

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-514674

(P2012-514674A)

(43) 公表日 平成24年6月28日(2012.6.28)

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
**C08J 5/18 (2006.01)** C08J 5/18 CES 4F071

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2011-544856 (P2011-544856)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成22年1月6日 (2010.1.6)</p> <p>(85) 翻訳文提出日 平成23年8月23日 (2011.8.23)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/EP2010/050065</p> <p>(87) 国際公開番号 W02010/079174</p> <p>(87) 国際公開日 平成22年7月15日 (2010.7.15)</p> <p>(31) 優先権主張番号 09150304.5</p> <p>(32) 優先日 平成21年1月9日 (2009.1.9)</p> <p>(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)</p>	<p>(71) 出願人 501469803                  テイジン・アラミド・ビー・ブイ、                  オランダ国 エヌエル-6824 ビーエム                  アーンヘム、フェルベルヴェク 76</p> <p>(74) 代理人 100080609                  弁理士 大島 正孝</p> <p>(74) 代理人 100109287                  弁理士 白石 泰三</p> <p>(74) 代理人 100122404                  弁理士 勝又 秀夫</p> <p>(72) 発明者                  ヨリス・エーム ファン デル                  オランダ国 エヌエル-6824 ベーベ                  ー アーンヘム、フォスディーク 24</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエチレンフィルムおよびその製造法

(57) 【要約】

本発明は、フィルム面の第1方向の強度と、第1方向に直角のフィルム面の第2方向の強度との間の比が0.1~10:1の範囲、フィルム面の少なくとも一方向の強度が少なくとも0.2GPaであるポリエチレンフィルムに関する。このポリエチレンは少なくとも500,000g/molの重量平均分子量と最大で6のMw/Mn比を有する。本発明は、さらにそのようなフィルムを製造する方法にも関する。この方法において、少なくとも500,000g/molの重量平均分子量、最大1.4MPaの160で溶解直後に求められた弾性剪断モジュラス、および最大6のMw/Mn比を持つ出発UHMWPEポリマーが無溶媒圧縮工程と、延伸工程中いかなる点においても中間ポリマーフィルムの温度がその融点よりも高い値にまで上昇することがない当該延伸工程とに付され、その際延伸工程において中間ポリマーフィルムに第1方向と第1方向に直通である第2方向に力が加えられる。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

フィルム面内の第 1 方向の強度と第 1 方向に対し直角の、フィルム面内の第 2 方向の強度との間の比が  $0.1 \sim 10 : 1$  の範囲にあり、フィルム面内の少なくとも一方向の強度が少なくとも  $0.2 \text{ GPa}$  であり、ポリエチレンが少なくとも  $500,000 \text{ g/mol}$  の重量平均分子量と最大 6 の  $M_w / M_n$  比を有する、ポリエチレンフィルム。

## 【請求項 2】

フィルム面内の第 1 方向の強度と第 1 方向に直角の、フィルム面内の方向の強度が  $0.2 \sim 5 : 1$  の範囲、より特に  $0.5 \sim 2 : 1$  の範囲、さらにより特に  $0.7 \sim 1.4 : 1$  の範囲にある、請求項 1 によるポリエチレンフィルム。

10

## 【請求項 3】

第 1 方向の強度が少なくとも  $0.2 \text{ GPa}$ 、少なくとも  $0.3 \text{ GPa}$ 、少なくとも  $0.4 \text{ GPa}$ 、少なくとも  $0.5 \text{ GPa}$ 、少なくとも  $0.6 \text{ GPa}$ 、少なくとも  $0.7 \text{ GPa}$  または少なくとも  $1 \text{ GPa}$  であり、一方、第 1 方向に直角の、フィルム面内の方向の強度が少なくとも  $0.2 \text{ GPa}$  である、先行する請求項のいずれか 1 項によるポリエチレンフィルム。

## 【請求項 4】

フィルム面内の少なくとも一方向のフィルム強度が少なくとも  $0.2 \text{ GPa}$ 、少なくとも  $0.3 \text{ GPa}$ 、少なくとも  $0.4 \text{ GPa}$ 、少なくとも  $0.5 \text{ GPa}$ 、少なくとも  $0.6 \text{ GPa}$ 、特に少なくとも  $0.7 \text{ GPa}$  または少なくとも  $1 \text{ GPa}$  である、先行する請求項のいずれか一項によるポリエチレンフィルム。

20

## 【請求項 5】

本発明のポリエチレンフィルムのポリマーの重量平均分子量 ( $M_w$ ) が  $1 \times 10^6 \text{ g/mol}$  と  $1 \times 10^8 \text{ g/mol}$  の間にある先行する請求項のいずれか一項によるポリエチレンフィルム。

## 【請求項 6】

ポリエチレンが最大 4、特に最大 3、さらにより特に最大 2 の  $M_w / M_n$  比を有する先行する請求項のいずれか一項によるポリエチレンフィルム。

## 【請求項 7】

最大 15 ミクロン、特に最大 10 ミクロン、より特に最大 7 ミクロン、特にさらにより特に最大 4 ミクロンの厚みを持つ先行する請求項のいずれか一項によるポリエチレンフィルム。

30

## 【請求項 8】

少なくとも 2 の一平面配向係数 を持つ先行する請求項のいずれか一項によるポリエチレンフィルム。

## 【請求項 9】

少なくとも  $500,000 \text{ g/mol}$  の重量平均分子量、最大  $1.4 \text{ MPa}$  の  $160^\circ$  で熔融した直後に求められた弾性剪断モジュラスおよび最大 6 の  $M_w / M_n$  比を備えた出発 UHMWPE ポリマーを無溶媒圧縮工程、および延伸工程中のいずれの点でも中間ポリマーフィルムの温度がその融点よりも高い値にまで上昇することがない条件下の当該延伸工程とに付し、ここで延伸工程では中間ポリマーフィルムに、第 1 方向および第 1 方向に直角である第 2 方向で、力が加えられる、ことからなる UHMWPE フィルムの製造法。

40

## 【請求項 10】

延伸工程において、中間ポリマーフィルムに、機械軸方向である第 1 方向で力が加えられ且つ機械軸方向に直角な方向に力が加えられる、請求項 9 による方法。

## 【請求項 11】

延伸工程が少なくとも 2 つの延伸工程を包含する、請求項 9 または 10 による方法。

## 【請求項 12】

延伸工程において、中間ポリマーフィルムは全ての延伸工程中に第 1 方向の力を加えられ且つ少なくとも 1 つの延伸工程中に第 2 方向の力を加えられる、請求項 11 による方法

