

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7210148号
(P7210148)

(45)発行日 令和5年1月23日(2023.1.23)

(24)登録日 令和5年1月13日(2023.1.13)

(51)国際特許分類 F I
C 0 8 G 63/187(2006.01) C 0 8 G 63/187
C 0 8 G 63/197(2006.01) C 0 8 G 63/197

請求項の数 14 (全36頁)

(21)出願番号	特願2018-58709(P2018-58709)	(73)特許権者	591147694 大阪ガスケミカル株式会社 大阪府大阪市西区千代崎三丁目南2番3 7号
(22)出願日	平成30年3月26日(2018.3.26)	(74)代理人	100142594 弁理士 阪中 浩
(65)公開番号	特開2018-172659(P2018-172659 A)	(74)代理人	100090686 弁理士 鎌田 充生
(43)公開日	平成30年11月8日(2018.11.8)	(72)発明者	金田 将平 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
審査請求日	令和3年1月21日(2021.1.21)	(72)発明者	沖見 克英 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
(31)優先権主張番号	特願2017-69153(P2017-69153)	(72)発明者	渡邊 久芳
(32)優先日	平成29年3月30日(2017.3.30)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

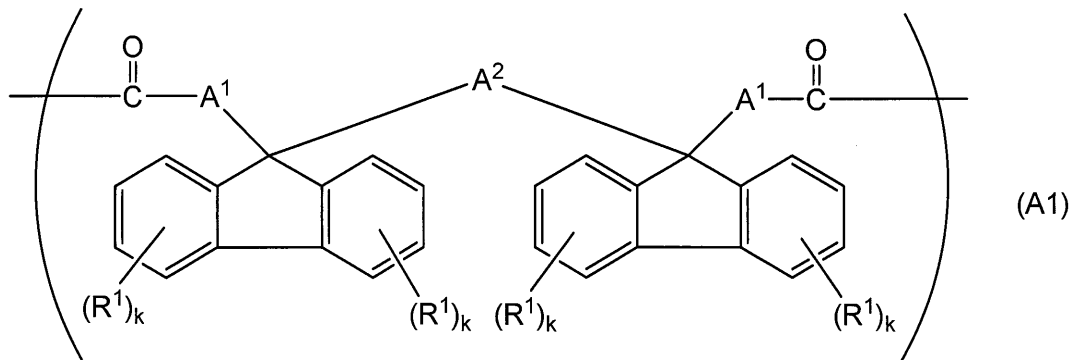
(54)【発明の名称】 フルオレン骨格を有するポリエステル樹脂及びその製造方法、並びに成形体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジカルボン酸単位(A)とジオール単位(B)とを有するポリエステル樹脂であって、ジカルボン酸単位(A)が、下記式(A1)

【化1】



10

(式中、A¹は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、A²は直接結合又は置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、R¹は同一又は異なる置換基、kは同一又は異なって0~4の整数を示す。)

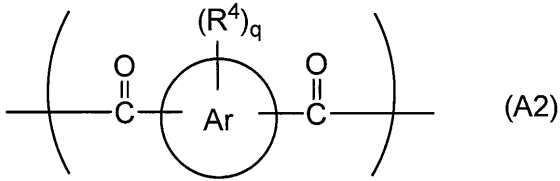
で表される第1のジカルボン酸単位(A1)と、第2のジカルボン酸単位(A2)及びノ

20

又は第3のジカルボン酸単位(A3)とを少なくとも含み、

第2のジカルボン酸単位(A2)が、下記式(A2)

【化2】



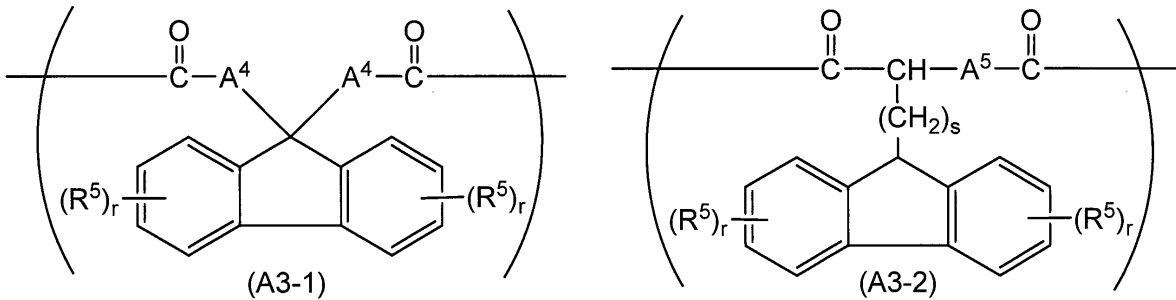
(式中、Arはアレーン環、R⁴は置換基、qは0~4の整数を示す。)

10

で表され、

第3のジカルボン酸単位(A3)が、下記式(A3-1)又は(A3-2)

【化3】



20

(式中、R⁵は同一又は異なって置換基、r及びsはそれぞれ0~4の整数、A⁴及びA⁵はそれぞれ置換基を有していてもよい2価の炭化水素基を示す。)

で表され、

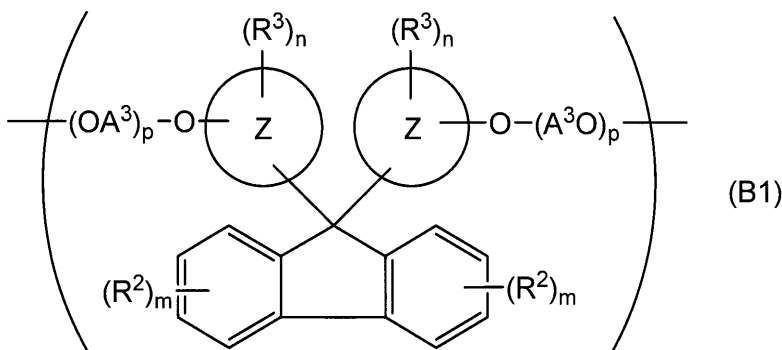
第1のジカルボン酸単位(A1)の割合が、ジカルボン酸単位(A)全体に対して、10~90モル%であり、

第1のジカルボン酸単位(A1)、第2のジカルボン酸単位(A2)及び第3のジカルボン酸単位(A3)に属さない第4のジカルボン酸単位(A4)の割合が、ジカルボン酸単位(A)全体に対して、10モル%以下であり、

30

ジオール単位(B)が、下記式(B1)

【化4】

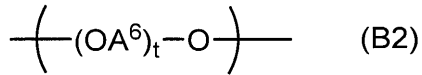


40

(式中、Zは同一又は異なってアレーン環、R²及びR³は同一又は異なって置換基、A³は同一又は異なって直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基、mは同一又は異なって0~4の整数、nは同一又は異なって0~4の整数、pは同一又は異なって0~15の整数を示す。)で表される第1のジオール単位(B1)と、下記式(B2)

50

【化5】



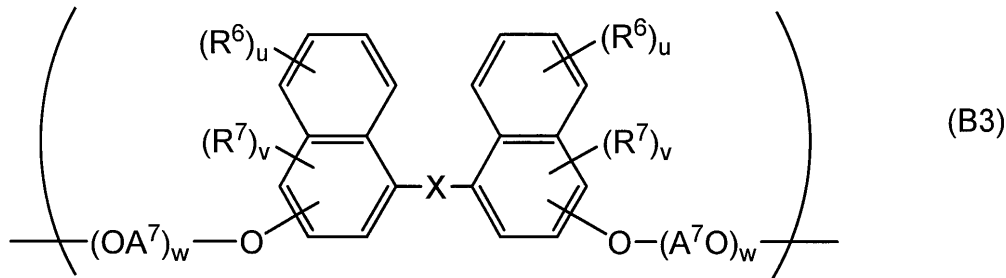
(式中、 A^6 は直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基、 t は1～10の整数を示す。)
で表される第2のジオール単位(B2)とを少なくとも含み、

第1のジオール単位(B1)及び第2のジオール単位(B2)の総量の割合が、ジオール単位(B)全体に対して、50～100モル%であり、

第1のジオール単位(B1)と第2のジオール単位(B2)との割合が、前者/後者(モル比) = 99/1～50/50であり、

第1のジオール単位(B1)、第2のジオール単位(B2)及び下記式(B3)

【化6】



(式中、 X は直接結合又はアルキレン基、 R^6 及び R^7 は同一又は異なって置換基、 A^7 は同一又は異なって直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基、 u は同一又は異なって0～4の整数、 v は同一又は異なって0～2の整数、 w は同一又は異なって0～15の整数を示す。)で表される第3のジオール単位(B3)に属さない第4のジオール単位(B4)の割合が、ジオール単位(B)全体に対して、10モル%以下であるポリエステル樹脂。

【請求項2】

式(A1)において、 A^1 が炭素数2～4の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基、 A^2 が直接結合又は炭素数1～4の直鎖状若しくは分岐鎖状アルキレン基、 k が0～2の整数であり、

式(B1)において、 Z が C_{6-10} アレーン環、 R^3 が C_{1-4} アルキル基又は C_{6-10} アリール基、 A^3 が炭素数2～4の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基、 m が0～2の整数、 n が0～2の整数、 p が1～10の整数である請求項1記載のポリエステル樹脂。

【請求項3】

第1のジカルボン酸単位(A1)の割合が、ジカルボン酸単位(A)全体に対して、20～90モル%であり、

第1のジオール単位(B1)の割合が、ジオール単位(B)全体に対して、50～99モル%であり、

第1のジオール単位(B1)の割合が、第1のジカルボン酸単位(A1)1モルに対して、0.7～4モルである請求項1又は2記載のポリエステル樹脂。

【請求項4】

ジカルボン酸単位(A)が、第2のジカルボン酸単位(A2)を、第1のジカルボン酸単位(A1)/第2のジカルボン酸単位(A2)(モル比) = 99/1～10/90の割合で含む請求項1又は2記載のポリエステル樹脂。

【請求項5】

式(A2)において、 A^r が C_{6-10} アレーン環、 R^4 が C_{1-4} アルキル基又は C_{6-10} アリール基、 q が0～4の整数である請求項1～4のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

【請求項6】

10

20

30

40

50

ジカルボン酸単位 (A) が、第 3 のジカルボン酸単位 (A3) を、第 1 のジカルボン酸単位 (A1) / 第 3 のジカルボン酸単位 (A3) (モル比) = 90 / 10 ~ 20 / 80 の割合で含む請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

【請求項 7】

式(A3-1)で表される第 3 のジカルボン酸単位 (A3) を少なくとも含み、式 (A3-1) において、r が 0 ~ 2 の整数、A⁴ が炭素数 2 ~ 4 の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

【請求項 8】

式 (B2) において、A⁶ が炭素数 2 ~ 4 の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基、t が 1 ~ 3 の整数である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

10

【請求項 9】

ジオール単位 (B) が、第 3 のジオール単位 (B3) を、第 1 のジオール単位 (B1) / 第 3 のジオール単位 (B3) (モル比) = 90 / 10 ~ 40 / 60 の割合で含む請求項 1 又は 2 記載のポリエステル樹脂。

【請求項 10】

式 (B3) において、X が直接結合、R⁶ 及び R⁷ がそれぞれ C₁₋₆ アルキル基又は C₆₋₁₂ アリール基、A⁷ が炭素数 2 ~ 6 の直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基、u が 0 ~ 2 の整数、v が 0 又は 1、w が 0 ~ 10 の整数である請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

【請求項 11】

20

ガラス転移温度 T_g が 120 ~ 250 であり、温度 20、波長 589 nm での屈折率が 1.62 ~ 1.7 であり、ガラス転移温度よりも 10 高い温度で 3 倍に延伸したフィルム of 複屈折の絶対値が、温度 20、波長 600 nm において 0.001 × 10⁻⁴ ~ 50 × 10⁻⁴ である請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

【請求項 12】

式 (A1) で表される第 1 のジカルボン酸単位 (A1) を形成するための第 1 のジカルボン酸成分 (A1) と、式 (A2) で表される第 2 のジカルボン酸単位 (A2) を形成するための第 2 のジカルボン酸成分 (A2) 及び / 又は式 (A3-1) 若しくは (A3-2) で表される第 3 のジカルボン酸単位 (A3) を形成するための第 3 のジカルボン酸成分 (A3) とを少なくとも含むジカルボン酸成分 (A) と;

30

式 (B1) で表される第 1 のジオール単位 (B1) を形成するための第 1 のジオール成分 (B1) と、式 (B2) で表される第 2 のジオール単位 (B2) を形成するための第 2 のジオール成分 (B2) とを少なくとも含むジオール成分 (B) とを反応させて、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のポリエステル樹脂を製造する方法。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 11 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 14】

光学フィルム、光学シート又は光学レンズである請求項 13 記載の成形体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、ビス(フルオレン-9-イル)骨格を有するジカルボン酸単位と、9,9-ビスアリールフルオレン骨格を有するジオール単位とを含む新規なポリエステル樹脂及びその製造方法、並びに前記ポリエステル樹脂を含む成形体に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエステル樹脂(熱可塑性ポリエステル樹脂又は飽和ポリエステル樹脂)は、重合成分であるジカルボン酸成分及びジオール成分を用途に応じて適切に組み合わせることで、種々の特性を有する樹脂を形成できる。そのため、ポリエステル樹脂は、電気・電子部品、自動車部品などの工業製品から、衣類、食品容器などの日用品に至るまで様々な製品と

50

して利用されている。

【0003】

このようなポリエステル樹脂は、ガラスなどの無機材料に比べて、軽量で柔軟性にも優れるため、例えば、光学レンズなどの光学部材などへの用途展開も検討されている。代表的には、高屈折率などの光学的特性に優れたポリエステル樹脂として、フルオレン骨格を有する重合成分で形成されたポリエステル樹脂などが知られている。

【0004】

例えば、特開2016-069643号公報(特許文献1)には、9,9-ビス(ヒドロキシ(ポリ)アルコキシ縮合多環式アリール)フルオレン骨格を有するジオール成分と、フルオレン骨格を有するジカルボン酸成分とを重合成分とするポリエステル樹脂が、互いに相反する特性である高い屈折率と低い複屈折とを両立できることが開示されている。この文献の実施例では、9,9-ビス(6-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-ナフチル)フルオレンを含むジオール成分と、9,9-ビス(2-メトキシカルボニルエチル)フルオレンを含むジカルボン酸成分とを重縮合することにより、種々のポリエステル樹脂を調製している。

