

(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
2015年10月29日(29.10.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/163323 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 63/189 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/062124
- (22) 国際出願日: 2015年4月21日(21.04.2015)
- (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 2014-090191 2014年4月24日(24.04.2014) JP
- (71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 加藤 宣之(KATO, Noriyuki); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 平川 学(HIRAKAWA, Manabu); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 石塚 裕人(ISHIZUKA, Hirohito); 〒3140102 茨城県神栖市東和田35番地 三菱瓦斯化学株式会社 鹿島工場内 Ibaraki (JP). 広兼 岳志(HIROKANE, Takeshi); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP). 峯崎 琢也(MINEZAKI, Takuya); 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡5丁目6番2号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYESTER RESIN, OPTICAL LENS, AND OPTICAL LENS SYSTEM

(54) 発明の名称: ポリエステル樹脂、光学レンズ及び光学レンズ系

(57) Abstract: The polyester resin pertaining to the present invention contains primarily diol constituent units and dicarboxylic acid constituent units, 10-84 mol% of the diol constituent units being derived from ethylene glycol, 16-90 mol% of the diol constituent units being derived from neopentyl glycol represented by a specific formula (i), and 50-100 mol% of the dicarboxylic acid constituent units being derived from naphthalene dicarboxylic acid. The optical lens pertaining to the present invention is obtained by molding the abovementioned polyester resin. The optical lens system pertaining to the present invention includes the abovementioned optical lens and another optical lens.

(57) 要約: 本発明に係るポリエステル樹脂は、ジオール構成単位とジカルボン酸構成単位とを主として含むポリエステル樹脂であって、前記ジオール構成単位中の10~84モル%がエチレングリコールに由来する構成単位であり、前記ジオール構成単位中の16~90モル%が特定の式(i)で表されるネオペンチルグリコールに由来する構成単位であり、前記ジカルボン酸構成単位中の50~100モル%がナフタレンジカルボン酸に由来する構成単位である。また、本発明に係る光学レンズは、上記ポリエステル樹脂を成形して得られる。さらに、本発明に係る光学レンズ系は、上記光学レンズと他の光学レンズとを含む。



WO 2015/163323 A1

明 細 書

発明の名称： ポリエステル樹脂、光学レンズ及び光学レンズ系
技術分野

[0001] 本発明は、ポリエステル樹脂、光学レンズ及び光学レンズ系に関する。

背景技術

[0002] カメラ、フィルム一体型カメラ、ビデオカメラ等の各種カメラの光学系に使用される光学素子の材料として、光学ガラスあるいは光学用透明樹脂が使用されている。光学ガラスは、耐熱性や透明性、寸法安定性、耐薬品性等に優れ、様々な屈折率やアッベ数を有する多種類の材料が存在しているが、材料コストが高い上、成形加工性が悪く、また生産性が低いという問題点を有している。とりわけ、収差補正に使用される非球面レンズに加工するには、極めて高度な技術と高いコストがかかるため実用上大きな障害となっている。

[0003] 上記の光学ガラスに対し、光学用透明樹脂、中でも熱可塑性透明樹脂からなる光学レンズは、射出成形により大量生産が可能であり、しかも非球面レンズの製造も容易であるという利点を有しており、現在カメラ用レンズ用途として使用されている。光学用透明樹脂の例としては、ビスフェノールAからなるポリカーボネート、ポリメチルメタクリレートあるいは非晶性ポリオレフィンなどが挙げられる。

[0004] 一般に、カメラの光学系では複数枚の凹レンズと凸レンズを組み合わせることで収差補正を行っている。即ち、凸レンズで出来た色収差に対し、凹レンズにより凸レンズと符号が反対の色収差を出して合成的に色収差を打ち消している。このとき、凹レンズには高分散（低アッベ数）であることが要求される。

[0005] 高分散（低アッベ数）の観点から上記した光学用熱可塑性樹脂を見てみるとビスフェノールAからなるポリカーボネートは屈折率＝1.59程度、アッベ数＝32程度、ポリメチルメタクリレートは屈折率＝1.49程度、ア

ッベ数=58程度、非晶性ポリオレフィン屈折率=1.54程度、アッベ数=56程度となっている。収差補正用の凹レンズとして使用し得るのはポリカーボネートのみであるが、アッベ数=32というのは十分に高分散であるとはいい難く、収差補正用の凹レンズとして使用し得る新規材料が求められている。

[0006] 特許文献1には収差補正用の凹レンズに使用する樹脂として屈折率=1.66、アッベ数20程度のフルオレン系ジヒドロキシ化合物を共重合したポリエステル樹脂組成物が開示されている。

