

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,
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, 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 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))
-

(57) 要約 : 本発明の延伸フィルムは、極性基を有するシクロオレフィン系樹脂を含有する延伸フィルムであって、前記延伸フィルムの表面に、X線を0.1度の角度で照射したときの回折ピークの半値幅が、4.6~5.4度の範囲内であり、かつ、残留溶媒量が、5~500質量ppmの範囲内である。

明 細 書

発明の名称：

延伸フィルム、延伸フィルムの製造方法、偏光板及び液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、延伸フィルム、延伸フィルムの製造方法、偏光板及び液晶表示装置に関し、特に、表面が低配向で適度な透湿性を備えた接着性に優れた延伸フィルム等に関する。

背景技術

[0002] シクロオレフィン樹脂は、透明性、光学特性及び耐久性に優れていることから、当該シクロオレフィン樹脂を用いて位相差を調整した光学フィルムは、VA型液晶表示装置に好適に用いることができる。従来、シクロオレフィン樹脂を用いた光学フィルムの製造方法としては、熔融流延製膜法及び溶液流延製膜法が知られている。

[0003] VA型液晶表示装置用途（以下、「VA用」という。）の位相差フィルムの製造は、所望の位相差を発現させるため延伸する必要があるが、公知の方法でシクロオレフィン樹脂を使用してVA用の位相差を発現させるために延伸をすると、特に最表面において樹脂分子鎖が極端に高配向化し密度が上がることにより、偏光板作製の際の紫外線硬化型接着剤（以下、UV糊ともいう。）の拡散を妨げて、接着性が劣化するという問題がある。

昨今、VA用位相差フィルムとして薄膜のフィルムが求められているが、特に薄膜のフィルムの場合は、より高倍率の延伸によって位相差を発現させる必要があるため、UV糊を用いた際の接着性が大幅に劣化してしまうという問題があった。

[0004] そこで、他のフィルムとの接着性に優れた位相差フィルムとして、位相差フィルムの表面のみを選択的に加熱することで、位相差フィルム表面の樹脂分子鎖の配向を低下させて接着性向上を図る技術が開示されている（例えば、特許文献1参照。）。また、位相差フィルムの表面に良溶媒を含む塗工液

を塗工して、フィルム表面の樹脂分子鎖の配向を低下させる技術も開示されている（例えば、特許文献2参照。）。

[0005] しかしながら、前記した特許文献1及び2に開示されたフィルムを偏光子層（「偏光子フィルム」、「偏光フィルム」及び「偏光子膜」ともいう。）と貼合した際に、乾燥の観点では、偏光子層の水分が抜けるために、フィルムに適度な透湿性が必要であった。

つまり、フィルムと糊界面の接着観点では表面が低配向であることが好ましく、偏光子層との貼合した後の乾燥工程も含めた接着観点では、適度な透湿性を有することが、必要とされている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2012-159665号公報

特許文献2：特開2019-028109号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、表面が低配向で適度な透湿性を備えた接着性に優れた延伸フィルム及び延伸フィルムの製造方法を提供することである。また、当該延伸フィルムを用いた偏光板及び液晶表示装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、極性基を有するシクロオレフィン系樹脂を含有する延伸フィルムの表面に、X線を0.1度の角度で照射したときの回折ピークの半値幅を特定範囲とし、かつ、残留溶媒量を制御することにより、表面が低配向で適度な透湿性を備えた接着性に優れた延伸フィルムを提供することができることを見だし本発明に至った。

すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

- [0009] 1. 極性基を有するシクロオレフィン系樹脂を含有する延伸フィルムであって、
前記延伸フィルムの表面に、X線を0.1度の角度で照射したときの回折ピークの半値幅が、4.6～5.4度の範囲内であり、かつ、
残留溶媒量が、5～500質量ppmの範囲内である延伸フィルム。
- [0010] 2. 酸素透過率が、温度23℃、湿度0%RHの条件下、3000～5000mL/(m²・24hr・atm)の範囲内である第1項に記載の延伸フィルム。
- [0011] 3. 前記半値幅が、4.8～5.2度の範囲内である第1項又は第2項に記載の延伸フィルム。
- [0012] 4. 微粒子を含有する第1項から第3項までのいずれか一項に記載の延伸フィルム。
- [0013] 5. 第1項から第4項までのいずれか一項に記載の延伸フィルムを製造する延伸フィルムの製造方法であって、
溶液流延製膜法により前記延伸フィルムを製造する延伸フィルムの製造方法。
- [0014] 6. 前記極性基を有するシクロオレフィン系樹脂を含有するドーブを支持体上に流延してウェブを形成した後、
延伸工程における延伸倍率が、面積倍率で1.2～3.0倍の範囲内で延伸処理を施す第5項に記載の延伸フィルムの製造方法。
- [0015] 7. 前記極性基を有するシクロオレフィン系樹脂を含有するドーブを支持体上に流延してウェブを形成した後、
延伸工程の延伸開始時における残留溶媒量を、700～30000質量ppmの範囲内とする第5項又は第6項に記載の延伸フィルムの製造方法。
- [0016] 8. 第1項から第4項までのいずれか一項に記載の延伸フィルムを具備する偏光板。
- [0017] 9. 第8項に記載の偏光板を具備する液晶表示装置。

発明の効果

[0018] 本発明の上記手段により、表面が低配向で、適度な透湿性を備えた接着性に優れた延伸フィルム及び延伸フィルムの製造方法を提供することができる。また、当該延伸フィルムを用いた偏光板及び液晶表示装置を提供することができる。

本発明の効果の発現機構又は作用機構については、明確にはなっていないが、以下のように推察している。

極性基を有するシクロオレフィン系樹脂を含有する延伸フィルムの表面に、X線を0.1度の角度で照射したときの回折ピークの半値幅を、4.6～5.4度の範囲内とすることにより、表面の樹脂分子鎖が低配向となり、偏光板作製の際の紫外線硬化型接着剤での接着性に優れる。

また、延伸フィルムの残留溶媒量を、5～500質量ppmの範囲内とすることにより、表面の樹脂分子鎖の配向が揃いにくくなり、低配向となり、この点においても接着性に優れる。

さらに、前記のように延伸フィルムの表面の樹脂分子鎖を低配向とすることにより、適度な透湿性を確保することができ、その結果、接着性に優れる。

[0019] なお、本発明において、「配向」とは、樹脂中の分子鎖が一定方向に配列することをいう。例えばフィルムの膜厚に対して垂直な方向に、樹脂中の分子鎖が配列している度合いが高い状態を「高配向」という。

したがって、樹脂間の相互作用の小さい樹脂では、延伸することによって表面に高配向領域ができる。高配向領域は比較的、主鎖間隔が揃った（結晶性の高い）構造を取る。本発明では、表面を低配向とすることによって、主鎖間隔がランダムで規則性の少ない構造を取ることにより、接着性を向上させたものである。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の延伸フィルムの製造方法を模式的に示した図

[図2]本発明の偏光板の構成の一例を示した模式図

[図3]本発明の液晶表示装置の構成の一例を示した模式図

発明を実施するための形態

[0021] 本発明の延伸フィルムは、極性基を有するシクロオレフィン系樹脂を含有する延伸フィルムであって、前記延伸フィルムの表面に、X線を0.1度の角度で照射したときの回折ピークの半値幅が、4.6～5.4度の範囲内であり、かつ、残留溶媒量が、5～500質量ppmの範囲内である。

この特徴は、下記各実施形態に共通又は対応する技術的特徴である。

[0022] 本発明の実施態様としては、酸素透過率が、温度23℃、湿度0%RHの条件下、3000～5000mL/(m²・24hr・atm)の範囲内であることが、接着剤の水分を程よく放出することができ、耐久接着劣化しにくいフィルムとすることができる点で好ましい。

また、前記半値幅が、4.8～5.2度の範囲内であることが、表面が低配向でかつ適度な透湿性の両立を図ることができる点で好ましい。

さらに、本発明の延伸フィルムは、微粒子を含有することが、表面が高配向となることを阻害できる点で好ましい。

[0023] 本発明の延伸フィルムの製造方法は、溶液流延製膜法により前記延伸フィルムを製造する。これにより、残留溶媒量を調整することで、延伸条件を広範囲で制御することが可能であり、特に低温(T_g+30℃以下)領域での延伸条件を制御することができる。

[0024] また、本発明の延伸フィルムの製造方法は、前記極性基を有するシクロオレフィン系樹脂を含有するドープを支持体上に流延してウェブを形成した後、延伸工程における延伸倍率が、面積倍率で1.2～3.0倍の範囲内で延伸処理を施すことが、前記半値幅を前記範囲内とすることができ、表面が低配向でかつ適度な透湿性の両立を図ることができる点で好ましい。

さらに、前記極性基を有するシクロオレフィン系樹脂を含有するドープを支持体上に流延してウェブを形成した後、延伸工程の延伸開始時における残留溶媒量を、700～30000質量ppmの範囲内とすることも、前記半値幅を前記範囲内とすることができ、表面が低配向でかつ適度な透湿性の両立を図ることができる点で好ましい。

[0025] 本発明の延伸フィルムは、偏光板に好適に用いられる。また、当該偏光板は、液晶表示装置に好適に用いられる。

[0026] 以下、本発明とその構成要素及び本発明を実施するための形態・態様について説明をする。なお、本願において、「～」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

[0027] [本発明の延伸フィルムの概要]

本発明の延伸フィルムは、極性基を有するシクロオレフィン系樹脂を含有する延伸フィルムであって、前記延伸フィルムの表面に、X線を0.1度の角度で照射したときの回折ピークの半値幅が、4.6～5.4度の範囲内であり、かつ、残留溶媒量が、5～500質量ppmの範囲内である。

[0028] <X線回折ピーク>

本発明において、延伸フィルムの表面の配向性を評価するため、X線回折法が適切である。特に、入射X線の入射角 θ を小さくして、回折して検出されるX線の情報深さを浅くする薄膜法と呼ばれる方法が好ましい。

具体的には、入射X線の入射角 θ を0.1度程度に固定し、検出器の角度を変えつつX線の強度を測定する。

本発明においては、X線回折装置として、X線回折装置RINT-TTRII（理学電気社製）を用いた。対陰極をCuとし、50kV-300mAで動作させた。高さ制限スリットは10mm、発散スリットは2/3とし、アルミニウムフォイルを測定した際のAl(200)のピーク半値幅が0.35度となるように光学系を調整した。フィルムを固定し、 θ を0.1度に固定し 2θ を5～35度まで0.02度ステップで走査し、各ステップで1秒積算し、回折パターンを得た。バックグラウンド処理を行い、回折ピークの半値幅を求めた。

[0029] 前記回折ピークの半値幅は、4.6～5.4度の範囲内であり、好ましくは4.8～5.2度の範囲内である。

前記回折ピークの半値幅は、結晶間の距離を表し、低配向であるほど樹脂中の主鎖間隔がランダムとなるため、半値幅が広がることになる。

[0030] このような回折ピークの半値幅を前記範囲内とするための手段としては、延伸工程における延伸開始時の残留溶媒量や、延伸時の延伸倍率、延伸時における加熱温度、延伸工程後の本乾燥時における乾燥時間と乾燥時間等を制御することが挙げられる。

具体的に、前記延伸開始時の残留溶媒量は、700～30000質量ppmの範囲内とすることが好ましい。

前記延伸倍率は、面積倍率（面積比）で1.2～3.0倍の範囲内とすることが好ましい。

延伸時の加熱温度は、100～200℃の範囲内とすることが好ましい。

[0031] また、前記延伸開始時の残留溶媒量は、後述するが、延伸工程前の予備乾燥時における乾燥温度と乾燥時間によって制御することができる。

[0032] <残留溶媒量>

本発明の延伸フィルムの残留溶媒量は、5～500質量ppmの範囲内であり、好ましくは5～100質量ppmの範囲内である。

本発明において、延伸フィルムの残留溶媒量は、延伸フィルムの出荷時から3ヶ月の間のいずれかで前記範囲内に該当していればよく、下記式（Z1）で定義される。

式（Z1）：

残留溶媒量（ppm）＝（延伸フィルムの加熱処理前質量－延伸フィルムの加熱処理後質量）／（延伸フィルムの加熱処理後質量）×10⁶

なお、残留溶媒量を測定する際の加熱処理とは、115℃で1時間の加熱処理を行うことを表す。

[0033] また、延伸フィルムの残留溶媒量を前記範囲内とするための手段としては、前記した回折ピークの半値幅の制御手段と同様に、延伸工程における延伸開始時の残留溶媒量や、延伸時の延伸倍率、延伸時における加熱温度、延伸工程後の本乾燥時における乾燥時間と乾燥時間等を制御することが挙げられる。

[0034] <酸素透過率>

本発明の延伸フィルムの酸素透過率は、 $3000 \sim 5000 \text{ mL} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm})$ (1 atm とは、 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ である。)の範囲内であることが好ましく、 $4000 \sim 5000 \text{ mL} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{ hr} \cdot \text{atm})$ の範囲内であることがより好ましい。