10

【0005】

この文献のポリエステル樹脂は、高い屈折率と低い複屈折とを比較的バランスよく実現している。しかし、近年、光学機器の著しい性能向上に伴って、搭載される光学部材においてもより高度な光学的特性が要求されており、未だ十分な性能は得られていない。また、この文献のポリエステル樹脂では、成形性に優れているものの、耐熱性が十分でないため、高温環境下での使用が想定される用途などには利用できない場合もある。

20

【0006】

一方、米国特許出願公開第2012/0170118号明細書(特許文献2)には、負の複屈折のポリエステル樹脂を含む積層光学フィルムが開示されている。この文献の実施例6~18では、負の複屈折を有するポリエステル樹脂として、例えば、9,9-ビス(フルオレン-9-イル)アルカン骨格などのフルオレン骨格を有する重合成分で形成された種々のポリエステル樹脂が調製されている。

【0007】

また、特開2015-25111号公報(特許文献3)には、2価のオリゴフルオレンを繰り返し単位として有する重合体を含む樹脂組成物が開示されている。この文献の実験例12、13及び17では、オリゴフルオレン骨格として、9,9-ビス(フルオレン-9-イル)メタン骨格などを有する重合成分で形成されたポリエステル樹脂が調製されている。

30

【0008】

これらの特許文献2及び3に記載のポリエステル樹脂は、反射鏡や偏光子などの反射フィルム、位相差フィルムなどの複屈折を必須とする光学部材が想定されているためか、高い屈折率と低い複屈折とを高度に両立できない。また、いずれの文献のポリエステル樹脂も耐熱性が低く、高温環境下における使用には耐えられない。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0009】

【文献】特開2016-069643号公報

米国特許出願公開第2012/0170118号明細書

特開2015-25111号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

従って、本発明の目的は、高い屈折率及び低い複屈折を両立できる新規なポリエステル樹脂及びその製造方法並びに前記ポリエステル樹脂を含む成形体を提供することにある。

【0011】

50

本発明の他の目的は、高い耐熱性と高い成形性を両立できる新規なポリエステル樹脂及びその製造方法並びに前記ポリエステル樹脂を含む成形体を提供することにある。

【0012】

本発明のさらに他の目的は、低いアッペ数を有する新規なポリエステル樹脂及びその製造方法並びに前記ポリエステル樹脂を含む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】

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、ビス(フルオレン-9-イル)骨格を有するジカルボン酸単位と、9,9-ビスアリールフルオレン骨格を有するジオール単位とを組み合わせることで形成したポリエステル樹脂は、高い屈折率、低い複屈折をより一層バランスよく充足できることを見だし、本発明を完成した。

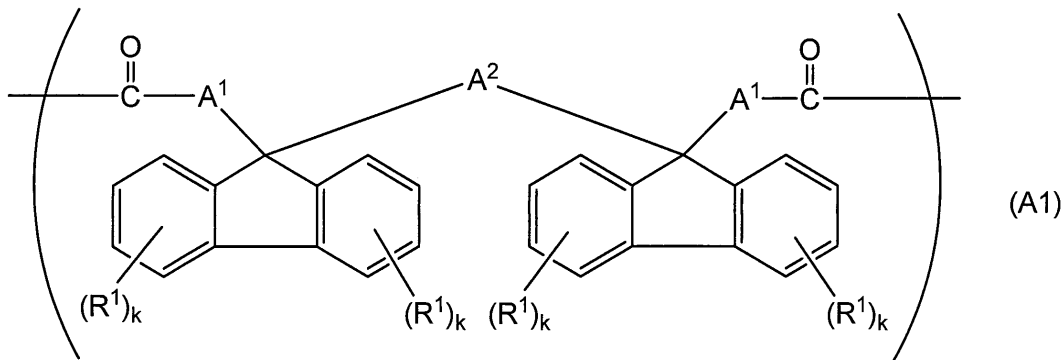
10

【0014】

すなわち、本発明のポリエステル樹脂は、ジカルボン酸単位(A)とジオール単位(B)とを有するポリエステル樹脂であって、ジカルボン酸単位(A)が、下記式(A1)で表される第1のジカルボン酸単位(A1)を少なくとも含み、ジオール単位(B)が、下記式(B1)で表される第1のジオール単位(B1)を少なくとも含んでいる。

【0015】

【化1】



20

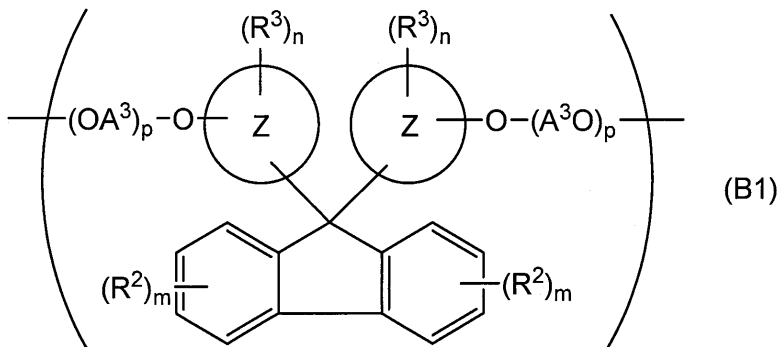
【0016】

(式中、A¹は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、A²は直接結合又は置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、R¹は同一又は異なる置換基、kは同一又は異なって0~4の整数を示す)。

30

【0017】

【化2】



40

【0018】

(式中、Zは同一又は異なってアレーン環、R²及びR³は同一又は異なって置換基、A³は同一又は異なって直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基、mは同一又は異なって0~4の整数、nは同一又は異なって0以上の整数、pは同一又は異なって0以上の整数を示す)。

50

【0019】

前記式(A1)において、 A^1 は直鎖状又は分岐鎖状 C_{2-4} アルキレン基、 A^2 は直接結合又は直鎖状若しくは分岐鎖状 C_{1-4} アルキレン基、 k は0~2程度の整数であつてもよい。また、前記式(B1)において、 Z は C_{6-10} アレン環、 R^3 は C_{1-4} アルキル基又は C_{6-10} アリール基、 A^3 は直鎖状又は分岐鎖状 C_{2-4} アルキレン基、 m は0~2程度の整数、 n は0~2程度の整数、 p は1~10程度の整数であつてもよい。

【0020】

前記第1のジカルボン酸単位(A1)の割合は、ジカルボン酸単位(A)全体に対して、10~100モル%程度であつてもよく、前記第1のジオール単位(B1)の割合は、ジオール単位(B)全体に対して、50~100モル%程度であつてもよい。また、第1のジオール単位(B1)の割合は、第1のジカルボン酸単位(A1)1モルに対して、0.5~4モル程度であつてもよい。

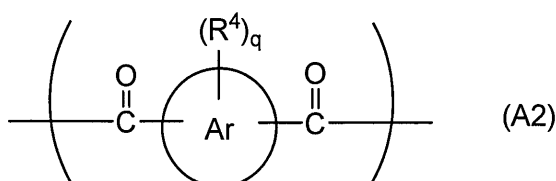
10

【0021】

前記ジカルボン酸単位(A)は、さらに、下記式(A2)で表される第2のジカルボン酸単位(A2)を含んでいてもよい。

【0022】

【化3】



20

【0023】

(式中、 Ar はアレン環、 R^4 は置換基、 q は0以上の整数を示す)。

【0024】

前記第1のジカルボン酸単位(A1)及び第2のジカルボン酸単位(A2)との割合は、前者/後者(モル比)=99/1~10/90程度であつてもよい。前記式(A2)において、 Ar は C_{6-10} アレン環、 R^4 は C_{1-4} アルキル基又は C_{6-10} アリール基、 q は0~4程度の整数であつてもよい。

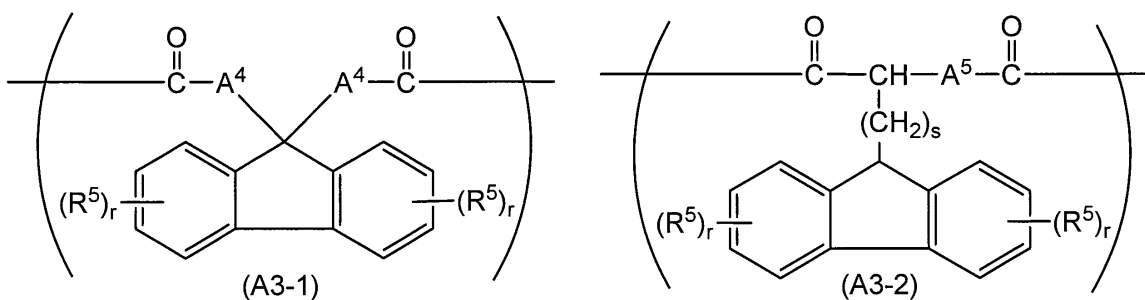
30

【0025】

前記ジカルボン酸単位(A)は、さらに、下記式(A3-1)又は(A3-2)で表される第3のジカルボン酸単位(A3)を含んでいてもよい。

【0026】

【化4】



40

【0027】

(式中、 R^5 は同一又は異なって置換基、 r 及び s はそれぞれ0~4の整数、 A^4 及び A^5 はそれぞれ置換基を有していてもよい2価の炭化水素基を示す)。

【0028】

前記第1のジカルボン酸単位(A1)及び第3のジカルボン酸単位(A3)の割合は、前者/後者(モル比)=90/10~20/80程度であつてもよい。前記ジカルボン酸

50

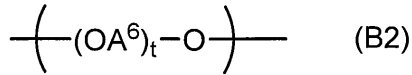
単位 (A) は、式 (A3-1) で表される第 3 のジカルボン酸単位 (A3) を少なくとも含んでいてもよい。前記式 (A3-1) において、r は 0 ~ 2 程度の整数、A⁴ は直鎖状又は分岐鎖状 C₂ - 4 アルキレン基であってもよい。

【0029】

前記ジオール単位 (B) は、さらに、下記式 (B2) で表される第 2 のジオール単位 (B2) を含んでいてもよい。

【0030】

【化5】



10

【0031】

(式中、A⁶ は直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基、t は 1 以上の整数を示す)。

【0032】

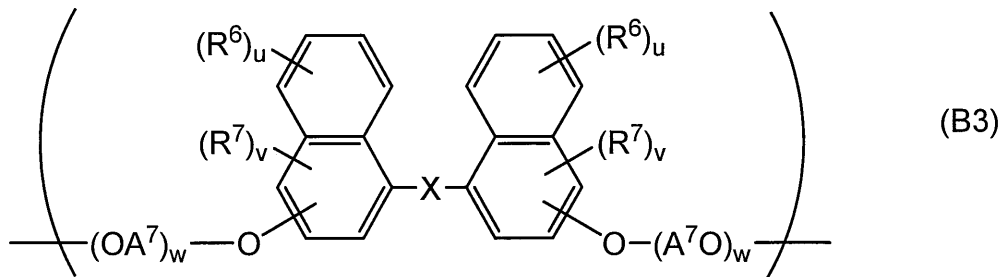
前記第 1 のジオール単位 (B1) 及び第 2 のジオール単位 (B2) の割合は、前者 / 後者 (モル比) = 99 / 1 ~ 50 / 50 程度であってもよい。前記式 (B2) において、A⁶ は直鎖状又は分岐鎖状 C₂ - 4 アルキレン基、t は 1 ~ 3 程度の整数であってもよい。

【0033】

ジオール単位 (B) は、さらに、下記式 (B3) で表される第 3 のジオール単位 (B3) を含んでいてもよい。

20

【化6】



30

【0034】

(式中、X は直接結合又はアルキレン基、R⁶ 及び R⁷ は同一又は異なって置換基、A⁷ は同一又は異なって直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基、u は同一又は異なって 0 ~ 4 の整数、v は同一又は異なって 0 ~ 2 の整数、w は同一又は異なって 0 以上の整数を示す)。

【0035】

前記第 1 のジオール単位 (B1) 及び第 3 のジオール単位 (B3) の割合は、前者 / 後者 (モル比) = 90 / 10 ~ 10 / 90 程度であってもよい。前記式 (B3) において、X は直接結合、R⁶ 及び R⁷ はそれぞれ C₁ - 6 アルキル基又は C₆ - 12 アリール基、A⁷ は直鎖状又は分岐鎖状 C₂ - 6 アルキレン基、u は 0 ~ 2 程度の整数、v は 0 又は 1、w は 0 ~ 10 程度の整数であってもよい。

40

【0036】

前記ポリエステル樹脂のガラス転移温度 T_g は 120 ~ 250 程度であってもよく；温度 20、波長 589 nm での屈折率は 1.62 ~ 1.7 程度であってもよく；ガラス転移温度よりも 10 高い温度で 3 倍に延伸したフィルムの複屈折の絶対値は、温度 20、波長 600 nm において、0.001 × 10⁻⁴ ~ 50 × 10⁻⁴ 程度であってもよい。

【0037】

本発明は、前記式 (A1) で表される第 1 のジカルボン酸単位 (A1) を形成するための第 1 のジカルボン酸成分 (A1) を少なくとも含むジカルボン酸成分 (A) と、前記式

50

(B 1) で表される第 1 のジオール単位 (B 1) を形成するための第 1 のジオール成分 (B 1) を少なくとも含むジオール成分 (B) とを反応させて、前記ポリエステル樹脂を製造する方法も包含する。

【 0 0 3 8 】

また、本発明は、前記ポリエステル樹脂を含む成形体、例えば、光学フィルム、光学シート又は光学レンズなども包含する。

【 0 0 3 9 】

なお、本明細書及び特許請求の範囲において、「ジカルボン酸単位」又は「ジカルボン酸成分由来の構成単位」は、対応するジカルボン酸の 2 つのカルボキシル基から、OH (ヒドロキシル基) を除いた単位 (又は 2 価の基) を意味し、「ジカルボン酸成分」(ジカルボン酸成分として例示される化合物を含む)は、対応する「ジカルボン酸単位」と同義に用いる場合がある。また、同様に、「ジオール単位」又は「ジオール成分由来の構成単位」は、対応するジオール成分の 2 つのヒドロキシル基から、水素原子を除いた単位 (又は 2 価の基) を意味し、「ジオール成分」(ジオール成分として例示される化合物を含む)は、対応する「ジオール単位」と同義に用いる場合がある。

