

(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
2018年5月24日(24.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/092414 A1

(51) 国際特許分類:

B29C 47/88 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
B29C 47/14 (2006.01) *B29K 67/00* (2006.01)
B29C 47/92 (2006.01) *B29L 7/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/034254

(22) 国際出願日: 2017年9月22日(22.09.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

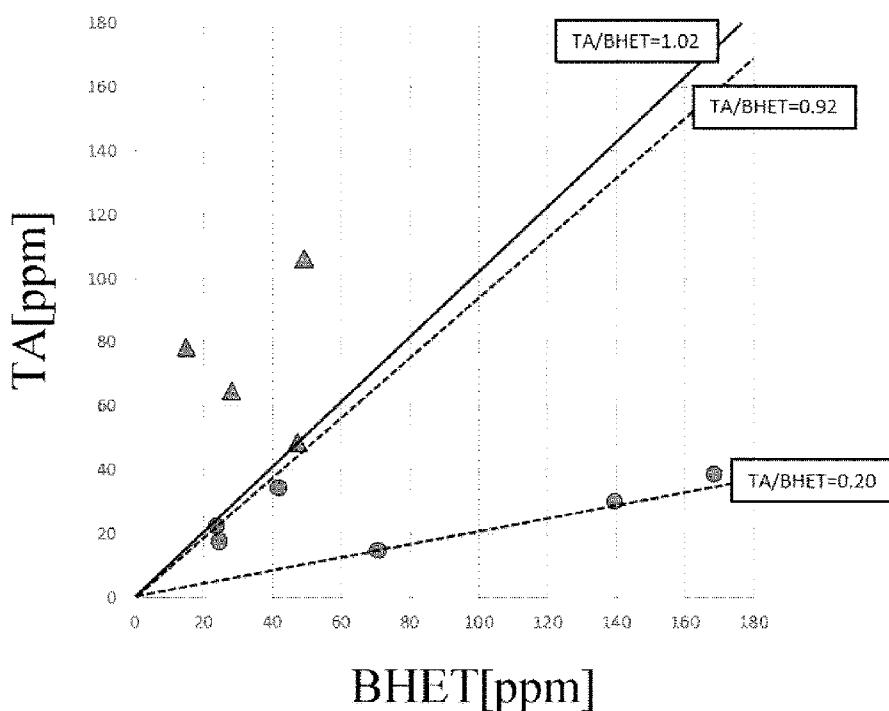
(30) 優先権データ:
特願 2016-222809 2016年11月15日(15.11.2016) JP

(71) 出願人: 東洋鋼鋳株式会社(TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1028447 東京都千代田区四番町2番地12 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 市原 輝久 (ICHIHARA Teruhisa); 〒7448611 山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼鋳株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 白川 智恵 (SHIRAKAWA Tomoe); 〒7448611 山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼鋳株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 泉 孝平 (IZUMI Kouhei); 〒7448611 山口県下松市東豊井1296番地の1 東洋鋼鋳株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 伊藤 由実 (ITO Yoshimi); 〒7448611 山口

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYESTER-BASED THERMOPLASTIC FILM, POLYESTER-BASED THERMOPLASTIC FILM, AND METHOD FOR INSPECTING POLYESTER-BASED THERMOPLASTIC FILM OR RESINOUS MATERIAL THEREFOR

(54) 発明の名称: ポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法、ポリエステル系熱可塑性フィルム、ポリエステル系熱可塑性フィルム又はその樹脂材料の検査方法



(57) Abstract: [Problem] To provide a method for producing a polyester-based thermoplastic film, the method being capable of inhibiting the surfaces of the resin film from having die lines, and to provide a method for producing a polyester-based thermoplastic film, the method making it possible to infer in advance whether die lines occur or not. [Solution]

県下松市東豊井 1 2 9 6 番地の 1 東洋鋼鋳
株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人太田特許事務所(OHTA
PATENT OFFICE); 〒1510053 東京都渋谷区
代々木二丁目 2 3 番 1 号 ニューステイト
メナービル 3 5 6 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

A method for producing a polyester-based thermoplastic film by discharging a heated molten resin through a die and thereafter cooling and solidifying the discharged resin to form a film, characterized in that the ratio of the overall amount of free terephthalic acid contained in sublimates generated from the heated molten resin to the overall amount of free bis(2-hydroxyethyl) terephthalate contained in the sublimates satisfies relationship [1]. $0 < (\text{terephthalic acid})/(\text{bis(2-hydroxyethyl) terephthalate}) < 1.02$ [1]

(57) 要約: 【課題】樹脂フィルムの表面のダイラインの発生を抑制することができるポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法を提供する。また、ダイラインの発生の有無を事前に見積もることができるポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法等を提供する。【解決手段】ダイスより加熱熔融樹脂を吐出した後、冷却固化してフィルムを成形するポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法において、前記加熱熔融樹脂から発生する昇華物に含まれる遊離したテレフタル酸の総量と、遊離したビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの総量の比が、次式 [1] の関係を満たすことを特徴とする、ポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法。 $0 < \text{テレフタル酸} / \text{ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート} < 1.02 \cdots [1]$

明 細 書

発明の名称：

ポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法、ポリエステル系熱可塑性フィルム、ポリエステル系熱可塑性フィルム又はその樹脂材料の検査方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法に関するものである。より詳細には、溶融押出法により、平滑性に優れたポリエステル系熱可塑性フィルムを製造する方法に関するものである。

さらに、本発明は、ポリエステル系熱可塑性フィルム、ポリエステル系熱可塑性フィルム又はその樹脂材料の検査方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来より、例えば下記特許文献1～4に記載されるように、溶融押出法によりポリエステル系熱可塑性フィルムを製造する際に、ダイスから吐出する加熱溶融樹脂から昇華物が発生することが知られていた。また、該昇華物がダイスの吐出口に付着して成長すると、成形後の樹脂フィルムに筋状の欠点（以下、「ダイライン」とも称する。）が生じ、良好な樹脂フィルムが得られ難くなる等の問題が知られていた。

[0003] これらの問題に対する解決策として、例えば特許文献5ではポリエステル系熱可塑性樹脂に対してダイリップ部で発生する昇華物を吸引ノズルによって除去する方法が提案されている。また、特許文献6乃至8にはポリエステル系熱可塑性樹脂ペレット中のモノマー・オリゴマー量を規定することで成形時の金型汚れを抑制する方法が提案されている。これらの特許文献はいずれも、樹脂フィルム成形時に、ダイラインの原因となる昇華物や樹脂ペレット中のモノマー・オリゴマーを除去するか制限することでダイラインの発生を抑制している。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第4 2 9 2 9 1 2号公報