[0035] 本発明において、酸素透過率の測定は以下のようにして算出する。

温度 23°C 、湿度 $0\% \text{ RH}$ の条件で、酸素透過率測定装置（機種名「オキシトラン」（登録商標）（「OXTRAN」2/20）、米国、モコン（MOCON）社製）を使用して、JIS K7126（1987年）に記載のB法（等圧法）に基づいて測定する。

また、2枚の試験片について測定を各々1回行い、2つの測定値の平均値を酸素透過率の値とした。

[0036] 前記酸素透過率は、延伸フィルムの表面の配向状態により制御され、延伸フィルムの前記回折ピークの半値幅及び前記残留溶媒量を前記した範囲に特定することにより、表面が低配向となり、主鎖間隔がランダムで規則性の少ない構造を取り、その結果、酸素透過率の低いフィルムとなる。

[0037] [延伸フィルムの構成]

本発明の延伸フィルムは、極性基を有するシクロオレフィン系樹脂を含有する。

[0038] (1. 1) シクロオレフィン系樹脂

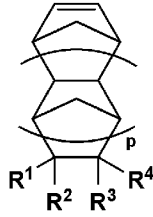
本発明に係るシクロオレフィン系樹脂は、シクロオレフィン単量体の重合体、又はシクロオレフィン単量体とそれ以外の共重合性単量体との共重合体であることが好ましい。

[0039] シクロオレフィン単量体としては、ノルボルネン骨格を有するシクロオレフィン単量体であることが好ましく、下記一般式(A-1)又は(A-2)で表される構造を有するシクロオレフィン単量体であることがより好ましい。

[0040]

[化1]

一般式(A-1)



[0041] 一般式 (A-1) 中、 $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも一つは、極性基を表し、その他は、各々独立して、水素原子又は炭素原子数 1～30 の炭化水素基を表す。 p は、0～2の整数を表す。ただし、 R^1 と R^2 が同時に水素原子を表すことはなく、 R^3 と R^4 が同時に水素原子を表すことはないものとする。

[0042] 一般式 (A-1) において $R^1 \sim R^4$ で表される炭素原子数 1～30 の炭化水素基としては、例えば炭素原子数 1～10 の炭化水素基であることが好ましく、炭素原子数 1～5 の炭化水素基であることがより好ましい。

炭素原子数 1～30 の炭化水素基は、例えばハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子又はケイ素原子を含む連結基を更に有していても良い。

そのような連結基の例には、カルボニル基、イミノ基、エーテル結合、シリルエーテル結合、チオエーテル結合等の 2 価の極性基が含まれる。

炭素原子数 1～30 の炭化水素基の例には、メチル基、エチル基、プロピル基及びブチル基等が含まれる。

[0043] 一般式 (A-1) において $R^1 \sim R^4$ で表される極性基の例には、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリアルコキシカルボニル基、アミノ基、アミド基及びシアノ基が含まれる。

中でも、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基及びアリアルコキシカルボニル基が好ましく、溶液製膜時の溶解性を確保する観点から、アルコキシカルボニル基及びアリアルコキシカルボニル基が好ましい。

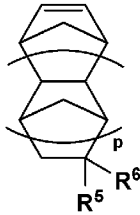
[0044] 一般式 (A-1) における p は、延伸フィルムの耐熱性を高める観点から、1又は2であることが好ましい。

p が1又は2であると、得られる重合体がかさ高くなり、ガラス転移温度

が向上しやすいためである。

[0045] [化2]

一般式(A-2)



[0046] 一般式(A-2)中、 R^5 は、水素原子、炭素数1～5の炭化水素基、又は炭素数1～5のアルキル基を有するアルキルシリル基を表す。 R^6 は、極性基を表し、具体的には、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、アミノ基、アミド基、シアノ基、又はハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子若しくはヨウ素原子)を表す。 p は、0～2の整数を表す。

[0047] 一般式(A-2)における R^5 は、炭素数1～5の炭化水素基を表すことが好ましく、炭素数1～3の炭化水素基を表すことがより好ましい。

[0048] 一般式(A-2)における R^6 は、カルボキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基及びアリアルオキシカルボニル基を表すことが好ましく、溶液製膜時の溶解性を確保する観点から、アルコキシカルボニル基及びアリアルオキシカルボニル基がより好ましい。

[0049] 一般式(A-2)における p は、延伸フィルムの耐熱性を高める観点から、1又は2を表すことが好ましい。

p が1又は2を表すと、得られる重合体がかさ高くなり、ガラス転移温度が向上しやすいためである。

[0050] 一般式(A-2)で表される構造を有するシクロオレフィン単量体は、有機溶媒への溶解性を向上させる点から好ましい。

一般的に有機化合物は対称性を崩すことによって結晶性が低下するため、有機溶媒への溶解性が向上する。

一般式(A-2)における R^5 及び R^6 は、分子の対称軸に対して片側の環

構成炭素原子のみに置換されているので、分子の対称性が低く、すなわち、一般式（A-2）で表される構造を有するシクロオレフィン単量体は溶解性が高いため、延伸フィルムを溶液流延法によって製造する場合に適している。

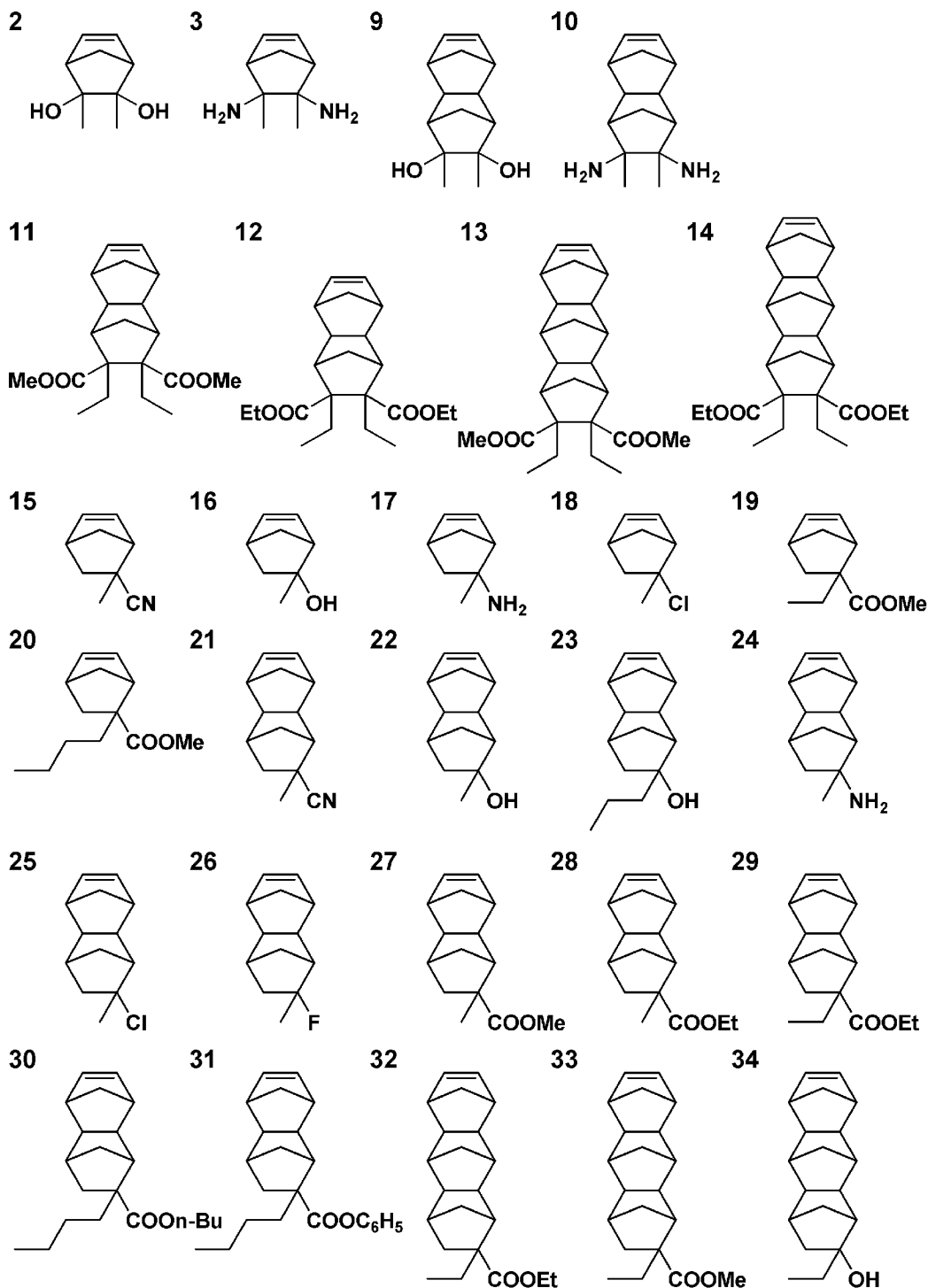
[0051] シクロオレフィン単量体の重合体における一般式（A-2）で表される構造を有するシクロオレフィン単量体の含有割合は、シクロオレフィン系樹脂を構成する全シクロオレフィン単量体の合計に対して、例えば70モル%以上、好ましくは80モル%以上、より好ましくは100モル%とし得る。

一般式（A-2）で表される構造を有するシクロオレフィン単量体を一定以上含むと、樹脂の配向性が高まるため、位相差（リターデーション）値が上昇しやすい。

[0052] 以下、一般式（A-1）で表される構造を有するシクロオレフィン単量体の具体例を例示化合物2、3、9～14に示し、一般式（A-2）で表される構造を有するシクロオレフィン単量体の具体例を例示化合物15～34に示す。

[0053]

[化3]



[0054] シクロオレフィン単量体と共重合可能な共重合性単量体の例には、シクロオレフィン単量体と開環共重合可能な共重合性単量体、及びシクロオレフィン単量体と付加共重合可能な共重合性単量体等が含まれる。

- [0055] 開環共重合可能な共重合性単量体の例には、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン及びジシクロペンタジエン等のシクロオレフィンが含まれる。
- [0056] 付加共重合可能な共重合性単量体の例には、不飽和二重結合含有化合物、ビニル系環状炭化水素単量体及び（メタ）アクリレート等が含まれる。
- [0057] 不飽和二重結合含有化合物の例には、炭素原子数2～12（好ましくは2～8）のオレフィン系化合物が含まれ、その例には、エチレン、プロピレン及びブテン等が含まれる。
- [0058] ビニル系環状炭化水素単量体の例には、4-ビニルシクロペンテン及び2-メチル-4-イソプロペニルシクロペンテン等のビニルシクロペンテン系単量体が含まれる。
- [0059] （メタ）アクリレートの例には、メチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート及びシクロヘキシル（メタ）アクリレート等の炭素原子数1～20のアルキル（メタ）アクリレートが含まれる。
- [0060] シクロオレフィン単量体と共重合性単量体との共重合体におけるシクロオレフィン単量体の含有割合は、共重合体を構成する全単量体の合計に対して、例えば20～80mol%の範囲内、好ましくは30～70mol%の範囲内とし得る。
- [0061] シクロオレフィン系樹脂は、前述のとおり、ノルボルネン骨格を有するシクロオレフィン単量体、好ましくは一般式（A-1）又は（A-2）で表される構造を有するシクロオレフィン単量体を重合又は共重合して得られる重合体であり、その例には、以下（1）～（7）の重合体が含まれる。
- [0062] （1）シクロオレフィン単量体の開環重合体
（2）シクロオレフィン単量体と、それと開環共重合可能な共重合性単量体との開環共重合体
（3）上記（1）又は（2）の開環（共）重合体の水素添加物
（4）上記（1）又は（2）の開環（共）重合体をフリーデルクラフツ反応により環化した後、水素を添加した（共）重合体

(5) シクロオレフィン単量体と、不飽和二重結合含有化合物との飽和共重合体

(6) シクロオレフィン単量体のビニル系環状炭化水素単量体との付加重合体及びその水素添加物

(7) シクロオレフィン単量体と、(メタ)アクリレートとの交互共重合体

[0063] 上記(1)～(7)の重合体は、いずれも公知の方法、例えば特開2008-107534号公報や特開2005-227606号公報に記載の方法で得ることができる。

[0064] 例えば上記(2)の開環共重合に用いられる触媒や溶媒は、例えば特開2008-107534号公報の段落0019～0024に記載のものを使用できる。

上記(3)及び(6)の水素添加物に用いられる触媒は、例えば特開2008-107534号公報の段落0025～0028に記載のものを使用できる。

上記(4)のフリーデルクラフツ反応に用いられる酸性化合物は、例えば特開2008-107534号公報の段落0029に記載のものを使用できる。

上記(5)～(7)の付加重合に用いられる触媒は、例えば特開2005-227606号公報の段落0058～0063に記載のものを使用できる。

上記(7)の交互共重合反応は、例えば特開2005-227606号公報の段落0071及び0072に記載の方法で行うことができる。

[0065] 中でも、上記(1)～(3)及び(5)の重合体が好ましく、上記(3)及び(5)の重合体がより好ましい。

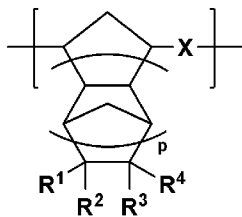
[0066] すなわち、シクロオレフィン系樹脂は、得られるシクロオレフィン系樹脂のガラス転移温度を高くし、かつ光透過率を高くすることができる点で、下記一般式(B-1)で表される構造単位と下記一般式(B-2)で表される