10

【 0 0 4 0 】

また、本明細書及び特許請求の範囲において、「ジカルボン酸成分」とは、ジカルボン酸に加えて、そのエステル形成性誘導体、例えば、ジカルボン酸低級アルキルエステル、ジカルボン酸ハライド、ジカルボン酸無水物などを含む意味に用いる。ジカルボン酸低級アルキルエステルとしては、例えば、メチルエステル、エチルエステル、*t*-ブチルエステルなどの C₁-4 アルキルエステルなどが挙げられる。なお、「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。

20

【 0 0 4 1 】

なお、本明細書及び特許請求の範囲において、置換基の炭素原子の数を C₁、C₆、C₁₀ などで示すことがある。例えば、炭素数が 1 のアルキル基は「C₁アルキル」で示し、炭素数が 6 ~ 10 のアリアル基は「C₆₋₁₀アリアル」で示す。

【 発明の効果 】

【 0 0 4 2 】

本発明では、ビス(フルオレン-9-イル)骨格を有するジカルボン酸単位と、9,9-ビスアリアルフルオレン骨格を有するジオール単位とを組み合わせるため、得られる新規なポリエステル樹脂は、高い屈折率及び低い複屈折を両立できる。また、高い耐熱性と高い成形性をも両立できる。さらに、前記ポリエステル樹脂は、低いアッペ数を有しており、これらの特性をより一層高いレベルでバランスよく充足している。

30

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 4 3 】

本発明のポリエステル樹脂は、第 1 のジカルボン酸単位 (A 1) を少なくとも含むジカルボン酸単位 (A) と、第 1 のジオール単位 (B 1) を少なくとも含むジオール単位 (B) とを有している。

【 0 0 4 4 】

[第 1 のジカルボン酸単位 (A 1)]

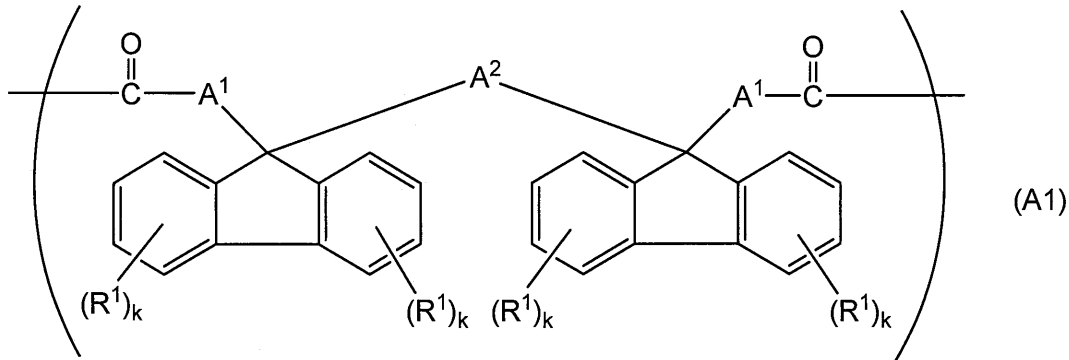
40

ジカルボン酸単位 (A) は、少なくとも下記式 (A 1) で表される第 1 のジカルボン酸単位 (A 1) を少なくとも含んでいる。

【 0 0 4 5 】

50

【化7】



10

【0046】

(式中、 A^1 は同一又は異なって置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、 A^2 は直接結合又は置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、 R^1 は同一又は異なって置換基、 k は同一又は異なって0～4の整数を示す)。

【0047】

前記式(A1)において、 R^1 で表される置換基としては、炭化水素基、シアノ基、ハロゲン原子などが挙げられる。

【0048】

炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アリール基などが挙げられる。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、 n -ブチル基、 t -ブチル基などの直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-6} アルキル基などが挙げられる。アリール基としては、例えば、フェニル基などの C_{6-10} アリール基などが挙げられる。

20

【0049】

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などが挙げられる。

【0050】

これらの基 R^1 のうち、アルキル基、シアノ基、ハロゲン原子が好ましく、なかでもアルキル基、特に、メチル基などの直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-4} アルキル基が好ましい。

【0051】

基 R^1 の置換数 k は、例えば、0～3程度の整数、好ましくは0～2の整数、さらに好ましくは0又は1、特に0である。なお、2つのフルオレン環を構成する4つの異なるベンゼン環において、それぞれの置換数 k は、互いに同一又は異なっていてもよい。また、前記異なるベンゼン環に置換する基 R^1 の種類は、互いに異なっていてもよく、通常、同一である場合が多い。 k が2以上である場合、同一のベンゼン環に置換する2以上の基 R^1 の種類は、互いに同一又は異なっていてもよい。また、基 R^1 の置換位置は、特に制限されず、例えば、フルオレン環の2位乃至7位、例えば、2位、3位、7位などであってもよい。

30

【0052】

A^1 で表される2価の炭化水素基としては、例えば、直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基、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、テトラメチレン基、1,2-ブタンジイル基、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} アルキレン基が挙げられる。好ましい炭化水素基は、直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-6} アルキレン基、さらに好ましくはメチレン基、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、特に、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。

40

【0053】

基 A^1 における炭化水素基の置換基としては、例えば、フェニル基などのアリール基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基などが挙げられる。置換基を有する炭化水素基 A^1 としては、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

50

ル基などが挙げられる。

【0054】

基A¹は、通常、直鎖状又は分岐鎖状C₂-₄アルキレン基、例えば、エチレン基、プロピレン基などの直鎖状又は分岐鎖状C₂-₃アルキレン基、特にエチレン基などである場合が多い。なお、2つの基A¹の種類は、互いに異なっていてもよく、通常、同一である。

【0055】

A²で表される2価の炭化水素基としては、例えば、メチレン基などの前記基A¹で表される2価の炭化水素基として例示した直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基、アルキリデン基などが挙げられる。アルキリデン基としては、例えば、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基(2,2-プロパンジイル基)などのC₂-₆アルキリデン基が挙げられる。好ましいアルキリデン基としてはエチリデン基などのC₂-₄アルキリデン基が挙げられる。

10

【0056】

基A²における炭化水素基の置換基としては、例えば、フェニル基などのアリアル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基などが挙げられる。置換基を有する炭化水素基A²としては、例えば、フェニルメチレン基などが挙げられる。

【0057】

基A²は、通常、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基であることが多く、なかでも、直鎖状又は分岐鎖状C₁-₆アルキレン基、より好ましくは直鎖状又は分岐鎖状C₁-₄アルキレン基、さらに好ましくはメチレン基などの直鎖状又は分岐鎖状C₁-₃アルキレン基、特にメチレン基である場合が多い。

20

【0058】

前記式(A1)で表されるジカルボン酸単位(A1)として、代表的には、A¹が直鎖状又は分岐鎖状C₂-₆アルキレン基、A²が直鎖状又は分岐鎖状C₁-₄アルキレン基である単位、具体的には、ビス[9-(2-カルボキシエチル)-フルオレン-9-イル]メタン、ビス[9-(2-カルボキシプロピル)-フルオレン-9-イル]メタン、1,2-ビス[9-(2-カルボキシエチル)-フルオレン-9-イル]エタンなどのビス[9-(カルボキシC₂-₆アルキル)-フルオレン-9-イル]C₁-₄アルカン；及びこれらのエステル形成性誘導体などの第1のジカルボン酸成分(A1)に由来する構成単位などが挙げられる。なかでも、ビス[9-(カルボキシC₂-₄アルキル)-フルオレン-9-イル]C₁-₃アルカン、及びこれらのエステル形成性誘導体などの第1のジカルボン酸成分(A1)に由来する構成単位が好ましい。

30

【0059】

これらの第1のジカルボン酸単位(A1)は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することもできる。これらの第1のジカルボン酸単位(A1)のうち、ビス[9-(2-カルボキシエチル)-フルオレン-9-イル]メタンなどのビス[9-(カルボキシC₂-₃アルキル)-フルオレン-9-イル]C₁-₂アルカン、及びこれらのエステル形成性誘導体などが特に好ましい。

【0060】

なお、これらの第1のジカルボン酸成分(A1)は、特許文献3などに記載の慣用の方法、例えば、フルオレン及び金属アルコキシド(ナトリウムエトキシドなど)の混合物と、アルデヒド類(例えば、ホルムアルデヒド；パラホルムアルデヒドなどのホルムアルデヒド多量体；ホルマリンなど)とを反応させてビス(フルオレン-9-イル)メタンを調製する工程と；得られたビス(フルオレン-9-イル)メタンと、アクリル酸エステル(アクリル酸メチルなど)とを相間移動触媒(ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシドなど)の存在下で反応させる工程とを含む方法などにより調製してもよい。

40

【0061】

このような第1のジカルボン酸単位(A1)を含むことにより、高い屈折率及び耐熱性を低下することなく、複屈折を有効に低減できる。第1のジカルボン酸単位(A1)の割合は、ジカルボン酸単位(A)全体に対して、例えば、1~100モル%程度の範囲から

50

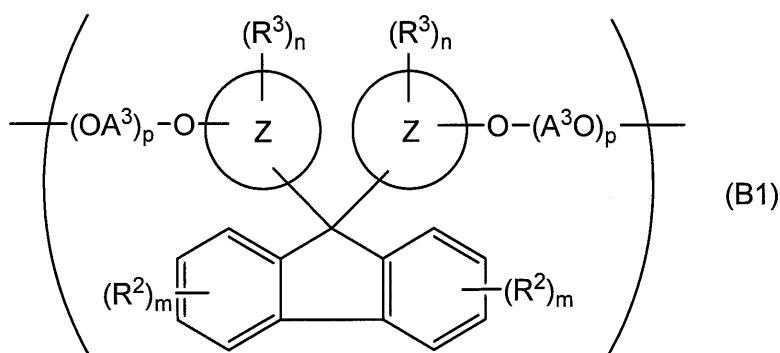
選択でき、好ましくは以下段階的に、10～100モル%、20～99モル%、30～97モル%、40～95モル%、50～93モル%であり、さらに好ましくは60～90モル%、なかでも、70～85モル%、特に75～85モル%である。第1のジカルボン単位(A1)の割合が少なすぎると、耐熱性や屈折率が低下したり、複屈折やアッペ数を低減できないおそれがある。

【0062】

[第1のジオール単位(B1)]

【0063】

【化8】



10

【0064】

(式中、Zは同一又は異なってアレーン環、R²及びR³は同一又は異なって置換基、A³は同一又は異なって直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基、mは同一又は異なって0～4の整数、nは同一又は異なって0以上の整数、pは同一又は異なって1以上の整数を示す)。

【0065】

前記式(B1)において、環Zで表されるアレーン環(芳香族炭化水素環)としては、例えば、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(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。

20

【0066】

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、縮合三環式アレーン環などの縮合二乃至四環式アレーン環などが挙げられる。

30

【0067】

縮合二環式アレーン環としては、例えば、ナフタレン環、インデン環などの縮合二環式C₁₀₋₁₆アレーン環などが挙げられる。縮合三環式アレーン環としては、例えば、アントラセン環、フェナントレン環などが挙げられる。

【0068】

好ましい環縮合多環式アレーン環としては、ナフタレン環、アントラセン環などの縮合多環式C₁₀₋₁₆アレーン環、さらに好ましくは縮合多環式C₁₀₋₁₄アレーン環が挙げられ、特に、ナフタレン環が好ましい。

40

【0069】

環集合アレーン環としては、ビアレーン環、テルアレーン環などが例示できる。

【0070】

ビアレーン環としては、例えば、ビフェニル環、ビナフチル環、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)などのピC₆₋₁₂アレーン環などが挙げられる。テルアレーン環としては、例えば、テルフェニレン環などのテルC₆₋₁₂アレーン環などが挙げられる。好ましい環集合アレーン環は、ピC₆₋₁₀アレーン環などが挙げられ、特にビフェニル環が好ましい。

【0071】

2つの環Zの種類は、互いに同一又は異なってもよく、通常、同一であることが多

50

い。環 Z のうち、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環などの C_{6-12} アレーン環などが好ましく、なかでも、ベンゼン環、ナフタレン環などの C_{6-10} アレーン環が好ましく、特に、成形性が高く、複屈折をより低減し易い点からはベンゼン環が好ましく、屈折率及びガラス転移温度をより向上できる点からはナフタレン環が好ましい。特に、高い屈折率、低い複屈折、高い耐熱性、高い成形性及び低いアッペ数などのバランスに優れる点からナフタレン環が最も好ましい。

【0072】

なお、フルオレン環の 9 位に結合する環 Z の置換位置は、特に限定されない。例えば、環 Z がベンゼン環の場合、1～6 位のいずれかの位置であってもよく、環 Z がナフタレン環の場合、1 位又は 2 位のいずれかの位置であってもよく、環 Z がビフェニル環の場合、2 位、3 位、4 位のいずれかの位置であってもよい。

10

【0073】

基 R^2 で表される置換基は、前記第 1 のジカルボン酸単位 (A1) の項に例示した基 R^1 と、基 R^2 で表される置換基の置換数 m は、前記第 1 のジカルボン酸単位 (A1) の項に例示した基 R^1 で表される置換基の置換数 k と、それぞれ好ましい態様を含めて同様であってもよい。なお、フルオレン環を形成する 2 つのベンゼン環において、基 R^2 の種類及び置換数 m は、それぞれ互いに同一又は異なってもよい。また、 m が 2 以上である場合、同一のベンゼン環に置換する基 R^2 の種類は、互いに同一又は異なってもよい。

【0074】

基 R^3 で表される置換基としては、例えば、ハロゲン原子、炭化水素基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、置換アミノ基などが挙げられる。

