

(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
2024年7月4日(04.07.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/143239 A1

(51) 国際特許分類:

G02B 5/30 (2006.01) H10K 50/86 (2023.01)
B29C 41/24 (2006.01) H10K 59/10 (2023.01)
C08J 5/18 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/046305

(22) 国際出願日: 2023年12月25日(25.12.2023)

(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 2022-207791 2022年12月26日(26.12.2022) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 吉本 紗英 (YOSHIMOTO Sae);
〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).
兼田 顕治 (KANETA Kenji); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 西藤 征彦, 外(SAITOH Yukihiro et al.);
〒5300054 大阪府大阪市北区南森町2丁目2番7号 シティ・コーポ南森町802 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

(54) Title: POLYVINYL ALCOHOL-BASED FILM FOR POLARIZING FILM PRODUCTION USE, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND POLARIZING FILM USING SAME

(54) 発明の名称: 偏光膜製造用ポリビニルアルコール系フィルムおよびその製造方法、並びにそれを用いてなる偏光膜

(57) Abstract: Provides is a polyvinyl alcohol-based film for polarizing film production use, which has such properties that the elution amount of a polyvinyl alcohol-based resin into a chemical solution containing boric acid is reduced during the production of a polarizing film, the contamination of a chemical solution tank during the production of a polarizing film is suppressed, and a polarizing film having reduced foreign matter-related defects can be produced with high productivity. As such polyvinyl alcohol-based film, a polyvinyl alcohol-based film for polarizing film production use as mentioned below is provided. A polyvinyl alcohol-based film for polarizing film production use, which has such properties that the half width of a peak corresponding to polyvinyl alcohol in a differential molecular weight distribution curve obtained by gel permeation chromatography is 0.9 or less and the elution amount in an elution test in a boric acid solution is 120 ppm/m² or less.

(57) 要約: 偏光膜製造時にホウ酸を含有する薬液へのポリビニルアルコール系樹脂の溶出量が少なく、かつ偏光膜製造時の薬液槽の汚染が抑えられ、異物欠陥が少ない偏光膜を生産性良く得ることができる偏光膜製造用ポリビニルアルコール系フィルムとして下記を提供する。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの微分分子量分布曲線のポリビニルアルコールに対応するピークの半値幅が0.9以下であり、かつホウ酸溶液中での溶出試験における溶出量が120 ppm/m²以下である偏光膜製造用ポリビニルアルコール系フィルム。

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：

偏光膜製造用ポリビニルアルコール系フィルムおよびその製造方法、並びにそれを用いてなる偏光膜

技術分野

[0001] 本発明は、偏光膜製造用ポリビニルアルコール系フィルムに関し、更に詳しくは、偏光膜製造時の架橋延伸工程等で用いられるホウ酸水溶液への不純物の溶出が少ないため、偏光板製造時の薬液槽の汚染が抑えられ、偏光膜を生産性良く得ることができる偏光膜製造用ポリビニルアルコール系フィルムに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、液晶表示装置の発展はめざましく、スマートフォン、タブレット、パーソナルコンピューター、液晶テレビ、プロジェクター、車載パネル等に幅広く使用されている。

かかる液晶表示装置には偏光膜が使用されており、偏光膜としては、主として、ポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を吸着配向させたものが使用されている。近年、画面の高精細化、高輝度化、大型化、薄型化にともない、従来品より一段と偏光性能に優れ、色ムラがなく、かつ幅広長尺の偏光膜が必要とされている。

[0003] 一般的に、偏光膜は、原反であるポリビニルアルコール系フィルムをロールから巻き出し、長さ方向（MD方向）に搬送しながら、水（温水を含む）で膨潤させた後、ヨウ素による染色、ヨウ素を配向させるための延伸、配向状態を固定するためのホウ酸架橋等の工程を経て製造される。これらの工程中に発生する不具合は、偏光膜の生産性を大きく減ずるものである。例えば、膨潤工程において、ポリビニルアルコール系フィルムから不純物が溶出して膨潤槽が汚染されると、汚染が後工程全体に拡散することになる。また、膨潤工程の汚染を抑えることができたとしても、その後の染色工程やホウ酸

架橋工程等のホウ酸を含有する薬液槽においてもポリビニルアルコール系フィルムから不純物が溶出する場合には、得られる偏光膜の光学性能が低下するばかりか、各工程で使用される薬液のろ過や交換に多大な労力と費用を要することになり生産性が大きく低下する。かかる不純物として、ポリビニルアルコール系フィルム中に存在する低分子量のポリビニルアルコール系樹脂（オリゴマーを含む）が挙げられる。

特に、ホウ酸を含有する薬液中で溶出した低分子量のポリビニルアルコール系樹脂は、薬液中のヨウ素やホウ酸と会合体を形成しポリビニルアルコール系樹脂を含む異物（析出物）となる。この異物が薬液中に浮遊し加工中の偏光膜表面に付着すると、最終的に得られる偏光膜の異物欠陥となるため除去することが必要とされていた。

[0004] 一方、原反であるポリビニルアルコール系フィルムは、一般的に、原料となるポリビニルアルコール系樹脂を水に溶解し、かかる水溶液（製膜原液）から連続キャスト法により製造される。具体的には、ポリビニルアルコール系樹脂の水溶液を、キャストドラムやエンドレスベルト等のキャスト型に吐出および流延して製膜し、得られたフィルムをキャスト型から剥離後、長さ方向（MD方向）に搬送しながら、乾燥、熱処理することにより製造される。これらの工程の中で、乾燥工程は、ポリビニルアルコール系フィルムからの溶出成分を制御するために重要な工程であり、かかる乾燥工程における乾燥方法が適切でないと、偏光膜製造時に溶出するポリビニルアルコール系樹脂が増加してしまう傾向がある。

[0005] 上記課題を改良する手法として、例えば、水へのポリビニルアルコール系樹脂の溶出量を低減したポリビニルアルコール系フィルム（特許文献1参照）や薬液槽に発生したポリビニルアルコール系樹脂を含む異物（析出物）を除去する方法（特許文献2参照）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2009-221462号公報

特許文献2：特開2021-047397号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記特許文献1の開示技術は、10cm角のフィルムを50℃で1リットルの水に4時間浸漬した時のポリビニルアルコール系樹脂の溶出液濃度が10～50ppmであるが、フィルムm²あたりに換算すると1000～5000ppm/m²ものポリビニルアルコール系樹脂が溶出することになり、近年の偏光膜の需要に応じて高い生産効率で偏光膜を製造するためには、樹脂溶出量の更なる低減が必要であった。また、ホウ酸を含有する薬液中での溶出抑制については開示されておらず、更なる改善が必要であった。

一方、上記特許文献2の開示技術は、バブリング装置を用いることにより、薬液槽中に発生したポリビニルアルコール系樹脂を含む異物（析出物）を効率よく除去することで長期間の連続運転を可能にし、生産効率を向上させることができるが、更なる効果を得るためには、ホウ酸を含有する処理液中におけるポリビニルアルコール系フィルムからのポリビニルアルコール系樹脂の溶出自体を抑えることが必要であった。

[0008] そこで、本発明ではこのような背景下において、偏光膜製造時にホウ酸を含有する薬液へのポリビニルアルコール系樹脂の溶出量が少なく、かつ偏光膜製造時の薬液槽の汚染が抑えられ、異物欠陥が少ない偏光膜を生産性良く得ることができる偏光膜製造用ポリビニルアルコール系フィルムを提供する。

課題を解決するための手段

[0009] しかるに本発明者等はゲルパーミエーションクロマトグラフィーにおける微分分子量分布曲線と、ポリビニルアルコール系フィルムのホウ酸溶液中におけるポリビニルアルコール系樹脂の溶出量との関係に着目し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの微分分子量分布曲線のポリビニルアルコールに対応するピークの半値幅が特定範囲内である場合に、上記課題を解決し

、偏光膜製造工程における薬液汚染を抑え、異物欠陥が少ない偏光膜を生産性良く製造できることを見出した。

[0010] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

[1]

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの微分分子量分布曲線のポリビニルアルコールに対応するピークの半値幅が0.9以下であり、かつ下記条件(A)で行なうホウ酸溶液中溶出試験における溶出量が120ppm/m²以下であることを特徴とする偏光膜製造用ポリビニルアルコール系フィルム。

<条件(A)>

(i)幅50mmのポリビニルアルコール系フィルムを5枚用意し、その中の1枚のフィルムをチャック間距離40mmのチャック延伸機に取り付ける。

(ii)30℃の水浴に2分間浸漬しながら、2倍まで延伸する。

(iii)30℃のヨウ素・ヨウ化カリウム水溶液中で20秒間浸漬しながら、3倍まで延伸する。

(iv)60℃のホウ酸・ヨウ化カリウム水溶液100mL中で5分間浸漬する。

(v)残り4枚の各フィルムについても、前記(i)～(iv)の各手順を、各手順で用いた同じ水溶液中で繰り返し、前記各手順をフィルム5枚分繰り返した後の前記(iv)の溶液を溶出液とする。

