

(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12月19日(19.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/257411 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 5/18 (2006.01) C08L 29/04 (2006.01)
C08F 8/12 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
C08F 16/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/006964

(22) 国際出願日: 2024年2月27日(27.02.2024)

(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 2023-097541 2023年6月14日(14.06.2023) 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, 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))

(54) Title: POLY(VINYL ALCOHOL)-BASED RESIN FILM, OPTICAL FILM, WATER-SOLUBLE FILM, AND POLY(VINYL ALCOHOL)-BASED RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリビニルアルコール系樹脂フィルム、光学フィルム、水溶性フィルム、およびポリビニルアルコール系樹脂組成物

(57) Abstract: Provided is a poly(vinyl alcohol)-based resin film which, when produced using a dissolution can, an extruder, a die, a metallic roll, a belt, etc., is less apt to cause corrosional deterioration of these, thereby bringing about excellent production efficiency and maintainability. This poly(vinyl alcohol)-based resin film includes a poly(vinyl alcohol)-based resin (A), and has a C14 value in terms of pMC, as determined by ASTM D6866 (method B), of 9-50.

(57) 要約: ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを製造する際に使用する溶解缶、押出機、ダイ金型、金属ロールやベルト等の腐食劣化を抑制し、生産効率やメンテナンス性に優れたポリビニルアルコール系樹脂フィルムをとして下記を提供する。ポリビニルアルコール系樹脂(A)を含むポリビニルアルコール系樹脂フィルムであって、ASTM D6866 (Method B) より測定されるC14のpMCの値が9~50であるポリビニルアルコール系樹脂フィルム。



WO 2024/257411 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリビニルアルコール系樹脂フィルム、光学フィルム、水溶性フィルム、
およびポリビニルアルコール系樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ポリビニルアルコール系樹脂フィルム、光学フィルム、水溶性フィルム、およびポリビニルアルコール系樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、ポリビニルアルコール系樹脂は、その優れた特性と品質の多様性とは相まって多方面で応用されており、ガスバリアー性や機械的強度、透明性、光沢性、水溶解性等に優れ、光学用フィルム用途、食品やヘルスケア用途等の包装、医療用輸液バック、液体洗剤や農薬等の各種薬剤の包装、種子を内包するシードテープ等、幅広い分野に利用されている。

これらポリビニルアルコール系樹脂を使用したフィルムは、ポリビニルアルコール系樹脂を水等の溶媒に溶解して原液を調製したのち、溶液流延法（キャストリング法）により金属ロールやベルト等のキャスト型を用いて製膜し、金属加熱ロールやフローティングドライヤー等を使用して乾燥することにより製造されている。

[0003] 一方、これらポリビニルアルコール系樹脂を水等に溶解した原液は、一般的に弱酸性の性質を示す。このためポリビニルアルコール系樹脂の熔融流延成形においては、成形工程に使用する溶解缶、押出機、ダイ金型、金属ロールやベルト等に使用する金属材料は腐食しやすいという問題があり、従来、これら各種装置機器においては、腐食劣化を低減させるために金属材料の表面にメッキ等を施している（例えば、特許文献1～4を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平1－28396号公報

特許文献2：特開 2 0 1 2 － 2 1 1 7 4 号公報

特許文献3：特開 2 0 1 4 － 4 6 6 7 2 号公報

特許文献4：特開 2 0 1 4 － 1 4 8 7 5 4 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、ポリビニルアルコール系樹脂は、成形中の高温条件下での長期間の滞留により pH が更に低下する傾向にあり、上述したメッキ技術により、ある程度の腐食劣化は改善されてきているものの、長期的な観点で完全に腐食劣化を防止することはできず、溶解缶、押出機、ダイ金型、金属ロールやベルト等はある程度の期間使用すると再メッキ等の補修などが必要となる、これらの補修にかかる費用と期間は生産効率に大きく影響するため、これらの補修が必要となるまでの期間を少しでも長くすることが求められている。

ベース樹脂となるポリビニルアルコール系樹脂の成形中での pH 低下を抑制することにより、上述した各種装置機器の補修が必要となるまでの期間を延ばすことが可能となり、生産効率の向上やメンテナンス性の向上が可能となる。

[0006] そこで、本発明ではこのような背景下において、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを製造する際に使用する溶解缶、押出機、ダイ金型、金属ロールやベルト等の腐食劣化を抑制し、生産効率やメンテナンス性に優れるポリビニルアルコール系樹脂フィルム、およびポリビニルアルコール系樹脂組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] しかるに本発明者等はかかる事情に鑑み鋭意研究を重ねた結果、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムとした際に ASTM D 6 8 6 6 (Method B) より測定される C 1 4 の pMC の値が 9 ～ 5 0 であるポリビニルアルコール系樹脂フィルムを用いると、製膜する行程中のポリビニルアルコール系樹脂組成物の pH 低下を抑制することにより、溶解缶、押出機、ダイ金

型、金属ロールやベルト等の腐食劣化を低減することが期待されることを見出した。

[0008] すなわち、本発明は、以下の態様を有する。

[1] ポリビニルアルコール系樹脂（A）を含むポリビニルアルコール系樹脂フィルムであって、ASTM D6866（Method B）より測定されるC14のpMCの値が9～50である、ポリビニルアルコール系樹脂フィルム。

[2] 前記ポリビニルアルコール系樹脂（A）のケン化度が80～99.9モル％である、[1]に記載のポリビニルアルコール系樹脂フィルム。

[3] 前記ポリビニルアルコール系樹脂（A）の重量平均分子量が2万～15万である、[1]または[2]に記載のポリビニルアルコール系樹脂フィルム。

[4] 可塑剤（B）を含有する、[1]～[3]のいずれかに記載のポリビニルアルコール系樹脂フィルム。

[5] 前記可塑剤（B）の含有量が、前記ポリビニルアルコール系樹脂（A）100質量部に対して1～45質量部である、[4]に記載のポリビニルアルコール系樹脂フィルム。

[6] 厚みが10～130 μ mである、[1]～[5]のいずれかに記載のポリビニルアルコール系樹脂フィルム。

[7] 偏光膜製造用途に用いる、[1]～[6]のいずれかに記載のポリビニルアルコール系樹脂フィルム。

[8] [1]～[7]のいずれかに記載のポリビニルアルコール系樹脂フィルムが用いられている、光学フィルム。

[9] 前記光学フィルムが偏光膜である、[8]に記載の光学フィルム。

[10] [1]～[6]のいずれかに記載のポリビニルアルコール系樹脂フィルムが用いられている、水溶性フィルム。

[11] 少なくともポリビニルアルコール系樹脂（A）を含み、ASTM D6866（Method B）より測定されるC14のpMCの値が9

～50である、ポリビニルアルコール系樹脂組成物。

[12] 可塑剤(B)を含有する、[11]に記載のポリビニルアルコール系樹脂組成物。

[13] [11]または[12]に記載のポリビニルアルコール系樹脂組成物(A)を含む、ポリビニルアルコール系樹脂フィルム。

発明の効果

[0009] 本発明のポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、フィルム製造時における溶解缶、押出機、ダイ金型、金属ロールやベルト等の各種装置機器への腐食劣化の抑制に優れ、各装置機器の補修が必要となるまでの期間を延ばすことが可能となり、生産効率の向上やメンテナンス性の向上が可能となるものである。

発明を実施するための形態

[0010] 以下に、本発明を詳細に説明する。ただし、本発明は、下記の実施例に限定されるものではない。

[0011] 本明細書において「xおよび／またはy(x、yは任意の構成)」とは、xおよびyの少なくとも一方を意味するものであって、xのみ、yのみ、xおよびy、の3通りを意味するものである。