20

【0075】

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

【0076】

炭化水素基としては、例えば、アルキル基；シクロアルキル基；アリール基；アラルキル基などが挙げられる。

【0077】

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、 n -ブチル基、イソブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基などの直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-10} アルキル基などが挙げられる。好ましいアルキル基としては、直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-6} アルキル基であり、さらに好ましくは直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-4} アルキル基である。

30

【0078】

シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの C_{5-10} シクロアルキル基などが挙げられる。

【0079】

アリール基としては、例えば、フェニル基、アルキルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基などの C_{6-12} アリール基などが挙げられる。アルキルフェニル基としては、例えば、メチルフェニル基 (トリル基)、ジメチルフェニル基 (キシリル基) などが挙げられる。

40

【0080】

アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基などの C_{6-10} アリール- C_{1-4} アルキル基などが挙げられる。

【0081】

アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基、 s -ブトキシ基、 t -ブトキシ基などの直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-10} アルコキシ基などが挙げられる。

50

【0082】

シクロアルキルオキシ基としては、例えば、シクロヘキシルオキシ基などのC₅₋₁₀シクロアルキルオキシ基などが挙げられる。

【0083】

アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基などのC₆₋₁₀アリールオキシ基などが挙げられる。

【0084】

アラルキルオキシ基としては、例えば、ベンジルオキシ基などのC₆₋₁₀アリール-C₁₋₄アルキルオキシ基などが挙げられる。

【0085】

アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、n-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基などのC₁₋₁₀アルキルチオ基などが挙げられる。

【0086】

シクロアルキルチオ基としては、例えば、シクロヘキシルチオ基などのC₅₋₁₀シクロアルキルチオ基などが挙げられる。

【0087】

アリールチオ基としては、例えば、チオフェノキシ基などのC₆₋₁₀アリールチオ基などが挙げられる。

【0088】

アラルキルチオ基としては、例えば、ベンジルチオ基などのC₆₋₁₀アリール-C₁₋₄アルキルチオ基などが挙げられる。

【0089】

アシル基としては、例えば、アセチル基などのC₁₋₆アシル基などが挙げられる。

【0090】

置換アミノ基としては、例えば、ジアルキルアミノ基；ビス(アルキルカルボニル)アミノ基などが挙げられる。ジアルキルアミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基などのジC₁₋₄アルキルアミノ基などが挙げられる。ビス(アルキルカルボニル)アミノ基としては、例えば、ジアセチルアミノ基などのビス(C₁₋₄アルキル-カルボニル)アミノ基などが挙げられる。

【0091】

これらの基R³のうち、代表的には、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などの炭化水素基、アルコキシ基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、置換アミノ基などが挙げられる。置換数nが1以上である場合、好ましい基R³としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基が挙げられる。アルキル基としては、メチル基などの直鎖状又は分岐鎖状C₁₋₆アルキル基が好ましく、アリール基としては、フェニル基などのC₆₋₁₂アリール基が好ましく、アルコキシ基としては、メトキシ基などの直鎖状又は分岐鎖状C₁₋₄アルコキシ基が好ましい。なかでも、アルキル基、アリール基が好ましく、より好ましくはメチル基などの直鎖状又は分岐鎖状C₁₋₄アルキル基、フェニル基などのC₆₋₁₀アリール基であり、さらに好ましくはメチル基、フェニル基であり、特にフェニル基が好ましい。

【0092】

基R³の置換数nは、環Zの種類に応じて適宜選択でき、例えば、0~8程度の整数であってもよく、好ましくは以下段階的に、0~4の整数、0~3の整数、0~2の整数であり、なかでも、0又は1、特に0である。なお、2つの異なる環Zにおいて、基R³の種類及び置換数nは、それぞれ互いに同一又は異なってもよい。また、置換数nが2以上である場合、同一の環Zに置換する2以上の基R³の種類は、互いに同一又は異なってもよい。基R³の置換位置は、特に制限されず、環Zと、基[-O-(A³O)_p-]及びフルオレン環の9位との結合位置以外の位置に置換してよい。

【0093】

A³で表される直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロ

10

20

30

40

50

ピレン基(1,2-プロパンジイル基)、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直鎖状又は分岐鎖状 C_{2-6} アルキレン基などが挙げられる。好ましいアルキレン基 A^3 としては、直鎖状又は分岐鎖状 C_{2-4} アルキレン基、さらに好ましくはエチレン基、プロピレン基などの直鎖状又は分岐鎖状 C_{2-3} アルキレン基、特に、エチレン基である。

【0094】

オキシアルキレン基(OA^3)の繰り返し数(付加モル数) p は、0以上の整数であればよく、例えば、0~15程度の整数から選択でき、好ましくは以下段階的に、0~10の整数、0~8の整数、0~6の整数であり、さらに好ましくは0~4の整数、なかでも0~2の整数、特に0又は1である。繰り返し数 p が1以上である場合、 p は、例えば、1~10程度の整数から選択してもよく、好ましくは1~6の整数、さらに好ましくは1~2の整数である。なかでも、重合反応性の観点から、 p が1であるのが好ましい。なお、本明細書及び特許請求の範囲において、「繰り返し数(付加モル数) p 」は、平均値(算術平均値、相加平均値)又は平均付加モル数であってもよく、好ましい態様は、好ましい整数の範囲と同様であってもよい。繰り返し数 p が大きすぎると、屈折率が低下するおそれがある。また、2つの繰り返し数 p は、それぞれ同一又は異なってもよく、 p が2以上の場合、2以上のオキシアルキレン基(OA^3)の種類は、互いに異なってもよく、通常、同一である場合が多い。また、異なる環 Z にエーテル結合($-O-$)を介して結合するオキシアルキレン基(OA^3)の種類は、互いに同一又は異なってもよい。

【0095】

基 $[-O-(A^3O)_p-]$ の置換位置は、環 Z とフルオレン環との結合位置以外の位置であれば、特に限定されず、例えば、環 Z がベンゼン環である場合、フルオレン環の9位に結合したフェニル基の2~6位のいずれかの位置であればよい。環 Z がナフタレン環である場合、通常、フルオレン環の9位に対して、1位又は2位で結合するナフチル基の5~8位のいずれかの位置に置換している場合が多く、フルオレン環の9位に対して、ナフタレン環の1位又は2位が置換し(1-ナフチル又は2-ナフチルの関係で置換し)、この置換位置に対して、1,5位、2,6位、特に、2,6位などの関係で置換しているのが好ましい。環 Z がビフェニル環である場合、ビフェニル環の2~6位及び2'~6'位のいずれかの位置に置換していればよいが、例えば、ビフェニル環の3位又は4位がフルオレン環の9位に結合していてもよく、ビフェニル環の3位がフルオレンの9位に結合する場合、基 $[-O-(A^3O)_p-]$ の置換位置は、例えば、ビフェニル環の2位、4位、5位、6位、2'位、3'位、4'位のいずれかの位置であってもよく、好ましくは6位、4'位のいずれかの位置、特に、6位などに置換していてもよい。ビフェニル環の4位がフルオレン環の9位に結合している場合、基 $[-O-(A^3O)_p-]$ の置換位置は、ビフェニル環の2位、3位、2'位、3'位、4'位のいずれかの位置であってもよく、好ましくは2位、4'位のいずれかの位置、特に、2位などに置換していてもよい。

【0096】

第1のジオール単位($B1$)は、第1のジオール成分($B1$)に由来(又は対応)する構成単位であり、代表的な第1のジオール成分($B1$)としては、例えば、前記式($B1$)において、 p が1以上、具体的には、1~10程度、好ましくは1~6、さらに好ましくは1~3である単位に対応する9,9-ビス[ヒドロキシ(ポリ)アルコキシアール]フルオレン類などが挙げられる。なお、本明細書及び特許請求の範囲において、特に断りのない限り、「(ポリ)アルコキシ」とは、アルコキシ基及びポリアルコキシ基の双方を含む意味に用いる。

【0097】

9,9-ビス[ヒドロキシ(ポリ)アルコキシアール]フルオレン類としては、例えば、(B1-1)9,9-ビス[ヒドロキシ(ポリ)アルコキシフェニル]フルオレン；(B1-2)9,9-ビス[ヒドロキシ(ポリ)アルコキシ-アルキルフェニル]フルオレン；(B1-3)9,9-ビス[ヒドロキシ(ポリ)アルコキシ-アールフェニル]フルオレン；(B1-4)9,9-ビス[ヒドロキシ(ポリ)アルコキシナフチル]フルオレンなどが挙

げられる。

【0098】

(B1-1) 9, 9 - ビス [ヒドロキシ (ポリ) アルコキシフェニル] フルオレンとしては、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、9, 9 - ビス [4 - (2 - ヒドロキシプロポキシ) フェニル] フルオレン、9, 9 - ビス [4 - (2 - (2 - ヒドロキシエトキシ) 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 (モノ乃至デカ) C₂₋₄アルコキシ - フェニル] フルオレンなどが挙げられる。

【0099】

(B1-2) 9, 9 - ビス [ヒドロキシ (ポリ) アルコキシ - アルキルフェニル] フルオレンとしては、例えば、9, 9 - ビス [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - 3 - メチルフェニル] フルオレン、9, 9 - ビス [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - 3, 5 - ジメチルフェニル] フルオレンなどの9, 9 - ビス [ヒドロキシ (モノ乃至デカ) C₂₋₄アルコキシ - (モノ又はジ) C₁₋₄アルキル - フェニル] フルオレンなどが挙げられる。

【0100】

(B1-3) 9, 9 - ビス [ヒドロキシ (ポリ) アルコキシ - アリールフェニル] フルオレンとしては、例えば、9, 9 - ビス (4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - 3 - フェニルフェニル) フルオレンなどの9, 9 - ビス [ヒドロキシ (モノ乃至デカ) C₂₋₄アルコキシ - C₆₋₁₀アリール - フェニル] フルオレンなどが挙げられる。

【0101】

(B1-4) 9, 9 - ビス [ヒドロキシ (ポリ) アルコキシナフチル] フルオレンとしては、例えば、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] フルオレンなどの9, 9 - ビス [ヒドロキシ (モノ乃至デカ) C₂₋₄アルコキシ - ナフチル] フルオレンなどが挙げられる。

【0102】

これらの第1のジオール単位 (B 1) は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することもできる。これらの第1のジオール単位 (B 1) のうち、9, 9 - ビス [ヒドロキシ (モノ乃至デカ) C₂₋₄アルコキシ C₆₋₁₀アリール] フルオレンなどの9, 9 - ビス [ヒドロキシ (ポリ) アルコキシアリール] フルオレン類に由来する構成単位が好ましく；なかでも、(B1-1) 9, 9 - ビス [ヒドロキシ (ポリ) アルコキシフェニル] フルオレン、(B1-4) 9, 9 - ビス [ヒドロキシ (ポリ) アルコキシナフチル] フルオレンが好ましく；さらに好ましくは9, 9 - ビス [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル] フルオレンなどの9, 9 - ビス [ヒドロキシ (モノ乃至ヘキサ) C₂₋₄アルコキシフェニル] フルオレン、9, 9 - ビス [6 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - 2 - ナフチル] フルオレンなどの9, 9 - ビス [ヒドロキシ (モノ乃至ヘキサ) C₂₋₄アルコキシ - ナフチル] フルオレン；特に、屈折率及び耐熱性を向上し易い点から、9, 9 - ビス [6 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - 2 - ナフチル] フルオレンなどの9, 9 - ビス [ヒドロキシ (モノ乃至トリ) C₂₋₃アルコキシ - ナフチル] フルオレンに由来する単位が好ましい。

【0103】

このような第1のジオール単位 (B 1) を含むことにより、ポリエステル樹脂の複屈折を大きく増加させることなく、屈折率及び耐熱性を向上し、アッベ数も低減できる。第1のジオール単位 (B 1) の割合は、ジオール単位 (B) 全体に対して、例えば、10 ~ 100モル%程度の範囲から選択でき、好ましくは以下段階的に、30 ~ 100モル%、50 ~ 100モル%、60 ~ 99モル%、70 ~ 98モル%、75 ~ 97モル%であり、さらに好ましくは80 ~ 95モル%、特に、85 ~ 95モル%である。第1のジオール単位 (B 1) の割合が少なすぎると、屈折率や耐熱性が低下するおそれがあるとともに、アッベ数を低減できないおそれがある。

【0104】

本発明のポリエステル樹脂は、前記ジカルボン酸単位 (A 1) とジオール単位 (B 1)

とを適切に組み合わせることにより、高い屈折率及び低い複屈折、並びに高い耐熱性及び高い成形性などの互いに相反する特性を、より一層高いレベルで充足できる。そのため、第1のジオール単位(B1)の割合は、第1のジカルボン酸単位(A1)1モルに対して、例えば、0.1~10モル程度の範囲から選択でき、好ましくは以下段階的に、0.3~5モル、0.5~4モル、0.7~3モル、0.8~2モル、0.9~1.5モルであり、さらに好ましくは1~1.3モル、特に、1~1.2モルである。

【0105】

本発明のポリエステル樹脂は、前記ジカルボン酸単位(A1)及びジオール単位(B1)のみで形成してもよいが、重合反応性や機械的特性をバランスよく向上(又は改善)する観点から、他の構成単位(又は重合成分)を含んでいてもよい。

10

【0106】

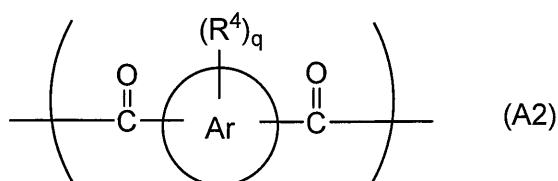
[他の構成単位]

(第2のジカルボン酸単位(A2))

ジカルボン酸単位(A)は、下記式(A2)で表される第2のジカルボン酸単位(A2)をさらに含んでいてもよい。

【0107】

【化9】



20

【0108】

(式中、Arはアレーン環、R⁴は置換基、qは0以上の整数を示す)。

【0109】

前記式(A2)において、環Arで表されるアレーン環(芳香族炭化水素環)としては、前記第1のジオール単位(B1)における環Zに例示したアレーン環と同様のアレーン環が例示できる。好ましい環Arとしては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、ビフェニル環などのC₆-₁₄アレーン環が挙げられ、さらに好ましくはC₆-₁₂アレーン環、なかでも、ベンゼン環、ナフタレン環などのC₆-₁₀アレーン環、特に、ナフタレン環が挙げられる。

