

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成22年4月22日(2010.4.22)

【公開番号】特開2009-299073(P2009-299073A)

【公開日】平成21年12月24日(2009.12.24)

【年通号数】公開・登録公報2009-051

【出願番号】特願2009-212108(P2009-212108)

【国際特許分類】

C 0 8 G 63/127 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 63/127

【手続補正書】

【提出日】平成22年3月9日(2010.3.9)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】ポリエステル及びその製造法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエステル及びその製造法に関し、更に詳しくは、二価フェノールと芳香族ポリカルボン酸、その酸ハロゲン化物又は酸無水物とから得られるポリエステル及びその製造法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、有機光ファイバーの材料として、ポリメチルメタクリレート系樹脂(PMMA)が知られている。典型的には、コア材として、屈折率1.49程度のポリメチルメタクリレートを使用する。一方、クラッド材としては、コア材に使用したポリメチルメタクリレートの側鎖をエチル基に変え、そのエチル基にフッ素原子を導入して屈折率を1.35程度に低下させたポリエチルメタクリレートを使用している。該コア材とクラッド材との接着性は構造が類似する故に良好である。しかし、これらは耐熱性が低く[ガラス転移温度(Tg)：約100]、かつ加水分解を受け易いと言う欠点を有していた。

【0003】

二価フェノール、例えば、ビスフェノールAと、芳香族ポリカルボン酸、その酸ハロゲン化物又は酸無水物、例えば、二塩化イソフタロイル又は二塩化テレフタロイルとから得られるポリエステルのガラス転移温度は193 以上と高く、耐熱性を有する。しかし、該ポリエステルは、合成時の酸素による酸化及び成形時の加熱の故に淡黄色を呈しており、光ファイバー等の光学材料には適しているとは言えなかった。

【0004】

従って、耐熱性を有し、かつ透明な光ファイバー用のポリエステルの出現が強く期待されていた。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、耐熱性及び透明性に優れたポリエステル及びその製造法、並びに該ポリエステルから製造した光ファイバーを提供するものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

本発明者は、従来の芳香族ポリエステルが有する着色の問題を解決すべく種々検討した。その結果、二価フェノールと芳香族ポリカルボン酸、その酸ハロゲン化物又は酸無水物とを反応してポリエステルの製造する際に、下記式(Ⅰ)で示される化合物を存在させてポリエステルの末端を下記式(Ⅰ)で示される所定の構造にすることにより、得られたポリエステルの耐熱性が増大し、合成時及び成形時の加熱により着色しないことを見出した。加えて、ポリエステルの末端を式(Ⅰ)で示される種々の構造にすることにより、このような耐熱性及び透明性に優れたポリエステルの屈折率を自由に変え得ることを見出した。そこで、該ポリエステルの光ファイバーのコア材及びクラッド材に適用したところ、著しく良好な光ファイバーを製造することができたのである。

## 【0007】

即ち、本発明は、

(1)二価フェノールと芳香族ポリカルボン酸、その酸ハロゲン化物又は酸無水物とのポリエステルであり、重量平均分子量が500～2,000,000であるところのポリエステルにおいて、該ポリエステルの末端が、下記式(Ⅰ)：

[化1]



(上記式中、Rは、炭素数1～10個の直鎖若しくは分岐のアルキル基、フェニル基、又はベンジル基であり、あるいはこれらの基の少なくとも一つの水素が、フッ素、塩素、または炭素数1～2のアルコキシル基により置換されているところの基である)

で示される構造を有することを特徴とするポリエステルである。

## 【0008】

好ましい態様として、

(2)重量平均分子量が、5,000～200,000であるところの上記(1)記載のポリエステル、

(3)重量平均分子量が、8,000～70,000であるところの上記(1)記載のポリエステル、

(4)数平均分子量が、1,000～1,000,000であるところの上記(1)～(3)のいずれか一つに記載のポリエステル、

(5)数平均分子量が、5,000～150,000であるところの上記(1)～(3)のいずれか一つに記載のポリエステル、

(6)数平均分子量が、6,000～60,000であるところの上記(1)～(3)のいずれか一つに記載のポリエステル、

(7)式(Ⅰ)のRが、炭素数1～10個の直鎖若しくは分岐のアルキル基、フェニル基、又はベンジル基であり、あるいはこれらの基の少なくとも一つの水素が、フッ素により置換されている基であるところの上記(1)～(6)のいずれか一つに記載のポリエステル、

(8)式(Ⅰ)のRが、少なくとも一つの水素がフッ素で置換されているフェニル基であるところの上記(1)～(6)のいずれか一つに記載のポリエステル、

(9)式(Ⅰ)のRが、少なくとも一つの水素がフッ素で置換されているアルキル基であるところの上記(1)～(6)のいずれか一つに記載のポリエステル、

(10)屈折率が1.606～1.40であるところの上記(7)～(9)のいずれか一つに記載のポリエステル、

(11)屈折率が1.52～1.45であるところの上記(7)～(9)のいずれか一つに記載のポリエステル、

(12)式(Ⅰ)のRが、少なくとも一つの水素が、塩素、臭素、ヨウ素、アルコキシル基、メルカプト基、スルホ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アルコキシスルフィニル基、アルキルチオカルボニル基、チオスルホ基、シアノ基、チオシアノ基、イソシアノ基、イソチオシアノ基又はニトロ基により置換されているフェニル基であるところの上記(1)～(6)のいずれか一つに記載のポリエステル、

(13)式(Ⅰ)のRが、少なくとも一つの水素が塩素又はアルコキシル基で置換されているフェニル基であるところの上記(1)～(6)のいずれか一つに記載のポリエステル、

- (14) 屈折率が1.71～1.40であるところの上記(12)又は(13)記載のポリエステル、  
 (15) 屈折率が1.71～1.67であるところの上記(12)又は(13)記載のポリエステル、  
 (16) 二価フェノールがビスフェノールAであるところの上記(1)～(15)のいずれか一つに記載のポリエステル、  
 (17) 芳香族ポリカルボン酸の酸ハロゲン化物が二塩化イソフタロイル又は二塩化テレフタロイルであるところの上記(1)～(16)のいずれか一つに記載のポリエステル  
 を挙げることができる。

【0009】

また、本発明は、

- (18) 二価フェノールと芳香族ポリカルボン酸、その酸ハロゲン化物又は酸無水物とを反応させて、重量平均分子量が500～2,000,000であるところのポリエステルの製造する方法において、反応時に下記式(I I)：

[化2]



(上記式中、Xは塩素、臭素又はヨウ素であり、かつRは、炭素数1～10個の直鎖若しくは分岐のアルキル基、フェニル基、又はベンジル基であり、あるいはこれらの基の少なくとも一つの水素が、フッ素、塩素、または炭素数1～2のアルコキシル基により置換されているところの基である)

で示される化合物を存在させて、上記(1)記載のポリエステルの製造する方法である。

【0010】

好ましい態様として、

- (19) 式(I I)で示される化合物を、二価フェノールに対して  $10^{-6} \sim 10^3$  モル%存在させるところの上記(18)記載の方法、  
 (20) 式(I I)で示される化合物を、二価フェノールに対して  $10^{-1} \sim 10^2$  モル%存在させるところの上記(18)記載の方法、  
 (21) 式(I I)で示される化合物を、二価フェノールに対して 1～30 モル%存在させるところの上記(18)記載の方法、  
 (22) 式(I I)のRが、炭素数1～10個の直鎖若しくは分岐のアルキル基、フェニル基、又はベンジル基であり、あるいはこれらの基の少なくとも一つの水素がフッ素で置換されている基であるところの上記(18)～(21)のいずれか一つに記載の方法、  
 (23) 式(I I)のRが、少なくとも一つの水素がフッ素で置換されているフェニル基であるところの上記(18)～(21)のいずれか一つに記載の方法、  
 (24) 式(I I)のRが、少なくとも一つの水素がフッ素で置換されているアルキル基であるところの上記(18)～(21)のいずれか一つに記載の方法、  
 (25) 式(I I)のRが、少なくとも一つの水素が、塩素、臭素、ヨウ素、アルコキシル基、メルカプト基、スルホ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アルコキシスルフィニル基、アルキルチオカルボニル基、チオスルホ基、シアノ基、チオシアノ基、イソシアノ基、イソチオシアノ基又はニトロ基により置換されているフェニル基であるところの上記(18)～(21)のいずれか一つに記載の方法、  
 (26) 式(I I)のRが、少なくとも一つの水素が塩素又はアルコキシル基で置換されているフェニル基であるところの上記(18)～(21)のいずれか一つに記載の方法、  
 (27) 式(I I)のXが塩素又は臭素であるところの上記(18)～(26)のいずれか一つに記載の方法、  
 (28) 二価フェノールがビスフェノールAであるところの上記(18)～(27)のいずれか一つに記載の方法、  
 (29) 芳香族ポリカルボン酸の酸ハロゲン化物が二塩化イソフタロイル又は二塩化テレフタロイルであるところの上記(18)～(28)のいずれか一つに記載の方法  
 を挙げることができる。

【発明の効果】

【0011】

本発明のポリエステルは、耐熱性及び透明性に優れている。加えて、該ポリエステルは末端構造の種類により様々な屈折率を有する。従って、光ファイバーのコア材及びクラッド材として非常に適している。また、本発明の方法によれば、該ポリエステルの簡便に製造し得る。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明のポリエステルは、末端が、下記式(I)：

[化3]

- C(O) - R (I)

