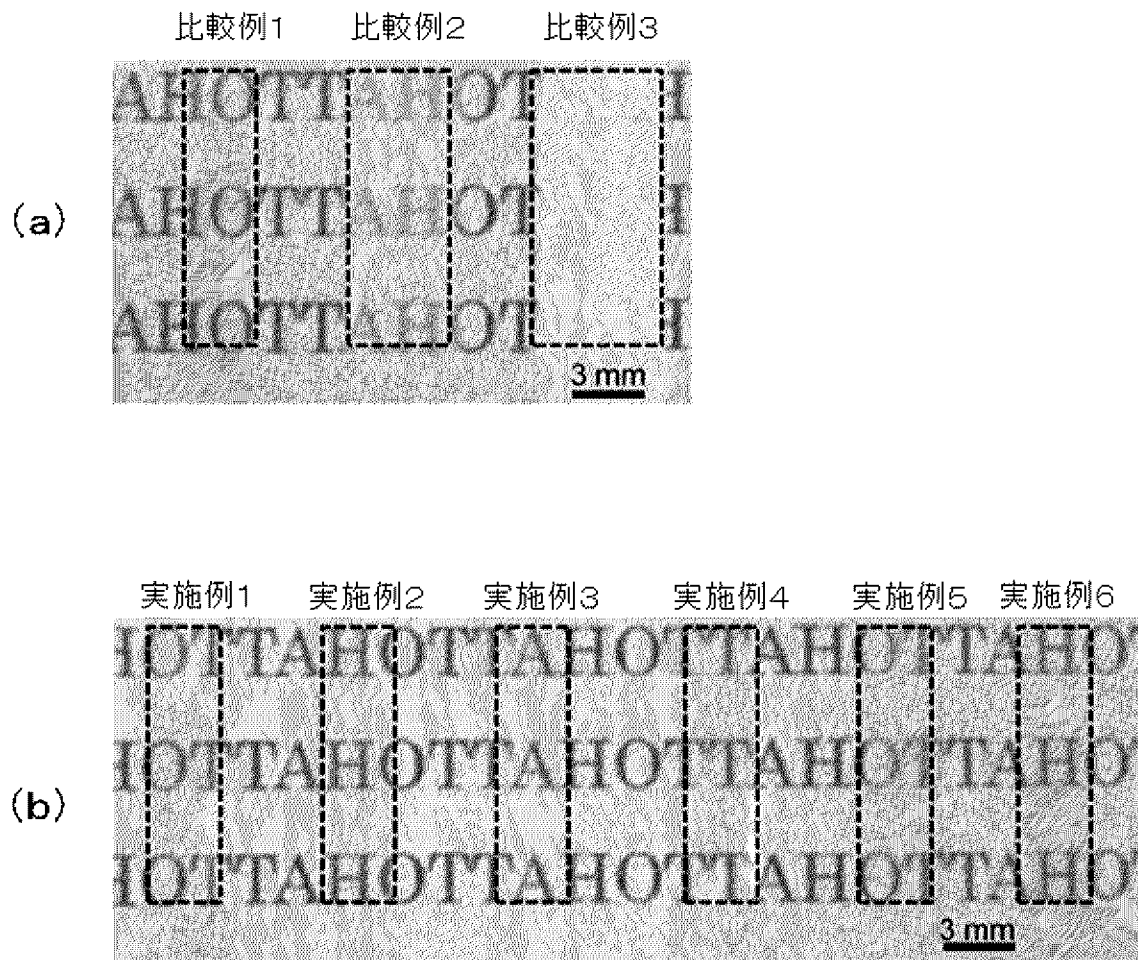
[図1]