また、特許文献2においては、ナフタレンジカルボン酸とトリシクロデカンジメチロール及びエチレングリコールからなるポリエステルが開示されている。

また、特許文献3には、エチレングリコール由来単位と炭素数3~16のジオール由来単位とナフタレンジカルボン酸由来単位とを有する高屈折率、低アッベ数のポリエステル樹脂からなる光学レンズが記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2006-335974号公報
特許文献2：特公平06-037548号公報
特許文献3：国際公開第2010/004965号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 特許文献1に記載された樹脂は十分に大きな分散を有する（低アッベ数）が、光学レンズ用樹脂として以下の欠点を有する。すなわち、この樹脂は嵩高く剛直なフルオレン系ジヒドロキシ化合物を多量に共重合することから、溶融粘度が非常に高く、成形性に劣るものになってしまう。成形性を向上させるために成形時の溶融粘度を下げる、すなわち成形温度を上げる手段が考えられるが、成形時の着色が増したり、熱分解物により金型が汚れたりとい

った不都合が発生する。また、重合度を下げることにより熔融粘度を下げるという手段も考えられるが、この場合も樹脂中の低分子量成分が相対的に増えることで低分子量物あるいは低分子量物の分解物により金型が汚れるという不都合が発生し易いという問題がある。このように、特許文献1に記載の樹脂は、優れた光学的性質（高屈折率、低アッベ数）と実用上十分な成形性を兼ね備えていない。

[0009] また、特許文献2に記載された樹脂は、アッベ数が26以上と高く、十分に大きな分散を有する（低アッベ数）といえるものではない。さらに、特許文献3に記載された樹脂は、熱安定性など成形性の向上や耐光性試験における劣化の改善などが求められる。

[0010] 本発明は上記問題に鑑みてなされたものであり、高屈折率、低アッベ数であり、成形時の安定性にも優れるポリエステル樹脂、光学レンズ及び光学レンズ系を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは鋭意研究した結果、特定のグリコール及び特定のジカルボン酸に由来する構成単位を有するポリエステル樹脂が、特に光学レンズとして用いた場合に優れた性能を発揮することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] すなわち、本発明は以下のとおりである。

[1]

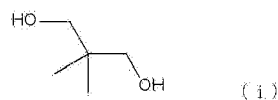
ジオール構成単位とジカルボン酸構成単位とを主として含むポリエステル樹脂であって、

前記ジオール構成単位中の10～84モル％がエチレングリコールに由来する構成単位であり、

前記ジオール構成単位中の16～90モル％が下記式(i)で表されるネオペンチルグリコールに由来する構成単位であり、

前記ジカルボン酸構成単位中の50～100モル％がナフタレンジカルボン酸に由来する構成単位である、ポリエステル樹脂。

[化1]



[2]

前記ナフタレンジカルボン酸に由来する構成単位が2, 6-ナフタレンジカルボン酸に由来する構成単位である、[1]に記載のポリエステル樹脂。

[3]

前記ジカルボン酸構成単位中の90~100モル%がナフタレンジカルボン酸に由来する構成単位である、[1]又は[2]に記載のポリエステル樹脂。

[4]

前記ジオール構成単位中の20~84モル%がエチレングリコールに由来する構成単位であり、

前記ジオール構成単位中の16~80モル%がネオペンチルグリコールに由来する構成単位である、[1]~[3]のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

[5]

以下の条件(1)及び(2)を満たす、[1]~[4]のいずれかに記載のポリエステル樹脂：

(1) JIS規格K7121に準拠したプラスチックの転移温度測定方法において、前記ポリエステル樹脂の中間点ガラス転移温度の測定値が100℃以上である；

(2) 前記ポリエステル樹脂のメルトボリュームレイトの測定値が10~80cm³/10minである。

[6]

以下の条件(3)を満たす、[1]~[5]のいずれかに記載のポリエス

テル樹脂：

(3) 前記ポリエステル樹脂の成形片を90～100℃で10時間アニール処理した試験片の屈折率が1.60以上であり、かつ、当該試験片のアッペ数が21以下である。

[7]

[1]～[6]のいずれかに記載のポリエステル樹脂を成形して得られる、光学レンズ。

[8]

前記光学レンズが非球面レンズである、[7]に記載の光学レンズ。

[9]

前記光学レンズがカメラ用レンズである、[7]又は[8]に記載の光学レンズ。

[10]

