

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2024-533305

(P2024-533305A)

(43)公表日 令和6年9月12日(2024.9.12)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 C 43/23 (2006.01)	C 0 7 C 43/23	C C S P 4 H 0 0 6
C 0 7 C 317/22 (2006.01)	C 0 7 C 317/22	4 J 0 2 9
C 0 7 C 323/20 (2006.01)	C 0 7 C 323/20	
C 0 8 G 64/04 (2006.01)	C 0 8 G 64/04	
C 0 7 D 333/76 (2006.01)	C 0 7 D 333/76	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全150頁) 最終頁に続く		

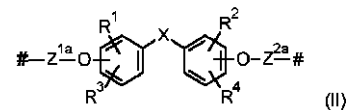
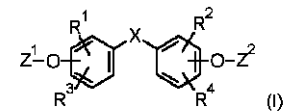
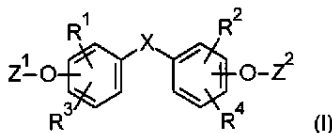
(21)出願番号	特願2024-515059(P2024-515059)	(71)出願人	520069534
(86)(22)出願日	令和4年9月8日(2022.9.8)		ロイター ヒエミッシャー アパラテバ
(85)翻訳文提出日	令和6年3月29日(2024.3.29)		ウ エー. カー.
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/074976		ドイツ連邦共和国 7 9 1 0 8 フライブ
(87)国際公開番号	WO2023/036868		ルク, エンゲッサーシュトラッセ 4 ベー
(87)国際公開日	令和5年3月16日(2023.3.16)	(74)代理人	100092783
(31)優先権主張番号	21195940.8		弁理士 小林 浩
(32)優先日	令和3年9月10日(2021.9.10)	(74)代理人	100110663
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)		弁理士 杉山 共永
(31)優先権主張番号	22169991.1	(74)代理人	100156476
(32)優先日	令和4年4月26日(2022.4.26)		弁理士 潮 太朗
(33)優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁(EP)	(72)発明者	アンドルシュコ, ヴァジル
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA		ドイツ連邦共和国 7 9 1 0 8 フライブ
	最終頁に続く		ルク, エンゲッサーシュトラッセ 4 ベー
			ー, ロイター ヒエミッシャー アパラテバ
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アリール（ヘタリール）置換ビスフェノール化合物及び熱可塑性樹脂

(57)【要約】

本発明は式（I）の化合物：

【化1】



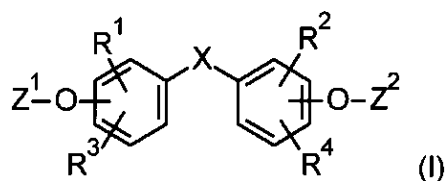
（式中、Xは、単結合、O、N-（C₁-C₄）-アルキル、N-Ar¹、CR⁵R⁶、S、S（O）及びSO₂からなる群から選択され；Z¹及びZ²は、水素、-Alk-OH、-CH₂-Ar²-CH₂-OH、-Alk'-C（O）OR^x、-CH₂-Ar²-C（O）OR^x及び-C（O）-Ar²-C（O）OR^x（R^xは、水素、フェニル、ベンジル及びC₁-C₄-アルキルからなる群から選択される）から独立して選択され；R¹及びR²は、環員として6～26個の炭素原子を有する任意に置換された単環式又は多環式アリール及び環員として合計5～26個の原子を有する任意に置換された単環式又は多環式ヘタリールからなる群から独立して選

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (I) の化合物：

【化 1】



10

(式中、

X は、単結合、O、N - (C₁ - C₄) - アルキル、N - Ar¹、CR⁵R⁶、S、S (O) 及び SO₂ からなる群から選択され；

Z¹ 及び Z² は、水素、-Alk-OH、-CH₂-Ar²-CH₂-OH、-Alk'、-C(O)OR^x、-CH₂-Ar²-C(O)OR^x 及び -C(O)-Ar²-C(O)OR^x (R^x は、水素、フェニル、ベンジル及び C₁-C₄-アルキルからなる群から選択される) から独立して選択され；

R¹ 及び R² は、環員として 6 ~ 26 個の炭素原子を有する単環式又は多環式アリール及び合計 5 ~ 26 個の環員原子を有する単環式又は多環式ヘタリール (1、2、3 又は 4 個のヘタリールのこれらの環員原子は窒素、硫黄及び酸素から選択され、残りのヘタリールのこれらの環員原子は炭素原子である。単環式又は多環式アリール及び単環式又は多環式ヘタリールは非置換又は 1、2、3 若しくは 4 個の R^{Ar} 基を有する) からなる群から独立して選択され；

20

R³ 及び R⁴ は、水素、環員として 6 ~ 26 個の炭素原子を有する単環式又は多環式アリール及び合計 5 ~ 26 個の環員原子を有する単環式又は多環式ヘタリール (1、2、3 又は 4 個のヘタリールのこれらの環員原子は窒素、硫黄及び酸素から選択され、残りのヘタリールのこれらの環員原子は炭素原子である。単環式又は多環式アリール及び単環式又は多環式ヘタリールは非置換又は 1、2、3 若しくは 4 個の R^{Ar} 基を有する) からなる群から独立して選択され；

30

R⁵ は、水素及び C₁-C₄-アルキルからなる群から選択され；

R⁶ は、水素及び C₁-C₄-アルキルからなる群から選択され；

Ar¹ は、環員として 6 ~ 26 個の炭素原子を有する単環式又は多環式アリール及び合計 5 ~ 26 個の環員原子を有する単環式又は多環式ヘタリール (1、2、3 又は 4 個のヘタリールのこれらの環員原子は窒素、硫黄及び酸素から選択され、残りのヘタリールのこれらの原子は炭素原子である。単環式又は多環式アリール及び単環式又は多環式ヘタリールは非置換又は 1、2、3 若しくは 4 個の R^{Ar} 基を有する) からなる群から選択され；

Ar² は、フェニレン、ナフチレン及びビフェニリレンからなる群から選択され；

Alk は、C₂-C₄-アルカンジイルであり；

Alk' は、C₁-C₄-アルカンジイルであり；

40

R^{Ar} は、R、OR、CH_nR_{3-n}、NR₂ 及び CH=CHR' からなる群から選択され、同じアリール (ヘタリール) 基に R^{Ar} が 2 つ以上存在する場合は同一又は異なってもよく；

R は、メチル、エチル、フェニル、ナフチル、フェナントレニル及びトリフェニレニル (フェニル、ナフチル、フェナントレニル及びトリフェニレニルは非置換又は 1、2、3 若しくは 4 個の同一又は異なる R' 基で置換されている) からなる群から選択され；

R' は、水素、メチル、フェニル及びナフチル (フェニル及びナフチルは非置換又は 1、2、3 若しくは 4 個の同一又は異なる R' 基で置換されている) から選択され；

R'' は、フェニル、OC(=O)H、CH₃、N(CH₃)₂ 及び C(O)CH₃ からなる群から選択され；

50

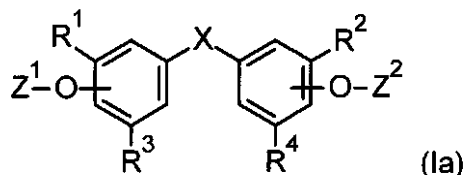
n は、0、1 又は 2 である。

但し、 R^3 及び R^4 が両者ともに水素である場合、 R^1 及び R^2 は両者ともにフェニルではない。

【請求項 2】

式 (I) が式 (I a) で表される、請求項 1 に記載の化合物。

【化 2】



10

【請求項 3】

X が、単結合、O、N-メチル、N-エチル、N-イソプロピル、N-フェニル、N-ナフチル、N-フェナントリル、 CH_2 、 $C(CH_3)_2$ 、 $CH(CH_3)$ 、S 及び SO_2 からなる群から選択され、特に単結合、O、 CH_2 、 $C(CH_3)_2$ 、 $CH(CH_3)$ 、S 及び SO_2 からなる群から選択される、請求項 1 又は請求項 2 に記載の化合物。

【請求項 4】

Z^1 及び Z^2 が、水素、2-ヒドロキシエチル、メトキシカルボニル-メチル、ヒドロキシメチル-フェニル-メチル、ヒドロキシメチル-ナフチル-メチル、ヒドロキシメチル-ビフェニル-メチル、メトキシカルボニル-フェニル-メチル及びメトキシカルボニル-ナフチル-メチルから、特に水素、2-ヒドロキシエチル、メトキシカルボニル-メチル、(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル、(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル、(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル、(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル、(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル、4'-(ヒドロキシメチル)-1,1'-ビフェニル-4-メチル、(4-(メトキシカルボニル)フェニル)メチル、(3-(メトキシカルボニル)フェニル)メチル、(4-(メトキシカルボニル)-1-ナフチル)メチル及び(6-(メトキシカルボニル)-2-ナフチル)メチルから選択される、請求項 1~3 のいずれか一項に記載の化合物。

20

30

【請求項 5】

R^1 及び R^2 が、フェニル、ナフチル、1,2-ジヒドロアセナフチレニル、ビフェニル、フルオレニル、11H-ベンゾ[a]フルオレニル、11H-ベンゾ[b]フルオレニル、7H-ベンゾ[c]フルオレニル、フェナントレニル、ベンゾ[c]フェナントレニル、ピレニル、クリセニル、ピセニル、トリフェニレニル、ベンゾ[b]フラニル、ジベンゾ[b,d]フラニル、ナフト[1,2-b]フラニル、ナフト[2,3-b]フラニル、ナフト[2,1-b]フラニル、ベンゾ[b]ナフト[1,2-d]フラニル、ベンゾ[b]ナフト[2,3-d]フラニル、ベンゾ[b]ナフト[2,1-d]フラニル、ベンゾ[1,2-b:4,3-b']ジフラニル、ベンゾ[1,2-b:6,5-b']ジフラニル、ベンゾ[1,2-b:5,4-b']ジフラニル、ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジフラニル、トリベンゾ[b,d,f]オキセピニル、2H-ナフト[1,8-d,e][1,3]ジオキシニル、ジナフト[2,3-b:2',3'-d]フラニル、オキサントレニル、ベンゾ[a]オキサントレニル、ベンゾ[b]オキサントレニル、ベンゾ[b]チエニル、ジベンゾ[b,d]チエニル、ナフト[1,2-b]チエニル、ナフト[2,3-b]チエニル、ナフト[2,1-b]チエニル、ベンゾ[b]ナフト[1,2-d]チエニル、ベンゾ[b]ナフト[2,3-d]チエニル、ベンゾ[b]ナフト[2,1-d]チエニル、ベンゾ[1,2-b:4,3-b']ジチエニル、ベンゾ[1,2-b:6,5-b']ジチエニル、ベンゾ[1,2-b:5,4-b']ジチエニル、ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチエニル、9H-チオキサンテニル、6H-

40

50

ジベンゾ [b, d] チオピラニル、1, 4-ベンゾジチニル、ナフト [1, 2-b] [1, 4] ジチニル、ナフト [2, 3-b] [1, 4] ジチニル、チアントレニル、ベンゾ [a] チアントレニル、ベンゾ [b] チアントレニル、ジベンゾ [a, c] チアントレニル、ジベンゾ [a, h] チアントレニル、ジベンゾ [a, i] チアントレニル、ジベンゾ [a, j] チアントレニル、ジベンゾ [b, i] チアントレニル、2H-ナフト [1, 8-b, c] チエニル、ジベンゾ [b, d] チエピニル、ジベンゾ [b, f] チエピニル、5H-フェナントロ [4, 5-b, c, d] チオピラニル、トリベンゾ [b, d, f] チエピニル、2, 5-ジヒドロナフト [1, 8-b, c: 4, 5-b', c'] ジチエニル、2, 6-ジヒドロナフト [1, 8-b, c: 5, 4-b', c'] ジチエニル、トリベンゾ [a, c, i] チアントレニル、ベンゾ [b] ナフト [1, 8-e, f] [1, 4] ジチエピニル、ジナフト [2, 3-b: 2', 3'-d] チエニル、5H-フェナントロ [1, 10-b, c] チエニル、7H-フェナントロ [1, 10-c, b] チエニル、ジベンゾ [d, d'] ベンゾ [1, 2-b: 4, 5-b'] ジチエニル及びジベンゾ [d, d'] ベンゾ [1, 2-b: 5, 4-b'] ジチエニルからなる群から独立して選択される、請求項 1~4 のいずれか一項に記載の化合物。

10

【請求項 6】

R¹ 及び R² が、フェニル、ナフチル、1, 2-ジヒドロアセナフチレニル、フェナントレニル、ピレニル、トリフェニレニル、ベンゾ [b] フラニル、ジベンゾ [b, d] フラニル、ベンゾ [b] チエニル、ジベンゾ [b, d] チエニル及びチアントレニルからなる群から独立して選択される、請求項 5 に記載の化合物。

20

【請求項 7】

R¹ 及び R² が同じ意味を有する、請求項 1~6 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 8】

R³ 及び R⁴ が、環原子として 6~26 個の炭素原子を有する単環式又は多環式アリール及び合計 5~26 個の環員原子を有する単環式又は多環式ヘタリール（1、2、3 又は 4 個のヘタリールのこれらの環員原子は窒素、硫黄及び酸素から選択され、残りのヘタリールのこれらの環員原子は炭素原子である。単環式又は多環式アリール及び単環式又は多環式ヘタリールは非置換又は 1、2、3 若しくは 4 個の R^A 基を有する）からなる群から選択される、請求項 1~7 のいずれか一項に記載の化合物。

【請求項 9】

R³ 及び R⁴ が、フェニル、ナフチル、1, 2-ジヒドロアセナフチレニル、ビフェニリル、フルオレニル、11H-ベンゾ [a] フルオレニル、11H-ベンゾ [b] フルオレニル、7H-ベンゾ [c] フルオレニル、フェナントレニル、ベンゾ [c] フェナントレニル、ピレニル、クリセニル、ピセニル、トリフェニレニル、ベンゾ [b] フラニル、ジベンゾ [b, d] フラニル、ナフト [1, 2-b] フラニル、ナフト [2, 3-b] フラニル、ナフト [2, 1-b] フラニル、ベンゾ [b] ナフト [1, 2-d] フラニル、ベンゾ [b] ナフト [2, 3-d] フラニル、ベンゾ [b] ナフト [2, 1-d] フラニル、ベンゾ [1, 2-b: 4, 3-b'] ジフラニル、ベンゾ [1, 2-b: 6, 5-b'] ジフラニル、ベンゾ [1, 2-b: 5, 4-b'] ジフラニル、ベンゾ [1, 2-b: 4, 5-b'] ジフラニル、トリベンゾ [b, d, f] オキセピニル、2H-ナフト [1, 8-d, e] [1, 3] ジオキシニル、ジナフト [2, 3-b: 2', 3'-d] フラニル、オキサントレニル、ベンゾ [a] オキサントレニル、ベンゾ [b] オキサントレニル、ベンゾ [b] チエニル、ジベンゾ [b, d] チエニル、ナフト [1, 2-b] チエニル、ナフト [2, 3-b] チエニル、ナフト [2, 1-b] チエニル、ベンゾ [b] ナフト [1, 2-d] チエニル、ベンゾ [b] ナフト [2, 3-d] チエニル、ベンゾ [b] ナフト [2, 1-d] チエニル、ベンゾ [1, 2-b: 4, 3-b'] ジチエニル、ベンゾ [1, 2-b: 6, 5-b'] ジチエニル、ベンゾ [1, 2-b: 5, 4-b'] ジチエニル、ベンゾ [1, 2-b: 4, 5-b'] ジチエニル、9H-チオキサンテニル、6H-ジベンゾ [b, d] チオピラニル、1, 4-ベンゾジチニル、ナフト [1, 2-b] [1, 4] ジチニル、ナフト [2, 3-b] [1, 4] ジチニル、チアントレニル、ベ

30

40

50

ンゾ [a] チアントレニル、ベンゾ [b] チアントレニル、ジベンゾ [a, c] チアントレニル、ジベンゾ [a, h] チアントレニル、ジベンゾ [a, i] チアントレニル、ジベンゾ [a, j] チアントレニル、ジベンゾ [b, i] チアントレニル、2H-ナフト [1, 8-b, c] チエニル、ジベンゾ [b, d] チエピニル、ジベンゾ [b, f] チエピニル、5H-フェナントロ [4, 5-b, c, d] チオピラニル、トリベンゾ [b, d, f] チエピニル、2, 5-ジヒドロナフト [1, 8-b, c: 4, 5-b', c'] ジチエニル、2, 6-ジヒドロナフト [1, 8-b, c: 5, 4-b', c'] ジチエニル、トリベンゾ [a, c, i] チアントレニル、ベンゾ [b] ナフト [1, 8-e, f] [1, 4] ジチエピニル、ジナフト [2, 3-b: 2', 3'-d] チエニル、5H-フェナントロ [1, 10-b, c] チエニル、7H-フェナントロ [1, 10-c, b] チエニル、ジベンゾ [d, d'] ベンゾ [1, 2-b: 4, 5-b'] ジチエニル及びジベンゾ [d, d'] ベンゾ [1, 2-b: 5, 4-b'] ジチエニルからなる群から独立して選択される、請求項 8 に記載の化合物。

10

【請求項 10】

R³ 及び R⁴ が、フェニル、ナフチル、1, 2-ジヒドロアセナフチレニル、フェナントレニル、ピレニル、トリフェニレニル、ベンゾ [b] フラニル、ジベンゾ [b, d] フラニル、ベンゾ [b] チエニル、ジベンゾ [b, d] チエニル及びチアントレニルからなる群から独立して選択される、請求項 9 に記載の化合物。

【請求項 11】

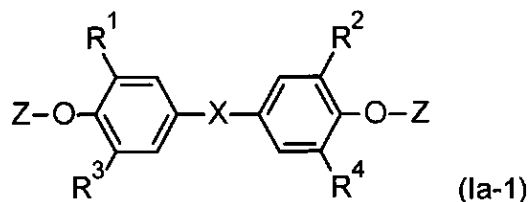
R¹、R²、R³ 及び R⁴ が同じ意味を有する、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の化合物。

20

【請求項 12】

式 (I) が式 (Ia-1) で表され、式中、Z は請求項 1 又は請求項 4 で Z¹ 及び Z² として定義される、請求項 1～11 のいずれか一項に記載の化合物。

【化 3】



30

【請求項 13】

R¹、X 及び Z が表 A' の 1 行で定義されるとおりであり、R² が置換基 R¹、R³ 及び R⁴ の同一の意味を表す、請求項 12 に記載の化合物。

40

50

【表 1 - 1】

表 A'

	X	R ^y (R ¹ = R ² = R ³ = R ⁴)	Z
1	C(CH ₃) ₂	フェニル	水素
2	C(CH ₃) ₂	ナфта-1-イル	水素
3	C(CH ₃) ₂	ナфта-2-イル	水素
4	C(CH ₃) ₂	フェナントレン-9-イル	水素
5	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	水素
6	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	水素
7	C(CH ₃) ₂	チアントレン-1-イル	水素
8	C(CH ₃) ₂	チアントレン-2-イル	水素
9	SO ₂	フェニル	水素
10	SO ₂	ナфта-1-イル	水素
11	SO ₂	ナфта-2-イル	水素
12	SO ₂	フェナントレン-9-イル	水素
13	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	水素
14	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	水素
15	SO ₂	チアントレン-1-イル	水素
16	SO ₂	チアントレン-2-イル	水素
17	S	フェニル	水素
18	S	ナфта-1-イル	水素
19	S	ナфта-2-イル	水素
20	S	フェナントレン-9-イル	水素
21	S	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	水素
22	S	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	水素
23	S	チアントレン-1-イル	水素
24	S	チアントレン-2-イル	水素
25	単結合	フェニル	水素
26	単結合	ナфта-1-イル	水素
27	単結合	ナфта-2-イル	水素
28	単結合	フェナントレン-9-イル	水素
29	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	水素
30	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	水素
31	単結合	チアントレン-1-イル	水素
32	単結合	チアントレン-2-イル	水素
33	C(CH ₃) ₂	フェニル	2-ヒドロキシエチル
34	C(CH ₃) ₂	ナфта-1-イル	2-ヒドロキシエチル
35	C(CH ₃) ₂	ナфта-2-イル	2-ヒドロキシエチル
36	C(CH ₃) ₂	フェナントレン-9-イル	2-ヒドロキシエチル
37	C(CH ₃) ₂	トリフェニレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
38	C(CH ₃) ₂	トリフェニレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
39	C(CH ₃) ₂	ピレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
40	C(CH ₃) ₂	ピレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
41	C(CH ₃) ₂	ピレン-4-イル	2-ヒドロキシエチル

10

20

30

40

50

【表 1 - 2】

42	C(CH ₃) ₂	1,2-ジヒドロアセナフチレン-5-イル	2-ヒドロキシエチル
43	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]フラン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
44	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]フラン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
45	C(CH ₃) ₂	ベンゾ[b]チエン-3-イル	2-ヒドロキシエチル
46	C(CH ₃) ₂	ベンゾ[b]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
47	C(CH ₃) ₂	ベンゾ[b]チエン-5-イル	2-ヒドロキシエチル
48	C(CH ₃) ₂	ベンゾ[b]チエン-6-イル	2-ヒドロキシエチル
49	C(CH ₃) ₂	ベンゾ[b]チエン-7-イル	2-ヒドロキシエチル
50	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
51	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
52	C(CH ₃) ₂	チアントレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
53	C(CH ₃) ₂	チアントレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
54	SO ₂	フェニル	2-ヒドロキシエチル
55	SO ₂	ナфта-1-イル	2-ヒドロキシエチル
56	SO ₂	ナфта-2-イル	2-ヒドロキシエチル
57	SO ₂	フェナントレン-9-イル	2-ヒドロキシエチル
58	SO ₂	トリフェニレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
59	SO ₂	トリフェニレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
60	SO ₂	ピレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
61	SO ₂	ピレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
62	SO ₂	ピレン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
63	SO ₂	1,2-ジヒドロアセナフチレン-5-イル	2-ヒドロキシエチル
64	SO ₂	ジベンゾ[b,d]フラン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
65	SO ₂	ジベンゾ[b,d]フラン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
66	SO ₂	ベンゾ[b]チエン-3-イル	2-ヒドロキシエチル
67	SO ₂	ベンゾ[b]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
68	SO ₂	ベンゾ[b]チエン-5-イル	2-ヒドロキシエチル
69	SO ₂	ベンゾ[b]チエン-6-イル	2-ヒドロキシエチル
70	SO ₂	ベンゾ[b]チエン-7-イル	2-ヒドロキシエチル
71	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
72	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
73	SO ₂	チアントレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
74	SO ₂	チアントレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
75	S	フェニル	2-ヒドロキシエチル
76	S	ナфта-1-イル	2-ヒドロキシエチル
77	S	ナфта-2-イル	2-ヒドロキシエチル
78	S	フェナントレン-9-イル	2-ヒドロキシエチル
79	S	トリフェニレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
80	S	トリフェニレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
81	S	ピレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
82	S	ピレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル

10

20

30

40

50

【表 1 - 3】

83	S	ピレン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
84	S	1,2-ジヒドロアセナフチレン-5-イル	2-ヒドロキシエチル
85	S	ジベンゾ[b,d]フラン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
86	S	ジベンゾ[b,d]フラン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
87	S	ベンゾ[b]チエン-3-イル	2-ヒドロキシエチル
88	S	ベンゾ[b]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
89	S	ベンゾ[b]チエン-5-イル	2-ヒドロキシエチル
90	S	ベンゾ[b]チエン-6-イル	2-ヒドロキシエチル
91	S	ベンゾ[b]チエン-7-イル	2-ヒドロキシエチル
92	S	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
93	S	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
94	S	チアントレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
95	S	チアントレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
96	単結合	フェニル	2-ヒドロキシエチル
97	単結合	ナфта-1-イル	2-ヒドロキシエチル
98	単結合	ナфта-2-イル	2-ヒドロキシエチル
99	単結合	フェナントレン-9-イル	2-ヒドロキシエチル
100	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
101	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
102	単結合	チアントレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
103	単結合	チアントレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
104	C(CH ₃) ₂	フェニル	メトキシカルボニル-メチル
105	C(CH ₃) ₂	ナфта-1-イル	メトキシカルボニル-メチル
106	C(CH ₃) ₂	ナфта-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
107	C(CH ₃) ₂	フェナントレン-9-イル	メトキシカルボニル-メチル
108	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
109	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	メトキシカルボニル-メチル
110	C(CH ₃) ₂	チアントレン-1-イル	メトキシカルボニル-メチル
111	C(CH ₃) ₂	チアントレン-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
112	SO ₂	フェニル	メトキシカルボニル-メチル
113	SO ₂	ナфта-1-イル	メトキシカルボニル-メチル
114	SO ₂	ナфта-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
115	SO ₂	フェナントレン-9-イル	メトキシカルボニル-メチル
116	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
117	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	メトキシカルボニル-メチル
118	SO ₂	チアントレン-1-イル	メトキシカルボニル-メチル
119	SO ₂	チアントレン-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
120	S	フェニル	メトキシカルボニル-メチル
121	S	ナфта-1-イル	メトキシカルボニル-メチル
122	S	ナфта-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
123	S	フェナントレン-9-イル	メトキシカルボニル-メチル
124	S	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
125	S	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	メトキシカルボニル-メチル

10

20

30

40

50

【表 1 - 4】

126	S	チアントレン-1-イル	メトキシカルボニル-メチル
127	S	チアントレン-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
128	単結合	フェニル	メトキシカルボニル-メチル
129	単結合	ナфта-1-イル	メトキシカルボニル-メチル
130	単結合	ナфта-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
131	単結合	フェナントレン-9-イル	メトキシカルボニル-メチル
132	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
133	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	メトキシカルボニル-メチル
134	単結合	チアントレン-1-イル	メトキシカルボニル-メチル
135	単結合	チアントレン-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
136	C(CH ₃) ₂	フェニル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
137	C(CH ₃) ₂	ナфта-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
138	C(CH ₃) ₂	ナфта-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
139	C(CH ₃) ₂	フェナントレン-9-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
140	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
141	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
142	C(CH ₃) ₂	チアントレン-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
143	C(CH ₃) ₂	チアントレン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
144	SO ₂	フェニル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
145	SO ₂	ナфта-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
146	SO ₂	ナфта-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
147	SO ₂	フェナントレン-9-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
148	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
149	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
150	SO ₂	チアントレン-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
151	SO ₂	チアントレン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
152	S	フェニル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
153	S	ナфта-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
154	S	ナфта-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
155	S	フェナントレン-9-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
156	S	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
157	S	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
158	S	チアントレン-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
159	S	チアントレン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
160	単結合	フェニル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
161	単結合	ナфта-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
162	単結合	ナфта-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
163	単結合	フェナントレン-9-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
164	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
165	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
166	単結合	チアントレン-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
167	単結合	チアントレン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
168	C(CH ₃) ₂	フェニル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
169	C(CH ₃) ₂	ナфта-1-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル

10

20

30

40

50

【表 1 - 5】

170	C(CH ₃) ₂	ナфта-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
171	C(CH ₃) ₂	フェナントレン-9-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
172	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
173	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
174	C(CH ₃) ₂	チアントレン-1-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
175	C(CH ₃) ₂	チアントレン-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
176	SO ₂	フェニル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
177	SO ₂	ナфта-1-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
178	SO ₂	ナфта-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
179	SO ₂	フェナントレン-9-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
180	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
181	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
182	SO ₂	チアントレン-1-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
183	SO ₂	チアントレン-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
184	S	フェニル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
185	S	ナфта-1-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
186	S	ナфта-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
187	S	フェナントレン-9-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
188	S	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
189	S	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
190	S	チアントレン-1-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
191	S	チアントレン-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
192	単結合	フェニル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
193	単結合	ナфта-1-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
194	単結合	ナфта-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
195	単結合	フェナントレン-9-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
196	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
197	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
198	単結合	チアントレン-1-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
199	単結合	チアントレン-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
200	C(CH ₃) ₂	フェニル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
201	C(CH ₃) ₂	ナфта-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
202	C(CH ₃) ₂	ナфта-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
203	C(CH ₃) ₂	フェナントレン-9-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
204	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
205	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
206	C(CH ₃) ₂	チアントレン-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
207	C(CH ₃) ₂	チアントレン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
208	SO ₂	フェニル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
209	SO ₂	ナфта-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
210	SO ₂	ナфта-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
211	SO ₂	フェナントレン-9-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
212	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
213	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル

10

20

30

40

50

【表 1 - 6】

214	SO ₂	チアントレン-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
215	SO ₂	チアントレン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
216	S	フェニル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
217	S	ナфта-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
218	S	ナфта-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
219	S	フェナントレン-9-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
220	S	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
221	S	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
222	S	チアントレン-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
223	S	チアントレン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
224	単結合	フェニル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
225	単結合	ナфта-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
226	単結合	ナфта-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
227	単結合	フェナントレン-9-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
228	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
229	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
230	単結合	チアントレン-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
231	単結合	チアントレン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
232	C(CH ₃) ₂	フェニル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
233	C(CH ₃) ₂	ナфта-1-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
234	C(CH ₃) ₂	ナфта-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
235	C(CH ₃) ₂	フェナントレン-9-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
236	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
237	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
238	C(CH ₃) ₂	チアントレン-1-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
239	C(CH ₃) ₂	チアントレン-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
240	SO ₂	フェニル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
241	SO ₂	ナфта-1-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
242	SO ₂	ナфта-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
243	SO ₂	フェナントレン-9-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
244	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
245	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
246	SO ₂	チアントレン-1-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
247	SO ₂	チアントレン-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
248	S	フェニル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
249	S	ナфта-1-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
250	S	ナфта-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
251	S	フェナントレン-9-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
252	S	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
253	S	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
254	S	チアントレン-1-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
255	S	チアントレン-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
256	単結合	フェニル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
257	単結合	ナфта-1-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル

10

20

30

40

50

【表 1 - 7】

258	単結合	ナフタ-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
259	単結合	フェナントレン-9-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
260	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
261	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
262	単結合	チアントレン-1-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
263	単結合	チアントレン-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
264	C(CH ₃) ₂	フェニル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
265	C(CH ₃) ₂	ナフタ-1-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
266	C(CH ₃) ₂	ナフタ-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
267	C(CH ₃) ₂	フェナントレン-9-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
268	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
269	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
270	C(CH ₃) ₂	チアントレン-1-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
271	C(CH ₃) ₂	チアントレン-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
272	SO ₂	フェニル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
273	SO ₂	ナフタ-1-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
274	SO ₂	ナフタ-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
275	SO ₂	フェナントレン-9-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
276	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
277	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
278	SO ₂	チアントレン-1-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
279	SO ₂	チアントレン-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
280	S	フェニル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
281	S	ナフタ-1-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
282	S	ナフタ-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
283	S	フェナントレン-9-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
284	S	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
285	S	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
286	S	チアントレン-1-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
287	S	チアントレン-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
288	単結合	フェニル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
289	単結合	ナフタ-1-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
290	単結合	ナフタ-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
291	単結合	フェナントレン-9-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
292	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
293	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
294	単結合	チアントレン-1-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
295	単結合	チアントレン-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル

10

20

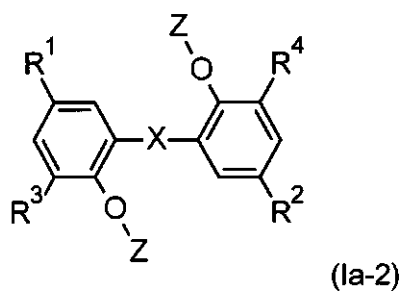
30

40

【請求項 1 4】

式 (I) が式 (I a - 2) で表され、式中、Z は請求項 1 又は請求項 4 で Z¹ 及び Z² として定義される、請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の化合物。

【化 4】



10

【請求項 15】

R¹、X 及び Z が表 B の 1 行で定義されるとおりであり、R² が置換基 R¹、R²、R³ 及び R⁴ の同一の意味を表す、請求項 12 に記載の化合物。

20

30

40

50

【表 2 - 1】

表 B

	X	R ^y (R ¹ = R ² = R ³ = R ⁴)	Z
1	単結合	フェニル	水素
2	単結合	ナフタ-1-イル	水素
3	単結合	ナフタ-2-イル	水素
4	単結合	フェナントレン-9-イル	水素
5	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	水素
6	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	水素
7	単結合	チアントレン-1-イル	水素
8	単結合	チアントレン-2-イル	水素
9	単結合	フェニル	2-ヒドロキシエチル
10	単結合	ナフタ-1-イル	2-ヒドロキシエチル
11	単結合	ナフタ-2-イル	2-ヒドロキシエチル
12	単結合	フェナントレン-9-イル	2-ヒドロキシエチル
13	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
14	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
15	単結合	チアントレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
16	単結合	チアントレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
17	単結合	フェニル	メトキシカルボニル-メチル
18	単結合	ナフタ-1-イル	メトキシカルボニル-メチル
19	単結合	ナフタ-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
20	単結合	フェナントレン-9-イル	メトキシカルボニル-メチル
21	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
22	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	メトキシカルボニル-メチル
23	単結合	チアントレン-1-イル	メトキシカルボニル-メチル
24	単結合	チアントレン-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
25	単結合	フェニル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
26	単結合	ナフタ-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
27	単結合	ナフタ-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
28	単結合	フェナントレン-9-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
29	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
30	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
31	単結合	チアントレン-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
32	単結合	チアントレン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
33	単結合	フェニル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
34	単結合	ナフタ-1-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
35	単結合	ナフタ-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
36	単結合	フェナントレン-9-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
37	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
38	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
39	単結合	チアントレン-1-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
40	単結合	チアントレン-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
41	単結合	フェニル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル

10

20

30

40

50

【表 2 - 2】

42	単結合	ナフタ-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
43	単結合	ナフタ-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
44	単結合	フェナントレン-9-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
45	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
46	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
47	単結合	チアントレン-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
48	単結合	チアントレン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
49	単結合	フェニル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
50	単結合	ナフタ-1-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
51	単結合	ナフタ-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
52	単結合	フェナントレン-9-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
53	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
54	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
55	単結合	チアントレン-1-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
56	単結合	チアントレン-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
57	単結合	フェニル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
58	単結合	ナフタ-1-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
59	単結合	ナフタ-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
60	単結合	フェナントレン-9-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
61	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
62	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
63	単結合	チアントレン-1-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
64	単結合	チアントレン-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル

10

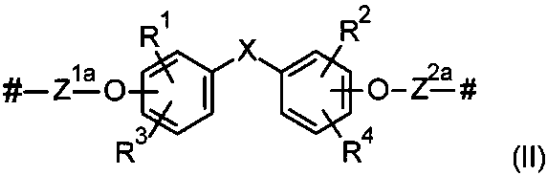
20

【請求項 1 6】

下記式（ⅠⅠ）で表される構造単位を含む熱可塑性樹脂。

【化 5】

30



（式中、

は隣接する構造単位への結合点を表し；そして、

40

Z^{1a} 及び Z^{2a} は、それぞれ、Z¹ 若しくは Z² が水素である場合、水素を単結合で置き換えることによって、又は Z¹ 若しくは Z² が水素でない場合、Z¹ 若しくは Z² の -OH 基若しくは -OR^x 基をオキシ（-O-）単位で置き換えることによって、式（Ⅰ）の Z¹ 又は Z² から誘導され、そして、

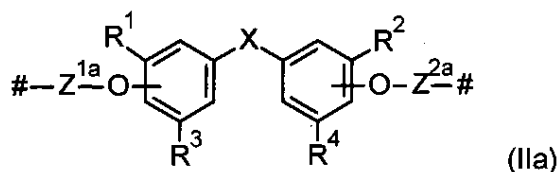
Z¹、Z²、X、R¹、R²、R³ 及び R⁴ は請求項 1 ～ 1 5 のいずれか一項に定義されるとおりである）

【請求項 1 7】

式（ⅠⅠ）が式（ⅠⅠa）で表される、請求項 1 6 に記載の熱可塑性樹脂。

50

【化 6】

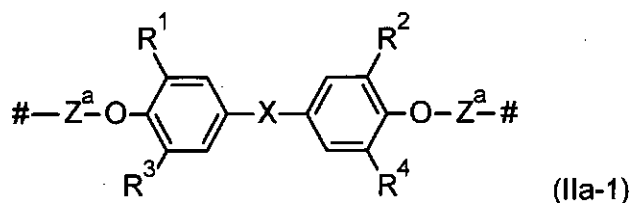


【請求項 18】

式 (IIa) が式 (IIa-1) で表され、式中、 Z^a は請求項 16 で Z^{1a} 及び Z^{2a} として定義される、請求項 17 に記載の熱可塑性樹脂。

10

【化 7】

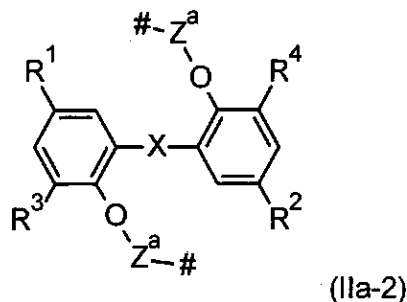


【請求項 19】

式 (IIa) が式 (IIa-2) で表され、式中、 Z^a は請求項 16 で Z^{1a} 及び Z^{2a} として定義される、請求項 17 に記載の熱可塑性樹脂。

20

【化 8】

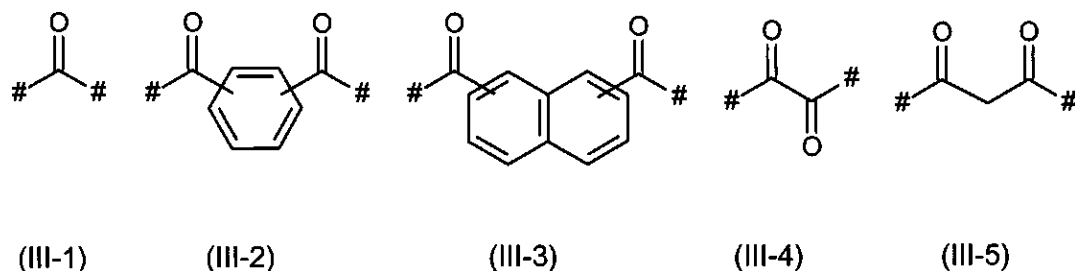


30

【請求項 20】

式 (II) の前記構造単位が、下記式 (III-1) ~ (III-5) で表される構造の 1 つに結合しており、式中、 Z^1 及び Z^2 は水素、 $-Alk-OH$ 及び $-CH_2-Ar^2-CH_2-OH$ から選択される、請求項 16 ~ 19 のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

【化 9】



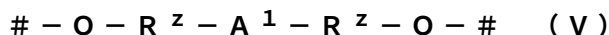
40

(式中、
は隣接する構造単位への結合点を表す)

50

【請求項 21】

式 (I I) で表される構造単位に加えて式 (V) の構造単位も含むコポリカーボネート樹脂、コポリエステルカーボネート樹脂及びコポリエステル樹脂から選択される請求項 16 ~ 20 のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。



(式中、

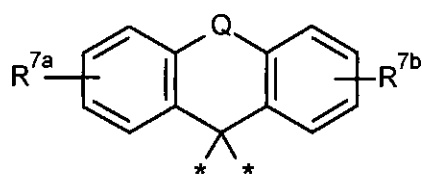
は隣接する構造単位への結合点を表し；

A^1 は、少なくとも 2 個のベンゼン環（前記ベンゼン環は、A により連結していてもよく、及び／又は、互いに直接縮合していてもよく、及び／又は非ベンゼン系炭素環により縮合していてもよい）を有する多環式基であり、 A^1 は非置換又は 1、2 若しくは 3 個の R^{aa} 基（ R^{aa} はハロゲン、 $C_1 - C_6$ -アルキル、 $C_5 - C_6$ -シクロアルキル及びフェニルからなる群から選択される）で置換されており；

10

A は、単結合、O、C=O、S、 SO_2 、 CH_2 、 $CH - Ar$ 、 CAr_2 、 $CH(CH_3)$ 、 $C(CH_3)_2$ 及び式 (A') の基からなる群から選択され；

【化 10】



(A')

20

式中、

Q は、単結合、O、NH、C=O、 CH_2 又は $CH=CH$ を表し；

R^{7a} 、 R^{7b} は互いに独立して、水素、フッ素、CN、R、OR、 $CH_k R_{3-k}$ 、 NR_2 、 $C(O)R$ 及び $C(O)NH_2$ （R は請求項 1 で定義されるとおりであり、k は 0、1、2 又は 3 である）からなる群から選択され；

* はベンゼン環への結合点を表し；

Ar は、環原子として 6 ~ 26 個の炭素原子を有する単環式又は多環式アリール及び合計 5 ~ 26 個の環員原子を有する単環式又は多環式ヘタリール（1、2、3 又は 4 個のヘタリールのこれらの環員原子は窒素、硫黄及び酸素から選択され、残りのヘタリールのこれらの環員原子は炭素原子である）からなる群から選択され、Ar は非置換又は 1、2 若しくは 3 個の R^{ab} 基（ R^{ab} はハロゲン、フェニル及び $C_1 - C_4$ -アルキルからなる群から選択される）で置換されており；

30

R^Z は、単結合、 Alk^1 、 $O - Alk^2 -$ 、 $O - Alk^2 - [O - Alk^2 -]_p -$ 又は $O - Alk^3 - C(O) -$ （O は A^1 に結合している）であり；

p は、1 ~ 10 の整数であり；

Alk^1 は、 $C_1 - C_4$ -アルカンジイルであり；

Alk^2 は、 $C_2 - C_4$ -アルカンジイルであり；そして、

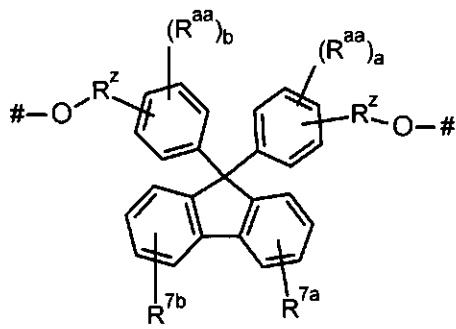
40

Alk^3 は、 $C_1 - C_4$ -アルカンジイルである）

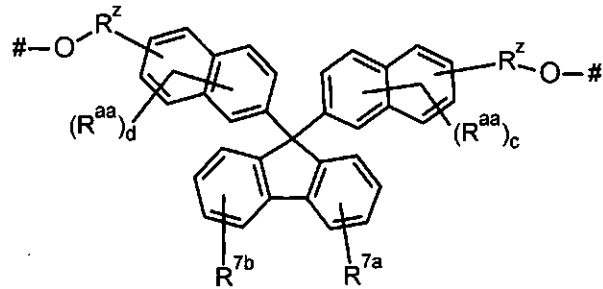
【請求項 22】

式 V の構造単位が、下記式 V-1 ~ V-6 の 1 つで表される、請求項 21 に記載の熱可塑性樹脂。

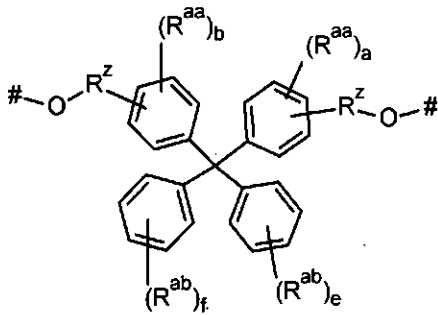
【化 1 1】



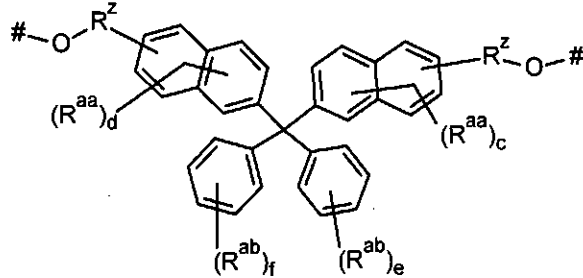
V-1



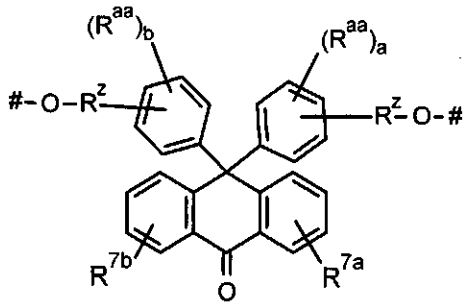
V-2



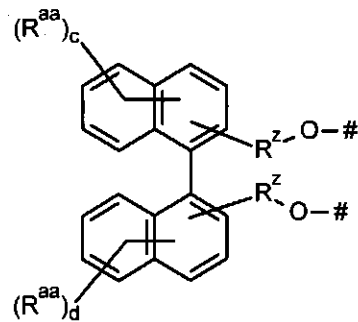
V-3



V-4



V-5



V-6

(式中、

a 及び b は、0、1、2 又は 3、特に 0 又は 1 であり；

c 及び d は、0、1、2、3、4 又は 5、特に 0 又は 1 であり；

e 及び f は、0、1、2、3、4 又は 5、特に 0 又は 1 であり；

R^Z 、 R^{aa} 、 R^{ab} 、 R^{7a} 及び R^{7b} は、式 (I V) に定義されたとおりである)

【請求項 2 3】

式 (I I) の構造単位のマール比が、式 (I I) 及び (V) の構造単位のマール比を基準として、1 ~ 70 mol % であり、式 (V) の構造単位のマール比が、式 (I I) 及び (V) の構造単位のマール比を基準として、30 ~ 99 mol % である、請求項 2 1 又は 2 2 に記載の熱可塑性樹脂。

【請求項 2 4】

1. 640 以上の屈折率を有する、請求項 1 6 ~ 2 3 のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

【請求項 2 5】

24 以下のアッペ数を有する、請求項 1 6 ~ 2 4 のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

【請求項 26】

90～185℃のガラス転移温度（T_g）を有する、請求項16～25のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

【請求項 27】

ポリスチレン標準に対してゲル浸透クロマトグラフィーによって決定される10000～50000の重量平均分子量を有する、請求項16～26のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

【請求項 28】

前記熱可塑性樹脂が、分子量（M_w）が1000未満の低分子量化合物を含み、前記熱可塑性樹脂中の前記低分子量化合物の含有量（CLWC）は、前記熱可塑性樹脂の合計重量を基準として、0.3重量%～7.0重量%の範囲であり、前記CLWCは下記式によって表される、請求項16～27のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

10

【数 1】

$$CLWC(\%) = \frac{\text{GPC 分析での } M_w \text{ が } 1,000 \text{ 未満の化合物のピークの総面積}}{\text{(GPC 分析での化合物の全ピークの総面積)}} \times 100$$

【請求項 29】

20

請求項16～28のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂からなる光学素子。

【請求項 30】

請求項16～29のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂のモノマーとしての請求項1～15のいずれか一項に記載の式（I）の化合物の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有利な光学特性及び機械的特性を有し、光学素子の製造に使用できるポリカーボネート樹脂等の熱可塑性樹脂を製造するためのモノマーとして適したアリール（ヘタリール）置換ビスフェノール化合物に関する。

30

【背景技術】

【0002】

光学ガラスに代えて光学樹脂で作られた光学レンズ等の光学素子は、射出成形によって大量に製造できる点で有利である。最近では、光学樹脂、特に透明ポリカーボネート樹脂がカメラレンズの製造に頻繁に使用されている。この点に関しては、より高い屈折率を有する樹脂は、最終製品のサイズと重量を減少させるため非常に望ましい。通常、屈折率のより高い光学材料を用いた場合、曲率の小さい面で同じ屈折力のレンズ素子を実現することができ、この面で生じる収差量を低減することができる。その結果、レンズ枚数を減らすこと、レンズの偏心感度を低下させること、及び／又は、レンズ厚を薄くすることによって軽量化を実現できる。

40

【0003】

欧州特許第2,034,337号明細書には、9,9-ビス（4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル）フルオレンから誘導された繰り返し単位を99～51mol%、ビスフェノールAから誘導された繰り返し単位を1～49mol%、有するコポリカーボネート樹脂が記載されている。この樹脂は、23～26の低アッベ数及び1.62～1.64の屈折率を有する光学レンズの製造に適している。

【0004】

米国特許第9,360,593号明細書には、2,2'-ビス（2-ヒドロキシエトキシ）-1,1-ビナフチルから誘導された繰り返し単位を有するポリカーボネート樹脂が記載されている。高屈折率、低アッベ数、高透明度、低複屈折及び射出成形に適したガラ

50

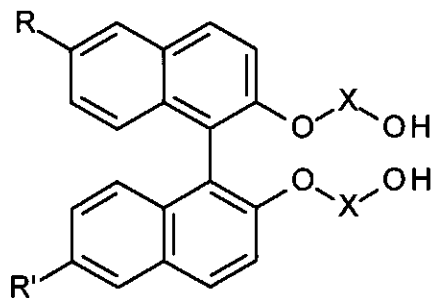
ス転移温度の観点から、ポリカーボネート樹脂は有利な光学特性を有するといわれる。ビス（２－ヒドロキシエトキシ）－１，１－ビナフチルモノマーと１０，１０－ビス（４－ヒドロキシフェニル）アントロンモノマーとのコポリカーボネートと、光学レンズを製造するためのそれらの使用は米国特許出願公開第２０１６／０３１９０６９号明細書に記載されている。このコポリカーボネートは、耐水性に優れ、屈折率が約１．６６２～１．６６７であると報告されている。

【０００５】

国際公開第２０１９／０４３０６０号パンフレットには、光学材料を製造するための熱可塑性樹脂であって、熱可塑性樹脂は式（２）の重合化合物を含む熱可塑性樹脂が記載されている。

【０００６】

【化１】



(2)

【０００７】

式中、

Xは、例えば、C₂－C₄－アルカンジイルであり；

R及びR'は同一であるか、又は異なり、６～３６個の炭素原子を有する任意に置換された単環式又は多環式アリール及び合計５～３６個の原子を有する任意に置換された単環式又は多環式ヘタリールから選択される。

【０００８】

国際公開第２０１９／１５４７２７号パンフレットには、光学材料を製造するための熱可塑性樹脂であって、熱可塑性樹脂は式（３）の重合化合物を含む熱可塑性樹脂が記載されている。

【０００９】

10

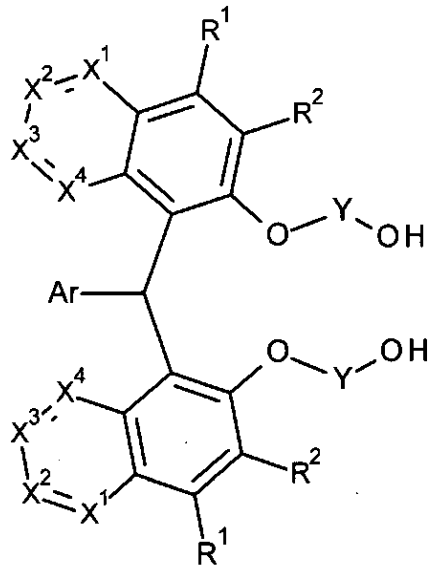
20

30

40

50

【化 2】



10

【0010】

式中、

 R^1 、 R^2 は、例えば、水素であり； Y は、2、3又は4個の炭素原子を有するアルキレン基であり； Ar は、単環式又は多環式アリール及び単環式又は多環式ヘタリールから選択され； X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 は、 CH 、 $C-R^x$ 又は N である。但し、各環で、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 の最大2つは N であり； R^x は、例えば、ハロゲン、 CN 又は $CH=CH_2$ である。

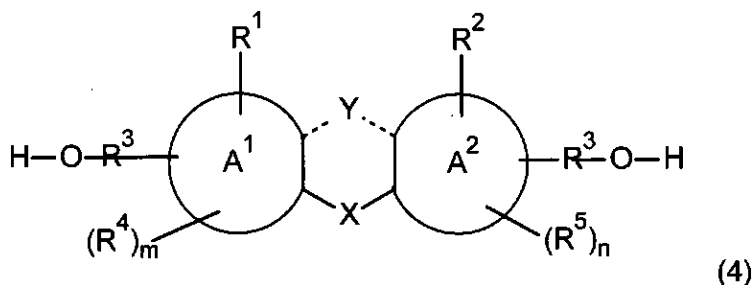
【0011】

国際公開第2020/079225号パンフレットには、光学材料を製造するための熱可塑性樹脂であって、熱可塑性樹脂は式(4)の重合化合物を含む熱可塑性樹脂が記載されている。

30

【0012】

【化 3】



40

【0013】

式中、

 A^1 、 A^2 は、単環式又は二環式の芳香族基及び単環式又は二環式のヘテロ芳香族基から選択され； X は、例えば、単結合、 O 、 NH 、又は任意に置換された炭素原子を表し； Y は、例えば、存在しないか、又は、単結合を表すか、又は、 X について示される意味を有し； R^1 、 R^2 は、水素、 Ar' 基又は R^p 基であり； R^3 は、特に、 O -アルキレンであり；

50

m、nは、0、1又は2であり；

R^4 、 R^5 は、例えば、CN及び R^a 基から選択され；

R^a は、 $C \equiv C - R^{11}$ 及び $Ar - C \equiv C - R^{11}$ (R^{11} はAr及び芳香族基である

)からなる群から選択され；

A^1 又は A^2 に結合している基の少なくとも1つは R^a 基である。

【0014】

S. R. Turner et al., High Performance Polymers 17(2005) pp. 361-376
には、ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-2,2'-ジフェニル]ビスフェノールS(=ジ-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-フェニル]-フェニルスルホン)及びビス
[(2-ヒドロキシエトキシ)-2,2'-フェニル]-4,4'-ビフェノール等のビスフ 10
エノールから誘導された非結晶性コポリエステルが記載されている。

【0015】

また高い屈折率を有する熱可塑性樹脂を製造するためのモノマーは、一般的に、樹脂の
正の複屈折値をもたらす。光学素子にとっては、複屈折は望ましくない特性である。これ
までは、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン等の、負
の複屈折を有するコモノマーを用いることによって、正の複屈折が埋め合わされている。
しかしながら、これらのコモノマーは、得られるポリマーの屈折率を低下させる。現在、
高い屈折率及び低い複屈折を提供するモノマーはほとんど知られていない。

【0016】

光学樹脂分野の進歩にもかかわらず、光学樹脂、特にポリカーボネート樹脂及びポリエ
ステル樹脂を製造するために、高い屈折率をもたらす、したがって、光学素子、特にレン
ズを製造するのに有用なモノマーについて継続した必要性がまだ存在している。またこれ
とは別に、モノマーは、光学樹脂の他の光学特性、例えば低いアッペ数、高い透明度及び
低い複屈折を損なってはならない。さらに、モノマーは調製が容易でなければならない。
さらに、これらのモノマーから得られる樹脂、特にポリエステル及びポリカーボネートは
、良好な耐水性及び耐熱性を有し、射出成形に適した十分に高いガラス転移温度を有する
ことが求められる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献1】EP2034337

【特許文献2】US9,360,593

【特許文献3】US2016/0319069

【特許文献4】国際公開第2019/043060号

【特許文献5】国際公開第2019/154727号

【特許文献6】国際公開第2020/079225号

【非特許文献】

【0018】

【非特許文献1】S. R. Turner et al., High Performance Polymers 17(2005)
pp. 361-376 40

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】実施例31、33及び34で製造した樹脂並びにビスフェノールA由来のポリカ
ーボネート樹脂の位相差又は複屈折の測定の結果を示している。

【図2】実施例31、33及び34のポリマーの位相差又は複屈折についての図1の部分
的に拡大した部分である。

【図3】樹脂のGPCダイアグラムを示す図である。

【発明の概要】

【0020】

驚くべきことに、本明細書に記載の式(I)の化合物は、高い透明性及び高い屈折率を 50

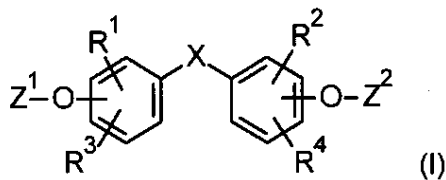
有する熱可塑性樹脂、特にポリカーボネート及びポリエステルを製造するのに有用なモノマーであり、またポリカーボネート及びポリエステルに適切なガラス転移温度を付与することが見出された。したがって、該熱可塑性樹脂は、高い透明性及び高い屈折率が要求される光学樹脂の製造に適している。一部の本明細書に記載の式（I）のモノマーは、高い屈折率と低い又は負でさえある複屈折の両方を提供する。さらに、式（I）の化合物は、ポリエステル及びポリカーボネートに容易に組み込むことができ、重合条件下で熱的に安定である。したがって、得られるポリエステル及びポリカーボネートは、低い黄色度を有する。よって、重合形成で式（I）のモノマーを含有する熱可塑性樹脂は、樹脂からなる光学素子の製造に有利に使用することができる。

【0021】

したがって、本発明は、式（I）の化合物に関する。

【0022】

【化4】



【0023】

式中、

Xは、単結合、O、N-(C₁-C₄)-アルキル、N-Ar¹、CR⁵R⁶、S、S(O)及びSO₂からなる群から選択され；

Z¹及びZ²は、水素、-Alk¹-OH、-CH₂-Ar²-CH₂-OH、-Alk²-C(O)OR^x、-CH₂-Ar²-C(O)OR^x及び-C(O)-Ar²-C(O)OR^x（R^xは、水素、フェニル、ベンジル及びC₁-C₄-アルキルからなる群から選択される）から独立して選択され；

R¹及びR²は、環員として6～26個の炭素原子を有する単環式又は多環式アリール及び合計5～26個の環員原子を有する単環式又は多環式ヘタリール（1、2、3又は4個のヘタリールのこれらの環員原子は窒素、硫黄及び酸素から選択され、残りのヘタリールのこれらの環員原子は炭素原子である。単環式又は多環式アリール及び単環式又は多環式ヘタリールは非置換又は1、2、3若しくは4個のR^{Ar}基を有する）からなる群から独立して選択され；

R³及びR⁴は、水素、環員として6～26個の炭素原子を有する単環式又は多環式アリール及び合計5～26個の環員原子を有する単環式又は多環式ヘタリール（1、2、3又は4個のヘタリールのこれらの環員原子は窒素、硫黄及び酸素から選択され、残りのヘタリールのこれらの環員原子は炭素原子である。単環式又は多環式アリール及び単環式又は多環式ヘタリールは非置換又は1、2、3若しくは4個のR^{Ar}基を有する）からなる群から独立して選択され；

R⁵は、水素及びC₁-C₄-アルキルからなる群から選択され；

R⁶は、水素及びC₁-C₄-アルキルからなる群から選択され；

Ar¹は、環員として6～26個の炭素原子を有する単環式又は多環式アリール及び合計5～26個の環員原子を有する単環式又は多環式ヘタリール（1、2、3又は4個のヘタリールのこれらの環員原子は窒素、硫黄及び酸素から選択され、残りのヘタリールのこれらの環員原子は炭素原子である。単環式又は多環式アリール及び単環式又は多環式ヘタリールは非置換又は1、2、3若しくは4個のR^{Ar}基を有する）からなる群から選択され；

Ar²は、フェニレン、ナフチレン及びビフェニリレンからなる群から選択され；

Alkは、C₂-C₄-アルカンジイルであり；

10

20

30

40

50

$A l k'$ は、 $C_1 - C_4$ -アルカンジイルであり；

R^{Ar} は、 R 、 OR 、 $CH_n R_{3-n}$ 、 NR_2 及び $CH=CHR'$ からなる群から選択され、同じアリール（ヘタリール）基に R^{Ar} が 2 つ以上存在する場合は同一又は異なってもよく；

R は、メチル、エチル、フェニル、ナフチル、フェナントレニル及びトリフェニレニル（フェニル、ナフチル、フェナントレニル及びトリフェニレニルは非置換又は 1、2、3 若しくは 4 個の同一若しくは異なる R' 基で置換されている）からなる群から選択され；

R' は、水素、メチル、フェニル及びナフチル（フェニル及びナフチルは非置換又は 1、2、3 若しくは 4 個の同一若しくは異なる R'' 基で置換されている）から選択され；

