

(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  
2013年8月1日(01.08.2013)



(10) 国際公開番号  
WO 2013/111641 A1

- (51) 国際特許分類:  
*B29C 55/12* (2006.01) *B29K 67/00* (2006.01)  
*C08J 5/18* (2006.01) *B29L 7/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/050620
- (22) 国際出願日: 2013年1月16日(16.01.2013)
- (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 2012-011726 2012年1月24日(24.01.2012) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)  
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高橋健太(TAKAHASHI, Kenta); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 堀江将人(HORIE, Masato); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 東大路卓司(HIGASHIOJI, Takuji); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 町田哲也(MACHIDA, Tetsuya); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (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, 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, PA, 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, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: POLYESTER FILM AND MANUFACTURING PROCESS THEREFOR

(54) 発明の名称: ポリエステルフィルムおよびその製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a polyester film suitable as a substrate film. When used as a substrate film for a flexible device, the polyester film exhibits reduced dimensional changes in various steps, rarely curls, and exhibits excellent processability. The polyester film is obtained using a polyester having a crystallization index ( $\Delta T_{cg}$ ) of 10 to 60°C, and exhibits a planar orientation coefficient ( $f_n$ ) of 0.15 to 0.28, a degree of crystallinity ( $X_c(\%)$ ) of 35% or less, and thermal shrinkages of 0 to 1.5% at 180°C respectively in the lengthwise and widthwise directions.

(57) 要約: 本発明は、特にフレキシブルデバイス用基材フィルムとして使用した際に、各種工程での寸法変化を小さくすることができ、カールが小さく加工適正に優れた基材フィルムとして好適なポリエステルフィルムを提供する。本発明のポリエステルフィルムは、結晶化指数 ( $\Delta T_{cg}$ ) が 10°C 以上 60°C 以下であるポリエステルを用いてなるポリエステルフィルムであって、面配向係数 ( $f_n$ ) が 0.15 以上 0.28 以下、かつ結晶化度 ( $X_c(\%)$ ) が 35% 以下であって、フィルム長手方向および幅方向の 180°C における熱収縮率がそれぞれ 0%~1.5% である。



WO 2013/111641 A1

## 明 細 書

発明の名称： ポリエステルフィルムおよびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、特に高温域の熱寸法安定性に優れた二軸配向ポリエステルフィルムに関するものである。本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、フレキシブルデバイス用基材フィルムなどに好適に用いることができる。本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、それらの中でも、特に有機エレクトロルミネッセンス（以下ELと略称することがある）ディスプレイ、電子ペーパー、有機EL照明、有機太陽電池および色素増感型太陽電池の基材フィルムとして用いた際に、各種工程での寸法変化が小さく、カールが小さく加工適性の優れた基材フィルムを得ることができる。

### 背景技術

[0002] 近年、各種エレクトロデバイスは、軽量化・薄膜化や形状の自由度などが求められる用途があり、フレキシブル化が注目されている。エレクトロデバイスのフレキシブル化に対しては、従来基材として用いられていたガラスに代わり、プラスチックフィルムを用いる方法がある。しかし、プラスチックフィルムは、熱膨張係数や熱収縮が大きく熱寸法安定性が悪く、またカールが発生しやすいことなどが大きな課題となっている。

[0003] 二軸配向ポリエステルフィルムは、その優れた熱特性、寸法安定性、機械特性、電気特性、耐熱性および表面特性を利用して、磁気記録材料、包装材料、電気絶縁材料、各種写真材料、グラフィックアート材料あるいは光学表示材料などの多くの用途の基材として広く使用されている。しかしながら、フレキシブルデバイス用の基材フィルムにはさらなる物性の向上が必要である。これまでポリエステルフィルムの特性を高めるために、ポリエステルに他の熱可塑性樹脂をブレンドする方法（特許文献1）、高濃度に粒子を添加して熱膨張係数を低下させる方法（特許文献2）、熱収縮率を低減させるために弛緩してアニール処理をする方法（特許文献3）が開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2003-101166号公報

特許文献2：特開2004-35720号公報

特許文献3：特開平3-67627号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に記載された熱可塑性樹脂をブレンドする方法は、ポリエステルが配向しにくいいため、熱膨張係数を十分に低下させることができない。また、特許文献2で開示された方法では、粒子を高濃度に添加すると延伸性が悪化するため、熱膨張係数を十分に低下させることはできない。さらに、特許文献3に記載された技術は熱収縮率の低減が目的であり、熱膨張係数を低下させることはできない。

このように低熱膨張化と低熱収縮率とを両立することは困難である。

[0006] 本発明の目的は、上記の問題を解決し、特に高温域の熱寸法安定性に優れた二軸配向ポリエステルフィルムを得ることにあり、特に、フレキシブルデバイス用基材フィルムとして使用した際に各種工程での寸法変化を小さくすることができ、カールが小さく加工適性の優れた二軸配向ポリエステルフィルムを提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、上記目的を達成せんとするものであって、次の特徴を有するものである。

(1) 結晶化指数 ( $\Delta T_{cg}$ ) が  $10^{\circ}\text{C}$  以上  $60^{\circ}\text{C}$  以下であるポリエステルを用いてなるポリエステルフィルムであって、面配向係数 ( $f_n$ ) が  $0.15$  以上  $0.28$  以下、かつ結晶化度 ( $X_c$  (%)) が  $35\%$  以下であって、フィルム長手方向および幅方向の  $180^{\circ}\text{C}$  における熱収縮率がそれぞれ  $0\% \sim 1.5\%$  であるポリエステルフィルム。

(2) 面配向係数 ( $f_n$ ) を結晶化度 ( $X_c$ ) で除算した値 ( $f_n/X_c$ ) が 0.50 以上である (1) に記載のポリエステルフィルム。

(3) フィルムヘイズ値が 0~3% である (1) または (2) に記載のポリエステルフィルム。

(4) 前記ポリエステルが結晶核剤を含有しており、結晶核剤の含有量が前記ポリエステル 100 質量部に対して 0.01 質量部以上 2 質量部以下である (1) ~ (3) のいずれかに記載のポリエステルフィルム。

(5) 前記ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである (1) ~ (4) のいずれかに記載のポリエステルフィルム。

(6) (1) ~ (5) のいずれかに記載のポリエステルフィルムを用いてなる有機 EL 基板用フィルム。

(7) (1) ~ (5) のいずれかに記載のポリエステルフィルムを用いてなるフレキシブル太陽電池基板用フィルム。

(8) また、本発明は、ポリエステル樹脂を溶融押ししつつ冷却固化して未延伸フィルムとし、次いで、該未延伸フィルムを二軸延伸した後、熱固定温度  $T_{hs}$  (°C) が 180~220°C で熱固定を行ってから 35°C 以下の温度で冷却し、その後に弛緩アニール処理を施すポリエステルの製造方法であって、ポリエステル樹脂が少なくとも 1 種類の結晶核剤を含有し、弛緩アニール処理を温度 ( $T_{hs}-25$ ) ~ ( $T_{hs}-5$ ) °C で行うことを特徴とする (1) ~ (5) のいずれかに記載のポリエステルの製造方法に関する。

## 発明の効果

[0008] 本発明によれば、高温域の熱寸法安定性に優れたポリエステルフィルムを得ることができる。フレキシブルデバイス用基材フィルムとして使用した際に各種工程での寸法変化を小さくすることができ、特にアニール工程におけるカールが小さい平面性の優れたポリエステルフィルムを得ることができる。

