

(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  
2022年8月18日(18.08.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/172631 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 8/20 (2006.01) C08L 25/18 (2006.01)  
C08F 8/30 (2006.01) C08L 67/00 (2006.01)  
C08F 8/36 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)  
C08K 5/524 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)  
C08L 25/04 (2006.01) C08G 63/12 (2006.01)  
C08L 25/08 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)

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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/048468

(22) 国際出願日: 2021年12月27日(27.12.2021)

(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 2021-019555 2021年2月10日(10.02.2021) JP  
特願 2021-142146 2021年9月1日(01.09.2021) JP  
特願 2021-149189 2021年9月14日(14.09.2021) JP  
特願 2021-164554 2021年10月6日(06.10.2021) JP

(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).

(71) 出願人: 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 鈴木研 (SUZUKI, Ken); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 吉田頌 (YOSHIDA, Sho); 〒4118652 静岡県三島市4845番地 東レ株式会社 三島工場内 Shizuoka (JP). 松本麻由美 (MATSUMOTO, Mayumi); 〒4118652 静岡県三島市4845番地 東レ株式会社 三島工場内 Shizuoka (JP). 坂本純 (SAKAMOTO, Jun); 〒4118652 静岡県三島市4845番地 東レ株式会社 三島工場内 Shizuoka (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,

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND FILM USING SAME

(54) 発明の名称: 樹脂組成物およびそれを用いたフィルム

(57) Abstract: [Problem] To provide a resin composition and film, the resin composition comprising a polystyrene resin and a polyester resin having a low birefringence and good transparency. [Solution] The present invention is a resin composition including a resin A having a polystyrene as a basic skeleton and a resin B, which is a polyester, the resin A having a substituent containing an atom selected from any of nitrogen, oxygen, sulfur, and halogen; and a film including the resin A and resin B, and having an internal haze of 30% or less.

(57) 要約: 【課題】 複屈折率が低く透明性が良好なポリエステル樹脂およびポリスチレン樹脂からなる樹脂組成物およびフィルムを提供する。【解決手段】 ポリスチレンを基本骨格とする樹脂Aとポリエステルである樹脂Bを含む樹脂組成物であり、樹脂Aが窒素、酸素、硫黄、ハロゲンのいずれかから選ばれる原子を含む置換基を有する樹脂組成物、および樹脂Aと樹脂Bを含み、内部ヘイズが30%以下であるフィルム。



WO 2022/172631 A1

## 明 細 書

発明の名称：樹脂組成物およびそれを用いたフィルム

### 技術分野

[0001] 本発明は、ポリエステル樹脂およびポリスチレン樹脂を用いてなる樹脂組成物および、フィルムに関するものである。

### 背景技術

[0002] ポリエチレンテレフタレートに代表されるポリエステル樹脂は、機械特性、熱特性、耐薬品性、電気特性、成形性に優れ、様々な用途に用いられている。これらのポリエステル樹脂において、特に近年、フラットパネルディスプレイやタッチパネル分野において偏光板保護フィルム（偏光子保護部材）や円偏光板位相差フィルム（円偏光板部材）、透明導電フィルムなど各種光学用フィルムの需要が高まっている。その中でも、偏光板保護フィルム用途では、低コスト化を目的として従来のTAC（トリアセチルセルロース）フィルムから二軸配向ポリエステルフィルムへの置き換えが盛んに検討されている。しかしながら二軸配向ポリエステルフィルムは延伸時のポリエステルの配向に起因する液晶ディスプレイとして組み立てた際に発生する干渉色を十分に制御できておらず、画面表示をした際の品位が低下する。そのため、二軸配向ポリエステルフィルムおよびこれに用いるポリエステル樹脂は画面表示をした際の品位の観点からは、複屈折を低減することが好ましい。複屈折を低減する方法としては、延伸しないまたはわずかに延伸して結晶性や配向性を低下させる方法があるが、結晶性を低下させたポリエステルは加熱工程において熱結晶化により白化するため透明性が不十分であり、配向性を低下させると加熱工程などでフィルム変形などが発生し、偏光子保護フィルムなどの低複屈折が必要とされる用途での適用は困難であった。

[0003] これに対して、正負逆符号の複屈折を有する樹脂を複合化することにより、すなわち、正の複屈折を有するポリエステル樹脂に対して、負の複屈折を有する樹脂を複合化することにより、分子配向が凍結残留しても原理的に複

屈折を低減可能であり、以下のような提案がなされている。

- [0004] 特許文献1には、芳香族ポリエステルとスチレン系重合体をブロック共重合化することによって、透明で低複屈折な成形物が得られることを開示している。
- [0005] 特許文献2には、ポリエチレンテレフタレート系樹脂とシンジオタクチックポリスチレン系樹脂を交互に積層することによって、透明で低複屈折なフィルムが得られることを開示している。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0006] 特許文献1：特開昭63-178119号公報  
特許文献2：特開2008-137304号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0007] 特許文献1では、ブロック共重合体が相分離構造を形成するため、透明性が十分ではなく、光学用途の応用が困難であった。
- [0008] 特許文献2では、ポリエチレンテレフタレート系樹脂とシンジオタクチックポリスチレン系樹脂の相溶性が十分ではないため、フィルムの延伸時の応力によって、ポリエチレンテレフタレート系樹脂とシンジオタクチックポリスチレン系樹脂との界面で剥離が発生し、層間剥離の発生や、空隙が形成されるため透明性が十分ではなく、光学用途の応用が困難であった。
- [0009] 以上のように、従来技術では、透明性、低複屈折、機械特性を兼備したポリエステル樹脂とスチレン樹脂からなる光学樹脂材料を得ることは困難であった。
- [0010] 本発明の目的は、前記従来技術の問題点を克服して、透明性が良好であるポリエステル樹脂およびポリスチレン樹脂からなる樹脂組成物およびフィルムを提供することである。

### 課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決すべく検討を行った結果、本発明により、複屈折率が低く透明性が良好なポリエステル樹脂およびポリスチレン樹脂からなる樹脂組成物およびフィルムを見出した。

[0012] すなわち、本発明の目的は以下の手段によって達成される。

(1) ポリスチレンを基本骨格とする樹脂Aとポリエステルである樹脂Bを含む樹脂組成物であり、樹脂Aが窒素、酸素、硫黄、ハロゲンのいずれかから選ばれる原子を含む置換基を、スチレン繰り返し単位の数に対して1モル%以上有する樹脂組成物。

(2) ポリスチレン樹脂Aがアミノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、スルホン酸基、スルホニル基、ハロゲン基のいずれかから選ばれる置換基を有する(1)に記載の樹脂組成物。

(3) 280℃で10分間溶融後の剪断速度1.26 rad/s~62.8 rad/sにおける、剪断速度の常用対数と剪断応力の常用対数の一次近似直線の傾きが0.70以上である(1)または(2)に記載の樹脂組成物。

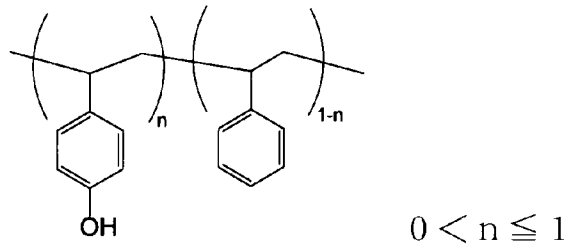
(4) 示差走査熱量計を用いて、窒素雰囲気中で3mgの樹脂を300℃で5分溶融後、室温まで40℃/分で冷却し、引き続き20℃/分で昇温した際のガラス転移温度が30℃以上で1つ観察されるか、または複数観察される場合は最大値と最小値の差が20℃以内であることを特徴とする(1)~(3)のいずれかに記載の樹脂組成物。

[0013] なお、ガラス転移温度は、補外ガラス転移開始温度と補外ガラス転移終了温度の間点である。

(5) 樹脂Aが(化2)で示される樹脂組成物であり、下記式(1)を満たす(2)に記載の樹脂組成物。

[0014]

[化2]



[0015]  $\Delta\text{COOH} (\text{eq}/\text{t}) < 120$  (1)

なお、 $\Delta\text{COOH}$ は樹脂組成物を $\text{N}_2$ 下、 $290^\circ\text{C}$ で20分溶融した際の $\text{COOH}$ 末端基増加量である。

(6) 下記式(11)を満たす(5)記載の樹脂組成物。

[0016]  $-65 \leq M - P < 0$  (11)

なお、 $M$ は樹脂組成物に含まれるマグネシウム、マンガン、カルシウム元素(原子)の総和含有量( $\text{mol}/\text{t}$ )であり、 $P$ は樹脂組成物に含まれるリン元素(原子)含有量( $\text{mol}/\text{t}$ )である。

(7) 下記式(111)を満たす(5)または(6)に記載の樹脂組成物。

[0017] 1.  $0 \leq \text{リン元素(原子)含有量 } P (\text{mol}/\text{t}) \leq 150$  (111)

(8) 酸化防止剤を用いてなることを特徴とする(5)~(7)いずれかに記載の樹脂組成物。

(9) 酸化防止剤がホスファイト系化合物である(8)記載の樹脂組成物。

(10) ポリスチレンを基本骨格とする樹脂Aとポリエステルである樹脂Bを含むフィルムであり、樹脂Aが窒素、酸素、硫黄、ハロゲンのいずれかから選ばれる原子を含む置換基を有し、内部ヘイズが30%以下であるフィルム。

(11) 示差走査熱量計を用いて、窒素雰囲気中で3mgの樹脂を $300^\circ\text{C}$ で5分溶融後、室温まで $40^\circ\text{C}/\text{分}$ で冷却し、引き続き $20^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温した際のガラス転移温度が $30^\circ\text{C}$ 以上で1つ観察されるか、または複数観察さ

れる場合には最大値と最小値の差が20℃以内であることを特徴とする(10)記載のフィルム。

[0018] なお、ガラス転移温度は、補外ガラス転移開始温度と補外ガラス転移終了温度の中間点である。

(12) 位相差顕微鏡にて観察される10μm以上の分散構造体が50個/mm<sup>2</sup>以下である(10)または(11)に記載のフィルム。

(13) 二軸延伸フィルムであることを特徴とする(10)～(12)のいずれかに記載のフィルム。

(14) 赤外分光分析測定によって得られるトランス配座のポリエステルに由来する吸収ピークの強度をA<sub>t</sub>、ゴーシュ配座に由来する吸収ピークの強度をA<sub>g</sub>とした場合に、A<sub>t</sub>/A<sub>g</sub>(トランス配座比)が0.6以上であることを特徴とする(10)～(13)のいずれかに記載のフィルム。

(15) 示差走査熱量計を用いて、窒素雰囲気中で3mgのフィルムを20℃/分で昇温した際に30℃以上のガラス転移温度が観測されない、または30℃以上のガラス転移温度T<sub>g</sub><sup>A</sup>が観察され、300℃で5分溶融後、室温まで40℃/分で冷却し、引き続き20℃/分で昇温した際のガラス転移温度T<sub>g</sub><sup>B</sup>としたとき、T<sub>g</sub><sup>A</sup>とT<sub>g</sub><sup>B</sup>の差が10℃以上である(10)～(14)のいずれかに記載のフィルム。

[0019] なお、ガラス転移温度は、補外ガラス転移開始温度と補外ガラス転移終了温度の中間点である。

(16) 150℃30分間熱処理前後の熱収縮率が10%未満である(10)～(15)のいずれかに記載のフィルム。

(17) 樹脂Aがアミノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、スルホン酸基、スルホニル基、ハロゲン基のいずれかから選ばれる置換基を有する(10)～(16)のいずれかに記載のフィルム。

(18) 樹脂Bのジカルボン酸成分がテレフタル酸、イソフタル酸、5-スルホイソフタル酸ナトリウム、2,6-ナフタレンジカルボン酸、から選ばれる少なくとも1種を含む(10)～(17)のいずれかに記載のフィルム

。

(19) 樹脂Aと樹脂Bの質量に対する樹脂Aの割合が10～90質量%である(10)～(18)のいずれかに記載のフィルム。

### 発明の効果

[0020] 本発明によれば、複屈折率が低く透明性が良好なポリエステル樹脂およびポリスチレン樹脂からなる樹脂組成物およびフィルムを提供できる。

### 発明を実施するための形態

[0021] 以下に本発明を詳細に説明する。

[0022] 本発明におけるポリエステル樹脂(以下、樹脂Bと称することがある)とは、ジカルボン酸成分とグリコール成分とを主原料として重縮合して得られるポリエステル樹脂を指す。主原料とは、ポリエステル樹脂中のジカルボン酸成分およびグリコール成分から得られる構成単位が、合計で70モル%以上であることを示す。より好ましくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上である。

[0023] 本発明におけるジカルボン酸成分としては、脂肪族ジカルボン酸類、脂環族ジカルボン酸、芳香族ジカルボン酸、もしくはそのエステル誘導体が挙げられる。その中でも、ポリエステル樹脂の耐熱性および加工性の観点から、芳香族ジカルボン酸成分であることが好ましい。さらには、ジカルボン酸成分として90mol%以上が芳香族ジカルボン酸成分であることが好ましく、中でもテレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2,2'-ジフェン酸であることが透明性と加工性の両立の点から好ましく、最も好ましいのはテレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸またはそのエステル誘導体である。

[0024] 本発明におけるグリコール成分としては、脂肪族ジオール、脂環式ジオールや、芳香族ジオールが挙げられる。また加工性を損なわない範囲で、ジオール以外にもトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの多官能アルコールも用いることができる。特に、グリコール成分として90モル%

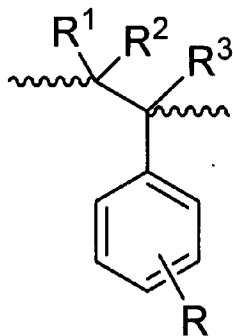
以上が脂肪族ジオール、脂環骨格を有するジオール、芳香族骨格を有するジオールから選ばれる1種以上のグリコール成分からなることが好ましい。その中でも、例えば、組成物をフィルムにした際の伸度および柔軟性といった機械的特性の観点からエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンが特に好ましい。

[0025] なお、本発明の効果の範囲を損なわない程度に、他のジカルボン酸やヒドロキシカルボン酸誘導体、ジオールが共重合されていてもよい。

[0026] 上述したポリエステル樹脂の極限粘度(25℃のo-クロロフェノール中で測定)は、0.4~1.2 dl/gの範囲であることが好ましく、より好ましくは0.5~0.8 dl/gの範囲である。

[0027] 本発明におけるポリスチレン樹脂(以下、樹脂Aと称することがある)は、窒素、酸素、硫黄、ハロゲンのいずれかから選ばれる原子を含む置換基を有する変性スチレンポリマーであり、以下のスチレン単位を有する変性スチレンポリマーである。また、ランダム共重合体でもブロック共重合体でも構わない。

[0028] [化1]



[0029] (式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基又はハロゲンであり、Rは水素またはスチレン環上の置換基である)

窒素、酸素、硫黄、ハロゲンのいずれかから選ばれる原子を含むスチレン環上の置換基は、ポリスチレン樹脂の親水性度を高め、ポリエステル樹脂と

の相溶性が良好となり透明性を高めることができる。特に、酸素もしくは硫黄元素（原子）を有する置換基であることが、相溶性の点からより好ましい。

[0030] スチレン環上の置換基の位置は、オルト位、メタ位、パラ位いずれでも良く、単一または複数の置換位置が含まれても良い。特に好ましくはパラ位である。

[0031] 窒素原子を含む置換基としては、アミノ基、ニトロ基が挙げられる。アミノ基は、窒素原子上に直鎖状または分岐状の炭素数1～8の炭化水素基を1つまたは2つ有してもよい。

[0032] 酸素原子を含む置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基が挙げられる。アルコキシ基は、酸素原子上に直鎖状または分岐状の炭素数1～8の炭化水素基1つを有してもよい。また、ヒドロキシ基は、中和されていてもよい。中和するカチオンとしては、アルカリ金属カチオン（ $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ など）、アルカリ土類金属カチオン（ $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ など）、アンモニウムカチオン（ $\text{NH}_4^+$ ）、有機アンモニウムカチオン、有機ホスホニウムカチオンなどが挙げられる。耐熱性、加工性の観点から有機アンモニウムカチオン、有機ホスホニウムカチオンが好ましく、さらに好ましくは4級アルキルアンモニウムカチオン、4級アルキルホスホニウムカチオンがあり、中でも、アルキルの炭素数が4以上であることで、耐熱性と加工性を向上させることが可能となる。

[0033] 硫黄原子を含む置換基としては、スルホン酸基、スルホニル基が挙げられる。スルホン酸基としては、スルホン酸エステルとして、直鎖状または分岐状の炭素数1～8の炭化水素基1つを有してもよい。スルホン酸基は中和されても、中和されていなくてもよい。加熱によるスルホン酸基同士の縮合を抑制できる観点から、スルホン酸基は50モル%以上が中和されていることが好ましく、より好ましくは80モル%以上である。中和されたスルホン酸のカチオンとしては、アルカリ金属カチオン（ $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ など）、アルカリ土類金属カチオン（ $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ など）、アンモニウムカチオン（

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)、有機アンモニウムカチオン、有機ホスホニウムカチオンなどが挙げられるが、耐熱性、加工性の観点から有機アンモニウムカチオン、有機ホスホニウムカチオンが好ましく、さらに好ましくは4級アルキルアンモニウムカチオン、4級アルキルホスホニウムカチオンがあり、中でも、アルキルの炭素数が4以上であることで、耐熱性と加工性を向上させることが可能となる。スルホニル基としては、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1~8のアルキル基で置換されたスルホニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいフェニルスルホニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい複素環式スルホニル基、または、ハロゲン原子で置換されていてもよい縮合環式スルホニル基が挙げられ、中でもメタンスルホニル基、p-トルエンスルホニル基、o-ニトロベンゼンスルホニル基、トリフルオロメタンスルホニル基であることが耐熱性と加工性を向上させる点で好ましい。

[0034] ハロゲンを含む置換基としては、クロロ基、ブロモ基、ヨード基が挙げられる。

[0035] 本発明におけるポリスチレン樹脂のスチレン環上の置換基の平均置換度は、相溶性を向上できる点で1モル%以上であることが好ましい。より好ましい平均置換度は5モル%以上である。窒素、硫黄、ハロゲンのいずれかから選ばれる原子を含む置換基の平均置換度は、加工性が向上し、着色やゲル欠点を抑制できる点で平均置換度は40モル%以下が好ましく、さらに好ましくは20モル%以下である。酸素原子を含む置換基は、加工性と透明性が向上できるため平均置換度の下限は10モル%以上であることが好ましく、より好ましくは20モル%以上である。また、耐熱性の観点から上限は90モル%以下であることが好ましく、より好ましくは80モル%以下であり、最も好ましくは70モル%以下である。

[0036] 本発明におけるポリスチレン樹脂は、スチレンユニットのみのポリマーでもよく、又はスチレンと他のモノマーユニットとのコポリマーであってもよい。スチレンユニットとは、例えば、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等を挙げることができる。前記スチレン以外のユニットとして

は、ブタジエン、イソプレン、アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル(炭素数1~4の脂肪族炭化水素)、無水マレイン酸、無水イタコン酸等が挙げられる。これらの中で、ブタジエン、イソプレン、アクリロニトリル及び無水マレイン酸が好ましい。また、前記スチレン以外のユニットは、水素添加物であってもよい。これらのスチレン以外のユニットは、1種又は2種以上含まれていてもよいが、好ましくは2種以内である。

[0037] 本発明におけるポリスチレン樹脂の重量平均分子量(Mw)は $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$ であることが好ましい。Mwが上記範囲内であるポリスチレン樹脂を用いることで、機械物性と、加工性を両立でき、成形加工に好適である。

[0038] 本発明において用いられるポリスチレン樹脂の数平均分子量(Mn)に対する重量平均分子量(Mw)の比 $Mw/Mn$ は特に限定されるものではないが、概ね1.0以上5.0以下程度であり、好ましくは2.0以上3.5以下である。フィルムなどの延伸性の観点からは、 $Mw/Mn$ は2.0以上であると、機械物性が良好となり好適である。

[0039] また、本発明において用いられるポリスチレン樹脂の数平均分子量(Mn)は、上記 $Mw/Mn$ の関係を満足する範囲であれば良く、Mnの上限、下限は特に限定されるものではないが、概ね $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$ 程度であり、より好ましくは $1.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^5$ である。上記範囲未滿では、得られる成形体の強度が低下し、上記範囲より大きいと、ポリスチレン樹脂の熱溶解性が損なわれるため相溶性が低下し、透明性が低下する懸念がある。

[0040] 本明細書におけるポリスチレン樹脂の数平均分子量(Mn)および重量平均分子量(Mw)は、いずれも実施例(1)に記載したゲル・パーミエーション・クロマトグラフ法(GPC法)により求めた値である。

[0041] 本発明のポリエステル樹脂およびポリスチレン樹脂からなる樹脂組成物を形成するにあたって、樹脂Aと樹脂Bの質量比、すなわち質量比(樹脂A/

樹脂B)は、10/90~90/10であることが好ましい。該質量比は、より好ましくは30/70~70/30である。樹脂組成物における原料組成が予め不明である場合において、構成する樹脂は、例えば樹脂組成物をヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)とクロロホルムの混合溶媒に溶解し、 $^1\text{H-NMR}$ 及び $^{13}\text{C-NMR}$ を用いて各モノマー残基について含有量を定量することにより分析することができる。

