(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년04월13일
(11) 등록번호 10-1135916
(24) 등록일자 2012년04월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 67/02 (2006.01) *C08L 69/00* (2006.01)
C08G 63/199 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7000949
(22) 출원일자(국제) 2005년07월13일
심사청구일자 2010년02월24일
(85) 번역문제출일자 2007년01월15일
(65) 공개번호 10-2007-0039544
(43) 공개일자 2007년04월12일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/013340
(87) 국제공개번호 WO 2006/006731
국제공개일자 2006년01월19일
(30) 우선권주장
JP-P-2004-00209210 2004년07월15일 일본(JP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
JP2003012912 A
JP평성08041303 A
WO1999054399 A1
US5208299 A
전체 청구항 수 : 총 44 항

(73) 특허권자
오사까 가스 가부시키가이샤
일본 오사까후 오사까시 쥬오꾸 히라노마찌 4 쵸메 1-2
(72) 발명자
야나기다 다카츠네
일본 도쿄도 지요다쿠 우치사이와이쵸 1쵸메 2방 2고 테이진카세이 가부시키가이샤 나이
안도 마사토시
일본 도쿄도 지요다쿠 우치사이와이쵸 1쵸메 2방 2고 테이진카세이 가부시키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 원용준

(54) 발명의 명칭 **수지 조성물 및 그 성형체**

(57) 요 약

본 발명의 목적은 내열성, 내환경성 등의 내성과, 성형 가공성을 높은 레벨로 양립시킬 수 있음과 함께, 고굴절률, 저복굴절 등의 우수한 광학 특성을 갖는 수지 조성물 및 그 성형체를 제공하는 것에 있다. 본 발명은 디카르복실산 성분과 디올 성분 (a) 로 형성되는 폴리에스테르 수지 및 카보네이트 형성성 성분과 디올 성분 (b) 로 형성되는 폴리카보네이트 수지로 이루어지는 수지 조성물로서, 디올 성분 (a) 가 특정한 플루오렌 함유 화합물을 함유하고, 또한 디올 성분 (b) 가 특정한 플루오렌 함유 화합물을 함유하는 수지 조성물이다.

(72) 발명자

이마나카 요시히코

일본 도쿄도 지요다쿠 우치사이와이쵸 1쵸메 2방 2고 테이진카세이 가부시키가이샤 나이

야마다 마사히로

일본 오사카후 오사카시 쥬오쿠 히라노마치 4쵸메 1방 2고 오사까가스 가부시키가이샤 나이

가와사키 신이치

일본 오사카후 오사카시 쥬오쿠 히라노마치 4쵸메 1방 2고 오사까가스 가부시키가이샤 나이

야마다 미츠아키

일본 오사카후 오사카시 쥬오쿠 히라노마치 4쵸메 1방 2고 오사까가스 가부시키가이샤 나이

무라세 히로아키

일본 오사카후 오사카시 쥬오쿠 히라노마치 4쵸메 1방 2고 오사까가스 가부시키가이샤 나이

후지키 츠요시

일본 오사카후 오사카시 쥬오쿠 히라노마치 4쵸메 1방 2고 오사까가스 가부시키가이샤 나이

고보리 가나

일본 오사카후 오사카시 쥬오쿠 히라노마치 4쵸메 1방 2고 오사까가스 가부시키가이샤 나이

(30) 우선권주장

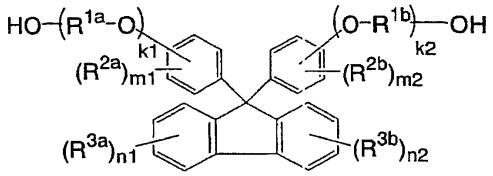
JP-P-2004-00307487 2004년10월21일 일본(JP)
JP-P-2005-00024829 2005년02월01일 일본(JP)
JP-P-2005-00116633 2005년04월14일 일본(JP)

특허청구의 범위

청구항 1

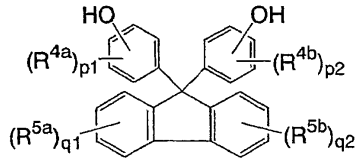
디카르복실산 성분과 디올 성분 (a) 로 형성되는 폴리에스테르 수지 및 카보네이트 형성성 성분과 디올 성분 (b) 로 형성되는 폴리카보네이트 수지로 이루어지는 수지 조성물로서,

디올 성분 (a) 가 하기 식 (1) 로 표시되는 화합물을 함유하고, 또한 디올 성분 (b) 가 하기 식 (1) 로 표시되는 화합물 및/또는 (2) 로 표시되는 화합물을 함유하는 수지 조성물.



(1)

(식 중, R^{1a} 및 R^{1b} 는 동일하거나 상이한 C_{2-10} 알킬렌기를 나타내고, R^{2a}, R^{2b}, R^{3a} 및 R^{3b} 는 동일하거나 상이하며, R^{2a} 및 R^{2b}는 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 할로겐 원자, 니트로기 또는 시아노기이고, R^{3a} 및 R^{3b} 는 수소 원자 또는 알킬기이다. k1 및 k2 는 동일하거나 상이한 1 이상의 정수를 나타내고, m1, m2, n1 및 n2 는 동일하거나 상이한 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다)



(2)

(식 중, R^{4a}, R^{4b}, R^{5a} 및 R^{5b} 는 동일하거나 상이하며, R^{4a} 및 R^{4b}는 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 할로겐 원자, 니트로기 또는 시아노기이고, R^{5a} 및 R^{5b} 는 수소 원자 또는 알킬기이다. p1, p2, q1 및 q2 는 동일하거나 상이한 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

디카르복실산 성분이 지환족 디카르복실산으로 이루어지는 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

디올 성분 (a) 에 있어서, 식 (1) 로 표시되는 화합물의, k1 및 k2 가 1 ~ 4 의 정수이고, R^{1a} 및 R^{1b} 가 C_{2-4} 알킬렌기이고, R^{2a}, R^{2b}, R^{3a} 및 R^{3b} 가 수소 원자 또는 C_{1-6} 알킬기이고, m1, m2, n1 및 n2 가 1 또는 2 인 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

디올 성분 (a) 가, 식 (1) 로 표시되는 화합물 및 지방족 디올로 이루어지는 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

디올 성분 (a) 의 10 몰% 이상이 식 (1) 로 표시되는 화합물인 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

디올 성분 (b) 에 있어서, p1 및 p2 가 1 또는 2 이고, R^{4a} 및 R^{4b} 가 수소 원자 또는 C_{1-4} 알킬기인 수지 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

디올 성분 (b) 가, 식 (1) 로 표시되는 화합물 및/또는 (2) 로 표시되는 화합물과, 비스페놀류로 이루어지는 수지 조성물.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

디올 성분 (b) 중의, 식 (1) 로 표시되는 화합물 및 식 (2) 로 표시되는 화합물의 합계량이 10 몰% 이상인 수지 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

폴리에스테르 수지에 도입된 식 (1) 로 표시되는 화합물의 중량분율을 A, 폴리카보네이트 수지에 도입된 식 (1) 로 표시되는 화합물 및 식 (2) 로 표시되는 화합물의 중량분율을 B, 조성물 전체에 대한 폴리에스테르 수지의 중량분율을 p 로 할 때, 중량분율 A, B, p 가 하기 식을 만족시키는 수지 조성물.

$0.1 \leq A \times p + B \times (1-p) < 1$

(식 중, A, B 및 p 는 각각 0 보다 크고 1 보다 작은 수이다)

청구항 10

제 1 항에 있어서,

폴리에스테르 수지와 폴리카보네이트 수지의 비율이 전자/후자 (중량비) = 5/95 ~ 98/2 인 수지 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

폴리에스테르 수지 및 폴리카보네이트 수지의 수평균 분자량이 각각 5,000 ~ 50,000 인 수지 조성물.

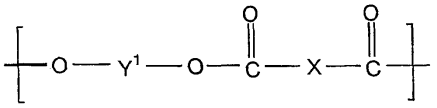
청구항 12

제 1 항에 있어서,

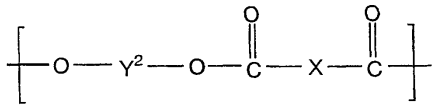
하기의 (i) 폴리에스테르 수지 및 하기의 (ii) 폴리카보네이트 수지로 이루어지는 수지조성물:

(i) 10 ~ 100 몰% 의 하기 식 (A-1) 로 표시되는 반복 단위 및 0 ~ 90 몰% 의 하기 식 (A-2) 로 표시되는 반복 단위로 이루어지고, 수평균 분자량이 5,000 ~ 50,000 인 폴리에스테르 수지;

(ii) 10 ~ 100 몰% 의 하기 식 (B-1) 로 표시되는 반복 단위 및 0 ~ 90 몰% 의 하기 식 (B-2) 로 표시되는 반복 단위로 이루어지고, 수평균 분자량이 5,000 ~ 50,000 인 폴리카보네이트 수지.

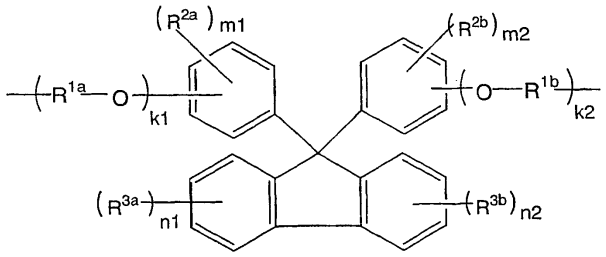


(A-1)



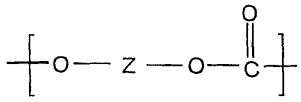
(A-2)

[단, Y^1 은

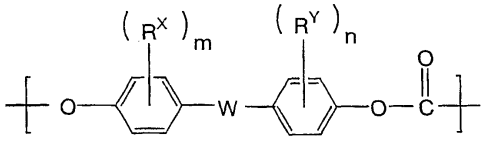


(R^{1a} 및 R^{1b} 는 동일하거나 상이한 C_{2-10} 알킬렌기를 나타내고, R^{2a}, R^{2b}, R^{3a} 및 R^{3b} 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, C_{1-10} 의 탄화수소기, 할로겐 원자를 나타낸다. k1 및 k2 는 동일하거나 상이한 1 ~ 4 의 정수를 나타내고, m1, m2, n1 및 n2 는 동일하거나 상이한 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다) 를 나타내고,

X 는 C_{1-15} 의 2 가의 탄화수소기를 나타내는, Y^2 는 C_{1-10} 의 2 가의 탄화수소기를 나타낸다.]

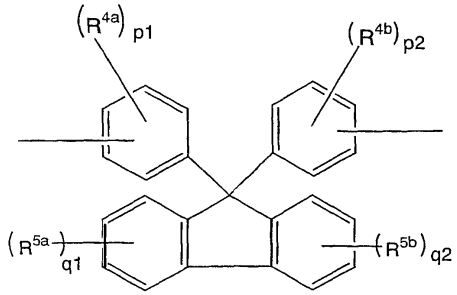


(B-1)



(B-2)

[단, Z 는



(R^{4a}, R^{4b}, R^{5a} 및 R^{5b} 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, C_{1-10} 알킬기 또는 할로겐 원자를 나타낸다. p1, p2, q1 및 q2 는 동일하거나 상이하며, 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다) 를 나타내고, W 는 단결합, C_{1-10} 알킬리덴기, C_{4-15} 시클로알킬리덴기, 술포닐기, 술파이드기, 옥사이드기 또는 디(C_{1-4} 알킬리덴)페닐렌기를 나타내고, R^X 및 R^Y 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, 페닐기 또는 C_{1-4} 알킬기를 나타내는, m 및 n 은 각각 독립적으로 1 ~ 4 의 정수이다.]

청구항 13

제 12 항에 있어서,

식 (A-1) 및 (A-2) 의 X 는 C_{4-15} 의 치환 또는 비치환의 지환족 탄화수소기인 수지 조성물.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

식 (A-1) 의 Y^1 의, R^{1a} 및 R^{1b} 는 동일하거나 상이한 C_{2-4} 알킬렌기이고, R^{2a}, R^{2b}, R^{3a} 및 R^{3b} 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자 또는 C_{1-6} 의 탄화수소기이고, k1 및 k2 는 동일하거나 상이한 1 ~ 4 의 정수이고, m1, m2, n1 및 n2 는 동일하거나 상이한 1 ~ 2 의 정수인 수지 조성물.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

식 (A-2) 의 Y^2 는 C_{2-6} 알킬렌기 또는 C_{6-12} 시클로알킬렌기인 수지 조성물.

청구항 16

제 12 항에 있어서,

식 (B-1) 의 Z 의, R^{4a}, R^{4b}, R^{5a} 및 R^{5b} 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자 또는 C_{1-4} 알킬기이고, p1, p2, q1 및 q2 는 동일하거나 상이하며, 1 또는 2 이고, 식 (B-2) 의 R^X 및 R^Y 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자 또는 C_{1-4} 알킬기이고, m 및 n 은 각각 독립적으로 1 또는 2 인 수지 조성물.

청구항 17

제 12 항에 있어서,

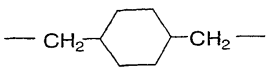
식 (B-2) 의 W 는 단결합, C_{1-6} 알킬리덴기, C_{5-10} 시클로알킬리덴기 또는 디(C_{1-3} 알킬리덴)페닐렌기인 수지 조성물.

청구항 18

제 12 항에 있어서,

식 (A-1) 의 Y^1 의, R^{1a} 및 R^{1b} 는 에틸렌기이고, R^{2a}, R^{2b}, R^{3a} 및 R^{3b} 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, C_{1-4} 의 알킬기 또는 페닐기이고, k1 및 k2 는 1 이고, m1, m2, n1 및 n2 는 동일하거나 상이한 1 또는 2 이고,

식 (A-2) 의 Y^2 는 C_{2-4} 알킬렌기 또는



이고, X 는 C_{5-10} 시클로알킬렌기이고,

식 (B-1) 의 Z 의, R^{4a}, R^{4b}, R^{5a} 및 R^{5b} 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기이고, p1, p2, q1 및 q2 는 동일하거나 상이하며, 1 또는 2 이고,

식 (B-2) 의 W 는 단결합, C_{1-4} 알킬리덴기, C_{6-9} 시클로알킬리덴기 또는 디(C_{1-3} 알킬리덴)페닐렌기이고, R^X 및 R^Y 는 수소 원자인 수지 조성물.

청구항 19

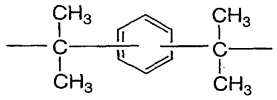
제 12 항에 있어서,

식 (A-1) 의 Y^1 의, R^{1a} 및 R^{1b} 는 에틸렌기이고, R^{2a}, R^{2b}, R^{3a} 및 R^{3b} 는 수소 원자이고, k1 및 k2 는 1 이고,

식 (A-2) 의 Y^2 는 C_{2-4} 알킬렌기이고, X 는 시클로헥실렌기이며,

식 (B-1) 의 Z 의, R^{4a} 및 R^{4b} 는 메틸기이고, R^{5a} 및 R^{5b} 는 수소 원자이며, p1 및 p2 는 1 이고,

식 (B-2) 의 W 는 이소프로필리덴기 또는



이고, R^X 및 R^Y 는 수소 원자인 수지 조성물.

청구항 20

제 12 항에 있어서,

폴리에스테르 수지가 20 ~ 100 몰% 의 식 (A-1) 로 표시되는 반복 단위 및 0 ~ 80 몰% 의 식 (A-2) 로 표시되는 반복 단위로 이루어지고, 폴리카보네이트 수지가 20 ~ 100 몰% 의 식 (B-1) 로 표시되는 반복 단위 및 0 ~ 80 몰% 의 식 (B-2) 로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 수지 조성물.

청구항 21

제 12 항에 있어서,

폴리에스테르 수지가 50 ~ 100 몰% 의 식 (A-1) 로 표시되는 반복 단위 및 0 ~ 50 몰% 의 식 (A-2) 로 표시되는 반복 단위로 이루어지고, 폴리카보네이트 수지가 30 ~ 100 몰% 의 식 (B-1) 로 표시되는 반복 단위 및 0 ~ 70 몰% 의 식 (B-2) 로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 수지 조성물.

청구항 22

제 12 항에 있어서,

폴리에스테르 수지와 폴리카보네이트 수지의 비율이 전자/후자 (중량비) = 15/85 ~ 98/2 인 수지 조성물.

청구항 23

제 12 항에 있어서,

폴리에스테르 수지와 폴리카보네이트 수지의 비율이 전자/후자 (중량비) = 20/80 ~ 98/2 인 수지 조성물.

청구항 24

제 12 항에 있어서,

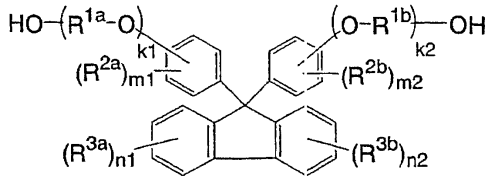
폴리에스테르 수지에 도입된 단위 -O-Y^1-O- 의 중량분율을 A' 로 하고, 폴리카보네이트 수지에 도입된 단위 -O-Z-O- 의 중량분율을 B' 로 하고, 조성물 전체에 대한 폴리에스테르 수지의 중량분율을 p 로 할 때, 중량분율 A', B', p 가 하기 식을 만족시키는 수지 조성물.

$0.1 \leq A' \times p + B' \times (1-p) < 1$

(식 중, A', B' 및 p 는 각각 0 보다 크고 1 보다 작은 수이다)

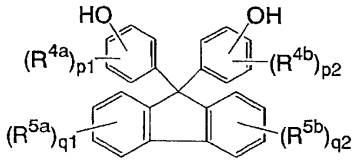
청구항 25

디카르복실산 성분 및 하기 식 (1) 로 나타나는 화합물을 함유하는 디올 성분 (a) 로부터 형성되는 폴리에스테르 수지와, 카보네이트 형성성 성분 및 하기 식 (1) 로 표시되는 화합물 및/또는 (2) 로 표시되는 화합물을 함유하는 디올 성분 (b) 로부터 형성되는 폴리카보네이트 수지를 용융 블렌드하는 것으로 이루어지는 제 1 항에 기재된 수지 조성물의 제조 방법.



(1)

(식 중, R^{1a} 및 R^{1b} 는 동일하거나 상이한 C_{2-10} 알킬렌기를 나타내고, R^{2a}, R^{2b}, R^{3a} 및 R^{3b} 는 동일하거나 상이하며, R^{2a} 및 R^{2b}는 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 할로겐 원자, 니트로기 또는 시아노기이고, R^{3a} 및 R^{3b} 는 수소 원자 또는 알킬기이다. k1 및 k2 는 동일하거나 상이한 1 이상의 정수를 나타내고, m1, m2, n1 및 n2 는 동일하거나 상이한 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다)



(2)

(식 중, R^{4a}, R^{4b}, R^{5a} 및 R^{5b} 는 동일하거나 상이하며, R^{4a} 및 R^{4b}는 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 할로겐 원자, 니트로기 또는 시아노기이고, R^{5a} 및 R^{5b} 는 수소 원자 또는 알킬기이다. p1, p2, q1 및 q2 는 동일하거나 상이한 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다)

청구항 26

제 1 항에 기재된 수지 조성물로 이루어지는 렌즈.

청구항 27

제 26 항에 있어서,

디올 성분 (a) 의 20 몰% 이상이 식 (1) 로 표시되는 화합물인 렌즈.

청구항 28

제 26 항에 있어서,

디올 성분 (b) 의 20 몰% 이상이 식 (1) 로 표시되는 화합물 및/또는 식 (2) 로 표시되는 화합물인 렌즈.

청구항 29

제 26 항에 있어서,

폴리에스테르 수지에 도입된 식 (1) 로 표시되는 화합물의 중량분율을 A, 폴리카보네이트 수지에 도입된 식 (1) 로 표시되는 화합물 및 식 (2) 로 표시되는 화합물의 중량분율을 B, 수지 조성물 전체에 대한 폴리에스테르 수지의 중량분율을 p 로 할 때, 중량분율 A, B, p 가 하기 식을 만족시키는 렌즈.

$0.2 \leq A \times p + B \times (1-p) < 1$

(식 중, A, B 및 p 는 각각 0 보다 크고 1 보다 작은 수이다)

청구항 30

제 26 항에 있어서,

폴리에스테르 수지와 폴리카보네이트 수지의 비율이 전자/후자 (중량비) = 10/90 ~ 80/20 인 렌즈.

청구항 31

제 26 항에 있어서,

수지 조성물의 유리 전이 온도가 100℃ 이상이고, 또한 굴절률이 1.59 ~ 1.7 인 렌즈.

청구항 32

제 26 항에 있어서,

폴리에스테르 수지 및 폴리카보네이트 수지의 굴절률이 각각 1.59 ~ 1.7 인 렌즈.

청구항 33

제 26 항에 있어서,

촬상용 렌즈를 구성하는 렌즈인 렌즈.

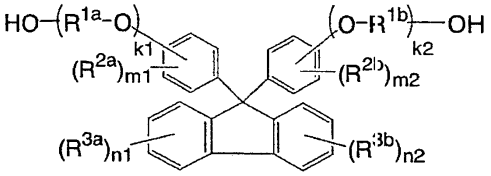
청구항 34

제 33 항에 있어서,

촬상용 렌즈가, 디지털 카메라용 렌즈, 휴대 전화의 카메라용 렌즈 또는 차재 카메라용 렌즈인 렌즈.

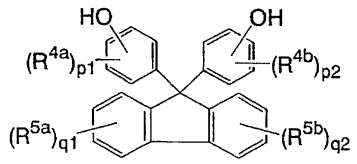
청구항 35

디카르복실산 성분 및 하기 식 (1) 로 나타나는 화합물을 함유하는 디올 성분 (a) 로부터 형성되는 폴리에스테르 수지와, 카보네이트 형성성 성분 및 하기 식 (1) 로 표시되는 화합물 및/또는 (2) 로 표시되는 화합물을 함유하는 디올 성분 (b) 로부터 형성되는 폴리카보네이트 수지를 블렌드하여 성형하는 것으로 이루어지는 제 26 항에 기재된 렌즈의 제조 방법.



(1)

(식 중, R^{1a} 및 R^{1b} 는 동일하거나 상이한 C_{2-10} 알킬렌기를 나타내고, R^{2a}, R^{2b}, R^{3a} 및 R^{3b} 는 동일하거나 상이하며, R^{2a} 및 R^{2b}는 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 할로겐 원자, 니트로기 또는 시아노기이고, R^{3a} 및 R^{3b} 는 수소 원자 또는 알킬기이다. k1 및 k2 는 동일하거나 상이한 1 이상의 정수를 나타내고, m1, m2, n1 및 n2 는 동일하거나 상이한 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다)



(2)

(식 중, R^{4a}, R^{4b}, R^{5a} 및 R^{5b} 는 동일하거나 상이하며, R^{4a} 및 R^{4b}는 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 할로겐 원자, 니트로기 또는 시아노기이고, R^{5a} 및 R^{5b} 는 수소 원자 또는 알킬기이다. p1, p2, q1 및 q2 는 동일하거나 상이한 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다)

청구항 36

제 1 항에 있어서,

적외선 흡수능을 갖는 색소를 함유하는 수지 조성물.

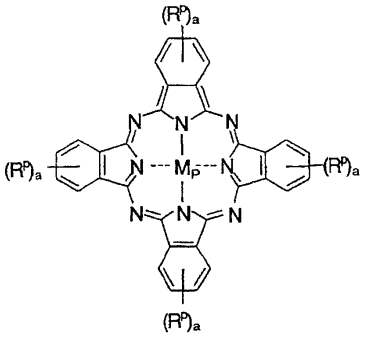
청구항 37

제 36 항에 기재된 수지 조성물로 이루어지는 적외선 흡수 필터.

청구항 38

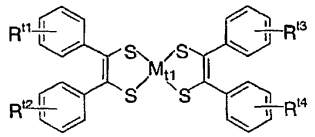
제 37 항에 있어서,

적외선 흡수능을 갖는 색소가, 하기 식 (5) ~ (9) 로 나타나는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종인 적외선 흡수 필터.



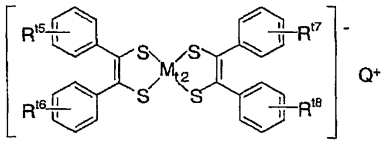
(5)

(식 중, R^p 는 동일하거나 상이하며, 할로겐 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 아르알킬기, 아미노기, 아미드기, 이미드기 또는 아릴티오기이며, 치환기를 갖고 있어도 되고, 인접하는 R^p 는 고리를 형성하고 있어도 된다. a 는 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다. M_p 는 수소 원자, 2 ~ 6 가의 금속 원자 또는 그 산화물이며, 카운터 음이온으로 원자가가 보충되어 있어도 된다)



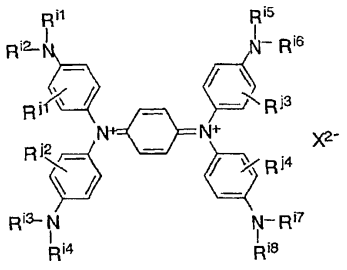
(6)

(식 중, R^{t1}, R^{t2}, R^{t3} 및 R^{t4} 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, 알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기 또는 아미노기이고, 치환기를 갖고 있어도 된다. M_{t1} 은 4 배위의 전이 금속 원자이다)



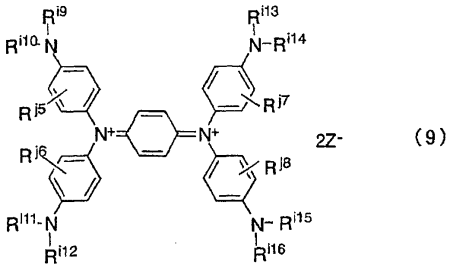
(7)

(식 중, R^{t5}, R^{t6}, R^{t7} 및 R^{t8} 은 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, 알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 알콕시기 또는 아미노기이며, 치환기를 갖고 있어도 된다. M_{t2} 는 4 배위의 전이 금속 원자이며, Q^+ 는 1 가의 양이온이다)



(8)

(식 중, R^{i1}, R^{i2}, R^{i3}, R^{i4}, R^{i5}, R^{i6}, R^{i7} 및 R^{i8} 은 동일하거나 상이하며, 알킬기이고, R^{j1}, R^{j2}, R^{j3} 및 R^{j4} 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자 또는 불소 원자이고, X^{2-} 는 2 가의 음이온이다)



(9)

(식 중, R^{i9}, R^{i10}, R^{i11}, R^{i12}, R^{i13}, R^{i14}, R^{i15} 및 R^{i16} 은 동일하거나 상이하며, 알킬기이고, R^{j5}, R^{j6}, R^{j7} 및 R^{j8} 은 동일하거나 상이하며, 수소 원자 또는 불소 원자이고, Z^- 는 1 가의 음이온이다)

청구항 39

제 37 항에 있어서,

색조 보정용 색소를 함유하는 적외선 흡수 필터.

청구항 40

제 37 항에 있어서,

적외선 흡수능을 갖는 색소의 비율이 폴리에스테르 수지 및 폴리카보네이트 수지의 총량 100 중량부에 대해서, 0.01 ~ 10 중량부인 적외선 흡수 필터.

청구항 41

제 37 항에 있어서,

450 ~ 700㎚ 에 있어서의 평균 광선 투과율이 55% 이상이고, 850 ~ 1,100㎚ 에 있어서의 평균 광선 투과율이 20% 이하인 적외선 흡수 필터.

청구항 42

제 1 항에 기재된 수지 조성물로 이루어지는 위상차 필름.

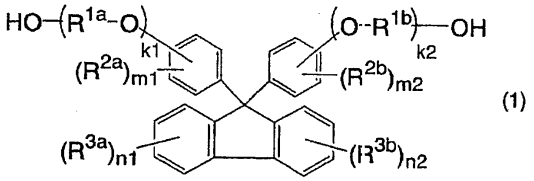
청구항 43

제 42 항에 있어서,

광탄성 계수가 $65 \times 10^{-12}Pa^{-1}$ 이하인 위상차 필름.

청구항 44

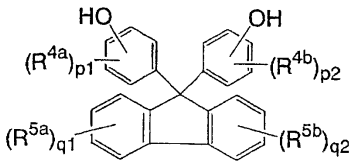
디카르복실산 성분 및 하기 식 (1) 로 나타나는 화합물을 함유하는 디올 성분 (a) 로부터 형성되는 폴리에스테르 수지와, 카보네이트 형성성 성분 및 하기 식 (1) 로 표시되는 화합물 및/또는 (2) 로 표시되는 화합물을 함유하는 디올 성분 (b) 로부터 형성되는 폴리카보네이트 수지로 이루어지는 수지 조성물을 막형성하고, 연신하는 것으로 이루어지는 제 42 항에 기재된 위상차 필름의 제조 방법.