30

【0110】

R⁴で表される置換基としては、例えば、前記第1のジオール単位(B1)の項に記載の基R³と好ましい態様を含めて同様の置換基などが挙げられる。

【0111】

基R⁴の置換数qは、環Arの種類に応じて選択でき、例えば、0~6程度の整数から選択でき、好ましくは以下段階的に、0~4の整数、0~2の整数、さらに好ましくは0又は1、特に、0である。qが2以上である場合、2以上の基R⁴の種類は、互いに同一又は異なってもよい。また、基R⁴の置換位置は特に制限されず、2つのカルボニル基[-C(=O)-]と環Arとの結合位置以外の位置に置換していればよい。

40

【0112】

2つのカルボニル基[-C(=O)-]の置換位置は特に制限されず、例えば、環Arがベンゼン環である場合、2つのカルボニル基[-C(=O)-]は、o-位、m-位又はp-位のいずれの位置関係で置換していてもよく、なかでも、m-位又はp-位、特に、p-位の位置関係で置換するのが好ましい。また、環Arがナフタレン環である場合、2つのカルボニル基[-C(=O)-]は、1~8位のいずれの位置に置換していてもよいが、通常、一方のカルボニル基が1又は2位に置換したナフチル基に対して、他方のカルボニル基が5~8位に置換する 경우가多く、例えば、1,5位又は2,6位、特に、2

50

、6位の位置関係で置換するのが好ましい。環Arがビフェニル環である場合、2つのカルボニル基 $[-C(=O)-]$ は、いずれの位置関係で置換していてもよいが、通常、異なるベンゼン環にそれぞれ置換するケースが多く、2, 2'位、3, 3'位又は4, 4'位、特に、4, 4'位の位置関係で置換するのが好ましい。

【0113】

第2のジカルボン酸単位(A2)は第2のジカルボン酸成分(A2)に対応する構成単位であり、代表的な第2のジカルボン酸成分(A2)としては、例えば、前記式(A2)において、環Arがベンゼン環である単位に対応するベンゼンジカルボン酸類；環Arが多環式アレーン環である単位に対応する多環式アレーンジカルボン酸類；及びこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

10

【0114】

ベンゼンジカルボン酸類としては、例えば、ベンゼンジカルボン酸、アルキルベンゼンジカルボン酸などが挙げられる。ベンゼンジカルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などが挙げられる。アルキルベンゼンジカルボン酸としては、例えば、5-メチルイソフタル酸などのC₁₋₄アルキル-ベンゼンジカルボン酸などが挙げられる。

【0115】

多環式アレーンジカルボン酸類としては、例えば、縮合多環式アレーンジカルボン酸、環集合アレーンジカルボン酸などが挙げられる。

【0116】

縮合多環式アレーン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, 5-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, 6-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；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C₁₀₋₂₄アレーン-ジカルボン酸などが挙げられる。好ましい縮合多環式アレーンジカルボン酸としては、縮合多環式C₁₀₋₁₄アレーン-ジカルボン酸である。

20

【0117】

環集合アレーンジカルボン酸としては、例えば、2, 2'-ビフェニルジカルボン酸、3, 3'-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のC₆₋₁₀アレーン-ジカルボン酸などが挙げられる。

30

【0118】

これらの第2のジカルボン酸単位(A2)は、単独で又は2種以上組み合わせてもよい。これらの第2のジカルボン酸単位(A2)のうち、ベンゼンジカルボン酸類、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸などのベンゼンジカルボン酸；縮合多環式アレーンジカルボン酸に由来するジカルボン酸単位が好ましい。なかでも、屈折率及び耐熱性を向上し易く、アッペ数を低減し易い点から、縮合多環式C₁₀₋₁₄アレーン-ジカルボン酸、さらに好ましくはナフタレンジカルボン酸、特に、2, 6-ナフタレンジカルボン酸及びこれらのエステル形成性誘導体に由来するジカルボン酸単位が好ましい。

【0119】

第2のジカルボン酸単位(A2)を含むことにより、ポリエステル樹脂の屈折率及び耐熱性を向上し、かつアッペ数を低減し易くなる。第2のジカルボン酸単位(A2)を含む場合、第1のジカルボン酸単位(A1)と第2のジカルボン酸単位(A2)との割合は、例えば、前者/後者(モル比) = 99.9/0.1 ~ 1/99程度の広い範囲から選択でき、好ましくは以下段階的に、99/1 ~ 10/90、98/2 ~ 20/80、97/3 ~ 30/70、95/5 ~ 50/50、93/7 ~ 60/40であり、さらに好ましくは90/10 ~ 70/30、なかでも、85/15 ~ 75/25である。第2のジカルボン酸単位(A2)が多すぎると、複屈折が増加するおそれがある。

40

【0120】

(第3のジカルボン酸単位(A3))

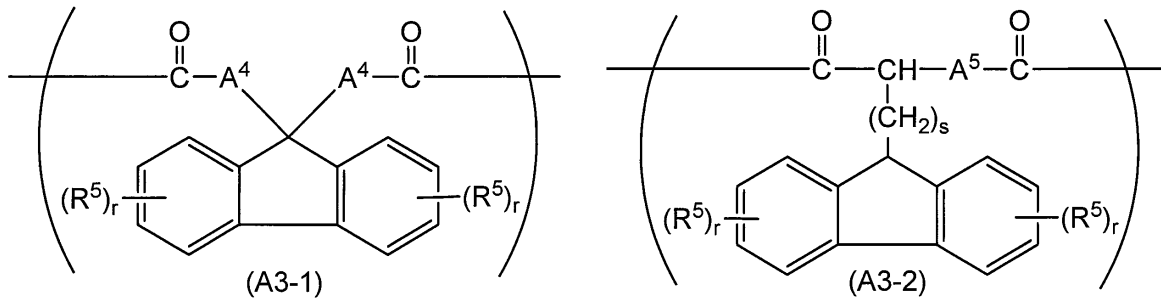
ジカルボン酸単位(A)は、下記式(A3-1)又は(A3-2)で表される第3のジカルボ

50

ン酸単位 (A3) をさらに含んでもよい。

【0121】

【化10】



10

【0122】

(式中、 R^5 は同一又は異なって置換基、 r 及び s はそれぞれ $0 \sim 4$ の整数、 A^4 及び A^5 はそれぞれ置換基を有していてもよい2価の炭化水素基を示す)。

【0123】

前記式 (A3-1) 又は (A3-2) において、置換基 R^5 は、前記第1のジカルボン酸単位 (A1) の項に例示した基 R^1 と、置換基 R^5 の置換数 r は、前記第1のジカルボン酸単位 (A1) の項に例示した基 R^1 の置換数 k と、それぞれ好ましい態様を含めて同様であつてもよい。なお、フルオレン環を形成する2つのベンゼン環において、基 R^5 の種類及び置換数 r は、それぞれ互いに同一又は異なつていてもよい。また、 r が2以上である場合、同一のベンゼン環に置換する基 R^5 の種類は、互いに同一又は異なつていてもよい。

20

【0124】

基 A^4 及び A^5 で表される置換基を有していてもよい2価の炭化水素基としては、前記第1のジカルボン酸単位 (A1) の項に例示した基 A^1 と同様の基が挙げられる。基 A^4 は直鎖状又は分岐鎖状 C_{2-4} アルキレン基、例えば、エチレン基、プロピレン基などの直鎖状又は分岐鎖状 C_{2-3} アルキレン基、特にエチレン基である場合が多く、 A^5 は直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-3} アルキレン基、例えば、メチレン基、エチレン基である場合が多い。置換基を有する炭化水素基 A^4 及び A^5 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。なお、2つの基 A^4 の種類は、互いに異なつていてもよく、通常、同一である。

30

【0125】

前記式 (A3-2) において、メチレン基の繰り返し数 s は、例えば、 $0 \sim 3$ 程度の整数から選択でき、好ましくは $0 \sim 2$ の整数、さらに好ましくは 0 又は 1 である。

【0126】

前記式 (A3-1) で表されるジカルボン酸単位 (A3) として、代表的には、例えば、 A^4 が直鎖状又は分岐鎖状 C_{2-6} アルキレン基である単位、具体的には、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 C_{2-6} アルキル)フルオレン；及びこれらのエステル形成性誘導体などの第3のジカルボン酸成分 (A3) に由来する構成単位などが挙げられる。

40

【0127】

前記式 (A3-2) で表されるジカルボン酸単位 (A3) として、代表的には、例えば、 s が 0 であり、かつ基 A^5 が直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-6} アルキレン基である単位、具体的には、9-(1, 2-ジカルボキシエチル)フルオレン； s が 1 であり、かつ基 A^5 が直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-6} アルキレン基である化合物、9-(2, 3-ジカルボキシプロピル)フルオレンなどの9-(ジカルボキシ C_{2-8} アルキル)フルオレン；及びこれらのエステル形成性誘導体などの第3のジカルボン酸成分 (A3) に由来するジカルボン酸単位などが挙げられる。

【0128】

50

これらの第3のジカルボン酸単位(A3)は、単独で又は2種以上組み合わせてもよい。これらの第3のジカルボン酸単位(A3)のうち、複屈折を低減し易い点から、前記式(A3-1)で表されるジカルボン酸単位が好ましく、なかでも、9,9-ビス(カルボキシC₂₋₆アルキル)フルオレン、さらに好ましくは9,9-ビス(カルボキシC₂₋₄アルキル)フルオレン、特に、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C₂₋₃アルキル)フルオレン、なかでも、9,9-ビス(2-カルボキシエチル)フルオレン、及びこれらのエステル形成性誘導体に由来するジカルボン酸単位が好ましい。

【0129】

第3のジカルボン酸単位(A3)を含むことにより、ポリエステル樹脂の複屈折を低減しつつ、重合反応性や成形性、機械的特性を向上し易くなる。また、第3のジカルボン酸単位(A3)を適切な割合で含むことにより、ガラス転移温度T_gの過度な上昇を抑制できるため、耐熱性と成形性とのバランスをより一層高いレベルで調整することもできる。第3のジカルボン酸単位(A3)を含む場合、第1のジカルボン酸単位(A1)と第3のジカルボン酸単位(A3)との割合は、例えば、前者/後者(モル比) = 99/1 ~ 5/95程度の広い範囲から選択でき、好ましくは以下段階的に、95/5 ~ 10/90、90/10 ~ 20/80、85/15 ~ 30/70、80/20 ~ 40/60、75/25 ~ 50/50であり、さらに好ましくは70/30 ~ 55/45、特に、65/35 ~ 60/40である。第3のジカルボン酸単位(A3)が多すぎると、耐熱性や屈折率が低下するおそれがある。

【0130】

また、第2のジカルボン酸単位(A2)及び第3のジカルボン酸単位(A3)の双方を含む場合、第2のジカルボン酸単位(A2)と第3のジカルボン酸単位(A3)との割合は、例えば、前者/後者(モル比) = 90/10 ~ 5/95程度の広い範囲から選択でき、好ましくは以下段階的に、80/20 ~ 10/90、70/30 ~ 10/90、65/35 ~ 15/85、60/40 ~ 20/80、55/45 ~ 25/75であり、さらに好ましくは50/50 ~ 30/70、特に、45/55 ~ 35/65である。

【0131】

(第4のジカルボン酸単位(A4))

なお、ジカルボン酸単位(A)は、本発明の効果を害しない範囲であれば、さらに他のジカルボン酸単位(第1~第3のジカルボン酸単位の範囲に属さない第4のジカルボン酸単位(A4))を含んでいてもよい。第4のジカルボン酸単位(A4)としては、例えば、芳香族ジカルボン酸(ただし、第1~第3のジカルボン酸成分を除く); 脂環族ジカルボン酸; 脂肪族ジカルボン酸; 及びこれらのエステル形成性誘導体などの第4のジカルボン酸成分(A4)に由来するジカルボン酸単位などが挙げられる。

【0132】

芳香族ジカルボン酸(ただし、第1~第3のジカルボン酸成分を除く)としては、例えば、ジアリールアルカンジカルボン酸、ジアリールケトンジカルボン酸などが挙げられる。ジアリールアルカンジカルボン酸としては、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸などのジC₆₋₁₀アリールC₁₋₆アルカン-ジカルボン酸などが挙げられる。ジアリールケトンジカルボン酸としては、例えば、4,4'-ジフェニルケトンジカルボン酸などのジ(C₆₋₁₀アリール)ケトン-ジカルボン酸などが挙げられる。

【0133】

脂環族ジカルボン酸としては、例えば、シクロアルカンジカルボン酸、架橋環式シクロアルカンジカルボン酸、シクロアルケンジカルボン酸、架橋環式シクロアルケンジカルボン酸などが挙げられる。シクロアルカンジカルボン酸としては、例えば、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などのC₅₋₁₀シクロアルカン-ジカルボン酸などが挙げられる。架橋環式シクロアルカンジカルボン酸としては、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のジ又はトリシクロアルカンジカルボン酸などが挙げられる。シクロアルケンジカルボン酸

としては、例えば、シクロヘキセンジカルボン酸などのC₅₋₁₀シクロアルケン-ジカルボン酸などが挙げられる。架橋環式シクロアルケンジカルボン酸としては、例えば、ノルボルネンジカルボン酸などのジ又はトリシクロアルケンジカルボン酸などが挙げられる。

【0134】

脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、アルカンジカルボン酸、不飽和脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。アルカンジカルボン酸としては、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C₂₋₁₂アルカン-ジカルボン酸などが挙げられる。不飽和脂肪族ジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのC₂₋₁₀アルケン-ジカルボン酸などが挙げられる。