50

。

## 【請求項 13】

圧縮された母材シートの断面積をこの母材シートから製造された延伸フィルムの断面積で除したものと定義される、全延伸比が、少なくとも40、特に少なくとも60、より特に少なくとも80、さらにより特に少なくとも100、さらにより特に少なくとも120、特に少なくとも140、より特に少なくとも160で適用される、請求項9～12のいずれかによる方法。

## 【請求項 14】

第1方向で適用される延伸比と、フィルム面で第1方向に直角の第2方向で適用される延伸比との間の比が0.1～10:1の範囲、特に0.2～5:1の範囲、さらに特に0.5～2:1の範囲、さらにより特に0.7～1.4:1の範囲にある、請求項9～13のいずれかによる方法。

10

## 【請求項 15】

請求項1～7のいずれかによるポリエチレンフィルムまたは請求項8～14のいずれかの方法により製造されたフィルムの膜、包装または弾道用途への使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

20

本発明は、特定の性質を備えたポリエチレンフィルム、およびそのようなフィルムを特定のポリエチレン出発材料から製造する特定の方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

特許文献1は、ポリオレフィンの第1溶媒中の溶液をキャストし、次いで冷却し、溶媒の除去とUHMWPEの結晶化そしてフィルムの延伸することによって製造されるポリエチレンフィルムを記載している。このようにして得られたフィルムの欠点は、フィルムの性質に悪い影響を与える残存溶媒をある程度の量で常に含有していることである。一般に、ゲル-キャストフィルムの溶液中に存在する溶媒の量は少なくとも100ppmである。さらに、溶媒の回収は非常に非経済的である。

30

特許文献2は、400,000超、特に500,000と10,000,000の間のMw、低いからみ合い密度および10未満、好ましくは5未満のMw/Mnを持つポリオレフィンを、ポリマーの融点よりも低い温度で、加工助剤を用いて加工する方法を記載している。ポリオレフィンは、最初に加工助剤の存在下に圧縮され、次いで固相加工に付される。この引用文献に記載された加工助剤はポリマー溶剤である。実施例では17重量%のデカリンが用いられている。二軸延伸が一般的に記述されているがこの出願は一軸延伸フィルムに焦点を当てている。

フィルム面の一方向を超える方向に高い強度を備えた、特にこれが低い面積重量と一緒にあり得る場合、無溶剤ポリエチレンフィルムに対する当該技術分野における要求が存在する。そのようなフィルムが用いられる用途は、例えばガス分離用途あるいは他の用途の膜を包含し、太陽用途においては例えば太陽電池の担体ホイルとして、包装の如き他の用途、弾道用途等における膜を包含する。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献1】米国特許第5503791号明細書

【特許文献2】欧州特許第292074号明細書

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

50

本発明はこの要求を満たすフィルムを提供する。本発明のフィルムの他の利点は以下の詳細な説明から明らかとなる。

本発明は、上記要求を満たすフィルムを製造する方法を、同様に提供する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明はフィルム面の第1方向の強度と第1方向に直角なフィルム面の第2方向との間の比が0.1~10:1であり、フィルム面の少なくとも一方向の強度が少なくとも0.2 GPaであるポリエチレンフィルムに関する。ここで、ポリエチレンは少なくとも500,000 g/molの重量平均分子量および最大6のMw/Mn比を有する。

【発明を実施するための形態】

【0006】

本発明のポリマーフィルムは0.05重量%未満、特に0.025重量%未満、さらに特に0.01重量%未満のポリマー溶剤含量を有する。

本発明のフィルムはフィルム面の第1方向の強度と第1方向に直角なフィルム面の第2方向の強度間の比が0.1~10:1である。これは、フィルムが制限された度合の異方性を持つことを本質的に意味している。第1方向における強度は、第1方向に直角なフィルム面の第2方向の強度の10倍から1/10倍である。本発明の一実施態様において、異方性の度合はさらに減少される。この実施態様において、フィルム面の第1方向の強度と第1方向に直角なフィルム面の第2方向の強度間の比は、同様に異方性比としても表示され、0.2~5:1の範囲、より特に好ましくは0.5~2:1の範囲、より一層特に好ましくは0.7~1.4:1の範囲にある。

本発明のフィルムは高強度フィルムである。フィルム面の少なくとも一方向の強度は少なくとも0.2 GPaである。フィルム面の第1方向のフィルム強度は少なくとも0.3 GPa、少なくとも0.4 GPa、少なくとも0.5 GPa、少なくとも0.6 GPa、少なくとも0.7 GPaあるいは少なくとも1 GPaでありうる。一方向のフィルム強度はフィルムの異方性比に依存する。異方性比が1:1に近づくほど、第1方向のフィルム強度は低くなるが、これは第2方向の強度によって相殺される。この文脈におけるフィルム強度はASTM D882-00により求められる、引張強度である。

【0007】

本発明の一実施態様において、フィルム面の第1方向のフィルム強度と第1方向に直角なフィルム面の第2方向の強度とは、両方とも、少なくとも0.2 GPaである。特に、一方向における強度は少なくとも0.3 GPa、少なくとも0.4 GPa、少なくとも0.5 GPa、少なくとも0.6 GPaまたは少なくとも1 GPaであり、一方、第1方向に直角なフィルム面の方向の強度は少なくとも0.2 GPaである。

本発明の一実施態様において、フィルム面の第1方向のフィルム強度と第1方向に直角なフィルム面の方向の強度は、両方とも少なくとも0.2 GPa、特に少なくとも0.5 GPa、少なくとも0.4 GPa、少なくとも0.5 GPa、少なくとも0.6 GPa、少なくとも0.7 GPaまたは少なくとも1 GPaである。

特定の性質特に特定の分子量と特定の分子量分布とを備えたポリエチレンの選択は上記した望ましい強度特性を備えたフィルムを得るために必要であることが明らかにされた。

本発明で用いられるポリエチレンは少なくとも500,000 g/molの重量平均分子量と最大6のMw/Mn比を有する。

【0008】

本発明のポリエチレンフィルムのポリマーの重量平均分子量(Mw)は少なくとも500,000 g/molであり、特に $1 \times 10^6$  g/molと $1 \times 10^8$  g/molの間にある。ポリマーの分子量分布および分子量平均値(Mw、Mn、Mz)は、1, 2, 4-トリクロロベンゼン(TCB)を溶剤として用いて160の温度で、ASTM D6474-99に従って求められる。高温試料調製装置(PL-SP260)を含む適当なクロマトグラフ装置(ポリマーラボラトリー社のPL-GPC220)が用いられる。このシステムは分子量範囲 $5 \times 10^3 \sim 8 \times 10^6$  g/molにある16個のポリスチレン標準品(M