で示される構造を有する。上記式中、Rは、炭素数1~22個の直鎖又は分岐のアルキル基、好ましくは炭素数1~10個の直鎖又は分岐のアルキル基、より好ましくは炭素数1~8個の直鎖又は分岐のアルキル基であり得る。これらとして、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。Rはまた、炭素数6~30個、好ましくは炭素数6~24個、より好ましくは炭素数6~18個のアリール基であり得る。これらとしてはフェニル基のほか、複数の環が縮合したもの、例えば、ナフチル基、アントラニル基、フルオレニル基、フェナントレニル基、ピレニル基等が挙げられ、又は複数の環が炭素・炭素結合で結合したもの、例えば、ビフェニル基、ターフェニル基等が挙げられる。また、Rは、上記のアルキル基とアリール基とから成るアルカリール基若しくはアラルキル基であり得、例えば、ベンジル基、トリル基、キシリル基、*t*-ブチルフェニル基、ドデシルフェニル基等が挙げられる。加えて、Rは、これらのアルキル基、アリール基、アルカリール基及びアラルキル基の少なくとも一つの水素が、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、アルコキシ基(-OR)、メルカプト基(-SH)、スルフェナト基(-SO-R)、スルフィナト基(-OSO-R)、スルホ基(-SO<sub>2</sub>OH)、アルコキシカルボニル基(-COOR)、アシル基(-CO-R)、アルコキシスルフィニル基(-SO-OR)、アルキルチオカルボニル基(-CO-SR)、チオスルホ基(-SO<sub>2</sub>OR)、シアノ基(-CN)、チオシアノ基(-S-CN)、イソシアノ基(-NC)、イソシアナト基(-N=C=O)、イソチオシアナト基(-N=C=S)又はニトロ基(-NO<sub>2</sub>)により置換されている基であり得る。しかし、これに限定されるものではない。ここで、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アルコキシスルフィニル基及びアルキルチオカルボニル基が有するアルキル基は、好ましくは炭素数1~8個、より好ましくは1~4個、更に好ましくは1~2個である。

【0013】

式(I)の末端を有するポリエステルのうち、上記のアルキル基、アリール基、アルカリール基及びアラルキル基の少なくとも一つの水素が、フッ素により置換された末端を有するポリエステルは、非置換の末端を有するポリエステルに比べて、屈折率がより低くなる。フッ素による置換の数が多くなるにつれて、屈折率はより低下する。該ポリエステルの屈折率は、好ましくは1.606~1.40であり、より好ましくは1.52~1.45である。フッ素により置換された末端を有するポリエステルのうち、1~5個、好ましくは1~3個の水素がフッ素で置換されているフェニル基を有するポリエステルが好ましい。フッ素で置換されているフェニル基においてフッ素の置換位置に特に制限はない。また、フッ素で置換されたアルキル基、好ましくはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、*t*-ブチル基を末端に有するポリエステルがまた好ましい。該アルキル基においてフッ素原子数は、好ましくは1~10個、より好ましくは1~5個、更に好ましくは1~3個である。

【0014】

式(I)の末端を有するポリエステルのうち、上記のアルキル基、アリール基、アルカリール基及びアラルキル基の少なくとも一つの水素が、塩素、または炭素数1~2のアルコキシ基により置換された末端を有するポリエステルは、非置換の末端を有するポリエステルに比べて、屈折率がより高くなる。置換の数が多くなるにつれて、屈折率はより高くなる。該ポリエステルの屈折率は、好ましくは1.71~1.40であり、より好ましくは1.71

～1.67である。これらのうち、実用性の観点から、1～5個、好ましくは1～3個の水素が、塩素、臭素、ヨウ素又はアルコキシ基により置換されているフェニル基を有するポリエステルが好ましい。ここで、アルコキシ基は、好ましくはメトキシ基又はエトキシ基である。塩素、臭素、ヨウ素又はアルコキシ基により置換されているフェニル基においてこれらの置換位置に特に制限はない。

【0015】

式(I)の末端を有するポリエステルのうち、Rが、アルキル基、アリール基、アルカリール基及びアラルキル基であることがあり得る。Rがアルキル基であるときは、Rがアリール基であるときに比べて屈折率はより低くなる。特に、アルキル基は炭素数が増加するにつれて屈折率は低下する。該ポリエステルの屈折率は、好ましくは1.608～1.40であり、より好ましくは1.52～1.45である。これらのうち、実用性の観点から、Rがメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基又はドデシル基であるポリエステルが好ましい。

【0016】

本発明のポリエステルは、重量平均分子量Mwの上限が、2,000,000、好ましくは1,000,000、より好ましくは200,000、更に好ましくは70,000、最も好ましくは30,000であり、下限が、500、好ましくは1,500、より好ましくは5,000、更に好ましくは8,000である。また、数平均分子量Mnの上限が、好ましくは1,000,000、より好ましくは150,000、更に好ましくは60,000、最も好ましくは20,000であり、下限が、好ましくは1,000、より好ましくは5,000、更に好ましくは6,000である。重量平均分子量又は数平均分子量が上記上限を超えるか又は上記下限未満では紡糸が困難になる。

【0017】

本発明のポリエステルに含まれる二価フェノール残基及び芳香族ポリカルボン酸、その酸ハロゲン化物又は酸無水物の残基は、ポリエステルの製造する際、二価フェノールと芳香族ポリカルボン酸、その酸ハロゲン化物又は酸無水物とを反応することにより得られる。二価フェノール及び芳香族ポリカルボン酸、その酸ハロゲン化物又は酸無水物は公知である。

【0018】

二価フェノールとしては、例えば、2,2'-ジヒドロキシビフェニル、3,3'-ジヒドロキシビフェニル、3,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2,2'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、2,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス-(2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス-(4-ヒドロキシ-2,6-ジメチル-3-メトキシフェニル)メタン、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス-(4-ヒドロキシ-2-クロロフェニル)エタン、1,1'-ビナフタレン-2,2'-ジオール、1,2-ジヒドロキシナフタレン、1,3-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、1,8-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、1,2-(9-オキソフルオレン)ジオール、1,5-(9-オキソフルオレン)ジオール、1,6-(9-オキソフルオレン)ジオール、1,7-(9-オキソフルオレン)ジオール、2,3-(9-オキソフルオレン)ジオール、2,7-(9-オキソフルオレン)ジオール、2,2-ビス-(4-ヒドロキシナフチル)プロパン、2,2-ビス-(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、3,3-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、パラ-, -ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-パラ-ジイソプロピルベンゼン、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、4,3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2,3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-2,6-ジメチルジフェニルエーテル、ビス-(ヒドロキシナフチル)エーテル、3,4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス-(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス-(3-ヒドロキシフェニル)スルホン、2,4'-ジヒドロキシジフェニ

ルスルホン、カテコール、3-メチルカテコール、4-メチルカテコール、3-エチルカテコール、4-エチルカテコール、3-n-プロピルカテコール、4-n-プロピルカテコール、3-(t-ブチル)カテコール、3-n-ペンチルカテコール、4-n-ペンチルカテコール、4-(1,1-ジメチルプロピル)カテコール、4-ヘキシルカテコール、4-シクロヘキシルカテコール、4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)カテコール、4-ノニルカテコール、3,4-ジメチルカテコール、3,5-ジメチルカテコール、3,6-ジメチルカテコール、4,5-ジメチルカテコール、4-メチル-5-エチルカテコール、3-クロロカテコール、4-クロロカテコール、3-プロモカテコール、4-プロモカテコール、3-フルオロカテコール、4-フルオロカテコール、3,5-ジクロロカテコール、4,5-ジクロロカテコール、3,4-ジクロロカテコール、3,4-ジプロモカテコール、3,5-ジプロモカテコール、4,5-ジプロモカテコール、4-クロロ-5-ニトロカテコール、3-クロロ-6-メトキシカテコール、5-プロモ-4-ニトロカテコール、4-プロモ-5-メチルカテコール、3-プロモ-5-(t-ブチル)カテコール、3,4,5-トリクロロカテコール、3,4,5-トリプロモカテコール、3,4,6-トリプロモカテコール、テトラクロロカテコール、テトラプロモカテコール、3-アミノカテコール、4-アミノカテコール、3-(2-アミノエチル)カテコール、4-(2-メチルアミノエチル)カテコール、4-(2-ジメチルアミノエチル)カテコール、4-(2-アミノエチル)カテコール、6-アミノ-4-(2-アミノエチル)カテコール、3-ニトロカテコール、3,4-ジニトロカテコール、3,4-ジニトロカテコール、4,5-ジニトロカテコール、3-ニトロ-6-メトキシカテコール、4-ニトロ-3-メトキシカテコール、5-ニトロ-3-メチルカテコール、4-メトキシカテコール、6-メトキシカテコール、4-(2-ヒドロキシエチル)カテコール、3-プロピオキシカテコール、3-ブチロキシカテコール、3,4-ジメトキシカテコール、3,6-ジメトキシカテコール、5-メトキシ-3-(t-ブチル)カテコール、3-エトキシ-(t-ブチル)カテコール、3,4,6-トリメトキシカテコール、レゾルシノール、2-クロロレゾルシノール、4-クロロレゾルシノール、5-クロロレゾルシノール、2,4-ジクロロレゾルシノール、4,6-ジクロロレゾルシノール、2,4,6-トリクロロレゾルシノール、2-プロモ-4-クロロレゾルシノール、4-プロモ-2-クロロレゾルシノール、4-クロロ-5-メチルレゾルシノール、6-クロロ-4-エチルレゾルシノール、2-クロロ-4-ブチルレゾルシノール、6-クロロ-4-ブチルレゾルシノール、6-クロロ-4-シクロヘキシルレゾルシノール、2,4-ジクロロ-5-メチルレゾルシノール、トリクロロレゾルシノール、2-プロモレゾルシノール、4-プロモレゾルシノール、5-プロモレゾルシノール、2,4-ジプロモレゾルシノール、4,6-ジプロモレゾルシノール、2,4,6-トリプロモレゾルシノール、6-プロモ-4-ブチルレゾルシノール、2-ヨードレゾルシノール、4-ヨードレゾルシノール、5-ヨードレゾルシノール、4,6-ジヨードレゾルシノール、2,4,6-トリヨードレゾルシノール、2-アミノレゾルシノール、5-アミノレゾルシノール、4-アミノ-2,5-ジメチルレゾルシノール、4-ベンズアミノレゾルシノール、5-メルカプトレゾルシノール、5-メチルチオレゾルシノール、5-エチルチオレゾルシノール、5-プロピルチオレゾルシノール、5-ブチルチオレゾルシノール、2-ベンズスルホニルレゾルシノール、レゾルシノールモノアセテート、レゾルシノールモノベンゾエート、2-ニトロレゾルシノール、4-ニトロレゾルシノール、5-ニトロレゾルシノール、2,4-ジニトロレゾルシノール、4,6-ジニトロレゾルシノール、2,4,6-トリニトロレゾルシノール、テトラニトロレゾルシノール、6-ニトロ-5-メトキシレゾルシノール、2-ニトロ-5-メトキシレゾルシノール、4-ニトロ-5-メトキシレゾルシノール、2,4-ジニトロ-5-メチルレゾルシノール、2,4,6-トリニトロ-5-メチルレゾルシノール、2-メトキシレゾルシノール、4-メトキシレゾルシノール、5-メトキシレゾルシノール、2,3-メトキシレゾルシノール、2,5-メトキシレゾルシノール、2-メトキシ-5-メチルレゾルシノール、5-メトキシ-4-メチルレゾルシノール、5-メトキシ-6-メチルレゾルシノール、5-エトキシレゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノール、2-エチルレゾルシノール、4-エチルレゾルシノール、5-エチルレゾルシノール、2-n-プロピルレゾルシノール、4-n-プロピルレゾルシノール、5-n-プロピルレゾルシノール、2-(2-プロペニル)レゾルシノール、4-(2-プロペニル)レゾルシノール、4-(2-メチルエテニル)レゾルシノール、2-n-ブチルレゾルシノール、4-n-ブチルレゾルシノール、5-n-ブチルレゾルシノール、2-n-ブチルレゾルシノール、4-tert

