(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 6 月 28 日(28.06.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/086713 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 63/187 (2006.01) *C08L 67/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/079695

(22) 国際出願日: 2011 年 12 月 21 日(21.12.2011)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2010-288947 2010 年 12 月 24 日(24.12.2010) JP
特願 2011-112702 2011 年 5 月 19 日(19.05.2011) JP
特願 2011-163312 2011 年 7 月 26 日(26.07.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社(FUJIFILM Corporation) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上平 茂生(UEHIRA, Shigeki) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 佐久間 俊光(SAKUMA, Toshimitsu) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 芳谷 俊英(YOSHITANI, Toshihide) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 佐藤 幸蔵(SATO, Kozo) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 ＨＫ新宿ビル７階 太陽国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

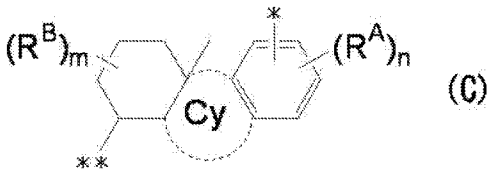
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: POLYESTER POLYMER, RESIN COMPOSITION, MOLDED PRODUCT, AND FILM

(54) 発明の名称 : ポリエステル重合体、樹脂組成物、成形体、及びフィルム



(C)

(57) **Abstract**: A polyester polymer comprising a repeating unit derived from a dicarboxylic acid compound having a partial structure represented by formula (C), and a repeating unit derived from a diol compound having an annular structure, wherein the partial structure represented by formula (C) constitutes a portion of the main chain. In formula (C), R^A and R^B respectively and independently represent a hydrogen atom or a C_{1-6} alkyl group, n and m respectively and independently represent an integer between 0 and 2, Cy represents an unsaturated six- or seven-membered ring which may contain a hetero atom, * and ** respectively represent a bonding hand, and * may represent a bonding hand extending from R^A.

(57) 要約: 下記式（Ｃ）で表される部分構造を含むジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位と、環構造を含むジオール化合物由来の繰り返し単位と、を含み、前記式（Ｃ）で表される部分構造が主鎖の一部を構成するポリエステル重合体。式（Ｃ）中、R^A及びR^Bは、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数１～６のアルキル基を表す。ｎ、ｍはそれぞれ独立に、０～２の整数を表す。Ｃｙはヘテロ原子を含んでもよい不飽和の６員環又は７員環を表す。＊及び＊＊はそれぞれ結合手を表す。＊はR^Aから延びる結合手であってもよい。

WO 2012/086713 A1

明　細　書

発明の名称 ：

ポリエステル重合体、樹脂組成物、成形体、及びフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、ポリエステル重合体、樹脂組成物、成形体、及びフィルムに関する。

[0002] 近年、地球環境保護の観点から、資源の脱石油化が検討され、様々な天然資源が注目されている。プラスチックの分野でも脱石油化が図られ、グルコースの発酵により得られる乳酸を原料としたポリ乳酸が包装材料等に広く用いられている。

[0003] ポリ乳酸は透明性に優れるが、耐熱性が低いため、射出成形等による成形品への適用は高温に曝されない限定的用途に留まっている。

[0004] ところで、天然物（好ましくは植物）由来の成分として、松脂等から採取できるロジンがある。このロジンは種々のカルボン酸から構成されるが、そのカルボン酸のうちアビエチン酸を高分子材料に利用することが知られている。例えば、アビエチン酸をフェノール樹脂又はエポキシ樹脂の末端部に修飾することにより、ロジン変性フェノール樹脂及びロジン変性エポキシ酸樹脂として塗料等の結合剤とすることが開示されている（例えば、特開２００８－２７４１５０号公報参照）。

また、アビエチン酸を多価アルコールと重合させた重合体も知られている（例えば、特開平６－３３３９５号公報参照）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特開２００８－２７４１５０号公報に記載の樹脂は、フェノール樹脂又はエポキシ樹脂を主骨格としているため、石油依存の原料であり、地球環境保護の観点に至っていない。また、特開平６－３３３９５号公報に記載の重合体は、不規則に重合しゲル化してしまうため、高い分子量の

線状重合体とはならない。従って、このような重合体は、成形体等の工業的な用途に利用することは困難であった。

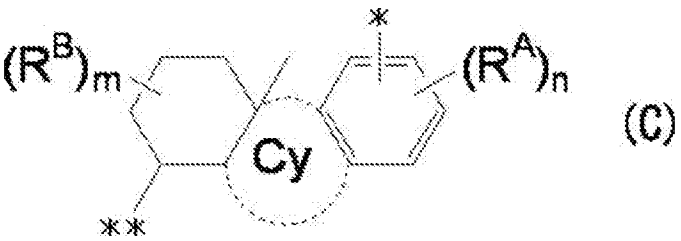
[0006] 本発明は、上記課題に鑑み、植物由来の化合物に由来する主骨格を有し、耐熱性に優れるポリエステル重合体を提供することを課題とする。また該ポリエステル重合体を含む樹脂組成物、成形体、及びフィルムを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

＜１＞ 下記式（Ｃ）で表される部分構造を含むジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位と、環構造を含むジオール化合物由来の繰り返し単位と、を含み、前記式（Ｃ）で表される部分構造が主鎖の一部を構成するポリエステル重合体。

[0008] [化1]



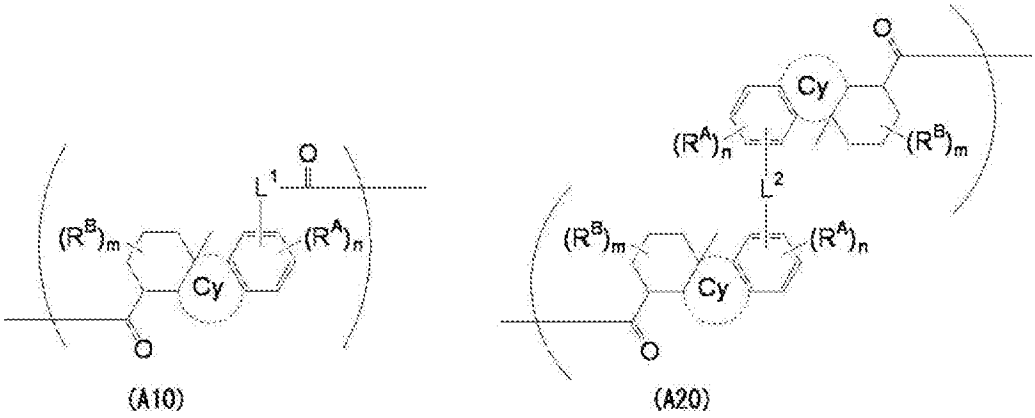
(C)

[0009] 式（Ｃ）中、R^A及びR^Bは、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数１～６のアルキル基を表す。ｎ、及びｍは、それぞれ独立に、０～２の整数を表す。Ｃｙはヘテロ原子を含んでもよい不飽和の６員環又は７員環を表す。＊及び＊＊はそれぞれ結合手を表す。＊はR^Aから延びる結合手であってもよい。

[0010] ＜２＞ 前記ジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位は、下記一般式（Ａ１０）で表される繰り返し単位及び下記一般式（Ａ２０）で表される繰り返し単位からなる群から選ばれる少なくとも１種である、前記＜１＞に記載のポリエステル重合体。

[0011]

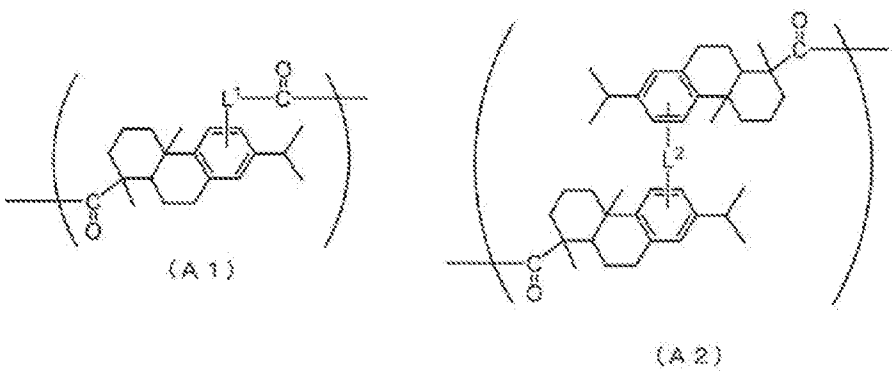
[化2]



[0012] 式(Ａ１０)及び（Ａ２０）中、Ｌ[1]は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、酸素原子、及びカルボニル基からなる群から選択される少なくとも１種から構成される２価の連結基、又は、単結合を表す。Ｌ[2]は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、アルキレン基、アルケニレン基、及びアリーレン基からなる群から選ばれる少なくとも１種から構成される２価の連結基、又は、単結合を表す。Ｒ[A]及びＲ[B]は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数１～６のアルキル基を表す。ｎ、及びｍは、それぞれ独立に、０～２の整数を表す。Ｃｙはヘテロ原子を含んでもよい不飽和の６員環又は７員環を表す。

[0013] ＜３＞ 前記ジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位が、下記一般式（Ａ１）で表される繰り返し単位及び下記一般式（Ａ２）で表される繰り返し単位からなる群から選ばれる少なくとも１種である、＜１＞又は＜２＞記載のポリエステル重合体。

[0014] [化3]

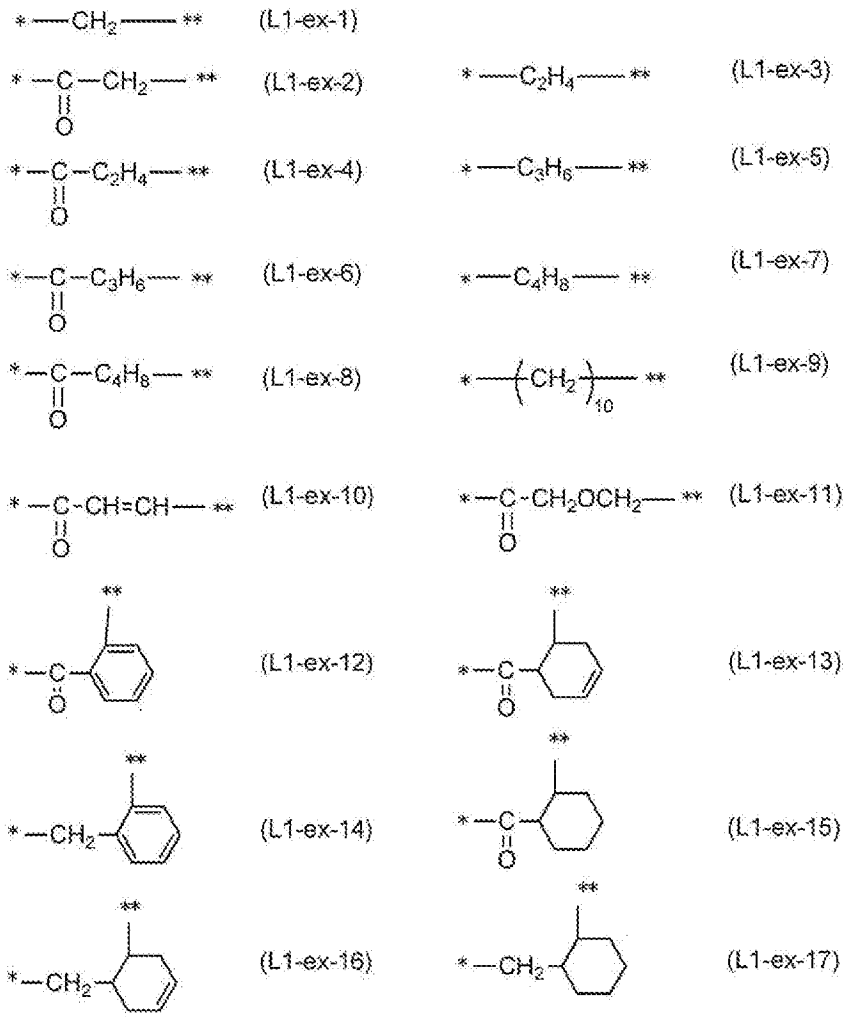


[0015] 式(Ａ１)及び（Ａ２）中、Ｌ[1]は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、酸素原子、及びカルボニル基からなる群から選択される少なくとも１種から構成される２価の連結基、又は、単結合を表す。Ｌ[2]は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、アルキレン基、アルケニレン基、及びアリーレン基からなる群から選ばれる少なくとも１種から構成される２価の連結基、又は、単結合を表す。

[0016] ＜４＞

前記Ｌ[1]が、下記式（Ｌ１－ｅｘ－１）～（Ｌ１－ｅｘ－１７）で表される連結基からなる群から選ばれる少なくとも１種又は単結合である、＜２＞又は＜３＞に記載のポリエステル重合体。

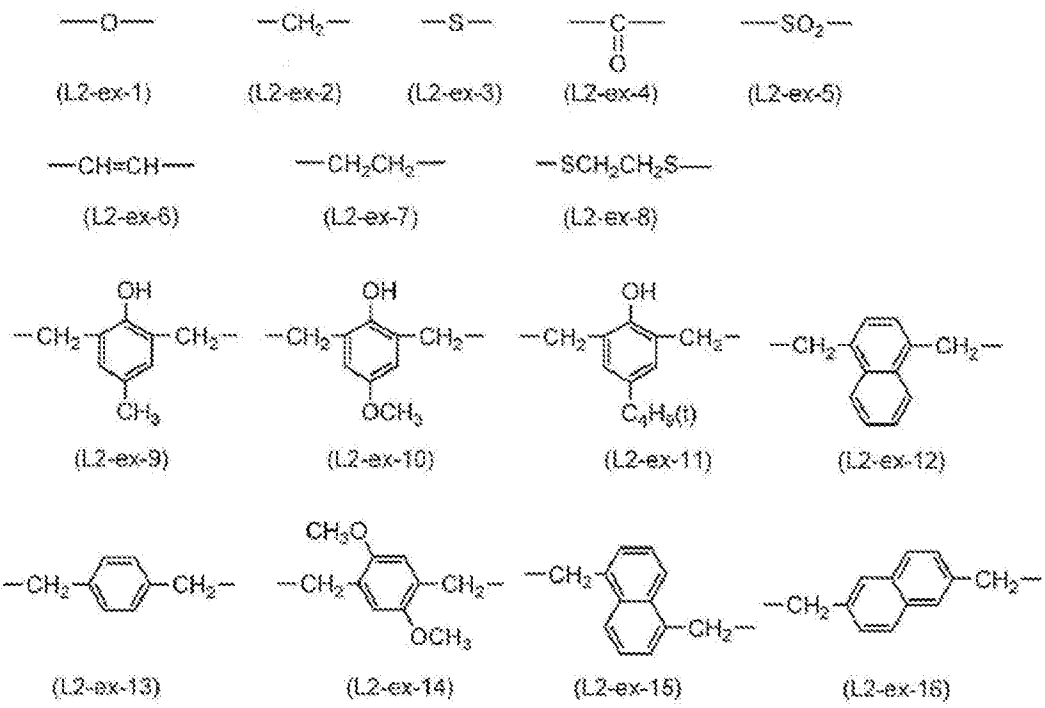
[0017] [化4]



式（Ｌ１－ｅｘ－１）～（Ｌ１－ｅｘ－１７）において、＊はデヒドロアビエチン酸系骨格への結合位置を示し、＊＊はカルボニル基への結合位置を示す。

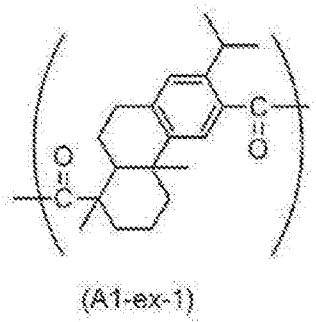
[0018] ＜５＞　前記Ｌ^{2}が、下記式（Ｌ２－ｅｘ－１）～（Ｌ２－ｅｘ－１６）で表される連結基からなる群から選ばれる少なくとも１種又は単結合である、＜２＞～＜４＞のいずれか１に記載のポリエステル重合体。

[0019] [化5]



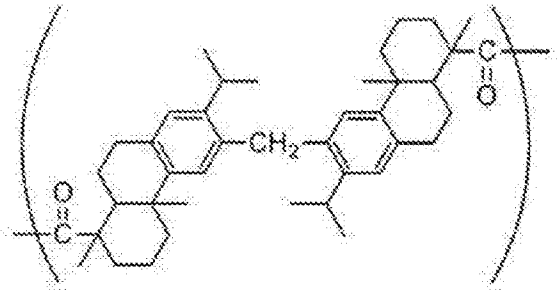
[0020] ＜６＞　前記一般式（Ａ１）が下記式（Ａ１－ｅｘ－１）である、＜３＞～＜５＞のいずれか１に記載のポリエステル重合体。

[0021] [化6]



[0022] ＜７＞　　前記一般式（Ａ２）が下記式（Ａ２－ｅｘ－１）である、＜３＞～＜６＞のいずれか１に記載のポリエステル重合体。

[0023] [化7]

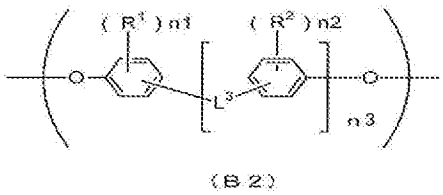


(A2-ex-1)

[0024] ＜８＞　前記ジオール化合物由来の繰り返し単位は芳香環基を含む、＜１＞～＜７＞のいずれか１に記載のポリエステル重合体。

[0025] ＜９＞　前記ジオール化合物由来の繰り返し単位が下記一般式（Ｂ２）で表される繰り返し単位である、＜１＞～＜８＞のいずれか１に記載のポリエステル重合体。

[0026] [化8]

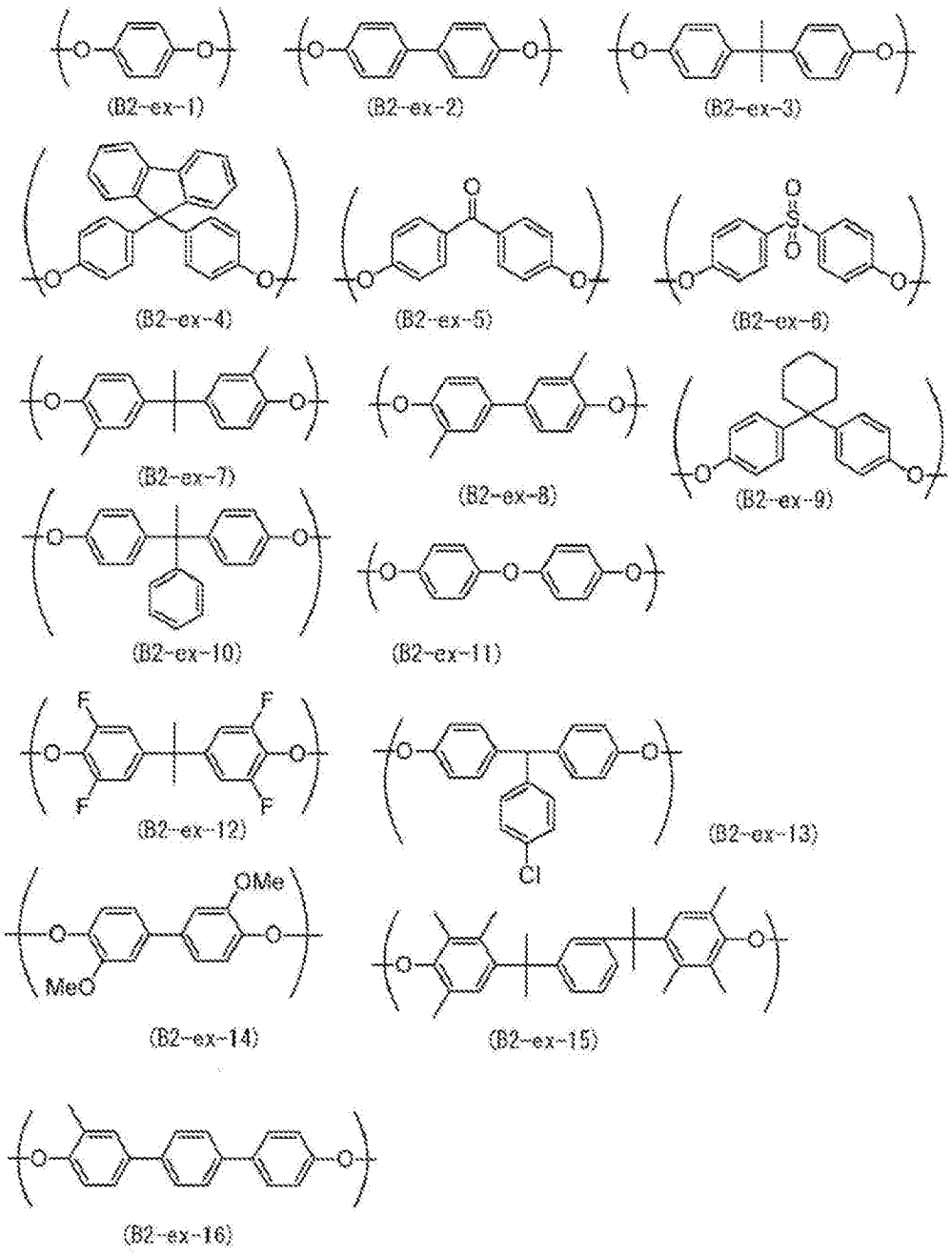


（Ｂ２）

[0027]　式（Ｂ２）中、Ｌ^{3}は、酸素原子、カルボニル基、スルホニル基、及びアルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも１種から構成される２価の連結基、又は、単結合を表し、Ｌ^{3}が複数存在する場合、それぞれのＬ^{3}は同じでも異なっていてもよい。Ｒ^{1}及びＲ^{2}はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、及びアルコキシ基からなる群から選ばれる置換基を表し、互いに結合して環を形成してもよい。またＲ^{1}及びＲ^{2}が複数存在する場合、それぞれのＲ^{1}及びＲ^{2}は同じでも異なっていてもよい。ｎ１及びｎ２はそれぞれ独立して０～４の整数を表し、ｎ３は０～２の整数を表す。