R'' は、フェニル、 OC_3H_7 、 CH_3 、 $N(CH_3)_2$ 及び $C(O)CH_3$ からなる群から選択され；

n は、0、1 又は 2 である。

但し、 R^3 及び R^4 が両者ともに水素である場合、 R^1 及び R^2 は両者ともにフェニルではない。

【0024】

上記の化合物は、熱可塑性樹脂、特に本明細書で定義される光学樹脂、特にポリカーボネート樹脂の製造に特に有用である。

【0025】

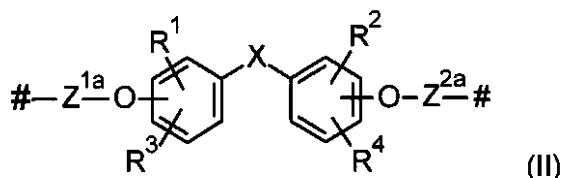
光学樹脂、特にポリカーボネート樹脂及びポリエステル樹脂の製造用のモノマーとして使用する場合、式（I）の化合物は、高い屈折率を樹脂に与える。さらに、式（I）の化合物は、樹脂の高い透明性を提供し、樹脂の他の光学特性及び機械的特性を著しく損なうことはない。特にこれらの樹脂は、低いアッベ数、高い透明度及び低い複屈折等の光学樹脂の他の要件を満たす。さらに、モノマーは、十分に高いガラス転移温度をモノマーから製造した光学樹脂に与える。それ以外に、式（I）のモノマーは、高収率及び高純度で容易に調製して得ることができる。特に式（I）の化合物は、光学樹脂の製造に求められる程度にまで効率的精製を可能にする結晶の形態で得ることができる。特に式（I）の化合物は、光学樹脂の製造に使用するために特に重要な低いヘイズをもたらす純度で得ることができる。一部の R^1 基、 R^2 基、 R^3 基、 R^4 基及び Ar^1 基等の発色基を有さない式（I）の化合物もまた高い純度で得られ、ASTM E313 に従って測定される黄色度 YI が低くなり、 $APHA$ 色数が低くなる。これは光学樹脂の製造に使用するためにも重要であろう。

【0026】

また本発明は、式（I）の化合物の重合単位を含む熱可塑性樹脂、すなわち下記式（II）で表される構造単位を含む熱可塑性樹脂に関する。

【0027】

【化5】



【0028】

式中、

は隣接する構造単位への結合点を表し；そして、

Z^{1a} 及び Z^{2a} は、それぞれ、 Z^1 若しくは Z^2 が水素である場合、水素を単結合で置換することによって、又は Z^1 若しくは Z^2 が水素でない場合、 Z^1 若しくは Z^2 の $-OH$ 基若しくは $-OR^x$ 基をオキソ（ $-O-$ ）単位で置換することによって、式（I）の Z^1 又は Z^2 から誘導され、そして、 Z^1 、 Z^2 、 X 、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は上で定義

【 0 0 2 9 】

$$\# - O - R^z - A^1 - R^z - O - \# - \quad (V)$$

式中、

10

【 0 0 3 1 】

【化 6】



(A')

式中、

30

40

Alk^3 は、 $C_1 - C_4$ -アルカンジイルである。

【 0 0 3 4 】

Xが単結合である場合、式(I)の化合物は、置換基 $-O-Z^1$ 、 $-O-Z^2$ 、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の種類及び位置に応じて、2つのフェニレン部分の間の結合の回転がおそらく制限されるため、軸不斉を有することがある。その場合、式(I)の化合物は、(S)-エナンチオマー及び(R)-エナンチオマーの形態で存在し得る。その結果として、式(I)の化合物は、ラセミ混合物として又は非ラセミ混合物として又は純粋な(S)-及び(R)-エナンチオマーの形態でそれぞれ存在し得る。本発明は、Xが単結合である場合、式(I)の化合物のエナンチオマーのラセミ混合物及び非ラセミ混合物の両方、並びにまた、これらのエナンチオマーが存在する限り、純粋な(S)-及び(R)-エナンチオマーに関する。

【0035】

本発明において、用語「 C_1-C_4 -アルカンジイル基」は、「1、2、3又は4個の炭素原子を有するアルキレン基」とも示され、1、2、3又は4個の炭素原子を有する二価の飽和脂肪族炭化水素基をいう。 C_2-C_4 -アルカンジイルの例は、特にメチレン基(CH_2)、1,2-エタンジイル(CH_2CH_2)、1,3-プロパンジイル($CH_2CH_2CH_2$)及び1,4-ブタンジイル($CH_2CH_2CH_2CH_2$)等の直鎖アルカンジイルであるが、1-メチル-1,2-エタンジイル、1-メチル-1,2-プロパンジイル、2-メチル-1,2-プロパンジイル、2-メチル-1,3-プロパンジイル及び1,3-ブタンジイル等の分岐鎖アルカンジイルでもある。

【0036】

本発明において、用語「単環式アリール」は、特にフェニル等の一価の芳香族単環式基を示す。

【0037】

本発明において、用語「単環式ヘタリール」は、一価のヘテロ芳香族の単環式基、すなわち、単一共有結合によって分子の残りに結合したヘテロ芳香族単環を示す。環員原子は共役 π 電子系の一部であり、ヘテロ芳香族単環は5又は6個の環員原子(ヘテロ環員として1、2、3若しくは4個の窒素原子又は1個の酸素原子及び0、1、2若しくは3個の窒素原子又は1個の硫黄原子及び0、1、2若しくは3個の窒素原子を含み、残りの環員原子は炭素原子である)を有する。例としては、フリル(=フラニル)、ピロリル(=1H-ピロリル)、チエニル(=チオフェニル)、イミダゾリル(=1H-イミダゾリル)、ピラゾリル(=1H-ピラゾリル)、1,2,3-トリアゾリル、1,2,4-トリアゾリル、テトラゾリル、オキサゾリル、チアゾリル、イソオキサゾリル、イソチアゾリル、1,3,4-オキサジアゾリル、1,3,4-チアジアゾリル、ピリジル(=ピリジニル)、ピラジニル、ピリダジニル、ピリミジニル及びトリアジニルが挙げられる。

【0038】

本発明において、用語「単環式又は多環式アリール」は、本明細書で定義された一価の芳香族単環式基又は一価の芳香族多環式基、すなわち、単一共有結合によって分子の残りに結合した多環式アレーンを示す。多環式アレーンは以下である：

- (i) 芳香族多環式炭化水素(すなわち、各々の炭素原子が共役 π 電子系の一部である、完全に不飽和の多環式炭化水素)；
- (i i) 飽和又は不飽和の4~10員の単環式又は二環式炭化水素環に縮合している少なくとも1個のフェニル環を有する多環式炭化水素；
- (i i i) 共有結合によって互いに結合しているか、又は、互いに直接縮合しているか、及び/又は、飽和若しくは不飽和の4~10員の単環式若しくは二環式の炭化水素環に縮合している、少なくとも2個のフェニル環を有する多環式炭化水素。

【0039】

単環式又は多環式アリールは、環原子として、6~26個、しばしば6~24個の炭素原子、例えば、6、9、10、12、13、14、16、17、18、19、20、22又は24個の炭素原子、特に6~20個の炭素原子、特に6、10、12、13、14、16、17又は18個の炭素原子を有する。多環式アリールは、典型的には環原子として10~26個の炭素原子、特に10~20個の炭素原子、特に10、12、13、14、

10

20

30

40

50

16、17又は18個の炭素原子を有する。

【0040】

本明細書では、単結合を介して互いに結合している2、3又は4個のフェニル環を有する多環式アリールとして、例えばビフェニリルやテルフェニリルが挙げられる。互いに直接縮合している2、3又は4個のフェニル環を有する多環式アリールとしては、例えば、ナフチル、アントラセニル、フェナントレニル、ピレニル、トリフェニレニル、クリセニル及びベンゾ〔c〕フェナントレニルが挙げられる。飽和又は不飽和の4～10員の単環式又は二環式炭化水素環に縮合している2、3又は4個のフェニル環を有する多環式アリールとしては、例えば、9H-フルオレニル、ビフェニレニル、テトラフェニレニル、アセナフテニル（1，2-ジヒドロアセナフチレニル）、アセナフチレニル、9，10-ジヒドロアントラセン-1-イル、1，2，3，4-テトラヒドロフェナントレニル、5，6，7，8-テトラヒドロフェナントレニル、シクロペンタ〔fg〕アセナフチレニル、フェナレニル、フルオランテニル、ベンゾ〔k〕フルオランテニル、ペリレニル、9，10-ジヒドロ-9，10〔1'，2'〕-ベンゼノアントラセニル、ジベンゾ〔a，e〕〔8〕アンヌレニル、9，9'-スピロビ〔9H-フルオレン〕イル及びスピロ〔1H-シクロブタ〔de〕ナフタレン-1，9'-〔9H〕フルオレン〕イルが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0041】

単環式又は多環式アリールとしては、例えば、フェニル、ナフチル、9H-フルオレニル、フェナントリル、アントラセニル、ピレニル、クリセニル、ベンゾ〔c〕フェナントレニル、アセナフテニル、アセナフチレニル、2，3-ジヒドロ-1H-インデニル、5，6，7，8-テトラヒドロ-ナフタレニル、シクロペンタ〔fg〕アセナフチレニル、2，3-ジヒドロフェナレニル、9，10-ジヒドロアントラセン-1-イル、1，2，3，4-テトラヒドロフェナントレニル、5，6，7，8-テトラヒドロフェナントレニル、フルオランテニル、ベンゾ〔k〕フルオランテニル、ビフェニレニル、トリフェニレニル、テトラフェニレニル、1，2-ジヒドロアセナフチレニル、ジベンゾ〔a，e〕〔8〕アンヌレニル、ペリレニル、ビフェニリル、テルフェニリル、ナフチレンフェニル、フェナントリルフェニル、アントラセニルフェニル、ピレニルフェニル、9H-フルオレニルフェニル、ジ（ナフチレン）フェニル、ナフチレンビフェニル、トリ（フェニル）フェニル、テトラ（フェニル）フェニル、ペンタフェニル（フェニル）、フェニルナフチル、ビナフチル、フェナントリルナフチル、ピレニルナフチル、フェニルアントラセニル、ビフェニルアントラセニル、ナフタレニルアントラセニル、フェナントリルアントラセニル、ジベンゾ〔a，e〕〔8〕アンヌレニル、9，10-ジヒドロ-9，10〔1'，2'〕-ベンゼノアントラセニル、9，9'-スピロビ-9H-フルオレニル及びスピロ〔1H-シクロブタ〔de〕ナフタレン-1，9'-〔9H〕フルオレン〕イルが挙げられる。

【0042】

本発明において、用語「単環式又は多環式ヘタリール」は、本明細書で定義された一価のヘテロ芳香族単環式基又は一価のヘテロ芳香族多環式基、すなわち、単一共有結合によって分子の残りに結合した多環式ヘタレーンを示す。

（i）該多環式ヘタレーンは、上で定義したヘテロ芳香族単環並びにフェニル及び上で定義したヘテロ芳香族単環から選択される少なくとも1個、例えば、1，2，3，4又は5個のさらなる芳香族環を有し、多環式ヘタレーンの芳香族環は共有結合により互いに結合しているか、及び／又は、互いに直接縮合しているか、及び／又は、飽和若しくは不飽和の4～10員の単環式若しくは二環式の炭化水素環に縮合している、又は

（ii）該多環式ヘタレーンは、環原子として酸素、硫黄及び窒素から選択される1，2又は3個のヘテロ原子を有する少なくとも1個の飽和又は部分的若しくは完全に不飽和の5員、6員、7員又は8員のヘテロ環、例えば、2H-ピラン、4H-ピラン、チオピラン、1，4-ジヒドロピリジン、4H-1，4-オキサジン、4H-1，4-チアジン、1，4-ジオキシン、オキセピン、チエピン、ジオキシン、ジチイン、ジオキセピン、ジチエピン、ジオキソシン、ジチオシン、並びにフェニル及び上で定義したヘテロ芳香族単環から選択される少なくとも1個、例えば1，2，3，4又は5個の芳香族環（該芳香族

環の少なくとも1個は飽和又は部分的に不飽和の5～8員のヘテロ環に直接縮合しており、多環式ヘタレーンの芳香族環は共有結合によって互いに結合しているか、又は、互いに直接縮合しているか、及び／又は、飽和若しくは不飽和の4～10員の単環式若しくは二環式の炭化水素環に縮合している)を有する。

【0043】

単環式又は多環式ヘタリールは、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子から選択される1、2、3又は4個の原子を含む5～26個、しばしば5～24個の環員原子、特に5～20個の環員原子を有し、残りの環員原子は炭素原子である。多環式ヘタリールは、一般的に、窒素原子、硫黄原子及び酸素原子から選択される1、2、3又は4個の原子を含む9～26個、しばしば9～24個の環員原子、特に9～20個の環員原子を有し、残りの環員原子は炭素原子である。

10

【0044】

多環式ヘタリールの例としては、これらには限定されないが、ベンゾフリル、ベンゾチエニル、ジベンゾフラニル(=ジベンゾ[b, d]フラニル)、ジベンゾチエニル(=ジベンゾ[b, d]チエニル)、ナフトフリル、ナフトチエニル、フロ[3, 2-b]フラニル、フロ[2, 3-b]フラニル、フロ[3, 4-b]フラニル、チエノ[3, 2-b]チエニル、チエノ[2, 3-b]チエニル、チエノ[3, 4-b]チエニル、オキサントレニル、チアントレニル、インドリル(=1H-インドリル)、イソインドリル(=2H-イソインドリル)、カルバゾリル、インドリジニル、ベンゾピラゾリル、ベンゾイミダゾリル、ベンゾオキサゾリル、ベンゾチアゾリル、ベンゾ[c, d]インドリル、1H-ベンゾ[g]インドリル、キノリニル、イソキノリニル、アクリジニル、フェナジニル、キナゾリニル、キノキサリニル、フェノキサジニル、フェンチアジニル、ベンゾ[b][1, 5]ナフチリジニル、シンノリニル、1, 5-ナフチリジニル、1, 8-ナフチリジニル、フェニルピロリル、ナフチルピロリル、ジピリジニル、フェニルピリジニル、ナフチルピリジニル、ピリド[4, 3-b]インドリル、ピリド[3, 2-b]インドリル、ピリド[3, 2-g]キノリニル、ピリド[2, 3-b][1, 8]ナフチリジニル、ピロロ[3, 2-b]ピリジニル、プテリジニル、プリル、9H-キサンテニル、9H-チオキサンテニル、2H-クロメニル、2H-チオクロメニル、フェナントリジニル、フェナントロリニル、ベンゾ[1, 2-b:4, 3-b']ジフラニル、ベンゾ[1, 2-b:6, 5-b']ジフラニル、ベンゾ[1, 2-b:5, 4-b']ジフラニル、ベンゾ[1, 2-b:4, 5-b']ジフラニル、ナフトフラニル、ベンゾ[b]ナフト[1, 2-d]フラニル、ベンゾ[b]ナフト[2, 3-d]フラニル、ベンゾ[b]ナフト[2, 1-d]フラニル、トリベンゾ[b, d, f]オキセピニル、ジベンゾ[b, d]チエニル、ナフト[1, 2-b]チエニル、ナフト[2, 3-b]チエニル、ナフト[2, 1-b]チエニル、ベンゾ[b]ナフト[1, 2-d]チエニル、ベンゾ[b]ナフト[2, 3-d]チエニル、ベンゾ[b]ナフト[2, 1-d]チエニル、6H-ジベンゾ[b, d]チオピラニル、5H, 9H-[1]ベンゾチオピラノ[5, 4, 3-c, d, e][2]ベンゾチオピラニル、5H, 10H-[1]ベンゾチオピラノ[5, 4, 3-c, d, e][2]ベンゾチオピラニル、ベンゾ[1, 2-b:4, 3-b']ビスチエニル、ベンゾ[1, 2-b:6, 5-b']ビスチエニル、ベンゾ[1, 2-b:5, 4-b']ビスチエニル、ベンゾ[1, 2-b:4, 5-b']ビスチエニル、1, 4-ベンゾジチイニル、ナフト[1, 2-b][1, 4]ジチイニル、ナフト[2, 3-b][1, 4]ジチイニル、チアントレニル、ベンゾ[a]チアントレニル、ベンゾ[b]チアントレニル、ジベンゾ[a, c]チアントレニル、ジベンゾ[a, h]チアントレニル、ジベンゾ[a, i]チアントレニル、ジベンゾ[a, j]チアントレニル、ジベンゾ[b, i]チアントレニル、2H-ナフト[1, 8-b, c]チエニル、5H-フェナントロ[4, 5-b, c, d]チオピラニル、10, 11-ジヒドロジベンゾ[b, f]チエピニル、6, 7-ジヒドロジベンゾ[b, d]チエピニル、ジベンゾ[b, f]チエピニル、ジベンゾ[b, d]チエピニル、6H-ジベンゾ[d, f][1, 3]ジチエピニル、トリベンゾ[b, d, f]チエピニル、ベンゾチエノ[3, 4-c, d]チエノ[2, 3, 4-j]

20

30

40

50

、k] [2] ベンゾチエピニル、ジナフト [1, 8-b c: 1', 8'-f, g] [1, 5] ジチオシニル、フロ [3, 2-g] キノリニル、フロ [2, 3-g] キノリニル、フロ [2, 3-g] キノキサリニル、ベンゾ [g] クロメニル、チエノ [3, 2-f] [1] ベンゾチエニル、チエノ [2, 3-f] [1] ベンゾチエニル、チエノ [3, 2-g] キノリニル、チエノ [2, 3-g] キノリニル、チエノ [2, 3-g] キノキサリニル、ベンゾ [g] チオクロメニル、ピロロ [3, 2, 1-h i] インドリル、ベンゾ [g] キノキサリニル、ベンゾ [f] キノキサリニル、及び、ベンゾ [h] イソキノリニルが挙げられる。

【0045】

本発明において、用語「フェニレン」、「ナフチレン」及び「ビフェニリレン」は、当技術分野で慣用的なように、それぞれ、ベンゼン、ナフタレン及びビフェニルの2価の置換基を示す。したがって、用語「フェニレン」、「ナフチレン」及び「ビフェニリレン」は、本明細書において、それぞれ、用語フェンジイル、ナフタレンジイル及びビフェンジイルと同義的に使用される。

10

【0046】

本発明において、「構造単位」は、熱可塑性樹脂のポリマー骨格中に繰り返し存在する構造要素である。したがって、用語「構造単位」及び「繰り返し単位」は同義的に使用される。

【0047】

本発明において、用語「光学素子」は、可視光に対して透過性があり、特に屈折によって光線进行操作する素子を示す。光学素子には、プリズム、レンズ、光学フィルム及びそれらの組み合わせ、特にカメラ用レンズ及び眼鏡用レンズが含まれるが、これらに限定されない。

20

【0048】

式(I)の化合物及び式(II)の構造単位の変換部(置換基)の好ましい実施形態に関する以下の説明は、それら自体に、及び好ましくは互いの組み合わせに有効である。

【0049】

さらに変換部の好ましい実施形態に関する以下の説明は、式(I)の化合物及び式(II)の構造単位に関して、また適用可能であれば、本発明の使用に関して、それら自体に、好ましくは互いの組み合わせに有効である。

30

【0050】

式(I)の R^3 及び R^4 が両者ともに水素である場合、 R^1 基及び R^2 基は、好ましくは環原子として10~26個の炭素原子を有する多環式アリール及び合計9~26個の環員原子を有する多環式ヘタリール(1、2、3又は4個の多環式ヘタリールの環員原子は窒素、硫黄及び酸素からなる群から選択され、残りのヘタリールのこれらの環員原子は炭素原子である。多環式アリール及び多環式ヘタリールは非置換又は1、2、3若しくは4個の R^A 基を有する)からなる群から選択される。

【0051】

式(I)及び同様に式(II)において、変換部X、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 Z^1 及び Z^2 は、単独で、又は好ましくは任意の組み合わせで、好ましくは以下の意味を有する：

40

【0052】

水素、 $-Alk-OH$ 、 $-CH_2-Ar^2-CH_2-OH$ 、 $-Alk'-C(O)OR^x$ 及び $-CH_2-Ar^2-C(O)OR^x$ から独立して選択される式(I)の変換部 Z^1 及び Z^2 、したがって、 $-Alk-O-$ 、 $-CH_2-Ar^2-CH_2-O-$ 、 $-Alk'-C(O)O-$ 及び $-CH_2-Ar^2-C(O)O-$ から独立して選択される式(II)の変換部 Z^{1a} 及び Z^{2a} (Alk 、 $-Alk'$ 、 Ar^2 及び R^x は本明細書で定義された意味、特に、好ましい意味を有する)が好ましい。

【0053】

実施形態の好ましいグループ(1)では、式(I)の変換部 Z^1 及び Z^2 は、 $-Alk$

50

—OH及び—CH₂—Ar²—CH₂—OHから独立して選択され、したがって、式（I）の可変部Z^{1a}及びZ^{2a}は、—Alk—O—及び—CH₂—Ar²—CH₂—O—から独立して選択される（Alkは、好ましくは1, 2-エタンジイル（CH₂—CH₂）、1, 3-プロパンジイル又は1, 4-ブタンジイル等の直鎖C₂—C₄-アルカンジイルであり、特に、1, 2-エタンジイルであり、Ar²は、好ましくは1, 4-フェニレン、1, 3-フェニレン、2, 6-ナフチレン、1, 4-ナフチレン、1, 5-ナフチレン及び4, 4'-ビフェニリレンから選択される）。この文脈においては、式（I）の可変部Z¹及びZ²又は式（II）の可変部Z^{1a}及びZ^{2a}は互いに同一であることも好ましい。

【0054】

したがって、実施形態の特に好ましいサブグループ（1. 1）では、式（I）の可変部Z¹及びZ²は、2-ヒドロキシエチル（すなわち、2-（HO）-エチル）、ヒドロキシメチル-フェニル-メチル（すなわち、HO-メチル-フェニル-メチル）、ヒドロキシメチル-ナフチル-メチル及びヒドロキシメチル-ビフェニリル-メチルから、特に2-ヒドロキシエチル、4-（ヒドロキシメチル）フェニル）メチル、（3-（ヒドロキシメチル）フェニル）メチル、4-（ヒドロキシメチル）-1-ナフチル）メチル、（5-（ヒドロキシメチル）-1-ナフチル）メチル、（6-（ヒドロキシメチル）-2-ナフチル）メチル及び4'-（ヒドロキシメチル）-1, 1'-ビフェニリル-4-メチルから、特に2-ヒドロキシエチル、4-（ヒドロキシメチル）フェニル）メチル及び（3-（ヒドロキシメチル）フェニル）メチルから選択される。対応して、この実施形態の特に好ましいグループ（1. 1）では、式（II）の可変部Z^{1a}及びZ^{2a}は、2-（O）-エチル、-O-メチル-フェニル-メチル及び-O-メチル-ナフチル-メチルから、特に2-（O）-エチル、（4-（O-メチル）フェニル）メチル、（3-（O-メチル）フェニル）メチル、（4-（O-メチル）-1-ナフチル）メチル、（5-（O-メチル）-1-ナフチル）メチル、（6-（O-メチル）-2-ナフチル）メチル及び4'-（O-メチル）-1, 1'-ビフェニリル-4-メチルから、特に2-（O）-エチル、（4-（O-メチル）フェニル）メチル及び（3-（O-メチル）フェニル）メチル、（4-（O-メチル）-1-ナフチル）メチルから選択される。

【0055】

実施形態の特定のサブグループ（1'）では、式（I）の可変部Z¹及びZ²は同一の意味を有し、同様に、式（II）の可変部Z^{1a}及びZ^{2a}は同一の意味を有し、実施形態のグループ（1）及び（1. 1）で定義された意味から選択される。

【0056】

実施形態の別のグループ（2）では、式（I）及び（II）の可変部Z¹及びZ²は両者ともに水素であり、したがって、式（II）の可変部Z^{1a}及びZ^{2a}は両者ともに単結合である。

【0057】

実施形態の好ましいグループ（3）では、式（I）の可変部Z¹及びZ²は、—Alk'-C（O）OR^x及び—CH₂—Ar²—C（O）OR^xから独立して選択され、したがって、式（II）の可変部Z^{1a}及びZ^{2a}は、—Alk'-C（O）O—及び—CH₂—Ar²—C（O）O—から独立して選択される（Alk'は、好ましくはメチレン又は1, 2-エタンジイル（CH₂—CH₂）等の直鎖C₁—C₄-アルカンジイルであり、特に、メチレンであり、Ar²は、好ましくは1, 4-フェニレン、1, 3-フェニレン、2, 6-ナフチレン、1, 5-ナフチレン及び1, 4-ナフチレンから選択され、R^xは、好ましくは水素又はC₁—C₄-アルキルであり、特に、メチルである）。この文脈においては、可変部Z¹及びZ²又は可変部Z^{1a}及びZ^{2a}は互いに同一であることも好ましい。

【0058】

したがって、実施形態の特に好ましいサブグループ（3. 1）では、式（I）の可変部Z¹及びZ²は、メトキシカルボニル-メチル（すなわち、CH₃O—C（O）-メチル

10

20

30

40

50

)、メトキシカルボニル-フェニル-メチル(すなわち、 $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{フェニル}-\text{メチル}$)及びメトキシカルボニル-ナフチル-メチルから、特にメトキシカルボニル-メチル、(4-(メトキシカルボニル)フェニル)メチル、(3-(メトキシカルボニル)フェニル)メチル、(4-(メトキシカルボニル)-1-ナフチル)メチル、(5-(メトキシカルボニル)-1-ナフチル)メチル及び(6-(メトキシカルボニル)-2-ナフチル)メチルから、特にメトキシカルボニル-メチル、(4-(メトキシカルボニル)フェニル)メチル及び(3-(メトキシカルボニル)フェニル)メチルから選択される。対応して、この実施形態の特に好ましいグループ(3.1)では、式(II)の可変部 Z^{1a} 及び Z^{2a} は、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{メチル}$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{フェニル}-\text{メチル}$ 及び $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{ナフチル}-\text{メチル}$ から、特に $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{メチル}$ 、(4-($-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{フェニル}$)メチル、(3-($-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{フェニル}$)メチル、(4-($-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$)-1-ナフチル)メチル、(5-($-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$)-1-ナフチル)メチル及び(6-($-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$)-2-ナフチル)メチルから、特に $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{メチル}$ 、(4-($-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{フェニル}$)メチル及び(3-($-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{フェニル}$)メチルから選択される。

10

【0059】

実施形態の特定のサブグループ(3')では、式(I)の可変部 Z^1 及び Z^2 は同一の意味を有し、同様に、式(II)の可変部 Z^{1a} 及び Z^{2a} は同一の意味を有し、実施形態のグループ(3)及び(3.1)で定義された意味から選択される。

20

【0060】

実施形態のグループ(1.1)、(2)及び(3.1)の組み合わせである、実施形態の好ましいグループ(4)では、式(I)の可変部 Z^1 及び Z^2 は、水素、2-ヒドロキシエチル、メトキシカルボニル-メチル、ヒドロキシメチル-フェニル-メチル、ヒドロキシメチル-ナフチル-メチル、ヒドロキシメチル-ビフェニル-メチル、メトキシカルボニル-フェニル-メチル及びメトキシカルボニル-ナフチル-メチルから、特に水素、2-ヒドロキシエチル、メトキシカルボニル-メチル、(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル、(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル、(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル、(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル、(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル、4'-ビフェニル-4-メチル、(4-(メトキシカルボニル)フェニル)メチル、(3-(メトキシカルボニル)フェニル)メチル、(4-(メトキシカルボニル)-1-ナフチル)メチル、(5-(メトキシカルボニル)-1-ナフチル)メチル及び(6-(メトキシカルボニル)-2-ナフチル)メチルから、特に水素、2-ヒドロキシエチル、メトキシカルボニル-メチル、(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル、(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル、(4-(メトキシカルボニル)フェニル)メチル及び(3-(メトキシカルボニル)フェニル)メチルから、特に水素、2-ヒドロキシエチル、(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル及び(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチルから選択される。対応して、この実施形態の好ましいグループ(4)では、式(II)の可変部 Z^{1a} 及び Z^{2a} は、単結合、2($-\text{O}$)-エチル、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{メチル}$ 、 $-\text{O}-\text{メチル}-\text{フェニル}-\text{メチル}$ 、 $-\text{O}-\text{メチル}-\text{ナフチル}-\text{メチル}$ 、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{フェニル}-\text{メチル}$ 及び $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{ナフチル}-\text{メチル}$ から、特に単結合、2($-\text{O}$)-エチル、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{メチル}$ 、(4($-\text{O}-\text{メチル}$)フェニル)メチル、(3($-\text{O}-\text{メチル}$)フェニル)メチル、(4($-\text{O}-\text{メチル}$)-1-ナフチル)メチル、(5($-\text{O}-\text{メチル}$)-1-ナフチル)メチル、(6($-\text{O}-\text{メチル}$)-2-ナフチル)メチル、(4($-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{フェニル}$)メチル、(3-($-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{フェニル}$)メチル、(4-($-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$)-1-ナフチル)メチル、(5-($-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$)-1-ナフチル)メチル及び(6-(メトキシカルボニル)-2-ナフチル)メチルから、特に単結合、2($-\text{O}$)-エチル、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{メチル}$ 、(4($-\text{O}-\text{メチル}$)フェニル)メチル、(3($-\text{O}-\text{メチル}$)フェニル)メチル、4($-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{フェニル}$)メチル及び(3-($-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{フェニル}$)メチルから、特に単結

30

40

50

合、2 (−O) −エチル、(4 (−O −メチル) フェニル) メチル及び(3 (−O −メチル) フェニル) メチルから選択される。

【0061】

実施形態の特定のサブグループ(4')では、式(I)の可変部 Z^1 及び Z^2 は同一の意味を有し、同様に、式(II)の可変部 Z^{1a} 及び Z^{2a} は同一の意味を有し、実施形態のグループ(4)で定義される意味から選択される。