[7]～[9]のいずれかに記載の光学レンズと他の光学レンズとを含む、光学レンズ系。

発明の効果

[0013] 本発明のポリエステル樹脂は、高屈折率、低アッペ数であり、成形時の安定性にも優れる。

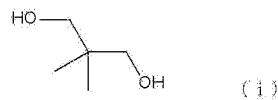
発明を実施するための形態

[0014] 以下に本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。

[0015] 本実施形態のポリエステル樹脂は、ジオール構成単位とジカルボン酸構成単位とを主として含むポリエステル樹脂である。さらに、本実施形態のポリエステル樹脂は、ジオール構成単位中の10～84モル%がエチレングリコールに由来する構成単位であり、ジオール構成単位中の16～90モル%が下記式(i)で表されるネオペンチルグリコールである。上記のように構成

されているため、本実施形態のポリエステル樹脂は、高屈折率、低アッベ数であり、成形時の安定性にも優れる。上記のとおり、本実施形態のポリエステル樹脂は、特定の構成単位を有することから、低複屈折であり、特に光学レンズとして用いた場合に優れた性能を発揮する。また、射出成形が可能であり、熱安定性も高いため、従来使用されているガラス材料を使用したレンズと比較して生産性に優れる。すなわち、本実施形態のポリエステル樹脂によれば、ガラスレンズでは技術的に加工の困難な高屈折率低複屈折非球面レンズを、射出成形により簡便に得ることができる。

[0016] [化2]



[0017] なお、本明細書中、「主として」とは、ポリエステル樹脂の全構成単位中のジオール構成単位とジカルボン酸構成単位との合計割合が50モル%以上であることを意味する。本実施形態において、上記合計割合は、好ましくは80モル%以上であり、より好ましくは90モル%以上であり、さらに好ましくは100モル%である。

[0018] さらに、諸物性をより良好とする観点から、ジオール単位中のエチレングリコールに由来する構成単位の割合は好ましくは20~84モル%、より好ましくは20~82モル%、更に好ましくは30~80モル%、より更に好ましくは40~70モル%であり、ネオペンチルグリコールに由来する構成単位の割合は好ましくは16~80モル%であり、より好ましくは18~80モル%であり、更に好ましくは20~70モル%であり、より更に好ましくは30~60モル%である。

[0019] 本実施形態のポリエステル樹脂は、ジカルボン酸構成単位中の50~100モル%がナフタレンジカルボン酸に由来する構成単位であり、好ましくは80~100モル%であり、より好ましくは90~100モル%がナフタレ

ンジカルボン酸に由来する構成単位である。ナフタレンジカルボン酸に由来する構成単位を上記範囲で有することで、本実施形態のポリエステル樹脂は高い屈折率と低いアッベ数を有することができ、光学レンズとして好適に使用することができる。

[0020] 前記ナフタレンジカルボン酸構成単位としては、以下に限定されないが、1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸等に由来する構成単位が例示できる。屈折率、アッベ数、耐熱性、機械的性能、経済性を考慮すると、上記した中では2, 6-ナフタレンジカルボン酸に由来する構成単位が好ましい。これらはジカルボン酸単位として単独で含んでもよいし、又は2種以上を組み合わせ含んでもよい。また、ジカルボン酸と炭素数1~6のアルコールとのエステル体として使用してもよい。

[0021] 本実施形態のポリエステル樹脂に含まれるジカルボン酸構成単位としては、ナフタレンジカルボン酸に由来する構成単位のほかに、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2-メチルテレフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、テトラリンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸、デカリンジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸、ペンタシクロドデカンジカルボン酸、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-カルボキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、5-カルボキシ-5-エチル-2-(1, 1-ジメチル-2-カルボキシエチル)-1, 3-ジオキサン、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位などが挙げられるが、これらに限定されない。本実施形態のポリエステル樹脂を構成するジカルボン酸構成単位は、例示した構成単位の1種類から構成されても、2種類以上から構成されてもよい。また、ジカルボン酸と炭素数1~6のアルコールとのエステル体とし

て使用してもよい。

[0022] 本実施形態のポリエステル樹脂のジカルボン酸構成単位として、ナフタレンジカルボン酸以外の芳香族ジカルボン酸に由来する構成単位を含んでいる場合、全ジカルボン酸構成単位中のナフタレンジカルボン酸を含む芳香族ジカルボン酸に由来する構成単位の割合は、好ましくは80～100モル%であり、より好ましくは90～100モル%であり、さらに好ましくは100モル%である。

[0023] 本実施形態のポリエステル樹脂には、溶融粘弾性や分子量などを調整するために、本実施形態の目的を損なわない範囲でブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコールなどのモノアルコール構成単位、トリメチロールプロパン、グリセリン、1, 3, 5-ペンタントリオール、ペンタエリスリトールなどの3価以上の多価アルコール構成単位、安息香酸、プロピオン酸、酪酸などのモノカルボン酸構成単位、トリメリット酸、ピロメリット酸など多価カルボン酸構成単位、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシイソ酪酸、ヒドロキシ安息香酸などのオキシ酸構成単位を含んでもよい。

