

## 低立体規則性ポリオレフィンの特徴とその用途展開

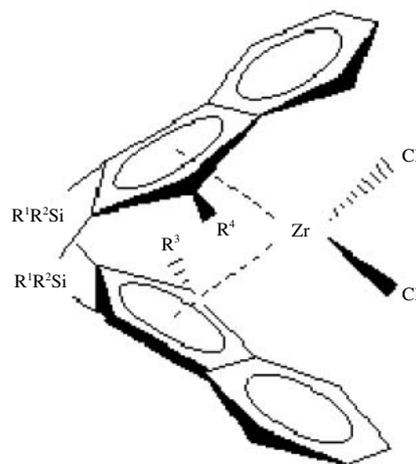
武部 智明\*・南 裕\*・金井 俊孝\*

### 1. はじめに

メタロセン触媒を用いた新しいプロピレン系エラストマーの合成については、1990年以降、立体規則性の異なるブロック連鎖からなるステレオブロックポリプロピレンの合成が Chien, Waymouth 及び Rieger らにより報告されている<sup>1)~3)</sup>。これに対し、我々は、 $C_2$ 対称性を持ち、かつ二架橋構造のシリレン二架橋インデニル錯体(図1)により、低立体規則性に制御した高分子量の結晶性ポリプロピレン、ポリブテン-1や、高級 $\alpha$ -オレフィン重合体が高活性で得られることを見出した<sup>4)~7)</sup>。本報文では、低立体規則性に制御したステレオランダムなポリプロピレン、ポリブテン-1の合成について紹介するとともに、低立体規則性ポリオレフィンの特性を概説し、その特性を活かした用途例について、低立体規則性ポリプロピレンを中心に解説する。

### 2. シリレン二架橋錯体を用いた低立体規則性ポリオレフィンの合成

これまで $\alpha$ -オレフィン重合用のメタロセン触媒は、従来のTi/Mg触媒により得られる高結晶性ポリプロピレンを得ることを目標に開発され、錯体の基本骨格である $C_2$ 対称構造のシリレン架橋インデニル錯体に対してインデン環の2位及び4位への置換基導入を行うことで、触媒活性の向上と共に立体規則性・分子量が向上し、アイソタクチックポリプロピレンが得られるようになった。図2はメタロセン触媒を用いたプロピレン重合におけるメソペンタッド分率[mmmm]と分子量 $M_w$ の関係である。立体規則性の低いポリプロピレンについても製造例は報告されているが低活性であり、その多くは低分子量( $M_w \sim 1$ 万)のポリプロピレンである<sup>8),9)</sup>。本触媒系は、低立体規則性に制御するという観点から、これまでの $\alpha$ -オレフィン重合用のメタロセン触媒とは異なり、インデン環を2つの架橋で結合した $C_2$ 対称構造の二架橋ビスインデニル錯体を基本骨格とした。これにより高活性を維持しながら立体規



$R^1, R^2$ : Me, Et, i-Pr, Ph  
 $R^3, R^4$ : H, Me, n-Bu,  $CH_2SiMe_3$

図1 シリレン二架橋インデニル錯体の構造

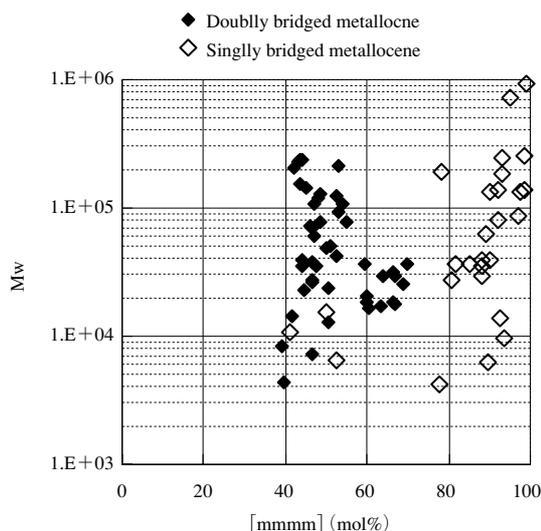


図2 メタロセン触媒で重合したポリプロピレンにおける [mmmm] と分子量の関係

則性の制御が可能となり、さらに、インデン環の3位への置換基の導入により低立体規則性にて著しく高い分子量を得ることが可能となった。

\* Takebe, Tomoaki/Minami, Yutaka/Kanai, Toshitaka  
 出光興産(株) 機能材料研究所  
 市原市姉崎海岸 1-1 (〒299-0193)  
 2009.2.2 受理