## 発明を実施するための形態

[0009] 本発明のポリエステルフィルムは、高温域の熱寸法安定性を満たすために、結晶化指数（以降 $\Delta T_{cg}$ と称する場合がある）が $10^{\circ}\text{C}$ 以上 $60^{\circ}\text{C}$ 以下であることが重要である。 $\Delta T_{cg}$ が上記範囲であるとポリエステルフィルム中において微結晶の形成が促進されることにより高温下での熱寸法安定性が向上する。特に、後述する弛緩アニール工程（弛緩させながらアニール処理する工程のこと）前の高温熱収縮が小さくなり、その結果として弛緩アニール工程においてフィルムの平面性が良好となる。 $\Delta T_{cg}$ が $10^{\circ}\text{C}$ 未満であると結晶性が高まりすぎてしまい、延伸性の悪化につながり製膜が困難となる場合がある。また $\Delta T_{cg}$ が $60^{\circ}\text{C}$ を超えると高温熱収縮が増加し、高温下での熱寸法安定性が不十分な場合がある。 $\Delta T_{cg}$ はより好ましくは、 $30\sim 50^{\circ}\text{C}$ である。 $\Delta T_{cg}$ を上記範囲とする方法としては、ポリエステルに少なくとも1種類以上の結晶核剤を含有させ、結晶核剤効果により結晶化速度が速くなるように調整したポリエステルを用いることが好ましい。結晶核剤は、エステル交換触媒や重合触媒として用いられる化合物を用いても良い。例えば、エステル交換、重合時に酢酸リチウム、酢酸マグネシウム、酢酸カリウム、亜リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸あるいはそれらの誘導体、酸化アンチモン、酸化ゲルマニウムを存在させる方法が有効である。特に好ましい望ましい組み合わせは、酢酸マグネシウムとホスホン酸（またはその誘導体）および酸化アンチモンであり、ホスホン酸（またはその誘導体）としては、フェニルホスホン酸、ジメチルフェニルホスホネートなどが挙げられる。

[0010] また、上記化合物以外の結晶核剤をポリエステルに添加することで結晶化速度を向上させる方法も有効である。結晶核剤としては、タルク、脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族カルボン酸塩、脂肪族アルコール、脂肪族カルボン酸エステル、脂肪族／芳香族カルボン酸ヒドラジド、ソルビトール系化合物、有機リン酸化合物といった群から好ましく選ぶことができる。中でも本発明のポリエステルは、脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族カルボン酸塩およびソルビトール系化合物から選ばれる少なくとも1種類以上の結晶核剤を含有

することが特に望ましい。ここで、結晶核剤の好ましい含有量としてはポリエステルを100質量部として、結晶核剤を0.01質量部以上2質量部以下であり、より好ましくは結晶核剤を0.1質量部以上2質量部以下である。結晶核剤含有量が0.01質量部未満では効果が十分に現れない場合があり、また結晶核剤を2質量部を超えて含有していると、透明性が損なわれる場合がある。

[0011] ここで、脂肪族カルボン酸アミドとしては、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミドのような脂肪族モノカルボン酸アミド類、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-オレイルオレイン酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N-ステアリルオレイン酸アミド、N-ステアリルステアリン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチロールベヘニン酸アミドのようなN-置換脂肪族モノカルボン酸アミド類、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、エチレンビスベヘニン酸アミド、エチレンビスイソステアリン酸アミド、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、ブチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスベヘニン酸アミド、ヘキサメチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド、m-キシリレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミドのような脂肪族ビスカルボン酸アミド類、N,N'-ジオレイルセバシン酸アミド、N,N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N,N'-ジステアリルアジピン酸アミド、N,N'-ジステアリルセバシン酸アミド、N,N'-ジステアリルイソフタル酸アミド、N,N'-ジステアリルテレフタル酸アミドのようなN-置換脂肪族カルボン酸ビスアミド類、N-ブチル-N'-ステアリル尿素、N-プロピル-N'-ステアリル尿素、N

ーステアリル-N'-ステアリル尿素、N-フェニル-N'-ステアリル尿素、キシリレンビスステアリル尿素、トリレンビスステアリル尿素、ヘキサメチレンビスステアリル尿素、ジフェニルメタンビスステアリル尿素、ジフェニルメタンビスラウリル尿素のようなN-置換尿素類を使用することができる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。この中でも、脂肪族モノカルボン酸アミド類、N-置換脂肪族モノカルボン酸アミド類、脂肪族ビスカルボン酸アミド類が好適に用いられ、特に、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスエルカ酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド、m-キシリレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミドが好適に用いられる。

[0012] 脂肪族カルボン酸塩の具体例としては、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム等の酢酸塩、ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、ラウリン酸水素カリウム、ラウリン酸マグネシウム、ラウリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛、ラウリン酸銀等のラウリン酸塩、ミリスチン酸リチウム、ミリスチン酸ナトリウム、ミリスチン酸水素カリウム、ミリスチン酸マグネシウム、ミリスチン酸カルシウム、ミリスチン酸亜鉛、ミリスチン酸銀等のミリスチン酸塩、パルミチン酸リチウム、パルミチン酸カリウム、パルミチン酸マグネシウム、パルミチン酸カルシウム、パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸銅、パルミチン酸鉛、パルミチン酸タリウム、パルミチン酸コバルト等のパルミチン酸塩、オレイン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、オレイン酸マグネシウム、オレイン酸カルシウム、オレイン酸亜鉛、オレイン酸鉛、オレイン酸タリウム、オレイン酸銅、オレイン酸ニッケル等のオレイン酸塩、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸タリウム、ステアリン酸鉛、ス

テアリン酸ニッケル、ステアリン酸ベリリウム等のステアリン酸塩、イソステアリン酸ナトリウム、イソステアリン酸カリウム、イソステアリン酸マグネシウム、イソステアリン酸カルシウム、イソステアリン酸バリウム、イソステアリン酸アルミニウム、イソステアリン酸亜鉛、イソステアリン酸ニッケル等のイソステアリン酸塩、ベヘニン酸ナトリウム、ベヘニン酸カリウム、ベヘニン酸マグネシウム、ベヘニン酸カルシウム、ベヘニン酸バリウム、ベヘニン酸アルミニウム、ベヘニン酸亜鉛、ベヘニン酸ニッケル等のベヘニン酸塩、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カリウム、モンタン酸マグネシウム、モンタン酸カルシウム、モンタン酸バリウム、モンタン酸アルミニウム、モンタン酸亜鉛、モンタン酸ニッケル等のモンタン酸塩等を使用することができる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。特に、ステアリン酸の塩類やモンタン酸の塩類が好適に用いられ、特に、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸バリウム、モンタン酸ナトリウムなどが好適に用いられる。

[0013] 脂肪族アルコールの具体例としては、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアリルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール等の脂肪族モノアルコール類、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール等の脂肪族多価アルコール類、シクロペンタン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール等の環状アルコール類等を使用することができる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。特に脂肪族モノアルコール類が好適に用いられ、特にステアリルアルコールが好適に用いられる。

[0014] 脂肪族カルボン酸エステルの具体例としては、ラウリン酸セチルエステル、ラウリン酸フェナシルエステル、ミリスチン酸セチルエステル、ミリスチン酸フェナシルエステル、パルミチン酸イソプロピリデンエステル、パルミチン酸ドデシルエステル、パルミチン酸テトラドデシルエステル、パルミチ

ン酸ペンタデシルエステル、パルミチン酸オクタデシルエステル、パルミチン酸セチルエステル、パルミチン酸フェニルエステル、パルミチン酸フェニルエステル、ステアリン酸セチルエステル、ベヘニン酸エチルエステル等の脂肪族モノカルボン酸エステル類、モノラウリン酸グリコール、モノパルミチン酸グリコール、モノステアリン酸グリコール等のエチレングリコールのモノエステル類、ジラウリン酸グリコール、ジパルミチン酸グリコール、ジステアリン酸グリコール等のエチレングリコールのジエステル類、モノラウリン酸グリセリンエステル、モノミリスチン酸グリセリンエステル、モノパルミチン酸グリセリンエステル、モノステアリン酸グリセリンエステル等のグリセリンのモノエステル類、ジラウリン酸グリセリンエステル、ジミリスチン酸グリセリンエステル、ジパルミチン酸グリセリンエステル、ジステアリン酸グリセリンエステル等のグリセリンのジエステル類、トリラウリン酸グリセリンエステル、トリミリスチン酸グリセリンエステル、トリパルミチン酸グリセリンエステル、トリステアリン酸グリセリンエステル、パルミトジオレイン、パルミトジステアリン、オレオジステアリン等のグリセリンのトリエステル類等を使用することができる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。

[0015] 脂肪族／芳香族カルボン酸ヒドラジドの具体例としては、セバシン酸ジ安息香酸ヒドラジド、メラミン系化合物の具体例としては、メラミンシアヌレート、ポリビン酸メラミン、フェニルホスホン酸金属塩の具体例としては、フェニルホスホン酸亜鉛塩、フェニルホスホン酸カルシウム塩、フェニルホスホン酸マグネシウム塩、フェニルホスホン酸マグネシウム塩等を使用することができる。