[0042] 該質量比が好ましい範囲内であると、より効果的に複屈折率を低減できるとともに、機械物性が良好となる。該質量比が低くなると、すなわち樹脂Bの比率が高まると比較的機械物性が良好となる傾向であり、一方、該質量比が高まると、すなわち樹脂Aの質量比が高まると比較的複屈折率の低減が大きくなる傾向である。

[0043] 本発明の樹脂組成物の溶融粘度の剪断速度依存性は、溶融して成形加工する観点から、“ベキ指数”が0.70以上であることが好ましい。

[0044] ベキ指数とは、剪断速度1.26~62.8 rad/sにおける剪断応力の両対数プロットした時の一次近似直線の傾きである。この傾きが、1に近いほどその溶融体はニュートン流体であることを示し、一方で小さくなり、0.7を下回ると溶融加工成形する際の吐出時に吐出乱れが発生する可能性が高まる。

[0045] 通常、架橋をするような多官能成分を添加した場合や、相分離構造を有している場合、剪断速度による複素粘弾率が大きく変化し、ベキ指数は1より小さくなる。ベキ指数が小さくなるほど、パラス効果が発現しやすくなり、溶融した樹脂組成物を口金から吐出する際の不安定化や成形不良などのトラブルが生じやすくなる。したがって、ベキ指数が1に近いほど、吐出や成形時の溶融安定性が得られる。このベキ指数が0.70以上であることが好ましい。

[0046] 本発明の樹脂組成物は、300℃で5分溶融後、室温まで40℃/分で冷却し、引き続き20℃/分で昇温した際(2nd Run)のガラス転移温度が1つ観察されるか、または複数観察される場合は最大値と最小値の差が

20℃以内であることが好ましい。ガラス転移温度とは、JIS K 7121 (1999) に準拠し、示差走査熱量計を用いて測定した値を用いる。ガラス転移温度が1つまたは複数ある場合はすべてのガラス転移温度が20℃以内であることで、成形加工における割れや欠けなどが少ない機械物性の良好なフィルムとなる。より好ましくはすべてのガラス転移温度が10℃以内であり、さらに好ましくは5℃以内、特に好ましくはガラス転移温度が1つだけ観測されることである。

本発明の樹脂組成物は、酸化防止剤を含有していることが好ましい。特に、ポリスチレン樹脂Aがヒドロキシ基を有する場合であって、ポリスチレン樹脂Aをポリエステル樹脂Bと熔融混合する際には、ヒドロキシ基によって、ポリエステルの分子鎖が切断され、脆化を引き起こす。酸化防止剤を含有することで脆化を抑制することが可能となる。酸化防止剤としては、種々の酸化防止剤を用いることができ、単一であっても、複数混合してもよい。

[0047] 具体的には、ホスファイト系酸化防止剤やヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。ホスファイト系酸化防止剤としては、3, 9-Bis (2, 6-di-tert-butyl-4-methylphenoxy) -2, 4, 8, 10-tetraoxa-3, 9-diphosphaspiro [5. 5] undecane、3, 9-Bis (Octadecyloxy) -2, 4, 8, 10-tetraoxa-3, 9-diphosphaspiro [5. 5] undecane、2, 2'-Methylene-bis (4, 6-di-tert-butylphenyl) phosphite、Tris (nonylphenyl) phosphite、Trisisodecyl phosphiteなどが挙げられるが、これに限定されない。また、ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、Pentaerythritol tetrakis [3- (3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate]、1, 3, 5-tris (3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) -1, 3, 5-triazine-2, 4, 6 (

1H, 3H, 5H) - trione、4, 4', 4'' - (1-methylpropanyl-3-ylidene) tris (6-tert-butyl-m-cresol) など挙げられるが、これに限定されない。その中でも、脆化抑制効果が高く、靱性が良好となることからホスファイト系酸化防止剤が特に好ましい。

[0048] 酸化防止剤の含有量は、樹脂組成物に対し、0.01～5wt%であることが好ましく、より好ましくは0.1～2wt%である。上記範囲を満たすことで、透明性を損なうことなく、靱性を良好とすることが可能となる。

[0049] 本発明の樹脂組成物において、マグネシウム、マンガン、カルシウム元素（原子）を含有してもよく、その樹脂組成物に対する総和含有量（mol/t）をM、樹脂組成物に対するリン元素（原子）含有量（mol/t）をPとしたとき、下記式（11）を満たすことが好ましい。

$$-65 \leq M - P < 0 \quad (11)$$

下限として、より好ましくは-50以上である。上限として、より好ましくは-2以下である。上記範囲を満たすことで、透明性を損なうことなく、靱性を良好とすることが可能となる。

[0050] また、リン元素（原子）含有量Pは下記式（111）を満たすことが好ましい。

[0051] 1.  $0 \leq \text{リン元素（原子）含有量 } P \text{ (mol/t)} \leq 150 \quad (111)$

下限として、より好ましくは3.0以上である。上限として、より好ましくは50以下である。上記範囲を満たすことで、透明性を損なうことなく、靱性を良好とすることが可能となる。

本発明の樹脂組成物は、N<sub>2</sub>下290℃で20分溶融した際のCOOH末端基増加量が120eq/t未満であることが好ましい。より好ましくは、100未満であり、さらに好ましくは80未満である。ポリエステル樹脂とポリスチレン樹脂を溶融混合すると、反応性の高い置換基の場合、ポリエステル樹脂の分子鎖の切断が発生する。COOH末端基量の増加はこの分子鎖の切

断を示しており、分子鎖の切断は機械物性の低下を引き起こす。上記範囲を満たすことで、延伸フィルム等に供しても問題のない樹脂組成物とすることが可能となる。

[0052] 次に、本発明のポリエステル樹脂およびポリスチレン樹脂からなる樹脂組成物の製造方法について記載する。

[0053] ポリエステル樹脂およびポリスチレン樹脂からなる樹脂組成物の製造方法は、公知の方法を適用できる。

[0054] ポリエステル樹脂にポリスチレン樹脂を混合する時期は、ポリエステル樹脂の重合前、例えば、エステル化反応前に添加してもよいし、重合後に添加してもよい。また、押出機を用いて混合する方法、粉碎器で混合成分を粉末状に粉碎した後に混合する方法、両者を溶媒に溶解し共沈させることにより混合する方法、一方を溶媒に溶かして溶液状とした後に他方に混合する方法なども挙げられるが、この限りではない。混練機による混練では、熔融押出後に直接目的の形状へ成形でき、熱履歴が短く着色等が抑制される点で好ましい。

[0055] 本発明のポリエステル樹脂の製造方法は、ジカルボン酸成分またはそのエステルとグリコール成分を主原料とし、次の2段階の工程からなる。すなわち、(A) エステル化反応、または(B) エステル交換反応からなる1段階目の工程と、それに続く(C) 重縮合反応からなる2段階目の工程である。

[0056] 本発明のポリエステル樹脂を製造する原料は、ジカルボン酸またはジカルボン酸エステルおよびグリコールを用いることができ、それぞれは1種類でも、あるいは2種類以上を組み合わせ使用することも可能である。

[0057] 本発明のジカルボン酸としては、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、ジフェニル4,4'-ジカルボン酸、2,2'-ジフェン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、マロン酸、ダイマー酸などが挙げられる。本発明でいうジカルボン酸エステルとは、先に述べたジカルボン酸の低級アルキルエステル、酸無水物、アシル塩化物などであり、メチルエステル、エチルエス

テル、ヒドロキシエチルエステルなどが好ましく用いられる。本発明のジカルボン酸としてより好ましい態様は、融点が高く、フィルムや繊維などに加工しやすい樹脂組成物を得ることができる点で、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2,2'-ジフェン酸、またはそのエステルであり、最も好ましいのはテレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸またはそのエステル誘導体である。

[0058] 本発明のグリコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族ジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジエタノールなどの脂環式ジオール、2,6-ジヒドロキシ-9-オキサビシクロ[3,3,1]ノナン、3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン(スピログリコール)、5-メチロール-5-エチル-2-(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-1,3-ジオキサン、イソソルビドなどの環状エーテルを含む飽和ヘテロ環1級ジオール、その他パラキシレングリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、スチレングリコール、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン、9,9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどの芳香環式ジオールが例示できる。またジオール以外にも本発明の効果を損なわない範囲で、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの多官能アルコールも用いることができる。本発明の効果を十分果たすことができる点、およびフィルムや繊維などに加工しやすい樹脂組成物を得ることができる点でエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンが好ましい。

[0059] また、本発明のポリエステル樹脂の製造方法は、バッチ重合、半連続重合、連続重合が適用できる。

- [0060] 本発明のポリエステル樹脂の製造方法において、(A) エステル化反応に用いられる触媒は、マンガン、コバルト、亜鉛、チタン、カルシウムなどの化合物を用いても構わないが、重縮合反応段階での熱分解や異物の発生などの観点から、エステル化反応は無触媒で実施することが好ましい。ここで、(A) エステル化反応は無触媒においてもカルボン酸の自己触媒作用によって、反応は十分に進行する。また、(B) エステル交換反応に用いられる触媒としては、公知のエステル交換触媒を用いることができる。エステル交換触媒としては、有機マンガン化合物、有機マグネシウム化合物、有機カルシウム化合物、有機コバルト化合物、有機リチウム化合物などが挙げられ、具体的には、炭酸塩、酢酸塩、安息香酸塩、酸化物、水酸化物などがあるが、これに限定されるものではない。
- [0061] また、(C) 重縮合反応に用いられる触媒は、公知の重縮合触媒を用いることができる。例えば、アンチモン、チタン、アルミニウム、スズ、ゲルマニウムなどの化合物などが挙げられる。
- [0062] 本発明のポリエステル樹脂の製造方法において、高分子量のポリエステル樹脂を得るため、固相重合を行ってもよい。固相重合は、装置・方法は特に限定されないが、ポリエステル樹脂を不活性ガス雰囲気下または減圧下で加熱処理することで実施される。
- [0063] 本発明におけるポリスチレン樹脂の製造方法としては、窒素、酸素、硫黄、ハロゲンのいずれかから選ばれる原子を含む置換基を有する変性スチレンポリマーであり、化学式1のスチレン単位を有する変性スチレンポリマーであればよく、製造方法に特に制限はない。
- [0064] 窒素原子を含む置換基としては、アミノ基、ニトロ基が挙げられる。アミノ基は、窒素原子上に直鎖状または分岐状の炭素数1～8の炭化水素基を1つまたは2つ有してもよい。
- [0065] 酸素原子を含む置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基が挙げられる。アルコキシ基は、酸素原子上に直鎖状または分岐状の炭素数1～8の炭化水素基1つを有してもよい。

- [0066] 硫黄原子を含む置換基としては、スルホン酸基、スルホニル基が挙げられる。スルホン酸基としては、スルホン酸エステルとして、直鎖状または分岐状の炭素数1～8の炭化水素基1つを有してもよい。スルホニル基としては、ハロゲン原子で置換されていてもよい炭素数1～8のアルキル基で置換されたスルホニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよいフェニルスルホニル基、ハロゲン原子で置換されていてもよい複素環式スルホニル基、または、ハロゲン原子で置換されていてもよい縮合環式スルホニル基が挙げられる。
- [0067] ハロゲンを含む置換基としては、クロロ基、ブロモ基、ヨード基が挙げられる。
- [0068] ポリスチレン樹脂の製造方法として、例えば、スチレン系のモノマーおよび変性スチレンモノマーに開始剤を加え、反応することで共重合ポリマーを得る方法、スチレン系ポリマーに変性剤を加え、反応することで変性スチレンポリマーを得る方法などが挙げられる。
- [0069] 以下に、スチレン系ポリマーに変性剤を加え、反応することで変性スチレンポリマーを得る方法について例示するが、本発明は以下の方法に限定されるものではない。
- [0070] ポリスチレン樹脂の原料となるスチレン系ポリマーは、重量平均分子量 ( $M_w$ ) は  $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$ 、数平均分子量 ( $M_n$ ) に対する重量平均分子量 ( $M_w$ ) の比  $M_w/M_n$  は、概ね1.0以上5.0以下程度、数平均分子量 ( $M_n$ ) は、概ね  $1.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6$  程度であることが好ましい。
- [0071] ポリスチレン樹脂の原料となるポリマーとしては、重合時の温度条件、重合開始剤の添加量を調整することにより得ることができるが、PSジャパン社製「PSJーポリスチレン679」（商品名）、東洋スチレン社製「トーヨースチロールGP G220」、出光興産社製「ザレックS105」（商品名）（重量平均分子量180,000、融点270℃）等として市販されているのでこれ入手して使用してもよい。

- [0072] さらに、2種以上のポリスチレン樹脂を混合することによって、平均分子量が、前記範囲内となるように原料樹脂を調製することもできる。
- [0073] なお、本発明の目的、作用、効果が達成される範囲内において、スチレン系ポリマーにその他の重合体を混合したものであってもよい。その他の重合体としては、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-イソプレン-スチレンブロック共重合体、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体水添物、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体水添物、スチレン-エチレン共重合体等が挙げられ、50質量%未満、さらに30質量%未満、特に10質量%未満の範囲で目的に応じて混合することができる。
- [0074] スチレン系ポリマーのアミノ化の方法としては、スチレン系ポリマーにニトロ基を導入し、さらにニトロ基を還元することでアミノ基へと変性する方法が挙げられるが、これに限定されるものではない。スチレン系ポリマーへのニトロ化の方法は後述の通りである。ニトロ基の還元は、公知の方法で良く、例えば金属イオンと酸触媒を組み合わせる方法や、不均一系接触触媒の存在下で水素源を反応させる方法などが挙げられる。
- [0075] ニトロ基の還元によるアミノ化工程において、金属イオン化合物と酸触媒を、ニトロ化スチレン系ポリマー自体又は有機溶媒中のスチレンポリマーのいずれかに添加する前に予備混合してもよい、あるいは、別々に添加してもよい。例えば、金属イオン化合物を反応混合物に最初に添加してから、酸触媒を、時間をかけて添加する、又は酸触媒を最初に添加してから、金属イオン化合物を添加してもよい。好ましい方法は、金属イオン化合物と酸触媒を予備混合して添加することである。予備混合するにせよ、別々に添加するにせよ、例えば、5分～2時間、好ましくは30分～3時間にわたって添加することができる。
- [0076] 有機溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン及びこれらの混合物が挙げられる。

- [0077] 反応は、通常0℃～200℃の範囲の温度、好ましくは、50℃～150℃で行うことができる。反応は、所望の平均置換度を得るのに十分な時間、例えば、0.1時間～100時間であり、好ましくは1時間～30時間にわたって行われる。
- [0078] 反応に用いられる金属イオン化合物と酸触媒の量を変化させることにより、還元反応速度を制御することができる。酸触媒の量を増加させることにより、反応を促進させることができ、従って、反応時間を短縮させることができる。反応に使用される金属イオン化合物の量は、ニトロ基単位当たり1.0～20.0モルである。金属イオン化合物対酸触媒のモル比は約1：5～約5：1である。
- [0079] 還元反応後は、公知の方法で生成物を取り出せばよい。例えば、反応液にアルコール等の貧溶媒を加えて目的のポリマーを析出させた後、常法に従って濾過等により固液を分離し、必要に応じて水洗、乾燥等の処理を繰り返すことにより取り出すことができる。或いは、反応液と水とを混合し、反応溶媒を分液又は蒸留等により分離除去して得られたポリマーの水溶液又は分散液を得、その状態でポリエステル樹脂との混合へ使用するか、必要に応じて水を除去して固体状態でポリエステル樹脂との混合へ使用することができる。
- [0080] スチレン系ポリマーのニトロ化の方法としては、ニトロ化剤として硝酸と硫酸の組み合わせを使用する方法、硝酸アセチルを使用する方法が挙げられる。有機溶媒としては、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ニトロベンゼン、ニトロトルエン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン及びこれらの混合物が挙げられる。
- [0081] ニトロ化工程において、硝酸及び硫酸を、スチレン系ポリマー自体又は有機溶媒中のスチレンポリマーのいずれかに添加する前に予備混合してもよい、あるいは、別々に添加してもよい。例えば、硝酸を反応混合物に最初に添加してから、硫酸を徐々に添加する、又は硫酸を最初に添加してから、硝酸を添加してもよい。好ましい方法は、混合酸を添加することである。酸は、

混合するにせよ、別々に添加するにせよ、例えば、5分～2時間、好ましくは30分～3時間にわたって添加することができる。

[0082] 反応は、通常0℃～200℃の範囲の温度、好ましくは、0℃～100℃で行うことができる。反応は、所望の平均置換度を得るのに十分な時間、例えば、0.1時間～100時間であり、好ましくは1時間～30時間にわたって行われる。

[0083] 反応に用いられる硝酸の量を変化させることにより、ニトロ基の平均置換度を制御することができる。硝酸の量が多いほど、ニトロ化の程度が高くなる。硫酸は、反応媒体及び酸触媒の両方として機能する。反応に用いる硫酸の量は特に限定されない。硫酸の量を増加させることにより、反応を促進させることができ、従って、反応時間を短縮し、及び／またはニトロ化の程度を増加させることができる。

[0084] 反応に使用される硝酸の量は、スチレン単位当り0.2～3.5モルである。硫酸対硝酸のモル比は約2：1～約3.5：1である。

[0085] ニトロ化反応後は、公知の方法で生成物を取り出せばよい。例えば、反応液にアルコールやカルボン酸等の貧溶媒を加えて目的のポリマーを析出させた後、常法に従って濾過等により固液を分離し、必要に応じて水洗、乾燥等の処理を繰り返し行うことにより取り出すことができる。或いは、反応液と水とを混合し、反応溶媒を分液又は蒸留等により分離除去して得られたポリマーの水溶液又は分散液を得、その状態でポリエステル樹脂との混合へ使用するか、必要に応じて水を除去して固体状態でポリエステル樹脂との混合へ使用することができる。

[0086] ヒドロキシ化スチレン系ポリマーの製造方法としては、スチレン系モノマーおよびヒドロキシ化スチレンモノマーに開始剤を加え、反応することで共重合ポリマーを得る方法が挙げられる。ヒドロキシ化スチレンモノマーは、ヒドロキシ基の酸素原子上に直鎖状または分岐状の炭素数1～8の炭化水素で置換されていても良い。ヒドロキシ基が炭化水素で置換されていることで、スチレン系モノマーや有機溶媒との混和性が向上できる場合があり、また

開始剤による副反応を抑制できる場合がある。ヒドロキシ基上の置換された炭化水素は、酸触媒によって脱離が可能であり、脱離せずに炭化水素が置換されたヒドロキシ基で使用しても良い。

[0087] 重合方法は、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合のいずれであっても良い。分子量分布を狭くするために、リビング重合を用いても良い。分子量分布が比較的広いラジカル重合で得られる共重合ポリマーは機械物性が比較的良いであるため、好ましい。ラジカル重合は、バルク重合でも有機溶媒中での重合でもよい。

[0088] 有機溶媒としては、トルエン、ベンゼン、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン及びこれらの混合物が挙げられる。

[0089] 開始剤としては、過硫酸カリウム、過酸化水素水、過酸化ベンゾイルなどの過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系化合物などを挙げる事ができる。

[0090] 反応液中のモノマー濃度は、モノマーの種類および有機溶媒の種類により適宜決定できるが、例えば、0.01~30質量%の範囲であることができる。反応液中の開始剤濃度は、モノマーの種類および濃度により適宜決定できるが、モノマー1モル当りのモル比で、例えば、0.01~5モル%の範囲であることができる。

[0091] 反応温度は用いるモノマーと開始剤の反応性によって適宜決定される。重合反応のための加熱は、分子量が比較的揃った重合物を得るためには、反応液に含まれるラジカル重合開始剤が一斉に開裂する条件下で行う。温度が低すぎると短時間では重合反応が完了せず分子量がブロードになり、また温度が高すぎると、生成した高分子のモノマーへの解重合が起こる。このような観点から反応温度は、ラジカル重合開始剤の種類を考慮して決定され、例えば、ラジカル重合開始剤の開始温度をT℃とした場合、反応温度はT℃~T+100℃の範囲とすることができる。

[0092] 重合反応後は、公知の方法で生成物を取り出せばよい。例えば、バルク重

合の場合は、そのまま加熱溶融してストランド状に吐出し、ペレタイザー等でペレット状にカッティングして使用してもよい。また、有機溶媒を用いた場合は反応液にアルコール等の貧溶媒を加えて目的のポリマーを析出させた後、常法に従って濾過等により固液を分離し、必要に応じて水洗、乾燥等の処理を繰り返し行うことにより取り出すことができる。或いは、反応液と水とを混合し、反応溶媒を分液又は蒸留等により分離除去して得られたポリマーの水溶液又は分散液を得、その状態でポリエステル樹脂との混合へ使用するか、必要に応じて水を除去して固体状態でポリエステル樹脂との混合へ使用することができる。

