

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-171885

(P2017-171885A)

(43) 公開日 平成29年9月28日(2017.9.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 63/672 (2006.01)	CO8G 63/672	4 J O 2 9
GO2B 1/04 (2006.01)	GO2B 1/04	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2017-21430 (P2017-21430)	(71) 出願人	591147694 大阪ガスケミカル株式会社
(22) 出願日	平成29年2月8日(2017.2.8)		大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番37号
(31) 優先権主張番号	特願2016-52680 (P2016-52680)	(74) 代理人	100090686 弁理士 鎌田 充生
(32) 優先日	平成28年3月16日(2016.3.16)	(74) 代理人	100142594 弁理士 阪中 浩
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	渡邊 久芳 大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内
		(72) 発明者	早▲崎▼ 忠義 大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内

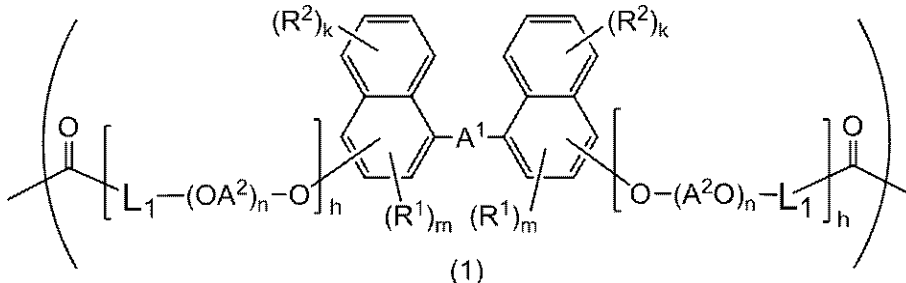
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高屈折率樹脂及び成形体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高屈折率と低複屈折とを両立できる新規なポリエステル樹脂を提供する。

【解決手段】 式(1)で表される構成単位及び/又は式(1)で表される構成単位において一方のナフタレン環とA¹を除去した構造単位と、9,9-ビスヒドロキシアリールフルオレン骨格を有する構成単位と、を含むポリエステル樹脂。



(A¹ は直接結合又はアルキレン基; A² はアルキレン基; L₁ はアルキレン基; R¹ 及び R² は置換基; h は 0 又は 1; n は 0 以上の整数; m は 0 ~ 2 の整数; k は 0 ~ 4 の整数)

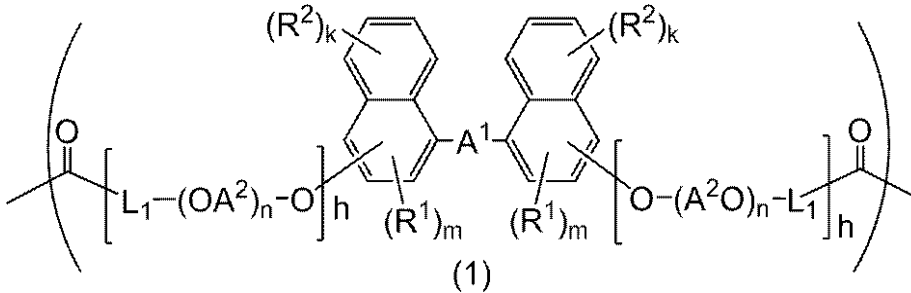
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(1)で表される構成単位及び/又は下記式(2)で表される構成単位と、下記式(3)で表される構成単位とを含むポリエステル樹脂。

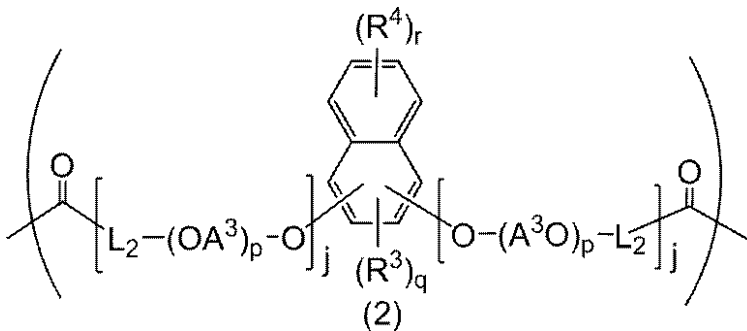
【化 1】



10

(式中、A¹は直接結合又はアルキレン基、A²はアルキレン基、L₁はアルキレン基、R¹及びR²は置換基、hは0又は1、nは0以上の整数、mは0～2の整数、kは0～4の整数である)

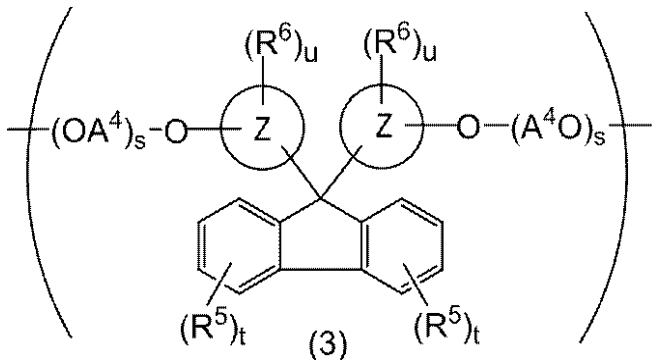
【化 2】



20

(式中、A³はアルキレン基、L₂はアルキレン基、R³及びR⁴は置換基、jは0又は1、pは0以上の整数、qは0～2の整数、rは0～4の整数である)

【化 3】



30

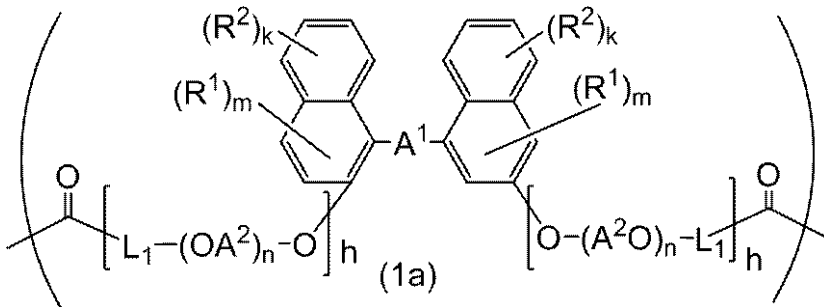
(式中、環Zはアレーン環、A⁴はアルキレン基、R⁵及びR⁶は置換基、sは0以上の整数、tは0～4の整数、uは0以上の整数である)

40

【請求項 2】

式(1)で表される構成単位が式(1a)で表される構成単位であり、式(2)で表される構成単位が式(2a)で表される構成単位である請求項1記載のポリエステル樹脂。

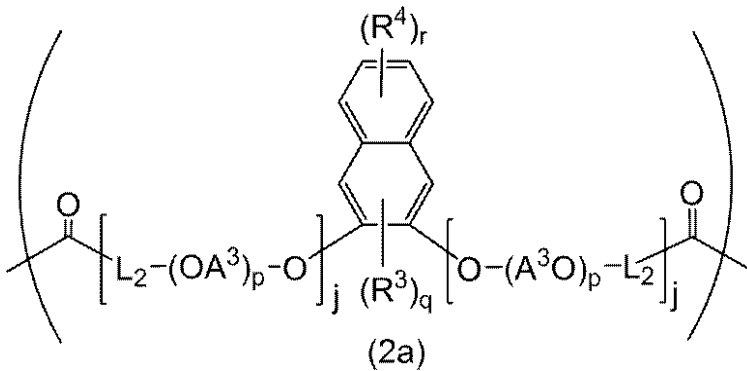
【化4】



(式中、 A^1 は直接結合又はアルキレン基、 A^2 はアルキレン基、 L_1 はアルキレン基、 R^1 及び R^2 は置換基、 h は0又は1、 n は0以上の整数、 m は0~2の整数、 k は0~4の整数である)

10

【化5】



(式中、 A^3 はアルキレン基、 L_2 はアルキレン基、 R^3 及び R^4 は置換基、 j は0又は1、 p は0以上の整数、 q は0~2の整数、 r は0~4の整数である)

20

【請求項3】

式(1)又は(1a)において、 A^1 が直接結合又はメチレン基であり、 L_1 がメチレン基であり、 h が1であり、 n が0である請求項1又は2記載のポリエステル樹脂。

【請求項4】

式(2)又は(2a)において、 L_2 がメチレン基であり、 j が0である請求項1~3のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

30

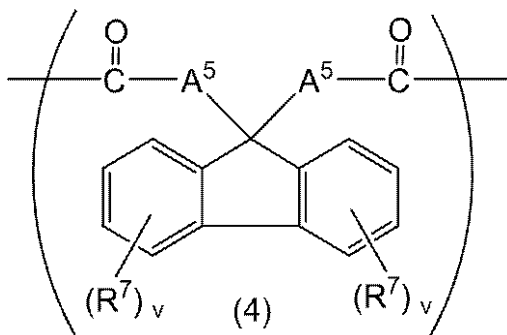
【請求項5】

式(3)において、 Z がナフタレン環である請求項1~4のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

【請求項6】

下記式(4)で表される構成単位及び/又は下記式(5)で表される構成単位をさらに含む請求項1~5のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

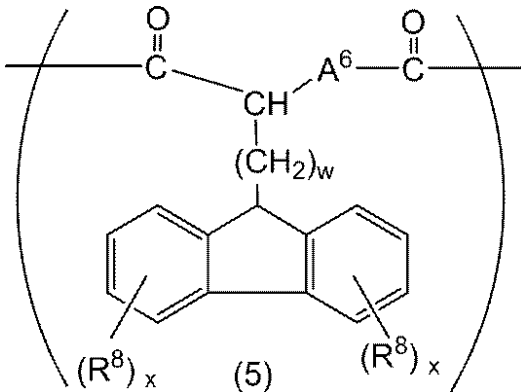
【化6】



(式中、 A^5 はアルキレン基、 R^7 は置換基、 v は0~4の整数である)

40

【化 7】



(式中、 A^6 はアルキレン基、 R^8 は置換基、 w 及び x は 0 ~ 4 の整数である)

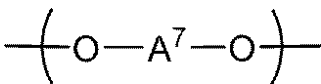
【請求項 7】

式 (1) で表される構成単位及び / 又は式 (2) で表される構成単位と、式 (4) で表される構成単位及び / 又は式 (5) で表される構成単位とのモル比が、前者 / 後者 = 100 / 0 ~ 10 / 90 である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

【請求項 8】

下記式 (6) で表される構成単位をさらに含み、かつ式 (3) で表される構成単位と、式 (6) で表される構成単位とのモル比が、前者 / 後者 = 100 / 0 ~ 10 / 90 である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

【化 8】



(6)

(式中、 A^7 はアルキレン基である)

【請求項 9】

20、波長 589 nm での屈折率が 1.665 ~ 1.700 であり、20 でのアッベ数が 15 ~ 25 であり、ガラス転移点よりも 10 高い温度で 3 倍に延伸したフィルムにおける 20、波長 600 nm での複屈折の絶対値が $0.01 \times 10^{-4} \sim 75 \times 10^{-4}$ である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のポリエステル樹脂を含む成形体。

【請求項 11】

光学用部材である請求項 10 記載の成形体。

【請求項 12】

光学フィルム、光学シート又は光学レンズである請求項 10 又は 11 記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ナフタレン骨格及びフルオレン骨格を有する新規なポリエステル樹脂及びこのポリエステル樹脂で形成された成形体 (例えば、光学フィルム、光学レンズなどの光学用成形体) に関する。