構造単位の少なくとも一方を含むことが好ましく、一般式(B-2)で表される構造単位のみを含むか、又は一般式(B-1)で表される構造単位と一般式(B-2)で表される構造単位の両方を含むことがより好ましい。

[0067] 一般式(B-1)で表される構造単位は、前述の一般式(A-1)で表されるシクロオレフィン単量体由来の構造単位であり、一般式(B-2)で表される構造単位は、前述の一般式(A-2)で表されるシクロオレフィン単量体由来の構造単位である。

[0068] [化4]

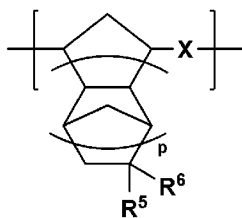
一般式(B-1)



[0069] 一般式(B-1)中、Xは、 $-CH=CH-$ 又は $-CH_2CH_2-$ を表す。
R¹~R⁴及びpは、それぞれ一般式(A-1)のR¹~R⁴及びpと同義である。

[0070] [化5]

一般式(B-2)



[0071] 一般式(B-2)中、Xは、 $-CH=CH-$ 又は $-CH_2CH_2-$ を表す。
R⁵~R⁶及びpは、それぞれ一般式(A-2)のR⁵~R⁶及びpと同義である。

[0072] 本発明に係るシクロオレフィン系樹脂は、市販品であっても良い。

シクロオレフィン系樹脂の市販品の例には、JSR(株)製のアトン(Arton)G(例えばG7810等)、アトンF、アトンR(例えば

R4500、R4900及びR5000等)、及びアトーンRXが含まれる。
。

[0073] シクロオレフィン系樹脂の固有粘度 $[\eta]$ in hは、30℃の測定において、0.2~5 cm³/gの範囲内であることが好ましく、0.3~3 cm³/gの範囲内であることがより好ましく、0.4~1.5 cm³/gの範囲内であることが更に好ましい。

[0074] シクロオレフィン系樹脂の数平均分子量(Mn)は、8000~100000の範囲内

であることが好ましく、10000~80000の範囲内であることがより好ましく、12000~50000の範囲内であることが更に好ましい。

[0075] シクロオレフィン系樹脂の重量平均分子量(Mw)は、20000~300000の範囲内であることが好ましく、30000~250000の範囲内であることがより好ましく、40000~200000の範囲内であることが更に好ましい。

[0076] シクロオレフィン系樹脂の数平均分子量や重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)にてポリスチレン換算にて測定することができる。

[0077] (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)

溶媒: メチレンクロライド

カラム: Shodex K806、K805、K803G (昭和電工(株)製を3本接続して使用した)

カラム温度: 25℃

試料濃度: 0.1質量%

検出器: RI Model 504 (GLサイエンス社製)

ポンプ: L6000 (日立製作所(株)製)

流量: 1.0 ml/min

校正曲線: 標準ポリスチレンSTK standard ポリスチレン(東ソー(株)製) Mw=500~2800000の範囲内の13サンプル

による校正曲線を使用した。13サンプルは、ほぼ等間隔に用いることが好ましい。

[0078] 固有粘度 $[\eta]$ in h、数平均分子量及び重量平均分子量が上記範囲にあると、シクロオレフィン系樹脂の耐熱性、耐水性、耐薬品性、機械的特性、及びフィルムとしての成形加工性が良好となる。

[0079] シクロオレフィン系樹脂のガラス転移温度(T_g)は、通常、110℃以上であり、110～350℃の範囲内であることが好ましく、120～250℃の範囲内であることがより好ましく、120～220℃の範囲内であることが更に好ましい。

[0080] ガラス転移温度(T_g)が110℃以上であると、高温条件下での変形を抑制しやすい。

一方、ガラス転移温度(T_g)が350℃以下であると、成形加工が容易となり、成形加工時の熱による樹脂の劣化も抑制しやすい。

[0081] シクロオレフィン系樹脂の含有量は、フィルムに対して70質量%以上であることが好ましく、80質量%以上であることがより好ましい。

[0082] (1.2) その他の添加剤

本発明の延伸フィルムは、その他の添加剤として上記シクロオレフィン系樹脂の他に以下のものを含有していてもよい。

[0083] (1.2.1) 可塑剤

本発明の延伸フィルムは、例えば偏光板保護フィルム等に加工性を付与する目的で少なくとも1種の可塑剤を含むことが好ましい。

可塑剤は単独で又は2種以上混合して用いることが好ましい。

[0084] 可塑剤の中でも、糖エステル、ポリエステル、及びスチレン系化合物からなる群から選択される少なくとも1種の可塑剤を含むことが、透湿性の効果的な制御及びセルロースエステル等の基材樹脂との相溶性を高度に両立できる観点から好ましい。

[0085] 当該可塑剤は、分子量が15000以下、さらには10000以下であることが、耐湿熱性の改善とセルロースエステル等の基材樹脂との相溶性を両

立する観点から好ましい。

[0086] 当該分子量が10000以下である化合物が重合体である場合は、重量平均分子量(Mw)が10000以下であることが好ましい。

好ましい重量平均分子量(Mw)の範囲は100~10000の範囲内であり、更に好ましくは、400~8000の範囲内である。

[0087] 特に本発明の効果を得るためには、当該分子量が1500以下の化合物を、基材樹脂100質量部に対して6~40質量部の範囲内で含有することが好ましく、10~20質量部の範囲内で含有させることがより好ましい。

上記範囲内で含有させることにより、透湿性の効果的な制御と基材樹脂との相溶性を両立することができ、好ましい。

[0088] 〈糖エステル〉

本発明の延伸フィルムには、加水分解防止を目的として、糖エステル化合物を含有させてもよい。

具体的には、糖エステル化合物として、ピラノース構造又はフラノース構造の少なくとも1種を1個以上12個以下有し、その構造のOH基の全て若しくは一部をエステル化した糖エステルを使用することができる。

[0089] 〈ポリエステル〉

本発明の延伸フィルムには、ポリエステルを含有させることもできる。

[0090] ポリエステルは特に限定されないが、例えばジカルボン酸、又はこれらのエステル形成性誘導体とグリコールとの縮合反応により得ることができる末端がヒドロキシ基となる重合体(ポリエステルポリオール)、又は当該ポリエステルポリオールの末端のヒドロキシ基がモノカルボン酸で封止された重合体(末端封止ポリエステル)を用いることができる。

ここでいうエステル形成性誘導体とは、ジカルボン酸のエステル化物、ジカルボン酸クロライド、ジカルボン酸の無水物のことである。

[0091] 〈スチレン系化合物〉

本発明の延伸フィルムには、上記糖エステル、ポリエステルに加えて又はこれに代えて、延伸フィルムの耐水性改善を目的として、スチレン系化合物

を用いることもできる。

[0092] スチレン系化合物は、スチレン系モノマーの単独重合体であってもよいし、スチレン系モノマーとそれ以外の共重合モノマーとの共重合体であってもよい。

スチレン系化合物におけるスチレン系モノマー由来の構成単位の含有割合は、分子構造が一定以上の嵩高さを有するためには、好ましくは30~100モル%の範囲内、より好ましくは50~100モル%の範囲内でありうる。

[0093] スチレン系モノマーの例には、スチレン； α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン等のアルキル置換スチレン類；4-クロロスチレン、4-ブロモスチレン等のハロゲン置換スチレン類；*p*-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-*p*-ヒドロキシスチレン、2-メチル-4-ヒドロキシスチレン、3,4-ジヒドロキシスチレン等のヒドロキシスチレン類；ビニルベンジルアルコール類；*p*-メトキシスチレン、*p*-*t e r t*-ブトキシスチレン、*m*-*t e r t*-ブトキシスチレン等のアルコキシ置換スチレン類；3-ビニル安息香酸、4-ビニル安息香酸等のビニル安息香酸類；4-ビニルベンジルアセテート；4-アセトキシスチレン；2-ブチルアミドスチレン、4-メチルアミドスチレン、*p*-スルホンアミドスチレン等のアミドスチレン類；3-アミノスチレン、4-アミノスチレン、2-イソプロペニルアニリン、ビニルベンジルジメチルアミン等のアミノスチレン類；3-ニトロスチレン、4-ニトロスチレン等のニトロスチレン類；3-シアノスチレン、4-シアノスチレン等のシアノスチレン類；ビニルフェニルアセトニトリル；フェニルスチレン等のアリールスチレン類、インデン類等が含まれる。

スチレン系モノマーは、一種類であっても、二種類以上を組み合わせてもよい。

[0094] (1. 2. 2) 任意成分

本発明の延伸フィルムは、酸化防止剤、着色剤、紫外線吸収剤、マット剤

、アクリル粒子、水素結合性溶媒及びイオン性界面活性剤等の他の任意成分を含みうる。特に、マット剤（微粒子）を含むことが好ましい。

これらの成分は、基材樹脂100質量部に対して0.01～20質量部の範囲内で添加することができる。

[0095] 〈酸化防止剤〉

本発明の延伸フィルムは、酸化防止剤としては、通常知られているものを使用することができる。

特に、ラクトン系、イオウ系、フェノール系、二重結合系、ヒンダードアミン系、リン系の各化合物を好ましく用いることができる。

[0096] これらの酸化防止剤等は、延伸フィルムの主原料である樹脂に対して0.05～20質量%の範囲内、好ましくは0.1～1質量%の範囲内で添加される。

これらの酸化防止剤等は、1種のみを用いるよりも数種の異なった系の化合物を併用することで相乗効果を得ることができる。

例えばラクトン系、リン系、フェノール系及び二重結合系化合物の併用は好ましい。

[0097] 〈着色剤〉

本発明の延伸フィルムは、本発明の効果を損なわない範囲内で、色味調整のために、着色剤を含むことが好ましい。

[0098] 着色剤というのは染料や顔料を意味し、本発明では、液晶画面の色調を青色調にする効果又はイエローインデックスの調整、ヘイズの低減を有するものを指す。

[0099] 着色剤としては各種の染料、顔料が使用可能だが、アントラキノン染料、アゾ染料、フタロシアニン顔料等が有効である。

[0100] 〈紫外線吸収剤〉

本発明の延伸フィルムは、偏光板の視認側やバックライト側に用いられることもできることから、紫外線吸収機能を付与することを目的として、紫外線吸収剤を含有してもよい。

[0101] 紫外線吸収剤としては、特に限定されないが、例えばベンゾトリアゾール系、2-ヒドロキシベンゾフェノン系又はサリチル酸フェニルエステル系等の紫外線吸収剤が挙げられる。

例えば2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール等のトリアゾール類、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン及び2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン類を例示することができる。

上記紫外線吸収剤は、1種単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0102] 紫外線吸収剤の使用量は、紫外線吸収剤の種類、使用条件等により様ではないが、一般には、基材樹脂に対して、0.05~10質量%の範囲内、好ましくは0.1~5質量%の範囲内で添加される。

[0103] 〈マット剤〉

本発明に係る延伸フィルムには、フィルムの製膜時に、フィルム表面に凹凸を付与し、すべり性を確保し、安定な巻取り形状を達成するためにマット剤を含有することが好ましい。

また、作製されたフィルムがハンドリングされる際に、傷が付いたり、搬送性が悪化することを防止するためにも、当該マット剤は機能することができる。

[0104] マット剤としては、無機化合物の微粒子や樹脂の微粒子が挙げられる。

無機化合物の微粒子の例として、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム、タルク、クレイ、焼成カオリン、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム及びリン酸カルシウム等を挙げるることができる。微粒子はケイ素を含むものが、濁度が低くなる点で好ましく、

特に二酸化ケイ素が好ましい。

[0105] 微粒子の一次粒子の平均粒径は、5～400 nmの範囲内が好ましく、さらに好ましいのは10～300 nmの範囲内である。これらは主に粒径0.05～0.3 μmの範囲内の二次凝集体として含有されていてもよく、平均粒径80～400 nmの範囲内の粒子であれば凝集せずに一次粒子として含まれていることも好ましい。

フィルム中のこれらの微粒子の含有量は、0.01～1質量%の範囲内であることが好ましく、特に0.05～0.5質量%の範囲内であることが好ましい。

また、共流延法による多層構成の場合は、表面にこの添加量の微粒子を含有することが好ましい。

[0106] 二酸化ケイ素の微粒子は、例えば、アエロジルR972、R972V、R974、R812、200、200V、300、R202、OX50、TT600（以上日本アエロジル株式会社製）の商品名で市販されており、使用することができる。

酸化ジルコニウムの微粒子は、例えば、アエロジルR976及びR811（以上日本アエロジル株式会社製）の商品名で市販されており、使用することができる。

[0107] 樹脂の微粒子の例として、シリコーン樹脂、フッ素樹脂及びアクリル樹脂を挙げることができる。シリコーン樹脂が好ましく、特に三次元の網状構造を有するものが好ましく、例えば、トスパール103、同105、同108、同120、同145、同3120及び同240（以上東芝シリコーン株式会社製）の商品名で市販されており、使用することができる。