-ブチルレゾルシノール、2-n-ペンチルレゾルシノール、4-n-ペンチルレゾルシノール、5-n-ペンチルレゾルシノール、4-(1-メチルブチル)レゾルシノール、5-(2-メチル-1-エチルプロピル)レゾルシノール、2-n-ヘキシルレゾルシノール、4-n-ヘキシルレゾルシノール、5-n-ヘキシルレゾルシノール、4-(4-メチルペンチル)レゾルシノール、5-(4-メチルペンチル)レゾルシノール、5-(1,1-ジメチルブチル)レゾルシノール、5-(1,2-ジメチルブチル)レゾルシノール、5-(1-メチル-1-ペンテニル)レゾルシノール、4-シクロヘキシルレゾルシノール、4-フェニルレゾルシノール、4-ヘプチルレゾルシノール、5-ヘプチルレゾルシノール、5-(1-メチルヘキシル)レゾルシノール、4-フェニルメチルレゾルシノール、2-オクチルレゾルシノール、4-オクチルレゾルシノール、5-オクチルレゾルシノール、4-(1-メチルヘプチル)レゾルシノール、4-(1,1,3,3-テトラブチル)レゾルシノール、4-(2-フェニルエチル)レゾルシノール、5-ノニルレゾルシノール、5-(1-メチルオクチル)レゾルシノール、5-(1,1-ジメチルヘプチル)レゾルシノール、5-(1,2-ジメチルヘプチル)レゾルシノール、5-(1,2,4-トリメチルヘキシル)レゾルシノール、4-デシルレゾルシノール、5-(1-メチルノニル)レゾルシノール、2,4-ジメチルレゾルシノール、2,5-ジメチルレゾルシノール、4,5-ジメチルレゾルシノール、4,6-ジメチルレゾルシノール、4-エチル-2-メチルレゾルシノール、5-エチル-2-メチルレゾルシノール、2-エチル-4-メチルレゾルシノール、5-エチル-4-メチルレゾルシノール、6-エチル-4-メチルレゾルシノール、5-エテニル-4-メチルレゾルシノール、2,4-ジメチルレゾルシノール、5-メチル-4-プロピルレゾルシノール、2-メチル-5-sec-ブチルレゾルシノール、4,6-ジ(イソプロピル)レゾルシノール、4-エチル-6-ペンチルレゾルシノール、4,6-ジ-(tert-ブチル)レゾルシノール、2-メチル-4-(ベンジル)レゾルシノール、2,4,5-トリメチルレゾルシノール、2,4,6-トリメチルレゾルシノール、4,5,6-トリメチルレゾルシノール、4,6-ジメチル-5-sec-ブチルレゾルシノール、テトラメチルレゾルシノール、2-ヒドロキシエチルレゾルシノール、5-トリフルオロメチルレゾルシノール、ヒドロキノン、フェニルヒドロキノン、クロロヒドロキノン、メチルヒドロキノン、トリフルオロヒドロキノン、テトラフルオロヒドロキノン、2-クロロ-3-メトキシヒドロキノン、2-クロロ-5-メトキシヒドロキノン、2-クロロ-6-メトキシヒドロキノン、2,3-ジクロロヒドロキノン、2,5-ジクロロヒドロキノン、2,6-ジクロロヒドロキノン、トリクロロヒドロキノン、テトラクロロヒドロキノン、プロモヒドロキノン、3-プロモ-2,6-ジメチルヒドロキノン、2,5-ジプロモヒドロキノン、2,6-ジプロモヒドロキノン、トリプロモヒドロキノン、ヨードヒドロキノン、2,6-ジヨードヒドロキノン、テトラヨードヒドロキノン、ニトロヒドロキノン、2,6-ジニトロヒドロキノン、メトキシヒドロキノン、2-メトキシ-3-メチルヒドロキノン、2-メトキシ-5-メチルヒドロキノン、3-メトキシ-2-メチルヒドロキノン、5-メトキシ-2-メチルヒドロキノン、2-メトキシ-6-プロピルヒドロキノン、2-メトキシ-5-プロペニルヒドロキノン、2,3-ジメトキシヒドロキノン、2,5-ジメトキシヒドロキノン、2,6-ジメトキシヒドロキノン、フェノキシヒドロキノン、メルカプトヒドロキノン、アセチルヒドロキノン、ベンゾイルヒドロキノン、ヒドロキシメチルヒドロキノン、メチルヒドロキノン、2-メチル-6-エチルヒドロキノン、2-メチル-5-イソプロピルヒドロキノン、2-メチル-5-シクロヘキシルヒドロキノン、2,3-ジメチルヒドロキノン、2,5-ジメチルヒドロキノン、2,6-ジメチルヒドロキノン、トリメチルヒドロキノン、テトラメチルヒドロキノン、エチルヒドロキノン、2,6-ジエチルヒドロキノン、ビニルヒドロキノン、5-エトキシレゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノール、2-エチルレゾルシノール、4-エチルレゾルシノール、5-エチルレゾルシノール、2-n-プロピルレゾルシノール、4-n-プロピルレゾルシノール、5-n-プロピルレゾルシノール、2-(2-プロペニル)レゾルシノール、4-(2-プロペニル)レゾルシノール、4-(1-メチルエテニル)レゾルシノール、2-n-ブチルレゾルシノール、4-n-ブチルレゾルシノール、5-n-ブチルレゾルシノール、5-sec-ブチルレゾルシノール、4-tert-ブチルレゾルシノール、2-n-ペンチルレゾルシノール、4-n-ペンチルレゾルシノール、5-n-ペンチルレゾルシノール、4-(1-メチルブチル)レゾルシノール、5-(2-メチル-1-エチルプロピル)レゾルシノール、2-n-ヘキシルレゾルシノール、4-n-ヘキシルレゾルシノール、5-n-ヘキシルレゾルシノール、4-(4-メチルペンチル)レゾルシ

ノール、5-(4-メチルペンチル)レゾルシノール、5-(1,1-ジメチルブチル)レゾルシノール、5-(1,2-ジメチルブチル)レゾルシノール、5-(1-メチル-1-ペンテニル)レゾルシノール、4-シクロヘキシルレゾルシノール、4-フェニルレゾルシノール、4-ヘプチルレゾルシノール、5-ヘプチルレゾルシノール、5-(1-メチルヘキシル)レゾルシノール、4-フェニルメチルレゾルシノール、2-オクチルレゾルシノール、5-オクチルレゾルシノール、4-(1-メチルヘプチル)レゾルシノール、4-(