[0024] 本実施形態のポリエステル樹脂を光学レンズ、特に収差補正用の凹レンズとして使用することを考慮すると、本実施形態のポリエステル樹脂の屈折率は、通常1.60以上であることが好ましい。屈折率の上限に関しては特に限定されないが、他の物性とのバランスを鑑みると1.7以下であることが好ましい。加えて、アッベ数は25以下であることが好ましく、より好ましくは21以下であり、更に好ましくは20以下である。アッベ数の下限に関しては特に限定されないが、他の物性とのバランスを鑑みると18以上であることが好ましい。例えば、ポリエステル樹脂の構成単位やその割合を上記した様に調整することで、屈折率、アッベ数を好ましい値とすることができる。

なお、屈折率、アッベ数は以下の測定方法により得ることができる。ポリエステル樹脂の射出成形片を当該ポリエステル樹脂の中間点ガラス転移温度

より約20℃低い温度（90～100℃）としたオーブンで10時間アニール処理したものを測定サンプルとし、屈折率は589nm（d線）で測定した値であり、アッペ数は656nm（C線）、486nm（F線）、及びd線で測定した屈折率から算出した値である。

本実施形態のポリエステル樹脂においては、このように測定した屈折率が1.60以上であり、かつアッペ数が21以下であることが好ましく、より好ましくは屈折率が1.61以上であり、かつアッペ数が20以下であり、更に好ましくは屈折率が1.62以上であり、かつアッペ数が19.5以下である。

[0025] また、本実施形態のポリエステル樹脂は、以下の条件（1）及び（2）を満たすことが好ましい。各条件の詳細を、以下で説明する。

（1）JIS規格K7121にあるプラスチックの転移温度測定方法において、中間点ガラス転移温度の測定値が100℃以上を示す。

（2）メルトボリュームレイト（以下、単に「MVR」と記載する）の測定値が10～80cm³/10minを示す。

[0026] 本実施形態のポリエステル樹脂のJIS規格K7121に従って示差走査熱量計で測定される中間点ガラス転移温度は、特に限定されるものではないが、通常100℃以上であることが好ましく、より好ましくは105℃以上であり、更に好ましくは110℃以上である。ポリエステル樹脂の中間点ガラス転移温度が上記範囲にある場合、本実施形態の光学レンズはハードコートなどの表面加工への耐性が向上する傾向にある。なお、ポリエステル樹脂の中間点ガラス転移温度は、例えば、環状アセタール骨格あるいは芳香族炭化水素基を有するジオール、ナフタレン骨格を有するジカルボン酸などの従来公知のジオール、ジカルボン酸を適宜選択することで100℃以上とすることができる。

[0027] 本実施形態のポリエステル樹脂の粘度は特に限定されるものではないが、光学レンズの成形方法として射出成形が選択されること、また、光学レンズの機械的性能が十分に発揮されることを考慮すると、MVRで10～80c

$\text{m}^3 / 10 \text{ min}$ の範囲であることが好ましい。上記MVRは、東洋精機製 MELT INDEXER T-111を使用し、 260°C 、 2.16 kg 加重をかけて測定された値を採用することができる。さらに、成形時の複屈折の発現を抑制することを考慮すると、本実施形態のポリエステル樹脂の前記MVRは、 $15 \sim 60 \text{ cm}^3 / 10 \text{ min}$ であることがより好ましく、更に好ましくは $20 \sim 60 \text{ cm}^3 / 10 \text{ min}$ であり、より更に好ましくは $30 \sim 60 \text{ cm}^3 / 10 \text{ min}$ である。

MVRがこの範囲にある場合、本実施形態のポリエステル樹脂は成形性、機械的性能、及び低複屈折性のバランスがより良好となる傾向にある。MVRを $10 \text{ cm}^3 / 10 \text{ min}$ 以上とする場合、成形時の複屈折の発現を効果的に抑制でき、低複屈折の光学レンズとなる傾向にある。MVRを $80 \text{ cm}^3 / 10 \text{ min}$ 以下とする場合、より良好な光学レンズの機械的性能を確保できる傾向にある。なお、反応器の攪拌トルクを測定し、当該攪拌トルクが所定の値になった時点でポリエステル樹脂を抜き出すこと等により、MVRを上記の好ましい範囲に調整することができる。

[0028] 本実施形態のポリエステル樹脂を製造する方法は特に限定されず、従来公知のポリエステルの製造方法を適用することができる。例えば、エステル交換法、直接エステル化法等の溶融重合法、又は溶液重合法等を挙げることができ、中でもエステル交換法が好ましい。

