

特集 ガラスに挑む高分子材料

# 高分子材料の高透明化技術



## 金井俊孝

KT POLYMER 代表, 京都工芸繊維大学  
[299-0243] 袖ヶ浦市蔵波 2411-3  
特任教授, 工学博士.  
専門は高分子材料, 高分子加工.  
toshitaka.kanai@ktpolymer.com  
www.ktpolymer.com/

高透明材料のIT分野や包装フィルム・容器分野への適用事例を紹介する。さらに、高透明化技術として、PPシート成形技術を取り上げ、押出成形では結晶生成に影響する冷却条件に着目し、冷却固化前の熔融樹脂膜の剪断応力の制御と、ダイを出た後の急冷・熱処理による透明性制御、樹脂性状の制御によって透明性を向上させる技術を紹介する。

## 1. はじめに

高透明材料と言えば、ガラスを連想する人が多いのではないだろうか。しかし、最近の高分子分野の研究開発による技術の進歩により、ガラスが高分子材料に置き換わってきている。

メガネのレンズは、軽量化、加工のしやすさ、安い、割れにくいなどの理由により、ほとんどが、高分子材料になった。携帯用のカメラレンズは非球面レンズが高分子材料を用いて低コストで容易に成形が可能となり、その中でも脂肪族環状ポリオレフィン<sup>1)</sup>は低複屈折、耐熱性、低吸水性、寸法精度等の理由で使用され、低コストで大量生産が可能になり、ほとんどの携帯電話に、カメラ機能がつくようになってきている(図1)。

その他、高透明材料はCD、DVDなどに代表される光ディスク基板、モバイル機器やテレビなどに使用さ

れている液晶ディスプレイ用各種フィルム、プラスチック光ファイバー、コンタクトレンズ、食品包装用フィルム・容器等々、非常に多くの日常生活に欠かせない存在になっている。

ここでは、IT分野や食品包装分野で広く使用されている高透明材料の紹介と成形加工技術による高透明化技術に関して述べてみたい。

## 2. 高分子材料の応用

高透明樹脂として代表的なものは、PMMA、PS、PC、PET、COP、COC、PPなどが挙げられる<sup>2),3)</sup>。高透明材料のIT分野や包装分野での適用例について、紹介する。

### 2.1 IT分野

IT分野ではCD、DVDで代表される光ディスク基板は、PCが落下しても壊れない強度をもち、高透明・耐熱性材料で、低複屈折率制御も材料と成形技術により解決され、射出成形で大量に生産できるようになった。PCの分子量は落下しても壊れないが複屈折を大きくさせない分子量15,000で、分解を抑制するために窒素雰囲気下での高温成形で、射出充填時に金型内樹脂温度を高めに保つためにスプルーを短く、低圧射出圧縮成形、型内圧制御かつ金型内の温度分布を均一にする金型設計によりソリや面ぶれを抑え、長期信頼性を図るために、変形しない温度範囲内での熱処理により、PCの光ディスク基板への適用が可能になった<sup>4),5)</sup>。

液晶ディスプレイ(LCD)が開発され、携帯電話、ノートパソコンなどのモバイル機器に幅広く応用されている。TVでは高視野角フィルムの開発<sup>6)</sup>により、どの方向からでもよく見えるようになった。その結果、ブラウン管からプラスチック製の光学フィルム部材からなる液晶ディスプレイに切り替わり、さらに薄型になったことにより大型の画面で大量生産により低コストで、入手できるようになった。LCDは使用しているプラスチックの光学部材により、光の導光、反射、拡散、プリズム効果、偏光、視野拡大、反射抑制技術などを巧みに制御している(図2)。さらに、ディスプレイとして、タッチパネルや電子ペーパーなどにも応用