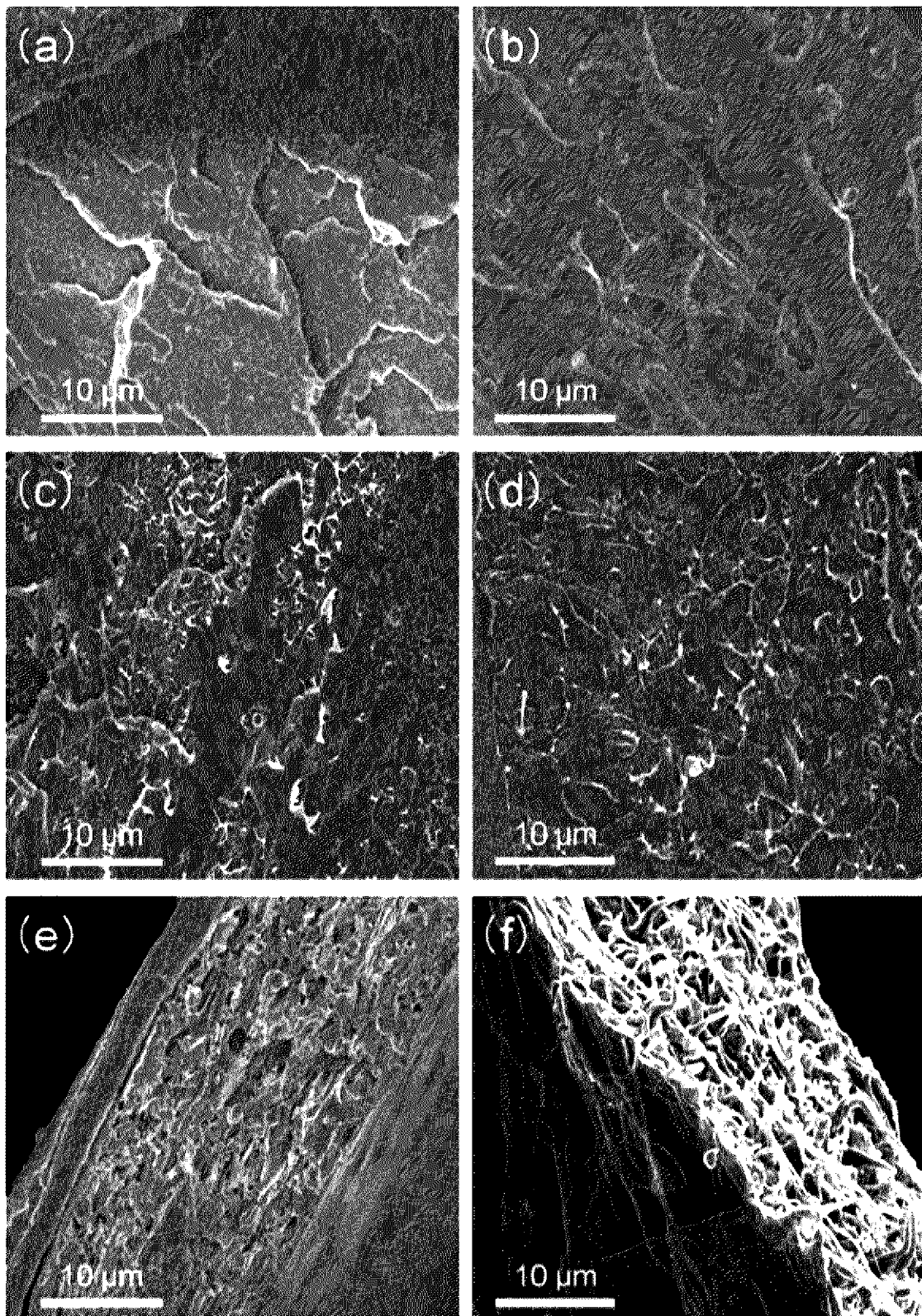
[図2]



