

(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
2009年11月19日(19.11.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/139293 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 232/00 (2006.01) G02B 5/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/058352
- (22) 国際出願日: 2009年4月28日(28.04.2009)
- (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 2008-124910 2008年5月12日(12.05.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ポリプラスチックス株式会社(Polyplastics Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒1088280 東京都港区港南二丁目18番1号 Tokyo (JP). ダイセル化学工業株式会社(DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目4番5号 毎日インテシオ Osaka (JP). トパス アドバンスド ポリマーズ ゲーエムベーハー(Topas Advanced Polymers GmbH) [DE/DE]; 65926 フランクフルト アム マイン インダストリーパーク ヘキスト Frankfurt am Main (DE).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 塩飽 俊雄(SHIWAKU, Toshio) [JP/JP]; 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP). 國本 栄起(KUNIMOTO, Eiki) [JP/JP]; 〒4168533 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内 Shizuoka (JP). 石川 左枝(ISHIKAWA, Sae) [JP/JP]; 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家1239ダイセル化学工業株式会社内 Hyogo (JP). ブルッフ マティアス(BRUCH, Matthias) [DE/DE]; 65926 フランクフルト アム マイン インダストリーパーク ヘキスト Frankfurt am Main (DE). シャーヴィノルト アンヌマイク(SCHAUWIENOLD, Anne-Meike) [DE/DE]; 65926 フランクフルト アム マイン インダストリーパーク ヘキスト Frankfurt am Main (DE). 金

井 裕之(KANAI, Hiroyuki) [JP/DE]; 65926 フランクフルト アム マイン インダストリーパーク ヘキスト Frankfurt am Main (DE). バーガー クラウス(BERGER, Klaus) [DE/DE]; 65926 フランクフルト アム マイン インダストリーパーク ヘキスト Frankfurt am Main (DE). シュテーリング ウド マンフレッド(STEHLING, Udo Manfred) [DE/DE]; 65926 フランクフルト アム マイン インダストリーパーク ヘキスト Frankfurt am Main (DE).

- (74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1700013 東京都豊島区東池袋1丁目25番8号 タカセビル本館 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: CYCLIC OLEFIN RESIN AND FILM COMPRISING THE RESIN

(54) 発明の名称: 環状オレフィン系樹脂及び当該樹脂を用いたフィルム

(57) Abstract: Disclosed is a cyclic olefin resin suitable for the production of a film having high heat resistance and high tensile properties. Also disclosed is a film produced by using the cyclic olefin resin. The cyclic olefin resin has a glass transition temperature of 150°C or higher, and contains a repeating unit derived from a cyclic olefin monomer at a ratio of 50 to 80 mol% and a repeating unit derived from a non-cyclic olefin monomer at a ratio of 20 to 50 mol%. In the cyclic olefin resin, the ratio of a dimer of the repeating unit derived from the cyclic olefin monomer in the cyclic olefin component is 40 mol% or more, the ratio of a meso dyad to a rasemo dyad [i.e., a (meso dyad)/(raceme dyad) ratio] in the dimer is 10 or more, and the ratio of a trimer of the repeating unit derived from the cyclic olefin monomer in the cyclic olefin component is 20 mol% or less.

(57) 要約: 高い耐熱性、引張特性を備えたフィルムを製造するのに適した環状オレフィン系樹脂及び当該環状オレフィン系樹脂を用いたフィルムを提供する。 ガラス転移点が、150°C以上であり、環状オレフィン系モノマーに由来する繰り返し単位の割合が、50mol%から80mol%であり、非環式オレフィン系モノマーに由来する繰り返し単位の割合が、20mol%から50mol%であり、環状オレフィン系成分中における、前記環状オレフィン系モノマーに由来する繰り返し単位が二量体として存在する割合が、40mol%以上であり、二量体において、メソ型二連鎖部位とラセモ型二連鎖部位との比(メソ型二連鎖部位/ラセモ型二連鎖部位)が10以上であり、環状オレフィン系成分中における環状オレフィン系モノマーに由来する繰り返し単位が三量体として存在する割合が20mol%以下である環状オレフィン系樹脂を用いる。

WO 2009/139293 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

環状オレフィン系樹脂及び当該樹脂を用いたフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、特徴的な微小構造を有する新規な環状オレフィン系樹脂及び当該環状オレフィン系樹脂を用いたフィルムに関する。

背景技術

[0002] 近年液晶表示装置の進歩は著しく、液晶表示装置は、携帯電話、パソコンモニターといった小型、中型のものだけでなく、テレビ用の大型のものまで広く用いられようとしている。液晶表示装置には様々な高分子フィルムが用いられており、その中には、液晶の色補償のために用いられる位相差フィルムがある。位相差フィルムに用いる高分子素材としてはポリカーボネート等がよく使われてきた。

[0003] ところで、位相差フィルムは、鮮明な色彩と精細な画像を得るために、位相差が全面に均一であり、高温や高湿度なる厳しい環境下においても光学特性が変化しないことが求められる。通常ポリカーボネート（PC）からなるフィルムを延伸、配向させてなるフィルムが位相差フィルムとして用いられているが、ポリカーボネートはガラス域からガラス転移温度以上の全般に渡る光弾性定数が大きいため、複屈折が大きくなりすぎること、不均一となること、組立時や環境変化に基づいて生じた僅かな応力で位相差が変化すること等の問題があった。またポリカーボネートフィルムは、表面硬度が小さいために、フィルム製造時やデバイス組立時に傷がつきやすいという問題もあった。