[0028] ＜１０＞　前記式（Ｂ２）で表される繰り返し単位が、下記式（Ｂ２－ｅｘ－1）～（Ｂ２－ｅｘ－１６）で表される繰り返し単位からなる群から選ばれる少なくとも１種である、＜９＞に記載のポリエステル重合体。

[0029] [化9]



[0030] ＜１１＞　＜１＞～＜１０＞のいずれか１に記載のポリエステル重合体と、難燃剤及び光安定剤からなる群より選ばれる少なくとも１種の添加剤とを含

む樹脂組成物。

[0031] ＜１２＞　＜１＞～＜１０＞のいずれか１に記載のポリエステル重合体を含む成形体。

[0032] ＜１３＞　＜１＞～＜１０＞のいずれか１に記載のポリエステル重合体を含む樹脂層を有するフィルム。

[0033] ＜１４＞　難燃剤及び光安定剤からなる群より選ばれる少なくとも１種の添加剤をさらに含む、＜１２＞に記載の成形体。

[0034] ＜１５＞　前記樹脂層が、難燃剤及び光安定剤からなる群より選ばれる少なくとも１種の添加剤をさらに含む、＜１３＞に記載のフィルム。

発明の効果

[0035]　本発明によれば、植物由来の化合物に由来する主骨格を有し、耐熱性に優れるポリエステル重合体を提供することができる。また該ポリエステル重合体を含む樹脂組成物、成形体、及びフィルムを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0036] [図1]本実施例にかかるジカルボン酸化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルの一例を示す図である。

[図2]本実施例にかかるポリエステル重合体の^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルの一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0037]　本明細書において「～」は、その前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示すものとする。

[0038] ＜ポリエステル重合体＞

本発明のポリエステル重合体（以下、「デヒドロアビエチン酸系重合体」ともいう）は、下記式（Ｃ）で表される部分構造を含むジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位の少なくとも１種と、環構造を含むジオール化合物由来の繰り返し単位の少なくとも１種と、を含み、下記式（Ｃ）で表される部分構造が主鎖の一部を構成している。また前記ポリエステル重合体は必要に応じて、式（Ｃ）で表される部分構造を含まないジカルボン酸化合物由来の繰

り返し単位、及び／又は環構造を含まないジオール化合物由来の繰り返し単位を更に含んでいてもよい。

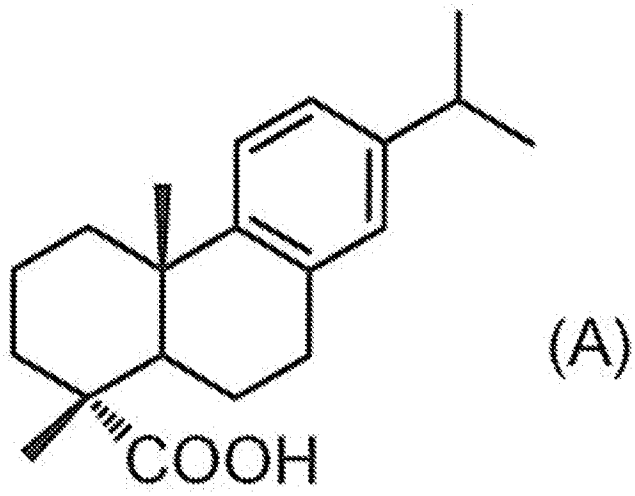
前記ポリエステル重合体は、式（Ｃ）で表される部分構造を主鎖の一部として含み、さらに環構造を有することで、耐熱性に優れるポリエステル重合体を構成することができる。さらに、前記ポリエステル重合体は、透明性が高く、また低密度に構成することができる。これは例えば、前記ポリエステル重合体が式（Ｃ）で表される部分構造に加えて環構造を有することにより、前記ポリエステル重合体の分子間の結合力が大きくなるためと考えることができる。

[0039] 前記ポリエステル重合体は、高い耐熱性を示す。また、前記ポリエステル重合体が有する式（Ｃ）で表される部分構造は、バイオマス資源として入手可能な松脂由来のロジン等から得ることができるデヒドロアビエチン酸（下記式（Ａ））から誘導できる。

従って、前記デヒドロアビエチン酸系重合体は、ポリ乳酸等の従来のバイオマスポリマーよりも耐熱性の点で優位な、新規なバイオマスポリマーとして提供することができる。さらに前記デヒドロアビエチン酸系重合体は、その高耐熱性を有する特性を生かした用途に利用でき、例えば、シート、フィルム、繊維、成形材料、等の様々な形態で種々の用途に利用できる。

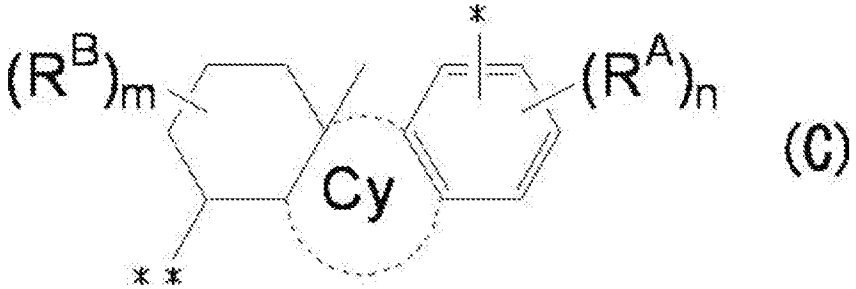
[0040]

[化10]



[0041] 以下、本発明のポリエステル重合体について詳細に説明する。本発明のポリエステル重合体は、下記式（Ｃ）で表される部分構造を有するジカルボン酸化合物と、環構造を有するジオール化合物とを原料モノマーとして使用し、これを重合させて得られる共重合体であり、その分子構造中に下記式（Ｃ）で表される骨格（以下、「デヒドロアビエチン酸系骨格」と称する。）を含む繰り返し単位を、デヒドロアビエチン酸系骨格が主鎖の一部を構成するように有する。

[0042] [化11]



[0043] 式中、R^A及びR^Bは、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数１～６のアルキル基を表す。ｎ、ｍはそれぞれ独立に、０～２の整数（好ましくは０、又は１であり、さらに好ましくは１である。）を表す。Ｃｙはヘテロ原子を含んでもよい不飽和の６員環又は７員環を表す。＊及び＊＊はそれぞれ結

合手を表す。＊はＲ^{A}から延びる結合手であってもよい。

[0044] Ｒ^{A}又はＲ^{B}が表す炭素原子数１～６のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、（イソ）プロピル基、ヘキシル基などが挙げられ、炭素原子数１～３のアルキル基が好ましい。特に好ましいアルキル基としては、メチル基、（イソ）プロピル基である。

[0045] Ｃｙが表すヘテロ原子を含んでもよい不飽和の６員環の例としてはシクロヘキセン、シクロヘキセノンなどが挙げられ、不飽和の７員環の例としては、シクロヘプテン、シクロヘプテノン、などが挙げられる。

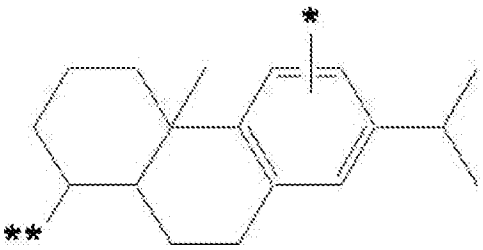
また、Ｃｙの環が含むヘテロ原子としては、窒素原子、硫黄原子、リン原子が好ましい。これらのうちで、さらに好ましいものは、窒素原子である。

Ｃｙとしては、好ましくはシクロヘキセンである。

[0046] また、式（Ｃ）で表される骨格の好ましい態様の一つは、下記式（Ｄ）で表される骨格が好ましい態様である。

式（Ｄ）において、＊及び＊＊はそれぞれ結合手を表す。

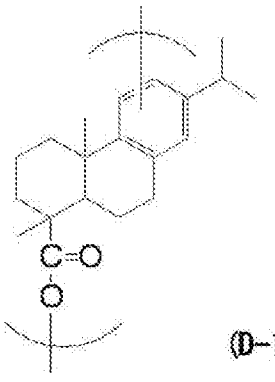
[0047] [化12]



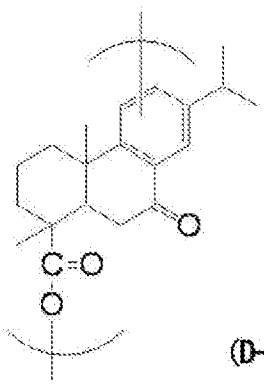
(D)

[0048] 前記デヒドロアビエチン酸系骨格として、下記構造が好ましい構造として挙げられる。

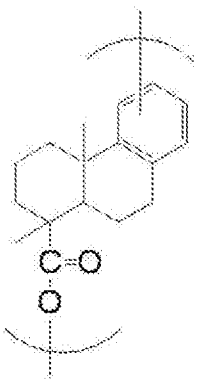
[0049] [化13]



(D-1)

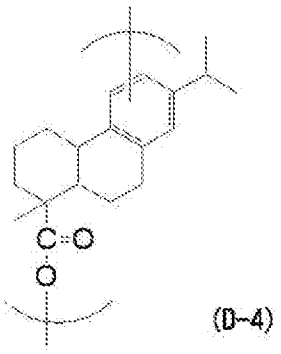


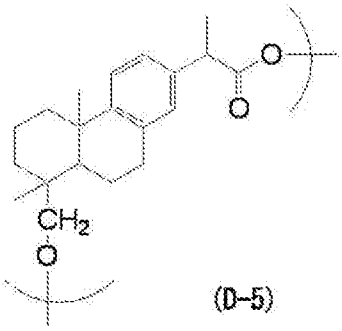
(D-2)

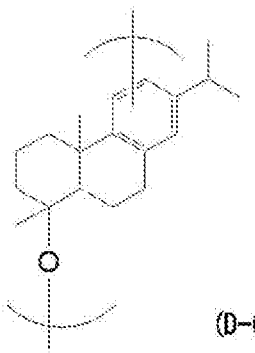


(D-3)

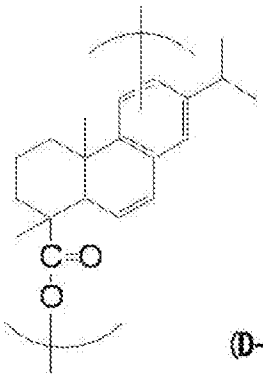
[0050] [化14]

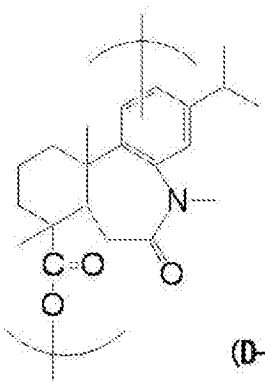

(D-4)

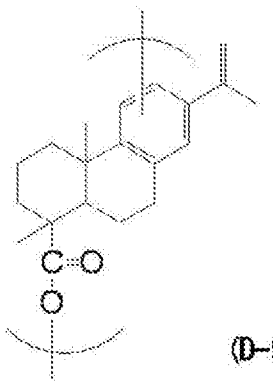

(D-5)


(D-6)

[0051] [化15]


(D-7)


(D-8)


(D-9)

[0052] 上記した骨格のうち、好ましくは（Ｄ－１）、および（Ｄ－３）であり、より好ましくは（Ｄ－１）である。

[0053] 「デヒドロアビエチン酸系骨格」はさらに置換基を有していてもよい。有していてもよい置換基の例としては、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のアルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基、ニトロ基、アミノ基などが挙げられる。

これらのうちで好ましいものは、メチル基、エチル基、（イソ）プロピル基、クロロ原子、ヨウ素原子である。

[0054] 前記ポリエステル重合体は、前記デヒドロアビエチン酸系骨格である上記式（Ｃ）で表される部分構造を主鎖の一部を構成するように含んでいれば、デヒドロアビエチン酸系骨格を含むジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位の構成及び結合態様は特に限定されるものではない。

[0055] 前記ポリエステル重合体の重量平均分子量は特に限定されないが、好ましくは５０００～７０００００、より好ましくは１００００～５０００００で

ある。重量平均分子量がこの範囲であることにより、ポリエステル重合体は、耐熱性、成形性等に優れ、工業的利用の点で良好となる。

なお、本発明における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフェィー（ＧＰＣ）による分子量測定（ポリスチレン換算）で得られた値である。

[0056] 前記ポリエステル重合体のガラス転移温度（Ｔｇ）は特に限定されないが、好ましくは１００℃以上、より好ましくは１５０～４００℃、更に好ましくは１５０～３５０℃である。ガラス転移温度がこの範囲であることにより、ポリエステル重合体は、耐熱性、成形性等に優れ、工業的利用の点で良好となる。

なお、前記ガラス転移温度は、示差走査熱量計を用い、３０～４００℃の温度範囲について、窒素気流下に昇温速度１０℃／ｍｉｎ．の条件で観察される吸熱ピークとして測定される。

[0057] 前記ポリエステル重合体の密度は限定的でないが、好ましくは１．２５ｇ／ｃｍ^{3}以下、より好ましくは０．９０ｇ／ｃｍ^3～１．２５ｇ／ｃｍ^3、更に好ましくは１．００ｇ／ｃｍ^3～１．２０ｇ／ｃｍ^{3}である。密度がこの範囲であることにより、ポリエステル重合体は、耐熱性、成形性等に優れ、工業的利用の点で良好となる。

なお、ポリエステル重合体の密度は、精密比重計を用いて通常の条件により測定される。

[0058] 本発明のポリエステル重合体は、成形性を有しながらも、耐熱性に優れている。これは、デヒドロアビエチン酸系骨格が有する化学構造的に安定した３環状部分（式（Ｃ）における３環状部分）が、主骨格として二次元的に連結していくためであると推察される。

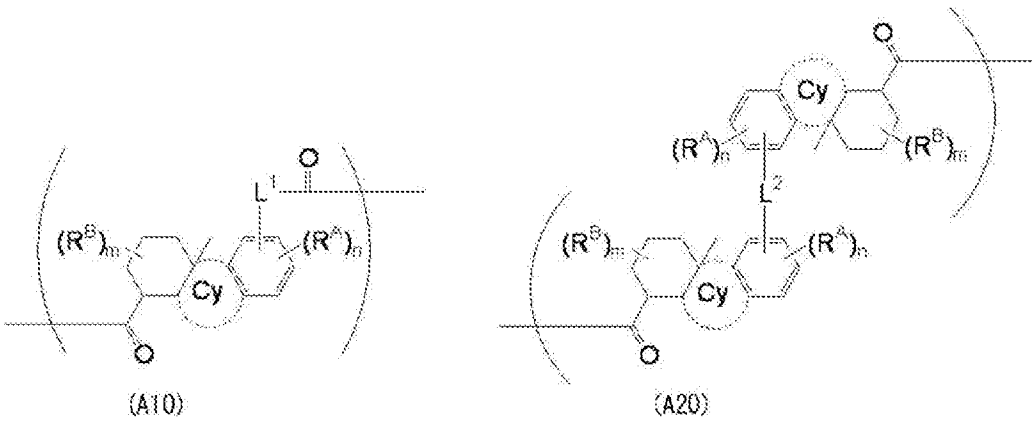
[0059] 既述のごとく、バイオマス資源を用いて得られる従来のバイオマスポリマーは、通常、耐熱性に劣るという問題があるが、本発明のポリエステル重合体は、バイオマス資源に由来する原料物資を用いることができるにも拘らず、上記のごとく優れた耐熱性を示す。

[0060] 前記ポリエステル重合体は、デヒドロアビエチン酸系骨格を含む繰返し単位を有するポリエステル重合体に対して、更に化学処理等を施したポリエステル重合体の誘導体も含む。

[0061] [ジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位]

本発明のポリエステル重合体中のジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位は、デヒドロアビエチン酸系骨格を、ポリエステル重合体の主鎖の一部を構成するように含んでいれば、ジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位の構造は特に限定されない。ジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位は、耐熱性の観点から、下記一般式（Ａ１０）で表される繰り返し単位、及び下記一般式（Ａ２０）で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも１種であることが好ましい。

[0062] [化16]



[0063] 一般式（Ａ１０）及び（Ａ２０）中、L^1は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、酸素原子、及びカルボニル基からなる群から選択される少なくとも１種から構成される２価の連結基、又は、単結合を表す。L^2は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、アルキレン基、アルケニレン基、及びアリーレン基からなる群から選ばれる少なくとも１種から構成される２価の連結基、又は、単結合を表す。R^A、R^B、ｎ、ｍ、およびＣｙは、式（Ｃ）におけるR^A、R^B、ｎ、ｍ、およびＣｙとそれぞれ同義であり、好ましい態様などの詳細も式（Ｃ）におけるR^A、R^B、ｎ、ｍ、およびＣｙとそれぞれ同様である。

[0064] 一般式（Ａ１０）中、Ｌ[1]は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、酸素原子、及びカルボニル基からなる群から選択される少なくとも１種から構成される２価の連結基、又は、単結合を表す。前記アルキレン基及びアルケニレン基は、直鎖又は分岐鎖の鎖状であっても、環状であってもよい。