【背景技術】

【0002】

光学レンズ用樹脂の高屈折率化のニーズは高く、現在は屈折率 1.66 台の熱可塑性樹脂が市場に出回りつつある。しかし、近年の光学機器の高度な要求に対して、更なる高屈折率化 (1.66 以上) が求められている。なかでも、ポリエステル樹脂は、光学特性や機械的特性のバランスに優れるため、光学レンズとして汎用されている。一方、高屈折率樹脂としては、フルオレン骨格 (9,9-ビスアリーールフルオレン骨格) やナフタレン骨

10

20

30

40

50

格を導入した樹脂が知られており、ポリエステル樹脂においても、フルオレン骨格やナフトレン骨格を導入した高屈折率なポリエステル樹脂が提案されている。

【0003】

特開2001-72872号公報(特許文献1)には、内部回転異性を付与しうる結合軸で結合し、この結合軸に対し少なくとも一方のアリール基の電子数が $4n+6$ (n は自然数)であるビアリール化合物を有するジオール成分やジカルボン酸成分として含むポリエステル樹脂が開示されている。この文献の実施例では、1,1'-ビナフチル骨格を有するジオール成分と、エチレングリコールと、1,1'-ビナフチル骨格を有するジカルボン酸とを重合して得られたポリエステルなどが記載されている。

【0004】

しかし、このポリエステルも、十分に高屈折率化されていない。

【0005】

特開2011-168722号公報(特許文献2)には、多環式芳香族ジカルボン酸成分を含むジカルボン酸成分と、9,9-ビス(ヒドロキシ(ポリ)アルコキシアリール)フルオレン骨格を有する化合物を含むジオール成分とを重合成分とするポリエステル樹脂が開示されている。

【0006】

しかし、このポリエステル樹脂は、1.66を超える屈折率を有しているが、同時に複屈折も高い。

【0007】

WO2015/170691号パンフレット(特許文献3)には、ビナフチル骨格を有するジオール成分に由来する構成単位と、9,9-ビスフェニルフルオレン骨格を有するジオール成分に由来する構成単位と、ジカルボン酸又はその誘導体に由来する単位とを含むポリエステル樹脂が開示されている。この文献の実施例では、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレンと、2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)は1,1'-ビナフトレンと、エチレングリコールと、2,6-ナフトレンジカルボン酸ジメチルとを重合して得られるポリエステルなどが記載されている。

【0008】

しかし、このポリエステルでも、高屈折率化は十分でなく、例えば、実施例のポリエステルの屈折率は1.66未満である。

【0009】

すなわち、高屈折率と低複屈折とはトレードオフの関係にあり、従来のポリエステル樹脂では、両特性を両立させることは困難であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2001-72872号公報(請求項1及び5、実施例、表1)

【特許文献2】特開2011-168722号公報(請求項1、実施例)

【特許文献3】WO2015/170691号パンフレット(請求項1、実施例、表8)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

従って、本発明の目的は、高屈折率と低複屈折とを両立できるポリエステル樹脂及びこのポリエステル樹脂で形成された成形体(例えば、光学フィルム、光学レンズなどの光学用成形体)を提供することにある。

【0012】

本発明の他の目的は、アッベ数が低く、耐熱性、成形性及び機械的特性にも優れたポリエステル樹脂及びこのポリエステル樹脂で形成された成形体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

10

20

30

40

50

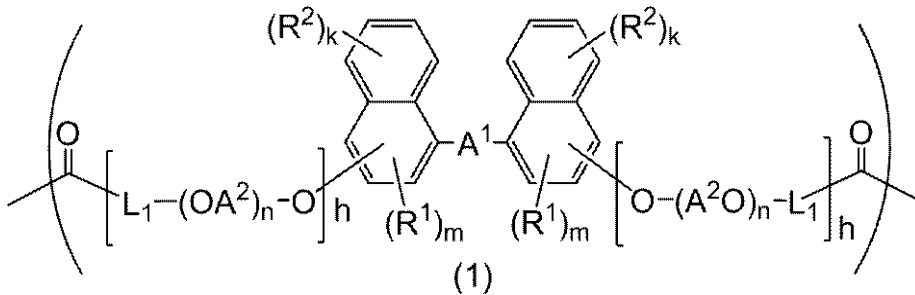
本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、特定のナフタレン骨格及びフルオレン骨格を有する新規なポリエステル樹脂が、高屈折率と低複屈折という相反する特性を両立できることを見出し、本発明を完成した。

【0014】

すなわち、本発明のポリエステル樹脂は、下記式(1)で表される構成単位及び/又は下記式(2)で表される構成単位と、下記式(3)で表される構成単位とを含む。

【0015】

【化1】



10

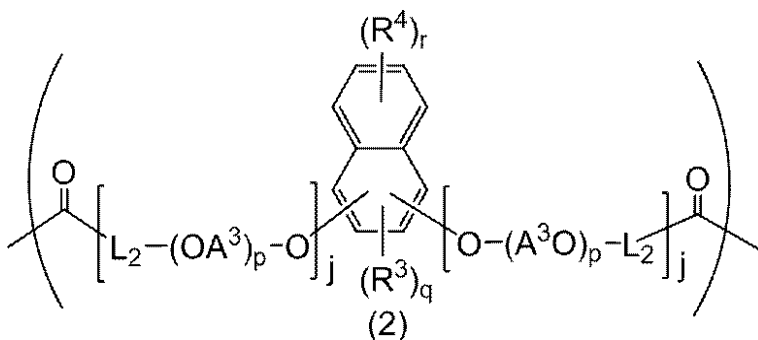
【0016】

(式中、A¹は直接結合又はアルキレン基、A²はアルキレン基、L₁はアルキレン基、R¹及びR²は置換基、hは0又は1、nは0以上の整数、mは0~2の整数、kは0~4の整数である)。

20

【0017】

【化2】



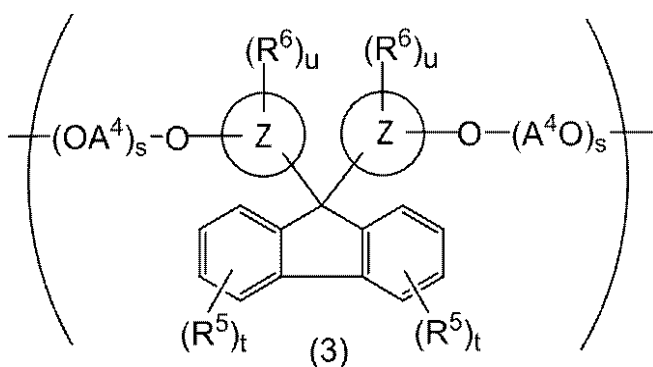
30

【0018】

(式中、A³はアルキレン基、L₂はアルキレン基、R³及びR⁴は置換基、jは0又は1、pは0以上の整数、qは0~2の整数、rは0~4の整数である)。

【0019】

【化3】



40

【0020】

(式中、環Zはアレーン環、A⁴はアルキレン基、R⁵及びR⁶は置換基、sは0以上の整数、tは0~4の整数、uは0以上の整数である)。

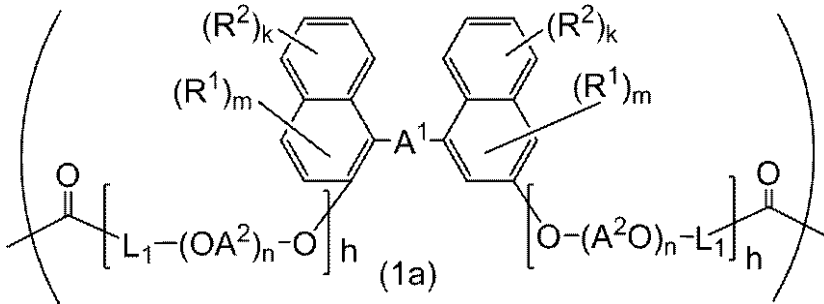
【0021】

50

前記式(1)で表される構成単位は、式(1a)で表される構成単位であり、前記式(2)で表される構成単位は、式(2a)で表される構成単位であってもよい。

【0022】

【化4】



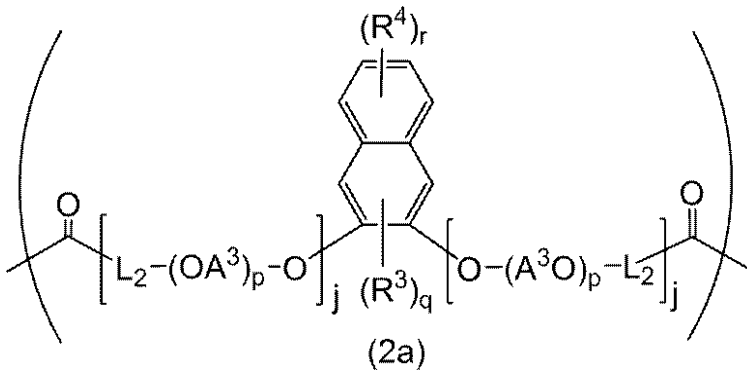
10

【0023】

(式中、A¹は直接結合又はアルキレン基、A²はアルキレン基、L₁はアルキレン基、R¹及びR²は置換基、hは0又は1、nは0以上の整数、mは0~2の整数、kは0~4の整数である)。

【0024】

【化5】



20

【0025】

(式中、A³はアルキレン基、L₂はアルキレン基、R³及びR⁴は置換基、jは0又は1、pは0以上の整数、qは0~2の整数、rは0~4の整数である)。

30

【0026】

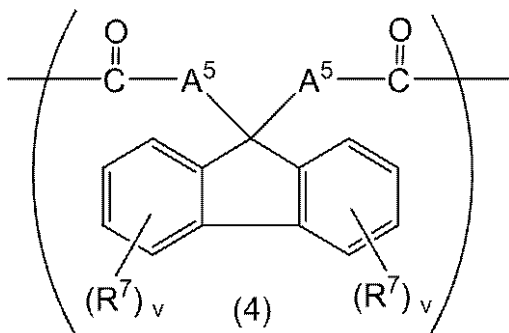
前記式(1)又は(1a)において、A¹は直接結合又はメチレン基であり、L₁はメチレン基であり、hは1であり、nは0であってもよい。前記式(2)又は(2a)において、L₂はメチレン基であり、jは0であってもよい。前記式(3)において、Zはナフタレン環であってもよい。

【0027】

本発明のポリエステル樹脂は、下記式(4)で表される構成単位及び/又は下記式(5)で表される構成単位をさらに含んでもよい。

【0028】

【化6】



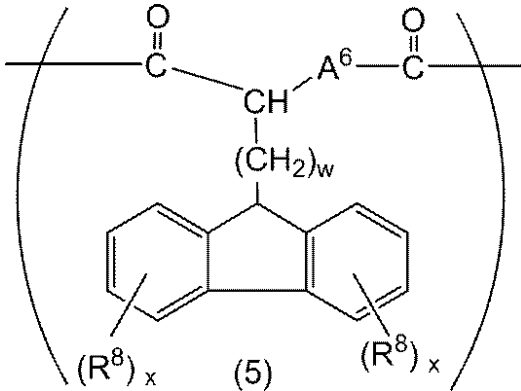
50

【0029】

(式中、 A^5 はアルキレン基、 R^7 は置換基、 v は0～4の整数である)。

【0030】

【化7】



10

【0031】

(式中、 A^6 はアルキレン基、 R^8 は置換基、 w 及び x は0～4の整数である)。

【0032】

前記式(1)で表される構成単位及び/又は式(2)で表される構成単位と、式(4)で表される構成単位及び/又は式(5)で表される構成単位とのモル比は、前者/後者 = 100/0～10/90程度である。