(1)

(식 중, R^{1a} 및 R^{1b} 는 동일하거나 상이한 C_{2-10} 알킬렌기를 나타내고, R^{2a}, R^{2b}, R^{3a} 및 R^{3b} 는 동일하거나 상이하며, R^{2a} 및 R^{2b}는 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아실기,

알콕시카르보닐기, 할로겐 원자, 니트로기 또는 시아노기이고, R^{3a} 및 R^{3b} 는 수소 원자 또는 알킬기이다. k1 및 k2 는 동일하거나 상이한 1 이상의 정수를 나타내고, m1, m2, n1 및 n2 는 동일하거나 상이한 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다)



(2)

(식 중, R^{4a}, R^{4b}, R^{5a} 및 R^{5b} 는 동일하거나 상이하며, R^{4a} 및 R^{4b}는 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 할로겐 원자, 니트로기 또는 시아노기이고, R^{5a} 및 R^{5b} 는 수소 원자 또는 알킬기이다. p1, p2, q1 및 q2 는 동일하거나 상이한 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다)

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 플루오렌 골격을 갖는 폴리에스테르 수지와 플루오렌 골격을 갖는 폴리카보네이트 수지로 구성되는 수지 조성물 및 그 성형체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근, 디지털 카메라, CCD 카메라, 광기록 매체용 픽업 등에 사용되는 플라스틱 렌즈의 박육화, 경량화를 목적으로 하여, 플루오렌 골격을 갖는 광학용 수지 재료가 개발되어 있다.

[0003] 이러한 수지로서 플루오렌 골격을 갖는 폴리카보네이트 수지 (이하 플루오렌 PC 라고 약기하는 경우가 있다) 가 주목받고 있다. 이 수지는 고내열성, 고굴절률 등의 우수한 특성을 가지며, 광학 소자용 수지로서 유용하다. 예를 들어, 일본 공개특허공보 평6-25398호에는, 디히드록시페닐플루오렌 단위를 41 ~ 95 몰% 함유하고, 특정한 광탄성 상수 및 비점도를 갖는 플루오렌 PC 가 개시되어 있다. 그러나, 이 플루오렌 PC 는 강직한 골격을 가지므로, 용도에 따라서는 유동성이 불충분하여 성형 가공성이 문제가 되는 경우가 있다.

[0004] 일본 공개특허공보 2002-30140호에는, 플루오렌 PC 의 성형 가공성을 개량하기 위해, 소프트 세그먼트로서 폴리실록산 구조를 도입한 수지가 개시되어 있다. 또, 일본 공개특허공보 2005-42021호에는, 플루오렌 PC 에 다른 폴리카보네이트 수지를 블렌드하여 성형 가공성을 개량한 예가 개시되어 있다.

[0005] 이들 기술과 동일한 사상에 기초하여, 플루오렌 PC 에 폴리에스테르 수지를 블렌드하여 그 성형 가공성을 개량하는 것을 생각할 수 있다. 그러나, 폴리에스테르 수지는 폴리카보네이트 수지와의 상용성이 나쁘고, 범용의 폴리에틸렌테레프탈레이트를 플루오렌 PC 에 블렌드한 경우에는, 수지 조성물의 투명성을 유지하지 못해 그 조성물을 광학용 재료로서 이용하는 것은 어렵다.

[0006] 이러한 배경 하에서, 높은 내열성, 높은 굴절률, 투명성 등의 우수한 특성을 갖는 플루오렌 PC 의 장점을 유지하면서, 그 성형 가공성을 개량하는 것이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

[0007] 발명의 개시

[0008] 따라서 본 발명은 플루오렌 PC 를 함유하고, 성형 가공성이 우수한 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

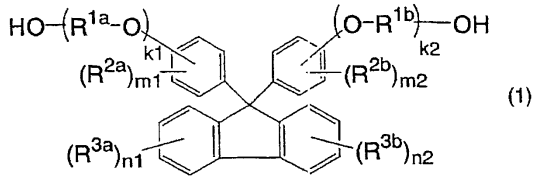
[0009] 또 본 발명은 플루오렌 PC 를 함유하고, 투명성, 굴절률, 복굴절 등의 광학 특성이 우수한 수지 조성물 및 그 성형체를 제공하는 것에 있다.

[0010] 또 본 발명은 플루오렌 PC 를 함유하고, 내열성, 내환경성 등의 내성이 우수한 수지 조성물 및 그 성형체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 그래서, 본 발명자는 플루오렌 PC 와의 상용성이 우수하고, 또한 성형 가공성을 부여할 수 있는 폴리에스테르를 탐색하였다. 그 결과, 플루오렌 PC 에, 일본 공개특허공보 평7-198901호, 일본 공개특허공보 2000-119379호 등에 기재된 특정한 플루오렌 골격을 갖는 폴리에스테르를 배합하면, 내열성, 내환경성 등의 내성이 우수하고, 투명성 등의 광학 특성이 우수하고, 또한 성형 가공성이 우수한 수지 조성물 및 성형체가 얻어지는 것을 발견하여 본 발명을 완성하였다. 또, 본 발명자는 그 수지 조성물이 렌즈 등의 광학용 성형체로서 우수한 것을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

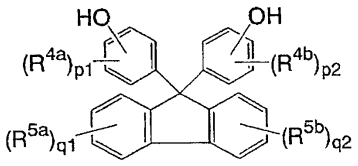
[0012] 즉 본 발명은 디카르복실산 성분과 디올 성분 (a) 로 형성되는 폴리에스테르 수지 및 카보네이트 형성성 성분과 디올 성분 (b) 로 형성되는 폴리카보네이트 수지로 이루어지는 수지 조성물로서,

[0013] 디올 성분 (a) 가 하기 식 (1) 로 표시되는 화합물을 함유하고, 또한 디올 성분 (b) 가 하기 식 (1) 로 표시되는 화합물 및/또는 (2) 로 표시되는 화합물을 함유하는 수지 조성물 (RC) 이다.

[0014] 

(1)

[0015] 식 중, R^{1a} 및 R^{1b} 는 동일하거나 상이한 C_{2-10} 알킬렌기를 나타내고, R^{2a}, R^{2b}, R^{3a} 및 R^{3b} 는 동일하거나 상이한 치환기를 나타낸다. k1 및 k2 는 동일하거나 상이한 1 이상의 정수를 나타내고, m1, m2, n1 및 n2 는 동일하거나 상이한 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다.

[0016] 

(2)

[0017] 식 중, R^{4a}, R^{4b}, R^{5a} 및 R^{5b} 는 동일하거나 상이한 치환기를 나타낸다. p1, p2, q1 및 q2 는 동일하거나 상이한 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다.

[0018] 또 본 발명은 디카르복실산 성분 및 식 (1) 로 나타나는 화합물을 함유하는 디올 성분 (a) 로부터 형성되는 폴리에스테르 수지와, 카보네이트 형성성 성분 및 식 (1) 로 표시되는 화합물 및/또는 (2) 로 표시되는 화합물을 함유하는 디올 성분 (b) 로부터 형성되는 폴리카보네이트 수지를, 용융 블렌드하는 것으로 이루어지는 수지 조성물 (RC) 의 제조 방법이다.

[0019] 또한 본 발명은 수지 조성물 (RC) 로 이루어지는 렌즈이다. 본 발명은 디카르복실산 성분 및 식 (1) 로 나타나는 화합물을 함유하는 디올 성분 (a) 로부터 형성되는 폴리에스테르 수지와, 카보네이트 형성성 성분 및 식 (1) 로 표시되는 화합물 및/또는 (2) 로 표시되는 화합물을 함유하는 디올 성분 (b) 로부터 형성되는 폴리카보네이트 수지를 블렌드하여 성형하는 것으로 이루어지는 상기 렌즈의 제조 방법을 포함한다.

[0020] 또 본 발명은 적외선 흡수능을 갖는 색소를 함유하는 수지 조성물 (RC) 이다. 또한, 본 발명은 적외선 흡수능을 갖는 색소를 함유하는 수지 조성물 (RC) 로 이루어지는 적외선 흡수 필터를 포함한다.

[0021] 또 본 발명은 수지 조성물 (RC) 로 이루어지는 위상차 필름이다. 또한, 본 발명은 수지 조성물 (RC) 을 막 형성하고, 연신하는 것으로 이루어지는 상기 위상차 필름의 제조 방법을 포함한다.

실 시 예

[0426] 이하에, 실시예에 기초하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예 중, 「부」 란 「중량부」를 의미한다.

[0427] 또, 합성예 A-1 ~ A-4 및 B-1 ~ B-5, 실시예 1 ~ 16 및 비교예 1 ~ 5 에서 얻어진 폴리에스테르 수지, 폴리카보네이트 수지, 수지 조성물, 플레이트, 렌즈 및 적외선 흡수 필터의 평가는 이하의 방법에 따라 실시하였다.

[0428] (1) 수평균 분자량 (Mn) 측정 : 도소 (주) 제조 HLC-8220GPC 에 의한 사이즈 배제 크로마토그래피를, 클로로포름 용리액, UV 검지기로 실시하고, 표준 폴리스티렌 환산으로 수평균 분자량을 측정하였다.

[0429] (2) Tg 측정 : JIS K-7121 에 준거하여 티?에이?인스트루먼트?재팬 (주) 제조 시차 주사 열량계 DSC-2910 을 이용하고, 질소 분위기하, 20℃/분 승온 조건에서 측정하였다.

[0430] (3) 멜트플로레이트 (MFR) : JIS K-7210 에 준거하여 (주) 도요 정기 제작소 제조 멜트플로인덱스 측정 장치를 이용하고, 280℃, 1.2kg 하중에서 10 분간 유출된 폴리머량 (g) 을 측정하였다.

[0431] (4) 굴절률 : JIS K-7142 에 준거하여 캐스트 필름 (두께 100㎛) 을 제작하고, 아타고 (주) 제조 아베 굴절계 DR-M2 및 DR-A1 을 이용하고, 측정 파장 588㎚ (d 선), 온도 25℃ 에서 측정하였다.

[0432] (5) 광선 투과율 : JIS K-7105 에 준거하여 (주) 히타치 제작소 제조 분광 광도계 U-3010 을 이용하고, 두께 2 ㎜ 의 샘플에 대해 500㎚ 에서의 광선 투과율을 측정하였다.

[0433] (6) 광탄성 계수 : 닛폰 분광 (주) 제조 분광 엘립소미터 M-220 을 이용하고, 폭 1㎝ 의 필름에 탄성 변형 영역인 0.1kg 으로부터 0.6kg 까지 0.1kg 간격으로 장력을 가했을 때의 리타데이션값 (Re 값) 을 측정하고, 이들을 플롯하여 그 근사 직선의 기울기로부터 구하였다.

[0434] (7) 내항온항습성 시험 : 시험편을 온도 85℃, 습도 85% 의 항온항습 환경 하에서 640 시간 처리한 후의 광선 투과율을, 처리전의 광선 투과율과 비교하였다.

[0435] (8) 복굴절 : 직교 니콜 상태로 배치된 한 쌍의 편광판 사이에 성형판을 두고, 성형품의 복굴절의 모습을 관측하였다. 성형판의 복굴절이 큰 경우에는, 광 누설에 의한 무지개 모양이 관찰된다. 또한, 평가는 하기 기준에 따라 실시하였다.

[0436] ◎ : 복굴절에 의한 무지개 모양이 관찰되지 않았다

[0437] ○ : 아주 약간 복굴절에 의한 무지개 모양이 관찰되었다

[0438] △ : 부분적으로 복굴절에 의한 무지개 모양이 관측되었다

[0439] × : 전체적으로 복굴절에 의한 무지개 모양이 관측되었다

[0440] (9) 막두께 : 유리 기판 상에 도포, 건조시켜 얻은 적외선 흡수 필터 박막의 일부를 용매로 닦아 내고, 피복 단차를 촉침식 표면 형상 측정기 (알박사 제조, dektak) 로 관측함으로써 막두께를 측정하였다.

[0441] (10) 색소의 응집 유무 : 광학 현미경으로 배율 500 배로 관찰하고, 적외선 흡수 필터 중의 색소의 응집 유무를 조사하였다.

[0442] (11) 평균 가시광선 투과율 : (주) 히타치 제작소 제조 분광 광도계 U-4100 을 이용하고, 450 ~ 700㎚ 에서의 광선 투과율을 측정하여 구하였다.

[0443] (12) 평균 적외선 투과율 : (주) 히타치 제작소 제조 분광 광도계 U-4100 을 이용하고, 850 ~ 1,100㎚ 에서의 광선 투과율을 측정하여 구하였다.

[0444] (13) 내환경 시험 : 적외선 흡수 필터를, 온도 60℃, 습도 90% 의 항온항습 환경 하에서 600 시간 처리한 후의 광선 투과율 (평균 가시광선 투과율 및 평균 적외선 투과율) 을, 처리전의 광선 투과율과 비교하였다.

[0445] <폴리에스테르 수지 A-1 의 합성>

[0446] 온도계, 교반기, 감압 장치를 구비한 반응기에 시클로헥산디카르복실산 392.6 부, 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)페닐]플루오렌 1,000 부 및 디-n-부틸틴옥사이드 0.70 부를 첨가하고, 교반하면서 서서히 가열 용융하고, 1,000 ~ 4,000Pa, 온도 220 ~ 230℃ 에서 12 시간 에스테르화 반응을 실시함으로써, 플루오렌 골격을 갖는 폴리에스테르 수지 A-1 을 얻었다. A-1 에 도입된 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)페닐]플루오렌의 A-1 에 대한 중량분율은 0.76 이었다. 이 A-1 의 Mn 은 11,200, Tg 는 133℃, 굴절률 (d 선) 은 1.615 이었다.

[0447] <폴리에스테르 수지 A-2 의 합성>

[0448] 온도계, 교반기, 감압 장치를 구비한 반응기에 시클로헥산디카르복실산 5,548 부, 에틸렌글리콜 1,000 부, 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)페닐]플루오렌 12,717 부를 첨가하고, 교반하면서 서서히 가열 용융시키고, 온도 220 ~ 230℃ 에서 2.5 시간 에스테르화 반응을 실시한 후, 디-n-부틸틴옥사이드 9.82 부를 첨가하고, 290℃, 100Pa

까지 서서히 승온, 감압하면서 에틸렌글리콜을 제거함으로써 플루오렌 골격을 갖는 폴리에스테르 수지 A-2 를 얻었다. A-2 에 도입된 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)페닐]플루오렌의 A-2 에 대한 중량분율은 0.74 이었다. 이 A-2 의 Mn 은 14,200, Tg 는 127℃, 굴절률 (d 선) 은 1.608 이었다.

[0449] <폴리에스테르 수지 A-3 의 합성>

[0450] 온도계, 교반기, 감압 장치를 구비한 반응기에 시클로헥산디카르복실산 4,867 부, 에틸렌글리콜 1,000 부, 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)페닐]플루오렌 6,197 부를 첨가하고, 교반하면서 서서히 가열 용융시키고, 온도 220 ~ 230℃ 에서 2.5 시간 에스테르화 반응을 실시한 후, 디-n-부틸틴옥사이드 8.62 부를 첨가하고, 290℃, 100Pa 까지 서서히 승온, 감압하면서 에틸렌글리콜을 제거함으로써 플루오렌 골격을 갖는 폴리에스테르 수지 A-3 을 얻었다. A-3 에 도입된 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)페닐]플루오렌의 A-3 에 대한 중량분율은 0.57 이었다. 이 A-3 의 Mn 은 12,400, Tg 는 109℃, 굴절률 (d 선) 은 1.595 이었다.

[0451] <폴리에스테르 수지 A-4 의 합성>

[0452] 온도계, 교반기, 감압 장치를 구비한 반응기에 시클로헥산디카르복실산 5,548 부, 에틸렌글리콜 1,000 부, 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)페닐]플루오렌 11,302 부를 첨가하고, 교반하면서 서서히 가열 용융시키고, 온도 220 ~ 230℃ 에서 2.5 시간 에스테르화 반응을 실시한 후, 디-n-부틸틴옥사이드 9.82 부를 첨가하고, 290℃, 100Pa 까지 서서히 승온, 감압하면서 에틸렌글리콜을 제거함으로써 플루오렌 골격을 갖는 폴리에스테르 수지 A-4 를 얻었다. A-4 에 도입된 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)페닐]플루오렌의 A-4 에 대한 중량분율은 0.70 이었다. 이 A-4 의 Mn 은 14,200, Tg 는 122℃, 굴절률 (d 선) 은 1.607 이었다.

[0453] <폴리카보네이트 수지 B-1 의 합성>

[0454] 온도계, 교반기, 환류 냉각기를 구비한 반응기에 이온 교환수 9,810 부, 48% 수산화 나트륨 수용액 1,930 부를 첨가하고, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 1,420 부, 9,9-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)플루오렌 588.6 부 및 나트륨하이드로술파이트 4.5 부를 용해하고, 염화 메틸렌 6,605 부를 첨가한 후, 교반하면서 16 ~ 20℃ 에서 포스겐 1,000 부를 60 분에 걸쳐 불어 넣었다. 포스겐 불어 넣기 종료 후, p-tert-부틸페놀 46.7 부와 48% 수산화 나트륨 수용액 317 부를 첨가하고, 추가로 트리에틸아민 0.94 부를 첨가하여 20 ~ 27℃ 에서 40 분간 교반하여 반응을 종료하였다. 생성물을 함유하는 염화 메틸렌층을 희염산, 순수로 세정한 후, 염화 메틸렌을 증발시켜 플루오렌 골격을 갖는 폴리카보네이트 수지 B-1 을 얻었다. B-1 에 도입된 9,9-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)플루오렌의 B-1 에 대한 중량분율은 0.27 이었다. 이 B-1 의 Mn 은 16,000, Tg 는 166℃, 굴절률 (d 선) 은 1.598 이었다.

[0455] <폴리카보네이트 수지 B-2 의 합성>

[0456] 온도계, 교반기, 환류 냉각기를 구비한 반응기에 이온 교환수 9,810 부, 48% 수산화 나트륨 수용액 1,930 부를 첨가하고, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 1,065부, 9,9-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)플루오렌 1,177 부 및 나트륨하이드로술파이트 4.5 부를 용해하고, 염화 메틸렌 6,610 부를 첨가한 후, 교반하면서 16 ~ 20℃ 에서 포스겐 1,000 부를 60 분에 걸쳐 불어 넣었다. 포스겐 불어 넣기 종료 후, p-tert-부틸페놀 50.2 부와 48% 수산화 나트륨 수용액 317 부를 첨가하고, 추가로 트리에틸아민 0.94 부를 첨가하고, 20 ~ 27℃ 에서 40 분간 교반하여 반응을 종료하였다. 생성물을 함유하는 염화 메틸렌층을 희염산, 순수로 세정한 후, 염화 메틸렌을 증발시켜 플루오렌 골격을 갖는 폴리카보네이트 수지 B-2 를 얻었다. B-2 에 도입된 9,9-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)플루오렌의 B-2 에 대한 중량분율은 0.48 이었다. 이 B-2 의 Mn 은 16,600, Tg 는 190℃, 굴절률 (d 선) 은 1.610 이었다.

[0457] <폴리카보네이트 수지 B-3 의 합성>

[0458] 온도계, 교반기, 환류 냉각기를 구비한 반응기에 이온 교환수 10,120 부, 48% 수산화 나트륨 수용액 1,857 부를 첨가하고, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 512.8 부, 9,9-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)플루오렌 1,984 부 및 나트륨하이드로술파이트 4.3 부를 용해하고, 염화 메틸렌 7,632 부를 첨가한 후, 교반하면서 16 ~ 20℃ 에서 포스겐 1,000 부를 60 분에 걸쳐 불어 넣었다. 포스겐 불어 넣기 종료 후, p-tert-부틸페놀 65.2 부와 48% 수산화 나트륨 수용액 353 부를 첨가하고, 추가로 트리에틸아민 0.95 부를 첨가하고, 20 ~ 27℃ 에서 40 분간 교반하여 반응을 종료하였다. 생성물을 함유하는 염화 메틸렌층을 희염산, 순수로 세정한 후, 염화 메틸렌을 증발시켜 플루오렌 골격을 갖는 폴리카보네이트 수지 B-3 을 얻었다. B-3 에 도입된 9,9-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)플루오렌의 B-3 에 대한 중량분율은 0.74 이었다. 이 B-3 의 Mn 은 14,000, Tg 는 216℃,

굴절률 (d 선) 은 1.622 이었다.

[0459] <폴리카보네이트 수지 B-4 의 합성>

[0460] 온도계, 교반기, 환류 냉각기를 구비한 반응기에 이온 교환수 10,899 부, 48% 수산화 나트륨 수용액 1,728 부를 첨가하고, 4,4'-(m-페닐렌디이소프로필리덴)디페놀 1,796 부, 9,9-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)플루오렌 1,308 부 및 나트륨하이드로술파이트 6.0 부를 용해하고, 염화 메틸렌 6,604 부를 첨가한 후, 교반하면서 16 ~ 20℃ 에서 포스겐 1,000 부를 60 분에 걸쳐 불어 넣었다. 포스겐 불어 넣기 종료 후, p-tert-부틸페놀 38.9 부와 48% 수산화 나트륨 수용액 311 부를 첨가하고, 추가로 트리에틸아민 1.84 부를 첨가하고, 20 ~ 27℃ 에서 60 분간 교반하여 반응을 종료하였다. 생성물을 함유하는 염화 메틸렌층을 희염산, 순수로 세정한 후, 염화 메틸렌을 증발시켜 플루오렌 골격을 갖는 폴리카보네이트 수지 B-4 를 얻었다. B-4 에 도입된 9,9-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)플루오렌의 B-4 에 대한 중량분율은 0.39 이었다. 이 B-4 의 Mn 은 19,800, Tg 는 146℃, 굴절률 (d 선) 은 1.612 이었다.

[0461] <폴리카보네이트 수지 B-5 의 합성>

[0462] 온도계, 교반기, 환류 냉각기를 구비한 반응기에 이온 교환수 9,809 부, 48% 수산화 나트륨 수용액 2,271 부를 첨가하고, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 1,775 부 및 나트륨하이드로술파이트 3.5 부를 용해하고, 염화 메틸렌 7925 부를 첨가한 후, 교반하면서 16 ~ 20℃ 에서 포스겐 1,000 부를 60 분에 걸쳐 불어 넣었다. 포스겐 불어 넣기 종료 후, p-tert-부틸페놀 52.5 부와 48% 수산화 나트륨 수용액 327 부를 첨가하고, 추가로 트리에틸아민 1.57 부를 첨가하고, 20 ~ 27℃ 에서 40 분간 교반하여 반응을 종료하였다. 생성물을 함유하는 염화 메틸렌층을 희염산, 순수로 세정한 후, 염화 메틸렌을 증발시켜 플루오렌 골격을 함유하지 않는 폴리카보네이트 수지 B-5 를 얻었다. 이 B-5 의 Mn 은 12,500, Tg 는 150℃, 굴절률 (d 선) 은 1.584 이었다.

[0463] <실시예 1 ~ 9, 비교예 1 ~ 3> 수지 조성물, 렌즈

[0464] <실시예 1 ~ 9>

[0465] 상기 합성예에서 얻어진 폴리에스테르 수지와 폴리카보네이트 수지를 표 4 에 기재된 조성 비율로 드라이블렌드하고, 테크노벨사 제조 15φ 2 축 압출 혼련기를 이용하여 수지 온도 240 ~ 280℃ 에서 용융 혼련하고, 냉각, 펠릿화함으로써 투명한 수지 조성물을 얻었다.

[0466] 얻어진 수지 조성물의 펠릿을 토시바 기계 (주) 제조 30 톤 사출 성형기를 이용하여 사출 성형하고, 플레이트를 얻은 결과, 모두 복굴절이 낮고, 광학적으로 균일하였다.

[0467] 또, 상기 수지 조성물의 펠릿을 이용하고, 실린더 온도 250 ~ 280℃, 금형 온도 100℃ 의 조건에서 사출 성형한 결과, 성형성이 양호하고, 무색 투명의 플라스틱 렌즈를 얻었다. 이러한 렌즈는 어느 실시예에 있어서도 투명성이 높고, 외관이 양호하며, 또 편광판을 통해 관찰한 결과, 복굴절이 낮아 광학적으로 균일하였다.

[0468] 얻어진 상기 수지 조성물의 모든 물성, 및 얻어진 플레이트의 복굴절, 내항온항습성을 평가하였다. 결과를 표 4 에 나타낸다.

[0469] <비교예 1>

[0470] 상기 합성예에서 얻어진 폴리에스테르 수지 A-4 만을 실시예 1 과 동일하게 플레이트에 성형하고, A-4 의 모든 물성, 및 얻어진 플레이트의 복굴절, 내항온항습성을 평가하였다. 결과를 표 4 에 나타낸다.

[0471] <비교예 2>

[0472] 상기 합성예에서 얻어진 폴리카보네이트 수지 B-2 만을 실시예 1 과 동일하게 플레이트에 성형하고, B-2 의 모든 물성, 및 얻어진 플레이트의 복굴절, 내항온항습성을 평가하였다. 결과를 표 4 에 나타낸다.

[0473] <비교예 3>

[0474] 상기 합성예에서 얻어진 폴리카보네이트 수지 B-5 만을 실시예 1 과 동일하게 플레이트에 성형하고, B-5 의 모든 물성, 및 얻어진 플레이트의 복굴절, 내항온항습성을 평가하였다. 결과를 표 4 에 나타낸다.

표 4

[0475]

	수지 조성물					Mn	Tg(℃)	MFR (g/10min)	굴절률 (d선)
	폴리에스테르 수지	중량부	폴리카보네이트 수지	중량부	A×p+B×(1-p)				
실시예1	A-1	90	B-1	10	0.71	11900	138	34	1.610
실시예2	A-2	80	B-2	20	0.68	14100	132	26	1.607
실시예3	A-2	50	B-2	50	0.61	14300	145	12	1.608
실시예4	A-2	20	B-2	80	0.53	15200	175	4	1.609
실시예5	A-3	40	B-3	60	0.67	13100	168	8	1.611
실시예6	A-3	40	B-4	60	0.46	16300	129	10	1.605
실시예7	A-1	80	B-1	20	0.66	12200	145	33	1.612
실시예8	A-4	80	B-2	20	0.66	14100	132	26	1.607
실시예9	A-4	60	B-2	40	0.61	14300	138	12	1.608
비교예1	A-4	100	-	-	-	14200	122	54	1.607
비교예2	-	-	B-2	100	-	16600	190	0.6	1.610
비교예3	-	-	B-5	100	-	12500	150	66	1.584

계속

	광탄성 계수 ($10^{-12}Pa^{-1}$)	항온항습성			성형품의 복굴절
		처리전의 광선 투과율(%)	처리후의 광선 투과율(%)	변화량 (%)	
실시예1	38	87	85	2	◎
실시예2	40	86	84	2	◎
실시예3	48	87	86	1	◎
실시예4	56	87	85	2	○
실시예5	41	87	86	1	◎
실시예6	40	88	86	2	◎
실시예7	40	87	85	2	◎
실시예8	37	86	84	2	◎
실시예9	42	87	86	1	◎
비교예1	35	87	30	57	◎
비교예2	62	88	86	2	△
비교예3	85	89	89	0	×

[0476]

[0477] 실시예 1 ~ 9 에서 나타나는 수지 조성물은 고굴절률, 저복굴절이며, 항온항습 시험에 의한 열화는 보이지 않는 것을 알 수 있다. 또, 성형 가공성도 우수하다. 한편, 비교예에서 나타나는 수지 조성물에서는, 저복굴절인 것의 항온항습 시험에 의해 열화가 보이고 (비교예 1), 성형 가공성이 떨어지고 (비교예 2), 복굴절이 큰 (비교예 3) 것을 알 수 있다.

[0478] 이상과 같이 본 발명에 의하면, 우수한 광학 특성 (고굴절률, 저복굴절) 을 가지며, 또한 성형 가공성, 내성 (내열성, 내환경성) 도 우수하여 고성능의 플라스틱 렌즈를 얻을 수 있다.

[0479] 또, 실시예 7 에서 얻어진 단 플레이트 (두께 1 ~ 3㎜) 의 표면을, 편광판을 사이에 두고 촬영한 사진을 도 1 에 나타낸다. 또한, 비교를 위해, 비교예 3 에서 얻어진 폴리카보네이트 수지로 형성된 플레이트의 표면을 동일하게 하여 촬영한 사진을 각각 도 2 에 나타낸다.

[0480] 도 1 로부터 명확한 바와 같이, 실시예 7 에서 얻어진 플레이트에서는, 복굴절에 의한 무지개 모양이 거의 관찰되지 않은 반면, 폴리카보네이트 수지로 형성된 플레이트에서는, 복굴절에 의한 무지개 모양이 플레이트 전체에 걸쳐 관찰되었다. 또, 도면 중의 흰 부분이 광 누설에 의한 무지개 모양을 나타내고 있다.

[0481] <실시예 10 ~ 16, 비교예 4 ~ 5> 적외선 흡수 필터

[0482] <실시예 10 ~ 15>

[0483] 상기 합성예에서 얻어진 폴리에스테르 수지와 폴리카보네이트 수지와 적외선 흡수제를 표 5 에 기재된 조성 비율로 시클로펜타논 341 부에 첨가하고, 실온에서 10 시간 교반하여 도포액을 얻었다. 어느 것에 있어서도 도포액 중의 각 색소의 분산 상태는 양호했다. 이 도포액을, 유리판상에 스핀코트법으로 건조시킨 후의 도막의 두께가 4.0㎛ 가 되도록 도포막을 형성하고, 오븐을 이용하여 80℃ 에서 30 분 건조시켜 도막 (근적외선 흡수 필터) 을 얻었다. 어느 실시예에 있어서도, 도막의 외관은 불균일 등이 없는 양호한 상태이며, 또 색소의 응집을 관찰한 결과, 응집물 등은 전혀 관찰되지 않았다.