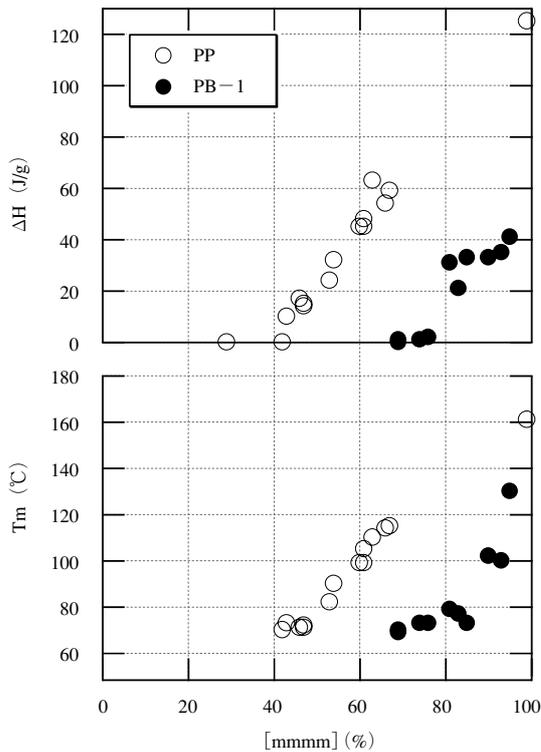


図3 二架橋触媒で重合したポリプロピレン及びポリブテン-1の [mmmm] と融点及び  $\Delta H$  の関係

### 3. 低立体規則性ポリオレフィンの樹脂特性

立体規則性を制御することによりポリオレフィンの結晶性を要求に合わせて制御することができる。図3は立体規則性を制御したポリプロピレン (PP) 及びポリブテン-1 (PB-1) の融点  $T_m$  及び融解エンタルピー  $\Delta H$  とメソペンタッド分率 [mmmm] の関係である。[mmmm] の低下に伴い、 $T_m$  と  $\Delta H$  が単調に減少するのがわかる。特に、低立体規則性領域においては、①透明性、②柔軟性、③低タック性、④ポリオレフィン樹脂との相溶性等に優れたポリオレフィンが得られる。

#### 3.1 結晶化挙動

図4は、サンプルを150°Cで5分間加熱溶融した後、室温に急冷した時の等温結晶化挙動を广角X線散乱により観察した結果である。結晶の生成・成長に伴い、結晶に由来する回折ピークが増大していくので、特定の回折ピーク強度の時間変化を測定することによって結晶化速度を求めることができる。低立体規則性ポリブテン-1ではI型結晶の(110)反射に帰属される $2\theta=12.5^\circ$ のピーク<sup>10)</sup>、低立体規則性ポリプロピレンでは $\alpha$ 型結晶の(110)反射に帰属される $2\theta=13.5^\circ$ のピークを用いた。低立体規則性ポリプロピレン及び低立体規則性ポリブテン-1の等温結晶化曲線をAvrami理論に基づいて解析し、半量結晶化時間をそれぞれ、6分、120分と決定することができた。

#### 3.2 引張特性

低立体規則性ポリプロピレンと低立体規則性ポリブテン-1は従来のポリプロピレン、ポリブテン-1に比べ柔軟性に優れ、エラストマー的性質を有する。この特徴は、高分子の立体規則性を低くすることで、架橋点として振舞う結

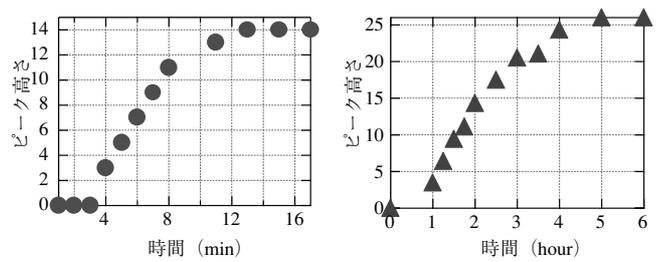


図4 150°Cから室温に急冷した後の广角X線回折の結晶ピーク強度の時間変化。  
(a) 低立体規則性ポリプロピレン ( $T_m=70^\circ\text{C}$ ,  $M_n=4.5\times 10^4$ )  
(b) 低立体規則性ポリブテン-1 ( $T_m=80^\circ\text{C}$ ,  $M_n=7.0\times 10^4$ )