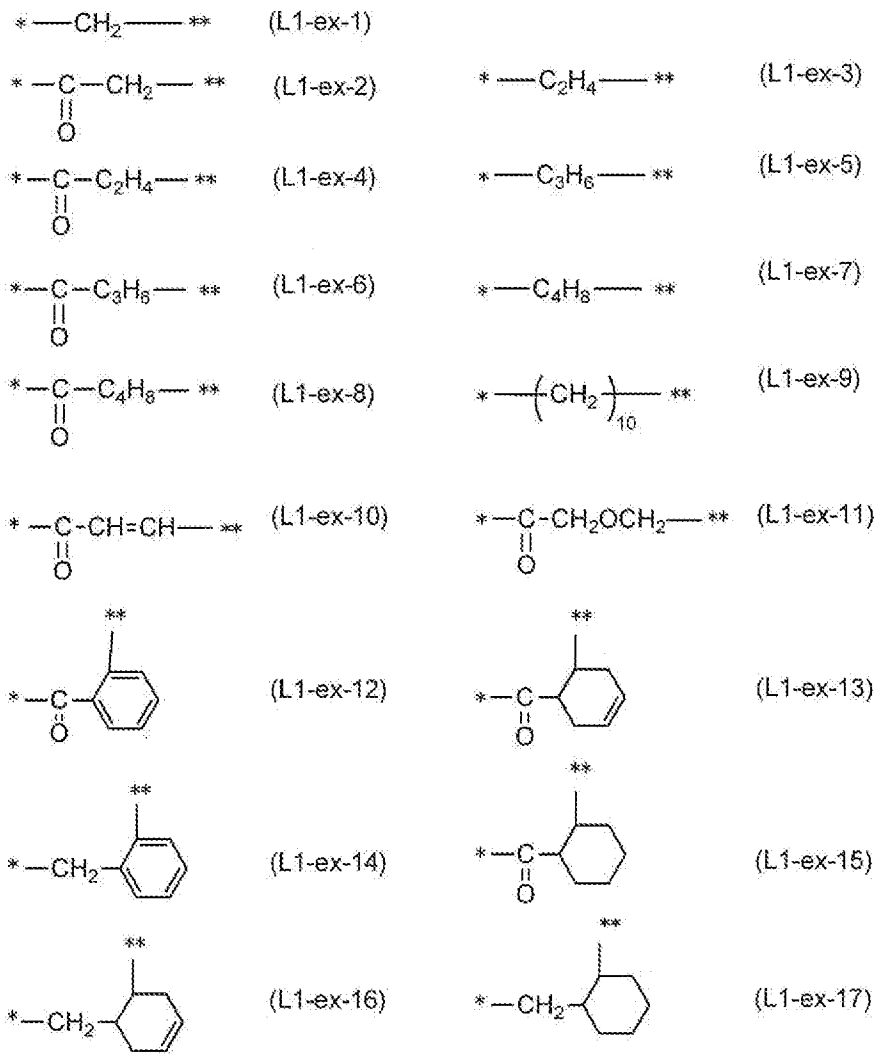
Ｌ[1]は、耐熱性の観点から、炭素数２～１０のアルキレン基、炭素数２～１０のアルケニレン基、炭素数６～１８のアリーレン基、酸素原子、及びカルボニル基からなる群から選択される少なくとも１種から構成される２価の連結基、又は、単結合であることが好ましく、炭素数２～４の鎖状のアルキレン基、炭素数５～６の環状のアルキレン基、炭素数２～４の鎖状のアルケニレン基、炭素数５～６の環状のアルケニレン基、炭素数６～１０のアリーレン基、酸素原子、及びカルボニル基からなる群から選択される少なくとも１種から構成される２価の連結基、又は単結合であることがより好ましい。

[0065] Ｌ[1]で表される連結基あるいはその一部を構成するアルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基は可能な場合には置換基を有していてもよい。アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基における置換基としては、例えば、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、ハロゲン原子等を挙げることができる。

[0066] Ｌ[1]で表される連結基の具体例として、以下の連結基を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。以下の具体例中、＊はデヒドロアビエチン酸系骨格への結合位置を示し、＊＊はカルボニル基への結合位置を示す。

[0067]

[化17]



[0068] 一般式（Ａ１０）におけるL^1としては、耐熱性の観点から、単結合、（Ｌ１－ｅｘ－４）、（Ｌ１－ｅｘ－１０）又は（Ｌ１－ｅｘ－１２）であることが好ましく、単結合であることがより好ましい。

[0069] L^1のデヒドロアビエチン酸系骨格への結合位置は、デヒドロアビエチン酸のイソプロピル基を１３位とした場合に、１１位、１２位、及び１４位のいずれであってもよいが、１２位又は１４位であることが好ましく、１２位であることがより好ましい。

[0070] 前記ポリエステル重合体の好適な態様の一つは、２つのデヒドロアビエチン酸系骨格が直接又は連結基を介して結合してなる二量体構造を、主鎖の一

部として繰り返し単位中に含むものである。この二量体構造を含む繰り返し単位は、例えば、下記一般式（Ａ２）で表される。

[0071] 一般式（Ａ２０）中、Ｌ^{2}は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、アルキレン基、アルケニレン基、及びアリーレン基からなる群から選ばれる少なくとも１種から構成される２価の連結基、又は、単結合を表す。前記アルキレン基及びアルケニレン基は、直鎖又は分岐鎖の鎖状であっても、環状であってもよい。

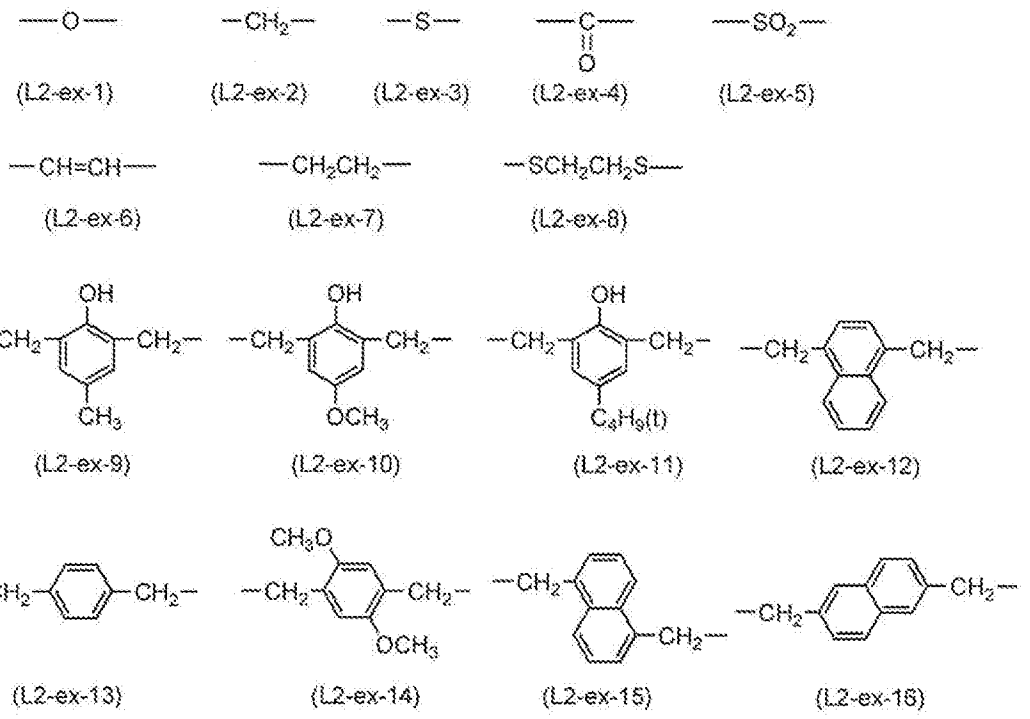
[0072] Ｌ^{2}で表される連結基は、耐熱性の観点から、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、炭素数２～１０のアルキレン基、炭素数２～１０のアルケニレン基、及び炭素数６～１８のアリーレン基からなる群から選択される少なくとも１種から構成されることが好ましく、Ｌ^{2}は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、炭素数２～４の鎖状のアルキレン基、炭素数５～６の環状のアルキレン基、炭素数２～４の鎖状のアルケニレン基、炭素数５～６の環状のアルケニレン基、及び炭素数６～８のアリーレン基からなる群から選択される少なくとも１種から構成される２価の連結基、又は単結合であることがより好ましい。

[0073] Ｌ^{2}で表される連結基あるいはその一部を構成するアルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基は可能な場合には置換基を有していてもよい。アルキレン基、アルケニレン基又はアリーレン基における置換基としては、前記Ｌ^{1}における置換基と同様のものを挙げることができる。

Ｌ^{2}で表される連結基の具体例として、以下の連結基を挙げることができるが、本発明はこれらに限定されない。

[0074]

[化18]



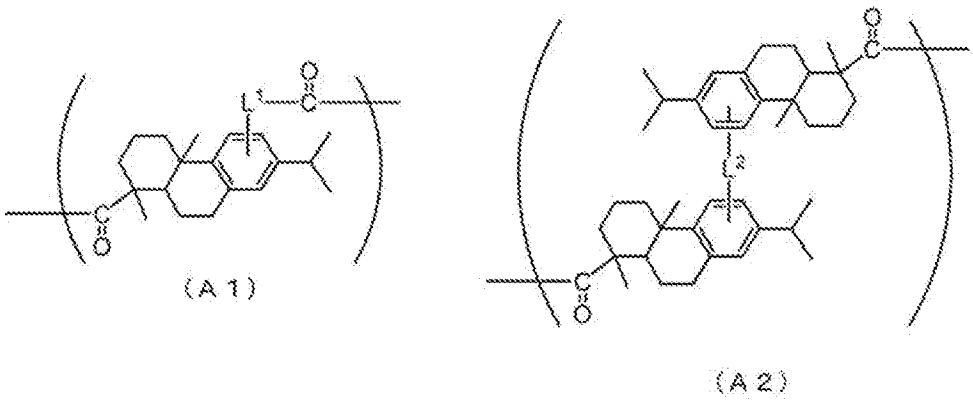
[0075] L^2としては、耐熱性の観点から、（Ｌ２－ｅｘ－２）、（Ｌ２－ｅｘ－５）、（Ｌ２－ｅｘ－９）又は（Ｌ２－ｅｘ－１１）であることが好ましく、（Ｌ２－ｅｘ－２）であることがより好ましい。

[0076] L^2の２つのデヒドロアビエチン酸系骨格への結合位置はそれぞれ独立に、デヒドロアビエチン酸のイソプロピル基を１３位とした場合に、１１位、１２位、及び１４位のいずれであってもよいが、１２位又は１４位であることが好ましく、１２位であることがより好ましい。

[0077] 上記のように、ジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位は、一般式（Ａ１０）で表される繰り返し単位、及び下記一般式（Ａ２０）で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも１種であることが好ましいが、下記一般式（Ａ１）で表される繰り返し単位、及び下記一般式（Ａ２）で表される繰り返し単位から選ばれる少なくとも１種であることが特に好ましく、更に耐熱性が良好となる。

[0078]

[化19]



（Ａ１）　　（Ａ２）

[0079] 一般式（Ａ１）、及び一般式（Ａ２）中、Ｌ[1]及びＬ[2]は一般式（Ａ１０）、及び（Ａ２０）におけるＬ[1]及びＬ[2]とそれぞれ同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0080] 前記ポリエステル重合体に含まれるジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位中における、一般式（Ａ１０）で表される繰り返し単位及び一般式（Ａ２０）で表される繰り返し単位の総含有率は特に制限されないが、ジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位の総量を５０モル％とした場合、耐熱性と密度の観点から、１０モル％以上であることが好ましく、２０モル％以上であることがより好ましく、３０モル％以上であることがより好ましく、４０モル％以上であることが更に好ましい。

[0081] 前記ポリエステル重合体は、デヒドロアビエチン酸系骨格を含むジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位の少なくとも１種を含むものであるが、必要に応じて、デヒドロアビエチン酸系骨格を含まないその他のジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位の少なくとも１種を含んでいてもよい。

デヒドロアビエチン酸系骨格を含まないジカルボン酸化合物としては、ポリエステル重合体を構成するのに通常用いられるジカルボン酸化合物を特に制限なく用いることができ、例えば、合成高分子Ｖ（朝倉書店）Ｐ．６３～９１等に記載のジカルボン酸化合物を用いることができる。

[0082] デヒドロアビエチン酸系骨格を含まないジカルボン酸化合物としては例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、及びナフタレンジカルボン酸等の芳香族

ジカルボン酸類や、シクロヘキサンジカルボン酸、ジシクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸類が挙げられる。

前記ポリエステル重合体におけるデヒドロアビエチン酸系骨格を含まないジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位の含有率は、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に制限されない。例えば、デヒドロアビエチン酸系骨格を含まないジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位の含有率は、前記ポリエステル重合体中のジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位の総量を５０モル％とした場合、４０モル％以下であることが好ましく、３０モル％以下であることがより好ましい。

[0083] ［ジオール化合物由来の繰り返し単位］

本発明のポリエステル重合体は、環構造を有するジオール化合物由来の繰り返し単位の少なくとも１種を含む。前記ジオール化合物由来の繰り返し単位に含まれる環構造は、ポリエステル重合体の側鎖部分に含まれていても、主鎖の一部を構成するように含まれていてもよいが、耐熱性の観点から、前記ジオール化合物由来の繰り返し単位に含まれる環構造が主鎖の一部を構成していることが好ましい。これによりさらに耐熱性が向上する。

[0084] 前記ジオール化合物に含まれる環構造は、脂肪族環であっても、芳香族環であってもよく、また炭化水素環であってもヘテロ環であってもよい。さらに脂肪族環は不飽和結合を含むものであってもよい。

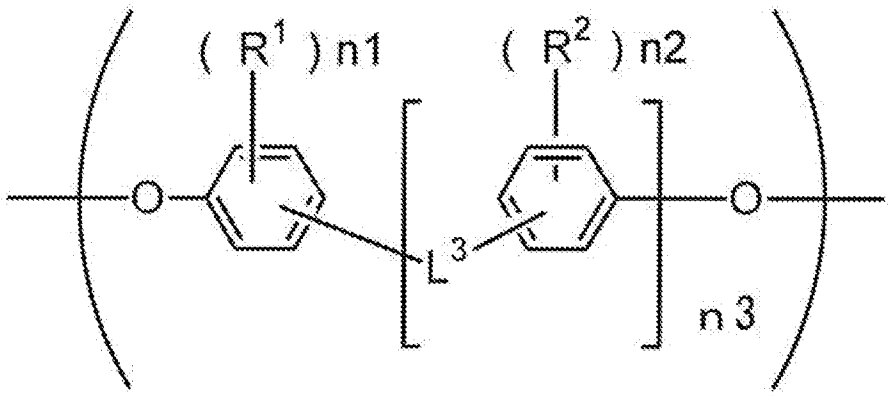
またジオール化合物に含まれる環の数は特に制限されないが、例えば１～５とすることができ、耐熱性の観点から、１～３であることが好ましく、１～２であることがより好ましい。ジオール化合物が２以上の環を含む場合、ジオール化合物の環構造は２以上の単環が共有結合又は連結基で連結した構造であっても、縮環構造であってもよい。

[0085] 前記環構造を有するジオール化合物由来の繰り返し単位の具体例としては、例えば、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、１，４－ビス（２－ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、１，４－ビス（２－ヒドロキシプロポキシ）ベンゼン、及び４－ヒドロキシエチルフェノール等に由来す

る繰り返し単位や、下記一般式（Ｂ２）で表されるジオール化合物由来の繰り返し単位を挙げることができる。

前記環構造を有するジオール化合物由来の繰り返し単位は、耐熱性の観点から、下記一般式（Ｂ２）で表されるジオール化合物由来の繰り返し単位であることが好ましい。

[0086] [化20]



（Ｂ２）

[0087] 一般式（Ｂ２）中、Ｌ[3]は、酸素原子、カルボニル基、スルホニル基、及びアルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも１種から構成される２価の連結基、又は、単結合を表す。Ｌ[3]が複数存在する場合、それぞれのＬ[3]は同じでも異なっていてもよい。

Ｒ[1]及びＲ[2]はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、及びアルコキシ基からなる群から選ばれる置換基を表し、Ｒ[1]及びＲ[2]が互いに結合して環を形成してもよい。また、ｎ１及びｎ２はそれぞれ独立して０～４までの整数を表す。ｎ１が２以上である場合、それぞれのＲ[1]は同じでも異なっていてもよい。ｎ２が２以上である場合、それぞれのＲ[2]は同じでも異なっていてもよい。

ｎ３は０～２までの整数を表す。

[0088] Ｌ[3]で表される２価の連結基あるいはその一部を構成するアルキレン基は、

直鎖や分岐鎖の鎖状アルキレン基であっても、環状アルキレン基であってもよい。またアルキレン基の炭素数は、耐熱性の観点から、１～６であることが好ましく、１～４であることがより好ましい。尚、ここでいうアルキレン基の炭素数には、後述する置換基の炭素数を含まないものとする。

さらにアルキレン基は、炭素数１～６の鎖状又は環状アルキル基又は炭素数６～１８のアリール基等の置換基を有していてもよい。アルキレン基における置換基の数は２以上であってもよく、アルキレン基が２以上の置換基を有する場合、２以上の置換基は同一でも異なっていてもよく、また互いに連結して環を形成してもよい。

[0089] R^1及びR^2はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、及びアルコキシ基からなる群から選ばれる置換基を表すが、耐熱性の観点から、フッ素原子、塩素原子、炭素数１～８のアルキル基、及び炭素数１～８のアルコキシ基からなる群から選ばれる置換基であることが好ましい。

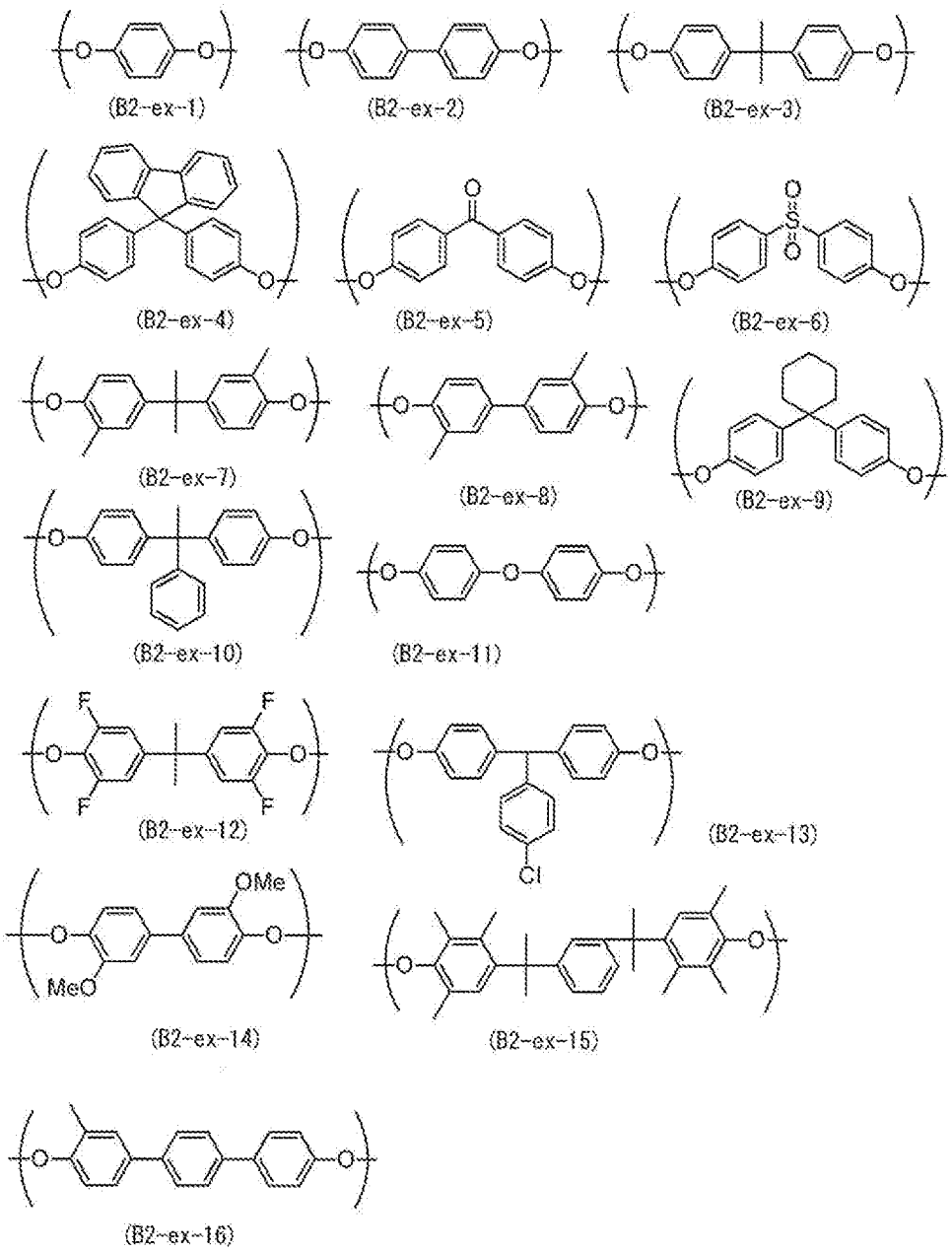
[0090] ｎ１及びｎ２は０～４の整数を表わすが、０～２の整数であることが好ましく、０又は１であることがより好ましく、０であることがさらに好ましい。