特許文献2：特許第4 3 2 0 9 8 5号公報

特許文献3：特開2 0 0 9－1 0 7 1 8 0号公報

特許文献4：特許第3 5 5 2 8 2 1号公報

特許文献5：特開2 0 0 1－7 1 3 7 0号公報

特許文献6：特許第3 9 3 8 6 4 7号公報

特許文献7：特開2 0 0 0－3 1 9 3 7 3号公報

特許文献8：特開2 0 0 1－1 7 2 3 7 2号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一般的に、短時間の製造では樹脂フィルム表面にダイラインの発生は認められない。一方で、連続生産を想定した場合、1日～2日の生産で樹脂フィルム表面にダイラインが発生し、樹脂フィルムの外観に悪影響を及ぼす。

[0006] ダイラインが一度発生すると、その後の連続的な製造において樹脂フィルム表面のダイラインを消滅させることは困難である。なぜなら、ダイラインの原因となるダイスの吐出口の堆積物は、熔融樹脂材料に溶けず、また、フィルム製造温度では融解しないからである。

そのため、その後の製造において樹脂フィルム表面のダイラインを消滅させるためには、一般的には、ダイスを取外し、分解・清掃することが必要となる。

[0007] ダイラインの発生初期にダイスの先端部をこまめに掃除することにより、樹脂フィルム表面のダイラインの増加を少なからず遅らせることはできる。

しかしながら、ダイスの清掃時は樹脂フィルムの製造をすることができず、生産性が悪化してしまうことは避けられない。

また、たとえダイスの清掃を行ってダイラインが消滅したとしても、製造を再開すればまた数日後には樹脂フィルム表面にダイラインが発生する。このようにダイスの清掃はあくまで応急処置的対応であって、ダイライン発生の根本的解決と言えるものではない。

[0008] また、このダイラインの発生における最大の問題は、樹脂フィルムにおけるダイラインの発生の有無を事前に見積もれない点にあった。実際に樹脂フィルムの製造を開始してしばらくして初めてダイラインの発生有無が顕在化すると、樹脂フィルムを製造すればする程、ダイライン消滅のためのダイス清掃の手間が生じ、樹脂フィルム製造コストの増加の一因となる。

[0009] 一方で、樹脂フィルムの製造に至る前にダイラインの発生の有無を見積もることができれば、ダイラインの発生し難い樹脂ペレットをあらかじめ選択することができる。あらかじめダイラインの発生し易い材料を回避して樹脂フィルムの量産を開始することができれば、従来よりも長期間ダイラインの発生を抑制することができる。

また、ダイスを取外して分解・清掃する頻度を減少させることができるばかりか、ダイス清掃時に樹脂フィルムの製造ができない時間を減らすことができるため、大幅なコスト削減に寄与できる。

本発明者らは上記問題点に鑑み鋭意検討した結果、本発明を想到するに至った。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するため、本発明の一実施形態にかかるポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法は、（１）ダイスより加熱溶融樹脂を吐出した後、冷却固化してフィルムを成形するポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法において、前記加熱溶融樹脂から発生する昇華物に含まれる遊離したテレフタル酸の総量と、遊離したビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレートの総量の比が、次式〔１〕の関係を満たすことを特徴とする。

$$0 < \text{テレフタル酸} / \text{ビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート} < 1.02 \cdots [1]$$

[0011] なお上記（１）に記載のポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法は、（２）前記加熱溶融樹脂の重合反応の触媒として、アンチモン化合物、チタン化合物及びゲルマニウム化合物のいずれかあるいはそれらの組み合わせが用いられることが好ましい。

また、上記（２）に記載のポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法は、（３）前記触媒の少なくとも一部が失活処理されていることが好ましい。

[0012] さらに上記課題を解決するため、本発明の一実施形態にかかるポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法は、（４）ダイスより加熱溶融樹脂を吐出した後、冷却固化してフィルムを成形するポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法において、前記フィルム中に残存する遊離したテレフタル酸の総量と、遊離したビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレートの総量の比が次式〔３〕の関係を満たすことを特徴とする。

$$0 < \text{テレフタル酸} / \text{ビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート} < 0.33 \dots [3]$$

[0013] なお上記（１）～（４）のいずれかに記載のポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法は、（５）前記テレフタル酸以外のジカルボン酸成分として、イソフタル酸を０～２０％含有することが好ましい。

[0014] さらに上記課題を解決するため、本発明の一実施形態にかかるポリエステル系熱可塑性フィルムは、フィルム中に残存する遊離したテレフタル酸の総量と、遊離したビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレートの総量の比が次式〔３〕の関係を満たすことを特徴とする。

$$0 < \text{テレフタル酸} / \text{ビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート} < 0.33 \dots [3]$$

[0015] さらに上記課題を解決するため、本発明の一実施形態にかかるポリエステル系熱可塑性フィルムの樹脂材料の検査方法は、樹脂を加熱溶融し、前記樹脂から発生する昇華物に含まれる遊離したテレフタル酸の総量と、遊離したビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレートの総量の比（テレフタル酸／ビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート）が、次式〔１〕の関係を満たすか否かを検査することを特徴とする。

$$0 < \text{テレフタル酸} / \text{ビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート} < 1.02 \dots [1]$$

[0016] さらに上記課題を解決するため、本発明の一実施形態にかかるポリエス

ル系熱可塑性フィルムの樹脂材料の検査方法は、成形したポリエステル系熱可塑性樹脂フィルム中に残存する遊離したテレフタル酸の総量と、遊離したビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート（ＢＨＥＴ）の総量の比（テレフタル酸／ビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート）が、次式〔３〕の関係を満たすか否かを検査することを特徴とする。

$$0 < \text{テレフタル酸} / \text{ビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート} < 0.33 \dots [3]$$

発明の効果

[0017] 本発明によれば、ダイラインの発生有無を事前に見積もることができるため、ダイラインの発生し難い樹脂ペレットをあらかじめ選択することができる。そしてこの選択した樹脂ペレットを用いて樹脂フィルムの量産を開始することができる。また、従来よりも長期間にわたりダイラインの発生を抑制することができるため、ダイスを取外して分解・清掃する頻度を減少させることができる。またダイス清掃時の樹脂フィルムの製造できない時間を減らすことができるため、樹脂フィルムの大幅なコスト削減に寄与できる。

図面の簡単な説明

- [0018] [図1]本実施形態において使用する昇華物補足装置を示す模式図である。
- [図2]樹脂フィルムの製造時における経時でのダイラインの発生を示す図である。
- [図3]昇華物中のＴＡとＢＨＥＴの相関関係を示す図である。
- [図4]樹脂フィルム中のＴＡとＢＨＥＴの相関関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0019] ＜ポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法＞

以下、本実施形態にかかるポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法について詳細に説明する。

本実施形態のポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法は、ダイスより加熱溶融樹脂を吐出した後、冷却固化してフィルムを成形するポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法において、前記加熱溶融樹脂から発生する昇