표 5

[0484]

	수지 조성									
	폴리에스테르 수지	부	폴리카보네이트 수지	부	디티올계 색소	부	프탈로시아닌계 색소	부	디임모늄계 색소	부
실시예10	A-1	90	B-1	10	MIR101	1	810K	1	IRG022	4
실시예11	A-2	80	B-2	20	MIR101	1	810K	1	IRG022	4
실시예12	A-2	50	B-2	50	MIR101	1	810K	1	IRG022	4
실시예13	A-2	20	B-2	80	MIR101	1	810K	1	IRG022	4
실시예14	A-3	40	B-3	60	MIR101	1	810K	1	IRG022	4
실시예15	A-3	40	B-4	60	MIR101	1	810K	1	IRG022	4
실시예16	A-1	90	B-1	10	MIR101	0.1	810K	0.1	IRG022	0.4
비교예4	A-1	100			MIR101	1	810K	1	IRG022	4
비교예5			판라이트	100	MIR101	1	810K	1	IRG022	4

[0485] 얻어진 도막 (필름) 의 광선 투과율을 내환경 시험의 전후에서 측정하였다. 결과를 표 6 에 나타낸다.

[0486] <실시예 16>

[0487] 상기 합성예에서 얻어진 폴리에스테르 수지 A-1 90 부와, 폴리카보네이트 수지 B-1 10 부와, 니켈-비스-1,2-디페닐-1,2-에텐디티오라트 (미도리 화학 (주) 제조, MIR101) 0.1 부와, 프탈로시아닌계 색소 (닛폰 촉매 (주) 제조, 이엑스칼라 810K) 0.1 부와, 디임모늄계 색소 (닛폰 화약 (주) 제조, IRG022) 0.4 부를 드라이블렌드하고, 테크노벨 (주) 제조 15φ 2 축 압출 혼련기를 이용하여 수지 온도 260℃ 에서 용융 혼련하고, 용융 압출법에 의해 두께 50㎛ 의 필름을 얻었다. 필름의 외관은 불균일 등이 없는 양호한 상태이며, 또 색소의 응집을 관찰한 결과, 응집물 등은 전혀 관찰되지 않았다. 이 필름의 광선 투과율을 내환경 시험의 전후에서 측정하였다. 결과를 표 6 에 나타낸다.

[0488] <비교예 4>

[0489] 상기 합성예에서 얻어진 폴리에스테르 수지 A-1 100 부를 이용하여 실시예 10 과 동일한 방법으로 도포액을 제작하였다. 얻어진 도포액 중의 각 색소의 분산 상태는 양호하였다. 이 도포액을 이용하여 실시예 10 과 동일한 방법으로 도막을 제작한 결과, 얻어진 도막의 외관은 불균일 등이 없는 양호한 상태이며, 또 색소의 응집을 관찰한 결과, 응집물 등은 전혀 관찰되지 않았다. 이 도막 (필름) 의 광선 투과율을 내환경 시험의 전후에서 측정하였다. 결과를 표 6 에 나타낸다.

[0490] <비교예 5>

[0491] 데이진 화성 주식회사 제조, 판라이트 L-1250 (2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판으로 이루어지는 폴리카보네이트) 100 부를 이용하여 실시예 10 과 동일한 방법으로 도포액을 제작하였다. 얻어진 도포액 중의 각 색소의 분산 상태는 양호하였다. 이 도포액을 이용하여 실시예 10 과 동일한 방법으로 도막을 제작하고, 얻어진 도막 (필름) 의 외관을 관찰한 결과, 응집물이 관찰되어 외관은 양호하지 않았다. 이 필름의 광선 투과율을 내환경 시험의 전후에서 측정하였다. 결과를 표 6 에 나타낸다.

표 6

	수지 조성물					Mn	응집	내환경 시험전		내환경 시험후	
	폴리에스테르 수지	부	폴리카보네이트 수지	부	A×p+B×(1-p)			가시광선 투과율(%)	적외선 투과율(%)	가시광선 투과율(%)	적외선 투과율(%)
실시예 10	A-1	90	B-1	10	0.71	11900	없음	70.1	5.4	71.2	9.7
실시예 11	A-2	80	B-2	20	0.68	14100	없음	69.8	5.7	70.1	7.9
실시예 12	A-2	50	B-2	50	0.61	14300	없음	69.4	5.6	70.3	6.5
실시예 13	A-2	20	B-2	80	0.53	15200	없음	68.9	4.9	69.6	5.8
실시예 14	A-3	40	B-3	60	0.67	13100	없음	69.2	5.2	69.8	5.9
실시예 15	A-3	40	B-4	60	0.46	16300	없음	70.5	5.3	71.3	6.0
실시예 16	A-1	90	B-1	10	0.71	11900	없음	69.8	5.6	70.6	9.9
비교예 4	A-1	100				11200	없음	71.4	4.8	73.2	38.5
비교예 5			판라이트	100			있음	70.8	71.3	71.0	71.8

[0492]

[0493] 표 6 으로부터도 명확한 바와 같이, 실시예 10 ~ 16 에서 얻어진 적외선 흡수 필터는 색소의 응집이 없고, 가시광 투과율이 높고, 또한 적외선 투과율이 낮은 양호한 적외선 흡수 성능을 갖고 있었다. 또한, 내환경 시험에 의한 적외선 흡수 성능의 열화는 보이지 않았다. 한편, 비교예 4 에서 나타나는 적외선 흡수 필터에서는 실시예와 동일한 적외선 흡수 성능을 나타내지만, 내환경 시험에 의해 열화가 보였다. 또, 비교예 5 에서는 색소가 응집되어 균일한 적외선 흡수 필터는 얻어지지 않았다.

[0494] <실시예 17 ~ 22 및 비교예 6 ~ 8> 위상차 필름

[0495] 또, 합성예 A-5 ~ A-6 및 B-6 ~ B-8, 실시예 17 ~ 22 및 비교예 6 ~ 8 에서 얻어진 폴리에스테르 수지, 폴리카보네이트 수지, 수지 조성물, 필름의 평가는 이하의 방법에 의해 실시하였다.

[0496] (1) 수평균 분자량 (Mn) 측정 : 상기 실시예 1 의 (1) 수평균 분자량 (Mn) 측정과 동일하게 하여 측정하였다.

[0497] (2) Tg 측정 : 상기 실시예 1 의 (2) Tg 측정과 동일하게 하여 측정하였다.

[0498] (3) 멜트볼륨플로레이트 (MVR) : JIS K-7210 에 준거하여, (주) 도요 정기 제작소 제조 멜트플로인덱스 측정 장치를 이용하고, 300℃, 1.2kg 하중에서 10 분간 유출된 폴리머량 (㎤) 을 측정하였다.

[0499] (4) 광탄성 계수 : 상기 실시예 1 의 (6) 광탄성 계수 측정과 동일하게 하여 측정하였다.

[0500] (5) 위상차 측정 : 닛폰 분광 (주) 제조 분광 엘립소미터 M-220 을 이용하여 입사 광선과 샘플 필름의 표면이 직행하는 상태에서 550㎚ 에 있어서의 Re 값을 측정하였다. 1 샘플에 대해 필름 중앙과, 중앙으로부터 폭방향으로 10㎜ 간격으로 2 점씩의 합계 5 점에 대해 측정하고, 평균값을 Re 값으로 하고, Re 값의 최대값과 최소값의 차이 (최대 Re 값-최소 Re 값) 를 Re 값 편차로서 구하였다.

[0501] (6) 시야각 특성 평가 : 연신 필름에 대해, 닛폰 분광 (주) 제조 엘립소미터 M-220 을 이용하여, 샘플 필름 법선 방향의 Re 값과 법선으로부터 40° 비스듬하게 입사했을 때의 Re 값의 차이의 샘플 필름 법선 방향의 Re 값에 대한 비율을, 샘플 필름의 중앙과 중앙으로부터 폭방향으로 10㎜ 간격으로 2 점씩의 합계 5 점에 대해 측정하고, 그 평균값을 연신 필름의 시야각 특성으로 하였다.

[0502] (7) 내열 내구성 : 연신 필름을 90℃ 에서 1,000 시간 열처리한 후, 상기 (5) 와 동일한 방법으로 Re 값을 측정하고, 열처리 전후에 있어서의 Re 값의 차이를 구하였다.

[0503] <폴리에스테르 수지 A-5 의 합성>

[0504] 온도계, 교반기, 감압 장치를 구비한 반응기에 시클로헥산디카르복실산 3,467 부, 에틸렌글리콜 1,000 부, 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)페닐]플루오렌 3,532 부를 첨가하고, 교반하면서 서서히 가열 용융시키고, 온도 220 ~ 230℃ 에서 에스테르화 반응을 실시한 후, 산화 게르마늄 2.58 부를 첨가하고, 290℃, 100Pa 까지 서서히 승

온, 감압하면서 에틸렌글리콜을 제거함으로써 플루오렌 골격을 갖는 폴리에스테르 수지 A-5 를 얻었다. A-5 에 도입된 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)페닐]플루오렌의 A-5 에 대한 중량분율은 0.50 이었다. 이 A-5 의 Mn 은 13,000, Tg 는 104℃, 굴절률 (d 선) 은 1.591 이었다.

[0505] <폴리에스테르 수지 A-6 의 합성>

[0506] 온도계, 교반기, 감압 장치를 구비한 반응기에 시클로헥산디카르복실산 9,247 부, 에틸렌글리콜 1,000 부, 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)페닐]플루오렌 18,839 부를 첨가하고, 교반하면서 서서히 가열 용융시키고, 온도 220 ~ 230℃ 에서 에스테르화 반응을 실시한 후, 산화 게르마늄 6.88 부를 첨가하고, 290℃, 100Pa 까지 서서히 승온, 감압하면서 에틸렌글리콜을 제거함으로써 플루오렌 골격을 갖는 폴리에스테르 수지 A-6 을 얻었다. A-6 에 도입된 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)페닐]플루오렌의 A-6 에 대한 중량분율은 0.70 이었다. 이 A-6 의 Mn 은 12,400, Tg 는 113℃, 굴절률 (d 선) 은 1.607 이었다.

[0507] <폴리카보네이트 수지 B-6 의 합성>

[0508] 온도계, 교반기, 환류 냉각기를 구비한 반응기에 이온 교환수 10,089 부, 48% 수산화 나트륨 수용액 2,271 부를 첨가하고, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 887.6 부, 9,9-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)플루오렌 1,472 부 및 나트륨하이드로술파이트 4.5 부를 용해하고, 염화 메틸렌 7,925 부를 첨가한 후, 교반하면서 16 ~ 20℃ 에서 포스겐 1,000 부를 60 분에 걸쳐 불어 넣었다. 포스겐 불어 넣기 종료 후, p-tert-부틸페놀 47.9 부와 48% 수산화 나트륨 수용액 327 부를 첨가하고, 추가로 트리에틸아민 1.57 부를 첨가하고, 20 ~ 27℃ 에서 40 분간 교반하여 반응을 종료하였다. 생성물을 함유하는 염화 메틸렌층을 희염산, 순수로 세정한 후, 염화 메틸렌을 증발시켜 플루오렌 골격을 갖는 폴리카보네이트 수지 B-6 을 얻었다. B-6 에 도입된 9,9-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)플루오렌의 B-6 에 대한 중량분율은 0.58 이었다. 이 B-6 의 Mn 은 15,500, Tg 는 200℃, 굴절률 (d 선) 은 1.618 이었다.

[0509] <폴리카보네이트 수지 B-7 의 합성>

[0510] 온도계, 교반기, 환류 냉각기를 구비한 반응기에 이온 교환수 9,809 부, 48% 수산화 나트륨 수용액 2,333 부를 첨가하고, 4,4'-(m-페닐렌디이소프로필리덴)디페놀 1,617 부, 9,9-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)플루오렌 1,177 부 및 나트륨하이드로술파이트 5.4 부를 용해하고, 염화 메틸렌 7,265 부를 첨가한 후, 교반하면서 16 ~ 20℃ 에서 포스겐 1,000 부를 60 분에 걸쳐 불어 넣었다. 포스겐 불어 넣기 종료 후, p-tert-부틸페놀 43.2 부와 48% 수산화 나트륨 수용액 330 부를 첨가하고, 추가로 트리에틸아민 1.65 부를 첨가하고, 20 ~ 27℃ 에서 60 분간 교반하여 반응을 종료하였다. 생성물을 함유하는 염화 메틸렌층을 희염산, 순수로 세정한 후, 염화 메틸렌을 증발시켜 플루오렌 골격을 갖는 폴리카보네이트 수지 B-7 을 얻었다. B-7 에 도입된 9,9-비스(4-히드록시-3-메틸페닐) 플루오렌의 B-7 에 대한 중량분율은 0.39 이었다. 이 B-7 의 Mn 은 19,500, Tg 는 144℃, 굴절률 (d 선) 은 1.612 이었다.

[0511] <폴리카보네이트 수지 B-8 의 합성>

[0512] 온도계, 교반기, 환류 냉각기를 구비한 반응기에 이온 교환수 9,809 부,48% 수산화 나트륨 수용액 2,271 부를 첨가하고, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 1,775 부 및 나트륨하이드로술파이트 3.5 부를 용해하고, 염화 메틸렌 7,925 부를 첨가한 후, 교반하면서 16 ~ 20℃ 에서 포스겐 1,000 부를 60 분에 걸쳐 불어 넣었다. 포스겐 불어 넣기 종료 후, p-tert-부틸페놀 29.2 부와 48% 수산화 나트륨 수용액 327 부를 첨가하고, 추가로 트리에틸아민 1.57 부를 첨가하고, 20 ~ 27℃ 에서 40 분간 교반하여 반응을 종료하였다. 생성물을 함유하는 염화 메틸렌층을 희염산, 순수로 세정한 후, 염화 메틸렌을 증발시켜 플루오렌 골격을 함유하지 않는 폴리카보네이트 수지 B-8 을 얻었다. 이 B-8 의 Mn 은 23,500, Tg 는 152℃, 굴절률 (d 선) 은 1.584 이었다.

[0513] <필름 제작 및 연신>

[0514] 상기 합성예에서 얻어진 폴리에스테르와 폴리카보네이트 수지를 표 7 에 기재된 조성 비율로 드라이블렌드하고, (주) 테크노벨 제조 15φ 2 축 압출 혼련기를 이용하여 수지 온도 250 ~ 290℃ 에서 용융 혼련하여 펠릿을 얻었다. 얻어진 수지 조성물의 펠릿을 이용하여 Mn, Tg, MVR 을 측정하였다. 그 결과를 표 7 에 나타낸다.

[0515] 또, 동 압출기에 폭 150㎜, 립 폭 500㎛ 인 T 다이와 필름 인취 장치를 장착하고 필름 성형함으로써 투명한 압출 필름을 얻었다. 또한, 필름 성형은 이하의 방법으로 조건을 조정하면서 실시하였다. (1) 펠릿 제작시와 동일한 수지 온도에서 압출하고, 수지의 토출 상태를 조정하기 위해 T 다이의 온도를 수지 온도 ~ 수지

온도+20℃ 의 범위에서 조절한다. (2) 필름 두께를 조정하기 위해 권취 속도를 0.3m/분±0.1m/분의 범위에서 조절한다. (3) 인취 롤 상의 필름 상태 (급냉에 의한 불균일의 유무 등) 를 조정하기 위해 인취 롤 온도를 Tg-30℃ ~ Tg+30℃ 의 범위에서 조절한다.

[0516] 또, 얻어진 필름의 중앙부 부근으로부터 잘라낸 길이 100㎜ × 폭 70㎜ 사이즈의 샘플을 Tg+10℃ 에서 길이 방향으로 2.0 배로 1 축 연신하여 연신 필름을 얻었다.

[0517] <실시예 17>

[0518] 상기에서 얻어진 필름 (두께 105㎛±0.8㎛) 으로부터 50㎜ × 10㎜ 사이즈의 샘플을 잘라 내고, 그 샘플을 이용하여 광탄성 계수를 측정하였다. 또, 140℃ (Tg+10℃) 에서 2.0 배로 1 축 연신한 연신 필름 (길이 200㎜ × 폭 56㎜, 두께 66㎛±0.5㎛) 의 위상차 측정, 시야각 특성 및 내열 내구성을 평가하였다. 결과를 표 7 에 나타낸다.

[0519] <실시예 18>

[0520] 상기에서 얻어진 필름 (두께 104㎛±0.8㎛) 의 광탄성 계수를 실시예 17 과 동일하게 평가하였다. 또, 실시예 17 과 동일하게 Tg+10℃ 에서 1 축 연신한 연신 필름 (길이 200㎜ × 폭 57㎜, 두께 64㎛±0.5㎛) 의 위상차 측정, 시야각 특성 및 내열 내구성을 평가하였다. 결과를 표 7 에 나타낸다.

[0521] <실시예 19>

[0522] 상기에서 얻어진 필름 (두께 104㎛±0.8㎛) 의 광탄성 계수를 실시예 17 과 동일하게 평가하였다. 또, 실시예 17 과 동일하게 Tg+10℃ 에서 1 축 연신한 연신 필름 (길이 200㎜ × 폭 58㎜, 두께 63㎛±0.5㎛) 의 위상차 측정, 시야각 특성 및 내열 내구성을 평가하였다. 결과를 표 7 에 나타낸다.

[0523] <실시예 20>

[0524] 상기에서 얻어진 필름 (두께 102㎛±0.8㎛) 의 광탄성 계수를 실시예 17 과 동일하게 평가하였다. 또, 실시예 17 과 동일하게 Tg+10℃ 에서 1 축 연신한 연신 필름 (길이 200㎜ × 폭 55㎜, 두께 65㎛±0.5㎛) 의 위상차 측정, 시야각 특성 및 내열 내구성을 평가하였다. 결과를 표 7 에 나타낸다.

[0525] <실시예 21>

[0526] 상기에서 얻어진 필름 (두께 104㎛±0.8㎛) 의 광탄성 계수를 실시예 17 과 동일하게 평가하였다. 또, 실시예 17 과 동일하게 Tg+10℃ 에서 1 축 연신한 연신 필름 (길이 200㎜ × 폭 57㎜, 두께 64㎛±0.5㎛) 의 위상차 측정, 시야각 특성 및 내열 내구성을 평가하였다. 결과를 표 7 에 나타낸다.

[0527] <실시예 22>

[0528] 상기에서 얻어진 필름 (두께 109㎛±0.8㎛) 의 광탄성 계수를 실시예 17 과 동일하게 평가하였다. 또, 실시예 17 과 동일하게 Tg+10℃ 에서 1 축 연신한 연신 필름 (길이 200㎜ × 폭 58㎜, 두께 66㎛±0.5㎛) 의 위상차 측정, 시야각 특성 및 내열 내구성을 평가하였다. 결과를 표 7 에 나타낸다.

[0529] <비교예 6>

[0530] 상기 합성예에서 얻어진 폴리카보네이트 수지 B-8 만을 이용하고, 실시예 17 과 동일하게 펠릿을 제작하고, 얻어진 펠릿을 이용하여 Mn, Tg, MVR 을 측정하였다. 다음으로 실시예 17 과 동일하게 하여 필름 (두께 104㎛±0.8㎛) 을 제작하고, 광탄성 계수를 평가하였다. 또, 실시예 17 과 동일하게 Tg+10℃ 에서 1 축 연신하고, 길이 200㎜ × 폭 56㎜, 두께 65㎛±0.5㎛ 의 연신 필름을 얻고, 위상차 측정, 시야각 특성 및 내열 내구성을 평가하였다. 결과를 표 7 에 나타낸다.

[0531] <비교예 7>

[0532] 상기 합성예에서 얻어진 폴리에스테르 수지 A-5 만을 이용하고, 실시예 17 과 동일하게 펠릿을 제작하고, 얻어진 펠릿을 이용하여 Mn, Tg, MVR 을 측정하였다. 다음으로 실시예 17 과 동일하게 하여 필름 (두께 111㎛±0.8㎛) 을 제작하고, 광탄성 계수를 평가하였다. 또, 실시예 17 과 동일하게 Tg+10℃ 에서 1 축 연신하고, 길이 200㎜ × 폭 58㎜, 두께 67㎛±0.5㎛ 의 연신 필름을 얻고, 위상차 측정, 시야각 특성 및 내열 내구성을 평가하였다. 결과를 표 7 에 나타낸다.

[0533] <비교예 8>

[0534] 상기 합성예에서 얻어진 폴리카보네이트 수지 B-2 만을 이용하고, 실시예 17 과 동일하게 펠릿을 제작하고, 얻어진 펠릿을 이용하여 Mn, Tg, MVR 을 측정하였다. 다음으로 실시예 17 과 동일하게 하여 필름 (두께 109㎛ ±0.8㎛) 을 제작하고, 광탄성 계수를 평가하였다. 또, 실시예 17 과 동일하게 Tg+10℃ 에서 1 축 연신하고, 길이 200㎜ × 폭 57㎜, 두께 67㎛±0.5㎛ 의 연신 필름을 얻고, 위상차 측정, 시야각 특성 및 내열 내구성을 평가하였다. 결과를 표 7 에 나타낸다.

표 7

[0535]

	수지 조성물					조성물 물성			
	폴리에스테르 수지	중량부	폴리카보네이트 수지	중량부	A×p+ B×(1-p)	Mn	Tg(℃)	MVR (cm^3/10min)	광탄성 계수 ($10^{-12}Pa^{-1}$)
실시예17	A-5	50	B-1	50	0.39	13900	130	71	53
실시예18	A-6	20	B-2	80	0.52	15100	160	11	52
실시예19	A-6	60	B-2	40	0.61	13700	139	36	44
실시예20	A-6	50	B-6	50	0.64	13500	148	24	42
실시예21	A-5	30	B-3	70	0.67	13400	177	12	40
실시예22	A-5	40	B-7	60	0.43	16300	122	45	42
비교예6			B-8	100		23500	152	7.2	85
비교예7	A-5	100				13000	104	99	32
비교예8			B-2	100		16600	190	2.0	62

계속

	광학 특성			
	Re값(nm)	Re값 편차(nm)	시야각 특성(%)	내열내구성(Re값변화)(nm)
실시예17	180	2	7	2
실시예18	462	3	7	1
실시예19	330	3	6	1
실시예20	124	2	4	2
실시예21	81	1	5	1
실시예22	402	3	6	2
비교예6	711	10	17	2
비교예7	52	1	4	15
비교예8	488	3	7	1

[0536]

[0537] 실시예 17 ~ 22 에서 나타나는 필름을 구성하고 있는 수지 조성물은 용융 유동성이 높고, 성형 가공성이 우수한 것을 알 수 있다. 그 조성물로부터 얻어지는 연신 필름은 광탄성 계수가 낮고, 저복굴절성으로서, Re 값의 편차가 작은 것을 알 수 있다. 또, 시야각 특성이 우수하고, 또한 내열 내구성도 우수한 것을 알 수 있다.

[0538] 한편, 비교예 6 에서 나타나는 연신 필름은 Re 값의 편차가 크고, 시야각 특성도 떨어진다. 비교예 7 에서 나타나는 연신 필름은 내열 내구성이 떨어진다. 비교예 8 에서 나타나는 연신 필름은 광학 특성, 내열 내구성이 우수하지만, 용융 유동성이 낮아 성형 가공성이 떨어지는 것을 알 수 있다.

[0539] 이상과 같이 본 발명의 위상차 필름은 저복굴절이며 성형 가공성이 우수한 수지 조성물로 구성되고, 연신 처리에 의해 위상차 필름으로 했을 때의 Re 값의 편차가 적고, 광학적으로 균일한 위상차 필름을 얻을 수 있어 유용한 것은 명백하다.

산업상 이용 가능성

[0540] 본 발명의 수지 조성물 (RC) 은 광학 기기의 렌즈, 광학 필름, 광학 시트 등의 여러 가지 환경에서 사용되는 각

종 광학 용도에 적용 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1 은 실시예 7 에서 얻어진 플레이트의 표면을, 편광판을 사이에 두고 촬영한 사진이다.

[0023] 도 2 는 비교예 3 에서 얻어진 플레이트의 표면을, 편광판을 사이에 두고 촬영한 사진이다.

[0024] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

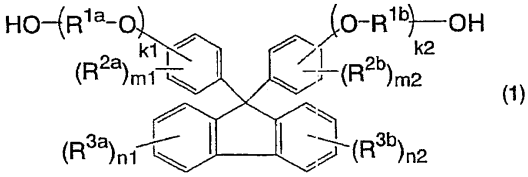
[0025] 본 명세서에 있어서, C_{2-10} 알킬렌기 등의 "C_{2-10}" 은 탄소수가 2 ~ 10 인 것을 나타낸다.

[0026] <폴리에스테르 수지>

[0027] 폴리에스테르 수지는 디카르복실산 성분과 디올 성분 (a) 로 형성된다.

[0028] (디올 성분 (a))

[0029] 디올 성분 (a) 는 하기 식 (1) 로 표시되는 화합물을 함유한다.

[0030] 

[0031] 식 (1) 중, R^{1a} 및 R^{1b} 는 동일하거나 상이한 C_{2-10} 알킬렌기를 나타낸다. 예를 들어, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 프로필렌기, 부탄-1,2-디일기, 부탄-1,4-디일(테트라메틸렌기) 등의 C_{2-6} 알킬렌기 등을 예시할 수 있다. 바람직한 알킬렌기는 C_{2-4} 알킬렌기이고, 특히 C_{2-3} 알킬렌기, 가장 바람직하게는 에틸렌기이다.

[0032] 또, k1 및 k2 는 각각 $-(O-R^{1a})-$ 및 $-(O-R^{1b})-$ 의 반복의 수를 나타내고, 이 반복의 수 k1 및 k2 는 1 이상이면 되고, 예를 들어 1 ~ 10, 바람직하게는 1 ~ 8, 보다 바람직하게는 1 ~ 6, 더욱 바람직하게는 1 ~ 4 이다. 또 1 이어도 된다. 또한, 기 $-[(O-R^{1a})_{k1}-OH]$ 또는 기 $-[(O-R^{1b})_{k2}-OH]$ 로 표시되는 히드록실기 함유기의 치환 위치는 플루오렌의 9 위치에 치환되는 페닐기의 2 ~ 6 위치로부터 선택할 수 있고, 바람직하게는 2 또는 4 위치, 더욱 바람직하게는 4 위치이어도 된다.

[0033] 식 (1) 중, R^{2a} 및 R^{2b} 는 동일하거나 상이한 치환기를 나타낸다. R^{2a} 및 R^{2b} 로서 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 알케닐기, 알콕시기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 할로겐 원자, 니트로기 및 시아노기 등이 바람직하다.

[0034] 알킬기는, 바람직하게는 C_{1-20} 알킬기, 보다 바람직하게는 C_{1-8} 알킬기, 더욱 바람직하게는 C_{1-6} 알킬기이다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, s-부틸기, 이소부틸기, t-부틸기 등을 들 수 있다. 시클로알킬기는, 바람직하게는 C_{5-10} 시클로알킬기, 보다 바람직하게는 C_{5-8} 시클로알킬기, 더욱 바람직하게는 C_{5-6} 시클로알킬기이다. 구체적으로는, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등을 들 수 있다. 아릴기는, 바람직하게는 C_{6-10} 아릴기, 보다 바람직하게는 C_{6-8} 아릴기이다. 구체적으로는, 페닐기, 메틸페닐기 (톨릴기), 디메틸페닐기 (자일릴기) 등의 알킬페닐기 등을 들 수 있다. 아르알킬기는, 바람직하게는 C_{6-10} 아릴-C_{1-4} 알킬기이다. 구체적으로는, 벤질기, 페네틸기 등을 들 수 있다. 알케닐기는, 바람직하게는 C_{2-6} 알케닐기, 보다 바람직하게는 C_{2-4} 알케닐기이다. 구체적으로는, 비닐기, 프로페닐기 등을 들 수 있다. 알콕시기는, 바람직하게는 메톡시기 등의 C_{1-4} 알콕시기이다. 아실기는, 바람직하게는 아세틸기 등의 C_{1-6} 아실기이다. 알콕시카르보닐기는, 바람직하게는 메톡시카르보닐기 등의 C_{1-4} 알콕시카르보닐기이다. 할로겐 원자로서 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등을 들 수 있다.

[0035] 바람직한 R^{2a} (또는 R^{2b}) 는 C_{1-6} 알킬기, C_{5-8} 시클로알킬기, C_{6-10} 아릴기, C_{6-8} 아릴-C_{1-2} 알킬기, 알케닐기, 할로겐

원자 등이다. R^{2a} (또는 R^{2b}) 는 단독으로 또는 2 종 이상 조합하여 벤젠고리에 치환되어 있어도 된다. 또, R^{2a} 및 R^{2b} 는 서로 동일하거나 상이해도 되는데, 통상 동일하다. 또, R^{2a} (또는 R^{2b}) 는 동일한 벤젠고리에 있어서, 상이해도 되고, 동일해도 된다.

[0036] 또, R^{2a} (또는 R^{2b}) 의 치환 위치는 특별히 한정되지 않고, 치환수 m1 (또는 m2) 등에 따라 페닐기의 2 ~ 6 위치의 적당한 위치에 치환할 수 있다.

[0037] 바람직한 치환수 m1 및 m2 는 1 ~ 3 정수, 더욱 바람직하게는 1 ~ 2 의 정수이다. 또한, 치환수 m1 및 m2 는 상이해도 된다.