[0016] ソルビトール系化合物としては、1, 3-ジ (P-メチルベンジリデン) ソルビトール、2, 4-ジ (P-メチルベンジリデン) ソルビトール、1, 3-ジベンジリデンソルビトール、2, 4-ジベンジリデンソルビトール、1, 3-ジ (P-エチルジベンジリデン) ソルビトール、2, 4-ジ (P-エチルジベンジリデン) ソルビトールなどが挙げられる。

- [0017] 有機リン酸化合物としては、リン酸ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ナトリウム、リン酸-2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)ナトリウム、環状有機リン酸エステル塩基性多価金属塩とアルカリ金属カルボン酸塩、アルカリ金属β-ジケトナート及びアルカリ金属β-ケト酢酸エステル塩有機カルボン酸金属塩の1種とから選ばれる混合物などが挙げられる。
- [0018] 上記した中でも、透明性、耐熱性の点から、脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族カルボン酸塩、ソルビトール系化合物が、好ましく用いられる。
- [0019] 本発明のポリエステルフィルムはフィルムの面配向係数( $f_n$ )が0.15以上0.28以下であることが重要である。面配向係数( $f_n$ )が0.15未満であると配向性が低下し十分な低熱膨張化が達成できない場合がある。面配向係数( $f_n$ )が0.28を超えると高配向化しすぎるため製膜性が悪化し製膜が困難となる場合がある。本発明では低熱膨張と低熱収縮の両立が重要である。低熱膨張化を達成するためにはフィルムを高配向化させる必要があるが、フィルムを高配向化することは熱収縮率の低減には好ましくない。そのため、上述のように $\Delta T_{cg}$ を調整して熱収縮率を下げる必要がある。面配向係数( $f_n$ )は製膜条件で制御することが可能であるが、特に熱処理工程と延伸倍率の条件が大きく影響する。熱処理温度が高くなると熱結晶化が促進されるため面配向係数( $f_n$ )が増加する傾向にある。また、延伸倍率を高めることにより面内の配向が高まるため面配向係数( $f_n$ )は増加する傾向にある。特に、ポリエステルがポリエチレンテレフタレートの場合、面配向係数( $f_n$ )は0.155以上0.175以下が好ましく、より好ましくは0.160以上0.175以下である。
- [0020] 本発明のポリエステルフィルムは結晶化度( $X_c$ (%))が35%以下であることが重要である。35%よりも大きいと、結晶が成長しているため、面内方向の配向が低下し、十分な低熱膨張化が達成できない場合がある。特に、結晶化度( $X_c$ (%))は、30%以下が好ましい。結晶化度( $X_c$ (%))は、 $\Delta T_{cg}$ と、熱処理工程と弛緩アニール工程の条件が大きく影響

する。例えば、熱処理工程において熱固定温度を下げることで結晶化度を下げることができる。

[0021] 本発明のポリエステルフィルムは、長手方向および幅方向の180℃における熱収縮率が0～1.5%であり、より好ましくは0～1.2%、さらに好ましくは0～1.0%、特に好ましくは0～0.7%、最も好ましくは0～0.4%である。長手方向および幅方向の180℃における熱収縮率が上記範囲内であると、デバイス層を形成する際の各種工程の熱によるカールを低減でき、寸法変化が小さくなるためデバイス層との剥離を抑制できるためより好ましい。

[0022] 長手方向および幅方向の180℃における熱収縮率は、後述する所定の製膜条件で制御することができるが、特に弛緩アニール工程の条件を制御することが好ましい。本発明のフィルムの熱収縮率は、アニール工程前のフィルムの熱収縮率が大きいと大きくなる。熱収縮率を1.5%以下にするためには、アニール工程前のフィルムの180℃における熱収縮率が0～8.0%であることが好ましい。アニール工程前のフィルムの180℃の熱収縮率が8.0%を超えると熱収縮率が大きすぎるため、弛緩アニール処理工程を経ても熱収縮率が本願規定の範囲まで低減できない場合がある。さらに、高温域の熱寸法安定性が十分ではなく弛緩アニール工程において収縮が大きくなり、しわ、うねり、カールが発生し平面性が悪化する場合がある。弛緩アニール前のフィルムの180℃の熱収縮率は、より好ましくは0～7.0%、さらに好ましくは0～5.0%である。アニール工程前のフィルムの熱収縮率は、延伸倍率や熱処理工程が影響するが、 $\Delta T_{cg}$ を所定の範囲にすることで、高配向化した際も、弛緩アニール工程前のフィルムの熱収縮率を低減させることができ、180℃熱収縮率を0～1.5%にすることができ、弛緩アニール工程における平面性を保つことができる。

[0023] 本発明のポリエステルフィルムは、長手方向・幅方向ともに50～150℃の温度における熱膨張係数が0～25 ppm/℃であることが好ましい。長手方向・幅方向ともに50～150℃の温度における熱膨張係数が上記範

囲内であると、弛緩アニール工程における寸法変化を小さくし平面性を保つことができ、デバイス層を形成する際にデバイス層との剥離、変形による割れを抑制できるため好ましい。長手方向・幅方向ともに50～150℃の温度における熱膨張係数は、より好ましくは、0～22 ppm/℃であり、さらに好ましくは0～18 ppm/℃である。熱膨張係数は面配向係数や結晶化度に相関が見られ、本発明の熱膨張係数は後述する製膜条件により得ることが可能となるが、特に延伸倍率と熱処理条件を制御することにより得ることが可能となる。

[0024] 本発明に使用するポリエステルとは、ジオールとジカルボン酸の縮重合により得られるポリマーを少なくとも80質量%含有するポリマーである。ここでジカルボン酸とは、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、セバチン酸などで代表されるものであり、また、ジオールとはエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノールなどで代表されるものである。

[0025] 具体的なポリマーとしては、例えば、ポリメチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリ-p-オキシベンゾエート、ポリ-1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレートなどを使用することができる。

[0026] 勿論、これらのポリエステルは、ホモポリマーであっても、コポリマーであってもよく、コポリマーの場合、共重合成分として、例えば、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリアルキレングリコールなどのジオール成分、アジピン酸、セバチン酸、フタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸などのジカルボン酸成分、ヒドロキシ安息香酸、6-ヒドロキシ-2ナフトエ酸などのヒドロキシカルボン酸成分を含有してもよい。

[0027] 本発明の場合、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナ

フタレート、およびその共重合体が好ましく、他のポリマとのブレンド体、さらには積層体などの複合体を用いてもよい。特に、ポリエチレンテレフタレート（以降、PETと記載することがある）を主成分とするポリエステルであると、機械強度、耐熱性、耐薬品性、耐久性などの観点から好ましい。そのため、本発明の効果を高める上でPETが好ましい。このポリエステル中には各種添加剤、例えば、酸化防止剤、熱安定剤、すべり剤、ブロッキング防止剤、帯電防止剤、無機粒子及び有機粒子などを添加含有させてもよい。もちろん、本発明のフィルムは単膜でもよいが、これに他のポリマー層、例えばポリエステル、ポリアミド、ポリ塩化ビニリデン系ポリマーなどを積層してもよい。また、フィルム表面にポリウレタン、ポリアクリル、ポリエステル、ポリアミドなどで代表される樹脂のコート層を付設して表面改質したフィルムとしてもよい。またフィルム表面にはコロナ放電処理などの表面活性化処理をしてもよい。

[0028] 本発明のポリエステルフィルムは、面配向係数（ $f_n$ ）を結晶化度（ $X_c$ ）で除算した値（ $f_n/X_c$ ）が0.50以上であることが好ましい。面配向係数（ $f_n$ ）を結晶化度（ $X_c$ ）で除算した値（ $f_n/X_c$ ）が上記範囲にあると、熱膨張係数を低減でき熱寸法安定性が向上するため好ましい。より好ましくは0.55以上である。本発明の（ $f_n/X_c$ ）は後述する製膜条件により得ることが可能となるが、特に延伸倍率と熱処理条件、弛緩アニール温度を制御することにより得ることが可能となる。