図1 脂肪族環状ポリオレフィンのレンズ分野への展開

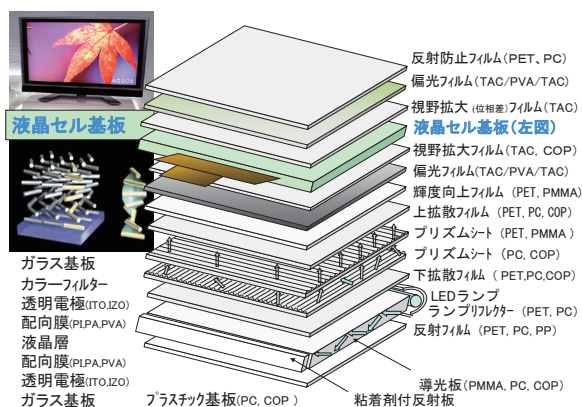


図2 LCDフィルムの構成

されている。この分野の技術開発は日本の技術者がパイオニアとなって支えられてきた。

現在、さらなる光を制御した光学フィルム・光学部材の開発、有機EL用の高透明フレキシブル超ハイバリアーフィルム<sup>7)</sup>、タッチパネルなどに使用される透明導電性フィルム<sup>8)</sup>、太陽電池に使用される封止材<sup>9)</sup>やバックシートなども透明材料として重要な役割を果たしている。太陽電池全体としては発光効率を上げる研究が行われ、フィルム・シート分野では、封止材やバックシートの開発と大量の需要に対応した高生産化が進んでいる。封止材は現在、おもにEVAシートが使用されているが、屋外で夏場の高温と冬の低温下で長期間設置されるために、透明性、耐熱性や耐寒性、耐候性、ガラスとの密着性、封止材としての柔軟性など多くの特性が要求される。

これらの発展には光学材料・部材の開発、超精密成形加工や表面を制御する二次加工技術、コーティング技術、接着技術、光学設計技術、バリア材料などの進歩と同時に、精密成形機や成形加工技術の開発によるところが大きい。また、光学分野では部材の材料開発技術だけでなく、光学設計技術も重要な位置づけになっている。

## 2.2 包装フィルム・容器分野

食品包装フィルムは高分子材料が開発され始めた時期から、使用されている。最近では、食品包装分野では長期保存ができるバリア性の優れた透明包装用フィルムや飲料用のポリエステル (PET) ボトルなど、生活に密接に結びついた高透明材料によるフィルムや容器が次々と開発されてきており、その発展には目覚ましいものがある。

高透明で強度の強いプラスチックフィルムが製造可能な二軸延伸機は、PP、PET、PS、PA6などを中心に、全世界で2013年現在、約2,000万トン/年の製造能力に達している<sup>10)</sup>。延伸により球晶が崩壊し、透明性を阻害している球晶起因の光散乱を抑え、表面の凹凸を平滑にして表面の散乱を抑制し、かつ熱処理工程により、均一な結晶構造にすることで、高透明化が可能である。また、長期食品の保存ができる高バリア性フィルムの開発により、賞味期間が伸びつつあり、食品の廃棄ロスの削減や鮮度保持による旨味を損なわない包装、高齢者にも簡単

SiO<sub>x</sub>蒸着のワイン用PETボトル<sup>12)</sup>日本酒用DLCのPETボトル<sup>13)</sup>

図3 内面にバリア性をもたせたお酒のPETボトルの例

に開封可能な易裂性フィルムの開発が進んでいる。

飲料用や酒類などの容器は、従来ガラスが使用されてきた分野であるが、最近では高透明で軽量であるPETボトルが広く使用されるようになってきた。PETボトルは利便性、コスト面から飲料・食品容器として急速に普及し、現在総容器に占める割合が50%以上に達している。その反面、スチール缶・アルミ缶やガラス壺と比較するとガスバリア性が低く、酸素の侵入・炭酸ガスの損失による内容物の品質に影響を受けやすい欠点をもっていた。

しかし、これらの欠点も、ボトル内面に薄膜を蒸着した非結晶炭素薄膜等の技術によりコーティング<sup>11)</sup>されたボトルは、ガスバリア性が10倍以上となり、品質の劣化を防ぎ、長期間の保存が可能になってきた。それらの技術開発の結果、清涼飲料だけでなく、炭酸飲料、ワイン、焼酎、日本酒、ウイスキー等のアルコール飲料など、酸素・炭酸ガス等の高バリア性を必要とする用途にもPETボトルが使用されるようになってきた。図3に内面にバリア性をもたせたPETボトルのワイン<sup>12)</sup>や日本酒<sup>13)</sup>への応用例を示す。アルコール飲料・炭酸飲料を中心にPETボトルに置き換わる可能性のある製品は世界で年間5000億本以上と言われ、装置市場としてもきわめて大規模となる。さらに、飲料製品に限らず、各種調味料用容器、医療用容器、化粧品等、非飲料業界への応用も可能であり、用途の拡大が期待される。