[0029] 本実施形態のポリエステル樹脂の製造時に用いるエステル交換触媒、エステル化触媒、重縮合触媒等の各種触媒、エーテル化防止剤、熱安定剤、光安定剤等の各種安定剤、重合調整剤等も従来既知のものを用いることができ、これらは反応速度やポリエステル樹脂の色調、安全性、熱安定性、耐候性、自身の溶出性などに応じて適宜選択される。各種触媒としては、以下に限定されないが、例えば亜鉛、鉛、セリウム、カドミウム、マンガン、コバルト、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、ニッケル、マグネシウム、バナジウム、アルミニウム、チタン、アンチモン、スズ等の金属の化合物（例えば、脂肪酸塩、炭酸塩、リン酸塩、水酸化物、塩化物、酸化物、アル

コキシド) や金属マグネシウムなどが挙げられ、これらは単独で用いることもできるし、複数のものを同時に用いることもできる。エステル交換法におけるエステル交換触媒の使用量は、好ましくはジカルボン酸単位に対し0.001~1モル%であり、より好ましくは0.005~0.5モル%であり、上記した中でマンガンの化合物を用いることが更に好ましい。重縮合触媒の使用量は、好ましくはジカルボン酸単位に対し0.001~1モル%であり、より好ましくは0.005~0.5モル%であり、上記した中でアンチモンの化合物を用いることが更に好ましい。

[0030] 本実施形態のポリエステル樹脂には、その他の樹脂、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、可塑剤、増量剤、艶消し剤、乾燥調節剤、帯電防止剤、沈降防止剤、界面活性剤、流れ改良剤、乾燥油、ワックス類、フィラー、着色剤、補強剤、表面平滑剤、レベリング剤、硬化反応促進剤、増粘剤などの各種添加剤、成形助剤を添加することもできる。流れ改良剤として多官能アルコールと脂肪酸のエステル、特にグリセリンのステアリン酸エステルを好ましくは5000ppm以下、より好ましくは3000ppm以下添加することで、離型不良によるトラブルを低減することができる傾向にあるため好ましい。

[0031] 本実施形態のポリエステル樹脂は、異物含有量を低減する観点から、溶融原料の濾過、触媒液の濾過、溶融オリゴマーのろ過を行うことが好ましい。フィルターのメッシュは7 μ m以下であることが好ましく、より好ましくは5 μ m以下である。さらに、生成する樹脂のポリマーフィルターによる濾過を行うことも好ましい。ポリマーフィルターのメッシュは100 μ m以下であることが好ましく、より好ましくは30 μ m以下である。また、樹脂ペレットを採取する工程は低ダスト環境で行われ、クラス1000以下であることが好ましく、より好ましくはクラス100以下である。

[0032] 本実施形態のポリエステル樹脂は、種々の用途に用いることができる。例えば、射出成形体、シート、フィルム、パイプ等の押し出し成形体、ボトル、発泡体、粘着材、接着剤、塗料等に用いることができる。より詳細には、

シートは単層でも多層でもよく、フィルムも単層でも多層でもよく、また未延伸のものでも、一方向、又は二方向に延伸されたものでもよく、鋼板などに積層してもよい。ボトルはダイレクトブローボトルでもインジェクションブローボトルでもよく、射出成型されたものでもよい。発泡体は、ビーズ発泡体でも押し出し発泡体でもよい。特に自動車内で使用する製品、輸出入用の包装材、太陽電池のバックシートなどの電子材料、レトルト処理や電子レンジ加熱を行う食品包装材等高い耐熱性や水蒸気バリア性が要求される用途に好適に用いることができる。

[0033] 本実施形態のポリエステル樹脂は特に、射出成形機あるいは射出圧縮成形機によってレンズ形状に射出成形することによって優れた光学レンズが得られる傾向にある。光学レンズを得る際には異物の混入を避ける観点から、成形環境も低ダスト環境で行われ、クラス1000以下であることが好ましく、より好ましくはクラス100以下である。

[0034] 本実施形態の光学レンズは、本実施形態のポリエステル樹脂を成形することによって得られ、必要に応じて非球面レンズであることが好ましい。非球面レンズは、1枚のレンズで球面収差を実質的にゼロとすることが可能であるため、複数の球面レンズの組み合わせで球面収差を取り除く必要がなく、軽量化及び生産コストの低減化が可能になる。従って、非球面レンズは、光学レンズの中でも特にカメラレンズとして有用である。非球面レンズの非点収差は0~15 mλであることが好ましく、より好ましくは0~10 mλである。

[0035] 本実施形態の光学レンズの表面には、必要に応じて、反射防止層あるいはハードコート層といったコート層が設けられていてもよい。反射防止層は、単層であっても多層であってもよく、有機物であっても無機物であっても構わないが、無機物であることが好ましい。具体的には、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタニウム、酸化セリウム、酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム等の酸化物あるいはフッ化物が例示される。