[0004] そこで、最近では環状オレフィン系樹脂と呼ばれる樹脂が注目を浴びている。環状オレフィン系樹脂とは、脂環族構造を入れて耐熱性を高め非晶性にしたポリオレフィンであり、透明性が高くまた吸水率が低いため寸法安定性に優れるという特徴がある。さらに芳香族成分を含まないためガラス域での

光弾性定数が極めて低いという特徴があり、テレビ用等液晶表示装置の大型化に伴いその優れた物性が次第に注目されるようになってきているのが現状である。このような背景から、位相差フィルムとして好適な環状オレフィン系樹脂に関する技術が開示されている（特許文献1）。

[0005] しかし、近年、様々な用途、多様な環境で偏光板が使用されるようになり、従来にない過酷な使用状況にも耐えるような機能を持った位相差フィルムが期待されている。その結果、位相差フィルムには高い耐熱性のみならず、高い引張特性が求められるようになってきている。位相差フィルムは、通常、粘着剤を用いて偏光板や液晶セルと貼り合わされている。これが高温に曝されると、液晶セル等と位相差フィルムとの熱膨張係数が異なるため、どうしても積層界面には応力が発生し、位相差フィルムの光学特性を損ねてしまうためである。

[0006] そこで、従来の水準以上の位相差値を維持しつつ、高い耐熱性、引張特性を持ち、過酷な使用環境にも耐えうる位相差フィルムが求められている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開WO 2007/060723号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は上記のような課題を解決するためになされたものであり、その目的は、高い耐熱性、引張特性を備えた位相差フィルムを製造するのに適した環状オレフィン系樹脂及び当該環状オレフィン系樹脂を用いたフィルム、中でも位相差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

[0009] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、ガラス転移点が高く、環状オレフィン系モノマー成分に由来する繰り返し単位と、非環式オレフィン系モノマーに由来する繰り返し単位との連続性が特定

のものに制御された環状オレフィン系樹脂であれば、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。より具体的には、本発明は以下のものを提供する。

- [0010] (1) 環状オレフィン系モノマーに由来する繰返し単位と、非環式オレフィン系モノマーに由来する繰返し単位と、を含む環状オレフィン系樹脂であって、ガラス転移点が、 150°C 以上であり、前記環状オレフィン系モノマーに由来する繰返し単位の割合が、 $50\text{mol}\%$ から $80\text{mol}\%$ であり、前記非環式オレフィン系モノマーに由来する繰返し単位の割合が、 $20\text{mol}\%$ から $50\text{mol}\%$ であり、環状オレフィン系成分中における、前記環状オレフィン系モノマーに由来する繰返し単位が二量体として存在する割合が、 $40\text{mol}\%$ 以上であり、環状オレフィン系成分中における前記環状オレフィン系モノマーに由来する繰返し単位が三量体として存在する割合が $20\text{mol}\%$ 以上である環状オレフィン系樹脂。
- [0011] (2) 前記環状オレフィン系モノマーに由来する繰返し単位の割合が、 $50\text{mol}\%$ から $65\text{mol}\%$ であり、前記二量体において、メソ型二連鎖部位とラセモ型二連鎖部位との比（メソ型二連鎖部位／ラセモ型二連鎖部位）が10以上である(1)に記載の環状オレフィン系樹脂。
- [0012] (3) (1)又は(2)に記載の環状オレフィン系樹脂、からなるフィルム。
- [0013] (4) (1)又は(2)に記載の環状オレフィン系樹脂からなる位相差フィルム。
- [0014] (5) 一軸延伸倍率1.2倍、厚さ $70\mu\text{m}$ 換算で、波長 590nm における位相差が 170nm 以上である(4)に記載の位相差フィルム。

発明の効果

- [0015] 本発明の環状オレフィン系樹脂は、ガラス転移点が高く、環状オレフィン系モノマー成分に由来する繰返し単位と、非環式オレフィン系モノマーに由来する繰返し単位との連続性が特定のものに制御されている。このような、本発明の環状オレフィン系樹脂を用いることで、高い耐熱性、引張特性

を持つ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

[0016] 以下、本発明の一実施形態について詳細に説明するが、本発明は、以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

[0017] 本発明は、耐熱性、引張特性の高いフィルムを製造できるように、環状オレフィン系モノマー成分に由来する繰返し単位と、非環式オレフィン系モノマーに由来する繰返し単位との連続性が特定のものに制御された環状オレフィン系樹脂である。以下この環状オレフィン系樹脂、これを用いて製造したフィルムについて説明する。

[0018] <環状オレフィン系樹脂>

本発明の環状オレフィン系樹脂は、ガラス転移点が150℃以上の範囲にあり、環状オレフィン系モノマー成分に由来する繰返し単位と、非環式オレフィン系モノマーに由来する繰返し単位との連続性が特定のものに制御されたことが特徴である。

[0019] 本発明に用いられる環状オレフィン系樹脂は、環状オレフィン系モノマーを共重合成分として含むものであり、環状オレフィン系モノマーを主鎖に含むポリオレフィン系樹脂である。(a1) 環状オレフィンと非環式オレフィンの付加共重合体又はその水素添加物を挙げることができる。