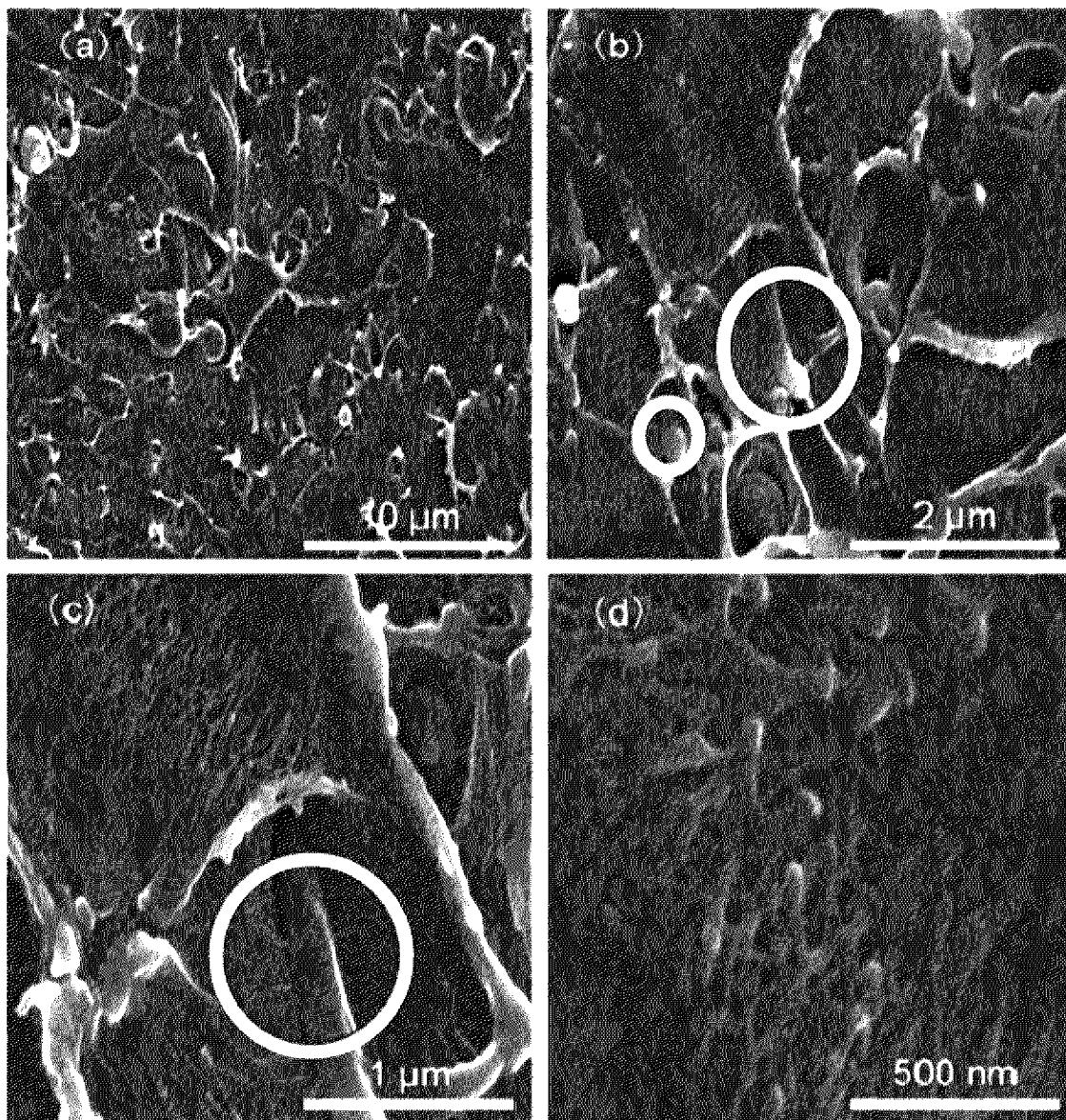
[図3]



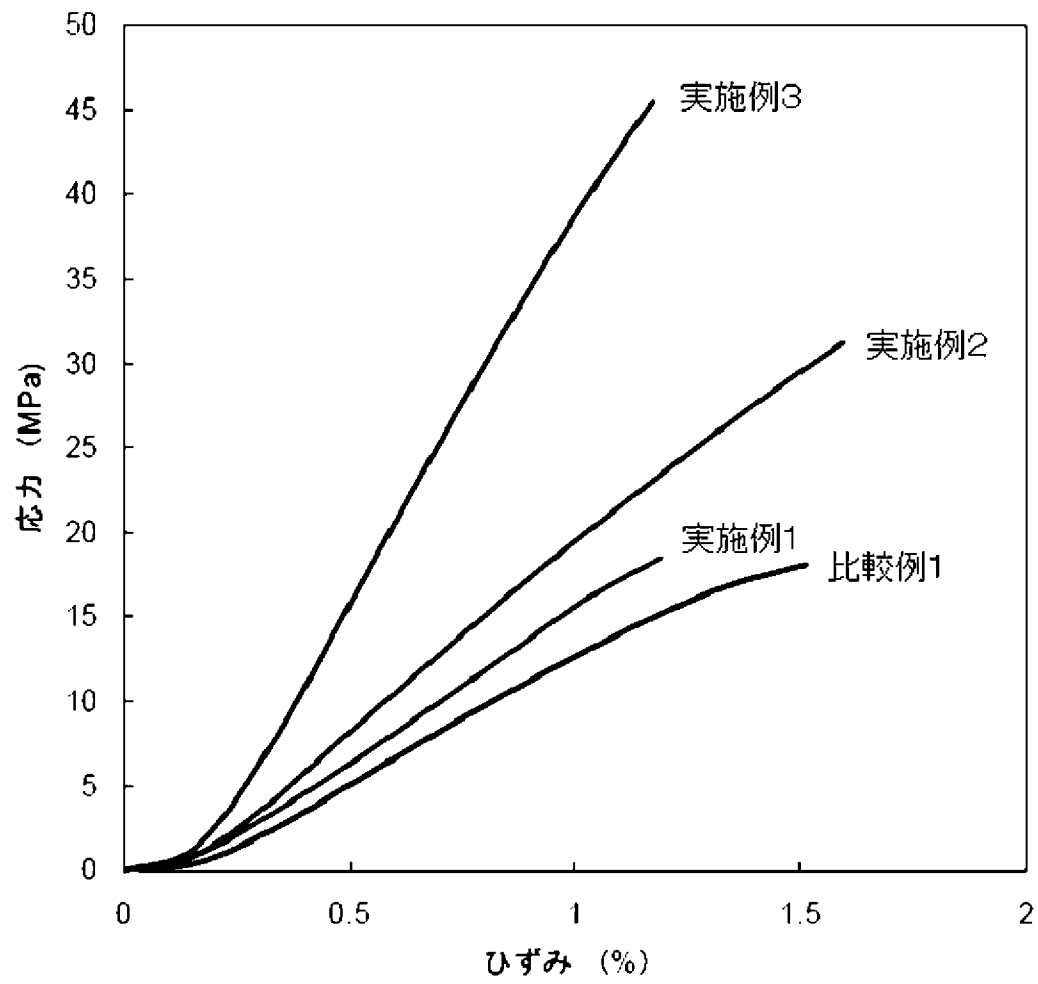
[図4]