ｎ３は０～２の整数を表わすが、０又は１であることが好ましい。

[0091] 以下に一般式（Ｂ２）で表される繰り返し単位の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0092]

[化21]



[0093] 一般式（Ｂ２）で表される繰り返し単位としては、耐熱性の観点から、上記（Ｂ２－ｅｘ－１）、（Ｂ２－ｅｘ－２）、（Ｂ２－ｅｘ－３）、（Ｂ２－ｅｘ－４）、（Ｂ２－ｅｘ－５）、（Ｂ２－ｅｘ－６）又は（Ｂ２－ｅｘ－１１）であることが好ましく、上記（Ｂ２－ｅｘ－１）、（Ｂ２－ｅｘ－２）又は（Ｂ２－ｅｘ－３）であることがより好ましい。

[0094] 前記ポリエステル重合体に含まれるジオール化合物由来の繰り返し単位中

における、一般式（Ｂ２）で表される繰り返し単位の含有率は特に制限されないが、ジオール化合物由来の繰り返し単位の総量を５０モル％とした場合、耐熱性と密度の観点から、１０モル％以上であることが好ましく、２０モル％以上であることがより好ましく、３０モル％以上であることがより好ましく、４０モル％以上であることが更に好ましい。

[0095] 前記ポリエステル重合体は、環構造を含むジオール化合物由来の繰り返し単位の少なくとも１種を含むものであるが、必要に応じて、環構造を含まないその他のジオール化合物由来の繰り返し単位の少なくとも１種を含んでいてもよい。

環構造を含まないジオール化合物としては、ポリエステル重合体を構成するのに通常用いられるジオール化合物を特に制限なく用いることができ、例えば、エチレングリコール、１，２－プロパンジオール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、１，１０－デカンジオール、１，１２－ドデカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール等といったジオール化合物が挙げられる。

前記ポリエステル重合体における環構造を含まないジオール化合物由来の繰り返し単位の含有率は、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に制限されない。例えば、環構造を含まないジオール化合物由来の繰り返し単位の含有率は、前記ポリエステル重合体中のジオール化合物由来の繰り返し単位の総量を５０モル％とした場合、４０モル％以下であることが好ましく、３０モル％以下であることがより好ましい。

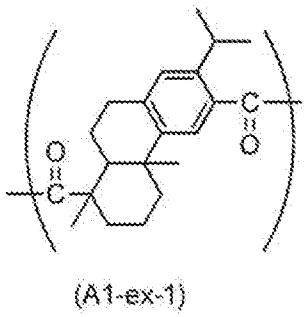
[0096] 本発明のポリエステル重合体は、耐熱性の観点から、ジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位として、一般式（Ａ１）で表され、L^1が単結合、化学式（Ｌ１－ｅｘ－４）、（Ｌ１－ｅｘ－１０）又は（Ｌ１－ｅｘ－１２）であるジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位、及び、一般式（Ａ２）で表され、L^2が化学式（Ｌ２－ｅｘ－２）、（Ｌ２－ｅｘ－５）、（Ｌ２－ｅｘ－９）又は（Ｌ２－ｅｘ－１１）であるジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位

の少なくとも１種と、ジオール化合物由来の繰り返し単位として、化学式（Ｂ２－ｅｘ－１）、（Ｂ２－ｅｘ－２）、（Ｂ２－ｅｘ－３）、（Ｂ２－ｅｘ－４）、（Ｂ２－ｅｘ－５）、（Ｂ２－ｅｘ－６）又は（Ｂ２－ｅｘ－１１）で表されるジオール化合物由来の繰り返し単位の少なくとも１種を含むことが好ましい。

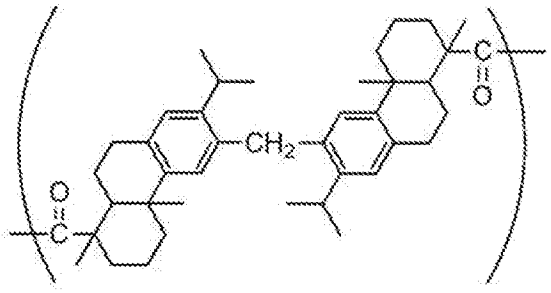
[0097] 本発明のポリエステル重合体は、より好ましくは、ジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位として、一般式（Ａ１）で表され、L^1が単結合であるジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位、及び、一般式（Ａ２）で表され、L^2が（Ｌ２－ｅｘ－２）であるジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位の少なくとも１種と、ジオール化合物由来の繰り返し単位として、化学式（Ｂ２－ｅｘ－１）、（Ｂ２－ｅｘ－２）、（Ｂ２－ｅｘ－３）又は（Ｂ２－ｅｘ－４）で表されるジオール化合物由来の繰り返し単位の少なくとも１種を含むことである。

[0098] 本発明のポリエステル重合体は、更に好ましくは、ジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位として、下記化学式（Ａ１－ｅｘ－１）及び（Ａ２－ｅｘ－１）から選ばれる少なくとも１種と、ジオール化合物由来の繰り返し単位として、化学式（Ｂ２－ｅｘ－１）、（Ｂ２－ｅｘ－２）、（Ｂ２－ｅｘ－３）又は（Ｂ２－ｅｘ－４）で表されるジオール化合物由来の繰り返し単位の少なくとも１種を含むことである。

[0099] [化22]



(A1-ex-1)



(A2-ex-1)

[0100] 本発明のポリエステル重合体を構成するジカルボン酸化合物由来の繰り返

し単位とジオール化合物由来の繰り返し単位の含有比率（ジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位：ジアミン化合物由来の繰り返し単位）は、特に制限されないが、通常１：１である。

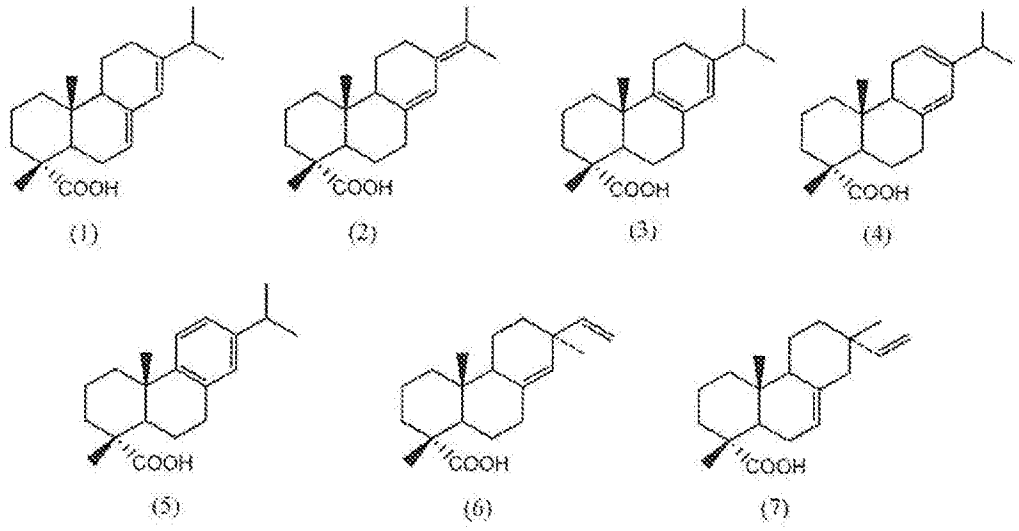
[0101] ［ポリエステル重合体の製造方法］

本発明のポリエステル重合体の製造方法について説明する。

本発明のポリエステル重合体の製造に用いるデヒドロアビエチン酸は、例えば、ロジンから得ることができる。

[0102] ロジンとは松脂から採取される樹脂成分であり、採取の方法により、「ガムロジン」、「トールロジン」及び「ウッドロジン」の３種がある。ロジンに含まれる構成成分は、これら採取の方法や松の産地により異なるが、ロジンは一般的には、以下にその構造を示す、アビエチン酸（１）、ネオアビエチン酸（２）、パラストリン酸（３）、レボピマール酸（４）、デヒドロアビエチン酸（５）、ピマール酸（６）、イソピマール酸（７）等のジテルペン系樹脂酸の混合物である。

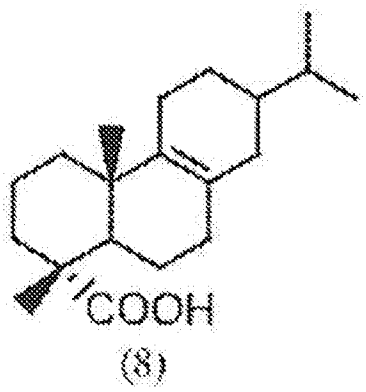
[0103] [化23]



[0104] これらのジテルペン系樹脂酸のうち、（１）から（４）で表される各化合物は、ある種の金属触媒の存在下、加熱処理することにより不均化を起こし、デヒドロアビエチン酸（５）と、下記構造のジヒドロアビエチン酸（８）

に変性する。

[0105] [化24]

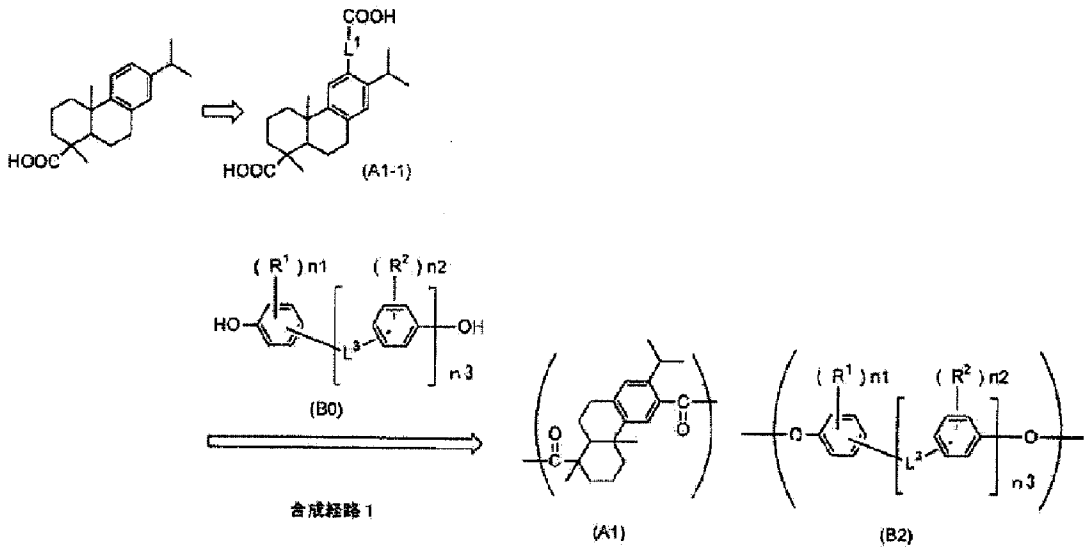


(8)

[0106] 即ち、本発明のポリエステル重合体を製造する上で必要なデヒドロアビエチン酸（５）は、種々の樹脂酸の混合物であるロジンに適切な化学処理を施すことにより比較的容易に得ることができ、工業的にも安価に製造することができる。なお、ジヒドロアビエチン酸（８）とデヒドロアビエチン酸（５）とは、公知の方法により容易に分離できる。

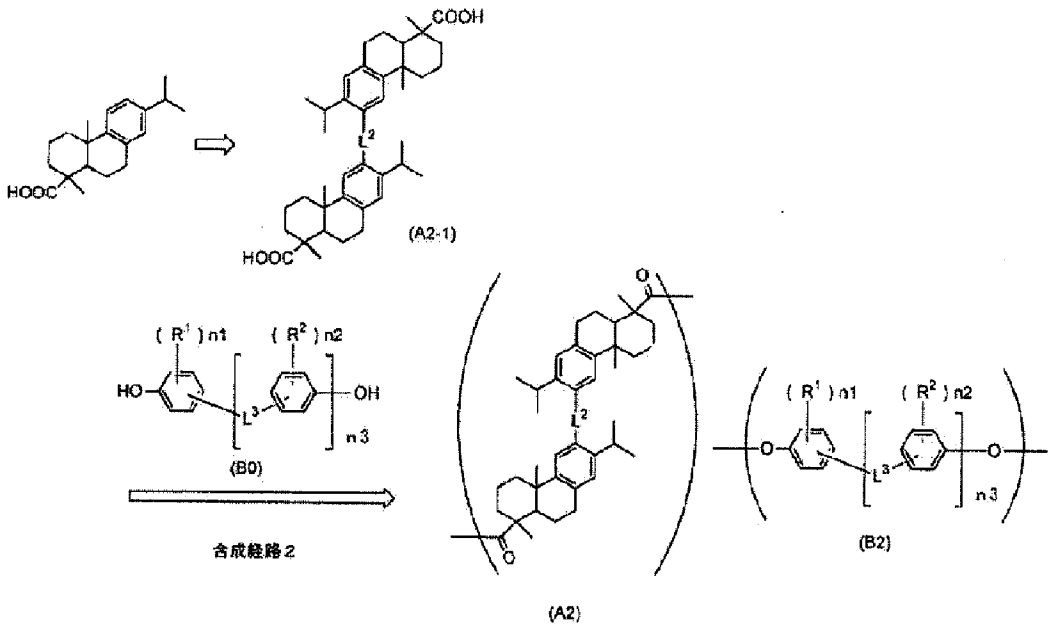
[0107] 本発明のポリエステル重合体は、例えば、以下の合成経路１又は合成経路２で合成することができる。

[0108] [化25]



[0109]

[化26]



[0110] 上記合成経路１及び合成経路２中、Ｌ[1]、Ｌ[2]、Ｌ[3]、Ｒ[1]、Ｒ[2]、ｎ１、ｎ２、及びｎ３は、前記一般式（Ａ１）、一般式（Ａ２）及び一般式（Ｂ２）における、Ｌ[1]、Ｌ[2]、Ｌ[3]、Ｒ[1]、Ｒ[2]、ｎ１、ｎ２、及びｎ３と同義であり、好ましい態様も同様である。

また上記合成経路１及び合成経路２には、ジカルボン酸化合物として、一般式（Ａ１－１）又は（Ａ２－１）を単独で用いた例を示したが、一般式（Ａ１－１）で表されるジカルボン酸化合物及び一般式（Ａ２－１）で表されるジカルボン酸化合物を併用してポリエステル重合体を得ることもできる。

[0111] 以下、合成経路１及び合成経路２中、前記一般式（Ａ１－１）で表される化合物又は一般式（Ａ２－１）で表される化合物と、ジオール化合物（Ｂ０）とから、最終生成物であるポリエステル重合体を合成する工程（合成経路１及び合成経路２の下段に示す工程）について、詳細に説明する。なお、上記合成経路１及び合成経路２によるポリエステル重合体の詳細な合成例については、後述する実施例において更に具体的に説明する。

尚、以下には、合成経路１および合成経路２としてそれぞれ一般式（Ａ１－１）で表される化合物および一般式（Ａ２－１）で表される化合物を単独で用いる合成経路を示したが、一般式（Ａ１－１）で表される化合物および

一般式（Ａ２－１）で表される化合物を併用してポリエステル重合体を合成する工程についても同様である。

[0112] 合成経路１において、一般式（Ａ１）で表される繰り返し単位及び一般式（Ｂ２）で表される繰り返し単位を有するポリエステル重合体は、ジオール化合物（Ｂ０）と、一般式（Ａ１－１）で表されるジカルボン酸化合物又はその誘導体であるジカルボン酸ハライド誘導体もしくはジエステル誘導体とを公知の方法で重縮合させることにより合成することができる。

また合成経路２において、一般式（Ａ２）で表される繰り返し単位及び一般式（Ｂ２）で表される繰り返し単位を有するポリエステル重合体は、ジオール化合物（Ｂ０）と、一般式（Ａ２－１）で表されるジカルボン酸化合物又はその誘導体であるジカルボン酸ハライド誘導体もしくはジエステル誘導体とを公知の方法で重縮合させることにより合成することができる。

[0113] 具体的な合成方法としては、例えば、新高分子実験学３、高分子の合成・反応（２）、７８～９５頁、共立出版（１９９６年）に記載の方法（例えば、エステル交換法、直接エステル化法、酸ハライド法等の溶融重合法、低音溶液重合法、高温溶液重縮合法、界面重縮合法など）などが挙げられ、本発明では特に酸クロリド法及び界面重縮合法が好ましく用いられる。

[0114] エステル交換法は、ジオール化合物（Ｂ０）とジカルボン酸エステル誘導体とを溶融状態又は溶液状態で、必要により触媒の存在下に加熱することにより脱アルコール重縮合させポリエステル重合体を合成する方法である。

[0115] 直接エステル化法は、ジオール化合物（Ｂ０）とジカルボン酸化合物（Ａ１－１又はＡ２－１）とを溶融状態又は溶液状態で触媒の存在下に、加熱下において脱水重縮合させることによりポリエステル重合体を合成する方法である。

[0116] 酸ハライド法は、ジオール化合物（Ｂ０）とジカルボン酸ハライド誘導体とを溶融状態又は溶液状態で、必要により触媒の存在下に加熱し脱ハロゲン化水素重縮合させることによりポリエステル重合体を合成する方法である。

[0117] 界面重合法は、ジオール化合物（Ｂ０）を水、前記ジカルボン酸化合物又

はその誘導体を有機溶媒に溶解させ、相間移動触媒を使用して水／有機溶媒界面で重縮合させることによりポリエステル重合体を合成する方法である。

[0118] 以上説明した本発明のポリエステル重合体（デヒドロアビエチン酸系重合体）は、単独でポリマー材料として用いることができる。また本発明のポリエステル重合体と種々の材料とを混合することにより、樹脂組成物および複合材料とすることもできる。以下、本発明のポリエステル重合体を含有する樹脂組成物および複合材料について説明する。

[0119] ＜樹脂組成物＞

本発明のポリエステル重合体は、その物性を所望の範囲とすること等を目的として、種々の添加剤と混合して、樹脂組成物として用いることができる。樹脂組成物は、前記ポリエステル重合体の少なくとも１種と、難燃剤及び光安定剤からなる群より選ばれる少なくとも１種の添加剤とを含むことが好ましく、必要に応じてその他の添加剤をさらに含んでもよい。

[0120] （難燃剤）

前記樹脂組成物は、難燃剤の少なくとも１種を含むことが好ましい。難燃剤は、ポリマーを含む材料を燃え難くし、或いは炎が広がらないようにする素材である。

難燃剤は、特に限定されず、常用のものを用いることができる。例えば、臭素系難燃剤、塩素系難燃剤、リン含有難燃剤、ケイ素含有難燃剤、窒素化合物系難燃剤、無機系難燃剤等が挙げられる。

[0121] 難燃剤としては、ハロゲンを含まないリン含有難燃剤およびケイ素含有難燃剤が好ましい。ハロゲンを含まないリン含有難燃剤およびケイ素含有難燃剤は、前記ポリエステル重合体との複合時や成形加工時に熱分解しハロゲン化水素が発生することがなく、したがって、加工機械や金型を腐食させたり、作業環境を悪化させたりすることがない。また、ハロゲンを含まないリン含有難燃剤およびケイ素含有難燃剤は、焼却廃棄時に、ハロゲンが揮散したり、分解してダイオキシン類等の有害物質を発生させたりすることがなく、したがって、環境に悪影響を与える可能性が少ない。

[0122] －リン含有難燃剤－

リン含有難燃剤としては、特に限定されることはなく、常用のリン含有難燃剤を用いることができる。例えば、リン酸エステル、リン酸縮合エステル、ポリリン酸塩などの有機リン系化合物が挙げられる。