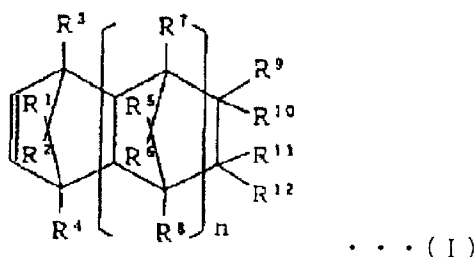
[0020] また、本発明に用いられる環状オレフィン系モノマーを共重合成分として含む環状オレフィン系樹脂としては、(a2) 上記の樹脂に、さらに極性基を有する不飽和化合物をグラフト及び／又は共重合したもの、を含む。極性基としては、例えば、カルボキシル基、酸無水物基、エポキシ基、アミド基、エステル基、ヒドロキシル基等を挙げることができ、極性基を有する不飽和化合物としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸アルキル(炭素数1から10)エステル、マレイン酸アルキル(炭素数1から10)エステル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロ

キシエチル等を挙げることができる。

[0021] 本発明においては、(a 1) 環状オレフィンと α -オレフィンの付加共重合体又はその水素添加物を好ましく用いることができる。

[0022] 本発明の組成物に好ましく用いられる(a 1) 環状オレフィンと非環式オレフィンの付加共重合体としては、特に限定されるものではない。好ましい例としては、非環式オレフィン系モノマーと、下記一般式(I)で示される環状オレフィン系モノマー(ノルボルネン類)と、を含む共重合体を挙げることができる。

[0023] [化1]



(式中、 R^1 から R^{12} は、それぞれ同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、及び、炭化水素基等からなる群より選ばれるものであり、 R^9 と R^{10} 、 R^{11} と R^{12} は、一体化して2価の炭化水素基を形成してもよく、 R^9 又は R^{10} と、 R^{11} 又は R^{12} とは、互いに環を形成していてもよい。また、 n は、0又は正の整数を示し、 n が2以上の場合には、 R^5 から R^8 は、それぞれの繰り返し単位の中で、それぞれ同一でも異なってもよい。)

[0024] 非環式オレフィン系モノマーとしては、上記環状オレフィン系モノマーと共重合可能なものであれば特に限定されないが、 α -オレフィンであることが好ましく、より好ましくはエチレンである。非環式オレフィン系モノマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を併用してもよい。

[0025] 本発明の環状オレフィン系樹脂は、環状オレフィン系モノマーに由来する繰り返し単位50mol%から80mol%と、非環式オレフィン系モノマーに由来する繰り返し単位20mol%から50mol%と、を含むものである。好ましくは、環状オレフィン系モノマーに由来する繰り返し単位50

mol%から65mol%、非環式オレフィン系モノマーに由来する繰返し単位35mol%から50mol%である。環状オレフィン系モノマーの含有量が80mol%を超えると、加工に要する温度が高くなり成形加工時の着色が無視できない程度になるので好ましくない。環状オレフィン系モノマーの50mol%未満になると耐熱性が十分でなくなる。

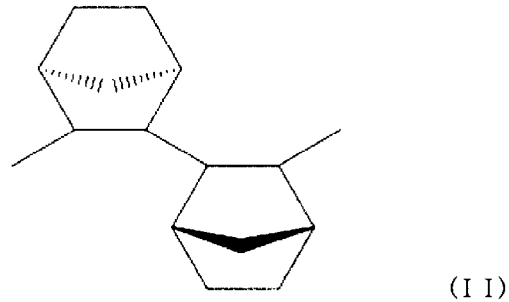
[0026] 本発明の環状オレフィン系樹脂は、環状オレフィン系モノマーの含有量に対して、環状オレフィン系モノマーに由来する繰返し単位が二量体として存在する割合が40mol%以上である。また、本発明の環状オレフィン系樹脂は、環状オレフィン系モノマーの含有量に対して、環状オレフィン系モノマーに由来する繰返し単位が三量体として存在する割合が、20mol%以上である。

[0027] 環状オレフィン系モノマーの含有量に対して、環状オレフィン系モノマーに由来する繰返し単位が二量体として存在する割合が40mol%以上であり、三量体として存在する割合が20mol%以上であれば、 T_g が150°C以上でも、フィルム物性が良くなる。

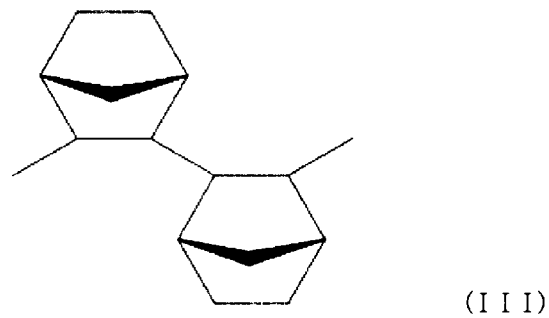
[0028] 上記二量体の立体規則性には、下記式(I I)のメソ型と下記式(I I I)のラセモ型とがあることが知られている。本発明の環状オレフィン系樹脂における上記立体異性体の存在比率(メソ型二連鎖部位/ラセモ型二連鎖部位)は特に限定されないが、10以上である。好ましくは15以上である。メソ型の方が分子の対称性がよく、直線状に並びやすいので、分子鎖が配向しやすくなるため、位相差性能を向上させることができる。一方、ラセモ型であると、環状オレフィン系モノマーの橋頭位の炭素同士の立体障害のため環状オレフィン系モノマー同士がねじれやすくなり、分子鎖が折れ曲がりやすくなる。結果として、上記立体異性体の存在比率が上記好ましい範囲を下回ると位相差発現性が低下しやすくなるため好ましくない。

[0029]

[化2]



[化3]