10

20

30

40

50

$w / M n < 1 . 1$  ) を用いて較正されている。

【 0 0 0 9 】

分子量分布は溶融レオメトリーを用いて求めることもできる。測定に先立ち、イルガノックス 1 0 1 0 の如き抗酸化剤 0 . 5 重量%が熱酸化分解を防止するために、ポリエチレン試料に加えられ、先ず、5 0 、 2 0 0 パールで焼結される。焼結ポリエチレンから得られた直径 8 mm、厚み 1 mm のディスクが窒素雰囲気下レオメーター中で、平衡溶融温度を遥かに超えるまで速やかに ( ~ 3 0 / 分 ) 加熱される。例えば、ディスクは 1 8 0 で 2 時間またはそれ以上保持される。試料とレオメーターディスクとの間の滑りはオッシロスコープの助けを借りてチェックされる。動の実験中、レオメーターからの 2 つのアウトプット信号すなわち正弦波歪に対応する 1 つの信号と、得られる応力応答に対応するもう 1 つの信号がオッシロスコープによって連続してモニターされる。完全な正弦波応力応答は低い値の歪で達成され、試料とディスクの間に滑りがないことを示している。

10

【 0 0 1 0 】

レオメトリーは、T A インストルメンツ社のレオメトリックス RMS 8 0 0 ( R h o m e t r i c s R M S 8 0 0 ) の如きプレート・プレートレオメーターを用いて実施される。ミードアルゴリズム ( M e a d a l g o r i t h m ) を用いている、T A インストルメンツ社により提供されるオーケストラーターソフトウェア ( O r c h e s t r a t o r S o f t w a r e ) がポリマー溶融物について求められたモジュラス対周波数データからモル質量とモル質量分布を求めるために用いられる。データは 1 6 0 ~ 2 2 0 の間の等温条件下で得られる。0 . 0 0 1 ~ 1 0 0 r a d / s 間の角周波数域および 0 . 5 ~ 2 % 間の線状粘弾性域の一定歪が良好な合致を得るために、選択される。時間・温度重ね合せが 1 9 0 の参照温度で適用される。0 . 0 0 1 よりも低いモジュラスを求めるために、周波数 ( r a d / s ) 応力緩和実験が実施される。この応力緩和実験において、固定された温度におけるポリマー溶融物に対する単一の一時的変形 ( ステップ歪 ) が試料に適用され且つ維持されそして応力の時間依存衰退が記録される。

20

【 0 0 1 1 】

本発明のフィルム中に存在するポリエチレンの分子量分布は比較的狭い。これは最大 6 の  $M w$  ( 重量平均分子量 ) /  $M n$  ( 数平均分子量 ) 比によって表わされる。  $M w / M n$  比は、最大 4、さらに最大 3、特に最大 2 であることが好ましい。

本発明のフィルムは、一般に、0 . 1 ~ 1 0 0 ミクロンの厚みを有する。本発明の特徴は良好な性質を備えた薄いフィルムを提供することである。それ故、本発明の一実施態様において、フィルムは最大でも 3 5 ミクロンの厚みを有し、特に最大でも 3 0 ミクロンが予想される。一つの実施態様において、フィルム厚みは最大で 1 5 ミクロン、特に最大で 1 0 ミクロン、さらに特に最大で 7 ミクロン、よりさらに特に最大で 4 ミクロンである。最大で 3 ミクロン、さらに最大で 2 ミクロンまたは最大で 1 ミクロンのより薄いフィルムも予想される。

30

【 0 0 1 2 】

一実施態様において、本発明のポリエチレンフィルムは、一平面配向係数 についての特定の値によって特徴づけられる。一平面配向係数 は反射幾何学で求められる、フィルム試料の X - 線回折 ( X R D ) 像の 2 0 0 と 1 1 0 ピーク面積間の比として定義される。一実施態様において、ポリエチレンフィルムは少なくとも 2 の一平面配向係数 の値を有する。

40

一平面配向係数 の背景は次のとおりである。広角 X - 線散乱 ( W A X S ) は物質の結晶構造についての情報を与える技術である。この技術は、特に、広角で散乱されたブラッグピークの回折を参照している。ブラッグピークは広範囲構造秩序を与える。W A X S 測定は回折像すなわち回折角  $2 \theta$  ( これは回折されたピークと初期ビーム間の角度である ) の関数としての強度を生み出す。

一平面配向係数はフィルム表面に関して 2 0 0 と 1 1 0 結晶面の配合の度合についての情報を与える。高い一平面配向のために 2 0 0 結晶面はフィルム表面に対して平行に高く配向されている。本発明のフィルムの高引張強度および高破断引張エネルギーが一般に高

50

い一平面配向に伴うことが見出された。ランダムに配向された結晶を持つ試料についての200と110ピーク面積間の比は約0.4である。しかしながら、指数200を持つ、結晶が本発明のフィルム表面に平行に優先的に配向され、比較的高い200/100ピーク面積比を生じ、それ故比較的高い値の一平面配向係数を与える。

#### 【0013】

一平面配向係数の値はX線回折計を用いて求められる。Cu-K放射線(K波長=1.5418)を生成する焦点合せ多層X線光学(ゲーベル鏡)を備えたブルカ-AXS D8回折計が適切である。測定条件:2mm抗散乱スリット、0.2mm検知スリットおよび発電機設定40kV、35mA。フィルム試料は試料保持台上に、例えば両面保持テープを用いて保持される。フィルム試料の好ましい大きさは15mm×15mm(1×w)である。試料を完全に平らに保持し且つ試料台に一直線に並ぶように注意する必要がある。フィルム試料を備えた試料台は、次いで、反射配置で(フィルム法線がゴニオメーターに対し直角で、且つ試料台に対し直角)D8回折計中に配置される。回折像の走査範囲は0.02°(2)のステップサイズおよびステップ当りの測定時間が2秒で5°~40°(2)である。測定中、試料台はフィルムの法線の周囲に1分間に15回転で回転し、そのためそれ以上の試料配列は必要がない。引き続き、強度が回折角2の関数として測定される。200と110反射ピークの面積が標準型合せソフトウェア例えばブルカー-AXSのトパス(Topas)を用いて求められる。200と110反射ピークは単一ピークなので、合せ操作は簡単でありそして適切な合せ操作を選択して実施することは当業者の理解範囲内にある。一平面配向係数は200と110ピーク面積間の比として定義される。この係数は一平面配向の定量的指標である。