これらの中でもアエロジル200V、アエロジルR972V、アエロジルR812が、基材フィルムのヘイズを低く保ちながら、摩擦係数を下げる効果が大きいため特に好ましく用いられる。

[0108] [延伸フィルムの製造方法]

本発明の延伸フィルムは、溶液流延製膜法により製造する。

具体的に、本発明の延伸フィルムの製造方法は、（１）前記極性基を有するシクロオレフィン系樹脂を含有するドープを調製する工程（ドープ調製工程）と、（２）前記ドープを支持体上に流延してウェブ（流延膜ともいう。）を形成する工程（流延工程）と、（３）支持体上でウェブから溶媒を蒸発させる工程（溶媒蒸発工程）、（４）ウェブを支持体から剥離する工程（剥離工程）、（５）得られたフィルム（以下、「原反フィルム」ともいう。）を乾燥させる工程（第１乾燥工程）、（６）フィルムを延伸する工程（延伸工程）、（７）延伸後のフィルムをさらに乾燥させる工程（第２乾燥工程）、（８）得られた延伸フィルムを巻き取る工程（巻取り工程）によって製造されることが好ましい。

[0109] 特に、６）延伸工程では、延伸倍率を面積倍率で１．２～３．０倍の範囲内で延伸処理を施すことが、得られる延伸フィルムの前記回折ピークの半値幅及び残留溶媒量を本発明の範囲内とすることができ、表面が低配向でかつ適度な透湿性の両立を図ることができる点で好ましい。

本発明でいう、延伸倍率とは、延伸前の原反フィルムの面積に対して、延伸後のフィルムの面積の比率（％）をいう。すなわち、原反フィルムの縦（長手）方向及び横（幅手）方向の延伸による合計延伸率が、面積倍率で１．２～３．０倍の範囲内で延伸処理を行う。

また、６）延伸工程では、延伸開始時における原反フィルムの残留溶媒量を、７００～３００００質量ppmの範囲内とすることも、得られる延伸フィルムの前記回折ピークの半値幅及び残留溶媒量を本発明の範囲内とすることができる点で好ましい。

[0110] 以上の工程について、図を参照して説明する。

図１は、本発明に好ましい溶液流延製膜法のドープ調製工程、流延工程、乾燥工程及び巻取り工程の一例を模式的に示した図である。

分散機によって溶媒とマト剤を分散させた微粒子分散液は仕込み釜６１から濾過器６４を通過しストック釜６２にストックされる。一方、主ドープであるシクロオレフィン系樹脂は溶媒とともに溶解釜１にて溶解され、適宜

ストック釜62に保管されているマット剤が添加されて混合され主ドープを形成する。得られた主ドープは、濾過器3、ストック釜4から濾過器6によって濾過され、合流管20によって添加剤が添加されて、混合機21で混合されて加圧ダイ22に液送される。

[0111] 一方、添加剤（例えば紫外線吸収剤など）は、溶媒に溶解され、添加剤仕込み釜10から濾過器12を通過してストック釜13にストックされる。その後、濾過器15を通して導管16を経由して合流管20、混合機21によって主ドープと混合される。

[0112] 加圧ダイ22に液送された主ドープは、金属ベルト状の支持体31上に流延されてウェブ32を形成し、所定の乾燥後剥離位置33で剥離され原反フィルムを得る。剥離されたウェブ32は、第1乾燥装置34にて多数の搬送ローラーに通しながら、所定の残留溶媒量になるまで乾燥された後、延伸装置35によって、長手方向又は幅手方向に所定の延伸倍率となるように延伸するとともに所定の残留溶媒量となるように加熱される。延伸後、第2乾燥装置36によって所定の残留溶媒量になるまで、搬送ローラー37に通しながら乾燥し、巻取り装置38によって、ロール状に巻取られる。

以下、各工程について説明する。

[0113] (1) ドープ調製工程

前記シクロオレフィン系樹脂に対する良溶媒を主とする有機溶媒に、溶解釜中で当該シクロオレフィン系樹脂、場合によって、位相差上昇剤、マット剤（微粒子）又はその他の化合物を攪拌しながら溶解しドープを調製する工程、又は当該シクロオレフィン系樹脂溶液に、位相差上昇剤、マット剤又はその他の化合物溶液を混合して主溶解液であるドープを調製する工程である。

[0114] 本発明に係る延伸フィルムを溶液流延製膜法で製造する場合、ドープを形成するのに有用な有機溶媒は、シクロオレフィン系樹脂、及びその他の化合物を同時に溶解するものであれば制限なく用いることができる。

[0115] 用いられる有機溶媒としては、例えば、クロロホルム、ジクロロメタンな

どの塩素系溶媒；トルエン、キシレン、ベンゼン、及びこれらの混合溶媒などの芳香族系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、2-ブタノールなどのアルコール系溶媒；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、酢酸エチル、ジエチルエーテル；などが挙げられる。これら溶媒は1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0116] 本発明に用いられる有機溶媒は、良溶媒と貧溶媒の混合溶媒であることが好ましく、当該良溶媒は、例えば、塩素系有機溶媒としては、ジクロロメタン、非塩素系有機溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*s*o*-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール等が挙げられ、中でもジクロロメタンであることが好ましい。当該良溶媒は、溶媒全体量に対して55質量%以上を用いることが好ましく、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上用いることである。

[0117] 貧溶媒はアルコール系溶媒であることが好ましく、当該アルコール系溶媒が、メタノール、エタノール及びブタノールから選択されることが、剥離性を改善し、高速度流延を可能にする観点から好ましい。中でもメタノール又はエタノールを用いることが好ましい。ドープ中のアルコールの比率が高くなるとウェブがゲル化し、金属支持体からの剥離が容易になり、また、アル

コールの割合が少ないときは非塩素系有機溶媒系でのシクロオレフィン系樹脂及びその他の化合物の溶解を促進する役割もある。本発明に係る延伸フィルムの製膜においては、得られる延伸フィルムの平面性を高める点から、アルコール濃度が0.5～15.0質量%の範囲内にあるドープを用いて製膜することが好ましい。

[0118] シクロオレフィン系樹脂、その他の化合物の溶解には、常圧で行う方法、主溶媒の沸点以下で行う方法、主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法、特開平9-95544号公報、特開平9-95557号公報、又は特開平9-95538号公報に記載の如き冷却溶解法で行う方法、特開平11-21379号公報に記載されている高圧で行う方法等種々の溶解方法を用いることができるが、特に主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法が好ましい。

[0119] ドープ中のシクロオレフィン系樹脂の濃度は、10～40質量%の範囲であることが好ましい。溶解中又は後のドープに化合物を加えて溶解及び分散した後、濾材で濾過し、脱泡して送液ポンプで次工程に送る。

ドープの濾過については、好ましくはリーフディスクフィルターを具備する主な濾過器3で、ドープを例えば90%捕集粒子径が微粒子の平均粒径の10～100倍の濾材で濾過することが好ましい。

[0120] 本発明において、濾過に使用する濾材は、絶対濾過精度が小さい方が好ましいが、絶対濾過精度が小さすぎると、濾過材の目詰まりが発生しやすく、濾材の交換を頻繁に行わなければならない、生産性を低下させるという問題点がある。

このため、本発明において、シクロオレフィン系樹脂ドープに使用する濾材は、絶対濾過精度0.008mm以下のものが好ましく、0.001～0.008mmの範囲が、より好ましく、0.003～0.006mmの範囲の濾材がさらに好ましい。

[0121] 濾材の材質には、特に制限はなく、通常 of 濾材を使用することができるが、ポリプロピレン、テフロン（登録商標）等のプラスチック繊維製の濾材やステンレス繊維等の金属製の濾材が繊維の脱落等がなく好ましい。

[0122] 本発明において、濾過の際のドープの流量が、 $10 \sim 80 \text{ kg} / (\text{h} \cdot \text{m}^2)$ ）、好ましくは $20 \sim 60 \text{ kg} / (\text{h} \cdot \text{m}^2)$ であることが好ましい。ここで、濾過の際のドープの流量が、 $10 \text{ kg} / (\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 以上であれば、効率的な生産性となり、濾過の際のドープの流量が、 $80 \text{ kg} / (\text{h} \cdot \text{m}^2)$ 以内であれば、濾材にかかる圧力が適正となり、濾材を破損させることがなく、好ましい。

[0123] 濾圧は、 3500 kPa 以下であることが好ましく、 3000 kPa 以下が、より好ましく、 2500 kPa 以下であることがさらに好ましい。なお、濾圧は、濾過流量と濾過面積を適宜選択することで、コントロールできる。

多くの場合、主ドープには返材が $10 \sim 50$ 質量%程度含まれることがある。

[0124] 返材とは、例えばシクロオレフィン樹脂フィルムを細かく粉砕した物で、シクロオレフィン樹脂フィルムを製膜するときが発生する、フィルムの両サイド部分を切り落とした物や、擦り傷などでフィルムの規定値を越えたシクロオレフィン樹脂フィルム原反が使用される。

[0125] また、ドープ調製に用いられる樹脂の原料としては、あらかじめシクロオレフィン系樹脂及びその他の化合物などをペレット化したものも、好ましく用いることができる。

[0126] (2) 流延工程

(2-1) ドープの流延

ドープを、送液ポンプ（例えば、加圧型定量ギヤポンプ）を通して加圧ダイ22に送液し、無限に移送する無端の金属支持体31、例えば、ステンレスベルト、又は回転する金属ドラム等の金属支持体上の流延位置に、加圧ダイスリットからドープを流延する工程である。

[0127] 流延（キャスト）工程における金属支持体は、表面を鏡面仕上げしたものが好ましく、金属支持体としては、ステンレススティールベルト若しくは鋳物で表面をメッキ仕上げしたドラムが好ましく用いられる。キャストの幅は

1～4 mの範囲、好ましくは1.3～3 mの範囲、さらに好ましくは1.5～2.8 mの範囲とすることができる。

[0128] 流延工程の金属支持体の表面温度は -50°C ～溶剤が沸騰して発泡しない温度以下、さらに好ましくは $-30\sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲に設定される。温度が高い方がウェブ（流延用支持体上にドープを流延し、形成されたドープ膜をウェブという。）の乾燥速度が速くできるので好ましいが、余り高すぎるとウェブが発泡したり、平面性が劣化する場合がある。

好ましい支持体温度としては $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ で適宜決定され、 $5\sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲がさらに好ましい。又は、冷却することによってウェブをゲル化させて残留溶媒を多く含んだ状態でドラムから剥離することも好ましい方法である。

[0129] 金属支持体の温度を制御する方法は特に制限されないが、温風又は冷風を吹きかける方法や、温水を金属支持体の裏側に接触させる方法がある。温水を用いる方が熱の伝達が効率的に行われるため、金属支持体の温度が一定になるまでの時間が短く好ましい。

温風を用いる場合は溶媒の蒸発潜熱によるウェブの温度低下を考慮して、溶媒の沸点以上の温風を使用しつつ、発泡も防ぎながら目的の温度よりも高い温度の風を使う場合がある。特に、流延から剥離するまでの間で支持体の温度及び乾燥風の温度を変更し、効率的に乾燥を行うことが好ましい。

[0130] ダイは、ダイの口金部分のスリット形状を調整でき、膜厚を均一にしやすい加圧ダイが好ましい。加圧ダイには、コートハンガーダイやTダイ等があり、いずれも好ましく用いられる。金属支持体の表面は鏡面となっている。製膜速度を上げるために加圧ダイを金属支持体上に2基以上設け、ドープ量を分割して積層してもよい。

[0131] (2-2) 溶媒蒸発工程

ウェブを流延用支持体上で加熱し、溶媒を蒸発させる工程であり、後述する剥離時の残留溶媒量を制御する工程である。

[0132] 溶媒を蒸発させるには、ウェブ側から風を吹かせる方法又は支持体の裏面

から液体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏から伝熱する方法等があるが、裏面液体伝熱方法が、乾燥効率が良く好ましい。また、それらを組み合わせる方法も好ましく用いられる。流延後の支持体上のウェブを30～100℃の雰囲気下、支持体上で乾燥させることが好ましい。30～100℃の雰囲気下に維持するには、この温度の温風をウェブ上面に当てるか赤外線等の手段により加熱することが好ましい。

[0133] 面品質、透湿性、剥離性の観点から、30～180秒以内で当該ウェブを支持体から剥離することが好ましい。

[0134] (2-3) 剥離工程

金属支持体上で溶媒が蒸発したウェブを、剥離位置で剥離する工程である。剥離されたウェブは原反フィルムとして次工程に送られる。

金属支持体上の剥離位置における温度は好ましくは10～40℃の範囲であり、さらに好ましくは11～30℃の範囲である。

[0135] 本発明では、前記溶媒蒸発工程でウェブ中の溶媒を蒸発するが、剥離する時点での金属支持体上でのウェブの残留溶媒量は、15～100質量%の範囲内とすることが好ましい。残留溶媒量の制御は、前記溶媒蒸発工程における乾燥温度及び乾燥時間で行うことが好ましい。

残留溶媒量が多い状態で剥離すると、ウェブが柔らか過ぎて、剥離時平面性が損なわれやすく、剥離張力によるシワや縦スジが発生しやすいため、これらの点を考慮して、剥離時の残留溶媒量が決められる。