[0030] 上記の通り、環状オレフィン系モノマーの含有量に対して、メソ型二連鎖部の含有割合が多い方が好ましい。本発明の環状オレフィン系樹脂であれば、環状オレフィン系モノマーに由来する繰返し単位が二量体として存在する割合が、40mol%以上であり、これら二量体において、メソ型二連鎖部位とラセモ型二連鎖部位との比（メソ型二連鎖部位／ラセモ型二連鎖部位）が10以上であり、環状オレフィン系モノマーに由来する繰返し単位が三量体として存在する割合が、20mol%以上であるものを得ることができる。

[0031] 本発明の環状オレフィン系樹脂は、上記環状オレフィン系モノマー、非環状オレフィン系モノマーと共重合可能な他のモノマー成分に由来する繰返し単位を含有してもよい。このような他のモノマー成分としては、特に限定されない。また、本発明の環状オレフィン系樹脂において、上記他のモノマーに由来する繰返し単位の含有量は10mol%以下であることが好ましく、より好ましくは5mol%以下であり、さらに好ましくは3mol%以下である。上記好ましい範囲を超えると耐熱性等のフィルムの性能に影響が

あるため好ましくない。

[0032] 本発明の環状オレフィン系樹脂のガラス転移点は、 150°C 以上である。ガラス転移点が 150°C を下回ると得られる位相差フィルムの耐熱性が低下してしまう。なお、ガラス転移点が 190°C を上回るとフィルムの靱性が低下する傾向にあり、また、共重合体の溶融粘度が高くなりすぎてフィルムの溶融製膜が困難になる。その結果、好ましいガラス転移点の範囲は 150°C から 190°C である。

[0033] また、本発明の環状オレフィン系樹脂の分子量は、 Melt Volume Rate (MVR) を指標とすることもできる。MVRは、ISO 1133に基づいて測定でき、温度 260°C 、荷重 2.16 kg で、10分間の間に排出された樹脂の体積量 ($\text{mL}/10\text{分}$) を意味する。本発明の環状オレフィン系樹脂のMVRの好ましい下限は $0.5\text{ mL}/10\text{分}$ 、好ましい上限は $40\text{ mL}/10\text{分}$ である。 $0.5\text{ mL}/10\text{分}$ 未満であると、成形性に劣ることがあり、 $40\text{ mL}/10\text{分}$ を超えると、十分な強度を有する成形体を得られないことがある。より好ましい下限は $0.8\text{ mL}/10\text{分}$ 、より好ましい上限は $30\text{ mL}/10\text{分}$ である。

[0034] 本発明の環状オレフィン系樹脂は、重合触媒、重合条件を最適化することにより製造することができる。

[0035] 本発明の環状オレフィン系樹脂の製造に使用される触媒としては、メタロセン触媒と助触媒としてのメチルアルモキサンとの複合触媒系が利用できる。メタロセン触媒の好適な例としては、ラセミーエチリデンービス(インデニル)ジルコニウムジクロライド、ラセミージメチルシリルービス(2-メチルーベンゾインデニル)ジルコニウムジクロライド、ラセミーイソプロピリデンービス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(1-インデニル)(3-イソプロピルーシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド等が挙げられる。なかでも、ラセミーイソプロピリデンービス(テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロライドが好適である。他の触媒系であっても、上記特徴的な微小構造が得られるもの

であれば、本発明の環状オレフィン系樹脂の製造に使用することができる。

[0036] 上記環状オレフィン系樹脂の製造方法としては、従来公知の方法を用いることができる。具体的には、例えば、環状オレフィン系モノマーと非環式オレフィン系モノマーとを反応器に導入し、そこに触媒系の溶液又は分散液を加え、所定の反応温度にすることで得られる。得られる環状オレフィン系樹脂（A）中のモノマーに由来する繰り返し単位の比率等は、反応の温度と圧力とを最適に設定することにより制御することができる。なお、非環式オレフィン系モノマーは気体状であることが多いことから、共重合体中のオレフィンモノマーの導入率を一定にするためにオレフィンの圧力を一定に保つことが好ましい。重合反応終了後には、アルコールを添加する等の方法により触媒を失活させ、反応系から除去する。

[0037] 環状オレフィン系樹脂は、本発明の目的を阻害しない範囲で、その特性を改良するために、他の相溶性又は非相溶性の重合体を含んで樹脂組成物にしてもよい。これらの重合体は、別の層を形成したり、又は環状オレフィン系樹脂と混合したりすることができる。混合は溶融状態もしくは溶液状態で行うことができる。このような樹脂としては特に限定されず、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレンブタジエンスチレンブロック共重合体、スチレンエチレンブチレンスチレンブロック共重合体、スチレンエチレンプロピレンスチレンブロック重合体等が挙げられる。

[0038] 環状オレフィン系樹脂は、平滑性、成形性の向上等を目的に、滑剤を含有することが好ましい。滑剤を含有することにより、押出成形法にて製膜を行う際に、スクリューによる剪断がかかってもペレット同士又はペレットとバレルとの摩擦が低減され、ゲル粒子が発生するのを抑えることができる。

[0039] 滑剤は通常、成型機に投入される際に樹脂ペレットとともに供給される（外添）か、又は、樹脂ペレットの内部に含有されている（内添）。本発明においては、滑剤を内添することが好ましい。内添することにより、外添の場合に押し出し機の根元で滑剤が滞留し、滑剤が劣化することによって発生する欠点を抑えられる；外添の場合に滑剤の粉の飛散に伴う製造環境のクリー