本明細書において「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」の意と共に、「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。

本明細書において「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。

本明細書において段階的に記載されている数値範囲については、ある段階の数値範囲の上限値または下限値を、他の段階の数値範囲の上限値または下限値と任意に組み合わせることができる。また、本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値または下限値は、実施例に示されている値に置き換えることもできる。

[0012] また、本明細書において「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ポリビニルアルコール系樹脂フィルム（以下、「本ポリビニルアルコール系樹脂フィルム」と称することがある）は、ASTM D6866（Method B）より測定されるC14のpMCの値が9～50であるポリビニルアルコール系樹脂フィルムである。

[0014] 本ポリビニルアルコール系樹脂フィルムのASTM D6866（Method B）より測定されるC14のpMCの値は、上限値が50以下であり、48以下であることが好ましく、46以下であることがより好ましく、45以下であることが更に好ましく、44以下であることが特に好ましい。また、かかる値の下限値は9以上であることが好ましく、15以上であることがより好ましく、20以上であることが更に好ましく、25以上であることが特に好ましい。

かかるC14のpMCの値を上記の範囲とすることで、製膜する行程中のポリビニルアルコール系樹脂組成物のpH低下を抑制することができ、溶解缶、押出機、ダイ金型、金属ロールやベルト等の腐食劣化を低減させることにより、各装置機器の補修が必要となるまでの期間を延ばすことが可能なベースのフィルムとして好ましく使用することができる。

pHの低下を抑制する働きは明確にはなっていないが、ポリビニルアルコール系樹脂に一部含まれる酢酸基の遊離により水溶液のpHが低下することが推測される。

なお、C14のpMC（percent modern carbon）は、バイオベース濃度試験規格ASTM D6866-20に規定される、現代標準資料：modern reference standard（N

IST4990C) に対する測定試料のC14 相対濃度比である。

[0015] 本ポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、少なくともポリビニルアルコール系樹脂 (A) を含有すればよく、その他成分として可塑剤 (B) を含有することが好ましく、必要に応じて界面活性剤 (C)、澱粉 (D)、(A) 以外の水溶性高分子 (E) 等を含有してもよい。

[0016] <ポリビニルアルコール系樹脂 (A)>

本実施形態で用いられるポリビニルアルコール系樹脂 (A) について説明する。

[0017] 本ポリビニルアルコール系樹脂フィルムには、「ポリビニルアルコール系樹脂を構成する炭素の全部もしくは一部が、生物由来のエチレンを由来とするポリビニルアルコール系樹脂 (A1)」を少なくとも一種含むことが必要である。

言い換えると、使用するポリビニルアルコール系樹脂 (A) としては、「ポリビニルアルコール系樹脂を構成する炭素の全部もしくは一部が、生物由来のエチレンを由来とするポリビニルアルコール系樹脂 (A1)」を単独で用いてもよいし、「ポリビニルアルコール系樹脂を構成する炭素の全部もしくは一部が、生物由来のエチレンを由来とするポリビニルアルコール系樹脂 (A1)」と「化石燃料由来の原料のみから得られるポリビニルアルコール系樹脂 (A'1)」との混合物を用いることもできる。

[0018] かかる「ポリビニルアルコール系樹脂を構成する炭素の全部もしくは一部が、生物由来のエチレンを由来とするポリビニルアルコール系樹脂 (A1)」を得る方法に特に制限はないが、例えば、

(1) バイオエチレンを原料としたバイオビニルエステルモノマーのみを重合して得られたポリビニルエステルのみをケン化して得る方法、

(2) バイオエチレンと化石燃料由来のエチレンの混合物を原料としたバイオビニルエステルモノマーを重合して得られたポリビニルエステルをケン化して得る方法、

(3) バイオエチレンを原料としたバイオビニルエステルモノマーと、化石

燃料由来のエチレンを原料としたビニルエステルモノマーとを共重合して得られたポリビニルエステルをケン化して得る方法、

(4) バイオエチレンを原料としたバイオビニルエステルモノマーのみを重合して得られたポリビニルエステルと、化石燃料由来のビニルエステルモノマーのみを重合して得られたポリビニルエステルを混合したものをケン化して得る方法、

(5) 上記(2)～(4)の方法を組み合わせた方法、
等が例示される。

これらの方法の中でも方法(1)または(2)が、効率的にポリビニルアルコール系樹脂を構成する炭素の全部もしくは一部が、生物由来のエチレンを由来とするポリビニルアルコール系樹脂(A1)を製造できる点で好ましい。

[0019] ビニルエステルモノマーとしては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニル、バーサティック酸ビニル等を挙げることができ、これらの中でも酢酸ビニルが好ましい。

[0020] ビニルエステルモノマーの製造方法に特に制限はなく、例えば、エチレンを $R-COOH$ であらわされるカルボキシ基を有する化合物と反応させることで得ることができる。酢酸ビニルは、以下のようにして合成することができる。通常、酢酸ビニルは、触媒存在下でエチレンと酢酸と酸素を気相反応させることで得ることができる。この時、所定の量のC14を含むエチレンまたは、カルボキシ基を有する化合物として所定の量のC14を含む酢酸を用いることで、所定の量のC14を含む酢酸ビニルが得られる。所定の量のC14を含むエチレンとしては、例えば、バイオエチレンが挙げられる。

[0021] なお、ビニルエステルモノマーの製造において、カルボン酸等のエチレン以外の原料についても生物由来のものを使用するのが好ましいが、カルボン酸基はケン化の際にポリビニルエステルのポリマー主鎖から外れ、通常は回収されて再使用されるので、化石燃料由来のものを使用しても、地球環境内

に存在する二酸化炭素を増加させることはなく、地球温暖化の原因となる事はない。

[0022] ポリビニルエステルは1種または2種以上のビニルエステルモノマーを用いて得られたものが好ましく、1種のビニルエステルモノマーのみを用いて得られたものがより好ましい。

また、ポリビニルエステルは、1種または2種以上のビニルエステルモノマーと、これと共重合可能な他のモノマーとの共重合体であってもよい。

[0023] ビニルエステルモノマーと共重合可能な他のモノマーとしては、エチレンが好ましい。すなわち、本発明のポリビニルアルコール系樹脂フィルムに含まれるポリビニルアルコールは、エチレン単位を含有することが好ましい。また、エチレン単位の含有量は、ビニルエステル重合体を構成する全構造単位のマール数に基づいて、1マール%以上であることが好ましく、1.5マール%以上であることがより好ましい。また、エチレン単位の含有量は、ビニルエステル重合体を構成する全構造単位のマール数に基づいて、15マール%未満であることが好ましく、10マール%未満であることがより好ましい。エチレン単位の含有量が上記範囲であることで、本発明のポリビニルアルコール系樹脂フィルムを光学フィルム製造用の原反フィルムとして用いる場合に、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの光学特性を大きく損なうことなく耐水性等を改善することができる。その理由は必ずしも明らかではないが、ポリマー主鎖中にエチレン単位を導入することで親水性を弱めつつも、結晶中でエチレン単位が占める体積がビニルアルコール単位の体積と大きな差がないことによりポリビニルアルコールの結晶構造が大きく乱されないためと推定される。

[0024] ビニルエステルモノマーと共重合可能な他のモノマーとしては、エチレン以外に、例えば、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等の炭素数3~30のオレフィン；アクリル酸またはその塩；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エ

チルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル；メタクリル酸またはその塩；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-プロピル、メタクリル酸*i*-プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*i*-ブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル；アクリルアミド、*N*-メチルアクリルアミド、*N*-エチルアクリルアミド、*N,N*-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、アクリルアミドプロパンスルホン酸またはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンまたはその塩、*N*-メチロールアクリルアミドまたはその誘導体等のアクリルアミド誘導体；メタクリルアミド、*N*-メチルメタクリルアミド、*N*-エチルメタクリルアミド、メタクリルアミドプロパンスルホン酸またはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンまたはその塩、*N*-メチロールメタクリルアミドまたはその誘導体等のメタクリルアミド誘導体；*N*-ビニルホルムアミド、*N*-ビニルアセトアミド、*N*-ビニルピロリドン等の*N*-ビニルアミド；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、*n*-プロピルビニルエーテル、*i*-プロピルビニルエーテル、*n*-ブチルビニルエーテル、*i*-ブチルビニルエーテル、*t*-ブチルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、ステアシルビニルエーテル等のビニルエーテル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニル；酢酸アリル、塩化アリル等のアリル化合物；マレイン酸またはその塩、エステルもしくは酸無水物；イタコン酸またはその塩、エステルもしくは酸無水物；ビニルトリメトキシシラン等のビニルシリル化合物；酢酸イソプロペニル等を挙げることができる。上記のビニルエステル系重合体は、これらの他のモノマーのうちの1種または2種以上に由来する構造単位を有することができる。

[0025] ポリビニルエステルに占める他のモノマーに由来する構造単位の割合は、得られるポリビニルアルコール系樹脂フィルムของความ强度や、ポリビニルアルコ

ール系樹脂フィルムを光学フィルム製造用の原反フィルムとして用いる場合の光学性能等の観点から、ポリビニルエステルを構成する全構造単位の数に基づいて、15モル%以下であることが好ましく、5モル%以下であることがより好ましい。

[0026] ビニルエステルモノマーと共重合可能な他のモノマーは、化石燃料由来のモノマーを用いてもよく、植物由来のモノマーを用いてもよい。

[0027] ポリビニルアルコール系樹脂（A）の重量平均分子量は、2万～15万であることが好ましく、特に好ましくは6万～13万、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機械強度が低下する傾向があり、一方、大きすぎると生産性が低下する傾向にある。また、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樹脂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。

[0028] 上記ポリビニルアルコール系樹脂（A）の分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は、1.95～3.50であることが好ましく、特に好ましくは1.96～2.50、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樹脂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。

[0029] 上記ポリビニルアルコール系樹脂（A）の平均ケン化度は、通常80モル%以上であることが好ましく、より好ましくは87モル%以上、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樹脂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、本明細書における平均ケン化度は、J I S K 6726に準じて測定されるものである。

[0030] 上記ポリビニルアルコール系樹脂(A)は、ASTM D6866(Method B)より測定されるC14のpMCの値について、上限値が48以下であることが好ましく、45以下であることがより好ましく、43以下であることがより更に好ましく、41以下であることが特に好ましい。また、下限値が2以上であることが好ましく、5以上であることがより好ましく、10以上であることが更に好ましく、15以上であることが特に好ましい。

かかるpMCの値を上記の範囲とすることで、製膜する行程中のポリビニルアルコール系樹脂組成物のpH低下を抑制することができ、溶解缶、押出機、ダイ金型、金属ロールやベルト等の腐食劣化を低減させることにより、各装置機器の補修が必要となるまでの期間を延ばすことが可能なベースのフィルムとして好ましく使用することができる。

[0031] ポリビニルアルコール系樹脂(A)としては、1種類のポリビニルアルコールを用いてもよいし、重合度やケン化度あるいは変性度等が互いに異なる2種以上のポリビニルアルコールをブレンドして用いてもよい。

[0032] <可塑剤(B)>

上記可塑剤(B)としては、例えば、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン等のグリセリン類、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、プロピレングリコール等のアルキレングリコール類やトリメチロールプロパン、ソルビトール、キシリトールやマルチトール等の糖アルコール等が挙げられる。これらは1種のみを用いたり、2種以上を併用したりすることができる。中でも、グリセリン、ポリエチレングリコール、ジグリセリンは入手が容易で少量

で可塑効果が得られる点で好ましく用いられる。

[0033] かかる可塑剤（B）の含有量としては、ポリビニルアルコール系樹脂（A）100質量部に対して1～45質量部であることが好ましく、特に3～30質量部、更には5～25質量部であることが好ましい。可塑剤（B）の含有量が少なすぎると偏光膜作製時の延伸性が低下する傾向があり、多すぎると得られるポリビニルアルコール系樹脂フィルムの強度が低下する傾向がある。

[0034] ＜界面活性剤（C）＞

上記界面活性剤（C）は、一般的に、フィルム表面の平滑性や、ロール状に巻き取る際のフィルム同士の付着を抑制する働きがあり、例えば、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤を単独または2種以上組み合わせて使用することができる。

[0035] 上記ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンヘキシルエーテル、ポリオキシエチレンヘプチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレンノニルエーテル、ポリオキシエチレンデシルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンテトラデシルエーテル、ポリオキシエチレンヘキサデシルエーテル、ポリオキシエチレンオクタデシルエーテル、ポリオキシエチレンエイコシルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、やし油還元アルコールエチレンオキサイド付加物、牛脂還元アルコールエチレンオキサイド付加物等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、カプロン酸モノまたはジエタノールアミド、カプリル酸モノまたはジエタノールアミド、カプリン酸モノまたはジエタノールアミド、ラウリン酸モノまたはジエタノールアミド、パルミチン酸モノまたはジエタノールアミド、ステアリン酸モノまたはジエタノールアミド、オレイン酸モノまたはジエタノールアミド、やし油脂肪酸モノまたはジエタノールアミド、あるいはこれらのエタノールアミドに代えてプロパノールアミド、ブタノールアミド等の高級脂肪酸アルカノールアミド、カプロン酸アミド、カプリル酸アミド、カ

プリン酸アミド、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド等の高級脂肪酸アミド、ヒドロキシエチルラウリルアミン、ポリオキシエチレンヘキシルアミン、ポリオキシエチレンヘプチルアミン、ポリオキシエチレンオクチルアミン、ポリオキシエチレンノニルアミン、ポリオキシエチレンデシルアミン、ポリオキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンテトラデシルアミン、ポリオキシエチレンヘキサデシルアミン、ポリオキシエチレンオクタデシルアミン、ポリオキシエチレンオレイルアミン、ポリオキシエチレンラウリルアミン、ポリオキシエチレンエイコシルアミン等のポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンカプロン酸アミド、ポリオキシエチレンカプリル酸アミド、ポリオキシエチレンカプリン酸アミド、ポリオキシエチレンラウリン酸アミド、ポリオキシエチレンパルミチン酸アミド、ポリオキシエチレンステアリン酸アミド、ポリオキシエチレンオレイン酸アミド等のポリオキシエチレン高級脂肪酸アミド、ジメチルラウリルアミンオキシド、ジメチルステアリルオキシド、ジヒドロキシエチルラウリルアミンオキシド等のアミンオキシド、パーフルオロオクタン酸等のフルオロアルキル酸等が挙げられる。

[0036] 上記アニオン性界面活性剤としては、例えば、硫酸エステル塩型として、ヘキシル硫酸ナトリウム、ヘプチル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、ノニル硫酸ナトリウム、デシル硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ヘキサデシル硫酸ナトリウム、オクタデシル硫酸ナトリウム、エイコシル硫酸ナトリウム、あるいはこれらのカリウム塩、カルシウム塩、アンモニウム塩等のアルキル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンヘキシルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンヘプチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンオクチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンデシルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンテトラデシルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンヘキサデシルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシ

エチレンオクタデシルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンエイコシルエーテル硫酸ナトリウム、あるいはこれらのカリウム塩、アンモニウム塩等のポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンヘキシルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンヘプチルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンデシルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンテトラデシルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンヘキサデシルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンオクタデシルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンエイコシルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、あるいはこれらのカリウム塩、アンモニウム塩等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、カプロン酸エタノールアミド硫酸ナトリウム、カプリル酸エタノールアミド硫酸ナトリウム、カプリン酸エタノールアミド硫酸ナトリウム、ラウリン酸エタノールアミド硫酸ナトリウム、パルミチン酸エタノールアミド硫酸ナトリウム、ステアリン酸エタノールアミド硫酸ナトリウム、オレイン酸エタノールアミド硫酸ナトリウムあるいはこれらのカリウム塩、更にはこれらエタノールアミドに代えてプロパノールアミド、ブタノールアミド等の高級脂肪酸アルカノールアミド硫酸エステル塩、硫酸化油、高級アルコールエトキシサルフェート、モノグリサルフェート等が挙げられる。また、上記硫酸エステル塩型以外に、脂肪酸石鹼、N-アシルアミノ酸およびその塩、ポリオキシエチレンアルキルエステルカルボン酸塩、アシル化ペプチド等のカルボン酸塩型、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸の塩ホルマリン重縮合物、メラミンスルホン酸の塩ホルマリン縮合物、ジアルキルスルホコハク酸エステル塩、スルホコハク酸アルキル二塩、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸二塩、アルキルスルホ酢酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、N-アシルメチルタ

ウリン塩、ジメチルー 5-スルホイソフタレートナトリウム塩等のスルホン酸塩型、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩、アルキルリン酸塩等のリン酸エステル塩型等も挙げられる。

[0037] 上記カチオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリルアミン塩酸塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルピリジニウムクロライド等が挙げられる。

[0038] これらのなかでも、ノニオン性界面活性剤が好ましく、特に好ましくは高級脂肪酸アルカノールアミドであり、更に好ましくはラウリン酸モノまたはジエタノールアミド、パルミチン酸モノまたはジエタノールアミド、ステアリン酸モノまたはジエタノールアミド、オレイン酸モノまたはジエタノールアミドであり、殊に好ましくはラウリン酸モノまたはジエタノールアミド、より好ましくはラウリン酸ジエタノールアミドである。

[0039] 上記界面活性剤 (C) は、単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよく、アニオン性界面活性剤とノニオン性界面活性剤を併用することが、フィルムの透明性の点で好ましい。

[0040] かかる界面活性剤 (C) の含有量としては、ポリビニルアルコール系樹脂 (A) 100 質量部に対して 0.01~1 質量部であることが好ましく、特に好ましくは 0.02~0.5 質量部、更に好ましくは 0.03~0.2 質量部である。界面活性剤 (C) の含有量が少なすぎるとブロッキング防止効果が得難い傾向にあり、多すぎるとフィルムの透明性が低下する傾向にある。

[0041] また、アニオン性界面活性剤とノニオン性界面活性剤を併用する場合には、ポリビニルアルコール系樹脂 (A) 100 質量部に対して、アニオン性界面活性剤が 0.01~1 質量部、特には 0.02~0.2 質量部、更には 0.03~0.1 質量部であることが好ましく、ノニオン性界面活性剤が 0.01~1 質量部、特には 0.02~0.2 質量部、更には 0.03~0.1 質量部であることが好ましい。アニオン性界面活性剤が少なすぎると偏光フ

ィルム作製時の染料の分散性が低下し、染色斑が多くなる傾向にあり、多すぎるとポリビニルアルコール系樹脂溶解時の泡立ちが激しく、フィルム中に気泡が混入しやすくなり光学用フィルムとして使用できなくなる傾向にあり、ノニオン性界面活性剤が少なすぎるとブロッキング防止効果が得難く、多すぎるとフィルムの透明性や平面平滑性が低下する傾向にある。

[0042] <澱粉 (D) >

上記澱粉 (D) としては、例えば、生澱粉 (トウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、コムギ澱粉、キャッサバ澱粉、サゴ澱粉、タピオカ澱粉、モロコシ澱粉、コメ澱粉、マメ澱粉、クズ澱粉、ワラビ澱粉、ハス澱粉、ヒシ澱粉等)、物理的変性澱粉 (α -澱粉、分別アミロース、湿熱処理澱粉等)、酵素変性澱粉 (加水分解デキストリン、酵素分解デキストリン、アミロース等)、化学分解変性澱粉 (酸処理澱粉、次亜塩素酸酸化澱粉、ジアルデヒド澱粉等)、化学変性澱粉誘導体 (エステル化澱粉、エーテル化澱粉、カチオン化澱粉、架橋澱粉等) 等が挙げられる。なかでも入手の容易さや経済性の点から、生澱粉、とりわけトウモロコシ澱粉、コメ澱粉を用いることが好ましい。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。

[0043] かかる澱粉 (D) の含有量は、ポリビニルアルコール系樹脂 (A) 100質量部に対して、15質量部以下であることが好ましく、10質量部以下であることがより好ましい。澱粉 (D) の量が15質量部より大きいと、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの製造時における工程通過性が悪化するおそれがある。

[0044] < (A) 以外の水溶性高分子 (E) >

上記ポリビニルアルコール系樹脂 (A) 以外の水溶性高分子 (E) としては、例えば、デキストリン、ゼラチン、にかわ、カゼイン、シェラック、アラビアゴム、ポリアクリル酸アミド、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルメチルエーテル、メチルビニルエーテルと無水マレイン酸の共重合体、酢酸ビニルとイタコン酸の共重合体、ポリビニルピロリドン、セルロース、アセチルセルロース、アセチルブチルセルロース、カルボキシメチルセルロー

ス、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、アルギン酸ナトリウム等が挙げられる。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。

[0045] かかる水溶性高分子（E）の含有量は、ポリビニルアルコール系樹脂（A）100質量部に対して、15質量部以下であることが好ましく、10質量部以下であることがより好ましい。水溶性高分子（E）の含有量が15質量部より大きいと、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの物性がそなわれるおそれがある。

[0046] <その他の成分>

本ポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、可塑剤、界面活性剤、澱粉、ポリビニルアルコール系樹脂（A）以外の水溶性高分子、以外にも、水分、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、架橋剤、着色剤、充填剤、防腐剤、防黴剤、他の高分子化合物等の成分を、本発明の効果を妨げない範囲で含有してもよい。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。

[0047] 上記ポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、好ましくはポリビニルアルコール系樹脂組成物を用いて得られるフィルムである。

[0048] かかるポリビニルアルコール系樹脂組成物のASTM D6866（Method B）より測定されるC14のpMCの値は、上限値が50以下であることが必要であり、48以下であることが好ましく、45以下であることがより好ましく、40以下であることが更に好ましく、35以下であることが特に好ましい。また、かかる値の下限値は9以上であることが好ましく、15以上であることがより好ましく、20以上であることが更に好ましく、25以上であることが特に好ましい。

かかるC14のpMCの値を上記の範囲とすることで、製膜する行程中のポリビニルアルコール系樹脂組成物のpH低下を抑制するベース樹脂として使用することができ、溶解缶、押出機、ダイ金型、金属ロールやベルト等の腐食劣化を低減させることにより、各装置機器の補修が必要となるまでの期間を延ばしたりすることができる。