さらに、アルカリ化合物を添加し、ヒドロキシ基を中和しても構わない。アルカリ化合物としては、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、有機アンモニウム化合物、有機ホスホニウム化合物などが挙げられる。具体的には、炭酸塩、酢酸塩、安息香酸塩、酸化物、水酸化物などがあるが、これに限定されるものではない。耐熱性、加工性の観点から有機アンモニウム化合物、有機ホスホニウム化合物が好ましく、さらに好ましくは4級アルキルアンモニウム塩、4級アルキルホスホニウム塩があり、中でも、アルキルの炭素数が4以上である、テトラブチルアンモニウム塩、テトラヘキシルアンモニウム塩、テトラブチルホスホニウム塩、テトラヘキシルアンモニウム塩が好ましい。また、アルカリ化合物の添加形態は特に制限はなく、水溶液やアルコール溶液として希釈してポリスチレン樹脂へ添加しても良い。

[0093] スチレン系ポリマーのスルホン化の方法としては、例えばスチレン系ポリマーを有機溶媒、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素に溶解し、硫酸、クロロスルホン酸やアセチル硫酸などのスルホン化剤を添加し、反応させる。スルホン化剤の添加量は、多いほどスチレン系ポリマーのスルホン化の程度が高くなり、逆に少ないと、スルホン化の程度が低くなる。前記スルホン化剤の使用割合は、特に制限はないが、スチレン系ポリマーのスチレンユニット1モル当りのモル比で、0.01~100倍モルが好ましく、0.1~30倍モルがより好ましい。スルホン化の反応時間及び反応温

度も、スルホン化の程度に影響を与える。反応温度が高いほど、また、反応時間は長いほど、スルホン化の程度は高くなる。本発明における反応温度は、通常0～200℃であり、好ましくは0～100℃である。反応時間は、通常0.1～100時間であり、好ましくは1～30時間である。

[0094] スルホン化反応後、過剰な反応やスルホン酸基同士の分子内縮合を抑制するため、アルコール等を加えることにより、過剰なスルホン化剤をクエンチすることができる。

[0095] スルホン化反応終了後は、公知の方法で生成物を取り出せばよい。例えば、反応液にアルコール等の貧溶媒を加えて目的のポリマーを析出させた後、常法に従って濾過等により固液を分離し、必要に応じて水洗、乾燥等の処理を行うことにより取り出すことができる。或いは、反応液と水とを混合し、反応溶媒を分液又は蒸留等により分離除去して得られたポリマーの水溶液又は分散液を得、その状態で使用するか、必要に応じて水を除去して固体状態でスルホン酸の中和工程やポリエステル樹脂との混合工程に供することができる。

[0096] 反応後の生成物は、アルカリ化合物を添加することで、スルホン酸塩化合物とすることができる。生成物が固体状態であれば、溶媒に溶かした後に、アルカリ化合物を所定量添加することで、中和反応させる。溶媒としては、生成物が溶解できれば良いが、アルカリ化合物も溶解できる溶媒を用いることで、効率的に中和反応できるが、例えば、トルエンやジクロロメタンとアルコールの混合溶媒を用いることができる。

[0097] アルカリ化合物としては、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、有機アンモニウム化合物、有機ホスホニウム化合物などが挙げられる。具体的には、炭酸塩、酢酸塩、安息香酸塩、酸化物、水酸化物などがあるが、これに限定されるものではない。耐熱性、加工性の観点から有機アンモニウム化合物、有機ホスホニウム化合物が好ましく、さらに好ましくは4級アルキルアンモニウム塩、4級アルキルホスホニウム塩があり、中でも、アルキルの炭素数が4以上である、テトラブチルアンモニウム塩、テトラヘキシル

アンモニウム塩、テトラブチルホスホニウム塩、テトラヘキシルアンモニウム塩が好ましい。

[0098] アルカリ化合物の添加形態は特に制限はなく、水溶液やアルコール溶液として希釈して添加しても良い。

[0099] アルカリ化合物の添加量はスルホン化ユニット 1 モル当たりのモル比で、0.1～5.0 倍モルが好ましく、1.0～5.0 倍モルがより好ましい。アルカリ化合物はそれぞれ 1 種類単独でも、2 種類以上を組み合わせ用いても良い。

[0100] 中和反応終了後は、上述のスルホン化反応終了後と同様に、公知の方法で生成物を取り出せばよい。

[0101] 上記の方法により本発明のスチレン系ポリマーのスルホン化物を製造することができるが、スチレン系ポリマー、溶媒、スルホン化剤の混合順序は、特に上記の順序に限定されない。例えば、スチレン系ポリマーと溶媒とを混合した後、スルホン化剤の混合溶液にスチレン系ポリマーの溶液又は分散液を導入してもよく、あるいは溶媒にスチレン系ポリマー、スルホン化剤を別々に導入してもかまわない。

スチレン系ポリマーのスルホン化の方法としては、公知の方法で良く、例えばスチレン系ポリマーを非芳香族系の溶媒、例えば、テトラクロロエタン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素に溶解し、アルキルスルホン酸無水物やアルキルスルホン酸塩化物などのスルホン化剤を添加し、反応させる。スルホン化剤の添加量は、多いほどスチレン系ポリマーのスルホン化の程度が高くなり、逆に少ないと、スルホン化の程度が低くなる。前記スルホン化剤の使用割合は、特に制限はないが、スチレン系ポリマーのスチレンユニット 1 モル当たりのモル比で、0.01～100 倍モルが好ましく、0.1～30 倍モルがより好ましい。スルホン化の反応時間及び反応温度も、スルホン化の程度に影響を与える。反応温度が高いほど、また、反応時間は長いほど、スルホン化の程度は高くなる。本発明における反応温度は、通常 0～200℃であり、好ましくは 0～120℃である

。反応時間は、通常0.1～100時間であり、好ましくは1～30時間である。

[0102] スルホニル化反応終了後は、公知の方法で生成物を取り出せばよい。例えば、反応液にアルコール等の貧溶媒を加えて目的のポリマーを析出させた後、常法に従って濾過等により固液を分離し、必要に応じて水洗、乾燥等の処理を行うことにより取り出すことができる。或いは、反応液と水とを混合し、反応溶媒を分液又は蒸留等により分離除去して得られたポリマーの水溶液又は分散液を得、その状態で使用するか、必要に応じて水を除去して固体状態でポリエステル樹脂との混合工程に供することができる。

[0103] 上記の方法により本発明のスチレン系ポリマーのスルホニル化物を製造することができるが、スチレン系ポリマー、溶媒、スルホニル化剤の混合順序は、特に上記の順序に限定されない。例えば、スチレン系ポリマーと溶媒とを混合した後、スルホニル化剤の溶液にスチレン系ポリマーの溶液又は分散液を導入してもよく、あるいは溶媒にスチレン系ポリマー、スルホニル化剤を別々に導入してもかまわない。

スチレン系ポリマーのハロゲン化の方法としては、有機溶媒（例えば、ジクロロエタン）およびルイス酸触媒の存在下におけるスチレン系ポリマーとハロゲン化剤（例えば、臭素または塩化臭素）との間の反応により製造される。

[0104] 本発明のこの具体例の反応は通常有機溶媒中、好ましくは塩化炭化水素溶媒中で行われる。好ましい有機溶媒としては、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジブromoエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素がある。これらの有機溶媒の混合物も用いることができる。

[0105] 最初にポリスチレン反応物質を溶媒に溶解して5～20質量%の濃度を有する溶液を作る。次に触媒を添加してからハロゲン化剤を徐々に添加することができる。ハロゲン化剤は、塩素、臭素、ヨウ素、塩化臭素またはこれらの混合物からなる群から選択する。ハロゲン化剤は、そのまま添加するが、

ポリスチレンの溶媒または相溶性のある他の溶媒と同様にハロゲン化炭化水素溶媒にハロゲン化剤を溶解した溶液を用いることができる。ハロゲン化剤の添加量はスチレン系ポリマーのスチレンユニット1モル当りのモル比で、0.01～100倍モルが好ましく、0.1～30倍モルがより好ましい。

[0106] 触媒は、ハロゲン化アルミニウム、ハロゲン化アンチモンなどが挙げられる。触媒の添加量は0.1～30質量%の範囲で用いることができる。

[0107] ハロゲン化剤とポリスチレン反応物質との反応は、 $-20^{\circ}\text{C}$ から $50^{\circ}\text{C}$ の範囲内であればいかなる温度でも行うことができる。反応時間は1～20時間の間で大きく変えることができる。比較的強くて反応性が高い触媒を選択すれば、反応温度もしくは反応時間またはこれら両者は小さくすることができる。

[0108] 反応後、重亜硫酸アルカリ金属の水溶液等の還元剤を添加して、余剰のハロゲン化剤を分解する。その後、公知の方法で生成物を取り出せばよい。例えば、反応液にアルコール等の貧溶媒を加えて目的のポリマーを析出させた後、常法に従って濾過等により固液を分離し、必要に応じて水洗、乾燥等の処理を行うことにより取り出すことができる。

[0109] 本発明で得られたポリエステル樹脂およびポリスチレン樹脂からなる樹脂組成物は、公知の成形加工方法で成形することができ、フィルム、繊維、ボトル、レンズ、射出成形品など各種製品に加工することができる。

[0110] 本発明の樹脂組成物を各製品に加工する際に、本発明の効果を損なわない範囲で各種添加剤、例えば、顔料および染料を含む着色剤、滑剤、難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、抗菌剤、核剤、可塑剤、離型剤などの添加剤を1種以上添加することもできる。特に、酸化防止剤としての効果を有する化合物を添加することが好ましい。このような化合物を添加することで、ポリスチレン樹脂の変性基によるポリエステル樹脂の分子鎖切断を抑制することができる。酸化防止剤としての効果を有する化合物としては、ヒンダードフェノール系化合物やホスファイト系化合物をはじめ、種々の酸化防止剤を用いることができ、これらは単一品を添加しても、複数種類を混合して添加し

てもよい。

[0111] 具体的には、ホスファイト系酸化防止剤やヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。ホスファイト系酸化防止剤としては、3, 9-Bis (2, 6-di-tert-butyl-4-methylphenoxy) -2, 4, 8, 10-tetraoxa-3, 9-diphosphaspiro [5. 5] undecane、3, 9-Bis (Octadecyloxy) -2, 4, 8, 10-tetraoxa-3, 9-diphosphaspiro [5. 5] undecane、2, 2'-Methylene-bis (4, 6-di-tert-butylphenyl) phosphite、Tris (nonylphenyl) phosphite、Trisisodecyl phosphiteなどが挙げられるが、これに限定されない。また、ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、Pentaerythritol tetrakis [3- (3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate]、1, 3, 5-tris (3, 5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) -1, 3, 5-triazine-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) -trione、4, 4', 4'' - (1-methylpropanyl-3-ylidene) tris (6-tert-butyl-m-cresol) など挙げられるが、これに限定されない。その中でも、ホスファイト系酸化防止剤が特に好ましい。

酸化防止剤の添加量は、樹脂組成物に対し、0. 01~5wt%であることが好ましく、より好ましくは0. 1~2wt%である。

[0112] 本発明の樹脂組成物は、耐熱性、低複屈折性に優れることを活かし、フィルム、繊維、ボトル、レンズ、射出成形品など各製品として利用することができ、特にフィルム用途として、ディスプレイの画面保護フィルム用途やOLEDバックシート用途、透明導電フィルム基材用途、偏光子保護フィルム用途に好ましく使用できる。

[0113] 本発明のフィルムは、ポリスチレンを基本骨格とする樹脂Aとポリエステ

ルである樹脂Bを含むフィルムであり、樹脂Aが窒素、酸素、硫黄、ハロゲンのいずれかから選ばれる原子を含む置換基を有し、内部ヘイズが30%以下であることを特徴とする。

[0114] 本発明のフィルムは、ポリスチレンを基本骨格とする樹脂Aとポリエステルである樹脂Bを含む。樹脂Aおよび樹脂Bは、上述の樹脂Aおよび樹脂Bを用いる。

[0115] 本発明のフィルムは、上記要件を充足すれば本発明の効果を損なわない限り特に制限されないが、フィルムの機械物性の低下と、複屈折率の上昇を抑制する観点から、樹脂Aと樹脂Bを合計で70質量%以上含むことが好ましい。より好ましくは80質量%以上であり、さらに好ましくは90質量%以上である。また、本発明のフィルムの樹脂Aと樹脂Bの質量比、すなわち質量比（樹脂A／樹脂B）は、10／90～90／10であることが好ましい。該質量比が上記範囲内であるとフィルムの機械物性の低下と複屈折率の上昇を抑制でき好ましい。該質量比は、より好ましくは30／70～70／30である。

[0116] 原料組成が予め不明である場合において、フィルムを構成する樹脂は、例えばフィルムをヘキサフルオロイソプロパノール（HFIP）とクロロホルムの混合溶媒に溶解し、<sup>1</sup>H-NMR及び<sup>13</sup>C-NMRを用いて各モノマー残基について含有量を定量することにより分析することができる。

[0117] 本発明フィルムは、内部ヘイズが30%以下であることが必要である。内部ヘイズが30%を超えると、ディスプレイなどの光学部材に組み込んだ際に、画像の鮮明性に劣るなど悪影響を及ぼすため好ましくない。より好ましくは20%以下であり、さらに好ましくは10%以下である。なお、この内部ヘイズは、水を溶媒とし、ヘイズメーターにてフィルム厚み方向に測定した値を100μmフィルム厚みに換算した値である。上記範囲を満たすことで、偏光子保護フィルムなどに供しても問題のない、透明性の高いフィルムを得ることが可能となる。

[0118] 内部ヘイズを30%以下とする方法は、本発明の効果を損なわない限り特

に制限されないが、フィルムの組成を調整する方法が挙げられる。より具体的には、フィルムの樹脂Aおよび樹脂Bについてより相溶性の高い組み合わせを用いる方法や、無機粒子や有機粒子などの光を散乱する成分を最小限用いる方法である。無機粒子や有機粒子の含有量が1質量%未満とすることで内部ヘイズを低くすることができる。

[0119] 内部ヘイズは実施例(9)フィルムの内部ヘイズの記載の方法にて測定できる。

[0120] 本発明のフィルムは、300℃で5分溶融後、室温まで40℃/分で冷却し、引き続き20℃/分で昇温した際(2nd Run)のガラス転移温度が30℃以上で1つ観察されるか、または複数観察される場合には最大値と最小値の差が20℃以内であることが好ましい。ガラス転移温度とは、JIS K 7121(1999)に準拠し、示差走査熱量計を用いて測定した値を用いる。ガラス転移温度が1つまたは複数ある場合はすべてのガラス転移温度が20℃以内の範囲であることで、成形加工における割れや欠けなどの少ない機械物性が良好となる。より好ましくはすべてのガラス転移温度が10℃以内であり、さらに好ましくは5℃以内の範囲、特に好ましくはガラス転移温度が1つだけ観測されることである。

[0121] ガラス転移温度を上記範囲とする方法は、本発明の効果を損なわない限り特に制限されないが、フィルムの組成を調整する方法が挙げられる。より具体的には、フィルムの樹脂Aおよび樹脂Bについてより相溶性の高い組み合わせ用いる方法、フィルムの樹脂Aおよび樹脂Bのそれぞれのガラス転移温度が近い樹脂を選択する方法である。

[0122] 本発明のフィルムは、赤外分光分析測定によって得られるトランス配座のポリエステルに由来する吸収ピークの強度を $A_t$ 、ゴーシュ配座に由来する吸収ピークの強度を $A_g$ とした場合に、 $A_t/A_g$ (トランス配座比)が0.6以上であることが好ましい。上記範囲とすることで、成形加工における割れや欠けなどが少ない機械物性の良好なフィルムとなる。

[0123] 本発明のフィルムにおける、トランス配座のポリエステルに由来する吸収

ピークの強度とゴーシュ配座に由来する吸収ピークの強度との比（トランス配座比）である  $A_t / A_g$  は、ポリエステル樹脂分子鎖中に存在するトランス配座およびゴーシュ配座の比を反映している。ポリエステル樹脂分子鎖中において、トランス配座は、ポリエステル主鎖中の炭素-炭素単結合において、立体的に大きなポリエステル主鎖骨格が180度反対の同一平面状に並んだ状態であり、分子鎖が密に折りたたまれた秩序構造を形成する。一方、ゴーシュ配座は、ポリエステル主鎖中の炭素-炭素単結合において、立体的に大きなポリエステル主鎖骨格が60度、あるいは120度に位置した捻じれた状態にあり、分子鎖の折りたたみは起こりにくい構造である。

[0124] トランス配座比を上記範囲とする方法は、フィルムに配向を付与すると、ポリエステルフィルム中のポリエステル主鎖骨格は配向方向に秩序構造を形成するため、トランス配座構造の比率が、ゴーシュ配座構造の比率に比べて高くできる。したがって、ポリエステルフィルムに強く配向を付与すれば、トランス配座比を高くすることができる。本発明のフィルムは、ディスプレイ部材に貼り合わせ及び貼り合わせ後の工程でフィルムの収縮を抑制するため、150℃30分間熱処理前後の熱収縮率が10%未満であることが好ましい。熱収縮率が10%未満であることで、ディスプレイ部材への加工工程においてフィルムの収縮が抑制され、表面のシワや部材のカールを抑制することができる。

[0125] 150℃30分間熱処理前後の熱収縮率を上記範囲とする方法は、樹脂Aおよび樹脂Bの融点を超えない範囲で、フィルムに熱処理を施す方法がある。

[0126] 本発明のフィルムは、位相差顕微鏡にて観察される直径10 $\mu$ m以上の分散構造体が50個/mm<sup>2</sup>以下であることが好ましい。直径が10 $\mu$ m以上の分散構造体の個数は実施例(13)分散構造体の個数の記載の方法にて測定できる。相溶性が高いほど分散構造体は少なく観察され、分散構造体の個数としては、20個/mm<sup>2</sup>以下が好ましく、さらに好ましくは5個/mm<sup>2</sup>以下である。観察される分散構造体のサイズとしては、直径が3 $\mu$ m以上の分

散構造体の個数が50個/mm<sup>2</sup>以下であることが好ましく、さらに好ましくは直径1μm以上の分散構造体の個数が50個/mm<sup>2</sup>以下である。また、相溶しているとは、位相差顕微鏡にて観察される直径10μm以上の分散構造体が全く観察されないことを指す。

[0127] 位相差顕微鏡にて観察される分散構造体とは、例えば相溶しない複数の樹脂を混合した際に観察される海島構造の島成分であり、該樹脂同士の屈折率の差によって観察される。ポリスチレンとポリエチレンテレフタレートの質量比50/50を熔融混合して得られた樹脂の場合、海島の位相差顕微鏡画像が得られる。画像における島の直径と個数を評価した。なお、島部はポリスチレンで構成されている。

[0128] 上記範囲とする方法は、本発明の効果を損なわない限り特に制限されないが、フィルムの組成を調整する方法が挙げられる。より具体的には、フィルムの樹脂Aおよび樹脂Bについてより相溶性の高い組み合わせを用いる方法であり、特に好ましい態様として、樹脂Aとして酸素原子を含む置換基を有する変性スチレンポリマーと、樹脂Bとしてジカルボン酸成分がテレフタル酸、イソフタル酸、5-スルホイソフタル酸ナトリウム、2,6-ナフタレンジカルボン酸から選ばれる少なくとも1種を含むポリエステルの組み合わせである。

[0129] 本発明フィルムのフィルムは、フィルムの強度を高める観点から、二軸延伸を行うことで、二軸配向フィルムとしてもよい。

[0130] 本発明のフィルムの層構成は、本発明の効果を損なわなければ上記各要件を有する限り、単層構成であっても、積層構成であってもよい。

[0131] フィルムの製造方法は、装置・方法は特に限定されないが、例えば、本発明で得られる樹脂組成物を、通常の出機、Tダイにて熔融押出して膜状とし、次いで二軸延伸することによって所望の延伸フィルムを得ることができる。また、熔融押出時に2層またはそれ以上の層を設けることもできる。なお、上記積層フィルムとした場合、各物性や効果の評価は該当の層の樹脂組成物を削りだして実施する。

- [0132] 次いで本発明のフィルムの製造方法について説明する。
- [0133] 以下、二軸配向フィルムを例に挙げて、本発明のフィルムの製造方法について具体的に説明する。但し、本発明のフィルムの製造方法は、以下の態様に限定されない。
- [0134] 先ず、必要に応じてポリエステル樹脂およびポリスチレン樹脂を乾燥、予備結晶化させた後、単軸押出機に供給し、溶融押出する。この際、樹脂温度は樹脂の融点+10℃以上、樹脂の融点+30℃以下に制御することが好ましく、例えば、ポリエステル樹脂としてポリエチレンテレフタレートの場合は、265℃以上295℃以下に制御することが好ましい。次いで、フィルターやギャポンプにより、異物の除去や押出量の均整化を各々行い、Tダイより冷却ドラム上にシート状に吐出する。その際、高電圧をかけた電極を使用して静電気で冷却ドラムとシート状物を密着させる静電印加法、キャストイングドラムとシート状物との間に水膜を設けるキャスト法、キャストイングドラム温度を25℃程度にしてシート状物を冷却固化させる方法、若しくはこれらを複数組み合わせさせた方法により、シート状物をキャストイングドラムに密着させて冷却固化し、無配向フィルムを得る。
- [0135] 次いで、無配向フィルムを長手方向に延伸した後に幅方向に延伸する、或いは幅方向に延伸した後に長手方向に延伸する逐次二軸延伸方法により、又は長手方向と幅方向にほぼ同時に延伸する同時二軸延伸方法などにより延伸を行う。かかる延伸方法における延伸倍率としては、各方向とも1.3~7.0倍が好ましく採用される。また、平面性や厚みムラの観点から、幅方向と長手方向の面積延伸倍率は、5倍以上15倍以下が好ましい。なお、長手方向とはフィルムが走行する方向をいい、幅方向とは長手方向とフィルム面内で直交する方向をいう。逐次二軸延伸方法における長手方向への延伸は、例えば加熱されたロールの周速差や公知のテンターオープン等により行うことができ、逐次二軸延伸方法における幅方向への延伸や同時二軸延伸方法における延伸は、公知のテンターオープン等により行うことができる。
- [0136] さらに、本発明のフィルムの製造方法においては、二軸延伸後にテンター