【0062】

可変部Xは、好ましくは単結合、O、N −メチル、N −エチル、N −n −プロピル、N −イソプロピル、N −sec −ブチル、N −イソブチル、N −tert −ブチル、N −Ar¹、CH₂、C(CH₃)₂、CH(CH₃)、C(CH₃)(CH₂CH₃)、S、SO及びSO₂(N −Ar¹のAr¹は本明細書で定義されるとおりであり、Ar¹は特に、フェニル、ナフチル、フェナントリル、ビフェニリル、フルオレニル、ピレニル、クリセニル、ベンゾ[b]フラニル、ジベンゾ[b, d]フラニル、ナフト[1, 2 −b]フラニル、ナフト[2, 3 −b]フラニル、ナフト[2, 1 −b]フラニル、オキサントレニル、ベンゾ[b]チエニル、ジベンゾ[b, d]チエニル、ナフト[1, 2 −b]チエニル、ナフト[2, 3 −b]チエニル、ナフト[2, 1 −b]チエニル及びチアントレニルからなる群から選択され、特にフェニル、ナフチル、フェナントリル、ビフェニリル、フルオレニル、ベンゾ[b]フラニル、ジベンゾ[b, d]フラニル、ベンゾ[b]チエニル及びジベンゾ[b, d]チエニルからなる群から選択される)からなる群から選択される。

10

20

【0063】

特に、可変部Xは、単結合、O、N −メチル、N −エチル、N −n −プロピル、N −イソプロピル、N −tert −ブチル、N −Ar¹、CH₂、C(CH₃)₂、CH(CH₃)、C(CH₃)(CH₂CH₃)、S及びSO₂(Ar¹は、フェニル、ナフター1 −イル又はナフター2 −イル等のナフチル、フェナントレン −1 −イル、フェナントレン −2 −イル、フェナントレン −3 −イル、フェナントレン −4 −イル又はフェナントレン −9 −イル等のフェナントリル、ビフェニル −2 −イル、ビフェニル −3 −イル又はビフェニル −4 −イル等のビフェニリル、フルオレン −1 −イル、フルオレン −2 −イル、フルオレン −3 −イル又はフルオレン −4 −イル等のフルオレニル、ベンゾ[b]フラン −2 −イル、ベンゾ[b]フラン −3 −イル、ベンゾ[b]フラン −4 −イル、ベンゾ[b]フラン −5 −イル、ベンゾ[b]フラン −6 −イル又はベンゾ[b]フラン −7 −イル等のベンゾ[b]フラニル、ジベンゾ[b, d]フラン −1 −イル、ジベンゾ[b, d]フラン −2 −イル、ジベンゾ[b, d]フラン −3 −イル又はジベンゾ[b, d]フラン −4 −イル等のジベンゾ[b, d]フラニル、ベンゾ[b]チエン −2 −イル、ベンゾ[b]チエン −3 −イル、ベンゾ[b]チエン −4 −イル、ベンゾ[b]チエン −5 −イル、ベンゾ[b]チエン −6 −イル又はベンゾ[b]チエン −7 −イル等のベンゾ[b]チエニル、及びジベンゾ[b, d]チエン −1 −イル、ジベンゾ[b, d]チエン −2 −イル、ジベンゾ[b, d]チエン −3 −イル又はジベンゾ[b, d]チエン −4 −イル等のジベンゾ[b, d]チエニルからなる群から選択される)からなる群から選択される。

30

40

【0064】

実施形態の好ましいグループ(5)では、可変部Xは、単結合、O、N −フェニル、N −ナフチル、N −フェナントリル、CH₂、C(CH₃)₂、CH(CH₃)、S、S(O)及びSO₂からなる群から、特に単結合、O、N −フェニル、N −ナフター1 −イル、N −ナフター2 −イル、N −フェナントレン −9 −イル、CH₂、C(CH₃)₂、S、S(O)及びSO₂からなる群から、特に単結合、O、CH₂、C(CH₃)₂、S、S(O)及びSO₂からなる群から、特に単結合、C(CH₃)₂、S及びSO₂からなる群から選択される。

【0065】

実施形態の特定のサブグループ(5')では、可変部Xは、CH₂、C(CH₃)₂又はCH(CH₃)であり、特にC(CH₃)₂である。実施形態の別の特定のサブグループ

50

ブ(5',')では、可変部XはS又はS₂Oである。実施形態のさらに別の特定のサブグループ(5',',')では、可変部Xは単結合である。

【0066】

好ましくは、可変部R¹及びR²は、環原子として6～18個の炭素原子を有する単環式又は多環式アリール及び合計9～26個の環員原子、特に9～18個の環員原子を有する多環式ヘタリール(1個又は2個のヘタリールのこれらの環員原子は酸素又は硫黄原子であり、残りのヘタリールのこれらの環員原子は炭素原子である。単環式又は多環式アリール及び多環式ヘタリールは非置換又は1個若しくは2個のR^Ar基(R^Arは1つの本明細書で定義される意味、特に1つの好ましいものとして記載された意味(実施形態のグループ6)を有する)を有する)からなる群から独立して選択される。より好ましくは、R¹及びR²の少なくとも1つ、特にR¹及びR²は両者ともに、環員原子として10～18個の炭素原子を有する多環式アリール及び合計9～18個の環員原子を有する多環式ヘタリールから選択される。

10

【0067】

実施形態のより好ましいグループ(6.1)によると、R¹及びR²は、フェニル、ナフター-1-イル又はナフター-2-イル等のナフチル、1,2-ジヒドロアセナフチレン-3-イル又は1,2-ジヒドロアセナフチレン-5-イル等の1,2-ジヒドロアセナフチレニル、ビフェニル-4-イル、ビフェニル-3-イル又はビフェニル-2-イル等のビフェニリル、フルオレン-1-イル、フルオレン-2-イル、フルオレン-3-イル又はフルオレン-4-イル等のフルオレニル、11H-ベンゾ[a]フルオレン-7-イル等の11H-ベンゾ[a]フルオレニル、11H-ベンゾ[b]フルオレン-1-イル等の11H-ベンゾ[b]フルオレニル、7H-ベンゾ[c]フルオレン-5-イル又は7H-ベンゾ[c]フルオレン-10-イル等の7H-ベンゾ[c]フルオレニル、フェナントレン-1-イル、フェナントレン-2-イル、フェナントレン-3-イル、フェナントレン-4-イル又はフェナントレン-9-イル等のフェナントレニル、ベンゾ[c]フェナントレン-1-イル、ベンゾ[c]フェナントレン-2-イル、ベンゾ[c]フェナントレン-3-イル、ベンゾ[c]フェナントレン-4-イル、ベンゾ[c]フェナントレン-5-イル又はベンゾ[c]フェナントレン-6-イル等のベンゾ[c]フェナントレニル、ピレン-1-イル、ピレン-2-イル又はピレン-4-イル等のピレニル、クリセン-1-イル、クリセン-2-イル、クリセン-3-イル、クリセン-4-イル、クリセン-5-イル又はクリセン-6-イル等のクリセニル、ピセン-3-イル等のピセニル、トリフェニレン-1-イル又はトリフェニレン-2-イル等のトリフェニレニル、ベンゾ[b]フラン-2-イル、ベンゾ[b]フラン-3-イル、ベンゾ[b]フラン-4-イル、ベンゾ[b]フラン-5-イル、ベンゾ[b]フラン-6-イル又はベンゾ[b]フラン-7-イル等のベンゾ[b]フラニル、ジベンゾ[b,d]フラン-1-イル、ジベンゾ[b,d]フラン-2-イル、ジベンゾ[b,d]フラン-3-イル又はジベンゾ[b,d]フラン-4-イル等のジベンゾ[b,d]フラニル、ナフト[1,2-b]フラン-5-イル等のナフト[1,2-b]フラニル、ナフト[2,3-b]フラン-3-イル、ナフト[2,3-b]フラン-4-イル又はナフト[2,3-b]フラン-9-イル等のナフト[2,3-b]フラニル、ナフト[2,1-b]フラン-2-イル又はナフト[2,1-b]フラン-5-イル等のナフト[2,1-b]フラニル、ベンゾ[b]ナフト[1,2-d]フラン-1-イル又はベンゾ[b]ナフト[1,2-d]フラン-4-イル等のベンゾ[b]ナフト[1,2-d]フラニル、ベンゾ[b]ナフト[2,3-d]フラン-2-イル、ベンゾ[b]ナフト[2,3-d]フラン-4-イル又はベンゾ[b]ナフト[2,3-d]フラン-6-イル等のベンゾ[b]ナフト[2,3-d]フラニル、ベンゾ[b]ナフト[2,1-d]フラン-6-イル又はベンゾ[b]ナフト[2,1-d]フラン-7-イル等のベンゾ[b]ナフト[2,1-d]フラニル、ベンゾ[1,2-b:4,3-b']ジフラン-7-イル等のベンゾ[1,2-b:4,3-b']ジフラニル、ベンゾ[1,2-b:6,5-b']ジフラン-4-イル等のベンゾ[1,2-b:6,5-b']ジフラニル、ベンゾ[1,2-b:5,4-b']ジフラン-4

20

30

40

50

ーイル又はベンゾ [1, 2-b: 5, 4-b'] ジフラン-8-イル等のベンゾ [1, 2-
 -b: 5, 4-b'] ジフラニル、ベンゾ [1, 2-b: 4, 5-b'] ジフラン-4-イ
 ル等のベンゾ [1, 2-b: 4, 5-b'] ジフラニル、トリベンゾ [b, d, f] オキ
 セピン-6-イル又はトリベンゾ [b, d, f] オキセピン-8-イル等のトリベンゾ [
 b, d, f] オキセピニル、2H-ナフト [1, 8-d, e] [1, 3] ジオキシシ-2
 -イル又は2H-ナフト [1, 8-d, e] [1, 3] ジオキシシ-6-イル等の2H-
 ナフト [1, 8-d, e] [1, 3] ジオキシニル、ジナフト [2, 3-b: 2', 3'-d
] フラン-3-イル又はジナフト [2, 3-b: 2', 3'-d] フラン-5-イル等のジ
 ナフト [2, 3-b: 2', 3'-d] フラニル、オキサントレン-1-イル又はオキサ
 ントレン-2-イル等のオキサントレニル、ベンゾ [a] オキサントレン-1-イル、ベン
 ゾ [a] オキサントレン-2-イル、ベンゾ [a] オキサントレン-6-イル又はベンゾ
 [a] オキサントレン-7-イル等のベンゾ [a] オキサントレニル、ベンゾ [b] オキ
 サントレン-1-イル、ベンゾ [b] オキサントレン-2-イル又はベンゾ [b] オキサ
 ントレン-6-イル等のベンゾ [b] オキサントレニル、ベンゾ [b] チエン-2-イル
 、ベンゾ [b] チエン-3-イル、ベンゾ [b] チエン-4-イル、ベンゾ [b] チエン
 -5-イル、ベンゾ [b] チエン-6-イル又はベンゾ [b] チエン-7-イル等のベン
 ゾ [b] チエニル、ジベンゾ [b, d] チエン-1-イル、ジベンゾ [b, d] チエン-
 2-イル、ジベンゾ [b, d] チエン-3-イル又はジベンゾ [b, d] チエン-4-イ
 ル等のジベンゾ [b, d] チエニル、ナフト [1, 2-b] チエン-5-イル等のナフト
 [1, 2-b] チエニル、ナフト [2, 3-b] チエン-3-イル、ナフト [2, 3-b
] チエン-4-イル又はナフト [2, 3-b] チエン-9-イル等のナフト [2, 3-b
] チエニル、ナフト [2, 1-b] チエン-2-イル又はナフト [2, 1-b] チエン-
 5-イル等のナフト [2, 1-b] チエニル、ベンゾ [b] ナフト [1, 2-d] チエン
 -1-イル又はベンゾ [b] ナフト [1, 2-d] チエン-4-イル等のベンゾ [b] ナ
 フト [1, 2-d] チエニル、ベンゾ [b] ナフト [2, 3-d] チエン-2-イル、ベン
 ゾ [b] ナフト [2, 3-d] チエン-4-イル又はベンゾ [b] ナフト [2, 3-d
] チエン-6-イル等のベンゾ [b] ナフト [2, 3-d] チエニル、ベンゾ [b] ナフ
 ト [2, 1-d] チエン-7-イル等のベンゾ [b] ナフト [2, 1-d] チエニル、ベン
 ゾ [1, 2-b: 4, 3-b'] ジチエン-7-イル等のベンゾ [1, 2-b: 4, 3-
 -b'] ジチエニル、ベンゾ [1, 2-b: 6, 5-b'] ジチエン-4-イル等のベンゾ
 [1, 2-b: 6, 5-b'] ジチエニル、ベンゾ [1, 2-b: 5, 4-b'] ジチエン
 -4-イル又はベンゾ [1, 2-b: 5, 4-b'] ジチエン-8-イル等のベンゾ [1
 , 2-b: 5, 4-b'] ジチエニル、ベンゾ [1, 2-b: 4, 5-b'] ジチエン-4
 -イル等のベンゾ [1, 2-b: 4, 5-b'] ジチエニル、9H-チオキサントレン-4
 -イル等の9H-チオキサントレニル、6H-ジベンゾ [b, d] チオピラン-2-イル又
 は6H-ジベンゾ [b, d] チオピラン-4-イル等の6H-ジベンゾ [b, d] チオピ
 ラニル、1, 4-ベンゾジチイン-2-イル、1, 4-ベンゾジチイン-5-イル又は1
 , 4-ベンゾジチイン-6-イル等の1, 4-ベンゾジチイニル、ナフト [1, 2-b]
 [1, 4] ジチイン-2-イル又はナフト [1, 2-b] [1, 4] ジチイン-6-イル
 等のナフト [1, 2-b] [1, 4] ジチイニル、ナフト [2, 3-b] [1, 4] ジチ
 イン-5-イル等のナフト [2, 3-b] [1, 4] ジチイニル、チアントレン-1-イ
 ル又はチアントレン-2-イル等のチアントレニル、ベンゾ [a] チアントレン-1-イ
 ル、ベンゾ [a] チアントレン-2-イル、ベンゾ [a] チアントレン-6-イル又はベン
 ゾ [a] チアントレン-7-イル等のベンゾ [a] チアントレニル、ベンゾ [b] チア
 ントレン-1-イル、ベンゾ [b] チアントレン-2-イル又はベンゾ [b] チアントレ
 ン-6-イル等のベンゾ [b] チアントレニル、ジベンゾ [a, c] チアントレン-10
 -イル又はジベンゾ [a, c] チアントレン-11-イル等のジベンゾ [a, c] チアント
 トレニル、ジベンゾ [a, h] チアントレン-6-イル等のジベンゾ [a, h] チアント
 トレニル、ジベンゾ [a, i] チアントレン-6-イル等のジベンゾ [a, i] チアントレ
 ニル、ジベンゾ [a, j] チアントレン-6-イル等のジベンゾ [a, j] チアントレニ

10

20

30

40

50

ル、ジベンゾ [b, i] チアントレン-5-イル等のジベンゾ [b, i] チアントレニル、2H-ナフト [1, 8-b, c] チエン-6-イル又は2H-ナフト [1, 8-b, c] チエン-8-イル等の2H-ナフト [1, 8-b, c] チエニル、ジベンゾ [b, d] チエピン-2-イル等のジベンゾ [b, d] チエピニル、ジベンゾ [b, f] チエピン-2-イル又はジベンゾ [b, f] チエピン-4-イル等のジベンゾ [b, f] チエピニル、5H-フェナントロ [4, 5-b, c, d] チオピラン-1-イル、5H-フェナントロ [4, 5-b, c, d] チオピラン-2-イル、5H-フェナントロ [4, 5-b, c, d] チオピラン-3-イル、5H-フェナントロ [4, 5-b, c, d] チオピラン-7-イル、5H-フェナントロ [4, 5-b, c, d] チオピラン-9-イル又は5H-フェナントロ [4, 5-b, c, d] チオピラン-10-イル等の5H-フェナントロ [4, 5-b, c, d] チオピラニル、トリベンゾ [b, d, f] チエピン-6-イル又はトリベンゾ [b, d, f] チエピン-8-イル等のトリベンゾ [b, d, f] チエピニル、2, 5-ジヒドロナフト [1, 8-b, c: 4, 5-b', c'] ジチエン-3-イル又は2, 5-ジヒドロナフト [1, 8-b, c: 4, 5-b', c'] ジチエン-7-イル等の2, 5-ジヒドロナフト [1, 8-b, c: 4, 5-b', c'] ジチエニル、2, 6-ジヒドロナフト [1, 8-b, c: 5, 4-b', c'] ジチエン-4-イル等の2, 6-ジヒドロナフト [1, 8-b, c: 5, 4-b', c'] ジチエニル、テトラベンゾ [a, c, h, j] チアントレン-3-イル等のテトラベンゾ [a, c, h, j] チアントレニル、ベンゾ [b] ナフト [1, 8-e, f] [1, 4] ジチエピン-2-イル等のベンゾ [b] ナフト [1, 8-e, f] [1, 4] ジチエピニル、ジナフト [2, 3-b: 2', 3'-d] チエン-3-イル又はジナフト [2, 3-b: 2', 3'-d] チエン-5-イル等のジナフト [2, 3-b: 2', 3'-d] チエニル、5H-フェナントロ [1, 10-b, c] チエン-1-イル又は5H-フェナントロ [1, 10-b, c] チエン-3-イル等の5H-フェナントロ [1, 10-b, c] チエニル、7H-フェナントロ [1, 10-c, b] チエン-1-イル又は7H-フェナントロ [1, 10-c, b] チエン-9-イル等の7H-フェナントロ [1, 10-c, b] チエニル、ジベンゾ [d, d'] ベンゾ [1, 2-b: 4, 5-b'] ジチエン-4-イル又はジベンゾ [d, d'] ベンゾ [1, 2-b: 4, 5-b'] ジチエニル、及びジベンゾ [d, d'] ベンゾ [1, 2-b: 5, 4-b'] ジチエン-4-イル又はジベンゾ [d, d'] ベンゾ [1, 2-b: 5, 4-b'] ジチエン-6-イル等のジベンゾ [d, d'] ベンゾ [1, 2-b: 5, 4-b'] ジチエニルから独立して選択され、非置換又は1若しくは2個のR^A基を有してもよい。

【0068】

実施形態の特に好ましいグループ(6.2)によると、R¹及びR²は、フェニル、ナフター-1-イル又はナフター-2-イル等のナフチル、1, 2-ジヒドロアセナフチレン-3-イル又は1, 2-ジヒドロアセナフチレン-5-イル等の1, 2-ジヒドロアセナフチレニル、ピフェニル-4-イル、ピフェニル-3-イル又はピフェニル-2-イル等のピフェニリル、フルオレン-1-イル、フルオレン-2-イル、フルオレン-3-イル又はフルオレン-4-イル等のフルオレニル、フェナントレン-1-イル、フェナントレン-2-イル、フェナントレン-3-イル、フェナントレン-4-イル又はフェナントレン-9-イル等のフェナントレニル、ベンゾ [c] フェナントレン-1-イル、ベンゾ [c] フェナントレン-2-イル、ベンゾ [c] フェナントレン-3-イル、ベンゾ [c] フェナントレン-4-イル、ベンゾ [c] フェナントレン-5-イル又はベンゾ [c] フェナントレン-6-イル等のベンゾ [c] フェナントレニル、ピレン-1-イル、ピレン-2-イル又はピレン-4-イル等のピレニル、クリセン-1-イル、クリセン-2-イル、クリセン-3-イル、クリセン-4-イル、クリセン-5-イル又はクリセン-6-イル等のクリセニル、トリフェニレン-1-イル又はトリフェニレン-2-イル等のトリフェニレニル、ベンゾ [b] フラン-2-イル、ベンゾ [b] フラン-3-イル、ベンゾ [b] フラン-4-イル、ベンゾ [b] フラン-5-イル、ベンゾ [b] フラン-6-イル

又はベンゾ [b] フラン-7-イル等のベンゾ [b] フラニル、ジベンゾ [b, d] フラン-1-イル、ジベンゾ [b, d] フラン-2-イル、ジベンゾ [b, d] フラン-3-イル又はジベンゾ [b, d] フラン-4-イル等のジベンゾ [b, d] フラニル、ナフト [1, 2-b] フラン-5-イル等のナフト [1, 2-b] フラニル、ナフト [2, 3-b] フラン-3-イル、ナフト [2, 3-b] フラン-4-イル又はナフト [2, 3-b] フラン-9-イル等のナフト [2, 3-b] フラニル、ナフト [2, 1-b] フラン-2-イル又はナフト [2, 1-b] フラン-5-イル等のナフト [2, 1-b] フラニル、ベンゾ [b] ナフト [1, 2-d] フラン-1-イル又はベンゾ [b] ナフト [1, 2-d] フラン-4-イル等のベンゾ [b] ナフト [1, 2-d] フラニル、ベンゾ [b] ナフト [2, 3-d] フラン-2-イル、ベンゾ [b] ナフト [2, 3-d] フラン-4-イル又はベンゾ [b] ナフト [2, 3-d] フラン-6-イル等のベンゾ [b] ナフト [2, 3-d] フラニル、ベンゾ [b] ナフト [2, 1-d] フラン-6-イル又はベンゾ [b] ナフト [2, 1-d] フラン-7-イル等のベンゾ [b] ナフト [2, 1-d] フラニル、オキサントレン-1-イル又はオキサントレン-2-イル等のオキサントレニル、ベンゾ [a] オキサントレン-1-イル、ベンゾ [a] オキサントレン-2-イル、ベンゾ [a] オキサントレン-6-イル又はベンゾ [a] オキサントレン-7-イル等のベンゾ [a] オキサントレニル、ベンゾ [b] オキサントレン-1-イル、ベンゾ [b] オキサントレン-2-イル又はベンゾ [b] オキサントレン-6-イル等のベンゾ [b] オキサントレニル、ベンゾ [b] チエン-2-イル、ベンゾ [b] チエン-3-イル、ベンゾ [b] チエン-4-イル、ベンゾ [b] チエン-5-イル、ベンゾ [b] チエン-6-イル又はベンゾ [b] チエン-7-イル等のベンゾ [b] チエニル、ジベンゾ [b, d] チエン-1-イル、ジベンゾ [b, d] チエン-2-イル、ジベンゾ [b, d] チエン-3-イル又はジベンゾ [b, d] チエン-4-イル等のジベンゾ [b, d] チエニル、ナフト [1, 2-b] チエン-5-イル等のナフト [1, 2-b] チエニル、ナフト [2, 3-b] チエン-3-イル、ナフト [2, 3-b] チエン-4-イル又はナフト [2, 3-b] チエン-9-イル等のナフト [2, 3-b] チエニル、ナフト [2, 1-b] チエン-2-イル又はナフト [2, 1-b] チエン-5-イル等のナフト [2, 1-b] チエニル、ベンゾ [b] ナフト [1, 2-d] チエン-1-イル又はベンゾ [b] ナフト [1, 2-d] チエン-4-イル等のベンゾ [b] ナフト [1, 2-d] チエニル、ベンゾ [b] ナフト [2, 3-d] チエン-2-イル、ベンゾ [b] ナフト [2, 3-d] チエン-4-イル又はベンゾ [b] ナフト [2, 3-d] チエン-6-イル等のベンゾ [b] ナフト [2, 3-d] チエニル、ベンゾ [b] ナフト [2, 1-d] チエン-7-イル等のベンゾ [b] ナフト [2, 1-d] チエニル、チアントレン-1-イル又はチアントレン-2-イル等のチアントレニル、ベンゾ [a] チアントレン-1-イル、ベンゾ [a] チアントレン-2-イル、ベンゾ [a] チアントレン-6-イル又はベンゾ [a] チアントレン-7-イル等のベンゾ [a] チアントレニル、ベンゾ [b] チアントレン-1-イル、ベンゾ [b] チアントレン-2-イル又はベンゾ [b] チアントレン-6-イル等のベンゾ [b] チアントレニル、2H-ナフト [1, 8-b, c] チエン-6-イル又は2H-ナフト [1, 8-b, c] チエン-8-イル等の2H-ナフト [1, 8-b, c] チエニル、ジベンゾ [b, d] チエピン-2-イル等のジベンゾ [b, d] チエピニル、ジベンゾ [b, f] チエピン-2-イル又はジベンゾ [b, f] チエピン-4-イル等のジベンゾ [b, f] チエピニル、及びトリベンゾ [b, d, f] チエピン-6-イル又はトリベンゾ [b, d, f] チエピン-8-イル等のトリベンゾ [b, d, f] チエピニルから独立して選択され、非置換又は1個のR^A基を有してもよい。

[0069]

実施形態の特に好ましいグループ(6.3)では、R¹及びR²は、フェニル、ナフチル、1,2-ジヒドロアセナフチレニル、フェナントレニル、ピレニル、トリフェニレニル、ベンゾ [b] フラニル、ジベンゾ [b, d] フラニル、ベンゾ [b] チエニル、ジベンゾ [b, d] チエニル及びチアントレニルから独立して選択され、特にフェニル、ナフサー-1-イル、ナフサー-2-イル、1,2-ジヒドロアセナフチレン-5-イル、フェナ

10

20

30

40

50

ントレン-9-イル、ピレン-1-イル、ピレン-2-イル、ピレン-4-イル、トリフェニレン-1-イル、トリフェニレン-2-イル、ジベンゾ [b, d] フラン-2-イル、ジベンゾ [b, d] フラン-4-イル、ベンゾ [b] チエン-3-イル、ベンゾ [b] チエン-4-イル、ベンゾ [b] チエン-5-イル、ベンゾ [b] チエン-6-イル、ベンゾ [b] チエン-7-イル、ジベンゾ [b, d] チエン-2-イル、ジベンゾ [b, d] チエン-4-イル、チアントレン-1-イル及びチアントレン-2-イルから選択される。実施形態のグループ (6. 3) のサブグループ (6. 3 a) では、 R^1 及び R^2 は、フェニル、ナフチル、1, 2-ジヒドロアセナフチレニル、フェナントレニル、トリフェニレニル、ピレニル、ジベンゾ [b, d] フラニル、ベンゾ [b] チエニル、ジベンゾ [b, d] チエニル及びチアントレニルから独立して選択され、特にフェニル、ナフチル、フェナントレニル、ジベンゾ [b, d] チエニル及びチアントレニルから選択される。

10

【0070】

実施形態の特定のサブグループ (6') では、可変部 R^1 及び R^2 は、 R^1 及び R^2 について本明細書で定義される意味、特に好ましいものとして記載された意味から選択される、特に実施形態のグループ (6)、(6. 1)、(6. 2)、(6. 3) 又は (6. 3 a) で定義された意味から選択される同じ意味を有する。

【0071】

実施形態の好ましいグループ (7) では、可変部 R^3 及び R^4 は水素と異なる。すなわち、可変部 R^3 及び R^4 は、環員原子として6~26個の炭素原子を有する単環式又は多環式アリール及び合計5~26個の環員原子を有する単環式又は多環式ヘタリール (1、2、3又は4個のヘタリールのこれらの環員原子は窒素、硫黄及び酸素から選択され、残りのヘタリールのこれらの環員原子は炭素原子である。単環式又は多環式アリール及び単環式又は多環式ヘタリールは非置換又は1、2、3若しくは4個の R^A 基を有する) からなる群から選択される。より好ましくは、 R^3 及び R^4 の少なくとも1つ、特に R^3 及び R^4 は両者ともに、10~18個の炭素原子を有する多環式アリール及び合計9~26個の原子を有する多環式ヘタリールから選択される。

20

【0072】

好ましくは、実施形態の当該グループ (7) では、可変部 R^3 及び R^4 は、環員として6~18個の炭素原子を有する単環式又は多環式アリール及び合計9~26個の環員原子を有する多環式ヘタリール (1個又は2個のこれらの原子は酸素又は硫黄原子であり、残りのこれらの原子は炭素原子である。単環式又は多環式アリール及び多環式ヘタリールは非置換又は1個若しくは2個の R^A 基 (R^A は1つの本明細書で定義される意味、特に1つの好ましいものとして記載された意味) を有する) からなる群から独立して選択される (以下、実施形態のグループ (7. 1))。

30

【0073】

より好ましくは、実施形態の当該グループ (7) では、 R^3 及び R^4 は、フェニル、ナフター-1-イル又はナフター-2-イル等のナフチル、1, 2-ジヒドロアセナフチレン-3-イル又は1, 2-ジヒドロアセナフチレン-5-イル等の1, 2-ジヒドロアセナフチレニル、ビフェニル-4-イル、ビフェニル-3-イル又はビフェニル-2-イル等のビフェニリル、フルオレン-1-イル、フルオレン-2-イル、フルオレン-3-イル又はフルオレン-4-イル等のフルオレニル、11H-ベンゾ [a] フルオレン-7-イル等の11H-ベンゾ [a] フルオレニル、11H-ベンゾ [b] フルオレン-1-イル等の11H-ベンゾ [b] フルオレニル、7H-ベンゾ [c] フルオレン-5-イル又は7H-ベンゾ [c] フルオレン-10-イル等の7H-ベンゾ [c] フルオレニル、フェナントレン-1-イル、フェナントレン-2-イル、フェナントレン-3-イル、フェナントレン-4-イル又はフェナントレン-9-イル等のフェナントレニル、ベンゾ [c] フェナントレン-1-イル、ベンゾ [c] フェナントレン-2-イル、ベンゾ [c] フェナントレン-3-イル、ベンゾ [c] フェナントレン-4-イル、ベンゾ [c] フェナントレン-5-イル又はベンゾ [c] フェナントレン-6-イル等のベンゾ [c] フェナントレニル、ピレン-1-イル、ピレン-2-イル又はピレン-4-イル等のピレニル、クリ