ン度の低下を抑えることができる；ペレタイズの際にフィルターを通すことができるので、滑剤中の異物を効果的に除去できる等の種々の効果を得ることができる。

[0040] 環状オレフィン系樹脂は、通常、濃厚な重合溶液として得られることから、当該重合溶液に、必要に応じて酸化防止剤、安定剤等の充填剤等に加え、滑剤を配合した後、脱溶媒の過程を経て、例えばペレタイザー等を用いてペレット化することで、滑剤が内添されたペレットを得ることができる。上記滑剤としては特に限定されないが、長鎖脂肪族炭化水素基を有する脂肪酸エステル化合物、長鎖脂肪族炭化水素基を有するアミド化合物、及び、長鎖脂肪族炭化水素基を有する塩からなる群より選択される少なくとも１種以上が好適である。

[0041] 環状オレフィン系樹脂組成物における滑剤の含有量の好ましい下限は、上記環状オレフィン系樹脂（Ａ）１００質量部に対して０．０１質量部、好ましい上限は３質量部である。より好ましい下限は０．０３質量部、より好ましい上限は２．５質量部であり、さらに好ましい下限は０．０５質量部、さらに好ましい上限は２質量部である。

[0042] 本発明の環状オレフィン系樹脂を含む樹脂組成物は、本発明の目的を阻害しない範囲で、フェノール系、リン系等の老化防止剤；フェノール系等の熱劣化防止剤；アミン系等の帯電防止剤；ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系等の紫外線吸収剤等の従来公知の添加剤を含有してもよい。

[0043] <位相差フィルムの製造方法>

本発明の位相差フィルムは、上記環状オレフィン系樹脂（Ａ）、上記環状オレフィン系樹脂（Ａ）を含む組成物からフィルムを作製した後、延伸処理を施すことにより製造することができる。

[0044] 上記フィルムを作製する方法としては特に限定されず、例えば、溶融押出製膜法、カレンダー製膜法、溶液キャスト（流延）製膜法等の従来公知の製膜法を用いることができる。なかでも、生産性に優れ、環境共生的でもあることから、溶融押出製膜法が好適である。

[0045] 上記フィルムに位相差を付与して位相差フィルムとするためには、DSC法（JIS K7121、あるいはドイツ工業規格DIN53765、DIN51007記載の方法）によって求められるガラス転移点（ T_g ）付近まで温度を上げた状態で延伸することが必要となる。上記延伸処理の方法としては特に限定されず、例えば、縦一軸延伸、横一軸延伸、同時二軸延伸、逐次二軸延伸等が挙げられる。また、延伸のタイミングは特に限定されず、インライン延伸でもよくオフライン延伸よいが、好ましくは製膜後のインライン延伸である。

[0046] 上記延伸処理における温度は、延伸倍率等の条件にもよるが、ガラス転移点（ T_g ）付近で行うことが好ましい。ガラス転移点（ T_g ）よりも過度に低温で延伸を行うと、一般的には、高い位相差値を付与できるが、クレーズ等の発生による白化やフィルムの破断が起こる可能性が高くなる。また、白化が起きなくとも、位相差の軸方向を精度良くそろえることが困難になったり、高温雰囲気中で耐久試験を行うと、位相差値の低下が起こり十分な耐久性が得られなかったりする等の不具合も生じやすくなる。一方、ガラス転移点（ T_g ）よりも過度に高温で延伸を行うと、必要とされる位相差値を得にくくなる。

[0047] <位相差フィルム>

上記のような方法で製造された本発明の位相差フィルムは、耐熱性が高い。例えば、フィルムの状態で150℃程度の高温に曝されてもフィルムがカールすることを防ぐことができる。また、引張特性が高く、使用時に加わる力に対しても柔軟に対応できる。

[0048] 位相差フィルムの厚さは特に限定されないが、厚みがあるほうが位相差は高くなる。しかし、近年では小型・薄型・軽量化の技術が求められており、位相差フィルムにおいても薄いものが求められている。本発明の位相差フィルムは70 μ m程度の非常に薄い膜厚であっても、極めて高い位相差を実現することができる。

実施例

[0049] 以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0050] 原材料として、下記の方法で合成した製造実施例 1、2 の環状オレフィン系樹脂を実施例 1、2 に、また、市販の環状オレフィン系樹脂 6015S-04 (Topas Advanced Polymers 社製)、6013S-04 (Topas Advanced Polymers 社製) をそれぞれ比較例 3、4 に用いた。

[0051] <製造実施例>

重合は、後述する方法によって、1.5 L、最大許容内部作業圧 25 bar のスチールオートクレーブを用いて行った。温度制御には、加熱蒸気及びプロセス水を循環させる循環ポンプを用いた。磁気クラッチにより間接的に駆動させるスターラを、材料混合のために用いた。

[0052] 重合は、溶媒としてトルエンを用い 90°C で行った。スターラ速度は、500 rpm とした。触媒及び助触媒は、空气中又は湿気中で不安定であるため、触媒、助触媒、及びこれらの触媒を含む単量体溶液の操作は、アルゴン又は窒素不活性ガス雰囲気中で行った。メタロセン触媒として、ラセミーイソプロピリデンービス (テトラヒドロインデニル) ジルコニウムクロライドを使用した。助触媒としてメチルアルミノキサン (MAO) (Chemtura Organometallics 社製) を用いた。助触媒は 10 質量 % のトルエン溶液として用いた。