華物に含まれる遊離したテレフタル酸の総量と、遊離したビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート（ビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート）の総量の比が、次式〔１〕式を満たすことを特徴とする。

$$0 < \text{テレフタル酸} / \text{ビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート} < 1.02 \cdots [1]$$

[0020] まず、本実施形態においてポリエステル系熱可塑性フィルムとは、ポリエステル系熱可塑性樹脂を用いて製造したフィルムをいう。本実施形態においてポリエステル系熱可塑性樹脂とは、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレートを主骨格に持つ共重合ポリエステル樹脂のような芳香族ポリエステル樹脂をいう。

[0021] この中でも特に、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体を含む芳香族ポリエステル樹脂が好ましいが、これに制限されるものではない。

なお、全ジカルボン酸成分に占めるテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体の割合は、８０モル％以上とするのが好ましい。テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体のジカルボン酸成分に占める割合が前記範囲未満では、得られる樹脂フィルムとしての機械的強度が低下する傾向がある。

[0022] なお、本実施形態において、テレフタル酸のエステル形成性誘導体としては、例えば、炭素数１～４程度のアルキル基を有するエステル等が挙げられる。

[0023] また、テレフタル酸以外のジカルボン酸成分として、例えば、フタル酸、イソフタル酸、フェニレンジオキシジカルボン酸、４，４’－ジフェニルジカルボン酸、４，４’－ジフェニルエーテルジカルボン酸、４，４’－ジフェニルケトンジカルボン酸、４，４’－ジフェノキシエタンジカルボン酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。中でも特にイソフタル酸が、得られる樹脂フィルムの機械的特性の観点から好ましい。

[0024] 本実施形態におけるポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法は、ダイ

スより加熱溶融樹脂を吐出した後に冷却固化する、いわゆる溶融押出製膜法が好ましいが、特にこれに制限されるものではない。例えば溶液流延法やカレンダー法も適用可能である。

[0025] 溶融押出成膜法で樹脂フィルムの製造を行う場合、ダイスを用いる方法やインフレーション法などが挙げられる。そのうち、生産性や厚さ精度に優れる点でダイスを用いる方法が好ましい。ダイスを用いる方法としては、一般的には、次の工程を経て樹脂フィルムを製造する。

[0026] すなわちまず、加熱溶融した樹脂材料を、押出機の先端に設置したダイスから押し出す。ダイスのリップ空隙より平たく吐出された樹脂材料は、鏡面処理された冷却ローラー（チルドロール）に密着させて冷却される。このようにして、ダイスを用いる溶融押出成膜法により、連続的に樹脂フィルムが製造される。

[0027] 上記方法で使用されるダイスとしては特に制限されず、例えば、Ｔダイやコートハンガーダイなどの公知のダイスが挙げられる。ダイスの材質としては、ＳＣＭ系の鋼鉄、ＳＵＳなどのステンレス材などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

[0028] なお、本実施形態におけるポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法におけるダイラインの発生抑制は、単層フィルムの製造方法を例として以下説明する。しかしながら本実施形態は単層フィルムの製造方法に限定されず、多層フィルムの製造方法やフィルムラミネート金属板の製造方法等にも適用することが可能である。

[0029] 従来、溶融押出法によりポリエステル系熱可塑性フィルムを製造する際に、ダイスから吐出する加熱溶融樹脂から昇華物が発生することが知られていた。また、該昇華物がダイスの吐出口に付着成長すると、成形後の樹脂フィルムにダイラインが生じるという問題が知られていた。

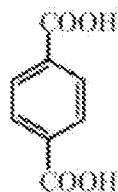
[0030] 本発明者らは、ポリエステル系熱可塑性樹脂を溶融押出して樹脂フィルムを製造した際の、上記したダイラインの発生メカニズムの特定に取り組んだ。その結果、ダイラインの発生要因が、従来提唱されていた樹脂材料中に含

まれるモノマーやオリゴマーではなく、樹脂フィルム製造中に生じる低分子量体がダイス先端部に堆積したものであることをつきとめた。

[0031] ポリエステル系熱可塑性樹脂を溶融押出して樹脂フィルムを製造した場合、ダイラインの発生原因としては、樹脂の熱分解によって生成した低分子量体（以下、「低分子量成分」とも称する。）がダイス先端部に堆積して固着するためと考えられる。すなわち、この低分子量体が、樹脂フィルムの製造中に少しずつダイスの先端部に堆積する。ある一定量以上の堆積が起こった場合、樹脂フィルムの表面に影響が現れ、ダイラインが発生する。しかしながら前記堆積物自体は熱で変質しているので、溶融樹脂材料、および有機溶剤に溶けず、また、フィルム製造温度では融解しないため、分析することが困難である。そこで本実施形態においては、樹脂の熱分解時に前記低分子量体と共に生じるTA及びBHETに着眼した。

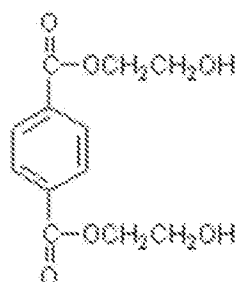
以下にTA及びBHETの構造式を示す。

[0032] [化1]



TA (terephthalic acid)

[0033] [化2]



BHET

(Bis(2-hydroxyethyl) Terephthalate)

[0034] より詳細には、上記物質 T A 及び B H E T のうち、一部はダイスより吐出した溶融樹脂から昇華物として揮発し、一部は製造後の樹脂フィルムに残存すると推測される。

よって、ダイスより吐出した溶融樹脂から発生する昇華物中の T A 及び B H E T の量、あるいは製造後の樹脂フィルムに残存した T A 及び B H E T の量を定量することにより、樹脂フィルムを量産する段階に至る前でも、ダイラインが発生しやすいかどうかを見積もることが可能となる。

[0035] すなわち本実施形態によれば、少なくとも樹脂フィルムの試験的製造の段階において、上記 T A 及び B H E T の量を測定することにより、樹脂フィルムの量産が開始された後のダイラインの発生し易さを見積もることができる。

さらには、樹脂フィルムを製造することなく一定条件下で樹脂材料を加熱した場合に生じる昇華物中の T A 及び B H E T の量を測定すること等により、樹脂フィルムの製造時のダイラインの発生し易さを見積もることも可能である。

[0036] すなわち、本実施形態においては、ポリエステル系熱可塑性樹脂を、樹脂フィルムの製造時と同等の条件において加熱した場合に発生する昇華物に含まれる遊離したテレフタル酸の総量と、遊離したビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレート（Bis(2-hydroxyethyl)terephthalate）の総量の比が、次式〔1〕の関係を満たすポリエステル系熱可塑性樹脂材料を選定する。これにより、樹脂フィルム表面のダイライン発生を抑制し、長期間、平滑性に優れたダイラインのない樹脂フィルムを製造することができる。

$$0 < \text{テレフタル酸} / \text{ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレート} < 1.02 \cdots [1]$$