40

50

セン-1-イル、クリセン-2-イル、クリセン-3-イル、クリセン-4-イル、クリ
 セン-5-イル又はクリセン-6-イル等のクリセニル、ピセン-3-イル等のピセニル
 、トリフェニレン-1-イル又はトリフェニレン-2-イル等のトリフェニレニル、ベン
 ゾ [b] フラン-2-イル、ベンゾ [b] フラン-3-イル、ベンゾ [b] フラン-4-
 イル、ベンゾ [b] フラン-5-イル、ベンゾ [b] フラン-6-イル又はベンゾ [b]
 フラン-7-イル等のベンゾ [b] フラニル、ジベンゾ [b, d] フラン-1-イル、ジ
 ベンゾ [b, d] フラン-2-イル、ジベンゾ [b, d] フラン-3-イル又はジベンゾ
 [b, d] フラン-4-イル等のジベンゾ [b, d] フラニル、ナフト [1, 2-b] フ
 ラン-5-イル等のナフト [1, 2-b] フラニル、ナフト [2, 3-b] フラン-3-
 イル、ナフト [2, 3-b] フラン-4-イル又はナフト [2, 3-b] フラン-9-イル 10
 等のナフト [2, 3-b] フラニル、ナフト [2, 1-b] フラン-2-イル又はナフ
 ト [2, 1-b] フラン-5-イル等のナフト [2, 1-b] フラニル、ベンゾ [b] ナ
 フト [1, 2-d] フラン-1-イル又はベンゾ [b] ナフト [1, 2-d] フラン-4-
 イル等のベンゾ [b] ナフト [1, 2-d] フラニル、ベンゾ [b] ナフト [2, 3-
 d] フラン-2-イル、ベンゾ [b] ナフト [2, 3-d] フラン-4-イル又はベンゾ
 [b] ナフト [2, 3-d] フラン-6-イル等のベンゾ [b] ナフト [2, 3-d] フ
 ラニル、ベンゾ [b] ナフト [2, 1-d] フラン-6-イル又はベンゾ [b] ナフト [2,
 1-d] フラン-7-イル等のベンゾ [b] ナフト [2, 1-d] フラニル、ベンゾ
 [1, 2-b : 4, 3-b'] ジフラン-7-イル等のベンゾ [1, 2-b : 4, 3-b'] 20
] ジフラニル、ベンゾ [1, 2-b : 6, 5-b'] ジフラン-4-イル等のベンゾ [1
 , 2-b : 6, 5-b'] ジフラニル、ベンゾ [1, 2-b : 5, 4-b'] ジフラン-4-
 イル又はベンゾ [1, 2-b : 5, 4-b'] ジフラン-8-イル等のベンゾ [1, 2-
 b : 5, 4-b'] ジフラニル、ベンゾ [1, 2-b : 4, 5-b'] ジフラン-4-イル
 等のベンゾ [1, 2-b : 4, 5-b'] ジフラニル、トリベンゾ [b, d, f] オキ
 セピン-6-イル又はトリベンゾ [b, d, f] オキセピン-8-イル等のトリベンゾ [b,
 d, f] オキセピニル、2H-ナフト [1, 8-d, e] [1, 3] ジオキシシン-2-
 イル又は2H-ナフト [1, 8-d, e] [1, 3] ジオキシシン-6-イル等の2H-
 ナフト [1, 8-d, e] [1, 3] ジオキシニル、ジナフト [2, 3-b : 2', 3'-d
] フラン-3-イル又はジナフト [2, 3-b : 2', 3'-d] フラン-5-イル等のジ
 ナフト [2, 3-b : 2', 3'-d] フラニル、オキサントレン-1-イル又はオキサント 30
 レン-2-イル等のオキサントレニル、ベンゾ [a] オキサントレン-1-イル、ベン
 ゾ [a] オキサントレン-2-イル、ベンゾ [a] オキサントレン-6-イル又はベン
 ゾ [a] オキサントレン-7-イル等のベンゾ [a] オキサントレニル、ベンゾ [b] オキ
 サントレン-1-イル、ベンゾ [b] オキサントレン-2-イル又はベンゾ [b] オキサ
 ントレン-6-イル等のベンゾ [b] オキサントレニル、ベンゾ [b] チエン-2-イル
 、ベンゾ [b] チエン-3-イル、ベンゾ [b] チエン-4-イル、ベンゾ [b] チエン-
 5-イル、ベンゾ [b] チエン-6-イル又はベンゾ [b] チエン-7-イル等のベン
 ゾ [b] チエニル、ジベンゾ [b, d] チエン-1-イル、ジベンゾ [b, d] チエン-
 2-イル、ジベンゾ [b, d] チエン-3-イル又はジベンゾ [b, d] チエン-4-イル 40
 等のジベンゾ [b, d] チエニル、ナフト [1, 2-b] チエン-5-イル等のナフト
 [1, 2-b] チエニル、ナフト [2, 3-b] チエン-3-イル、ナフト [2, 3-b
] チエン-4-イル又はナフト [2, 3-b] チエン-9-イル等のナフト [2, 3-b
] チエニル、ナフト [2, 1-b] チエン-2-イル又はナフト [2, 1-b] チエン-
 5-イル等のナフト [2, 1-b] チエニル、ベンゾ [b] ナフト [1, 2-d] チエン-
 1-イル又はベンゾ [b] ナフト [1, 2-d] チエン-4-イル等のベンゾ [b] ナ
 フト [1, 2-d] チエニル、ベンゾ [b] ナフト [2, 3-d] チエン-2-イル、ベン
 ゾ [b] ナフト [2, 3-d] チエン-4-イル又はベンゾ [b] ナフト [2, 3-d
] チエン-6-イル等のベンゾ [b] ナフト [2, 3-d] チエニル、ベンゾ [b] ナフ
 ト [2, 1-d] チエン-7-イル等のベンゾ [b] ナフト [2, 1-d] チエニル、ベン
 ゾ [1, 2-b : 4, 3-b'] ジチエン-7-イル等のベンゾ [1, 2-b : 4, 3

-b'] ジチエニル、ベンゾ [1, 2-b: 6, 5-b'] ジチエン-4-イル等のベンゾ
 [1, 2-b: 6, 5-b'] ジチエニル、ベンゾ [1, 2-b: 5, 4-b'] ジチエン
 -4-イル又はベンゾ [1, 2-b: 5, 4-b'] ジチエン-8-イル等のベンゾ [1
 , 2-b: 5, 4-b'] ジチエニル、ベンゾ [1, 2-b: 4, 5-b'] ジチエン-4
 -イル等のベンゾ [1, 2-b: 4, 5-b'] ジチエニル、9H-チオキサテン-4
 -イル等の9H-チオキサテンニル、6H-ジベンゾ [b, d] チオピラン-2-イル又
 は6H-ジベンゾ [b, d] チオピラン-4-イル等の6H-ジベンゾ [b, d] チオピ
 ラニル、1, 4-ベンゾジチイン-2-イル、1, 4-ベンゾジチイン-5-イル又は1
 , 4-ベンゾジチイン-6-イル等の1, 4-ベンゾジチニル、ナフト [1, 2-b]
 [1, 4] ジチイン-2-イル又はナフト [1, 2-b] [1, 4] ジチイン-6-イル 10
 等のナフト [1, 2-b] [1, 4] ジチニル、ナフト [2, 3-b] [1, 4] ジチ
 イン-5-イル等のナフト [2, 3-b] [1, 4] ジチニル、チアントレン-1-イ
 ル又はチアントレン-2-イル等のチアントレニル、ベンゾ [a] チアントレン-1-イ
 ル、ベンゾ [a] チアントレン-2-イル、ベンゾ [a] チアントレン-6-イル又はベ
 ンゾ [a] チアントレン-7-イル等のベンゾ [a] チアントレニル、ベンゾ [b] チア
 ントレン-1-イル、ベンゾ [b] チアントレン-2-イル又はベンゾ [b] チアントレ
 ン-6-イル等のベンゾ [b] チアントレニル、ジベンゾ [a, c] チアントレン-10
 -イル又はジベンゾ [a, c] チアントレン-11-イル等のジベンゾ [a, c] チアン
 トレニル、ジベンゾ [a, h] チアントレン-6-イル等のジベンゾ [a, h] チアン
 トレニル、ジベンゾ [a, i] チアントレン-6-イル等のジベンゾ [a, i] チアントレ 20
 ニル、ジベンゾ [a, j] チアントレン-6-イル等のジベンゾ [a, j] チアントレ
 ニル、ジベンゾ [b, i] チアントレン-5-イル等のジベンゾ [b, i] チアントレ
 ニル、2H-ナフト [1, 8-b, c] チエン-6-イル又は2H-ナフト [1, 8-b, c
] チエン-8-イル等の2H-ナフト [1, 8-b, c] チエニル、ジベンゾ [b, d]
 チエピン-2-イル等のジベンゾ [b, d] チエピニル、ジベンゾ [b, f] チエピン-
 2-イル又はジベンゾ [b, f] チエピン-4-イル等のジベンゾ [b, f] チエピニル
 、5H-フェナントロ [4, 5-b, c, d] チオピラン-1-イル、5H-フェナント
 ロ [4, 5-b, c, d] チオピラン-2-イル、5H-フェナントロ [4, 5-b, c
 , d] チオピラン-3-イル、5H-フェナントロ [4, 5-b, c, d] チオピラン-
 7-イル、5H-フェナントロ [4, 5-b, c, d] チオピラン-9-イル又は5H- 30
 フェナントロ [4, 5-b, c, d] チオピラン-10-イル等の5H-フェナントロ [4
 , 5-b, c, d] チオピラニル、トリベンゾ [b, d, f] チエピン-6-イル又は
 トリベンゾ [b, d, f] チエピン-8-イル等のトリベンゾ [b, d, f] チエピニル
 、2, 5-ジヒドロナフト [1, 8-b, c: 4, 5-b', c'] ジチエン-3-イル又
 は2, 5-ジヒドロナフト [1, 8-b, c: 4, 5-b', c'] ジチエン-7-イル等
 の2, 5-ジヒドロナフト [1, 8-b, c: 4, 5-b', c'] ジチエニル、2, 6-
 ジヒドロナフト [1, 8-b, c: 5, 4-b', c'] ジチエン-4-イル等の2, 6-
 ジヒドロナフト [1, 8-b, c: 5, 4-b', c'] ジチエニル、テトラベンゾ [a,
 c, h, j] チアントレン-3-イル等のテトラベンゾ [a, c, h, j] チアントレニ
 ル、ベンゾ [b] ナフト [1, 8-e, f] [1, 4] ジチエピン-2-イル等のベンゾ 40
 [b] ナフト [1, 8-e, f] [1, 4] ジチエピニル、ジナフト [2, 3-b: 2'
 , 3'-d] チエン-3-イル又はジナフト [2, 3-b: 2', 3'-d] チエン-5-
 イル等のジナフト [2, 3-b: 2', 3'-d] チエニル、5H-フェナントロ [1, 10-b, c]
 チエン-1-イル又は5H-フェナントロ [1, 10-b, c] チエン-3-
 イル等の5H-フェナントロ [1, 10-b, c] チエニル、7H-フェナントロ [1
 , 10-c, b] チエン-1-イル又は7H-フェナントロ [1, 10-c, b] チエン
 -9-イル等の7H-フェナントロ [1, 10-c, b] チエニル、ジベンゾ [d, d'
] ベンゾ [1, 2-b: 4, 5-b'] ジチエン-4-イル又はジベンゾ [d, d'] ベン
 ゾ [1, 2-b: 4, 5-b'] ジチエン-6-イル等のジベンゾ [d, d'] ベンゾ [1
 , 2-b: 4, 5-b'] ジチエニル、及びジベンゾ [d, d'] ベンゾ [1, 2-b: 5 50

， 4 - b '] ジチエン - 4 - イル又はジベンゾ [d , d '] ベンゾ [1 , 2 - b : 5 , 4 - b '] ジチエン - 6 - イル等のジベンゾ [d , d '] ベンゾ [1 , 2 - b : 5 , 4 - b '] ジチエニルから独立して選択され、上記単環式又は多環式アリール及び多環式ヘタリールは非置換又は 1 若しくは 2 個の R^A 基を有する（以下、実施形態のグループ（ 7 . 2 ））。

【 0 0 7 4 】

特に、実施形態の当該グループ（ 7 ）では、R³ 及び R⁴ は、フェニル、ナフター 1 - イル又はナフター 2 - イル等のナフチル、1 , 2 - ジヒドロアセナフチレン - 3 - イル又は 1 , 2 - ジヒドロアセナフチレン - 5 - イル等の 1 , 2 - ジヒドロアセナフチレニル、
 10
 ビフェニル - 4 - イル、ビフェニル - 3 - イル又はビフェニル - 2 - イル等のビフェニリル、フルオレン - 1 - イル、フルオレン - 2 - イル、フルオレン - 3 - イル又はフルオレン - 4 - イル等のフルオレニル、フェナントレン - 1 - イル、フェナントレン - 2 - イル、フェナントレン - 3 - イル、フェナントレン - 4 - イル又はフェナントレン - 9 - イル等のフェナントレニル、ベンゾ [c] フェナントレン - 1 - イル、ベンゾ [c] フェナントレン - 2 - イル、ベンゾ [c] フェナントレン - 3 - イル、ベンゾ [c] フェナントレン - 4 - イル、ベンゾ [c] フェナントレン - 5 - イル又はベンゾ [c] フェナントレン - 6 - イル等のベンゾ [c] フェナントレニル、ピレン - 1 - イル、ピレン - 2 - イル又はピレン - 4 - イル等のピレニル、クリセン - 1 - イル、クリセン - 2 - イル、クリセン - 3 - イル、クリセン - 4 - イル、クリセン - 5 - イル又はクリセン - 6 - イル等のクリ
 20
 セニル、トリフェニレン - 1 - イル又はトリフェニレン - 2 - イル等のトリフェニレニル、ベンゾ [b] フラン - 2 - イル、ベンゾ [b] フラン - 3 - イル、ベンゾ [b] フラン - 4 - イル、ベンゾ [b] フラン - 5 - イル、ベンゾ [b] フラン - 6 - イル又はベンゾ [b] フラン - 7 - イル等のベンゾ [b] フラニル、ジベンゾ [b , d] フラン - 1 - イル、ジベンゾ [b , d] フラン - 2 - イル、ジベンゾ [b , d] フラン - 3 - イル又はジベンゾ [b , d] フラン - 4 - イル等のジベンゾ [b , d] フラニル、ナフト [1 , 2 - b] フラン - 5 - イル等のナフト [1 , 2 - b] フラニル、ナフト [2 , 3 - b] フラン - 3 - イル、ナフト [2 , 3 - b] フラン - 4 - イル又はナフト [2 , 3 - b] フラン - 9 - イル等のナフト [2 , 3 - b] フラニル、ナフト [2 , 1 - b] フラン - 2 - イル又はナフト [2 , 1 - b] フラン - 5 - イル等のナフト [2 , 1 - b] フラニル、ベンゾ [b] ナフト [1 , 2 - d] フラン - 1 - イル又はベンゾ [b] ナフト [1 , 2 - d] フラ
 30
 ン - 4 - イル等のベンゾ [b] ナフト [1 , 2 - d] フラニル、ベンゾ [b] ナフト [2 , 3 - d] フラン - 2 - イル、ベンゾ [b] ナフト [2 , 3 - d] フラン - 4 - イル又はベンゾ [b] ナフト [2 , 3 - d] フラン - 6 - イル等のベンゾ [b] ナフト [2 , 3 - d] フラニル、ベンゾ [b] ナフト [2 , 1 - d] フラン - 6 - イル又はベンゾ [b] ナフト [2 , 1 - d] フラン - 7 - イル等のベンゾ [b] ナフト [2 , 1 - d] フラニル、オキサントレン - 1 - イル又はオキサントレン - 2 - イル等のオキサントレニル、ベンゾ [a] オキサントレン - 1 - イル、ベンゾ [a] オキサントレン - 2 - イル、ベンゾ [a] オキサントレン - 6 - イル又はベンゾ [a] オキサントレン - 7 - イル等のベンゾ [a] オキサントレニル、ベンゾ [b] オキサントレン - 1 - イル、ベンゾ [b] オキサント
 40
 レン - 2 - イル又はベンゾ [b] オキサントレン - 6 - イル等のベンゾ [b] オキサントレニル、ベンゾ [b] チエン - 2 - イル、ベンゾ [b] チエン - 3 - イル、ベンゾ [b] チエン - 4 - イル、ベンゾ [b] チエン - 5 - イル、ベンゾ [b] チエン - 6 - イル又はベンゾ [b] チエン - 7 - イル等のベンゾ [b] チエニル、ジベンゾ [b , d] チエン - 1 - イル、ジベンゾ [b , d] チエン - 2 - イル、ジベンゾ [b , d] チエン - 3 - イル又はジベンゾ [b , d] チエン - 4 - イル等のジベンゾ [b , d] チエニル、ナフト [1 , 2 - b] チエン - 5 - イル等のナフト [1 , 2 - b] チエニル、ナフト [2 , 3 - b] チエン - 3 - イル、ナフト [2 , 3 - b] チエン - 4 - イル又はナフト [2 , 3 - b] チエン - 9 - イル等のナフト [2 , 3 - b] チエニル、ナフト [2 , 1 - b] チエン - 2 - イル又はナフト [2 , 1 - b] チエン - 5 - イル等のナフト [2 , 1 - b] チエニル、ベン
 50
 ゾ [b] ナフト [1 , 2 - d] チエン - 1 - イル又はベンゾ [b] ナフト [1 , 2 - d]

〕チエン-4-イル等のベンゾ〔b〕ナフト〔1, 2-d〕チエニル、ベンゾ〔b〕ナフト〔2, 3-d〕チエン-2-イル、ベンゾ〔b〕ナフト〔2, 3-d〕チエン-4-イル又はベンゾ〔b〕ナフト〔2, 3-d〕チエン-6-イル等のベンゾ〔b〕ナフト〔2, 3-d〕チエニル、ベンゾ〔b〕ナフト〔2, 1-d〕チエン-7-イル等のベンゾ〔b〕ナフト〔2, 1-d〕チエニル、チアントレン-1-イル又はチアントレン-2-イル等のチアントレニル、ベンゾ〔a〕チアントレン-1-イル、ベンゾ〔a〕チアントレン-2-イル、ベンゾ〔a〕チアントレン-6-イル又はベンゾ〔a〕チアントレン-7-イル等のベンゾ〔a〕チアントレニル、ベンゾ〔b〕チアントレン-1-イル、ベンゾ〔b〕チアントレン-2-イル又はベンゾ〔b〕チアントレン-6-イル等のベンゾ〔b〕チアントレニル、2H-ナフト〔1, 8-b, c〕チエン-6-イル又は2H-ナフト〔1, 8-b, c〕チエン-8-イル等の2H-ナフト〔1, 8-b, c〕チエニル、ジベンゾ〔b, d〕チエピン-2-イル等のジベンゾ〔b, d〕チエピニル、ジベンゾ〔b, f〕チエピン-2-イル又はジベンゾ〔b, f〕チエピン-4-イル等のジベンゾ〔b, f〕チエピニル、及びトリベンゾ〔b, d, f〕チエピン-6-イル又はトリベンゾ〔b, d, f〕チエピン-8-イル等のトリベンゾ〔b, d, f〕チエピニルから独立して選択され、上記単環式又は多環式アリール及び多環式ヘタリールは非置換又は1個の R^A 基を有する（以下、実施形態のグループ（7.3））。

10

【0075】

実施形態の特に好ましいグループ（7.4）では、 R^3 及び R^4 は、フェニル、ナフチル、1, 2-ジヒドロアセナフチレニル、フェナントレニル、ピレニル、トリフェニレニル、ベンゾ〔b〕フラニル、ジベンゾ〔b, d〕フラニル、ベンゾ〔b〕チエニル、ジベンゾ〔b, d〕チエニル及びチアントレニルから独立して選択され、特にフェニル、ナフサー-1-イル、ナフサー-2-イル、1, 2-ジヒドロアセナフチレン-5-イル、フェナントレン-9-イル、ピレン-1-イル、ピレン-2-イル、ピレン-4-イル、トリフェニレン-1-イル、トリフェニレン-2-イル、ジベンゾ〔b, d〕フラン-2-イル、ジベンゾ〔b, d〕フラン-4-イル、ベンゾ〔b〕チエン-3-イル、ベンゾ〔b〕チエン-4-イル、ベンゾ〔b〕チエン-5-イル、ベンゾ〔b〕チエン-6-イル、ベンゾ〔b〕チエン-7-イル、ジベンゾ〔b, d〕チエン-2-イル、ジベンゾ〔b, d〕チエン-4-イル、チアントレン-1-イル及びチアントレン-2-イルから選択される。実施形態のグループ（7.4）のサブグループ（7.4a）では、 R^1 及び R^2 は、ナフチル、1, 2-ジヒドロアセナフチレニル、フェナントレニル、ベンゾ〔b〕フラニル、ジベンゾ〔b, d〕フラニル、ベンゾ〔b〕チエニル及びジベンゾ〔b, d〕チエニルから独立して選択される。

20

30

【0076】

実施形態のグループ（7）の特定のサブグループ（7.5）は、高い屈折率及び負の複屈折を与えることが見出された。実施形態のこれらのサブグループ（7.5）は、式（I）の化合物、特に式（Ia-1）の化合物にて、 R^3 及び R^4 が水素と異なり、置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び／又は R^4 の少なくとも2つ、好ましくは4つが、本明細書で定義される多環式アリール及び多環式ヘタリールから選択される嵩高い又は立体障害のある置換基であるものに関する。この文脈では、嵩高い置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び／又は R^4 は特に、以下のグループの置換基である：

40

－ 少なくとも式（I）及び（Ia-1）のフェニル環に結合したフェニル環を有する多環式アリール及び多環式ヘタリール（ R^1 、 R^2 、 R^3 及び／又は R^4 のフェニル環は、環員原子として6～14個の炭素原子を有する芳香族環及び5～13個の環員原子を有する部分的若しくは完全に不飽和のヘテロ環の少なくとも1つに縮合しており、該フェニル環に縮合した環の少なくとも1つは、フェニル環のオルト位とメタ位との間の結合に縮合している）、及び

－ 環員原子として14～26個、特に14～20個の炭素原子を有する多環式アリール及び13～26個、特に13～20個の環員原子を有する多環式ヘタリール（1、2、3又は4個のこれらの環員原子は窒素、硫黄及び酸素から選択され、残りのこれらの環員

50

原子は炭素原子である)。

【0077】

該嵩高い置換基の例としては、これらには限定されないが、ナフチル、フェナントリル、ピレニル、トリフェニレニル、1,2-ジヒドロアセナフチレニル、ジベンゾ [b, d] チエニル、チアントレニル、ジベンゾ [b, d] フラニル及び9H-フルオレン-3-イルが挙げられ、特に、これらには限定されないが、1-ナフチル、9-フェナントリル、ピレン-1-イル、ピレン-4-イル、1-トリフェニレニル、1,2-ジヒドロアセナフチレニル、ジベンゾ [b, d] チエン-4-イル、ジベンゾ [b, d] フラン-4-イル及びチアントレン-1-イルが挙げられる。

【0078】

嵩高い置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び／又は R^4 のこの有利な効果の理由は完全には明らかではないが、これらの置換基が、それらの立体障害のために、主鎖と垂直な樹脂内の配向を強制されて、それにより樹脂の複屈折が低下する可能性が高い。

【0079】

したがって、式 (IV) のモノマー等のモノマーによって樹脂に付与される正の複屈折を、式 (I)、特に実施形態 (7.5) による式 (Ia-1) のモノマーによって付与される負の複屈折で相殺することによって、本発明に従って、低い複屈折を有する熱可塑性樹脂を得ることができる。

【0080】

実施形態の特定のサブグループ (7') では、可変部 R^3 及び R^4 は、 R^3 及び R^4 について本明細書で定義される意味、特に好ましいものとして記載された意味から選択される、特に実施形態のグループ (7)、(7.1)、(7.2)、(7.3)、(7.4)、(7.4a) 又は (7.5) で定義された意味から選択される同じ意味を有する。

【0081】

実施形態の特定のグループ (8) では、可変部 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は同じ意味を有する。実施形態の当該グループ (8) では、可変部 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の同一の意味は、好ましくは本明細書で定義される意味、特に好ましいものとして記載された意味から選択され、好ましくはグループ (6) で定義される、特に実施形態のグループ (6.1) で定義される、さらに特に実施形態のグループ (6.2) で定義される、さらにより好ましくは実施形態のグループ (6.3) で定義される、特に実施形態のグループ (6.3a) で定義される意味から選択される。実施形態の当該特定のグループ (8) では、可変部 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、より好ましくは実施形態のグループ (7.1)、(7.2)、(7.3)、(7.4)、(7.4a) 又は (7.5) で定義されるとおりである。

【0082】

実施形態のさらなる特定のグループ (9) では、可変部 R^3 及び R^4 は両者ともに水素である。さらに、実施形態の当該グループ (9) では、可変部 R^1 及び R^2 は、好ましくは本明細書で定義される意味、特に好ましいものとして本明細書で記載された意味から選択され、好ましくはグループ (6) で定義される意味、特に実施形態のグループ (6.1) で定義される、さらに特に実施形態のグループ (6.2) で定義される、さらにより好ましくは実施形態のグループ (6.3) で定義される、特に実施形態のグループ (6.3a) で定義される意味から選択される同じ意味を有する。

【0083】

実施形態の好ましいグループ (10) では、式 (I) の置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は全て部分 X に対してメタ位に位置する、すなわち、実施形態の当該グループによると、式 (I) の化合物は、式 (Ia) の化合物である：

【0084】

10

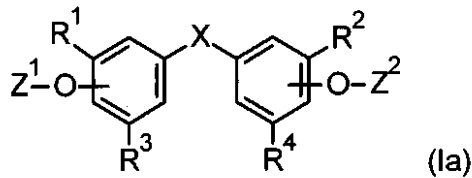
20

30

40

50

【化 7】



【0085】

式中、可変部 X 、 Z^1 、 Z^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は本明細書で定義される意味、特に好ましいものとして記載された意味を有し、 R^3 及び R^4 は、好ましくは水素と異なり、特に R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は同じ意味を有する。

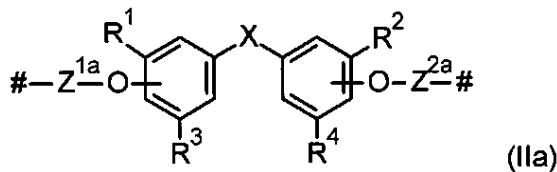
10

【0086】

同様に、実施形態のこの好ましいグループ (10) によると、式 (II) の構造単位は、式 (IIa) の構造単位である：

【0087】

【化 8】



20

【0088】

式中、可変部 X 、 Z^1 、 Z^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は本明細書で定義される意味を有し、特に好ましいものとして記載された意味を有し、 R^3 及び R^4 は、好ましくは水素と異なり、特に R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は同じ意味を有する。

【0089】

当業者であれば、式 (I)、(Ia)、(II) 及び (IIa) において、実施形態のグループ (1)、(1.1) 及び (1') の1つ以上で与えられる Z^1 及び Z^2 の意味は、実施形態のグループ (5) 又はグループ (5')、(5'') 及び (5''') の1つによる X の意味と、実施形態のグループ (6)、(6.1)、(6.2)、(6.3)、(6.3a) 及び (6') の1つ以上による R^1 及び R^2 の意味と、そしてまた実施形態のグループ (7)、(7.1)、(7.2)、(7.3)、(7.4)、(7.4a)、(7.5) 及び (7') の1つ以上による R^3 及び R^4 の意味と、そしてまた実施形態のグループ (8) 又はグループ (9) のいずれかと組み合わせられ得ることを容易に理解するであろう。また当業者であれば、式 (I)、(Ia)、(II) 及び (IIa) において、実施形態のグループ (2) で与えられる Z^1 及び Z^2 の意味は、実施形態のグループ (5) 又はグループ (5')、(5'') 若しくは (5''') の1つによる X の意味と、実施形態のグループ (6)、(6.1)、(6.2)、(6.3)、(6.3a) 及び (6') の1つ以上による R^1 及び R^2 の意味と、そしてまた実施形態のグループ (7)、(7.1)、(7.2)、(7.3)、(7.4)、(7.4a)、(7.5) 及び (7') の1つ以上による R^3 及び R^4 の意味と、そしてまた実施形態のグループ (8) 又はグループ (9) のいずれかと組み合わせられ得ることを理解するであろう。また当業者であれば、式 (I)、(Ia)、(II) 及び (IIa) において、実施形態のグループ (3)、(3.1) 及び (3') の1つ以上で与えられる Z^1 及び Z^2 の意味は、実施形態のグループ (5) 又はグループ (5')、(5'') 及び (5''') の1つによる X の意味と、実施形態のグループ (6)、(6.1)、(6.2)、(6.3)、(6.3a) 及び (6') の1つ以上による R^1 及び R^2 の意味と、そしてまた実施形態のグループ (7)、(7.1)、

30

50

10

10

10

10

20

20

30

40

50

ジチエン-8-イル等のベンゾ [1, 2-b: 5, 4-b'] ジチエニル、ベンゾ [1, 2-b: 4, 5-b'] ジチエン-4-イル等のベンゾ [1, 2-b: 4, 5-b'] ジチエニル、及びチアントレン-1-イル又はチアントレン-2-イル等のチアントレニルから選択される。

【0093】

さらにより好ましくは、 Ar^1 は、フェニル、ナフチル、フルオレニル、フェナントレニル、ピレニル、クリセニル、トリフェニレニル、ベンゾ [b] フラニル、ジベンゾ [b, d] フラニル、ベンゾ [b] チエニル、ジベンゾ [b, d] チエニル及びチアントレニルから、特にフェニル、ナフチル、フェナントレニル、クリセニル及びジベンゾ [b, d] チエニルから、特にフェニル、ナフチル及びフェナントレニルから、特にフェニル、ナフター-1-イル、ナフター-2-イル及びフェナントレン-9-イルから選択される。

10

【0094】

R^5 は、好ましくは水素、メチル、エチル及び Ar^1 基 (Ar^1 は本明細書で定義される意味の1つ、特に好ましい意味を有する) からなる群から選択される。より好ましくは、 R^5 は、水素、メチル又はエチルであり、特に水素又はメチルである。

【0095】

R^6 は、好ましくは水素、メチル及びエチルからなる群から選択され、特に水素又はメチルである。

【0096】

R^{Ar} は、好ましくは R 、 OR 及び CH_nR_{3-n} からなる群から、より好ましくは R 及び OR の群から選択される (n は0、1又は2、特に1又は2であり、可変部 R は本明細書で定義される意味の1つ、特に好ましい意味を有する)。特に、 R^{Ar} 基は、メチル、メトキシ、フェニル、ナフチル、フェナントレニル及びトリフェニレニルからなる群から選択され、特にフェニル、ナフチル又はフェナントレニルである。