[0123] リン酸エステルの具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ（２－エチルヘキシル）ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス（イソプロピルフェニル）ホスフェート、トリス（フェニルフェニル）ホスフェート、トリナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジフェニル（２－エチルヘキシル）ホスフェート、ジ（イソプロピルフェニル）フェニルホスフェート、モノイソデシルホスフェート、２－アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、２－メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル－２－アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル－２－メタクリロイルオキシエチルホスフェート、メラミンホスフェート、ジメラミンホスフェート、メラミンピロホスフェート、トリフェニルホスフィンオキサイド、トリクレジルホスフィンオキサイド、メタンホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチル等を挙げることができる。

[0124] リン酸縮合エステルの具体例としては、レゾルシノールポリフェニルホスフェート、レゾルシノールポリ（ジ－２，６－キシリル）ホスフェート、ビスフェノールＡポリクレジルホスフェート、ハイドロキノンポリ（２，６－キシリル）ホスフェート、並びにこれらの縮合物などの芳香族リン酸縮合エステル等を挙げることができる。

[0125] ポリリン酸塩の具体例としては、ポリリン酸と、周期律表１族～１４族の金属、アンモニア、脂肪族アミンおよび芳香族アミンのいずれかとの塩を挙げることができる。ポリリン酸塩の代表的な塩として、金属塩としてリチウム塩、ナトリウム塩、カルシウム塩、バリウム塩、鉄（ＩＩ）塩、鉄（ＩＩ

Ｉ）塩、アルミニウム塩など；脂肪族アミン塩としてメチルアミン塩、エチルアミン塩、ジエチルアミン塩、トリエチルアミン塩、エチレンジアミン塩、ピペラジン塩など；芳香族アミン塩としてピリジン塩、トリアジン塩などが挙げられる。

[0126] 上記した以外にも、リン含有難燃剤の例としては、トリスクロロエチルホスフェート、トリスジクロロプロピルホスフェート、トリス（βークロロプロピル）ホスフェート等の含ハロゲンリン酸エステル、また、リン原子と窒素原子が二重結合で結ばれた構造を有するホスファゼン化合物、リン酸エステルアミドを挙げることができる。

リン含有難燃剤は、１種単独でも２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0127] ーケイ素含有難燃剤ー

ケイ素含有難燃剤としては、特に限定されることはなく、常用のケイ素含有難燃剤を用いることができる。

例えば、ケイ素含有難燃剤の例として、下記の式で表される構造単位を主構成単位とする、二次元または三次元構造の有機ケイ素化合物が挙げられる。

式：$R_mSi_{(4-m)/2}$

上記式において、ｍは１以上３以下の整数であり、Ｒは、水素原子、置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基である。

[0128] ほかにケイ素含有難燃剤の例としては、ポリジメチルシロキサンや、ポリジメチルシロキサンの側鎖もしくは末端のメチル基が水素原子、置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基で置換もしくは修飾されたものが挙げられる。

前記置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素基および芳香族炭化水素基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、ベンジル基、アミノ基、エポキシ基、ポリエーテル基、カルボキシル基、メルカプト基、クロロアルキル基、アルキル高級アルコールエステル基、アルコール基、アラルキル基、ビニル基、またはトリフロロメチル基等が挙げられる。

[0129] さらにケイ素含有難燃剤の例としては、いわゆるシリコーンオイルや、変性シリコーンオイルが挙げられる。

ケイ素含有難燃剤は、１種単独でも２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0130] －その他の難燃剤－

前述したリン含有難燃剤およびケイ素含有難燃剤以外の難燃剤としては、例えば、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ、ヒドロキシスズ酸亜鉛、スズ酸亜鉛、メタスズ酸、酸化スズ、酸化スズ塩、硫酸亜鉛、酸化亜鉛、酸化第一鉄、酸化第二鉄、酸化第一スズ、酸化第二スズ、ホウ酸亜鉛、ホウ酸アンモニウム、オクタモリブデン酸アンモニウム、タングステン酸の金属塩、タングステンとメタロイドとの複合酸化物、スルファミン酸アンモニウム、臭化アンモニウム、ジルコニウム系化合物、グアニジン系化合物、フッ素系化合物、黒鉛、膨潤性黒鉛等を用いることができる。

中でも、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムは、火災の際に人体に有害な物質を発生したり、環境有害物質を生成したりし難く、難燃効果と環境安全性の点で優れているので好ましい。

これらの難燃剤は、１種単独でも２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0131] 前記樹脂組成物において、難燃剤の含有量は特に限定されないが、樹脂組成物１００質量部中、難燃剤を通常５０質量部程度以下、好ましくは２～３０質量部程度、含むことが好ましい。この範囲とすることにより、透明性や弾性率等の力学物性を良好に維持したまま所望の難燃性が得られる。

[0132] （光安定剤）

前記樹脂組成物は、光安定剤の少なくとも１種を含むことが好ましい。光安定剤は、ポリマーを含む材料の光による劣化を防止あるいは遅らせる素材である。

光安定剤は、特に限定されず、常用のものを用いることができる。例えば、ヒンダードアミン系光安定剤（ＨＡＬＳ）、紫外線吸収剤および一重項酸

素クエンチャー等が挙げられる。これらの光安定剤は、１種単独でも２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0133] －高分子量ヒンダードアミン系光安定剤－

ＨＡＬＳとしては、分子量が１０００を超える高分子量のものが好ましく用いられる。このようなＨＡＬＳとしては、例えば、オリゴマー型のＨＡＬＳであるポリ［｛６－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）アミノ－１，３，５－トリアジン－２，４－ジイル｝｛（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）イミノ｝ヘキサメチレン｛（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）イミノ｝］や、コハク酸ジメチル－１－（２－ヒドロキシエチル）－４－ヒドロキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン重縮合物などが挙げられる。より具体的には、ＣＨＩＭＡＳＳＯＲＢ９４４ＬＤ、Ｔｉｎｕｖｉｎ６２２ＬＤ（以上、ＢＡＳＦジャパン社製）などの商品名で市販されているものを使用することができる。

[0134] 前記樹脂組成物において、高分子量ＨＡＬＳの含有量は、樹脂組成物１００質量部中、０．２～１０質量部であることが好ましい。高分子量ＨＡＬＳの含有量は、０．２質量部以上であると、目的とする充分な耐候性を得ることができる。また高分子量ＨＡＬＳの含有量が１０質量部以下であると、増量による耐候性向上効果が期待でき、機械的強度の低下やブルーミングの発生を抑制できる。

[0135] －低分子量ヒンダードアミン系光安定剤－

ＨＡＬＳとしては、分子量が１０００以下の低分子量のものも好ましく用いられる。低分子量のＨＡＬＳとしては、その分子量が９００以下であることがより好ましく、分子量が６００以上９００以下であることが更に好ましい。

低分子量のＨＡＬＳとしては、例えば、トリス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）ベンゼン－１，３，５－トリカルボキシレート、トリス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）－２－アセトキシプロパン－１，２，３－トリカルボキシレート、トリス（２，２，６，６

ーテトラメチルー４ーピペリジル）ー２ーヒドロキシプロパンー１，２，３ートリカルボキシレート、トリス（２，２，６，６ーテトラメチルー４ーピペリジル）トリアジンー２，４，６ートリカルボキシレート、トリス（２，２，６，６ーテトラメチルー４ーピペリジル）ブタンー１，２，３ートリカルボキシレート、テトラキス（２，２，６，６ーテトラメチルー４ーピペリジル）プロパンー１，１，２，３ーテトラカルボキシレート、テトラキス（２，２，６，６ーテトラメチルー４ーピペリジル）１，２，３，４ーブタンテトラカルボキシレート、テトラキス（１，２，２，６，６ーペンタメチルー４ーピペリジル）１，２，３，４ーブタンテトラカルボキシレート、２ー（３，５ージーｔーブチルー４ーヒドロキシベンジル）ー２ーｎーブチルマロン酸ビス（１，２，２，６，６ーペンタメチルー４ーピペリジル）などが挙げられる。より具体的には、アデカスタブＬＡー５７、アデカスタブＬＡー５２（以上、アデカ社製）、Ｔｉｎｕｖｉｎ１４４（ＢＡＳＦジャパン社製）などの商品名で市販されているものを使用することができる。

[0136] 前記樹脂組成物において、低分子量ＨＡＬＳの含有量は、樹脂組成物１００質量部中、０．２～１０質量部であることが好ましい。低分子量ＨＡＬＳの含有量は、０．２質量部以上であると、目的とする充分な耐候性を得ることができる。また低分子量ＨＡＬＳの含有量が１０質量部以下であると、増量による耐候性向上効果が期待でき、機械的強度の低下やブルーミングの発生を抑制できる。

[0137] ー紫外線吸収剤ー

紫外線吸収剤としては、例えば、２ー（２’ーヒドロキシー３’，５’ージーｔーブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２ー（３，５ージーｔーアミルー２ーヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、２ー（２’ーヒドロキシー５’ーメチルーフェニル）ベンゾトリアゾール、２ー（２’ーヒドロキシー５’ーｔーオクチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２ー（２’ーヒドロキシー３’，５’ージーｔーアミルフェニル）ベンゾトリアゾール、２ー〔２’ーヒドロキシー３’ー（３’’，４’’，５’’，６’’ーテトラ

ヒドローフタルイミドメチル）－５’－メチルフェニル〕ベンゾトリアゾール、２，２’－メチレンビス［４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル）－６－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）フェノール］、２－［２－ヒドロキシ－３，５－ビス（α，α－ジメチルベンジル）フェニル］－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－４－オクチルオキシフェニル）－２Ｈ－ベンゾトリアゾール、２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－４－メチル－６－（３，４，５，６－テトラヒドロフタルイミジルメチル）フェノールなどのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；２－ヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、２，２’－ジヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン、２，２’－ジヒドロキシ－４，４’－ジメトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－ｎ－オクトキシベンゾフェノン、２，２’，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン、４－ドデシロキシ－２－ヒドロキシベンゾフェノン、３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンゾイル安息香酸ｎ－ヘクサデシルエステル、１，４－ビス（４－ベンゾイル－３－ヒドロキシフェノキシ）ブタン、１，６－ビス（４－ベンゾイル－３－ヒドロキシフェノキシ）ヘキサンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤；エチル－２－シアノ－３，３－ジフェニルアクリレートに代表されるシアノアクリレート系紫外線吸収剤などが挙げられる。より具体的には、Ｔｉｎｕｖｉｎ３２０、Ｔｉｎｕｖｉｎ３２８、Ｔｉｎｕｖｉｎ２３４、Ｔｉｎｕｖｉｎ１５７７、Ｔｉｎｕｖｉｎ６２２（以上、ＢＡＳＦジャパン社製）、アデカスタブＬＡ－３１（アデカ社製）、ＳＥＥＳＯＲＢ１０２、ＳＥＥＳＯＲＢ１０３、ＳＥＥＳＯＲＢ５０１（シプロ化成（株）製）などの商品名で市販されているものを使用することができる。

[0138] 前記樹脂組成物において、紫外線吸収剤の含有量は、樹脂組成物１００質量部中、０．２～１０質量部であることが好ましい。紫外線吸収剤の含有量は、０．２質量部以上であると、目的とする充分な耐候性を得ることができる。また紫外線吸収剤の含有量が１０質量部以下であると、増量による耐候

性向上効果が期待でき、機械的強度の低下やブルーミングの発生を抑制できる。

[0139] ーー重項酸素クエンチャーー

一重項酸素クエンチャーとしては、例えば、ベンゼンスルホン酸ニッケル塩、ｐートルエンスルホン酸ニッケル塩、ジメチルジチオカルバミン酸ニッケル塩、ジーｎーブチルジチオカルバミン酸ニッケル塩、テトラブチルホスホニウムビス（１，２ーベンゼンジチオレート）ニコレート（ＩＩＩ）、テトラブチルホスホニウムビス（４ーメチルー１，２ーベンゼンジチオレート）ニコレート（ＩＩＩ）などが挙げられる。

[0140] 前記樹脂組成物において、一重項酸素クエンチャーの含有量は、樹脂組成物１００質量部中、０．２～１０質量部であることが好ましい。一重項酸素クエンチャーの含有量は、０．２質量部以上であると、目的とする充分な耐候性を得ることができる。また一重項酸素クエンチャーの含有量が１０質量部以下であると、増量による耐候性向上効果が期待でき、機械的強度の低下やブルーミングの発生を抑制できる。

[0141] 前記樹脂組成物は、必要に応じてその他の添加剤を含んでいてもよい。その他の添加剤としては、通常使用される添加剤から目的に応じて適宜選択することができる。その他の添加剤としては例えば、可塑剤、安定剤、耐衝撃性向上剤、結晶核剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、顔料、染料、充填剤、酸化防止剤（ヒンダードフェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物）、吸湿抑制剤、加工助剤、ドリップ防止剤、離型剤（脂肪酸、脂肪酸金属塩、オキシ脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪族部分鹸化エステル、パラフィン、低分子量ポリオレフィン、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、脂肪族ケトン、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル、変成シリコーン）、防曇剤、防菌剤、防黴剤等を挙げることができる。これらは、１種単独でも２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0142] ＜複合材料＞

本発明のポリエステル重合体は、その物性を所望の範囲とすること等を目的として、種々の材料と混合して、複合材料として用いることができる。

[0143] ポリエステル重合体を複合材料とする場合に、特に重要なのは、ポリマーアロイ化（異種ポリマーの混合）とフィラーの混合であり、これにより、耐衝撃性、耐熱性、耐久性、成形性等を改良することができる。

[0144] ポリマーアロイ化に使用されるポリマーとしては、異なるポリマー特性を有するポリエステル重合体を２種以上使用してもよいし、ポリエステル重合体とそれ以外のポリマーとを併用してもよい。

[0145] ポリマーアロイ化に使用される本発明のポリエステル重合体以外のポリマーの例としては、以下の１）～４）が挙げられる。

１）オレフィン系樹脂（エチレン又はプロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、４－メチル－１－ペンテン等のα－オレフィン、又はシクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、シクロペンタジエン、１，３－シクロヘキサジエン、ビシクロ［２．２．１］ヘプター２－エン、トリシクロ［４．３．０．$1^{2,5}$］デカー３，７－ジエン、テトラシクロ［４．４．０．$1^{2,5}$．$1^{7,10}$］ドデカー３－エン等のシクロオレフィンの単独重合体、上記α－オレフィン同士の共重合体、及びα－オレフィンと共重合可能な他の単量体、酢酸ビニル、マレイン酸、ビニルアルコール、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等との共重合体等）。

[0146] ２）ポリエステル系樹脂（テレフタル酸、イソフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、１，４－ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸等のジカルボン酸単量体とエチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブチレングリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ビスフェノール化合物又はその誘導体のアルキレンオキサイド付加物、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等のジオール又は多価アルコール単量体との共重合体、乳酸、β－ヒドロキシ酪酸、ｐ－ヒドロキシ安息香酸や、２

，６－ヒドロキシナフトエ酸、等のヒドロキシカルボン酸等の重縮合体等）。

[0147] ３）ポリアミド系樹脂（３員環以上のラクタム、重合可能なω－アミノ酸、二塩基酸とジアミンなどの重縮合によって得られる鎖中に酸アミド結合を有する重合体で、具体的には、ε－カプロラクタム、アミノカプロン酸、エナントラクタム、７－アミノヘプタン酸、１１－アミノウンデカン酸、９－アミノノナン酸、α－ピロリドン、α－ピペリドンなどの重合体、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、メタキシレンジアミンなどのジアミンと、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二塩基酸、グルタール酸などのジカルボン酸と重縮合せしめて得られる重合体又はこれらの共重合体であり、たとえば、ナイロン－４、ナイロン－６、ナイロン－７、ナイロン－８、ナイロン－１１、ナイロン－１２、ナイロン－６、６、ナイロン－６、１０、ナイロン－６、１１、ナイロン－６、１２、ナイロン－６Ｔ、ナイロン－６／ナイロン－６、６共重合体、ナイロン－６／ナイロン－１２共重合体、ナイロン－６／ナイロン－６Ｔ共重合体、ナイロン－６Ｉ／ナイロン－６Ｔ共重合体等）。

[0148] ４）ゴムやエラストマー（天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、１，２－ポリブタジエンゴム、スチレン－ブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ニトリルゴム、ブチルゴム、エチレン－プロピレンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、多硫化ゴム、シリコーンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム等）。

[0149] その他、ポリカーボネート系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリビニルアルコール、塩化ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、フッ素樹脂、ポリアセタール、ポリスルホン、ＡＢＳ、ポリエーテルエーテルケトン等の樹脂を挙げることもできる。

[0150] 上記したポリマーアロイ化に使用されるポリマーのうち、植物度を下げない観点で、ポリ乳酸やポリβ－ヒドロキシ酪酸、ポリブチレンサクシナート

等が好ましく用いられる。

[0151] ポリマーアロイ化は、通常、溶融混練により行われるが、単純な混練では相分離してしまう場合は、相溶化剤を用いたり、二次的にブロック重合やグラフト重合させたり、一方のポリマーをクラスター状に分散させたりして均一相を形成させることもできる。

[0152] また、本発明のポリエステル重合体が示す特性を損なうことなく、ポリマーアロイ化をする観点からは、ポリマーアロイ中における本発明のポリエステル重合体の含有比率（質量基準）は、２０～１００％が好ましく、５０～１００％がより好ましい。

[0153] また、本発明のポリエステル重合体は、種々のフィラーを混合して所望のポリマー物性を達成することができる。特に、耐熱性、耐久性、及び耐衝撃性改良には、フィラーの混合は有効である。

[0154] フィラーとしては、無機フィラー、有機フィラーのいずれを用いてもよい。

有用な無機フィラーの例としては、ガラス繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、金属繊維、チタン酸カリウムウイスカー、ホウ酸アルミニウムウイスカー、マグネシウム系ウイスカー、珪素系ウイスカー、ワラステナイト、セピオライト、スラグ繊維、ゾノライト、エレスタダイト、石膏繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維及び硼素繊維等の繊維状の無機フィラー；ガラスフレーク、非膨潤性雲母、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンブラック、グラファイト、金属箔、セラミックビーズ、タルク、クレー、マイカ、セリサイト、ゼオライト、ベントナイト、ドロマイト、カオリン、微粉ケイ酸、長石粉、チタン酸カリウム、シラスバルーン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、石膏、ノバキュライト、ドーソナイト、白土等の板状や粒状の無機フィラーが挙げられる。

[0155] また、有用な有機フィラーの例としては、セルロースナノファイバーやポリエステル繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維、再生セルロース繊維、アセテート繊維、アラミド繊維等の合成繊維、ケナフ、ラミー、木綿、ジュート、麻、サイザル、マニラ麻、亜麻、リネン、絹、ウール等の天然繊維、微結晶セルロース、さとうきび、木材パルプ、紙屑、古紙等から得られる繊維状の有機フィラーや、有機顔料等の粒状の有機フィラーが挙げられる。

[0156] 本発明のポリエステル重合体は、実際の製品として適用される多くの場合、難燃剤及び光安定剤からなる群より選ばれる少なくとも１種の添加剤を含み複合材料とすることが好ましい。本発明のポリエステル重合体を含む複合材料に含まれる難燃剤及び光安定剤としては、樹脂組成物の項において既述したものと同じでよく、好ましい態様も同様である。

また、難燃剤と併用して難燃性を高めたり、樹脂表面に炭化皮膜を形成したりして火災の広がりを抑える素材（難燃助剤）も、本発明のポリエステル重合体を含む複合材料に有用である。具体的には、無機系ではアンチモン化合物、有機系芳香族化合物（フェノール誘導体等）が好ましく用いられる。

[0157] 本発明のポリエステル重合体は、上記の他に、必要に応じてその他の添加剤を含んで複合材料としてもよい。その他の添加剤としては、通常使用される添加剤から目的に応じて適宜選択することができる。その他の添加剤としては例えば、可塑剤、安定剤、耐衝撃性向上剤、結晶核剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、顔料、染料、充填剤、酸化防止剤（ヒンダードフェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物）、吸湿抑制剤、加工助剤、ドリップ防止剤、離型剤（脂肪酸、脂肪酸金属塩、オキシ脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪族部分鹸化エステル、パラフィン、低分子量ポリオレフィン、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、脂肪族ケトン、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル、変成シリコーン）、防曇剤、防菌剤、防黴剤等を挙げることができる。これらは、１種単独でも２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0158] 上記記載の素材を混合して得られる本発明の複合材料は、種々の方法で成