[0037] またさらに、本実施形態においては、昇華物に含まれる遊離したテレフタル酸の総量と、遊離したビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレート（Bis(2-hydroxyethyl)terephthalate）の総量の比が、次式〔2〕の関係を満たすことがより好ましい。

$$0.20 \leq \text{テレフタル酸} / \text{ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレート} \leq$$

0. 9 2 . . . [2]

[0038] 上記において、ポリエステル系熱可塑性樹脂を、樹脂フィルムの製造時と同等の条件において加熱する場合には、不活性ガス雰囲気下、樹脂の融点以上の温度で加熱することが必要である。

ここで樹脂の融点以上の温度は、ポリエステル系熱可塑性樹脂の組成により異なる。例えば、ジカルボン酸成分としてイソフタル酸を 1 5 m o l % 含有するポリエチレンテレフタレートの場合は、融点である約 2 1 5 °C 以上の加熱温度が好ましい。また、イソフタル酸の含有量が 0 m o l % の場合、融点である約 2 5 5 °C 以上の加熱温度が好ましい。

不活性ガスとしては、窒素、アルゴン等の公知のガスを使用可能である。また、加熱時間としては、1 ~ 1 0 時間であることが好ましい。

[0039] このように本実施形態においては、溶融樹脂の熱分解挙動における昇華物に着目した点に特徴があり、樹脂ペレット中に含まれている T A 及び B H E T の量を単に比較することとは一線を画している。

[0040] 一方で、ポリエステル系熱可塑性樹脂を樹脂フィルムの製造時と同等の条件において加熱した場合に発生する昇華物が、上記式 [1] の関係を満たすようにする方法として、触媒を失活させる方法が挙げられる。以下、詳細に説明する。

[0041] すなわち、一般的に、樹脂ペレットには重合のための触媒が残存しているので、樹脂フィルム製造のための加熱により、分解反応も生ずる。そこで、この樹脂ペレット中に残存する触媒を失活させることにより、上記式 [1] を満たすように調整することが可能である。

触媒を失活させる方法としては、触媒の種類により異なる。例えば、失活剤を添加することにより触媒を失活させる、あるいは熱水処理（所望の温度に加熱された液体を触媒に添加する処理）により触媒を失活させることが可能である。

[0042] なお、本実施形態において触媒としては、アンチモン（S b）化合物、チタン（T i）化合物、及びゲルマニウム（G e）化合物のうちのいずれかで

あることが好ましい。

熱水処理により触媒を失活させる方法としては、 $90^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の条件で1～10時間加熱することが好ましい。

触媒の失活剤としては、ポリエステル系樹脂に対して一般的に用いられるものが使用される。例えば特開2007-204515号公報に開示されるような、トリメチルリン酸、トリエチルリン酸等のリン酸エステルやこれらの塩等のリン系失活剤等、公知の失活剤が挙げられる。

また、失活剤の添加量としては、通常の添加量で良く、例えば0.1～1.0質量部程度を添加することができる。

[0043] なお、熱可塑性ポリエステル樹脂に含まれるTA及びBHETの好ましい含有量は、目的とする樹脂フィルムの物性や、樹脂フィルムの製造設備によって異なる。本実施形態においては、上記式〔1〕を満たすようにすることにより、上記したダイラインの抑制を達成できることを見いだしたものである。

[0044] ここで、加熱溶融樹脂から発生する昇華物に含まれるテレフタル酸の量、及び、ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレート（BHET）の量の測定方法について説明する。

昇華物中の物質量の測定に使用される一般的な方法を用いることができる。例えば、図1に示される昇華物補足装置を使用して、窒素（不活性ガス）雰囲気下で樹脂を加熱し、補足した昇華物を採取する。採取した昇華物をクロロホルム等の有機溶媒に溶解する。その後、被測定物質の含まれた有機溶媒を用いて測定試料を作成し、高速液体クロマトグラフィー等を用いて各種物質を定量することが可能である。

[0045] 次に、製造後の樹脂フィルム（換言すれば加熱履歴を有する樹脂フィルム）中に含まれる（残存する）遊離したテレフタル酸の総量と、遊離したビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートの総量を規定することにより、ダイラインを抑制する方法について説明する。

本実施形態においては、ポリエステル系熱可塑性樹脂フィルム中に含まれ

る遊離したテレフタル酸の総量と、遊離したビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート（ＢＴ）の総量の比を、次式〔３〕の関係を満たすようにすることを特徴とする。

$$0 < \text{テレフタル酸} / \text{ビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート} < 0.33 \dots [3]$$

[0046] またさらに、本実施形態においては、樹脂フィルム中に含まれる遊離したテレフタル酸の総量と、遊離したビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート（ＢＴ）の総量の比が、次式〔４〕の関係を満たすことが好ましい。

$$0.02 \leq \text{テレフタル酸} / \text{ビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート} \leq 0.09 \dots [4]$$

[0047] 上記式〔３〕の関係を満たすことにより、ポリエステル系熱可塑性樹脂フィルムの製造において、樹脂フィルム表面のダイラインの発生を抑制することが可能となる。

なお、樹脂フィルム中のテレフタル酸及びビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート（ＢＴ）の測定方法としては、一般的な方法を使用することができる。例えば、樹脂フィルムを溶解して測定試料を作成し、高速液体クロマトグラフィー等を用いて各種物質を定量することが可能である。

[0048] ＜ポリエステル系熱可塑性フィルム＞

本実施形態のポリエステル系熱可塑性フィルムは、フィルム中に残存する遊離したテレフタル酸の総量と、遊離したビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート（ＢＴ）の総量の比が次式〔３〕の関係を満たすことを特徴とする。

$$0 < \text{テレフタル酸} / \text{ビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート} < 0.33 \dots [3]$$

また本実施形態のポリエステル系熱可塑性フィルムに関して、上記〔３〕式を満たす場合においては、さらに次式〔４〕を満たすことがより好ましい。

$$0.02 \leq \text{テレフタル酸} / \text{ビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート} \leq 0.09 \dots [4]$$

[0049] 上記のような構成により、本実施形態のポリエステル系熱可塑性フィルムは、その表面にダイラインの発生を抑制することが可能となる。

[0050] <ポリエステル系熱可塑性フィルムの樹脂材料の検査方法>

上に、本実施形態に関するポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法について説明した。なお、上記の内容は、樹脂フィルムの表面のダイラインの発生を抑制するために、樹脂材料を選択する際の、樹脂材料の検査方法にも応用可能である。

[0051] すなわち、本実施形態の樹脂材料の検査方法は、樹脂フィルムを製造する前の段階において、樹脂を加熱溶融した際に、前記樹脂から発生する昇華物に含まれる遊離したテレフタル酸の総量と、遊離したビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートの総量の比（テレフタル酸／ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレート）を測定することを主とした特徴としている。