10

20

#### 【0014】

高一平面配向係数は、本発明で特定された範囲内のMw/Mn比を持つポリマーが一平面配向係数についての望ましい値を持つフィルムに変換され得るという点で、フィルムのMw/Mn比にも関係している。上記したとおり、一実施態様において、本発明のフィルムは少なくとも2の一平面配向係数を有する。この値は、少なくとも3、さらに特に少なくとも5、少なくとも6、あるいは少なくとも7であることが好ましい。少なくとも10とか少なくとも15のような、より高い値を得ることもできる。この係数についての理論的最大値はピーク110がゼロに等しい場合で無限大であり得る。一平面配向係数の高い値は引張強度と破断エネルギーについての高い値を伴うことがしばしばである。

30

#### 【0015】

一実施態様において、本発明のポリエチレンフィルムは、少なくとも30J/gのフィルム面の少なくとも一方向において、破断引張エネルギーを有する。破断引張エネルギーは50%/分の引張歪速度を用いてASTM D882-00により求められる。応力-歪曲線下単位質量当りのエネルギーを積分することによって、それは計算される。延伸倍率に依存して、少なくとも一方向における破断引張エネルギーが、少なくとも35J/g、特に少なくとも40J/g、さらに特に少なくとも50J/g、よりさらに特に少なくとも70J/g、またはさらに特に少なくとも80J/gであるフィルムが本発明により得られる。

一実施態様において、本発明のポリエチレンフィルムは少なくとも3GPaのフィルム面の少なくとも一方向のモジュラスを持つ。このモジュラスはASTM D882-00により求められる。延伸倍率に依存して少なくとも4GPa、さらに少なくとも5GPaのモジュラスを得ることができる。少なくとも8GPaまたは少なくとも10GPaのモジュラスを得ることも可能である。

40

#### 【0016】

本発明の一実施態様において、フィルムは0.001~10重量%の耐火物粒子を含有する。ここで、この耐火物粒子は300nmより小さい平均粒子径(D50)を有する。特定の大きさを持つ耐火物粒子を特定の量で用いると、その材料の他の性質に実質的に影響せず、フィルムの機械的性質が増大することが判明した。この実施態様において、耐火物粒子は、ポリエチレンと耐火物粒子の合計に基づいて計算されて0.001~10重

50

量%の量で用いられる。粒子の量があまりにも少なすぎると、本発明の効果は得られない。粒子の量があまりにも多すぎても、ポリエチレンの性能がそれ以上改善されず、他方粒子の存在がポリマーの性質に悪影響を及ぼし始める。粒子の量は、特に少なくとも0.01重量%、さらに特に少なくとも0.05重量%である。粒子の量は、特に、最大で5重量%、さらに特に最大で3重量%である。粒子の正確な量は粒子の大きさにも依存する。粒子が比較的小さいときには本発明の効果を得るのにより少ない量の粒子で十分である。

#### 【0017】

この実施態様で用いられる粒子は300nmより小さい平均粒子径(D50)を持つ。粒子径(D50)は、粒子の50%(数で)がD50よりも大きく且つ50%がD50よりも小さい、50番目の百分位数におけるメディアン粒子径として定義される。粒子径分布は動的光散乱により求められる。粒子の性質に応じ、粒子がポリマーマトリックス中に存在する場合、ポリマーマトリックスは、例えばその材料を加熱してポリマーを焼却することによって除去しその後粒子径を求める。粒子径は走査電子顕微鏡あるいは透過電子顕微鏡あるいは当業界で知られた他の適当な方法を経て求めることもできる。適当な方法を選ぶことは当業者の能力の範囲にある。より特に、平均粒子径は、少なくとも1nm、特に少なくとも5nm、さらに少なくとも10nmである。平均粒子径は、最大200nm、特に最大150nm、さらに特に最大100nm、さらに特に最大80nmであり得る。

本発明のこの実施態様で用いられる耐火物粒子は一般に、無機酸化物、無機水酸化物、無機炭酸塩、無機炭化物、無機窒化物、炭素ナノチューブ、クレーの粒子およびこれらの組合せの粒子から選ばれる。一実施態様において、耐火物粒子は、アルミニウム、珪素、チタン、ジルコニウムの粒子およびこれらの組合せの粒子から選ばれる。

#### 【0018】

一実施態様において、ジルコニウム酸化物(ジルコニア)の粒子が本発明で用いられる。転移強化ジルコニウム酸化物が特に好ましい。転移強化ジルコニアは市販品として入手可能であり、ジルコニアが正方相にある微細構造を有している。転移強化ジルコニアが応力の下に置かれると、その材料は、正方相から単斜相に転移する。この相転移は材料の膨張を伴う。それ故、転移強化ジルコニアが応力の下に置かれると、相転移によって起る材料の膨張が材料中に形成されるクラックの生長を止めることになる。さらに、ポリマーマトリックス中にジルコニアが存在することは、衝撃中に生成される応力の非局在化を促進し、セラミックスのもろい性質を妨げることとなる。従って、転移強化ジルコニアは、実質的量のエネルギーを吸収することができ、そして弾道材料にそれが存在すると、衝撃エネルギーを消散させるのに役立つことになる。他の実施態様において、耐火物粒子は、アルカリ類金属の炭酸塩例えば炭酸カルシウムからなる。さらなる実施態様において、耐火物粒子は窒化物または炭化物、特に珪素またはホウ素の窒化物または炭化物からなる。一実施態様において、耐火物粒子はナノチューブ、例えばカーボンナノチューブあるいはホウ窒化物ナノチューブである。

#### 【0019】

本発明は、ポリエチレンフィルムの製造方法にも関する。この方法は、少なくとも500,000g/molの重量平均分子量、最大1.4MPaの160で溶融直後に求められた弾性剪断モジュラスおよび最大6のMw/Mn比を持つ出発UHMWPEポリマーを圧縮工程に付し、そしてこの延伸工程中、中間ポリマーフィルムの温度がその融点よりも高い値まで上昇せしめられる点が無い条件下で延伸工程に付し、ここでこの延伸工程で中間ポリマーフィルムに対し、第1方向および第1方向と直角である第2方向に力が加えられる、ことからなる。

#### 【0020】

本発明の方法の出発材料は高度にからみ合いのないUHMWPEである。これは、重量平均分子量、Mw/Mn比、弾性剪断モジュラスおよび弾性剪断モジュラスがポリマーの最初の溶融で増加したという事実の組合せから理解することができる。出発UHMWPEの分子量とMw/Mn比に関しさらに明確且つ好ましい実施態様について、本発明のフィ