[0036] 本実施形態の光学レンズはピックアップレンズ、f-θレンズ、メガネレ

レンズ等の各種レンズに使用することができるが、高屈折率、低アッペ数であることから、色収差補正用レンズとして特に好適に使用できる。具体的には、一眼レフカメラ、デジタルスチルカメラ、ビデオカメラ、カメラ付携帯電話、レンズ付フィルム、望遠鏡、双眼鏡、顕微鏡、プロジェクター等のレンズとして好適に使用される。本実施形態の光学レンズが凹レンズである場合には、他の高アッペ数の凸レンズと組み合わせて色収差の少ない光学レンズ系として使用できる。すなわち、本実施形態の光学レンズ系は、本実施形態の光学レンズと他の光学レンズとを含む。その際、組み合わせる凸レンズのアッペ数は、40～60が好ましく、50～60であることがより好ましい。

実施例

[0037] 以下に、実施例を挙げて本実施形態を更に詳しく説明するが、本実施形態はこれらの実施例によりその範囲を限定されるものではない。

[0038] <ポリエステル樹脂の評価方法>

本実施例で使用したポリエステル樹脂及び光学レンズの評価方法は以下のとおりである。

[0039] (1) 樹脂組成

ポリエステル樹脂中のエチレングリコール構成単位、他のジオール構成単位、ナフタレンジカルボン酸構成単位の割合は¹H-NMR測定にて算出した。測定装置は日本電子(株)製JNM-LA500FTを用い、500MHzで測定した。溶媒には重クロロホルム及び重トリフルオロ酢酸を用いた。

[0040] (2) 中間点ガラス転移温度(T_g)

示差走査熱量計(島津製作所製DSC/TA-60WS)を使用し、ポリエステル樹脂約10mgをアルミニウム製非密封容器に入れ、窒素ガス(50mL/min)気流中、昇温速度20°C/minで280°Cまで加熱、熔融したものを急冷して測定用試料とし、ポリエステル樹脂の中間点ガラス転移温度を求めた。すなわち、JIS規格K7121に準拠して、該測定用試料を同条件で測定し、中間点ガラス転移温度を算出した。

[0041] (3) 屈折率、アッベ数

得られたポリエステル樹脂を当該ポリエステル樹脂の中間点ガラス転移温度より約20℃低い温度(90~100℃)で10時間真空乾燥した後、住友重機械工業(株)製射出成型機SH50にて、シリンダー温度250℃、金型温度を樹脂のガラス転移温度より10~50℃低い温度として射出成形し、一辺が20mmの直角二等辺三角形(3mm厚)に成形した。この成形片を上記中間点ガラス転移温度より約20℃低い温度(90~100℃)のオーブンで10時間アニール処理した物を測定サンプルとした。屈折率、アッベ数の測定はATAGO(株)製屈折率計を用い、屈折率は589nm(d線)で測定し、アッベ数は656nm(C線)、486nm(F線)、及びd線で測定した屈折率から算出した。

[0042] (4) 全光線透過率、濁度、外観評価

日本電色工業(株)製Spectro Color Meter SE2000とHaze Meter NDH2000を用い、実施例1~5の全光線透過率、濁度を測定した。すなわち、ポリエステル樹脂の中間点ガラス転移温度より約20℃低い温度(90~100℃)で10時間真空乾燥した後、住友重機械工業(株)製射出成型機SH50にて、シリンダー温度250℃、金型温度を樹脂のガラス転移温度より10~50℃低い温度として射出成形し、2mm厚の円板をサンプルとして使用した。なお、このサンプルの外観を、目視で評価した。すなわち、目視で濁りが認められない場合に○と評価した。

[0043] (5) MVR

東洋精機製 MELT INDEXER T-111を使用し、260℃、2.16kg加重をかけて測定した。

[0044] <ポリエステル樹脂の調製>

充填塔式精留塔、分縮器、全縮器、コールドトラップ、攪拌機、加熱装置、窒素導入管を備えたポリエステル製造装置又は加熱装置、攪拌翼、分縮器、トラップ、温度計及び窒素ガス導入管を備えたガラス製フラスコに、後述

する原料モノマーを仕込み、ジカルボン酸成分に対して酢酸亜鉛二水和物 0.023 モル%の存在下、窒素雰囲気下で 230℃迄昇温してエステル交換反応を行った。ジカルボン酸成分の反応転化率を 90%以上とした後、ジカルボン酸成分に対して酸化ゲルマニウム 0.14 モル%とリン酸 0.12 モル%を加え、昇温と減圧を徐々に行い、最終的に 250~280℃、0.1 kPa 以下で重縮合を行った。適度な溶融粘度となった時点で反応を終了し、ポリエステル樹脂を回収した。