そして、上記総量の比が次式〔1〕の関係を満たすときに、後の樹脂フィルムの製造時においてダイラインの発生が抑制されると判定できる。

$$0 < \text{テレフタル酸} / \text{ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレート} < 1.02 \dots [1]$$

[0052] また、上記〔1〕式を満たす場合においては、さらに次式〔2〕を満たすことがより好ましい。

$$0.20 \leq \text{テレフタル酸} / \text{ビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレート} \leq 0.92 \dots [2]$$

[0053] <ポリエステル系熱可塑性フィルムの検査方法>

また、樹脂フィルム中に含まれる（残存する）遊離したテレフタル酸の総量と、遊離したビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートの総量を検査することにより、樹脂フィルム製造時のダイライン発生のし易さを明らかにすることも可能である。

以下、本実施形態におけるポリエステル系熱可塑性フィルムの検査方法について説明する。

[0054] すなわち、本実施形態においては、ポリエステル系熱可塑性樹脂フィルム

中に残存する遊離したテレフタル酸の総量と、遊離したビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレートの総量の比（テレフタル酸／ビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート）を測定する。

そして、上記総量の比が、次式〔３〕の関係を満たすときに、樹脂フィルムの表面に発生し得るダイラインが、実用可能な程度に少ないということが判定できる。

$$0 < \text{テレフタル酸} / \text{ビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート} < 0.3 \dots [3]$$

[0055] また、上記〔３〕式を満たす場合においては、さらに次式〔４〕を満たすことがより好ましい。

$$0.02 \leq \text{テレフタル酸} / \text{ビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート} \leq 0.09 \dots [4]$$

[0056] ≪実施例≫

以下に、実施例を挙げて本発明についてより具体的に説明する。

[0057] ＜昇華物中のテレフタル酸及びビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレートの定量＞

樹脂ペレットを粉砕し、１．０～１．４ｍｍサイズの粉末とした。当該粉末を１ｇ秤量し、ステンレス製の昇華物補足装置（図１）に入れた。昇華物補足装置に１．０Ｌ／ｍｉｎで窒素を流し、ホットプレート表面温度２８０℃で４時間加熱した。昇華物を採取しクロロホルムに一晩溶解させた。クロロホルムを濃縮乾固し、得られた白色固体をジメチルホルムアミドに溶解させて測定試料とした。

[0058] テレフタル酸（ＴＡ）、イソフタル酸（ＩＡ）、モノヒドロキシエチルテレフタレート（ＭＨＥＴ）、ビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート（ＢＨＥＴ）、環状二量体、環状三量体を標本として、ＨＰＬＣ（ＨＩＴＡＣＨＩ製Ｃｈｒｏｍａｓｔｅｒ）にて検量線を作成し、測定試料中に含まれる各種モノマー、オリゴマーを定量した。

[0059] ＜樹脂フィルム中に含まれるＴＡ及びＢＨＥＴの定量＞

樹脂フィルムを1 g 秤量し、ヘキサフルオロイソプロパノール／クロロホルム溶液に溶解させた。その後テトラヒドロフランにてポリエステル樹脂を再沈殿し、ろ液を濃縮乾固し、ジメチルホルムアミドに溶解させて測定試料とした。TA、IA、MHET、BHET、環状二量体、環状三量体を標本としてHPLCにて検量線を作成し、測定試料中に含まれる各種モノマー、オリゴマーを定量した。

[0060] <樹脂フィルム表面のダイラインの評価>

図2に示すように、製造した樹脂フィルムに暗室中でキセノンランプを照射し、白色スクリーンに投影した画像をCCDカメラで撮影した。画像の濃淡でダイライン発生有無を評価した。

[0061] <実施例1>

表1に示すPET樹脂A（IA=5 mol %、IV=0.92 dl/g、重合触媒=Sb触媒）を加熱し、昇華物中に含まれるTAとBHETの含有量を求めた。結果を表1及び図3に示す。

次いで、二軸押出し機を用いて、以下の条件で溶融押出法により樹脂フィルムを製造した。

押出し機：Φ47 mm二軸押出し機、L/D=31.5、2ベント

ダイス出口幅：380 mm

押出し温度：270℃～280℃

吐出量：18 Kg/h r

冷却ロール引取り速度：3～4 rpm

試験時間：46 h r

[0062] 樹脂フィルム製造開始から終了まで2時間毎に、一定時間経過時の樹脂フィルム表面のダイライン有無について評価を行った。その結果を表1に示す。

また、樹脂フィルム製造開始から46時間経過時における、得られた樹脂フィルム中のTA及びBHETの含有量を求めた。その結果を表2及び図4に示す。

[0063] <実施例 2>

使用したPET樹脂を、表1のPET樹脂B（IA=5mol%、IV=0.83dl/g、重合触媒=Ti触媒）に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂フィルムを製造した。

[0064] <実施例 3>

使用したPET樹脂を、表1のPET樹脂C（IA=5mol%、IV=0.85dl/g、重合触媒=Ti触媒）に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂フィルムを製造した。

[0065] <実施例 4>

使用したPET樹脂を、表1のPET樹脂D（IA=0mol%、IV=0.75dl/g、重合触媒=Ge触媒）に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂フィルムを製造した。

[0066] <実施例 5>

使用したPET樹脂を、表1のPET樹脂E（IA=2mol%、IV=0.84dl/g、重合触媒=Sb触媒）に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂フィルムを製造した。

[0067] <実施例 6>

使用したPET樹脂を、表1のPET樹脂F（IA=2mol%、IV=0.81dl/g、重合触媒=Sb触媒）に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂フィルムを製造した。

[0068] <比較例 1>

使用したPET樹脂を、表1のPET樹脂G（IA=5mol%、IV=0.92dl/g、重合触媒=Ge触媒）に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂フィルムを製造した。

[0069] <比較例 2>

使用したPET樹脂を、表1のPET樹脂H（IA=0mol%、IV=0.75dl/g、重合触媒=Ge触媒）に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂フィルムを製造した。

[0070] <比較例3>

使用したPET樹脂を、表1のPET樹脂I（IA＝15mol％、IV＝0.92dl/g、重合触媒＝Ge触媒）に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂フィルムを製造した。

[0071] <比較例4>

使用したPET樹脂を、表1のPET樹脂J（IA＝0mol％、IV＝0.91dl/g、重合触媒＝Ge触媒）に変更した以外は、実施例1と同様に樹脂フィルムを製造した。

[0072] [表1]