1,1,3,3-テトラメチルブチル)レゾルシノール、4-(2-フェネチル)レゾルシノール、5-ノニルレゾルシノール、5-(1-メチルオクチル)レゾルシノール、5-(1,1-ジメチルヘプチル)レゾルシノール、5-(1,2-ジメチルヘプチル)レゾルシノール、5-(1,2,4-トリメチルヘキシル)レゾルシノール、4-デシルレゾルシノール、5-(1-メチルノニル)レゾルシノール、2,4-ジメチルレゾルシノール、2,5-ジメチルレゾルシノール、4,5-ジメチルレゾルシノール、4,6-ジメチルレゾルシノール、4-エチル-2-メチルレゾルシノール、5-エチル-2-メチルレゾルシノール、2-エチル-4-メチルレゾルシノール、5-エチル-4-メチルレゾルシノール、6-エチル-4-メチルレゾルシノール、5-エテニル-4-メチルレゾルシノール、2,4-ジメチルレゾルシノール、5-メチル-4-プロピルレゾルシノール、2-メチル-5-sec-ブチルレゾルシノール、4,6-ジイソプロピルレゾルシノール、4-エチル-6-ペンチルレゾルシノール、4,6-ジ-tert-ブチルレゾルシノール、2-メチル-4-(ベンジル)レゾルシノール、2,4,5-トリメチルレゾルシノール、2,4,6-トリメチルレゾルシノール、4,5,6-トリメチルレゾルシノール、4,6-ジメチル-5-sec-ブチルレゾルシノール、テトラメチルレゾルシノール、2-ヒドロキシエチルレゾルシノール、5-トリフルオロメチルレゾルシノール、n-プロピルヒドロキノン、イソプロピルヒドロキノン、1-プロペニルヒドロキノン、2-プロペニルヒドロキノン、2,5-ジイソプロピルヒドロキノン、4-ブチルヒドロキノン、4-ブチルヒドロキノン、2,3-ジ(tert-ブチル)ヒドロキノン、2,5-ジ(tert-ブチル)ヒドロキノン、2,6-ジ(tert-ブチル)ヒドロキノン、2-メチル-2-プロペニルヒドロキノン、ヘキシルヒドロキノン、4-メチルペンチルヒドロキノン、シクロヘキシルヒドロキノン、4-フェニルメチルヒドロキノン、オクチルヒドロキノン、2,2'-メチリデンビスフェノール、3,3'-メチリデンビスフェノール、4,4'-メチリデンビスフェノール、2,2'-メチリデンビス(4-メチルフェノール)、2,2'-メチリデンビス(5-メチルフェノール)、2,2'-メチリデンビス(6-メチルフェノール)、4,4'-メチリデン(2-メチルフェノール)、4,4'-メチリデン(3-メチルフェノール)、2,2'-メチリデンビス(4,6-ジメチルフェノール)、2,2'-メチリデンビス(3,5-ジメチルフェノール)、4,4'-メチリデンビス(2,6-ジメチルフェノール)、3,3'-メチリデンビス(2,4,6-トリメチルフェノール)、2,2'-メチリデンビス(4-プロピルフェノール)、4,4'-メチリデンビス(2-プロピルフェノール)、4,4'-メチリデンビス(2-メチル-6-エチルフェノール)、2,2'-メチリデンビス(3,4,5,6-テトラメチルフェノール)、4,4'-メチリデンビス(2,3,5,6-テトラメチルフェノール)、2,2'-メチリデンビス(4-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチリデンビス(2-メチル-5-イソプロピルフェノール)、4,4'-メチリデンビス(3-メチル-6-イソプロピルフェノール)、4,4'-メチリデンビス(5-メチル-6-イソプロピルフェノール)、2,2'-メチリデンビス(4-tert-ブチル-6-メチルフェノール)、2,2'-メチリデンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、4,4'-メチリデンビス(4-tert-ブチル-6-メチルフェノール)、4,4'-メチリデンビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)、2,2'-メチリデンビス(3,4-ジメチル-6-イソプロピルフェノール)、2,2'-メチリデンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、2,2'-メチリデンビス(4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール)、2,2'-メチリデンビス(4,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチリデンビス(4,6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチリデンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチリデンビス(3,5-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチリデンビス(4-クロロフェノール)、4,4'-メチリデンビス(2-クロロフェノール)、2,2'-メチリデンビス(4-プロモフェノール)、2,2'-メチリデンビス(4,6-ジクロロフェノール)、2,2'-メチリデンビス(4,5-ジクロロフェノール)、3,3'-メチリデンビス(4,5-ジクロロフェノール)、4,4'-メチリデンビス(2,5-ジクロロフェノール)、4,4'-メチリデンビス(2,6-ジクロロフェノール)、2,2'-メチリデンビス(4,6-ジプロモ



フェノール)、4,4'-メチリデンビス(2,6-ジブロモフェノール)、2,2'-メチリデンビス(3,4,6-トリクロロフェノール)、3,3'-メチリデンビス(2,4,6-トリクロロフェノール)、2,2'-メチリデンビス(6-ブロモ-4-クロロフェノール)、2,2'-メチリデンビス(4-ブロモ-6-ニトロフェノール)、2,2'-メチリデンビス(6-クロロ-4-ニトロフェノール)、2,2'-メチリデンビス(4-ニトロフェノール)、4,4'-メチリデンビス(2-ニトロフェノール)、2,2'-メチリデンビス(4,6-ジニトロフェノール)、3,3'-メチリデンビス(6-メトキシフェノール)、4,4'-メチリデンビス(2-メトキシフェノール)、2,2'-メチリデンビス(4-クロロ-6-メチルフェノール)、2,2'-メチリデンビス(6-クロロ-4-メチルフェノール)、4,4'-メチリデンビス(2-クロロ-6-メチルフェノール)、2,2'-メチリデンビス(6-ブロモ-4-メチルフェノール)、4,4'-メチリデンビス(6-ブロモ-2-メチルフェノール)、2,2'-メチリデンビス(4-クロロ-3,5-ジメチルフェノール)、2,2'-メチリデンビス(3-クロロ-4,6-ジメチルフェノール)、2,2'-メチリデンビス(6-ブロモ-4,5-ジメチルフェノール)、4,4'-メチリデンビス(2-クロロ-3,5,6-トリメチルフェノール)、2,2'-メチリデンビス(4-クロロ-6-イソプロピルフェノール)、2,2'-メチリデンビス(6-クロロ-4-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチリデンビス(4-クロロ-3-メチル-6-イソプロピルフェノール)、2,2'-メチリデンビス(4-クロロ-6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、2,2'-メチリデンビス(4,6-ジクロロ-3-メチルフェノール)、2,2'-メチリデンビス(6-ニトロ-4-tert-ブチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビスフェノール、2,2'-イソプロピリデンビス(5-メチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-メチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-シクロヘキシルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジブロモフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-ニトロフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジニトロフェノール)、4,4'-ブタンジイルビス(2-メチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビスフェノール、2,2'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-2-メチルフェノール)、4,4'-sec-ブチリデンビスフェノール、4,4'-sec-ブチリデンビス(3-メチルフェノール)、2,2'-sec-ブチリデンビス(3-メチル-6-イソプロピルフェノール)、2,2'-sec-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、4,4'-イソブチリデンビスフェノール、4,4'-イソブチリデンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、4,4'-(1,3-シクロヘキサンジイル)ビスフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンビス(2-クロロフェノール)、4,4'-シクロヘキシリデンビス(2,6-ジクロロフェノール)、2,2'-チオビスフェノール、4,4'-チオビスフェノール、4,4'-チオビス(2-メチルフェノール)、2,2'-チオビス(4,5-ジメチルフェノール)、2,2'-チオビス(4,6-ジメチルフェノール)、4,4'-チオビス(2,6-ジメチルフェノール)、2,2'-チオビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)、2,2'-チオビス(4-フルオロフェノール)、2,2'-チオビス(4-クロロフェノール)、4,4'-チオビス(3-クロロフェノール)、2,2'-チオビス(4-クロロ-5-メチルフェノール)、2,2'-チオビス(4,6-ジクロロフェノール)、4,4'-チオビス(2-ブロモフェノール)、2,2'-チオビス(5-ニトロフェノール)、4,4'-スルフィニルビスフェノール、4,4'-スルフィニルビス(2-メチルフェノール)、4,4'-スルフィニルビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)、4,4'-スルフィニルビス(2-クロロフェノール)、4,4'-スルフィニルビス(4-クロロフェノール)、2,2'-スルフィニルビス(4,6-ジクロロフェノール)、4,4'-スルフィニルビス(2-ブロモフェノール)、2,2'-スルホニルビスフェノール、4,4'-スルホニルビスフェノール、4,4'-スルホニルビス(2-メチルフェノール)、4,4'-スルホニルビス(2,5-ジメチルフェノール)、4,4'-スルホニルビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)、4,4'-スルホニルビス(2-クロロフェノール)、4,4'-スルホニルビス(3-クロロフェノール)、4,4'-スルホニルビス(2-ブロモフェノール)、4,4'-スルホニルビス(2-ニトロフェノール)、2,3'-オキシビスフェノール、2,2'-エタンジイルジメルカプトビスフェノール、4,4'-メチリデンビスカテコール、4,4'-メチリデンビスレゾルシン、4,4'-エチリデンビスレゾルシン、2,2'-プロパンジイルビスレゾルシン、2,2'-ブタンジイルビスレゾルシン、2,2'-ペンタンジイルビスレゾルシン、2,2'-メチリデンビス(6-クロロレゾルシン)、2,2'

’ -メチリデンビス(4-クロロ-6-ニトロレゾルシン)、4,4’ -スルフィンビスレゾルシン、2,2’ -エタンジイルビスヒドロキノン、4,4’ -スルホニルビスヒドロキノン等が挙げられる。この内でも、2,2’ -ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]が特に好ましく、その他、主鎖中にアルキレン鎖を含まない剛直な分子構造を持つ全芳香族水酸基含有化合物、例えば、ピフェノール類、ピナフタレンジオール類、ジヒドロキシナフタレン類、ジヒドロキシフルオレン類、ジヒドロキシオキソフルオレン類、カテコール類、レゾルシノール類、ヒドロキノン類等が好ましく使用される。