次に結晶性樹脂の高透明化の成形技術について簡単に記載し、最後に今後の動向について触れてみたい。

## 3. 高透明化成形技術

高分子成形加工を利用して、高透明化する技術が開発されている<sup>14), 15)</sup>。超高透明PPシートを得るためには、シートの内部ヘーズを低減するとともに、シートの外部ヘーズを低減し、良光沢の表面を得る必要がある。従来、結晶性樹脂は高透明性を有する分野には不得意とされてきたが、結晶性樹脂であるPPでも、シート成形でダイ内を出た後、両面を急冷し、さらに熱処理を行うことにより、球晶サイズを小さくし、かつ球晶とマトリックスの屈折率を近づけることにより、高透明化が可能である<sup>16)</sup>。

さらに、押出機内では、比エネルギーを小さくし、樹脂が溶融した後、無駄なエネルギーや剪断応力を樹



図4 高透明PPシート

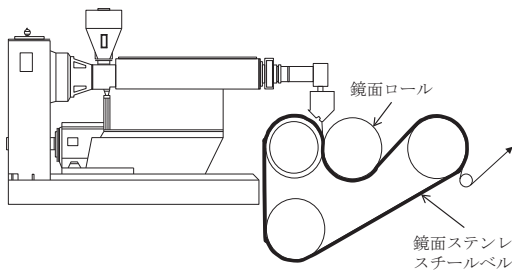


図5 急冷プロセス概略図 (シングルベルトプロセス)

脂に与えないこと<sup>14)</sup>、ダイス内では多層流動で表面に低粘度の樹脂を流すことにより、剪断応力を下げ、配向結晶化を抑制し<sup>17)</sup>、樹脂としては屈折率の等しい第三成分を添加して球晶生成を抑えることにより、さらに透明性が向上し、図4に示すようにPPでも、300  $\mu\text{m}$ 厚みで2%以下のガラスライクなシートが得られている。

図5に実験で用いた急冷製膜プロセスの概略図を示した。冷却装置はエンドレスステンレス鏡面ベルトと鏡面ロールから構成されている。コートハンガーダイから押出された熔融樹脂膜を18°Cに冷却された鏡面ベルトと鏡面ロールに挟圧することで急冷した。さらに、屈折率を均一化するために、熱処理を行い、両面が急冷による球晶数の低減と $\alpha$ 晶の均一化により、透明性は向上する。

以上の結果から急冷PPシートの透明化は、熱処理前の急冷シートでは球晶とマトリックスとの密度差が透明性を阻害しているが、熱処理によりマトリックス部分が $\alpha$ 晶に転移し、球晶とマトリックスの間の密度揺らぎが減少して透明性が大幅に向上している。

#### 4. 今後の包装フィルム・容器

透明高分子材料は、軽量で、複雑な形状でも成形がしやすく、柔軟性があり壊れにくく、印刷が容易などの特徴があり、ガラスではできない分野にも広く応用展開されている。

PMMAは高分子の中で最も透明性に優れた樹脂であり、各種レンズ、水族館の水槽、液晶ディスプレイなどさまざまな用途に利用され、今後も高透明材料として期待されている。PCの高強度、耐熱性、COPなどの賦型性、耐熱性、バリア性、PETの低コストかつ二軸延伸性

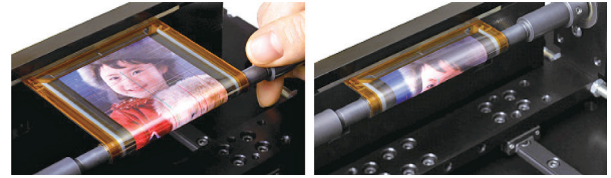


図6 フレキシブル有機ELディスプレイ  
曲率半径4 mmで巻き取りながら写真を表示 (動画表示も可能)

に優れ、PSは低コスト、耐熱性はないが二次加工性に優れ、PPは成形技術により高透明で電子レンジ耐熱があるなど、それぞれの特徴を活かし、今後の成長が期待される。

蒸着やコーティング技術により、透明性を維持しながら高バリア化、表面傷つき防止などの技術も高度化してきており、燃費向上の自動車の窓ガラス、家電、車やバイクなどに高級感を付与する綺麗な印刷を施した成形品の加飾フィルム、光のどの方向からの入射でも成形品内の屈折をなくすゼロ・ゼロ複屈折材料<sup>18)</sup>、<sup>19)</sup>、有機ELなどに適用できるフレキシブルなバリアフィルム(図6)<sup>20)</sup>、医療用の透明容器、金属缶代替として易開封で電子レンジにも利用可能で廃棄が簡単な高バリア食品容器、各種酒類のボトル化など<sup>21)</sup>、高透明高分子材料の用途は今後益々拡大すると期待される。