[0038] R^{3a} 및 R^{3b} 로 표시되는 치환기는, 바람직하게는 수소 원자, 알킬기이다. 알킬기는, 바람직하게는 C_{1-6} 알킬기, 보다 바람직하게는 C_{1-4} 알킬기이다. 구체적으로는, 수소 원자, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, t-부틸기 등을 들 수 있다.

[0039] R^{3a} 및 R^{3b} 는 서로 동일하거나 상이하다. 또, R^{3a} (또는 R^{3b}) 는 동일한 벤젠고리에 있어서, 상이해도 되고, 동일해도 된다. 또한, 플루오렌 골격을 구성하는 벤젠고리에 대한 기 R^{3a} (또는 R^{3b}) 의 결합 위치 (치환 위치) 는 특별히 한정되지 않는다. 바람직한 치환수 n1 및 n2 는 1 또는 2 이다. 또한, 치환수 n1 및 n2 는 동일하거나 상이하다.

[0040] k1 및 k2 가 1 ~ 4 의 정수이고, 기 R^{1a} 및 R^{1b} 가 C_{2-4} 알킬렌기이고, 기 R^{2a}, R^{2b}, R^{3a} 및 R^{3b} 가 수소 원자 또는 C_{1-6} 알킬기이고, m1, m2, n1 및 n2 가 1 또는 2 인 식 (1) 로 표시되는 화합물이 바람직하다.

[0041] 식 (1) 로 표시되는 화합물로서 이하에 예시되는 9,9-비스(히드록시알콕시페닐)플루오렌류를 들 수 있다.

[0042] 예를 들어, 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(3-히드록시프로폭시)페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(4-히드록시부톡시)페닐]플루오렌 등의 9,9-비스(히드록시 C_{2-4} 알콕시페닐)플루오렌.

[0043] 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)-3-메틸페닐]플루오렌, 9,9-비스[2-(2-히드록시에톡시)-5-메틸페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)-3-에틸페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)-3-프로필페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)-3-이소프로필페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)-3-n-부틸페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)-3-이소부틸페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(3-히드록시프로폭시)-3-메틸페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(4-히드록시부톡시)-3-메틸페닐]플루오렌 등의 9,9-비스(히드록시 C_{2-4} 알콕시-모노 C_{1-6} 알킬페닐)플루오렌.

[0044] 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)-3,5-디메틸페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)-2,5-디메틸페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)-3,5-디에틸페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)-3,5-디프로필페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)-3,5-디이소프로필페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)-3,5-디-n-부틸페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)-3,5-디이소부틸페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(3-히드록시프로폭시)-3,5-디메틸페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(4-히드록시부톡시)-3,5-디메틸페닐]플루오렌 등의 9,9-비스(히드록시 C_{2-4} 알콕시-디 C_{1-6} 알킬페닐)플루오렌.

[0045] 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)-3-시클로헥실페닐]플루오렌 등의 9,9-비스(히드록시 C_{2-4} 알콕시-모노 C_{5-8} 시클로알킬페닐)플루오렌.

[0046] 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)-3-페닐페닐]플루오렌 등의 9,9-비스(히드록시 C_{2-4} 알콕시-모노 C_{6-8} 아릴페닐)플루오렌.

[0047] 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)-3,5-디페닐페닐]플루오렌 등의 9,9-비스(히드록시 C_{2-4} 알콕시-디 C_{6-8} 아릴페닐)플루오렌.

[0048] 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)-3-벤질페닐]플루오렌 등의 9,9-비스[히드록시 C_{2-4} 알콕시-모노(C_{6-8} 아릴 C_{1-4} 알킬)페닐]플루오렌.

[0049] 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)-3,5-디벤질페닐]플루오렌 등의 9,9-비스[히드록시 C_{2-4} 알콕시-디(C_{6-8} 아릴 C_{1-4} 알킬)페닐]플루오렌.

[0050] 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)-3-프로페닐페닐]플루오렌 등의 9,9-비스(히드록시 C_{2-4} 알콕시-모노 C_{2-4} 알케닐페닐)플루오렌.

[0051] 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)-3-플루오로페닐]플루오렌 등의 9,9-비스(히드록시 C_{2-4} 알콕시-모노할로페닐)플루오렌.

[0052] 이들 9,9-비스(히드록시알콕시페닐)플루오렌류에 대응하여, 반복수 k1 및 k2 가 2 이상인 9,9-비스(히드록시폴리알콕시페닐)플루오렌류.

[0053] 이들 중, 9,9-비스(히드록시 C_{2-4} 알콕시페닐)플루오렌, 9,9-비스(히드록시 C_{2-4} 알콕시-모노 C_{1-6} 알킬페닐)플루오렌 {예를 들어, 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)-3-메틸페닐]플루오렌} 등이 바람직하고, 특히 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)페닐]플루오렌이 바람직하다. 식 (1) 로 표시되는 화합물은 단독으로 또는 2 종류 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

[0054] 또한, 식 (1) 로 표시되는 화합물은 후술하는 9,9-비스(히드록시페닐)플루오렌류 (식 (2) 로 표시되는 화합물)와, R^{1a} 및 R^{1b} 에 대응하는 화합물 (알킬렌옥사이드, 할로알칸올 등) 을 반응시킴으로써 얻어진다. 예를 들어, 9,9-비스[4-(2-히드록시에톡시)페닐]플루오렌은 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌에 에틸렌옥사이드를 부가함으로써 얻어도 되고, 9,9-비스[4-(3-히드록시프로폭시)페닐]플루오렌은, 예를 들어 9,9-비스[4-히드록시페닐]플루오렌과 3-클로로프로판올을 알칼리 조건 하에서 반응시킴으로써 얻어도 된다. 또한, 9,9-비스(히드록시페닐)플루오렌류는 후술하는 방법에 의해 얻을 수 있다.

[0055] 디올 성분 (a) 중의 식 (1) 로 표시되는 화합물의 비율은, 바람직하게는 10 몰% 이상, 보다 바람직하게는 20 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 50 몰% 이상이다. 구체적으로는, 바람직하게는 15 ~ 100 몰%, 보다 바람직하게는 30 ~ 99 몰%, 더욱 바람직하게는 60 ~ 95 몰% 이다. 잔부는 후술하는 디올 성분 (a') 이다.

[0056] 식 (1) 로 표시되는 화합물의 양이 너무 적으면, 얻어지는 폴리에스테르 수지의 내열성이나 굴절률이 저하되거나, 복굴절이 상승하는 경우가 있어, 본 발명의 목적인 내열성, 광학 특성이 우수한 수지 조성물 (RC) 을 얻는 것이 곤란하게 되는 경우가 있다.

[0057] (다른 디올 성분)

[0058] 디올 성분 (a) 는 하기 식 (i) 로 표시되는 화합물 (이하, 디올 성분 (a') 라고 한다) 을 함유하고 있어도 된다.

[0059] $HO-R^{9}-OH$ (i)

[0060] 식 중, R^{9} 는 탄화수소기를 함유하는 2 가의 기를 나타낸다. 식 (i) 에 있어서, 기 R^{9} 로 표시되는 탄화수소기를 함유하는 2 가의 기는 C_{1-30} 탄화수소기 등의 탄화수소기를 함유하고 있으면 되고, 2 가의 탄화수소기이어도 되고, 탄화수소기가 결합된 2 가의 기이어도 된다.

[0061] 2 가의 탄화수소기에 대응하는 탄화수소로는, 알칸, 시클로알칸, 아렌, 이들 기가 결합된 탄화수소기가 바람직하다.

[0062] 알칸은, 바람직하게는 C_{1-10} 알칸, 더욱 바람직하게는 C_{2-6} 알칸이다. 구체적으로는, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 등을 들 수 있다. 시클로알칸은, 바람직하게는 C_{4-10} 시클로알칸, 보다 바람직하게는 C_{5-8} 시클로알칸이다. 구체적으로는, 시클로펜탄, 시클로헥산 등을 들 수 있다. 아렌은, 바람직하게는 C_{6-15} 아렌, 보다 바람직하게는 C_{6-10} 아렌이다. 구체적으로는, 벤젠 등을 들 수 있다.

[0063] 이들 기가 결합된 탄화수소기로서, 디알킬시클로알칸, 디알킬아렌, 아릴아렌, 아릴알칸, 디아릴알칸, 디아릴시클로알칸, 비스(아릴아릴)알칸, 디아르알킬아렌 등을 들 수 있다.

[0064] 디알킬시클로알칸은, 바람직하게는 디 C_{1-4} 알킬 C_{5-8} 시클로알칸이다. 구체적으로는, 1,4-디메틸시클로헥산

등의 디메틸시클로헥산을 들 수 있다. 디알킬아렌은 자일렌 (p-자일렌 등) 등의 디 C_{1-4} 알킬 C_{6-10} 아렌이 바람직하다. 아릴아렌은 비페닐 등의 C_{6-10} 아릴 C_{6-10} 아렌이 바람직하다. 디아릴알칸은 디페닐메탄, 2,2-디페닐에탄, 2,2-디페닐프로판, 2,2-디페닐부탄 등의 디 C_{6-10} 아릴 C_{1-10} 알칸이 바람직하고, 보다 바람직하게는 디페닐 C_{1-6} 알칸이다.

[0065] 디아릴시클로알칸은 1,1-디페닐시클로헥산 등의 디 C_{6-10} 아릴 C_{5-8} 시클로알칸이 바람직하다. 비스(아릴아릴)알칸은 2,2-비스(3-비페닐릴)프로판 등의 비스(C_{6-10} 아릴 C_{6-10} 아릴) C_{1-4} 알칸이 바람직하다. 디아르알킬아렌은 1,3-디[2-(2-페닐프로필)]벤젠 등의 디(C_{6-10} 아릴-C_{1-6} 알킬)C_{6-10} 아렌이 바람직하고, 보다 바람직하게는 디(페닐-C_{1-4} 알킬)벤젠이다.

[0066] 탄화수소기가 결합된 2 가의 기에 있어서, 탄화수소로는 상기 예시한 탄화수소 등을 들 수 있다. 탄화수소기는 직접 결합에 의해 결합되어 있어도 되고, 질소 원자, 산소 원자, 황 원자 등의 헤테로 원자를 함유하는 기를 통하여 결합되어 있어도 된다. 헤테로 원자를 함유하는 기로는, 에테르기 (-O-), 카르보닐기, 에스테르기 등의 산소 원자를 함유하는 기, 이미노기, 아미드기 등 질소 원자를 함유하는 기, 티오기 (-S-), 술피닐기, 술포닐기 등의 황 원자를 함유하는 기를 들 수 있다.

[0067] 탄화수소기가 결합된 2 가의 기에 대응하는 대표적인 화합물로는, 이하의 화합물을 예시할 수 있다.

[0068] (i) 디아릴에테르 : 디페닐에테르 등의 디 C_{6-10} 아릴에테르, 바람직하게는 디 C_{6-8} 아릴에테르.

[0069] (ii) 디아릴술파이드 : 디페닐술파이드 등의 디 C_{6-10} 아릴술파이드, 바람직하게는 디 C_{6-8} 아릴술파이드.

[0070] (iii) 디아릴술폭사이드 : 디페닐술폭사이드 등의 디 C_{6-10} 아릴술폭사이드, 바람직하게는 디 C_{6-8} 아릴술폭사이드.

[0071] (iv) 디아릴술폰 : 디페닐술폰 등의 디 C_{6-10} 아릴술폰, 바람직하게는 디 C_{6-8} 아릴술폰.

[0072] 또한, 탄화수소를 함유하는 2 가의 기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로는 식 (1) 로 표시되는 화합물의 R^{1a} 및 R^{1b} 항과 동일한 치환기를 들 수 있다. 바람직한 치환기로는, (i) 메틸기, 에틸기, 이소프로필기, t-부틸기 등의 C_{1-6} 알킬기, 바람직하게는 C_{1-4} 알킬기, (ii) 시클로헥실기 등의 C_{5-8} 시클로알킬기, (iii) 페닐기 등의 C_{6-8} 아릴기, (iv) 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자 등의 할로겐 원자 등이 함유된다.

[0073] 탄화수소를 함유하는 2 가의 기는 단독으로 또는 2 종 이상 조합하여 치환기를 갖고 있어도 된다.

[0074] 디올 성분 (a') 로서 지방족 디올, 지환족 디올, 방향족 디올을 들 수 있다.

[0075] 지방족 디올은, 바람직하게는 C_{1-10} 알칸디올, 보다 바람직하게는 C_{2-6} 알칸디올이다. 구체적으로는, 에틸렌글리콜, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-펜탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,3-펜탄디올, 네오펜틸글리콜, 1,6-헥산디올 등을 들 수 있다.

[0076] 지환족 디올 화합물은, 바람직하게는 디(히드록시 C_{1-4} 알킬)C_{5-8} 시클로알칸이다. 구체적으로는, 시클로펜탄디메탄올, 시클로헥산디메탄올 등을 들 수 있다.

[0077] 방향족 디올 화합물은 방향지방족 디올, 비스페놀류 등이 바람직하다. 방향지방족 디올로서 1,4-벤젠디메탄올, 1,3-벤젠디메탄올 등의 디(히드록시 C_{1-4} 알킬) C_{6-10} 아렌 등을 들 수 있다.

[0078] 비스페놀류로서 이하의 화합물을 예시할 수 있다.

[0079] 예를 들어, 4,4'-디히드록시비페닐 등의 디히드록시 C_{6-10} 아렌. 비스(4-히드록시페닐)메탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)에탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-이소프로필페닐)프로판, 2,2-비스(3-t-부틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)부탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)옥탄, 2,2-비스(3-브로모-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디클로로-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-시클로헥실-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)헥사

플루오로프로판, 비스(4-히드록시페닐)디페닐메탄 등의 비스(히드록시페닐) C_{1-15} 알칸, 바람직하게는 비스(히드록시페닐) C_{1-8} 알칸. 2,2-비스(4-히드록시-3,3'-비페닐)프로판 등의 비스(히드록시비페닐릴) C_{1-10} 알칸, 바람직하게는 비스(히드록시비페닐릴) C_{1-8} 알칸.

[0080] 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-비스(3-시클로헥실-4-히드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로펜탄 등의 비스(히드록시페닐) C_{5-10} 시클로알칸, 바람직하게는 비스(히드록시페닐) C_{5-8} 시클로알칸.

[0081] 4,4'-디히드록시디페닐에테르, 4,4'-디히드록시-3,3'-디메틸디페닐에테르, 4,4'-디히드록시디페닐술폰, 4,4'-디히드록시-3,3'-디메틸디페닐술폰, 4,4'-디히드록시-3,3'-디페닐디페닐술폰, 4,4'-디히드록시디페닐술폭사이드, 4,4'-디히드록시-3,3'-디메틸디페닐술폭사이드, 4,4'-디히드록시-3,3'-디페닐디페닐술폭사이드, 4,4'-디히드록시페닐술파이드, 4,4'-디히드록시-3,3'-디메틸디페닐술파이드, 4,4'-디히드록시-3,3'-디페닐디페닐술파이드.

[0082] 4,4'-(m-페닐렌디이소프로필리덴)디페놀, 4,4'-(o-페닐렌디이소프로필리덴)디페놀, 4,4'-(p-페닐렌디이소프로필리덴)디페놀 등의 비스(히드록시페닐-C_{1-4} 알킬) C_{6-10} 아렌, 바람직하게는 비스(히드록시페닐-C_{1-4} 알킬)벤젠.

[0083] 디올 성분 (a') 는 단독으로 또는 2 종류 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

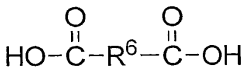
[0084] 디올 성분 (a') 로서 폴리에스테르 수지의 광학 특성, 내열성의 면에서 에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올 등의 C_{2-4} 알칸디올 등의 지방족 디올이 바람직하고, 특히 에틸렌글리콜이 바람직하다.

[0085] 따라서, 디올 성분 (a) 가 식 (1) 로 표시되는 화합물 및 지방족 디올로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0086] (디카르복실산 성분)

[0087] 디카르복실산 성분으로서 디카르복실산, 에스테르 형성성 디카르복실산 유도체 등을 들 수 있다. 디카르복실산 성분은 단독 또는 2 종 이상 조합해도 된다.

[0088] 디카르복실산으로는, 예를 들어 하기 일반식 (c-1) 로 나타나는 디카르복실산 등을 들 수 있다.

[0089] 

(c－1)

[0090] 식 중, R^6 은 단결합 또는 탄화수소기를 함유하는 2 가의 기를 나타낸다. R^6 으로 표시되는 2 가의 탄화수소기로는, 알킬렌기, 알킬리덴기, 지환족 탄화수소기, 가교환식 탄화수소기, 아릴렌기, 고리 집합 탄화수소기를 들 수 있다.

[0091] 알킬렌기는, 바람직하게는 C_{1-15} 알킬렌기, 보다 바람직하게는 C_{1-10} 알킬렌기이다. 구체적으로는, 메틸렌기, 에틸렌기, 트리메틸렌기, 테트라메틸렌기, 펜타메틸렌기, 헥사메틸렌기, 헵타메틸렌기 등을 들 수 있다.

[0092] 알킬리덴기는, 바람직하게는 C_{1-15} 알킬리덴기, 보다 바람직하게는 C_{1-10} 알킬리덴기이다. 구체적으로는, 에틸리덴기, 프로필리덴기, 펜틸리덴기 등을 들 수 있다.

[0093] 지환족 탄화수소기는, 바람직하게는 C_{4-10} 시클로알킬렌기, 보다 바람직하게는 C_{5-10} 시클로알킬렌기이다. 구체적으로는, 1,4-시클로헥실렌기 등의 시클로헥실렌기를 들 수 있다.

[0094] 가교환식 탄화수소기는, 바람직하게는 C_{4-15} 디시클로알칸 또는 C_{4-15} 트리시클로알칸에 대응하는 2 가기 (디일기), 보다 바람직하게는 C_{6-10} 디시클로알칸 또는 C_{6-10} 트리시클로알칸에 대응하는 2 가기 (디일기) 이다. C_{4-15} 디시클로알칸 또는 C_{4-15} 트리시클로알칸으로서 구체적으로는, 데카린, 노르보르난, 아다만탄, 트리시클로데칸 등을 들 수 있다.

[0095] 아릴렌기는, 바람직하게는 C_{6-15} 아릴렌기, 보다 바람직하게는 C_{6-10} 아릴렌기이다. 구체적으로는, 페닐렌기, 나프탈렌디일기, 페난트렌디일기, 안트라센디일기 등을 들 수 있다.

[0096] 고리 집합 탄화수소기로서 비페닐 등의 C_{6-10} 아릴 C_{6-10} 아렌에 대응하는 2 가기를 예시할 수 있다.

[0097] R^6 으로 표시되는 탄화수소기를 함유하는 2 가의 기는 적어도 탄화수소기를 함유하고 있으면 되고, 2 가의 탄화수소기 (예를 들어, C_{1-20} 탄화수소기) 이어도 되고, 탄화수소기가 결합된 2 가의 기이어도 된다. 탄화수소기가 결합된 2 가의 기에 있어서, 탄화수소로는 상기 예시한 탄화수소 등을 들 수 있다. 탄화수소기는 단결합에 의해 결합되어 있어도 되고, 헤테로 원자 (질소 원자, 산소 원자, 황 원자 등) 를 함유하는 기를 통하여 결합되어 있어도 된다. 헤테로 원자를 함유하는 기로는, 에테르기 (-O-), 카르보닐기, 에스테르기 등의 산소 원자를 함유하는 기, 이미노기, 아미드기 등의 질소 원자를 함유하는 기, 티오기 (-S-), 술피닐기, 술포닐기 등 황 원자를 함유하는 기 등을 들 수 있다.

[0098] 또한, 탄화수소기를 함유하는 2 가의 기는 치환기를 갖고 있어도 된다. 치환기로는, 식 (1) 로 표시되는 화합물의 R^{2a} 와 R^{2b} 동일한 것을 예시할 수 있다.

[0099] 식 (c-1) 로 표시되는 디카르복실산으로서 지방족 디카르복실산, 지환족 디카르복실산, 방향족 디카르복실산을 들 수 있다.

[0100] 지방족 디카르복실산으로서 알칸디카르복실산, 알켄디카르복실산 등을 들 수 있다. 알칸디카르복실산으로서 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜린산, 수베르산, 아젤라인산, 세바크산, 메틸말론산, 에틸말론산 등을 들 수 있다. 알켄디카르복실산으로서 말레산, 푸말산 등을 들 수 있다.

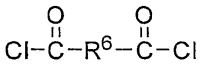
[0101] 지환족 디카르복실산으로서 시클로알칸디카르복실산을 들 수 있다. 시클로알칸디카르복실산에는 디 또는 트리시클로알칸디카르복실산을 포함한다. 시클로알칸디카르복실산으로서 시클로헥산디카르복실산, 데카린디카르복실산, 노르보르난디카르복실산, 아다만탄디카르복실산, 트리시클로데칸디카르복실산 등을 들 수 있다.

[0102] 방향족 디카르복실산으로서 아렌디카르복실산, 비페닐디카르복실산 등을 들 수 있다. 아렌디카르복실산으로서 테레프탈산, 이소프탈산, 프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 1,8-나프탈렌디카르복실산, 안트라센디카르복실산, 페난트렌디카르복실산 등을 들 수 있다. 비페닐디카르복실산으로서 2,2'-비페닐디카르복실산 등을 들 수 있다.

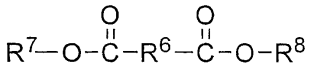
[0103] 디카르복실산은 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다. 이들 중, 광학 특성, 내열성의 면에서, 지환족 디카르복실산이 바람직하다.

[0104] 그 중에서도 시클로헥산디카르복실산, 데카린디카르복실산이 바람직하고, 시클로헥산디카르복실산이 저렴하고 공업적으로 입수하기 쉽기 때문에 더욱 바람직하다. 지환족 디카르복실산의 함유율은 전체 디카르복실산에 대해서 바람직하게는 30 ~ 100 몰%, 보다 바람직하게는 50 ~ 100 몰%, 더욱 바람직하게는 70 ~ 100 몰% 이다. 이러한 비율로, 지환족 디카르복실산을 사용하면, 내열성 및 렌즈 등의 성형품의 복굴절 등의 광학 특성을 효율적으로 향상시킬 수 있다.

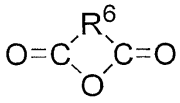
[0105] 디카르복실산 유도체로는, 하기 식 (c-2) 로 표시되는 디카르복실산 클로라이드, 하기 식 (c-3) 으로 표시되는 디카르복실산 에스테르, 하기 식 (c-4) 로 표시되는 디카르복실산 무수물 등을 들 수 있다.



(c-2)

[0106] 

(c-3)

[0107] 

(c-4)

[0108] 식 (c-2) ~ (c-4) 에 있어서, R^6 은 식 (c-1) 과 동일하며, R^7 및 R^8 은 탄화수소기를 함유하는 기를 나타낸다.

[0109] 식 (c-3) 에 있어서, R^7 및 R^8 로 표시되는 탄화수소기를 함유하는 기로서 R^6 에 대응하는 1 가의 기를 들 수 있

다. R^7 및 R^8 은, 바람직하게는 알킬기 또는 아릴기이다. 알킬기는, 바람직하게는 C_{1-4} 알킬기, 보다 바람직하게는 C_{1-2} 알킬기이다. 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 페닐기 등을 들 수 있다.

[0110] 식 (c-2) 로 표시되는 디카르복실산 클로라이드로서 지방족 디카르복실산 클로라이드, 지환족 디카르복실산 클로라이드, 방향족 디카르복실산 클로라이드를 들 수 있다.

[0111] 지방족 디카르복실산 클로라이드로서 옥살산 디클로라이드, 말론산 디클로라이드, 숙신산 디클로라이드, 글루타르산 디클로라이드, 아디프산 디클로라이드, 피멜린산 디클로라이드, 수베르산 디클로라이드, 아젤라인산 디클로라이드, 세바크산 디클로라이드 등의 알칸디카르복실산 클로라이드를 들 수 있다.

[0112] 지환족 디카르복실산 클로라이드에는 시클로헥산디카르복실산 디클로라이드, 데카린디카르복실산 디클로라이드, 노르보르난디카르복실산 디클로라이드, 아다만탄디카르복실산 디클로라이드, 트리시클로데칸디카르복실산 디클로라이드 등의 시클로알칸디카르복실산 클로라이드를 들 수 있다. 시클로알칸디카르복실산에는 단환식 화합물 뿐만 아니라, 디 또는 트리시클로알칸디카르복실산을 포함한다.

[0113] 방향족 디카르복실산 클로라이드로서, 테레프탈산 디클로라이드, 이소프탈산 디클로라이드, 프탈산 디클로라이드, 2,6-나프탈렌디카르복실산 디클로라이드, 1,8-나프탈렌디카르복실산 디클로라이드, 안트라센디카르복실산 디클로라이드, 페난트렌디카르복실산 디클로라이드, 비페닐디카르복실산 디클로라이드 등의 아렌디카르복실산 클롤이드를 들 수 있다.

[0114] 식 (c-3) 으로 표시되는 디카르복실산 에스테르로서, 지방족 디카르복실산의 알킬 또는 아릴에스테르, 지환족 디카르복실산의 알킬 또는 아릴에스테르, 방향족 디카르복실산의 알킬 또는 아릴에스테르를 들 수 있다.

[0115] 지방족 디카르복실산으로서, 알칸디카르복실산 및 알켄디카르복실산을 들 수 있다. 지환족 디카르복실산으로서 시클로알칸디카르복실산을 들 수 있다. 방향족 디카르복실산으로서 아렌디카르복실산을 들 수 있다.

[0116] 알칸디카르복실산의 알킬 또는 아릴에스테르로서, 옥살산 디메틸, 옥살산 디에틸, 말론산 디메틸, 말론산 디에틸, 숙신산 디메틸, 숙신산 디에틸, 글루타르산 디메틸, 글루타르산 디에틸, 아디프산 디메틸, 아디프산 디에틸, 피멜린산 디메틸, 피멜린산 디에틸, 수베르산 디메틸, 수베르산 디에틸, 아젤라인산 디메틸, 아젤라인산 디에틸, 세바크산 디메틸, 세바크산 디에틸, 옥살산 디페닐, 말론산 디페닐, 숙신산 디페닐, 글루타르산 디페닐, 아디프산 디페닐, 피멜린산 디페닐, 수베르산 디페닐, 아젤라인산 디페닐, 세바크산 디페닐 등을 들 수 있다.

[0117] 알켄디카르복실산의 알킬 또는 아릴에스테르로서, 말레산 디메틸, 말레산 디에틸, 푸말산 디메틸, 푸말산 디에틸, 말레산 디페닐, 푸말산 디페닐 등을 들 수 있다.

[0118] 시클로알칸디카르복실산의 알킬 또는 아릴에스테르로서, 시클로헥산디카르복실산 디메틸, 시클로헥산디카르복실산 디에틸, 시클로헥산디카르복실산 디페닐, 데카린디카르복실산 디메틸, 데카린디카르복실산 디에틸, 데카린디카르복실산 디페닐, 노르보르난디카르복실산 디메틸, 노르보르난디카르복실산 디에틸, 노르보르난디카르복실산 디페닐, 아다만탄디카르복실산 디메틸, 아다만탄디카르복실산 디에틸, 아다만탄디카르복실산 디페닐, 트리시클로데칸디카르복실산 디메틸, 트리시클로데칸디카르복실산 디에틸, 트리시클로데칸디카르복실산 디페닐 등을 들 수 있다.

[0119] 아렌디카르복실산의 알킬 또는 아릴에스테르로서, 테레프탈산 디메틸, 테레프탈산 디에틸, 테레프탈산 디페닐, 이소프탈산 디메틸, 이소프탈산 디에틸, 이소프탈산 디페닐, 프탈산 디메틸, 프탈산 디에틸, 프탈산 디페닐, 2,6-나프탈렌디카르복실산 디메틸, 2,6-나프탈렌디카르복실산 디에틸, 2,6-나프탈렌디카르복실산 디페닐, 1,8-나프탈렌디카르복실산 디메틸, 1,8-나프탈렌디카르복실산 디에틸, 1,8-나프탈렌디카르복실산 디페닐, 안트라센디카르복실산 디메틸, 안트라센디카르복실산 디에틸, 안트라센디카르복실산 디페닐, 페난트렌디카르복실산 디메틸, 페난트렌디카르복실산 디에틸, 페난트렌디카르복실산 디페닐 등을 들 수 있다. 또한, 2,2'-비페닐디카르복실산 디메틸, 2,2'-비페닐디카르복실산 디에틸, 2,2'-비페닐디카르복실산 디페닐 등의 비페닐디카르복실산 알킬 또는 아릴에스테르를 들 수 있다.

[0120] 식 (c-4) 로 표시되는 디카르복실산 무수물로서, 무수말레산 등의 알켄디카르복실산 무수물, 무수프탈산 등의 아렌디카르복실산 무수물 등을 들 수 있다.