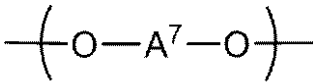
20

【0033】

本発明のポリエステル樹脂は、下記式(6)で表される構成単位をさらに含んでもよい。前記式(3)で表される構成単位と、式(6)で表される構成単位とのモル比は、前者/後者 = 100/0～10/90程度である。

【0034】

【化8】



(6)

30

【0035】

(式中、 A^7 はアルキレン基である)。

【0036】

本発明のポリエステル樹脂は、 20° 、波長589nmでの屈折率が1.665～1.700であり、 20° でのアッペ数が15～25であり、ガラス転移点よりも10℃高い温度で3倍に延伸したフィルムにおける 20° 、波長600nmでの複屈折の絶対値が $0.01 \times 10^{-4} \sim 75 \times 10^{-4}$ であってもよい。

【0037】

本発明には、前記ポリエステル樹脂を含む成形体も含まれる。本発明の成形体は、光学フィルム、光学シート、光学レンズなどの光学用部材であってもよい。

40

【発明を実施するための形態】

【0038】

本発明のポリエステル樹脂は、特定のジカルボン酸成分(A)由来の単位と、特定のジオール成分(B)由来の単位とを構成単位に含むポリエステル樹脂(例えば、線状ポリエステル樹脂など)である。

【0039】

[ジカルボン酸成分(A)由来の単位]

(式(1)及び(2)で表される構成単位)

本発明では、ジカルボン酸成分(A)由来の必須構成単位として、前記式(1)で表される構成単位及び/又は前記式(2)で表される構成単位を含む。本発明では、ジカルボ

50

ン酸成分として、このような特定のナフタレン骨格を有する構成単位を含むため、ナフタレン環に由来する複屈折の発現が抑えられ、低複屈折を実現できる。

【0040】

前記式(1)において、基 A^1 のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、1,2-ブタンジイル基、テトラメチレン基などの C_{1-4} アルキレン基などが例示できる。基 A^1 としては、光学特性の点から、直接結合、 C_{1-2} アルキレン基が好ましく、直接結合、メチレン基(特に直接結合)が特に好ましい。

【0041】

オキシアルキレン基を構成する基 A^2 のアルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、1,2-ブタンジイル基、テトラメチレン基などの C_{2-6} アルキレン基などが挙げられる。両側の基 A^2 は、それぞれ同一のアルキレン基であってもよく、異なるアルキレン基であってもよい。また、 n が2以上のポリオキシアルキレン基であるとき、ポリオキシアルキレン基を構成するアルキレン基は異なるアルキレン基であってもよく、通常、同一のアルキレン基であってもよい。基 A^2 としては、光学特性の点から、 C_{2-4} アルキレン基が好ましく、エチレン基やプロピレン基などの C_{2-3} アルキレン基が特に好ましい。

10

【0042】

オキシアルキレン基 A^2 の繰り返し数(付加モル数)である n (各基 A^2 の繰り返し数)は、0以上の整数であればよいが、光学特性の点から、例えば0~3、好ましくは0~2、さらに好ましくは0又は1(特に0)である。 h は、0又は1のいずれであってもよいが、反応性などの点から、1が好ましい。なお、 n が0、 h が1である場合が多い。

20

【0043】

基 L_1 のアルキレン基としては、基 A^1 のアルキレン基と同様の C_{1-4} アルキレン基などが例示できる。基 L_1 としては、光学特性の点から、 C_{1-2} アルキレン基が好ましく、通常、メチレン基である場合が多い。

【0044】

ビナフタレン骨格を連結するための主鎖となるカルボニル含有基である基-[O-(A^2 O) $_n$ - L_1] $_h$ -CO-は、ナフタレン環の2位、3位、4位(又は2'位、3'位、4'位)のいずれの位置であってもよいが、複屈折を低減できる点から、前記式(1a)で示される位置である2位(又は2'位)が特に好ましい。

30

【0045】

置換基 R^1 としては、例えば、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などの C_{1-6} アルキル基など)、シクロアルキル基(シクロヘキシル基などの C_{5-8} シクロアルキル基など)、アリール基(例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基などの C_{6-10} アリール基など)、アラルキル基(ベンジル基、フェネチル基などの C_{6-10} アリール- C_{1-4} アルキル基など)などの炭化水素基;アルコキシ基(メトキシ基などの C_{1-6} アルコキシ基など)、シクロアルコキシ基(シクロヘキシルオキシ基などの C_{5-10} シクロアルキルオキシ基など)、アリールオキシ基(フェノキシ基などの C_{6-10} アリールオキシ基など)、アラルキルオキシ基(ベンジルオキシ基などの C_{6-10} アリール- C_{1-4} アルキル基など);アルキルチオ基(メチルチオ基などの C_{1-6} アルキルチオ基など);アシル基(アセチル基などの C_{1-6} アシル基など);ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など);ヒドロキシル基;ニトロ基;シアノ基;ジアルキルアミノ基(ジメチルアミノ基などのジ C_{1-4} アルキルアミノ基など);ジアルキルカルボニルアミノ基(ジアセチルアミノ基などのジ C_{1-4} アルキル-カルボニルアミノ基など)などが例示できる。

40

【0046】

これらの置換基 R^1 は、単独で又は二種以上組み合わせで使用できる。置換基 R^1 としては、 C_{1-6} アルキル基、 C_{5-8} シクロアルキル基、 C_{1-4} アルコキシ基が好まし

50

く、メチル基などの C_{1-4} アルキル基が特に好ましい。

【0047】

置換基 R^1 の置換数 m は、それぞれ 0 ~ 2 の整数から選択でき、好ましくは 0 又は 1、さらに好ましくは 0 であってもよい。なお、置換数 m は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。

【0048】

置換基 R^2 としても、前記置換基 R^1 として例示された置換基などを例示できる。置換基 R^2 としては、 C_{1-6} アルキル基、 C_{5-8} シクロアルキル基、 C_{1-4} アルコキシ基が好ましく、メチル基などの C_{1-4} アルキル基が特に好ましい。

【0049】

置換基 R^2 の置換数 k は、それぞれ 0 ~ 4 の整数から選択でき、例えば 0 ~ 3、好ましくは 0 ~ 2、さらに好ましくは 0 ~ 1 (特に 0) であってもよい。なお、置換数 k も、互いに同一であってもよく、異なってもよい。

【0050】

前記式 (2) において、オキシアルキレン基を構成する基 A^3 のアルキレン基及びその繰り返し数 p は、好ましい態様も含め、前記式 (1) における基 A^2 及び n とそれぞれ同一である。 j は、0 又は 1 のいずれであってもよいが、反応性の点から、1 が好ましい。なお、 p が 0、 j が 1 である場合が多い。

【0051】

基 L_2 のアルキレン基としては、好ましい態様も含め、前記式 (1) における基 A^1 のアルキレン基と同様であり、基 L_2 は、 C_{1-2} アルキレン基、通常、メチレン基である場合が多い。

【0052】

ナフタレン骨格を連結するための主鎖となるカルボニル含有基である基 $-[O-(A^3O)_p-L_2]_j-CO-$ は、2つの基がいずれもナフタレン環の 1 ~ 4 位にあればよく、1 位及び 2 位、1 位及び 3 位、1 位及び 4 位、2 位及び 4 位であってもよいが、複屈折の低減効果が大きい点から、前記式 (2a) で示される位置である 2 位及び 3 位が特に好ましい。

【0053】

置換基 R^3 としても、前記置換基 R^1 として例示された置換基などが挙げられる。置換基 R^3 としては、 C_{1-6} アルキル基、 C_{5-8} シクロアルキル基、 C_{1-4} アルコキシ基が好ましく、メチル基などの C_{1-4} アルキル基が特に好ましい。

【0054】

置換基 R^3 の置換数 q は、それぞれ 0 ~ 2 の整数から選択でき、好ましくは 0 又は 1、さらに好ましくは 0 であってもよい。なお、置換数 q は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。

【0055】

置換基 R^4 としても、前記置換基 R^1 として例示された置換基などが挙げられる。置換基 R^4 としては、 C_{1-6} アルキル基、 C_{5-8} シクロアルキル基、 C_{1-4} アルコキシ基が好ましく、メチル基などの C_{1-4} アルキル基が特に好ましい。

【0056】

置換基 R^4 の置換数 r は、それぞれ 0 ~ 4 の整数から選択でき、例えば 0 ~ 3、好ましくは 0 ~ 2、さらに好ましくは 0 ~ 1 (特に 0) であってもよい。なお、置換数 r も、互いに同一であってもよく、異なってもよい。

【0057】

(式 (4) 及び (5) で表される構成単位)

ジカルボン酸成分 (A) 由来の単位は、前記式 (1) で表される構成単位及び / 又は前記式 (2) で表される構成単位に加えて、さらに前記式 (4) で表される構成単位及び / 又は前記式 (5) で表される構成単位をさらに含んでもよい。ジカルボン酸成分 (A) 由来の単位は、両単位を組み合わせることにより、複屈折をさらに低減できるとともに

10

20

30

40

50

、成形性も向上できる。

【0058】

前記式(4)において、基 A^5 のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、2-エチルエチレン基、2-メチルプロパン-1,3-ジイル基などの直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-8} アルキレン基が例示できる。基 A^5 のアルキレン基は、置換基をさらに有していてもよい。置換基としては、例えば、アリール基(例えば、フェニル基など)、シクロアルキル基(例えば、シクロヘキシル基など)などが例示できる。

【0059】

基 A^5 としては、直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-6} アルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、2-メチルプロパン-1,3-ジイル基などの直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-4} アルキレン基が特に好ましく、エチレン基、プロピレン基などの直鎖状又は分岐鎖状 C_{2-4} アルキレン基である場合が多い。置換基を有するアルキレン基は、例えば、1-フェニルエチレン基、1-フェニルプロパン-1,2-ジイル基などであってもよい。

10

【0060】

置換基 R^7 としては、前記置換基 R^1 として例示された置換基などが例示できる。置換基 R^7 としては、ハロゲン原子、シアノ基又はアルキル基(特にアルキル基)である場合が多い。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基などの C_{1-12} アルキル基(例えば、 C_{1-8} アルキル基、特にメチル基などの C_{1-4} アルキル基)などが例示できる。

20

【0061】

なお、 v が複数(2以上)である場合、フルオレン骨格中の同一ベンゼン環内の基 R^7 は、それぞれのベンゼン環内において、同一であってもよく、異なってもよい。また、フルオレン骨格を構成する2つのベンゼン環に置換する基 R^7 は互いに同一であってもよく、異なってもよい。また、フルオレン骨格を構成する2つのベンゼン環に対する基 R^7 の結合位置(置換位置)は、特に限定されず、例えば、フルオレン骨格の2-位、7-位、2-位及び7-位などが例示できる。好ましい置換数 v は、例えば0~1、特に0である。なお、フルオレン骨格を構成する2つのベンゼン環において、置換数 v は、互いに同一であってもよく、異なってもよい。