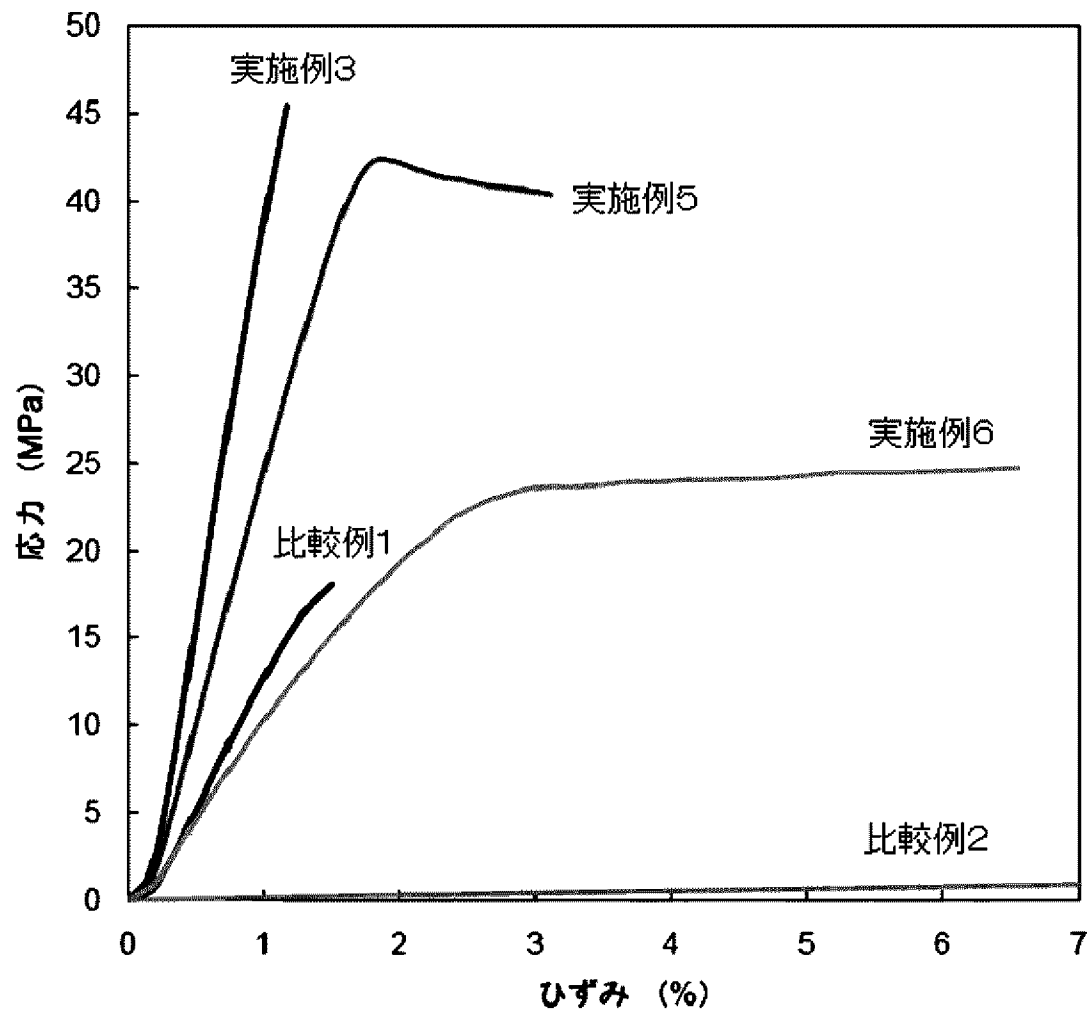
[図5]