[0049] <ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの製造方法>

本ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの製造方法は、ポリビニルアルコール系樹脂（A）に溶媒、添加剤等を加えて均一化させた製膜原液（ポリビニルアルコール系樹脂組成物の水溶液）を使用して、流延製膜法、湿式製膜法（貧溶媒中への吐出）、乾湿式製膜法、ゲル製膜法（製膜原液を一旦冷却ゲル化した後、溶媒を抽出除去し、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを得る方法）、あるいは、これらの組み合わせにより製膜する方法や、押出機等を使用して上記製膜原液を得てこれをＴダイ等から押出すことにより製膜する溶融押出製膜法やインフレーション成形法等、任意の方法により製膜することができる。これらの中でも、流延製膜法および溶融押出製膜法が、均質なフィルムを生産性よく得ることができるため、好ましい。以下、ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの流延製膜法または溶融押出製膜法について説明する。

[0050] 本ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを流延製膜法または溶融押出製膜法にて製膜する場合、上記の製膜原液は脱泡処理され、金属ロールや金属ベルト等の支持体の上へ膜状に流延され、加熱されて溶媒が除去されることにより、固化してフィルム化する。脱泡方法としては、静置脱泡やベントを有する多軸押出機による脱泡等の方法が挙げられる。ベントを有する多軸押出機としては、通常はベントを有した２軸押出機が用いられる。固化したフィルムは支持体より剥離されて、必要に応じて乾燥ロール、乾燥炉等により乾燥されて、更に必要に応じて熱処理されて、巻き取られることにより、ロール状の長尺のポリビニルアルコール系樹脂フィルムを得ることができる。

[0051] 上記製膜原液の樹脂濃度（製膜時等に揮発や蒸発によって除去されない、ポリビニルアルコール系樹脂等の不揮発性成分の濃度）は、１０～６０質量％であることが好ましく、特に好ましくは１２～５５質量％、更に好ましくは２０～５０質量％である。かかる水溶液の樹脂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。

[0052] ここで、本明細書における「製膜原液の樹脂濃度」とは、下記の式により求めた揮発分率をいう。

[0053] 製膜原液の樹脂濃度（質量％）＝ $(Wb/Wa) \times 100$

（式中、 W_a は製膜原液の質量（g）を表し、 W_b は W_a （g）の製膜原液を105℃の電熱乾燥機中で16時間乾燥した時の質量（g）を表す。）

[0054] 製膜原液の調製方法に特に制限はなく、例えば、ポリビニルアルコール系樹脂（A）と可塑剤（B）、界面活性剤（C）等の添加剤を溶解タンク等で溶解させる方法や、一軸押出機または二軸押出機を使用して含水状態のポリビニルアルコールを熔融混練する際に、可塑剤（B）、界面活性剤（C）等と共に熔融混練する方法等が挙げられる。

[0055] ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを流延製膜法または熔融押出製膜法にて製膜する場合、上記の製膜原液は、膜状吐出装置から金属ロールや金属ベルト等の支持体の上へ膜状に流延され、加熱されて溶媒が除去されることにより、固化してフィルム化する。

[0056] 製膜原液を流延する支持体の表面温度は50℃以上であることが好ましく、60℃以上であることがより好ましく、65℃以上であることが更に好ましい。製膜原液を流延する支持体の表面温度は110℃以下であることが好ましく、100℃以下であることがより好ましく、95℃以下であることが更に好ましい。かかる表面温度が低すぎると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が低下する傾向があり、高すぎると発泡してしまう傾向がある。

[0057] 支持体上でポリビニルアルコール系樹脂フィルムを加熱すると同時に、ポリビニルアルコール膜の非接触面側の全領域に風速1～10m/秒の熱風を均一に吹き付けて、乾燥速度を調節してもよい。非接触面側に吹き付ける熱風の温度は、乾燥効率や乾燥の均一性等の点から、50℃以上であることが好ましく、70℃以上であることがより好ましい。非接触面側に吹き付ける熱風の温度は、乾燥効率や乾燥の均一性等の点から、150℃以下であることが好ましく、120℃以下であることがより好ましい。

[0058] 支持体から剥離されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、支持体上で好ましくは揮発分率5～50質量%にまで乾燥された後、剥離され、必要に応じて更に乾燥される。乾燥の方法に特に制限はなく、乾燥炉や乾燥ロールに接触させる方法が挙げられる。複数の乾燥ロールで乾燥させる場合は、フィルムの一方の面と他方の面を交互に乾燥ロールに接触させることが、両面を均一化させるために好ましい。乾燥ロールの数は、3個以上であることが好ましく、4個以上であることがより好ましく、5個以上であることが更に好ましい。乾燥ロールの数は、30個以下であることが好ましい。乾燥ロールを使用する場合、各乾燥ロールとフィルムが接触する時間は1～60秒間が好ましく、特に好ましくは2～30秒間、更に好ましくは3～20秒間、殊に好ましくは4～10秒間である。かかる接触時間が短すぎると乾燥不足になる傾向があり、接触時間が長すぎると設備負荷が増大する傾向がある。

本実施形態においては、使用する全ての乾燥炉、乾燥ロールの温度が、40～150℃であることが好ましく、特に好ましくは50～140℃、更に好ましくは60～130℃、殊に好ましくは70～120℃である。

かかる乾燥炉、乾燥ロールの温度が低すぎると乾燥不足になる傾向があり、高すぎるとポリビニルアルコール系樹脂の結晶化が進行して、フィルムが硬くなりすぎる傾向がある。

[0059] 上記乾燥したポリビニルアルコール系樹脂フィルムに対して、強度、水溶性等の物性の調製を行う目的で必要に応じて更に熱処理を行うことができる。本発明における熱処理は、フィルム両面の乾燥状態を均一にすることができる点で、フィルムの両面から熱処理することが好ましい。かかる熱処理方法としては、例えば、フローティングドライヤーを用いてフィルムの両面に熱風を吹き付ける方法、赤外線ランプを用いてフィルムの両面に近赤外線を照射する手法が挙げられる。

かかる熱処理温度は、50～150℃であることが好ましく、特に好ましくは70～120℃である。かかる熱処理時間は、特に限定されないが、フ

ローティングドライヤーを用いる場合、10～100秒間であることが好ましく、特に好ましくは20～80秒間である。

[0060] このようにして製造されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、必要に応じて、更に、調湿処理、フィルム両端部（耳部）のカット等を行い、円筒状のコアの上にロール状に巻き取られ、防湿包装されて、製品となる。

[0061] 上述した一連の処理によって最終的に得られるポリビニルアルコール系樹脂フィルムの揮発分率は必ずしも限定されない。ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの揮発分率は、1質量%以上であることが好ましく、2質量%以上であることがより好ましい。ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの揮発分率は、10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

[0062] かくして得られる本発明のポリビニルアルコール系樹脂フィルムの長さは、製造効率の点から0.5km以上であることが好ましく、1km以上であることがより好ましく、特に好ましくは輸送重量の点から5～50kmである。かかる長さが短すぎるとフィルムの切り替えに手間を要する傾向があり、長すぎると巻き締めによる外観不良や質量が重くなりすぎる傾向がある。

[0063] 本ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの幅としては、用途等により適宜選択されるものであるが、好ましくは300～8000mm、特に好ましくは500～7000mm、更に好ましくは600～6000mmである。かかる幅が狭すぎると生産効率が低下する傾向があり、広すぎると弛みや膜厚の制御が困難になる傾向がある。