30

【0062】

前記式(5)において、基 A^6 のアルキレン基としても、前記 A^5 として例示されたアルキレン基が例示できる。基 A^6 としては、直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-6} アルキレン基が好ましく、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、2-メチルプロパン-1,3-ジイル基などの直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-4} アルキレン基が特に好ましく、メチレン基、エチレン基などの直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-3} アルキレン基である場合が多い。

【0063】

メチレン基の繰り返し数である w は、1~4の整数から選択でき、例えば0~2、好ましくは0又は1である。

40

【0064】

置換基 R^8 及びその置換数 x は、好ましい態様も含め、前記式(4)における置換基 R^7 及び v とそれぞれ同一である。

【0065】

式(1)で表される構成単位及び/又は式(2)で表される構成単位と、式(4)で表される構成単位及び/又は式(5)で表される構成単位とのモル比は、例えば、前者/後者=100/0~10/90、好ましくは90/10~20/80(例えば80/20~25/75)、さらに好ましくは70/30~30/70(特に60/40~40/60)程度である。前者の構成単位の割合が少なすぎると、屈折率が低くなる虞があり、後者の構成単位の割合が少なすぎると、複屈折が高くなる虞がある。

50

【0066】

(他の構成単位)

ジカルボン酸成分(A)由来の単位は、さらに他のジカルボン酸由来の構成単位を含んでいてもよい。他のジカルボン酸には、芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸成分などが含まれる。

【0067】

芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、多環式芳香族ジカルボン酸〔例えば、縮合多環式芳香族ジカルボン酸〔例えば、異なるベンゼン環にカルボキシル基を有するナフタレンジカルボン酸(例えば、1,5-ナフタレンジカルボン酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸、1,7-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸、2,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸など)、アントラセンジカルボン酸、フェナントレンジカルボン酸などの縮合多環式 C_{10-24} アレーン-ジカルボン酸など〕;アリールアレーンジカルボン酸〔例えば、ビフェニルジカルボン酸(例えば、2,2'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸など)などの C_{6-10} アリール- C_{6-10} アレーン-ジカルボン酸など〕;ジアリールアルカンジカルボン酸〔例えば、ジフェニルアルカンジカルボン酸(例えば、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸など)などのジ C_{6-10} アリール C_{1-6} アルカン-ジカルボン酸など〕;ジアリールケトンジカルボン酸〔例えば、ジフェニルケトンジカルボン酸(例えば、4,4'-ジフェニルケトンジカルボン酸など)などのジ C_{6-10} アリールケトン-ジカルボン酸)など〕など〕;単環式芳香族ジカルボン酸〔例えば、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、アルキルイソフタル酸(例えば、4-メチルイソフタル酸などの C_{1-4} アルキルイソフタル酸など)などの C_{6-10} アレーン-ジカルボン酸など〕などが例示できる。

10

20

【0068】

脂環族ジカルボン酸成分としては、例えば、シクロアルカンジカルボン酸(例えば、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの C_{5-10} シクロアルカン-ジカルボン酸など);ジ又はトリシクロアルカンジカルボン酸(例えば、デカリンジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸、アダマンタンジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸など);シクロアルケンジカルボン酸(例えば、シクロヘキセンジカルボン酸などの C_{5-10} シクロアルケン-ジカルボン酸);ジ又はトリシクロアルケンジカルボン酸(例えば、ノルボルネンジカルボン酸など)などが例示できる。

30

40

【0069】

脂肪族ジカルボン酸成分としては、例えば、アルカンジカルボン酸(例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸などの C_{2-12} アルカン-ジカルボン酸など)、不飽和脂肪族ジカルボン酸(例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの C_{2-10} アルケン-ジカルボン酸など)などが例示できる。

【0070】

他の構成単位の割合は、ジカルボン酸成分(A)由来の単位全体に対して30モル%以下(例えば0.01~30モル%)であってもよく、好ましくは20モル%以下、さらに好ましくは10モル%以下である。他の構成単位の割合が多すぎると、光学特性が低下する虞がある。

【0071】

[ジオール成分(B)由来の単位]

(式(3)で表される構成単位)

本発明では、ジオール成分(B)由来の必須構成単位として、前記式(3)で表される構成単位を含む。本発明では、ジオール成分として、このような9,9-ビスアリーフルオレン骨格を有する構成単位を含むため、高屈折率であっても、複屈折を抑制できる。

【0072】

前記式(3)において、環Zで表されるアレーン環としては、ベンゼン環などの単環式アレーン環、多環式アレーン環などが挙げられ、多環式アレーン環には、縮合多環式アレーン環

50

ーン環（縮合多環式芳香族炭化水素環）、環集合アレーン環（環集合芳香族炭化水素環）などが含まれる。

【0073】

縮合多環式アレーン環としては、例えば、縮合二環式アレーン環（例えば、ナフタレン環などの縮合二環式 C_{10-16} アレーン環）、縮合三環式アレーン環（例えば、アントラセン環、フェナントレン環など）などの縮合二乃至四環式アレーン環などが例示できる。

【0074】

環集合アレーン環としては、ピアレーン環（例えば、ピフェニル環、ピナフチル環、フェニルナフタレン環（1-フェニルナフタレン環、2-フェニルナフタレン環など）などの C_{6-12} アレーン環など）、テルアレーン環（例えば、テルフェニレン環などのテル C_{6-12} アレーン環など）などが例示できる。

10

【0075】

これらの環Zのうち、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ピフェニル環が好ましく、複屈折を低減できる点から、ピフェニル環が特に好ましく、屈折率を向上でき、かつ機械的特性を向上できる点から、ナフタレン環が特に好ましい。なお、フルオレンの9位に置換する2つの環Zは同一の又は異なる環であってもよく、通常、同一の環であってもよい。

【0076】

環Zにおいて、主鎖骨格を形成する2つの結合の位置は特に限定されず、Zがベンゼン環である場合、フルオレンの9位との結合位置に対して、他方の結合位置は、例えば、o-位又はp-位であってもよく、p-位が汎用される。ナフタレン環である場合、フルオレンが1-位に結合したナフタレン環に対する他方の結合位置は、例えば、2-位、4-位、5-位又は7-位などであってもよく、5-位が汎用される。フルオレンが2-位に結合したナフタレン環に対する他方の結合位置は、例えば、1-位、3-位、6-位又は8-位などであってもよく、6-位が汎用される。Zがピフェニル環である場合、2つの結合位置は、同一又は異なる環であってもよく、例えば、フルオレンが3-位に結合したピフェニル環に対する他方の結合位置は、5-位、6-位、2'-位、3'-位、4'-位又は、5'-位、6'-位などであってもよく、6-位が汎用される。

20

【0077】

前記式(3)において、オキシアルキレン基を構成する基 A^4 のアルキレン基は、好ましい態様も含め、前記式(1)における基 A^2 と同一である。オキシアルキレン基 A^4O の繰り返し数（付加モル数）であるsは、0以上の整数であればよいが、光学特性の点から、例えば0~3、好ましくは0~2、さらに好ましくは0又は1（特に1）である。

30

【0078】

置換基 R^5 としては、前記式(1)における R^1 として例示された置換基などを例示できる。置換基 R^5 としては、 C_{1-6} アルキル基、 C_{5-8} シクロアルキル基、 C_{1-4} アルコキシ基が好ましく、メチル基などの C_{1-4} アルキル基が特に好ましい。

【0079】

置換基 R^5 の置換数tは、0~4の整数から選択でき、例えば0~3、好ましくは0~2、さらに好ましくは0~1（特に0）であってもよい。なお、置換数tは、互いに同一であってもよく、異なってもよい。

40

【0080】

置換基 R^6 としては、前記式(1)における R^1 として例示された置換基のうち、アール基以外の置換基などを例示できる。置換基 R^5 としては、 C_{1-6} アルキル基、 C_{5-8} シクロアルキル基、 C_{1-4} アルコキシ基が好ましく、メチル基などの C_{1-4} アルキル基が特に好ましい。置換数uは、0以上の整数であればよく、環Zの種類に応じて適宜選択できる。例えば、0~8程度の整数であってもよく、好ましくは0~4（例えば0~3）、さらに好ましくは0~2（例えば0又は1）、特に0であってもよい。なお、置換数uは、互いに同一又は異なってもよい。また、置換数uが2以上である場合、同

50

一の環 Z に置換する 2 以上の基 R⁶ の種類は、同一又は異なってもよい。特に、u が 1 である場合、環 Z がベンゼン環、ナフタレン環又はビフェニル環、基 R⁶ がメチル基であってもよい。また、基 R⁶ の置換位置は、特に制限されず、環 Z と、エーテル結合 (- O -) 及びフルオレンの 9 - 位との結合位置以外の位置に置換していればよい。

【 0 0 8 1 】

(式 (6) で表される構成単位)

ジオール成分 (B) 由来の単位は、前記式 (3) で表される構成単位に加えて、前記式 (6) で表される構成単位をさらに含んでもよい。ジオール成分由来の単位 (B) として、前記式 (6) で表される構成単位を含むことにより、重合反応性 (ポリエステル樹脂の分子量) やポリエステル樹脂の成形性を向上できる。

10

【 0 0 8 2 】

前記式 (6) において、基 A⁷ のアルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、1, 2 - ブタンジイル基、テトラメチレン基、1, 5 - ブタンジイル基、1, 6 - ヘキサンジイル基などの C₂ - ₁₀ アルキレン基などが挙げられる。これらのアルキレン基は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。これらのアルキレン基のうち、エチレン基、プロピレン基などの C₂ - ₄ アルキレン基が好ましく、C₂ - ₃ アルキレン基 (特にエチレン基) が特に好ましい。

【 0 0 8 3 】

前記式 (3) で表される構成単位と、前記式 (6) で表される構成単位とのモル比は、前者 / 後者 = 100 / 0 ~ 10 / 90、好ましくは 99 / 1 ~ 30 / 70 (例えば 95 / 5 ~ 50 / 50)、さらに好ましくは 92 / 8 ~ 70 / 30 (特に 90 / 10 ~ 75 / 25) 程度である。前記式 (6) で表される構成単位の割合が多すぎると、光学特性が低下する虞がある。

20

【 0 0 8 4 】

(他の構成単位)

ジオール成分 (B) 由来の単位は、さらに他のジオール由来の構成単位を含んでもよい。他のジオールには、ポリアルカンジオール、脂環族ジオール、芳香族ジオールなどが含まれる。

【 0 0 8 5 】

ポリアルカジオールとしては、例えば、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコールなどのジ又はトリ C₂ - ₄ アルカンジオールなどが例示できる。脂環族ジオールとしては、例えば、シクロアルカンジオール (例えば、シクロヘキサンジオールなどの C₅ - ₈ シクロアルカンジオール)、ジ (ヒドロキシアルキル) シクロアルカン (例えば、シクロヘキサジメタノールなどのジ (ヒドロキシ C₁ - ₄ アルキル) C₅ - ₈ シクロアルカンなど)、イソソルバイドなどが例示できる。芳香族ジオールとしては、例えば、ジヒドロキシアレーン (ハイドロキノン、レゾルシノールなど)、芳香脂肪族ジオール (例えば、1, 3 - ベンゼンジメタノール、1, 4 - ベンゼンジメタノールなどのジ (ヒドロキシ C₁ - ₄ アルキル) C₆ - ₁₀ アレーンなど)、ビスフェノール類 [例えば、ビフェノール、ビスフェノール A などのビス (ヒドロキシフェニル) C₁ - ₁₀ アルカンなど]、ビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加体などが例示できる。