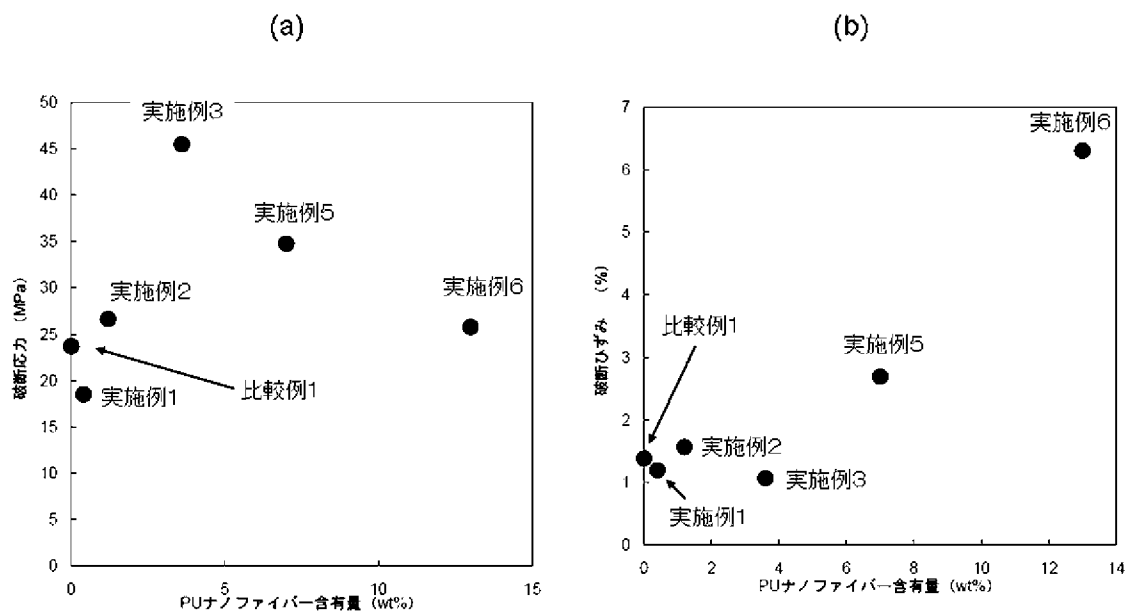
[図6]