[0121] 이들 에스테르 형성성 디카르복실산 유도체는 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

또, 상기 기술한 디카르복실산과 조합하여 사용해도 된다. 얻어지는 폴리에스테르 수지의 광학 특성, 내열성의 면에서, 디카르복실산 유도체는 지환족 디카르복실산 클로라이드, 지환족 디카르복실산 에스테르 등의 지환족 디카르복실산 유도체를 함유하고 있는 것이 바람직하다. 그 중에서도 시클로헥산디카르복실산 디메틸 등의 시클로헥산디카르복실산 유도체, 데카린디카르복실산디메틸 등의 데카린디카르복실산 유도체가 바람직하고, 특히 시클로헥산디카르복실산 디메틸 등의 시클로헥산디카르복실산 알킬에스테르가 바람직하다. 지환족 디카르복실산 유도체의 함유율은, 전체 디카르복실산 유도체에 대하여, 바람직하게는 30 ~ 100 몰%, 보다 바람직하게는 50 ~ 100 몰%, 더욱 바람직하게는 70 ~ 100 몰% 이다. 이러한 비율로, 지환족 디카르복실산을 사용하면, 내열성 및 렌즈 등의 성형품의 복굴절 등의 광학 특성을 효율적으로 향상시킬 수 있다.

[0122] 디카르복실산 성분은 상기와 같이, 광학 특성, 내열성의 관점에서, 지환족 디카르복실산 성분으로 구성되어 있는 것이 바람직하다. 이 경우, 지환족 디카르복실산으로서 지환족 디카르복실산, 지환족 디카르복실산 클로라이드, 지환족 디카르복실산 에스테르 등의 지환족 디카르복실산 유도체를 들 수 있다. 지환족 디카르복실산 성분을 함유하는 경우, 지환족 디카르복실산 성분의 비율은 디카르복실산 성분 전체에 대해서, 바람직하게는 20 ~ 100 몰% (예를 들어 30 ~ 99%), 보다 바람직하게는 30 ~ 100 몰% (예를 들어 40 ~ 98 몰%), 더욱 바람직하게는 50 ~ 100 몰% (예를 들어 60 ~ 95 몰%), 더욱 더 바람직하게는 70 ~ 100 몰% 이다.

[0123] 또한, 폴리에스테르 수지의 원료로서 이용할 수 있는 디카르복실산 및 에스테르 형성성 디카르복실산 유도체의 순도는 95% 이상 (예를 들어 95 ~ 100%), 바람직하게는 98% 이상 (예를 들어 98 ~ 100%) 인 것이 바람직하다.
이들 원료의 순도가 낮으면, 폴리에스테르 수지의 중합이 곤란하게 될 뿐만 아니라, 얻어지는 폴리에스테르 수지의 광학 특성이 저하되는 경우가 있다.

[0124] 폴리에스테르 수지의 수평균 분자량은 3,000 ~ 100,000 이다. 바람직하게는 5,000 ~ 50,000, 보다 바람직하게는 8,000 ~ 30,000, 더욱 바람직하게는 10,000 ~ 20,000 이다. 수평균 분자량이 작은 경우, 수지 조성물이 무르고, 성형품이 갈라지기 쉬워지는 경우가 있다. 수평균 분자량이 큰 경우, 수지 조성물 (RC) 의 용융 유동성이 낮아져 성형 가공성이 떨어지는 경우가 있다. 또한, 수평균 분자량은 사이즈 배제 크로마토그래피, 증기압 침투법 등의 공지된 측정법에 의해 구할 수 있다.

[0125] (폴리에스테르 수지의 제조)

[0126] 폴리에스테르 수지는 상기 기술한 디카르복실산 성분과, 식 (1) 로 표시되는 화합물을 함유하는 디올 성분 (a) 를 원료로 하여, 에스테르 교환법, 직접 중합법 등의 용융 중합법, 용액 중합법, 계면 중합법 등의 공지된 방법을 이용하여 제조할 수 있다. 그 중에서도, 반응 용매를 이용하지 않는 용융 중합법이 바람직하다.

[0127] 용융 중합법의 하나인 에스테르 교환법은 촉매 존재하, 디카르복실산 에스테르와 디올 화합물을 반응시키고, 생성되는 알코올을 증류 제거하면서 에스테르 교환을 실시함으로써, 폴리에스테르를 얻는 방법이며, 일반적으로 폴리에스테르의 합성에 이용되고 있다.

[0128] 또, 직접 중합법은 디카르복실산과 디올 화합물의 탈수 반응을 실시하고, 에스테르 화합물을 형성한 후, 감압하에서 과잉의 디올 화합물을 증류 제거하면서 에스테르 교환 반응을 실시함으로써 폴리에스테르를 얻는 방법이다. 직접 중합법은 에스테르 교환법과 같이 알코올의 증류가 없고, 원료로 저렴한 디카르복실산을 이용할 수 있는 것이 이점이다.

[0129] 이들 용융 중합법을 실시할 때의 중합 촉매종, 촉매량, 온도 등의 중합 조건, 및 열안정제, 에테르화 방지제, 촉매 실활제 등의 첨가제에 대해서는 공지된 방법을 이용하는 것이 가능하다.

[0130] <폴리카보네이트 수지>

[0131] 폴리카보네이트 수지는 카보네이트 형성성 성분과 디올 성분 (b) 로 형성된다.

[0132] (디올 성분 (b))

[0133] 디올 성분 (b) 는 식 (1) 로 표시되는 화합물 및/또는 (2) 로 표시되는 화합물을 함유하고 있으면 되고, 다른 디올 성분을 함유하고 있어도 된다.

[0134] 식 (1) 로 표시되는 화합물은 폴리에스테르 수지의 항에서 설명한 바와 같다.

[0135] 디올 성분 (b) 는 식 (2) 로 표시되는 화합물을 함유하는 것이 바람직하다. 특히 p1 및 p2 가 1 또는 2 이며, R^{4a} 및 R^{4b} 가 수소 원자 또는 C_{1-4} 알킬기인 식 (2) 로 표시되는 화합물을 함유하는 것이 바람직하다.

[0136] 식 (2) 에 있어서, 히드록실기의 치환 위치는 식 (1) 에 있어서의 히드록실기 함유기의 치환 위치와 동일하고, 플루오렌의 9 위치에 치환되는 페닐기의 2 ~ 6 위치에서 선택할 수 있고, 바람직하게는 2 또는 4 위치, 더욱 바람직하게는 4 위치이어도 된다.

[0137] R^{4a} 및 R^{4b} 는 식 (1) 에 있어서의 R^{2a} 및 R^{2b} 와 동일하다. 따라서 R^{4a} 및 R^{4b} 로서 수소 원자, 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 알케닐기, 할로겐 원자 등을 들 수 있다. 바람직하게는 수소 원자, C_{1-6} 알킬기, 보다 바람직하게는 수소 원자, C_{1-4} 알킬기이다. R^{4a} (또는 R^{4b}) 는 단독으로 또는 2 종 이상 조합하여 벤젠고리에 치환되어 있어도 된다. R^{4a} 및 R^{4b} 는 서로 동일하거나 상이하다. 또한, R^{4a} (또는 R^{4b}) 의 치환 위치는 특별히 한정되지 않고, 치환수 p1 (또는 p2) 등에 따라, 페닐기의 2 ~ 6 위치의 적당한 위치에 치환할 수 있다. 바람직한 치환수 p1 및 p2 는 1 ~ 3 의 정수, 더욱 바람직하게는 1 ~ 2 의 정수이다. 또한, 치환수 p1 및 p2 는 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0138] R^{5a} 또는 R^{5b} 는 식 (1) 에 있어서의 R^{3a} 및 R^{3b} 와 동일하다. 따라서, 수소 원자, 알킬기가 바람직하다. R^{5a} 또는 R^{5b} 는 서로 동일하거나 상이하다. 또, R^{5a} (또는 R^{5b}) 는 동일한 벤젠고리에 있어서, 동일해도 되고, 상이해도 된다. 또한, 플루오렌 골격을 구성하는 벤젠고리에 대한 기 R^{5a} (또는 R^{5b}) 의 결합 위치 (치환 위치) 는 특별히 한정되지 않는다. 바람직한 치환수 q1 및 q2 는 1 또는 2 이다. 또한, 치환수 q1 및 q2 는 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0139] 식 (2) 로 표시되는 화합물로는, 이하에 예시되는 9,9-비스(히드록시페닐)플루오렌류를 들 수 있다.

[0140] 예를 들어, 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌.

[0141] 9,9-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(2-히드록시-5-메틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-히드록시-3-에틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-히드록시-3-프로필페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-히드록시-3-이소프로필페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-히드록시-3-n-부틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-히드록시-3-이소부틸페닐)플루오렌 등의 9,9-비스(히드록시-모노 C_{1-6} 알킬페닐)플루오렌.

[0142] 9,9-비스(4-히드록시-3,5-디메틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-히드록시-2,5-디메틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-히드록시-3,5-디에틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-히드록시-3,5-디프로필페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-히드록시-3,5-디이소프로필페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-히드록시-3,5-디-n-부틸페닐)플루오렌, 9,9-비스(4-히드록시-3,5-디이소부틸페닐)플루오렌 등의 9,9-비스(히드록시-디 C_{1-6} 알킬페닐)플루오렌.

[0143] 9,9-비스(4-히드록시-3-시클로헥실페닐)플루오렌 등의 9,9-비스(히드록시-모노 C_{5-8} 시클로알킬페닐)플루오렌.

[0144] 9,9-비스(4-히드록시-3-페닐페닐)플루오렌 등의 9,9-비스(히드록시-모노 C_{6-8} 아릴페닐)플루오렌.

[0145] 9,9-비스(4-히드록시-3,5-디페닐페닐)플루오렌 등의 9,9-비스(히드록시-디 C_{6-8} 아릴페닐)플루오렌.

[0146] 9,9-비스(4-히드록시-3-벤질페닐)플루오렌 등의 9,9-비스[히드록시-모노(C_{6-8} 아릴 C_{1-4} 알킬)페닐]플루오렌.

[0147] 9,9-비스(4-히드록시-3,5-디벤질페닐)플루오렌 등의 9,9-비스[히드록시-디(C_{6-8} 아릴 C_{1-4} 알킬)페닐]플루오렌.

[0148] 9,9-비스(4-히드록시-3-프로페닐페닐)플루오렌 등의 9,9-비스(히드록시-모노 C_{2-4} 알케닐페닐)플루오렌.

[0149] 9,9-비스(4-히드록시-3-플루오로페닐)플루오렌 등의 9,9-비스(히드록시-모노할로페닐)플루오렌.

[0150] 이들 중, 9,9-비스(히드록시페닐)플루오렌, 9,9-비스(히드록시-모노 C_{1-6} 알킬페닐)플루오렌 등이 바람직하고, 특히 9,9-비스(히드록시-모노 C_{1-6} 알킬페닐)플루오렌 {9,9-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)플루오렌} 등이 바람직하다.

[0151] 식 (2) 로 표시되는 화합물은 단독으로 또는 2 종류 이상을 조합하여 이용할 수도 있다.

[0152] 또한, 식 (2) 로 표시되는 화합물은 플루오레논류 (9-플루오레논 등) 와 대응하는 페놀류와의 반응에 의해 얻을 수 있다. 예를 들어, 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오렌은, 예를 들어 페놀과 9-플루오레논의 반응에 의해

얻어도 된다.

[0153] (다른 디올 성분)

[0154] 디올 성분 (b) 는 다른 디올 성분 (이하 디올 성분 (b') 라고 한다) 을 함유 하고 있어도 된다. 디올 성분 (b') 로는, 디올 성분 (a') 와 동일한 화합물을 들 수 있다.

[0155] 즉, 디올 성분 (b') 로서 이하의 비스페놀류가 예시된다.

[0156] 예를 들어, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)프로판, 2,2-비스(3,5-디브로모-4-히드록시페닐)프로판 등의 비스(히드록시페닐) C_{1-4} 알칸.

[0157] 1,1-비스(4-히드록시페닐)시클로헥산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산 등의 비스(히드록시페닐) C_{5-8} 시클로알칸.

[0158] 4,4'-디히드록시디페닐술폰, 4,4'-디히드록시-3,3'-디메틸디페닐술폰.

[0159] 4,4'-(m-페닐렌디이소프로필리덴)디페놀 등의 비스(히드록시페닐-C_{1-4} 알킬)벤젠.

[0160] 이들 중에서도, 비스(히드록시페닐)알칸류, 비스(히드록시페닐-알킬)아렌류가 바람직하다. 특히, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 등의 비스(히드록시페닐) C_{1-4} 알칸, 비스(히드록시페닐-C_{1-4} 알킬)벤젠이 바람직하다. 가장 바람직하게는 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 (비스페놀 A) 이다.

[0161] 디올 성분 (b) 는 식 (1) 로 표시되는 화합물 및/또는 (2) 로 표시되는 화합물과, 비스페놀류로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0162] 디올 성분 (b) 중의, 식 (1) 로 표시되는 화합물 및 식 (2) 로 표시되는 화합물의 합계량은, 바람직하게는 10 몰% 이상이다. 보다 바람직하게는 20 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 30 몰% 이상이다. 구체적으로는, 바람직하게는 15 ~ 100 몰%, 보다 바람직하게는 25 ~ 80 몰%, 더욱 바람직하게는 35 ~ 75 몰% 이다. 잔부는 디올 성분 (b') 이다.

[0163] 식 (1) 및 (2) 로 표시되는 화합물의 양이 너무 적으면, 얻어지는 폴리카보네이트 수지의 굴절률이 저하되거나, 복굴절이 상승하거나, 내열성이 저하되는 경우가 있다.

[0164] (카보네이트 형성성 성분)

[0165] 카보네이트 형성성 성분은 카보네이트 결합을 형성할 수 있는 화합물을 의미한다. 이러한 카보네이트 형성성 성분으로는 포스겐류, 카보네이트류를 들 수 있다.

[0166] 포스겐류로서 포스겐, 디포스겐, 트리포스겐 등을 들 수 있다. 카보네이트류로서 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 디알킬카보네이트, 디페닐카보네이트, 디나프틸카보네이트 등의 디아릴카보네이트를 들 수 있다. 그 중에서도 포스겐, 디페닐카보네이트가 바람직하게 사용된다. 카보네이트 형성성 성분은 단독으로 또는 2 종 이상 조합하여 이용해도 된다.

[0167] 폴리카보네이트 수지의 수평균 분자량은, 바람직하게는 3,000 ~ 100,000 이다. 보다 바람직하게는 5,000 ~ 50,000, 더욱 바람직하게는 10,000 ~ 30,000, 더욱 더 바람직하게는 12,000 ~ 25,000 이다. 수평균 분자량이 작은 경우, 수지 조성물이 물러서 성형품이 갈라지기 쉬워지는 경우가 있다. 수평균 분자량이 큰 경우, 수지 조성물의 용융 유동성이 낮아져 성형 가공성이 떨어지는 경우가 있다. 또한, 수평균 분자량은 사이즈 배제 크로마토그래피, 증기압 침투법 등의 공지된 측정법에 의해 구할 수 있다.

[0168] (폴리카보네이트 수지의 제조)

[0169] 폴리카보네이트 수지는 통상의 폴리카보네이트 수지를 제조하는 그 자체 공지된 반응 수단에 의해 제조할 수 있다. 예를 들어, 카보네이트 형성성 성분으로서 포스겐을 사용하는 반응에서는, 통상 수산화물 (수산화 나트륨, 수산화 칼륨 등) 등의 알칼리 화합물, 및 염화 메틸렌, 클로로벤젠 등의 용매의 존재 하에서 디올 성분 (b) 와 포스겐의 반응을 실시한다. 이 때, 반응 촉진을 위해, 예를 들어 제 3 급 아민 또는 제 4 급 암모늄염 등의 촉매를 이용할 수도 있다.

[0170] 카보네이트 전구체로서 디페닐카보네이트 등의 탄산 디에스테르를 이용하는 경우에는, 불활성 가스 분위기 하에서 디올 화합물과 탄산 디에스테르를 가열, 반응시키고, 생성되는 알코올 또는 페놀류를 증류 제거함으로써 실

시된다. 이 때, 반응을 촉진하기 위해, 통상 에스테르 교환 반응에 사용되는 촉매를 사용할 수도 있다.

[0171] 또, 폴리카보네이트 수지는 그 중합 반응에 있어서, 말단 정지제로서 통상 사용되는 단관능 페놀류를 이용할 수 있다. 단관능 페놀류를 말단 정지제로서 이용한 경우, 말단이 단관능 페놀류에 유래하는 기에 의해 봉지되어 있어 열안정성이 우수하다.

[0172] 수지 조성물 (RC)

[0173] 본 발명의 수지 조성물 (RC) 은 폴리에스테르 수지 및 폴리카보네이트 수지 각각의 폴리머 골격에 플루오렌 골격 (9,9-비스페닐플루오렌 골격) 을 갖고 있기 때문에, 내열성 등의 내성 및 고굴절률, 저복굴절 등의 우수한 광학 특성을 갖고 있다. 수지 조성물 (RC) 은 폴리에스테르 수지 및 폴리카보네이트 수지에 포함되는 플루오렌 골격의 양 및 각각의 수지의 분자량과, 폴리에스테르 수지와 폴리카보네이트 수지의 중량비를 적절하게 조절함으로써 임의의 바람직한 광학 특성, 내열성, 내환경성을 갖는 조성물로 할 수 있다.

[0174] 수지 조성물 (RC) 은 폴리에스테르 수지에 도입된 식 (1) 로 표시되는 화합물의 중량분율을 A, 폴리카보네이트 수지에 도입된 식 (1) 로 표시되는 화합물 및 식 (2) 로 표시되는 화합물의 중량분율을 B, 조성물 전체에 대한 폴리에스테르 수지의 중량분율을 p 로 할 때, 중량분율 A, B, p 가 하기 식을 만족시키는 것이 바람직하다.

[0175] $0.1 \leq A \times p + B \times (1-p) < 1$

[0176] 식 중, A, B 및 p 는 각각 0 보다 크고 1 보다 작은 수이다.

[0177] 상기 식에 있어서, 보다 바람직하게는 $0.2 \leq A \times p + B \times (1-p) < 1$, 더욱 바람직하게는 $0.4 \leq A \times p + B \times (1-p) < 1$ 이다. $A \times p + B \times (1-p)$ 가 너무 작으면, 고굴절률, 저복굴절 등의 광학 특성이 발현되지 않는 경우가 있다.

[0178] 또, 본 발명의 수지 조성물 (RC) 에 있어서, 폴리에스테르 수지와 폴리카보네이트 수지의 비율은 전자/후자 (중량비) = 5/95 ~ 98/2 인 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 15/85 ~ 98/2, 더욱 바람직하게는 30/70 ~ 98/2 이다. 폴리에스테르 수지의 중량비가 적은 경우, 광학 특성, 내열성, 내환경성은 우수하지만, 성형 가공성이 문제가 되는 경우가 있다. 또, 폴리에스테르 수지의 중량비가 너무 큰 경우, 광학 특성, 성형 가공성은 우수하지만, 내열성, 내환경성이 문제가 되는 경우가 있다.

[0179] 수지 조성물 (RC) 의 수평균 분자량은 5,000 ~ 50,000, 바람직하게는 8,000 ~ 30,000, 보다 바람직하게는 10,000 ~ 25,000, 더욱 바람직하게는 11,000 ~ 20,000 이다. 수평균 분자량이 작은 경우, 수지가 물러서 성형품이 매우 쉽게 갈라지게 된다. 수평균 분자량이 큰 경우, 수지의 용융 유동성이 매우 낮아져 성형 가공성이 떨어지므로 바람직하지 않다. 수지 조성물 (RC) 의 수평균 분자량은 폴리에스테르 수지 및 폴리카보네이트 수지 각각의 수평균 분자량과 혼합비에 의해 바람직하게 조절하는 것이 가능하다.

[0180] 수지 조성물 (RC) 중의 폴리에스테르 수지 및 폴리카보네이트 수지의 수평균 분자량이 각각 5,000 ~ 50,000 인 것이 바람직하다.

[0181] 또한, 수평균 분자량은 사이즈 배제 크로마토그래피, 증기압 침투법 등의 공지된 측정법에 의해 구할 수 있다.

[0182] 수지 조성물 (RC) 은 성형 가공성이 우수하다. 수지 조성물 (RC) 의 멜트플로레이트 (MFR) 는, 바람직하게는 1 ~ 80g/10분, 보다 바람직하게는 2 ~ 60g/10분, 더욱 바람직하게는 3 ~ 50g/10분이다. 또한, MFR 은, 예를 들어 JIS K-7210 에 준거하여, 280℃, 1.2kg 하중의 조건 하에서 측정할 수 있다.

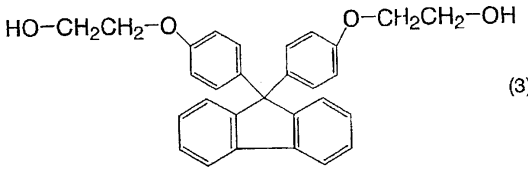
[0183] 또, 수지 조성물 (RC) 의 유리 전이 온도 (Tg) 는, 바람직하게는 50 ~ 250℃, 보다 바람직하게는 80 ~ 220℃, 더욱 바람직하게는 100 ~ 200℃ 이다.

[0184] 폴리에스테르 수지가 C_{5-10} 시클로알칸디카르복실산 및 식 (1) 에 있어서, R^{1a} 및 R^{1b} 가 에틸렌기, k1 및 k2 가 1 이고, R^{2a}, R^{2b}, R^{3a} 및 R^{3b} 가 수소 원자, C_{1-4} 알킬기, 페닐기이고, m1, m2, n1 및 n2 가 1 ~ 2 인 화합물 (이하, 화합물 a-1 이라고 한다) 과, C_{2-4} 알칸디올, 1,4-디메틸렌시클로알킬렌 (이하, 화합물 a-2 라고 한다) 으로 이루어지는 디올 성분 (a) 로 형성되고, 또한 폴리카보네이트 수지가 카보네이트 형성성 성분, 및 식 (2)

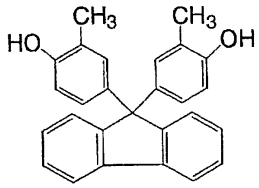
에 있어서, R^{4a}, R^{4b}, R^{5a} 및 R^{5b} 가 수소 원자, 메틸기, 에틸기이고, p1, p2, q1 및 q2 가 1 ~ 2 인 화합물 (이하, 화합물 b-1 이라고 한다) 과, 비스(히드록시페닐) C_{1-4} 알칸 및 비스(히드록시페닐-C_{1-3} 알킬리덴)벤젠에서 선택되는 적어도 1 종의 비스페놀류 (이하, 화합물 b-2 라고 한다) 로 이루어지는 디올 성분 (b) 로 형성되는 것이 바람직하다.

[0185] 이 경우, 디올 성분 (a) 중의, 화합물 a-1 의 비율은 10 ~ 100 몰%, 화합물 a-2 의 비율은 0 ~ 90 몰% 가 바람직하다. 또 디올 성분 (b) 중의, 화합물 b-1 의 비율은 10 ~ 100 몰%, 화합물 b-2 의 비율은 0 ~ 90 몰% 가 바람직하다. 폴리에스테르 수지와 폴리카보네이트 수지의 비율이 전자/후자 (중량비) = 5/95 ~ 98/2 인 것이 바람직하다.

[0186] 또 폴리에스테르 수지가 시클로헥산디카르복실산과, 하기 식 (3) 으로 표시되는 화합물 (이하, 화합물 a-3 이라고 한다) 및 C_{2-4} 알칸디올 (이하, 화합물 a-4 라고 한다) 로 이루어지는 디올 성분 (a) 으로 형성되고, 또한 폴리카보네이트 수지가 카보네이트 형성성 성분과, 하기 식 (4) 로 표시되는 화합물 (이하, 화합물 b-3 이라고 한다) 및 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판 또는 4,4'-(m-페닐렌디이소프로필리덴)디페놀 (이하, 화합물 b-4 라고 한다) 로 이루어지는 디올 성분 (b) 로 형성되는 것이 바람직하다.



(3)

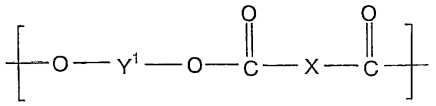


(4)

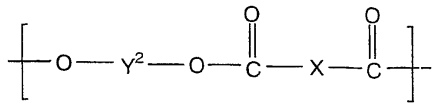
[0187]

[0188] 이 경우, 디올 성분 (a) 중의, 화합물 a-3 의 비율은 10 ~ 100 몰%, 화합물 a-4 의 비율은 0 ~ 90 몰% 가 바람직하다. 또 디올 성분 (b) 중의, 화합물 b-3 의 비율은 10 ~ 100 몰%, 화합물 b-4 의 비율은 0 ~ 90 몰% 가 바람직하다. 폴리에스테르 수지와 폴리카보네이트 수지의 비율이 전자/후자 (중량비) = 5/95 ~ 98/2 인 것이 바람직하다.

[0189] 수지 조성물 (RC) 은 폴리에스테르 수지 및 폴리카보네이트 수지로 이루어지고, 폴리에스테르 수지가 10 ~ 100 몰% 의 하기 식 (A-1) 로 표시되는 반복 단위 및 0 ~ 90 몰% 의 하기 식 (A-2) 로 표시되는 반복 단위로 이루어지고, 수평균 분자량이 5,000 ~ 50,000 인 폴리에스테르 수지이며, 폴리카보네이트 수지가 10 ~ 100 몰% 의 하기 식 (B-1) 로 표시되는 반복 단위 및 0 ~ 90 몰% 의 하기 식 (B-2) 로 표시되는 반복 단위로 이루어지고, 수평균 분자량이 5,000 ~ 50,000 인 폴리카보네이트 수지인 것이 바람직하다.

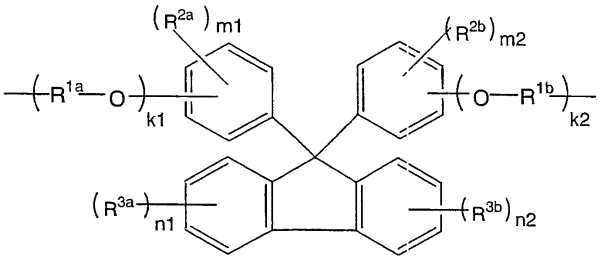
[0190] 

(A-1)

[0191] 

(A-2)

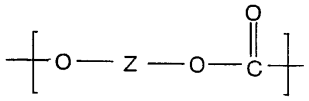
[0192] 단, Y^1 은 이하의 식을 나타낸다,



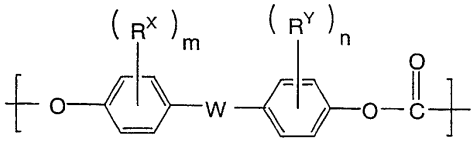
[0193]

[0194] 식 중, R^{1a} 및 R^{1b} 는 동일하거나 상이한 C_{2-10} 알킬렌기를 나타내고, R^{2a}, R^{2b}, R^{3a} 및 R^{3b} 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, C_{1-10} 의 탄화수소기, 할로겐 원자를 나타낸다. k1 및 k2 는 동일하거나 상이한 1 ~ 4 의 정수를 나타내고, m1, m2, n1 및 n2 는 동일하거나 상이한 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다.

[0195] X 는 C_{1-15} 의 2 가의 탄화수소기를 나타내고, Y^2 는 C_{1-10} 의 2 가의 탄화수소기를 나타낸다.



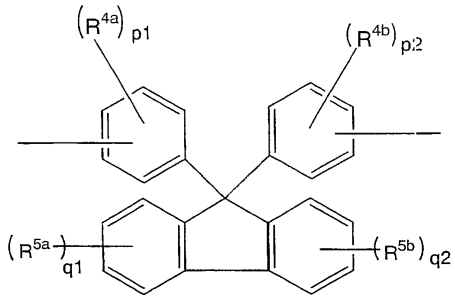
(B-1)



(B-2)

[0196]

[0197] 단, Z 는 이하의 식을 나타낸다.



[0198]

[0199] R^{4a}, R^{4b}, R^{5a} 및 R^{5b} 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, C_{1-10} 알킬기 또는 할로겐 원자를 나타낸다. p1, p2, q1 및 q2 는 동일하거나 상이하며, 1 ~ 4 의 정수를 나타낸다.

[0200] W 는 단결합, C_{1-10} 알킬리덴기, C_{4-15} 시클로알킬리덴기, 술포닐기, 술파이드기, 옥사이드기 또는 디(C_{1-4} 알킬리덴)페닐렌기를 나타낸다.

[0201] R^X 및 R^Y 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, 페닐기 또는 C_{1-4} 알킬기를 나타내고, m 및 n 은 각각 독립적으로 1 ~ 4 의 정수이다.

[0202] 식 (A-1) 및 (A-2) 의 X 는 C_{4-15} 의 치환 또는 비치환의 지환족 탄화수소기인 것이 바람직하다.

[0203] 식 (A-1) 의 Y^1 의, R^{1a} 및 R^{1b} 는 동일하거나 상이한 C_{2-4} 알킬렌기이고, R^{2a}, R^{2b}, R^{3a} 및 R^{3b} 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자 또는 C_{1-6} 의 탄화수소기이고, k1 및 k2 는 동일하거나 상이한 1 ~ 4 의 정수이고, m1, m2, n1 및 n2 는 동일하거나 상이한 1 ~ 2 의 정수인 것이 바람직하다.

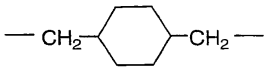
[0204] 식 (A-2) 의 Y^2 는 C_{2-6} 알킬렌기 또는 C_{6-12} 시클로알킬렌기인 것이 바람직하다.