形（賦形）することができる。成形方法しては、例えば、押出成形、射出成形等が用いられる。そのようにして得られた成形体の用途は、特に限定されるものではないが、例えば、自動車、家電、電気・電子機器（ＯＡ・メディア関連機器、光学用機器及び通信機器等）の構成部品、機械部品、住宅・建築用材料、コンテナ・ボトルなどの各種容器、等が挙げられる。

[0159] ＜成形体＞

本発明の成形体は、前記ポリエステル重合体の少なくとも１種を含み、必要に応じてその他の添加剤を含む。その他の添加剤としては例えば、上述の複合材料に添加する添加剤を用途に応じて適宜配合すればよい。中でも、本発明の成形体は難燃剤及び光安定剤からなる群より選ばれる少なくとも１種の添加剤をさらに含むことが好ましい。

前記成形体は、前記ポリエステル重合体を含むことで耐熱性に優れ、更に密度が低いため軽量化が可能である。

前記成形体の形状は特に制限されず、目的に応じて適宜選択される。例えば、シート、フィルム、繊維、電子筐体、センサーレンズ、ＬＥＤランプ、ヒューズカバー、ＩＣカード等を挙げることができる。

また前記成形体は既述の複合材料を含んで構成されてもよい。

[0160] ＜フィルム＞

本発明のフィルムは前記ポリエステル重合体の少なくとも１種を含み、必要に応じてその他の添加剤を含む樹脂層を有する。その他の添加剤としては例えば、上述の複合材料に添加する添加剤を用途に応じて適宜配合すればよい。中でも、前記樹脂層は、難燃剤及び光安定剤からなる群より選ばれる少なくとも１種の添加剤をさらに含むことが好ましい。

前記フィルムは、樹脂層に前記ポリエステル重合体を含むことで、耐熱性に優れ、透明性が高く、また軽量化が可能である。

[0161] 前記フィルムの厚さは用途に応じて適宜決定すればよいが、例えば４μｍ～１０００μｍ、好ましくは２５μｍ～５００μｍ程度とすればよい。

前記フィルムの製造方法は特に制限されず、通常用いられるフィルム形成

方法から目的に応じて適宜選択することができる。例えば、ポリエステル重合体を有機溶媒に溶解させて塗布するキャスト成膜等を挙げることができる。

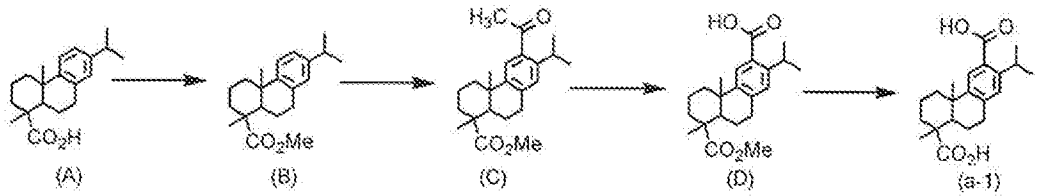
実施例

[0162] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

[0163] ［合成例１］

まず、本発明のポリエステル重合体の製造に用いる１２－カルボキシデヒドロアビエチン酸（ａ－１）を、下記合成経路に従って合成した。

[0164] [化27]



[0165] ９２％デヒドロアビエチン酸（上記化学式（Ａ）、荒川化学工業製）６０．０ｇと塩化メチレン１２０ｍｌの混合物に、塩化オキサリル２６．８ｇを室温で滴下した。３時間撹拌した後、溶媒を減圧留去し、そこにメタノール３２．０ｇを滴下した。室温で３時間撹拌後、過剰のメタノールを減圧留去し、化合物（Ｂ）の白色結晶６２．８ｇを得た。

[0166] 化合物（Ｂ）６２．８ｇ、塩化アセチル１８．８ｇ及び塩化メチレン１６０ｍｌの混合物に無水塩化アルミニウム５８．６ｇを少量ずつ３～５℃で加えた。５～８℃で２時間撹拌した後、反応液を１０００ｇの氷水に注いだ。酢酸エチル４００ｍｌを加えて有機層を抽出した。食塩水で洗浄、無水塩化マグネシウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去し、残渣に冷メタノール１００ｍｌを加えて析出した化合物（Ｃ）の白色結晶をろ取した。（収量６５．６ｇ）

[0167] 水酸化ナトリウム６４．０ｇを水２００ｍｌに溶かし、そこに臭素５１．

２ｇを８～１０℃で滴下した。さらに、化合物（Ｃ）３５．６ｇをジメトキシエタン２００ｍｌに溶かした液を１０～１２℃で滴下した。室温で２時間攪拌した後、反応液を６Ｎ冷希塩酸に注いで酸性とし、析出した白色結晶を濾取した。結晶をメタノールから再結晶して化合物（Ｄ）の結晶２９．８ｇを得た。

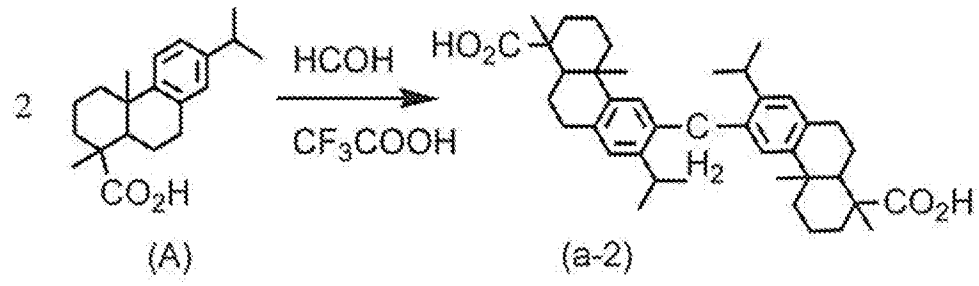
[0168] 化合物（Ｄ）２０．４ｇに対して１０％水酸化ナトリウム水１００ｇを加えて攪拌した。その後、反応系を外設１３０℃にて昇温し、緩やかに還流させた。そのまま３時間攪拌し、反応を薄層クロマトグラフィーにてチェックした後、反応系の温度を室温まで冷却した。冷却した１Ｍ塩酸２５０ｍＬに反応系の内容物をゆっくりと添加し、酸析させた。そのものをヌッチェにてろ取し、水をかけ洗いすることでろ液を中性にした。固体を取り出し、乾燥させることで１２－カルボキシデヒドロアビエチン酸（ａ－１）１９．２ｇを得た。

得られた１２－カルボキシデヒドロアビエチン酸（ａ－１）の^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定した。^{1}Ｈ－ＮＭＲチャート（溶媒：ＣＤＣｌ$_{3}$）を図１に示す。

[0169] ［合成例２］

本発明のポリエステル重合体の製造に用いるジカルボン酸（ａ－２）を、下記合成経路に従って合成した。

[0170] [化28]



(A) (a-2)

[0171] ９２％デヒドロアビエチン酸（上記化学式（Ａ）、荒川化学工業製）１２０ｇ、３６％ホルマリン２０ｍｌ及び塩化メチレン２００ｍｌの混合物に、１０～１５℃でトリフルオロ酢酸２００ｍｌを滴下した。１５～２０℃で８

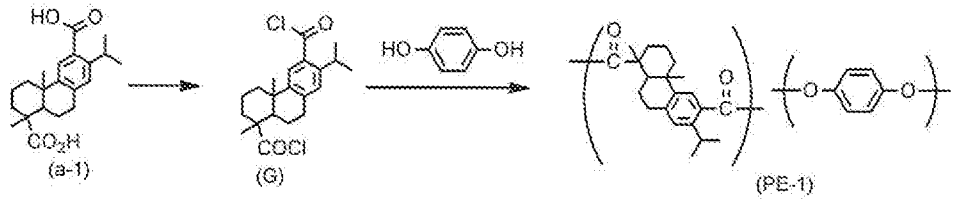
時間攪拌した後、塩化メチレンとトリフルオロ酢酸を減圧留去した。残渣に水２ｌを加え、灰白色結晶を濾過、十分に水洗した。乾燥後、１ｌの熱ｎ－ヘキサンを加えて１時間攪拌し、放冷後、（ａ－２）の白色結晶を濾取した。収量は１１８ｇであった。

[0172] ＜実施例１＞

（ポリエステル重合体（ＰＥ－１）の合成）

以下のスキームに従ってポリエステル重合体（ＰＥ－１）を合成した。

[0173] [化29]



[0174] ジカルボン酸化合物（ａ－１）の結晶１００ｇを酢酸エチル３００ｍｌに分散し、塩化チオニル５２．９ｍｌ及びジメチルホルムアミド０．１ｍｌを加えて２時間加熱還流した。この間に結晶は完全に溶解した。放冷後、溶媒を減圧留去し、残渣に酢酸エチル２００ｍｌを加えて、析出した針状結晶をろ取した。ヘキサンかけ洗いを行った後減圧乾燥し、ジカルボン酸化合物（ａ－１）の酸クロリド誘導体（Ｇ）を得た。収量は６０．９ｇであった。

[0175] ハイドロキノン６．０６ｇ、Ｎ，Ｎ’－ジメチルアミノピリジン１４．１ｇをＮ，Ｎ’－ジメチルアセトアミド２００ｍｌに溶解させた。系内の温度を１０℃まで冷却し、そこに上記で得られた酸クロリド誘導体（Ｇ）２１．０ｇを少量ずつ加えた。反応液は徐々に粘稠となった。室温で８時間撹拌した後、反応液にメタノール１Ｌを加え、生成したＰＥ－１を濾別、メタノールで洗浄した。得られたものを乾燥後、ジメチルホルムアミド２００ｍｌに加熱溶解し、メタノール３Ｌに少量ずつ注いで再沈殿させた。再沈殿物を回収し、乾燥後、ＰＥ－１の白色固体２１．５ｇを得た。得られたポリエステル重合体（デヒドロアビエチン酸重合体、ＰＥ－１）のＧＰＣ測定（溶媒：ＮＭＰ）による重量平均分子量は７４０００であった。

[0176] ＰＥ－１の^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定し、ＰＥ－１にデヒドロアビエチン酸に由来する骨格とハイドキノンに由来する構造とが含まれることを確認した。ＰＥ－１の^{1}Ｈ－ＮＭＲチャート（溶媒：ＣＤＣｌ$_{3}$）を図２に示す。

[0177] ＜実施例２～１４＞

（ポリエステル重合体（ＰＥ－２）～（ＰＥ－１４）の合成）

実施例１において、ジカルボン酸化合物及びジオール化合物を下記表１に記載した化合物にそれぞれ変更したこと以外は、実施例１に記載の方法と同様にして、ポリエステル重合体（ＰＥ－２）～（ＰＥ－１４）を得た。

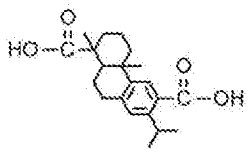
[0178] [表1]

	ジカルボン酸化合物		ジオール化合物		重量平均分子量(Mw)	ガラス転移温度
PE-1	a-1 (50)	-	b-1 (50)	-	74000	１９１℃
PE-2	a-1 (50)	-	b-2 (50)	-	54000	１８５℃
PE-3	a-1 (50)	-	b-3 (50)	-	178000	２２７℃
PE-4	a-1 (50)	-	b-3 (35)	b-4 (15)	151000	２３０℃
PE-5	a-1 (50)	-	b-2 (35)	b-4 (15)	57000	１９２℃
PE-6	a-2 (50)	-	b-3 (50)	-	116000	２２５℃
PE-7	a-2 (50)	-	b-2 (50)	-	102000	１９０℃
PE-8	a-1 (50)	-	b-5 (50)	-	97000	１８９℃
PE-9	a-1 (50)	-	b-6 (50)	-	82000	１８０℃
PE-10	a-1 (50)	-	b-7 (50)	-	77000	１５１℃
PE-11	a-2 (50)	-	b-1 (50)	-	76000	１９０℃
PE-12	a-1 (25)	a-2 (25)	b-1 (50)	-	69000	１９２℃
PE-13	a-1 (40)	a-2 (10)	b-3 (50)	-	72000	２１８℃
PE-14	a-1 (25)	a-2 (25)	b-1 (25)	b-3 (25)	80000	２０３℃

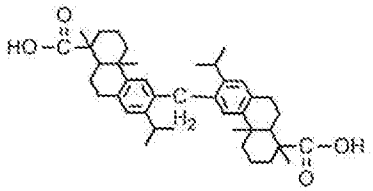
[0179] 表１中、ジカルボン酸化合物及びジオール化合物における括弧内の数字は、ポリエステル重合体製造時の仕込み量（モル％）を示す。尚、ジカルボン酸化合物及びジオール化合物の総量を１００モル％とした。また以下にジカルボン酸化合物及びジオール化合物の構造を示す。

[0180]

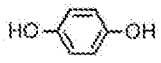
[化30]



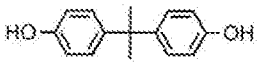
a-1



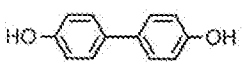
a-2



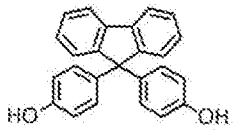
b-1



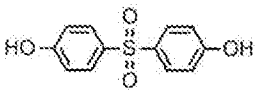
b-2



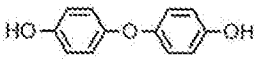
b-3



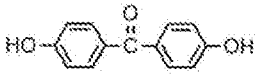
b-4



b-5



b-6



b-7

[0181] ［ガラス転移温度（Ｔｇ）の評価］

得られたポリエステル重合体について、示差走査熱量計（ＳＩＩナノテクノロジー社製、ＤＳＣ６２００）を用いて、３０～４００℃の温度範囲について、窒素気流下に昇温速度１０℃／ｍｉｎ．の条件でガラス転移温度（Ｔｇ）を測定した。結果を表１に併せて示す。

[0182] ＜比較例＞

特開２００８－２７４１５０号公報の実施例１に準じて、精製ロジンと揮発性塩基触媒を用いたレゾール型フェノール樹脂を原料としたロジン変性フェノール樹脂（ＲＥ－１）を得た。

得られたロジン変性フェノール樹脂のガラス転移温度を測定したところ、１５０℃未満であり、十分な耐熱性が得られなかった。

[0183] 以上から、本発明のポリエステル重合体は、いずれもガラス転移温度が１５０℃以上であり優れた耐熱性を示した。このことはこのポリマーから得られる材料は耐熱性が高いことを示している。

[0184] ＜フィルム作製＞

上記で得られたポリエステル重合体ＰＥ－１をメチレンクロライドに１０％の濃度で溶解させ、これを対濾過精度０．０１ｍｍの濾紙（東洋濾紙（株）製、＃６３）で加圧ろ過してドープを作製した。作製したドープをドクターブレードを用いて、ガラス基板上に流延した。流延後、室温で６時間静置し、次いで４０℃で３０分、１００℃で３０分加熱乾燥させた。その後１４０℃、１Ｔｏｒｒで１時間真空乾燥させて、ポリエステル重合体を含むフィルムＦＥ－１を作製した。

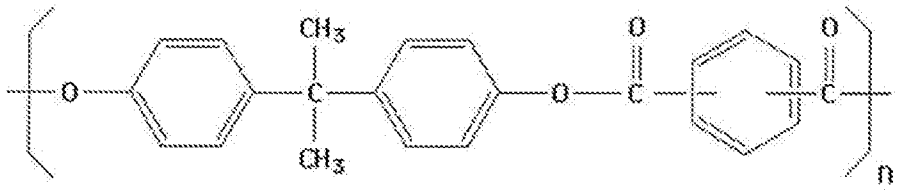
ポリエステル重合体ＰＥ－２、ＰＥ－３、ＰＥ－４、ＰＥ－５、ＰＥ－６及びＰＥ－７を用いて、同様にしてフィルムＦＥ－２、ＦＥ－３、ＦＥ－４、ＦＥ－５、ＦＥ－６及びＦＥ－７を作製した。

[0185] ［フィルム評価］

上記で得られたフィルムに関して、以下の評価方法でガラス転移温度、吸水率、密度、弾性率、破断強度、全光線透過率、膜厚及び植物由来度をそれぞれ評価した。評価結果を表２に示す。

尚、ポリエステル重合体の比較フィルムとして、下記化学式で表されるＵーポリマー（ユニチカ製　Ｕ１００）を用いて評価を行った。尚、下記化学式中、ｎは繰り返し数を示す。

[0186] [化31]



[0187] （ガラス転移点温度（Ｔｇ））

得られたフィルムから５ｍｍ×２２ｍｍの短冊状試験片を切り出し、これを動的粘弾性測定装置Ｒｈｅｏｇｅｌ－Ｅ４０００（ＵＢＭ製）にて、引っ張りモードで温度範囲２５℃～３５０℃の正接損失（ｔａｎδ）を測定した。

正接損失（ｔａｎδ）が極大値を示す温度をガラス転移温度（Ｔｇ）とした。

[0188]（吸水率）

得られたフィルムを２３℃の水に２４時間浸し、その後、表面の水滴をよく拭き取り、素早く質量を測定した。吸水率を下記式から算出した。

吸水率（％）＝（浸水後のフィルムの質量－浸水前のフィルムの質量）／浸水前のフィルムの質量

[0189]（密度）

得られたフィルムについて、精密比重計ＡＵＷ１２０Ｄ（ＳＨＩＭＡＤＺＵ製）を用いて密度を測定した。

[0190]（フィルムの弾性率及び破断強度）

得られたフィルムから１０ｍｍ×５０ｍｍの短冊状試験片を切り出し、これを試験片とした。試験片を２５℃６０％ＲＨで２時間以上調湿した後、テンシロン万能試験機（オリエンテック製）を用いてチャック間距離３０ｍｍ、温度２５℃、延伸速度３ｍｍ／分の条件で引っ張り試験を行い、弾性率及び破断強度を求めた。測定は３サンプル行い、その算術平均値を求めた。

[0191]（全光線透過率）

得られたフィルムの全光線透過率を、ヘイズ計（１００１ＤＰ型、日本電色工業（株）社製）を用いて測定した。測定は３箇所行い、その算術平均値を求めた。

[0192]（膜厚）

得られたフィルムの膜厚を、デジタルリニアゲージＤＧ－５２５Ｈ（小野測器製）にて測定した。測定は３箇所行い、その算術平均値を求めた。

[0193]（植物由来度）

植物由来度を、以下の式に従って算出した。

植物由来度（％）＝（重合体の構成成分中の植物由来質量）／（重合体の構成成分総質量）

[0194]

[表2]

	ガラス転移温度(℃)	吸水率(質量%)	密度(g/cm^3)	弾性率(GPa)	破断強度(MPa)	全光線透過率(%)	膜厚(μm)	植物由来度(%)
FE-1	279	0.22	1.13	1.7	78	89.8	100	67
FE-2	272	0.27	1.11	1.9	65	90.4	100	52
FE-3	298	0.23	1.14	2	84	89.7	100	57
FE-4	304	0.32	1.13	1.9	74	89	100	49
FE-5	289	0.15	1.11	1.7	68	89.6	100	47
FE-6	287	0.39	1.07	1.8	63	90.3	100	75
FE-7	265	0.19	1.04	1.8	44	90.6	100	71
U-ポリマー(U100)	223	0.55	1.21	1.9	78	89.5	100	0