[0064] 本ポリビニルアルコール系樹脂フィルムの厚みは用途等により適宜選択されるものであるが、好ましくは10～130 μ m、特に好ましくは15～110 μ m、更に好ましくは15～60 μ mである。かかる厚みが薄すぎるとフィルムの機械強度が低下する傾向があり、厚すぎると製膜効率が低下する傾向がある。

[0065] 本ポリビニルアルコール系樹脂フィルの作製に用いる組成物は、下記pH

値の差の測定試験を行なった際のpH値の差が0.28以下であることが好ましく、0.26以下であることがより好ましく、0.25以下であることが更に好ましい。また、pHの差の下限値は特に規定することはないが、ゼロに近い数値であるほど好ましいため、0以上であることが好ましい。pH値の差を上記とすることで、製造する際に使用する溶解缶、押出機、ダイ金型、金属ロールやベルト等の腐食劣化を低減することが期待できる。

＜pH値の差の測定方法＞

ポリビニルアルコール系樹脂100質量部に対してグリセリン12質量部を含む19%ポリビニルアルコール系樹脂組成物(X)を作製し、ポリビニルアルコール系樹脂組成物(X)を更にイオン交換水で4%に希釈したポリビニルアルコール系樹脂組成物(X1)と、ポリビニルアルコール系樹脂組成物(X)を90℃で1週間保持しその後イオン交換水で4%に希釈したポリビニルアルコール系樹脂組成物(X2)を調製する。

JIS Z 8802に準じてpHメータ(HORIBA社製、カスター-ACT, D-21)を用いて組成物(X1)、(X2)のpHを測定し、得られたpHをそれぞれpH(X1)、pH(X2)とする。この時の液温は25℃とする。pH(X1) - pH(X2)をpH値の差とする。

[0066] かくして得られる本ポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、製造する際に使用する溶解缶、押出機、ダイ金型、金属ロールやベルト等への腐食性を抑制することができ、メンテナンス性に優れ安定した品質のポリビニルアルコール系樹脂フィルムの生産が可能となることから、偏光膜用途（液晶テレビ、スマートフォン、タブレット、パーソナルコンピューター、プロジェクター、車載パネル等）や、水溶性フィルム用途（農薬や洗剤等の薬剤のユニット包装用途、（水圧）転写用フィルム、ナプキン・紙おむつ等の生理用品、オストミーバッグ等の汚物処理用品、吸血シート等の医療用品、育苗シート・シードテープ・刺繍用基布等の一時的基材等）に有用である。

[0067] 以下、本発明の一実施形態である偏光膜（以下、「本偏光膜」と称することがある）の製造方法について説明する。

[0068] 本偏光膜は、上記ポリビニルアルコール系樹脂フィルムを、ロールから巻き出して水平方向に移送し、膨潤、染色、架橋、延伸、洗浄、乾燥等の工程を経て製造される。

[0069] 膨潤工程は、染色工程の前に施される。膨潤工程により、ポリビニルアルコール系樹脂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樹脂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、処理液としては、通常、水が用いられる。当該処理液は、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、アルコール等が少量入っていてもよい。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。

[0070] 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を接触させることによって行なわれる。通常は、ヨウ素－ヨウ化カリウムの水溶液が用いられ、ヨウ素の濃度は通常0.1～2 g/L、ヨウ化カリウムの濃度は通常1～100 g/Lである。染色時間は通常30～500秒間程度が実用的である。処理浴の温度は5～50℃であることが好ましい。水溶液には、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。

[0071] 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、通常濃度10～100 g/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のが、偏光性能の安定化の点で好ましい。

処理時の温度は通常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。

[0072] 延伸工程は、一軸方向に3～10倍することが好ましく、特に好ましくは3.5～6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、30～170℃が好ましい。更に、延伸倍率は最終的に前記範囲に設定されればよく、延伸操作は一段階のみならず、製造工程の任意の範囲の段階に実施すればよい。

[0073] 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ポリビニルアルコール系樹脂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1～80 g/L程度でよい。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。

[0074] 乾燥工程は、通常大気中で40～80℃で1～10分間行えばよい。

[0075] また、偏光膜の偏光度は、好ましくは99.8%以上、特に好ましくは99.9%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を確保することができなくなる傾向がある。

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)により、下式にしたがって算出される。

$$\left[(H_{11} - H_1) / (H_{11} + H_1) \right]^{1/2}$$

[0076] 更に、本偏光膜の単体透過率は、好ましくは42%以上、特に好ましくは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。

[0077] かくして、本偏光膜が得られるが、本偏光膜は、偏光度ムラの少ない偏光板を製造するのに好適である。

[0078] 得られた偏光膜は、その片面または両面に光学的に等方性の高分子フィルムまたはシートを保護フィルムとして積層接着して、偏光板として用いることもできる。保護フィルムとしては、例えば、セルローストリアセテート、セルロースジアセテート、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、

架橋メタクリレート系樹脂、シクロオレフィンポリマー、シクロオレフィンコポリマー、ポリスチレン、ポリエーテルスルホン、ポリアリーレンエステル、ポリ-4-メチルペンテン、ポリフェニレンオキサイド等のフィルムまたはシートが挙げられる。

また、偏光膜には、薄膜化を目的として、上記保護フィルムの代わりに、その方面または両面にウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ウレア樹脂等の硬化性樹脂を塗布し、硬化して積層させることもできる。

[0079] 本ポリビニルアルコール系樹脂フィルムから得られる偏光膜は、色ムラがなく、偏光性能の面内均一性にも優れており、例えば、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、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

[0080] 以下、実施例をあ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。

[0081] <測定条件>

<ポリビニルアルコール系樹脂のGPC測定>

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて、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樹脂の標準試料（PEO／PEG）換算の重量平均分子量を算出した。

[GPCの測定条件]

・検出器：RI、Shodex RI-501

- ・カラム：東ソー社製のTSK gel α -M 13 μ m 7.8mm I.D. $\times$ 30cmを用いた。
- ・移動相：0.2M NaNO₃水溶液
- ・移動相流量：0.50mL/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。

[0082] <pH値の差の測定方法>

ポリビニルアルコール系樹脂100質量部に対してグリセリン12質量部を含む19%ポリビニルアルコール系樹脂組成物(X)を作製し、ポリビニルアルコール系樹脂組成物(X)を更にイオン交換水で4%に希釈したポリビニルアルコール系樹脂組成物(X1)と、ポリビニルアルコール系樹脂組成物(X)を90℃で1週間保持しその後イオン交換水で4%に希釈したポリビニルアルコール系樹脂組成物(X2)を調製した。

JIS Z 8802に準じてpHメータ(HORIBA社製、カスタニーACT, D-21)を用いて組成物(X1), (X2)のpHを測定し、得られたpHをそれぞれpH(X1)、pH(X2)とする。この時の液温は25℃とする。pH(X1) - pH(X2)をpH値の差とした。

上記のpH値の差を3回測定した際の平均値をpH値の差として後記の表1に示す。

[0083] <ポリビニルアルコール系樹脂(A1) (バイオ由来PVA樹脂)の合成例>

還流冷却管、試料投入口、攪拌翼を備えた反応器に、バイオエチレンを原料とした(すなわち、ビニル基部分の炭素がバイオ由来である)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55%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6.75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。