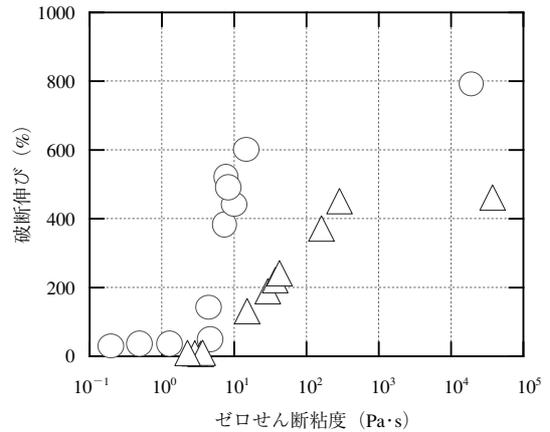


図5 破断伸びのゼロせん断粘度依存性  
(○) 低立体規則性ポリプロピレン  
(△) 低立体規則性ポリブテン-1

晶ラメラ相とゴム弾性を発現させる非晶相を適度に制御することによって得られる。このような高分子の高次構造の制御は立体規則性のみならず分子量も重要な因子である。

図5に低立体規則性ポリプロピレンと低立体規則性ポリブテン-1の破断伸びとゼロせん断粘度の関係を示す。低粘度(低分子量)領域では破断伸びは非常に小さく、ある一定の粘度(分子量)にならなければ分子鎖間に絡み合いが生じないため、十分な破断伸びが得られない。しかし、臨界分子量を超えると、破断伸びの値が分子量と共に急上昇してエラストマー性を帯びてくるのが分かる。この伸びの増加には、非晶相内での分子鎖の絡み合いを促進することに加え、結晶ラメラどうしを連結する分子鎖(タイ分子)による擬似架橋構造の形成も大きく寄与していると考えられる。

### 4. 弾性不織布用途

弾性繊維及び弾性不織布は、例えば使い捨て紙おむつ、生理用品、衛生製品、衣料素材、包帯、包装材等の各種用途に用いられている。低立体規則性ポリプロピレンと高立体規則性ポリプロピレンから成る相溶性ブレンドを用いて、適度に結晶化度を制御することにより、弾性回復性に優れ、かつ、べたつきの少ない不織布が製造できた<sup>11)</sup>。本報文では、ブレンドの組成比と弾性回復性の関係について述べ、

その機構について考察する。

#### 4.1 弾性不織布の成形

融点が70℃の低立体規則性ポリプロピレンL4 ( $M_w = 1.1 \times 10^5$ ,  $M_w/M_n = 2.0$ ) に、成形性と物性のバランスを考慮して、融点が165℃の高立体規則性ポリプロピレン(Y 2000 GP, MFR=20 g/10 min, 株プライムポリマー) を適宜ブレンドして不織布の成形に用いた。成形には、(株)化繊ノズル製作所のスパンボンド装置及びライコフィル社のスパンボンド第4世代機 REICOFIL 4 を用いた。

##### (a) 化繊ノズル装置

スクリー径 65 mm のギヤポンプを有する単軸押出機を用いて樹脂温度 220℃ で原料を溶融押出し、ノズル径 0.3 mm のノズル (孔数 841 ホール) より、単孔当たり 0.5 g/min の吐出速度で紡糸し、得られた繊維を温度 15℃、風速 0.8 m/sec の空気で冷却しながら、エジェクターで圧力 0.22 MPa で吸引して、11 m/min のライン速度で移動しているネット面に繊維を積層した。積層された繊維束を 40℃ に加熱したエンボスロールで線圧 39.2 kN/m でエンボス加工し、巻き取りロールに巻き取った。

##### (b) REICOFIL 4

スクリー径 120 mm の単軸押出機を用いて樹脂温度 220℃ で原料を溶融押出し、ノズル径 0.6 mm のノズル (孔数 5800 ホール/m) より、総吐出量 162 kg/h の速度で紡糸した。紡糸により得られた繊維を、キャビン圧 4000 Pa で 50~90 m/min のライン速度で移動しているネット面に繊維を積層し、60℃ に加熱したエンボスロールでエンボス加工し、巻き取りロールに巻き取り単層不織布を得た。