オープンや加熱したロール等により熱処理を行ってもよい。熱処理温度は、主成分である樹脂の融点を超えない範囲で、必要な寸法安定性を考慮して設定することができる。より具体的には、フィルムを大きく収縮させたい場合は熱処理温度を低くすればよく、フィルムの寸法安定性を向上させたい場合は設定温度を高くすればよい。ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレートであり、熱収縮率を低下し、寸法安定性を高めたい場合は、熱処理温度を160℃～240℃とするのが好ましい。また、熱処理は複数のゾーンに分けて段階的に昇温、降温する方法や、熱処理工程で幅方向に1.01倍～1.20倍程度に微延伸する方法も用いることができる。また、熱処理時間は特性を悪化させない範囲において任意とすることができ、好ましくは1秒以上60秒以下、より好ましくは1秒以上30秒以下である。さらに、熱処理はフィルムを長手方向や幅方向に弛緩させて行うこともできる。熱処理終了後、室温まで冷却して二軸配向フィルムを得ることができる。

[0137] 本発明のフィルムの製造方法では、幅方向へ延伸の前に、少なくとも片面にコロナ放電処理を行って、その処理面に機能層を形成してもよい。本形成にはロールコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、バーコーター、ダイコーター、ディップコーターなどの公示された塗工手段を使用することができる。

[0138] 本発明のフィルムの厚みは、10 $\mu$ m以上150 $\mu$ m以下であることが好ましい。10 $\mu$ mに満たないと、偏光板保護フィルムとして用いた場合に破れが発生しやすくなる場合があり、150 $\mu$ mを超えると、ハンドリング性に劣る場合がある。より好ましくは、30 $\mu$ m以上125 $\mu$ m以下である。

[0139] 本発明のフィルムは、示差走査熱量計（DSC）を用いた第1回目の測定（1st Run）において、20℃/分で昇温した際に30℃以上のガラス転移温度が観測されない、または20℃/分で昇温した際（1st Run）に30℃以上のガラス転移温度 $T_g^A$ が観察され、300℃で5分熔融後、室温まで40℃/分で冷却し、引き続き第2回目の測定（2nd Run）において、20℃/分で昇温した際のガラス転移温度 $T_g^B$ としたとき、 $T_g$

AとT<sub>g</sub><sup>B</sup>の差が10℃以上であることが好ましい。T<sub>g</sub><sup>A</sup>とT<sub>g</sub><sup>B</sup>の差が10℃以上であることは、高分子が配向していることを示しており、フィルムの成形加工における割れや欠け、寸法変化などが小さく、機械物性も良好となる。より好ましくは上記差が15℃以上であり、特に好ましくは1st Runのガラス転移温度が観測されないことである。

[0140] なお、1st Runにおいて30℃以上のT<sub>g</sub>が複数観察された場合、最も低いガラス転移温度をT<sub>g</sub><sup>A</sup>とする。同様に2nd Runにおいて、30℃以上のT<sub>g</sub>が複数観察された場合、最も低いガラス転移温度をT<sub>g</sub><sup>B</sup>とする。

[0141] 本発明の樹脂組成物より製造された成形品は、耐熱性、低複屈折性に優れるため、偏光板保護フィルムの他に、農業用資材、園芸用資材、漁業用資材、土木・建築用資材、文具、医療用品、自動車用部品、光学用部品、電気・電子部品またはその他の用途として有用である。

## 実施例

[0142] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、物性の測定方法、効果の評価方法は次の方法に従って行った。

[0143] (1) ポリエステル樹脂の固有粘度 (単位: dL/g)

ポリエステル組成物0.1gを0.001g以内の精度で秤量し、10mLのo-クロロフェノールを用いて100℃×30分間加熱して溶解した。溶液を室温まで冷却し、25℃の水槽中に設置したオストワルド粘度計に該溶液を8mL仕込み、標線を通過する秒数を計測した(A秒)。

[0144] また、o-クロロフェノールのみ8mL用いて前記と同様に25℃の水槽中に設置したオストワルド粘度計で標線を通過する秒数を計測した(B秒)。

。

[0145] 固有粘度は次の計算式で計算した。

[0146] 
$$IV = -1 + [1 + 4 \times K \times \{ (A/B) - 1 \}]^{0.5} / (2 \times K \times C)$$

ここでKは0.343, Cは試料溶液の濃度 (g/100mL) である。

[0147] (2) 樹脂組成物中のポリエステル、ポリスチレンの含有量（単位：質量％）

樹脂組成物試料を重ヘキサフルオロイソプロパノール／重クロロホルム＝1／1（体積比）混合溶媒に溶解し、 $^1\text{H-NMR}$ 測定器にて $^1\text{H-NMR}$ 観察し、各ピークを帰属し、その積分比から、ポリエステル樹脂およびポリスチレン樹脂の含有量（質量％）を求めた。

・装置：日本電子（株）製“GSX-400”。

[0148] (3) ポリスチレン樹脂の変性基の平均置換度

ポリスチレン樹脂試料を重クロロホルム溶媒に溶解し、 $^1\text{H-NMR}$ 測定器にて $^1\text{H-NMR}$ 観察し、各ピークを帰属し、その積分比から、スチレン繰返し単位のモル数に対する変性基のモル数である平均置換度（モル％）を求めた。

・装置：日本電子（株）製“GSX-400”。

[0149] (4) ポリスチレン樹脂の分子量測定

ポリスチレン樹脂30mgをテトラヒドロフラン（THF）20mLに溶解させた後（ただし、THFへの不溶分が存在する場合には、ろ過により該不溶分を除去した後）、下記に示す分析条件にてGPC法による測定を行い、この測定によって得られたチャートのポリスチレン樹脂によるピーク開始位置（本発明では、便宜上、分子量 $1.9 \times 10^7$ 位置を採用）を基準にして水平（横軸と平行）にベースラインを引き、標準ポリスチレンを用いて作成した標準校正曲線により、各分子量を計算する。

・使用機器：株式会社ジーエルサイエンス製GPC仕様高速液体クロマトグラフ

・カラム：昭和電工株式会社製カラム、商品名Shodex GPC KF-806、同KF-805、同KF-803をこの順に直列に連結して使用

・カラム温度：40℃

・溶媒：THF

・流速：1.0mL／分

- ・濃度：0.15 w/v %
- ・注入量：0.2 mL
- ・検出器：株式会社ジーエルサイエンス製紫外可視検出器、商品名UV702型（測定波長254 nm）。
- ・分子量分布の計算に用いた校正曲線の分子量範囲： $1.9 \times 10^7 \sim 5.4 \times 10^3$ 。

[0150] (5) ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、樹脂組成物、フィルムのガラス転移温度

JIS K 7121 (1999) に準拠し、示差走査熱量計を用いて、窒素雰囲気中で3 mgの樹脂、または二軸延伸フィルムを30℃から300℃まで20℃/分の条件で昇温した(1st Run)。この1st Runで得られるガラス転移温度を $T_g^A$ とした。なお、ガラス転移温度が複数ある場合は、最も低いガラス転移温度を $T_g^A$ とした。次いで、300℃で5分保持した後、40℃/分の条件で30℃まで降温した。30℃から300℃まで20℃/分の条件で昇温した(2nd Run)。この2nd Runで得られるガラス転移温度を $T_g^B$ とした。なお、ガラス転移温度が複数ある場合は、最も低いガラス転移温度を $T_g^B$ とした。ガラス転移温度は下記式により算出した。

ガラス転移温度 = (補外ガラス転移開始温度 + 補外ガラス転移終了温度) / 2

ここで補外ガラス転移開始温度は、低温側のベースラインを高温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線の勾配が最大になるような点で引いた接線との交点の温度とした。補外ガラス転移終了温度は、高温側のベースラインを低温側に延長した直線と、ガラス転移の階段状変化部分の曲線の勾配が最大になるような点で引いた接線との交点の温度とした。なお、装置は以下のものを用いた。

- ・測定装置：セイコーインスツルメント製 “EXSTAR DSC6220”。

## [0151] (6) 二軸延伸フィルムの作製

ペレット状の樹脂組成物試料を、90℃で24時間真空乾燥し、押出機に投入し、280℃で熔融押し出し、フィルターを経て口金に移送した。次に口金から押し出されたシート状の溶融物を静電印加により、表面温度25℃の冷却ドラム上に冷却固化させたシート状の未延伸フィルムを得た。得られた未延伸フィルムを延伸ロールにて、ガラス転移温度+10℃（ポリエステル樹脂およびポリスチレン樹脂の2nd Runのガラス転移温度の内、高い温度を採用した）で縦方向に3.3倍延伸し、一軸延伸フィルムを得た。さらにこの一軸延伸フィルムをガラス転移温度+10℃（ポリエステル樹脂およびポリスチレン樹脂の2nd Runのガラス転移温度の内、高い温度を採用した）の熱風雰囲気下で幅方向に3.3倍延伸して、二軸延伸フィルム状の樹脂組成物を作製した。次いで、テンター内にて熱処理温度200～230℃にて熱処理した。なお、二軸延伸フィルムの厚みは40μmであった。

## [0152] (7) フィルム厚み

フィルムの全体厚みを測定する際は、ダイヤルゲージを用いて、フィルムから切り出した試料の任意の場所5ヶ所の厚みを測定し、平均値を求めた。

## [0153] (8) フィルム長手方向、幅方向

本発明において、フィルム長手方向はフィルム製造工程における流れ方向であり、ロールの巻き取り方向とするが、不明である場合はフィルムの任意の点において100mm×100mmの寸法でサンプルを切り出し、KSシステムズ製（現王子計測機器社）のマイクロ波分子配向計MOA-2001A（周波数4GHz）を用い、フィルム面内の主配向軸を求め、長手方向とする。また、長手方向と直交する方向を幅方向とした。

## [0154] (9) フィルムの内部ヘイズ

上記(7)で測定したフィルムの厚みを $t$ （μm）とする。本フィルムを、水を溶媒としヘイズメーター（スガ試験機（株）製“HGM-2DP”）にて、測定した。サンプルを6.0cm×3.0cmで切り出し、水で満たした光路長1cmの石英セル中にサンプルを挿入して測定した際の測定ヘイズ

ズ値  $H_t$  を求めた。測定したヘイズ値  $H_t$  を以下の式で換算することで、 $100 \mu\text{m}$  換算内部ヘイズを算出した。

内部ヘイズ =  $100 \times (1 - ((100 - H_t) / 100)^{(100/t)})$ 。

[0155] (10) フィルムの複屈折率

フィルムに対し、プリズムカップラにて長手方向の面内屈折率  $n^{\text{MD}}$ 、幅方向の面内屈折率  $n^{\text{TD}}$ 、厚み方向の屈折率  $n^{\text{ZD}}$  として測定し、下記式にて厚み方向の複屈折率を算出し、以下のように判断し、複屈折率が  $0.04$  以下であるとき、複屈折率が低く良好であるとした。

[0156] ○ :  $0.00 \leq \text{複屈折率} \leq 0.02$

△ :  $0.02 < \text{複屈折率} \leq 0.04$

× :  $0.04 < \text{複屈折率}$

複屈折率 =  $| (n^{\text{MD}} - n^{\text{TD}}) / 2 - n^{\text{ZD}} |$

・測定装置 : SAIRON TECHNOLOGY, INC. 製 PRISM COUPLER & LOSS MEASUREMENT SPA-4000

・測定波長 :  $632.8 \text{ nm}$ 。

[0157] (11) フィルムの透明性

フィルムに対し、外観を観察し、以下のように判断し、透明性が「○」または「△」であるとき透明性が良好であるとした。

[0158] ○ : 濁りなく透明である。

[0159] △ : わずかに濁りはあるが、問題ないレベルである。

[0160] × : 不透明である。

[0161] (12) 熱収縮率

フィルム表面に、幅  $10 \text{ mm}$ 、測定長約  $100 \text{ mm}$  となるように2本のラインを引き、この2本のライン間の距離を  $23^\circ\text{C}$  で測定しこれを  $L_0$  とする。このフィルムサンプルを  $150^\circ\text{C}$  のオープン中に30分間、 $1.5 \text{ g}$  の荷重下で放置した後、再び2本のライン間の距離を  $23^\circ\text{C}$  で測定しこれを  $L_1$  とし、下式により熱収縮率を求めた。

$$\text{熱収縮率 (\%)} = \{ (L_0 - L_1) / L_0 \} \times 100$$

フィルムの長手方法および幅方向についてそれぞれ3カ所の測定を行い、平均値を求めた。

[0162] (13) 分散構造体の個数

分散構造体の直径は、位相差顕微鏡を用いてフィルムの断面を観察し撮影した画像より、分散構造体の外周上に距離が最大となるように取った2点間の距離を測定し、分散構造体の直径とした。

[0163] フィルムを断面方向にマイクロトームを用いて1~30 $\mu\text{m}$ 厚みの切片を作成した。作成した切片を、オリンパス株式会社製位相差顕微鏡BX50型を用いて、接眼レンズ10倍、対物レンズ10倍にて観察した。視野を変えて10視野に対して観察を行い、直径が10 $\mu\text{m}$ 以上、3 $\mu\text{m}$ 以上、1 $\mu\text{m}$ 以上の個数をそれぞれカウントし、1 $\text{mm}^2$ 当たりの個数に換算して評価した。3 $\mu\text{m}$ 以上の個数とは、10 $\mu\text{m}$ 以上の個数と10 $\mu\text{m}$ 未満3 $\mu\text{m}$ 以上の個数の和であり、1 $\mu\text{m}$ 以上の個数は同様に3 $\mu\text{m}$ 以上の個数と3 $\mu\text{m}$ 未満1 $\mu\text{m}$ 以上の個数の和である。

[0164] (14) ATR-IR (全反射減衰法による赤外分光分析測定) による評価

(i) トランス配座およびゴーシュ配座のポリエステルに由来する吸収ピーク強度  $A_t$ 、 $A_g$

フィルムのIRスペクトル(800~1400 $\text{cm}^{-1}$ の範囲)において、トランス配座およびゴーシュ配座に隣接するエステル結合のC-O伸縮振動に由来するピークにおけるピークトップ(極大点)の強度(ポリエチレンテレフタレートの場合では、トランス配座1120 $\pm$ 8 $\text{cm}^{-1}$ 、ゴーシュ配座1100 $\pm$ 8 $\text{cm}^{-1}$ に出現するピークのピークトップ(極大点)の強度)を、トランス配座のポリエステルに由来する吸収ピークの強度  $A_t$ 、ゴーシュ配座のポリエステルに由来する吸収ピークの強度  $A_g$  とした。

[0165] (ii) トランス配座比 ( $A_t / A_g$ )

前項(i)、(ii)に記載の方法にて、測定サンプルから得られる  $A_t$

を同一測定サンプル  $A_g$  にて除した値  $A_t / A_g$  を求める。9個の測定サンプルより求まる  $A_t / A_g$  の平均値をフィルムのトランス配座比とした。

[0166] (装置構成)

- ・装置：Bruker社製 フーリエ変換赤外分光計 (FT-IR) TENSOR II
- ・付属装置：一回反射型ATR測定付属装置 (The Seagull™) ゲルマニウム製 ATR結晶
- ・測定方式：全反射減衰法 (ATR法)。

[0167] (測定条件)

- ・光源：グローバー
- ・検出器：MTC (Hg-Cd-Te)
- ・分解能： $4\text{ cm}^{-1}$
- ・積算回数：512回
- ・サンプルセット：光の入射方向が測定サンプルの長手方向に来るように置く
- ・入射角： $30^\circ$ 。

[0168] (測定サンプル)

・測定サンプル作成方法：評価を行うフィルムより $3\text{ cm}$ 角の正形状サンプルをフィルムの長手方向×幅方向に渡り9点 (3点×3点) 切り出す。この際、各サンプル同士が最低でも $5\text{ cm}$ 以上離してサンプリングを行う。

[0169] (15) 樹脂組成物の熔融粘度の剪断速度依存性 (複素粘性率 (単位：Pa・秒))

樹脂組成物試料を、 $90^\circ\text{C}$ で24時間、真空乾燥機にて乾燥を行い、レオメーターにて動的粘弾性測定を下記条件にて実施した。なお、熔融粘度は試料の熔融開始から10分経過後からの値を用い、剪断速度 ( $\text{rad/s}$ ) の常用対数を横軸、複素粘性率 (Pa・s) から算出した剪断応力の常用対数を縦軸にプロットし、最小二乗法にて直線を決定し、その直線の傾きである“べき指数”を算出し、以下のように判断した。

- [0170] A : 0.90以上  
 B : 0.70以上0.90未満  
 C : 0.70未満
- ・プレート：パラレルプレート（20mm径）
  - ・測定周波数：0.2Hz, 0.5Hz, 1.0Hz, 2.0Hz, 5.0Hz, 10.0Hz（それぞれ、切断速度1.26rad/s, 3.14rad/s, 6.28rad/s, 12.6rad/s, 31.4rad/s, 62.8rad/sに対応）
  - ・測定装置：（株）ユービーエム製“RHEOSOL-G3000”
  - ・測定温度：280℃
  - ・測定環境：窒素雰囲気下。

- [0171] （16）樹脂組成物のCOOH末端基量（単位：eq/t）

Mauliceの方法によって測定した。（文献 M. J. Maulice, F. Huizinga, Anal. Chem. Acta, 22, 363 (1960)）。

すなわち、樹脂組成物0.5gを0.001g以内の精度で秤量する。該試料にオークレゾール/クロロホルムを7/3の質量比で混合した溶媒50mlを加え、加熱して内温が90℃になってから20分間加熱攪拌して溶解する。また混合溶媒のみもブランク液として同様に別途加熱する。溶液を室温に冷却し、1/50Nの水酸化カリウムのメタノール溶液で電位差滴定装置を用いて滴定をおこなう。また、混合溶媒のみのブランク液についても同様に滴定を実施する。

樹脂組成物のCOOH末端基量は、以下の式により計算した。

$$\text{COOH末端基量 (eq/t)} = \{ (V1 - V0) \times N \times f \} \times 1000 / S$$

ここでV1は試料溶液での滴定液量（mL）、V0はブランク液での滴定液量（mL）、Nは滴定液の規定度（N）、fは滴定液のファクター、Sはポリエステル組成物の質量（g）である。

(17) 樹脂組成物のCOOH末端基増加量 $\Delta$ COOH (単位: eq/t)

樹脂組成物7gを試験管に秤量し、90℃で24時間真空乾燥した。その後、N<sub>2</sub>下、290℃で20分溶融処理を行い、処理前後のCOOH末端基量を測定することで、COOH末端基増加量 $\Delta$ COOHを算出した。

(18) 樹脂組成物のマンガン、マグネシウム、カルシウムおよびリン元素(原子)含有量(単位: mol/t)

樹脂組成物またはポリエステル樹脂A7gを溶融プレス機で円柱状に成型し、理学電機(株)製蛍光X線分析装置(型番: 3270)を用いて測定、予め含有量既知のサンプルで作成した検量線を用い、算出した。

(19) 樹脂組成物の靱性

90℃24時間真空乾燥した樹脂組成物7gを、280℃に設定した加熱プレス機にて60秒間溶融し、その後280℃1.5MPaで10秒間プレスし、水槽に沈めて冷却することで、縦100mm×横100mm×厚み400 $\mu$ mのシートを作製した。

作成したシートに対し、以下のように判断、「○」または「△」であるとき脆化性が良好であるとした。

○: 欠けがなく、シート化可能

△: 多少欠けがあるもののシート化可能

×: シート化不可。

[0172] (参考例1) ポリエステルA

テレフタル酸ジメチル101重量部、エチレングリコール60重量部(ジカルボン酸成分の1.9倍モル)、酢酸マグネシウム四水和物を0.06重量部、三酸化ニアンチモンを0.0084重量部添加し、150℃で内容物を溶解させた。その後、240℃まで昇温しながらメタノールを留出させた。反応率95%相当量のメタノールが留出した後、ジエチルホスホ酢酸エチル0.07重量部/エチレングリコール1.4重量部の混合溶液を添加し、30分間攪拌してエステル交換反応を終了した。