[0136] ウェブ又は原反フィルムの残留溶媒量は下記式(Z2)で定義される。

式(Z2)：残留溶媒量(%) = (ウェブ又は原反フィルムの加熱処理前質量 - ウェブ又は原反フィルムの加熱処理後質量) / (ウェブ又は原反フィルムの加熱処理後質量) × 100

なお、残留溶媒量を測定する際の加熱処理とは、115℃で1時間の加熱処理を行うことを表す。

[0137] 金属支持体からウェブを剥離して原反フィルムとする際の剥離張力は、通常、196～245 N/mの範囲内であるが、剥離の際に皺が入りやすい場

合、 190 N/m 以下の張力で剥離することが好ましい。

[0138] 本発明においては、当該金属支持体上の剥離位置における温度を $-50\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲内とするのが好ましく、 $10\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲内がより好ましく、 $15\sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲内とするのが最も好ましい。

[0139] (3) 乾燥及び延伸工程

乾燥工程は予備乾燥工程（第1乾燥工程）、本乾燥工程（第2乾燥工程）に分けて行うこともできる。

[0140] (3-1) 予備乾燥工程（第1乾燥工程）

金属支持体からウェブ剥離して得られた原反フィルムは第1乾燥装置34にて予備乾燥させる。原反フィルムの予備乾燥は、原反フィルムを、上下に配置した多数のローラーにより搬送しながら乾燥させてもよいし、テント乾燥機のように原反フィルムの両端部をクリップで固定して搬送しながら乾燥させてもよい。

[0141] 乾燥させる手段は特に制限なく、一般的に熱風、赤外線、加熱ローラー、マイクロ波等で行うことができるが、簡便さの点で、熱風で行うことが好ましい。

[0142] ウェブの予備乾燥工程における乾燥温度は好ましくは、原反フィルムのガラス転移温度を T_g としたときに、 $(T_g - 5)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下であって、 $(T_g + 30)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で $1\sim 30$ 分の範囲内の熱処理を行うことが効果的である。具体的に、乾燥温度は $40\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲内、さらに好ましくは $80\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ の範囲内で乾燥が行われる。

[0143] 本発明では、この乾燥工程にて後述する原反フィルム中の延伸時の残留溶媒量を調整することが好ましいが、当該残留溶媒量は延伸工程の初期に行ってもよい。前記残留溶媒量の制御は、前記予備乾燥工程における乾燥温度及び乾燥時間で行うことが好ましい。

[0144] (3-2) 延伸工程

予備乾燥工程後の原反フィルムは、延伸装置35にて、後述する特定の残留溶媒量下で特定の延伸倍率でかつ特定の加熱温度下で延伸処理を行う。

[0145] (残留溶媒量)

具体的には、原反フィルムを延伸する工程において、延伸開始時の原反フィルム中の残留溶媒量は、700～30000質量ppmの範囲内であることが好ましく、2000～20000質量ppmの範囲内であることがより好ましい。このような残留溶媒量とすることで、延伸後の本発明の延伸フィルムの表面に、X線を0.1度の角度で照射したときの回折ピークの半値幅を前記した特定範囲内とし、かつ、延伸フィルムの残留溶媒量を制御することができ、表面が低配向で適度な透湿性を備えた接着性に優れた延伸フィルムを得ることができる。

なお、複数回、延伸する場合には、その中の少なくとも一回でも、原反フィルム中の残留溶媒量が前記範囲内に入ることが好ましい。

ここで、延伸開始時における前記原反フィルム中の残留溶媒量は、下記式(Z3)で定義される。

式(Z3)：

$$\text{残留溶媒量 (ppm)} = (\text{原反フィルムの加熱処理前質量} - \text{原反フィルムの加熱処理後質量}) / (\text{原反フィルムの加熱処理後質量}) \times 10^6$$

なお、残留溶媒量を測定する際の加熱処理とは、115℃で1時間の加熱処理を行うことを表す。

[0146] 本発明に係る原反フィルムは、長手方向(MD方向、流延方向ともいう。)及び/又は幅手方向(TD方向ともいう。)に延伸することが好ましく、少なくとも延伸装置によって、幅手方向に延伸して製造することが好ましい。

[0147] 延伸操作は多段階に分割して実施してもよい。また、二軸延伸を行う場合には同時二軸延伸を行ってもよいし、段階的に実施してもよい。この場合、段階的とは、例えば、延伸方向の異なる延伸を順次行うことも可能であるし、同一方向の延伸を多段階に分割し、かつ異なる方向の延伸をそのいずれかの段階に加えることも可能である。

[0148] すなわち、例えば、次のような延伸ステップも可能である：

- ・ 長手方向に延伸→幅手方向に延伸→長手方向に延伸→長手方向に延伸
 - ・ 幅手方向に延伸→幅手方向に延伸→長手方向に延伸→長手方向に延伸
- また、同時二軸延伸には、一方向に延伸し、もう一方を、張力を緩和して収縮させる場合も含まれる。

[0149] (延伸温度)

また、延伸後の膜厚が所望の範囲になるように、長手方向及び／又は幅手方向に、好ましくは幅手方向に、原反フィルムのガラス転移温度を T_g としたときに、 $(T_g - 30) \sim (T_g + 50)$ °C の温度範囲で延伸することが好ましい。上記温度範囲で延伸することにより、得られる本発明の延伸フィルムの前記回折ピークの半値幅や前記残留溶媒量が前記した範囲に制御でき、表面が低配向で、接着性に優れた延伸フィルムが得られる。また、位相差の調整がしやすく、また延伸応力を低下できるのでヘイズが低くなる。また、破断の発生を抑制し、平面性、フィルム自身の着色性に優れた延伸フィルムが得られる。延伸温度は、 $(T_g - 40) \sim (T_g + 40)$ °C の範囲で行うことが好ましい。延伸温度は、 $100 \sim 200$ °C の範囲内で乾燥が行われる。

[0150] なお、ここでいうガラス転移温度 T_g とは、市販の示差走査熱量測定器を用いて、昇温速度 20 °C / 分で測定し、JIS K 7121 (1987) に従い求めた中間点ガラス転移温度 (T_{mg}) である。具体的な延伸フィルムのガラス転移温度 T_g の測定方法は、JIS K 7121 (1987) に従って、セイコーインスツル (株) 製の示差走査熱量計 DSC 220 を用いて測定する。

[0151] (延伸倍率)

本発明では、原反フィルムを、面積倍率で $1.2 \sim 3.0$ 倍の範囲内の延伸倍率で延伸処理を施すことが、得られる延伸フィルムの前記回折ピークの半値幅及び残留溶媒量を本発明の範囲内とすることができ、表面が低配向かつ適度な透湿性の両立を図ることができる点で好ましい。

具体的に、原反フィルムは、幅手方向又は長手方向のいずれかに延伸すれ

ばよく、幅手方向及び長手方向の双方向に延伸することがより好ましく、面積倍率で1.2～3.0倍の範囲内で延伸すればよい。

[0152] 長手方向に延伸する方法には特に限定はない。例えば、複数のロールに周速差をつけ、その間でロール周速差を利用して縦方向に延伸する方法、ウェブの両端をクリップやピンで固定し、クリップやピンの間隔を進行方向に広げて縦方向に延伸する方法、又は縦横同時に広げて縦横両方向に延伸する方法などが挙げられる。もちろんこれ等の方法は、組み合わせて用いてもよい。

[0153] 幅手方向に延伸するには、例えば、特開昭62-46625号公報に示されているような乾燥全工程又は一部の工程を幅方向にクリップ又はピンでウェブの幅両端を幅保持しつつ乾燥させる方法（テンター方式と呼ばれる）、中でも、クリップを用いるテンター方式、ピンを用いるピンテンター方式が好ましく用いられる。

幅手方向への延伸に際し、フィルム幅手方向に250～500%/minの延伸速度で延伸することが、フィルムの平面性を向上する観点から、好ましい。

[0154] 延伸速度は250%/min以上であれば、平面性が向上し、またフィルムを高速で処理することができるため、生産適性の観点で好ましく、500%/min以内であれば、フィルムが破断することなく処理することができ、好ましい。

[0155] 好ましい延伸速度は、300～400%/minの範囲内であり、低倍率の延伸時に有効である。延伸速度は下記式1によって定義されるものである。

式1

$$\text{延伸速度 (\%/min)} = [(d1/d2) - 1] \times 100 (\%) / t$$

(式1において、d1は延伸後の本発明に係る延伸フィルムの前記延伸方向の幅寸法であり、d2は延伸前の原反フィルムの前記延伸方向の幅寸法であり、tは延伸に要する時間(min)である。)

[0156] 本発明に係る延伸フィルムは前記したように延伸することにより所望の位相差値を有する。面内位相差値 R_o 、及び厚さ方向の位相差値 R_t は自動複屈折率計アクソスキャン (Axo Scan Mueller Matrix Polarimeter: アクソメトリックス社製) を用いて、 $23^{\circ}\text{C} \cdot 55\% \text{RH}$ の環境下、 590nm の波長において、三次元屈折率測定を行い、得られた屈折率 n_x 、 n_y 、 n_z から算出することができる。

[0157] 本発明に係る延伸フィルムは、下記式 (i) 及び (ii) で表される、延伸フィルムの面内方向の位相差値 R_o が $40 \sim 60 \text{nm}$ の範囲内であり、膜厚方向の位相差値 R_t が $110 \sim 140 \text{nm}$ の範囲内であることが、VA型液晶表示装置に具備された場合に、視野角やコントラスト等の視認性を向上する観点から好ましい。延伸フィルムは、少なくとも前記幅手方向に延伸率を調整しながら延伸することで、上記位相差値の範囲内に調整することができる。

[0158] 式 (i) : $R_o = (n_x - n_y) \times d \text{ (nm)}$

式 (ii) : $R_t = \{ (n_x + n_y) / 2 - n_z \} \times d \text{ (nm)}$

[式 (i) 及び式 (ii) において、 n_x は、フィルムの面内方向において屈折率が最大になる方向 x における屈折率を表す。 n_y は、フィルムの面内方向において、前記方向 x と直交する方向 y における屈折率を表す。 n_z は、フィルムの厚さ方向 z における屈折率を表す。 d は、フィルムの厚さ (nm) を表す。]

[0159] 延伸工程では、通常、延伸した後、保持・緩和が行われる。すなわち、本工程は、原反フィルムを延伸する延伸段階、原反フィルムを延伸状態で保持する保持段階及び原反フィルムを延伸した方向に緩和する緩和段階をこれらの順序で行うことが好ましい。保持段階では、延伸段階で達成された延伸率での延伸を、延伸段階における延伸温度で保持する。緩和段階では、延伸段階における延伸を保持段階で保持した後、延伸のための張力を解除することによって、延伸を緩和する。緩和段階は、延伸段階における延伸温度以下で行えば良い。

[0160] (3-3) 本乾燥工程

本乾燥工程では、第2乾燥装置36によって延伸後のフィルムを加熱して乾燥させる。この本乾燥工程によっても、本発明の延伸フィルムの前記回折ピークの半値幅及び前記残留溶媒量を前記範囲に制御することができる。

熱風等によりフィルムを加熱する場合、使用済みの熱風（溶媒を含んだエアや濡れ込みエア）を排気できるノズルを設置して、使用済み熱風の混入を防ぐ手段も好ましく用いられる。

熱風温度は、好ましくは、原反フィルムのガラス転移温度を T_g としたときに、 $(T_g - 20) \sim (T_g + 50)$ °Cの範囲内が好ましく、具体的には、 $40 \sim 250$ °Cの範囲内が好ましい。また、乾燥時間は5秒～60分程度が好ましく、10秒～30分がより好ましい。

[0161] また、加熱乾燥手段は熱風に制限されず、例えば、赤外線、加熱ローラー、マイクロ波、フラッシュランプアニール等を用いることができる。簡便さの観点からは、千鳥状に配置した搬送ローラー37でフィルムを搬送しながら、熱風等で乾燥を行うことが好ましい。乾燥温度は残留溶媒量、搬送における伸縮率等を考慮して、 $40 \sim 350$ °Cの範囲がより好ましい。

また、フラッシュランプアニールを用いる場合には、 $200 \sim 1000$ V、 $100 \sim 5000$ μ secの範囲内で照射することが好ましい。

乾燥工程においては、残留溶媒量が100質量ppm以下になるまで、フィルムを乾燥することが好ましい。

[0162] (4) 巻取り工程

(4-1) ナーリング加工

所定の熱処理又は冷却処理の後、巻取り前にスリッターを設けて端部を切り落とすことが良好な巻姿を得るため好ましい。さらに、幅手両端部にはナーリング加工をすることが好ましい。

[0163] ナーリング加工は、加熱されたエンボスローラーをフィルム幅手端部に押し当てることにより形成することができる。エンボスローラーには細かな凹凸が形成されており、これを押し当てることでフィルムに凹凸を形成し、端

本発明において、透湿度は、JIS Z 0208記載の塩化カルシウムカップ法に基づき、測定対象のフィルムを温度40℃、95%RHの条件下で24時間放置して測定を行った。