[0195] 表２から、本発明のフィルムは、植物由来度が高いことが分かる。またガラス転移温度が高く、耐熱性に優れることが分かる。さらに密度が低いことが分かる。

[0196] ＜添加剤含有フィルムの作製＞

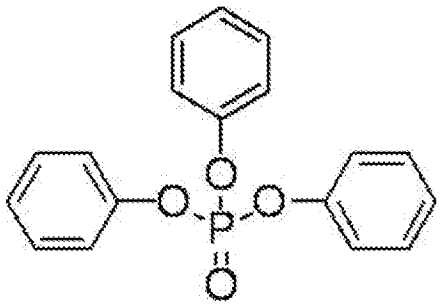
前記のポリエステル重合体ＰＥ－１（７９．５部）、ＰＸ－２００（２０部、難燃剤）、Ｉｒｇａｎｏｘ１０１０（０．４部、酸化防止剤）及びアデカスタブＰＥＰ３６（０．１部、酸化防止剤）をメチレンクロライドに１０％の濃度で溶解させ、これを対濾過精度０．０１ｍｍの濾紙（東洋濾紙（株）製、＃６３）で加圧ろ過してドープを作製した。次いで、作製したドープを、ドクターブレードを用いてガラス基板上に流延した。流延後、室温で６時間静置し、その後４０℃で３０分、次いで１００℃で３０分、加熱し乾燥させた。その後、１４０℃、１Ｔｏｒｒで１時間、真空乾燥させて、ポリエステル重合体と添加剤とを含むフィルムＦＥ－８を得た。

[0197] ポリエステル重合体および添加剤の種類および組成比を表３に記載のとおりに変更した以外はＦＥ－８の作製と同様にして、ポリエステル重合体と添加剤とを含むフィルムＦＥ－９～ＦＥ－１２を作製した。

なお、表３中の略号は以下の通りである。ＴＰＰ、ＰＸ－２００及びＰＸ－２０２は難燃剤であり、Ｔｉｎｕｖｉｎ３２８、Ｔｉｎｕｖｉｎ１５７７、ＣＨＩＭＡＳＳＯＲＢ９４４、及びＴｉｎｕｖｉｎ６２２は光安定剤であ

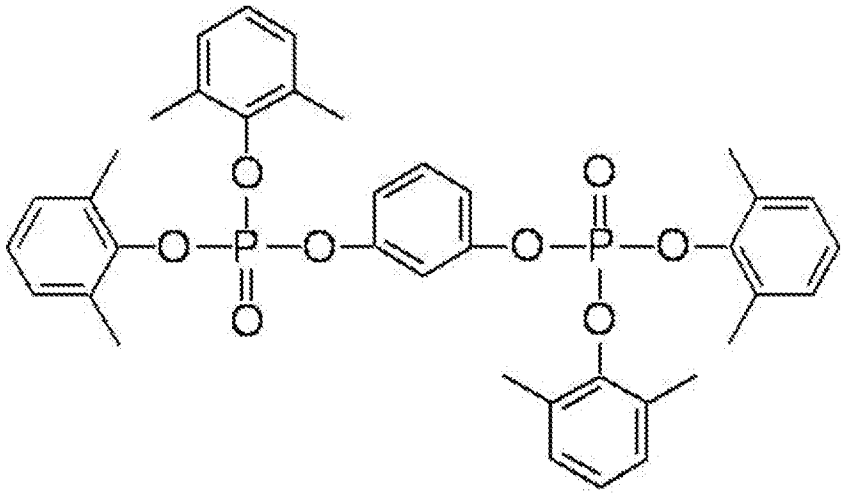
り、Ｉｒｇａｎｏｘ１０１０及びアデカスタブＰＥＰ３６は酸化防止剤であり、それぞれ以下の構造を有する。

[0198] [化32]



TPP

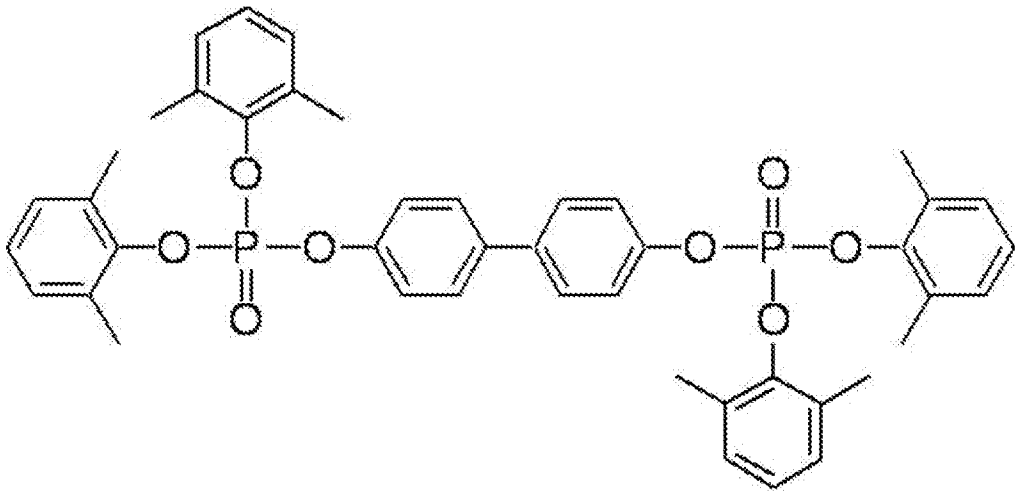
[0199] [化33]



PX-200

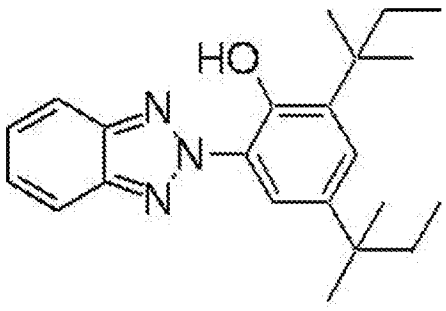
[0200]

[化34]



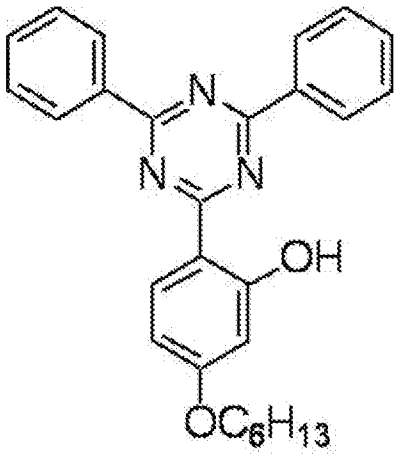
PX-202

[0201] [化35]



Tinuvin 328

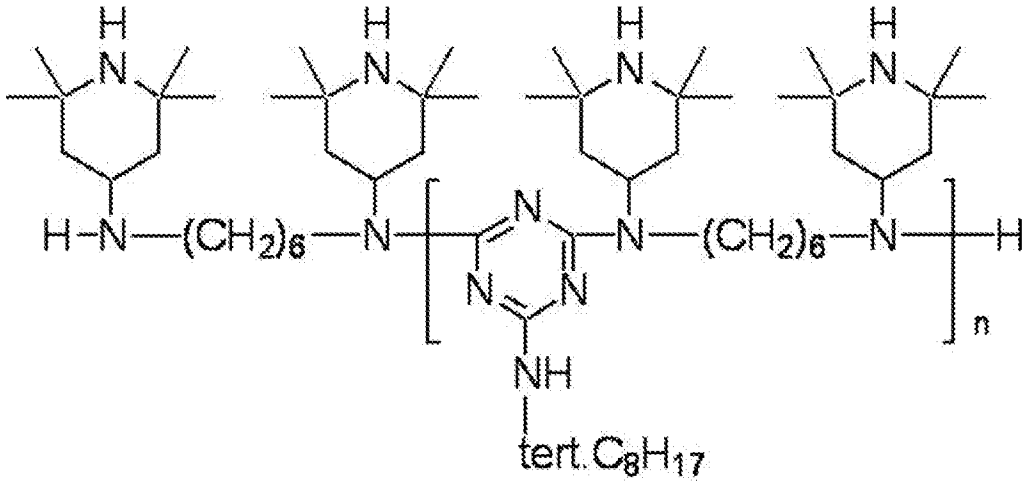
[0202] [化36]



Tinuvin 1577

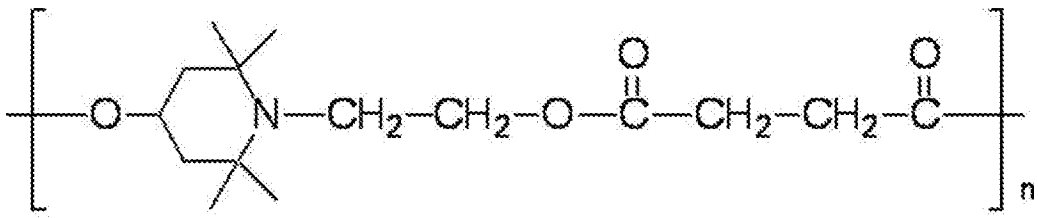
[0203]

[化37]



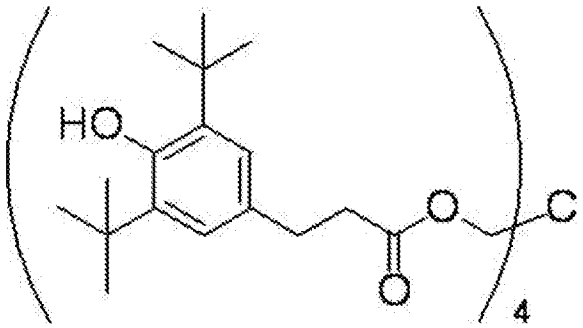
CHIMASSORB 944

[0204] [化38]



Tinuvin 622

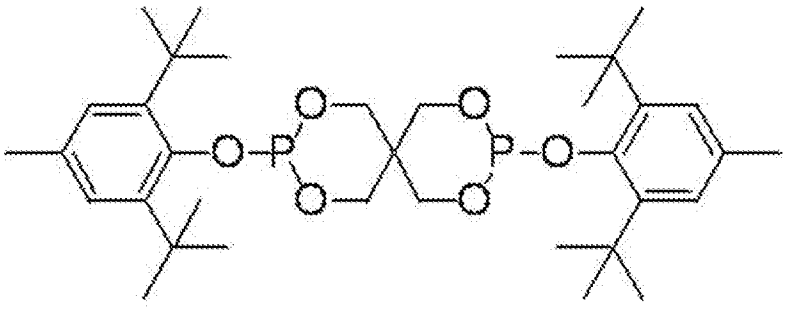
[0205] [化39]



Irganox1010

[0206]

[化40]



アデカスタブPEP36

[0207] [添加剤含有フィルムの評価]

上記で得たフィルムＦＥ－８～ＦＥ－１２について、以下の試験方法にて難燃性、光安定性及び膜厚を評価した。また、比較対照として、前記のフィルムＦＥ－１及びＦＥ－２についても同様に評価した。評価結果を表３に示す。

[0208] (難燃性)

ＡＳＴＭ　Ｄ４８０４に従い、薄手材料垂直燃焼試験を行った。即ち、フィルム試験片（（２００±５）×（５０±１）×ｔ［ｍｍ］）を円筒状に巻き、クランプに垂直に取り付け、２０ｍｍ炎による３秒間接炎を２回行い、その燃焼挙動によりＶＴＭ－０，ＶＴＭ－１，ＶＴＭ－２，Ｎｏｔの判定を行った。

[0209] (光安定性)

フィルムから切り出した試験片（１０ｍｍ×５０ｍｍ）に、室温下でキセノンランプを１０００時間照射し、照射前後での破断強度保持率を算出した。破断強度は、試験片を２５℃６０％ＲＨで２時間以上調湿した後、テンシロン万能試験機（オリエンテック製）を用いて、チャック間距離３０ｍｍ、温度２５℃、延伸速度３ｍｍ／分の条件で引っ張り試験を行い、測定した。測定はフィルム毎に３試験片について行い、測定された破断強度の算術平均値を求めた。そして、破断強度保持率を下記の式から算出した。

破断強度保持率（％）＝（キセノンランプ照射後の破断強度）／（キセノンランプ照射前の破断強度）

また、キセノンランプを１０００時間照射した後の着色を目視にて評価した。

[0210] （膜厚）

フィルムの膜厚を、デジタルリニアゲージＤＧ－５２５Ｈ（小野測器製）にて測定した。測定は３箇所行い、その算術平均値を求めた。

[0211] [表3]

		PE－1	PE－8	PE－9	PE－10	PE－2	PE－11	PE－12
ポリエステル重合体	PE－1	100部	79．5部	84．5部	98．5部	－	－	－
	PE－2	〃	〃	〃	〃	100部	79．5部	98．5部
難燃剤	TPP	〃	〃	15部	〃	〃	〃	〃
	PX－200	〃	20部	〃	〃	〃	〃	〃
	PZ－202	〃	〃	〃		〃	20部	〃
光安定剤	Tinuvin328	〃	〃	〃	0．5部	〃	〃	〃
	Tinuvin1577	〃	〃	〃	〃	〃	〃	0．5部
	CHIMASSORB944	〃	〃	〃	0．5部	〃	〃	〃
	Tinuvin622	〃	〃	〃	〃	〃	〃	0．5部
酸化防止剤	Irganox1010	〃	0．4部	0．4部	0．4部	〃	0．4部	0．4部
	アデカスタブPEP36	〃	0．1部	0．1部	0．1部	〃	0．1部	0．1部
難燃性（VTM）		Not	2	2	Not	Not	2	Not
光安定性（破断強度保持率）[%]		60	68	70	68	61	65	67
光安定性（着色）		有り	有り	有り	無し	有り	有り	無し
膜厚［μm］		50	50	50	50	50	50	50

[0212] 表３から分かるように、本発明のポリエステル重合体は、難燃剤を添加することで難燃性が向上する。また、本発明のポリエステル重合体は、光安定剤を添加することで、光照射による破断強度の低下が抑えられ、着色も抑えられる。したがって、本発明のポリエステル重合体は、添加剤を添加することで物性の調整が可能である。

[0213] 日本国特許出願２０１０－２８８９４７、２０１１－１１２７０２、及び２０１１－１６３３１２の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

本発明の例示的実施形態についての以上の記載は例示および説明の目的でされたものであり、網羅的であることあるいは発明を開示されている形態そ

のものに限定することを意図するものではない。明らかなことではあるが、多くの改変あるいは変更が当業者には自明である。上記実施形態は発明の原理及び実用的応用を最もうまく説明し、想定される特定の用途に適するような種々の実施形態や種々の改変と共に他の当業者が発明を理解できるようにするために選択され、記載された。本発明の範囲の範囲は以下の請求項およびその均等物によって規定されることが意図されている。

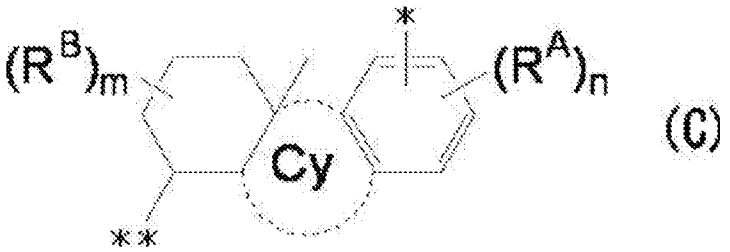
請求の範囲

［請求項1］ 下記式（Ｃ）で表される部分構造を含むジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位と、

環構造を含むジオール化合物由来の繰り返し単位と、を含み、

前記式（Ｃ）で表される部分構造が主鎖の一部を構成するポリエステル重合体。

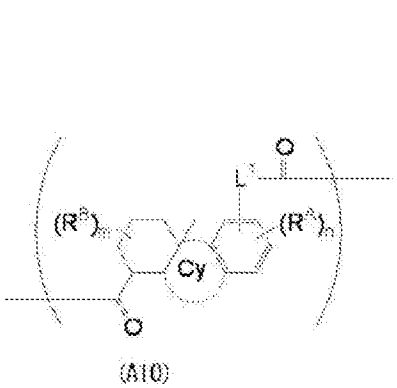
［化1］

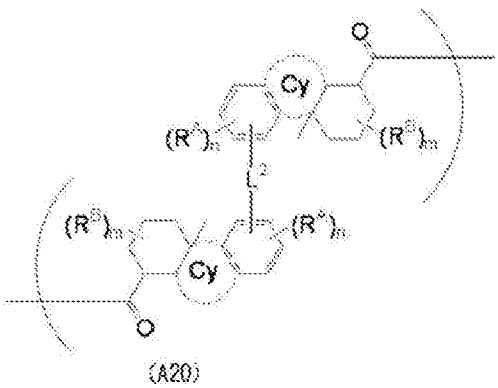


式（Ｃ）中、R^A及びR^Bは、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数１～６のアルキル基を表す。ｎ、ｍはそれぞれ独立に、０～２の整数を表す。Ｃｙはヘテロ原子を含んでもよい不飽和の６員環又は７員環を表す。＊及び＊＊はそれぞれ結合手を表す。＊はR^Aから延びる結合手であってもよい。

［請求項2］ 前記ジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位は、下記一般式（Ａ１０）で表される繰り返し単位及び下記一般式（Ａ２０）で表される繰り返し単位からなる群から選ばれる少なくとも１種である、請求項１に記載のポリエステル重合体。

［化2］

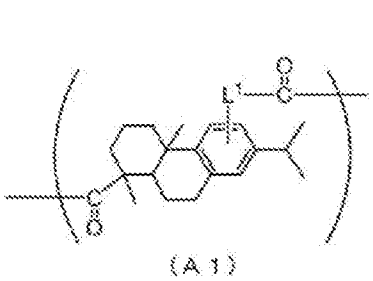




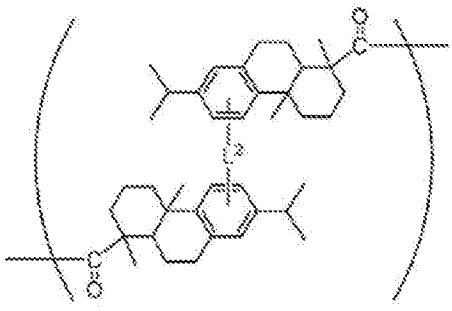
式(Ａ１０)及び（Ａ２０）中、Ｌ[1]は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、酸素原子、及びカルボニル基からなる群から選択される少なくとも１種から構成される２価の連結基、又は、単結合を表す。Ｌ[2]は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、アルキレン基、アルケニレン基、及びアリーレン基からなる群から選ばれる少なくとも１種から構成される２価の連結基、又は、単結合を表す。Ｒ[A]及びＲ[B]は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数１～６のアルキル基を表す。ｎ、ｍはそれぞれ独立に、０～２の整数を表す。Ｃｙはヘテロ原子を含んでもよい不飽和の６員環又は７員環を表す。

［請求項3］ 前記ジカルボン酸化合物由来の繰り返し単位が、下記一般式（Ａ１）で表される繰り返し単位及び下記一般式（Ａ２）で表される繰り返し単位からなる群から選ばれる少なくとも１種である、請求項１又は請求項２に記載のポリエステル重合体。

［化3］



(A1)



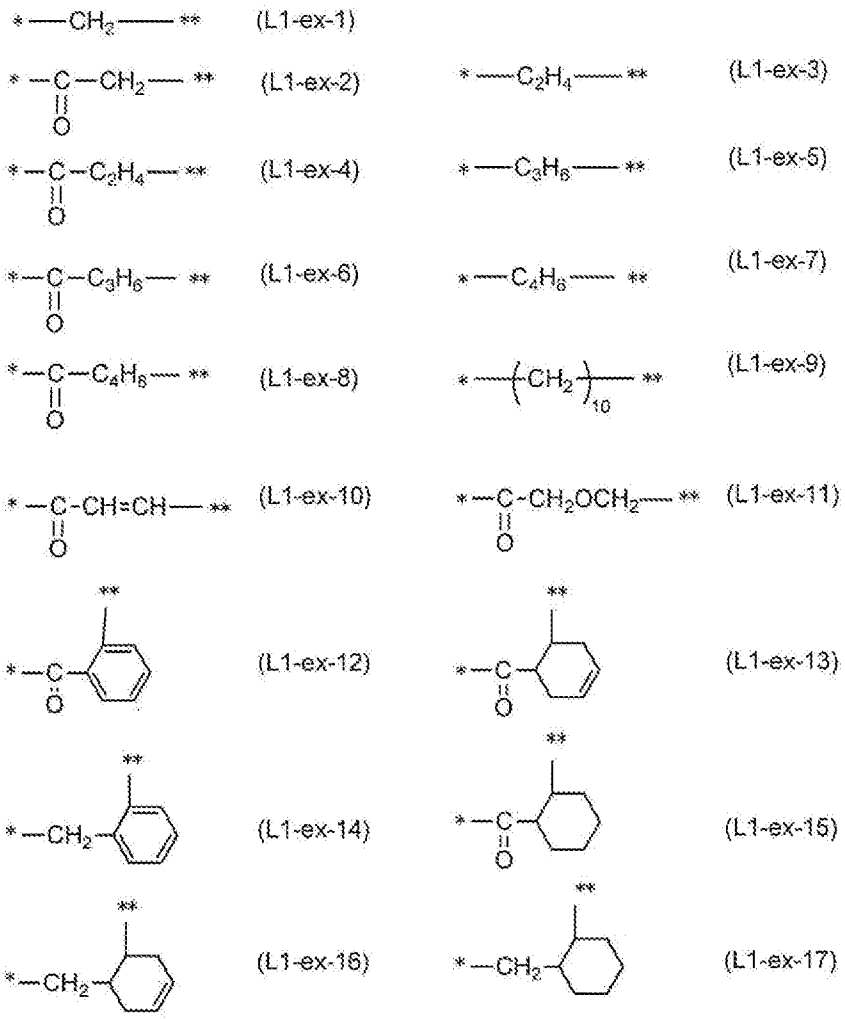
(A2)