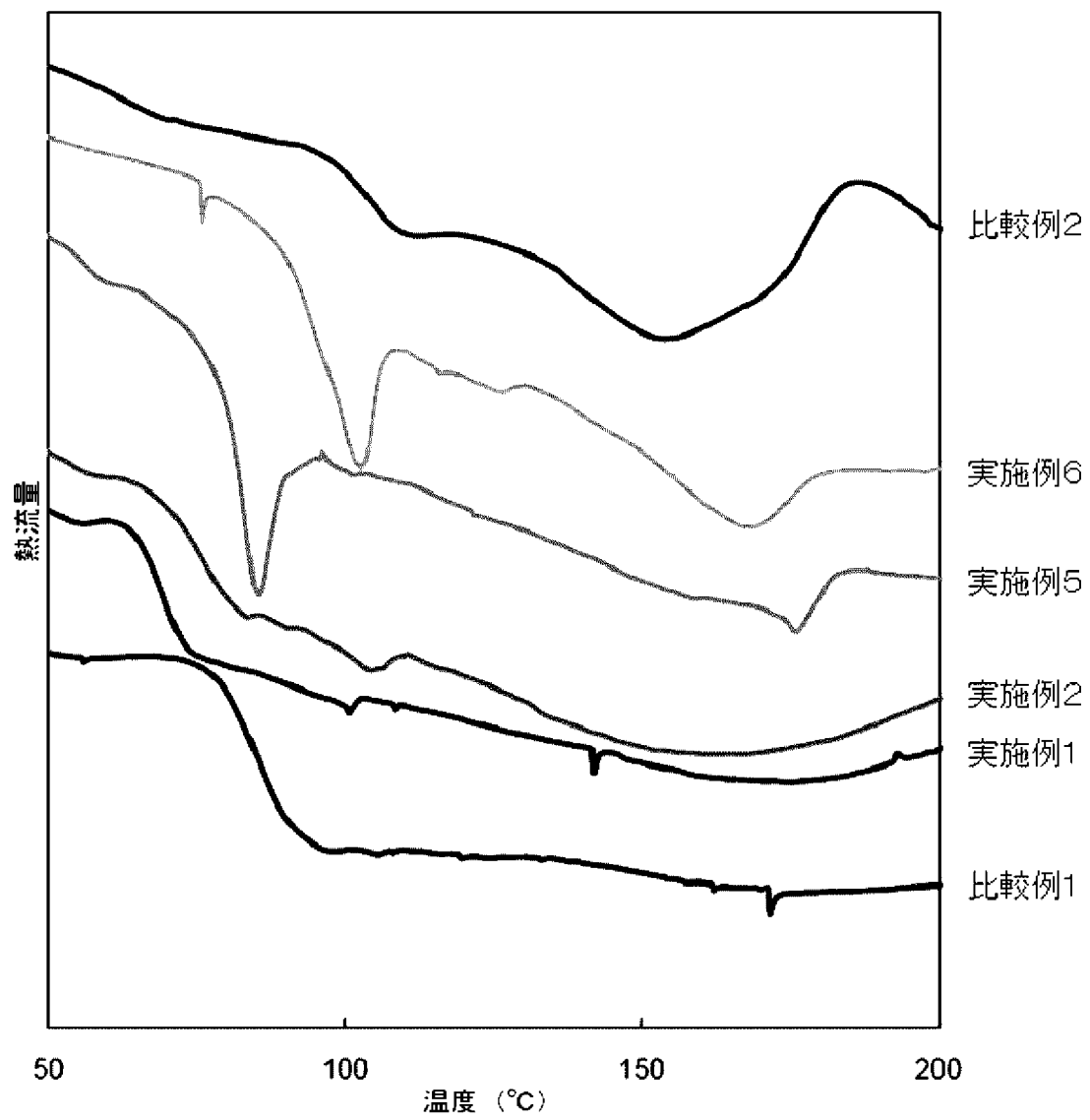
[図7]



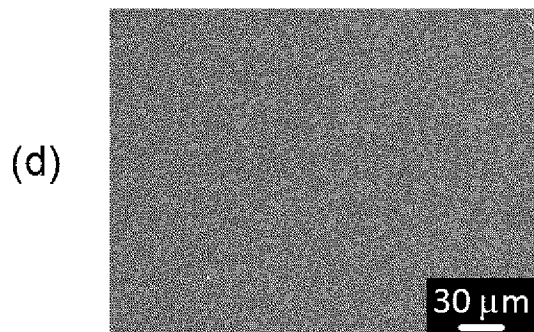
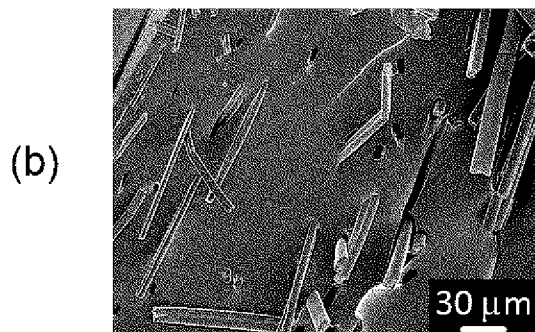
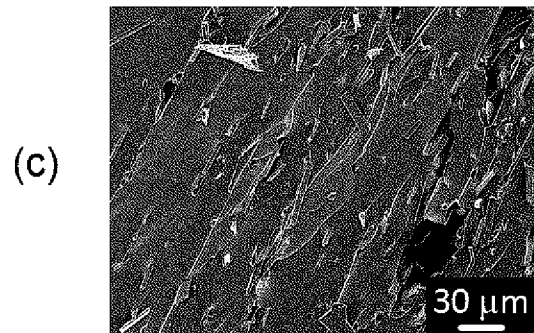
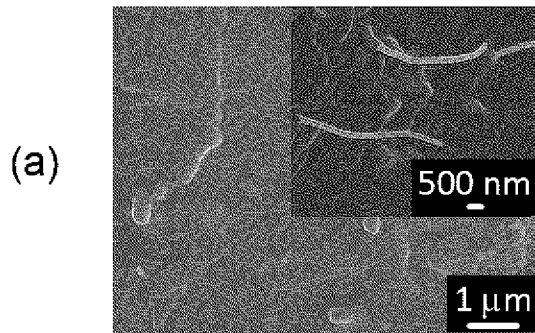
[図8]