[0029] 本発明のポリエステルフィルムは、フィルムヘイズ値が0～5%であることが好ましい。フィルムヘイズ値が5%を超えると透明性が低く、有機ELや薄膜太陽電池の性能が十分でない場合がある。フィルムヘイズ値はより好ましくは0～3%であり、さらに好ましくは0～1%である。フィルムヘイズ値は、結晶化指数（ $\Delta T_{cg}$ ）が高いポリエステルを用いると、大きくなる場合がある。また、添加粒子の添加濃度や平均粒子径によって制御することができる。添加する粒子の平均粒子径が1nm～3000nmであるとフィルムヘイズ値を上記の範囲にすることが容易であり、フィルムの透明性の

観点から好ましい。より好ましくは1 nm～2000 nmであり、更に好ましくは1 nm～1500 nmである。また添加する粒子の粒子濃度は、ポリエステル100質量部に対して、0.0質量部～1.0質量部であることが好ましい。また、上記の粒子径、粒子濃度の範囲内であれば、粒子径の異なる2種類以上の粒子を混合して用いてもよい。

[0030] 本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、180℃で30分熱処理した際のフィルムヘイズ値の変化量が0.0～3.0%であることが好ましい。フィルムヘイズ値の変化量が上記範囲内であると、デバイス層形成過程において透明性を維持することができ好ましい。フィルムヘイズ値の変化量が3.0%を超えると、デバイス層形成過程において、透明性が悪化され、発電効率の悪化、発光効率の悪化につながる。フィルムヘイズ値の変化量は、より好ましくは0～1.5%である。ポリエステルフィルムは、高温で熱処理を行うと、低分子量成分がオリゴマーとして析出するため、フィルムヘイズ値は大きくなる。本発明の二軸配向ポリエステルフィルムは、原料としてオリゴマー成分を除去したポリエステル樹脂を用いることが好ましい。オリゴマー成分を除去したポリエステルの作成方法としては例えば、特開2005-53968号広報の記載技術を採用することができる。

[0031] 本発明のポリエステルフィルムは、フィルム厚みが25～150 μmであることが好ましい。25 μm未満であると、フィルムの腰が低下し、有機ELや太陽電池にした場合に折れ、シワが入りやすくなる場合がある。150 μmを超えるとフィルムに柔軟性がなくなりフレキシブル性が損なわれる場合がある。フィルム厚みはより好ましくは75～125 μmである。フィルム厚みは製膜条件により制御することが可能である。

[0032] 本発明のフィルム製造方法について具体的に述べる。PETを具体例として述べるがこれらに限定されるものではない。

[0033] まず、使用するPET樹脂を準備する。PETは、次のいずれかのプロセスで製造される。すなわち、(1)テレフタル酸とエチレングリコールを原料とし、直接エステル化反応によって低分子量のPETまたはオリゴマーを

得、さらにその後の三酸化アンチモンやチタン化合物を触媒に用いた重縮合反応によってポリマーを得るプロセス、または、(2)ジメチルテレフタレートとエチレングリコールを原料とし、エステル交換反応によって低分子量体を得、さらにその後の三酸化アンチモンやチタン化合物を触媒に用いた重縮合反応によってポリマーを得るプロセスである。

[0034] ここで、エステル化は無触媒でも反応は進行するが、エステル交換反応においては、通常、マンガン、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、リチウムおよびチタン等の化合物を触媒に用いて進行させる。また、エステル交換反応が実質的に完結した後に、該反応に用いた触媒を不活性化する目的でリン化合物を添加する場合もある。

[0035] 本発明のPETフィルムの結晶化を促進させる場合、エステル交換、重合時に、酢酸リチウム、酢酸マグネシウム、酢酸カリウム、亜リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸あるいはそれらの誘導体、酸化アンチモン、酸化ゲルマニウムを存在させておくことが好ましい。また、上記化合物以外の結晶核剤を使用する場合は、予め結晶核剤とPET樹脂を、ベント式二軸混練押出機を用いてPETに練りこみマスターペレット化しておくことが取り扱い性、分散性の点で好ましい。 $\Delta T_c g$ を所定の範囲にする方法としては、上記方法で作製した結晶核剤含有PETペレットと実質的に結晶核剤を含有しないPET樹脂を混合し、結晶核剤含有量を調節する方法が好ましく用いられる。

[0036] PETフィルムの表面に、易滑性、耐摩耗性および耐スクラッチ性などを付与するため、無機粒子や有機粒子、例えば、クレー、マイカ、酸化チタン、炭酸カルシウム、カリオン、タルク、湿式シリカ、乾式シリカ、コロイド状シリカ、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナおよびジルコニア等の無機粒子、アクリル酸類、スチレン系樹脂、熱硬化樹脂、シリコーンおよびイミド系化合物等を構成成分とする有機粒子、およびPET重合反応時に添加する触媒等によって析出する粒子（いわゆる内部粒子）などを添加することも好ましい態様である。

[0037] 本発明のPETフィルムの構成成分となるPETに不活性粒子を含有させる場合には、エチレングリコールに不活性粒子を所定割合でスラリーの形で分散させ、このエチレングリコールを重合時に添加する方法が好ましい。不活性粒子を添加する際には、例えば、不活性粒子の合成時に得られる水ゾルやアルコールゾル状態の粒子を一旦乾燥させることなく添加すると粒子の分散性がよい。また、不活性粒子の水スラリーを直接PETペレットと混合し、ベント式二軸混練押出機を用いて、PETに練り込む方法も有効である。不活性粒子の含有量を調節する方法としては、上記方法で高濃度の不活性粒子のマスターペレットを作っておき、それを製膜時に不活性粒子を実質的に含有しないPETで希釈して不活性粒子の含有量を調節する方法が有効である。

[0038] 次に、得られた上記のペレット（結晶核剤含有PETペレット）と原料PETチップ（結晶核剤を含有しないPET樹脂チップ）を180℃の温度で3時間以上減圧乾燥した後、固有粘度が低下しないように窒素気流下あるいは減圧下で、270～320℃の温度に加熱された押出機に目的とするフィルム組成となるように供給し、スリット状のダイから溶融押し出し、キャストロール上で冷却固化して未延伸フィルムを得る。この際、異物や変質ポリマーを除去するために各種のフィルター、例えば、焼結金属、多孔性セラミック、サンドおよび金網などの素材からなるフィルターを用いることが好ましい。また、必要に応じて、定量供給性を向上させるために、ギアポンプを設けてもよい。フィルムを積層する場合には、2台以上の押出機およびマニホールドまたは合流ブロックを用いて、複数の異なるポリマーを溶融積層する。結晶核剤含有PETペレットと結晶核剤を含有しないPET樹脂チップの固有粘度は、フィルムを構成するポリエステル固有粘度が好ましい範囲になるように、0.5～1.5 dl/gであることが好ましい。

[0039] さらに、本発明の効果を阻害しない範囲内であれば、各種添加剤、例えば、相溶化剤、可塑剤、耐候剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、帯電防止剤、増白剤、着色剤、導電剤、紫外線吸収剤、難燃剤、難燃助剤、顔料および染