10

20

30

40

50

ルムについて上記したことが参照される。

上記したとおり、出発UHMWPEは、160 で溶融した直後に求められた弾性剪断モジュラス $G^0_N$ が最大1.4MPa、特に最大1.0MPa、さらに特に最大0.9MPa、よりさらに特に最大0.8MPa、よりさらに特に最大0.7MPaである。用語“溶融直後”は、弾性剪断モジュラスがポリマーが溶融されるほど直ぐ、特にポリマーが溶融された後15秒以内に求められることを意味している。このポリマー溶融物について、 $G^0_N$ は典型的には、ポリマーのモル質量に依存して、1、2あるいはそれ以上の時間で、0.6から2.0MPaまで増加する。160 で溶融した直後の弾性剪断モジュラスは本発明で用いられるからみ合いの非常にないUHMWPEの特徴的特性の1つである。

10

#### 【0021】

$G^0_N$ はゴム状平坦域における弾性剪断モジュラスである。それは、からみ合い $M_e$ 同士の平均分子量に関係する。 $M_e$ はからみ合い密度に逆比例する。均一なからみ合い分布を持つ熱力学的安定溶融物において、 $M_e$ は式 $G^0_N = g_N RT / M_e$ により $G^0_N$ が計算される。ここで、 $g_N$ は1に固定された係数であり、 $\rho$ は密度( $g/cm^3$ )であり、 $R$ は気体定数であり、 $T$ は絶対温度(K)である。

低い弾性剪断モジュラスは、からみ合い間のポリマーの長い伸びについて、それ故低いからみ合い度合について示している。からみ合い形成による $G^0_N$ の変化を調査するために採用された方法は刊行物に記載されている方法と同じである(ラストジ、エス、リピッツ、ディ、ペターズ、ジー、グラフ、アール、イエフェン、ワイおよびスピース、エイチ、*Nature Materials*、4(8)、2005年8月1日、635~641およびPhD論文リピッツ、ディーアール、“ポリマーの溶融動力学の制御：新しい溶融状態への道”アインドホーベン工科大学、2007年3月6日付、ISBN978-90-386-0895-2)。

20

#### 【0022】

本発明の方法で用いられるUHMWPEは、少なくとも74%、さらに特に少なくとも80%のDSC結晶化度を有する。フィルムの状態学は示唆走査熱量計(DSC)例えばパーキンエルマーDSC7を用いて特徴づけることができる。すなわち、既知重量(2mg)の試料が10 /分で30 から180 まで加熱され、180 で5分間保持され、次いで10 /分で冷却される。DSC走査の結果は熱流量(mWまたはmJ/s : y軸)対温度(x軸)のグラフとしてプロットされる。結晶化度は走査の加熱部からのデータを用いて測定される。結晶溶融転移についての溶融エンタルピー $H$ (J/g)は、主溶融転移(吸熱)の出発点のすぐ下に決定された温度から溶融が終了していることが観察される点のすぐ上の温度までのグラフの領域を決めることによって計算される。計算された $H$ は、次に、100%結晶性PEについて約140 の溶融温度で求められた理論的溶融エンタルピー( $H_c$  293 J/g)と比較される。DSC結晶化度指数はパーセンテージ100( $H / H_c$ )として表わされる。

30

#### 【0023】

本発明のフィルムおよび本発明の製造方法の中間生成物は、好ましくは上記した如き結晶化度も有している。

40

本発明で出発物質として用いられるポリエチレンは、慣用のUHMWPEの嵩密度よりも有意に低い嵩密度を有する。より特に、本発明で用いられるUHMWPEは0.25g/cm<sup>3</sup>未満、特に0.18g/cm<sup>3</sup>未満、さらに特に0.13g/cm<sup>3</sup>未満の嵩密度を有する。嵩密度はASTM-D1895に従って求められる。この値の正当な近似値は次のようにして得られる。UHMWPE粉末の試料を正確に100mlの測定用ビーカー中に注入する。余分の材料を掻き落した後、ビーカーの内容物の重量が求められ、嵩密度が計算される。

#### 【0024】

本発明で用いられるポリエチレンはエチレンのホモポリマーまたはエチレンとモノマーとのコポリマーであることができる。モノマーは、いずれも一般に炭素数3~20の

50



他の - オレフィンまたは環状オレフィンである。その例としては、プロペン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、シクロヘキセン等である。炭素数20までのジエンの使用も可能である。その例は、ブタジエンあるいは1,4 - ヘキサジエンである。本発明の方法で用いられるエチレンホモポリマーまたはコポリマー中の(非エチレン) - オレフィンの量は最大で10モル%、好ましくは最大で5モル%、より好ましくは最大で1モル%である。(非エチレン) - オレフィンを用いる場合には、それは一般に少なくとも0.001モル%、特に少なくとも0.01モル%、さらに特に少なくとも0.1モル%の量で存在する。出発材料について上記したことは本発明のポリマーフィルムにも適用される。

#### 【0025】

本発明で用いられるための出発ポリマーは、エチレンが場合により上記した如き他のモノマーの存在下で、ポリマーが生成されことを直ちに結晶化するように、ポリマーの結晶化温度よりも低い温度で単一座重合触媒の存在下で重合される重合方法によって製造される。特に、反応条件は重合速度が結晶化速度よりも遅くなるように選ばれる。これらの合成条件は、分子鎖が生成すると直ちに必ず結晶化させ、溶液あるいは溶融物から得られたものと実質的に異なる独自のモルホロジーを導くことになる。触媒の表面で生成された結晶モルホロジーは、ポリマーの結晶化速度と生長速度間の比に大きく依存する。さらに、この特別な場合では結晶化温度でもある合成温度は得られるUHMWPE粉末のモルホロジーに強く影響する。一実施態様において、反応温度は-50と+50との間、よち特に-15と+30との間にある。触媒の種類、ポリマー濃度および反応に影響するその他のパラメーターとともに、適切な反応温度を通常の試行錯誤により決定することが、当業者の技能範囲にあることは良く知られている。

#### 【0026】

高度にからみ合いのないUHMWPEを得るために、重合部位同士が、合成中、重合鎖のからみ合いを避けるために、お互に十分に遠く離れていることが重要である。これは、結晶化媒体中に低濃度で均一に分散される単一座触媒を用いてなすことができる。特に、1ℓ当たり $1 \times 10^{-4}$ モル触媒よりも低い濃度、特に反応媒体1ℓ当たり $1 \times 10^{-5}$ モル触媒未満の濃度が適当である。担持された単一座触媒も使用できるが、生成中ポリマーの実質的からみ合いが防止されるように活性部位同士が十分に遠く離れていることに注意する必要がある。