30

40

【 0 0 8 6 】

他の構成単位の割合は、ジオール成分 (B) 由来の単位全体に対して 30 モル % 以下 (例えば 0.01 ~ 30 モル %) であってもよく、好ましくは 20 モル % 以下、さらに好ましくは 10 モル % 以下である。他の構成単位の割合が多すぎると、光学特性が低下する虞がある。

【 0 0 8 7 】

[ポリエステル樹脂の特性]

本発明のポリエステル樹脂は、前記ジカルボン酸成分 (A) と前記ジオール酸成分 (B) とを重合成分とする樹脂であり、種々の特性 (例えば、光学的特性、機械的特性、熱的

50

特性など、特に光学的特性、機械的特性)において優れている。例えば、本発明のポリエステル樹脂は、特定のジカルボン酸成分(由来の骨格)と特定のジオール成分(由来の骨格)とを組み合わせることで、高屈折率と低複屈折とを両立している。

【0088】

本発明のポリエステル樹脂の n_D 、波長589nmでの屈折率は、例えば1.655以上(例えば1.655~1.750程度)の範囲から選択でき、例えば1.665以上(例えば1.665~1.700程度)、好ましくは1.670以上(例えば1.670~1.697程度)、さらに好ましくは1.675以上(例えば1.675~1.695程度)、特に高屈折率が要求される用途では、1.680以上(例えば1.680~1.690程度)であってもよい。

10

【0089】

本発明のポリエステル樹脂の n_D でのアップベ数は、例えば23.0以下(例えば17.0~23.0程度)の範囲から選択でき、例えば22.0以下(例えば17.0~22.0程度)、好ましくは21.0以下(例えば17.0~21.0程度)、さらに好ましくは20.0以下(例えば17.0~20.0程度)、特に19.0以下(例えば17.0~19.0程度)であってもよい。

【0090】

本発明のポリエステル樹脂の n_D 、波長600nmでの複屈折(ガラス転移点よりも10℃高い温度で3倍に延伸したフィルムにおける複屈折)の絶対値は、例えば 75×10^{-4} 以下(例えば $0.001 \times 10^{-4} \sim 75 \times 10^{-4}$ 程度)の範囲から選択でき、例えば、 60×10^{-4} 以下(例えば $0.005 \times 10^{-4} \sim 60 \times 10^{-4}$ 程度)、好ましくは 50×10^{-4} 以下(例えば $0.01 \times 10^{-4} \sim 50 \times 10^{-4}$ 程度)、さらに好ましくは 40×10^{-4} 以下(例えば $0.1 \times 10^{-4} \sim 40 \times 10^{-4}$ 程度)、特に 30×10^{-4} 以下(例えば $1 \times 10^{-4} \sim 30 \times 10^{-4}$ 程度)であってもよく、より低い複屈折が求められる場合には、例えば 25×10^{-4} 以下(例えば $5 \times 10^{-4} \sim 25 \times 10^{-4}$ 程度)、好ましくは 20×10^{-4} 以下(例えば $10 \times 10^{-4} \sim 20 \times 10^{-4}$ 程度)であってもよい。なお、本明細書及び特許請求の範囲では、この複屈折は、後述する実施例に記載の方法(測定条件B)で測定できる。複屈折は、分子構造に由来する固有の複屈折と、特定の条件により成形した後の高分子鎖の配向度とに依存するが、後述する測定条件Aよりも測定条件Bの方が、高分子鎖の配向度が高く、即ち、絶対値が大きくなる。

20

30

【0091】

本発明のポリエステル樹脂のガラス転移温度(T_g)は比較的高く、例えば120~200℃程度の範囲から選択でき、例えば130℃以上(例えば130~190℃程度)、好ましくは140℃以上(例えば140~180℃程度)、さらに好ましくは150℃以上(例えば150~170℃程度)、特に155℃以上(例えば155~165℃程度)であってもよい。

【0092】

本発明のポリエステル樹脂の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)において、ポリスチレン換算で、例えば $1.5 \times 10^4 \sim 50 \times 10^4$ 程度の範囲から選択でき、例えば $2 \times 10^4 \sim 40 \times 10^4$ 、好ましくは $2.5 \times 10^4 \sim 30 \times 10^4$ 、さらに好ましくは $3 \times 10^4 \sim 20 \times 10^4$ 程度、特に $3.5 \times 10^4 \sim 15 \times 10^4$ 程度であってもよい。

40

【0093】

[ポリエステル樹脂の製造方法]

本発明のポリエステル樹脂は、前記ジカルボン酸成分(A)と前記ジオール成分(B)とを反応(重合又は縮合)させることにより製造できる。重合方法(製造方法)としては、慣用の方法、熔融重合法(ジカルボン酸成分とジオール成分とを熔融混合下で重合させる方法)、溶液重合法、界面重合法などが例示できる。好ましい方法は、熔融重合法である。

50

【0094】

また、反応において、ジカルボン酸成分（A）及びジオール成分（B）の使用量（使用割合）は、前記構成単位と同様の範囲から選択できるが、必要に応じて各成分などを過剰に用いて反応させてもよい。例えば、反応系から留出可能なエチレングリコールなどのジオール成分（前記式（6）で表される構成単位の原料）は、ポリエステル樹脂中に導入される他のジオール成分由来骨格の割合よりも過剰に使用してもよい。また、反応は、重合方法に応じて、溶媒の存在下又は非存在下で行ってもよい。

【0095】

反応は、触媒の存在下で行ってもよい。触媒としては、ポリエステル樹脂の製造に利用される種々の触媒、例えば、金属触媒などが使用できる。金属触媒としては、例えば、アルカリ金属（ナトリウムなど）、アルカリ土類金属（マグネシウム、カルシウム、バリウムなど）、遷移金属（マンガン、亜鉛、カドミウム、鉛、コバルト、チタンなど）、周期表第13族金属（アルミニウムなど）、周期表第14族金属（ゲルマニウムなど）、周期表第15族金属（アンチモンなど）などを含む金属化合物が用いられる。金属化合物としては、例えば、アルコキシド、有機酸塩（酢酸塩、プロピオン酸塩など）、無機酸塩（ホウ酸塩、炭酸塩など）、金属酸化物などが例示できる。これらの触媒は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。触媒の使用量は、例えば、ジカルボン酸成分1モルに対して $0.01 \times 10^{-4} \sim 100 \times 10^{-4}$ モル、好ましくは $0.1 \times 10^{-4} \sim 40 \times 10^{-4}$ モル程度であってもよい。

10

【0096】

また、反応は、必要に応じて、安定剤（酸化防止剤、熱安定剤など）などの添加剤の存在下で行ってもよい。

20

【0097】

反応は、通常、不活性ガス（窒素、ヘリウムなど）雰囲気中で行うことができる。また、反応は、減圧下（例えば $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ Pa 程度）で行うこともできる。反応温度は、重合法に応じて選択でき、例えば、溶融重合法における反応温度は、 $150 \sim 300$ 、好ましくは $180 \sim 290$ 、さらに好ましくは $200 \sim 280$ 程度であってもよい。本発明のポリエステル樹脂は、フルオレン骨格を有するジカルボン酸成分を含む特定のジカルボン酸成分を原料とするためか、比較的 low 粘度であり、溶融重合により製造しやすい。

30

【0098】

前記ジカルボン酸成分（A）のうち、前記式（1）で表される構成単位を形成するための代表的な原料（単量体又はモノマー）であるジカルボン酸としては、例えば、2, 2'-ジカルボキシビナフチル、3, 3'-ジカルボキシビナフチル、4, 4'-ジカルボキシビナフチルなどのジカルボキシビナフチル；ビス（カルボキシアルコキシ）ビナフチル、例えば、2, 2'-ビス（カルボキシメトキシ）-1, 1'-ビナフチル、3, 3'-ビス（カルボキシメトキシ）-1, 1'-ビナフチル、4, 4'-ビス（カルボキシメトキシ）-1, 1'-ビナフチルなどのビス（カルボキシC₁₋₄アルコキシ）ビナフチル（例えば、ビス（カルボキシメトキシ）ビナフチル）；ビス（カルボキシアルコキシアルコキシ）ビナフチル、例えば、2, 2'-ビス（カルボキシメトキシエトキシ）-1, 1'-ビナフチル、3, 3'-ビス（カルボキシメトキシエトキシ）-1, 1'-ビナフチル、4, 4'-ビス（カルボキシメトキシエトキシ）-1, 1'-ビナフチルなどのビス（カルボキシC₁₋₃アルコキシC₂₋₄アルコキシ）ビナフチル（例えば、ビス（カルボキシメトキシC₂₋₄アルコキシ）ビナフチル）などが例示できる。

40

【0099】

前記（2）で表される構成単位を形成するための代表的なジカルボン酸としては、例えば、1, 2-ナフタレンジカルボン酸、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、2, 3-ナフタレンジカルボン酸、2, 4-ナフタレンジカルボン酸などのナフタレンジカルボン酸；ビス（カルボキシアルコキシ）ナフタレン、例えば、1, 2-ビス（カルボキシメトキシ）ナフタレン、1, 3-ビス（カルボキシメトキシ）

50

ナフタレン、1,4-ビス(カルボキシメトキシ)ナフタレン、2,3-ビス(カルボキシメトキシ)ナフタレン、2,4-ビス(カルボキシメトキシ)ナフタレンなどのビス(カルボキシC₁₋₄アルコキシ)ナフタレン(例えば、ビス(カルボキシメトキシ)ナフタレン);ビス(カルボキシアルコキシアルコキシ)ナフタレン、例えば、1,2-ビス(カルボキシメトキシエトキシ)ナフタレン、1,3-ビス(カルボキシメトキシエトキシ)ナフタレン、1,4-ビス(カルボキシメトキシエトキシ)ナフタレン、2,3-ビス(カルボキシメトキシエトキシ)ナフタレン、2,4-ビス(カルボキシメトキシエトキシ)ナフタレンなどのビス(カルボキシC₁₋₃アルコキシC₂₋₄アルコキシ)ナフタレン(例えば、ビス(カルボキシメトキシC₂₋₄アルコキシ)ナフタレン)などが例示できる。

10

【0100】

前記式(4)で表される構成単位を形成するための代表的なジカルボン酸としては、9,9-ビス(カルボキシアルキル)フルオレン、例えば、9,9-ビス(2-カルボキシエチル)フルオレン、9,9-ビス(2-カルボキシプロピル)フルオレンなどの9,9-ビス(カルボキシC₂₋₆アルキル)フルオレンなどが例示できる。

【0101】

前記式(5)で表される構成単位を形成するための代表的なジカルボン酸としては、9-(カルボキシ-カルボキシアルキル)フルオレン、例えば、9-(1-カルボキシ-2-カルボキシエチル)フルオレン、9-(2-カルボキシ-3-カルボキシプロピル)フルオレンなどの9-(カルボキシ-カルボキシC₂₋₆アルキル)フルオレンなどが例示できる。