料などが添加されてもよい。

- [0040] 続いて、上記のようにして成形されたシート状物を二軸延伸する。長手方向と幅方向の二軸に延伸して、熱処理する。
- [0041] 延伸形式としては、長手方向に延伸した後に幅方向に延伸を行うなどの逐次二軸延伸法や、同時二軸テンター等を用いて長手方向と幅方向を同時に延伸する同時二軸延伸法、さらに、逐次二軸延伸法と同時二軸延伸法を組み合わせた方法などが例示される。延伸工程後の熱処理は、熱膨張係数や熱収縮率を本発明の範囲に制御するには、過度な熱処理による分子鎖配向の緩和を起こさず、効果的に熱処理を施すことが望ましい。
- [0042] 未延伸フィルムを、数本のロールの配置された縦延伸機を用いて、ロールの周速差を利用して縦方向に延伸し（MD延伸）、続いてステンターにより横延伸を行う（TD延伸）という二軸延伸方法についてさらに詳しく説明する。
- [0043] まず、未延伸フィルムをMD延伸する。延伸温度は、好ましくは（ガラス転移温度（ $T_g$ ）～（ $T_g + 40$ ）℃の範囲、より好ましくは（ $T_g + 5$ ）～（ $T_g + 30$ ）℃の範囲、さらに好ましくは（ $T_g + 10$ ）～（ $T_g + 20$ ）℃の範囲にある加熱ロール群で加熱し、長手方向（MD）に好ましくは3.0～4.0倍、より好ましくは3.2～4.0倍であり、さらに好ましくは3.5～4.0倍に延伸し、延伸後、20～50℃の温度の冷却ロール群で冷却することが好ましい。中でも3.2～4.0倍で施すと延伸配向を高めることができ、次の工程において効果的に延伸することが可能となる。
- [0044] 次に、ステンターを用いて、幅方向（TD）に延伸する。本願発明においては、横延伸（TD延伸）前の予熱工程で微結晶を多数形成させ結節点とさせることで、TD延伸時に効果的に配向を高めることが可能となり、所定の熱膨張係数が得られる観点から好ましい態様である。具体的な予熱温度としては、90℃～110℃が好ましく、より好ましくは、95℃～100℃である。次に延伸温度は（予熱温度－5）～（予熱温度＋5）℃の範囲であり、より好ましくは、予熱温度と同じ温度で延伸することが好ましい。延伸倍

率は好ましくは3.5～6.0倍であり、より好ましくは4.0～6.0倍であり、さらに好ましくは4.5～6.0倍である。

[0045] 続いて、この延伸フィルムを緊張下または幅方向に弛緩しながら熱固定処理する。熱固定温度（以下、 $T_{hs}$ と略すことがある。）は、好ましくは180～220℃であり、さらに好ましくは195～210℃、特に好ましくは200～210℃の温度で熱固定処理する。 $T_{hs}$ が180℃未満であると構造固定が不十分であり、 $f_n$ が大きくなり熱収縮率の増加と製膜性が悪化する。 $T_{hs}$ が220℃を超えると結晶の成長が促進され、面内の配向の緩和が起こり、熱膨張係数が悪化する場合がある。熱固定時間は0.5～10秒の範囲で行うことが好ましい。熱固定処理での弛緩率（以下、 $R_{xhs}$ と略すことがある。）は、次に行う弛緩アニール処理の弛緩率（以下、 $R_{xa}$ と略すことがある。）の3倍以内が好ましい。弛緩率とは処理前の幅を基準にして、処理後の幅との差に対する割合の値であり、例えば、弛緩率2%は、処理前が100mmの場合、2%の2mmを弛緩して処理後は98mmになることを示す。 $R_{xa}$ に対する $R_{xhs}$ が3倍を超えると配向緩和が進行しすぎて熱膨張係数が悪化する場合がある。 $R_{xhs}$ は0～9%であることが好ましい。

[0046] その後、好ましくは35℃以下、より好ましくは25℃以下の温度に冷却後、フィルムエッジを除去しコア上に巻き取る。さらに、熱寸法安定性を高めるために、巻き取られた二軸延伸PETフィルムは、好ましくは一定の温度条件下で張力をかけて搬送され、分子構造の歪みを取り除き熱収縮率を低減させるために、弛緩アニール処理を行う。弛緩アニール処理温度（以下、 $T_a$ と略すことがある。）は熱固定温度（ $T_{hs}$ ）よりも低いことが好ましく、 $(T_{hs}-25) \sim (T_{hs}-5)$ ℃が好ましく、より好ましくは $(T_{hs}-20) \sim (T_{hs}-10)$ ℃であり、特に好ましくは $(T_{hs}-20) \sim (T_{hs}-10)$ ℃かつ195℃～205℃であることが好ましい。 $T_a$ が $(T_{hs}-5)$ ℃を超えると、熱固定処理により固定した構造が再度緩和されやすく、結晶の成長が促進され、面内の配向の緩和が起こり、熱膨張

係数が悪化しやすい。T<sub>a</sub>が(T<sub>h s</sub> - 25)℃未満であると、アニール処理による分子構造の歪み除去が不完全となり熱収縮が低減できない場合がある。弛緩アニール処理時間は、1～120秒が好ましく、より好ましくは5～90秒であり、さらに好ましくは20～60秒である。弛緩アニール処理での弛緩率(R<sub>x a</sub>)は好ましくは0.1～3%である。R<sub>x a</sub>が0.1%より小さいと弛緩の効果が現れず、分子構造の歪み除去が不完全となり熱収縮が低減できない場合がある。R<sub>x a</sub>が3%より大きいと配向緩和が進行しすぎて熱膨張係数が悪化する場合がある。R<sub>x a</sub>は弛緩アニール工程の延伸張力とクリップ幅によって設定することができる。フィルムを速度10～300m/minで搬送しながらアニール処理し、本発明の二軸延伸PETフィルムを得ることができる。

[0047] 本発明においては、PETフィルムやそのPETフィルムロールに、必要に応じて、成形、表面処理、ラミネート、コーティング、印刷、エンボス加工およびエッチングなどの任意の加工を行ってもよい。

[0048] このようにして得られたフィルムの上に、例えば、プラズマの放電前にチャンバー内を $5 \times 10^{-4}$  Paまで排気した後、チャンバー内にアルゴンと酸素を導入して圧力を0.3 Pa（酸素分圧は3.7 mPa）としターゲットとして酸化スズを36質量%含有した酸化インジウム（住友金属鉱山社製、密度 $6.9 \text{ g/cm}^3$ ）を用いて $2 \text{ W/cm}^2$ の電力密度で電力を印加して直流マグネトロンスパッタリング法により、膜厚250 nmのITOからなる透明導電層を形成し、さらに有機EL発光層を形成することにより有機ELディスプレイ基板、有機EL照明基板として用いることができる。また、発光層を形成することでフレキシブル太陽電池基板として用いることができる。

[0049] （物性の測定方法ならびに効果の評価方法）

本発明における特性値の測定方法並びに効果の評価方法は、次のとおりである。

[0050] （1）結晶化指数（ $\Delta T_{cg}$ （℃））、結晶化度（X<sub>c</sub>（%））

JIS K7121-1987に従って、示差走査熱量計として、セイコーインスツルメンツ社製DSC (RDC6220)、データ解析装置として同社製ディスクステーション (SSC/5200) を用いて、試料5mgをアルミニウム製パン、パンカバーを用いて封入し、窒素雰囲気中で25℃から300℃まで、昇温速度10℃/分で昇温した。その後、液体窒素を用いて急冷し、再び窒素雰囲気中で20℃から300℃まで10℃/分の速度で昇温する。

[0051] 2度目の昇温過程でのガラス転移温度 ( $T_g$ ) と冷結晶化温度 ( $T_{cc}$ ) より下記の式を用いて結晶化指数 ( $\Delta T_{cg}$ ) を算出した。

$$\Delta T_{cg} = T_{cc} - T_g$$

1度目の昇温過程における融解熱量 ( $\Delta H_m$ ) と冷結晶化熱量 ( $\Delta H_c$ ) を用い下記式より結晶化度 ( $X_c$  (%)) を算出した。

$$X_c (\%) = \{(\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_m^0\} \times 100$$

ここで、 $\Delta H_m^0$ は完全結晶体融解熱量であり、例えばPETの場合140.1 J/g、PENの場合103.3 J/g(参考文献Wunderlich B “Thermal analysis of Polymeric Materials”)を用いて算出した。

[0052] (2) 面配向係数 ( $f_n$ )

JIS-K7142 (2008年)に従って、下記測定器を用いて測定した。試料数3にて幅25mm、長さ30mmに切り出し、フィルム長手方向、フィルム幅方向およびフィルム厚み方向について測定し、平均値をとり、各方向の屈折率とした。その結果を用い、下記式にて面配向係数を算出した。なお、フィルムの長手方向や幅方向が分からない場合は、フィルムにおいて最大の屈折率を有する方向を長手方向、それに長手方向に直行する方向を幅方向とみなす。また、フィルムにおける最大の屈折率の方向は、フィルムの全ての方向の屈折率をアッペ屈折率計で測定して求めてもよく、例えば、位相差測定装置 (複屈折測定装置) などにより遅相軸方向を決定することで求めてもよい。