#### 【0019】

芳香族ポリカルボン酸としては、例えば、フタル酸、フタル酸ジメチル、フタル酸ジフェニル、イソフタル酸、イソフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジ(シアノメチル)、イソフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジ(2,4-ジニトロフェニル)、イソフタル酸(1,1-ジオキソベンゾチオフェン-3-イル)、イソフタル酸ジ(3-ベンゾイソオキサゾリル)、イソフタル酸ジ(2-ベンゾチアゾリル)、イソフタル酸(1-ベンゾトリアゾリル)、ジチオイソフタル酸S,S’-ジプロピル、ジチオイソフタル酸S,S’-ジ(p-ニトロフェニル)、ジチオイソフタル酸S,S’-ジ(2-ベンゾオキサゾリル)、ジチオイソフタル酸S,S’-ジ(2-ベンゾチアゾリル)、4-メチルイソフタル酸、イソフタル酸ジメチル、5-メチルイソフタル酸、5-メチルイソフタル酸ジメチル、4,5-ジメチルイソフタル酸、4,6-ジメチルイソフタル酸、4-クロロイソフタル酸、4-クロロイソフタル酸ジメチル、5-クロロイソフタル酸、5-クロロイソフタル酸ジメチル、4,6-ジクロロイソフタル酸、4,6-ジクロロイソフタル酸ジメチル、4-ブロモイソフタル酸、4,6-ジブロモイソフタル酸、4,6-ジブロモイソフタル酸ジメチル、テレフタル酸、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジ(シアノメチル)、テレフタル酸ジフェニル、テレフタル酸ジ(3-ベンゾイソオキサゾリル)、テレフタル酸ジ(2-ベンゾチアゾリル)、2-メチルテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸ジメチル、2,5ジメチルテレフタル酸、2,6-ジメチルテレフタル酸、2,6-ジメチルテレフタル酸ジメチル、2-クロロテレフタル酸、2-クロロテレフタル酸ジメチル、2,5-ジクロロテレフタル酸、2,5-ジクロロテレフタル酸ジメチル、テトラクロロテレフタル酸、テトラクロロテレフタル酸ジメチル、2-ブロモテレフタル酸、2-ブロモテレフタル酸ジメチル、2,5-ジブロモテレフタル酸、2,5-ジブロモテレフタル酸ジエチル、2,2’ -ジフェニルジカルボン酸、3,3’ -ジフェニルジカルボン酸、3,4’ -ジフェニルジカルボン酸、4,4’ -ジフェニルジカルボン酸、3,4’ -ジカルボキシジフェニルエーテル、4,4’ -ジカルボキシジフェニルエーテル、1,2-ナフタレンジカルボン酸、1,2-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、1,5-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、1,6-ナフタレンジカルボン酸、1,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、1,6-ナフタレンジカルボン酸ジフェニル、1,7-ナフタレンジカルボン酸、1,7-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、1,8-ナフタレンジカルボン酸、1,8-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、1,8-ナフタレンジカルボン酸ジフェニル、2,3-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、2,3-ナフタレンジカルボン酸ジフェニル、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジフェニル、2,7-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸ジフェニル、1,2-(9-オキソフルオレン)ジカルボン酸、1,2-(9-オキソフルオレン)ジカルボン酸ジメチル、1,5-(9-オキソフルオレン)ジカルボン酸ジメチル、1,6-(9-オキソフルオレン)ジカルボン酸、1,6-(9-オキソフルオレン)ジカルボン酸ジメチル、1,7-(9-オキソフルオレン)ジカルボン酸、1,7-(9-オキソフルオレン)ジカルボン酸ジメチル、2,3-(9-オキソフルオレン)ジカルボン酸、2,3-(9-オキソフルオレン)ジカルボン酸ジメチル、2,7-(9-オキソフルオレン)ジカルボン酸、2,7-(9-オキソフルオレン)ジカルボン酸ジメチル、1,4-アントラセンジカルボン酸、1,5-アントラセンジカルボン酸、1,5-アントラセンジカルボン酸ジエチル、1,8-アントラセンジカルボン酸、1,9-アントラセンジカルボン酸、2,3-アントラセンジカルボン酸、9,10-アントラセンジカルボン酸、9,10-アントラセンジカルボン酸ジメチル、1,2-アントラキノンジカルボン酸、1,2-アントラキノンジカルボン酸ジメチル、1,3-1,2-アントラキノンジカルボン酸、1,4-アントラキ

ノンジカルボン酸、1,5-アントラキノンジカルボン酸、1,5-アントラキノンジカルボン酸ジメチル、1,5-アントラキノンジカルボン酸ジフェニル、1,6-アントラキノンジカルボン酸、1,7-アントラキノンジカルボン酸、1,8-アントラキノンジカルボン酸、2,3-アントラキノンジカルボン酸、2,7-アントラキノンジカルボン酸、2,3-ビフェニルジカルボン酸、2,3-ビフェニルジカルボン酸ジメチル、2,5-ビフェニルジカルボン酸、2,6-ビフェニルジカルボン酸、3,4-ビフェニルジカルボン酸、3,4-ビフェニルジカルボン酸ジメチル、3,4-ビフェニルジカルボン酸、3,4-ビフェニルジカルボン酸ジメチル、3,4-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ビフェニルジカルボン酸ジメチル、2,2'-ビフェニルジカルボン酸ジフェニル、2,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,4'-ビフェニルジカルボン酸ジメチル、3,3'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ビフェニルジカルボン酸ジメチル、3,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,4'-ビフェニルジカルボン酸ジメチル、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジメチル、4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジフェニル、1,5-ビフェニレンジカルボン酸、1,5-ビフェニレンジカルボン酸ジメチル、1,8-ビフェニレンジカルボン酸、1,8-ビフェニレンジカルボン酸ジメチル、2,6-ビフェニレンジカルボン酸、2,6-ビフェニレンジカルボン酸ジメチル、2,7-ビフェニレンジカルボン酸、2,7-ビフェニレンジカルボン酸ジメチル、2,2'-ジメチル4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ジメチル4,4'-ビフェニルジカルボン酸ジエチル、4,4'-p-テルフェニルジカルボン酸、4,4'-p-クアテルフェニルジカルボン酸ジメチル、4,4'-p-クアテルフェニルジカルボン酸、2,2'-メチレンニ安息香酸、2,2'-メチレンニ安息香酸ジメチル、2,4'-メチレンニ安息香酸、2,4'-メチレンニ安息香酸ジメチル、3,3'-メチレンニ安息香酸、4,4'-メチレンニ安息香酸、4,4'-メチレンニ安息香酸ジメチル、4,4'-イソプロピリデンニ安息香酸、2,2'-ビベンジルジカルボン酸、2,2'-ビベンジルジカルボン酸ジメチル、3,3'-ビベンジルジカルボン酸ジメチル、4,4'-ビベンジルジカルボン酸、4,4'-ビベンジルジカルボン酸ジメチル、2,2'-trans-スチルベンジカルボン酸、2,2'-trans-スチルベンジカルボン酸ジメチル、2,2'-trans-スチルベンジカルボン酸ジフェニル、2,4'-trans-スチルベンジカルボン酸、4,4'-trans-スチルベンジカルボン酸、4,4'-trans-スチルベンジカルボン酸、2,4'-trans-スチルベンジカルボン酸、4,4'-trans-スチルベンジカルボン酸、4,4'-trans-スチルベンジカルボン酸ジメチル、2,2'-トランジカルボン酸、2,2'-トランジカルボン酸ジメチル、2,4'-トランジカルボン酸、4,4'-トランジカルボン酸、4,4'-トランジカルボン酸ジメチル、ブソイド-p-ジカルボキシ〔2,2〕パラシクロファン、4,4'-カルボニルニ安息香酸、3,3'-オキシニ安息香酸、4,4'-オキシニ安息香酸、4,4'-オキシニ安息香酸ジメチル、4,4'-オキシニ安息香酸ジフェニル、4,4'-チオニ安息香酸、4,4'-スルホニルニ安息香酸、4,4'-スルホニルニ安息香酸ジメチル、3,3'-ジチオニ安息香酸、4,4'-ジチオニ安息香酸、4,4'-ジチオニ安息香酸ジエチル、2,2'-3,3'-ジチオニ安息香酸、2,2'-アゾベンゼンジカルボン酸、2,2'-アゾベンゼンジカルボン酸ジメチル、3,3'-アゾベンゼンジカルボン酸、3,3'-アゾベンゼンジカルボン酸ジメチル、4,4'-アゾベンゼンジカルボン酸、4,4'-アゾベンゼンジカルボン酸ジメチル、ホモフタル酸、ホモフタル酸ジメチル、ホモイソフタル酸、ホモイソフタル酸ジメチル、ホモテレフタル酸、ホモテレフタル酸ジメチル、o-フェニレン二酢酸、o-フェニレン二酢酸ジエチル、m-フェニレン二酢酸、m-フェニレン二酢酸ジエチル、p-フェニレン二酢酸、p-フェニレン二酢酸ジエチル、3,3'-o-フェニレンジプロピオン酸、3,3'-o-フェニレンジプロピオン酸ジエチル、3,3'-m-フェニレンジプロピオン酸、3,3'-m-フェニレンジプロピオン酸ジエチル、3,3'-p-フェニレンジプロピオン酸、3,3'-p-フェニレンジプロピオン酸ジエチル、2-カルボキシ桂皮酸、3-カルボキシ桂皮酸、4-カルボキシ桂皮酸、4-カルボキシ桂皮酸ジエチル、3t,3't-o-フェニレンジアクリル酸、3t,3't-o-フェニレンジアクリル酸ジメチル、3t,3't-m-フェニレンジアクリル酸、3t,3't-m-フェニレンジアクリル酸ジメチル、3t,3't-p-フェニレンジアクリル酸、3t,3't-p-フェニレンジアクリル酸ジメチル、m-フェニレンプロピオール酸、m-フェニレンプロピオール酸ジメチル、1,4-ナフタレン二酢酸、1,5-ナフタレン二酢酸、1,5-ナフタレン二酢酸ジメチル、3,3' (1,