本発明で用いられる出発UHMWPEを製造する適当な方法は当該技術分野で知られている。WO01/21668およびUS20060142521が参照例として挙げられる。

#### 【0027】

本発明の方法のための出発ポリマーは一般に粒子形態で、例えば粉末の形態であるいは他の適当な粒子形態で準備される。適当な粒子は最大で5000ミクロン、好ましくは最大で2000ミクロン、特に好ましくは最大で1000ミクロンの粒径を有する。粒子は好ましくは少なくとも1ミクロン、より特に好ましくは少なくとも10ミクロンの粒径を有する。

粒子径分布は次のようにしてレーザー回折(PSD、シンパテックキクセル)により求められる。試料が界面活性剤含有水中に分散されそして凝集物やからみ合った物を除去するため30秒間超音波で処理される。試料はレーザービームを通してくみ上げられそして散乱された光が検知される。光回折の量が粒子径の尺度となる。

#### 【0028】

本発明の方法において、圧縮工程はポリマー粒子を単一物例えば母材シートの形態に統合するために実施される。延伸工程はポリマーに配向を与え且つ最終生成物を製造するために実施される。これらの2つの工程は互に直交する方向で実施される。すなわち、三次元の空間において、圧縮工程はy方向に起り、延伸工程はx方向およびy方向に実施される。圧縮工程の部分が延伸工程の部分と組み合わせられることは本発明の範囲に含まれることが注目される。例えば、これらの要素は単一工程で実施され得るし、各工程が圧縮と延

10

20

30

40

50

伸要素の1つまたはそれ以上を実施する異なる複数の工程で、この方法を実施することもできる。例えば、本発明の方法の一実施態様において、この方法はポリマー粉末を圧縮して母材シートを形成する工程、板を巻いて巻き母材シートを形成する工程および巻き母材シートをポリマーフィルムを形成する延伸工程に付す工程からなる。ここで、延伸工程では、中間ポリマーフィルムに第1方向と、第1方向に直角である第2方向とに、力が加えられる。

本発明の方法で加えられる圧縮力は、一般に $10 \sim 10,000 \text{ N/cm}^2$ 、特に $50 \sim 5,000 \text{ N/cm}^2$ 、さらに特に $100 \sim 2,000 \text{ N/cm}^2$ である。圧縮後の材料の密度は一般に $0.8$ と $1 \text{ kg/dm}^3$ の間、特に $0.9$ と $1 \text{ kg/dm}^2$ の間である。

#### 【0029】

本発明の方法において、圧縮と巻き工程は、一般に、ポリマーの非強制融点よりも少なくとも1 低い温度、特にポリマーの非強制融点よりも少なくとも3 低い温度、さらに特にポリマーの非強制融点よりも少なくとも5 °低い温度で実施される。一般に、圧縮工程はポリマーの非強制融点よりも最大で40 低い温度、特にポリマー非強制融点よりも最大で30 低い温度、さらに特に最大で10 低い温度で実施される。

本発明の方法において、延伸工程は一般に工程条件下でポリマーの融点よりも少なくとも1 低い温度、特に工程条件下でポリマーの融点よりも少なくとも3 低い温度、さらにより特に工程条件下でポリマーの融点よりも少なくとも5 低い温度で実施される。当業者は承知しているとおり、ポリマーの融点はそれらが置かれた強制 ( c o n s t r a i n t ) によって変化する。これは工程条件下の融点がケース毎に変化することを意味している。それは、工程中の応力引張が急激に低下する温度として容易に求められる。一般に、延伸工程は工程条件下でポリマーの融点よりも最大で30 低い温度、特に工程条件下でポリマーの融点よりも最大で20 低い温度、さらに特に最大で15 低い温度で実施される。

#### 【0030】

本発明の一実施態様において、延伸工程は少なくとも2つの個々の延伸工程を包含する。ここで、第1延伸工程は第2の、および場合によりさらなる、延伸工程よりも低い温度で実施される。一実施態様において、延伸工程は、少なくとも2つの個々の延伸工程を包含する。さらなる各延伸工程が先行する延伸工程の温度よりも高い温度で実施される。

当業者には明らかであるように、この方法は、個々の工程が例えば特定の温度の個々のホットプレート上に供給されるフィルムの形態において、確認されるような方法で実施される。この方法は連続的仕様で実施することもできる。この場合、フィルムは延伸工程の初期では比較的低温に付されそして延伸工程の最後で比較的高温に付される。両工程間には温度勾配が施されている。この態様は例えば、温度ゾーンを備えたホットプレート上にフィルムを導くことによって実施される。この場合、圧縮装置に最も近いホットプレートの端部におけるゾーンは圧縮装置から最も遠いホットプレートの端部におけるゾーンよりも低い温度を有している。

#### 【0031】

一実施態様において、延伸工程中に付された最も低い温度と延伸工程中に付された最も高い温度との差は少なくとも3 、特に少なくとも7 、さらに特に少なくとも10 である。一般に、延伸工程中に付された最も低い温度を延伸工程中に付された最も高い温度との差は最大で30 、特に最大で25 である。

出発ポリマーの非強制融点は138 と142 の間にあり、当業者は容易に求められる。上記した値を用いて適当な操作温度を計算することができる。非強制融点は、窒素中+30 ~ +180 の温度範囲で、10 /分の昇温速度で、DSC (示唆走査カロリメトリー)により求められる。80 ~ 170 の最も大きい吸熱ピークの極大値がここで融点として評価される。

#### 【0032】

UHMWPEの慣用工程では、ポリマーの融点に非常に近い温度例えばそれから1 ~ 3

10

20

30

40

50

内の温度でその方法を実施することが必要であった。本発明の方法の特定の出発ポリエチレンの選択は、従来技術で可能であったポリマーの融点よりも相当に低い値で操作することを可能とする。これは、より良い方法制御を可能とする比較的大きな温度制御枠を生み出すことになる。

それは、ポリマーの融点よりも低温で実施される方法において中間ポリマーフィルムに第1方向と第1方向に直角である第2方向に力を適用されるような方法で延伸工程が実施されることを可能とする出発UHMWPEの選択でもある。これまで、分子量が500,000g/molを超えるポリエチレンを用いてこのような方法を行うことは不可能であった。

慣用の装置が圧縮工程を実施するのに用いられる。適当な装置は加熱ロール、無端ベルト等を包む。

#### 【0033】

本発明の方法の延伸工程はポリマーフィルムを製造するために用いられる。延伸工程において中間ポリマーフィルムに第1方向と、第1方向に直角である第2方向とに力が加えられる。この両方向ともフィルムの面内にある。本発明の方法の核心は、延伸が単一方向で実施される方法と比較して中間ポリマーフィルムに2方向で力が加えられることである。