・装置：アッペ屈折計 4T (株式会社アタゴ社製)

- ・光源：ナトリウムD線
- ・測定温度：25℃
- ・測定湿度：65%RH
- ・マウント液：ヨウ化メチレン ( $n_D^{20} = 1.74$ )、硫黄ヨウ化メチレン ( $n_D^{20} \doteq 1.74 \sim 1.78$ )。屈折率が高く、ヨウ化メチレンを用いて測定が出来ない場合、硫黄ヨウ化メチレンを用いて測定を行った。

- ・面配向係数 ( $f_n$ )

$$f_n = (n_{MD} + n_{TD}) / 2 - n_{ZD}$$

$n_{MD}$  ; フィルム長手方向の屈折率

$n_{TD}$  ; フィルム幅方向の屈折率

$n_{ZD}$  ; フィルム厚み方向の屈折率。

[0053] (3) 熱膨張係数

JIS K7197 (1991年) に準拠し、下記の条件で、試料数3にてフィルムの長手方向および幅方向それぞれについて測定をして、平均値をとり、長手方向と幅方向の熱膨張係数とした。

- ・測定装置 : セイコーインスツルメンツ社製 “TMA/SS6000”
- ・試料サイズ : 幅4mm、長さ20mm
- ・温度条件 : 5℃/minで30℃から175℃に昇温し、10分間保持
- ・さらに5℃/minで175℃から40℃まで降温して20分保持
- ・荷重条件 : 29.4mN一定

ここで、熱膨張係数測定範囲温度は、降温時の150℃から50℃である。熱膨張係数は、下記式から算出した。

$$\text{熱膨張係数 [ppm/°C]} = 10^6 \times \{ (150^\circ\text{C時の寸法mm}) - (50^\circ\text{C時の寸法mm}) / 20\text{mm} \} / (150^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C})。$$

[0054] (4) 180℃の温度の熱収縮率

下記装置および条件で、熱収縮率測定を行った。

- ・測長装置 : 万能投影機
- ・資料サイズ : 試長200mm×幅10mm

- ・ 熱処理装置 : ギアオープン
- ・ 熱処理条件 : 180℃、30分
- ・ 荷重 : 3g
- ・ 算出方法

熱処理前にサンプルに150mmの間隔で標線を描き、熱処理後の標線間距離を測定し、加熱前後の標線間距離の変化から熱収縮率を算出し、寸法安定性の指標とした。測定は、各フィルムとも長手方向および幅方向に5サンプル実施して平均値で評価を行った。

[0055] (5) 配向パラメーター ( $f_n / X_c$ )

上記算出式から得られた面配向係数 ( $f_n$ ) と結晶化度 ( $X_c$  (%)) から、下記式にて配向パラメーター ( $f_n / X_c$ ) を得た。

$$f_n / X_c = f_n / (X_c (\%) / 100)$$

(6) フィルムヘイズ値

フィルムから10cm×10cmの試料を切り出して、JISK7105 (1985年) に基づいて、全自動直読ヘイズコンピューターHGM-2DP (スガ試験機 (株) 製) を用いて測定した。これを無作為に10点くり返し測定し、その平均値をフィルムヘイズ値とした。

[0056] (7) 製膜安定性

フィルムの製膜性について、下記の基準で評価した。評価Dが不合格である。

- A : フィルム破れの発生がなく、安定した製膜が可能である。
- B : フィルム破れの発生は少なく、安定した製膜が可能である。
- C : フィルム破れが多く発生するが、製膜可能である。
- D : フィルム破れが頻発し、連続製膜が困難である。

## 実施例

[0057] 本発明の実施形態を、実施例に基づいて説明する。

[0058] (参考例1)

テレフタル酸ジメチル194質量部とエチレングリコール124質量部と

をエステル交換反応装置に仕込み、内容物を140℃の温度に加熱して溶解した。その後、内容物を攪拌しながら、酢酸マグネシウム四水和物0.1質量部および三酸化アンチモン0.03質量部を加え、これに140~230℃の温度でメタノールを留出しつつエステル交換反応を行った。次いで、リン酸トリメチルの5質量%エチレングリコール溶液を、1質量部（リン酸トリメチルとして0.05質量部）添加した。リン酸トリメチルのエチレングリコール溶液を添加すると、反応内容物の温度が低下する。そこで、余剰のエチレングリコールを留出させながら反応内容物の温度が230℃の温度に復帰するまで攪拌を継続した。このようにして、エステル交換反応装置内の反応内容物の温度が230℃の温度に達した後、反応内容物を重合装置へ移行した。移行後、反応系を230℃の温度から290℃の温度まで徐々に昇温するとともに、圧力を0.1kPaまで下げた。最終温度、最終圧力到達までの時間はともに60分とした。最終温度、最終圧力に到達した後、2時間（重合を始めて3時間）反応させたところ、重合装置の攪拌トルクが所定の値（重合装置の仕様によって具体的な値は異なるが、本重合装置において固有粘度0.65のポリエチレンテレフタレートが示す値を所定の値とした）を示した。そこで、反応系を窒素パージし常圧に戻して重縮合反応を停止し、冷水にストランド状に吐出し、直ちにカッティングして、固有粘度0.65のポリエチレンテレフタレートのPETペレットXを得た。

[0059] （参考例2）

リン酸トリメチルの代わりに、結晶核剤としてジメチルフェニルホスホネート（DPPO）を0.35質量部加えること以外は参考例1と同様の方法でエステル交換反応と重合反応を行い、固有粘度が0.62の結晶化速度を調整したPETペレットYを得た。

[0060] （参考例3）

参考例1で得られたPETペレットと結晶核剤としてモンタン酸ナトリウム（日東化成株式会社製）を、質量比90：10で混合し、ベント式二軸押出機を用いて、280℃で混練し、モンタン酸ナトリウムが10質量部含有

するPETマスターペレットZを得た。

[0061] (参考例4)

2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル100質量部とエチレングリコール60質量部の混合物に、酢酸マンガンの4水和物塩0.3質量部を添加し、150℃の温度から240℃の温度に徐々に昇温しながらエステル交換反応を行った。途中、反応温度が170℃に達した時点で三酸化アンチモン0.024質量部を添加した。また、反応温度が220℃に達した時点で3, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩0.042質量部(2mmol%)に相当)を添加した。その後、引き続いてエステル交換反応を行い、トリメチルリン酸0.023質量部を添加した。次いで、反応生成物を重合装置に移し、290℃の温度まで昇温し、30Paの高減圧下にて重縮合反応を行い、重合装置の攪拌トルクが所定の値(重合装置の仕様によって具体的な値は異なるが、本重合装置にて固有粘度0.65のポリエチレン-2, 6-ナフタレートが示す値を所定の値とした)を示した。そこで反応系を窒素パージし常圧に戻して重縮合反応を停止し、冷水にストランド状に吐出、直ちにカッティングして固有粘度0.65のPENペレットXを得た。

[0062] (参考例5)

参考例4で得られたPENペレットと結晶核剤としてモンタン酸ナトリウムを、質量比90:10で混合し、ベント式二軸押出機を用いて、280℃で混練し、モンタン酸ナトリウムが10質量部含有するPENマスターペレットYを得た。

[0063] (実施例1)

参考例1で得たPETペレットXを90質量部と参考例2で得た結晶化速度を調整したPETペレットYを10質量部混合し、これを180℃の温度で3時間減圧した後に、280℃の温度に加熱された押出し機に供給し、窒素雰囲気下Tダイロ金に導入した。ついで、Tダイロ金内から、シート状に押出して熔融単層シートとし、表面温度25℃に保たれたドラム上に静電印

加法で密着冷却固化させて未延伸単層フィルムを得た。未延伸単層フィルムのガラス転移点温度（ $T_g$ ）を測定したところ $78^{\circ}\text{C}$ であった。