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4質量%になるまでメタノールで希釈して、このポリ酢酸ビニルメタノール溶液2500質量部（ポリ酢酸ビニルとして100質量部）を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65℃となるように加温した。そこに3.5質量%の水酸化ナトリウムのメタノール溶液を26.7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、そのまま攪拌を継続した。水酸化ナトリウムのメタノール溶液を添加してから1.5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700質量部添加して65℃に加温した。そこに3.5質量%の水酸化ナトリウムのメタノール溶液20質量部を添加して2.5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1.3質量部とメタノール1200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。得られたケン化物に対して、メタノール1800質量部を加えて65℃で30分間洗浄して濾別する操作を行った。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（A1）（バイオ由来PVA樹脂）（重量平均分子量81000；C14のpMC94.8；ケン化度99.8モル%）を得た。

[0084] <ポリビニルアルコール系樹脂（A'1）（石油由来PVA樹脂）の合成例>

還流冷却管、試料投入口、攪拌翼を備えた反応器に石油由来の酢酸ビニル

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。

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6質量%になるまでメタノールで希釈して、このポリ酢酸ビニルメタノール溶液2000質量部（ポリ酢酸ビニルとして120質量部）を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3.5質量%の水酸化ナトリウムのメタノール溶液を128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、そのまま攪拌を継続した。水酸化ナトリウムのメタノール溶液を添加してから2.5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700質量部添加して50℃に加温した。そこに3.5質量%の水酸化ナトリウムのメタノール溶液96質量部を添加して4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6.0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。得られたケン化物に対して、メタノール1200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（A'1）（石油由来PVA樹脂）（重量平均分子量79400；C14のpMC検出限界（

0.44) 以下；ケン化度99.8モル%)を得た。

[0085] [実施例1]

上記合成例で得られたポリビニルアルコール系樹脂(A1)(バイオ由来PVA樹脂)とポリビニルアルコール系樹脂(A'1)(石油由来PVA樹脂)とを10:90の質量比で混合したポリビニルアルコール系樹脂(A)100質量部に対して、可塑剤(B)としてグリセリン(富士フィルム和光純薬社製、試薬特級)12質量部を配合した組成物に、前記組成物の濃度が19質量%に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時間溶解し、ポリビニルアルコール系樹脂組成物水溶液(1)を得た。

得られたポリビニルアルコール系樹脂組成物水溶液(1)を用いて上記pH値の差試験を行なった結果は0.23であった。

上記ポリビニルアルコール系樹脂組成物の水溶液を90℃に加熱したホットプレートに設置したクロムメッキ処理されたステンレス板上で、アプリケーション(クリアランス450μm、塗工幅150mm)を用いて塗工し、ホットプレート上で90℃にて2.5分間乾燥させたのち、フィルムを剥離した。その後120℃の乾燥機で1分間熱処理することにより厚み45μmのポリビニルアルコール系樹脂フィルム(1-1)(C14のpMC=16.4)を得た。

[0086] [実施例2]

上記合成例で得られたポリビニルアルコール系樹脂(A1)(バイオ由来PVA樹脂)とポリビニルアルコール系樹脂(A'1)(石油由来PVA樹脂)とを25:75の質量比で混合したこと以外は実施例1と同様の手順でポリビニルアルコール系樹脂水溶液(2)とポリビニルアルコール系樹脂フィルム(2-1)(C14のpMC=30.5)を得た。

また、得られたポリビニルアルコール系樹脂組成物水溶液(2)を用いて上記pH値の差試験を行なった結果は0.23であった。

[0087] [実施例3]

上記合成例で得られたポリビニルアルコール系樹脂（A 1）（バイオ由来 P V A 樹脂）とポリビニルアルコール系樹脂（A' 1）（石油由来 P V A 樹脂）とを 4 0 : 6 0 の質量比で混合したこと以外は実施例 1 と同様の手順でポリビニルアルコール系樹脂水溶液（3）とポリビニルアルコール系樹脂フィルム（3-1）（C 1 4 の p M C = 4 3. 5）を得た。

また、得られたポリビニルアルコール系樹脂組成物水溶液（3）を用いて上記 p H 値の差試験を行なった結果は 0. 1 2 であった。

[0088] 〔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（A' 1）（石油由来 P V A 樹脂）1 0 0 質量部に対して、可塑剤（B）としてグリセリン（富士フィルム和光純薬社製、試薬特級）1 2 質量部を配合した組成物に、前記組成物の濃度が 1 9 質量%に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 1 3 0 °C にて 1 時間溶解し、ポリビニルアルコール系樹脂組成物の水溶液（1'）を得た。

このポリビニルアルコール系樹脂組成物の水溶液を 9 0 °C に加熱したホットプレートに設置したクロム板上で、クリアランス 4 5 0 μ m のアプリケーションタを用いて塗工し、ホットプレート上で 9 0 °C にて 2. 5 分間乾燥させたのち、フィルムを剥離した。その後 1 2 0 °C の乾燥機で 1 分間熱処理することにより厚み 4 5 μ m のポリビニルアルコール系樹脂フィルム（1'-1）（C 1 4 の p M C = 8. 1）を得た。

また、得られたポリビニルアルコール系樹脂組成物水溶液（1'）を用いて上記 p H 値の差試験を行なった結果は 0. 4 3 であった。

[0089] 〔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（A 1）（バイオ由来 P V A 樹脂）とポリビニルアルコール系樹脂（A' 1）（石油由来 P V A 樹脂）とを 6 0 : 4 0 の質量比で混合したこと以外は実施例 1 と同様の手順でポリビニルアルコール系樹脂組成物の水溶液（2'）とポリビニルアルコール系樹脂フィルム（2'-1）（C 1 4 の p M C = 6 1. 2）を得た。

また、得られたポリビニルアルコール系樹脂組成物水溶液（2'）を用いて上記pH値の差試験を行なった結果は0.31であった。

[0090] 〔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（A1）（バイオ由来PVA樹脂）とポリビニルアルコール系樹脂（A'1）（石油由来PVA樹脂）とを80：20の質量比で混合したこと以外は実施例1と同様の手順でポリビニルアルコール系樹脂組成物の水溶液（3'）とポリビニルアルコール系樹脂フィルム（3'-1）（C14のpMC=78.7）を得た。

また、得られたポリビニルアルコール系樹脂組成物水溶液（3'）を用いて上記pH値の差試験を行なった結果は0.31であった。

[0091] 〔比較例4〕

上記合成例で得られたポリビニルアルコール系樹脂（A1）（バイオ由来PVA樹脂）100質量部とした以外は実施例1と同様の手順でポリビニルアルコール系樹脂組成物の水溶液（4'）とポリビニルアルコール系樹脂フィルム（4'-1）（C14のpMC=95.6）を得た。

また、得られたポリビニルアルコール系樹脂組成物水溶液（4'）を用いて上記pH値の差試験を行なった結果は0.29であった。

[0092]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ポリビニルアルコール系樹脂 (A 1) (バイオ由来 PVA 樹脂) (質量部)	10	25	40	0	60	80	100
ポリビニルアルコール系樹脂 (A' 1) (石油由来 PVA 樹脂) (質量部)	90	75	60	100	40	20	0
可塑剤 (B) (質量部)	12	12	12	12	12	12	12
C14 の pMC	16.4	30.5	43.5	8.1	61.2	78.7	95.6
pH 値の差	0.23	0.23	0.12	0.43	0.31	0.31	0.29

[0093] 実施例 1 ～ 3 のポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、ASTM D 6866 (Method B) より測定される C 1 4 の pMC の値が本発明に規定する範囲であり、pH 値の低下が抑制されたポリビニルアルコール系樹脂フィルムが得られた。