式（Ａ１)及び（Ａ２）中、Ｌ[1]は、アルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基、酸素原子、及びカルボニル基からなる群から選択される少なくとも１種から構成される２価の連結基、又は、単結合を表す。Ｌ[2]は、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、アルキレン基、アルケニレン基、及びアリーレン基からなる群から選ばれる少なくとも１種から構成される２価の連結基、又は、単結合を

表す。

［請求項4］ 前記Ｌ[1]が、下記式（Ｌ１－ｅｘ－１）～（Ｌ１－ｅｘ－１７）で表される連結基からなる群から選ばれる少なくとも１種又は単結合である、請求項２又は３に記載のポリエステル重合体。

［化4］

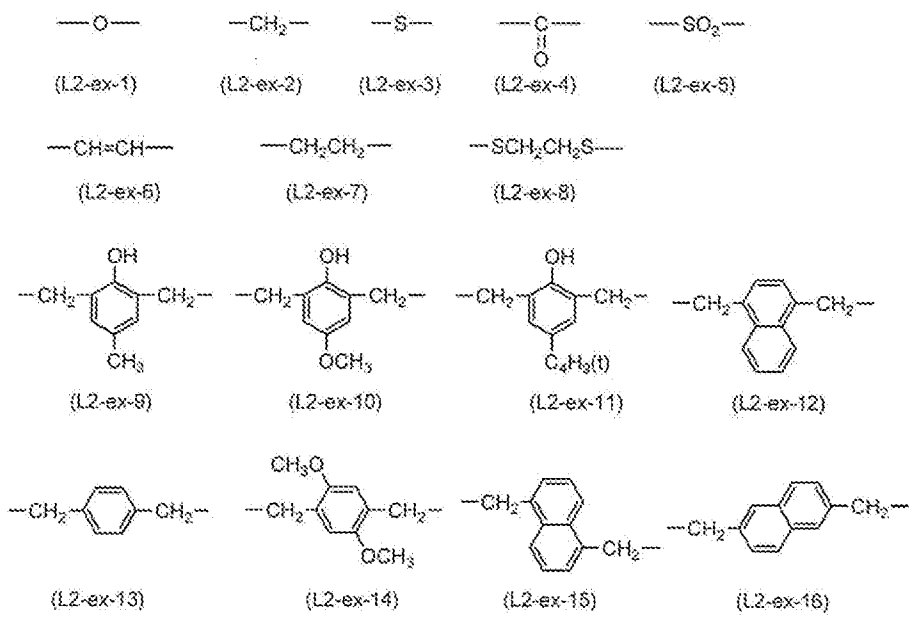


式（Ｌ１－ｅｘ－１）～（Ｌ１－ｅｘ－１７）において、＊はデヒドロアビエチン酸系骨格への結合位置を示し、＊＊はカルボニル基への結合位置を示す。

［請求項5］ 前記Ｌ[2]が、下記式（Ｌ２－ｅｘ－１）～（Ｌ２－ｅｘ－１６）で表される連結基からなる群から選ばれる少なくとも１種又は単結合である、請求項２～請求項４のいずれか１項に記載のポリエステル重合体

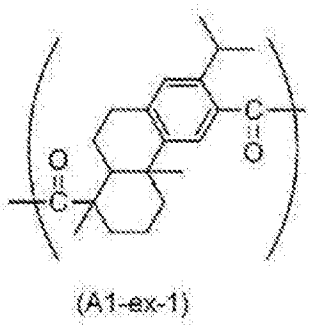
。

[化5]



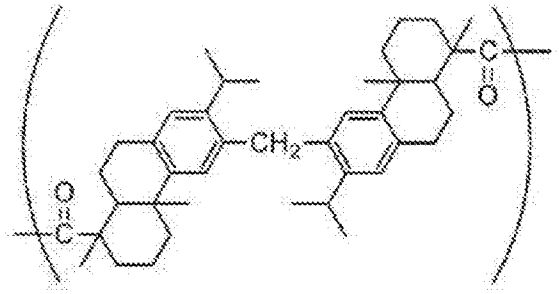
[請求項6] 前記一般式（Ａ１）が下記式（Ａ１－ｅｘ－１）である、請求項３～請求項５のいずれか１項に記載のポリエステル重合体。

[化6]



[請求項7] 前記一般式（Ａ２）が下記式（Ａ２－ｅｘ－１）である、請求項３～請求項６のいずれか１項に記載のポリエステル重合体。

［化7］

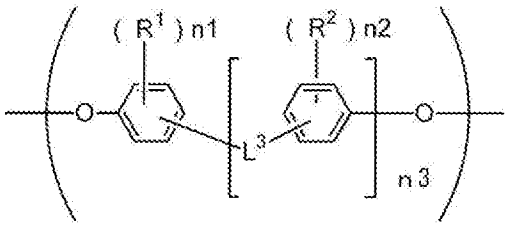


(A2-ex-1)

［請求項8］ 前記ジオール化合物由来の繰り返し単位は芳香環基を含む、請求項１～請求項７のいずれか１項に記載のポリエステル重合体。

［請求項9］ 前記ジオール化合物由来の繰り返し単位が下記一般式（Ｂ２）で表される繰り返し単位である、請求項１～請求項３８のいずれか１項に記載のポリエステル重合体。

［化8］



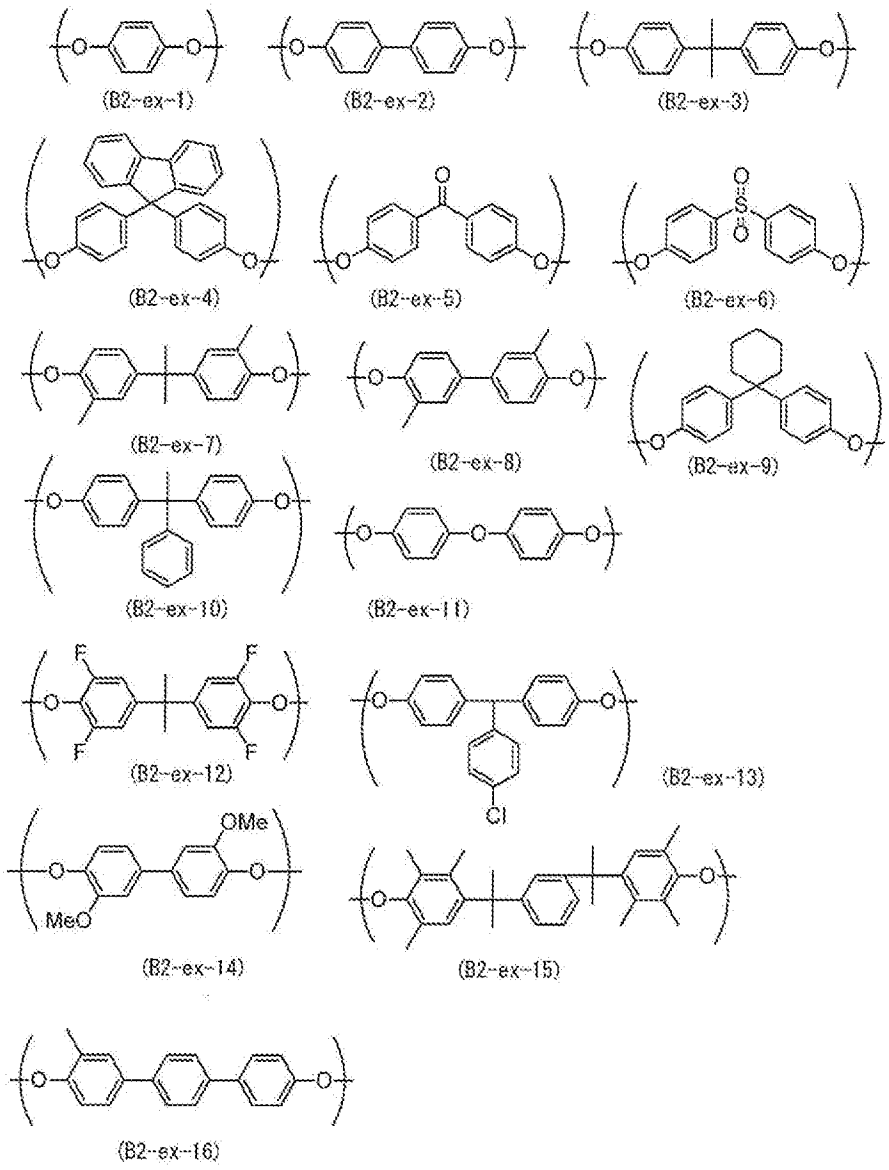
（Ｂ２）

式（Ｂ２）中、Ｌ^{3}は、酸素原子、カルボニル基、スルホニル基、及びアルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも１種から構成される２価の連結基、又は、単結合を表し、Ｌ^{3}が複数存在する場合、それぞれのＬ^{3}は同じでも異なっていてもよい。Ｒ^{1}及びＲ^{2}はそれぞれ独立して、ハロゲン原子、アルキル基、及びアルコキシ基からなる群から選ばれる置換基を表し、互いに結合して環を形成してもよい。またＲ^{1}及びＲ^{2}が複数存在する場合、それぞれのＲ^{1}及びＲ^{2}は同じでも異なっていてもよい。ｎ１及びｎ２はそれぞれ独立して０～４の

整数を表し、ｎ３は０～２の整数を表す。

[請求項10] 前記式（Ｂ２）で表される繰り返し単位が、下記式（Ｂ２－ｅｘ－1）～（Ｂ２－ｅｘ－１６）で表される繰り返し単位からなる群から選ばれる少なくとも１種である、請求項９に記載のポリエステル重合体。

[化9]



[請求項11] 請求項１～請求項１０のいずれか１項に記載のポリエステル重合体と、難燃剤及び光安定剤からなる群より選ばれる少なくとも１種の添

加剤とを含む樹脂組成物。

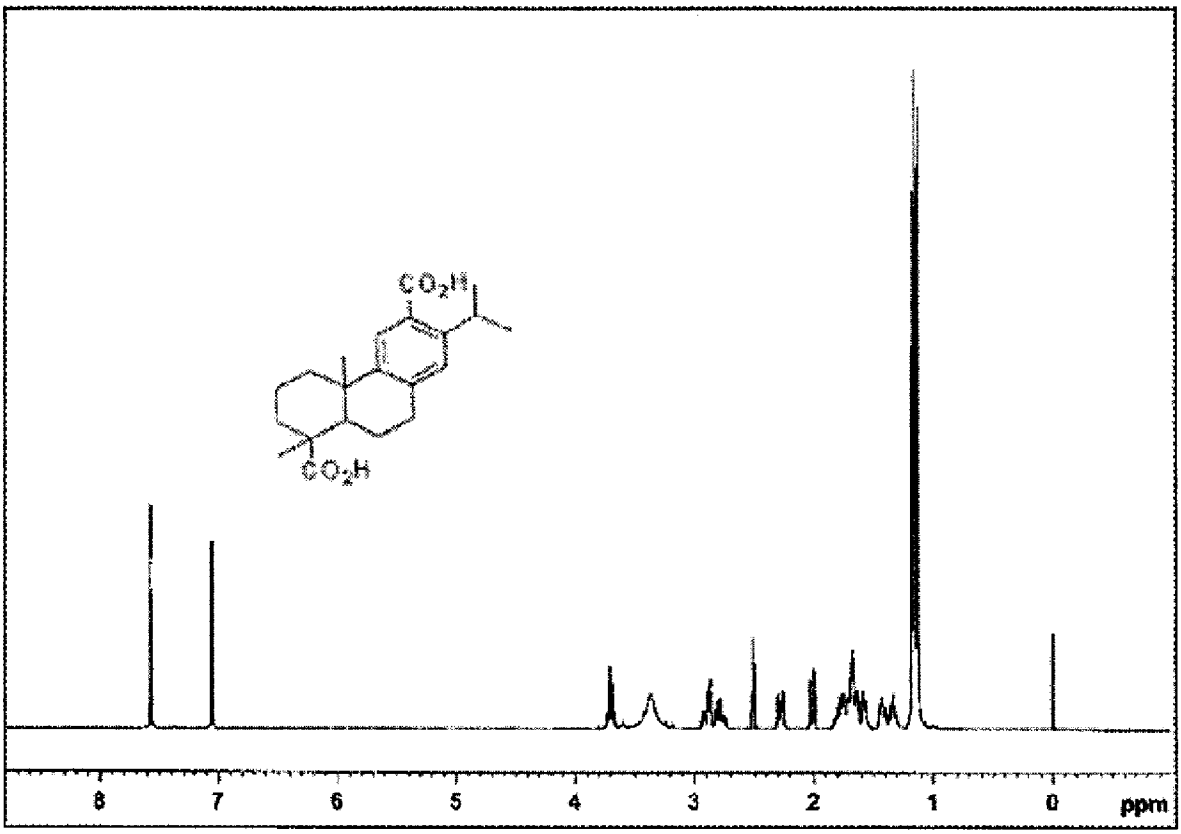
[請求項12] 請求項１～請求項１０のいずれか１項に記載のポリエステル重合体を含む成形体。

[請求項13] 請求項１～請求項１０のいずれか１項に記載のポリエステル重合体を含む樹脂層を有するフィルム。

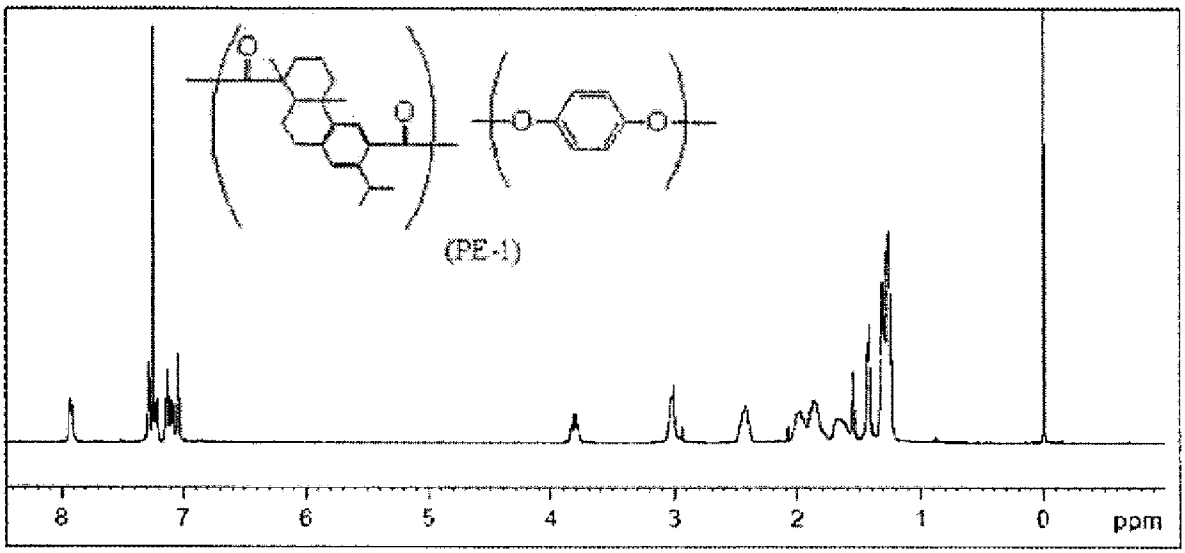
[請求項14] 難燃剤及び光安定剤からなる群より選ばれる少なくとも１種の添加剤をさらに含む、請求項１２に記載の成形体。

[請求項15] 前記樹脂層が、難燃剤及び光安定剤からなる群より選ばれる少なくとも１種の添加剤をさらに含む、請求項１３に記載のフィルム。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/079695

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G63/187(2006.01)i, *C08L67/02*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G63/00-63/91, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2011/125795 A1 (Fujifilm Corp.), 13 October 2011 (13.10.2011), paragraphs [0061], [0065], [0109] (Family: none)	1-15
P,X	WO 2010/150847 A1 (Fujifilm Corp.), 29 December 2010 (29.12.2010), paragraphs [0012], [0049], [0094] & JP 2011/026569 A	1-15
P,X	WO 2011/096145 A1 (Fujifilm Corp.), 11 August 2011 (11.08.2011), paragraphs [0042], [0049], [0086] (Family: none)	1-15

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
27 January, 2012 (27.01.12)	07 February, 2012 (07.02.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/079695

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-292815 A (Kao Corp.), 08 November 2007 (08.11.2007), claims; paragraph [0010] & US 2009/0069530 A1 & EP 2012184 A1	1-15
A	JP 2000-500792 A (Hoechst Research & Technology Deutschland GmbH & Co. KG.), 25 January 2000 (25.01.2000), claim 1; pages 24 to 25 & US 6107447 A1 & EP 0856025 A	1-15
A	JP 4-153092 A (Oji Paper Co., Ltd.), 26 May 1992 (26.05.1992), examples (Family: none)	1-15
A	JP 59-22919 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 06 February 1984 (06.02.1984), example 1 (Family: none)	1-15
A	JP 63-170328 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 14 July 1988 (14.07.1988), claims; example 11 (Family: none)	1-15
A	Pratt, Yolanda T., Derivatives of dehydroabietic acid, Journal of the American Chemical Society, 1951, 73, 3803-7	1-15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０７９６９５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G63/187(2006.01)i, C08L67/02(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G63/00-63/91, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA/REGISTRY(STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
P, X	WO 2011/125795 A1（富士フイルム株式会社）2011.10.13, 段落【0061】, 段落【0065】, 段落【0109】（ファミリーなし）	1-15
P, X	WO 2010/150847 A1（富士フイルム株式会社）2010.12.29, 段落【0012】, 段落【0049】, 段落【0094】 & JP 2011/026569 A	1-15
P, X	WO 2011/096145 A1（富士フイルム株式会社）2011.08.11, 段落【0042】, 段落【0049】, 段落【0086】（ファミリーなし）	1-15

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２７．０１．２０１２	国際調査報告の発送日 ０７．０２．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　３７５１ 米村　耕一 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2007-292815 A (花王株式会社) 2007.11.08, 特許請求の範囲, 段落【0010】 & US 2009/0069530 A1 & EP2012184 A1	1-15
A	JP 2000-500792 A (ヘキスト・リサーチ・アンド・テクノロジー・ドイチュラント・ゲーエムベーハー・ウント・コンパニー・カーゲー) 2000.01.25, 請求項1, 第24-25頁 & US 6107447 A1 & EP 0856025 A	1-15
A	JP 4-153092 A (王子製紙株式会社) 1992.05.26, 実施例（ファミリーなし）	1-15
A	JP 59-22919 A (荒川化学工業株式会社) 1984.02.06, 実施例1（ファミリーなし）	1-15
A	JP 63-170328 A (荒川化学工業株式会社) 1988.07.14, 特許請求の範囲, 実施例11（ファミリーなし）	1-15
A	Pratt, Yolanda T., Derivatives of dehydroabietic acid, Journal of the American Chemical Society, 1951, 73, 3803-7	1-15