(vi)前記溶出液20mLを、ホウ酸・ヨウ素・ヨウ化カリウムを含む呈色試薬20mLと混合し20℃で静置しサンプル液を調製する。

(vii)前記サンプル液について、光路長100mmの石英セルを用いてUV-visスペクトルを取得し、690nmの吸光度を読み取る。

(viii)ポリビニルアルコール樹脂濃度既知の溶液を用いて作成した690nmの吸光度に対するポリビニルアルコール系樹脂濃度の検量線を用いて、前記溶出液中のポリビニルアルコール系樹脂濃度を算出し、溶出に使用したポリビニルアルコール系フィルムの面積で補正する。

[2]

厚みが10～50 μm であることを特徴とする [1] 記載の偏光膜製造用ポリビニルアルコール系フィルム。

[3]

重量膨潤度が185～200%であることを特徴とする [1] または [2] 記載の偏光膜製造用ポリビニルアルコール系フィルム。

[4]

ポリビニルアルコール系樹脂の水溶液を連続的にキャスト型またはベルトに吐出および流延して製膜しフィルムを得る製膜工程と、その製膜したフィルムを105℃以上で乾燥させる乾燥工程と、その乾燥させたフィルムを熱処理する熱処理工程とを備えることを特徴とする [1] ～ [3] のいずれかに記載の偏光膜製造用ポリビニルアルコール系フィルムの製造方法。

[5]

[1] ～ [3] のいずれかに記載の偏光膜製造用ポリビニルアルコール系フィルムを用いて得られることを特徴とする偏光膜。

発明の効果

[0011] 本発明の偏光膜製造用ポリビニルアルコール系フィルムは、偏光膜製造時にホウ酸を含有する薬液へのポリビニルアルコール系樹脂の溶出量が少なく、偏光膜製造時の薬液槽への汚染が抑えられるため、異物欠陥が少ない偏光膜を高い生産性で製造することができる原反フィルムとして有用なものである。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に、本発明を実施するための形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、本発明において「X～Y」（X、Yは任意の数字）と表現する場合、特にことわらない限り「X以上Y以下」の意とともに、「好ましくはXより大きい」または「好ましくはYより小さい」の意も包含する。

「X以上」（Xは任意の数字）または「Y以下」（Yは任意の数字）と表

現した場合、「Xより大きいことが好ましい」または「Y未満であることが好ましい」旨の意も包含する。

本発明において「フィルム」とは、「テープ」や「シート」をも含めた意味である。

本明細書において「主成分」とは、その対象物の特性に大きな影響を与える成分の意味であり、その成分の含有量は、通常、対象物中の50質量%以上であり、好ましくは55質量%以上、より好ましくは60質量%以上、更に好ましくは70質量%以上であり、100質量%であってもよい。

[0013] 本発明の一実施形態に係る偏光膜製造用ポリビニルアルコール系フィルム（以下、「本ポリビニルアルコール系フィルム」という場合がある）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの微分分子量分布曲線のポリビニルアルコールに対応するピークの半値幅が0.9以下であり、かつ下記条件（A）で行なうホウ酸溶液中溶出試験における溶出量が120 ppm/m²以下であることを最大の特徴とする。

[0014] 本ポリビニルアルコール系フィルムのゲルパーミエーションクロマトグラフィーの微分分子量分布曲線のポリビニルアルコールに対応するピークの半値幅が、0.9以下であることが必要であり、好ましくは0.8以下、特に好ましくは0.75以下である。

また、かかる半値幅の下限は通常0.3以上であり、好ましくは0.5以上である。

かかる半値幅が0.9以下であることにより、偏光膜製造時にホウ酸を含有する薬液へのポリビニルアルコール系樹脂の溶出量が少なく、偏光膜製造時の薬液汚染を抑えることができるため、異物欠陥が少なく、生産性に優れたポリビニルアルコール系フィルムとなる。言い換えると、半値幅が上記上限値を上回ると、偏光膜製造時にホウ酸を含有する薬液にポリビニルアルコール系樹脂が多量に溶出し、薬液を汚染し、薬液中のホウ酸やヨウ化物イオンと会合体を形成することで異物欠陥が発生することとなり本発明の効果を奏しない。

[0015] ここで、本発明における微分分子量分布曲線はポリエチレンオキシドおよびポリエチレングリコールを標準試料としたゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定から得られる、横軸が分子量 M の常用対数値 $\lg M$ であり、縦軸が濃度分率 w を分子量 M の常用対数値 $\lg M$ で微分した $dw/d\lg M$ である微分分子量分布曲線である。

また、半値幅は微分分子量分布曲線における $dw/d\lg M$ の最大値の半分となる $\lg M$ の幅（半値全幅）を表す。

なお、ここでいう分子量 M とは標準試料換算の分子量である。

そして、偏光膜製造用ポリビニルアルコール系フィルムのポリビニルアルコール系樹脂のゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定についてはフィルムを移動相等に溶解させてそのまま測定してもよいし、前処理として事前にポリビニルアルコール系樹脂以外の成分を抽出等の操作によって取り除いてから測定してもよい。

[0016] 更に、本ポリビニルアルコール系フィルムは、下記条件（A）で行なうホウ酸溶液中溶出試験における溶出量が $120\text{ ppm}/\text{m}^2$ 以下であることが必要であり、好ましくは $100\text{ ppm}/\text{m}^2$ 以下、特に好ましくは $80\text{ ppm}/\text{m}^2$ 以下、更に好ましくは $60\text{ ppm}/\text{m}^2$ 以下である。また、下限は通常 $10\text{ ppm}/\text{m}^2$ 以上、好ましくは $20\text{ ppm}/\text{m}^2$ 以上である。

かかる下記条件（A）で行なうホウ酸溶液中溶出試験における溶出量が上記上限値以下であることにより、偏光膜製造時にホウ酸を含有する薬液へのポリビニルアルコール系樹脂の溶出量が少なく、偏光膜製造時の薬液汚染を抑えることができるため、異物欠陥が少なく、生産性に優れたポリビニルアルコール系フィルムとなる。

言い換えると、下記条件（A）で行なうホウ酸溶液中溶出試験における溶出量が上記上限値を超えると、偏光膜製造時にホウ酸を含有する薬液にポリビニルアルコール系樹脂が多量に溶出し、薬液を汚染し、薬液中のホウ酸やヨウ化物イオンと会合体を形成することで異物欠陥が発生することとなり本発明の効果を奏しない。

[0017] <条件 (A)>

- (i) 幅 50 mm のポリビニルアルコール系フィルムを 5 枚用意し、その中の 1 枚のフィルムをチャック間距離 40 mm のチャック延伸機に取り付ける。
- (ii) 30℃ の水浴に 2 分間浸漬しながら、2 倍まで延伸する。
- (iii) 30℃ のヨウ素・ヨウ化カリウム水溶液中で 20 秒間浸漬しながら、3 倍まで延伸する。
- (iv) 60℃ のホウ酸・ヨウ化カリウム水溶液 100 mL 中で 5 分間浸漬する。
- (v) 残り 4 枚の各フィルムについても、前記(i)～(iv)の各手順を、各手順で用いた同じ水溶液中で繰り返し、前記各手順をフィルム 5 枚分繰り返した後の前記(iv)の溶液を溶出液とする。
- (vi) 前記得られた溶出液 20 mL を、ホウ酸・ヨウ素・ヨウ化カリウムを含む呈色試薬 20 mL と混合し 20℃ で静置しサンプル液を調製する。
- (vii) 前記サンプル液について、光路長 100 mm の石英セルを用いて UV - vis スペクトルを取得し、690 nm の吸光度を読み取る。
- (viii) ポリビニルアルコール樹脂濃度既知の溶液を用いて作成した 690 nm の吸光度に対するポリビニルアルコール系樹脂濃度の検量線を用いて、前記溶出液中のポリビニルアルコール系樹脂濃度を算出し、溶出に使用したポリビニルアルコール系フィルムの面積で補正する。

[0018] 上記ポリビニルアルコール系フィルムのゲルパーミエーションクロマトグラフィーの微分分子量分布曲線のポリビニルアルコールに対応するピークの半値幅を所定の範囲に制御する手法としては、例えば低分子量成分と高分子量成分の溶解性の差を利用してポリビニルアルコール系樹脂を溶媒で洗浄し低分子量成分を除去する方法や、制御ラジカル重合で得られるポリビニルアルコール系樹脂の分子量のばらつきを低減する手法等が挙げられるが、本実施形態においては制御ラジカル重合による方法が好ましく、特に制御剤として有機コバルト錯体を用いる方法が半値幅の制御しやすさの点で好ましい。