	樹脂名	IA [mol%]	IV [dl/g]	触媒	BHET (昇華物中) [ppm]	TA (昇華物中) [ppm]	TA/BHET (昇華物中)	ダイライン 事前予測	ダイライン 発生有無	ダイライン発生 までの時間
実施例1	樹脂A	5	0.84	Ge	42	34	0.81	無	無	46h発生なし
実施例2	樹脂B	5	0.83	Ti	169	38	0.22	無	無	46h発生なし
実施例3	樹脂C	5	0.85	Ti	71	14	0.26	無	無	46h発生なし
実施例4	樹脂D	0	0.75	Ge	143	36	0.21	無	無	46h発生なし
実施例5	樹脂E	2	0.84	Sn	24	22	0.92	無	無	46h発生なし
実施例6	樹脂F	2	0.81	Sn	26	17	0.86	無	無	46h発生なし
比較例1	樹脂G	5	0.82	Ge	49	196	2.16	有	有	18h後から
比較例2	樹脂H	0	0.75	Ge	47	46	1.62	有	有	25h後から
比較例3	樹脂I	16	0.92	Ge	28	68	2.82	有	有	23h後から
比較例4	樹脂J	0	0.91	Ge	18	78	8.26	有	有	15h後から

[0073] [表2]

	樹脂名	BHET (樹脂フィルム中) [ppm]	TA (樹脂フィルム中) [ppm]	TA/BHET (樹脂フィルム中)	ダイライン 発生有無
実施例1	樹脂A	32	3	0.09	無
実施例2	樹脂B	56	1	0.02	無
実施例3	樹脂C	40	3	0.08	無
実施例4	樹脂D	61	1	0.02	無
比較例1	樹脂G	14	9	0.64	有
比較例2	樹脂H	21	7	0.33	有

[0074] 以上、本発明による樹脂フィルム製造方法によれば、表面にダイラインのない樹脂フィルムの製造が可能であった。一方で、上記比較例に示される製造方法によれば、樹脂フィルムの表面にダイラインが発生した。

[0075] なお上記した実施形態と各実施例は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種

々の変形が可能である。

産業上の利用可能性

[0076] 以上説明したように、本発明のポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法によれば、事前にダイラインの発生有無を見積もることができる。本発明は、単層の樹脂フィルムに限らず、多層樹脂フィルム、PETボトル、樹脂被覆ラミネート板等、幅広い分野の産業への適用が可能である。

符号の説明

- [0077] 10 PET樹脂
20 昇華物
30 昇華物補足部
40 窒素又は空気導入管
41 窒素又は空気
50 冷却水導入管
51 冷却水
60 ホットプレート
1 排気口

請求の範囲

- [請求項1] ダイスより加熱溶融樹脂を吐出した後、冷却固化してフィルムを成形するポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法において、
- 前記加熱溶融樹脂から発生する昇華物に含まれる遊離したテレフタル酸の総量と、遊離したビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレートの総量の比が、次式〔１〕の関係を満たすことを特徴とする、ポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法。
- $0 < \text{テレフタル酸} / \text{ビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート} < 1.02 \cdots [1]$
- [請求項2] 前記加熱溶融樹脂の重合反応の触媒として、アンチモン化合物、チタン化合物及びゲルマニウム化合物のいずれかあるいはそれらの組み合わせが用いられることを特徴とする、請求項１に記載のポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法。
- [請求項3] 前記触媒の少なくとも一部が失活処理されていることを特徴とする、請求項２に記載のポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法。
- [請求項4] ダイスより加熱溶融樹脂を吐出した後、冷却固化してフィルムを成形するポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法において、
- 前記フィルム中に残存する遊離したテレフタル酸の総量と、遊離したビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレートの総量の比が次式〔３〕の関係を満たすことを特徴とする、ポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法。
- $0 < \text{テレフタル酸} / \text{ビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート} < 0.33 \cdots [3]$
- [請求項5] 前記テレフタル酸以外のジカルボン酸成分として、イソフタル酸を０～２０％含有することを特徴とする、請求項１～４のいずれかに記載のポリエステル系熱可塑性フィルムの製造方法。
- [請求項6] フィルム中に残存する遊離したテレフタル酸の総量と、遊離したビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレートの総量の比が次式〔３〕

の関係を満たすことを特徴とする、ポリエステル系熱可塑性フィルム。
。

$0 < \text{テレフタル酸} / \text{ビス} (2\text{-ヒドロキシエチル}) \text{テレフタレート} < 0.33 \dots [3]$

[請求項7]

樹脂を加熱溶融し、前記樹脂から発生する昇華物に含まれる遊離したテレフタル酸の総量と、遊離したビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの総量の比(テレフタル酸/ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート)が、次式[1]の関係を満たすか否かを検査することを特徴とする、ポリエステル系熱可塑性フィルムの樹脂材料の検査方法。

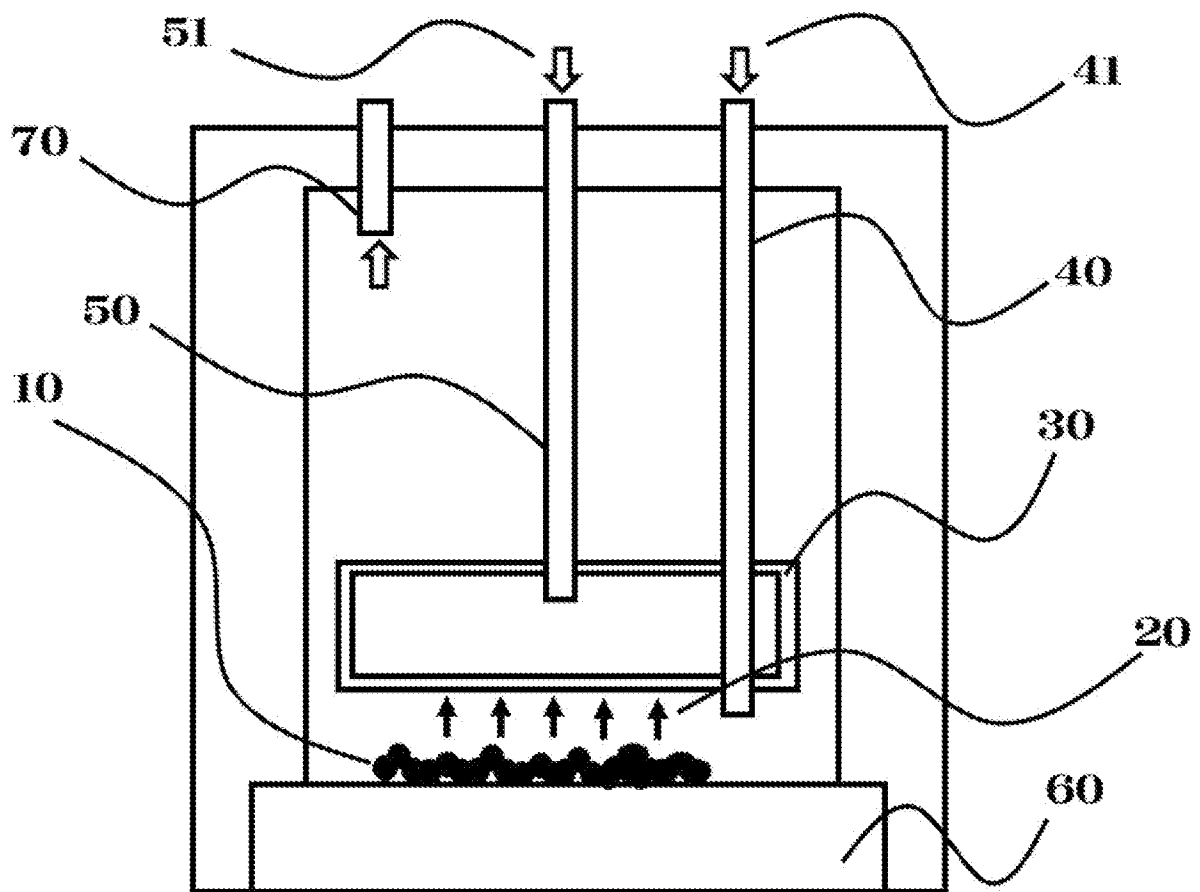
$0 < \text{テレフタル酸} / \text{ビス} (2\text{-ヒドロキシエチル}) \text{テレフタレート} < 1.02 \dots [1]$