4 ナフタレン)ジプロピオン酸、3,3' (1,4 ナフタレン)ジプロピオン酸ジエチル、4,4' ビフェニル二酢酸、4,4' ビフェニル二酢酸ジエチル、3,3' (4,4' ビフェニル)ジプロピオン酸、3,3' [4,4' (メチレンジ p フェニレン)]ジプロピオン酸、4,4' ビベンジル二酪酸、3,3' (4,4' ビベンジル)ジプロピオン酸、4,4' (オキシジ p フェニレン)二酪酸、3,3' 「4,4' (オキシジ p フェニレン)」ジプロピオン酸、3,3' [4,4' (オキシジ p フェニレン)]二酪酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、1,4 シクロヘキサンジカルボン酸、2,3 フランジカルボン酸、2,3 フランジカルボン酸ジメチル、2,4 フランジカルボン酸、2,4 フランジカルボン酸ジメチル、2,5 フランジカルボン酸、2,5 フランジカルボン酸ジメチル、2,5 フランジカルボン酸ジフェニル、3,4 フランジカルボン酸、3,4 フランジカルボン酸ジメチル、3,4 ジフェニル 2,5 フランジカルボン酸、3,4 ジフェニル 2,5 フランジカルボン酸ジメチル、3,3' (2,5 フラン)ジプロピオン酸、3,3' (2,5 フラン)ジプロピオン酸ジメチル、2,5 cis テトラヒドロフランジカルボン酸、2,5 cis テトラヒドロフランジカルボン酸ジメチル、3,3' (2,5 cis テトラヒドロフラン)ジプロピオン酸、3,3' (2,5 cis テトラヒドロフラン)ジプロピオン酸ジエチル、2,3 チオフェンジカルボン酸、2,3 チオフェンジカルボン酸ジメチル、2,4 チオフェンジカルボン酸、2,4 チオフェンジカルボン酸ジメチル、2,5 チオフェンジカルボン酸、2,5 チオフェンジカルボン酸ジメチル、2,5 チオフェンジカルボン酸ジフェニル、3,4 チオフェンジカルボン酸、3,4 チオフェンジカルボン酸ジメチル、3,4 ジフェニル 2,5 チオフェンジカルボン酸、3,4 ジフェニル 2,5 チオフェンジカルボン酸ジメチル、2,5 チオフェン二酢酸、3,3' (2,5 チオフェン)ジプロピオン酸、3,3' (2,5 チオフェン)ジプロピオン酸ジエチル、2,5 cis テトラヒドロチオフェンジカルボン酸、2,5 cis テトラヒドロチオフェンジカルボン酸ジエチル、3,4 cis テトラヒドロチオフェンジカルボン酸、3,4 cis テトラヒドロチオフェンジカルボン酸ジメチル、1,1 ジオキソ 2,5 cis テトラヒドロチオフェンジカルボン酸、1,1 ジオキソ-2,5 cis テトラヒドロチオフェンジカルボン酸ジエチル、2,6 4H ピランジカルボン酸、4 オキソ-2,6 4H ピランジカルボン酸、4 オキソ-2,6 4H ピランジカルボン酸ジエチル、2,6 cis テトラヒドロピランジカルボン酸、2,6 cis テトラヒドロピランジカルボン酸ジメチル、2,6 cis テトラヒドロチオピランジカルボン酸、2,6 cis テトラヒドロチオピランジカルボン酸ジメチル、1,1 ジオキソ 2,6 cis テトラヒドロチオピランジカルボン酸、1,1 ジオキソ 2,6 cis テトラヒドロチオピランジカルボン酸ジメチル、2,8 ジベンゾフランジカルボン酸、2,8 ジベンゾフランジカルボン酸ジメチル、3,7 ジベンゾフランジカルボン酸、3,7 ジベンゾフランジカルボン酸ジメチル、4,6-ジベンゾフランジカルボン酸、4,6-ジベンゾフランジカルボン酸ジメチル、2,8-ジベンゾチオフェンジカルボン酸、5,5-ジオキソ-2,8-ジベンゾチオフェンジカルボン酸、9-オキソ-1,8-キサンテンジカルボン酸、9-オキソ-2,7-キサンテンジカルボン酸、9-オキソ-2,7-キサンテンジカルボン酸ジメチル、1,6-ジベンゾ[1,4]ジオキシンジカルボン酸、1,6-ジベンゾ[1,4]ジオキシンジカルボン酸ジメチル、2,7-ジベンゾ[1,4]ジオキシンジカルボン酸、2,7-ジベンゾ[1,4]ジオキシンジカルボン酸ジメチル、2,8-ジベンゾ[1,4]ジオキシンジカルボン酸、2,8-ジベンゾ[1,4]ジオキシンジカルボン酸ジメチル、1,6-フェノキサチインジカルボン酸、4,6-フェノキサチインジカルボン酸、4,6-フェノキサチインジカルボン酸ジメチル、10,10-ジオキソ-1,6-フェノキサインジカルボン酸、10,10-ジオキソ-1,6-フェノキサインジカルボン酸ジメチル、10,10-ジオキソ-1,9-フェノキサインジカルボン酸、10,10-ジオキソ-1,9-フェノキサインジカルボン酸ジメチル、10,10-ジオキソ-2,8-フェノキサインジカルボン酸、10,10-ジオキソ-2,8-フェノキサインジカルボン酸ジメチル、10,10-ジオキソ-4,6-フェノキサインジカルボン酸、2,7-チアントレンジカルボン酸、2,7-チアントレンジカルボン酸ジメチル、10,10-ジオキソ-1,9-チアントレンジカルボン酸、5,5,10,10-テトラオキソ-2,7-チアントレンジカルボン酸、5,5,10,10-テトラオキソ-2,7-チアントレンジカルボン酸ジメチル、10-オキソ-10-フェニル-2,8-フェノキサホスフィンジカルボン酸、9-オキサビシクロ[3.3.1]ノナン-2,6-ジカルボン酸

ジメチル、9-オキサビシクロ[3.3.1]ノナン-2,6-ジカルボン酸ジフェニル、2,4,6,8-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン-3,9-ジカルボン酸、2,4,6,8-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン-3,9-ジカルボン酸ジメチル、2,4,6,8-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン-3,9-二酢酸、2,4,6,8-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン-3,9-二酢酸ジエチル、2,3-ピロ-ルジカルボン酸、2,3-ピロ-ルジカルボン酸ジメチル、2,4-ピロ-ルジカルボン酸、2,4-ピロ-ルジカルボン酸ジメチル、2,5-ピロ-ルジカルボン酸、2,5-ピロ-ルジカルボン酸ジメチル、1-メチル-2,5-ピロ-ルジカルボン酸、1-メチル-2,5-ピロ-ルジカルボン酸ジメチル、1-フェニル-2,5-ピロ-ルジカルボン酸、1-フェニル-2,5-ピロ-ルジカルボン酸ジメチル、3,4-ピロ-ルジカルボン酸、3,4-ピロ-ルジカルボン酸ジメチル、1-メチル-3,4-ピロ-ルジカルボン酸、1-メチル-3,4-ピロ-ルジカルボン酸ジエチル、1-フェニル-3,4-ピロ-ルジカルボン酸、1-フェニル-3,4-ピロ-ルジカルボン酸ジエチル、3,5-ジメチル-2,4-ピロ-ルジカルボン酸ジエチル、2,5-ジメチル-3,4-ピロ-ルジカルボン酸、2,5-ジメチル-3,4-ピロ-ルジカルボン酸ジエチル、1,2,5-トリメチル-3,4-ピロ-ルジカルボン酸、1,2,5-トリメチル-3,4-ピロ-ルジカルボン酸ジエチル、1-メチル-2,5-ピロ-ル二酢酸、1-メチル-2,5-ピロ-ル二酢酸ジメチル、3,3' (2,5-ピロ-ル)ジプロピオン酸ジメチル、3,3' (1-メチル 2,5-ピロ-ル)ジプロピオン酸、3,3' (1-メチル 2,5-ピロ-ル)ジプロピオン酸ジメチル、3,3' (1-フェニル 2,5-ピロ-ル)ジプロピオン酸ジエチル、1-メチル 2,5-*cis*-ピロリジンジカルボン酸ジエチル、1-フェニル 2,5-*cis*-ピロリジンジカルボン酸ジエチル、1-メチル 2,5-ピロリジン二酢酸ジエチル、3,3' (1-メチル 2,5-ピロリジン)ジプロピオン酸、3,3' (1-メチル 2,5-ピロリジン)ジプロピオン酸ジエチル、2,5-インドールジカルボン酸ジエチル、2,6-インドールジカルボン酸、2,6-インドールジカルボン酸ジエチル、9-メチル 1,8-カルバゾールジカルボン酸、2,6-カルバゾールジカルボン酸、2,6-カルバゾールジカルボン酸ジエチル、3,6-カルバゾールジカルボン酸、3,6-カルバゾールジカルボン酸ジエチル、9-メチル 3,6-カルバゾールジカルボン酸、9-メチル 3,6-カルバゾールジカルボン酸ジエチル、3,4-ピラゾールジカルボン酸、3,4-ピラゾールジカルボン酸ジメチル、2-メチル 3,4-ピラゾールジカルボン酸、1-フェニル 3,4-ピラゾールジカルボン酸、1-フェニル 3,4-ピラゾールジカルボン酸ジメチル、2-フェニル 3,4-ピラゾールジカルボン酸、2-フェニル 3,4-ピラゾールジカルボン酸ジメチル、3,5-ピラゾールジカルボン酸、3,5-ピラゾールジカルボン酸ジメチル、1-メチル 3,5-ピラゾールジカルボン酸、1-メチル 3,5-ピラゾールジカルボン酸ジメチル、1-フェニル 3,5-ピラゾールジカルボン酸、1-フェニル 3,5-ピラゾールジカルボン酸ジメチル、4,5-イミダゾールジカルボン酸、4,5-イミダゾールジカルボン酸ジフェニル、1-メチル 4,5-イミダゾールジカルボン酸、1-メチル 4,5-イミダゾールジカルボン酸ジメチル、1-フェニル 4,5-イミダゾールジカルボン酸、1-フェニル 4,5-イミダゾールジカルボン酸ジエチル、2,3-ピリジンジカルボン酸、2,3-ピリジンジカルボン酸ジメチル、2,3-ピリジンジカルボン酸ジフェニル、2,4-ピリジンジカルボン酸、2,4-ピリジンジカルボン酸ジメチル、2,4-ピリジンジカルボン酸ジフェニル、2,5-ピリジンジカルボン酸、2,5-ピリジンジカルボン酸ジメチル、2,5-ピリジンジカルボン酸ジフェニル、2,6-ピリジンジカルボン酸、2,6-ピリジンジカルボン酸ジメチル、2,6-ピリジンジカルボン酸ジフェニル、3,4-ピリジンジカルボン酸、3,4-ピリジンジカルボン酸ジメチル、3,5-ピリジンジカルボン酸、3,5-ピリジンジカルボン酸ジフェニル、2,6-ジメチル 3,5-ピリジンジカルボン酸、2,4,6-トリメチル 3,5-ピリジンジカルボン酸、2,5-ピペリジンジカルボン酸ジメチル、2,3-ピペリジンジカルボン酸ジエチル、2,6-*cis*-ピペリジンジカルボン酸、2,6-*cis*-ピペリジンジカルボン酸ジメチル、1-メチル 2,6-*cis*-ピペリジンジカルボン酸、1-メチル 2,6-*cis*-ピペリジンジカルボン酸ジメチル、3,5-ピペリジンジカルボン酸ジエチル、2,6-*cis*-ピペリジン二酢酸、1-メチル 2,6-*cis*-ピペリジン二酢酸、1-メチル 2,6-*cis*-ピペリジン二酢酸ジエチル、2,3-キノリンジカルボン酸、2,3-キノリンジカルボン酸ジメチル、2,4-キノリンジカルボン酸、2,4-キノリンジカルボン酸ジメチル、2,6-キノリンジカルボン酸、3,7-キノリンジ