[0173] その後、反応物を重合装置に仕込み、酸化防止剤E0.1重量部を添加し

、5分間攪拌した。その後、重合装置内温度を290℃まで昇温しながら、重合装置内圧力を常圧から真空へ徐々に減圧しエチレングリコールを留出させた。固有粘度0.65相当の熔融粘度に到達した時点で反応を終了とし、反応系内を窒素ガスにて常圧にし、重合装置下部より冷水中にストランド状に吐出、カッティングし、ペレット状のポリエステルAを得た。得られたポリエステルAの特性を表1に示す。

[0174] 得られたポリエステルAは、固有粘度0.65、ガラス転移温度81℃であった。

[0175] (参考例2) ポリエステルB

テレフタル酸ジメチル89重量部、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル19重量部、エチレングリコール60重量部(ジカルボン酸成分の1.9倍モル)、酢酸マグネシウム四水和物を0.06重量部、酢酸リチウム一水和物0.6重量部、三酸化ニアンチモンを0.03重量部添加し、150℃で内容物を溶解させた。その後、240℃まで昇温しながらメタノールを留出させた。反応率95%相当量のメタノールが留出した後、ジエチルホスホ酢酸エチル0.07重量部/エチレングリコール1.4重量部の混合溶液を添加し、30分間攪拌してエステル交換反応を終了した。

[0176] その後、反応物を重合装置に仕込み、酸化防止剤E0.1重量部を添加し、5分間攪拌した。その後、重合装置内温度を290℃まで昇温しながら、重合装置内圧力を常圧から真空へ徐々に減圧しエチレングリコールを留出させた。固有粘度0.59相当の熔融粘度に到達した時点で反応を終了とし、反応系内を窒素ガスにて常圧にし、重合装置下部より冷水中にストランド状に吐出、カッティングし、ペレット状のポリエステルBを得た。得られたポリエステルBの特性を表1に示す。

[0177] 得られたポリエステルBは、固有粘度0.59、ガラス転移温度82℃であった。

[0178] (参考例3) ポリエステルC

2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル101重量部、エチレングリコ

ール51重量部（ジカルボン酸成分の2.0倍モル）、酢酸マンガン四水和物を0.06重量部、三酸化ニアンチモンを0.01重量部添加し、180℃で内容物を溶解させた。その後、240℃まで昇温しながらメタノールを留出させた。反応率95%相当量のメタノールが留出した後、リン酸0.02重量部／エチレングリコール0.4重量部およびリン酸二水素ナトリウム二水和物0.03重量部／エチレングリコール0.6重量部の混合溶液を添加し、30分間攪拌してエステル交換反応を終了した。

[0179] その後、反応物を重合装置に仕込み、酸化防止剤E0.1重量部を添加し、5分間攪拌した。その後、重合装置内温度を290℃まで昇温しながら、重合装置内圧力を常圧から真空へ徐々に減圧しエチレングリコールを留出させた。固有粘度0.59相当の溶融粘度に到達した時点で反応を終了とし、反応系内を窒素ガスにて常圧にし、重合装置下部より冷水中にストランド状に吐出、カッティングし、ペレット状のポリエステルCを得た。得られたポリエステルCの特性を表1に示す。

[0180] 得られたポリエステルCは、固有粘度0.59、ガラス転移温度123℃であった。

[0181] （参考例4）ポリエステルD

255℃にて溶解したビスヒドロキシエチルテレフタレート105重量部が仕込まれたエステル化反応器に、テレフタル酸86重量部とエチレングリコール37重量部（テレフタル酸に対し1.15倍モル）からなるスラリーを徐々に添加し、エステル化反応を進行させた。反応系内の温度は245～255℃になるようにコントロールし、反応率が95%に到達した段階でエステル化反応を終了とした。

[0182] こうして得られた255℃のエステル化反応物105重量部（PET100重量部相当）を重合装置に移送し、リン酸0.01重量部（リン元素（原子）として0.9mol/t）を添加し、次いで三酸化ニアンチモン0.01重量部（アンチモン元素（原子）として0.7mol/t）、酢酸マンガン4水和物0.02重量部（マンガン元素（原子）として0.9mol/t

)を添加した。

[0183] その後、重合装置内温度を徐々に290℃まで昇温しながら、重合装置内圧力を常圧から133Pa以下まで徐々に減圧してエチレングリコールを留出させた。固有粘度0.6相当の溶融粘度に到達した時点で、反応を終了とし、反応系内を窒素ガスにて常圧にし、重合装置下部より冷水にストランド状に吐出、カッティングし、ポリエステルDを得た。得られたポリエステルDの特性を表1に示す。

[0184] 得られたポリエステルDは、固有粘度0.62、ガラス転移温度80℃であった。

[0185] (参考例5) ポリエステルE

エステル化反応物に添加する触媒を以下の通り変更した以外は、参考例4と同様にポリエステルEを得た。リン酸0.01重量部(リン元素(原子)として0.9mol/t)、三酸化ニアンチモン0.01重量部(アンチモン元素(原子)として0.7mol/t)、酢酸マグネシウム4水和物0.09重量部(マグネシウム元素(原子)として4.0mol/t)。得られたポリエステルEの特性を表1に示す。

[0186] 得られたポリエステルEは、固有粘度0.60、ガラス転移温度80℃であった。

[0187] (参考例6) ポリエステルF

エステル化反応物に添加する触媒を以下の通り変更した以外は、参考例4と同様にポリエステルFを得た。リン酸0.01重量部(リン元素(原子)として0.9mol/t)、三酸化ニアンチモン0.01重量部(アンチモン元素(原子)として0.7mol/t)、酢酸マンガン4水和物0.37重量部(マンガン元素(原子)として15.0mol/t)。得られたポリエステルFの特性を表1に示す。

得られたポリエステルFは、固有粘度0.61、ガラス転移温度80℃であった。

[0188] (参考例7) ポリエステルG

2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル101重量部、エチレングリコール51重量部（ジカルボン酸成分の2.0倍モル）、酢酸マンガンの水和物を0.06重量部（マンガ元素（原子）として2.5mol/t）、三酸化ニアンチモン0.01重量部（アンチモン元素（原子）として0.7mol/t）添加し、180℃で内容物を溶解させた。その後、240℃まで昇温しながらメタノールを留出させた。反応率95%相当量のメタノールが留出した後、リン酸0.01重量部（リン元素（原子）として0.9mol/t）を添加し、エステル交換反応を終了した。

[0189] その後、重合装置内温度を徐々に290℃まで昇温しながら、重合装置内圧力を常圧から133Pa以下まで徐々に減圧してエチレングリコールを留出させた。固有粘度0.6相当の熔融粘度に到達した時点で、反応を終了とし、反応系内を窒素ガスにて常圧にし、重合装置下部より冷水にストランド状に吐出、カッティングし、ポリエステルGを得た。得られたポリエステルGの特性を表1に示す。

[0190] 得られたポリエステルGは、固有粘度0.62、ガラス転移温度123℃であった。

[0191] （参考例8）ポリエステルH

テレフタル酸ジメチル83重量部、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル18重量部、エチレングリコール62重量部（ジカルボン酸成分の2.0倍モル）、酢酸マンガンの水和物を0.06重量部（マンガ元素（原子）として2.5mol/t）、三酸化ニアンチモン0.01重量部（アンチモン元素（原子）として0.7mol/t）添加し、150℃で内容物を溶解させた。その後、240℃まで昇温しながらメタノールを留出させた。反応率95%相当量のメタノールが留出した後、リン酸0.01重量部（リン元素（原子）として0.9mol/t）を添加し、エステル交換反応を終了した。

[0192] その後、重合装置内温度を徐々に290℃まで昇温しながら、重合装置内圧力を常圧から133Pa以下まで徐々に減圧してエチレングリコールを留

出させた。固有粘度0.6相当の溶融粘度に到達した時点で、反応を終了とし、反応系内を窒素ガスにて常圧にし、重合装置下部より冷水にストランド状に吐出、カッティングし、ポリエステルHを得た。得られたポリエステルHの特性を表1に示す。

[0193] 得られたポリエステルHは、固有粘度0.60、ガラス転移温度86℃であった。

[0194] (参考例9) ポリエステルI

テレフタル酸ジメチル86重量部、イソフタル酸ジメチル15重量部、エチレングリコール65重量部（ジカルボン酸成分の2.0倍モル）、酢酸マンガン4水和物を0.06重量部（マンガン元素（原子）として2.5mol/t）、三酸化ニアンチモン0.01重量部（アンチモン元素（原子）として0.7mol/t）添加し、150℃で内容物を溶解させた。その後、240℃まで昇温しながらメタノールを留出させた。反応率95%相当量のメタノールが留出した後、リン酸0.01重量部（リン元素（原子）として0.9mol/t）を添加し、エステル交換反応を終了した。

[0195] その後、重合装置内温度を徐々に290℃まで昇温しながら、重合装置内圧力を常圧から133Pa以下まで徐々に減圧してエチレングリコールを留出させた。固有粘度0.6相当の溶融粘度に到達した時点で、反応を終了とし、反応系内を窒素ガスにて常圧にし、重合装置下部より冷水にストランド状に吐出、カッティングし、ポリエステルIを得た。得られたポリエステルIの特性を表1に示す。

[0196] 得られたポリエステルIは、固有粘度0.62、ガラス転移温度79℃であった。

[0197] (参考例10) ポリエステルJ

テレフタル酸ジメチル80重量部、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル21重量部、エチレングリコール60重量部（ジカルボン酸成分の2倍モル）、酢酸マンガン4水和物を0.06重量部（マンガン元素（原子）として2.5mol/t）、三酸化ニアンチモン0.01重量部（アンチモン

元素（原子）として $0.7 \text{ mol/t}$ ）添加し、 $150^\circ\text{C}$ で内容物を溶解させた。その後、 $240^\circ\text{C}$ まで昇温しながらメタノールを留出させた。反応率 $95\%$ 相当量のメタノールが留出した後、リン酸 $0.01$ 重量部（リン元素（原子）として $0.9 \text{ mol/t}$ ）を添加し、エステル交換反応を終了した。

[0198] その後、重合装置内温度を徐々に $290^\circ\text{C}$ まで昇温しながら、重合装置内圧力を常圧から $133 \text{ Pa}$ 以下まで徐々に減圧してエチレングリコールを留出させた。固有粘度 $0.6$ 相当の溶融粘度に到達した時点で、反応を終了とし、反応系内を窒素ガスにて常圧にし、重合装置下部より冷水にストランド状に吐出、カッティングし、ポリエステルJを得た。得られたポリエステルJの特性を表1に示す。

[0199] 得られたポリエステルJは、固有粘度 $0.60$ 、ガラス転移温度 $81^\circ\text{C}$ であった。

[0200]

[表1]

	種類	組成	固有粘度	ガラス転移温度
【表1】				
参考例1	ポリエステルA	ポリエチレンテレフタレート	0.65	81°C
参考例2	ポリエステルB	ポリ(エチレンテレフタレート-co-5-ナトリウムスルホインフタレート)	0.59	82°C
参考例3	ポリエステルC	ポリエチレンナフタレート	0.59	123°C
参考例4	ポリエステルD	ポリエチレンテレフタレート	0.62	80°C
参考例5	ポリエステルE	ポリエチレンテレフタレート	0.60	80°C
参考例6	ポリエステルF	ポリエチレンテレフタレート	0.61	80°C
参考例7	ポリエステルG	ポリエチレンナフタレート	0.62	123°C
参考例8	ポリエステルH	ポリ(エチレンテレフタレート-co-エチレンナフタレート)	0.60	86°C
参考例9	ポリエステルI	ポリ(エチレンテレフタレート-co-エチレンイソフタレート)	0.62	79°C
参考例10	ポリエステルJ	ポリ(エチレンテレフタレート-co-5-ナトリウムスルホインフタレート)	0.60	81°C

[0201] (参考例11) ポリスチレンB

フラスコにジクロロメタン100重量部と無水酢酸82重量部を収め、溶液温度を氷浴にて10℃以下にし、次いで硫酸(98質量%)33重量部を系内温度を10℃以下になるように徐々に滴下した。溶液が均一になったら、フラスコを氷浴から外し室温まで温度を上昇させ、スルホン化剤Aを得た。

[0202] コンデンサーを備えたフラスコに、原料としてPSジャパン株式会社製ポリスチレン「679」( $M_w = 2.0 \times 10^5$ 、以下「ポリスチレンA」と略す)を100重量部、溶媒としてジクロロメタンを800重量部加え、40℃に加熱して3時間溶媒を還流させ、原料を溶解させた。調整して1時間以内のスルホン化剤Aを57重量部加え、40℃に加熱して1時間溶媒を還流させて反応した。その後、イソプロパノール63重量部を加え、43℃に加熱して30分溶媒を還流させてクエンチし、室温まで温度を降温し、スルホン化ポリスチレン溶液を得た。

[0203] 得られたスルホン化ポリスチレン溶液に、アルカリ化合物としてテトラブチルホスホニウムヒドロキシ水溶液(40質量%)を添加して中和した。中和終点は、フェノールレッド水溶液(0.04質量%)1重量部を加え、溶液の色が赤色から黄色となり、さらに赤紫色に変化した時点とした。得られた中和溶液は2層に別れており、上層の水層を除去し、下層の有機溶媒層をイソプロパノール5000重量部に添加して、生成物を再沈殿して別し、さらにイオン交換水にて固形分を洗浄して、70℃×24時間真空乾燥して、ポリスチレンBを125重量部(収率94%)得た。得られたポリスチレンBの特性を表2に示す。

[0204] 得られたポリスチレンBは、スルホン酸基の平均置換度10モル%、重量平均分子量 $2.7 \times 10^5$ 、ガラス転移温度98℃であった。

[0205] (参考例12) ポリスチレンC

スルホン化剤Aの添加量を11重量部へ変更した以外は参考例11と同様にしてポリスチレンCを得た。得られたポリスチレンCの特性を表2に示す。

- [0206] 得られたポリスチレンCは、スルホン酸基の平均置換度2モル%、重量平均分子量 $2.1 \times 10^5$ 、ガラス転移温度 $91^\circ\text{C}$ であった。
- [0207] (参考例13) ポリスチレンD  
スルホン化剤Aの添加量を40重量部へ変更した以外は参考例11と同様にしてポリスチレンDを得た。得られたポリスチレンDの特性を表2に示す。
- [0208] 得られたポリスチレンDは、スルホン酸基の平均置換度7モル%、重量平均分子量 $2.4 \times 10^5$ 、ガラス転移温度 $93^\circ\text{C}$ であった。
- [0209] (参考例14) ポリスチレンE  
スルホン化剤Aの添加量を114重量部へ変更した以外は参考例11と同様にしてポリスチレンEを得た。得られたポリスチレンEの特性を表2に示す。
- [0210] 得られたポリスチレンEは、スルホン酸基の平均置換度20モル%、重量平均分子量 $3.4 \times 10^5$ 、ガラス転移温度 $110^\circ\text{C}$ であった。
- [0211] (参考例15) ポリスチレンF  
スルホン化剤Aの添加量を256重量部へ変更した以外は参考例11と同様にしてポリスチレンFを得た。得られたポリスチレンFの特性を表2に示す。
- [0212] 得られたポリスチレンFは、スルホン酸基の平均置換度45モル%、重量平均分子量 $3.8 \times 10^5$ 、ガラス転移温度 $125^\circ\text{C}$ であった。
- [0213] (参考例16) ポリスチレンG  
コンデンサーを備えたフラスコに、原料としてポリスチレンAを100重量部、溶媒として四塩化炭素を1000重量部加え、室温で5時間攪拌を行い、原料を溶解させた。無水酢酸を250重量部加え、ついで硝酸(70質量%)26重量部を加え、攪拌しながら $80^\circ\text{C}$ に加熱して4時間溶媒を還流させて反応した。その後、室温まで温度を降温し、ニトロ化ポリスチレン溶液を得た。
- [0214] 得られたニトロ化ポリスチレン溶液をメタノール5000重量部に添加し

て、生成物を再沈殿してろ別し、さらにイオン交換水にて固形分を洗浄して、70℃×24時間真空乾燥して、ポリスチレンGを95重量部（収率91%）得た。得られたポリスチレンGの特性を表2に示す。

[0215] 得られたポリスチレンGは、ニトロ基の平均置換度10モル%、重量平均分子量 $2.1 \times 10^5$ 、ガラス転移温度109℃であった。

[0216] （参考例17）ポリスチレンH

フラスコに、原料としてスチレン84重量部、tert-ブトキシスチレン16重量部を入れ、溶媒としてトルエン85重量部に溶解し、開始剤として1,1'-アゾビスシクロヘキサン-1-カルボニトリル0.3重量部を加え、その後、攪拌しながら90℃に加熱して、5時間反応を行い、室温まで冷却した。

[0217] 得られたスチレンとtert-ブトキシスチレンの共重合ポリマー溶液をメタノール1000重量部に添加して、生成物を再沈殿してろ別した。得られた生成物をトルエン330重量部とメタノール120重量部の混合溶媒に溶解し、濃硫酸（97質量%）を2重量部添加し、攪拌しながら60℃に加熱して、12時間反応を行い、その後室温まで冷却した。

[0218] 得られたスチレンとヒドロキシスチレンの共重合ポリマー溶液を、乳酸ナトリウム水溶液（50質量%）にて中和し、その後イオン交換水5000重量部に添加して、生成物を再沈殿してろ別し、さらにイオン交換水にて固形分を洗浄して、70℃×24時間真空乾燥して、ポリスチレンHを85重量部（収率89%）得た。得られたポリスチレンHの特性を表2に示す。

[0219] 得られたポリスチレンHは、ヒドロキシ基の平均置換度10モル%、重量平均分子量 $9.2 \times 10^5$ 、ガラス転移温度100℃であった。

[0220] （参考例18）ポリスチレンI

原料としてスチレンを20重量部、tert-ブトキシスチレンを80重量部とした以外は、参考例17と同様にしてポリスチレンIを70重量部（収率94%）得た。得られたポリスチレンIの特性を表2に示す。

[0221] 得られたポリスチレンIは、ヒドロキシ基の平均置換度70モル%、重量平

均分子量  $5.2 \times 10^5$ 、ガラス転移温度  $149^\circ\text{C}$ であった。

[0222] (参考例19) ポリスチレンJ

原料としてスチレンを6重量部、tert-ブトキシスチレンを94重量部とした以外は、参考例17と同様にしてポリスチレンJを65重量部(収率93%)得た。得られたポリスチレンJの特性を表2に示す。

[0223] 得られたポリスチレンJは、ヒドロキシ基の平均置換度90モル%、重量平均分子量  $4.2 \times 10^5$ 、ガラス転移温度  $170^\circ\text{C}$ であった。

[0224] (参考例20) ポリスチレンK

コンデンサーを備えたフラスコに、原料としてポリスチレンAを100重量部、溶媒として1,1,2,2-テトラクロロエタン2000重量部を加え、室温で5時間攪拌を行い、原料を溶解させた。塩化鉄(III)を2重量部加え、室温で30分間攪拌を行い、ついで臭素38重量部を1,1,2,2-テトラクロロエタン38重量部に溶解して加え、遮光し、室温で攪拌しながら2時間反応した。

[0225] 得られた臭化ポリスチレン溶液をメタノール5000重量部に添加して、生成物を再沈殿してろ別し、さらにイオン交換水にて固形分を洗浄して、 $70^\circ\text{C} \times 24$ 時間真空乾燥して、ポリスチレンKを100重量部(収率93%)得た。得られたポリスチレンKの特性を表2に示す。

[0226] 得られたポリスチレンKは、ブromo基の平均置換度10モル%、重量平均分子量  $2.3 \times 10^5$ 、ガラス転移温度  $120^\circ\text{C}$ であった。

[0227] (参考例21) ポリスチレンL

原料としてスチレンを58重量部、tert-ブトキシスチレンを42重量部とした以外は、参考例17と同様にしてポリスチレンLを得た。得られたポリスチレンLの特性を表2に示す。

[0228] 得られたポリスチレンLは、ヒドロキシ基の平均置換度30モル%、重量平均分子量  $5.2 \times 10^5$ 、ガラス転移温度  $115^\circ\text{C}$ であった。

[0229] (参考例22) ポリスチレンM

原料としてスチレンを38重量部、tert-ブトキシスチレンを62重

量部とした以外は、参考例17と同様にしてポリスチレンMを得た。得られたポリスチレンMの特性を表2に示す。

[0230] 得られたポリスチレンMは、ヒドロキシ基の平均置換度50モル%、重量平均分子量 $6.1 \times 10^5$ 、ガラス転移温度133°Cであった。

[0231] (参考例23) ポリスチレンN

原料として、スチレンを使用せず、tert-ブトキシスチレンを100重量部とした以外は、参考例17と同様にしてポリスチレンNを得た。得られたポリスチレンNの特性を表2に示す。

[0232] 得られたポリスチレンNは、ヒドロキシ基の平均置換度100モル%、重量平均分子量 $5.2 \times 10^5$ 、ガラス転移温度177°Cであった。