[請求項8]

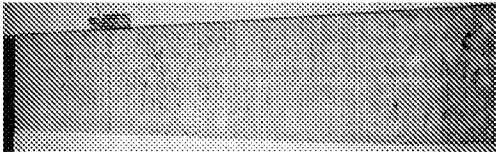
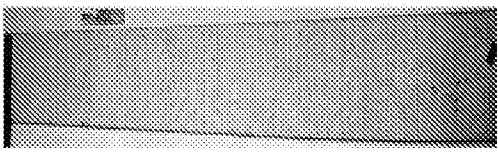
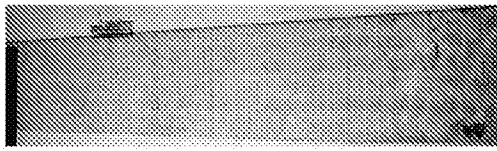
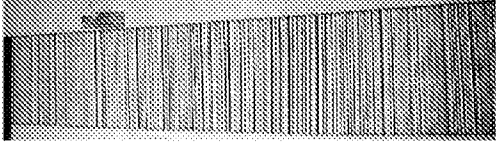
成形したポリエステル系熱可塑性樹脂フィルム中に残存する遊離したテレフタル酸の総量と、遊離したビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートの総量の比(テレフタル酸/ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート)が、次式[3]の関係を満たすか否かを検査することを特徴とする、ポリエステル系熱可塑性フィルムの検査方法。

$0 < \text{テレフタル酸} / \text{ビス} (2\text{-ヒドロキシエチル}) \text{テレフタレート} < 0.33 \dots [3]$

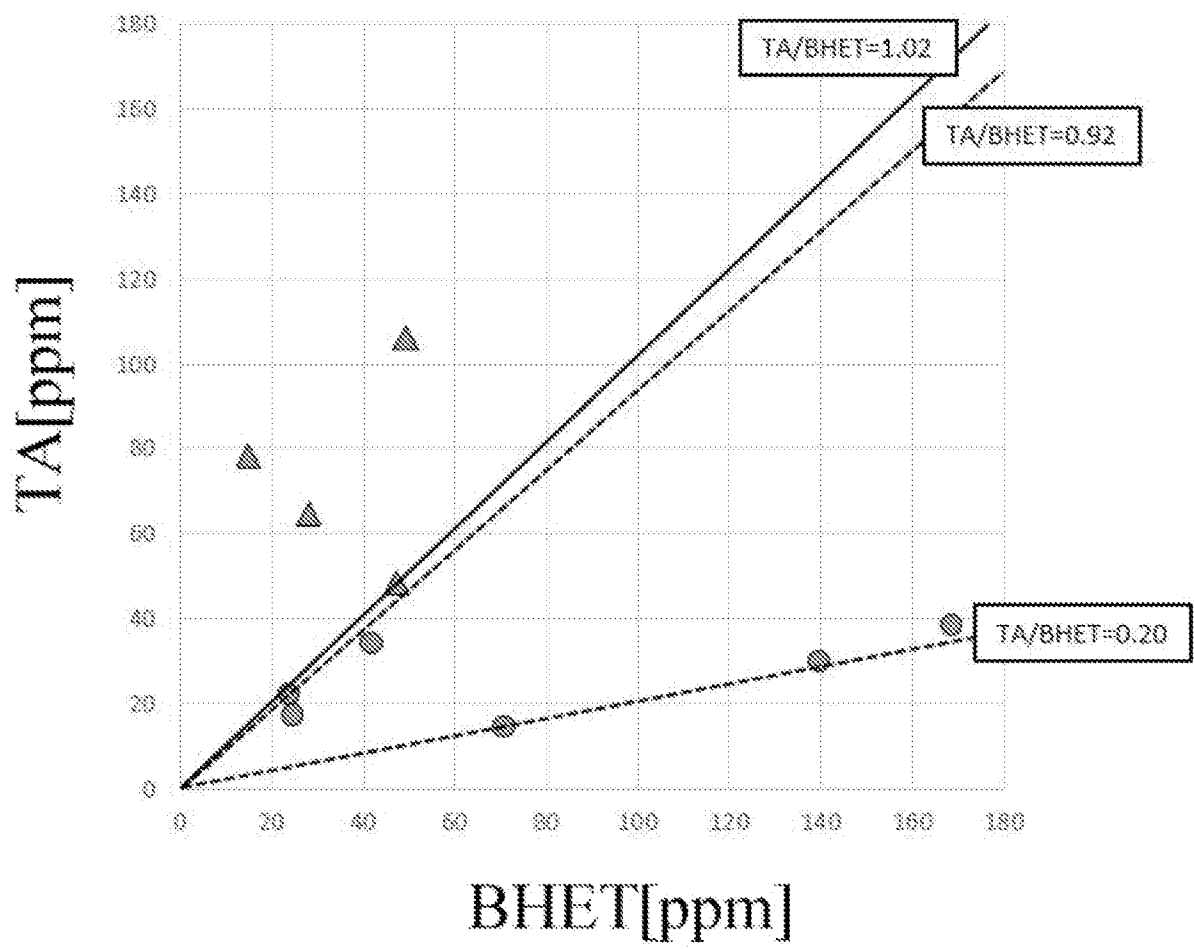
[図1]