20

【0102】

これらのジカルボン酸成分(A)は、エステル形成性誘導体であってもよい。エステル形成性誘導体としては、例えば、エステル[例えば、アルキルエステル[例えば、メチルエステル、エチルエステルなどの低級アルキルエステル(例えば、C₁₋₄アルキルエステル、特にC₁₋₂アルキルエステル)など]など]、酸ハライド(例えば、酸クロライドなど)、酸無水物などが例示できる。エステル形成性誘導体は、モノエステル(ハーフエステル)又はジエステルであってもよい。特に、前記式(1)及び(2)で表される構成単位を形成するためのジカルボン酸は、エチルエステルであってもよい。

【0103】

前記ジオール成分(B)のうち、前記式(3)で表される構成単位を形成するための代表的なジオールとしては、例えば、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレンなどの9,9-ビス(ヒドロキシC₂₋₄アルコキシフェニル)フルオレン;9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-フェニルフェニル]フルオレン、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシプロポキシ)-3-フェニルフェニル]フルオレンなどの9,9-ビス(ヒドロキシC₂₋₄アルコキシ-C₆₋₁₀アリール-フェニル)フルオレンなど};9,9-ビス[6-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-ナフチル]フルオレン、9,9-ビス[5-(2-ヒドロキシエトキシ)-1-ナフチル]フルオレン、9,9-ビス[6-(2-ヒドロキシプロポキシ)-2-ナフチル]フルオレンなどの9,9-ビス(ヒドロキシC₂₋₄アルコキシナフチル)フルオレンなどが例示できる。

30

40

【0104】

前記式(6)で表される代表的なジオールとしては、例えば、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、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコールなどのC₂₋₁₀アルカンジオールなどが例示できる。

【0105】

[成形体]

本発明の成形体は、前記ポリエステルを含み、優れた光学的特性(高屈折率、低複屈折

50

など)、機械的特性、高耐熱性を有しているため、光学フィルム、光学レンズ、光学シートなどの光学用部材として利用できる。形体の形状は、特に限定されず、例えば、二次元的構造(例えば、フィルム状、シート状、板状など)、三次元的構造(例えば、管状、棒状、チューブ状、中空状など)などが挙げられる。

【0106】

本発明の成形体は、各種添加剤[例えば、充填剤又は補強剤、着色剤(例えば、染顔料など)、導電剤、難燃剤、可塑剤、滑剤、安定剤(例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、加水分解抑制剤など)、離型剤、帯電防止剤、分散剤、流動調整剤、レベリング剤、消泡剤、表面改質剤、低応力化剤(例えば、シリコンオイル、シリコンゴム、各種プラスチック粉末、各種エンジニアリングプラスチック粉末など)、炭素材など]を含んでいてもよい。これらの添加剤は、単独で又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

10

【0107】

成形体は、例えば、射出成形法、射出圧縮成形法、押出成形法、トランスファー成形法、ブロー成形法、加圧成形法、キャスト成形法などを利用して製造することができる。

【0108】

特に、本発明のポリエステル樹脂は、種々の光学的特性に優れているため、フィルム(特に光学フィルム)を形成するのに有用である。そのため、本発明には、前記ポリエステル樹脂で形成されたフィルム(光学フィルム)も含まれる。

20

【0109】

このようなフィルムの厚み(平均厚み)は1~1000 μm 程度の範囲から用途に応じて選択でき、例えば1~200 μm 、好ましくは5~150 μm 、さらに好ましくは10~120 μm 程度であってもよい。

【0110】

このようなフィルム(光学フィルム)は、前記ポリエステル樹脂を、慣用の成膜方法、キャスト法(溶剤キャスト法)、溶融押出法、カレンダー法などを用いて成膜(又は成形)することにより製造できる。

【0111】

フィルムは、延伸フィルムであってもよい。本発明のフィルムは、延伸フィルムであっても、低複屈折を維持できる。なお、このような延伸フィルムは、一軸延伸フィルム又は二軸延伸フィルムのいずれであってもよい。

30

【0112】

延伸倍率は、一軸延伸又は二軸延伸において各方向にそれぞれ1.1~10倍(好ましくは1.2~8倍、さらに好ましくは1.5~6倍)程度であってもよく、通常1.1~2.5倍(好ましくは1.2~2.3倍、さらに好ましくは1.5~2.2倍)程度であってもよい。なお、二軸延伸の場合、等延伸(例えば、縦横両方向に1.5~5倍延伸)であっても、偏延伸(例えば、縦方向に1.1~4倍、横方向に2~6倍延伸)であってもよい。また、一軸延伸の場合、縦延伸(例えば、縦方向に2.5~8倍延伸)であっても横延伸(例えば、横方向に1.2~5倍延伸)であってもよい。

40

【0113】

延伸フィルムの厚み(平均厚み)は、例えば1~150 μm 、好ましくは3~120 μm 、さらに好ましくは5~100 μm 程度であってもよい。

【0114】

なお、このような延伸フィルムは、成膜後のフィルム(又は未延伸フィルム)に、延伸処理を施すことにより得ることができる。延伸方法は、特に制限が無く、一軸延伸の場合、湿式延伸法又は乾式延伸法のいずれであってもよく、二軸延伸の場合、テンター法(フラット法ともいわれる)であってもチューブ法であってもよいが、延伸厚みの均一性に優れるテンター法が好ましい。

【実施例】

50

【0115】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、樹脂又はフィルムの特性の測定や評価は以下の方法によって行った。

【0116】

[ポリマー組成]

試料を、内部標準物質としてテトラメチルシランを含む重クロロホルムに溶解し、核磁気共鳴装置（BRUKER社製「AVANCE I II HD」）を用いて、 ^1H -NMRのスペクトルを測定した。そのスペクトルについて、重合に用いた各々のモノマーに由来するピークの積分値を求め、ポリマー中に導入された各モノマー成分（構成単位）の割合を算出した。

10

【0117】

[分子量]

試料をクロロホルムに溶解し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（東ソー（株）製「HLC-8320GPC」）を用いて、ポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）を求めた。

【0118】

[ガラス転移温度（Tg）]

示差走査熱量計（エスアイアイナテクノロジー（株）製「EXSTAR6000 DSC6220 ASD-2」）を用いて、窒素雰囲気下、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で測定した。

20

【0119】

[屈折率（nD）]

試料を $200\sim 240^\circ\text{C}$ で熱プレスすることによって、厚みが $200\sim 300\mu\text{m}$ のフィルムを成形した。このフィルムを縦 $20\sim 30\text{mm}$ ×横 10mm の短冊状に切り出し、試験片を得た。得られた試験体について、多波長アッペ屈折計（（株）アタゴ製「DR-M4（循環式恒温水槽60-C3）」）を用いて、測定温度 20°C で、接触液にジヨードメタンを使用して、 589nm （D線）の屈折率nDを測定した。

【0120】

[アッペ数]

多波長アッペ屈折計（（株）アタゴ製「DR-M4（循環式恒温水槽60-C3）」）を用いて、測定温度 20°C で、接触液にジヨードメタンを使用して、測定波長 486nm （F線）、 589nm （D線）、 656nm （C線）の屈折率nF、nD、nCを其々、測定し、以下の式によって算出した。

30

【0121】

$$\text{アッペ数} = (nD - 1) / (nF - nC)。$$

【0122】

[複屈折]

<測定条件A>

試料を $200\sim 240^\circ\text{C}$ で熱プレスすることによって、厚みが $200\sim 600\mu\text{m}$ のフィルムを成形した。このフィルムを縦 10mm ×横 50mm の短冊状に切り出し、 $Tg + 30^\circ\text{C}$ の温度条件下、 $25\text{mm}/\text{分}$ で延伸倍率が1.7倍となるように一軸延伸して試験片を得た。延伸した試験片を、位相差フィルム・光学材料検査装置（大塚電子（株）製「RETS-100」）を用いて、測定温度 20°C 、測定波長 600nm の条件下、平行ニコル回転法にてリタデーションを測定し、その値を測定部位の厚みで除することで算出した。

40

【0123】

<測定条件B>

試料を $200\sim 240^\circ\text{C}$ で熱プレスすることによって、厚みが $200\sim 600\mu\text{m}$ のフィルムを成形した。このフィルムを 10mm × 50mm の短冊状に切り出し、 $Tg + 10^\circ\text{C}$

50

の温度条件下、25 mm / 分で延伸倍率が3倍となるように一軸延伸して試験片を得た。延伸した試験片を、位相差フィルム・光学材料検査装置 (RETS-100) を用いて、測定温度20、測定波長600 nmの条件下、平行ニコル回転法にてリタレーションを測定し、その値を測定部位の厚みで除することで算出した。

【0124】**[参考例1]**

反応器に、ジカルボン酸成分として、2, 2'-ビス(エトキシカルボニルメトキシ)-1, 1'-ビナフチル(以下「BNAC-E」と称する)(91.69 g (0.20 mol))、ジオール成分として、エチレングリコール(以下、EG)(37.28 g (0.60 mol))、エステル交換反応、及び重縮合反応の触媒として、チタニウムテトラブトキシド(13.6 mg (40 μmol))、熱安定剤として、リン酸ジブチル(42.0 mg (200 μmol))を仕込み、240℃まで徐々に加熱、攪拌し、エステル交換反応を行った。エステル交換反応により生成するアルコール成分を除去した後、徐々に270℃、300 Paまで昇温しつつ減圧し、エチレングリコールを除去しながら、所定の攪拌トルクに達するまで重縮合反応を行った。反応終了後、内容物を反応器から取り出し、ポリエステル樹脂を得た。しかし、このポリエステル樹脂は脆く、赤黒く着色したものであったため、フィルム化は難しく、アッペ数、複屈折の測定は困難であった。

10

【0125】**[参考例2]**

特開2001-72872号公報の実施例1と同様にして、溶融重合を行った。即ち、反応器に、ジカルボン酸成分として、BNAC-E(55.04 g (0.12 mol))、ジオール成分として、2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフチル(以下、BINOL-EOと称する)(26.97 g (0.072 mol))、EG(17.88 g (0.288 mol))、エステル交換反応の触媒として、酢酸カルシウム一水和物(33.8 mg (192 μmol))を仕込み、240℃まで徐々に加熱、攪拌し、エステル交換反応を行った。エステル交換反応により生成するアルコール成分を除去した後、熱安定剤として、リン酸トリメチル(44.1 mg (210 μmol))、重縮合反応の触媒として酸化ゲルマニウム(15.0 mg (144 μmol))を加え、徐々に285℃、200 Paまで昇温しつつ減圧し、エチレングリコールを除去しながら、重縮合反応を行った。反応終了後、内容物を反応器から取り出し、ポリエステル樹脂を得た。しかし、このポリエステル樹脂は脆く、赤黒く着色したものであったため、フィルム化は難しく、アッペ数、複屈折の測定は困難であった。

20

30

【0126】**[実施例1]**

反応器に、ジカルボン酸成分として、BNAC-E(68.75 g (0.15 mol))、ジオール成分として、9, 9'-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-フェニルフェニル]フルオレン(以下「BOPPEF」と称する)(35.44 g (0.06 mol))、EG(24.25 g (0.39 mol))、エステル交換反応の触媒として、酢酸マンガン・四水和物(24.5 mg (100 μmol))を仕込み、240℃まで徐々に加熱、攪拌し、エステル交換反応を行った。エステル交換反応により生成するアルコール成分を除去した後、熱安定剤として、リン酸トリメチル(31.5 mg (150 μmol))、重縮合反応の触媒として、酸化ゲルマニウム(41.8 mg (400 μmol))を加え、徐々に280℃、200 Paまで昇温しつつ減圧し、エチレングリコールを除去しながら、所定の攪拌トルクに達するまで重縮合反応を行った。反応終了後、内容物を反応器から取り出し、ポリエステル樹脂を得た。