本発明の方法が実施される種々の仕様がある。

#### 【0034】

一実施態様において、延伸工程で、機械軸方向である第1方向で中間ポリマーフィルムに力が加えられ、そして機械軸方向に直角方向に力が加えられる。これらの異なる方向の延伸工程は、連続してあるいは同時に実施することができる。この工程は種々のやり方で実施することができる。一実施態様において、機械軸方向に直角方向への力の適用は、機械軸方向に延伸工程が行われている間中間ポリマーフィルムの幅を一定に保持することによって、行われる。この方法は、現存するフィルム形成方法中に比較的容易に統合できる。しかしながら、所望の延伸倍率によっては、所望の制限された異方性度を得ることが常に可能であるわけではない。

もう一つの実施態様においては、それ故機械軸方向に直角方向への力の適用は、機械軸方向に延伸工程が行われている間中間ポリマーフィルムの幅を増加させることによって、行われる。これは、機械軸方向に直角方向に比較的高い延伸倍率の適用を可能とする。

#### 【0035】

本発明の方法は少なくとも2つの延伸工程を包含する。第1方向におけるものと、それに直角のフィルム面中の方向におけるものである。いずれの方向においても、その方法は1つ、2つまたはそれ以上の延伸工程を包むことができる。一実施態様において、延伸工程において、中間ポリマーフィルムは全延伸工程中第1方向の力が付されそして少なくとも1つの延伸工程中第2方向の力が付される。

上記に示したとおり、2方向の延伸は同時にまたは連続して実施することができる。それ故、一実施態様において、少なくとも1つの工程の延伸工程において力は一方向のみに適用される。

#### 【0036】

一実施態様において、延伸方法は、フィルムが長さ方向に延伸され、次いで、例えばテンターを用いて、横方向に延伸される、二軸延伸方法であることができる。そのような二軸延伸は、継続的二軸延伸方法または同時二軸延伸方法のいずれかである。この延伸方法の後、フィルムは、場合によりさらに、長さ方向に、横方向にあるいは両方向に、延伸されうる。

延伸工程は当該技術分野において既知のやり方で実施される。例えば、一方向のみに延伸工程を実施する適当な方法は、第2ロールが第1ロールよりも速く回転する、両方のロールが工程方向に回転している一組のロール上にフィルムを一つまたはそれ以上の工程で導くことを包含する。延伸はホットプレート上であるいは空気循環オープン中で行うことができる。もう一つの方法は、幅出機を用いる延伸である。幅出しでは、箔の幅は幅出機

10

20

30

40

50

を用いて増加される。幅出機は、例えば、布の耳を保持するクリップまたはピンと合致する複数の鎖からなり、幅出機はトラック上を移動して幅を増す。幅出機は当該技術分野で公知である。

本発明の方法で用いられる延伸倍率は広い範囲内で変化する。

【0037】

本発明の一実施態様において、圧縮された母材シートの断面の面積をこの母材シートから製造された延伸フィルムの断面で除したものとして定義される、全延伸倍率は少なくとも40、特に少なくとも60、より特に少なくとも80、さらにより特に少なくとも100、さらにより特に少なくとも120、さらに特に少なくとも140、特に少なくとも160である。

10

【0038】

本発明の方法において、第1方向に付加される延伸倍率および第2方向に付加される延伸倍率は広い範囲内で変化する。一実施態様において、第1方向に付加される延伸倍率と第1方向のフィルム面中で直角の第2方向に付加されるそれとの間の比は0.1~10:1の範囲内にある。これはフィルムが制限された異方性を備えて製造されることを本質的に意味している。本発明の一実施態様において、第1方向の延伸倍率と第1方向にフィルム面内で直角な第2方向のそれとの間の比は0.2~5:1の範囲、さらに特に0.5~2:1の範囲、よりさらに特に0.7~1.4:1の範囲にある。

第1方向とそれに対し直角な方向における上記延伸比の生成物は、最終的延伸比を与える。

20

【0039】

本発明の一実施態様において、上記した耐火物粒子は製造方法中に添加される。この実施態様において、耐火物粒子は超高分子量ポリエチレンを形成するためにエチレンを重合する前または後にポリエチレンに添加される。重合前の添加は、例えば重合に用いられる溶媒中の粒子の分散液を調製することによって、実施される。好適な溶媒は、芳香族または脂肪族炭化水素であり、例えばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンおよびトルエンである。安全のために、私はこの溶媒はポリエチレンの溶媒でないことに注目する。すなわち、50℃より少ない、特に25℃より少ない溶媒中へのポリエチレンの溶解度は無視することができそして合成されたポリマーの物理的特性に影響しない。重合後の添加は、例えばポリマー中に耐火物粒子を混合すること、例えば粒子の溶媒中の分散液をポリマーに噴霧すること、あるいは高エネルギーボールミリングすること、によって、実施することができる。粒子を適用する際に溶媒を用いた場合、溶媒は乾燥によって、例えば減圧下で、除去される。本発明の一実施態様において、耐火物粒子は触媒の担体粒子として役立つ。

30

【0040】

本発明の方法は固相で実施される。本発明のポリマーフィルムは、0.05重量%未満、特に0.025重量%未満、さらに0.01重量%未満のポリマー溶媒含量を有する。同じ範囲が本発明の方法のための出発ポリマーおよび中間生成物にも適用される。

本発明のフィルムは、その2つの寸法が3番目よりも実質的に大きいことで特徴づけられる3次元物体である。特に、2番目に小さい寸法、フィルムの幅と、最も小さい寸法、フィルムの厚みとの間の比は、少なくとも10、特に少なくとも50である。フィルムの長さは、フィルムの幅より少なくとも大きい。

40

【0041】

一実施態様において、フィルムは少なくとも20cm、特に少なくとも50cm、さらに特に少なくとも100cm、さらに少なくとも150cmの幅を有する。最大フィルム幅として、最大500cmの値が一般的値として記載できる。

本発明のポリマーフィルムは、フィルム面の一方より多い方向に高強度を持つポリエチレンフィルムに対する要求がある場合、特にこれが低面積重量と一緒にありうる場合、種々の用途に用いられる。適当な用途は、例えば、膜、例えばガス分離用途あるいは他の用途用の膜、例えば太陽電池の担体箔としての太陽電池用途の、包装として他の用途の、