カルボン酸、4,8 キノリンジカルボン酸、4,8 キノリンジカルボン酸ジメチル、5,6 キノリンジカルボン酸、5,6 キノリンジカルボン酸ジメチル、5,8 キノリンジカルボン酸、6,7 キノリンジカルボン酸、6,7 キノリンジカルボン酸ジメチル、6,8 キノリンジカルボン酸、7,8 キノリンジカルボン酸、2,2' ビピリジン 4,4' ジカルボン酸、2,2' ビピリジン 4,4' ジカルボン酸ジメチル、2,2' ビピリジン 5,5' ジカルボン酸、2,2' ビピリジン 5,5' ジカルボン酸ジメチル、2,2' ビピリジン 6,6' ジカルボン酸、3,3' ビピリジン 2,2' ジカルボン酸ジメチル、4,5 ピリダジンジカルボン酸、4,5 ピリミジンジカルボン酸、4,6 ピリミジンジカルボン酸、2,3 ピラジンジカルボン酸、2,3 ピラジンジカルボン酸ジメチル、2,5 ピラジンジカルボン酸、2,5 ピラジンジカルボン酸ジメチル、2,5 ピラジンジカルボン酸ジフェニル、2,6 ピラジンジカルボン酸、2,6 ピラジンジカルボン酸ジメチル、1,4 ビペラジン二酢酸ジメチル、3,3' (1,4 ビペラジン)ジプロピオン酸ジメチル、1,6 フェナジンジカルボン酸、1,6 フェナジンジカルボン酸ジメチル等が挙げられる。この内、主鎖中にアルキレン鎖を含まない剛直な分子構造からなる全芳香族ポリカルボン酸、例えば、フタル酸類、テレフタル酸類、イソフタル酸類、ビフェニルジカルボン酸類、ナフタレンジカルボン酸類、オキソフルオレンジカルボン酸類、アントラセンジカルボン酸類、アントラキノジカルボン酸類、ビフェニレンジカルボン酸類、テルフェニルジカルボン酸類、クアテルフェニルジカルボン酸類、アゾベンゼンジカルボン酸類、フランジカルボン酸類、チオフェンジカルボン酸類、ピランジカルボン酸類、ジベンゾフランジカルボン酸類、ジベンゾチオフェンジカルボン酸類、キサンテンジカルボン酸類、ジベンゾ[1,4]ジオキシンジカルボン酸類、フェノキサチインジカルボン酸類、チアントレンジカルボン酸類、フェノキサホスフィンジカルボン酸類、ピロールジカルボン酸類、インドールジカルボン酸類、カルバゾールジカルボン酸類、ピラゾールジカルボン酸類、イミダゾールジカルボン酸類、ピリジンジカルボン酸類、キノリンジカルボン酸類、ビピリジンジカルボン酸類、ピリミジンジカルボン酸類、ピラジンジカルボン酸類、フェナジンジカルボン酸類等が好ましい。また、上記の芳香族ポリカルボン酸の酸ハロゲン化物又は酸無水物を使用することもできる。芳香族ポリカルボン酸の酸ハロゲン化物としては、例えば、二塩化フタロイル、二塩化ナフトイル等が挙げられる。これらのうち、好ましくは二塩化フタロイル、例えば、二塩化イソフタロイル又は二塩化テレフタロイルが使用される。

#### 【0020】

本発明のポリエステルは、二価フェノールと芳香族ポリカルボン酸、その酸ハロゲン化物又は酸無水物とを反応させてポリエステルを製造するに際して、反応時に下記式(II)：

[化4]



で示される化合物を存在させることにより得ることができる。式(II)中、Rは上記と同じである。Xはハロゲン、好ましくは塩素、臭素又はヨウ素、より好ましくは塩素又は臭素である。二価フェノール及び芳香族ポリカルボン酸、その酸ハロゲン化物又は酸無水物も上記と同じである。

#### 【0021】

本発明の方法において、式(II)で示される化合物の存在量は、二価フェノールに対して、上限が、好ましくは $10^{-3}$ モル%、より好ましくは $10^{-2}$ モル%、更に好ましくは30モル%であり、下限が、好ましくは $10^{-6}$ モル%、より好ましくは $10^{-1}$ モル%、更に好ましくは1モル%である。存在量が上記下限未満では、得られたポリエステルの末端を十分に式(I)の構造にすることができず、ポリエステルの着色が生ずる。上記上限を超えては、未反応の式(II)で示される化合物が生じ経済的ではない。式(II)で示される化合物の存在量を制御することにより、得られるポリエステルの分子量を制御することができる。例えば、二価フェノールであるビスフェノールAに対して、式(II)で示される化合物である塩化ベンゾイルを5モル%から30モル%まで変化させると、重量平均分子量を約50,000から約18,000まで変化させることができる。

## 【 0 0 2 2 】

本発明におけるポリエステルは製造条件としては公知の条件を使用することができる。例えば、温度 - 10 ~ 55 で 0.01 ~ 24 時間、0.01 ~ 2MPa の圧力下で実施することができる。製造は回分式又は連続式のいずれでも可能である。

## 【 0 0 2 3 】

本発明のポリエステルは耐熱性及び透明性に優れており、とりわけ、透明性に優れていることから、光ファイバーのコア材及びクラッド材として適している。上記の種々の末端を有するポリエステルを適宜コア材及びクラッド材として組み合わせることができる。好ましい組み合わせとしては、コア材が、式(I)のRが塩素、臭素、ヨウ素又はアルコキシル基、好ましくは塩素、メトキシル基、エトキシル基で置換されたフェニル基であるポリエステルであり、一方、クラッド材が、式(I)のRがアルキル基、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基若しくはドデシル基、又はフッ素で置換されたフェニル基であるポリエステルである。最も好ましい組み合わせとしては、コア材が、式(I)のRがメトキシル基又は塩素で置換されたフェニル基であるポリエステルであり、クラッド材が、式(I)のRがフッ素で置換されたフェニル基であるポリエステル、又は式(I)のRがフッ素で置換された又は置換されていないブチル基又はオクチル基であるポリエステルである。末端フェニル基の水素がニトロ基で置換されているポリエステルは、340nm付近に弱いn-<sup>\*</sup>の吸収を持つため淡黄色を呈するが、その吸収帯の強度は長波長側では極めて弱くなるので、このようなポリエステルを使用したファイバーでも遠赤外線用の光ファイバーとして使用可能である。

## 【 0 0 2 4 】

(実施例)

以下の実施例において、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

## 【 0 0 2 5 】

ポリエステルの各性質は以下のようにして測定した。

## 【 0 0 2 6 】

耐熱性(Tg)：示差熱分析装置(島津製作所製、DSC 60型)を使用して測定した。測定に使用した試料はパウダーである。測定は窒素気流下で行った。

## 【 0 0 2 7 】

屈折率( $n_d$ )：アッペの屈折計(株式会社アタゴ製、NAR 1T型)を使用して測定した。測定に使用した試料は、クロロホルム溶媒を使用してキャストして作ったフィルムである。

## 【 0 0 2 8 】

透明性：可視紫外分光光度計(日本分光株式会社(JASCO)製、V 570型)を使用して測定した。試料を分光用クロロホルム溶媒(ウバゾール、商標、メルク社製)に溶解し、250 ~ 900nmの範囲で、純クロロホルムを対照溶媒として吸光度を測定した。着色度は340 ~ 700nmの吸収係数により評価し、かつ透明性は340 ~ 700nmの吸光度値により評価した。

## 【 0 0 2 9 】

重量平均分子量及び数平均分子量：島津製作所製のGPC LC20AT型を使用して測定した。カラムとしてShodex製KF&#8722;802、KF804、KF806の計3本を直列に繋いだものを使用した。溶出溶媒として液体クロマト用クロロホルムを使用した。標準物質として市販の分子量既知のポリスチレンを使用した。