[0053] 重合に必要なメタロセンの量は、10 g ~ 30 g のポリマーが得られるように計算した。触媒溶液調製のため、およそ 10 mg のメタロセン触媒を正確に量り取り、助触媒溶液と同様の溶液になるように溶解させた。必須量の触媒溶液を、シリンジに入れた。次いで、全体で 10 ml の MAO 溶液がオートクレーブに注入することができるよう第二のシリンジを助触媒溶液で満たした。ここで、10 ml の MAO 溶液は、0.884 g の MAO (16.4 mmol の Al) に対応する。オートクレーブは、重合の前に、90°C で 10 ml の MAO 溶液と 1 L の Exxol (登録商標) との混合溶液を攪

拌することで洗浄した。その後アルゴン雰囲気下で、ノルボルネンのトルエン溶液とMAO溶液（第二のシリンジ）とをオートクレーブに加えた。オートクレーブを設定温度まで加温した。その後、触媒溶液を、シリンジを用いてオートクレーブに注入した。そして、オートクレーブを先ず水素ガスにより、必要に応じて加圧し、次いでエチレンガスにより加圧した。要求されるエチレン圧は、攪拌とともに加えていき、減圧弁によって重合中は一定に保った。エチレンの消費量は流量計によって確認した。反応量600ml、反応時間15分であった。重合後、エチレンの供給を止め、そして、余分な圧を放出した。反応溶液をねじロビンに移した。その溶液を、攪拌中の5mlの濃塩酸（37%）によって酸化されたアセトン3Lに注いだ。沈降したポリマーは、ブフナーロートを用いて、2Lのアセトン、次いで水、最後にアセトンでかき混ぜながら分離された。乾燥は真空中、80℃で一晩行った。製造条件は表1に示した。

[0054] <原材料の評価>

ポリマーのマイクロストラクチャーは、後述する ^{13}C -NMRのスペクトルによって決定した。

[0055] ガラス転移温度はDSC（示差走査熱量測定）によって測定した。DIN 53765に基づく方法で評価され、DIN 51007に基づく方法で計算した。計測器としてMettler DSC 820を用いた。20℃/分の昇温及び降温が適用され、第二の加熱サイクルを評価した。

[0056] これらの原材料の環状オレフィン系モノマーに由来する繰り返し単位が二量体として存在する割合、環状オレフィン系モノマーに由来する繰り返し単位が三量体として存在する割合、二量体として存在する環状オレフィン系モノマーに由来する繰り返し単位の割合、環状オレフィン系モノマーに由来する繰り返し単位の含有量を下記の方法で求めた。

[0057] 鎖状オレフィン系単量体と橋架環式シクロアルケン系単量体（ノルボルネン系単量体）の割合、および二連子部位、三連子部位、並びにメソーラセモ比は、 ^{13}C -NMRによって観測されたスペクトルの積分値より算出でき

る。ここで、十分に分離していない複数のピークの積分値を求める場合は、J E O L 製 N M R データ処理ソフト「A L I C E for Windows (登録商標) Ver. 5」を用いてピーク分割し、それぞれのピークの積分値を求めた。

[0058] それぞれのスペクトルにより同定されるポリマーの一次構造は、「M a c I o m o l . C h e m . P h s . 1 9 9 9 , V o l . 2 0 0 , P a g e 1 3 4 0」、「M a c r o m o l e c u l e s 2 0 0 4 , V o l . 3 7 , P a g e 9 6 8 1」、「M a c r o m o l e c u l e s 2 0 0 0 , V o l . 3 3 , P a g e 8 9 3 1」等に記載されている。

[0059] 鎖状オレフィン系単量体がエチレンで、橋架環式シクロアルケン系単量体（ノルボルネン系単量体）がノルボルネンである場合を例にとって、以下に、具体的なパラメータの算出方法について説明する。

[0060] まず、組成の算出について説明する。組成は、 ^{13}C -NMRによって得られたスペクトルチャートの
ケミカルシフト値 44.5–56.0 ppm に観測される積分値： $I_{C2, C3}$ （ノルボルネン環の 2, 3 位に由来）、
ケミカルシフト値 39.0–44.0 ppm に観測される積分値： $I_{C1, C4}$ （ノルボルネン環の 1, 4 位の炭素に由来）、
ケミカルシフト値 33.0–39.0 ppm に観測される積分値： I_{C7} （ノルボルネン環の 7 位の炭素に由来）、
ケミカルシフト値 27.5–33.0 ppm に観測される積分値： $I_{C5, C6} + I_E$ （ノルボルネン環の 5, 6 位の炭素およびエチレン部の炭素に由来）より、以下の式から求めることができる。

[0061] [数1]

$$\text{ノルボルネン成分の組成(モル\%)} = \frac{1/3(I_{C2,C3} + I_{C1,C4} + 2 \times I_{C7})}{I_{C5,C6} + I_E} \times 100$$

[0062] 二連子部位、三連子部位の量の比率は、「M a c I o m o l . C h e m

. P h s . 1 9 9 9 , V o l . 2 0 0 , P a g e 1 3 4 0」に
記載されている6つのトリアド（EEE、EEN、NEN、NNN、NNE
、ENE）の分布を求め、以下の式から算出することができる。

[0063] [数2]

$$\text{NN-ダイアド(モル\%)} = \frac{(2 \times \text{NNN} + \text{ENN})}{(2 \times \text{ENN} + 2 \times \text{ENE} + 2 \times \text{NNN})} \times 100$$

$$\text{NNN-トリアド(モル\%)} = \frac{\text{NNN}}{(\text{ENN} + \text{ENE} + \text{NNN})} \times 100$$