また、2機の単軸押出機と芯鞘複合ノズル (孔数 7377 ホール/m) を用いて、溶融樹脂を鞘成分：芯成分の比率が所定の比率となるように吐出させることにより、複合繊維からなる不織布 (BICO) の成形を実施した。

さらに、スパンボンド (S) とメルトブロー (M) を配列した SSMMMS の 6 ビームで構成されるマルチビームプロセスを用いて、3層からなる多層弾性不織布、すなわち、S/S/S ならびに S/M/S の成形を実施した。

#### 4.2 応力-ひずみ曲線のヒステリシス及び弾性回復性

弾性不織布から、機械方向 (MD) とそれに垂直方向 (TD) の長さ 200 mm × 幅 25 mm の試験片をサンプリングした。引張試験機 (株) 島津製作所製、オートグラフ AG-I) を用いて、初期長  $L_0$  を 100 mm に設定し、引張速度 300 mm/min で 100% 伸長した後、直ちに 300 mm/分 で戻し、応力が 0 となったときの長さ  $L$  を測定して次式により弾性回復率 (%) を算出した。

$$\text{弾性回復率 (\%)} = \left( 2 - \frac{L}{L_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

図 6 に L4/Y 2000 GP (95/5) の応力-ひずみ曲線ヒステリシスを MD および TD について示す。1 回目の伸長過程では降伏が生じるため上に凸の曲線になるが、2 回目の伸長では下に凸のゴム弾性的挙動を示すのがわかる。これは、伸長により、動きやすい部分の塑性変形が 1 回目の伸長において完了したことを表す。また、応力レベルは MD の方が非常に高く、大きな異方性を現すことがわかる。これは捕集ネットの進行方向に糸が配向するからであり、ラ

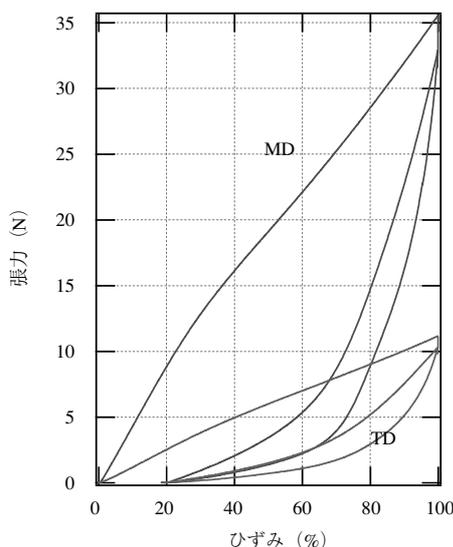


図 6 低立体規則性ポリプロピレン L4 に繊維グレード Y 2000 GP を 5 wt% 添加したブレンド物を用いて成形したスパンボンド不織布の張力-ひずみ曲線ヒステリシス

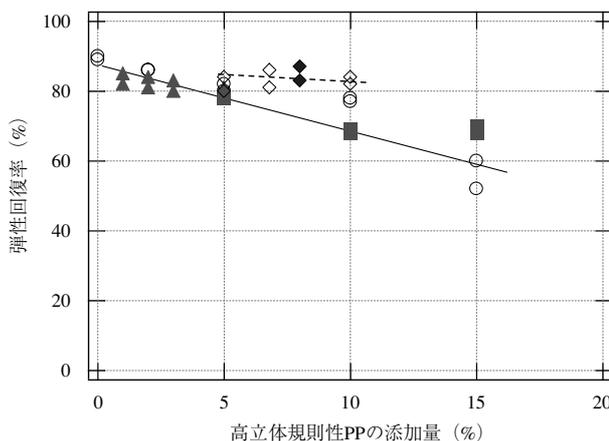


図 7 低立体規則性ポリプロピレン不織布の弾性回復率に及ぼす高立体規則性ポリプロピレン添加量の影響 (○) 化繊ノズル, (■) REICOFIL 4 単層, (▲) REICOFIL 4 BICO, (◆) REICOFIL 4 SSS, (◇) REICOFIL 4 SMS