[0019] 以下、本ポリビニルアルコール系フィルムの製造方法を、工程順に、より

詳しく説明するが、本ポリビニルアルコール系フィルムはこれらの実施形態に限定されるものではない。

[0020] 本ポリビニルアルコール系フィルムは、下記工程（A）～（C）を経て製造することが好ましく、必要に応じて工程（D）も経ることが好ましい。

工程（A）：ポリビニルアルコール系樹脂水溶液を調液する工程。

工程（B）：ポリビニルアルコール系樹脂の水溶液をキャスト型に流延して製膜する工程。

工程（C）：製膜されたフィルムを乾燥する工程。

工程（D）：得られたフィルムを熱処理する工程。

[0021] <工程（A）>

工程（A）ポリビニルアルコール系樹脂水溶液を調液する工程（調液工程）である。

まず、上記ポリビニルアルコール系フィルムの材料であるポリビニルアルコール系樹脂、およびポリビニルアルコール系樹脂水溶液に関して説明する。

本実施形態において、ポリビニルアルコール系フィルムを構成するポリビニルアルコール系樹脂としては、通常、未変性のポリビニルアルコール系樹脂、すなわち、酢酸ビニルを重合して得られるポリ酢酸ビニルをケン化して製造される樹脂が用いられる。必要に応じて、酢酸ビニルと、少量（通常10モル%以下、好ましくは5モル%以下）の酢酸ビニルと共重合可能な成分との共重合体をケン化して得られる樹脂を用いることもできる。酢酸ビニルと共重合可能な成分としては、例えば、不飽和カルボン酸（例えば、塩、エステル、アミド、ニトリル等を含む）、炭素数2～30のオレフィン類（例えば、エチレン、プロピレン、n-ブテン、イソブテン等）、ビニルエーテル類、不飽和スルホン酸塩等が挙げられる。また、ケン化後の水酸基を化学修飾して得られる変性ポリビニルアルコール系樹脂を用いることもできる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0022] また、ポリビニルアルコール系樹脂として、側鎖に1，2-ジオール構造

を有するポリビニルアルコール系樹脂を用いることもできる。かかる側鎖に 1, 2-ジオール構造を有するポリビニルアルコール系樹脂は、例えば、(i) 酢酸ビニルと 3, 4-ジアセトキシ-1-ブテンとの共重合体をケン化する方法、(ii) 酢酸ビニルとビニルエチレンカーボネートとの共重合体をケン化および脱炭酸する方法、(iii) 酢酸ビニルと 2, 2-ジアルキル-4-ビニル-1, 3-ジオキソランとの共重合体をケン化および脱ケタール化する方法、(iv) 酢酸ビニルとグリセリンモノアリルエーテルとの共重合体をケン化する方法、等により得られる。

[0023] ポリビニルアルコール系樹脂の重量平均分子量は、6万～15万であることが好ましく、特に好ましくは7万～13万、更に好ましくは7万～12万である。かかる重量平均分子量が小さすぎるとポリビニルアルコール系樹脂を光学フィルムとする場合に十分な光学性能が得られにくい傾向があり、大きすぎるとポリビニルアルコール系フィルムを用いて偏光膜を製造する際に、延伸が困難となる傾向がある。なお、上記ポリビニルアルコール系樹脂の重量平均分子量は、GPC法により測定される重量平均分子量である。

[0024] ポリビニルアルコール系樹脂の分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は、1.95～2.20であることが好ましく、特に好ましくは1.96～2.15、更に好ましくは1.97～2.10である。

かかる分散度が小さすぎるとポリビニルアルコール系フィルムを用いて偏光膜を製造する際に、延伸が困難となる傾向があり、大きすぎるとポリビニルアルコール系樹脂を光学フィルムとする場合に十分な光学性能が得られにくい傾向がある。

なお、上記ポリビニルアルコール系樹脂の分散度測定時の重量平均分子量、数平均分子量は、GPC法により測定される重量平均分子量、数平均分子量である。

[0025] ポリビニルアルコール系樹脂の平均ケン化度は、通常98モル%以上であることが好ましく、特に好ましくは99モル%以上、更に好ましくは99.5モル%以上、殊に好ましくは99.8モル%以上である。平均ケン化度が

小さすぎるとポリビニルアルコール系フィルムを偏光膜とする場合に十分な光学性能が得られない傾向がある。

ここで、本発明における平均ケン化度は、J I S K 6 7 2 6 に準じて測定されるものである。

[0026] ポリビニルアルコール系樹脂として、変性種、変性量、重量平均分子量、平均ケン化度等の異なる2種以上のものを併用してもよい。

[0027] ポリビニルアルコール系樹脂は、分子量分布や微分分子量分布曲線の半幅を所望の値とするために、酢酸ビニルの重合をする際に制御剤を添加して制御ラジカル重合により得られたものが好ましい。かかる重合の際に添加する制御剤は特に限定されるものではないが、制御性の観点から有機コバルト錯体を制御剤として用いる方法が好ましい。

[0028] ポリビニルアルコール系樹脂水溶液には、ポリビニルアルコール系樹脂以外に、必要に応じて、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、エチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリメチロールプロパン等の一般的に使用される可塑剤や、ノニオン性、アニオン性、およびカチオン性の少なくとも一つの界面活性剤を含有させることが、製膜性の点でより好ましい。これらは単独もしくは2種以上併せて用いることができる。

[0029] このようにして得られるポリビニルアルコール系樹脂水溶液の組成物濃度は、15～60質量%であることが好ましく、特に好ましくは17～55質量%、更に好ましくは20～50質量%である。かかる水溶液の組成物濃度が低すぎると乾燥負荷が大きくなるため生産能力が低下する傾向があり、高すぎると粘度が高くなりすぎて均一な溶解ができにくくなる傾向がある。

[0030] 次に、得られたポリビニルアルコール系樹脂水溶液は、脱泡処理される。脱泡方法としては、静置脱泡や多軸押出機による脱泡等の方法が挙げられる。多軸押出機としては、ベントを有した多軸押出機であればよく、通常はベントを有した2軸押出機が用いられる。

[0031] <工程(B)>

工程（Ｂ）はポリビニルアルコール系樹脂の水溶液をキャスト型に流延して製膜する工程（製膜工程）である。

上記脱泡処理の後、ポリビニルアルコール系樹脂水溶液は、一定量ずつＴ型スリットダイに導入され、回転するキャストドラム上に吐出および流延されて、連続キャスト法によりフィルムに製膜される。

[0032] Ｔ型スリットダイ出口のポリビニルアルコール系樹脂水溶液の樹脂温度は、８０～１００℃であることが好ましく、特に好ましくは８５～９８℃である。

かかるポリビニルアルコール系樹脂水溶液の樹脂温度が低すぎると流動不良となる傾向があり、高すぎると発泡する傾向がある。

[0033] かかるポリビニルアルコール系樹脂水溶液の粘度は、吐出時に、５０～２００Pa・sであることが好ましく、７０～１５０Pa・sであることが特に好ましい。

かかる水溶液の粘度が、高すぎると流動不良となる傾向があり、低すぎると流延製膜が困難となる傾向がある。

[0034] Ｔ型スリットダイからキャストドラムに吐出されるポリビニルアルコール系樹脂水溶液の吐出速度は、０．２～５m／分であることが好ましく、特に好ましくは０．４～４m／分、更に好ましくは０．６～３m／分である。

かかる吐出速度が遅すぎると生産性が低下する傾向があり、速すぎると流延が困難となる傾向がある。

[0035] かかるキャストドラムの直径は、好ましくは２～５m、特に好ましくは２．４～４．５m、更に好ましくは２．８～４mである。

かかる直径が小さすぎるとキャストドラム上での乾燥区間が短くなることから速度が上がりにくい傾向があり、大きすぎると輸送性が低下する傾向がある。

[0036] かかるキャストドラムの幅は、好ましくは４m以上であり、特に好ましくは４．５m以上、更に好ましくは５m以上、殊に好ましくは５～８mである。

キャストドラムの幅が小さすぎると生産性が低下する傾向がある。

[0037] かかるキャストドラムの回転速度は、3～50 m／分であることが好ましく、特に好ましくは7～40 m／分、更に好ましくは10～35 m／分である。

かかる回転速度が遅すぎると生産性が低下する傾向があり、速すぎると乾燥が不十分となる傾向がある。

[0038] かかるキャストドラムの表面温度は、上限が100℃以下であることが乾燥時の発泡を抑制でき、外観に優れるフィルムが得られる点で好ましく、特に好ましくは97℃以下、更に好ましくは95℃以下、殊に好ましくは92℃以下である。また下限が60℃以上であることが製膜して得られたフィルムをキャスト型から剥離する際の剥離性に優れる点で好ましく、特に好ましくは65℃以上、更に好ましくは70℃以上、殊に好ましくは75℃以上、とりわけ好ましく80℃以上である。