[0205] 식 (B-1) 의 Z 의, R^{4a}, R^{4b}, R^{5a} 및 R^{5b} 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자 또는 C_{1-4} 알킬기이고, p1, p2, q1 및 q2 는 동일하거나 상이하며, 1 또는 2 이고, 식 (B-2) 의 R^X 및 R^Y 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자 또는 C_{1-4} 알킬기이고, m 및 n 은 각각 독립적으로 1 또는 2 인 것이 바람직하다.

[0206] 식 (B-2) 의 W 는 단결합, C_{1-6} 알킬리덴기, C_{5-10} 시클로알킬리덴기 또는 디(C_{1-3} 알킬리덴)페닐렌기인 것이 바람직하다.

[0207] 식 (A-1) 의 Y^1 의, R^{1a} 및 R^{1b} 는 에틸렌기이고, R^{2a}, R^{2b}, R^{3a} 및 R^{3b} 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, C_{1-4} 의 알킬기 또는 페닐기이고, k1 및 k2 는 1 이고, m1, m2, n1 및 n2 는 동일하거나 상이한 1 또는 2 이고,

[0208] 식 (A-2) 의 Y^2 는 C_{2-4} 알킬렌기 또는

[0209] 

[0210] 이고, X 는 C_{5-10} 시클로알킬렌기이고,

[0211] 식 (B-1) 의 Z 의, R^{4a}, R^{4b}, R^{5a} 및 R^{5b} 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 메틸기 또는 에틸기이고, p1, p2, q1 및 q2 는 동일하거나 상이하며, 1 또는 2 이고,

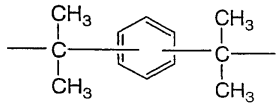
[0212] 식 (B-2) 의 W 는 단결합, C_{1-4} 알킬리덴기, C_{6-9} 시클로알킬리덴기 또는 디(C_{1-3} 알킬리덴)페닐렌기이고, R^X 및 R^Y 는 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0213] 식 (A-1) 의 Y^1 의, R^{1a} 및 R^{1b} 는 에틸렌기이고, R^{2a}, R^{2b}, R^{3a} 및 R^{3b} 는 수소 원자이고, k1 및 k2 는 1 이고,

[0214] 식 (A-2) 의 Y^2 는 C_{2-4} 알킬렌기이고, X 는 시클로헥실렌기이며,

[0215] 식 (B-1) 의 Z 의, R^{4a} 및 R^{4b} 는 메틸기이고, R^{5a} 및 R^{5b} 는 수소 원자이며, p1 및 p2 는 1 이고,

[0216] 식 (B-2) 의 W 는 이소프로필리덴기 또는

[0217] 

[0218] 이고, R^X 및 R^Y 는 수소 원자인 것이 바람직하다.

[0219] 폴리에스테르 수지가 20 ~ 100 몰% 의 식 (A-1) 로 표시되는 반복 단위 및 0 ~ 80 몰% 의 식 (A-2) 로 표시되는 반복 단위로 이루어지고, 폴리카보네이트 수지가 20 ~ 100 몰% 의 식 (B-1) 로 표시되는 반복 단위 및 0 ~ 80 몰% 의 식 (B-2) 로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0220] 폴리에스테르 수지가 50 ~ 100 몰% 의 식 (A-1) 로 표시되는 반복 단위 및 0 ~ 50 몰% 의 식 (A-2) 로 표시되는 반복 단위로 이루어지고, 폴리카보네이트 수지가 30 ~ 100 몰% 의 식 (B-1) 로 표시되는 반복 단위 및 0 ~ 70 몰% 의 식 (B-2) 로 표시되는 반복 단위로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0221] 폴리에스테르 수지와 폴리카보네이트 수지의 비율이 전자/후자 (중량비) = 15/85 ~ 98/2 인 것이 바람직하다.

[0222] 폴리에스테르 수지와 폴리카보네이트 수지의 비율이 전자/후자 (중량비) = 20/80 ~ 98/2 인 것이 보다 바람직하다.

[0223] 폴리에스테르 수지에 도입된 단위 -O-Y^1-O- 의 중량분율을 A' 로 하고, 폴리카보네이트 수지에 도입된 단위 -O-

Z-O- 및 단위 -O-Y^1-O- 의 중량분율을 B' 로 하고, 조성물 전체에 대한 폴리에스테르 수지의 중량분율을 p 로 할 때, 중량분율 A', B', p 가 하기 식을 만족시키는 것이 바람직하다.

[0224] $0.1 \leq A' \times p + B' \times (1-p) < 1$

[0225] (식 중, A', B' 및 p 는 각각 0 보다 크고 1 보다 작은 수이다.)

[0226] 본 발명의 수지 조성물 (RC) 에는 용도에 따라, 산화 방지제, 열안정제, 자외선 흡수제, 이형제, 난연제, 블루잉제, 형광 증백제 등을 적절하게 첨가하여 이용할 수 있다.

[0227] 산화 방지제, 열안정제, 자외선 흡수제, 이형제로는, 일본 공개특허공보 2005-42021호에 기재된 제 등을 이용할 수 있다.

[0228] 예를 들어, 산화 방지제로는, 페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 황계 산화 방지제 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 페놀계 산화 방지제, 특히 알킬 치환 페놀계 산화 방지제가 바람직하다. 구체적인 산화 방지제로는, 예를 들어 1,6-헥산디올-비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 펜타에리트리톨-테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 옥타데실-3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트 등을 들 수 있다. 산화 방지제는 단독으로 또는 2 종 이상 조합해도 된다. 산화 방지제의 함유량은 수지 조성물 (RC) 전체에 대해서, 예를 들어 0.0001 ~ 0.05 중량% 정도이어도 된다.

[0229] 열안정제는 인계 안정제가 바람직하고, 이러한 인계 안정제에는, 예를 들어 포스파이트 화합물, 포스포나이트 화합물, 포스페이트 화합물 등이 함유된다. 포스파이트 화합물로는, 예를 들어 트리페닐포스파이트, 트리스노닐페닐포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(노닐페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트 등을 들 수 있다.

[0230] 포스페이트 화합물로는, 예를 들어 트리메틸포스페이트, 트리크레질포스페이트, 트리페닐포스페이트 등을 들 수 있다.

[0231] 포스포나이트 화합물로는, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)-4,4'-비페닐렌디포스포나이트 등을 들 수 있다.

[0232] 이들 중에서도 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 트리페닐포스페이트, 트리메틸포스페이트가 바람직하다.

[0233] 이들 열안정제는 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 병용해도 된다. 열안정제의 함유량은 수지 조성물 (RC) 전체에 대해서, 예를 들어 0.001 ~ 0.5 중량%, 바람직하게는 0.005 ~ 0.3 중량% 정도의 범위이어도 된다.

[0234] 자외선 흡수제로는, 벤조페논계 자외선 흡수제, 벤조트리아졸계 자외선 흡수제, 트리아진계 자외선 흡수제, 벤조옥사딘계 자외선 흡수제, 및 살리실산 페닐에스테르계 자외선 흡수제 등을 들 수 있다.

[0235] 벤조페논계 자외선 흡수제로는, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-n-옥톡시벤조페논, 2,2'-디히드록시-4-메톡시벤조페논 등을 들 수 있고, 그 중에서도 2-히드록시-4-n-옥톡시벤조페논이 바람직하다.

[0236] 벤조트리아졸계 자외선 흡수제로는, 예를 들어 2-(2'-히드록시-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3'-(3,4,5,6-테트라히드로프탈이미드메틸)-5'-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-3',5'-디-tert-부틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2'-히드록시-5'-tert-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(3'-tert-부틸-5'-메틸-2'-히드록시페닐)-5-클로로벤조트리아졸 등을 들 수 있고, 그 중에서도 2-(2'-히드록시-5'-tert-옥틸페닐)벤조트리아졸이 바람직하다.

[0237] 트리아진계 자외선 흡수제로는, 티누빈 400, 티누빈 1577 (치바스페셜티케미컬사 제조) 등을 들 수 있다. 그 중에서도 티누빈 400 이 바람직하다.

[0238] 벤조옥사진계 자외선 흡수제로는, 2,2'-p-페닐렌비스(3,1-벤조옥사진-4-온) 을 들 수 있다.

[0239] 살리실산 페닐에스테르계 자외선 흡수제로는, p-tert-부틸페닐살리실산 에스테르, p-옥틸페닐살리실산 에스테르 등을 들 수 있다.

[0240] 자외선 흡수제는 단독으로 이용해도 되고, 2 종류 이상을 병용해도 된다. 이들 자외선 흡수제의 함유량은

수지 조성물 (RC) 전체에 대해서, 예를 들어 0.01 ~ 5 중량%, 바람직하게는 0.02 ~ 3 중량% 정도이며, 특히 바람직하게는 0.05 ~ 2 중량% 정도이어도 된다. 0.01 중량% 미만에서는 자외선 흡수 성능이 불충분한 경우가 있고, 5 중량% 를 초과하면 수지의 색상이 악화되는 경우가 있으므로 바람직하지 않다.

[0241] 이형제로는, 실리콘 오일, 1 가 또는 다가 알코올의 고급 지방산 에스테르 등을 들 수 있고, 탄소 원자수 1 ~ 20 의 1 가 또는 다가 알코올과 탄소 원자수 10 ~ 30 의 포화 지방산의 부분 에스테르 또는 전체 에스테르가 바람직하다. 이러한 이형제로는, 예를 들어 스테아르산 모노글리세리드, 스테아르산 모노소르비테이트, 베헨산 모노글리세리드, 펜타에리트리톨모노스테아레이트, 펜타에리트리톨테트라스테아레이트 등을 들 수 있고, 그 중에서도 스테아르산 모노글리세리드, 펜타에리트리톨테트라스테아레이트가 바람직하다. 이형제는 단독으로 또는 2 종 이상 조합해도 된다.

[0242] 이형제의 함유량은 수지 조성물 (RC) 전체에 대해서, 예를 들어 0.01 ~ 2 중량%, 바람직하게는 0.015 ~ 0.5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.02 ~ 0.2 중량% 정도이어도 된다. 배합량이 이 범위 내이면 이형성이 우수하고, 또 이형제가 금형 오염을 일으키지도 않으므로 바람직하다.

[0243] 난연제로는 할로겐계 난연제, 인계 난연제, 무기계 난연제, 실리콘계 난연제, 술폰산염계 난연제 등을 들 수 있다. 할로겐계 난연제로는, 예를 들어 테트라브로모비스페놀 A 유도체, 테트라브로모비스페놀 S 유도체, 헥사브로모벤젠, 데카브로모디페닐에테르, 데카브로모디페닐에탄, 헥사브로모시클로도데칸, 브롬화 폴리스티렌, 염소화 폴리올레핀 등을 들 수 있다. 이들은 3 산화 안티몬 등과 병용함으로써, 더욱 양호한 난연 효과를 발휘한다.

[0244] 인계 난연 화합물로는, 예를 들어 인산 암모늄, 인산 멜라민, 적린, 트리페닐포스페이트, 트리(β-클로로에틸)포스페이트, 트리(디클로로프로필)포스페이트, 트리(디브로모프로필)포스페이트, 레졸시놀비스디페닐포스페이트, 비스페놀 A 비스디페닐포스페이트 등을 들 수 있다.

[0245] 무기계 난연제로는, 예를 들어 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘, 수산화 지르코늄, 수산화 칼슘, 수산화 바륨, 염기성 탄산 마그네슘, 도로마이트, 산화 주석의 수화물, 붕사, 붕산 아연, 탄산 아연, 탄산 마그네슘-칼슘, 탄산 바륨, 산화 마그네슘, 팽창성 흑연 등을 들 수 있다.

[0246] 실리콘계 난연제로는, 예를 들어 변성 폴리디메틸실록산, 변성 폴리메틸페닐실록산, 실리콘 수지 등을 들 수 있다. 술폰산염계 난연제로는, 예를 들어 퍼플루오로부탄술폰산 칼륨, 퍼플루오로부탄술폰산 나트륨, 디페닐술폰-3,3'-디술폰산 칼륨 등을 들 수 있다.

[0247] 이들 난연제는 단독으로 이용해도 되고, 2 종류 이상을 병용해도 된다.

[0248] 블루잉제로는, 예를 들어 바이엘 (주) 제조의 마크로렉스 바이올렛, 미쯔비시 화학 (주) 제조의 다이아레진 바이올렛, 다이아레진 블루, 샌드 (주) 제조의 테라졸 블루 등을 들 수 있고, 바람직하게는 마크로렉스 바이올렛을 들 수 있다. 블루잉제는 단독으로 또는 2 종 이상 조합해도 된다. 이들 블루잉제는 상기 수지 조성물에 대해서, 예를 들어 0.1 ~ 3ppm, 바람직하게는 0.3 ~ 1.5ppm, 더욱 바람직하게는 0.3 ~ 1.2ppm 정도의 농도로 사용된다.

[0249] 형광 증백제는 합성 수지 등의 색조를 백색 또는 청백색으로 개선하기 위해 사용되는 것이면 특별히 제한은 없고, 예를 들어 스틸벤계, 벤즈이미다졸계, 나프탈이미드계, 로다민계, 쿠마린계, 옥사진계 화합물 등을 들 수 있다. 형광 백색제는 단독으로 또는 2 종 이상 조합해도 된다.

[0250] 본 발명의 수지 조성물 (RC) 에는 추가로 착색제, 대전 방지제, 항균제, 활제, 충전제 등의 첨가제를 본 발명의 목적을 해치지 않는 범위에서 소비율 첨가해도 된다.

[0251] 또한, 이들 첨가제는 폴리카보네이트 수지와 폴리에스테르 수지를 이용하여 본 발명의 수지 조성물 (RC) 을 조제할 때 첨가해도 되고, 폴리카보네이트 수지 및/또는 폴리에스테르 수지에 미리 첨가해 두어도 된다.

[0252] (수지 조성물 (RC) 의 제조)

[0253] 본 발명의 수지 조성물 (RC) 은 폴리에스테르 수지와 폴리카보네이트 수지를 블렌드함으로써 제조할 수 있다.

[0254] 블렌드법으로는 용매를 사용하는 용액 블렌드법, 용융 블렌드법 등을 들 수 있다. 용액 블렌드법에서는, 예를 들어 폴리에스테르 수지와, 폴리카보네이트 수지와 필요에 따라 추가로 임의의 첨가제를 용해하는 용매에 각각 용해시키고, 균질하게 혼합한 후, 필요에 따라 여과에 의해 이물을 제거하고, 이 혼합물을 폴리에스테르 수

지 및 폴리카보네이트 수지에 대한 불용성 용매 중에 주입함으로써, 조성물을 회수하고, 추가로 건조시켜 목적으로 하는 조성물을 얻는 방법 등을 들 수 있다.

[0255] 또, 용융 블렌드에서는, 조성물의 구성 성분을 필요에 따라 혼합한 후, 용융 블렌드 (용융 혼련) 함으로써 조성물을 얻을 수 있다.

[0256] 용액 블렌드는 열이력이 적은 조성물을 얻는 것이 가능한데, 조성물에 대해서 대량의 용매를 이용하여, 조성물의 잔존 용매가 문제가 되는 경우가 있다. 용융 블렌드법은 용매의 문제가 없고, 경제적으로도 유리한 점에서, 본 발명의 수지 조성물의 제조 방법으로서 바람직하게 사용된다.

[0257] 따라서, 본 발명은 디카르복실산 성분 및 식 (1) 로 나타나는 화합물을 함유하는 디올 성분 (a) 로부터 형성되는 폴리에스테르 수지와, 카보네이트 형성성 성분 및 식 (1) 로 표시되는 화합물 및/또는 (2) 로 표시되는 화합물을 함유하는 디올 성분 (b) 로부터 형성되는 폴리카보네이트 수지를 용융 블렌드하는 것으로 이루어지는 조성물의 제조 방법을 포함한다.

[0258] 대표적인 용융 블렌드는 폴리에스테르 수지, 폴리카보네이트 수지 및 필요에 따라 임의의 첨가제를, V 형 블렌더, 헨쉘 믹서, 메카노케미컬 장치, 압출 혼합기 등의 예비 혼합 수단을 이용하여 충분히 혼합한 후, 필요에 따라 압출 조립기나 브리케팅 머신 등에 의해 조립하고, 벤트식 2 축 압출기로 대표되는 용융 혼련기로 용융 혼련, 및 펠레타이저 등의 기기에 의해 펠릿화해도 된다.

[0259] 또, 용융 블렌드법에서는, 각 성분의 일부를 예비 혼합한 후, 나머지 성분과 독립적으로 용융 혼련기에 공급해도 된다. 각 성분의 일부를 예비 혼합하는 방법으로는, 예를 들어 용융법으로 폴리에스테르 수지 (또는 폴리카보네이트 수지) 를 제조할 때, 첨가제 (인계 안정제나 산화 방지제 등) 를 폴리에스테르 수지 (또는 폴리카보네이트 수지) 에 예비 혼합한 후, 펠릿을 제작하는 방법 등을 들 수 있다. 또, 폴리에스테르 수지 또는 폴리카보네이트 수지의 형태가 파우더상이면, 파우더의 일부와 배합하는 첨가제를 블렌드하고, 파우더로 희석한 첨가제의 마스터배치로 하는 방법도 들 수 있다. 또한, 배합하는 첨가제에 액상의 것이 있는 경우에는, 용융 압출기로의 공급에 이른바 액주 장치, 또는 액첨 장치를 사용할 수 있다.

[0260] 압출기로는, 원료 중의 수분이나, 용융 혼련 수지로부터 발생하는 휘발 가스를 탈기할 수 있는 벤트를 갖는 압출기를 바람직하게 사용할 수 있다. 벤트에는 발생하는 수분이나 휘발 가스를 효율적으로 압출기 외부로 배출하기 위한 진공 펌프가 바람직하게 설치된다. 또, 압출 원료 중에 혼입한 이물 등을 제거하기 위한 스크린을 압출기 다이스부 앞의 존에 설치하고, 이물을 수지 조성물로부터 없애는 것도 가능하다. 이러한 스크린으로는, 철망, 스크린 체인저, 소결 금속 플레이트 등을 들 수 있다.

[0261] 용융 혼련시의 수지 온도는 얻어지는 수지 조성물 (RC) 의 유리 전이 온도를 Tg 로 할 때, 바람직하게는 Tg+50℃ ~ Tg+250℃, 보다 바람직하게는 Tg+80℃ ~ Tg+200℃ 이다.

[0262] 수지 조성물 (RC) 의 유리 전이 온도 (Tg) 는 조성물을 구성하는 폴리에스테르 수지의 Tg 를 T1, 폴리카보네이트 수지의 Tg 를 T2, 폴리에스테르 수지의 조성물에 대한 중량분율을 q 로 했을 때, 하기 식에 의해 추정할 수 있다. 이 추정된 Tg 를 이용하여 용융 혼련시의 수지 온도를 설정하고, 폴리에스테르 수지와 폴리카보네이트 수지의 용융 혼련을 실시해도 된다.

[0263] $T1 \times q + T2 \times (1-q)$

[0264] (식 중, q 는 0 보다 크고 1 보다 작은 수이다.)

[0265] (성형체)

[0266] 본 발명의 수지 조성물 (RC) 은 성형 가공성이 높고, 공지된 성형 방법, 예를 들어 사출 성형법, 사출 압축 성형법, 압출 성형법, 트랜스퍼 성형법, 블로우 성형법, 가압 성형법, 캐스팅 성형법 등에 의해 성형체를 얻을 수 있다. 성형할 때의 수지 온도는 수지 조성물 (RC) 의 유리 전이 온도를 Tg 로 할 때, 바람직하게는 Tg+80℃ ~ Tg+250℃, 보다 바람직하게는 Tg+100℃ ~ Tg+200℃ 이다.

[0267] 본 발명의 수지 조성물 (RC) 은 폴리에스테르 수지 및 폴리카보네이트 수지가 각각 플루오렌 골격을 갖고 있기 때문에, 높은 굴절률 또한 낮은 복굴절이라는 우수한 광학 특성을 나타내고, 또한 내열성, 내습성 등의 내환경성과 성형 가공성을 갖는다.

[0268] 예를 들어, 본 발명의 성형체의 굴절률은, 바람직하게는 1.55 이상, 보다 바람직하게는 1.60 이상, 더욱 바람직하게는 1.605 이상이다. 보다 구체적으로는, 바람직하게는 1.59 ~ 1.7, 보다 바람직하게는 1.60 ~ 1.65,

더욱 바람직하게는 1.605 ~ 1.63 이다.

[0269] 또, 본 발명의 성형체의 광선 투과율 (광선 투과율 (L1)) 은 두께 2㎜ 의 조건 하에서, 바람직하게는 70% 이상, 보다 바람직하게는 75% 이상, 더욱 바람직하게는 80% 이상이다. 보다 구체적으로는, 바람직하게는 70 ~ 99%, 보다 바람직하게는 75 ~ 95%, 더욱 바람직하게는 80 ~ 90% 이다.

[0270] 또한, 광선 투과율을 L1 로 하고, 성형체를 두께 2㎜ 의 조건하, 온도 85℃, 습도 85% 의 항온항습 환경하에서, 640 시간 처리했을 때의 광선 투과율을 L2 로 했을 때, 광선 투과율의 차이 L1-L2 는, 바람직하게는 10% 이하, 보다 바람직하게는 5% 이하, 더욱 바람직하게는 3% 이하이다. 구체적으로는, 바람직하게는 0 ~ 8%, 0.1 ~ 4%, 보다 바람직하게는 0.3 ~ 2% 이다. 따라서 성형체는 고온고습 조건에서 장기간 처리해도, 광학 특성이 높은 레벨로 유지된다는 이점이 있다.

[0271] <렌즈>

[0272] 최근, 디지털 카메라용 렌즈, CCD 카메라용 렌즈 등에 사용되는 광학 렌즈로서 플라스틱 렌즈가 이용되어 오고 있다. 이러한 렌즈의 재료로서 플루오렌 골격을 갖는 수지가 개발되고 있다 (일본 공개특허공보 평11-14801호, 일본 공개특허공보 평7-198901호, 일본 공개특허공보 2000-119379호, 일본 공개특허공보 평6-25398호 등을 참조).

[0273] 광학 렌즈의 소형화나 사용 환경의 다양화에 따라, 고굴절률, 저복굴절 등의 광학 특성이 우수함과 함께, 성형 가공성, 내열성, 내환경성 등이 우수한 수지 재료가 요구되고 있다.

[0274] 그래서, 본 발명의 다른 목적은 내열성, 내환경성 등의 높은 내성과, 고굴절률, 저복굴절 등의 우수한 광학 특성을 갖는 렌즈 및 그 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

[0275] 본 발명자는 본 발명의 수지 조성물 (RC) 로 렌즈를 형성하면, 내열성, 내습성, 내환경성 등의 높은 내성 및 우수한 광학 특성을 갖는 렌즈가 얻어지는 것을 발견하였다.

[0276] 즉 본 발명은 수지 조성물 (RC) 로 이루어지는 렌즈를 포함한다. 수지 조성물 (RC) 은 상기 기술한 바와 같이 폴리에스테르 수지 및 폴리카보네이트 수지 로 이루어진다.

[0277] 렌즈를 구성하는 수지 조성물 (RC) 중의 폴리에스테르 수지를 형성하는 디올 성분 (a) 의 20 몰% 이상은 식 (1) 로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0278] 또, 렌즈를 구성하는 수지 조성물 (RC) 중의 폴리카보네이트 수지를 형성하는 디올 성분 (b) 의 20 몰% 이상이 식 (1) 로 표시되는 화합물 및/또는 식 (2) 로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.

[0279] 렌즈에 있어서, 폴리에스테르 수지에 도입된 식 (1) 로 표시되는 화합물의 중량분율을 A, 폴리카보네이트 수지에 도입된 식 (1) 로 표시되는 화합물 및 식 (2) 로 표시되는 화합물의 중량분율을 B, 조성물 전체에 대한 폴리에스테르 수지의 중량분율을 p 로 할 때, 중량분율 A, B, p 가 하기 식을 만족시키는 것이 바람직하다.

[0280] $0.2 \leq A \times p + B \times (1-p) < 1$

[0281] 식 중, A, B 및 p 는 각각 0 보다 크고 1 보다 작은 수이다. 식 $0.4 \leq A \times p + B \times (1-p) < 1$ 을 만족시키는 것이 보다 바람직하다.

[0282] 렌즈에 있어서, 폴리에스테르 수지와 폴리카보네이트 수지의 비율이 바람직하게는 전자/후자 (중량비) = 10/90 ~ 80/20, 보다 바람직하게는 15/85 ~ 80/20, 더욱 바람직하게는 20/80 ~ 80/20 이다.

[0283] 렌즈에 있어서, 수지 조성물 (RC) 의 수평균 분자량은, 바람직하게는 5,000 ~ 50,000, 보다 바람직하게는 8,000 ~ 30,000, 더욱 바람직하게는 11,000 ~ 20,000 정도이다.

[0284] 렌즈에 이용하는 수지 조성물 (RC) 의 유리 전이 온도 (Tg) 는, 바람직하게는 100 ~ 270℃, 보다 바람직하게는 125 ~ 250℃, 더욱 바람직하게는 130 ~ 220℃, 더욱 더 바람직하게는 140 ~ 210℃, 가장 바람직하게는 150 ~ 200℃ 이다. 이러한 높은 유리 전이 온도를 갖는 수지 조성물은 식 (1) 로 표시되는 화합물 및/또는 식 (2) 로 표시되는 화합물의 중량 비율 등을 적절하게 조정함으로써 조제할 수 있다. 본 발명의 렌즈는 내열성이 매우 우수하므로, 높은 내열성이 요구되는 광학 용도에 유용하다.

[0285] 또한, 본 발명의 렌즈는 광학적 특성이 우수하다. 본 발명의 렌즈의 굴절률은, 바람직하게는 1.59 ~ 1.7, 보다 바람직하게는 1.60 ~ 1.65, 더욱 바람직하게는 1.602 ~ 1.64, 더욱 더 바람직하게는 1.605 ~ 1.63

이다.

[0286] 따라서, 본 발명의 렌즈는 수지 조성물 (RC) 의 유리 전이 온도가 100℃ 이상이고, 또한 굴절률이 1.59 ~ 1.7 인 것이 바람직하다.

[0287] 본 발명의 렌즈는 폴리에스테르 수지 및 폴리카보네이트 수지의 굴절률이 각각 1.59 ~ 1.7 인 것이 바람직하다.

[0288] 폴리에스테르 수지의 굴절률 및 폴리카보네이트 수지의 굴절률이 각각 바람직하게는 1.60 ~ 1.65, 보다 바람직하게는 1.602 ~ 1.64, 더욱 바람직하게는 1.605 ~ 1.63 이다. 또한, 굴절률 (d 선) 은, 예를 들어 두께 100㎛ 의 필름 (예를 들어, 캐스트 필름) 에 있어서, 측정 온도 25℃ 의 조건하, d 선 (588㎚) 의 측정 광파장으로 측정할 수 있다.

[0289] 또, 본 발명의 렌즈의 아베수는, 바람직하게는 18 ~ 40, 보다 바람직하게는 19 ~ 35, 더욱 바람직하게는 20 ~ 32, 더욱 더 바람직하게는 21 ~ 30 이다.

[0290] 또한, 본 발명의 렌즈의 광탄성 계수는, 바람직하게는 25×10^{-12} ~ $55 \times 10^{-12}Pa^{-1}$, 보다 바람직하게는 30×10^{-12} ~ $48 \times 10^{-12}Pa^{-1}$, 더욱 바람직하게는 35×10^{-12} ~ $44 \times 10^{-12}Pa^{-1}$, 더욱 더 바람직하게는 36×10^{-12} ~ $42 \times 10^{-12}Pa^{-1}$ 이다. 광탄성 계수가 너무 큰 경우, 플라스틱 렌즈의 복굴절이 상승할 가능성이 있다.

[0291] 본 발명의 렌즈의 광선 투과율 (광선 투과율 (L1)) 은 두께 2㎜ 의 조건 하에서, 바람직하게는 70 ~ 99%, 보다 바람직하게는 75 ~ 95%, 더욱 바람직하게는 80 ~ 90% 이다. 또한, 광선 투과율을 L1 로 하고, 렌즈를 두께 2㎜ 의 조건하, 온도 85℃, 습도 85% 의 항온항습 환경 하에서, 640 시간 처리했을 때의 광선 투과율을 L2 로 했을 때, 광선 투과율의 차이 L1-L2 는, 바람직하게는 0 ~ 8%, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 4%, 더욱 바람직하게는 0.3 ~ 2% 이고, 고온고습 조건에서 장기간 처리해도, 광학 특성이 높은 레벨로 유지되고 있다.

[0292] 본 발명의 렌즈는 플루오렌 골격을 갖는 폴리에스테르 수지 및 폴리카보네이트 수지로 이루어지는 수지 조성물 (RC) 로 구성되기 때문에, 내열성, 내환경성 등의 높은 내성과, 고굴절률, 저복굴절 등의 우수한 광학 특성을 갖는다. 또, 본 발명의 렌즈는 우수한 광학 특성을 가짐과 함께, 높은 성형 가공성을 갖는다.