イン速度の増加に伴い、異方性は益々増大した。

図 7 は、単層、BICO、多層不織布について (1) 式に従って弾性回復率を求め、添加した高立体規則性ポリプロピレンの含量に対してプロットした図である。一般的な傾向として、高立体規則性ポリプロピレンの含量が小さくなるほど、弾性回復率が増加することがわかる。これは、高立体規則性ポリプロピレンの含量が小さいほど、塑性変形の原因となる結晶相が減少するためと考えられる。BICO は、鞘成分にのみ高立体規則性ポリプロピレンを添加するため、トータルの高立体規則性ポリプロピレン含量を低減できるので高い弾性回復性が得られるというメリットがある。多層の場合は、弾性回復性が高立体規則性ポリプロピレン添加量にあまり依存せず高い値を保持できる興味深い結果が得られたが、その原因解明にはさらに詳細な検討を要する。

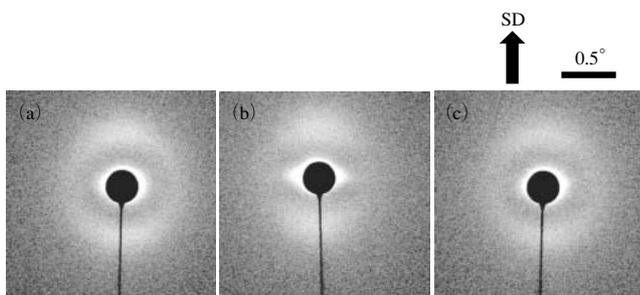


図8 低立体規則性ポリプロピレン不織布の延伸に伴う SAXS 強度分布の変化  
(a) 延伸前 (b) 200% 延伸時 (c) 回復後  
矢印は不織布の延伸方向

また、溶融紡糸により成形したモノフィラメントを8倍以上延伸することにより、90%以上の弾性回復率を有する弾性繊維が得られることも見出した。

#### 4.3 延伸に伴う構造の変化

X線発生装置(理学電機株式会社, ultraX 18 HF)を用い、50 kV、300 mA出力のCuK $\alpha$ 線(波長=1.5418Å)の単色光を線源として、 $\phi$  0.5,  $\phi$  0.5,  $\phi$  1.0 mmの3-スリットコリメーション光学系およびイメージングプレート型検出器を有する小角X線散乱(SAXS)測定装置により through view 散乱像を記録した。

図8に延伸前、延伸時、応力解放後のそれぞれのSAXS像を示す。延伸前の円環状散乱が延伸により子午線方向に層線状散乱に変化するのがわかる。このSAXS像の変化は、延伸によって結晶ラメラの法線ベクトルが延伸方向に対して一軸配向することを表している。更に、応力開放後には、結晶ラメラは延伸前の配向状態に戻る。

#### 4.4 高速紡糸

低立体規則性ポリプロピレンは、高立体規則性ポリプロピレンの結晶化を抑制する効果を有する。この特徴を利用すると、ポリプロピレン繊維の溶融紡糸における成形性を格段に向上させることができる。例えば、最大紡糸速度が5 km/分である一般繊維グレードに、低立体規則性ポリプロピレン L4 を10 wt%添加すると、最大紡糸速度9 km/分まで向上することがわかった<sup>12)~14)</sup>。

### 5. 二軸延伸フィルム用途

二軸延伸ポリプロピレン(BOPP)フィルムを高速で成形する場合、延伸工程において応力が増加するため、フィルムの破断や偏肉等の不良現象が生じやすくなる。延伸応力は主として結晶化度に支配されるので<sup>15),16)</sup>、これを如何に適度に制御するかが重要である。この点、低立体規則性ポリプロピレンは通常のポリプロピレンと非常によく相溶するため、これをブレンドすることによって結晶化度を適宜コントロールすることができ、延伸応力の低減が可能である<sup>17),18)</sup>。ここでは、高結晶性ポリプロピレンに低立体規則性ポリプロピレンを添加したときの降伏応力の変化(延伸性)と高次構造の変化について議論する。