[0039] <工程（C）>

工程（C）は上記製膜されたフィルムを乾燥する工程（乾燥工程）である。

本実施形態においては、かかる乾燥工程におけるフィルムの乾燥方法としては特に限定されるものではなく、熱ロールを用いて乾燥させる方法、乾燥炉内で乾燥させる方法等を用いて乾燥させればよい。

[0040] 乾燥工程において熱ロールを用いて乾燥させる場合、キャストドラムから剥離されたフィルム（上記製膜されたフィルム）は、ニップロール等を用いて流れ方向（MD方向）に搬送され、そのフィルムの表面と裏面とを複数の熱ロールに交互に接触させることにより乾燥される。熱ロールは、例えば、表面をハードクロムメッキ処理または鏡面処理した、直径0.2～2 mのロールであり、通常2～30本、好ましくは10～25本を用いて乾燥を行うことが好ましい。

[0041] 乾燥工程における乾燥温度とは、例えば、熱ロールで乾燥させる場合は熱ロールの表面温度をいい、乾燥炉内で乾燥させる場合には乾燥炉内の温度を

いう。乾燥工程における乾燥温度の下限值としては通常60℃以上であり、好ましくは70℃以上、特に好ましくは85℃以上、更に好ましくは100℃以上、最も好ましくは105℃以上である。

また、乾燥温度の上限値としては、通常150℃以下であり、好ましくは140℃以下、特に好ましくは135℃以下、更に好ましくは130℃以下、最も好ましくは125℃以下である。

かかる乾燥温度が低すぎると乾燥不良となる傾向があり、高すぎると乾燥しすぎることとなり、うねり等の外観不良を招く傾向がある。

[0042] 乾燥時間は、上限が30分以下であることが好ましく、特に好ましくは20分以下、更に好ましくは15分以下、殊に好ましくは10分以下である。また下限が20秒以上であることが好ましく、特に好ましくは25秒以上、更に好ましくは27秒以上、殊に好ましくは30秒以上である。

乾燥時間が長くなりすぎると偏光膜製造時の染色性が低下する傾向があり、短すぎると乾燥不良となる傾向がある。

[0043] なかでも、乾燥炉内で乾燥させる場合の乾燥時間は、上限が30分以下であることが好ましく、特に好ましくは20分以下、更に好ましくは15分以下、殊に好ましくは10分以下である。また下限が30秒以上であることが好ましく、特に好ましくは1分以上、更に好ましくは3分以上、殊に好ましくは5分以上である。

[0044] 熱ロールで乾燥させる場合の乾燥時間は、上限が60秒以下であることが好ましく、特に好ましくは55秒以下、更に好ましくは50秒以下、殊に好ましくは45秒以下である。また下限が20秒以上であることが好ましく、特に好ましくは25秒以上、更に好ましくは27秒以上、殊に好ましくは30秒以上である。

熱ロール乾燥時間が長くなりすぎると偏光膜製造時の染色性が低下する傾向があり、速くなりすぎると偏光膜製造時の膨潤工程でフィルムがシワや折れが発生しやすくなり、偏光膜の外観が低下する傾向がある。

[0045] <工程(D)>

工程（D）は得られたフィルムを熱処理する工程（熱処理工程）である。

上記工程（C）を経たフィルムを、例えば、乾燥炉、フローティングドライヤー等で熱処理を行なえばよい。

かかる熱処理の温度とは、例えば、乾燥炉内で熱処理する場合には乾燥炉内の温度をいい、フローティングドライヤーで熱処理する場合にはフローティングドライヤー内の温度をいう。熱処理の温度は、上限が140℃以下であることが好ましく、特に好ましくは135℃以下、更に好ましくは130℃以下、殊に好ましくは125℃以下である。また下限が60℃以上であることが好ましく、特に好ましくは75℃以上、更に好ましくは105℃以上、殊に好ましくは110℃以上である。

熱処理温度が高すぎると偏光膜製造時の染色性が低下する傾向があり、低くすぎると偏光膜製造時の膨潤工程でフィルムがシワや折れが発生しやすくなり、偏光膜の外観が低下する傾向がある。

また、熱処理時間は20～100秒間であることが好ましく、特に好ましくは40～70秒間である。

[0046] なお、乾燥工程における加熱と熱処理工程における加熱とは、前者が、フィルムから水分を揮発させるために加熱することを意味するのに対し、後者は、フィルム中の結晶構造を調整するためにフィルムを更に加熱することを意味する。

[0047] [ポリビニルアルコール系フィルム]

かくして上記工程（A）～（D）を経てポリビニルアルコール系フィルムが得られ、最終的にロールに巻き取られて製品となる。

[0048] 本ポリビニルアルコール系フィルムの厚みは、下限が10μm以上であることが偏光膜の生産安定性の点で好ましく、特に好ましくは15μm以上、更に好ましくは20μm以上、殊に好ましくは25μm以上である。また上限が70μm以下であることがポリビニルアルコール系フィルムから製造した偏光膜を用いた液晶ディスプレイの反り低減の点で好ましく、特に好ましくは50μm以下、更に好ましくは40μm以下である。

[0049] 本ポリビニルアルコール系フィルムの長さは、偏光膜の大面积化の点から4 km以上であることが好ましく、特に好ましくは輸送質量の点から5～50 kmである。

[0050] 本ポリビニルアルコール系フィルムの幅は、1 m以上であることが好ましく、より好ましくは2 m以上、特に好ましくは3 m以上、更に好ましくは3.5 m以上である。また偏光膜の幅広化の点では、4 m以上であることが好ましく、特に好ましくは5 m以上、更に好ましくは、偏光膜製造時の破断回避の点から5～6 mである。

[0051] 本ポリビニルアルコール系フィルムの重量膨潤度は、185～200%であることが好ましい。かかる下限値としては、特に好ましくは186%以上、更に好ましくは187%以上である。上限値としては特に好ましくは199%以下、更に好ましくは198%以下である。

かかる重量膨潤度が上記範囲より低いと偏光膜作製時における延伸性が低下する傾向があり、上記範囲を超えると延伸性は良くなるが偏光膜の偏光性能が低下する傾向がある。

[0052] 本ポリビニルアルコール系フィルムの弾性率は250 N/mm²以上であることが好ましく、特に好ましくは290 N/mm²以上、更に好ましくは400 N/mm²以上である。上限値としては800 N/mm²以下であることが好ましく、特に好ましくは700 N/mm²以下、更に好ましくは600 N/mm²以下である。

かかる弾性率が低すぎると薄型の偏光膜製造時に破断が生じやすい傾向があり、高すぎると偏光膜製造時の延伸性が低下する傾向がある。

[0053] 本ポリビニルアルコール系フィルムにおけるポリビニルアルコール系樹脂の水中の溶出量 (ppm/m²) は、900 ppm/m²以下であることが好ましく、特に好ましくは800 ppm/m²以下、更に好ましくは700 ppm/m²以下、殊に好ましくは650 ppm/m²以下である。下限値は通常0 ppm/m²以上、好ましくは50 ppm/m²以上、特に好ましくは100 ppm/m²以上である。

かかる水中への溶出量が上記範囲内にあることにより、偏光膜製造時に水中へのポリビニルアルコール系樹脂の溶出量が少なく、偏光膜製造時の薬液汚染を抑えることができるため、異物欠陥が少なく、生産性に優れたポリビニルアルコール系フィルムとなる。

水中の溶出量は、例えば、後記実施例に記載の方法で測定することができる。

[0054] 本発明の一実施形態に係る製造方法により得られたポリビニルアルコール系フィルムは、光学用として有用である。特に、偏光膜の原反フィルムとして非常に有用であり、以下、該ポリビニルアルコール系フィルムからなる偏光膜、および偏光板の製造方法について説明する。

[0055] 〔偏光膜の製造方法〕

本発明の一実施形態に係る偏光膜は、本実施形態の製造方法により得られた上記ポリビニルアルコール系フィルムを、ロールから繰り出して水平方向に移送し、膨潤、染色、ホウ酸架橋、延伸、洗浄、乾燥等の工程を経て製造される。