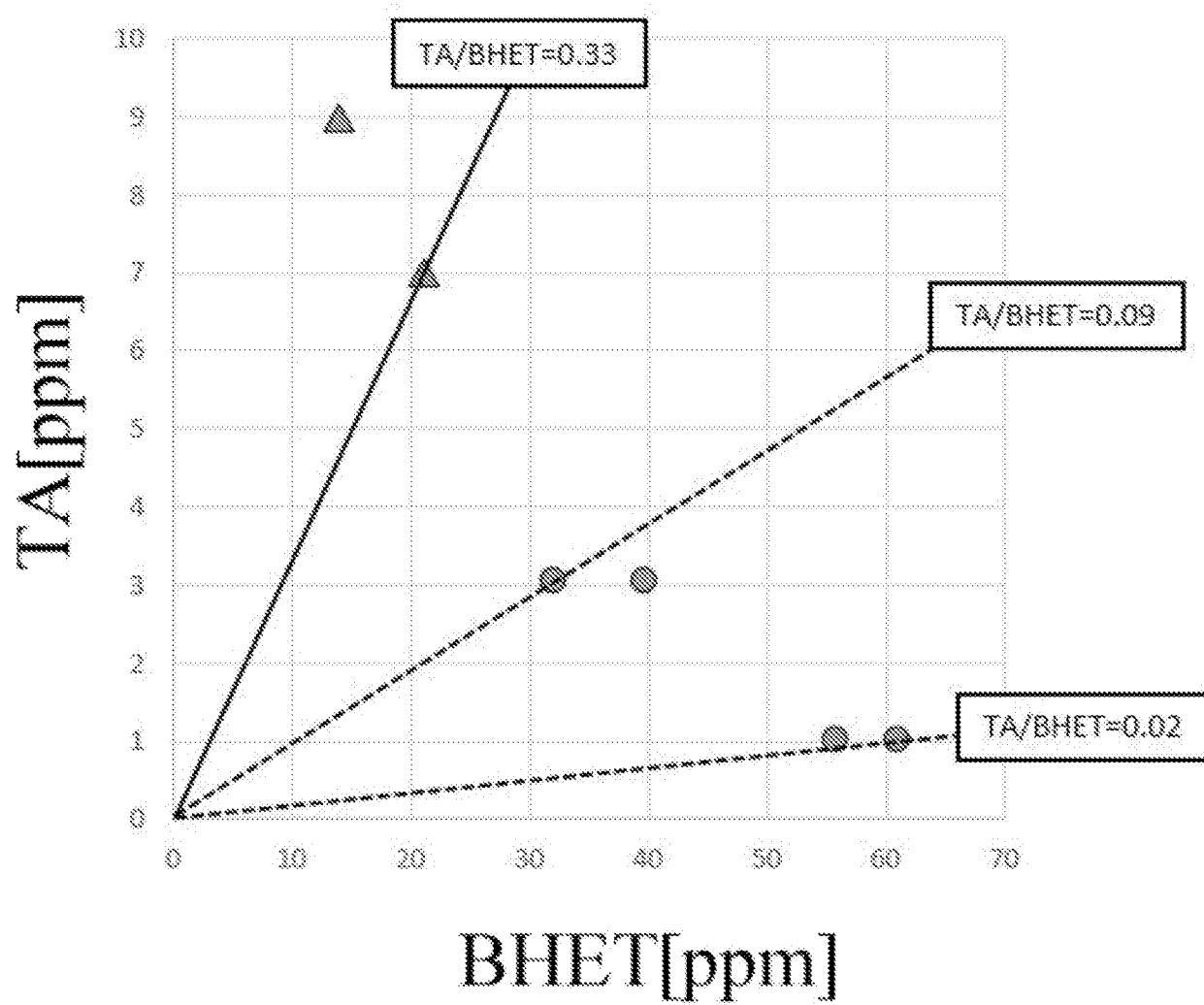
[図2]

	経時でのダイライン発生無し	経時でのダイライン発生有り
製膜開始直後		
製膜46hr後		

[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/034254

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C47/88(2006.01)i, B29C47/14(2006.01)i, B29C47/92(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)

B29C47/00-47/96, C08J5/18, C08G63/00-63/91

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CAPlus/WPIDS/WPIX(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-111872 A (Toyobo Co., Ltd.), 27 April 2006 (27.04.2006), claims; paragraphs [0068], [0089] (Family: none)	1-6
X	JP 2003-313413 A (Toyobo Co., Ltd.), 06 November 2003 (06.11.2003), claims; paragraphs [0024], [0068] (Family: none)	1-6
X	JP 2003-306536 A (Toyobo Co., Ltd.), 31 October 2003 (31.10.2003), claims; paragraph [0071] (Family: none)	1-6

☒ 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
16 October 2017 (16.10.17)

Date of mailing of the international search report
31 October 2017 (31.10.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/034254

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-207002 A (Kanebo, Ltd.), 08 August 1995 (08.08.1995), claims; paragraphs [0001], [0016] to [0025] (Family: none)	1-8
A	JP 2005-187763 A (Toyobo Co., Ltd.), 14 July 2005 (14.07.2005), entire text (Family: none)	1-6
A	WO 1997/45483 A1 (Kanebo, Ltd.), 04 December 1997 (04.12.1997), claims; page 29, line 1 to page 85 (particularly, examples 4-1 to 4-10) & EP 0905191 A1 claims; paragraphs [0143] to [0197] (particularly, examples 4-1 to 4-10) & KR 10-2000-0016311 A & CN 1220682 A & JP 2001-72747 A & JP 3243255 B2	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B29C47/88(2006.01)i, B29C47/14(2006.01)i, B29C47/92(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 (I P C))

Int.Cl. B29C47/00-47/96, C08J5/18, C08G63/00-63/91

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 1 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 7 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)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CAPlus/WPIDS/WPIX (STN)

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 2006-111872 A (東洋紡績株式会社) 2006.04.27, 特許請求の範囲, [0068], [0089] (ファミリーなし)	1-6
X	JP 2003-313413 A (東洋紡績株式会社) 2003.11.06, 特許請求の範囲, [0024], [0068] (ファミリーなし)	1-6
X	JP 2003-306536 A (東洋紡績株式会社) 2003.10.31, 特許請求の範囲, [0071] (ファミリーなし)	1-6

☑ 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

1 6 . 1 0 . 2 0 1 7

国際調査報告の発送日

3 1 . 1 0 . 2 0 1 7

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)

一宮 里枝

4 R

3 4 4 1

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

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
X	JP 7-207002 A (鐘紡株式会社) 1995. 08. 08, 特許請求の範囲, [0001], [0016]-[0025] (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2005-187763 A (東洋紡績株式会社) 2005. 07. 14, 全文 (ファミ リーなし)	1-6
A	WO 1997/45483 A1 (鐘紡株式会社) 1997. 12. 04, 請求の範囲, 第 29 頁第 1 行目-第 85 頁 (特に実施例 4-1 から 4-10) & EP 0905191 A1, claims, [0143]-[0197] (特に実施例 4-1 から 4-10) & KR 10-2000-0016311 A & CN 1220682 A & JP 2001-72747 A & JP 3243255 B2	1-6