50

弾道用途等の他の用途の膜を包む。

本発明は、それについてあるいはそれによって何ら限定されない以下の実施例により説明される。

【実施例】

【0042】

2つのポリエチレンポリマー試料が用いられた、ポリマーAは $M_w$ が $8 \times 10^6$  g / モル、 $M_w / M_n$ 比が5である。ポリマーBは $M_w$ が $12 \times 10^6$  g / モル、 $M_w / M_n$ 比が4である。 $M_w$ と $M_n$ は上記したとおり粘度測定により求められる。

ポリエチレン粉末が130 で60分間圧縮されて $10 \times 10 \text{ cm}^2$ の大きさのシートを形成した。圧縮シートの平均厚みは表1に示されている。圧縮シートはX軸とY軸の両方に沿って大きさが2倍に増加するように全方向にロール掛けされた。ロール掛けされたシートの厚みは表1に示されている。

10

【0043】

このように形成された、ロール掛けされたシートの $7 \times 7 \text{ cm}^2$ のサンプルを延伸比2% / 秒で第1延伸工程に付した。X - およびY - 方向の延伸ファクターの目標は表1に示されている。幾つかの試料について第2延伸工程が、1% / 秒で試料6について、2% / 分で他の試料について、実施された。1つの試料について、第3延伸工程が2% / 秒で実施された。全延伸工程が130 の試料温度で行われた。目標とした延伸比は表1に示されている。

下記2つの表は、方法条件および最終フィルムの性質を与えている。表2からわかるとおり、本発明は高い二軸強度を備えた薄いフィルムの製造を可能とするものである。

20

【0044】

【表 1】

表 1

試料番号	ポリマー	圧縮後の平均 シート厚み (ミクロン)	ロール掛け後の平均 シート厚み (ミクロン)	XとYにおける、第1 延伸工程目標比	XとYにおける、第2 延伸工程目標比	XとYにおける、第2 延伸工程目標比
1	B	1270	225			-
2	B	1270	225			-
3	B	1270	225			-
4	B	1270	225			1.5-1.5
5	A	1010	208			-
6	A	1010	208			-

10

20

30

40

【表 2】

表 2

試料番号	全延伸比 (フィルム重量から計算)	機械軸方向と横方向に 沿う延伸比	平均フィルム厚み (ミクロン)	機械軸方向の破断 引張強度 (GPa)	横方向の破断 引張強度 (GPa)
1	47	6.9/6.9	27	0.26	0.27
2	102	10.1/10.1	12	0.41	0.53
3	64	8.0/8.0	20	0.54	0.41
4	148	12.2/12.2	9	0.43	0.35
5	126	11.2/11.2	8	0.36	0.49
6	126	11.2/11.2	8	0.52	0.44

10

20

30

40

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/050065

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C08J5/18 ADD.		
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) C08J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 292 074 A (STAMICARBON [NL]) 23 November 1988 (1988-11-23) examples 1,2	1-7
Y		8, 15
A		9-14
Y	US 2001/053443 A1 (PEREZ MARIO A [US] ET AL) 20 December 2001 (2001-12-20) paragraph [0022] - paragraph [0022]	8
Y	US 6 951 685 B1 (WEEDON GENE C [US] ET AL) 4 October 2005 (2005-10-04) paragraph [0005] - paragraph [0005]	15
Y	WO 97/00766 A1 (DSM NV [NL]; LOO LEONARDUS LAMBERTUS HENRIC [NL]) 9 January 1997 (1997-01-09) claims	15
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 document 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  24 June 2010		Date of mailing of the international search report  02/07/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Devriese, Karel



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2010/050065

D(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 627 719 A1 (FMS ENTPR MIGUN LTD [IL]) 22 February 2006 (2006-02-22) claims	15
Y,P	WO 2009/007045 A1 (TEIJIN ARAMID BV [NL]; DE WEIJER ANTON PETER [NL]; VAN DE HEE HENDRIK) 15 January 2009 (2009-01-15) claims	15

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP2010/050065**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:

see additional sheet

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 an 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.

International Application No. PCT/EP2010 /050065

**FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210**

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-7

film with anisotropy ratio  
---

2. claim: 8

film with orientation parameter  
---

3. claim: 15

use in membranes, packaging or ballistic applications  
---

4. claims: 9-14

process with solvent-free compacting process  
---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/050065

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0292074	A	23-11-1988	AU 601844 B2 20-09-1990
			AU 1647688 A 24-11-1988
			BR 8802486 A 20-12-1988
			CA 1325093 C 14-12-1993
			DE 3875377 D1 26-11-1992
			DE 3875377 T2 13-05-1993
			IN 171514 A1 31-10-1992
			JP 2740187 B2 15-04-1998
			JP 63308049 A 15-12-1988
			NL 8701219 A 16-12-1988
			US 5004778 A 02-04-1991
ZA 8803615 A 25-01-1989			
US 2001053443	A1	20-12-2001	US 2001031594 A1 18-10-2001
US 6951685	B1	04-10-2005	US 7470459 B1 30-12-2008
WO 9700766	A1	09-01-1997	DE 69623475 D1 10-10-2002
			DE 69623475 T2 30-04-2003
			EP 0833742 A1 08-04-1998
			IL 122648 A 20-05-2001
			NL 1000598 C2 23-12-1996
			US 6183834 B1 06-02-2001
EP 1627719	A1	22-02-2006	CA 2515868 A1 16-02-2006
WO 2009007045	A1	15-01-2009	AU 2008274596 A1 15-01-2009
			CA 2693417 A1 15-01-2009
			EP 2014445 A1 14-01-2009
			EP 2178689 A1 28-04-2010
			KR 20100036360 A 07-04-2010
			US 2010144224 A1 10-06-2010

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, 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

(72)発明者 ヨハネス・ボス

オランダ国 エヌエル - 7 3 2 3 エルベアー アーペルドーレン、オーバードシュトラート 2 2

(72)発明者 アントン ペーター・デ ワイヤ

オランダ国 エヌエル - 6 5 2 5 ペーエヌ ナイメーヘン、ドリーフィゼルヴェク 3 3 8

(72)発明者 サンジェイ・ラストーギ

オランダ国 エヌエル - 5 6 3 1 エルエヌ アイントホーフェン、メネラオスラーン 1 0

(72)発明者 ゲルヴィン・エルダーマン

オランダ国 エヌエル - 7 3 2 5 エヌエヌ アペルドーレン、ヘト シップ 1 2 8

Fターム(参考) 4F071 AA15 AA81 AF15Y AH02 AH04 AH19 BA09 BB03 BB04 BB08

BC01 BC12