[0293] (렌즈의 제조 방법)

[0294] 본 발명의 렌즈는 디카르복실산 성분 및 식 (1) 로 나타나는 화합물을 함유하는 디올 성분 (a) 로부터 형성되는 폴리에스테르 수지와, 카보네이트 형성성 성분 및 식 (1) 로 표시되는 화합물 및/또는 (2) 로 표시되는 화합물을 함유하는 디올 성분 (b) 로부터 형성되는 폴리카보네이트 수지를 블렌드하여 성형함으로써 제조할 수 있다.

[0295] 렌즈로 성형하는 방법으로는, 그 자체 공지된 방법을 채용할 수 있다. 구체적으로는, 사출 성형, 압축 성형, 압출 성형, 사출 압축 성형 등의 각종 성형 방법에 의해 성형되는데, 사출 성형, 사출 압축 성형이 바람직한 방법이다. 성형에 있어서의 성형 온도는 수지 조성물 (RC) 의 유리 전이 온도를 Tg 로 할 때, 바람직하게는 (Tg+50)℃ ~ (Tg+250)℃, 보다 바람직하게는 (Tg+80)℃ ~ (Tg+200)℃ 정도이다. 용융 블렌드한 수지 조성물 (RC) 을 그대로 렌즈 성형에 제공해도 된다. 또, 성형시의 금형 온도는, 예를 들어 (Tg-100)℃ ~ Tg℃, 바람직하게는 (Tg-80)℃ ~ (Tg-5)℃ 정도이다.

[0296] (렌즈의 용도)

[0297] 본 발명의 렌즈는 고굴절률, 저복굴절 등 광학 특성이 우수하고, 더욱이 내열성, 내환경성, 성형 가공성이 우수하므로, 광학 렌즈로서 바람직하게 이용할 수 있다.

[0298] 이러한 광학 렌즈는 오피스 오토메이션 기기, 사진, 전기?전자 기기, 천문 기기, 자동차, 의료, 조명, 안경 등 여러 가지의 광학 분야에 사용된다.

[0299] 특히, 본 발명의 렌즈는 디지털 카메라용 렌즈, 휴대 전화의 카메라용 렌즈, 차재 카메라용 렌즈 등의 촬상용 (또는 촬영용) 렌즈를 구성하기 위한 렌즈로서 매우 유용하다.

[0300] 본 발명의 렌즈는 여러 가지의 렌즈 성형체로서 이용할 수 있다. 이러한 렌즈 성형체는, 용도에 따라, 본 발명의 렌즈만으로 구성해도 되고, 본 발명의 렌즈와 다른 수지로 구성된 렌즈로 렌즈 유닛을 구성해도 된다.

예를 들어, 본 발명의 렌즈는 높은 아베수를 갖는 수지와 조합하여 렌즈 유닛, 특히 촬영용 렌즈를 형성할 수 있다.

[0301] 상세하게는, 렌즈 유닛은 수지 조성물 (1) 과, 이것보다 아베수에 있어서 작은 본 발명의 수지 조성물 (RC) 로 구성된 렌즈 유닛이어도 된다. 수지 조성물 (1) 의 아베수는, 예를 들어 50 ~ 70, 바람직하게는 54 ~ 65, 더욱 바람직하게는 55 ~ 62 이어도 된다.

[0302] 이러한 높은 아베수의 수지 조성물 (1) 로는,

[0303] 올레핀계 수지 : 예를 들어 (i) 폴리(4-메틸펜텐-1) 등의 메틸펜텐계 수지, (ii) 디시클로펜타디엔, 노르보르넨, 테트라시클로도데센 등의 시클로올레핀계 단량체의 단독 또는 공중합체, (iii) 시클로올레핀계 단량체와 α-C_{2-10} 올레핀 등의 공중합성 단량체의 공중합체 (닛폰 제온 (주) 제조, 상품명 「ZEONEX」 등),

[0304] 아크릴계 수지 : 예를 들어, 폴리메타크릴산 메틸 등을 들 수 있고, 특히 시클로올레핀계 수지가 바람직하다.

[0305] 이러한 높은 아베수의 렌즈와 낮은 아베수를 갖는 본 발명의 렌즈를 조합하면, 메가픽셀의 레벨까지 해상도를 높여도, 색수차를 효율적으로 억제 (없애는) 할 수 있음과 함께, 저복굴절 및 내열성을 양립시킬 수 있어, 매우 실용성이 높은 렌즈 유닛을 얻을 수 있다.

[0306] 이 렌즈 유닛은 디지털 카메라용 렌즈, 휴대 전화의 카메라용 렌즈, 차재 카메라용 렌즈 등의 높은 해상도가 요구되는 촬상용 렌즈에 이용할 수 있다. 따라서, 본 발명의 렌즈는 이들의 렌즈 유닛을 구성한다.

[0307] 또한, 렌즈 유닛은, 예를 들어 높은 아베수를 갖는 수지 필름 (또는 시트) 을 금형에 배치하고, 용융된 수지 조성물 (RC) 을 금형 내에 사출하여 성형할 수 있다. 또, 높은 아베수를 갖는 수지 필름 (또는 시트) 과, 수지 조성물 (RC) 의 필름 (또는 시트) 을 접착시킴으로써 성형해도 된다.

[0308] <적외선 흡수 필터>

[0309] 무겁고 갈라지기 쉬운 유리제 근적외선 흡수 필터의 대체품으로서 플라스틱제 적외선 흡수 필터가 제안되어 있다.

[0310] 예를 들어, 일본 공개특허공보 평11-116826호에는, 플루오렌 골격을 갖는 디올을 공중합한 폴리에스테르 중에 색소를 분산시킨 필름이 개시되어 있다.

[0311] 또, 일본 공개특허공보 2000-227515호에는, 적외선 흡수 색소를 폴리에스테르 수지 등의 바인더 수지에 분산시킨 적외선 필터가 개시되어 있다.

[0312] 또한, 일본 특허 제3308545호에는, 프탈로시아닌계 금속 착물 등의 적외선 흡수능을 갖는 색소를, 투명한 고분자 수지 중에 분산시킨 적외선 흡수 필름을 포함하는 다층 적외선 흡수 필름이 개시되어 있다.

[0313] 그러나, 이들 수지는 적외선 흡수 색소를 고농도 또한 균일하게 분산시키는 성능이 충분하지는 않고, 또 얻어지는 적외선 흡수 필터의 내구성에 대해서도 불충분하기 때문에, 보다 높은 성능을 갖는 바인더 수지가 요구되고 있다.

[0314] 따라서, 본 발명의 다른 목적은 적외선 흡수능, 특히 근적외선 흡수능을 갖는 색소를 고농도 또한 균일하게 함유되고, 또한 내구성이 우수한 적외선 흡수 필터를 제공하는 것에 있다. 또, 적외선 흡수 필터를 구비한 적외선 흡수 패널을 제공하는 것에 있다.

[0315] 본 발명자들은 본 발명의 수지 조성물 (RC) 로서, 적외선 흡수능을 갖는 색소를 함유하는 수지 조성물은, 색소의 응집이나 색소간의 반응을 일으키지 않고, 조성물 중에 고농도 또한 균일하게 함유 또는 분산시킬 수 있고, 적외선 흡수 색소를 장기간에 걸쳐 열화를 일으키지 않고 안정적으로 유지할 수 있는 것을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0316] 본 발명은 적외선 흡수능을 갖는 색소를 함유하는 수지 조성물 (RC) 을 포함 한다.

[0317] 본 발명의 수지 조성물 (RC) 로서, 적외선 흡수능을 갖는 색소를 함유하는 것은 적외선 흡수 필터의 재료로서 이용할 수 있다.

[0318] 본 발명의 적외선 흡수 필터는 색소를 고농도 또한 균일하게 함유하여, 내구성이 우수하다.

[0319] (적외선 흡수능을 갖는 색소)

[0320] 적외선 흡수능을 갖는 색소는 적어도 적외선 영역, 특히 적어도 근적외선 영역 (예를 들어, 850 ~ 1,100nm 정도) 에 있어서 흡수 (또는 흡수역) 를 갖는 색소이면 된다. 이러한 색소로는, 이하의 색소를 예시할 수 있다.

[0321] (i) 폴리메틴계 색소 : 폴리메틴, 시아닌, 아즈레늄, 피리륨, 스쿠아릴륨, 크로코늄 색소 등.

[0322] (ii) 프탈로시아닌계 색소 : 프탈로시아닌계 화합물 등.

[0323] (iii) 금속 킬레이트계 색소 : 인도아닐린킬레이트, 인도나프톨킬레이트, 아족레이트, 디티올계 색소 등.

[0324] (iv) 아미늄 색소.

[0325] (v) 이모늄계 색소 : 임모늄계, 디임모늄계 색소 등.

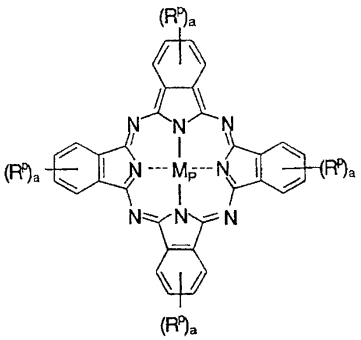
[0326] (vi) 퀴논계 색소 : 안트라퀴논계 화합물, 나프토퀴논계 화합물 등.

[0327] (vii) 트리페닐메탄계 색소.

[0328] 이들 적외 흡수 색소 중, 프탈로시아닌계 색소, 디티올계 색소 (또는 디티오렌 색소), 디임모늄계 색소가 바람직하다.

[0329] (프탈로시아닌계 색소)

[0330] 프탈로시아닌계 색소에는, 예를 들어 하기 식 (5) 로 표시되는 화합물 등이 함유된다.



(5)

[0331]

[0332] 식 중, R^p 는 동일하거나 상이하며, 할로겐 원자, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 아릴옥시기, 아르알킬기, 아미노기, 아미드기, 이미드기, 또는 아릴티오기이며, 치환기를 갖고 있어도 되고, 인접하는 R^p 는 고리를 형성하고 있어도 된다. a 는 0 ~ 4 의 정수를 나타낸다. M_p 는 수소 원자, 2 ~ 6 가의 금속 원자 또는 그 산화물이며, 카운터 음이온으로 원자가가 보충되어 있어도 된다.

[0333] 상기 식 (5) 의 R^p 로 표시되는 기에 있어서, 치환기로는 이하의 기를 들 수 있다. 할로겐 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있다. 알킬기로는, 메틸기, t-부틸기, t-아밀기 (1,1-디메틸프로필기), 트리플루오로메틸기 등의 C_{1-20} 알킬기, 바람직하게는 C_{3-10} 알킬기 등을 들 수 있다. 알콕시기로는, 부톡시기 등의 상기 알킬기에 대응하는 알콕시기, 예를 들어 C_{1-20} 알콕시기, 바람직하게는 C_{3-10} 알콕시기 등을 들 수 있다. 아릴기로는, 페닐기 등의 C_{6-10} 아릴기, 바람직하게는 C_{6-8} 아릴기 등을 들 수 있고, 아릴옥시기로는, 페녹시기 등의 상기 아릴기에 대응하는 아릴옥시기, 예를 들어 C_{6-10} 아릴옥시기, 바람직하게는 C_{6-8} 아릴옥시기 등을 들 수 있다. 아르알킬기로는, 벤질기 등의 C_{6-10} 아릴-C_{1-4} 알킬기, 바람직하게는 C_{6-8} 아릴-C_{1-2} 알킬기 등을 들 수 있다. 아미노기로는, 아미노기, 디메틸아미노기 등의 모노 또는 디 C_{1-10} 알킬아미노기, 바람직하게는 모노 또는 디 C_{1-4} 알킬아미노기, 알킬리덴아미노기, 예를 들어 옥타데카닐리덴아미노기 (-NH=CH-$C_{17}H_{35}$) 등을 들 수 있다. 아미드기에는, 아실아미드기, 아세트아미드기 등을 들 수 있고, 이미드기로는 메틸프탈이미드기 등을 들 수 있다. 아릴티오기로는, 페닐티오기, p-메틸페닐티오기 등의 C_{6-10} 아릴티오기, 바람직하게는 C_{6-8} 아릴티오기 등을 들 수 있다. 또, 인접하는 R^p 는 고리, 예를 들어 벤젠고리 등

의 아렌고리, 시클로알칸고리 등의 탄화수소고리를 형성하고 있어도 되고, 이러한 고리는 상기와 동일한 치환기, 예를 들어 알킬기 등을 갖고 있어도 된다. 기 R^p 는 단독으로 또는 2 종 이상 조합하여 치환되어 있어도 된다. 기 R^p 의 치환 위치는 특별히 한정되지 않고, 벤젠고리의 3 ~ 6 위치의 어느 곳이어도 된다.

[0334] 상기 식 (5) 에 있어서, Mp 로 표시되는 금속 원자로는, 예를 들어 알칼리 토금속 (Mg 등), 주기표 제 13 족 금속 (Al 등), 주기표 제 14 족 금속 (Si, Ge, Sn, Pb 등), 전이 금속 (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pd, Rh 등) 등을 들 수 있다.

[0335] 카운터 음이온 (또는 원자가를 보충하는 기) 으로는, 예를 들어 히드록실기, 할로겐화물 이온 (염화물 이온, 브롬화물 이온, 요오드화물 이온 등), 트리알킬실릴옥시기 (트리헥실실릴옥시 등의 트리 C_{1-10} 알킬실릴옥시기 등), 금속산 이온 (6 불화 안티몬산 이온 (SbF_6^- 등), 무기산 이온 (과염소산 이온 등의 할로겐산 이온, 6 불화 인산 이온 (PF_6^-) 등의 인을 함유하는 이온, 4 불화 붕산 이온 (BF_4^-) 등의 붕소를 함유하는 이온 등) 을 들 수 있다.

[0336] 이하에, 상기 식 (5) 로 표시되는 대표적인 프탈로시아닌 색소를, M_p, R^p, a, 및 카운터 음이온의 조합을 이용하여 하기 표 1 에 나타낸다. 또한, 표 1 중, 「H」 는 수소 원자, 「F」 는 불소 원자, 「Cl」 은 염소 원자를 나타낸다.

표 1

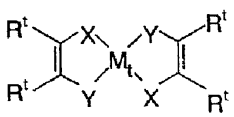
[0337]

M_p	R^p	a	카운터 음이온
H		0	-
H	t-부틸	1	-
Cu	F	4	-
Ti	-	0	-
Pb	-	0	-
Cu	2 개의 페닐티오 및 2 개의 F	4	-
Ni	t-부틸	1	-
Cu	$(CH_3)_2CCH_2C(CH_3)_2$	2	-
Mn	t-부틸	1	-
Cu	디메틸아미노	1	-
H	t-부틸, 디메틸아미노	2	-
Cu	디메틸아미노	2	-
TiO	2 개의 페닐티오 및 2 개의 F	4	-
VO	$-NH=CH-C_{17}H_{35}$	1	-
Al	아미노	1	트리헥실실릴옥시
Al	t-부틸	1	히드록실기
VO	t-부틸	1	-
Rh	t-부틸	1	염화물 이온
Al	Cl	4	염화물 이온
Si	-	0	트리헥실실릴옥시
Si	아미노	1	트리부틸실릴옥시
Ge	t-부틸	1	염화물 이온
Sn	t-부틸	1	요오드화물 이온
Sn	2 개의 페닐티오 및 2 개의 F	4	염화물 이온

[0338] 또한, 이러한 프탈로시아닌계 색소 (프탈로시아닌계 금속 착물) 는 시판품을 이용할 수도 있다. 이러한 시판품으로는, 예를 들어 닛폰 촉매 (주) 로부터 이하의 제품 ; 이엑스칼라 「814K」, 「810K」, 「812K」, 「905B」, 「IR-1」, 「IR-3」 이 판매되고 있고, 바람직하게 이용할 수 있다. 프탈로시아닌계 색소는 단독으로 또는 2 종 이상 조합해도 된다.

[0339] (디티올계 색소)

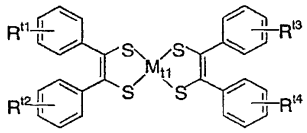
[0340] 디티올계 색소 (또는 디티오렌 색소) 에는, 예를 들어 하기 식으로 표시되는 화합물 등이 함유된다.

[0341] 

[0342] 식 중, X 및 Y 는 동일하거나 상이하며, 산소 원자, 황 원자, NH 또는 NH_2 를 나타내고, R^t 는 동일 또는 상이하며, 시아노기 또는 치환기를 갖고 있어도 되는 페닐기를 나타내고, 인접하는 탄소 원자에 치환되는 R^t 는 벤젠고리 또는 나프탈렌고리를 형성하고 있어도 된다. M_t 는 4 배위의 전이 금속 원자를 나타내고, 카운터 음이온으로 원자가가 보충되어 있어도 된다.

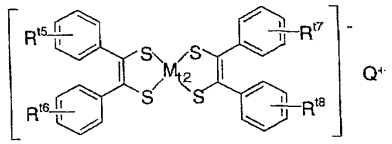
[0343] 상기 식에 있어서, 4 배위의 전이 금속 원자 M_t 로는, 예를 들어 Ti, V, Cr, CoNi, Zr, Mo, Fe, Ru, Pd, Os, Pt 등을 들 수 있다. 바람직한 M_t 는 Ni 이다. 또, 치환기로는 상기 예시한 치환기와 동일한 치환기, 예를 들어 알킬기, 아릴기, 알콕시기, 할로겐 원자, 디메틸아미노기 등의 치환 아미노기 등을 들 수 있다.

[0344] 바람직한 디티올계 색소로는, 하기 식 (6) 또는 (7) 로 표시되는 방향족 디티올계 금속 착물 등을 들 수 있다.

[0345] 

(6)

[0346] 식 중, R^{t1}, R^{t2}, R^{t3} 및 R^{t4} 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, 알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 알콕시기, 아릴옥시기, 또는 아미노기이고, 치환기를 갖고 있어도 된다. M_{t1} 은 4 배위의 전이 금속 원자이다.

[0347] 

(7)

[0348] 식 중, R^{t5}, R^{t6}, R^{t7} 및 R^{t8} 은 동일하거나 상이하며, 수소 원자, 할로겐 원자, 알킬기, 아릴기, 아르알킬기, 알콕시기, 또는 아미노기이며, 치환기를 갖고 있어도 된다. M_{t2} 는 4 배위의 전이 금속 원자이며, Q^+ 는 1 가의 양이온이다.)

[0349] 상기 식 (6) 및 (7) 에 있어서, M_{t1} 및 M_{t2} 로 표시되는 4 배위의 전이 금속 원자로는, 상기와 동일한 금속 원자를 들 수 있고, 특히 Ni 가 바람직하다.

[0350] 또, 상기 식 (6) 및 (7) 에 있어서, 할로겐 원자로는, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등을 들 수 있고, 알킬기로는, 메틸기 등의 C_{1-10} 알킬기, 바람직하게는 C_{1-4} 알킬기 등을 들 수 있고, 아릴기로는 페닐기, 디메틸아미노페닐기, 메톡시페닐기 등의 C_{6-10} 아릴기, 바람직하게는 C_{6-8} 아릴기 등을 들 수 있고, 아르알킬기로는, 벤질기 등의 C_{6-10} 아릴-C_{1-4} 알킬기, 바람직하게는 C_{6-8} 아릴-C_{1-2} 알킬기 등을 들 수 있고, 알콕시기로는, 메톡시기, 부톡시기 등의 상기 알킬기에 대응하는 알콕시기, 예를 들어 C_{1-10} 알콕시기, 바람직하게는 C_{1-4} 알콕시기 등을 들 수 있고, 아미노기로는, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 등의 모노 또는 디 C_{1-10} 알킬아미노기, 바람직하게는 모노 또는 디 C_{1-4} 알킬아미노기 등을 들 수 있다.

[0351] 또, 상기 식 (7) 에 있어서, Q^+ 로 표시되는 1 가의 양이온으로는, 테트라알킬암모늄 이온, 예를 들어 테트라부틸암모늄 이온 등의 테트라 C_{1-10} 알킬암모늄 이온, 바람직하게는 테트라 C_{1-6} 알킬암모늄 이온 등, 인 원자를 함유하는 양이온, 예를 들어 $(CH_3O)_3P^+$ 등을 들 수 있고, 테트라 C_{1-4} 알킬암모늄 이온이 바람직하다.

[0352] 이하에, 상기 식 (6) 으로 표시되는 대표적인 디티올계 색소를, M_{t1}, R^{t1}, R^{t2}, R^{t3} 및 R^{t4} 의 조합을 이용하고, 또 상기 식 (7) 로 표시되는 대표적인 디티올계 색소를, M_{t2}, R^{t5}, R^{t6}, R^{t7}, R^{t8} 및 Q^+ 의 조합을 이용하여 하기

표 2 에 나타낸다. 또한, 표에 있어서, 「Bu_4N^+」 란, 「테트라부틸암모늄 이온」 을 나타낸다.

표 2

M_{t1} 또는 M_{t2}	R^{t1}～R^{t4}	R^{t5}～R^{t8}	Q^+
Ni	H	–	–
Pd	H	–	–
Pt	H	–	–
Ni	메톡시기	–	–
Ni	–	H	Bu_4N^+
Ni	–	메톡시기	Bu_4N^+
Ni	–	H, 디에틸아미노	Bu_4N^+
Ni	–	p－메톡시페닐	Bu_4N^+
Ni	–	페닐 및 p－페톡시페닐	Bu_4N^+
Fe	–	H	$(CH_3O)_3P^+$

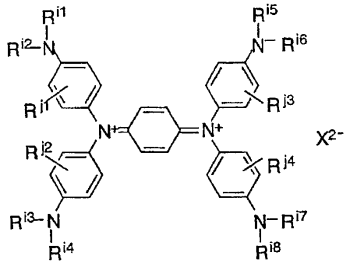
[0353]

[0354] 또한, 상기 식 (6) 또는 (7) 로 표시되는 방향족 디티올계 금속 착물은 시판품을 사용해도 되고, M_{t1} 또는 M_{t2} 로 나타나는 4 배위의 전이 금속 원자와 1,2-디페닐-1,2-에텐디티올류의 반응을 이용하여 합성할 수도 있다. 1,2-디페닐-1,2-에텐디티올류로는, 예를 들어 1,2-디페닐-1,2-에텐디티올, 1,2-디(알콕시페닐)-1,2-에텐디티올, 예를 들어 1,2-디(4-메톡시페닐)-1,2-에텐디티올 등의 1,2-디(C_{1-4} 알콕시페닐)-1,2-에텐디티올 등을 들 수 있다.

[0355] 디티올계 색소 (상기 방향족 디티올계 금속 착물) 는 단독으로 또는 2 종 이상 조합해도 된다. 특히, 상기 식 (6) 또는 (7) 로 나타나는 방향족 디티올계 금속 착물은 850 ~ 900㎚ 의 흡수가 강하고, 리모콘 등에 사용되는 근적외선의 파장을 차단하므로, 상기 방향족 디티올계 금속 착물을 이용한 적외선 흡수 필터는 리모콘의 오작동 방지에 효과적이다.

[0356] (디임모늄계 색소)

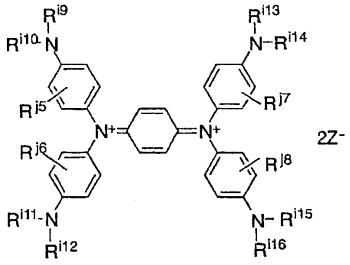
[0357] 디임모늄 색소로는, 예를 들어 하기 식 (8) 또는 (9) 로 표시되는 화합물 (방향족 디임모늄 화합물) 등이 함유된다.



(8)

[0358]

[0359] 식 중, R^{i1}, R^{i2}, R^{i3}, R^{i4}, R^{i5}, R^{i6}, R^{i7} 및 R^{i8} 은 동일하거나 상이하며, 알킬기이고, R^{j1}, R^{j2}, R^{j3} 및 R^{j4} 는 동일하거나 상이하며, 수소 원자 또는 불소 원자이고, X^{2-} 는 2 가의 음이온이다.



(9)

[0360]

[0361] 식 중, R^{i9}, R^{i10}, R^{i11}, R^{i12}, R^{i13}, R^{i14}, R^{i15} 및 R^{i16} 은 동일하거나 상이하며, 알킬기이고, R^{j5}, R^{j6}, R^{j7} 및 R^{j8} 은 동일하거나 상이하며, 수소 원자 또는 불소 원자이고, Z^- 는 1 가의 음이온이다.

[0362] 상기 식 (8) 또는 (9) 에 있어서, 알킬기로는, 상기 예시한 알킬기, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸

기, 펜틸기, 헥실기 등의 C_{1-10} 알킬기, 바람직하게는 C_{1-8} 알킬기, 더욱 바람직하게는 C_{1-6} 알킬기 등을 들 수 있다.

[0363] 상기 식 (8) 에 있어서, 2 가의 음이온 X^{2-} 로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 산소 이온 (O^{2-}), 무기산 이온 [탄산 이온 (CO_3^{2-}), 황산 이온 (SO_4^{2-}) 등], 유기산 이온 [옥살산 이온 ($C_2O_4^{2-}$) 등] 등을 들 수 있다. 또, 상기 식 (9) 에 있어서, 1 가의 음이온 Z^- 로는 상기 카운터 음이온과 동일한 음이온 등을 들 수 있고, 특히 금속산 이온 (6 불화 안티몬산 이온 (SbF_6^-) 등), 무기산 이온 (과염소산 이온 등의 할로겐산 이온, 6 불화 인산 이온 (PF_6^-) 등의 인을 함유하는 이온, 4 불화 붕산 이온 (BF_4^-) 등의 붕소를 함유하는 이온 등) 등이 바람직하다.

[0364] 상기 식 (8) 또는 (9) 에 있어서, 바람직한 R^{i1} ~ R^{i8} (또는 R^{i9} ~ R^{i16}) 과, R^{j1} ~ R^{j4} (또는 R^{j5} ~ R^{j8}) 의 조합으로는, 예를 들어 전자/후자 = 부틸기/수소 원자, 펜틸기/수소 원자, 부틸기/불소 원자 등을 들 수 있다.

[0365] 이하에, 상기 식 (9) 로 표시되는 대표적인 디임모늄계 색소를, R^{i9} ~ R^{i16}, R^{j5} ~ R^{j8} 및 Z^- 의 조합을 이용하여 하기의 표 3 에 나타낸다.

표 3

[0366]

R^{i9}~R^{i16}	R^{j5}~R^{j8}	Z^-
부틸	H	SbF_6^-
펜틸	H	SbF_6^-
부틸	F	SbF_6^-

[0367] 본 발명의 적외선 흡수 필터를 구성하는 색소는 단독으로 또는 2 종류 이상 조합해도 된다. 통상, 색소의 적외선 흡수 파장역 (특히 근적외선의 흡수 파장역) 이나, 최대 흡수 파장은 약간 상이하므로, 2 종류 이상의 색소를 이용하는 것이 바람직하다. 특히, 프탈로시아닌 색소, 디티올계 색소, 및 디임모늄계 색소에서 선택된 적어도 2 종의 색소를 이용하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직한 양태에서는, 이들 3 종의 각 색소를 모두 조합해도 된다.

[0368] 색소의 비율은 수지 조성물 (RC) 100 중량부에 대해서, 0.01 ~ 20 중량부, 바람직하게는 0.1 ~ 15 중량부, 더욱 바람직하게는 1 ~ 10 중량부이어도 되고, 통상 0.01 ~ 10 중량부이다.

[0369] 특히, 프탈로시아닌 색소, 디티올계 색소, 및/또는 디임모늄계 색소를 사용하는 경우, 각각 수지 조성물 (RC) 100 중량부에 대해서, 프탈로시아닌계 색소의 비율은 0.01 ~ 3.0 중량부, 바람직하게는 0.05 ~ 2.0 중량부, 더욱 바람직하게는 0.1 ~ 1.5 중량부이다. 디티올계 색소의 비율은 0.01 ~ 3.0 중량부, 바람직하게는 0.05 ~ 2.5 중량부, 더욱 바람직하게는 0.1 ~ 2.0 중량부이다. 디임모늄계 색소의 비율은 0.1 ~ 10 중량부, 바람직하게는 0.2 ~ 8.0 중량부, 더욱 바람직하게는 0.5 ~ 6 중량부이다. 또한, 본 발명의 적외선 흡수 필터를 구성하는 바인더 수지로서의 폴리에스테르 수지 및 폴리카보네이트 수지는 각종 색소를 균일하게 분산시킬 수 있고, 또한 바인더 수지에 대한 상기 색소의 농도를 진하게 하는 것이 가능하다.

[0370] 또한, 색소의 비율은 적외선 흡수 필터의 막두께 및 본 발명의 적외선 흡수 필터에 조합하여 이용하는 것이 가능한 다른 필름 (전자파 흡수층 등) 이 적외선 흡수능을 갖는지의 여부 등에 따라 조절하는 것이 바람직하다.