40

【0127】**[実施例2]**

反応器に、ジカルボン酸成分として、BNAC-E(45.86 g (0.10 mol))、ジオール成分として、BOPPEF(47.28 g (0.08 mol))、EG(11.17 g (0.12 mol))、エステル交換反応、及び重縮合反応の触媒として、チ

50

タニウムテトラブトキシド (4 . 3 m g (1 2 . 5 μ m o l))、熱安定剤として、リン酸ジブチル (3 1 . 5 m g (1 5 0 μ m o l)) を仕込み、2 3 0 まで徐々に加熱、攪拌し、エステル交換反応を行った。エステル交換反応により生成するアルコール成分を除去した後、徐々に 2 5 5 、 2 0 0 P a まで昇温しつつ減圧し、エチレングリコールを除去しながら、所定の攪拌トルクに達するまで重縮合反応を行った。反応終了後、内容物を反応器から取り出し、ポリエステル樹脂を得た。

【 0 1 2 8 】

[実施例 3]

反応器に、ジカルボン酸成分として、BNAC - E (5 5 . 0 4 g (0 . 1 2 m o l))、ジオール成分として、9 , 9 - ビス [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル] フルオレン (以下「BPEF」と称する) (2 6 . 2 9 g (0 . 0 6 m o l))、BOPPEF (2 8 . 3 6 g (0 . 0 4 8 m o l))、EG (1 1 . 9 5 g (0 . 1 9 2 m o l))、エステル交換反応の触媒として、酢酸マンガンの四水和物 (1 9 . 6 m g (8 0 μ m o l)) を仕込み、2 4 0 まで徐々に加熱、攪拌し、エステル交換反応を行った。エステル交換反応により生成するアルコール成分を除去した後、熱安定剤として、リン酸トリメチル (2 5 . 2 m g (1 2 0 μ m o l))、重縮合反応の触媒として、酸化ゲルマニウム (3 3 . 5 m g (3 2 0 μ m o l)) を加え、徐々に 2 7 5 、 3 0 0 P a まで昇温しつつ減圧し、エチレングリコールを除去しながら、所定の攪拌トルクに達するまで重縮合反応を行った。反応終了後、内容物を反応器から取り出し、ポリエステル樹脂を得た。なお、ポリマー組成は、¹H - NMR のスペクトルのピークの重複により算出できなかった。また、得られたポリエステル樹脂は脆く、複屈折の測定に用いるサイズのフィルムを製作するのが困難であった。

10

20

【 0 1 2 9 】

[実施例 4]

反応器に、ジカルボン酸成分として、BNAC - E (4 5 . 8 8 g (0 . 1 0 m o l))、ジオール成分として、9 , 9 - ビス [6 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - 2 - ナフチル] フルオレン (以下「BNEF」と称する) (4 0 . 4 g (0 . 0 7 5 m o l))、EG (1 3 . 9 2 g (0 . 2 2 5 m o l))、エステル交換反応、及び、重縮合反応の触媒として、チタニウムテトラブトキシド (8 . 5 m g (2 5 μ m o l))、熱安定剤として、リン酸ジブチル (3 1 . 5 m g (1 5 0 μ m o l)) を仕込み、2 4 0 まで徐々に加熱、攪拌し、エステル交換反応を行った。エステル交換反応により生成するアルコール成分を除去した後、徐々に 2 7 5 、 2 0 0 P a まで昇温しつつ減圧し、エチレングリコールを除去しながら、所定の攪拌トルクに達するまで重縮合反応を行った。反応終了後、内容物を反応器から取り出し、ポリエステル樹脂を得た。

30

【 0 1 3 0 】

[実施例 5]

反応器に、ジカルボン酸成分として、BNAC - E (2 7 . 5 1 g (0 . 0 6 m o l))、9 , 9 - ビス (2 - メトキシカルボニルエチル) フルオレン (以下「FDPM」と称する) (2 0 . 2 9 g (0 . 0 6 m o l))、ジオール成分として、BNEF (5 8 . 1 8 g (0 . 1 0 8 m o l))、EG (1 5 . 6 2 g (0 . 2 5 2 m o l))、エステル交換反応、及び、重縮合反応の触媒として、チタニウムテトラブトキシド (3 . 4 m g (1 0 μ m o l))、熱安定剤として、リン酸ジブチル (3 5 . 7 m g (1 7 0 μ m o l)) を仕込み、2 4 0 まで徐々に加熱、攪拌し、エステル交換反応を行った。エステル交換反応により生成するアルコール成分を除去した後、徐々に 2 8 0 、 2 0 0 P a まで昇温しつつ減圧し、エチレングリコールを除去しながら、所定の攪拌トルクに達するまで重縮合反応を行った。反応終了後、内容物を反応器から取り出し、ポリエステル樹脂を得た。

40

【 0 1 3 1 】

[実施例 6]

反応器に、ジカルボン酸成分として、BNAC - E (4 8 . 1 5 g (0 . 1 0 5 m o l)

50

))、FDP-m (11.85 g (0.035 mol))、ジオール成分として、BNEF (56.54 g (0.105 mol))、EG (19.64 g (0.317 mol))、エステル交換反応、及び、重縮合反応の触媒として、チタニウムテトラブトキシド (4.1 mg (12 μmol))、熱安定剤として、リン酸ジブチル (37.8 mg (180 μmol)) を仕込み、240 まで徐々に加熱、攪拌し、エステル交換反応を行った。エステル交換反応により生成するアルコール成分を除去した後、徐々に275、200 Paまで昇温しつつ減圧し、エチレングリコールを除去しながら、所定の攪拌トルクに達するまで重縮合反応を行った。反応終了後、内容物を反応器から取り出し、ポリエステル樹脂を得た。

【0132】

[実施例7]

BNAC-Eを0.070 mol、FDP-mを0.070 molに変更した以外は実施例6と同様の方法でポリエステル樹脂を得た。

【0133】

[実施例8]

BNAC-Eを0.035 mol、FDP-mを0.105 mol、BNEFを0.119 molとEGを0.300 molに変更した以外は実施例6と同様にしてポリエステル樹脂を得た。

【0134】

[実施例9]

反応器に、ジカルボン酸成分として、BNAC-E (27.50 g (0.06 mol))、FDP-m (20.31 g (0.06 mol))、ジオール成分として、BNEF (38.79 g (0.072 mol))、EG (17.92 g (0.289 mol))、エステル交換反応の触媒として、酢酸マンガンの四水和物 (22.1 mg (90 μmol)) を仕込み、240 まで徐々に加熱、攪拌し、エステル交換反応を行った。エステル交換反応により生成するアルコール成分を除去した後、熱安定剤として、リン酸トリメチル (47.3 mg (225 μmol))、重縮合反応の触媒として、酸化ゲルマニウム (37.7 mg (360 μmol)) を加え、徐々に280、200 Paまで昇温しつつ減圧し、エチレングリコールを除去しながら、所定の攪拌トルクに達するまで重縮合反応を行った。反応終了後、内容物を反応器から取り出し、ポリエステル樹脂を得た。

【0135】

[実施例10]

反応器に、ジカルボン酸成分として、2,3-ナフタレンジカルボン酸ジメチル (以下「2,3-DMN」と称する) (24.43 g (0.10 mol))、ジオール成分として、BNEF (21.56 g (0.04 mol))、EG (16.15 g (0.26 mol))、エステル交換反応、及び、重縮合反応の触媒として、チタニウムテトラブトキシド (6.8 mg (20 μmol)) を仕込み、245 まで徐々に加熱、攪拌し、エステル交換反応を行った。エステル交換反応により生成するアルコール成分を除去した後、徐々に280、200 Paまで昇温しつつ減圧し、エチレングリコールを除去しながら、所定の攪拌トルクに達するまで重縮合反応を行った。反応終了後、内容物を反応器から取り出し、ポリエステル樹脂を得た。

【0136】

[実施例11]

反応器に、ジカルボン酸成分として、2,3-DMN (24.44 g (0.10 mol))、ジオール成分として、BNEF (40.42 g (0.075 mol))、EG (13.99 g (0.225 mol))、エステル交換反応、及び、重縮合反応の触媒として、チタニウムテトラブトキシド (6.8 mg (20 μmol)) を仕込み、240 まで徐々に加熱、攪拌し、エステル交換反応を行った。エステル交換反応により生成するアルコール成分を除去した後、徐々に310、200 Paまで昇温しつつ減圧し、エチレングリコールを除去しながら、所定の攪拌トルクに達するまで重縮合反応を行った。反応終

10

20

30

40

50

了後、内容物を反応器から取り出し、ポリエステル樹脂を得た。

【0137】

[実施例12]

反応器に、ジカルボン酸成分として、2,3-DMN(17.11g(0.070mol))、FDP-m(23.69g(0.070mol))、ジオール成分として、BNEF(56.57g(0.105mol))、EG(19.58g(0.315mol))、エステル交換反応、及び、重縮合反応の触媒として、チタニウムテトラブトキシド(10.2mg(30 μ mol))を仕込み、240℃まで徐々に加熱、攪拌し、エステル交換反応を行った。エステル交換反応により生成するアルコール成分を除去した後、徐々に295℃、200Paまで昇温しつつ減圧し、エチレングリコールを除去しながら、所定の攪拌トルクに達するまで重縮合反応を行った。反応終了後、内容物を反応器から取り出し、ポリエステル樹脂を得た。

10

【0138】

[実施例13]

反応器に、ジカルボン酸成分として、2,3-DMN(9.76g(0.040mol))、FDP-m(20.32g(0.060mol))、ジオール成分として、BNEF(40.42g(0.075mol))、EG(13.95g(0.225mol))、エステル交換反応、及び、重縮合反応の触媒として、チタニウムテトラブトキシド(6.1mg(18 μ mol))を仕込み、240℃まで徐々に加熱、攪拌し、エステル交換反応を行った。エステル交換反応により生成するアルコール成分を除去した後、徐々に285℃、200Paまで昇温しつつ減圧し、エチレングリコールを除去しながら、所定の攪拌トルクに達するまで重縮合反応を行った。反応終了後、内容物を反応器から取り出し、ポリエステル樹脂を得た。

20

【0139】

[実施例14]

反応器に、ジカルボン酸成分として、2,3-DMN(21.99g(0.090mol))、ジオール成分として、BOPPEF(21.26g(0.036mol))、EG(14.55g(0.234mol))、エステル交換反応、及び、重縮合反応の触媒として、チタニウムテトラブトキシド(15.3mg(45 μ mol))を仕込み、240℃まで徐々に加熱、攪拌し、エステル交換反応を行った。エステル交換反応により生成するアルコール成分を除去した後、徐々に290℃、200Paまで昇温しつつ減圧し、エチレングリコールを除去しながら、所定の攪拌トルクに達するまで重縮合反応を行った。反応終了後、内容物を反応器から取り出し、ポリエステル樹脂を得た。

30

【0140】

[実施例15]