[0169] <延伸フィルム長、幅、厚さ>

本発明に係る延伸フィルムは、長尺であることが好ましく、具体的には、100～10000m程度の長さであることが好ましく、ロール状に巻き取られる。

また、本発明に係る延伸フィルムの幅は1m以上であることが好ましく、さらに好ましくは1.3m以上であり、特に1.3～4mであることが好ましい。

[0170] 延伸後のフィルムの厚さ（膜厚）は、表示装置の薄型化、生産性の観点から、10～50 μ mの範囲内であることが好ましい。厚さが10 μ m以上であれば、一定以上のフィルム強度や位相差を発現させることができる。厚さが50 μ m以下であれば、所望の位相差を具備し、かつ偏光板及び表示装置の薄型化に適用できる。好ましくは、20～40 μ mの範囲内である。

[0171] [延伸フィルムの用途]

本発明の延伸フィルムは、偏光板の保護フィルム等に好適に利用され、種々の光学測定装置及び液晶表示装置や有機エレクトロルミネッセンス表示装置等の表示装置に用いることができる。

[0172] [偏光板]

本発明の偏光板は、前記した本発明の延伸フィルムを具備する。具体的に、本発明の偏光板200は、図2に示すように、少なくとも、偏光板保護フィルム300、偏光子層400、本発明の延伸フィルム100及び粘着シート500がこの順に積層されてなる偏光板である。

[0173] <粘着シート>

粘着シートは、粘着剤組成物より形成された粘着剤層を有する。

粘着シートとしては、例えば、粘着剤層のみを有する両面粘着シート、基材と、基材の両面に形成された粘着剤層とを有し、少なくとも一方の粘着剤

層が粘着剤組成物より形成された粘着剤層である両面粘着シート、基材と、基材の一方の面に形成された上記粘着剤層を有する片面粘着シート、及びそれら粘着シートの粘着剤層における基材と接していない面にセパレーターが貼付された粘着シートが挙げられる。

[0174] 前記粘着剤組成物としては、例えば、アクリル系粘着剤主剤と、架橋剤と、酸化防止剤等からなることが好ましい。

前記アクリル系粘着剤主剤としては、例えば、アクリル酸4-ヒドロキシブチル単位(4-HBA)、アクリル酸ブチル単位、アクリル酸メチル単位等が挙げられる。

前記架橋剤としては、トリレンジイソシアネート系化合物、キシリレンジイソシアネート等が挙げられる。

前記酸化防止剤としては、ペンタエリスリトールテトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)(BAS Fジャパン社製、IRGANOX 1010)等のヒンダードフェノール系酸化防止剤、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト(BAS Fジャパン社製、IRGAFOS 168)等のリン系酸化防止剤が挙げられる。

[0175] 粘着剤組成物中の、アクリル系粘着剤主剤は、10~90質量%の範囲内で含有していることが好ましく、架橋剤は0.01~5.00質量%の範囲内で含有していることが好ましく、酸化防止剤は、0.01~5.00質量%の範囲内で含有していることが好ましい。

[0176] (含水率)

前記粘着シートは、高湿ショックの発生を抑制するために含水量は少ないことが好ましく、一方で、含水量が少ないと接着不良を起こすことから、少なからず粘着シートは含水していることが好ましい。そのため、粘着シートの含水率は、3.0~10.0%の範囲内であることが好ましく、3.5~5.5%の範囲内であることが特に好ましい。

[0177] 粘着シートの含水率は、厚さ50 μ mのポリエステルフィルム上に粘着剤

層を形成し、60mm×130mmに裁断した後に、その粘着シートを70mm×150mmに裁断された厚さ1mmのポリカーボネートに貼り付け、40℃、95%RH環境下に48時間静置し、粘着剤の質量増加を測定することにより求める。

[0178] 前記粘着シートの含水率を、3.0～10.0%の範囲内とするためには、例えば、前記粘着剤組成物中のアクリル酸4-ヒドロキシブチル単位（4-HBA）の含有量を4.0～25質量%の範囲内とすることが挙げられる。

[0179] （偏光子層）

「偏光子層」とは、一定方向の偏波面の光だけを通す素子をいう。現在知られている代表的な偏光子層を構成する偏光フィルム（「偏光子フィルム」及び「偏光子膜」ともいう。）は、ポリビニルアルコール系偏光フィルムである。ポリビニルアルコール系偏光フィルムには、ポリビニルアルコール系フィルムにヨウ素を染色させたものと、二色性染料を染色させたものがある。

[0180] ポリビニルアルコール系偏光フィルムは、ポリビニルアルコール系フィルムを一軸延伸した後、ヨウ素又は二色性染料で染色したフィルム（好ましくはさらにホウ素化合物で耐久性処理を施したフィルム）であってもよい；ポリビニルアルコール系フィルムをヨウ素又は二色性染料で染色した後、一軸延伸したフィルム（好ましくは、さらにホウ素化合物で耐久性処理を施したフィルム）であってもよい。偏光フィルム（偏光子層）の吸収軸は、通常、最大延伸方向と平行である。

[0181] 例えば、特開2003-248123号公報、特開2003-342322号公報等に記載のエチレン単位の含有量1～4モル%、重合度2000～4000、けん化度99.0～99.99モル%のエチレン変性ポリビニルアルコールが用いられる。中でも、熱水切断温度が66～73℃であるエチレン変性ポリビニルアルコールフィルムが好ましく用いられる。

[0182] 偏光子層の厚さは、5～30μmの範囲内であることが好ましく、偏光板

を薄型化するため等から、5～20 μmの範囲内であることがより好ましい。

[0183] 本発明の延伸フィルムがλ/4フィルムとして用いられる場合、本発明の延伸フィルムの面内遅相軸と偏光子層の吸収軸とのなす角度は、20～70度の範囲内であることが好ましく、30～60度であることがより好ましく、40～50度の範囲内であることがさらに好ましい。本発明の延伸フィルムが、VA用の位相差フィルムとして用いられる場合、本発明の延伸フィルムの面内遅相軸と偏光子層の吸収軸とは略直交し得る。

[0184] また、偏光子層と延伸フィルムとは、接着剤又は粘着剤を介して貼り合わせることを好ましい。

接着剤は、ポリビニルアルコール系樹脂やウレタン樹脂を主成分として含む水系接着剤や、エポキシ系樹脂等の光硬化性樹脂を主成分として含む光硬化型接着剤でありうる。粘着剤は、アクリル系重合体、シリコーン系ポリマー、ポリエステル、ポリウレタン及びポリエーテル等をベースポリマーとして含むものでありうる。中でも、本発明の延伸フィルムとの親和性が良く、吸水による歪みも生じにくいことから、水系接着剤が好ましい。

偏光子層と本発明の延伸フィルムの貼り合わせは、通常、ロールトゥロールで行うことができる。

[0185] (偏光板保護フィルム)

偏光子層の延伸フィルムと反対側の面には、偏光板保護フィルムが配置されている。

偏光板保護フィルムの例には、市販のセルロースアシレートフィルム（例えば、コニカミノルタタック KC6UA、KC8UX、KC4UX、KC5UX、KC8UY、KC4UY、KC12UR、KC8UCR-3、KC8UCR-4、KC8UCR-5、KC4FR-1、KC8UY-HA、KC8UX-RHA、KC8UE、KC4UE、KC4HR-1、KC4KR-1、KC4UA、KC6UA以上コニカミノルタオプト（株）製）等が含まれる。

[0186] 偏光板保護フィルムの厚さは、特に限定はないが、 $10\sim 100\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $10\sim 60\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましく、 $20\sim 60\mu\text{m}$ の範囲内であることが特に好ましい。

[0187] [液晶表示装置]

本発明の液晶表示装置は、液晶セルに、前記偏光板が少なくとも片側の面に貼合された液晶表示装置であって、前記粘着シートが、前記液晶セルに隣接する。

[0188] 図3は、液晶表示装置の基本的な構成の一例を示す模式図である。図3に示されるように、本発明の液晶表示装置20は、液晶セル30と、それを挟持する第1の偏光板40及び第2の偏光板50と、バックライト60とを含む。

[0189] 液晶セル30の表示モードは、例えばTN (Twisted Nematic)、VA (Vertical Alignment)、又はIPS (In Plane Switching)等のいずれの表示モードであってよい。モバイル機器向けの液晶セルは、例えばIPSモードが好ましい。中・大型用途の液晶セルは、例えばVAモードが好ましい。

[0190] 第1の偏光板40は、液晶セル30の視認側の面に配置されており、第1の偏光子層41と、第1の偏光子層41の液晶セルとは反対側の面に配置された保護フィルム43 (F1)と、第1の偏光子層41の液晶セル側の面に配置された保護フィルム45 (F2)とを含む。

[0191] 第2の偏光板50は、液晶セル30のバックライト側の面に配置されており、第2の偏光子層51と、第2の偏光子層51の液晶セル側の面に配置された保護フィルム53 (F3)と、第2の偏光子層51の液晶セルとは反対側の面に配置された保護フィルム55 (F4)とを含む。

[0192] 第1の偏光子層41の吸収軸と第2の偏光子層51の吸収軸とは直交していることが好ましい。

[0193] 保護フィルム45 (F2)は、本発明の延伸フィルムとし得る。保護フィルム45 (F2)と第1の偏光子層41とは、直接積層されている。保護フ

ィルム45 (F2) の面内遅相軸と第1の偏光子層41の吸収軸とは略直交し得る。保護フィルム45 (F2) と液晶セル30とは、粘着シート48を介して接着されている。

また、保護フィルム43 (F1)、53 (F3) 及び55 (F4) は、例えば前述した偏光板保護フィルムとし得る。

[0194] 図2では、保護フィルム45 (F2) を本発明の延伸フィルムとした例を示したが、これに限定されず、53 (F3) を本発明の延伸フィルムとしてもよい。

実施例

[0195] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記実施例において、特記しない限り、操作は室温 (25℃) で行われた。また、特記しない限り、「%」及び「部」は、それぞれ、「質量%」及び「質量部」を意味する。

[0196] [延伸フィルム101の作製]

<シクロオレフィン樹脂>

実施例に用いるシクロオレフィン樹脂として、下記シクロオレフィン樹脂を用いた。

シクロオレフィン樹脂：ARTON G7810 (JSR社製)

[0197] <微粒子添加液の調製>

11.3質量部の微粒子 (アエロジル R972V、日本アエロジル (株) 製) と、84質量部のエタノールとを、ディゾルバーで50分間攪拌混合した後、マントンゴーリンで分散した。

溶解タンク中で十分攪拌されているジクロロメタン (100質量部) に、5質量部の微粒子分散液を、ゆっくりと添加した。さらに、二次粒子の粒径が所定の大きさとなるようにアトライターにて分散を行った。これを日本精線 (株) 製のファインメットNFで濾過し、微粒子添加液を調製した。

[0198] <主ドープの調製>

下記組成の主ドープを調製した。まず加圧溶解タンクにジクロロメタン及びエタノールを添加した。ジクロロメタンの入った加圧溶解タンクにシクロオレフィン樹脂、微粒子添加液を攪拌しながら投入した。これを加熱し、攪拌しながら樹脂を溶解し、これを安積濾紙（株）製の安積濾紙 No. 244 を使用して濾過して、主ドープを調製した。

シクロオレフィン樹脂（ARTON G7810（JSR社製））	100質量部
ジクロロメタン	200質量部
エタノール	10質量部
微粒子添加液	3質量部

次いで、無端ベルト流延装置を用い、主ドープを温度31℃、1800mm幅でステンレスベルト支持体上に均一に流延した。ステンレスベルトの温度は28℃に制御した。ステンレスベルトの搬送速度は20m/minとした。

ステンレスベルト支持体上で、流延（キャスト）したフィルム中の残留溶媒量が30.3質量%になるまで溶媒を蒸発させた。次いで、剥離張力128N/mで、ステンレスベルト支持体上から剥離し（未延伸）光学フィルム101を得た。

光学フィルム101を、延伸前にベルト乾燥機にて100℃で加熱して乾燥し、延伸開始時の残留溶媒量を1000質量ppmとなるように制御してから、 $T_g + 25^\circ\text{C}$ （190）で加熱し、表1に記載の延伸倍率で延伸した。延伸後、ベルト乾燥機にて $T_g - 20^\circ\text{C}$ （145℃）で30分間乾燥した。このようにして、下記表1に記載の膜厚の延伸フィルム101を得た。

[0199] [延伸フィルム102の作製]

前記延伸フィルム101の作製において、前記光学フィルム101の延伸後に、ベルト乾燥機にて $T_g + 25^\circ\text{C}$ （190℃）で1分加熱し乾燥した以外は同様にして、下記表1に記載の膜厚の延伸フィルム102を得た。

[0200] [延伸フィルム103の作製]

前記延伸フィルム101の作製において、前記光学フィルム101を、延伸前に60℃で加熱して乾燥し、延伸開始時の残留溶媒量を5000質量ppmとなるように制御した以外は同様にして、下記表1に記載の膜厚の延伸フィルム103を得た。

[0201] [延伸フィルム104の作製]