[0064] 続いて、得られた未延伸単層フィルムを加熱したロール群で予熱した後、 $93^{\circ}\text{C}$ の温度で3.5倍MD延伸を行い、 $25^{\circ}\text{C}$ の温度のロール群で冷却して一軸延伸フィルムを得た。得られた一軸延伸フィルムの冷結晶化温度を測定したところ $90^{\circ}\text{C}$ であった。得られた一軸延伸フィルムの両端をクリップで把持しながらテンター内の $95^{\circ}\text{C}$ の温度の予熱ゾーンに導き、引き続き連続的に $90^{\circ}\text{C}$ の温度の加熱ゾーンで長手方向に直角な幅方向（TD方向）に4.6倍延伸した。さらに引き続いて、熱固定処理としてテンター内の熱処理ゾーンで $210^{\circ}\text{C}$ の温度で5秒間の熱処理を施し、さらに同じ温度で2%幅方向に弛緩処理を行った。次いで、 $25^{\circ}\text{C}$ に均一に冷却後、フィルムエッジを除去し、コア上に巻き取って厚さ $100\mu\text{m}$ の二軸延伸フィルムを得た。

[0065] そして、温度 $190^{\circ}\text{C}$ でフィルム速度 $30\text{m}/\text{min}$ で30秒間、搬送しながら弛緩率1%で弛緩アニール処理しポリエステルフィルムを得た。

[0066] 得られたポリエステルフィルムを評価したところ、表1に示すように、熱寸法安定性、製膜性がかなり優れる特性を有していた。

[0067] （実施例2）

参考例1で得たPETペレットXを98質量部と参考例2で得た結晶化速度を調整したPETペレットYを2質量部混合した以外は、実施例1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムを評価したところ、熱寸法安定性、製膜性が優れる特性を有していた。

[0068] （実施例3）

参考例1で得たPETペレットXを80質量部と参考例3で得たモンタン酸ナトリウムのPETマスターペレットZを20質量部混合した以外は、実施例1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムを評価したところ、熱寸法安定性が優れる特性を有していた。

[0069] （実施例4）

参考例1で得たPETペレットXを95質量部と参考例3で得たモンタン酸ナトリウムのPETマスターペレットZを5質量部混合し、MD延伸倍率を3.0倍、TD延伸倍率を4.2倍に変更した以外は、実施例1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムを評価したところ、熱寸法安定性が優れる特性を有していた。

[0070] (実施例5)

参考例1で得たPETペレットXを95質量部と参考例3で得たモンタン酸ナトリウムのPETマスターペレットZを5質量部混合し、MD延伸倍率を3.2倍、TD延伸倍率を4.2倍に変更した以外は、実施例1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムを評価したところ、熱寸法安定性が優れる特性を有していた。

[0071] (実施例6)

参考例1で得たPETペレットXを80質量部と参考例3で得たモンタン酸ナトリウムのPETマスターペレットZを20質量部混合し、MD延伸倍率を3.2倍、TD延伸倍率を4.2倍に変更した以外は、実施例1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムを評価したところ、熱寸法安定性が優れる特性を有していた。

[0072] (実施例7)

参考例1で得たPETペレットXを98質量部と参考例2で得た結晶化速度を調整したPETペレットYを2質量部混合し、MD延伸倍率を3.0倍、TD延伸倍率を4.2倍に変更した以外は、実施例1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムを評価したところ、熱寸法安定性、製膜性が優れる特性を有していた。

[0073] (実施例8)

熱固定温度 $T_{hs}$ を190°C、弛緩アニール温度 $T_a$ を170°Cに変更した以外は、実施例1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムを評価したところ熱寸法安定性が優れる特性を有していた。

## [0074] (実施例 9)

弛緩アニール温度  $T_a$  を  $200^\circ\text{C}$  に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムを評価したところ、熱寸法安定性、製膜性が優れる特性を有していた。

## [0075] (実施例 10)

参考例 4 で得られた PEN ペレット X を 95 質量部と参考例 5 で得られたモンタン酸ナトリウムの PEN マスターペレット Y を 5 質量部混合し用いる以外は実施例 1 と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムを評価したところ、熱寸法安定性が優れる特性を有していた。

## [0076] (実施例 11)

MD 延伸倍率を 3.4 倍、TD 延伸倍率を 3.7 倍、熱固定温度  $T_{hs}$  を  $215^\circ\text{C}$ 、弛緩アニール温度  $T_a$  を  $205^\circ\text{C}$  に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムを評価したところ、熱寸法安定性、製膜性が優れる特性を有していた。

## [0077] (比較例 1)

参考例 1 で得られた PET ペレット X のみを用い、実施例 1 と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムを評価したところ、熱収縮率が大きくなり熱寸法安定性が劣る特性を有していた。

## [0078] (比較例 2)

参考例 1 で得られた PET ペレット X のみを用い、MD 延伸倍率を 3.0 倍、TD 延伸倍率を 4.2 倍にした以外は、実施例 1 と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムを評価したところ、熱収縮率が大きくなり熱寸法安定性が劣る特性を有していた

## (比較例 3)

表 1 に示すように弛緩アニール工程を行わなかった以外は、実施例 1 と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムを評価したところ、熱収縮が大きくなり熱寸法安定性が劣る特性を有していた。

## [0079] (比較例4)

MD延伸倍率を3.0倍、TD延伸倍率を3.35倍にした以外は、実施例1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムを評価したところ、面配向係数が小さくなったため熱膨張係数が悪化し、熱寸法安定性に劣る特性を有していた。

## [0080] (比較例5)

表1に示すように、参考例1で得たPETペレットXを75質量部と参考例3で得たモンタン酸ナトリウムのPETマスターペレットZを25質量部混合し、MD延伸倍率を3.2倍、TD延伸倍率を4.2倍にし、弛緩アニール処理を行わなかったこと以外は、実施例1と同様の方法でポリエステルフィルムを作製した。結晶化指数( $\Delta Tcg$ )が小さく製膜安定性が悪化し、連続製膜が困難であった。

## [0081] (比較例6)

熱固定温度 $T_{hs}$ を175°C、弛緩アニール温度 $T_a$ を160°Cに変更した以外は、実施例1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムを評価したところ、熱収縮が大きく熱寸法安定性が劣る特性を有していた。

## [0082] (比較例7)

熱固定温度 $T_{hs}$ を230°C、弛緩アニール温度 $T_a$ を210°Cに変更した以外は、実施例1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムを評価したところ、結晶化度が大きくなったため熱膨張係数が悪化し、熱寸法安定性が劣る特性を有していた。

## [0083] (比較例8)

弛緩アニール温度 $T_a$ を180°Cに変更した以外は、実施例1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムを評価したところ、熱収縮が大きく熱寸法安定性が劣る特性を有していた。

## [0084] (比較例9)

弛緩アニール温度 $T_a$ を210°Cに変更した以外は、実施例1と同様の方

法でポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムを評価したところ、結晶化度が大きくなったため熱膨張係数が悪化し、熱寸法安定性が劣る特性を有していた。

[0085] (比較例10)

表1に示すように、参考例4で得られたPENペレットXを95質量部と参考例5で得られたモンタン酸ナトリウムのPENマスターペレットYを5質量部混合しMD延伸倍率を4.2倍、TD延伸倍率を4.2倍にし、弛緩アニール処理を行わなかったこと以外は実施例1と同様の方法でポリエステルフィルムを得た。得られたポリエステルフィルムを評価したところ、面配向係数( $f_n$ )が大きく製膜安定性が悪化し、連続製膜が困難であった。

[0086]

[表1]

実施例	ポリエ ステル	物性評価												フィルム ヘイズ値 (%)	製膜性
		結晶化 指数 ( $\Delta Tcg$ ) (°C)	面配向 係数 ( $f_n$ ) (-)	結晶 化度 ( $X_c$ ) (%)	面配向 係数/ 結晶化度 ( $f_n/X_c$ ) (-)	熱膨張係数 (ppm/°C)		弛緩アニール 処理前180°C 熱収縮率 (%)		弛緩アニール 処理後180°C 熱収縮率 (%)					
						MD	TD	MD	TD	MD	TD				
実施例1	PET	42	0.171	29	0.59	17	17	6.5	5.0	0.8	0.8	1.0	A		
実施例2	PET	58	0.170	31	0.55	18	18	7.5	6.0	1.4	1.4	0.9	A		
実施例3	PET	11	0.173	28	0.62	16	15	7.1	5.5	1.2	1.2	1.5	C		
実施例4	PET	35	0.157	32	0.49	23	23	6.2	4.7	0.8	0.8	1.2	A		
実施例5	PET	35	0.162	32	0.51	21	21	6.3	4.9	0.9	0.9	1.2	A		
実施例6	PET	13	0.165	31	0.53	20	20	6.6	5.1	1.0	1.0	1.5	C		
実施例7	PET	59	0.153	32	0.48	25	25	6.8	5.3	0.9	0.9	0.9	A		
実施例8	PET	42	0.173	29	0.60	16	16	7.6	6.0	1.5	1.5	1.0	B		
実施例9	PET	42	0.170	33	0.52	21	21	6.5	5.0	0.7	0.7	1.0	A		
実施例10	PEN	45	0.274	34	0.81	11	11	3.8	3.0	0.3	0.3	1.2	B		
実施例11	PET	42	0.165	33	0.50	24	24	3.5	3.0	0.3	0.3	1.0	A		