反応器に、ジカルボン酸成分として、2,3-DMN(24.44g(0.100mol))、ジオール成分として、BPEF(30.69g(0.070mol))、EG(14.30g(0.230mol))、エステル交換反応、及び、重縮合反応の触媒として、チタニウムテトラブトキシド(17.0mg(50 μ mol))を仕込み、240℃まで徐々に加熱、攪拌し、エステル交換反応を行った。エステル交換反応により生成するアルコール成分を除去した後、徐々に295℃、200Paまで昇温しつつ減圧し、エチレングリコールを除去しながら、所定の攪拌トルクに達するまで重縮合反応を行った。反応終了後、内容物を反応器から取り出し、ポリエステル樹脂を得た。

40

【0141】

[実施例16]

反応器に、ジカルボン酸成分として、ビス[2-(メトキシカルボニルメトキシ)-1-ナフチル]メタン(以下「MBNAC-M」と称する)(3.56g(0.008mol))、ジオール成分として、BNEF(3.23g(0.006mol))、EG(1.62g(0.026mol))、エステル交換反応、及び、重縮合反応の触媒として、チタニウムテトラブトキシド(0.7mg(2 μ mol))を仕込み、240℃まで徐々に

50

に加熱、攪拌し、エステル交換反応を行った。エステル交換反応により生成するアルコール成分を除去した後、徐々に275、200 Paまで昇温しつつ減圧し、エチレングリコールを除去しながら、所定の攪拌トルクに達するまで重縮合反応を行った。反応終了後、内容物を反応器から取り出し、ポリエステル樹脂を得た。また、得られたポリエステル樹脂は脆く、複屈折の測定に用いるサイズのフィルムを作製するのが困難であった。

【0142】

[実施例17]

反応器に、ジカルボン酸成分として、MBNAC-M(26.67 g(0.06 mol))、FDP-m(20.32 g(0.06 mol))、ジオール成分として、BNEF(54.95 g(0.102 mol))、EG(16.05 g(0.258 mol))、エステル交換反応、及び、重縮合反応の触媒として、チタニウムテトラブトキシド(3.4 mg(10 μmol))、熱安定剤として、リン酸ジブチル(31.5 mg(150 μmol))を仕込み、240まで徐々に加熱、攪拌し、エステル交換反応を行った。エステル交換反応により生成するアルコール成分を除去した後、徐々に270、200 Paまで昇温しつつ減圧し、エチレングリコールを除去しながら、所定の攪拌トルクに達するまで重縮合反応を行った。反応終了後、内容物を反応器から取り出し、ポリエステル樹脂を得た。

10

【0143】

[比較例1]

反応器に、ジエステル成分として、イソフタル酸ジメチル(DMI)(38.8 g(0.20 mol))、ジオール成分として、BNEF(86.2 g(0.16 mol))、EG(27.2 g(0.44 mol))、エステル交換反応の触媒として、酢酸カルシウム一水和物(28.2 mg(160 μmol))、酢酸マンガン四水和物(9.8 mg(40 μmol))を仕込み、240まで徐々に加熱、攪拌し、エステル交換反応を行った。エステル交換反応により生成するアルコール成分を除去した後、熱安定剤として、リン酸トリメチル(39.2 mg(280 μmol))、重縮合反応の触媒として、酸化ゲルマニウム(41.8 mg(400 μmol))を加え、徐々に298、200 Paまで昇温しつつ減圧し、エチレングリコールを除去しながら、所定の攪拌トルクに達するまで重縮合反応を行った。反応終了後、内容物を反応器から取り出し、ポリエステル樹脂を得た。

20

30

【0144】

実施例及び比較例において、ポリエステル樹脂を製造するための仕込み比をまとめて表1に示す。さらに、得られたポリエステル樹脂のポリマー組成及び各種特性を表2に示す。

【0145】

【表 1】

表 1

	仕込比率									
	ジカルボン酸成分 (モル%)					ジオール成分 (モル割合)				
	BNAC-E	2,3-DMN	FDP-m	MBNAC-M	DMI	BNEF	BOPPEF	BPEF	BINOL-EO	EG
参考例 1	100	—	—	—	—	—	—	—	—	300
参考例 2	100	—	—	—	—	—	—	—	60	240
実施例 1	100	—	—	—	—	—	40	—	—	260
実施例 2	100	—	—	—	—	—	80	—	—	180
実施例 3	100	—	—	—	—	—	40	50	—	160
実施例 4	100	—	—	—	—	75	—	—	—	225
実施例 5	50	—	50	—	—	90	—	—	—	210
実施例 6	75	—	25	—	—	75	—	—	—	225
実施例 7	50	—	50	—	—	75	—	—	—	225
実施例 8	25	—	75	—	—	85	—	—	—	215
実施例 9	50	—	50	—	—	60	—	—	—	240
実施例 10	—	100	—	—	—	40	—	—	—	260
実施例 11	—	100	—	—	—	75	—	—	—	225
実施例 12	—	50	50	—	—	75	—	—	—	225
実施例 13	—	40	60	—	—	75	—	—	—	225
実施例 14	—	100	—	—	—	—	40	—	—	260
実施例 15	—	100	—	—	—	—	—	70	—	230
実施例 16	—	—	—	100	—	75	—	—	—	325
実施例 17	—	—	50	50	—	85	—	—	—	215
比較例 1	—	—	—	—	100	80	—	—	—	220

【 0 1 4 6 】

10

20

【表 2】

	ポリマー組成 (モル%)											Mw	Tg (°C)	nD (20°C)	アッベ数	複屈折(x10 ⁻⁴)	
	ジカルボン酸成分						ジオール成分									条件A	条件B
	BNAC-E	2,3-DMN	FDP-m	MBNAC-M	DMI		BNEF	BOPPEF	BPEF	BINOL-EO	EG						
参考例 1	100	-	-	-	-	-	-	-	-	100	13000	107.5	1.6600	測定不可	測定不可	測定不可	
参考例 2	100	-	-	-	-	-	-	-	-	12500	123	1.6765	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	
実施例 1	100	-	-	-	-	-	-	-	-	35100	132.5	1.6669	19.7	0.6	2		
実施例 2	100	-	-	-	-	-	-	-	-	21600	146.8	1.6699	20.1	測定不可	測定不可	測定不可	
実施例 3	100	-	-	-	-	-	-	-	-	28300	147.2	1.6675	20.2	測定不可	測定不可	測定不可	
実施例 4	100	-	-	-	-	-	-	97	-	29500	159.9	1.6859	18.4	2	31		
実施例 5	49	-	51	-	-	-	-	90	-	36100	161.1	1.6773	19.0	1	23		
実施例 6	72	-	28	-	-	-	-	85	-	38400	156.3	1.6801	18.9	2	33		
実施例 7	47	-	53	-	-	-	-	79	-	40400	152.7	1.6737	19.1	3	22		
実施例 8	25	-	75	-	-	-	-	83	-	34000	154.9	1.6705	19.6	1	21		
実施例 9	45	-	55	-	-	-	-	68	-	58800	146.1	1.6707	19.6	3	25		
実施例 10	-	100	-	-	-	-	-	42	-	30300	144.4	1.6767	18.8	8	64		
実施例 11	-	100	-	-	-	-	-	80	-	83000	174.4	1.6883	18.5	9	74		
実施例 12	-	51	49	-	-	-	-	77	-	138200	159	1.6736	19.2	4	14		
実施例 13	-	40	60	-	-	-	-	76	-	105000	155.1	1.6704	19.1	3	15		
実施例 14	-	100	-	-	-	-	-	-	44	47900	134.8	1.6615	測定不可	0.5	3		
実施例 15	-	100	-	-	-	-	-	-	74	45800	145.2	1.6584	21.1	0.6	22		
実施例 16	-	-	-	100	-	-	-	95	-	17600	139	1.6844	19.5	測定不可	測定不可	測定不可	
実施例 17	-	-	53	47	-	-	-	97	-	28600	150.2	1.6757	19.2	2	65		
比較例 1	-	-	-	-	100	-	-	80	-	40000	162	1.6730	19.2	5	81		

表 2 から明らかなように、比較例に比べ、実施例では高い屈折率と、低い複屈折とを両立できた。特に、実施例では、耐熱性、機械的特性、成形性にも優れていた。

【産業上の利用可能性】

【0148】

本発明のポリエステル樹脂は、高屈折率、低複屈折、高透明性などの優れた光学的特性を有しており、さらに、耐熱性や機械的特性などの各種特性にも優れている。そのため、本発明のポリエステル樹脂（又はその樹脂組成物）は、光学レンズ、光学フィルム、光学シート、ピックアップレンズ、プリズム、ホログラム、液晶用フィルム、有機EL用フィルムなどに好適に利用できる。また、本発明のポリエステル樹脂（又はその樹脂組成物）は、塗料、帯電防止剤、インキ、接着剤、粘着剤、樹脂充填材、帯電トレイ、導電シート、保護膜（例えば、電子機器、液晶部材などの保護膜など）、電気・電子材料（例えば、キャリア輸送剤、発光体、有機感光体、感熱記録材料、ホログラム記録材料など）、電気・電子部品又は機器（例えば、光ディスク、インクジェットプリンタ、デジタルペーパー、有機半導体レーザ、色素増感型太陽電池、EMIシールドフィルム、フォトリソミック材料、有機EL素子、カラーフィルタなど）用樹脂、機械部品又は機器（例えば、自動車、航空・宇宙材料、センサ、摺動部材など）用の樹脂などに好適に利用できる。

10

【0149】

特に、本発明のポリエステル樹脂は、光学的特性に優れているため、光学用途の成形体（光学用成形体）を構成するのに有用である。このような前記ポリエステル樹脂で構成された光学用成形体としては、例えば、光学フィルム、光学レンズ、光学シートなどが挙げられる。

20

【0150】

光学フィルムとしては、偏光フィルム（及びそれを構成する偏光素子と偏光板保護フィルム）、位相差フィルム、配向膜（配向フィルム）、視野角拡大（補償）フィルム、拡散板（フィルム）、プリズムシート、導光板、輝度向上フィルム、近赤外吸収フィルム、反射フィルム、反射防止（AR）フィルム、反射低減（LR）フィルム、アンチグレア（AG）フィルム、透明導電（ITO）フィルム、異方導電性フィルム（ACF）、電磁波遮蔽（EMI）フィルム、電極基板用フィルム、カラーフィルタ基板用フィルム、バリアフィルム、カラーフィルタ層、ブラックマトリクス層、光学フィルム同士の接着層もしくは離型層などが挙げられる。とりわけ、本発明のフィルムは、機器のディスプレイに用いる光学フィルムとして有用である。このような本発明の光学フィルムを備えたディスプレイ用部材（又はディスプレイ）としては、具体的には、パーソナル・コンピュータのモニター、テレビジョン、携帯電話、カー・ナビゲーションシステム、タッチパネルなどFPD装置（例えば、LCD、PDPなど）などが挙げられる。

30

フロントページの続き

(72)発明者 宮内 信輔

大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内

(72)発明者 西山 侑太郎

大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内

(72)発明者 川口 絵理

大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内

(72)発明者 塚田 慎一郎

大阪市西区千代崎三丁目南2番37号 大阪ガスケミカル株式会社内

Fターム(参考) 4J029 AA03 AD01 AD07 AE04 BA03 BF20 CC05A CC07 CC09 HA01
HB03A JA091 JB131 JB171 JC583 JF321 JF361 JF541 KE02