それに対し、比較例 1 ～ 4 のポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、ASTM D 6866 (Method B) より測定される C 1 4 の pMC の値が本発明に規定する範囲から外れるため、pH 値の低下が大きくなるポリビニルアルコール系樹脂フィルムであることがわかる。

[0094] 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

[0095] 本発明のポリビニルアルコール系樹脂フィルムは、製造する際に使用する溶解缶、押出機、ダイ金型、金属ロールやベルト等の腐食劣化を抑制し、生産効率やメンテナンス性に優れるポリビニルアルコール系樹脂組成物、およびポリビニルアルコール系樹脂フィルムであり、例えば、偏光膜用途（液晶テレビ、スマートフォン、タブレット、パーソナルコンピューター、プロジェクター、車載パネル等）や、水溶性フィルム用途（農薬や洗剤等の薬剤のユニット包装用途、（水圧）転写用フィルム、ナプキン・紙おむつ等の生理用品、オストミーバッグ等の汚物処理用品、吸血シート等の医療用品、育苗シート・シードテープ・刺繍用基布等の一時的基材等）等に好ましく用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] ポリビニルアルコール系樹脂（A）を含むポリビニルアルコール系樹脂フィルムであって、ASTM D6866（Method B）より測定されるC14のpMCの値が9～50である、ポリビニルアルコール系樹脂フィルム。
- [請求項2] 前記ポリビニルアルコール系樹脂（A）のケン化度が80～99.9モル％である、請求項1記載のポリビニルアルコール系樹脂フィルム。
- [請求項3] 前記ポリビニルアルコール系樹脂（A）の重量平均分子量が2万～15万である、請求項1または2に記載のポリビニルアルコール系樹脂フィルム。
- [請求項4] 可塑剤（B）を含有する、請求項1～3のいずれか一項に記載のポリビニルアルコール系樹脂フィルム。
- [請求項5] 前記可塑剤（B）の含有量が、前記ポリビニルアルコール系樹脂（A）100質量部に対して1～45質量部である、請求項4記載のポリビニルアルコール系樹脂フィルム。
- [請求項6] 厚みが10～130 μ mである、請求項1～5のいずれか一項に記載のポリビニルアルコール系樹脂フィルム。
- [請求項7] 偏光膜製造用途に用いる、請求項1～6のいずれか一項に記載のポリビニルアルコール系樹脂フィルム。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載のポリビニルアルコール系樹脂フィルムが用いられている、光学フィルム。
- [請求項9] 前記光学フィルムが偏光膜である、請求項8記載の光学フィルム。
- [請求項10] 請求項1～6のいずれか一項に記載のポリビニルアルコール系樹脂フィルムが用いられている、水溶性フィルム。
- [請求項11] 少なくともポリビニルアルコール系樹脂（A）を含み、ASTM D6866（Method B）より測定されるC14のpMCの値が9～50である、ポリビニルアルコール系樹脂組成物。

[請求項12] 可塑剤（B）を含有する請求項 1 1 記載のポリビニルアルコール系樹脂組成物。

[請求項13] 請求項 1 1 または 1 2 に記載のポリビニルアルコール系樹脂組成物（A）を含む、ポリビニルアルコール系樹脂フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/006964

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08J 5/18</i> (2006.01)i; <i>C08F 8/12</i> (2006.01)i; <i>C08F 16/06</i> (2006.01)i; <i>C08L 29/04</i> (2006.01)i; <i>G02B 5/30</i> (2006.01)i FI: C08J5/18 CEX; C08F8/12; C08F16/06; C08L29/04; G02B5/30 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) C08J5/00-5/02; C08J5/12-5/22; C08C19/00-19/44; C08F6/00-246/00; C08F301/00; C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14; G02B5/30 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 7072129 B1 (KURARAY CO., LTD.) 19 May 2022 (2022-05-19) claims 1, 4, 6-7, 10-11, paragraphs [0030]-[0031], [0040]-[0042], [0047]-[0049], examples	1-13
X	JP 2022-032037 A (KURARAY CO., LTD.) 24 February 2022 (2022-02-24) claims 1, 6, paragraphs [0030], [0048], [0079], [0093], examples	1-2, 4-6, 11-13
A	JP 2021-518873 A (BRASKEM S.A.) 05 August 2021 (2021-08-05) entire text, all drawings	1-13
A	US 2011/0287204 A1 (ARKEMA FRANCE) 24 November 2011 (2011-11-24) entire text, all drawings	1-13
☐ 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 22 April 2024		Date of mailing of the international search report 14 May 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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/006964

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	7072129	B1	19 May 2022	US 2022/0348757 A1 claims 1, 4, paragraphs [0033]- [0034], [0044]-[0045], [0050]- [0052], examples WO 2022/080472 A1 EP 4071080 A1 KR 10-2022-0100871 A CN 114901734 A	
JP	2022-032037	A	24 February 2022	US 2023/0250269 A1 claims 3, 34, paragraphs [0084], [0115], examples WO 2022/004701 A1 EP 4173823 A1 TW 202206469 A CN 115715308 A KR 10-2023-0030654 A	
JP	2021-518873	A	05 August 2021	US 2019/0315948 A1 entire text, all drawings WO 2019/202405 A1 EP 3619259 A1 CN 112204090 A KR 10-2021-0005886 A	
US	2011/0287204	A1	24 November 2011	WO 2010/055257 A1 entire text, all drawings EP 2346911 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C08J 5/18(2006.01)i; C08F 8/12(2006.01)i; C08F 16/06(2006.01)i; C08L 29/04(2006.01)i;
G02B 5/30(2006.01)i
FI: C08J5/18 CEX; C08F8/12; C08F16/06; C08L29/04; G02B5/30

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））
C08J5/00-5/02; C08J5/12-5/22; C08C19/00-19/44; C08F6/00-246/00; C08F301/00; C08K3/00-13/08;
C08L1/00-101/14; G02B5/30
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 7072129 B1（株式会社クラレ） 19.05.2022（2022-05-19） 請求項1, 4, 6-7, 10-11, [0030]-[0031], [0040]-[0042], [0047]-[0049], 実施例	1-13
X	JP 2022-032037 A（株式会社クラレ） 24.02.2022（2022-02-24） 請求項1, 6, [0030], [0048], [0079], [0093], 実施例	1-2, 4-6, 11-13
A	JP 2021-518873 A（プラスケム・エス・エー） 05.08.2021（2021-08-05） 全文, 全図	1-13
A	US 2011/0287204 A1（ARKEMA FRANCE） 24.11.2011（2011-11-24） 全文, 全図	1-13

☐ 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
22.04.2024

国際調査報告の発送日
14.05.2024

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）

深谷 陽子 4F 4516

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

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/JP2024/006964

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	7072129	B1	19.05.2022	US 2022/0348757 A1 請求項1, 4, [0033]-[0034], [0044]-[0045], [0050]- [0052], 実施例 WO 2022/080472 A1 EP 4071080 A1 KR 10-2022-0100871 A CN 114901734 A	
JP	2022-032037	A	24.02.2022	US 2023/0250269 A1 請求項3, 34, [0084], [0115], 実施例 WO 2022/004701 A1 EP 4173823 A1 TW 202206469 A CN 115715308 A KR 10-2023-0030654 A	
JP	2021-518873	A	05.08.2021	US 2019/0315948 A1 全文, 全図 WO 2019/202405 A1 EP 3619259 A1 CN 112204090 A KR 10-2021-0005886 A	
US	2011/0287204	A1	24.11.2011	WO 2010/055257 A1 全文, 全図 EP 2346911 A1	