#### 5.1 低立体規則性ポリプロピレン添加に伴う降伏応力の変化

BOPPグレードであるポリプロピレン A ( $M_w=37.7\times$

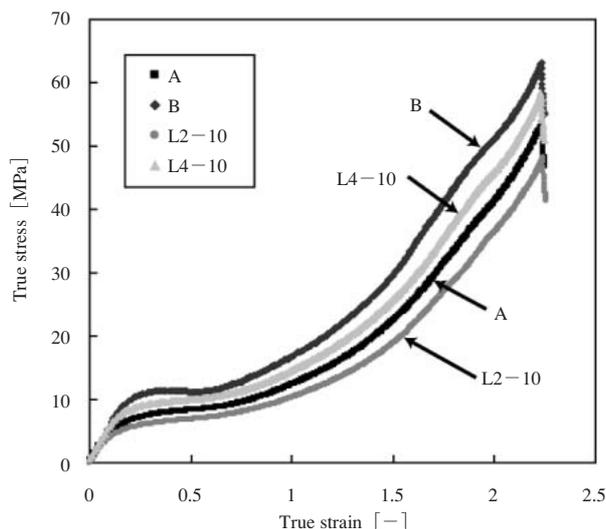


図9 BOPPグレード(A)、高立体規則性ポリプロピレン(B)及び低立体規則性ポリプロピレンブレンド(L2-10, L4-10)の一軸延伸における応力-ひずみ曲線

$10^4$ ,  $M_w/M_n=4.3$ , [mmmm]=90.0 mol%)及び高立体規則性ポリプロピレン B ( $M_w=31.8\times 10^4$ ,  $M_w/M_n=3.9$ , [mmmm]=97.7 mol%)と、高立体規則性ポリプロピレン B に低立体規則性ポリプロピレン L2 ( $M_w=4.5\times 10^4$ ) または L4 ( $M_w=1.1\times 10^5$ ) を10 wt%添加したブレンド物(L2-10, L4-10)を、T-ダイ法により300  $\mu$ m厚みの延伸用原反を製膜した。これらの原反を、140°Cで一軸延伸したときの応力-ひずみ曲線を図9に示す。図9から明らかのように、高立体規則性サンプルBは、BOPPグレードAに比較して高い降伏応力を示すため、本来BOPP用途には適さないものである。しかし、このポリプロピレンBにL4を10%添加すると、降伏応力が低下し、BOPPグレードAと同等の応力-歪曲線を示すようになる。このことから、低立体規則性ポリプロピレンは一種の延伸性改良剤として作用し、BOPPフィルムの降伏応力の制御に非常に有効な樹脂といえる。

図10(a)は、異なる分子量の低立体規則性ポリプロピレン(L1:  $M_w=4.3\times 10^5$ , L2:  $4.5\times 10^4$ , L3:  $7.0\times 10^4$ , L4:  $1.1\times 10^5$ )をBOPPグレードA及び高立体規則性ポリプロピレンBにそれぞれ5 wt%, 10 wt%添加し、これらのブレンド物について降伏応力と結晶化度を評価した結果である。降伏応力は結晶化度にほぼ比例する関係にあることがわかった。一方、図10(b)に示すように、ブレンド物の融点は、低立体規則性ポリプロピレンの添加量によらずほぼ一定値を示した。例えば、ポリプロピレンA([mmmm]=90.0 mol%)とB([mmmm]=97.7 mol%)のように、立体規則性を制御する場合には、それぞれの融点がメソペンタッド分率に応じて、160°Cと165°Cという具合に変化するのが一般的である。したがって、低立体規則性ポリプロピレンを添加することにより、ベースのポリプロピレンの融点を維持したまま延伸性を改良すること(降伏応力の低下)ができるという特徴が見出された。

## 5.2 低立体規則性ポリプロピレン添加に伴う高次構造の変化

上述のように、低立体規則性ポリプロピレンを添加したブレンド物では、融点をほぼ一定に保持しつつ降伏応力が低下する。融点の低下が無いことから結晶相の厚みに変化が無いと考えられ、結晶化度の低下は、低立体規則性ポリプロピレンが非晶相に溶け込むことによる非晶相の厚化に起因すると考えられる(図11)。SAXS測定を行い、高立体規則性ホモポリプロピレンの長周期20nmが、低立体