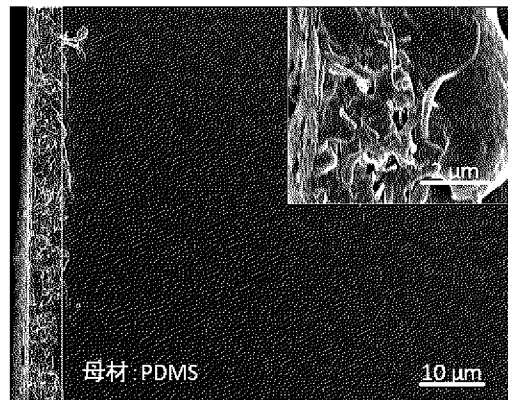
[図9]



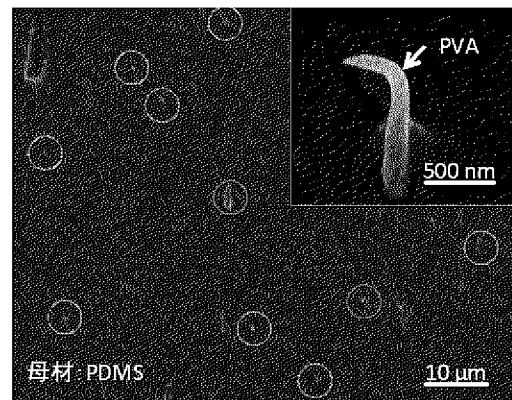
[図10]



[図11]

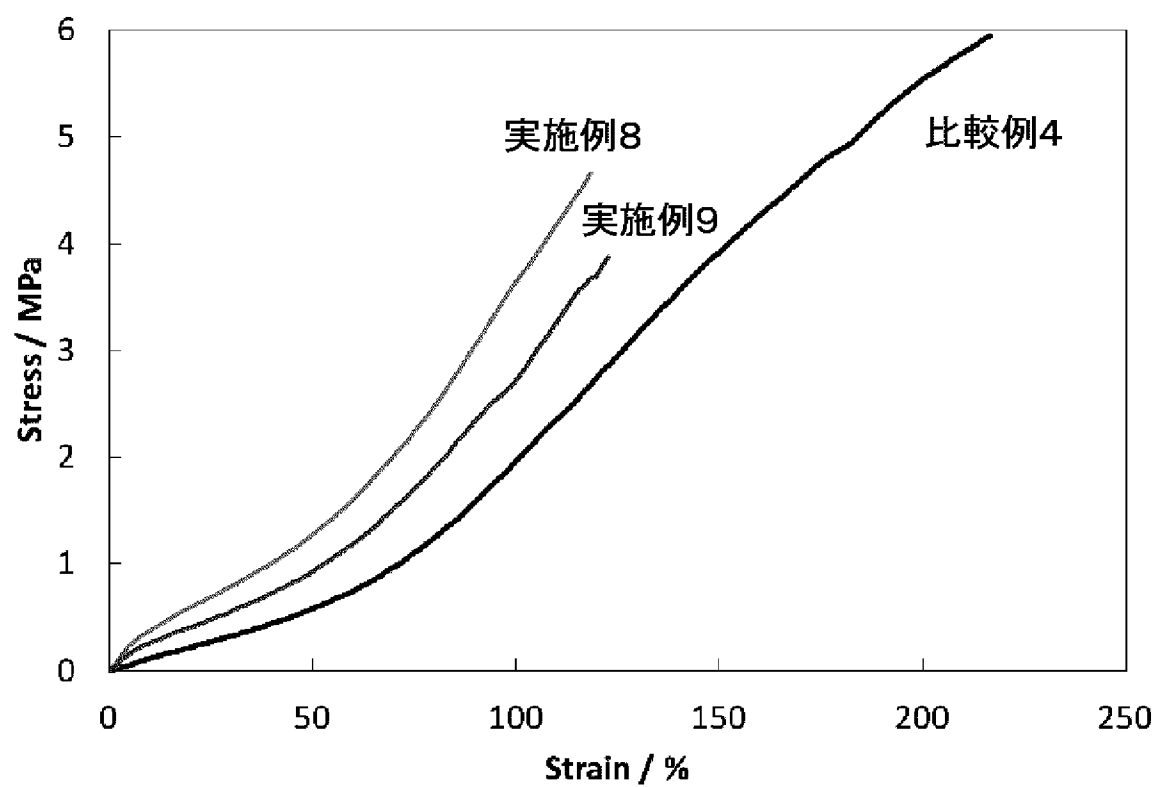


(a)