[0233] (参考例24) ポリスチレンO

コンデンサーを備えたフラスコに、原料としてポリスチレンAを100重量部、溶媒としてテトラクロロエタンを1000重量部加え、原料を溶解させた。スルホン化剤としてメチルスルホン酸無水物を17重量部、触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸を14重量部加え、120°Cに加熱して10時間溶媒を還流させて反応した。その後、50°Cになるまで冷却し、氷水を加えてクエンチした。室温まで温度を降温し、スルホン化ポリスチレン溶液を得た。得られたスルホン化ポリスチレン溶液を分液ロートに移し、飽和食塩水1000重量部を用いて2回洗浄し、続いて飽和重曹水1000重量部で2回洗浄した。洗浄後のスルホン化ポリスチレン溶液をイソプロパノール5000重量部に添加して、生成物を再沈殿して濾別し、さらにイオン交換水にて固形物を洗浄して、70°C×24時間乾燥して、ポリスチレン樹脂Oを得た。得られたポリスチレンOの物性を表2に示す。

[0234] 得られたポリスチレンMは、メチルスルホン基の平均置換度5モル%、重量平均分子量 $2.3 \times 10^5$ 、ガラス転移温度115°Cであった。

[0235] (参考例25) ポリスチレンP

メチルスルホン酸無水物を34重量部とした以外は、参考例24と同様にしてポリスチレンPを得た。得られたポリスチレンPの物性を表2に示す。

- [0236] 得られたポリスチレンPは、メチルスルホニル基の平均置換度10モル%、重量平均分子量 $2.1 \times 10^5$ 、ガラス転移温度 $127^\circ\text{C}$ であった。
- [0237] (参考例26) ポリスチレンQ  
メチルスルホン酸無水物を102重量部とした以外は、参考例24と同様にしてポリスチレンQを得た。得られたポリスチレンQの物性を表2に示す。
- [0238] 得られたポリスチレンQは、メチルスルホニル基の平均置換度30モル%、重量平均分子量 $2.1 \times 10^5$ 、ガラス転移温度 $151^\circ\text{C}$ であった。
- [0239] (参考例27) ポリスチレンR  
メチルスルホン酸無水物を170重量部とした以外は、参考例24と同様にしてポリスチレンRを得た。得られたポリスチレンRの物性を表2に示す。
- [0240] 得られたポリスチレンRは、メチルスルホニル基の平均置換度50モル%、重量平均分子量 $2.3 \times 10^5$ 、ガラス転移温度 $172^\circ\text{C}$ であった。
- [0241] (参考例28) ポリスチレンS  
メチルスルホン酸無水物を238重量部とした以外は、参考例24と同様にしてポリスチレンSを得た。得られたポリスチレンSの物性を表2に示す。
- [0242] 得られたポリスチレンSは、メチルスルホニル基の平均置換度70モル%、重量平均分子量 $2.1 \times 10^5$ 、ガラス転移温度 $181^\circ\text{C}$ であった。
- [0243] (参考例29) ポリスチレンT  
メチルスルホン酸無水物を306重量部とした以外は、参考例24と同様にしてポリスチレンTを得た。得られたポリスチレンTの物性を表2に示す。
- [0244] 得られたポリスチレンTは、メチルスルホニル基の平均置換度90モル%、重量平均分子量 $2.1 \times 10^5$ 、ガラス転移温度 $190^\circ\text{C}$ であった。
- [0245] (参考例30) ポリスチレンU  
メチルスルホン酸無水物を340重量部とした以外は、参考例24と同様にしてポリスチレンUを得た。得られたポリスチレンUの物性を表2に示す。
- [0246] 得られたポリスチレンUは、メチルスルホニル基の平均置換度100モル%

％、重量平均分子量  $2.0 \times 10^5$ 、ガラス転移温度  $194^\circ\text{C}$ であった。

[0247] (参考例 3 1) ポリスチレン V

スルホニル化剤をエタンスルホン酸無水物 40 重量部とした以外は、参考例 24 と同様にしてポリスチレン V を得た。得られたポリスチレン V の物性を表 2 に示す。

[0248] 得られたポリスチレン V は、エチルスルホニル基の平均置換度 10 モル％、重量平均分子量  $2.0 \times 10^5$ 、ガラス転移温度  $120^\circ\text{C}$ であった。

[0249] (参考例 3 2) ポリスチレン W

スルホニル化剤をブタンスルホン酸無水物 50 重量部とした以外は、参考例 24 と同様にしてポリスチレン W を得た。得られたポリスチレン W の物性を表 2 に示す。

[0250] 得られたポリスチレン W は、ブチルスルホニル基の平均置換度 10 モル％、重量平均分子量  $2.5 \times 10^5$ 、ガラス転移温度  $113^\circ\text{C}$ であった。

[0251] (参考例 3 3) ポリスチレン X

スルホニル化剤をドデカンスルホン酸無水物 94 重量部とした以外は、参考例 24 と同様にしてポリスチレン X を得た。得られたポリスチレン X の物性を表 2 に示す。

[0252] 得られたポリスチレン X は、ドデカニルスルホニル基の平均置換度 10 モル％、重量平均分子量  $2.3 \times 10^5$ 、ガラス転移温度  $98^\circ\text{C}$ であった。

[0253]

[表2]

	種類	平均置換度	置換基種類	ガラス転移温度
参考例11	ポリスチレンB	10モル%	スルホン酸テトラブチルホスホニウム基	98°C
参考例12	ポリスチレンC	2モル%	スルホン酸テトラブチルホスホニウム基	91°C
参考例13	ポリスチレンD	7モル%	スルホン酸テトラブチルホスホニウム基	93°C
参考例14	ポリスチレンE	20モル%	スルホン酸テトラブチルホスホニウム基	110°C
参考例15	ポリスチレンF	45モル%	スルホン酸テトラブチルホスホニウム基	125°C
参考例16	ポリスチレンG	10モル%	ニトロ基	109°C
参考例17	ポリスチレンH	10モル%	ヒドロキシ基	100°C
参考例18	ポリスチレンI	70モル%	ヒドロキシ基	149°C
参考例19	ポリスチレンJ	90モル%	ヒドロキシ基	170°C
参考例20	ポリスチレンK	10モル%	ブromo基	120°C
参考例21	ポリスチレンL	30モル%	ヒドロキシ基	115°C
参考例22	ポリスチレンM	50モル%	ヒドロキシ基	133°C
参考例23	ポリスチレンN	100モル%	ヒドロキシ基	177°C
参考例24	ポリスチレンO	5モル%	メチルスルホニル基	115°C
参考例25	ポリスチレンP	10モル%	メチルスルホニル基	127°C
参考例26	ポリスチレンQ	30モル%	メチルスルホニル基	151°C
参考例27	ポリスチレンR	50モル%	メチルスルホニル基	172°C
参考例28	ポリスチレンS	70モル%	メチルスルホニル基	181°C
参考例29	ポリスチレンT	90モル%	メチルスルホニル基	190°C
参考例30	ポリスチレンU	100モル%	メチルスルホニル基	194°C
参考例31	ポリスチレンV	10モル%	エチルスルホニル基	120°C
参考例32	ポリスチレンW	10モル%	ブチルスルホニル基	113°C
参考例33	ポリスチレンX	10モル%	ドデカニルスルホニル基	98°C

【表2】

[0254] (参考例34) 酸化防止剤

今回酸化防止剤として使用した化合物は表3に示す通りである。

[0255] [表3]

酸化防止剤	化学名	製造元
酸化防止剤A	3,9-Bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5,5]undecane	ADEKA製 PEP-36
酸化防止剤B	3,9-Bis(octadecyloxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5,5]undecane	ADEKA製 PEP-8
酸化防止剤C	2,2-Methylene-bis(4,6-di-tert-butylphenyl)2-ethylhexyl phosphite	ADEKA製 HP-10
酸化防止剤D	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite	ADEKA製 2112
酸化防止剤E	Pentaerythritol tetrakis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate)	BASF製 Irganox1010

【表3】

[0256] (実施例1)

表4に記載の各原料をブレンドし、90℃で24時間真空乾燥した後、シリンダー温度を280℃に設定し、スクリー回転数を150rpmとした二軸押出機（（株）日本製鋼所製TEX30α型）に供給して熔融混練した。ダイから吐出されたガットを、10℃に温調した水を満たした冷却バス中を10秒間かけて通過させることにより急冷した後、ストランドカッターによりペレット化した。

[0257] 得られたペレットを、上記（8）の方法にて二軸延伸フィルムとした。なお、二軸延伸フィルム作製時の延伸温度は103℃、熱処理温度を230℃とした。得られた樹脂組成物と二軸延伸フィルムの複屈折率特性等を表4に示す。

[0258] 実施例1で得られた樹脂組成物は、二軸延伸フィルムとした際に複屈折率が特に低く、フィルムにわずかに濁りはあるが透明であり、靱性も良好であった。

[0259] （実施例2～16）

各原料を表4の通り変更した以外は実施例1と同様にして樹脂組成物を得た。二軸延伸フィルムは、樹脂組成物のT<sub>g</sub>に応じて延伸温度を変更し、熱処理温度を表4に示した温度とする以外は実施例1と同様に得た。得られた樹脂組成物および二軸延伸フィルムの特性を表4に示す。

[0260] 実施例2、3で得られた樹脂組成物は、複屈折率が特に低く、フィルムは透明であり、靱性も良好であった。

[0261] 実施例4で得られた樹脂組成物は、複屈折率が低く、フィルムは透明であり、靱性も良好であった。

[0262] 実施例5で得られた樹脂組成物は、複屈折率が特に低く、フィルムにわずかに濁りはあるが透明であり、靱性は良好であった。

[0263] 実施例6で得られた樹脂組成物は、複屈折率が特に低く、フィルムは透明であり、靱性も良好であった。

[0264] 実施例7で得られた樹脂組成物は、複屈折率が特に低く、フィルムにわずかに濁りはあるが透明であり、靱性は良好であった。

- [0265] 実施例 8 で得られた樹脂組成物は、複屈折率が特に低く、フィルムは透明であり、靱性も良好であった。
- [0266] 実施例 9 で得られた樹脂組成物は、複屈折率が特に低く、フィルムにわずかに濁りがあるが透明であり、靱性も良好であった。
- [0267] 実施例 10 で得られた樹脂組成物は、複屈折率が低く、フィルムにわずかに濁りはあるが透明であり、問題ないレベルであった。また、製膜時にわずかに吐出の乱れが見られたが、問題なく製膜できた。
- [0268] 実施例 11 で得られた樹脂組成物は、シート化した際にわずかに欠けが見られたが、複屈折率が特に低く、フィルムにわずかに濁りはあるが透明であった。
- [0269] 実施例 12 で得られた樹脂組成物は、複屈折率が特に低く、フィルムは透明であり、靱性も良好であった。
- [0270] 実施例 13、14 で得られた樹脂組成物は、複屈折率が特に低く、フィルムは透明であり、良好であった。また、1st Run でガラス転移温度が観測されず、2nd Run でガラス転移温度が 1 つだけ観測された。
- [0271] 実施例 15 で得られた樹脂組成物は、シート化した際にわずかに欠けが見られたが、複屈折率が特に低く、フィルムはわずかに濁りがあるが透明であった。
- [0272] (比較例 1)
- ポリスチレン樹脂として、置換基の平均置換度が 0 モル%であるポリスチレン A を用いた以外は、実施例 3 と同様にして樹脂組成物を得た。得られた樹脂組成物の特性を表 4 に示す。
- [0273] 比較例 1 で得られた樹脂組成物は、ポリスチレン樹脂に置換基を含有していないため、フィルムの透明性が悪化し、複屈折率の評価ができなかった。また、製膜時の吐出乱れもあり、平滑な二軸延伸フィルムを得ることが困難であった。
- [0274] (実施例 16)
- 表 4 に記載の各原料をブレンドし、90℃で 24 時間真空乾燥した後、シ

リンダー温度を280℃に設定し、スクリー回転数を150rpmとした二軸押出機（（株）日本製鋼所製TEX30α型）に供給して熔融混練し、フィルターを経て口金に移送した。次に口金から押出されたシート状の熔融物を静電印加により、表面温度25℃の冷却ドラム上に冷却固化させたシート状の未延伸フィルムを得た。なお、未延伸フィルムの厚みは150μmであった。

[0275] 得られた未延伸フィルムの複屈折率特性等を表4に示す。

[0276] 実施例16で得られた未延伸フィルムは複屈折率が特に低く、わずかに濁りはあるが透明であり、良好であった。また、フィルムを巻き取る際に割れが発生したが問題ないレベルであった。

[0277] （比較例2）

シード法によるジビニルベンゼン80質量%、エチルビニルベンゼン15質量%、スチレン5質量%からなるモノマーを吸着させる方法によって得た体積平均粒径0.3μmのポリスチレン架橋粒子（架橋度80%）の水スラリーを、ポリエステルAに、ベント式二軸混練機を用いて含有させ、体積平均粒径0.3μmのポリスチレン架橋粒子をポリエステルに対し10質量%含有した樹脂ペレットとした。得られたペレットを、上記（8）の方法にて二軸延伸フィルムとした。なお、二軸延伸フィルム作製時の延伸温度は85℃、熱処理温度を230℃とした。得られた二軸延伸フィルムの複屈折率特性等を表4に示す。

[0278] 比較例2で得られた二軸延伸フィルムは、内部ヘイズが30%を超えており、透明性に劣り、偏光子保護フィルムとしては適用できないフィルムであった。

[0279] （実施例17）

表4に記載の各原料をブレンドし、90℃で24時間真空乾燥した後、酸化防止剤Aを樹脂総量に対し1wt%ブレンドし、リンダー温度を280℃、スクリー回転数を150rpmとした二軸押出機（（株）日本製鋼所製TEX30α型）に供給して熔融混練した。ダイから吐出されたガットを、

10℃に温調した水を満たした冷却バス中を10秒間かけて通過させることにより急冷した後、ストランドカッターによりペレット化した。

[0280] 得られたペレットを、上記(8)の方法にて二軸延伸フィルムとした。なお、二軸延伸フィルム作製時の延伸温度は128℃、熱処理温度を220℃とした。得られた樹脂組成物と二軸延伸フィルムの複屈折率特性等を表4に示す。

[0281] 実施例17で得られた樹脂組成物は、二軸延伸フィルムとした際に複屈折率が特に低く、透明性、靱性も非常に良好であった。

[0282] (実施例18～23)

各原料を表4の通り変更した以外は実施例17と同様にして樹脂組成物を得た。二軸延伸フィルムは、樹脂組成物のT<sub>g</sub>に応じて延伸温度を変更し、熱処理温度を表4に示した温度とする以外は実施例17と同様に得た。得られた樹脂組成物および二軸延伸フィルムの特性を表4に示す。

実施例18～23で得られた樹脂組成物は、二軸延伸フィルムとした際に複屈折率が特に低く、透明性、靱性も非常に良好であった。

(実施例24)

酸化防止剤を添加しなかった以外は、実施例17と同様にして樹脂組成物を得た。なお、二軸延伸フィルム作製時の延伸温度は128℃、熱処理温度を220℃とした。得られた樹脂組成物と二軸延伸フィルムの複屈折率特性等を表4に示す。

[0283] 実施例24で得られた樹脂組成物は、二軸延伸フィルムとした際に複屈折率が特に低く、透明性も非常に良好であったが、ΔCOOH量が大きく、靱性の低いものであった。

[0284] (実施例25～27)

各原料を表4の通り変更した以外は実施例17と同様にして樹脂組成物を得た。二軸延伸フィルムは、樹脂組成物のT<sub>g</sub>に応じて延伸温度を変更し、熱処理温度を表4に示した温度とする以外は実施例17と同様に得た。得られた樹脂組成物および二軸延伸フィルムの特性を表4に示す。

[0285] 実施例25～27で得られた樹脂組成物は、複屈折率が特に低く、フィルムにわずかに濁りはあるが透明であり、韌性は良好であった。

[0286] [表4-1]

	ポリエステル樹脂		ポリスチレン樹脂		樹脂組成物の 剪断粘度依存 性	樹脂組成物の ガラス転移温度 2nd Run	金属量 (M)	リン量 (P)	M-P	製膜条件	
	種類	含有量	種類	含有量						延伸温度	熱処理温度
実施例1	ポリエステルA	20質量%	ポリスチレンB	80質量%	A	82°C/93°C	0.6	0.6	-0.1	103°C	230°C
実施例2	ポリエステルA	30質量%	ポリスチレンB	70質量%	A	82°C/93°C	0.8	0.9	-0.1	103°C	230°C
実施例3	ポリエステルA	50質量%	ポリスチレンB	50質量%	A	82°C/93°C	1.4	1.6	-0.2	103°C	230°C
実施例4	ポリエステルA	80質量%	ポリスチレンB	20質量%	A	82°C/93°C	2.2	2.5	-0.2	103°C	230°C
実施例5	ポリエステルA	50質量%	ポリスチレンC	50質量%	A	81°C/91°C	1.4	1.6	-0.2	101°C	230°C
実施例6	ポリエステルA	50質量%	ポリスチレンD	50質量%	A	82°C/92°C	1.4	1.6	-0.2	102°C	230°C
実施例7	ポリエステルA	50質量%	ポリスチレンE	50質量%	A	81°C/90°C	1.4	1.6	-0.2	100°C	230°C
実施例8	ポリエステルB	50質量%	ポリスチレンB	50質量%	A	85°C/92°C	1.4	1.6	-0.2	102°C	200°C
実施例9	ポリエステルC	50質量%	ポリスチレンB	50質量%	A	102°C/120°C	1.2	2.0	-0.8	130°C	230°C
実施例10	ポリエステルA	50質量%	ポリスチレンF	50質量%	B	82°C/122°C	1.4	1.6	-0.2	132°C	230°C
実施例11	ポリエステルA	50質量%	ポリスチレンG	50質量%	A	81°C/109°C	1.4	1.6	-0.2	120°C	230°C
実施例12	ポリエステルA	50質量%	ポリスチレンH	50質量%	A	88°C/92°C	1.4	1.6	-0.2	102°C	230°C
実施例13	ポリエステルA	50質量%	ポリスチレンI	50質量%	A	118°C	1.4	1.6	-0.2	128°C	220°C
実施例14	ポリエステルA	50質量%	ポリスチレンJ	50質量%	A	125°C	1.4	1.6	-0.2	135°C	220°C
実施例15	ポリエステルA	50質量%	ポリスチレンK	50質量%	A	81°C/90°C	1.4	1.6	-0.2	100°C	230°C
比較例1	ポリエステルA	50質量%	ポリスチレンA	50質量%	C	81°C/90°C	1.4	1.6	-0.2	100°C	230°C
実施例16	ポリエステルA	50質量%	ポリスチレンB	50質量%	A	82°C/93°C	1.4	1.6	-0.2	103°C	230°C
比較例2	ポリエステルA	90質量%	ポリスチレン粒子	10質量%	A	81°C/90°C	2.5	2.8	-0.3	85°C	230°C
実施例17	ポリエステルD	50質量%	ポリスチレンI	50質量%	A	118°C	0.5	32.7	-32.3	128°C	220°C
実施例18	ポリエステルE	50質量%	ポリスチレンI	50質量%	A	118°C	0.5	32.7	-32.3	128°C	220°C
実施例19	ポリエステルF	50質量%	ポリスチレンI	50質量%	A	118°C	7.5	32.7	-25.2	128°C	220°C
実施例20	ポリエステルG	50質量%	ポリスチレンI	50質量%	A	136°C	1.3	32.7	-31.5	146°C	220°C
実施例21	ポリエステルH	50質量%	ポリスチレンI	50質量%	A	121°C	1.3	32.7	-31.5	131°C	200°C
実施例22	ポリエステルI	50質量%	ポリスチレンI	50質量%	A	114°C	1.3	32.7	-31.5	124°C	200°C
実施例23	ポリエステルJ	50質量%	ポリスチレンI	50質量%	A	118°C	1.3	32.7	-31.5	128°C	200°C
実施例24	ポリエステルD	50質量%	ポリスチレンI	50質量%	A	118°C	0.5	32.7	-32.3	128°C	220°C
実施例25	ポリエステルA	50質量%	ポリスチレンP	50質量%	A	82°C/127°C	1.4	1.6	-0.2	137°C	230°C
実施例26	ポリエステルA	50質量%	ポリスチレンQ	50質量%	A	82°C/145°C	1.4	1.6	-0.2	150°C	230°C
実施例27	ポリエステルA	50質量%	ポリスチレンR	50質量%	A	82°C/160°C	1.4	1.6	-0.2	165°C	230°C

[表4-1]

[0287]

[表4-2]