예를 들어, 적외선 반사 특성을 갖는 전자파 흡수층 (열선 반사 유리) 과 조합하는 경우에는, 수지 조성물 (RC) 100 중량부에 대해서, 프탈로시아닌계 색소를, 0.01 ~ 2.0 중량부 정도, 디티올계 색소를 0.5 ~ 2.5 중량부 정도, 디임모늄계 색소를 0.2 ~ 6.0 중량부 정도 이용하는 것이 바람직하다. 또, 적외선 흡수 필름의 막두께가 10㎛ 정도로 전자파 흡수층에 적외선 흡수능이 없는 타입을 이용하는 경우에는, 수지 조성물 (RC) 100 중량부에 대해서, 프탈로시아닌계 색소 0.1 ~ 1.0 중량부 정도, 디티올계 색소 0.5 ~ 2.0 중량부 정도, 디임모늄계 색소 1.0 ~ 6.0 중량부 정도를 이용하는 것이 바람직하다. 색소의 농도가 상기 기술한 농도 범위보다 작은 경우에는, 가시광의 투과율은 높지만, 적외선 (근적외선) 흡수가 작아 적외선 흡수 필터로서 기능하지 않는 경우가 있다. 또, 각 색소의 농도가 상기 기술한 농도 범위보다 큰 경우에는, 적외선 흡수는 크지만, 가시광 투과율이 낮아진다.

[0371] 적외선 흡수 필터는 추가로 색조 보정용 색소를 함유하고 있어도 된다. 즉, 본 발명의 적외선 흡수 필터(특히, 근적외선 흡수 필터)에 있어서는, 적외선 흡수 필터의 색조를 자유롭게 보정하기 위해, 적외선 흡수능을 갖는 색소와 함께 색조 보정용 가시광 흡수 색소를 이용해도 된다. 이러한 색조 보정은, 예를 들어 적외선 흡수 필터를 플라즈마 디스플레이 등의 디스플레이용 적외선 흡수 필터로서 이용하는 경우에는 특히 중요하다.

[0372] 이러한 색조 보정용 가시광 흡수 색소는 가시광을 흡수 가능한 (특히, 가시광 흡수대가 좁고, 그 이외의 파장에서의 투과율이 높다) 색소이면 되고, 예를 들어 관용의 착색제인 흑색 안료, 적색 안료, 녹색 안료, 청색 안료 등의 염안료 등을 사용해도 되고, 적외선 흡수 색소가 가시광선역에 흡수를 갖는 경우에는, 상기 적외선 흡수 색소를 색조 보정용 색소로서 이용할 수도 있다. 이러한 색조 보정용 색소로는, 예를 들어 시아닌계 색소, 퀴논계 색소, 아조계 색소, 인디고계 색소, 폴리엔계 색소 (폴리메틴계 색소 등), 스피로계 색소, 포르피린, 프탈로시아닌계 색소 등을 들 수 있다. 색조 보정용 색소는 단독으로 또는 2 종 이상 조합해도 된다.

[0373] 본 발명의 적외선 흡수 필터에서는, 적외선 (특히 근적외선) 을 선택적으로 차단한다는 목적에서, 적외선 영역 (특히 근적외 영역) 에서의 광선 투과성이 낮은 것, 또한 다른 영역 (특히, 가시광 영역) 에서의 광선 투과성이 높은 것이 중요하다. 본 발명에서는, 특정한 바인더 수지 (폴리에스테르 수지 및 폴리카보네이트 수지의 수지 조성물) 와 근적외선 흡수능을 갖는 색소 (및 필요에 따라 색조 보정용 색소) 를 조합함으로써, 적외선 영역 (특히 근적외선 영역) 에서의 광선 투과율이 낮고, 또한 가시광 영역에서의 광선 투과성이 높은 적외선 흡수 필터를 얻을 수 있다.

[0374] 구체적으로는, 450 ~ 700㎚ 에 있어서의 평균 광선 투과율이 55% 이상 (예를 들어 55 ~ 100%), 바람직하게는 60% 이상 (예를 들어 60 ~ 99%), 더욱 바람직하게는 70% 이상 (예를 들어 70 ~ 95%) 이다. 또, 850 ~ 1,100㎚ 에 있어서의 평균 광선 투과율이 20% 이하 (예를 들어 0 ~ 20%), 바람직하게는 15% 이하 (예를 들어 0.5 ~ 15%), 더욱 바람직하게는 10% 이하 (예를 들어 1 ~ 10%) 이다.

[0375] 또, 본 발명의 적외선 흡수 필터에는, 필요에 따라 산화 방지제, 열안정제, 난연제 등을 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서 적절하게 첨가하여 이용할 수 있다.

[0376] 본 발명의 적외선 흡수 필터는, 용도에 따라 어떠한 형상 또는 형태이어도 되는데, 필름상인 것이 바람직하다.
이러한 필름상의 적외선 흡수 필터는 기판 등의 위에 막형성된 필름 (도막) 이어도 되고, 기판 등을 개재하지 않은 단독의 필름이어도 된다.

[0377] 본 발명의 적외선 흡수 필터는 캐스트법, 코팅법, 용융 압출법 (압출 성형법 등) 등을 이용하여 제조 또는 제막할 수 있다. 적외선 흡수 필터는 (i) 상기 폴리에스테르 수지 및 폴리카보네이트 수지를 함유하는 용액에 적외선 흡수능을 갖는 색소를 균일하게 분산시켜 얻어지는 도포액으로부터 캐스트법에 의해 막형성 (제막) 하는 방법, (ii) 유리, 스테렌계 수지, 아크릴 수지, 비정질 폴리올레핀 수지, 셀룰로오스계 수지, 폴리에스테르 수지나 폴리카보네이트 수지 등의 투명한 시트 또는 필름 상에 코팅하여 제막하는 코팅법, (iii) 상기 폴리에스테르 수지와, 상기 폴리카보네이트 수지와, 적외선 흡수능을 갖는 색소를 블렌드하고, 용융 압출법에 의해 막형성하는 방법 등의 방법에 의해 얻을 수 있다.

[0378] 캐스트법에서는, 유리판, 경면 마무리한 금속판 또는 폴리에스테르 필름 등 위에 도포액을 붓고, 일정한 틈을 갖는 봉으로 도포액을 그 판의 표면 상에 편 후 건조시키고, 적당한 방법으로 필름을 당해 표면으로부터 박리하여 필름을 얻을 수 있다. 이러한 캐스트법에서는, 기계화한 캐스트기를 이용하여 필름을 제작해도 된다.

[0379] 또, 코팅법에서는, 바 코트법, 스프레이 코트법, 딥 코트법, 플로우 코트법 등에 의해 필름 또는 패널 상에 도포액을 도포하고, 건조시킴으로써 필름층을 형성할 수 있다. 또한, 연속으로 필름 상에 코팅하는 경우에는, 각종 롤코터를 바람직하게 사용할 수 있다. 이러한 코팅에서는, 예를 들어 소정의 속도 (예를 들어, 분속 수미터 내지 수십미터 정도) 로 움직이고 있는 필름 상에, T 형 다이로부터 일정 속도로 그 도포액을 압출하고, 다음의 건조 존에서 용매를 제거하고, 필름을 권취하는 일련의 공정을 실시하는 기계를 이용해도 된다.

[0380] 도포액의 용매로는, 수지와 색소의 실용적인 용해성 뿐만 아니라, 색소에 대해서 불활성이고, 비점이 실용적으로 바람직한 용매를 바람직하게 선택하면 된다. 이러한 용제로는, 예를 들어 할로겐계 유기 용매 (예를 들어, 클로로포름, 디클로로메탄, 디클로로에탄 등의 지방족 할로겐 화합물), 비할로겐계 유기 용제 (예를 들어, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류, 메틸에틸케톤, 아세톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논 등의 케톤류, 테트라히드로푸란 등의 에테르류 등) 를 들 수 있다. 용매는 단독으로 또는 2 종 이상 조합해도 된다.

[0381] 도포액의 농도는 용매의 종류, 제작하는 필터의 막두께 및 제작 방법 등에 의해 조절할 필요가 있기 때문에 일률적으로는 말할 수 없지만, 예를 들어 1 ~ 30 중량% 의 범위이면 되고, 바람직하게는 5 ~ 25 중량% 정도이어도 된다.

[0382] 용융 압출법에서는, 예를 들어 폴리에스테르 수지와, 폴리카보네이트 수지와, 적외선 흡수 색소와, 필요에 따라 임의의 첨가제를 V 형 블렌더, 헨셸 믹서, 메카노케미컬 장치, 압출 혼합기 등의 예비 혼합 수단을 이용하여 충분히 혼합한 후, 필요에 따라 압출 조립기나 브리케팅 머신 등에 의해 조립하고, 용융 혼련기 [예를 들어, 단축 압출기, 2 축 압출기 (예를 들어, 벤트식 2 축 압출기 등) 등의 압출기] 로 용융 혼련 (또는 용융 혼합) 하고, T 다이나 링 다이 등으로부터 압출하여 필름상 (또는 시트상) 으로 성형 (제막) 해도 된다.

[0383] 또한, 용융 혼련에서는, 각 성분의 일부를 예비 혼합한 후, 나머지 성분과 독립적으로 용융 혼련기에 공급해도 된다. 각 성분의 일부를 예비 혼합하는 방법으로는, 예를 들어 용융법으로 폴리에스테르 수지 (또는 폴리카보네이트 수지) 를 제조할 때, 적외선 흡수 색소를 폴리에스테르 수지 (또는 폴리카보네이트 수지) 에 예비 혼합한 후, 펠릿을 제작하는 방법 등을 들 수 있다. 또, 폴리에스테르 수지 또는 폴리카보네이트 수지의 형태가 분입상 (粉粒狀) (파우더상) 이면, 파우더의 일부와 배합하는 색소를 블렌드하고, 파우더로 희석한 첨가제의 마스터 배치로 하는 방법도 들 수 있다. 또한, 배합하는 첨가제에 액상의 것이 있는 경우에는, 용융 압출기로의 공급에 이른바 액주 장치, 또는 액첨 장치를 사용할 수 있다.

[0384] 본 발명의 적외선 흡수 필터의 막두께는 이용하는 색소의 종류 및 농도 등에 따라 적절하게 조절할 필요가 있기 때문에 일률적으로는 말할 수 없지만, 바람직하게는 1 ~ 100㎛, 보다 바람직하게는 1 ~ 80㎛, 더욱 바람직하게는 1 ~ 50㎛, 더욱 더 바람직하게는 1 ~ 20㎛ 이다.

[0385] (적외선 흡수 패널)

[0386] 또, 본 발명은 적외선 흡수 필터를 구비한 적외선 흡수 패널 또는 적외선 흡수 다층 필름을 포함한다. 즉, 적외선 흡수 필터는 다른 적외선 흡수능을 갖는 필름 또는 패널, 혹은 특정한 기능을 부여한 필름 또는 패널과 조합하여 적외선 흡수 다층 패널 또는 필름을 형성해도 된다. 특정한 기능으로는, 예를 들어 전자파 흡수능, 반사 방지능, 형상 유지능을 들 수 있다.

[0387] 본 발명의 적외선 흡수 필터는 플루오렌 골격을 갖는 폴리에스테르 수지 및 폴리카보네이트 수지로 이루어지는 수지 조성물 (RC) 을 이용하므로, 수지 조성물 중에 적외선 흡수 색소를 고농도 또한 균일하게 분산시킬 수 있어 색소의 응집이나 색소간의 반응이 없다. 이 때문에, 수 10㎛ 정도의 박막으로 적외선, 특히 근적외선의 차단과 가시광의 투과를 양립시킬 수 있다. 또, 본 발명의 적외선 흡수 필터는 적외선 흡수능을 갖는 색소가 수지 조성물 (RC) 중에서 안정화되기 때문에, 열이나 광, 수분 등에 의한 열화가 현저하게 억제되어 장기간에 걸쳐 안정된 성능을 유지할 수 있다.

[0388] 그 때문에, 본 발명의 적외선 흡수 필터 및 적외선 흡수 패널은 고성능이며 또한 내구성이 요구되는 여러 가지의 용도, 예를 들어 영상 출력 장치나 조명 기구 등에서 발생하는 적외선을 흡수하고, 적외선, 특히 근적외선 영역의 광을 통신에 사용하는 리모콘, 적외선 통신 포트의 오작동을 방지하고, 이들 원격 조작 기기로 제어하는 기기의 오작동을 방지하는 적외선 흡수 필터 등으로서 이용할 수 있다. 또, 광학 기기의 수광 소자나 촬상 소자의 수광 감도 보정이나 색조 보정에 이용하는 적외선 흡수 필터 등으로도 바람직하게 이용할 수 있다. 구체적으로는, 본 발명의 적외선 흡수 필터는, 예를 들어 플라즈마 디스플레이, 고체 이미지 센서 (CCD) 카메라, 포토 다이오드 등의 적외선 흡수 필터로서 바람직하게 이용할 수 있다.

[0389] <위상차 필름>

[0390] 위상차 필름은 복굴절성을 갖고 있음으로써, 투과광을 원편광 또는 타원 편광으로 변환하는 기능을 갖는 필름이고, 액정 표시 장치 등의 표시 장치에 색보상, 시야각 확대, 반사 방지 등을 목적으로 하여 이용되고 있다.

[0391] 예를 들어 수퍼 트위스티드 네마틱 (STN) 모드의 액정 표시 장치에 있어서는, 통상 색보상이나 시야각 확대를 목적으로 하여 이용되고 있다. 위상차 필름은 통상 열가소성 수지로 이루어지는 필름을 균일하게 연신함으로써, 고분자쇄가 배향되고 복굴절 효과가 발생하여 기능이 발현된다. 위상차 필름으로서의 성능은 대표적인 특성으로서, 리타데이션값 (이하 Re 값이라고 약기함) 으로 표시된다. Re 값이란 (특정한 파장에 있어서의 필름의 복굴절값) × (두께) 로서 얻어지는 수치를 ㎚ 단위로 나타낸 것이다.

[0392] 최근, 치수 안정성, 박육화의 요구로부터 폴리카보네이트 수지를 이용한 위상차 필름이 개시되어 있다 (일본 공

개특허공보 소63-189804호, 일본 공개특허공보 평1-201608호).

[0393] 또, 폴리카보네이트 수지를 이용한 위상차 필름의 Re 값을 균일하게 하는 것에 대해서도 검토가 행해지고 있다 (일본 특허 제3499838호, 일본 특허 제3349173호).

[0394] 또, 광학용 재료로서 플루오렌 골격을 갖는 폴리에스테르 수지가 개발되어 있고, 광학 소자로서의 이용이 개시되어 있다 (일본 공개특허공보 평11-60706호, 일본 공개특허공보 2000-119379호).

[0395] 본 발명의 다른 목적은 Re 값의 편차가 적어 광학적으로 균일하고, 또한 내열 내구성도 우수한 위상차 필름을 제공하는 것에 있다.

[0396] 본 발명자들은 본 발명의 수지 조성물 (RC) 로부터 형성되는 위상차 필름이 광학 특성 및 내열 내구성이 우수한 것을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

[0397] 즉 본 발명은 본 발명의 수지 조성물 (RC) 로 이루어지는 위상차 필름을 포함한다. 본 발명은 디카르복실산 성분 및 식 (1) 로 표시되는 화합물을 함유하는 디올 성분 (a) 로부터 형성되는 폴리에스테르 수지와, 카보네이트 형성성 화합물 및 식 (1) 및/또는 (2) 로 표시되는 화합물을 함유하는 디올 성분 (b) 로부터 형성되는 폴리카보네이트 수지로 이루어지는 수지 조성물 (RC) 로 형성되는 위상차 필름이다.

[0398] 위상차 필름은 광탄성 계수가 65 × $10^{-12}Pa^{-1}$ 이하인 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 광탄성 계수가 55 × $10^{-12}Pa^{-1}$ 이하이며, 특히 바람직하게는 45 × $10^{-12}Pa^{-1}$ 이하이다. 광탄성 계수가 작으면 연신에 의한 Re 값은 발현되기 어려워지는데, Re 값의 편차는 작아지므로 균일한 필름을 얻기 쉬워 바람직하다.

[0399] 본 발명의 위상차 필름은 성형 가공성, 광학 특성이 우수한 수지 조성물로부터 형성되고, 저복굴절이며 위상차에 편차가 적고 광학 특성이 우수하며, 또 내열 내구성이 우수하다. 따라서, 액정 표시 장치, 유기 EL 디스플레이 등에 이용할 수 있다.

[0400] 본 발명의 위상차 필름은 수지 조성물 (RC) 을 용제 캐스트법, 용융 압출법, 캘린더법 등의 공지된 막형성 방법에 따라 성형한 후, 연신함으로써 얻을 수 있다.

[0401] 즉, 본 발명의 위상차 필름은 디카르복실산 성분 및 식 (1) 로 나타나는 화합물을 함유하는 디올 성분 (a) 로부터 형성되는 폴리에스테르 수지와, 카보네이트 형성성 화합물 및 식 (1) 및/또는 (2) 로 표시되는 화합물을 함유하는 디올 성분 (b) 로부터 형성되는 폴리카보네이트 수지로 이루어지는 수지 조성물 (RC) 을 막형성하고, 연신함으로써 제조할 수 있다.

[0402] (막형성)

[0403] 막형성은 다이로부터 용액을 압출하는 캐스팅법, 닥터 나이프법 등의 용제 캐스트법으로 실시할 수 있다. 이 때 사용되는 용매로는, 예를 들어 염화 메틸렌, 클로로포름, 디옥소란, 톨루엔, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 등의 유기 용매가 바람직하게 사용된다. 용액 농도는 10 중량% 이상, 바람직하게는 15 중량% 이상의 용액이 바람직하게 사용된다.

[0404] 이것에 대해, 용융 압출법은 용제를 사용하지 않기 때문에 생산성이 우수하다. 본 발명의 수지 조성물 (RC) 은 성형 가공성이 우수하고, 용융 압출법에 의해서도 충분한 광학적 균일성을 갖는 필름이 얻어지므로, 용융 압출법이 바람직하다.

[0405] 용융 압출에 의한 위상차 필름은 수지 조성물 (RC) 을 용액 블렌드법 또는 용융 블렌드법 등에 의해 제작하고, 이것을 용융 압출에 의해 필름으로 하는 방법, 또는 폴리카보네이트 수지와 폴리에스테르 수지의 드라이 블렌드를 직접 용융 압출에 의해 막형성하는 방법 등에 의해 얻을 수 있다.

[0406] 용액 블렌드법으로는, 예를 들어 폴리에스테르 수지와, 폴리카보네이트 수지와 필요에 따라 추가로 임의의 첨가제를 용해하는 용매에 각각 용해시키고, 균질하게 혼합한 후, 필요에 따라 여과 (필터 여과 등) 에 의해 이물을 제거하고, 이 혼합물 (균질 혼합물) 을, 폴리에스테르 수지 및 폴리카보네이트 수지에 대한 불용성 용매 (또는 빈(貧)용매) 중에 주입함으로써, 수지 조성물을 회수하고, 추가로 건조시켜 목적으로 하는 수지 조성물을 얻는 방법 (용액 블렌드) 등을 들 수 있다.

[0407] 용융 블렌드법으로는, 그 수지 조성물의 구성 성분 (상기 폴리에스테르 수지 및 상기 폴리카보네이트 수지, 필요에 따라 추가로 첨가제) 을, 필요에 따라 혼합한 후, 용융 블렌드 (용융 혼련) 함으로써 수지 조성물을 얻는 방법을 들 수 있다. 용액 블렌드법은 열이력이 적은 수지 조성물을 얻는 것이 가능한데, 수지 조성물에 대

해서 대량의 용매를 이용하여, 수지 조성물의 잔존 용매가 문제가 되는 경우가 있다. 용융 블렌드법은 용매의 문제가 없고, 경제적으로도 유리하기 때문에 바람직하다.

[0408] 폴리카보네이트 수지와 폴리에스테르 수지의 드라이블렌드를 직접 용융 압출에 의해 필름으로 하는 방법으로는, 폴리에스테르 수지, 폴리카보네이트 수지, 및 필요에 따라 임의의 첨가제를, V 형 블렌더, 헨셸 믹서, 메카노케미컬 장치 등의 예비 혼합 수단을 이용하여 충분히 혼합한 후, 필요에 따라 압출 조립기나 브리케팅 머신 등에 의해 조립하고, 벤트식 2 축 압출기 등의 용융 압출기로 용융 혼련하고, 플랫 다이 (T 다이) 로부터 압출함으로써, 용융 막형성하는 방법을 들 수 있다.

[0409] 또, 드라이블렌드를 직접 용융 압출에 의해 막형성하는 방법에서는, 각 성분의 일부를 예비 혼합한 후, 나머지 성분과 독립적으로 용융 압출기에 공급해도 된다. 각 성분의 일부를 예비 혼합하는 방법으로는, 예를 들어 용융법으로 폴리에스테르 수지 (또는 폴리카보네이트 수지) 를 제조할 때, 첨가제 (인계 안정제나 산화 방지제 등) 를 폴리에스테르 수지 (또는 폴리카보네이트 수지) 에 예비 혼합한 후, 펠릿을 제작하는 방법 등을 들 수 있다. 또, 폴리에스테르 수지 또는 폴리카보네이트 수지의 형태가 분입상 (파우더상) 이면, 파우더의 일부와 배합하는 첨가제를 블렌드하고, 파우더로 희석한 첨가제의 마스터 배치로 하는 방법도 들 수 있다. 또한, 배합하는 첨가제에 액상의 것이 있는 경우에는, 용융 압출기로의 공급에 이른바 액주 장치, 또는 액첨 장치를 사용할 수 있다.

[0410] 용융 압출기로는, 원료 중의 수분이나, 용융 혼련 수지로부터 발생하는 휘발 가스를 탈기할 수 있는 벤트를 갖는 용융 압출기를 바람직하게 사용할 수 있다. 벤트에는, 발생하는 수분이나 휘발 가스를 효율적으로 용융 압출기 외부에 배출하기 위한 진공 펌프가 바람직하게 설치된다. 또, 압출 원료 중에 혼입된 이물 등을 제거하기 위한 스크린을 용융 압출기 다이스부 앞의 존에 설치하여 이물을 제거하는 것도 가능하다. 이러한 스크린으로는, 철망, 스크린 체인저, 소결 금속 플레이트 (디스크 필터 등) 등을 들 수 있다.

[0411] 용융 압출시의 수지 온도는 수지 조성물 (RC) 의 유리 전이 온도를 Tg 로 할 때, 바람직하게는 Tg+50℃ ~ Tg+250℃, 보다 바람직하게는 Tg+80℃ ~ Tg+200℃ 이다. 본 발명의 위상차 필름은 이들 막형성과 동시에, 또는 연속해서 연신을 실시하여 원하는 위상차 필름으로 해도 된다. 또, 이들 막형성 방법으로 얻어진 필름을 별도 연신하여 위상차 필름으로 해도 된다.

[0412] (연신)

[0413] 본 발명의 위상차 필름은 1 축 연신 또는 2 축 연신되어 위상차 필름으로서 이용할 수 있다. 1 축 연신 방법으로는 텐터법에 의한 횡일축 연신, 롤간에 의한 세로 1 축 연신, 롤간 압연법 등의 임의의 방법을 이용할 수 있다. 연신 배율은 통상 1.05 ~ 5 배의 범위에서 필름의 연신성 및 원하는 광학 특성에 따라 실시할 수 있다. 이 연신은 1 단으로 실시해도 되고, 다단으로 실시해도 된다. 또, 연신시의 온도는 Tg-30℃ ~ Tg+50℃, 보다 바람직하게는 Tg-10℃ ~ Tg+30℃ 이다. 이 온도 범위이면, 폴리머의 분자 운동이 적당하고, 연신에 의한 배향의 완화가 일어나기 어렵고, 배향 억제가 용이해져 원하는 Re 값이 얻어지기 쉬우므로 바람직하다.

[0414] 본 발명의 위상차 필름의 두께는 수지 조성물 (RC) 의 광학 특성, 원하는 광학 특성과 그에 따른 연신 조건에 따라 상이하므로 일률적으로는 말할 수 없지만, 통상 10 ~ 400㎛, 바람직하게는 30 ~ 300㎛, 더욱 바람직하게는 50 ~ 200㎛ 이다. 이 범위이면, 연신에 의한 원하는 Re 값을 얻기 쉽고, 막형성도 용이하여 바람직하다.

[0415] 본 발명의 위상차 필름의 위상차는 위상차 필름을 구성하는 고분자 재료의 고분자쇄가 주로 특정한 방향으로 정렬되는 것에 기인하여 통상 필름의 연신 등에 의해 발생한다. 위상차의 정도인 Re 값은 특정 파장에 있어서의 값으로 평가한다. 본 발명의 위상차 필름의 550㎚ 에 있어서의 Re 값은 10㎚ 이상이며, 바람직하게는 10㎚ 이상 1,000㎚ 이하이다.

[0416] 또, 본 발명의 위상차 필름의 헤이즈 (曇價)) 는 두께 100㎛ 의 조건에서, 3 이하가 바람직하고, 또 1 이하, 특히 0.5 이하가 바람직하다. 헤이즈가 3 보다 크면 위상차 필름으로 했을 때 광선 투과율이 저하되므로 바람직하지 않다. 또한, 본 발명의 위상차 필름은 무색 투명한 것이 바람직하고, C 광원을 이용한 측정에서 b^* 가 1.2 이하, 보다 바람직하게는 1 이하이다.

[0417] 일반적으로, 광탄성 계수가 높은 수지 필름으로부터의 위상차 필름은 저연신 배율이기 때문에, 위상차의 편차, 즉 광학적인 편차가 크다. 한편, 본 발명의 수지 조성물로부터 형성되는 필름의 경우, 저복굴절성 즉 저광

탄성 계수이기 때문에, 필연적으로 1 축 연신의 연신 배율을 높게 할 수 있다. 그 결과, 위상차의 편차가 적은 위상차 필름을 얻을 수 있다. 위상차 필름의 양단부 각 5㎜ 를 제외한 부분을 4 등분했을 때의 양단 2 점 및 중간점 3 점의 합계 5 점에서 측정한 위상차의 최대값과 최소값의 차이인 위상차의 편차는 10㎚ 이하인 것이 바람직하고, 6㎚ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또, 충분히 연신되어 있으므로 위상차 필름을 편광판에 접착하는 등의 공정에서 받는 텐션에 의한 변형이 잘 일어나지 않고, 종래품보다 공정 중에서의 위상차의 변화, 편차의 발생이 잘 일어나지 않아 우수하다.

[0418] 또한, 이 필름은 시야각 특성이 우수하고, 필름 법선 방향의 Re 값과 법선으로부터 40° 비스듬하게 입사했을 때의 Re 값의 차이의 필름 법선 방향의 Re 값에 대한 비율이 10% 이하인 것이 바람직하고, 8% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0419] 본 발명의 위상차 필름은 내열 내구성이 우수하고, 고온 조건에 있어서의 Re 값 변화가 적다. 90℃ 에서 1,000 시간 열처리 전후에 있어서의 Re 값 변화가 ±10㎚ 이하가 바람직하고, 또 ±5㎚ 이하, 특히 ±2㎚ 이하가 바람직하다.

[0420] 본 발명의 위상차 필름은 예를 들어, 통상의 요오드나 염료 등의 이색성 흡수 물질을 함유하는 편광 필름이나, 유전체 다층막이나 콜레스테릭 고분자 액정으로 이루어지는 편측의 편광만을 반사 또는 산란시키는 반사형 편광 필름 등과 접착하여 위상차 필름 일체형 편광 필름으로 해도 된다. 이 경우에는 편광 필름의 시각 특성도 개선하는 것이 가능하다. 또, 편광 필름 이외에, 반사 방지능, 형상 유지능 등 다른 기능성을 갖는 필름 등과 접착해도 된다.

[0421] 위상차 필름을 편광 필름 또는 액정 표시 장치에 실장하는 경우에는 점착제가 필요한데, 점착제로는 공지된 것이 사용된다. 점착제의 굴절률은 적층하는 필름의 굴절률이 중간인 것이 계면 반사를 억제하는 점에서 바람직하다.

[0422] 본 발명의 위상차 필름이나 상기 위상차 필름 일체형 편광 필름을 액정 표시 장치 등에 사용함으로써 화질의 향상이 실현 가능하다.

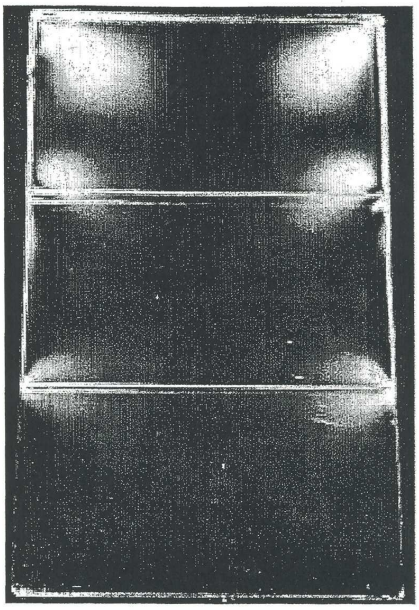
[0423] 발명의 효과

[0424] 본 발명의 수지 조성물 (RC) 및 그 성형체는 폴리에스테르 수지 및 폴리카보네이트 수지에 플루오렌 골격이 도입되어 있다.

[0425] 수지 조성물 (RC) 은 내열성, 내환경성 등의 내성이 우수하고, 고온고습 환경에서의 내가수분해성이 우수하다. 수지 조성물 (RC) 은 강직한 골격을 갖는데, 유동성이 우수하고, 성형 가공성이 우수하다. 또 수지 조성물 (RC) 은 투명성, 고굴절률, 저복굴절 등의 양호한 광학 특성을 갖는다.

도면

도면1



도면2