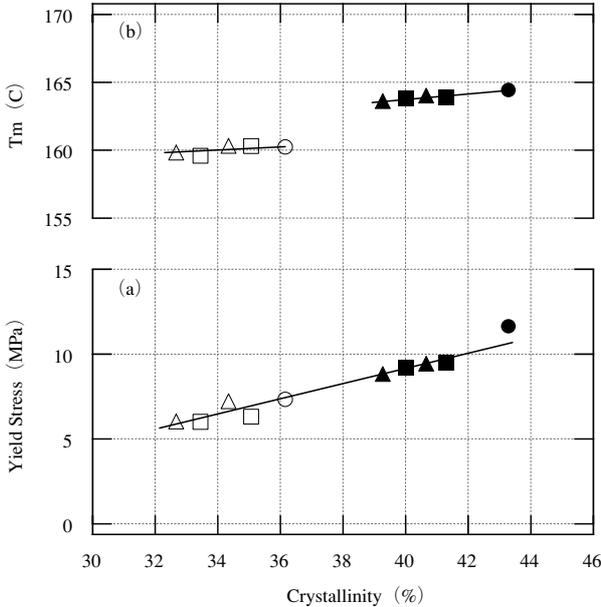


図10 (a) 異なる分子量の低立体規則性ポリプロピレン(L1:  $4.3 \times 10^5$ , L2:  $4.5 \times 10^4$ , L3:  $7.0 \times 10^4$ , L4:  $1.1 \times 10^5$ )をBOPPグレードA(●)及び高立体規則性ポリプロピレンB(○)にそれぞれ5wt%, 10wt%添加したブレンド物(■, ▲), (□, △)の降伏応力と結晶化度の関係 (b) ブレンド物の融点と結晶化度の関係

規則性ポリプロピレンを10wt%添加することによって22nmへ増加することを確認した。低立体規則性ポリプロピレンが延伸温度で融解することによって結晶化度を下げ、可塑剤として作用することで降伏応力が低下すると考えられる。

## 5.3 低立体規則性ポリプロピレンを添加したフィルムの物性

低立体規則性ポリプロピレンを添加したブレンド物から製膜した1500 $\mu\text{m}$ 厚みの原反を、延伸ロールで縦に5倍延伸した後、テーブルテナーで横に9倍延伸して30 $\mu\text{m}$ のBOPPフィルムを得た。このフィルムの力学特性、光学特性及び熱特性を表1に示す。

表中の $\sigma_{\text{max}}/\sigma_{\text{yield}}$ は、延伸性の指標を表すパラメータであり、この値が大きいくほど良好な延伸性を意味する。高立体規則性ポリプロピレンBに低立体規則性ポリプロピレンL4を5~10%添加すると、初期の降伏値を低下させ、 $\sigma_{\text{max}}/\sigma_{\text{yield}}$ は大きな値となり、延伸性や偏肉精度はBOPPグレードAに近い性質を示すことがわかる。すなわち、高立体規則性ポリプロピレンBの高剛性、高融点を維持しながら、良好な延伸性になると考えられる。

例えば、ブレンド物の弾性率は高立体規則性ポリプロピレンBよりも多少低下するが、良延伸性のBOPPグレードAよりも大きくなって高剛性を示すとともに、ブレン

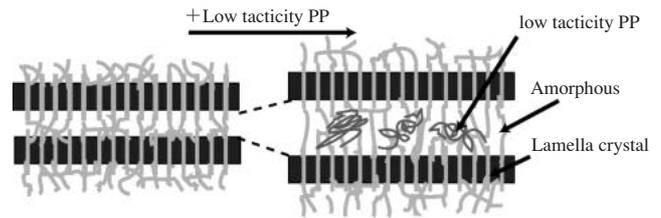


図11 高立体規則性ポリプロピレンに低立体規則性ポリプロピレンを添加したブレンド物の結晶ラメラ構造の模式図

表1 低立体規則性ポリプロピレンを添加したBOPPフィルムの物性

		サンプル	A	B	A/L4 (95/5)	A/L4 (90/10)
縦延伸	条件	温度(°C)	ロール温度(°C) = 137/139/142/146/147/147/110/100			
		倍率	5.0			
横延伸	条件	温度(°C)	165	169	168	167
		倍率	9.0			
力学物性	延伸性	$\sigma_{\text{max}}/\sigma_{\text{yield}}$	1.127	0.979	1.160	1.082
	弾性率(MPa)	MD	2250	2950	2500	2590
		TD	4660	5690	5300	5210
	破断伸び(%)	MD	77	78	77	82
		TD	22	22	21	19
	破断強度(MPa)	MD	95.7	105	105	110
TD		208	238	226	229	
熱特性	融点(°C)		160	165	165	165
	熱収縮(%) 120°C/15分	MD	1.3	0.83	1.5	1.4
		TD	2.0	1.1	1.5	1.9
光学特性	ヘイズ		0.4	0.4	0.6	0.6
	NAS		5.2	6.6	6.0	5.2