【表4-2】

	フィルムのガラス転移温度		内部ヘイズ (%) 100 $\mu$ m換算	$\Delta$ COOH (eq/t)	トランス 配座比 At/Ag	150 $^{\circ}$ C 熱収縮率	分散構造体の個数		
	1st Run	2nd Run					10 $\mu$ m以上	3 $\mu$ m以上	1 $\mu$ m以上
実施例1	93 $^{\circ}$ C	82 $^{\circ}$ C/93 $^{\circ}$ C	7	45	0.82	1.1%	0	11	26
実施例2	98 $^{\circ}$ C	82 $^{\circ}$ C/93 $^{\circ}$ C	6	52	0.85	0.8%	0	3	9
実施例3	112 $^{\circ}$ C	82 $^{\circ}$ C/93 $^{\circ}$ C	5	55	0.88	0.5%	0	0	7
実施例4	120 $^{\circ}$ C	82 $^{\circ}$ C/93 $^{\circ}$ C	6	58	0.89	0.3%	0	15	28
実施例5	91 $^{\circ}$ C	81 $^{\circ}$ C/91 $^{\circ}$ C	8	40	0.81	0.7%	0	32	63
実施例6	114 $^{\circ}$ C	82 $^{\circ}$ C/92 $^{\circ}$ C	5	45	0.91	0.3%	0	0	13
実施例7	96 $^{\circ}$ C	81 $^{\circ}$ C/90 $^{\circ}$ C	11	60	0.81	0.3%	12	48	83
実施例8	110 $^{\circ}$ C	85 $^{\circ}$ C/92 $^{\circ}$ C	3	55	0.88	0.9%	0	0	28
実施例9	125 $^{\circ}$ C	102 $^{\circ}$ C/120 $^{\circ}$ C	9	40	0.88	0.3%	0	5	52
実施例10	95 $^{\circ}$ C	82 $^{\circ}$ C/122 $^{\circ}$ C	16	70	0.75	1.3%	28	72	98
実施例11	85 $^{\circ}$ C/110 $^{\circ}$ C	81 $^{\circ}$ C/109 $^{\circ}$ C	21	125	0.67	1.1%	33	83	110
実施例12	110 $^{\circ}$ C	88 $^{\circ}$ C/92 $^{\circ}$ C	2	40	0.85	0.3%	0	0	25
実施例13	観測されず	118 $^{\circ}$ C	0.3	95	1.01	0.6%	0	0	0
実施例14	観測されず	125 $^{\circ}$ C	0.5	100	0.98	0.7%	0	0	0
実施例15	85 $^{\circ}$ C/90 $^{\circ}$ C	81 $^{\circ}$ C/90 $^{\circ}$ C	22	130	0.69	0.3%	42	95	115
比較例1	82 $^{\circ}$ C/90 $^{\circ}$ C	81 $^{\circ}$ C/90 $^{\circ}$ C	71	25	0.65	1.1%	113	182	255
実施例16	112 $^{\circ}$ C	82 $^{\circ}$ C/93 $^{\circ}$ C	8	55	0.58	0.3%	0	0	5
比較例2	80 $^{\circ}$ C	81 $^{\circ}$ C/90 $^{\circ}$ C	45	20	0.92	0.6%	61	133	321
実施例17	観測されず	118 $^{\circ}$ C	0.3	68	1.00	0.6%	0	0	0
実施例18	観測されず	118 $^{\circ}$ C	0.3	72	0.99	0.6%	0	0	0
実施例19	観測されず	118 $^{\circ}$ C	0.3	81	0.98	0.6%	0	0	0
実施例20	観測されず	136 $^{\circ}$ C	0.4	55	1.01	0.3%	0	0	0
実施例21	観測されず	133 $^{\circ}$ C	0.3	60	0.89	0.5%	0	0	0
実施例22	観測されず	114 $^{\circ}$ C	0.4	71	0.88	0.7%	0	0	0
実施例23	観測されず	118 $^{\circ}$ C	0.4	72	0.88	0.7%	0	0	0
実施例24	観測されず	118 $^{\circ}$ C	0.3	155	0.98	0.7%	0	0	0
実施例25	90 $^{\circ}$ C/127 $^{\circ}$ C	82 $^{\circ}$ C/127 $^{\circ}$ C	8	28	0.88	0.5%	2	5	55
実施例26	85 $^{\circ}$ C/145 $^{\circ}$ C	82 $^{\circ}$ C/145 $^{\circ}$ C	10	33	0.88	0.5%	4	15	68
実施例27	82 $^{\circ}$ C/160 $^{\circ}$ C	82 $^{\circ}$ C/160 $^{\circ}$ C	19	37	0.88	0.5%	14	52	85

[0288]

[表4-3]

【表4-3】

	特性		
	複屈折率	透明性	韌性
実施例1	○	○	○
実施例2	○	○	○
実施例3	○	○	○
実施例4	△	○	○
実施例5	○	△	○
実施例6	○	○	○
実施例7	○	△	○
実施例8	○	○	○
実施例9	○	△	○
実施例10	△	△	○
実施例11	○	△	△
実施例12	○	○	○
実施例13	○	○	△
実施例14	○	○	△
実施例15	○	△	△
比較例1	評価不可	×	○
実施例16	○	△	○
比較例2	×	×	○
実施例17	○	○	○
実施例18	○	○	○
実施例19	○	○	○
実施例20	○	○	○
実施例21	○	○	○
実施例22	○	○	○
実施例23	○	○	○
実施例24	○	○	×
実施例25	○	△	○
実施例26	○	△	○
実施例27	○	△	○

[0289] (実施例 28～37、比較例 3、4)

各原料を表 5 の通り変更した以外は実施例 17 と同様にして樹脂組成物を得た。二軸延伸フィルムは、樹脂組成物の Tg に応じて延伸温度を変更し、熱処理温度を表 5 に示した温度とする以外は実施例 17 と同様に得た。得られた樹脂組成物および二軸延伸フィルムの特性を表 5 に示す。

実施例 28、30～31、34 で得られた樹脂組成物は、二軸延伸フィルムとした際に複屈折率が特に低く、透明性、靱性も非常に良好であった。

実施例 29 で得られた樹脂組成物は、二軸延伸フィルムにわずかに濁りがあったが、複屈折率が特に低く、靱性も良好であった。

実施例 32～33、36～37 で得られた樹脂組成物は、シート化した際に欠けが見られたが、透明性、複屈折率が良好であった。

[0290] 比較例 3 で得られた樹脂組成物は、ポリスチレン樹脂に置換基を含有していないため、フィルムの透明性が悪化し、複屈折率の評価ができなかった。

また、製膜時の吐出乱れもあり、平滑な二軸延伸フィルムを得ることが困難であった。

[0291] 実施例 35 で得られた樹脂組成物は、複屈折率が高い傾向であったが、靱性および透明性は良好であった。

[0292] 比較例 4 で得られた樹脂組成物は、ポリエステルのみであることから複屈折率が高いものであった。

[0293] (実施例 38)

酸化防止剤 A の配合量を 0.5 wt % とした以外は、実施例 28 と同様にして樹脂組成物、二軸延伸フィルムを得た。得られた樹脂組成物および二軸延伸フィルムの特性を表 5 に示す。

実施例 38 にて得られた樹脂組成物は、靱性および透明性、複屈折率が良好であった。

[0294] (実施例 39)

酸化防止剤 A の配合量を 0.1 wt % とした以外は、実施例 28 と同様にして樹脂組成物、二軸延伸フィルムを得た。得られた樹脂組成物および二軸

延伸フィルムの特性を表5に示す。

実施例39にて得られた樹脂組成物は、韌性および透明性、複屈折率が良好であった。

[0295] (実施例40)

酸化防止剤Aの配合量を0.01wt%とした以外は、実施例28と同様にして樹脂組成物、二軸延伸フィルムを得た。得られた樹脂組成物および二軸延伸フィルムの特性を表5に示す。

実施例40にて得られた樹脂組成物は、シート化した際に欠けが見られたが、透明性、複屈折率が良好であった。

[0296] (実施例41)

酸化防止剤Aの配合量を2wt%とした以外は、実施例28と同様にして樹脂組成物、二軸延伸フィルムを得た。得られた樹脂組成物および二軸延伸フィルムの特性を表5に示す。

実施例41にて得られた樹脂組成物は、韌性および透明性、複屈折率が良好であった。

[0297] (実施例42)

酸化防止剤Aの配合量を5wt%とした以外は、実施例28と同様にして樹脂組成物、二軸延伸フィルムを得た。得られた樹脂組成物および二軸延伸フィルムの特性を表5に示す。

実施例42にて得られた樹脂組成物は、二軸延伸フィルムにわずかに濁りがあったが、複屈折率が特に低く、韌性も良好であった。

[0298] (実施例43)

酸化防止剤Aを使用しなかった以外は、実施例28と同様にして樹脂組成物、二軸延伸フィルムを得た。得られた樹脂組成物および二軸延伸フィルムの特性を表5に示す。

実施例43にて得られた樹脂組成物は、透明性、複屈折率は良好であったが、脆化が酷く、シート化が困難であった。

[0299] (実施例44)

酸化防止剤として、酸化防止剤Bを用いた以外は、実施例28と同様にして樹脂組成物、二軸延伸フィルムを得た。得られた樹脂組成物および二軸延伸フィルムの特性を表5に示す。

実施例44にて得られた樹脂組成物は、靱性および透明性、複屈折率が良好であった。

[0300] (実施例45)

酸化防止剤として酸化防止剤Cを用いた以外は、実施例28と同様にして樹脂組成物、二軸延伸フィルムを得た。得られた樹脂組成物および二軸延伸フィルムの特性を表5に示す。

実施例45にて得られた樹脂組成物は、靱性および透明性、複屈折率が良好であった。

[0301] (実施例46)

酸化防止剤として、酸化防止剤Dを用いた以外は、実施例28と同様にして樹脂組成物、二軸延伸フィルムを得た。得られた樹脂組成物および二軸延伸フィルムの特性を表5に示す。

実施例46にて得られた樹脂組成物は、靱性および透明性、複屈折率が良好であった。

[0302] (実施例47)

酸化防止剤として、酸化防止剤Eを用いた以外は、実施例28と同様にして樹脂組成物、二軸延伸フィルムを得た。得られた樹脂組成物および二軸延伸フィルムの特性を表5に示す。

実施例47にて得られた樹脂組成物は、シート化した際に欠けが見られたが、透明性、複屈折率が良好であった。

[0303] (実施例48～53)

ポリエステル樹脂を表5の通り変更した以外は実施例28と同様にして樹脂組成物を得た。二軸延伸フィルムは、樹脂組成物のT<sub>g</sub>に応じて延伸温度を変更し、熱処理温度を表5に示した温度とする以外は実施例28と同様に得た。得られた樹脂組成物および二軸延伸フィルムの特性を表5に示す。

[0304] 実施例48～53にて得られた樹脂組成物は、韌性および透明性、複屈折率が良好であった。

[0305] [表5-1]

【表5-1】

	ポリエステル樹脂		ポリスチレン樹脂		樹脂組成物の 剪断粘度依存 性	樹脂組成物の ガラス転移温度 2nd Run	金属量 (M)	リン量 (P)	M-P	製膜条件	
	種類	含有量	種類	含有量						延伸温度	熱処理温度
実施例28	ポリエステルD	60質量%	ポリスチレンI	40質量%	A	108°C	0.5	32.8	-32.3	118°C	220°C
実施例29	ポリエステルD	60質量%	ポリスチレンH	40質量%	A	87°C	0.5	32.8	-32.3	103°C	220°C
実施例30	ポリエステルD	60質量%	ポリスチレンL	40質量%	A	94°C	0.5	32.8	-32.3	104°C	220°C
実施例31	ポリエステルD	60質量%	ポリスチレンM	40質量%	A	101°C	0.5	32.8	-32.3	111°C	220°C
実施例32	ポリエステルD	60質量%	ポリスチレンJ	40質量%	A	115°C	0.5	32.8	-32.3	125°C	220°C
実施例33	ポリエステルD	60質量%	ポリスチレンN	40質量%	A	119°C	0.5	32.8	-32.3	129°C	220°C
比較例3	ポリエステルD	60質量%	ポリスチレンA	40質量%	C	89°C/90°C	0.5	32.8	-32.3	100°C	220°C
実施例34	ポリエステルD	70質量%	ポリスチレンI	30質量%	A	101°C	0.6	32.9	-32.3	111°C	220°C
実施例35	ポリエステルD	80質量%	ポリスチレンI	20質量%	A	94°C	0.7	33.0	-32.3	104°C	220°C
実施例36	ポリエステルD	40質量%	ポリスチレンI	60質量%	A	121°C	0.4	32.6	-32.3	131°C	230°C
実施例37	ポリエステルD	20質量%	ポリスチレンI	80質量%	A	135°C	0.2	32.4	-32.3	145°C	230°C
比較例4	ポリエステルD	100質量%	-	-	A	80°C	0.9	33.2	-32.3	100°C	230°C
実施例38	ポリエステルD	60質量%	ポリスチレンI	40質量%	A	108°C	0.5	16.7	-16.1	118°C	220°C
実施例39	ポリエステルD	60質量%	ポリスチレンI	40質量%	A	108°C	0.5	3.8	-3.2	118°C	220°C
実施例40	ポリエステルD	60質量%	ポリスチレンI	40質量%	A	108°C	0.5	0.9	-0.3	118°C	220°C
実施例41	ポリエステルD	60質量%	ポリスチレンI	40質量%	A	108°C	0.5	65.1	-64.5	118°C	220°C
実施例42	ポリエステルD	60質量%	ポリスチレンI	40質量%	A	108°C	0.5	161.8	-161.3	118°C	220°C
実施例43	ポリエステルD	60質量%	ポリスチレンI	40質量%	A	108°C	0.5	0.5	0.0	118°C	220°C
実施例44	ポリエステルD	60質量%	ポリスチレンI	40質量%	A	108°C	0.5	26.3	-25.8	118°C	220°C
実施例45	ポリエステルD	60質量%	ポリスチレンI	40質量%	A	108°C	0.5	16.7	-16.1	118°C	220°C
実施例46	ポリエステルD	60質量%	ポリスチレンI	40質量%	A	108°C	0.5	16.7	-16.1	118°C	220°C
実施例47	ポリエステルD	60質量%	ポリスチレンI	40質量%	A	108°C	0.5	0.54	0.0	118°C	220°C
実施例48	ポリエステルE	60質量%	ポリスチレンI	40質量%	A	108°C	0.5	32.8	-32.3	118°C	220°C
実施例49	ポリエステルF	60質量%	ポリスチレンI	40質量%	A	108°C	9.0	32.8	-23.8	118°C	220°C
実施例50	ポリエステルG	60質量%	ポリスチレンI	40質量%	A	133°C	1.5	32.8	-31.3	145°C	230°C
実施例51	ポリエステルH	60質量%	ポリスチレンI	40質量%	A	111°C	1.5	32.8	-31.3	121°C	231°C
実施例52	ポリエステルI	60質量%	ポリスチレンI	40質量%	A	107°C	1.5	32.8	-31.3	117°C	220°C
実施例53	ポリエステルJ	60質量%	ポリスチレンI	40質量%	A	108°C	1.5	32.8	-31.3	118°C	220°C

[0306]

[表5-2]

【表5-2】

	フィルムのガラス転移温度		内部ヘイズ (%) 100 $\mu$ m換算	$\Delta$ COOH (eq/t)	トランス 配座比 At/Ag	150°C 熱収縮率	分散構造体の個数		
	1st Run	2nd Run					10 $\mu$ m以上	3 $\mu$ m以上	1 $\mu$ m以上
実施例28	観測されず	108°C	1.9	68	0.99	0.6%	0	0	0
実施例29	観測されず	87°C	10.3	30	0.98	0.6%	0	0	0
実施例30	観測されず	94°C	5.2	48	0.99	0.6%	0	0	0
実施例31	観測されず	101°C	2.0	65	0.98	0.6%	0	0	0
実施例32	観測されず	115°C	1.9	110	1.01	0.6%	0	0	0
実施例33	観測されず	119°C	1.8	115	1.01	0.6%	0	0	0
比較例3	観測されず	89°C/90°C	32.1	12	0.65	1.1%	110	185	244
実施例34	観測されず	101°C	1.5	51	0.99	0.6%	0	0	0
実施例35	観測されず	94°C	0.8	35	0.98	0.6%	0	0	0
実施例36	観測されず	121°C	2	78	1.01	0.6%	0	0	0
実施例37	観測されず	135°C	2.5	119	1.00	0.6%	0	0	0
比較例4	80°C	80°C	0.3	10	1.02	0.3%	0	0	0
実施例38	観測されず	108°C	1.9	70	1.00	0.6%	0	0	0
実施例39	観測されず	108°C	1.9	72	0.98	0.6%	0	0	0
実施例40	観測されず	108°C	1.9	80	1.01	0.6%	0	0	0
実施例41	観測されず	108°C	2.9	62	1.00	0.6%	0	0	0
実施例42	観測されず	108°C	6.9	60	0.99	0.6%	0	0	0
実施例43	観測されず	108°C	1.9	155	0.99	0.6%	0	0	0
実施例44	観測されず	108°C	2	70	0.98	0.6%	0	0	0
実施例45	観測されず	108°C	2.1	69	0.98	0.6%	0	0	0
実施例46	観測されず	108°C	2.1	71	1.01	0.6%	0	0	0
実施例47	観測されず	108°C	2.5	115	1.00	0.6%	0	0	0
実施例48	観測されず	108°C	1.9	72	0.98	0.6%	0	0	0
実施例49	観測されず	108°C	1.9	81	1.01	0.6%	0	0	0
実施例50	観測されず	133°C	1.9	55	1.00	0.6%	0	0	0
実施例51	観測されず	111°C	1.9	60	0.99	0.6%	0	0	0
実施例52	観測されず	107°C	1.5	71	0.99	0.6%	0	0	0
実施例53	観測されず	108°C	1.2	72	1.01	0.6%	0	0	0

[0307]

[表5-3]

【表5-3】

	特性		
	複屈折率	透明性	韌性
実施例28	○	○	○
実施例29	○	△	○
実施例30	○	○	○
実施例31	○	○	○
実施例32	○	○	△
実施例33	○	○	△
比較例3	評価不可	×	○
実施例34	○	○	○
実施例35	△	○	○
実施例36	○	○	△
実施例37	○	○	△
比較例4	×	○	○
実施例38	○	○	○
実施例39	○	○	○
実施例40	○	○	△
実施例41	○	○	○
実施例42	○	△	○
実施例43	○	○	×
実施例44	○	○	○
実施例45	○	○	○
実施例46	○	○	○
実施例47	○	○	△
実施例48	○	○	○
実施例49	○	○	△
実施例50	○	○	○
実施例51	○	○	○
実施例52	○	○	○
実施例53	○	○	○

## [0308] (実施例 54～71)

各原料を表 6 の通り変更した以外は実施例 17 と同様にして樹脂組成物を得た。二軸延伸フィルムは、樹脂組成物の T<sub>g</sub> に応じて延伸温度を変更し、熱処理温度を表 6 に示した温度とする以外は実施例 17 と同様に得た。得られた樹脂組成物および二軸延伸フィルムの特性を表 6 に示す。

実施例 54～57、61、65～66、69～70 で得られた樹脂組成物は、二軸延伸フィルムにわずかに濁りがあったが、複屈折率が特に低く、靱性も良好であった。

実施例 58～60、62、64、68 で得られた樹脂組成物は、二軸延伸フィルムにわずかに濁りがあり、靱性も良好であったが、複屈折率が高い傾向であった。

実施例 63 で得られた樹脂組成物は、シート化した際に欠けがあり、二軸延伸フィルムは濁っており、透明性は低いことから、複屈折率の測定ができなかった。

実施例 67 で得られた樹脂組成物は、ポリスチレンの配合量が少ないことから、複屈折率が高かったが、透明性及び靱性は良好であった。

実施例 71 にて得られた靱性および透明性、複屈折率が良好であった。

## [0309]

[表6-1]

【表6-1】

	ポリエステル樹脂		ポリスチレン樹脂		樹脂組成物の 剪断粘度依存 性	樹脂組成物の ガラス転移温度 2nd Run	金属量 (M)	リン量 (P)	M-P	製膜条件	
	種類	含有量	種類	含有量						延伸温度	熱処理温度
実施例54	ポリエステルD	50質量%	ポリスチレンO	50質量%	A	82°C/115°C	0.5	0.5	0.0	125°C	230°C
実施例55	ポリエステルD	50質量%	ポリスチレンP	50質量%	A	82°C/127°C	0.5	0.5	0.0	135°C	230°C
実施例56	ポリエステルD	50質量%	ポリスチレンQ	50質量%	A	82°C/145°C	0.5	0.5	0.0	160°C	230°C
実施例57	ポリエステルD	50質量%	ポリスチレンR	50質量%	A	82°C/160°C	0.5	0.5	0.0	180°C	230°C
実施例58	ポリエステルD	50質量%	ポリスチレンS	50質量%	A	82°C/181°C	0.5	0.5	0.0	190°C	230°C
実施例59	ポリエステルD	50質量%	ポリスチレンT	50質量%	A	82°C/190°C	0.5	0.5	0.0	200°C	230°C
実施例60	ポリエステルD	50質量%	ポリスチレンU	50質量%	A	82°C/194°C	0.5	0.5	0.0	204°C	230°C
実施例61	ポリエステルD	50質量%	ポリスチレンV	50質量%	A	82°C/120°C	0.5	0.5	0.0	130°C	230°C
実施例62	ポリエステルD	50質量%	ポリスチレンW	50質量%	A	82°C/113°C	0.5	0.5	0.0	123°C	230°C
実施例63	ポリエステルD	50質量%	ポリスチレンX	50質量%	A	82°C/98°C	0.5	0.5	0.0	108°C	230°C
実施例64	ポリエステルD	10質量%	ポリスチレンP	90質量%	A	82°C/127°C	0.1	0.1	0.0	135°C	230°C
実施例65	ポリエステルD	30質量%	ポリスチレンP	70質量%	A	82°C/127°C	0.3	0.3	0.0	135°C	230°C
実施例66	ポリエステルD	70質量%	ポリスチレンP	30質量%	A	82°C/127°C	0.6	0.6	0.0	135°C	230°C
実施例67	ポリエステルD	90質量%	ポリスチレンP	10質量%	A	82°C/127°C	0.8	0.8	0.0	135°C	230°C
実施例68	ポリエステルG	50質量%	ポリスチレンP	50質量%	A	125°C	1.3	0.5	0.8	135°C	230°C
実施例69	ポリエステルH	50質量%	ポリスチレンP	50質量%	A	86°C/127°C	1.3	0.5	0.8	135°C	200°C
実施例70	ポリエステルI	50質量%	ポリスチレンP	50質量%	A	79°C/127°C	1.3	0.5	0.8	135°C	200°C
実施例71	ポリエステルJ	50質量%	ポリスチレンP	50質量%	A	81°C/127°C	1.3	0.5	0.8	135°C	200°C