【0135】

これらの第4のジカルボン酸単位(A4)は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することもできる。第4のジカルボン酸単位(A4)の割合は、ジカルボン酸単位(A)全体に対して、例えば、50モル%以下であってもよく、好ましくは30モル%以下、さらに好ましくは10モル%以下、5モル%以下である。第4のジカルボン酸単位(A4)を含む場合、その割合は、ジカルボン酸単位(A)全体に対して、例えば、0.1~50モル%程度であってもよい。

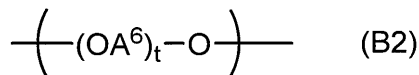
【0136】

(第2のジオール単位(B2))

ジオール単位(B)は、第1のジオール単位(B1)に加えて、下記式(B2)で表される第2のジオール単位(B2)を含んでいてもよい。

【0137】

【化11】



【0138】

(式中、A⁶は直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基、tは1以上の整数を示す)。

【0139】

前記式(B2)において、アルキレン基A⁶は、前記第1のジオール単位(B1)に記載の基A³と好ましい態様を含めて同様であってもよい。

【0140】

オキシアルキレン基(OA⁶)の繰り返し数tは、1以上、例えば、1~10程度の整数であればよく、好ましくは以下段階的に、1~5の整数、1~3の整数、1又は2であり、さらに好ましくは1である。繰り返し数tが大きすぎると、屈折率や耐熱性が低下するおそれがある。

【0141】

第2のジオール単位(B2)として、具体的には、例えば、アルカンジオール、ポリアルキレングリコール(又はポリアルカンジオール)などの第2のジオール成分(B2)に由来する構成単位などが挙げられる。

【0142】

アルカンジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、テトラメチレングリコール(1,4-ブタンジオール)、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオールなどの直鎖状又は分岐鎖状C₂₋₁₂アルカンジオールなどが挙げられる。

【0143】

ポリアルキレングリコール(又はポリアルカンジオール)としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどのポリC₂₋₆アルカンジオールなどが挙げられる。好ましいポリアルキレングリコール

10

20

30

40

50

としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのジ乃至テトラC₂₋₄アルカンジオールなどが挙げられる。

【0144】

これらの第2のジオール単位(B2)は、単独で又は2種以上組み合わせて利用することもできる。これらの第2のジオール単位(B2)のうち、好ましくはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールなどの直鎖状又は分岐鎖状C₂₋₆アルカンジオールであり、さらに好ましくは直鎖状又は分岐鎖状C₂₋₄アルカンジオール、なかでも、エチレングリコール、プロピレングリコールなどの直鎖状又は分岐鎖状C₂₋₃アルカンジオール、特に、エチレングリコールに由来する単位が好ましい。

【0145】

このような第2のジオール単位(B2)を含むことにより、重合反応性を高めるとともに、ポリエステル樹脂の機械的特性(例えば、柔軟性)や成形性などの特性を向上できる。

【0146】

第1のジオール単位(B1)及び第2のジオール単位(B2)の総量の割合は、ジオール単位(B)全体に対して、例えば、10モル%以上、具体的には30~100モル%程度の範囲から選択でき、好ましくは以下段階的に、50モル%以上、60モル%以上、70モル%以上、80モル%以上であり、さらに好ましくは90モル%以上、なかでも、95モル%以上、特に、実質的に100モル%、すなわち、第1のジオール単位(B1)及び/又は第2のジオール単位(B2)のみであってもよい。

【0147】

第1及び第2のジオール単位以外の単位を含む場合、第1のジオール単位(B1)及び第2のジオール単位(B2)の総量の割合は、ジオール単位(B)全体に対して、例えば、60~99.9モル%程度の範囲から選択してもよく、好ましくは80~99モル%、さらに好ましくは90~95モル%である。なお、ジオール単位(B)が、後述する第3のジオール単位(B3)を含む場合には、第1のジオール単位(B1)及び第2のジオール単位(B2)の総量の割合は、ジオール単位(B)全体に対して、例えば、30~90モル%程度の範囲から選択してもよく、好ましくは以下段階的に、40~80モル%、50~70モル%であり、さらに好ましくは55~60モル%である。

【0148】

ジオール単位(B)が第2のジオール単位(B2)を含む場合、第1のジオール単位(B1)と、第2のジオール単位(B2)との割合は、例えば、前者/後者(モル比)=99.9/0.1~10/90程度の広い範囲から選択でき、好ましくは以下段階的に、99/1~30/70、99/1~50/50、98/2~60/40、97/3~70/30、96/4~75/25であり、さらに好ましくは95/5~80/20、特に、95/5~85/15である。

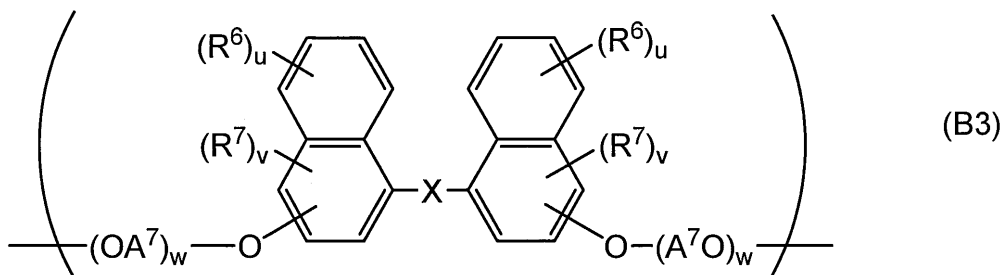
【0149】

(第3のジオール単位(B3))

ジオール単位(B)は、第1のジオール単位(B1)に加えて、下記式(B3)で表される第3のジオール単位(B3)を含んでいてもよい。

【0150】

【化12】



10

20

30

40

50

【0151】

(式中、Xは直接結合又はアルキレン基、 R^6 及び R^7 は同一又は異なって置換基、 A^7 は同一又は異なって直鎖状又は分岐鎖状アルキレン基、 u は同一又は異なって0～4の整数、 v は同一又は異なって0～2の整数、 w は同一又は異なって0以上の整数を示す)。

【0152】

前記式(B3)において、Xで表される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直鎖状又は分岐鎖状 C_{1-4} アルキレン基などが挙げられる。好ましいXとしては、例えば、高屈折率、低アッベ数、低複屈折などの光学特性の観点から、直接結合；メチレン基などの C_{1-2} アルキレン基であり、特に、直接結合が好ましい。

10

【0153】

置換基 R^6 及び R^7 としては、例えば、前記式(B1)で例示した置換基 R^3 と同様の置換基などが挙げられ、それぞれ好ましい態様も含めて同様である。

【0154】

置換基 R^6 の置換数 u は、0～3程度の整数から選択でき、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。置換基 R^7 の置換数 v は、例えば、0又は1、好ましくは0である。

【0155】

なお、前記式(B3)を構成する2つの異なるナフタレン環において、置換数 u 及び置換数 v は、それぞれ互いに同一又は異なってもよく、基 R^6 及び R^7 の種類は、置換数 u 及び v に応じて互いに同一又は異なってもよい。また、同一のナフタレン環に2以上の基 R^6 及び/又は2つの基 R^7 が置換する場合(すなわち、 u が2以上及び/又は v が2である場合)、2以上の基 R^6 の種類及び/又は2つの基 R^7 の種類は、それぞれ互いに同一又は異なってもよい。

20

【0156】

また、基 R^6 の置換位置は特に制限されず、ナフタレン環の1,1'位に置換する連結基Xに対して、5位乃至8位(又は5'位乃至8'位)のうち、任意の位置に置換されていけばよい。基 R^7 の置換位置は、連結基X及びオキシアルキレン基(OA^7)含有基の置換位置以外の位置である限り、特に制限されない。

【0157】

オキシアルキレン基(OA^7)を構成する基 A^7 で表されるアルキレン基としては、例えば、前記式(B1)で例示したアルキレン基 A^3 と好ましい態様も含めて同一である。

30

【0158】

オキシアルキレン基(OA^7)の繰り返し数 w は、0以上の整数であればよく、例えば、0～15程度の範囲から選択でき、好ましい範囲としては以下段階的に、0～10、0～3、0～2であって、さらに好ましくは0又は1であり、重合反応性が高く、高屈折率、低アッベ数、低複屈折などの光学特性及び耐熱性にも優れ、さらに、着色も抑制できる点から、繰り返し数 w が特に1であるのが好ましい。

【0159】

ポリエステル樹脂の主鎖を形成するオキシアルキレン基(OA^7)含有基の置換位置は、ナフタレン環の1,1'位に置換する連結基Xに対して、2位乃至4位(又は2'位乃至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、2位(又は2'位)が特に好ましい。

40

【0160】

第3のジオール単位(B3)として、代表的には、Xが直接結合であるジヒドロキシ-1,1'-ピナフタレン類などの第3のジオール成分に由来(又は対応)する単位などが挙げられる。ジヒドロキシ-1,1'-ピナフタレン類としては、例えば、2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ピナフタレンなどのジヒドロキシ-1,1'-ピナフタレン；ビス[ヒドロキシ(ポリ)アルコキシ]-1,1'-ピナフタレンなどが挙げられる。

【0161】

50

ビス[ヒドロキシ(ポリ)アルコキシ]-1,1'-ビナフタレンとしては、例えば、2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,1'-ビナフタレン、2,2'-ビス(2-ヒドロキシプロポキシ)-1,1'-ビナフタレン、2,2'-ビス[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ]-1,1'-ビナフタレンなどの2,2'-ビス[ヒドロキシ(モノ乃至デカ)C₂₋₄アルコキシ]-1,1'-ビナフタレンなどが挙げられる。

【0162】

これらの第3のジオール単位(B3)は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することもできる。これらの第3のジオール単位(B3)のうち、重合反応性のみならず、高屈折率、低アッベ数、低複屈折などの光学特性及び耐熱性にも優れ、着色も抑制できる観点から、2,2'-ビス[ヒドロキシ(モノ乃至デカ)C₂₋₄アルコキシ]-1,1'-ビナフタレン、なかでも、2,2'-ビス[ヒドロキシ(モノ乃至ヘキサ)C₂₋₄アルコキシ]-1,1'-ビナフタレンに由来の単位が好ましく、特に、2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,1'-ビナフタレンなどの2,2'-ビス[ヒドロキシ(モノ乃至トリ)C₂₋₃アルコキシ]-1,1'-ビナフタレンに由来の単位が好ましい。

10

【0163】

第3のジオール単位(B3)を含むことにより、得られるポリカーボネート樹脂の光学的特性、特に、屈折率を向上し易くなる。

【0164】

第3のジオール単位(B3)を含む場合、第1のジオール単位(B1)、第2のジオール単位(B2)及び第3のジオール単位(B3)の総量(又は第1~第3のジオール単位の総量)の割合は、ジオール単位(B)全体に対して、例えば、10モル%以上、具体的には30~100モル%程度の範囲から選択でき、好ましくは以下段階的に、50モル%以上、60モル%以上、70モル%以上、80モル%以上であり、さらに好ましくは90モル%以上、なかでも、95モル%以上、特に、実質的に100モル%、すなわち、第1~第3のジオール単位のみである。第1~第3のジオール単位以外の単位、例えば、後述する第4のジオール単位(B4)を含む場合、第1~第3のジオール単位の総量の割合は、ジオール単位(B)全体に対して、例えば、60~99.9モル%程度の範囲から選択してもよく、好ましくは80~99モル%、さらに好ましくは90~95モル%である。

20

【0165】

ジオール単位(B)が第3のジオール単位(B3)を含む場合、第1のジオール単位(B1)と、第3のジオール単位(B3)との割合は、例えば、前者/後者(モル比)=99/1~1/99程度の広い範囲から選択でき、好ましくは以下段階的に、90/10~10/90、80/20~20/80、70/30~30/70であり、さらに好ましくは60/40~40/60であり、特に、55/45~45/55である。第3のジオール単位(B3)の割合が少なすぎると、屈折率が向上出来ないおそれがあり、多すぎると、耐熱性を向上できないおそれがある。

30

【0166】

ジオール単位(B)が第2のジオール単位(B2)及び第3のジオール単位(B3)の双方を含む場合、第2のジオール単位(B2)と、第3のジオール単位(B3)との割合は、例えば、前者/後者(モル比)=99/1~1/99程度の広い範囲から選択でき、好ましくは以下段階的に、90/10~10/90、85/15~15/85、80/20~20/80、75/25~25/75、70/30~30/70であり、さらに好ましくは75/25~25/75であり、特に、70/30~60/40である。

40

【0167】

(第4のジオール単位(B4))

なお、ジオール単位(B)は、本発明の効果を害しない範囲であれば、さらに、他のジオール単位(第1~第3のジオール単位の範囲に属さない第4のジオール単位(B4))を含んでいてもよい。第4のジオール単位(B4)としては、例えば、脂環族ジオール、芳香族ジオール(ただし、第1及び第3のジオール単位は除く)、及びこれらのジオール成分のC₂₋₄アルキレンオキシド(又はアルキレンカーボネート、ハロアルカノール)付

50

加体などの第4のジオール成分(B4)に由来する単位などが挙げられる。

【0168】

脂環族ジオールとしては、例えば、シクロヘキサンジオールなどのシクロアルカンジオール；シクロヘキサンジメタノールなどのビス(ヒドロキシアルキル)シクロアルカン；ビスフェノールAの水添物などの後述する芳香族ジオールの水添物などが挙げられる。

【0169】

芳香族ジオール(ただし、第1及び第3のジオール単位は除く)としては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシノールなどのジヒドロキシアレーン；ベンゼンジメタノールなどの芳香脂肪族ジオール；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールC、ビスフェノールG、ビスフェノールSなどのビスフェノール類；p, p'-

10

【0170】

前記ジオール成分のC₂₋₄アルキレンオキシド(又はアルキレンカーボネート、ハロアルカノール)付加体としては、例えば、ビスフェノールAなど前記ジオール成分1モルに対して、2~10モル程度のエチレンオキシドが付加した付加体などが挙げられる。

【0171】

これらの第4のジオール単位(B4)は、単独で又は2種以上組み合わせて使用することもできる。第4のジオール単位(B4)の割合は、ジオール単位(B)全体に対して、例えば、50モル%以下であってもよく、好ましくは30モル%以下、さらに好ましくは10モル%以下、特に、5モル%以下である。第4のジオール単位(B4)を含む場合、その割合は、ジオール単位(B)全体に対して、例えば、0.1~50モル%程度であってもよい。