ド物の破断伸びと破断強度はBOPPグレードA及び高立体規則性ポリプロピレンBとほぼ同等である。同様に、光学特性及び熱収縮はBOPPグレードAと大差が無く、良好である。特に、低立体規則性ポリプロピレンを5~10%程度の添加では、DSCチャートに高立体規則性ポリプロピレンに起因する165℃の主ピークのみが観測され、フィルムは高い耐熱性を維持することに注目すべきであろう。

以上の結果から、低立体規則性ポリプロピレンは、少量添加することにより、延伸が困難な高立体規則性ポリプロピレンの延伸性向上等や厚み精度を改良できる可能性が示唆される。さらにはBOPPフィルムの薄膜化や高速生産化にも効果が期待される。

## 6. おわりに

特徴ある二架橋メタロセン触媒を用いることにより、立体規則性の乱れがランダムに配列した高分子量かつ低立体規則性のポリプロピレンおよびポリブテン-1を得ることができた。これらの樹脂は特異な結晶化挙動を示すことがわかり、その特徴を活かした弾性不織布、弾性繊維、延伸フィルム用改質剤等の用途への適用可能性を見出した。

今後、シュリンクフィルム、キャストフィルム等のフィルム用途や射出用途などでの改質剤、ホース、チューブ、圧延シート、発泡シート、ラップフィルム、化粧フィルム、保護フィルム、軟質用途などでの基材もしくは可塑剤、シーラント、ホットメルト接着剤、粘着フィルム用途などでの粘接着剤基材、さらにはバインダーや、電線被覆、複合材料、顔料や各種粉体のマスターバッチキャリア、電子部品用途など、また、溶剤との親和性が高いことから塗料、潤滑油等の改質剤など、様々な用途への展開が期待される。

## 参考文献

- 1) Mallin, D. T., Rausch, M. D., Lin, Y. G., Dong, S. and Chien, J. C. W. : *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2030 (1990)
- 2) Coates, G. W. and Waymouth, R. M. : *Science*, **267**, 217 (1995) : Hauptman, E., Waymouth, R. M. and Ziller, J. W. : *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11586 (1995)
- 3) Rieger, B., Hackmann, M. and Dietrich, U. : *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **80**, 51 (1999) : Dietrich, U., Hackmann, M., Rieger, B., Klinga, M. and Leskela, M. : *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4348 (1999)
- 4) 岡本卓治, 南裕, 柏村孝, 津田雄大 : 第53回高分子討論会予稿集, **53** (2), 2741 (2004)
- 5) Okamoto, T., Minami, Y. et. al. : *Polym. Prepr. Jpn.*, **47** (2), 598 (2006)
- 6) 特開 2001-172325, 出光石化
- 7) 特開 2002-322213, 出光石化
- 8) Mise, T., Miya, S. and Yamazaki, H. : *Chem. Lett.*, **1853** (1989)
- 9) Brintzinger H.-H. et. al. : *Organometallics*, **13**, 954 (1994)
- 10) Turner Jones, A. : *J. Polym. Sci.*, B 18, 455 (1963)
- 11) 武部智明, 南裕, 金井俊孝 : 成形加工 '08, 54, 257 (2008)
- 12) 郡洋平, 伊藤浩志, 鞠谷雄士, 金井俊孝, 武部智明, 南裕 : 成形加工 '06, 193 (2006)
- 13) 郡洋平, 宝田亘, 伊藤浩志, 武部智明, 南裕, 金井俊孝, 鞠谷雄士 : 成形加工 '08, 20 (11), 831 (2008)
- 14) Okumura, A., Ito, H., Kikutani, T. and Kanai, T. : Polymer Processing Society Annual Meeting in Leipzig, PPS-21 (2005)
- 15) Peacock, A. J. and Mandelkern, L. : *J. Polym. Sci.*, Part B, 28, 1917 (1990)
- 16) Crist, B., Fisher, C. J. and Howard, P. R. : *Macromolecules*, **22**, 1709 (1989)
- 17) 武部智明, 南裕, 小幡寛 : 第54回高分子討論会予稿集, 54, 3694 (2005)
- 18) 山口秀明, 金井俊孝, 武部智明, 山田敏郎 : 成形加工シンポジア '08, 85 (2008)