[0064] 二量体として存在する環状オレフィン系モノマーに由来する繰返し単位の内
、メソ型二連鎖部位とラセモ型二連鎖部位の存在比率、すなわち、メソ／ラ
セモ比（M／R）、及び、メソ型二連鎖部位の存在割合、すなわち、メソ含
量（M／（M＋R））は、 ^{13}C -NMRによって得られたスペクトルのE
NNEに由来する以下のピークから求めた。

すなわち、

28. 3 p p m（C5-メソ体）に観測されるピークの積分値： I_{C5-m}

29. 7 p p m（C5-ラセモ体）に観測されるピークの積分値： I_{C5-r}

31. 6 p p m（C6-メソ体）に観測されるピークの積分値： I_{C6-m}

31. 3 p p m（C6-ラセモ体）に観測されるピークの積分値： I_{C6-r}

33. 1-33. 4 p p m（C7-メソ体）に観測されるピークの積分値：

I_{C7-m}

33. 4-33. 7 p p m（C7-ラセモ体）に観測されるピークの積分値

I_{C7-r}

より、以下の式から算出することができるM及びRから求めた。

[数3]

$$M = \frac{1}{3} \times \left(\frac{I_{C5-m}}{I_{C5-m} + I_{C5-r}} + \frac{I_{C6-m}}{I_{C6-m} + I_{C6-r}} + \frac{I_{C7-m}}{I_{C7-m} + I_{C7-r}} \right)$$

$$R = \frac{1}{3} \times \left(\frac{I_{C5-r}}{I_{C5-m} + I_{C5-r}} + \frac{I_{C6-r}}{I_{C6-m} + I_{C6-r}} + \frac{I_{C7-r}}{I_{C7-m} + I_{C7-r}} \right)$$

[0065] なお、本発明におけるサンプル調製条件および測定条件の一例は以下の通りである。

溶媒：1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン-d₂（10容量%ヘキサメチルジシラン含有）

濃度：70mg/mL

装置：Bruker AVANCE 600（水素原子の共鳴周波数：600 MHz）

サンプルチューブ径：10mm

測定方法：パワーゲート式

パルス幅：15 μsec

遅延時間：2.089 sec

データ取り込み時間：0.911 sec

観測周波数幅：35971.22 Hz

デカップリング：完全デカップリング

積算回数：18000回

ケミカルシフトのリファレンス：ヘキサメチルジシランのピークを-2.43 ppmとする。

[0066] MVRはISO 1133に基づいて測定でき、温度260℃、荷重2.16 kgで、10分間の間に排出された樹脂の体積量（mL/10分）を測定した。

[0067] [表1]

	重合条件					MVR [ml/10min]	ガラス 転移点 [℃]
	触媒量 [mg]	MAO 溶 液 [mL]	トルエン中のノルボルネン濃度 [wt-%]	エチレン圧力 [bar]	水素圧力 [bar]		
製造実施例 1	0.3	10	45	5	0.5	1.8	169.0
製造実施例 2	0.3	10	40	5	0.5	3.4	160.3

[0068] <フィルム成形>

表2に示すエチレン-ノルボルネン共重合体の樹脂粉末あるいはペレットを、真空プレス機を用いて、プレス温度は実施例1, 2、および比較例1は260℃、比較例2は240℃、プレス圧力15MPa、の条件でプレスし、

厚み200 μ mのフィルムを得た。

[0069] <フィルムの延伸>

恒温ユニットを備えた引っ張り試験機（ORIENTEC社製テンシロンUCT-5T）を用いて、フィルムを幅20mmに切り出し、チャック間20mmで貯蔵弾性率が5MPaになる温度で1分間予熱したのち、引っ張り速度50mm/分で1.2倍の倍率に延伸し、設定倍率延伸後、速やかに室温に冷却することにより、延伸フィルムを得た。

[0070] 貯蔵弾性率が5MPaになる温度は、共重合体組成物をフィルム状に製膜し、動的粘弾性測定装置（TAインスツル社製RSA3）を用いて該フィルムに0.01%の歪みを10Hzで与え、20から200℃まで5℃/分で昇温させたときに得られた貯蔵弾性率（E'）から見積もった。

[0071] <位相差の評価>

得られた実施例1、2及び比較例1、2の延伸フィルム中央部の位相差値Reを、23℃、50%RH下で、自動複屈折計（王子計測機器社製、KOBRA-WPR、測定波長590nm）を用いて測定した。測定により得られた数値は70 μ m厚に換算し、結果を表2に示した。

[0072] <フィルムの評価>

得られた実施例1、2及び比較例1、2の未延伸フィルムから、幅手方向又は長手方向の2号型試験片（JIS K7127）を採取して、つかみ具（チャック）間距離80mmで引張試験を行い破断点応力、破断点伸度を求めた。なお、伸度（%）は、チャック間距離の変化とした。測定には、オリエンテック社製テンシロン万能試験機UCT-5を用い、クロスヘッドスピード2.5mm/分で測定した。測定結果を表2に示した。

[0073] さらに得られた実施例1、2及び比較例1、2の未延伸フィルムから、50mm×50mmの試験片を採取し、アルミ製のバットに乗せて150℃に保持した高温槽内に入れ、所定時間経過後に形状を観察した。結果を表2に示した。

[0074]

[表2]