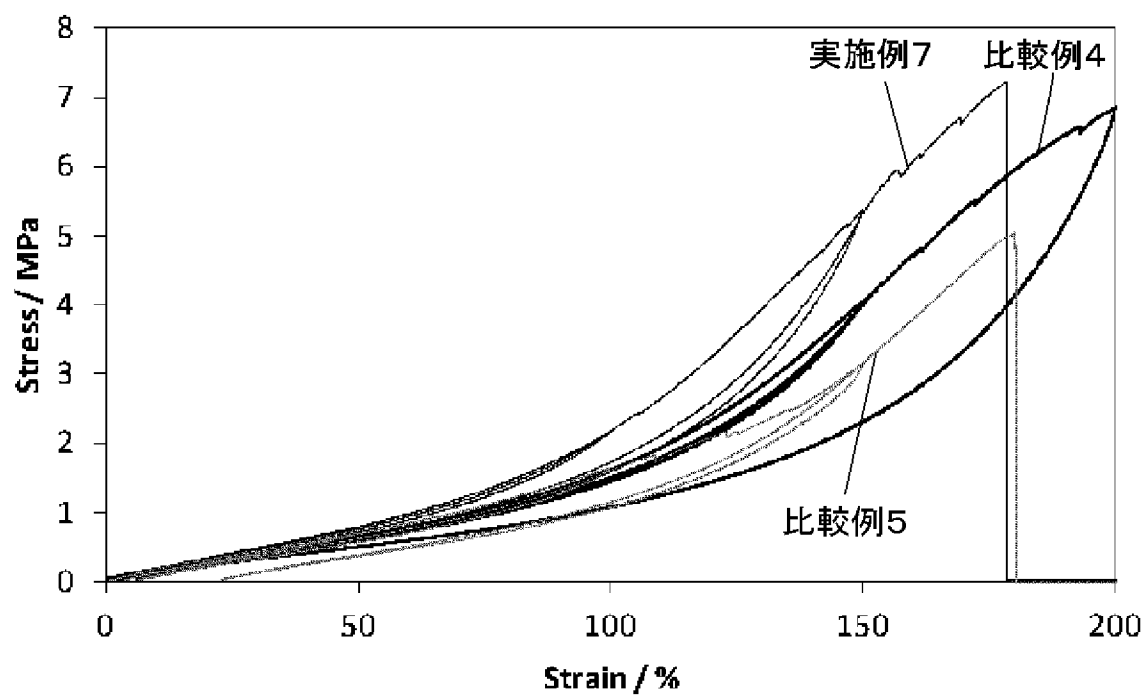


(b)

[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/000659

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J3/20(2006.01)i, C08L25/06(2006.01)i, C08L75/04(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

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)

C08J3/20, C08L25/06, C08L75/04, C08L101/00

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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 A	JP 2002-187953 A (Seiji KAGAWA), 05 July 2002 (05.07.2002), paragraphs [0006] to [0009], [0042] to [0044], [0085] to [0131] & US 2002/0045682 A1 & US 2004/0082688 A1 & EP 1192980 A1 & DE 60110176 D & DE 60110176 T & KR 10-2002-0025780 A & CN 1357405 A & CA 2357915 A1	1, 3, 4, 7 2, 5, 6, 8
A	JP 2007-302718 A (Osaka University), 22 November 2007 (22.11.2007), paragraphs [0057] to [0072] (Family: none)	1-8

☒ 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
30 March, 2012 (30.03.12)Date of mailing of the international search report
10 April, 2012 (10.04.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/000659

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-106385 A (Toray Industries, Inc.), 13 May 2010 (13.05.2010), claims; paragraphs [0037] to [0045] (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08J3/20(2006.01)i, C08L25/06(2006.01)i, C08L75/04(2006.01)i, C08L101/00(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 (I P C))

Int.Cl. C08J3/20, C08L25/06, C08L75/04, C08L101/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
X A	JP 2002-187953 A (加川 清二) 2002.07.05, [0006]-[0009], [0042]-[0044], [0085]-[0131] & US 2002/0045682 A1 & US 2004/0082688 A1 & EP 1192980 A1 & DE 60110176 D & DE 60110176 T & KR 10-2002-0025780 A & CN 1357405 A & CA 2357915 A1	1, 3, 4, 7 2, 5, 6, 8
A	JP 2007-302718 A (国立大学法人大阪大学) 2007.11.22, [0057]-[0072] (ファミリーなし)	1-8

☒ 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

3 0 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

橋本 憲一郎

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 0 3 1

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
A	JP 2010-106385 A (東レ株式会社) 2010.05.13, 特許請求の範囲, [0037]-[0045] (ファミリーなし)	1-8