[0056] 膨潤工程は、染色工程の前に施され、例えば、膨潤液にフィルムを浸漬する（膨潤浴）ことにより行われる。膨潤工程により、ポリビニルアルコール系フィルム表面の汚れを洗浄することができるほか、ポリビニルアルコール系フィルムを膨潤させることで染色ムラ等を防止する効果もある。膨潤工程において、膨潤液としては、通常、水が用いられる。当該膨潤液は、主成分が水であれば、ヨウ化化合物、界面活性剤等の添加物、アルコール等が入っていてもよい。膨潤浴の温度は、通常10～45℃程度であり、膨潤浴への浸漬時間は、通常0.1～10分間程度である。

[0057] 染色工程は、フィルムにヨウ素または二色性染料を含有する液体（染色液）を接触させること、例えば、染色液に浸漬することによって行なわれる。染色液は通常、ヨウ素－ヨウ化カリウムの水溶液が用いられ、ヨウ素の濃度は0.1～2 g/L、ヨウ化カリウムの濃度は1～100 g/Lが適当である。染色液には、水溶媒以外に水と相溶性のある有機溶媒を少量含有させて

もよい。染色時間は30～500秒間程度が実用的である。染色温度は5～50℃が好ましい。

[0058] ホウ酸架橋工程は、ホウ酸やホウ砂等のホウ素化合物を使用して行われる。ホウ素化合物は水溶液または水-有機溶媒混合液の形で濃度10～100g/L程度で用いられ、液中にはヨウ化カリウムを共存させることが、偏光性能の安定化の点で好ましい。処理時の温度は30～70℃程度、処理時間は0.1～20分間程度が好ましく、また必要に応じて処理中に延伸操作を行なってもよい。

[0059] 延伸工程は、フィルムを一軸方向に3～10倍延伸することが好ましく、特に好ましくは3.5～7倍である。この際、延伸方向の直角方向にも若干の延伸（幅方向の収縮を防止する程度、またはそれ以上の延伸）を行なっても差し支えない。延伸時の温度は、40～170℃が好ましい。さらに、延伸倍率は最終的に前記範囲に設定されればよく、延伸操作は1段階のみならず、製造工程において複数回実施してもよい。

[0060] 洗浄工程は、例えば、水やヨウ化カリウム等のヨウ化物水溶液にフィルムを浸漬することにより行われ、フィルムの表面に発生する析出物を除去することができる。ヨウ化カリウム水溶液を用いる場合のヨウ化カリウム濃度は10～1000g/L程度が好ましい。洗浄処理時の温度は、通常、5～50℃、好ましくは10～45℃である。処理時間は、通常、1～300秒間、好ましくは10～240秒間である。なお、水洗浄とヨウ化カリウム水溶液による洗浄は、適宜組み合わせてもよい。

[0061] 乾燥工程は、例えば、乾燥機を用いてで40～100℃で0.1～10分間乾燥することが行われる。

[0062] かくして偏光膜が得られるが、かかる偏光膜の偏光度は、好ましくは99.90%以上、より好ましくは99.99%以上である。偏光度が低すぎると液晶ディスプレイにおけるコントラストが低下する傾向がある。

なお、偏光度は、一般的に2枚の偏光膜を、その配向方向が同一方向になるように重ね合わせた状態で、波長 λ において測定した光線透過率(H_{11})と

、2枚の偏光膜を、配向方向が互いに直交する方向になる様に重ね合わせた状態で、波長 λ において測定した光線透過率(H_1)より、下記式(1)にしたがって算出される。

$$\text{偏光度} = \left[(H_{11} - H_1) / (H_{11} + H_1) \right]^{1/2} \cdots (1)$$

[0063] さらに、本実施形態の偏光膜の単体透過率は、好ましくは43%以上である。かかる単体透過率が低すぎると液晶ディスプレイの高輝度化を達成できなくなる傾向がある。

単体透過率は、分光光度計を用いて偏光膜単体の光線透過率を測定して得られる値である。

[0064] 次に、本実施形態の偏光膜を用いた偏光板の製造方法について説明する。

本実施形態の偏光膜は、色ムラが少なく、偏光性能に優れた偏光板を製造するのに好適である。

[0065] [偏光板の製造方法]

偏光板は、本実施形態の偏光膜の片面または両面に、接着剤を介して、光学的に等方性な樹脂フィルムを保護フィルムとして貼合することにより、作製される。保護フィルムとしては、例えば、トリアセチルセルロースやジアセチルセルロースのようなアセチルセルロース系樹脂からなるフィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートおよびポリブチレンテレフタレートのようなポリエステル系樹脂からなるフィルム、ポリカーボネート系樹脂フィルム、シクロオレフィン系樹脂フィルム、アクリル系樹脂フィルム、ポリプロピレン系樹脂の鎖状オレフィン系樹脂からなるフィルムが挙げられる。

[0066] 貼合方法は、公知の手法で行われるが、例えば、液状の接着剤組成物を、偏光膜、保護フィルム、あるいはその両方に、均一に塗布した後、両者を貼り合わせて圧着し、加熱や活性エネルギー線を照射することで行われる。

[0067] なお、偏光膜の片面または両面に、例えば、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ウレア樹脂等の硬化性樹脂を塗布し、硬化して硬化層を形成し、偏光板とすることもできる。このようにすると、上記硬化層が上記保護フィルム

の代わりとなり、薄膜化を図ることができる。これら硬化性樹脂は単独でもしくは2種以上併せて用いることができる。

[0068] 本実施形態の偏光膜製造用ポリビニルアルコール系フィルムを用いて得られる偏光膜および偏光板は、偏光性能に優れており、携帯情報端末機、パソコン、テレビ、プロジェクター、サイネージ、電子卓上計算機、電子時計、ワープロ、電子ペーパー、ゲーム機、ビデオ、カメラ、フォトアルバム、温度計、オーディオ、自動車や機械類の計器類等の液晶表示装置、サングラス、防眩メガネ、立体メガネ、ウェアラブルディスプレイ、フォルダブルディスプレイ、表示素子（CRT、LCD、有機EL、電子ペーパー等）用反射防止層、光通信機器、医療機器、建築材料、玩具等に好ましく用いられる。

実施例

[0069] 以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

なお、例中「部」、「%」とあるのは、質量基準を意味する。

[0070] <測定条件>

<GPC測定>

ポリビニルアルコール系フィルム0.8gから下記条件の高速溶媒抽出で可塑剤と界面活性剤を除去したものを測定サンプルとして用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）にて下記の測定条件で測定してクロマトグラムを得た。標準ポリエチレンオキサイドおよびポリエチレングリコール（PEO／PEG）を測定して得られた検量線を用いて、このときの溶出時間を分子量に換算して、ポリビニルアルコール系フィルムの標準試料（PEO／PEG）換算の重量平均分子量と分子量分布（ M_w/M_n ）と微分分子量分布曲線を得た。また、微分分子量分布曲線からポリビニルアルコールに対応するピークの半値幅を算出した。

[高速溶媒抽出の条件]

- ・装置：ダイオネクス社製 ASE-20 （11mLセル）
- ・抽出溶媒：メタノール／水＝90／10

- ・昇温時間：5 min
- ・抽出圧力／静置時間：1500 psi／10 min
- ・フラッシュ量：80%
- ・パージ時間：60 sec
- ・サイクル：2 cycle
- ・抽出回数：2回

[GPCの測定条件]

- ・GPC装置：島津製作所社製 Prominence
- ・検出器：RI、Shodex RI-501
- ・カラム：東ソー社製のTSK gel α -M 13 μ m 7.8 mm I.D. $\times$ 30 cmを用いた。
- ・移動相：0.2 M NaNO₃水溶液
- ・移動相流量：0.50 mL／分
- ・カラム温度：35℃
- ・検量線：分子量が異なる12種類のPEO／PEG標準サンプルを用いて検量線を作成した。

[0071] <重量膨潤度>

ポリビニルアルコール系フィルムを100 mm $\times$ 100 mmに切り出し、30℃に調整したイオン交換水槽に15分間浸漬した。浸漬後にフィルムを取り出し、濾紙（5A）上にフィルムを広げて置き、更に濾紙（5A）をフィルムの上に重ね、その上に150 mm $\times$ 150 mm $\times$ 4 mm（4.4 g／cm²）のSUS板を5秒間載せ、フィルム表面の付着水を除去した。このフィルムを速やかに秤量瓶に入れ、重量を測定し、これを膨潤時のフィルム重量Aとした。上記操作は23℃、50%RHの環境にて行った。次に、該フィルムを160℃の乾燥機に10分間静置し、乾燥材を入れたデシケータ内で5分間放冷し、フィルム中の水分を除去した。その後フィルムを取り出し、速やかに秤量瓶に入れ、重量を測定し、これを乾燥後のフィルム重量Bとした。そして、膨潤時のフィルム重量Aと乾燥後のフィルム重量Bを基に重