[0045] <実施例 1>

上記反応条件でナフタレンジカルボン酸ジメチル（以下 NDCM）、エチレングリコール（以下 EG）、ネオペンチルグリコール（NPG）を 1/1/0.8 のモル比で仕込み、重縮合を行った。得られたポリエステル樹脂の組成を分析したところ、EG/NPG を 43/57 の比率で含むものであった。

この樹脂の屈折率は $n_d = 1.624$ 、アッペ数 $\nu_d = 19.5$ であり、ガラス転移点 T_g は 113℃であった。また $MVR = 35 \text{ cm}^3 / 10 \text{ min}$ であった。

[0046] <実施例 2>

NDCM/EG/NPG を 1/1/0.6 のモル比で仕込み、実施例 1 と同様の反応条件で重縮合を行った。得られたポリエステル樹脂の組成を分析したところ、EG/NPG を 54/36 の比率で含むものであった。

この樹脂の屈折率は $n_d = 1.629$ 、アッペ数 $\nu_d = 19.1$ であり、 T_g は 115℃であった。また $MVR = 40 \text{ cm}^3 / 10 \text{ min}$ であった。

[0047] <実施例 3>

NDCM/EG/NPG = 1/1/0.4 のモル比で仕込み、実施例 1 と同様の反応条件で重縮合を行った。得られたポリエステル樹脂の組成を分析したところ、EG/NPG を 82/18 の比率で含むものであった。

この樹脂の屈折率は $n_d = 1.635$ 、アッペ数 $\nu_d = 18.8$ であり、 T_g は 118℃であった。また $MVR = 38 \text{ cm}^3 / 10 \text{ min}$ であった。

[0048] <実施例 4>

NDCM/EG/NPGを1/1/1のモル比で仕込み、実施例1と同様の反応条件で重縮合を行った。得られたポリエステル樹脂の組成を分析したところ、EG/NPGを21/79比率で含むものであった。

この樹脂の屈折率は $n_d = 1.618$ 、アッペ数 $\nu_d = 19.8$ であり、 T_g は 110°C であった。また $MVR = 40\text{ cm}^3/10\text{ min}$ であった。

[0049] <実施例5>

NDCM、EG、NPGを1/1/0.8のモル比で仕込み、重縮合を行った。上記反応条件でより高粘度のポリエステル樹脂を得るべく、反応器の撹拌トルクを指標として重合度を管理し、実施例1~4よりも重縮合が進行したところで樹脂の抜き出しを行った。得られたポリエステル樹脂の組成を分析したところ、EG/NPGを43/57の比率で含むものであった。

この樹脂の屈折率は $n_d = 1.624$ 、アッペ数 $\nu_d = 19.5$ であり、ガラス転移点 T_g は 113°C であった。また $MVR = 17\text{ cm}^3/10\text{ min}$ であった。

[0050] 上述のようにして得られた実施例1~5のポリエステル樹脂の全光線透過率、濁度、外観評価の結果を以下の表1に示す。

[0051] [表1]

	全光線透過率 %	濁度 Haze	外観
実施例1	89	0.22	○
実施例2	89	0.23	○
実施例3	89	0.32	○
実施例4	89	0.25	○
実施例5	89	0.25	○

[0052] 本出願は、2014年4月24日出願の日本国特許出願（特願2014-090191号）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0053] 本発明のポリエステル樹脂は熱安定性が高く成形性に優れ、アッペ数が低くかつ高屈折率である光学レンズを得ることができる。このためカメラ、望遠鏡、双眼鏡、テレビプロジェクター等、従来、高価な高屈折率ガラスレンズが用いられていた分野に用いることが可能となり極めて有用である。また、本発明の光学レンズは、高屈折率低複屈折非球面レンズとして有用であり、特に色収差補正用凹レンズとして有用である。

請求の範囲

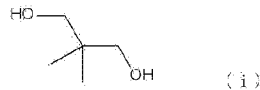
[請求項1] ジオール構成単位とジカルボン酸構成単位とを主として含むポリエステル樹脂であって、

前記ジオール構成単位中の10～84モル%がエチレングリコールに由来する構成単位であり、

前記ジオール構成単位中の16～90モル%が下記式(i)で表されるネオペンチルグリコールに由来する構成単位であり、

前記ジカルボン酸構成単位中の50～100モル%がナフタレンジカルボン酸に由来する構成単位である、ポリエステル樹脂。

[化1]