## 【 0 0 3 0 】

(実施例1)

末端がフルオロベンゾイル基であるポリエステルの製造

三角フラスコにジクロロメタン100ミリリットルを入れ、次いで、塩化フルオロベンゾイル265ミリグラム(1.52ミリモル)、二塩化イソフタロイル1.537ミリグラム(7.57ミリモル)及び二塩化テレフタロイル1.537ミリグラム(7.57ミリモル)を加えて溶解した。

## 【 0 0 3 1 】

別途、丸底フラスコに水110ミリモルを入れ、次いで、水酸化ナトリウム1.33グラム(33

.3モル)及びビスフェノールA3.80グラム(16.66ミリモル)を加えて、室温で30分間攪拌した。その後、更に、臭化テトラ n ブチルアンモニウム58ミリグラム(0.18ミリモル)を加え、同じく室温で30分間攪拌した。

【0032】

上記のようにして得た三角フラスコ内の溶液を、上記の丸底フラスコに加えて、室温で30分間攪拌した。反応終了後、水層を除去し有機層を分液ロートに移した。次いで、該分液ロートに水100ミリリットルを加えて攪拌洗浄した後静置した。攪拌洗浄操作を3回繰返した。次いで、得た有機層をメタノールと水との混合溶液(体積比で9:1)に入れてポリマーを析出させた。塩化フルオロベンゾイルの添加量はビスフェノールAに対して6.9モル%であった。

【0033】

得たポリマーの重量平均分子量は33,000であり、かつ数平均分子量は12,000であった。また、屈折率は1.591であり、T<sub>g</sub>は193~198 であった。得たポリマーは透明であり、紫外可視吸収は殆ど認められなかった。該ポリマーを大気中に室温で3日間放置し、その後、大気中で320 まで加熱したが、該ポリマーは殆ど着色しなかった。

【0034】

ポリマーを<sup>1</sup>HNMRスペクトル(日本電子株式会社製、400MHz、溶媒:重クロロホルム)により分析した。以下に<sup>1</sup>HNMRスペクトルのデータを示す。

1.73(CH<sub>3</sub>)、7.16、7.33(ABtype doublet J=7.3Hz、ビスフェノールAの芳香核水素)、7.68(triplet、J=8.3Hz)、8.31(s)、8.44(dd、J=7.3、1.3Hz)、9.00(s)にポリマーの主鎖を示す吸収と、更に、7.20及び8.21には4-フルオロベンゾイル基に由来するピークが現れた。この結果からポリマー末端にフルオロベンゾイル基が結合していることが確認できる。

別途、株式会社ジェイ・サイエンス・ラボ製MICROCORER JM10及びイオンクロマトグラフィー:Dionex社製 DX-500により元素分析を行いポリマーにフッ素原子が入っていることを確認した。

【0035】

(実施例2)

末端がドデカノイル基であるポリエステルの製造

塩化フルオロベンゾイルに代えて、塩化ドデカノイル331ミリグラム(1.52ミリモル)を使用した以外は、実施例1と同一にして実施した。塩化ドデカノイルの添加量はビスフェノールAに対して6.9モル%であった。

【0036】

得たポリマーの重量平均分子量は28,000であり、かつ数平均分子量は12,000であった。また、屈折率は1.558であった。得たポリマーは透明であり、紫外可視吸収は殆ど認められなかった。実施例1と同一に加熱した後にも着色は殆ど認められなかった。

【0037】

得たポリマーの<sup>1</sup>HNMRのデータを以下に示した。

0.88(triplet、J=6.4Hz、CH<sub>3</sub>)、1.25-1.35(multiplet、CH<sub>2</sub>)、2.88(t、J=7.3Hz、CH<sub>2</sub>)、1.73(singlet、CH<sub>3</sub>)、7.15、7.33(ABtype、J=7.3Hz、ビスフェノールAの芳香族水素)、7.68(t、J=7.3Hz)、8.22(s)、8.45(d、J=7.3Hz)、9.00(s)

該結果からポリマー末端にドデカノイル基が結合していることが明らかであった。

【0038】

(実施例3)

末端がクロロベンゾイル基であるポリエステルの製造

塩化フルオロベンゾイルに代えて、塩化クロロベンゾイル265ミリグラム(152ミリモル)を使用した以外は、実施例1と同一にして実施した。塩化クロロベンゾイルの添加量はビスフェノールAに対して6.9モル%であった。

【0039】

得たポリマーの重量平均分子量は33,000であり、かつ数平均分子量は12,000であった。



また、屈折率は1.609であり、T<sub>g</sub>は183 であった。得たポリマーは透明であり、紫外可視吸収は殆ど認められなかった。実施例1と同一に加熱した後にも着色は殆ど認められなかった。<sup>1</sup>HNMRスペクトルによりポリマー末端にクロロベンゾイル基が結合していることが明らかであった。また、元素分析によりポリマーに塩素原子が入っていることを確認した。

#### 【 0 0 4 0 】

(実施例4)

末端がメトキシベンゾイル基であるポリエステルの製造

塩化フルオロベンゾイルに代えて、塩化メトキシベンゾイル258ミリグラム(1.52ミリモル)を使用した以外は、実施例1と同一にして実施した。塩化メトキシベンゾイルの添加量はビスフェノールAに対して9.12モル%であった。

#### 【 0 0 4 1 】

得たポリマーの重量平均分子量は59,000であり、かつ数平均分子量は12,000であった。また、屈折率は1.614であり、T<sub>g</sub>は193 であった。得たポリマーは透明であり、紫外可視吸収は殆ど認められなかった。実施例1と同一に加熱した後にも着色は殆ど認められなかった。<sup>1</sup>HNMRスペクトルによりポリマー末端にメトキシベンゾイル基が結合していることが明らかであった。

#### 【 0 0 4 2 】

(比較例1)

塩化フルオロベンゾイルを加えなかった以外は、実施例1と同一に実施した。

#### 【 0 0 4 3 】

得たポリマーの重量平均分子量は65,000であり、かつ数平均分子量は12,000であった。また、屈折率は1.553であった。得られたポリマーは淡黄色に着色していた。270 まで加熱したところ完全に茶褐色に変化した。透明性を測定したところ、250nmからの強い吸収が700nmの可視部まで及んだ。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【 0 0 4 4 】

本発明のポリエステルは、耐熱性及び透明性に優れている。加えて、該ポリエステルは末端構造の種類により様々な屈折率を有する。また、該ポリエステルは、絶縁性、耐磨耗性及び誘電特性にも優れている。従って、電気・電子材料、光学材料、例えば、光ファイバー、眼鏡レンズ、撮像レンズ、コーティング等において使用し得る。

#### 【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

二価フェノールと芳香族ポリカルボン酸、その酸ハロゲン化物又は酸無水物とのポリエステルであり、重量平均分子量が500～2,000,000であるところのポリエステルにおいて、該ポリエステルの末端が、下記式(I)：

[化1]

- C ( O ) - R ( I )

(上記式中、Rは、炭素数1～10個の直鎖若しくは分岐のアルキル基、フェニル基、又はベンジル基であり、あるいはこれらの基の少なくとも一つの水素が、フッ素、塩素、または炭素数1～2のアルコキシシル基により置換されているところの基である)

で示される構造を有することを特徴とするポリエステル。

【請求項2】

式(I)のRが、少なくとも一つの水素がフッ素で置換されているフェニル基であるところの請求項1記載のポリエステル。

## 【請求項 3】

式(I)のRが、少なくとも一つの水素がフッ素で置換されているアルキル基であるところの請求項1記載のポリエステル。

## 【請求項 4】

式(I)のRが、少なくとも一つの水素が塩素又はアルコキシル基で置換されているフェニル基であるところの請求項1記載のポリエステル。

## 【請求項 5】

二価フェノールがビスフェノールAであり、かつ芳香族ポリカルボン酸の酸ハロゲン化物が二塩化フタロイルであるところの請求項1～4のいずれか一つに記載のポリエステル。

## 【請求項 6】

二価フェノールと芳香族ポリカルボン酸、その酸ハロゲン化物又は酸無水物とを反応させて、重量平均分子量が500～2,000,000であるところのポリエステルを製造する方法において、反応時に下記式(II)：

[化2]



(上記式中、Xは塩素、臭素又はヨウ素であり、かつRは、炭素数1～10個の直鎖若しくは分岐のアルキル基、フェニル基、又はベンジル基であり、あるいはこれらの基の少なくとも一つの水素が、フッ素、塩素、または炭素数1～2のアルコキシル基により置換されているところの基である)

で示される化合物を存在させて、請求項1記載のポリエステルを製造する方法。

## 【請求項 7】

式(II)で示される化合物を、二価フェノールに対して $10^{-6} \sim 10^{-3}$ モル%存在させるところの請求項6記載の方法。

## 【請求項 8】

式(II)のRが、少なくとも一つの水素がフッ素で置換されているフェニル基であるところの請求項6又は7記載の方法。

## 【請求項 9】

式(II)のRが、少なくとも一つの水素がフッ素で置換されているアルキル基であるところの請求項6又は7記載の方法。

## 【請求項 10】

式(II)のRが、少なくとも一つの水素が塩素又はアルコキシル基で置換されているフェニル基であるところの請求項6又は7記載の方法。

## 【請求項 11】

二価フェノールがビスフェノールAであり、かつ芳香族ポリカルボン酸の酸ハロゲン化物が二塩化フタロイルであるところの請求項6～10のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 12】

請求項1～5のいずれか1項に記載のポリエステルから成る電気・電子材料。

## 【請求項 13】

請求項1～5のいずれか1項に記載のポリエステルから成る光学材料、ただし、光ファイバーを除く。

## 【請求項 14】

請求項1～5のいずれか1項に記載のポリエステルから成るコーティング。