20

【0172】

[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の製造方法は、第1のジカルボン酸成分(A1)を少なくとも含むジカルボン酸成分(A)と、第1のジオール成分(B1)を少なくとも含むジオール成分(B)とを反応させればよく、慣用の方法、例えば、エステル交換法、直接重合法などの熔融重合法、溶液重合法、界面重合法などで調製でき、熔融重合法が好ましい。なお、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。

【0173】

ジカルボン酸成分(A)とジオール成分(B)との使用割合(又は仕込み割合)は、通常、前者/後者(モル比)=例えば、1/1.2~1/0.8、好ましくは1/1.1~1/0.9)である。なお、反応において、各ジカルボン酸成分(A)及びジオール成分(B)の使用量(使用割合)は、前記各ジカルボン酸単位及びジオール単位の割合と好ましい態様を含めて同様であってもよく、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第2のジオール成分(B2)は、ポリエステル樹脂中に導入される割合(又は導入割合)よりも過剰に使用してもよい。

30

【0174】

反応は、触媒の存在下で行ってもよい。触媒としては、慣用のエステル化触媒、例えば、金属触媒などが利用できる。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)、金属酸化物などであってもよく、これらの水和物であってもよい。代表的な金属化合物としては、例えば、ゲルマニウム化合物(例えば、二酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウム、シュウ酸ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウム-n-ブトキシドなど)；アンチモン化合物(例えば、三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモン

40

50

エチレンリコレートなど) ; チタン化合物 (例えば、テトラ - n - プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ - n - ブチルチタネート、シュウ酸チタン、シュウ酸チタンカリウムなど) ; マンガン化合物 (酢酸マンガン・4水和物など) ; カルシウム化合物 (酢酸カルシウム・1水和物など) などが例示できる。

【0175】

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。複数の触媒を用いる場合、反応の進行に応じて、各触媒を添加することもできる。これらの触媒のうち、酢酸マンガン・4水和物、酢酸カルシウム・1水和物、二酸化ゲルマニウムなどが好ましい。触媒の使用量は、例えば、ジカルボン酸成分(A) 1モルに対して、 $0.01 \times 10^{-4} \sim 100 \times 10^{-4}$ モル、好ましくは $0.1 \times 10^{-4} \sim 40 \times 10^{-4}$ モルである。

10

【0176】

また、反応は、必要に応じて、熱安定剤 (例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、亜リン酸、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイトなどのリン化合物など) や酸化防止剤などの安定剤の存在下で行ってもよい。安定剤の使用量は、例えば、ジカルボン酸成分(A) 1モルに対して、 $0.01 \times 10^{-4} \sim 100 \times 10^{-4}$ モル、好ましくは $0.1 \times 10^{-4} \sim 40 \times 10^{-4}$ モルである。

【0177】

反応は、空気中で行ってもよく、通常、不活性ガス (例えば、窒素 ; ヘリウム、アルゴンなどの希ガスなど) 雰囲気中に行ってもよい。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、重合方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 $200 \sim 280$ である。

20

【0178】

[ポリエステル樹脂の特性]

本発明のポリエステル樹脂は、前記第1のジカルボン酸単位(A1)及び第1のジオール単位(B1)を含むため、優れた光学的特性(高屈折率、低複屈折、低アッペ数)を有するとともに、耐熱性及び成形性をも両立でき、これらの特性を高度にバランスよく充足できる。

【0179】

ポリエステル樹脂のガラス転移温度 T_g は、例えば、 $100 \sim 250$ 程度の範囲から選択でき、好ましくは以下段階的に、 $120 \sim 230$ 、 $130 \sim 220$ 、 $140 \sim 210$ 、 $150 \sim 200$ 、 $160 \sim 190$ であり、さらに好ましくは $165 \sim 185$ である。特に、車載用光学レンズなどの高温環境下における使用が想定される用途では、耐熱性と成形性とを高度に両立する点から、ガラス転移温度が $160 \sim 180$ であるのが好ましく、より好ましくは $165 \sim 180$ 、さらに好ましくは $168 \sim 178$ であり、特に、 $170 \sim 178$ であるのが好ましい。ガラス転移温度 T_g が低すぎると、使用時に樹脂が変形したり、変色(又は着色)したりするおそれがあり、 T_g が高すぎると、成形体(例えば、光学レンズなど)表面を平滑に形成できなくなるおそれがある。

30

【0180】

ポリエステル樹脂の重量平均分子量 M_w は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)などにより測定でき、ポリスチレン換算で、例えば、 $10000 \sim 200000$ 程度の範囲から選択でき、好ましくは以下段階的に、 $15000 \sim 100000$ 、 $20000 \sim 80000$ 、 $25000 \sim 60000$ 、 $30000 \sim 40000$ である。通常、 $35000 \sim 50000$ 、好ましくは $40000 \sim 45000$ である場合が多い。

40

【0181】

ポリエステル樹脂の屈折率は、温度 20 、波長 589 nmにおいて、例えば、 $1.63 \sim 1.7$ 程度の範囲から選択でき、好ましくは以下段階的に、 $1.635 \sim 1.69$ 、 $1.65 \sim 1.68$ 、 $1.66 \sim 1.678$ であり、さらに好ましくは $1.665 \sim 1.675$ 、特に、 $1.67 \sim 1.673$ である。

50

【0182】

ポリエステル樹脂のアッペ数は、温度20において、例えば、30以下、好ましくは26以下、さらに好ましくは23以下である。ポリエステル樹脂のアッペ数は、温度20において、例えば、17~28程度の範囲から選択してもよく、好ましくは18~24、さらに好ましくは19~21である。

【0183】

ポリエステル樹脂の複屈折は、ポリエステル単独で形成したフィルムを、延伸倍率3倍で一軸延伸した延伸フィルムの複屈折(3倍複屈折)により評価してもよい。延伸温度(ガラス転移温度 $T_g + 10$)、延伸速度25mm/分の延伸条件で調製した前記延伸フィルムの3倍複屈折の絶対値は、測定温度20、波長600nmにおいて、例えば、 100×10^{-4} 以下の範囲から選択でき、好ましくは 50×10^{-4} 以下、より好ましくは 20×10^{-4} 以下、さらに好ましくは 10×10^{-4} 以下、特に 3×10^{-4} 以下である。また、前記3倍複屈折の絶対値は、測定温度20、波長600nmにおいて、例えば、 $0.001 \times 10^{-4} \sim 75 \times 10^{-4}$ 程度の範囲から選択してもよく、好ましくは $0.005 \times 10^{-4} \sim 30 \times 10^{-4}$ 、より好ましくは $0.01 \times 10^{-4} \sim 15 \times 10^{-4}$ 、さらに好ましくは $0.05 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}$ 、特に $0.1 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-4}$ である。

10

【0184】

なお、本明細書及び特許請求の範囲において、ガラス転移温度 T_g 、重量平均分子量 M_w 、屈折率、アッペ数及び3倍複屈折は、後述する実施例に記載の方法などにより測定できる。

20

【0185】

〔成形体〕

本発明の成形体は、前記ポリエステル樹脂を含み、優れた耐熱性及び光学的特性(高屈折率、低複屈折など)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。成形体の形状は、特に限定されず、例えば、一次元的構造(例えば、線状、糸状など)、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、凹又は凸レンズ状、棒状、中空状(管状)など)などが挙げられる。

【0186】

本発明の成形体は、各種添加剤[例えば、充填材又は補強材、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。

30

【0187】

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。

40

【0188】

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(光学フィルム又は光学シート)も含まれる。

【0189】

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 である。

【0190】

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、

50

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。

【0191】

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。

【0192】

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倍であり、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倍である。なお、二軸延伸の場合、等延伸、例えば、縦横両方向に1.5～5倍延伸であってもよく、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倍延伸であってもよく、横延伸、例えば、横方向に1.2～5倍延伸であってもよい。

10

【0193】

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 である。

【0194】

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たテンター法が好ましい。

20

【実施例】

【0195】

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。評価方法及び原料を以下に示す。

【0196】

[評価方法]

（ガラス転移温度 T_g ）

示差走査熱量計（セイコーインスツル（株）製「DSC 6220」）を用い、アルミパンに試料を入れ、30～200 の範囲で T_g を測定した。

30

【0197】

（分子量）

ゲル浸透クロマトグラフィー（東ソー（株）製、「HLC-8120GPC」）を用い、試料をテトラヒドロフラン（THF）に溶解させ、ポリスチレン換算で、重量平均分子量 M_w を測定した。

【0198】

（屈折率）

ポリエステル樹脂を200～240 でプレス成形し、厚み200～300 μm のフィルムを成形した。このフィルムを20～30mm×10mmの短冊状に切り出し、試験片を得た。得られた試験片について、多波長アッペ屈折計（（株）アタゴ製「DR-M2/1410（循環式恒温水槽60-C3）」）を用い、測定温度20、光源波長589nmで測定した。

40

【0199】

（アッペ数）

屈折率の測定に用いた試験片について、多波長アッペ屈折計（（株）アタゴ製「DR-M2/1410（循環式恒温水槽60-C3）」）を用いて、測定温度20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 n_F 、 n_D 、 n_C をそれぞれ測定し、以下の式によって算出した。

50

【0200】

アッペ数 = $(n_D - 1) / (n_F - n_C)$ 。

【0201】

(複屈折(又は3倍複屈折))

ポリエステル樹脂を160~240 でプレス成形し、厚み100~400 μmのフィルムを成形した。このフィルムを15mm×50mmの短冊状に切り出し、Tg+10の温度条件下、25mm/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。得られた試験片について、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、測定温度20、測定波長600nmの条件下、回転検光子法にてリタデーションを測定し、その絶対値を測定部位の厚みで除することで算出した。

10

【0202】

[原料]

(ジカルボン酸成分)

MBF-DC:ビス[9-(2-メトキシカルボニルエチル)-フルオレン-9-イル]メタン(後述する合成例1によって合成)

DMN:2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル

DMT:テレフタル酸ジメチルエステル

FDP-m:9,9-ビス(2-メトキシカルボニルエチル)フルオレン[9,9-ビス(2-カルボキシエチル)フルオレン(又はフルオレン-9,9-ジプロピオン酸)のジメチルエステル]、特開2005-89422号公報の実施例1記載のアクリル酸t-ブチルをアクリル酸メチル[37.9g(0.44mol)]に変更したこと以外は同様にして合成したもの

20

(ジオール成分)

BPEF:9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン、大阪ガスケミカル(株)製

BOPPEF: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、大阪ガスケミカル(株)製

BNEF: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、大阪ガスケミカル(株)製

BINOL-2EO:2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,1'-ビナフタレン(後述する合成例2によって合成)

30

EG:エチレングリコール。

【0203】

[合成例1]MBF-DCの合成

窒素雰囲気下、5Lのセパラブルフラスコにフルオレン470g(2.83mol)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)1.86Lを入れ、0 でナトリウムエトキシド96.6g(1.42mol)を分割して添加した。次に、パラホルムアルデヒド33.9g(1.13mol)を添加し、10 以下で5時間攪拌し、さらに室温で1時間攪拌した。得られた溶液に1N塩酸1.73Lを滴下し、得られた混合物をろ過して、ろ物をイオン交換水で洗浄した。さらに、イオン交換水1.34Lを入れ、室温で1時間攪拌してろ過することにより、黄色結晶902gを得た。この結晶をトルエン1.8Lに溶解させた後、ディーンスターク装置を用いて脱水を行った。これを終夜静置し、ろ過した後、ろ物を80 で減圧乾燥することで、薄黄色結晶の形態でビス(フルオレン-9-イル)メタン(又はメチレンビスフルオレン)339gを得た。

40

【0204】

10Lセパラブルフラスコに、前記メチレンビスフルオレン325g(944mmol)、アクリル酸メチル244g(2.83mol)、メチルイソブチルケトン(MIBK)751gを入れて60 まで昇温した。この溶液を60 で攪拌しながら、トリトンB(登録商標)[ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシドの濃度40重量%メタノール溶液]39.5g(94.4mol)を3時間かけて滴下した。この溶液にアクリル酸

50

メチル 81.3 g (944 mmol) を滴下し、さらに 60 で 1 時間攪拌した後、MIBK 3000 g を加えて室温でさらに 30 分攪拌した。この溶液に NaHCO₃ 水溶液を加えて中和した後、イオン交換水で水洗した。得られた溶液を濃縮し、酢酸エチル 405 g を加えて再結晶操作を行い、白色結晶を得た。得られた結晶を酢酸エチル、メタノールで順次洗浄することにより、白色結晶の形態で MBF-DC 175 g を得た。

【0205】

[合成例 2] BINOL-2EO の合成

1 L のセパラブルフラスコに、BINOL 89 g (0.31 モル)、炭酸カリウム 86 g (0.62 モル)、及び N,N-ジメチルホルムアミド (DMF) 295 g を投入し、100 まで加温した後、DMF 112 g にエチレンカーボネート 110 g を溶解した溶液を徐々に添加して、100 を維持しつつ 2 時間攪拌した。HPLC にて BINOL の転化率が 99% 以上であることを確認できた。得られた反応液に蒸留水 800 g と酢酸エチル 900 g とを添加して、蒸留水にて数回洗浄し、減圧濃縮後、酢酸エチル/エタノール混合溶媒にて再結晶を行った。析出物をろ過して乾燥したところ、67 g (収率 58%) の結晶を得た。得られた結晶を分析した結果、HPLC による純度が 94.8% であり、¹H-NMR 及びマススペクトルにより、目的化合物の 2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,1'-ビナフタレン (BINOL-2EO) であることを確認した。

【0206】

[実施例 1]

ジカルボン酸成分として DMT 0.5 モル及び MBF-DC 0.5 モル、ジオール成分として BPEF 0.7 モル及び EG 2.3 モル、エステル交換触媒として酢酸マンガンの 4 水和物 2×10^{-4} モル及び酢酸カルシウムの 1 水和物 8×10^{-4} モルを加え攪拌しながら徐々に加熱溶解し、230 まで昇温した後、トリメチルホスフェート 14×10^{-4} モル、酸化ゲルマニウム 20×10^{-4} モルを加え、250 まで昇温した後、10 kPa まで段階的に減圧を行った。270、0.13 kPa 以下に到達するまで徐々に昇温、減圧しながら EG を除去した。所定の攪拌トルクに到達後、内容物を反応器から取り出し、ポリエステル樹脂のペレットを得た。