	ポリマー	T _g	13C NMR				位相差 (70μm換算)		引張り試験				150℃加熱フィルム形状	
			ノルボルネン量	NN	NNN	M／R	延伸温度	R ₀ (1.2倍)	破断点応力		破断点伸度			
									MD	TD	MD	TD		
		℃	mol%	mol%	mol%	mol%	℃	nm	MPa		%CL		30分後	5時間後
実施例1	製造実施例1	169.0	58.8	47	23	95	179.5	183	64	65	7.9	7.9	変形なし	変形なし
実施例2	製造実施例2	160.3	56.4	46	23	22	171.2	173	63	63	7.8	7.8	変形なし	変形なし
比較例1	6016S-04	158.8	52.6	39	18	4	167.0	172	63	53	7.1	5.0	変形なし	僅かに変形
比較例2	6013S-04	140.4	49.1	30	9	6	148	116	64	60	7.0	6.4	大きく変形	大きく変形

[0075] 非環式オレフィン系繰り返し単位の割合は、100mol%から表2中のノルボルネン量を差し引いた値として得られる。

[0076] 表2から分かるように、本発明の環状オレフィン系樹脂を用いて製造したフィルムは、従来の水準以上の位相差値を示したまま、引張特性（破断点応力、破断点伸度）と耐熱性が向上することが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 環状オレフィン系モノマーに由来する繰返し単位と、非環式オレフィン系モノマーに由来する繰返し単位と、を含む環状オレフィン系樹脂であって、
- ガラス転移点が、 150°C 以上であり、
- 前記環状オレフィン系モノマーに由来する繰返し単位の割合が、 $50\text{mol}\%$ から $80\text{mol}\%$ であり、
- 前記非環式オレフィン系モノマーに由来する繰返し単位の割合が、 $20\text{mol}\%$ から $50\text{mol}\%$ であり、
- 環状オレフィン系成分中における、前記環状オレフィン系モノマーに由来する繰返し単位が二量体として存在する割合が、 $40\text{mol}\%$ 以上であり、
- 環状オレフィン系成分中における前記環状オレフィン系モノマーに由来する繰返し単位が三量体として存在する割合が $20\text{mol}\%$ 以上である環状オレフィン系樹脂。
- [請求項2] 前記環状オレフィン系モノマーに由来する繰返し単位の割合が、 $50\text{mol}\%$ から $65\text{mol}\%$ であり、
- 前記二量体において、メソ型二連鎖部位とラセモ型二連鎖部位との比（メソ型二連鎖部位／ラセモ型二連鎖部位）が10以上である請求項1に記載の環状オレフィン系樹脂。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の環状オレフィン系樹脂からなるフィルム。
- [請求項4] 請求項1又は2に記載の環状オレフィン系樹脂からなる位相差フィルム。
- [請求項5] 一軸延伸倍率1.2倍、厚さ $70\mu\text{m}$ 換算で、波長 590nm における位相差が 170nm 以上である請求項4に記載の位相差フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/058352

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F232/00(2006.01) i, G02B5/30(2006.01) i

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)

C08F232/00, G02B5/30

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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	WO 2006/030797 A1 (Teijin Ltd.), 23 March, 2006 (23.03.06), Claims 1 to 11; page 6, lines 12 to 20; page 7, lines 18 to 28; page 8, line 15 to page 10, line 16; page 12, lines 5 to 19 & US 2008/0069973 A1 & EP 1791005 A1 & HK 1108941 A & KR 2007-0059096 A & CN 101023381 A	1-5
X	JP 2007-10863 A (Teijin Ltd.), 18 January, 2007 (18.01.07), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0018], [0022] to [0025], [0034] to [0035] (Family: none)	1-5

☒ 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
29 July, 2009 (29.07.09)

Date of mailing of the international search report
11 August, 2009 (11.08.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/058352

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 2006-11361 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 12 January, 2006 (12.01.06), Full text & US 2008/0113116 A1 & EP 1821122 A1 & WO 2006/057309 A1 & KR 2007-0085246 A & CN 101065691 A	1-5
P,X	JP 2009-3439 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 08 January, 2009 (08.01.09), Full text (Family: none)	1-5
P,X	JP 2009-051922 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 12 March, 2009 (12.03.09), Full text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F232/00 (2006.01) i, G02B5/30 (2006.01) i

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 (I P C))

Int.Cl. C08F232/00, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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	WO 2006/030797 A1 (帝人株式会社) 2006.03.23, 請求の範囲 1-11, 第 6 頁第 12-20 行, 第 7 頁第 18-28 行, 第 8 頁第 15 行-第 10 頁第 16 行, 第 12 頁第 5-19 行 & US 2008/0069973 A1 & EP 1791005 A1 & HK 1108941 A & KR 2007-0059096 A & CN 101023381 A	1 - 5
X	JP 2007-10863 A (帝人株式会社) 2007.01.18, 請求項 1-4, 段落 0018, 0022-0025, 0034-0035 (ファミリーなし)	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

2 9 . 0 7 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 8 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

村上 騎見高

4 J

8 8 2 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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 2006-11361 A (積水化学工業株式会社) 2006. 01. 12, 全文 & US 2008/0113116 A1 & EP 1821122 A1 & WO 2006/057309 A1 & KR 2007-0085246 A & CN 101065691 A	1 - 5
P, X	JP 2009-3439 A (ダイセル化学工業株式会社) 2009. 01. 08, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5
P, X	JP 2009-051922 A (ダイセル化学工業株式会社) 2009. 03. 12, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5