量膨潤度を下式より求めた。

$$\text{重量膨潤度 (\%)} = A / B \times 100$$

[0072] <ホウ酸液中の溶出量>

[試験方法]

(i)幅50mm×長さ100mmのポリビニルアルコール系フィルムを5枚用意し、その中の1枚のフィルムを、サイズ横100mm×縦25mmのチャック部に、フィルム幅50mm×チャック間距離40mmとなるようにチャック延伸機に取り付け、(ii)30℃の水浴に2分間浸漬しながら総延伸倍率2倍まで延伸した。次に、(iii)ヨウ素0.5g/L、ヨウ化カリウム2.5g/Lを含む30℃の水溶液に20秒間浸漬しながら総延伸倍率3倍まで延伸し、ポリビニルアルコール系フィルムをチャック部で切断して染色されたポリビニルアルコール系フィルムを得た。(iv)染色されたポリビニルアルコール系フィルムをホウ酸44g/L、ヨウ化カリウム120g/Lを含む60℃の水溶液100mL中に5分間浸漬し、溶出液を得た。(v)残り4枚の各フィルムについても、前記(i)～(iv)の各手順を、各手順で用いた同一の薬液中で繰り返し、前記各手順をフィルム5枚分繰り返した後の前記(iv)の溶液(「ホウ酸液」という場合がある)を、測定用の溶出液として得た。

(vi)得られた測定用の溶出液20mLと、呈色試薬(イオン交換水500g、ヨウ化カリウム7.4g、ヨウ素0.65g、ホウ酸10.6gからなる試薬)20mLとを室温(23℃)で混合したのち、20℃で15分間静置しサンプル液を調製した。(vii)前記サンプル液について、分光光度計(島津製作所社製UV-3600Plus)と光路長100mmの石英セルとを用いて波長690nmの吸光度を測定した。(viii)あらかじめ作成した検量線を用いて、前記溶出液中のポリビニルアルコール系樹脂の濃度(ppm)を算出し、溶出に用いたフィルムの総面積を50mm×40mm×5枚=0.01m²として算出し、得られたポリビニルアルコール系樹脂の濃度(ppm)を面積換算してホウ酸液中の溶出量(ppm/m²)とした。

[評価]

○ (Good) : 120 ppm/m²以下

× (Poor) : 120 ppm/m²より大きい

[検量線の作成]

ポリビニルアルコール系樹脂に、ポリビニルアルコール系樹脂の純分が200 ppmとなるようにイオン交換水を加え、オートクレーブを用いて130℃にて1時間加熱溶解し、標準溶液を得た。標準溶液をイオン交換水で希釈してポリビニルアルコール系樹脂の濃度が20 ppm、10 ppm、5 ppm、2 ppm、1 ppm、0.5 ppm、0.2 ppm、0.1 ppmの各ポリビニルアルコール系樹脂水溶液を得た。各濃度の水溶液20 mLと呈色試薬（イオン交換水500 g、ヨウ化カリウム7.4 g、ヨウ素0.65 g、ホウ酸10.6 gからなる試薬）20 mLとを室温で混合したのち、20℃で15分間静置し、分光光度計（島津製作所社製UV-3600 Plus）と光路長100 mmの石英セルを用いて波長690 nmの吸光度を測定し、690 nmの吸光度に対するポリビニルアルコール系樹脂濃度（ppm）をプロットして検量線を作成した。

[0073] <水中の溶出量>

[試験方法]

得られたポリビニルアルコール系フィルムを、23℃50%RHで24時間調湿した後、100 mm×100 mm（0.01 m²）の試験片を5枚切り出し、当該試験片を1枚ずつ50℃のイオン交換水1 Lに1分間浸漬する操作を5枚分繰り返して溶出液を得た。かかる溶出液10 mLに呈色試薬（イオン交換水500 g、ヨウ化カリウム7.4 g、ヨウ素0.65 g、ホウ酸10.6 gからなる試薬）10 mLを室温で混合した後、分光光度計（島津製作所社製UV-3600 Plus）を用いて波長690 nmの吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線からポリビニルアルコール系樹脂の濃度（ppm）を算出し、面積換算することで水中の溶出量（ppm/m²）とした。

[評価]

○ (Good) : 溶出量が900 ppm/m²以下

× (Poor) : 溶出量が900 ppm/m²より大きい

[0074] <薬液の汚染性>

[試験方法]

ホウ酸液中の溶出量試験で得られた溶出液を室温で24時間静置したのち、析出物の有無を目視で確認した。

[評価]

◎ (Excellent) : 析出物が視認されなかった

○ (Good) : 析出物がわずかに視認された

× (Poor) : 多量の析出物が視認された

[0075] <弾性率>

得られたポリビニルアルコール系フィルムから長さ120 mm×幅15 mmの試験片を切り出し、23℃40%RHの恒温恒湿器中で24時間以上調湿した後、島津製作所社製「精密万能試験機、オートグラフ (AG-1S)」を用いて、JIS K7127:1999 (引っ張り速度1000 mm/分、チャック間距離50 mm) に準じて、23℃40%RHの環境下で長さ方向に引張試験を実施し、弾性率 (N/mm²) を得た。

[0076] <ポリビニルアルコール系樹脂の合成>

<合成例1>

還流冷却管、試料投入口、窒素導入口、攪拌翼を備えた反応器に酢酸ビニル800質量部とコバルト (II) アセチルアセトナート0.32質量部を加えて窒素バブリングを30分間行い、反応器内を窒素置換するとともに液内の溶存酸素を追い出した。その後、反応器を水浴に浸漬して40℃に加熱して、そこに開始剤として2,2'-アゾビス (4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル) 1.04質量部を添加した。開始剤を添加してから2時間後に降温し、内温を30℃に維持して重合を開始した。なお、開始剤を添加してから2時間の間は重合が進行しない誘導期であった。適宜サンプリングを行い、その固形分濃度から重合の進行を確認し、酢酸ビニルの転化率が35%に到達したところで重合停止剤として1,1-ジフェニルエチレン

1. 04 質量部を添加して、30℃を維持したまま30分間撹拌した。開始剤を添加してから目標転化率に至るまでに7時間を要した。

重合停止剤を加えてから30分後に更に反応器に酢酸4質量部とメタノール160質量部を加えて30分間撹拌を継続した。そこに、精製水を添加してポリ酢酸ビニルを析出させて上澄み液を除去して、ポリ酢酸ビニルを水洗した。得られたポリ酢酸ビニルはメタノールに溶解させたのちに、減圧下でメタノールと酢酸ビニルと水を留去した。適宜、粘度が上昇したところでメタノールを添加して残存する酢酸ビニルを追い出してポリ酢酸ビニルのメタノール溶液を得た。

このようにして得られたポリ酢酸ビニルのメタノール溶液を濃度3.5質量%になるまでメタノールで希釈して、上記同様の反応器に仕込んだ。この反応器を水浴に浸漬して内温が50℃となるように加温した。そこに3.6質量%の水酸化ナトリウムのメタノール溶液を120質量部添加して、ケン化反応を開始した。ケン化反応が進むとケン化物が析出するが、そのまま撹拌を継続した。水酸化ナトリウムのメタノール溶液を添加してから2時間後に得られたケン化物を濾別して、再度反応器に仕込み、そこにメタノールを500質量部添加して50℃に加温した。そこに3.6質量%の水酸化ナトリウムのメタノール溶液180質量部を添加して3時間反応させることで、ケン化反応を追い込んだ。その後、酢酸を4.2質量部を添加して中和を行い、メタノールで洗浄しながら吸引ろ過し、ケン化物を得た。得られたケン化物100質量部に対して、メタノール500質量部を加えて50℃で30分間洗浄して濾別する操作を2度行った。洗浄後のケン化物は真空乾燥機で50℃で12時間乾燥させ、ポリビニルアルコール系樹脂(1)(重量平均分子量73400;ケン化度99.8モル%; $M_w/M_n=2.07$;微分分子量曲線の半値幅0.70)を得た。

[0077] <合成例2>

還流冷却管、試料投入口、撹拌翼を備えた反応器に酢酸ビニル650質量部とメタノール131質量部を加えて、反応器を水浴に浸漬して昇温した。

冷却管からの還流が見られたところ（内温が60℃程度）で、開始剤として2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）0.052質量部を添加した。重合中は冷却管からの還流が継続するように適宜水浴の温度を調整するとともに、サンプリングを行い、その固形分濃度から重合の進行を確認し、酢酸ビニルの転化率が50%に到達したところで重合停止剤としてm-ジニトロベンゼン0.013質量部とメタノール500質量部を添加して重合を終了した。開始剤を添加してから目標転化率に至るまでに5時間を要した。