【0207】

得られたペレットを、¹H-NMR により分析したところ、ポリエステル樹脂に導入されたジカルボン酸単位の 50 モル% が DMT 由来、50 モル% が MBF-DC 由来であり、導入されたジオール単位の 70 モル% が BPEF 由来、30 モル% が EG 由来であった。

【0208】

[実施例 2]

ジカルボン酸成分として DMT 0.75 モル及び MBF-DC 0.25 モル、ジオール成分として BPEF 0.7 モル及び EG 2.3 モルを用いる以外は、実施例 1 と同様にしてポリエステル樹脂のペレットを得た。

【0209】

得られたペレットを、¹H-NMR により分析したところ、ポリエステル樹脂に導入されたジカルボン酸単位の 75 モル% が DMT 由来、25 モル% が MBF-DC 由来であり、導入されたジオール単位の 70 モル% が BPEF 由来、30 モル% が EG 由来であった。

【0210】

[比較例 1]

ジカルボン酸成分として DMT 1 モル、ジオール成分として BPEF 0.7 モル及び EG 2.3 モルを用いる以外は、実施例 1 と同様にしてポリエステル樹脂のペレットを得た。

【0211】

得られたペレットを、¹H-NMR により分析したところ、ポリエステル樹脂に導入されたジカルボン酸単位の 100 モル% が DMT 由来であり、導入されたジオール単位の 70 モル% が BPEF 由来、30 モル% が EG 由来であった。

【0212】

10

20

30

40

50

[比較例 2]

ジカルボン酸成分としてDMT 0.5モル及びFDP-m 0.5モル、ジオール成分としてBPEF 0.7モル及びEG 2.3モルを用いる以外は、実施例1と同様にしてポリエステル樹脂のペレットを得た。

【 0 2 1 3 】

得られたペレットを、¹H-NMRにより分析したところ、ポリエステル樹脂に導入されたジカルボン酸単位の50モル%がDMT由来、50モル%がFDP-m由来であり、導入されたジオール単位の70モル%がBPEF由来、30モル%がEG由来であった。

【 0 2 1 4 】

[実施例 3]

ジカルボン酸成分としてDMN 0.2モル及びMBF-DC 0.8モル、ジオール成分としてBNEF 0.9モル及びEG 2.1モルを用いる以外は、実施例1と同様にしてポリエステル樹脂のペレットを得た。

【 0 2 1 5 】

得られたペレットを、¹H-NMRにより分析したところ、ポリエステル樹脂に導入されたジカルボン酸単位の20モル%がDMN由来、80モル%がMBF-DC由来であり、導入されたジオール単位の90モル%がBNEF由来、10モル%がEG由来であった。

【 0 2 1 6 】

[実施例 4]

ジカルボン酸成分としてDMN 0.2モル、FDP-m 0.3モル及びMBF-DC 0.5モル、ジオール成分としてBNEF 0.9モル及びEG 2.1モルを用いる以外は、実施例1と同様にしてポリエステル樹脂のペレットを得た。

【 0 2 1 7 】

得られたペレットを、¹H-NMRにより分析したところ、ポリエステル樹脂に導入されたジカルボン酸単位の20モル%がDMN由来、30モル%がFDP-m由来、50モル%がMBF-DC由来であり、導入されたジオール単位の90モル%がBNEF由来、10モル%がEG由来であった。

【 0 2 1 8 】

[比較例 3]

ジカルボン酸成分としてDMN 0.4モル及びFDP-m 0.6モル、ジオール成分としてBNEF 0.9モル及びEG 2.1モルを用いる以外は、実施例1と同様にしてポリエステル樹脂のペレットを得た。

【 0 2 1 9 】

得られたペレットを、¹H-NMRにより分析したところ、ポリエステル樹脂に導入されたジカルボン酸単位の40モル%がDMN由来、60モル%がFDP-m由来であり、導入されたジオール単位の90モル%がBNEF由来、10モル%がEG由来であった。

【 0 2 2 0 】

[比較例 4]

ジカルボン酸成分としてDMN 0.2モル及びFDP-m 0.8モル、ジオール成分としてBNEF 0.9モル及びEG 2.1モルを用いる以外は、実施例1と同様にしてポリエステル樹脂のペレットを得た。

【 0 2 2 1 】

得られたペレットを、¹H-NMRにより分析したところ、ポリエステル樹脂に導入されたジカルボン酸単位の20モル%がDMN由来、80モル%がFDP-m由来であり、導入されたジオール単位の90モル%がBNEF由来、10モル%がEG由来であった。

【 0 2 2 2 】

[実施例 5]

ジカルボン酸成分としてDMN 0.5モル及びMBF-DC 0.5モル、ジオール成分としてBNEF 0.9モル及びEG 2.1モルを用いる以外は、実施例1と同様にしてポリエステル樹脂のペレットを得た。

10

20

30

40

50

【0223】

得られたペレットを、¹H-NMRにより分析したところ、ポリエステル樹脂に導入されたジカルボン酸単位の50モル%がDMN由来、50モル%がMBF-DC由来であり、導入されたジオール単位の90モル%がBNEF由来、10モル%がEG由来であった。

【0224】

[比較例5]

ジカルボン酸成分としてDMN 0.5モル及びFDP-m 0.5モル、ジオール成分としてBPEF 0.9モル及びEG 2.1モルを用いる以外は、実施例1と同様にしてポリエステル樹脂のペレットを得た。

【0225】

得られたペレットを、¹H-NMRにより分析したところ、ポリエステル樹脂に導入されたジカルボン酸単位の50モル%がDMN由来、50モル%がFDP-m由来であり、導入されたジオール単位の90モル%がBPEF由来、10モル%がEG由来であった。

【0226】

[実施例6]

ジカルボン酸成分としてDMN 0.5モル及びMBF-DC 0.5モル、ジオール成分としてBPEF 0.9モル及びEG 2.1モルを用いる以外は、実施例1と同様にしてポリエステル樹脂のペレットを得た。

【0227】

得られたペレットを、¹H-NMRにより分析したところ、ポリエステル樹脂に導入されたジカルボン酸単位の50モル%がDMN由来、50モル%がMBF-DC由来であり、導入されたジオール単位の90モル%がBPEF由来、10モル%がEG由来であった。

【0228】

[比較例6]

ジカルボン酸成分としてDMN 0.5モル及びFDP-m 0.5モル、ジオール成分としてBOPPEF 0.8モル及びEG 2.2モルを用いる以外は、実施例1と同様にしてポリエステル樹脂のペレットを得た。

【0229】

得られたペレットを、¹H-NMRにより分析したところ、ポリエステル樹脂に導入されたジカルボン酸単位の50モル%がDMN由来、50モル%がFDP-m由来であり、導入されたジオール単位の80モル%がBOPPEF由来、20モル%がEG由来であった。

【0230】

[実施例7]

ジカルボン酸成分としてDMN 0.5モル及びMBF-DC 0.5モル、ジオール成分としてBOPPEF 0.8モル及びEG 2.2モルを用いる以外は、実施例1と同様にしてポリエステル樹脂のペレットを得た。

【0231】

得られたペレットを、¹H-NMRにより分析したところ、ポリエステル樹脂に導入されたジカルボン酸単位の50モル%がDMN由来、50モル%がMBF-DC由来であり、導入されたジオール単位の80モル%がBOPPEF由来、20モル%がEG由来であった。

【0232】

[比較例7]

ジカルボン酸成分としてDMN 0.5モル及びFDP-m 0.5モル、ジオール成分としてBNEF 0.4モル、BINOL-2EO 0.4モル及びEG 2.2モルを用いる以外は、実施例1と同様にしてポリエステル樹脂のペレットを得た。

【0233】

得られたペレットを、¹H-NMRにより分析したところ、ポリエステル樹脂に導入されたジカルボン酸単位の50モル%がDMN由来、50モル%がFDP-m由来であり、

10

20

30

40

50

導入されたジオール単位の40モル%がBNEF由来、40モル%がBINOL-2EO由来、20モル%がEG由来であった。

【0234】

[実施例8]

ジカルボン酸成分としてDMN 0.5モル及びMBF-DC 0.5モル、ジオール成分としてBNEF 0.4モル、BINOL-2EO 0.4モル及びEG 2.2モルを用いる以外は、実施例1と同様にしてポリエステル樹脂のペレットを得た。

【0235】

得られたペレットを、¹H-NMRにより分析したところ、ポリエステル樹脂に導入されたジカルボン酸単位の50モル%がDMN由来、50モル%がMBF-DC由来であり、導入されたジオール単位の40モル%がBNEF由来、40モル%がBINOL-2EO由来、20モル%がEG由来であった。

10

【0236】

実施例及び比較例で得られた結果を表1に示す。

【0237】

20

30

40

50

【表 1】

	ジオール単位(モル比)					ジカルボン酸単位(モル比)				Tg (°C)	Mw	屈折率 (589nm)	アッペ数	3倍複屈折 ($\times 10^{-4}$)
	BPEF	BOPPEF	BNEF	BINOL- 2EO	EG	DMT	DMN	FDP-m	MBF-DC					
実施例 1	0.7	—	—	—	0.3	0.5	—	—	0.5	139	49000	1.637	—	-23
実施例 2	0.7	—	—	—	0.3	0.75	—	—	0.25	140	40100	1.636	23.2	4
比較例 1	0.7	—	—	—	0.3	1	—	—	—	142	35100	1.632	23.2	55
比較例 2	0.7	—	—	—	0.3	0.5	—	0.5	—	128	57400	1.633	23.5	1
実施例 3	—	—	0.9	—	0.1	—	0.2	—	0.8	176	42200	1.671	19.7	2
実施例 4	—	—	0.9	—	0.1	—	0.2	0.3	0.5	173	44700	1.671	19.6	12
比較例 3	—	—	0.9	—	0.1	—	0.4	0.6	—	169	30500	1.676	19	60
比較例 4	—	—	0.9	—	0.1	—	0.2	0.8	—	165	45000	1.671	20.5	36
実施例 5	—	—	0.9	—	0.1	—	0.5	—	0.5	174	21500	1.677	19.0	—
比較例 5	0.9	—	—	—	0.1	—	0.5	0.5	—	142	36100	1.647	21.7	24
実施例 6	0.9	—	—	—	0.1	—	0.5	—	0.5	152	36600	1.651	21.7	2
比較例 6	—	0.8	—	—	0.2	—	0.5	0.5	—	146	37500	1.656	20.6	23
実施例 7	—	0.8	—	—	0.2	—	0.5	—	0.5	154	38600	1.658	21.1	6
比較例 7	—	—	0.4	0.4	0.2	—	0.5	0.5	—	141	34100	1.671	19.0	60
実施例 8	—	—	0.4	0.4	0.2	—	0.5	—	0.5	153	37600	1.670	19.2	34

【0238】

表 1 から明らかなように、実施例では、比較例に比べて、高い屈折率及び低い複屈折を両立できるのみならず、比較的高いガラス転移温度 Tg 及び低いアッペ数を有していた。

【0239】

特に、実施例 3 では、1.67 以上の非常に高い屈折率を有するにも拘らず、相反する特性である複屈折の絶対値も極めて低かった。さらに、成形性を維持しつつ高い Tg を有しており、全ての特性のバランスが最も優れていた。

【産業上の利用可能性】

【0240】

10

20

30

40

50

本発明の新規なポリエステル樹脂は、高屈折率、低複屈折性、高透明性などの優れた光学的特性のみならず、高い耐熱性を有している。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、例えば、塗料、インキ、接着剤、粘着剤、樹脂充填材、帯電防止剤、保護膜（電子機器などの保護膜など）、電気・電子材料（帯電トレイ、導電シート、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（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、フォトクロミック材料、有機EL素子など）用の樹脂、機械部品又は機器（自動車、航空・宇宙材料、センサ、摺動部材など）用の樹脂、光学部材（光学フィルム（又は光学シート）、光学レンズ、光ファイバー、光ディスクなど）などに好適に利用できる。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（光学部材）を構成（又は形成）するのに有用である。

10

【0241】

光学フィルムとしては、例えば、保護フィルム（液晶保護フィルムなど）、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、とりわけ、機器のディスプレイ（液晶、有機ELなど）に用いる光学フィルムとして有用である。このような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）として具体的には、例えば、パーソナル・コンピュータのモニタ、テレビジョン、情報端末（例えば、スマートフォンなどの携帯電話、タブレット端末など）、ゲーム機、カー・ナビゲーションシステム、タッチパネルなどのFPD装置（例えば、LCD、PDPなど）などが挙げられる。

20

【0242】

光学レンズとしては、例えば、眼鏡用レンズ、コンタクトレンズ、カメラ用レンズ、VTRズームレンズ、ピックアップレンズ、フレネルレンズ、太陽集光レンズ、対物レンズ、ロッドレンズアレイなどが挙げられ、なかでもカメラ用レンズなどの低アッベ数が要求されるレンズ〔例えば、カメラ機能を有する小型機器（又はモバイル機器、例えば、携帯電話、デジタルカメラなど）に搭載されるレンズなど〕などが挙げられる。特に、本発明のポリエステル樹脂は、高い耐熱性を有するため、高温環境下における使用が想定される用途（例えば、車載用レンズなど）であっても好適に利用できる。

30

40

50

フロントページの続き

- 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 大田 善也
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 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
審査官 中村 英司
(56)参考文献 米国特許出願公開第2012/0170118 (US, A1)
特開2015-025111 (JP, A)
特開2015-178477 (JP, A)
特開2015-199706 (JP, A)
特開2007-213043 (JP, A)
特開2016-069643 (JP, A)
特開2015-218265 (JP, A)
特開2016-079405 (JP, A)
特開2015-212367 (JP, A)
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08G 63/00 - 63/91
Caplus / REGISTRY (STN)