[表6-2]

【表6-2】

	フィルムのガラス転移温度		内部ヘイズ (%) 100 μ m換算	ΔCOOH (eq/t)	トランス 配座比 At/Ag	150°C 熱収縮率	分散構造体の個数		
	1st Run	2nd Run					10 μ m以上	3 μ m以上	1 μ m以上
実施例54	85°C/115°C	82°C/115°C	11	24	0.88	0.5%	6	20	72
実施例55	90°C/127°C	82°C/127°C	8	28	0.88	0.5%	2	5	51
実施例56	85°C/145°C	82°C/151°C	10	33	0.88	0.5%	4	16	72
実施例57	82°C/160°C	82°C/172°C	19	37	0.88	0.5%	14	55	84
実施例58	82°C/181°C	82°C/181°C	25	40	0.88	0.5%	20	58	95
実施例59	82°C/190°C	82°C/190°C	27	44	0.88	0.5%	24	62	99
実施例60	82°C/194°C	82°C/194°C	29	48	0.88	0.5%	28	65	105
実施例61	85°C/120°C	82°C/120°C	12	27	0.88	0.5%	8	25	75
実施例62	82°C/113°C	82°C/113°C	28	29	0.88	0.5%	24	60	95
実施例63	82°C/98°C	82°C/98°C	42	22	0.88	0.5%	68	149	315
実施例64	90°C/127°C	82°C/127°C	16	11	0.88	0.5%	10	45	73
実施例65	90°C/127°C	82°C/127°C	10	18	0.88	0.5%	5	18	65
実施例66	90°C/127°C	82°C/127°C	9	28	0.88	0.5%	3	4	62
実施例67	90°C/127°C	82°C/127°C	4	30	0.88	0.5%	1	3	35
実施例68	130°C	125°C	9	16	0.88	0.5%	2	5	50
実施例69	91°C/122°C	116°C/127°C	10	20	0.88	0.5%	3	6	65
実施例70	84°C/122°C	79°C/127°C	10	25	0.88	0.5%	2	5	49
実施例71	98°C	81°C/127°C	6	23	0.88	0.5%	2	4	51

[0311]

[表6-3]

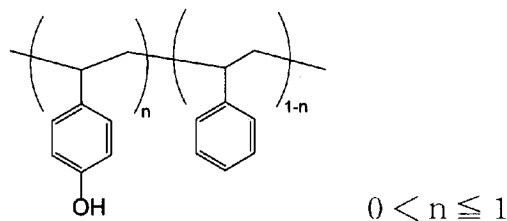
【表6-3】

	特性		
	複屈折率	透明性	韌性
実施例54	○	△	○
実施例55	○	△	○
実施例56	○	△	○
実施例57	○	△	○
実施例58	△	△	○
実施例59	△	△	○
実施例60	△	△	○
実施例61	○	△	○
実施例62	△	△	○
実施例63	評価不可	×	△
実施例64	△	△	○
実施例65	○	△	○
実施例66	○	△	○
実施例67	△	○	○
実施例68	△	△	○
実施例69	○	△	○
実施例70	○	△	○
実施例71	○	○	○

## 請求の範囲

- [請求項1] ポリスチレンを基本骨格とする樹脂Aとポリエステルである樹脂Bを含む樹脂組成物であり、樹脂Aが窒素、酸素、硫黄、ハロゲンのいずれかから選ばれる原子を含む置換基を、スチレン繰り返し単位のモル数に対して1モル%以上有する樹脂組成物。
- [請求項2] 樹脂Aがアミノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、スルホン酸基、スルホニル基、ハロゲン基のいずれかから選ばれる置換基を有する請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 280℃で10分間熔融後の剪断速度1.26rad/s～62.8rad/sにおける、剪断速度の常用対数と剪断応力の常用対数の一次近似直線の傾きが0.70以上である請求項1または2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 示差走査熱量計を用いて、窒素雰囲気中で3mgの樹脂を300℃で5分熔融後、室温まで40℃/分で冷却し、引き続き20℃/分で昇温した際のガラス転移温度が30℃以上で1つ観察されるか、または複数観察される場合は最大値と最小値の差が20℃以内であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 樹脂Aが(化2)で示される樹脂組成物であり、下記式(1)を満たす請求項2記載の樹脂組成物。

[化2]



$$\Delta COOH (eq/t) < 120 \quad (1)$$

なお、 $\Delta COOH$ は樹脂組成物を $N_2$ 下、290℃で20分熔融し

た際のCOOH末端基増加量である。

[請求項6] 下記式(11)を満たす請求項5記載の樹脂組成物。

$$-65 \leq M - P < 0 \quad (11)$$

なお、Mは樹脂組成物に含まれるマグネシウム、マンガン、カルシウム元素(原子)の総和含有量(mol/t)であり、Pは樹脂組成物に含まれるリン元素(原子)含有量(mol/t)である。

[請求項7] 下記式(111)を満たす請求項5または6に記載の樹脂組成物。

$$1. \quad 0 \leq \text{リン元素(原子)含有量} P \text{ (mol/t)} \leq 150 \quad (111)$$

[請求項8] 酸化防止剤を用いてなることを特徴とする請求項5～7いずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項9] 酸化防止剤がホスファイト系化合物である請求項8記載の樹脂組成物。

[請求項10] ポリスチレンを基本骨格とする樹脂Aとポリエステルである樹脂Bを含むフィルムであり、樹脂Aが窒素、酸素、硫黄、ハロゲンのいずれかから選ばれる原子を含む置換基を有し、内部ヘイズが30%以下であるフィルム。

[請求項11] 示差走査熱量計を用いて、窒素雰囲気中で3mgの樹脂を300℃で5分熔融後、室温まで40℃/分で冷却し、引き続き20℃/分で昇温した際のガラス転移温度が30℃以上で1つ観察されるか、または複数観察される場合には最大値と最小値の差が20℃以内である請求項10記載のフィルム。

[請求項12] 位相差顕微鏡にて観察される10μm以上の分散構造体が50個/mm<sup>2</sup>以下である請求項10または11記載のフィルム。

[請求項13] 二軸延伸フィルムである請求項10～12いずれかに記載のフィルム。

[請求項14] 赤外分光分析測定によって得られるトランス配座のポリエステルに由来する吸収ピークの強度をA<sub>t</sub>、ゴーシュ配座に由来する吸収ピー

クの強度を  $A_g$  とした場合に、 $A_t / A_g$  (トランス配座比) が 0.6 以上 である請求項 10~13 いずれかに記載のフィルム。

[請求項15] 示差走査熱量計を用いて、窒素雰囲気中で 3 mg のフィルムを 20 °C / 分で昇温した際に 30 °C 以上のガラス転移温度が観測されない、または 30 °C 以上のガラス転移温度  $T_g^A$  が観察され、300 °C で 5 分溶融後、室温まで 40 °C / 分で冷却し、引き続き 20 °C / 分で昇温した際のガラス転移温度  $T_g^B$  としたとき、 $T_g^A$  と  $T_g^B$  の差が 10 °C 以上である請求項 10~14 いずれかに記載のフィルム

[請求項16] 150 °C 30 分間熱処理前後の熱収縮率が 10 % 未満である請求項 10~15 いずれかに記載のフィルム。

[請求項17] 樹脂 A がアミノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、スルホン酸基、スルホニル基、ハロゲン基のいずれかから選ばれる置換基を有する請求項 10~16 いずれかに記載のフィルム。

[請求項18] 樹脂 B のジカルボン酸成分がテレフタル酸、イソフタル酸、5-スルホイソフタル酸ナトリウム、2,6-ナフタレンジカルボン酸から選ばれる少なくとも 1 種を含む請求項 10~17 いずれかに記載のフィルム。

[請求項19] 樹脂 A と樹脂 B の質量に対する樹脂 A の割合が 10~90 質量% である請求項 10~18 いずれかに記載のフィルム。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/048468

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<p><i>C08F 8/20</i>(2006.01)i; <i>C08F 8/30</i>(2006.01)i; <i>C08F 8/36</i>(2006.01)i; <i>C08K 5/524</i>(2006.01)i; <i>C08L 25/04</i>(2006.01)i; <i>C08L 25/08</i>(2006.01)i; <i>C08L 25/18</i>(2006.01)i; <i>C08L 67/00</i>(2006.01)i; <i>C08L 67/02</i>(2006.01)i; <i>C08J 5/18</i>(2006.01)i; <i>C08G 63/12</i>(2006.01)i; <i>G02B 1/04</i>(2006.01)i</p> <p>FI: C08L25/18; C08L67/02; C08L25/08; C08K5/524; C08F8/30; C08F8/36; C08F8/20; C08G63/12; G02B1/04; C08J5/18 CET: C08L67/00; C08L25/04</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C08F8/20; C08F8/30; C08F8/36; C08K5/524; C08L25/04; C08L25/08; C08L25/18; C08L67/00; C08L67/02; C08J5/18; G02B1/04; C08G63/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
<p>Published examined utility model applications of Japan 1922-1996</p> <p>Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022</p> <p>Registered utility model specifications of Japan 1996-2022</p> <p>Published registered utility model applications of Japan 1994-2022</p>		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-24829 A (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.) 15 February 2018 (2018-02-15) claims 1, 2, 4, examples 8-10	1-9
A		10-19
X	JP 2001-55516 A (POLYPLASTICS CO.) 27 February 2001 (2001-02-27) claims 1-3, 11, paragraphs [0203], [0207], example 6	1-9
A		10-19
X	JP 2004-210882 A (POLYPLASTICS CO.) 29 July 2004 (2004-07-29) claims 1, 4, paragraphs [0080], [0160], [0173], [0256], [0271], [0273], example 11	1-9
A		10-19
X	JP 2019-533046 A (BROMINE COMPOUNDS LTD.) 14 November 2019 (2019-11-14) claims 1, 3, 7, paragraph [0038], examples 5, 6	1-4, 6-9
A		5, 10-19
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
22 February 2022		15 March 2022
Name and mailing address of the ISA/JP		Authorized officer
<b>Japan Patent Office (ISA/JP)</b> <b>3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915</b> <b>Japan</b>		
		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/048468

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2013-173823 A (MITSUBISHI ENGINEERING PLASTICS CORP.) 05 September 2013 (2013-09-05) claims 1, 4, paragraphs [0071], [0080], example 1	1-4, 6-9 5, 10-19
X A	WO 2003/022925 A1 (WIN TECH POLYMER LTD.) 20 March 2003 (2003-03-20) claims 1, 4, 10, page 14, fourth paragraph, page 16, third paragraph, example 3	1-4, 6-9 5, 10-19
X A	JP 2016-20414 A (TAYCA CORP.) 04 February 2016 (2016-02-04) claim 1, example 7, paragraph [0133]	1-4, 6-9 5, 10-19
X A	JP 5-222277 A (EASTMAN KODAK CO.) 31 August 1993 (1993-08-31) claim 1, paragraphs [0001], [0004], [0021], [0031], example 1	1-5, 10-12, 15-19 6-9, 13, 14
X A	JP 61-204240 A (DIAFOIL CO., LTD.) 10 September 1986 (1986-09-10) claims, page 4, lower left column, first paragraph, lower right column, first paragraph, example 1	1-4, 8, 10-19 5-7, 9
X A	JP 2018-145305 A (SHIN ETSU POLYMER CO., LTD.) 20 September 2018 (2018-09-20) claims 1, 12, paragraphs [0010], [0047], [0048], [0056], [0068]	1-4, 6-19 5
X A	JP 2017-536464 A (FRX POLYMERS, INC.) 07 December 2017 (2017-12-07) claims 1, 6, 21, 23, 27, 28, paragraphs [0011], [0035], examples 1-3	1-4, 6-19 5
X A	JP 10-193543 A (TEIJIN LTD.) 28 July 1998 (1998-07-28) claim 1, paragraphs [0011], [0013], example 1, paragraph [0089]	1-4, 8, 10-19 5-7, 9

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2021/048468**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2018-24829 A	15 February 2018	(Family: none)	
JP 2001-55516 A	27 February 2001	(Family: none)	
JP 2004-210882 A	29 July 2004	(Family: none)	
JP 2019-533046 A	14 November 2019	US 2019/0249004 A1 claims 1, 3, 7, paragraph [0041], examples 5, 6 EP 3529306 A1 KR 10-2019-0070345 A CN 110121525 A	
JP 2013-173823 A	05 September 2013	(Family: none)	
WO 2003/022925 A1	20 March 2003	EP 1405879 A1 claim 1, 4, 10, paragraphs [0053]-[0057], example 3 CN 1568350 A	
JP 2016-20414 A	04 February 2016	(Family: none)	
JP 5-222277 A	31 August 1993	EP 530896 A2 claim 1, page 2, first paragraph, fourth paragraph, page 3, fifth paragraph, page 4, sixth paragraph, example 1	
JP 61-204240 A	10 September 1986	(Family: none)	
JP 2018-145305 A	20 September 2018	(Family: none)	
JP 2017-536464 A	07 December 2017	US 2016/0160041 A1 claims 1, 6, 21, 23, 27, 28, paragraphs [0020], [0045], examples 1-3 EP 3227377 A1 KR 10-2017-0091116 A CN 107207838 A	
JP 10-193543 A	28 July 1998	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F 8/20(2006.01)i; C08F 8/30(2006.01)i; C08F 8/36(2006.01)i; C08K 5/524(2006.01)i;                  C08L 25/04(2006.01)i; C08L 25/08(2006.01)i; C08L 25/18(2006.01)i; C08L 67/00(2006.01)i;                  C08L 67/02(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; C08G 63/12(2006.01)i; G02B 1/04(2006.01)i                  FI: C08L25/18; C08L67/02; C08L25/08; C08K5/524; C08F8/30; C08F8/36; C08F8/20; C08G63/12; G02B1/04;                  C08J5/18 CET; C08L67/00; C08L25/04</p>																																									
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F8/20; C08F8/30; C08F8/36; C08K5/524; C08L25/04; C08L25/08; C08L25/18; C08L67/00; C08L67/02;                  C08J5/18; G02B1/04; C08G63/12</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			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																															
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																																								
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2018-24829 A (株式会社豊田中央研究所) 15.02.2018 (2018 - 02 - 15)</td> <td>1 - 9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>請求項 1、2、4、実施例 8 - 10</td> <td>10 - 19</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2001-55516 A (ポリプラスチック株式会社) 27.02.2001 (2001 - 02 - 27)</td> <td>1 - 9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>請求項 1 - 3、11、[0203]、[0207]、実施例 6</td> <td>10 - 19</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2004-210882 A (ポリプラスチック株式会社) 29.07.2004 (2004 - 07 - 29)</td> <td>1 - 9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>請求項 1、4、[0080]、[0160]、[0173]、[0256]、[0271]、[0273]、実施例 11</td> <td>10 - 19</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2019-533046 A (プローミン コンパウンズ リミテッド) 14.11.2019 (2019 - 11 - 14)</td> <td>1 - 4、6 - 9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>請求項 1、3、7、[0038]、実施例 5、6</td> <td>5、10 - 19</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" 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。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			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 2018-24829 A (株式会社豊田中央研究所) 15.02.2018 (2018 - 02 - 15)	1 - 9	A	請求項 1、2、4、実施例 8 - 10	10 - 19	X	JP 2001-55516 A (ポリプラスチック株式会社) 27.02.2001 (2001 - 02 - 27)	1 - 9	A	請求項 1 - 3、11、[0203]、[0207]、実施例 6	10 - 19	X	JP 2004-210882 A (ポリプラスチック株式会社) 29.07.2004 (2004 - 07 - 29)	1 - 9	A	請求項 1、4、[0080]、[0160]、[0173]、[0256]、[0271]、[0273]、実施例 11	10 - 19	X	JP 2019-533046 A (プローミン コンパウンズ リミテッド) 14.11.2019 (2019 - 11 - 14)	1 - 4、6 - 9	A	請求項 1、3、7、[0038]、実施例 5、6	5、10 - 19	* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
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 2018-24829 A (株式会社豊田中央研究所) 15.02.2018 (2018 - 02 - 15)	1 - 9																																							
A	請求項 1、2、4、実施例 8 - 10	10 - 19																																							
X	JP 2001-55516 A (ポリプラスチック株式会社) 27.02.2001 (2001 - 02 - 27)	1 - 9																																							
A	請求項 1 - 3、11、[0203]、[0207]、実施例 6	10 - 19																																							
X	JP 2004-210882 A (ポリプラスチック株式会社) 29.07.2004 (2004 - 07 - 29)	1 - 9																																							
A	請求項 1、4、[0080]、[0160]、[0173]、[0256]、[0271]、[0273]、実施例 11	10 - 19																																							
X	JP 2019-533046 A (プローミン コンパウンズ リミテッド) 14.11.2019 (2019 - 11 - 14)	1 - 4、6 - 9																																							
A	請求項 1、3、7、[0038]、実施例 5、6	5、10 - 19																																							
* 引用文献のカテゴリー	“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																																								
“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	“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																																								
“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	“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																																								
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献																																								
“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																																									
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日																																								
22.02.2022	15.03.2022																																								
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）																																								
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	三宅 澄也 4J 1201  電話番号 03-3581-1101 内線 3457																																								

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 A	JP 2013-173823 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 05.09.2013 (2013 - 09 - 05) 請求項 1、4、[0071]、[0080]、実施例 1	1 - 4, 6 - 9 5, 10 - 19
X A	WO 2003/022925 A1 (ウインテックポリマー株式会社) 20.03.2003 (2003 - 03 - 20) 請求項 1、4、10、14 頁 4 段落、16 頁 3 段落、実施例 3	1 - 4, 6 - 9 5, 10 - 19
X A	JP 2016-20414 A (テイカ株式会社) 04.02.2016 (2016 - 02 - 04) 請求項 1、実施例 7、[0133]	1 - 4, 6 - 9 5, 10 - 19
X A	JP 5-222277 A (イーストマン コダック カンパニー) 31.08.1993 (1993 - 08 - 31) 請求項 1、[0001]、[0004]、[0021]、[0031]、例 1	1 - 5, 10 - 12, 15 - 19 6 - 9, 13, 14
X A	JP 61-204240 A (ダイアホイル株式会社) 10.09.1986 (1986 - 09 - 10) 特許請求の範囲、4 頁左下段 1 段落、同頁右下段 1 段落、実施例 1	1 - 4, 8, 10 - 19 5 - 7, 9
X A	JP 2018-145305 A (信越ポリマー株式会社) 20.09.2018 (2018 - 09 - 20) 請求項 1、12、[0010]、[0047]、[0048]、[0056]、[0068]	1 - 4, 6 - 19 5
X A	JP 2017-536464 A (エフアールエックス ポリマーズ、インク。) 07.12.2017 (2017 - 12 - 07) 請求項 1、6、21、23、27、28、[0011]、[0035]、実施例 1 - 3	1 - 4, 6 - 19 5
X A	JP 10-193543 A (帝人株式会社) 28.07.1998 (1998 - 07 - 28) 請求項 1、[0011]、[0013]、実施例 1、[0089]	1 - 4, 8, 10 - 19 5 - 7, 9

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/JP2021/048468

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-24829 A	15.02.2018	(ファミリーなし)	
JP 2001-55516 A	27.02.2001	(ファミリーなし)	
JP 2004-210882 A	29.07.2004	(ファミリーなし)	
JP 2019-533046 A	14.11.2019	US 2019/0249004 A1 請求項 1、3、7、 [0041]、実施例 5、6 EP 3529306 A1 KR 10-2019-0070345 A CN 110121525 A	
JP 2013-173823 A	05.09.2013	(ファミリーなし)	
WO 2003/022925 A1	20.03.2003	EP 1405879 A1 請求項 1、4、10、 [0053]－[0057]、実施例 3 CN 1568350 A	
JP 2016-20414 A	04.02.2016	(ファミリーなし)	
JP 5-222277 A	31.08.1993	EP 530896 A2 請求項 1、2 頁 1 段落、同 頁 4 段落、3 頁 5 段落、4 頁 6 段落、例 1	
JP 61-204240 A	10.09.1986	(ファミリーなし)	
JP 2018-145305 A	20.09.2018	(ファミリーなし)	
JP 2017-536464 A	07.12.2017	US 2016/0160041 A1 請求項 1、6、21、2 3、27、28、[0020]、 [0045]、実施例 1－3 EP 3227377 A1 KR 10-2017-0091116 A CN 107207838 A	
JP 10-193543 A	28.07.1998	(ファミリーなし)	