得られた重合後の溶液は減圧下でメタノールと酢酸ビニルを留去した。適宜、粘度が上昇したところでメタノールを添加して残存する酢酸ビニルを追い出してポリ酢酸ビニルのメタノール溶液を得た。

以降の合成工程は合成例1と同様の方法によりポリビニルアルコール系樹脂（2）（重量平均分子量79000；ケン化度99.8モル%； $M_w/M_n=2.27$ ；微分分子量曲線の半値幅0.95）を得た。

[0078] <合成例3>

還流冷却管、試料投入口、攪拌翼を備えた反応器に酢酸ビニル650質量部とメタノール85質量部を加えて、反応器を水浴に浸漬して昇温した。冷却管からの還流が見られたところ（内温が60℃程度）で、開始剤として2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）0.13質量部を添加した。重合中は冷却管からの還流が継続するように適宜水浴の温度を調整するとともに、サンプリングを行い、その固形分濃度から重合の進行を確認し、酢酸ビニルの転化率が70%に到達したところで重合停止剤としてm-ジニトロベンゼン0.033質量部とメタノール500質量部を添加して重合を終了した。開始剤を添加してから目標転化率に至るまでに3.5時間を要した。

以降の合成工程は合成例1と同様の方法によりポリビニルアルコール系樹脂（3）（重量平均分子量79700；ケン化度99.8モル%； $M_w/M_n=2.36$ ；微分分子量曲線の半値幅0.97）を得た。

[0079] <合成例4>

還流冷却管、試料投入口、攪拌翼を備えた反応器に酢酸ビニル650質量

部とメタノール 65 質量部を加えて、反応器を水浴に浸漬して昇温した。冷却管からの還流が見られたところ（内温が 60℃程度）で、開始剤として 2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）0.0325 質量部を添加した。重合中は冷却管からの還流が継続するように適宜水浴の温度を調整するとともに、サンプリングを行い、その固形分濃度から重合の進行を確認し、酢酸ビニルの転化率が 50%に到達したところで重合停止剤として m-ジニトロベンゼン 0.01 質量部とメタノール 500 質量部を添加して重合を終了した。開始剤を添加してから目標転化率に至るまでに 5 時間を要した。

以降の合成工程は合成例 2 と同様の方法によりポリビニルアルコール系樹脂（4）（重量平均分子量 101000；ケン化度 99.8 モル%； $M_w/M_n = 2.42$ ；微分分子量曲線の半値幅 0.92）を得た。

[0080]（実施例 1）

＜ポリビニルアルコール系フィルムの作製＞

上記合成例で得られたポリビニルアルコール系樹脂（1）100 質量部に対して、可塑剤としてグリセリン 12 質量部、界面活性剤としてポリオキシラウリルアミン 0.1 質量部を配合した組成物に、前記組成物の濃度が 19 質量%となるようにイオン交換水を加え、オートクレーブを用いて 130℃にて 1 時間加熱溶解し、ポリビニルアルコール系樹脂水溶液を得た。

このポリビニルアルコール系樹脂水溶液を基材フィルムとしてポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（膜厚 125 μm ）上に乾燥後のフィルム膜厚が 45 μm となるように連続的に流延し、110℃に加熱した乾燥炉で 7 分間乾燥した。その後、基材フィルムから乾燥工程を経たポリビニルアルコール系フィルムを剥離し、120℃の乾燥炉で 1 分間熱処理することでポリビニルアルコール系フィルムを得た。

得られたポリビニルアルコール系フィルムの特性を表 1 に示す。

[0081]（実施例 2）

乾燥工程を経たポリビニルアルコール系フィルムを基材フィルムから剥離後、乾燥炉での熱処理温度を 130℃に変更した以外は実施例 1 と同様の手

順でポリビニルアルコール系フィルムを得た。得られたポリビニルアルコール系フィルムの特性を表 1 に示す。

[0082] (比較例 1)

上記合成例で得られたポリビニルアルコール系樹脂 (2) 100 質量部に対して、可塑剤としてグリセリン 12 質量部、界面活性剤としてポリオキシラウリルアミン 0.1 質量部を配合した組成物に、前記組成物の濃度が 19 質量%となるようにイオン交換水を加え、オートクレーブを用いて 130℃にて 1 時間加熱溶解し、ポリビニルアルコール系樹脂水溶液を得た。

このポリビニルアルコール系樹脂水溶液を基材フィルムとしてポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (125 μm) 上に乾燥後のフィルム膜厚が 45 μm となるように流延し、110℃に加熱した乾燥炉で 7 分間乾燥した。その後、基材フィルムから乾燥工程を経たポリビニルアルコール系フィルムを剥離して、ポリビニルアルコール系フィルムを得た。

得られたポリビニルアルコール系フィルムの特性を表 1 に示す。

[0083] (比較例 2)

上記合成例で得られたポリビニルアルコール系樹脂 (3) を使用し、乾燥工程を経たポリビニルアルコール系フィルムを基材フィルムから剥離後、130℃に加熱した乾燥炉で 1 分間熱処理したこと以外は比較例 1 と同様の手順でポリビニルアルコール系フィルムを得た。得られたポリビニルアルコール系フィルムの特性を表 1 に示す。

[0084] (比較例 3)

上記合成例で得られたポリビニルアルコール系樹脂 (4) 100 質量部に対して、可塑剤としてグリセリン 12 質量部、界面活性剤としてポリオキシラウリルアミン 0.1 質量部を配合した組成物に、前記組成物の濃度が 19 質量%となるようにイオン交換水を加え、オートクレーブを用いて 130℃にて 1 時間加熱溶解し、ポリビニルアルコール系樹脂水溶液を得た。

このポリビニルアルコール系樹脂水溶液を基材フィルムとしてポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (125 μm) 上に乾燥後のフィルム

膜厚が45 μm となるように流延し、110℃に加熱した乾燥炉で7分間乾燥した。その後、基材フィルムから乾燥工程を経たポリビニルアルコール系フィルムを剥離して、ポリビニルアルコール系フィルムを得た。得られたポリビニルアルコール系フィルムの特性を表1に示す。

[0085] (比較例4)

乾燥工程を経たポリビニルアルコール系フィルムを基材フィルムから剥離後、130℃に加熱した乾燥炉で1分間熱処理したこと以外は比較例3と同様の手順でポリビニルアルコール系フィルムを得た。得られたポリビニルアルコール系フィルムの特性を表1に示す。

[0086] (比較例5)

上記合成例で得られたポリビニルアルコール系樹脂(4)100質量部に対して、可塑剤としてグリセリン12質量部、界面活性剤としてポリオキシラウリルアミン0.1質量部を配合した組成物に、前記組成物の濃度が29質量%となるようにイオン交換水を加え、攪拌しながら140℃まで昇温して加圧溶解した後、均一に溶解したポリビニルアルコール系樹脂水溶液を得た。次に該ポリビニルアルコール系樹脂水溶液を、ベントを有する2軸押出機に供給して脱泡した後、水溶液温度を95℃にし、T型スリットダイ吐出口より、回転するキャストドラムに吐出(吐出速度2.5 m/分、表面温度88℃)および流延して製膜した。キャストドラムからフィルムを剥離し、フィルムの表面と裏面(キャストドラムとの接触面)とを75℃から100℃の温度範囲にある合計15本の熱ロールに交互に接触させながら乾燥させた。次いで、フローティングドライヤーを用いて、フィルム両面から125℃の熱風を吹き付けて熱処理を行なった。最後に、両端部をスリットしてロールに巻き取り、厚み45 μm 、幅5 m、長さ5 kmのポリビニルアルコール系フィルムを得た。得られたポリビニルアルコール系フィルムの特性を表1に示す。

[0087]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ポリビニルアルコール系樹脂の種類	(1)	(1)	(2)	(3)	(4)	(4)	(4)
Mw/Mn	2.07	2.07	2.27	2.36	2.42	2.42	2.42
微分分子量曲線の半値幅	0.7	0.7	0.95	0.97	0.92	0.92	0.92
乾燥温度 [°C]	110	110	110	110	110	110	100
重量膨潤度 [%]	196	189	202	184	214	201	207
ホウ酸液中の溶出量 [ppm/m ²]	56	40	198	137	139	149	143
	○	○	×	×	×	×	×
水中の溶出量 [ppm/m ²]	612	272	1002	448	1452	718	720
	○	○	×	○	×	○	○
薬液の汚染性（析出物）	◎	◎	×	×	×	×	×
弾性率 [N/mm ²]	292	400	247	295	248	336	696

[0088] 実施例 1 および 2 のポリビニルアルコール系フィルムは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの微分分子量分布曲線のポリビニルアルコールに