前記延伸フィルム101の作製において、前記光学フィルム101を、延伸前にベルト乾燥機にて50℃で加熱して乾燥し、延伸開始時の残留溶媒量を30000質量ppmとなるように制御してから、 $T_g - 30^\circ\text{C}$ (135℃)で加熱し、表1に記載の延伸倍率で延伸した。延伸後、ベルト乾燥機にて $T_g - 20^\circ\text{C}$ (145℃)で乾燥した。このようにして、下記表1に記載の膜厚の延伸フィルム104を得た。

[0202] [延伸フィルム105の作製]

前記延伸フィルム101の作製において、前記光学フィルム101の延伸後に、フラッシュランプアニール装置 (Novacentrix製、型番Pulse Forge 1300) を使用して、550B、50 μsec で照射した以外は同様にして、下記表1に記載の膜厚の延伸フィルム105を得た。

[0203] [延伸フィルム106の作製]

前記前記延伸フィルム101の作製において、前記光学フィルム101を、延伸前にベルト乾燥機にて80℃で加熱して乾燥し、延伸開始時の残留溶媒量を2000質量ppmとなるように制御してから、 $T_g + 50^\circ\text{C}$ (215℃)で加熱し、表1に記載の延伸倍率で延伸した。延伸後、ベルト乾燥機にて $T_g - 20^\circ\text{C}$ (145℃)で乾燥した。このようにして、下記表1に記載の膜厚の延伸フィルム106を得た。

[0204] [フィルム107の作製]

日本ゼオン社製の位相差フィルムでZBフィルム (極性基を有さないシクロオレフィン系樹脂フィルム) を、フィルム107として用いた。なお、ZBフィルムは、残留溶媒が無しで延伸した、延伸済みのフィルムである。

[0205] [フィルム108の作製]

前記フィルム107を、フラッシュランプアニール装置（Novacentrix製、型番Pulse Forge 1300）を使用して、550V、50 μ secで照射し、下記表1に記載の膜厚のフィルム108を得た。

[0206] [フィルム109の作製]

前記フィルム107に対して、有機溶媒（酢酸エチルとメチルシクロヘキサンの質量比1：1混合溶液）をワイヤレスバーで塗布し、155℃で5分間ベルト乾燥機で乾燥してフィルム109を得た。

[0207] [フィルム110の作製]

前記延伸フィルム101の作製における未延伸の光学フィルム101を、155℃で30分間ベルト乾燥機で乾燥し、フィルム110とした。

[0208] [延伸フィルム111の作製]

特開2013-3232号公報に記載の段落0301及び0302を参考にして、下記の組成物をミキシングタンクに投入し、攪拌して各成分を溶解した後、平均孔径34 μ mのろ紙及び平均孔径10 μ mの焼結金属フィルタでろ過し、セルロースエステルドープを調製した。このドープを流延し、前記光学フィルム101と同様にして、ステンレスベルト支持体上で、流延（キャスト）したフィルム中の残留溶媒量が30.3質量%になるまで溶剤を蒸発させた。次いで、剥離張力128N/mで、ステンレスベルト支持体上から剥離し光学フィルム111を得た。

その後、光学フィルム111を、延伸前にベルト乾燥機にて50℃で加熱して乾燥し、延伸開始時の残留溶媒量を3000質量ppmとなるように制御してから、T_g+20℃（90℃）で加熱し、表1に記載の延伸倍率で延伸した。延伸後、ベルト乾燥機にてT_g-10℃（60℃）で乾燥した。このようにして、下記表1に記載の膜厚の延伸フィルム（トリアセチルセルロースフィルム：TAC）111を得た。

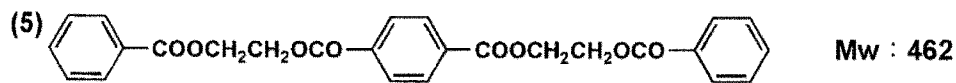
（主ドープの組成）

メチレンクロライド

340質量部

エタノール	64質量部
セルロースアセテートプロピオネート（アセチル基置換度1.88、プロピオニル基置換度0.58）	100質量部
カルボン酸糖エステル化合物（平均置換度6.5のベンジルサッカロース）	9質量部
下記芳香族末端ポリエステル系化合物（5）	3質量部

[0209] [化6]



[0210] [フィルムの残留溶媒量]

得られた各フィルムについて、以下のとおりに残留溶媒量を測定した。

前記したとおりフィルムを作製した後、1時間後に、フィルムの質量を測定し、これを加熱処理前質量とした。その後、115℃で1時間の加熱処理を行い、加熱処理後のフィルムの質量を測定し、以下の式により残留溶媒量を算出した。その結果を下記表1に示した。

式：残留溶媒量（ppm）＝（フィルムの加熱処理前質量－フィルムの加熱処理後質量）／（フィルムの加熱処理後質量）×10⁶

[0211] [回折ピークの半値幅]

得られた各フィルムについて、以下のとおりに回折ピークの半値幅を測定した。

入射X線の入射角θを0.1度に固定し、検出器の角度を変えつつX線の強度を測定した。

具体的には、X線回折装置として、X線回折装置RINT-TTRII（理学電気社製）を用いた。対陰極をCuとし、50kV－300mAで動作させた。高さ制限スリットは10mm、発散スリットは2/3とし、アルミニウムフォイルを測定した際のAl（200）のピーク半値幅が0.35度と

なるように光学系を調整した。フィルムを固定し、 θ を0.1度に固定し 2θ を5~35度まで0.02度ステップで走査し、各ステップで1秒積算し、回折パターンを得た。バックグラウンド処理を行い、回折ピークの半値幅を求めた。その結果を下記表1に示した。

[0212] [酸素透過率]

得られた各フィルムについて、以下のとおりに酸素透過率を測定した。

温度23℃、湿度0%RHの条件で、酸素透過率測定装置（機種名「オキシトラン」（登録商標）（「OXTRAN」2/20）、米国、モコン（MOCON）社製）を使用して、JIS K7126（1987年）に記載のB法（等圧法）に基づいて測定した。

また、2枚の試験片について測定を各々1回行い、2つの測定値の平均値を酸素透過率の値とし、その結果を下記表1に示した。

[0213] [偏光板の作製]

<偏光子層の作製>

厚さ70 μ mのポリビニルアルコールフィルムを、35℃の水で膨潤させた。得られたフィルムを、ヨウ素0.075g、ヨウ化カリウム5g及び水100gからなる水溶液に60秒間浸漬し、さらにヨウ化カリウム3g、ホウ酸7.5g及び水100gからなる45℃の水溶液に浸漬した。得られたフィルムを、延伸温度55℃、延伸倍率5倍の条件で一軸延伸した。この一軸延伸フィルムを、水洗した後、乾燥させて、厚さ20 μ mの偏光フィルム（偏光子層）を得た。

[0214] <紫外線硬化型接着剤液（UV糊）の調製>

下記の各成分を混合した後、脱泡して、紫外線硬化型接着剤液を調製した。なお、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェートは、50%プロピレンカーボネート溶液として配合し、下記にはトリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェートの固形分量を表示した。

3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート

	45質量部
エポリドGT-301 (ダイセル社製の脂環式エポキシ樹脂)	
	40質量部
1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル	15質量部
トリアリールスルホニウムヘキサフルオロホスフェート	2.3質量部
9, 10-ジブトキシアントラセン	0.1質量部
1, 4-ジエトキシナフタレン	2.0質量部

前記作製したフィルム101~111を準備し、その表面にコロナ放電処理を施した。なお、コロナ放電処理の条件は、コロナ出力強度2.0kW、ライン速度18m/分とした。

次いで、当該フィルムのコロナ放電処理面に、上記紫外線硬化型接着剤として、硬化後の膜厚が約3 μ mとなるようにバーコーターで塗工して接着剤層を形成した。得られた接着剤層に、前記ポリビニルアルコール-ヨウ素系偏光子層を貼合した。当該偏光子層のもう一方の面にも同様にして、前記フィルム101~111を貼合して、各偏光板101~111を作製した。

次いで、貼り合わせた積層物の両面側から、ベルトコンベヤー付き紫外線照射装置（ランプは、フュージョンUVシステムズ社製のDバルブを使用）を用いて、積算光量が750mJ/cm²となるように紫外線を照射し、紫外線硬化型接着剤層を硬化させた。

[0215] [評価]

<初期接着力>

上記で得られた偏光板を用いて、フィルムと偏光子層との界面で剥離したときの剥離強度（接着性）を、23℃・55%RHの環境下で、90度ピール試験（JIS Z0237:2009に準拠）を、株式会社イマダ製90度剥離試験治具（P90-200N）により測定した。また、以下の評価基準により評価し、 Δ 以上であれば、良好と判断した。

（評価基準）

○：剥離強度が2.0（N/25mm）以上

△：剥離強度が1.5以上2.0 (N/25mm) 未満

×：剥離強度が1.0以上1.5 (N/25mm) 未満

××：剥離強度が1.0 (N/25mm) 未満

[0216] <偏光板耐久後接着力>

上記で得られた偏光板を、0℃・0%RHの環境下で100時間保存して耐久試験を行った後、前記初期接着力の評価方法と同様にして、0度ピール試験 (JIS Z0237:2009に準拠) を、株式会社イマダ製90度剥離試験治具 (P90-200N) により測定した。耐久試験前 (初期接着力における剥離強度) の剥離強度に対する耐久試験後の剥離強度の割合を算出した。また、以下の評価基準により評価し、△以上であれば、良好と判断した。

(評価基準)

○：95%以上

△：80%以上95%未満

×：50%以上80%未満

××：50%未満

[0217]

[表1]

表1

偏光板 No.	フィルム No.	極性基含有 シクロオレフィン系 樹脂	フィルムの 残留溶媒量 [質量 ppm]	延伸の 有無	回折 ピークの 半値幅 [度]	溶液 流延 製膜法	酸素透過率 [mL/(m ² ・24hr・atm)]	延伸前 温度 [°C]	延伸時		延伸後 温度 [°C]	膜厚 [μm]	評価		備考	
									温度 [°C]	延伸 倍率			残留 溶媒量 [質量 ppm]	初期 接着力		偏光板 耐久後 接着力
101	101	○	10	有り	4.5	○	3884	100	Tg+25	2.5	1000	40	○	○	本発明	
102	102	○	7	有り	4.8	○	5000	100	Tg+25	2.5	1000	40	○	○	本発明	
103	103	○	20	有り	4.9	○	3900	60	Tg+25	2.5	5000	40	○	○	本発明	
104	104	○	500	有り	5.0	○	4588	50	Tg-30	1.5	30000	40	○	○	本発明	
105	105	○	10	有り	5.0	○	4000	100	Tg+25	2.5	1000	40	○	○	本発明	
106	106	○	8	有り	5.3	○	3500	80	Tg+50	3.0	2000	40	○	△	本発明	
107	107	×	0	有り	4.1	×	941	残留溶媒無し、延伸済み			50	×	×	×	×	比較例
108	108	×	0	有り	4.2	×	945	残留溶媒無し、延伸済み、アニール			50	×	×	×	×	比較例
109	109	×	0	有り	4.2	×	950	残留溶媒無し、延伸済み、有機溶媒塗布後155°Cで乾燥			50	×	×	×	×	比較例
110	110	○	550	無し	5.5	○	6000	未延伸、155°Cで乾燥			100	○	○	○	○	比較例
111	111	×	10	有り	>5.5	×	>10000	50	Tg+20	1.5	3000	40	○	×	×	比較例

[0218] 上記結果に示されるように、本発明の延伸フィルムは、比較例のフィルム

に比べて、表面が低配向で、初期接着力及び耐久後接着力に優れていることが認められる。

産業上の利用可能性

[0219] 本発明は、表面が低配向で適度な透湿性を備えた接着性に優れた延伸フィルム及び延伸フィルムの製造方法、偏光板及び液晶表示装置に利用することができる。

符号の説明

- [0220] 3、6、12、15、64 濾過器
4、13 ストック釜
2、5、11、14 送液ポンプ
8、16 導管
10 添加剤仕込釜
20 合流管
21 混合機
22 加圧ダイ
31 金属ベルト（金属支持体）
32 ウェブ
33 剥離位置
34 第1乾燥装置
35 延伸装置
36 第2乾燥装置
37 搬送ローラー
38 巻取り装置
61 仕込釜
62 ストック釜
63 ポンプ
30 液晶セル
40 第1の偏光板

- 4 1 第1の偏光子層
- 4 3 保護フィルム (F 1)
- 4 5 保護フィルム (F 2)
- 4 8 粘着シート
- 5 0 第2の偏光板
- 5 1 第2の偏光子層
- 5 3 保護フィルム (F 3)
- 5 5 保護フィルム (F 4)
- 6 0 バックライト
- 1 0 0 延伸フィルム
- 2 0 0 偏光板
- 3 0 0 偏光板保護フィルム
- 4 0 0 偏光子層
- 5 0 0 粘着シート