[0087]

[表2]

比較例	ポリエステル	物性評価												フィルム ヘイズ値	製膜性
		結晶化 指数 ( $\Delta Tcg$ ) (°C)	面配向 係数 (fn)	結晶 化度 (Xc) (%)	面配向 係数/ 結晶化度 (fn/Xc)	熱膨張係数		弛緩アニール 処理前180°C 熱収縮率		弛緩アニール 処理後180°C 熱収縮率		フィルム ヘイズ値			
						MD (ppm/°C)	TD (ppm/°C)	MD (%)	TD (%)	MD (%)	TD (%)				
													MD (%)		
比較例1	PET	75	0.169	31	0.55	18	18	8.5	7.0	2.2	2.2	0.8	A		
比較例2	PET	75	0.153	31	0.49	23	23	8.2	6.7	1.8	1.8	0.8	A		
比較例3	PET	42	0.174	29	0.60	17	16	6.5	5.0	-	-	1.0	A		
比較例4	PET	42	0.143	36	0.40	32	32	4.8	3.3	0.5	0.5	1.0	A		
比較例5	PET	5	0.155	31	0.50	22	22	5.8	4.3	連続製膜困難 のためデータなし		2.0	D		
比較例6	PET	42	0.180	29	0.62	15	15	8.5	8.2	2.5	2.5	1.0	C		
比較例7	PET	42	0.165	38	0.43	30	30	5.5	4.5	0.6	0.6	1.0	A		
比較例8	PET	42	0.171	29	0.59	17	17	6.5	5.0	1.8	1.8	1.0	A		
比較例9	PET	42	0.160	36	0.44	27	27	6.5	5.0	0.8	0.8	1.0	A		
比較例10	PEN	45	0.285	33	0.86	9	9	4.5	4.0	連続製膜困難 のためデータなし		1.2	D		

### 産業上の利用可能性

[0088] 本発明のポリエステルフィルムは、熱寸法安定性、カール性に優れたフレキシブルデバイス用基材フィルムに適用することができる。そのため、有機ELディスプレイ、電子ペーパー、有機EL照明、有機太陽電池および色素増感型太陽電池などを得るために利用される可能性がある。

## 請求の範囲

- [請求項1] 結晶化指数 ( $\Delta T_c$ ) が  $10^\circ\text{C}$  以上  $60^\circ\text{C}$  以下であるポリエステルを用いてなるポリエステルフィルムであって、面配向係数 ( $f_n$ ) が  $0.15$  以上  $0.28$  以下、かつ結晶化度 ( $X_c$  (%)) が  $35\%$  以下であって、フィルム長手方向および幅方向の  $180^\circ\text{C}$  における熱収縮率がそれぞれ  $0\%$  ~  $1.5\%$  であるポリエステルフィルム。
- [請求項2] 面配向係数 ( $f_n$ ) を結晶化度 ( $X_c$ ) で除算した値 ( $f_n/X_c$ ) が  $0.50$  以上である請求項1記載のポリエステルフィルム。
- [請求項3] フィルムヘイズ値が  $0\%$  ~  $3\%$  である請求項1または請求項2に記載のポリエステルフィルム。
- [請求項4] 前記ポリエステルが結晶核剤を含有しており、結晶核剤の含有量が前記ポリエステル  $100$  質量部に対して  $0.01$  質量部以上  $2$  質量部以下である請求項1 ~ 3のいずれかに記載のポリエステルフィルム。
- [請求項5] 前記ポリエステルがポリエチレンテレフタレートである請求項1 ~ 4のいずれかに記載のポリエステルフィルム。
- [請求項6] 請求項1 ~ 5のいずれかに記載のポリエステルフィルムを用いてなる有機EL基板用フィルム。
- [請求項7] 請求項1 ~ 5のいずれかに記載のポリエステルフィルムを用いてなるフレキシブル太陽電池基板用フィルム。
- [請求項8] ポリエステル樹脂を溶融押し出しつつ冷却固化して未延伸フィルムとし、次いで、該未延伸フィルムを二軸延伸した後、熱固定温度  $T_{hs}$  ( $^\circ\text{C}$ ) が  $180\sim 220^\circ\text{C}$  で熱固定を行ってから  $35^\circ\text{C}$  以下の温度で冷却し、その後に弛緩アニール処理を施すポリエステルフィルムの製造方法であって、ポリエステル樹脂が少なくとも1種類の結晶核剤を含有し、弛緩アニール処理を温度 ( $T_{hs} - 25$ ) ~ ( $T_{hs} - 5$ )  $^\circ\text{C}$  で行うことを特徴とする請求項1 ~ 5のいずれかに記載のポリエステルフィルムの製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/050620

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C55/12(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, B29K67/00(2006.01)n, B29L7/00(2006.01)n

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)

B29C55/00-55/30, C08J5/18

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
P, X	WO 2012/114988 A1 (Toray Industries, Inc.), 30 August 2012 (30.08.2012), entire text (Family: none)	1-8
P, A	WO 2012/133515 A1 (Fujifilm Corp.), 04 October 2012 (04.10.2012), entire text & JP 2012-214760 A	1-8
A	JP 2011-178866 A (Fujifilm Corp.), 15 September 2011 (15.09.2011), entire text & US 2011/0209747 A1	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  
05 April, 2013 (05.04.13)

Date of mailing of the international search report  
16 April, 2013 (16.04.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/050620

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 2010-235824 A (Toray Industries, Inc.), 21 October 2010 (21.10.2010), entire text (Family: none)	1-8
A	JP 11-157031 A (Toray Industries, Inc.), 15 June 1999 (15.06.1999), entire text (Family: none)	1-8
A	WO 2010/38655 A1 (Toray Industries, Inc.), 08 April 2010 (08.04.2010), entire text & US 2011/0177311 A1 & EP 2336243 A1 & CN 102171288 A & TW 201016759 A & KR 10-2011-0076873 A	1-8
A	JP 5-282657 A (Teijin Ltd.), 29 October 1993 (29.10.1993), paragraph [0057] & US 5534323 A & EP 593773 A1 & WO 1993/020553 A1 & KR 10-0213530 B	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B29C55/12(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, B29K67/00(2006.01)n, B29L7/00(2006.01)n

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))

Int.Cl. B29C55/00-55/30, C08J5/18

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	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013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
P, X	WO 2012/114988 A1 (東レ株式会社) 2012.08.30, 文献全体 (ファミリーなし)	1-8
P, A	WO 2012/133515 A1 (富士フイルム株式会社) 2012.10.04, 文献全体 & JP 2012-214760 A	1-8
A	JP 2011-178866 A (富士フイルム株式会社) 2011.09.15, 文献全体 & US 2011/0209747 A1	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

05.04.2013

国際調査報告の発送日

16.04.2013

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 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)

川端 康之

4 F

9156

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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 2010-235824 A (東レ株式会社) 2010. 10. 21, 文献全体 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 11-157031 A (東レ株式会社) 1999. 06. 15, 文献全体 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2010/38655 A1 (東レ株式会社) 2010. 04. 08, 文献全体 & US 2011/0177311 A1 & EP 2336243 A1 & CN 102171288 A & TW 201016759 A & KR 10-2011-0076873 A	1-8
A	JP 5-282657 A (帝人株式会社) 1993. 10. 29, 【0057】 & US 5534323 A & EP 593773 A1 & WO 1993/020553 A1 & KR 10-0213530 B	1-8