対応するピークの半値幅が請求項1で特定する範囲内であるため、偏光膜製造時にホウ酸を含有する薬液へのポリビニルアルコール系樹脂の溶出量が少なく、かつ偏光膜製造時の薬液槽の汚染が抑えられ、異物欠陥が少ない偏光膜を生産性良く得ることができる偏光膜製造用ポリビニルアルコール系フィルムが得られた。

それに対し、比較例1～5のポリビニルアルコール系フィルムは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの微分分子量分布曲線のポリビニルアルコールに対応するピークの半値幅が請求項1で特定する範囲外であるため、偏光板製造時にホウ酸を含有する薬液へのポリビニルアルコール系樹脂の溶出量が多く、偏光膜製造時の薬液槽が汚染されやすいことがわかる。

なお、実施例のポリビニルアルコール系フィルムを用いて得られる偏光膜は、異物欠陥がなく、偏光性能に優れたものである。

[0089] 上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

産業上の利用可能性

[0090] 本発明の偏光膜製造用ポリビニルアルコール系フィルムは、携帯情報端末機、パソコン、テレビ、プロジェクター、サイネージ、電子卓上計算機、電子時計、ワープロ、電子ペーパー、ゲーム機、ビデオ、カメラ、フォトアルバム、温度計、オーディオ、自動車や機械類の計器類等の液晶表示装置、サングラス、防眩メガネ、立体メガネ、ウェアラブルディスプレイ、フォルダブルディスプレイ、ローラブルテレビ、ローラブルディスプレイ、表示素子（CRT、LCD、有機EL、電子ペーパー等）用反射防止膜、光通信機器、医療機器、建築材料、玩具等に用いられる偏光膜製造原反として好ましく用いられる。

請求の範囲

[請求項1]

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの微分分子量分布曲線のポリビニルアルコールに対応するピークの半値幅が0.9以下であり、かつ下記条件（A）で行なうホウ酸溶液中溶出試験における溶出量が120 ppm/m²以下であることを特徴とする偏光膜製造用ポリビニルアルコール系フィルム。

＜条件（A）＞

(i)幅50 mmのポリビニルアルコール系フィルムを5枚用意し、その中の1枚のフィルムをチャック間距離40 mmのチャック延伸機に取り付ける。

(ii)30℃の水浴に2分間浸漬しながら、2倍まで延伸する。

(iii)30℃のヨウ素・ヨウ化カリウム水溶液中で20秒間浸漬しながら、3倍まで延伸する。

(iv)60℃のホウ酸・ヨウ化カリウム水溶液100 mL中で5分間浸漬する。

(v)残り4枚の各フィルムについても、前記(i)～(iv)の各手順を、各手順で用いた同じ水溶液中で繰り返し、前記各手順をフィルム5枚分繰り返した後の前記(iv)の溶液を溶出液とする。

(vi)前記溶出液20 mLを、ホウ酸・ヨウ素・ヨウ化カリウムを含む呈色試薬20 mLと混合し20℃で静置しサンプル液を調製する。

(vii)前記サンプル液について、光路長100 mmの石英セルを用いてUV-visスペクトルを取得し、690 nmの吸光度を読み取る。

(viii)ポリビニルアルコール樹脂濃度既知の溶液を用いて作成した690 nmの吸光度に対するポリビニルアルコール系樹脂濃度の検量線を用いて、前記溶出液中のポリビニルアルコール系樹脂濃度を算出し、溶出に使用したポリビニルアルコール系フィルムの面積で補正する。

- [請求項2] 厚みが10～50 μm であることを特徴とする請求項1記載の偏光膜製造用ポリビニルアルコール系フィルム。
- [請求項3] 重量膨潤度が185～200%であることを特徴とする請求項1または2記載の偏光膜製造用ポリビニルアルコール系フィルム。
- [請求項4] ポリビニルアルコール系樹脂の水溶液を連続的にキャスト型またはベルトに吐出および流延して製膜しフィルムを得る製膜工程と、その製膜したフィルムを105℃以上で乾燥させる乾燥工程と、その乾燥させたフィルムを熱処理する熱処理工程とを備えることを特徴とする請求項1または2記載の偏光膜製造用ポリビニルアルコール系フィルムの製造方法。
- [請求項5] 請求項1または2記載の偏光膜製造用ポリビニルアルコール系フィルムを用いて得られることを特徴とする偏光膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/046305

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B 5/30(2006.01)i; **B29C 41/24**(2006.01)i; **C08J 5/18**(2006.01)i; **H10K 50/86**(2023.01)n; **H10K 59/10**(2023.01)n
FI: G02B5/30; B29C41/24; C08J5/18 CEX; H10K50/86; H10K59/10

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)

G02B5/30; B29C41/24; C08J5/18; H10K50/86; H10K59/10

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	JP 2018-10281 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 18 January 2018 (2018-01-18) paragraphs [0012], [0076]-[0088], tables 1, 2	1-2, 4-5
Y	paragraphs [0012], [0076]-[0088], tables 1, 2	3-4
Y	WO 2017/033552 A1 (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 02 March 2017 (2017-03-02) paragraph [0056], table 1	3
Y	WO 2016/060097 A1 (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 21 April 2016 (2016-04-21) paragraph [0109], table 1	3
Y	WO 2022/202861 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 29 September 2022 (2022-09-29) paragraph [0095]	4

☒ 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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

09 February 2024

Date of mailing of the international search report

20 February 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/046305**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2022/138720 A1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 30 June 2022 (2022-06-30) paragraph [0057]	4
A	US 4289815 A (AIRWICK INDUSTRIES, INC.) 15 September 1981 (1981-09-15) whole document, fig. 1-4	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/046305

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
JP	2018-10281	A	18 January 2018	(Family: none)		
WO	2017/033552	A1	02 March 2017	CN	107533176	A
				KR	10-2018-0044842	A
				TW	201718669	A
WO	2016/060097	A1	21 April 2016	KR	10-2017-0068443	A
				CN	107073764	A
				TW	201619211	A
WO	2022/202861	A1	29 September 2022	CN	116997451	A
				KR	10-2023-0160238	A
				TW	202248309	A
WO	2022/138720	A1	30 June 2022	CN	116368410	A
				KR	10-2023-0121720	A
				TW	202239861	A
				JP	2022-100289	A
				JP	2022-100290	A
US	4289815	A	15 September 1981	DE	2925543	A1
				GB	2024193	A
				FR	2431965	A1
				CH	640477	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

G02B 5/30(2006.01)i; B29C 41/24(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; H10K 50/86(2023.01)n;
H10K 59/10(2023.01)n
FI: G02B5/30; B29C41/24; C08J5/18 CEX; H10K50/86; H10K59/10

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））

G02B5/30; B29C41/24; C08J5/18; H10K50/86; H10K59/10

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 - 2024年
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024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	JP 2018-10281 A（日本合成化学工業株式会社）18.01.2018（2018 - 01 - 18） [0012], [0076]-[0088], [表1], [表2]	1-2, 4-5
Y	[0012], [0076]-[0088], [表1], [表2]	3-4
Y	WO 2017/033552 A1（日本合成化学工業株式会社）02.03.2017（2017 - 03 - 02） [0056], [表1]	3
Y	WO 2016/060097 A1（日本合成化学工業株式会社）21.04.2016（2016 - 04 - 21） [0109], [表1]	3
Y	WO 2022/202861 A1（三菱ケミカル株式会社）29.09.2022（2022 - 09 - 29） [0095]	4
Y	WO 2022/138720 A1（三菱ケミカル株式会社）30.06.2022（2022 - 06 - 30） [0057]	4
A	US 4289815 A（AIRWICK INDUSTRIES, INC.）15.09.1981（1981 - 09 - 15） the whole document, Figs. 1-4	1-5

☐ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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抵触するものではなく、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

09.02.2024

国際調査報告の発送日

20.02.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

小西 隆 20 4081

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/046305

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2018-10281	A	18.01.2018	(ファミリーなし)			
WO	2017/033552	A1	02.03.2017	CN	107533176	A	
				KR	10-2018-0044842	A	
				TW	201718669	A	
WO	2016/060097	A1	21.04.2016	KR	10-2017-0068443	A	
				CN	107073764	A	
				TW	201619211	A	
WO	2022/202861	A1	29.09.2022	CN	116997451	A	
				KR	10-2023-0160238	A	
				TW	202248309	A	
WO	2022/138720	A1	30.06.2022	CN	116368410	A	
				KR	10-2023-0121720	A	
				TW	202239861	A	
				JP	2022-100289	A	
				JP	2022-100290	A	
US	4289815	A	15.09.1981	DE	2925543	A1	
				GB	2024193	A	
				FR	2431965	A1	
				CH	640477	A	