[請求項2] 前記ナフタレンジカルボン酸に由来する構成単位が2,6-ナフタレンジカルボン酸に由来する構成単位である、請求項1に記載のポリエステル樹脂。

[請求項3] 前記ジカルボン酸構成単位中の90～100モル%がナフタレンジカルボン酸に由来する構成単位である、請求項1又は2に記載のポリエステル樹脂。

[請求項4] 前記ジオール構成単位中の20～84モル%がエチレングリコールに由来する構成単位であり、

前記ジオール構成単位中の16～80モル%がネオペンチルグリコールに由来する構成単位である、請求項1～3のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂。

[請求項5] 以下の条件(1)及び(2)を満たす、請求項1～4のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂：

(1) JIS規格K7121に準拠したプラスチックの転移温度測定

方法において、前記ポリエステル樹脂の中間点ガラス転移温度の測定値が100℃以上である；

(2) 前記ポリエステル樹脂のメルトボリュームレイトの測定値が10～80cm³/10minである。

[請求項6] 以下の条件(3)を満たす、請求項1～5のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂：

(3) 前記ポリエステル樹脂の成形片を90～100℃で10時間アニール処理した試験片の屈折率が1.60以上であり、かつ、当該試験片のアッベ数が21以下である。

[請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂を成形して得られる、光学レンズ。

[請求項8] 前記光学レンズが非球面レンズである、請求項7に記載の光学レンズ。

[請求項9] 前記光学レンズがカメラ用レンズである、請求項7又は8に記載の光学レンズ。

[請求項10] 請求項7～9のいずれか一項に記載の光学レンズと他の光学レンズとを含む、光学レンズ系。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/062124

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G63/189(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G63/189, G02B1/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

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 2000-339663 A (Toyobo Co., Ltd.), 08 December 2000 (08.12.2000), examples (Family: none)	1-3, 5, 6 4, 7-10
X A	JP 2000-353312 A (Toyobo Co., Ltd.), 19 December 2000 (19.12.2000), examples (Family: none)	1-4, 6 5, 7-10
X Y A	JP 2009-7548 A (Toyobo Co., Ltd.), 15 January 2009 (15.01.2009), claims; paragraphs [0001], [0002]; examples (Family: none)	1-4, 6 7-10 5

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 26 June 2015 (26.06.15)	Date of mailing of the international search report 07 July 2015 (07.07.15)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/062124

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2010/04965 A1 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 14 January 2010 (14.01.2010), claims; paragraphs [0008], [0011], [0012], [0021], [0024]; examples & JP 5531957 B & US 2011/0109980 A1 & EP 2299297 A1 & CN 102089678 A & KR 10-2011-0037982 A & TW 201009011 A	1-10 7-10
X A	US 2013/0302582 A1 (Toray Industries, Inc.), 14 November 2013 (14.11.2013), examples & WO 2012/098967 A1 & EP 2666633 A1 & TW 201231282 A & CN 103328212 A & KR 10-2014-0001908 A	1-6 7-10
A	JP 2011-520141 A (3M Innovative Properties Co.), 14 July 2011 (14.07.2011), entire text; all drawings & US 2009/0273836 A1 & US 2011/0268939 A1 & WO 2009/134595 A1 & EP 2288503 A1 & KR 10-2011-0007238 A & CN 102046379 A & TW 201000941 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G63/189(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G63/189, G02B1/04		
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015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) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2000-339663 A (東洋紡績株式会社) 2000. 12. 08, 実施例 (ファミリーなし)	1-3, 5, 6 4, 7-10
X A	JP 2000-353312 A (東洋紡績株式会社) 2000. 12. 19, 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6 5, 7-10
X Y A	JP 2009-7548 A (東洋紡績株式会社) 2009. 01. 15, 特許請求の範囲, [0001], [0002], 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 6 7-10 5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 26. 06. 2015	国際調査報告の発送日 07. 07. 2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 藤井 勲 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9 1 2 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2010/04965 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 2010.01.14, 特許請求の範囲, [0008], [0011], [0012], [0021], [0024], 実施例 & JP 5531957 B & US 2011/0109980 A1 & EP 2299297 A1 & CN 102089678 A & KR 10-2011-0037982 A & TW 201009011 A	1-10 7-10
X A	US 2013/0302582 A1 (Toray Industries, Inc.) 2013.11.14, Examples & WO 2012/098967 A1 & EP 2666633 A1 & TW 201231282 A & CN 103328212 A & KR 10-2014-0001908 A	1-6 7-10
A	JP 2011-520141 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 2011.07.14, 全文全図 & US 2009/0273836 A1 & US 2011/0268939 A1 & WO 2009/134595 A1 & EP 2288503 A1 & KR 10-2011-0007238 A & CN 102046379 A & TW 201000941 A	1-10