今まで、日本が先導役として発展させてきた液晶、記録メディアやLEDに代表されるITや家電関連や食品、医療分野での高機能透明フィルム・シート分野での日本の今後の貢献を期待したい。

#### 文 献

- 1) 大島正義, “オプティカルポリマー材料の開発・応用技術”, シクロオレフィンポリマー系オプティカルポリマー, 高分子学会編, 丸善出版, 東京 (2003)
- 2) 井出文雄, “ここまできた透明樹脂”, 工業調査会, 東京 (2001)
- 3) 金井俊孝, 成形加工, **20** (8), 572 (2008)
- 4) T. Kanai, K. Shimizu, and Y. Uryu, *Int. Polym. Process.*, **4** (3), 132 (1989)
- 5) 金井俊孝, 成形加工, **2** (1), 2 (1990)
- 6) 西浦陽介, LCD用視野角大フィルム, プラスチック成形加工学会第82回講演会 (2005)
- 7) 鈴木信也, 成形加工, **27** (2), 61 (2015)
- 8) 板倉義雄, “フィルムの機能性向上と成形加工・評価技術II”, Andetech出版, 神奈川 (2013)
- 9) 瀬川正志, “フィルムの機能性向上と成形加工・分析・評価技術”, Andetech出版, 神奈川 (2010)
- 10) J. Breil, “Polymer Processing Advances”, Chapter 7, T. Kanai, G. A. Campbell (Eds.), Hanser Publications, Germany (2014)
- 11) 村田正義, PETボトルのバリア膜に関する業界動向(2014年5月15日)
- 12) 凸版印刷 2011年7月1日付ニュースリリース
- 13) 白鶴酒造ホームページ 2011年07月08日付ニュースリリース
- 14) A. Funaki, T. Takubo, and T. Kanai, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 420 (2010)
- 15) A. Funaki, T. Kanai, Y. Saito, and T. Yamada, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 2356 (2010)
- 16) A. Funaki, K. Kondoh, and T. Kanai, *Polym. Eng. Sci.*, **51**, 1068 (2011)
- 17) 船木 章, 蔵谷祥太, 山田敏郎, 金井俊孝, 成形加工, **23**, 229 (2011)
- 18) 多加谷明広, 小池康博, 成形加工, **20** (3), 144 (2008)
- 19) 旭化成ホームページ プレスリリース2014年6月19日
- 20) Sony ホームページ技術開発情報, ペンほどの太さに巻き取れる有機TFT駆動有機ELディスプレイを開発, 2010年5月26日
- 21) “機能性包装フィルム・容器の開発と応用”, 監修 金井俊孝, CMC出版, 東京 (2015)

---

**COVER STORY: Highlight Reviews****H**ighly Transparent Technologies for Polymer Materials 000**Toshitaka KANAI**

Doctor of Engineering  
KT Polymer  
President  
toshitaka.kanai@ktpolymer.com  
www.ktpolymer.com/

---

In order to obtain highly transparent isotactic PP sheets by an industrial process, various factors contributing to transparency were analyzed. The higher order structure of the high tacticity PP sheets was investigated. After the heat treatment of quick quenched sheets, the matrix was transformed from smectic structure to  $\alpha$ -monoclinic crystal phase. The density and refractive index differences between spherulite and matrix were decreased, and the transparency was drastically improved. Additionally, the influence of the isotacticity, crystallization control material and multilayer extrusion process were analyzed. The lower tacticity PP generated a smaller number and a smaller size of spherulites and showed improved behavior on transparency by heat treatment. In the case of addition of L-LDPE with the specific density to PP, the transparency was markedly improved by heat treatment. This phenomenon could be explained by the refractive index difference of PP matrix and the fine distribution of L-LDPE particles. The shear stress was reduced by laminating resin with low melt viscosity on both surfaces, and therefore it can be surmised that the stress induced crystallization was restrained.

**Keywords:** Polypropylene / Transparency / Spherulite / Crystallization / Heat Treatment / Multilayer