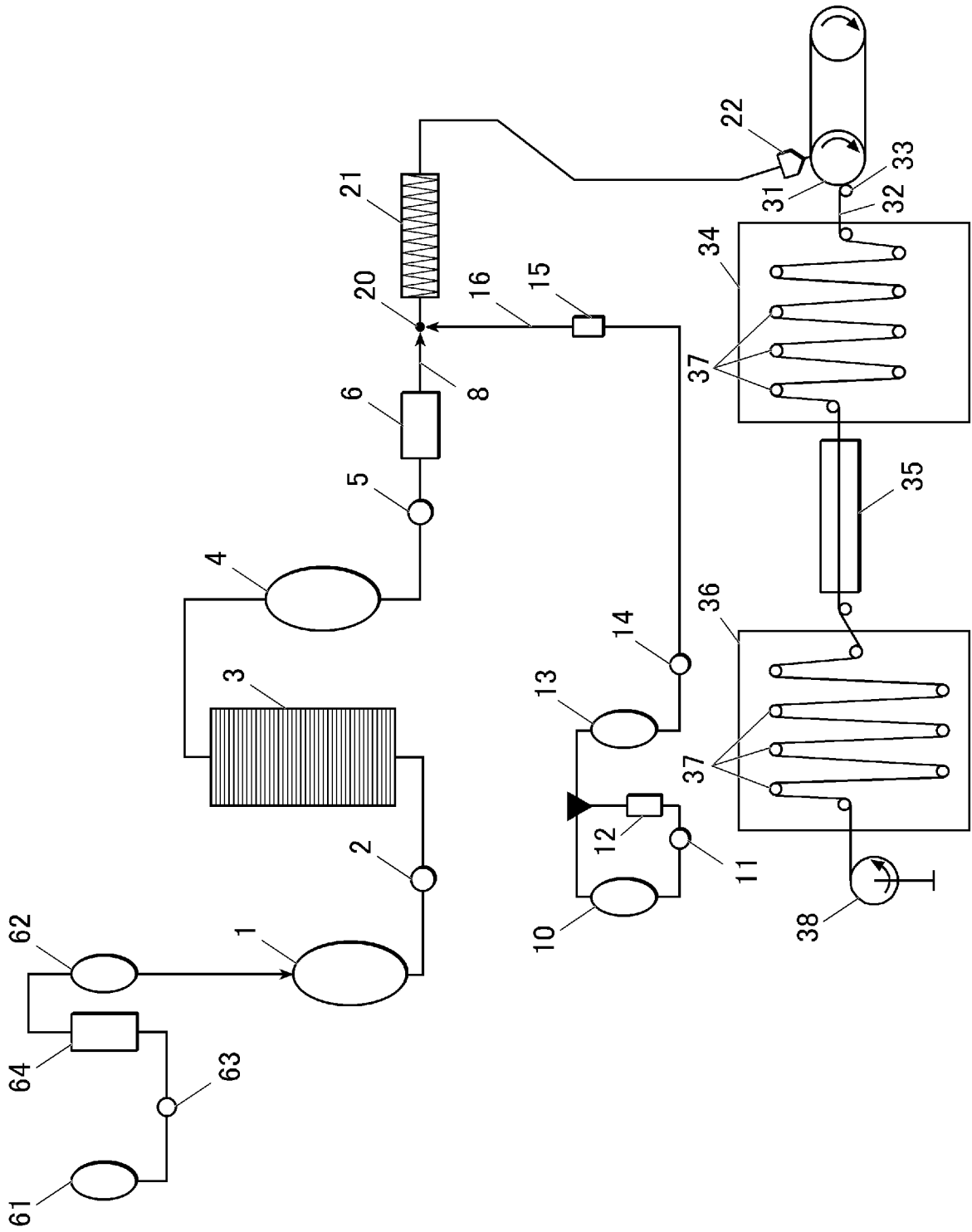
請求の範囲

- [請求項1] 極性基を有するシクロオレフィン系樹脂を含有する延伸フィルムであって、
- 前記延伸フィルムの表面に、X線を0.1度の角度で照射したときの回折ピークの半値幅が、4.6～5.4度の範囲内であり、かつ、
- 残留溶媒量が、5～500質量ppmの範囲内である延伸フィルム。
- [請求項2] 酸素透過率が、温度23℃、湿度0%RHの条件下、3000～5000mL/(m²・24hr・atm)の範囲内である請求項1に記載の延伸フィルム。
- [請求項3] 前記半値幅が、4.8～5.2度の範囲内である請求項1又は請求項2に記載の延伸フィルム。
- [請求項4] 微粒子を含有する請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の延伸フィルム。
- [請求項5] 請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載の延伸フィルムを製造する延伸フィルムの製造方法であって、
- 溶液流延製膜法により前記延伸フィルムを製造する延伸フィルムの製造方法。
- [請求項6] 前記極性基を有するシクロオレフィン系樹脂を含有するドープを支持体上に流延してウェブを形成した後、
- 延伸工程における延伸倍率が、面積倍率で1.2～3.0倍の範囲内で延伸処理を施す請求項5に記載の延伸フィルムの製造方法。
- [請求項7] 前記極性基を有するシクロオレフィン系樹脂を含有するドープを支持体上に流延してウェブを形成した後、
- 延伸工程の延伸開始時における残留溶媒量を、700～30000質量ppmの範囲内とする請求項5又は請求項6に記載の延伸フィルムの製造方法。
- [請求項8] 請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載の延伸フィルムを

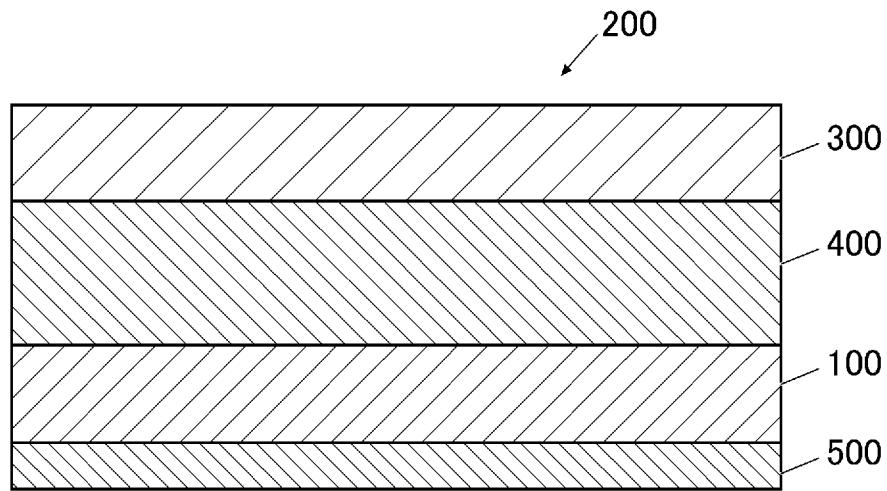
具備する偏光板。

[請求項9] 請求項8に記載の偏光板を具備する液晶表示装置。

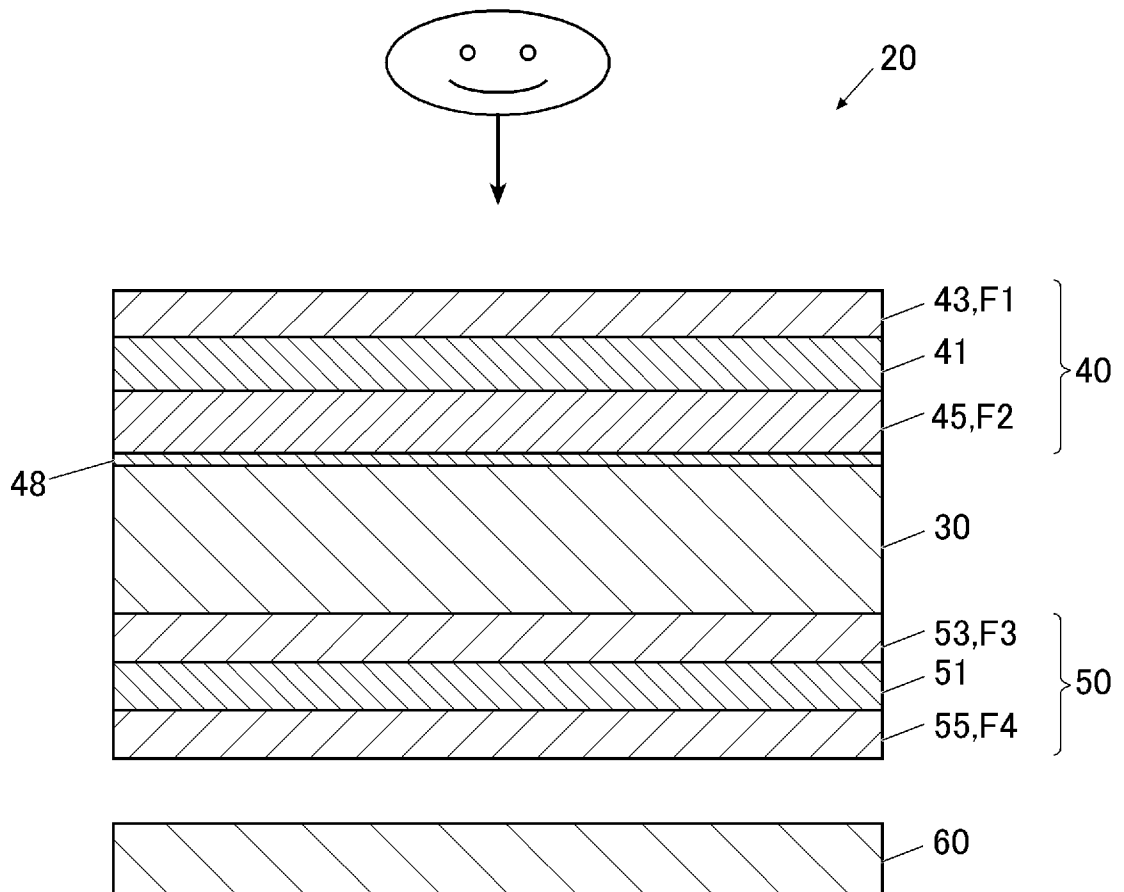
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/010551

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>G02B 5/30</i> (2006.01)i; <i>G02F 1/1335</i> (2006.01)i; <i>G02F 1/13363</i> (2006.01)i FI: G02B5/30; G02F1/1335 510; G02F1/13363		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G02B5/30; G02F1/1335; G02F1/13363		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
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 2019-120879 A (KONICA MINOLTA INC) 22 July 2019 (2019-07-22) paragraphs [0020]-[0028], [0205]-[0212], [0227]-[0232], [0268]-[0273], table 1, fig. 1, 7	1, 3-9
Y	paragraphs [0020]-[0028], [0205]-[0212], [0227]-[0232], [0268]-[0273], table 1, fig. 1, 7	2
Y	JP 2009-069693 A (FUJIFILM CORP) 02 April 2009 (2009-04-02) paragraphs [0180], [0188], table 1	2
Y	WO 2017/169257 A1 (FUJIFILM CORP) 05 October 2017 (2017-10-05) paragraph [0234], table 2	2
A	US 8801978 B2 (LG CHEM, LTD.) 12 August 2014 (2014-08-12) whole document, fig. 1-12	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 26 April 2022		Date of mailing of the international search report 17 May 2022
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/JP2022/010551

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-120879	A	22 July 2019	CN 110018540	A
				KR 10-2019-0085473	A

JP	2009-069693	A	02 April 2009	(Family: none)	

WO	2017/169257	A1	05 October 2017	JP 2017-177546	A
				KR 10-2018-0101465	A
				CN 108698370	A

US	8801978	B2	12 August 2014	US 2009/0295000	A1
				US 2006/0105117	A1
				WO 2006/052116	A1
				EP 1812500	A1
				KR 10-2006-0054165	A
				CN 1946776	A
				TW 200619248	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G02B 5/30(2006.01)i; G02F 1/1335(2006.01)i; G02F 1/13363(2006.01)i FI: G02B5/30; G02F1/1335 510; G02F1/13363		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G02B5/30; G02F1/1335; G02F1/13363 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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 2019-120879 A (コニカミノルタ株式会社) 22.07.2019 (2019-07-22) [0020]-[0028], [0205]-[0212], [0227]-[0232], [0268]-[0273], [表1], 図1,7	1,3-9
Y	[0020]-[0028], [0205]-[0212], [0227]-[0232], [0268]-[0273], [表1], 図1,7	2
Y	JP 2009-069693 A (富士フイルム株式会社) 02.04.2009 (2009-04-02) [0180], [0188], [表1]	2
Y	WO 2017/169257 A1 (富士フイルム株式会社) 05.10.2017 (2017-10-05) [0234], [表2]	2
A	US 8801978 B2 (LG CHEM, LTD.) 12.08.2014 (2014-08-12) the whole document, FIGs. 1-12	1-9
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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	国際調査報告の発送日	
26.04.2022	17.05.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 小西 隆 20 4081 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2022/010551

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2019-120879	A	22.07.2019	CN	110018540	A	
				KR	10-2019-0085473	A	

JP	2009-069693	A	02.04.2009	(ファミリーなし)			

WO	2017/169257	A1	05.10.2017	JP	2017-177546	A	
				KR	10-2018-0101465	A	
				CN	108698370	A	

US	8801978	B2	12.08.2014	US	2009/0295000	A1	
				US	2006/0105117	A1	
				WO	2006/052116	A1	
				EP	1812500	A1	
				KR	10-2006-0054165	A	
				CN	1946776	A	
				TW	200619248	A	