20

【0097】

R は、好ましくはメチル、フェニル、ナフチル、フェナントレニル及びトリフェニレニルからなる群から選択され、非置換又は1、2若しくは3個の同一若しくは異なる R'' 基 (R'' は、出現毎に独立して、本明細書に定義される意味の1つ、特に好ましい意味を有する) で置換されている。より好ましくは、 R は、フェニル、ナフチル及びフェナントレニルからなる群から選択され、非置換である。

30

【0098】

R' は、好ましくは水素、メチル、フェニル及びナフチル (フェニル及びナフチルは非置換又は1、2若しくは3個の同一若しくは異なる R'' 基 (R'' は、出現毎に独立して、本明細書に定義される意味の1つ、特に好ましい意味を有する) で置換されている) からなる群から選択される。より好ましくは、 R' は非置換フェニル又は非置換ナフチルである。

【0099】

R'' は、好ましくはフェニル、 $OC(=O)H$ 及び CH_3 からなる群から選択される。

【0100】

可変部 n は、好ましくは1又は2である。

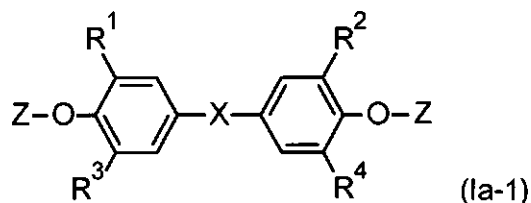
40

【0101】

式 (Ia) において、 Z^1 基及び Z^2 基は両方ともに、 Z^1 及び Z^2 について本明細書で定義される意味の1つ、特に好ましい意味の1つを有する Z であり、 $-O-Z$ 基は両方ともに部分 X に対してパラ位にある、実施形態のグループ (10) の特定のサブグループ (10.1) では、式 (I) の化合物は、式 (Ia-1) の化合物である：

【0102】

【化 9】



【0103】

式中、X、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は本明細書で定義される意味、特に好ましいものとして記載された意味を有し、 R^3 及び R^4 は特に水素と異なる。

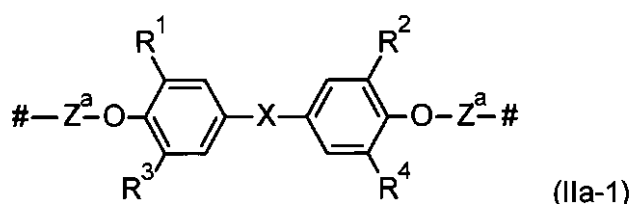
10

【0104】

実施形態のグループ (10) の当該サブグループ (10.1) では、式 (II) 又は (IIa) の構造単位は、式 (IIa-1) の構造単位である：

【0105】

【化 10】



20

【0106】

式中、# は隣接する構造単位への結合点を表し、 Z^a は、 Z^{1a} 及び Z^{2a} について本明細書で定義される意味の 1 つ、特に好ましい意味の 1 つを有し、可変部 X、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は本明細書で定義される意味、特に好ましいものとして記載された意味を有し、 R^3 及び R^4 は特に水素と異なる。

【0107】

好ましくは、式 (Ia-1) 及び (IIa-1) の部分 X は、実施形態のグループ (5)、グループ (5') 又はグループ (5'') で定義されるとおりである。したがって、部分 X は、ここでは特に、単結合、O、N-フェニル、N-ナフチル、N-フェナントリル、 CH_2 、 $C(CH_3)_2$ 、 $CH(CH_3)$ 、S、S(O) 及び SO_2 からなる群から選択され、さらに特に単結合、O、N-フェニル、N-ナフター-1-イル、N-ナフター-2-イル、N-フェナントレン-9-イル、 CH_2 、 $C(CH_3)_2$ 、 $CH(CH_3)$ 、S 及び SO_2 からなる群から選択され、特に単結合、O、 CH_2 、 $C(CH_3)_2$ 、S 及び SO_2 からなる群から選択され、特に単結合、 $C(CH_3)_2$ 、S 及び SO_2 からなる群から選択される。特に好ましくは、この文脈において、X は $C(CH_3)_2$ である。また特に好ましくは、この文脈において、X は S 又は SO_2 である。

30

【0108】

また好ましいものは、式 (Ia-1) の化合物及び式 (IIa-1) の構造単位にて、置換基 R^1 及び R^2 が互いに独立して、それぞれ実施形態のグループ (6)、(6.1)、(6.2)、(6.3) 及び (6.3a) で定義されるとおりであり、置換基 R^3 及び R^4 が互いに独立して、それぞれ実施形態のグループ (7)、(7.1)、(7.2)、(7.3)、(7.4)、(7.4a) 及び (7.5) で定義されるとおりであるものである。

40

【0109】

さらにより好ましいものは、式 (Ia-1) の化合物及び式 (IIa-1) の構造単位にて、置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が、特に好ましいものとして本明細書で記載された意味の 1 つ、特に実施形態のグループ (6)、(6.1)、(6.2)、(6.3) 及

50

び(6.3a)並びにグループ(7)、(7.1)、(7.2)、(7.3)、(7.4)、(7.4a)及び(7.5)で定義された意味の1つである同じ意味を有するものである。

【0110】

特に好ましいものは、式(Ia-1)の化合物及び式(IIa-1)の構造単位にて、置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が、フェニル、ナフサー1-イル、ナフサー2-イル、1,2-ジヒドロアセナフチレン-5-イル、フェナントレン-9-イル、ピレン-1-イル、ピレン-2-イル、ピレン-4-イル、トリフェニレン-1-イル、トリフェニレン-2-イル、ジベンゾ[b,d]フラン-2-イル、ジベンゾ[b,d]フラン-4-イル、ベンゾ[b]チエン-3-イル、ベンゾ[b]チエン-4-イル、ベンゾ[b]チエン-5-イル、ベンゾ[b]チエン-6-イル、ベンゾ[b]チエン-7-イル、ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル、ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル、チアントレン-1-イル及びチアントレン-2-イルからなる群から選択される同じ意味を有するものである。特に好ましいものは、式(Ia-1)の化合物及び式(IIa-1)の構造単位にて、置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が、フェニル、ナフチル、1,2-ジヒドロアセナフチレニル、フェナントレニル、ベンゾ[b]チエニル、ジベンゾ[b,d]チエニル及びチアントレニルから独立して選択される、特にフェニル、ナフター1-イル、ナフター2-イル、フェナントレン-9-イル、ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル、ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル、チアントレン-1-イル及びチアントレン-2-イルから選択されるものである。

10

20

【0111】

特定のサブグループ(10.1)の例は、式(Ia-1)の化合物及び式(IIa-1)の構造単位である。部分X、Z基及び可変部 R^y の組み合わせは、下記の表Aの1~442行のいずれか1つに定義される。可変部 R^y は、置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の同一の意味を表す。

【0112】

30

40

50

【表 1 - 1】

表 A

	X	R ^y (R ¹ = R ² = R ³ = R ⁴)	Z
1	C(CH ₃) ₂	フェニル	水素
2	C(CH ₃) ₂	ナфта-1-イル	水素
3	C(CH ₃) ₂	ナфта-2-イル	水素
4	C(CH ₃) ₂	フェナントレン-9-イル	水素
5	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	水素
6	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	水素
7	C(CH ₃) ₂	チアントレン-1-イル	水素
8	C(CH ₃) ₂	チアントレン-2-イル	水素
9	SO ₂	フェニル	水素
10	SO ₂	ナфта-1-イル	水素
11	SO ₂	ナфта-2-イル	水素
12	SO ₂	フェナントレン-9-イル	水素
13	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	水素
14	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	水素
15	SO ₂	チアントレン-1-イル	水素
16	SO ₂	チアントレン-2-イル	水素
17	S	フェニル	水素
18	S	ナфта-1-イル	水素
19	S	ナфта-2-イル	水素
20	S	フェナントレン-9-イル	水素
21	S	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	水素
22	S	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	水素
23	S	チアントレン-1-イル	水素
24	S	チアントレン-2-イル	水素
25	単結合	フェニル	水素
26	単結合	ナфта-1-イル	水素
27	単結合	ナфта-2-イル	水素
28	単結合	フェナントレン-9-イル	水素
29	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	水素
30	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	水素
31	単結合	チアントレン-1-イル	水素
32	単結合	チアントレン-2-イル	水素
33	C(CH ₃) ₂	フェニル	2-ヒドロキシエチル
34	C(CH ₃) ₂	ナфта-1-イル	2-ヒドロキシエチル
35	C(CH ₃) ₂	ナфта-2-イル	2-ヒドロキシエチル
36	C(CH ₃) ₂	フェナントレン-9-イル	2-ヒドロキシエチル
37	C(CH ₃) ₂	トリフェニレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
38	C(CH ₃) ₂	トリフェニレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
39	C(CH ₃) ₂	ピレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
40	C(CH ₃) ₂	ピレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
41	C(CH ₃) ₂	ピレン-4-イル	2-ヒドロキシエチル

10

20

30

40

【 0 1 1 3 】

50

【表 1 - 2】

42	C(CH ₃) ₂	1,2-ジヒドロ-アセナフチレン-5-イル	2-ヒドロキシエチル
43	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]フラン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
44	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]フラン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
45	C(CH ₃) ₂	ベンゾ[b]チエン-3-イル	2-ヒドロキシエチル
46	C(CH ₃) ₂	ベンゾ[b]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
47	C(CH ₃) ₂	ベンゾ[b]チエン-5-イル	2-ヒドロキシエチル
48	C(CH ₃) ₂	ベンゾ[b]チエン-6-イル	2-ヒドロキシエチル
49	C(CH ₃) ₂	ベンゾ[b]チエン-7-イル	2-ヒドロキシエチル
50	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
51	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
52	C(CH ₃) ₂	チアントレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
53	C(CH ₃) ₂	チアントレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
54	SO ₂	フェニル	2-ヒドロキシエチル
55	SO ₂	ナфта-1-イル	2-ヒドロキシエチル
56	SO ₂	ナфта-2-イル	2-ヒドロキシエチル
57	SO ₂	フェナントレン-9-イル	2-ヒドロキシエチル
58	SO ₂	トリフェニレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
59	SO ₂	トリフェニレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
60	SO ₂	ピレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
61	SO ₂	ピレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
62	SO ₂	ピレン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
63	SO ₂	1,2-ジヒドロアセナフチレン-5-イル	2-ヒドロキシエチル
64	SO ₂	ジベンゾ[b,d]フラン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
65	SO ₂	ジベンゾ[b,d]フラン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
66	SO ₂	ベンゾ[b]チエン-3-イル	2-ヒドロキシエチル
67	SO ₂	ベンゾ[b]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
68	SO ₂	ベンゾ[b]チエン-5-イル	2-ヒドロキシエチル
69	SO ₂	ベンゾ[b]チエン-6-イル	2-ヒドロキシエチル
70	SO ₂	ベンゾ[b]チエン-7-イル	2-ヒドロキシエチル
71	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
72	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
73	SO ₂	チアントレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
74	SO ₂	チアントレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
75	S	フェニル	2-ヒドロキシエチル
76	S	ナфта-1-イル	2-ヒドロキシエチル
77	S	ナфта-2-イル	2-ヒドロキシエチル
78	S	フェナントレン-9-イル	2-ヒドロキシエチル
79	S	トリフェニレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
80	S	トリフェニレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
81	S	ピレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
82	S	ピレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル

10

20

30

40

【0114】

50

【表 1 - 3】

83	S	ピレン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
84	S	1,2-ジヒドロアセナフチレン-5-イル	2-ヒドロキシエチル
85	S	ジベンゾ[b,d]フラン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
86	S	ジベンゾ[b,d]フラン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
87	S	ベンゾ[b]チエン-3-イル	2-ヒドロキシエチル
88	S	ベンゾ[b]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
89	S	ベンゾ[b]チエン-5-イル	2-ヒドロキシエチル
90	S	ベンゾ[b]チエン-6-イル	2-ヒドロキシエチル
91	S	ベンゾ[b]チエン-7-イル	2-ヒドロキシエチル
92	S	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
93	S	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
94	S	チアントレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
95	S	チアントレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
96	S(O)	フェニル	2-ヒドロキシエチル
97	S(O)	ナфта-1-イル	2-ヒドロキシエチル
98	S(O)	ナфта-2-イル	2-ヒドロキシエチル
99	S(O)	フェナントレン-9-イル	2-ヒドロキシエチル
100	S(O)	トリフェニレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
101	S(O)	トリフェニレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
102	S(O)	ピレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
103	S(O)	ピレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
104	S(O)	ピレン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
105	S(O)	1,2-ジヒドロアセナフチレン-5-イル	2-ヒドロキシエチル
106	S(O)	ジベンゾ[b,d]フラン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
107	S(O)	ジベンゾ[b,d]フラン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
108	S(O)	ベンゾ[b]チエン-3-イル	2-ヒドロキシエチル
109	S(O)	ベンゾ[b]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
110	S(O)	ベンゾ[b]チエン-5-イル	2-ヒドロキシエチル
111	S(O)	ベンゾ[b]チエン-6-イル	2-ヒドロキシエチル
112	S(O)	ベンゾ[b]チエン-7-イル	2-ヒドロキシエチル
113	S(O)	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
114	S(O)	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
115	S(O)	チアントレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
116	S(O)	チアントレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
117	O	フェニル	2-ヒドロキシエチル
118	O	ナфта-1-イル	2-ヒドロキシエチル
119	O	ナфта-2-イル	2-ヒドロキシエチル
120	O	フェナントレン-9-イル	2-ヒドロキシエチル
121	O	トリフェニレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
122	O	トリフェニレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
123	O	ピレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
124	O	ピレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル

10

20

30

40

【 0 1 1 5 】

【表 1 - 4】

125	O	ピレン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
126	O	1,2-ジヒドロ-アセナフチレン-5-イル	2-ヒドロキシエチル
127	O	ジベンゾ[b,d]フラン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
128	O	ジベンゾ[b,d]フラン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
129	O	ベンゾ[b]チエン-3-イル	2-ヒドロキシエチル
130	O	ベンゾ[b]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
131	O	ベンゾ[b]チエン-5-イル	2-ヒドロキシエチル
132	O	ベンゾ[b]チエン-6-イル	2-ヒドロキシエチル
133	O	ベンゾ[b]チエン-7-イル	2-ヒドロキシエチル
134	O	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
135	O	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
136	O	チアントレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
137	O	チアントレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
138	CH ₂	フェニル	2-ヒドロキシエチル
139	CH ₂	ナфта-1-イル	2-ヒドロキシエチル
140	CH ₂	ナфта-2-イル	2-ヒドロキシエチル
141	CH ₂	フェナントレン-9-イル	2-ヒドロキシエチル
142	CH ₂	トリフェニレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
143	CH ₂	トリフェニレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
144	CH ₂	ピレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
145	CH ₂	ピレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
146	CH ₂	ピレン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
147	CH ₂	1,2-ジヒドロ-アセナフチレン-5-イル	2-ヒドロキシエチル
148	CH ₂	ジベンゾ[b,d]フラン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
149	CH ₂	ジベンゾ[b,d]フラン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
150	CH ₂	ベンゾ[b]チエン-3-イル	2-ヒドロキシエチル
151	CH ₂	ベンゾ[b]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
152	CH ₂	ベンゾ[b]チエン-5-イル	2-ヒドロキシエチル
153	CH ₂	ベンゾ[b]チエン-6-イル	2-ヒドロキシエチル
154	CH ₂	ベンゾ[b]チエン-7-イル	2-ヒドロキシエチル
155	CH ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
156	CH ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
157	CH ₂	チアントレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
158	CH ₂	チアントレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
159	N-フェニル	フェニル	2-ヒドロキシエチル
160	N-フェニル	ナфта-1-イル	2-ヒドロキシエチル
161	N-フェニル	ナфта-2-イル	2-ヒドロキシエチル
162	N-フェニル	フェナントレン-9-イル	2-ヒドロキシエチル
163	N-フェニル	トリフェニレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
164	N-フェニル	トリフェニレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
165	N-フェニル	ピレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
166	N-フェニル	ピレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル

10

20

30

40

【0 1 1 6】

50

【表 1 - 5】

167	N-フェニル	ピレン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
168	N-フェニル	1,2-ジヒドロアセナフチレン-5-イル	2-ヒドロキシエチル
169	N-フェニル	ジベンゾ[b,d]フラン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
170	N-フェニル	ジベンゾ[b,d]フラン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
171	N-フェニル	ベンゾ[b]チエン-3-イル	2-ヒドロキシエチル
172	N-フェニル	ベンゾ[b]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
173	N-フェニル	ベンゾ[b]チエン-5-イル	2-ヒドロキシエチル
174	N-フェニル	ベンゾ[b]チエン-6-イル	2-ヒドロキシエチル
175	N-フェニル	ベンゾ[b]チエン-7-イル	2-ヒドロキシエチル
176	N-フェニル	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
177	N-フェニル	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
178	N-フェニル	チアントレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
179	N-フェニル	チアントレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
180	N-ナフタ-1-イル	フェニル	2-ヒドロキシエチル
181	N-ナフタ-1-イル	ナフタ-1-イル	2-ヒドロキシエチル
182	N-ナフタ-1-イル	ナフタ-2-イル	2-ヒドロキシエチル
183	N-ナフタ-1-イル	フェナントレン-9-イル	2-ヒドロキシエチル
184	N-ナフタ-1-イル	トリフェニレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
185	N-ナフタ-1-イル	トリフェニレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
186	N-ナフタ-1-イル	ピレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
187	N-ナフタ-1-イル	ピレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
188	N-ナフタ-1-イル	ピレン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
189	N-ナフタ-1-イル	1,2-ジヒドロアセナフチレン-5-イル	2-ヒドロキシエチル
190	N-ナフタ-1-イル	ジベンゾ[b,d]フラン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
191	N-ナフタ-1-イル	ジベンゾ[b,d]フラン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
192	N-ナフタ-1-イル	ベンゾ[b]チエン-3-イル	2-ヒドロキシエチル
193	N-ナフタ-1-イル	ベンゾ[b]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
194	N-ナフタ-1-イル	ベンゾ[b]チエン-5-イル	2-ヒドロキシエチル

10

20

30

40

【 0 1 1 7 】

50

【表 1 - 6】

195	N-ナフタ-1-イル	ベンゾ[b]チエン-6-イル	2-ヒドロキシエチル
196	N-ナフタ-1-イル	ベンゾ[b]チエン-7-イル	2-ヒドロキシエチル
197	N-ナフタ-1-イル	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
198	N-ナフタ-1-イル	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
199	N-ナフタ-1-イル	チアントレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
200	N-ナフタ-1-イル	チアントレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
201	N-ナフタ-2-イル	フェニル	2-ヒドロキシエチル
202	N-ナフタ-2-イル	ナフタ-1-イル	2-ヒドロキシエチル
203	N-ナフタ-2-イル	ナフタ-2-イル	2-ヒドロキシエチル
204	N-ナフタ-2-イル	フェナントレン-9-イル	2-ヒドロキシエチル
205	N-ナフタ-2-イル	トリフェニレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
206	N-ナフタ-2-イル	トリフェニレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
207	N-ナフタ-2-イル	ピレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
208	N-ナフタ-2-イル	ピレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
209	N-ナフタ-2-イル	ピレン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
210	N-ナフタ-2-イル	1,2-ジヒドロアセナフチレン-5-イル	2-ヒドロキシエチル
211	N-ナフタ-2-イル	ジベンゾ[b,d]フラン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
212	N-ナフタ-2-イル	ジベンゾ[b,d]フラン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
213	N-ナフタ-2-イル	ベンゾ[b]チエン-3-イル	2-ヒドロキシエチル
214	N-ナフタ-2-イル	ベンゾ[b]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
215	N-ナフタ-2-イル	ベンゾ[b]チエン-5-イル	2-ヒドロキシエチル
216	N-ナフタ-2-イル	ベンゾ[b]チエン-6-イル	2-ヒドロキシエチル

10

20

30

40

【0 1 1 8】

50

【表 1 - 7】

217	N-ナフタ-2-イル	ベンゾ[b]チエン-7-イル	2-ヒドロキシエチル
218	N-ナフタ-2-イル	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
219	N-ナフタ-2-イル	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
220	N-ナフタ-2-イル	チアントレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
221	N-ナフタ-2-イル	チアントレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
222	N-フェナントレン-9-イル	フェニル	2-ヒドロキシエチル
223	N-フェナントレン-9-イル	ナフタ-1-イル	2-ヒドロキシエチル
224	N-フェナントレン-9-イル	ナフタ-2-イル	2-ヒドロキシエチル
225	N-フェナントレン-9-イル	フェナントレン-9-イル	2-ヒドロキシエチル
226	N-フェナントレン-9-イル	トリフェニレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
227	N-フェナントレン-9-イル	トリフェニレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
228	N-フェナントレン-9-イル	ピレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
229	N-フェナントレン-9-イル	ピレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
230	N-フェナントレン-9-イル	ピレン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
231	N-フェナントレン-9-イル	1,2-ジヒドロアセナフチレン-5-イル	2-ヒドロキシエチル
232	N-フェナントレン-9-イル	ジベンゾ[b,d]フラン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
233	N-フェナントレン-9-イル	ジベンゾ[b,d]フラン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
234	N-フェナントレン-9-イル	ベンゾ[b]チエン-3-イル	2-ヒドロキシエチル
235	N-フェナントレン-9-イル	ベンゾ[b]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
236	N-フェナントレン-9-イル	ベンゾ[b]チエン-5-イル	2-ヒドロキシエチル
237	N-フェナントレン-9-イル	ベンゾ[b]チエン-6-イル	2-ヒドロキシエチル
238	N-フェナントレン-9-イル	ベンゾ[b]チエン-7-イル	2-ヒドロキシエチル

10

20

30

40

【 0 1 1 9 】

50

【表 1 - 8】

239	N-フェナントレン-9-イル	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
240	N-フェナントレン-9-イル	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
241	N-フェナントレン-9-イル	チアントレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
242	N-フェナントレン-9-イル	チアントレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
243	単結合	フェニル	2-ヒドロキシエチル
244	単結合	ナфта-1-イル	2-ヒドロキシエチル
245	単結合	ナфта-2-イル	2-ヒドロキシエチル
246	単結合	フェナントレン-9-イル	2-ヒドロキシエチル
247	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
248	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
249	単結合	チアントレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
250	単結合	チアントレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
251	C(CH ₃) ₂	フェニル	メトキシカルボニル-メチル
252	C(CH ₃) ₂	ナфта-1-イル	メトキシカルボニル-メチル
253	C(CH ₃) ₂	ナфта-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
254	C(CH ₃) ₂	フェナントレン-9-イル	メトキシカルボニル-メチル
255	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
256	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	メトキシカルボニル-メチル
257	C(CH ₃) ₂	チアントレン-1-イル	メトキシカルボニル-メチル
258	C(CH ₃) ₂	チアントレン-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
259	SO ₂	フェニル	メトキシカルボニル-メチル
260	SO ₂	ナфта-1-イル	メトキシカルボニル-メチル
261	SO ₂	ナфта-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
262	SO ₂	フェナントレン-9-イル	メトキシカルボニル-メチル
263	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
264	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	メトキシカルボニル-メチル
265	SO ₂	チアントレン-1-イル	メトキシカルボニル-メチル
266	SO ₂	チアントレン-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
267	S	フェニル	メトキシカルボニル-メチル
268	S	ナфта-1-イル	メトキシカルボニル-メチル
269	S	ナфта-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
270	S	フェナントレン-9-イル	メトキシカルボニル-メチル
271	S	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
272	S	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	メトキシカルボニル-メチル
273	S	チアントレン-1-イル	メトキシカルボニル-メチル
274	S	チアントレン-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
275	単結合	フェニル	メトキシカルボニル-メチル
276	単結合	ナфта-1-イル	メトキシカルボニル-メチル
277	単結合	ナфта-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
278	単結合	フェナントレン-9-イル	メトキシカルボニル-メチル

10

20

30

40

【0 1 2 0】

50

【表 1 - 9】

279	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
280	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	メトキシカルボニル-メチル
281	単結合	チアントレン-1-イル	メトキシカルボニル-メチル
282	単結合	チアントレン-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
283	C(CH ₃) ₂	フェニル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
284	C(CH ₃) ₂	ナフタ-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
285	C(CH ₃) ₂	ナフタ-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
286	C(CH ₃) ₂	フェナントレン-9-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
287	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
288	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
289	C(CH ₃) ₂	チアントレン-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
290	C(CH ₃) ₂	チアントレン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
291	SO ₂	フェニル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
292	SO ₂	ナフタ-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
293	SO ₂	ナフタ-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
294	SO ₂	フェナントレン-9-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
295	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
296	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
297	SO ₂	チアントレン-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
298	SO ₂	チアントレン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
299	S	フェニル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
300	S	ナフタ-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
301	S	ナフタ-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
302	S	フェナントレン-9-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
303	S	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
304	S	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
305	S	チアントレン-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
306	S	チアントレン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
307	単結合	フェニル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
308	単結合	ナフタ-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
309	単結合	ナフタ-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
310	単結合	フェナントレン-9-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
311	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
312	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
313	単結合	チアントレン-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
314	単結合	チアントレン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
315	C(CH ₃) ₂	フェニル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
316	C(CH ₃) ₂	ナフタ-1-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
317	C(CH ₃) ₂	ナフタ-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
318	C(CH ₃) ₂	フェナントレン-9-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
319	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
320	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
321	C(CH ₃) ₂	チアントレン-1-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
322	C(CH ₃) ₂	チアントレン-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル

10

20

30

40

【 0 1 2 1 】

50

【表 1 - 1 0】

323	SO ₂	フェニル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
324	SO ₂	ナфта-1-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
325	SO ₂	ナфта-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
326	SO ₂	フェナントレン-9-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
327	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
328	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
329	SO ₂	チアントレン-1-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
330	SO ₂	チアントレン-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
331	S	フェニル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
332	S	ナфта-1-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
333	S	ナфта-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
334	S	フェナントレン-9-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
335	S	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
336	S	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
337	S	チアントレン-1-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
338	S	チアントレン-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
339	単結合	フェニル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
340	単結合	ナфта-1-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
341	単結合	ナфта-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
342	単結合	フェナントレン-9-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
343	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
344	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
345	単結合	チアントレン-1-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
346	単結合	チアントレン-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
347	C(CH ₃) ₂	フェニル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
348	C(CH ₃) ₂	ナфта-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
349	C(CH ₃) ₂	ナфта-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
350	C(CH ₃) ₂	フェナントレン-9-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
351	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
352	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
353	C(CH ₃) ₂	チアントレン-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
354	C(CH ₃) ₂	チアントレン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
355	SO ₂	フェニル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
356	SO ₂	ナфта-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル

10

20

30

40

【0 1 2 2】

50

【表 1 - 1 1】

357	SO ₂	ナフタ-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
358	SO ₂	フェナントレン-9-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
359	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
360	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
361	SO ₂	チアントレン-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
362	SO ₂	チアントレン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
363	S	フェニル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
364	S	ナフタ-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
365	S	ナフタ-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
366	S	フェナントレン-9-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
367	S	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
368	S	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
369	S	チアントレン-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
370	S	チアントレン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
371	単結合	フェニル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
372	単結合	ナフタ-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
373	単結合	ナフタ-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
374	単結合	フェナントレン-9-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
375	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
376	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
377	単結合	チアントレン-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
378	単結合	チアントレン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル

10

20

30

40

【 0 1 2 3 】

50

【表 1 - 1 2】

379	C(CH ₃) ₂	フェニル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
380	C(CH ₃) ₂	ナфта-1-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
381	C(CH ₃) ₂	ナфта-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
382	C(CH ₃) ₂	フェナントレン-9-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
383	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
384	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
385	C(CH ₃) ₂	チアントレン-1-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
386	C(CH ₃) ₂	チアントレン-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
387	SO ₂	フェニル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
388	SO ₂	ナфта-1-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
389	SO ₂	ナфта-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
390	SO ₂	フェナントレン-9-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
391	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
392	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
393	SO ₂	チアントレン-1-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
394	SO ₂	チアントレン-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
395	S	フェニル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
396	S	ナфта-1-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
397	S	ナфта-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
398	S	フェナントレン-9-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
399	S	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
400	S	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル

10

20

30

40

【 0 1 2 4】

50

【表 1 - 1 3】

401	S	チアントレン-1-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
402	S	チアントレン-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
403	単結合	フェニル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
404	単結合	ナфта-1-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
405	単結合	ナфта-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
406	単結合	フェナントレン-9-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
407	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
408	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
409	単結合	チアントレン-1-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
410	単結合	チアントレン-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
411	C(CH ₃) ₂	フェニル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
412	C(CH ₃) ₂	ナфта-1-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
413	C(CH ₃) ₂	ナфта-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
414	C(CH ₃) ₂	フェナントレン-9-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
415	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
416	C(CH ₃) ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
417	C(CH ₃) ₂	チアントレン-1-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
418	C(CH ₃) ₂	チアントレン-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
419	SO ₂	フェニル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
420	SO ₂	ナфта-1-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
421	SO ₂	ナфта-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
422	SO ₂	フェナントレン-9-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル

10

20

30

40

【 0 1 2 5】

50

【表 1 - 1 4】

423	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
424	SO ₂	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
425	SO ₂	チアントレン-1-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
426	SO ₂	チアントレン-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
427	S	フェニル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
428	S	ナфта-1-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
429	S	ナфта-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
430	S	フェナントレン-9-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
431	S	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
432	S	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
433	S	チアントレン-1-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
434	S	チアントレン-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
435	単結合	フェニル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
436	単結合	ナфта-1-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
437	単結合	ナфта-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
438	単結合	フェナントレン-9-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
439	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
440	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
441	単結合	チアントレン-1-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
442	単結合	チアントレン-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル

10

20

30

40

【0 1 2 6】

表 A に示される式 (I a - 1) の化合物及び式 (I I a - 1) の構造単位のうち、特に好ましいものは、式 (I a - 1) 及び式 (I I a - 1) の化合物及び構造単位にて、部分 X が C (CH₃)₂、SO₂、S、又は単結合であるものである。すなわち、特に好ましいものは、式 (I a - 1) の化合物にて、部分 X、Z 基及び可変部 R^Y の組み合わせが上記の表 A の 1 ~ 9 5 及び 2 4 3 ~ 4 4 2 行のいずれか 1 つで定義されるとおりであり、可変部 R^Y が置換基 R¹、R²、R³ 及び R⁴ の同一の意味を表すものである。

【0 1 2 7】

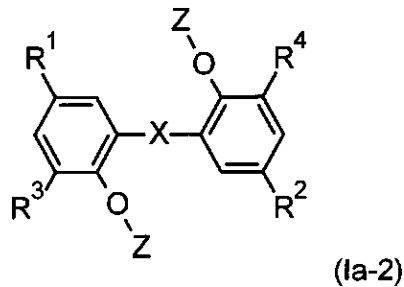
式 (I a) において、Z¹ 基及び Z² 基が両者ともに、Z¹ 及び Z² について本明細書

50

で定義される意味の1つ、特に好ましい意味の1つを有するZであり、 $-O-Z$ 基が両者ともに部分Xに対してオルト位にある、実施形態のグループ(10)の特定のサブグループ(10.2)では、式(I)の化合物は、式(Ia-2)の化合物である：

【0128】

【化11】



10

【0129】

式中、X、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、本明細書で定義される意味、特に好ましいものとして記載された意味を有し、 R^3 及び R^4 は特に水素と異なる。

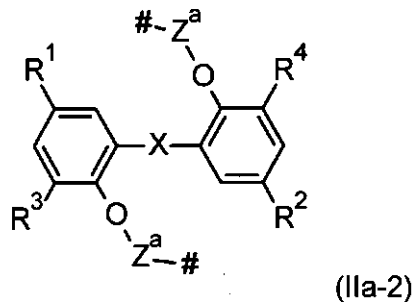
【0130】

実施形態のグループ(10)の当該サブグループ(10.2)では、式(II)又は(IIa)の構造単位は、式(IIa-2)の構造単位である：

20

【0131】

【化12】



30

【0132】

式中、#は隣接する構造単位への結合点を表し、 Z^a は、 Z^{1a} 及び Z^{2a} について本明細書で定義される意味の1つ、特に好ましい意味の1つを有し、可変部X、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、本明細書で定義される意味、特に好ましいものとして記載された意味を有し、 R^3 及び R^4 は特に水素と異なる。

【0133】

好ましくは、式(Ia-2)及び(IIa-2)の部分Xは、実施形態のグループ(5)又はグループ(5'')で定義されるとおりである。したがって、部分Xは、ここでは特に、単結合、O、N-フェニル、N-ナフチル、N-フェナントリル、 CH_2 、 $C(CH_3)_2$ 、 $CH(CH_3)$ 、S、S(O)及び SO_2 からなる群から選択され、さらに特に単結合、O、N-フェニル、N-ナフター1-イル、N-ナフター2-イル、N-フェナントレン-9-イル、 CH_2 、 $C(CH_3)_2$ 、 $CH(CH_3)$ 、S及び SO_2 からなる群から選択され、特に単結合、O、 CH_2 、 $C(CH_3)_2$ 、S及び SO_2 からなる群から選択され、特に単結合、 $C(CH_3)_2$ 、S及び SO_2 からなる群から選択される。特に好ましくは、この文脈において、Xは単結合である。

40

【0134】

また好ましいものは、式(Ia-2)の化合物及び式(IIa-2)の構造単位にて、

50

置換基 R^1 及び R^2 が互いに独立して、それぞれ実施形態のグループ (6)、(6.1)、(6.2)、(6.3) 及び (6.3a) で定義されたとおりであり、置換基 R^3 及び R^4 が互いに独立して、それぞれ実施形態のグループ (7)、(7.1)、(7.2)、(7.3)、(7.4)、(7.4a) 及び (7.5) で定義されたとおりであるものである。

【0135】

さらにより好ましいものは、式 (Ia-2) の化合物及び式 (IIa-2) の構造単位にて、置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が、特に好ましいものとして本明細書で記載された意味の1つ、特に実施形態のグループ (6)、(6.1)、(6.2)、(6.3) 及び (6.3a) 並びにグループ (7)、(7.1)、(7.2)、(7.3)、(7.4) 及び (7.4a) 及び (7.5) で定義された意味の1つである同じ意味を有するものである。

10

【0136】

特に好ましいものは、式 (Ia-2) の化合物及び式 (IIa-2) の構造単位にて、置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 が、フェニル、ナフサー1-イル、ナフサー2-イル、1,2-ジヒドロアセナフチレン-5-イル、フェナントレン-9-イル、ピレン-1-イル、ピレン-2-イル、ピレン-4-イル、トリフェニレン-1-イル、トリフェニレン-2-イル、ジベンゾ [b, d] フラン-2-イル、ジベンゾ [b, d] フラン-4-イル、ベンゾ [b] チエン-3-イル、ベンゾ [b] チエン-4-イル、ベンゾ [b] チエン-5-イル、ベンゾ [b] チエン-6-イル、ベンゾ [b] チエン-7-イル、ジベンゾ [b, d] チエン-2-イル、ジベンゾ [b, d] チエン-4-イル、チアントレン-1-イル及びチアントレン-2-イルからなる群から選択され、特にフェニル、ナフター1-イル、ナフター2-イル、フェナントレン-9-イル、ジベンゾ [b, d] チエン-2-イル、ジベンゾ [b, d] チエン-4-イル、チアントレン-1-イル及びチアントレン-2-イルから選択される同じ意味を有するものである。

20

【0137】

特定のサブグループ (10.2) の例は、式 (Ia-2) の化合物及び式 (IIa-2) の構造単位である。部分 X 及び可変部 R^y の組み合わせは、下記の表 B の1~64行のいずれか1つに定義される。可変部 R^y は、置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 の同一の意味を表す。

30

【0138】

40

50

【表 2 - 1】

表 B

	X	R ^y (R ¹ = R ² = R ³ = R ⁴)	Z
1	単結合	フェニル	水素
2	単結合	ナфта-1-イル	水素
3	単結合	ナфта-2-イル	水素
4	単結合	フェナントレン-9-イル	水素
5	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	水素
6	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	水素
7	単結合	チアントレン-1-イル	水素
8	単結合	チアントレン-2-イル	水素
9	単結合	フェニル	2-ヒドロキシエチル
10	単結合	ナфта-1-イル	2-ヒドロキシエチル
11	単結合	ナфта-2-イル	2-ヒドロキシエチル
12	単結合	フェナントレン-9-イル	2-ヒドロキシエチル
13	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
14	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	2-ヒドロキシエチル
15	単結合	チアントレン-1-イル	2-ヒドロキシエチル
16	単結合	チアントレン-2-イル	2-ヒドロキシエチル
17	単結合	フェニル	メトキシカルボニル-メチル
18	単結合	ナфта-1-イル	メトキシカルボニル-メチル
19	単結合	ナфта-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
20	単結合	フェナントレン-9-イル	メトキシカルボニル-メチル
21	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
22	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	メトキシカルボニル-メチル
23	単結合	チアントレン-1-イル	メトキシカルボニル-メチル
24	単結合	チアントレン-2-イル	メトキシカルボニル-メチル
25	単結合	フェニル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
26	単結合	ナфта-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
27	単結合	ナфта-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
28	単結合	フェナントレン-9-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
29	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
30	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
31	単結合	チアントレン-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
32	単結合	チアントレン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
33	単結合	フェニル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
34	単結合	ナфта-1-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
35	単結合	ナфта-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
36	単結合	フェナントレン-9-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
37	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル

10

20

30

40

【 0 1 3 9 】

50

【表 2 - 2】

38	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
39	単結合	チアントレン-1-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
40	単結合	チアントレン-2-イル	(3-(ヒドロキシメチル)フェニル)メチル
41	単結合	フェニル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
42	単結合	ナфта-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
43	単結合	ナфта-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
44	単結合	フェナントレン-9-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
45	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
46	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
47	単結合	チアントレン-1-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
48	単結合	チアントレン-2-イル	(4-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
49	単結合	フェニル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
50	単結合	ナфта-1-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
51	単結合	ナфта-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
52	単結合	フェナントレン-9-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
53	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
54	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
55	単結合	チアントレン-1-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
56	単結合	チアントレン-2-イル	(5-(ヒドロキシメチル)-1-ナフチル)メチル
57	単結合	フェニル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
58	単結合	ナфта-1-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
59	単結合	ナфта-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
60	単結合	フェナントレン-9-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
61	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
62	単結合	ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
63	単結合	チアントレン-1-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル
64	単結合	チアントレン-2-イル	(6-(ヒドロキシメチル)-2-ナフチル)メチル

10

20

30

【0140】

式(I)の化合物(式中、X、Z¹、Z²、R¹、R²、R³及びR⁴は、それぞれ本明細書で定義される意味の1つを有する)は、例えば、化合物(I)(式中、R¹、R²、R³及びR⁴は同じ意味を有し、Z¹及びZ²は、本明細書で定義される-A l k-OH、-CH₂-Ar²-CH₂-OH、A l k-C(O)OR^x及び-CH₂-Ar²-C(O)OR^xから選択される同一の基である)に特に適した以下の反応スキーム1に示される方法と類似の方法で調製することができる。対応する化合物(I)(式中、Z¹及びZ²は両者ともに水素である)は、例えば工程b)を省略し、化合物(2)を反応工程c)に直接供するようにスキーム1の方法を修正することによって得ることができる。

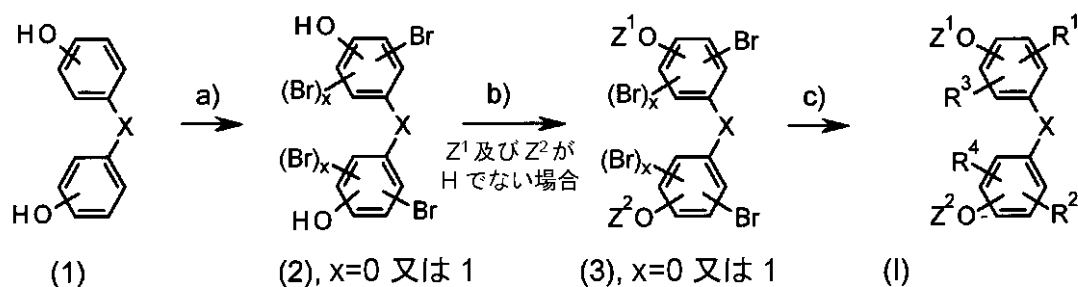
40

【0141】

50

【化 1 3】

スキーム 1:



10

【0 1 4 2】

スキーム 1 の工程 a)、b) 及び c) の変換のそれぞれは、スキーム 2 a、2 b、2 c、3、4 a、4 b、5、6 a、6 b、6 c、7 a 及び 7 b に関連して以下において本明細書で記載された方法の反応工程の 1 つ以上を用いて、又はこれらの反応工程の明らかな変更によって、又は代わりに調製有機化学で十分に確立された手順若しくはそれらの組み合わせによって達成することができる。

【0 1 4 3】

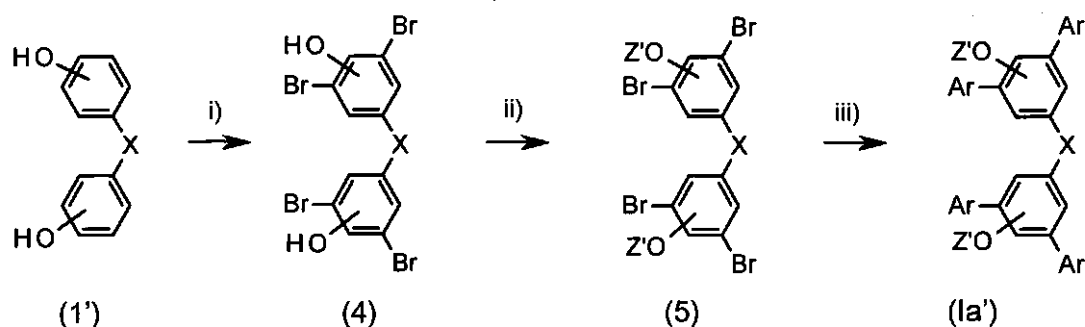
本明細書で定義される式 (I a) の化合物である式 (I a') の化合物 (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は同じ意味を有する、すなわち、本明細書で定義される任意に置換された単環式又は多環式アリール (ヘタリール) から選択される同一の置換基 Ar であり、 Z^1 及び Z^2 は、本明細書で定義される $-Alk-OH$ 、 $-CH_2-Ar^2-CH_2-OH$ 、 $-Alk-C(O)OR^x$ 及び $-CH_2-Ar^2-C(O)OR^x$ から選択される同一の Z' 基である) は、例えば、以下の反応スキーム 2 a で表される反応と類似の反応で調製することができる。

20

【0 1 4 4】

【化 1 4】

スキーム 2a:



30

【0 1 4 5】

最初の工程 i) において、ビスフェノール (1') (そのヒドロキシル基はそれぞれ部分 X に対してオルト位又はパラ位のいずれかに位置する) を適切な臭素化剤と反応させて、対応する四臭素化誘導体 (4) を生成する。好適な臭素化剤は、特に元素状臭素であり、典型的にはビスフェノール (1') に対して 3 ~ 15 倍モル過剰で使用される。工程 i) において、テトラブロモビスフェノール (4) は、塩基、例えば炭酸カリウムのようなアルカリ炭酸塩等のオキソ塩基の存在下で、試薬 $Y-Z'$ (式中、 Y は、クロリド、ブロミド、ヨージド、トシレート又はメシレート基等の好適な脱離基であり、 Z' は $-Alk-OH$ 、 $-CH_2-Ar^2-CH_2-OH$ 、 $-Alk-C(O)OR^x$ 又は $-CH_2-Ar^2-C(O)OR^x$ である) との反応により化合物 (5) に変換することができる。

40

50

。スキーム2aの工程iii)の変換は、遷移金属触媒、特にパラジウム触媒の存在下で、四臭化物(5)を式 $Ar-B(OH)_2$ のボロン酸(式中、Arは、置換基 R^1 及び R^2 について本明細書で定義される意味の1つを有する)、又は該ボロン酸のエステル若しくは無水物、特にその C_1-C_4 -アルキルエステルで処理することによりスズキカップリング反応を介して達成することができる。好適なパラジウム触媒は、特に例えばテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム及びテトラキス(トリトリルホスフィン)パラジウム等の少なくとも1つの三置換ホスフィン配位子を有するものである。しばしばパラジウム触媒は、例えば酢酸パラジウム(II)($Pd(OAc)_2$)等の好適なパラジウム前駆体並びに特に例えばトリフェニルホスフィン及びトリトリルホスフィン等のトリアリールホスフィンのような好適なホスフィン配位子からその場で調製される。通常、反応は、塩基、特に例えば炭酸カリウム等のアルカリ炭酸塩又はアルカリ土類炭酸塩等のオキソ塩基の存在下で行われる。

10

【0146】

化合物(5)のZ'基がヒドロキシルエチルである場合、スキーム2aの反応工程ii)に示される変換は、試薬 $Y-Z'$ として2-クロロ-エタノール、又は試薬 $Y-Z'$ の代わりに炭酸エチレン若しくは酸化エチレン、特に炭酸エチレンを用いて行うことができる。2-クロロ-エタノール、炭酸エチレン又は酸化エチレンを用いたこのような変換は、塩基、例えば炭酸カリウムのようなアルカリ炭酸塩等のオキソ塩基の存在下で行われる。

【0147】

さらなる例として、化合物(5)のZ'基が $-Alk-C(O)OR^x$ である場合、スキーム2aの反応工程ii)に示される変換は、例えばT. Ema, J. Org. Chem., 2010, 75(13), 4492-4500又はT. Ema et al., Org. Lett., 2006, 8, 17, 3773-3775に記載される方法と類似の方法で、試薬 $Y-Z'$ として $Hal-Alk-C(O)OR^x$ (式中、Halは、特に臭素又は塩素等のハロゲンである)を用いて行うことができる。必要に応じて、このように導入したエステル基 $O-Alk-C(O)R^x$ は、その後、エステル加水分解の周知の手順を用いて、対応する酸基 $O-Alk-C(O)OH$ に変換することができる。

20

【0148】

スキーム2aの工程i)についての好適な反応条件並びに好適な試薬は、例えば米国特許第3,363,007号明細書、米国特許第5,208,389号明細書、特開平04-009346、中国特許第101100416号明細書、米国特許第6,147,264号明細書、L. Kumar et al., Organic Process Research & Development, 2010, 14(1), 174-179、S. Dev et al., Polymer, 2017, 133, 20-29、R.-N. Wang et al., Hebei Gongye Daxue Xuebao, 2012, 41(3), 42-45、J. Lu et al., Crystal Growth & Design, 2011, 11(8), 3551-3557、K.-B. Oh et al., Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2008, 18(1), 104-108、Y. Xin et al., Huaxue Yanjiu Yu Yingyong, 2006, 18(11), 1346-1348、中国のQ. Yangらの中国特許第111072529号明細書、中国特許第103992209号明細書、中国特許第102898337号明細書、及びV. A. Orlova et al., Trudy Vs esoyuznogo Instituta Gel'mintologii imeni K. I. Skryabina, 1971, 18, 201-205から引用することができる;スキーム2aの工程ii)については、例えば特開昭50-105638、特開昭58-046034、特開昭52-051351、Imai, Hirokazuら、日本、特開2013-249373、特開2013-249374、特開2008-143854、及び特開平03-038563から引用することができる;スキーム2aの工程iii)については、例えばA. Suzuki et al., Chem. Rev., 1995, 95, 2457-2483;N.Zhe et al., J. Med. Chem., 2005, 48(5), 1569-1609;Young et al., J. Med. Chem., 2004, 47(6), 1547-1552;C.Slee et al., Bioorg. Med. Chem. Lett., 2001, 9, 3243-3253;T. Zhang et al., Tetrahedron Lett., 2011, 52, 311-313;S. Bourrain et al., Synlett, 2004, 5, 795-798;及びB. Li et al., Europ. J. Org. Chem., 2011, 3932-3937から引

30

40

50

用することができる。

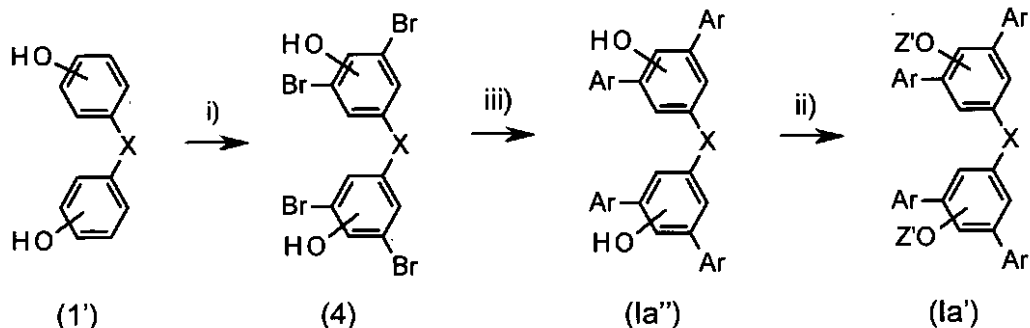
【0149】

あるいは、式 (I a') の化合物を調製するために、スキーム 2 a に示される工程 i)、ii) 及び iii) の順序を下記のスキーム 2 b 及び 2 c に従って変更することができる。

【0150】

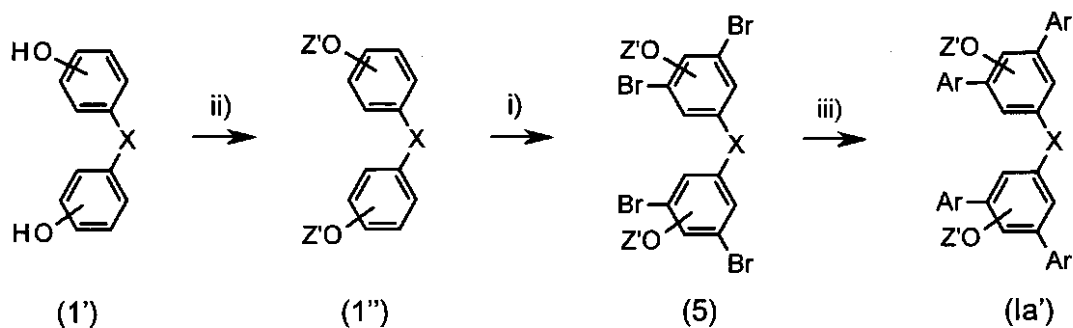
【化15】

スキーム 2b:



10

スキーム 2c:



20

30

【0151】

スキーム 2 b 及び 2 c による工程 i)、ii) 及び iii) の反応は、スキーム 2 a の工程 i)、ii) 及び iii) について記載された反応条件と同じ又は極めて類似の反応条件を用いて行うことができる。スキーム 2 b の第 2 の反応工程で得られる式 (I a'') の化合物は、本明細書で定義される式 (I a) の化合物 (式中、R¹、R²、R³ 及び R⁴ は全て、スキーム 2 a の文脈で定義される同一の置換基であり、Z¹ 及び Z² は両者ともに水素である) である。したがって、スキーム 2 b) による工程 i) 及び iii) の順序は、本発明のこのような化合物 (I a) を調製するのに適している。

【0152】

スキーム 2 a 及び 2 b の工程 i) の代替として、式 (4) の四臭素化ビスフェノール (式中、X は部分 CH₂ である) は、下記のスキーム 3 で表されるように、2, 6-ジブロモフェノール又は 2, 4-ジブロモフェノールとホルムアルデヒドの縮合によって調製することもできる。

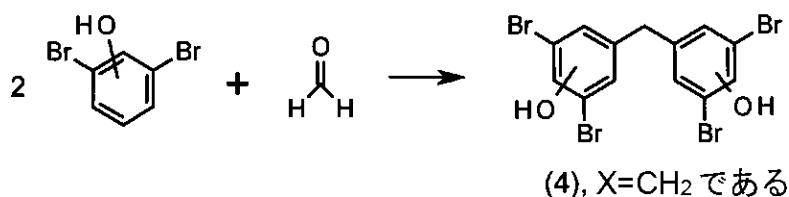
40

【0153】

50

【化 1 6】

スキーム 3:



【0 1 5 4】

10

この反応は、K.-W. Chi et al., Journal of the Korean Chemical Society, 2003, 47(4), 412-416により記載されている。

【0 1 5 5】

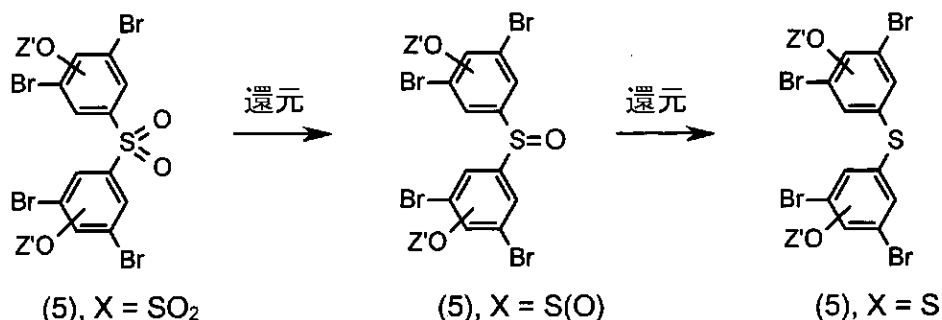
スキーム 2 a 又は 2 c による合成の代替として、式 (5) の四臭化物 (式中、X は S (O) であり、Z' は本明細書で定義される $-Alk-OH$ 、 $-CH_2-Ar^2-CH_2-OH$ 、 $-Alk-C(O)OR^x$ 又は $-CH_2-Ar^2-C(O)OR^x$ である) は、対応する化合物 (5) (X は SO₂ である) を還元することによって調製することもできる。同様に、式 (5) の四臭化物 (式中、X は S (O) である) を対応するスルフィドに還元して、化合物 (5) (X は S である) への代替アプローチを提供することができる。同様に、化合物 (Ia') (式中、X は S (O) 又は S である) は、X 位に SO₂ 又は S (O) 部分を有する対応する化合物 (Ia') の還元を介しても入手可能である。これらの変換は下記のスキーム 4 a 及び 4 b に要約されている。

20

【0 1 5 6】

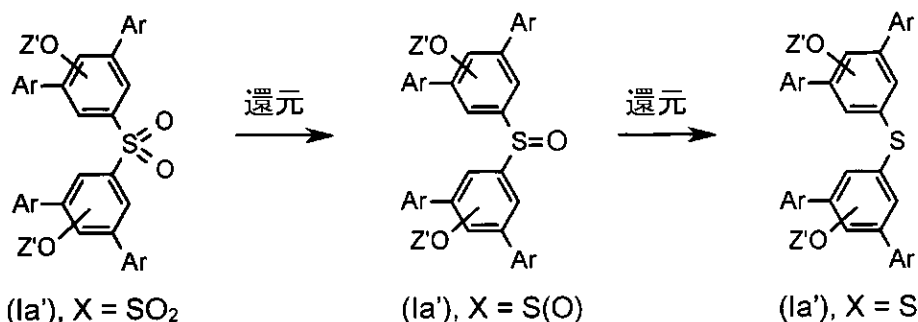
【化 1 7】

スキーム 4a:



30

スキーム 4b:



40

50

10

20

30

40

50

50

50



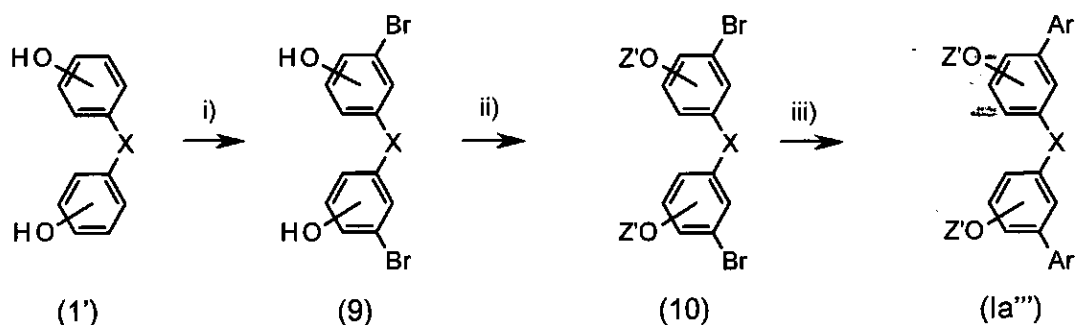
50

50

50

【化 1 9】

スキーム 6a:



10

【0162】

スキーム 6 a の反応工程 i)、ii) 及び iii) は、原則として、スキーム 2 a で表される式 (I a') の化合物の調製に関連して上記の工程 i) ~ iii) と類似の工程で行うことができる。しかしながら、本工程 i) の臭素化は、スキーム 2 a の工程 i) の臭素化とは異なり、典型的には上記のスキーム 2 a の方法の文脈において定義されるとおりである、ビスフェノール (1') に対して 1.5 ~ 5 倍過剰の臭素を用いて行われる。

【0163】

スキーム 6 a の工程 i) についての好適な反応条件並びに好適な試薬は、スキーム 2 a で表される方法に関連して上に列挙される先行技術文献から誘導することができる。この点に関しては、スキーム 6 a の工程 ii) に関する追加の具体的な情報は、例えば、カナダ特許第 6 6 3 5 4 2 号明細書、米国特許第 4, 0 9 3, 5 5 5 号明細書、英国特許第 1 4 8 9 6 5 9 号明細書から引用することができ；スキーム 6 a の工程 iii) に関する追加の具体的な情報は、特開平 0 2 - 1 1 1 7 4 3、特開平 0 8 - 2 0 8 7 7 5 及び S. R. Turner et al., High Performance Polymers, 2005, 17(3), 361-376 から引用することができる。

20

【0164】

あるいは、式 (I a'') の化合物は、下記のスキーム 6 b 及び 6 c によりスキーム 6 a に示される工程 i)、ii) 及び iii) の順序を並べ替えることにより調製することができる。

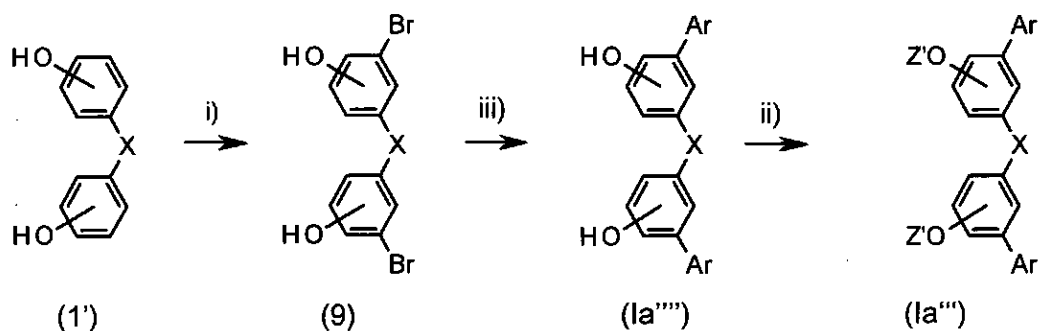
【0165】

40

50

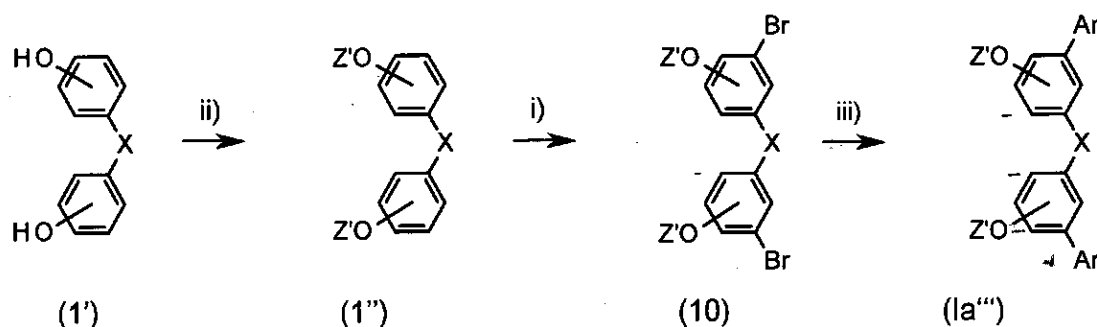
【化 2 0】

スキーム 6b:



10

スキーム 6c:



20

【0166】

スキーム 6 b 及び 6 c による工程 i)、ii) 及び iii) の反応は、スキーム 6 a の工程 i)、ii) 及び iii) について記載された反応条件と同じ又は極めて類似の反応条件を用いて行うことができる。スキーム 6 b の第 2 の反応工程で得られる式 (Ia''') の化合物は、本明細書で定義される式 (Ia) の化合物 (式中、 R^3 及び R^4 は両者ともに水素であり、 R^1 及び R^2 は、上に定義される同一の置換基 Ar であり、 Z^1 及び Z^2 は両者ともに水素である) である。したがって、スキーム 6 b) による工程 i) 及び ii) の順序は、本発明のこのような化合物 (Ia) を調製するのに適している。

30

【0167】

スキーム 6 a 又は 6 c による合成の代替として、式 (10) の二臭化物 (式中、X は S (O) であり、Z' は、本明細書で定義される $-Alk-OH$ 、 $-CH_2-Ar^2-CH_2-OH$ 、 $-Alk-C(O)OR^x$ 又は $-CH_2-Ar^2-C(O)OR^x$ である) は、対応する化合物 (10) (X は SO_2 である) を還元することによって調製することもできる。同様に、式 (10) のビスフェノール化合物 (式中、X は S (O) である) を対応するスルフィドに還元して、化合物 (10) (X は S である) への代替アプローチを提供することができる。同様に、化合物 (Ia''') (式中、X は S (O) 又は S である) は、X 位に SO_2 又は S (O) 部分を有する対応する化合物 (Ia''') の還元を介しても入手可能である。これらの変換は、下記のスキーム 7 a 及び 7 b に要約されている。

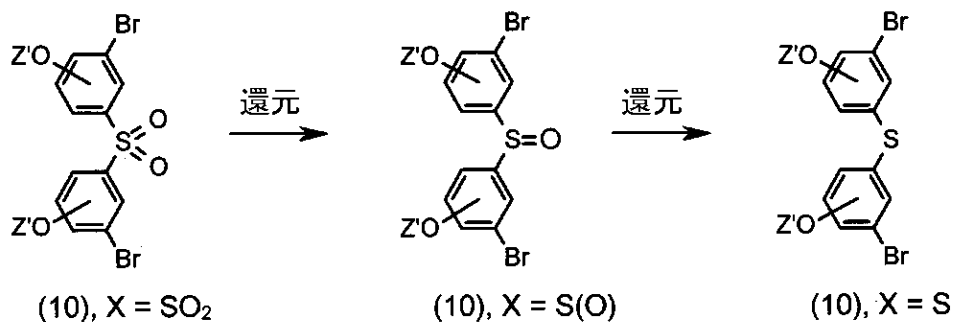
40

【0168】

50

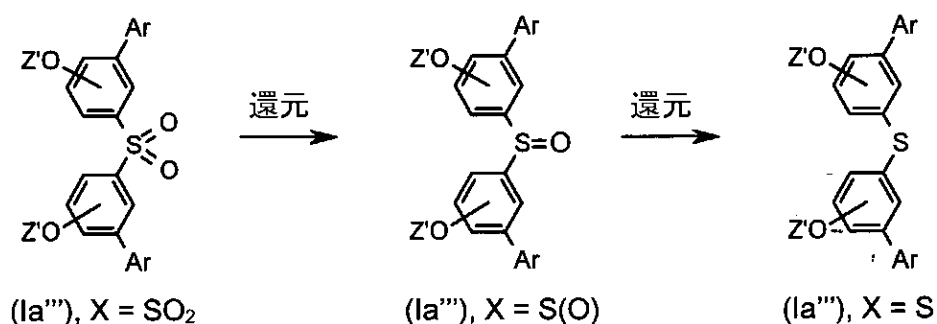
【化 2 1】

スキーム 7a:



10

スキーム 7b:



20

【0169】

スキーム 7 a 及び 7 b に示される還元的変換は、スキーム 4 a 及び 4 b の方法に関連して上記の手順等の、スルホンにスルホキシドに、そしてスルホキシドにスルフィドにそれぞれ変換するための当技術分野で十分に確立された手順を用いて行うことができる。

【0170】

式 (9) の二臭素化ビスフェノール (式中、X は部分 CH₂ である) 並びに式 (I a', ' ') 及び (I a', ' ', ' ') の化合物 (式中、X は N¹ である) を調製するための代替方法は、出発化合物として、2, 6-ジブロモフェノールの代わりに 2-又は 4-ブロモフェノール、及び 2, 6-ジアリールフェノール (6) の代わりに 2-又は 4-アリールをそれぞれ用いることにより、スキーム 3 及び 5 に関連して上記の方法から容易に誘導することができる。

30

【0171】

さらなる式 (I) の化合物は、上記の反応の明らかな変更及び調製有機化学で十分に確立された手順との組み合わせを用いて調製して調製することができる。

【0172】

上記の反応スキーム 1、2 a、2 b、2 c、3、4 a、4 b、5、6 a、6 b、6 c、7 a 及び 7 b の化合物を調製するための合成の各々の工程において得られた反応混合物は、通常、従来の方法、例えば、水との混合、相の分離、及び、必要に応じて、洗浄、クロマトグラフィー又は結晶化による粗生成物の精製によって処理される。一部の例では、中間体は無色又は淡褐色の粘性油状物の形態となり、揮発性成分が除去され、又は減圧下で適度な高温で精製される。中間体が固体として得られる場合、精製は再結晶又はスラリー洗浄等の洗浄手順によって達成できる。

40

【0173】

式 (I) の化合物を調製するために上記のスキーム 1、2 a、2 b、2 c、3、4 a、4 b、5、6 a、6 b、6 c、7 a 及び 7 b に示される合成で使用される出発化合物は、市販されているか、又は当技術分野で既知の方法で調製できる。

50

【0174】

上記のように、本発明の化合物は高純度で得ることができる。これは、揮発性物質以外の、式(I)の化合物とは異なる有機不純物を有意な量では含まない生成物が得られることを意味する。通常、式(I)の化合物の純度は、不揮発性有機物を基準にして少なくとも95%、特に少なくとも98%、特に少なくとも99%である。すなわち、生成物は、式(I)の化合物とは異なる不揮発性不純物を最大で5%、特に最大で2%、特に最大で1%含む。

【0175】

「揮発性物質」という用語は、標準気圧(10⁵Pa)で200℃未満の沸点を有する有機化合物をいう。したがって、不揮発性有機物は、標準気圧で200℃を超える沸点を有する化合物を意味すると理解される。

10

【0176】

特に有利には、式(I)の化合物、また同様にそれらの溶媒和物は、しばしば結晶の形態で得ることができる。結晶の形態では、式(I)の化合物は、純粋な形態で存在してもよく、又は水若しくは有機溶媒との溶媒和物の形態で存在してもよい。したがって、本発明の特定の態様は、本質的に結晶の形態で存在する式(I)の化合物に関する。特に、本発明は、式(I)の化合物が無溶媒で存在する結晶の形態及び式(I)の化合物の結晶性溶媒和物(組み込まれた溶媒を含有する結晶)に関する。

【0177】

特に有利には、式(I)の化合物、また同様にそれらの溶媒和物は、しばしば従来の有機溶媒によって容易に結晶化することができる。これにより、式(I)の化合物の効率的な精製が可能になる。式(I)の化合物又はそれらの溶媒和物の結晶化に好適な有機溶媒としては、これらには限定されないが、トルエン又はキシレン等の芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン又はジエチルケトン等の特に3～6個の炭素原子を有するケトンである脂肪族ケトン；ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、メチルイソブチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル、エチルtert-ブチルエーテル、ジオキサン又はテトラヒドロフラン等の脂肪族及び脂環式エーテル；アニソール等の脂肪族-芳香族エーテル；及びメタノール、エタノール又はイソプロパノール等の1～4個の炭素原子を有する脂肪族アルコール並びにそれらの混合物が挙げられる。

20

30

【0178】

またあるいは、式(I)の化合物、また同様にそれらの溶媒和物は、これらの化合物の粗生成物を精製するための他の単純且つ効率的な方法を用いることによって、精製された形態で得ることができる。例えば、特に、変換して式(I)の化合物を生成した直後に得られた粗固体のスラリー洗浄である。スラリー洗浄は、一般的に、室温又は通常は約30～90℃、特に40～80℃の高温で行われる。ここで好適な有機溶媒は、原則として、式(I)の化合物の結晶化に好適であるとして上で列挙したものと同じである。例えば、特に上述の芳香族炭化水素、脂肪族ケトン及び脂肪族エーテル、例えば、トルエン、メチルエチルケトン及びメチルtert-ブチルエーテルである。

【0179】

したがって、本明細書で定義される熱可塑性ポリマー、特にポリカーボネートの製造に使用される式(I)の化合物は、それぞれ高収率及び高純度で容易に調製して得ることができる。特に式(I)の化合物は、結晶の形態で得ることができるので、光学樹脂の製造に求められる程度まで効率的に精製することができる。特に、これらの化合物は、高屈折率及び低ヘイズを提供する純度で得ることができる。これは光学素子を製造する光学樹脂の製造における使用のために特に重要である。結論として、式(I)の化合物は、光学樹脂の製造におけるモノマーとして特に有用である。

40

【0180】

当業者は、使用される式(I)のモノマーが熱可塑性樹脂に含まれる式(II)の構造単位に対応することを容易に理解するであろう。同様に、使用される式(Ia)、(Ia

50

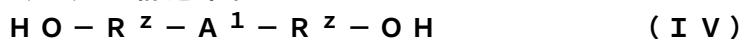
－１）及び（Ｉａ－２）のモノマーは、それぞれ熱可塑性樹脂に含まれる式（ＩＩａ）、（ＩＩａ－１）及び（ＩＩａ－２）の構造単位に対応する。

【０１８１】

また当業者は、式（ＩＩ）、（ＩＩａ）、（ＩＩａ－１）及び（ＩＩａ－２）の構造単位は、熱可塑性樹脂のポリマー鎖中の繰り返し単位であることを理解するであろう。

【０１８２】

式（ＩＩ）、（ＩＩａ）、（ＩＩａ－１）及び（ＩＩａ－２）のそれぞれの構造単位に加えて、熱可塑性樹脂は、それらとは異なる構造単位を有することができる。好ましい実施形態では、これらのさらなる構造単位は、式（ＩＶ）の芳香族モノマーから誘導され、式（Ｖ）の構造単位となる：



【０１８３】

式中、

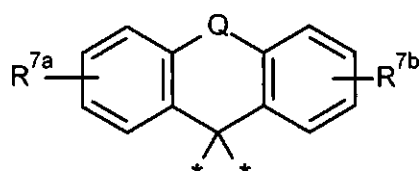
#は隣接する構造単位への結合点を表し；

A^1 は、少なくとも２個のベンゼン環（これらのベンゼン環は、 A により連結していてもよく、及び／又は、互いに直接縮合していてもよく、及び／又は非ベンゼン系炭素環により縮合していてもよい）を有する多環式基であり、 A^1 は非置換又は１、２若しくは３個の R^{aa} 基（ R^{aa} はハロゲン、 C_1-C_6 -アルキル、 C_5-C_6 -シクロアルキル及びフェニルからなる群から選択される）で置換されており；

A は、単結合、 O 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 S 、 SO_2 、 CH_2 、 $\text{CH}-\text{Ar}$ 、 CAr_2 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)$ 、 $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ 及び式（ A' ）の基からなる群から選択され；

【０１８４】

【化２２】



(A')

【０１８５】

式中、

Q は、単結合、 O 、 NH 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 CH_2 又は $\text{CH}=\text{CH}$ を表し；

R^{7a} 、 R^{7b} は互いに独立して、水素、フッ素、 CN 、 R 、 OR 、 $\text{CH}_k\text{R}_{3-k}$ 、 NR_2 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}$ 及び $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ （ R は本明細書で定義されるとおりであり、 k は０、１、２又は３である）からなる群から選択され；そして、

*はベンゼン環への結合点を表し；

Ar は、環員原子として６～２６個の炭素原子を有する単環式又は多環式アリール及び合計５～２６個の環員原子を有する単環式又は多環式ヘタリール（１、２、３又は４個のヘタリールのこれらの環員原子は窒素、硫黄及び酸素から選択され、残りのヘタリールのこれらの環員原子は炭素原子である）からなる群から選択され、 Ar は非置換又は１、２若しくは３個の R^{ab} 基（ R^{ab} はハロゲン、フェニル及び C_1-C_4 -アルキルからなる群から選択される）で置換されており；

R^Z は、単結合、 Alk^1 、 $\text{O}-\text{Alk}^2$ 、 $\text{O}-\text{Alk}^2-[\text{O}-\text{Alk}^2-]_p-$ 又は $\text{O}-\text{Alk}^3-\text{C}(\text{O})-(\text{Oは}\text{A}^1\text{に結合している})$ であり；

p は、１～１０の整数であり；

Alk^1 は、 C_1-C_4 -アルカンジイルであり；

Alk^2 は、 C_2-C_4 -アルカンジイルであり；そして、

10

20

30

40

50

Alk^3 は、 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ - アルカンジイルである。

【0186】

式 (IV) 中の R^z が $\text{O} - \text{Alk}^3 - \text{C}(\text{O})$ である場合、エステル、特に式 (IV) のモノマーの $\text{C}_1 - \text{C}_4$ - アルキルエステルを代わりに用いることができる。

【0187】

式 (IV) 及び (V) において、 A^1 は、特に、2 個のベンゼン環又はナフタレン環を有する多環式基であり、ベンゼン環は A に連結されている。この点において、A は、特に、単結合、 $\text{CH} - \text{Ar}$ 、 CAr_2 、及び A' の基からなる群から選択される。

【0188】

式 (IV) 及び (V) において、 R^z は、特に、 $\text{O} - \text{Alk}^2 -$ であり、 Alk^2 は、特に、2 ~ 4 個の炭素原子を有する直鎖アルカンジイル、特に $\text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2$ である。

10

【0189】

式 (IV) のモノマーのうち、好ましいものは以下の一般式 (IV-1) ~ (IV-6) で示されるものである。

【0190】

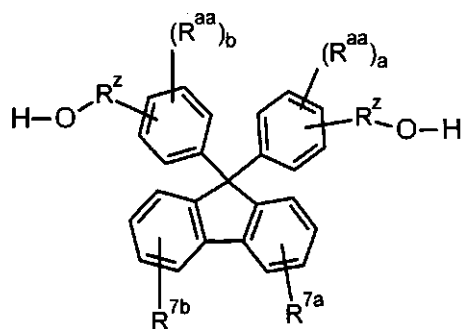
20

30

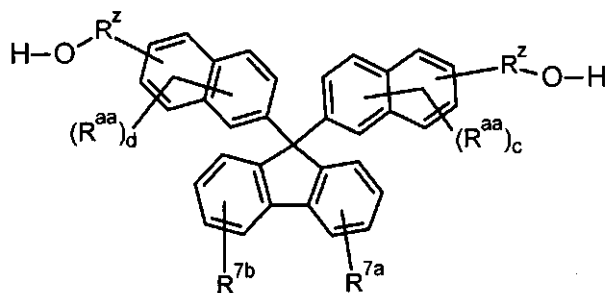
40

50

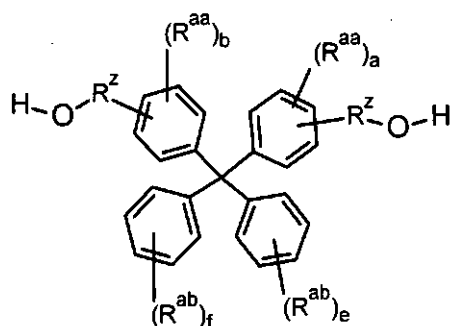
【化 2 3】



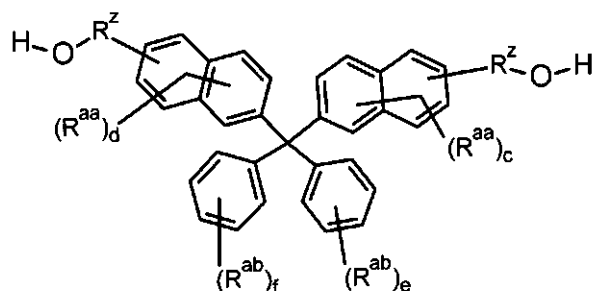
(IV-1)



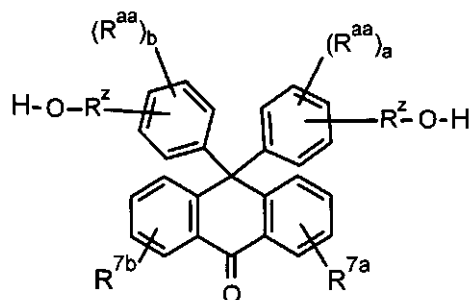
(IV-2)



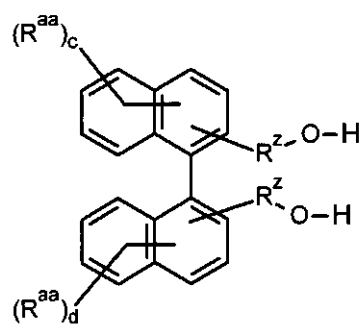
(IV-3)



(IV-4)



(IV-5)



(IV-6)

【0191】

式中、

a 及び b は、0、1、2 又は 3、特に 0 又は 1 であり；

c 及び d は、0、1、2、3、4 又は 5、特に 0 又は 1 であり；

e 及び f は、0、1、2、3、4 又は 5、特に 0 又は 1 であり；

R^z、R^{aa}、R^{ab}、R^{7a} 及び R^{7b} は、式 (IV) にて定義されるとおりであり、R^z は、特に、単結合、CH₂ 及び OCH₂CH₂ から選択される。

【0192】

式 (IV) のモノマーのうち、特に好ましいものは一般式 (IV-11) ~ (IV-20) (式中、R^z 及び R^{aa} は本明細書で定義されるとおりであり、R^z は、特に単結合、CH₂ 及び O-CH₂CH₂ から選択され、特に O-CH₂CH₂ である) のモノマーである：

【0193】

10

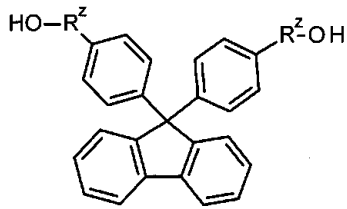
20

30

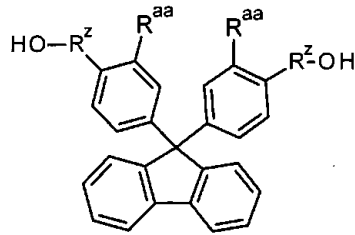
40

50

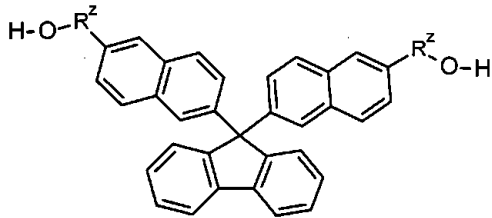
【化 2 4】



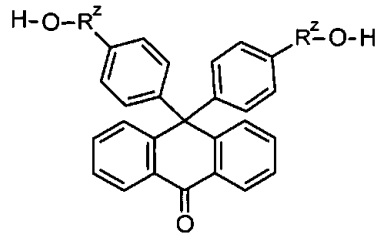
(IV-11)



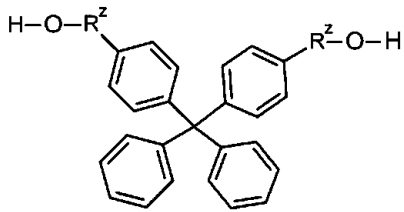
(IV-12)



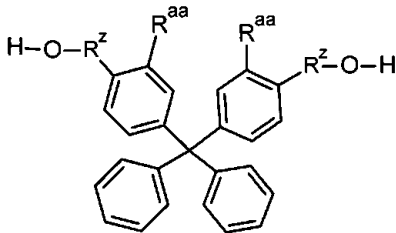
(IV-13)



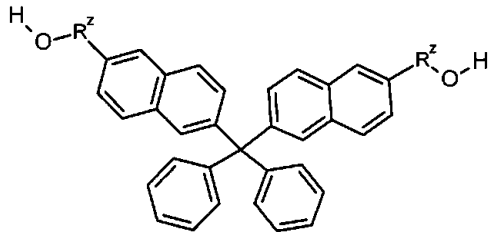
(IV-14)



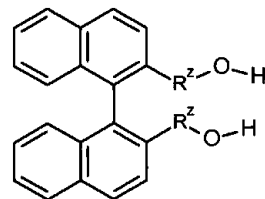
(IV-15)



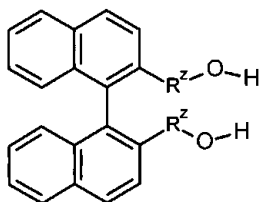
(IV-16)



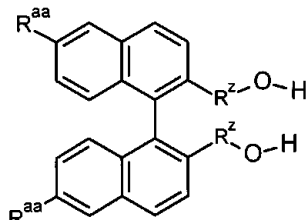
(IV-17)



(IV-18)



(IV-19)



(IV-20)

【0194】

式(IV-11)～(IV-20)の化合物の例は、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert.-ブチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソプロピ

10

20

30

40

50

ルフェニルフルオレン、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-tert-ブチルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-シクロヘキシルフェニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-フェニルフェニル)フルオレン、別名BPPEF、9, 9-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)フルオレン、9, 9-ビス(6-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-ナフチル)フルオレン、別名9, 9-ビス(6-(2-ヒドロキシエトキシ)ナフタレン-2-イル)フルオレン(BNEF)、10, 10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アントラセン-9-オン、10, 10-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)アントラセン-9-オン、4, 4'-ジヒドロキシテトラフェニルメタン、4, 4'-ジ(2-ヒドロキシエトキシ)-テトラフェニルメタン、3, 3'-ジフェニル-4, 4'-ジヒドロキシ-テトラフェニルメタン、ジ-(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)-ジフェニルメタン、2, 2'-[1, 1'-ビナフタレン-2, 2'-ジイルビス(オキシ)]ジエタノール、別名2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフチルあるいは2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフタレン(BNE)、2, 2'-ビス(1-ヒドロキシメトキシ)-1, 1'-ビナフチル、2, 2'-ビス(3-ヒドロキシプロピルオキシ)-1, 1'-ビナフチル、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシプロトキシ)-1, 1'-ビナフチル、2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-6, 6'-ジフェニル-1, 1'-ビナフタレン、2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-6, 6'-ジ(ナフタレン-1-yl)-1, 1'-ビナフタレン、2, 2'-ビス(2-ヒドロキシメトキシ)-6, 6'-ジフェニル-1, 1'-ビナフタレン、2, 2'-ビス(2-ヒドロキシメトキシ)-6, 6'-ジ(ナフタレン-1-イル)-1, 1'-ビナフタレン、2, 2'-ビス(2-ヒドロキシプロポキシ)-6, 6'-ジフェニル-1, 1'-ビナフタレン、2, 2'-ビス(2-ヒドロキシプロポキシ)-6, 6'-ジ(ナフタレン-1-イル)-1, 1'-ビナフタレン、2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-6, 6'-ジ(ナフタレン-2-イル)-1, 1'-ビナフタレン、2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-6, 6'-ジ(9-フェナンチル)-1, 1'-ビナフタレン等である。

一般式(IV)あるいは式(IV-1)~(IV-6)のモノマーのうち、さらに好ましくは、式(IV-1)、(IV-2)、(IV-3)及び(IV-6)のモノマーであり、特に好ましくは、式(IV-2)、(IV-3)及び(IV-6)のモノマーであり、とりわけ好ましくは、2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフチル(BNEあるいはBHBN A)、2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-6, 6'-ジフェニル-1, 1'-ビナフチル(DPBHBN A)、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン(BPEF)、9, 9-ビス(6-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-ナフチル)フルオレン(BNEF)及び9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-フェニルフェニル)フルオレン(BPPEF)である。

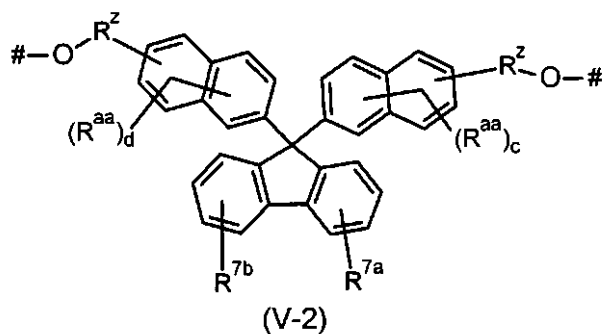
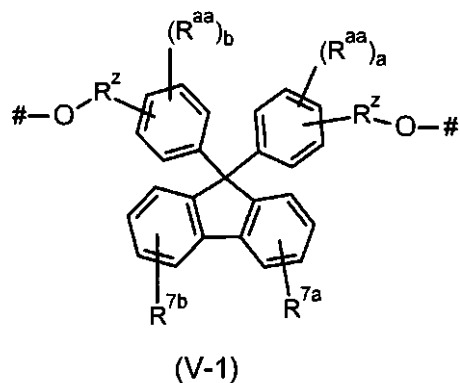
【0195】

したがって、熱可塑性樹脂に含まれ得る式(V)の構造単位は、好ましくは、一般式(V-1)~(V-6)の構造単位である。

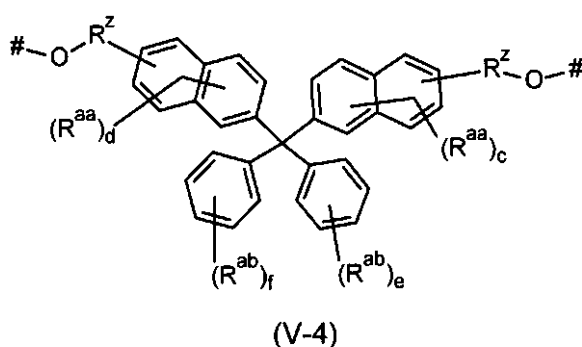
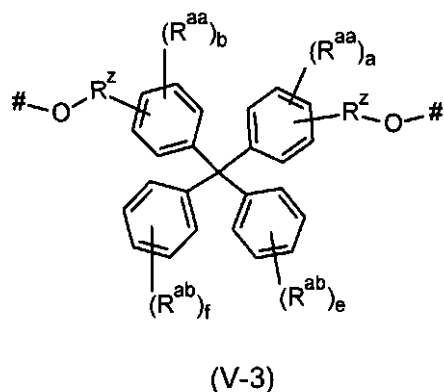
【0196】

40

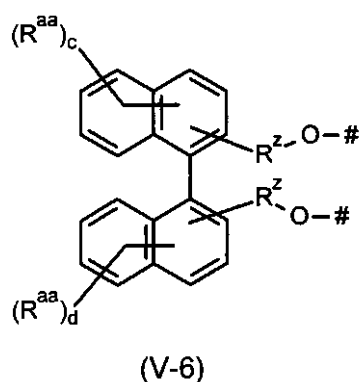
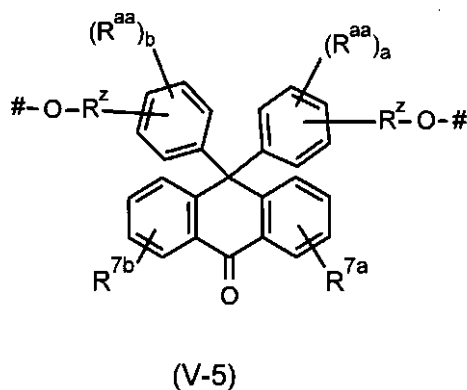
【化 2 5】



10



20



30

【0197】

式中、

a 及び b は、0、1、2 又は 3、特に 0 又は 1 であり；

c 及び d は、0、1、2、3、4 又は 5、特に 0 又は 1 であり；

e 及び f は、0、1、2、3、4 又は 5、特に 0 又は 1 であり；

R^z、R^{aa}、R^{ab}、R^{7a} 及び R^{7b} は、式 (V) にて定義されたとおりであり、R^z は、好ましくは、単結合、CH₂ 及び OCH₂CH₂ から選択される。

40

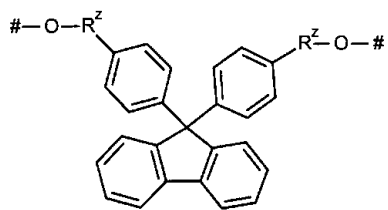
【0198】

特に好ましい構造単位は、一般式 (V-11) ~ (V-20) (式中、R^z 及び R^{aa} は本明細書で定義したとおりであり、R^z は、特に単結合、CH₂ 及び O-CH₂CH₂ から選択され、特に O-CH₂CH₂ である) の構造単位である。

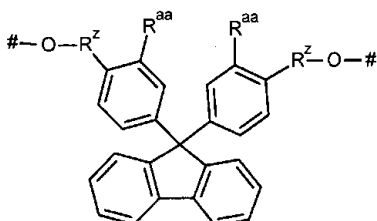
【0199】

50

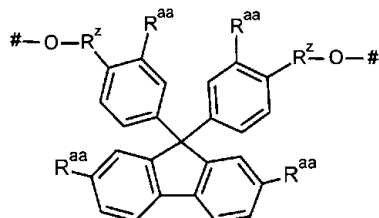
【化 2 6】



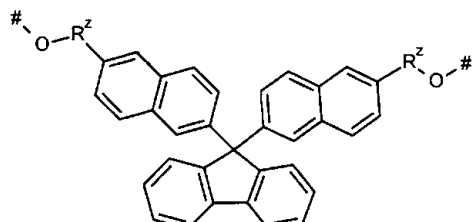
(V-11)



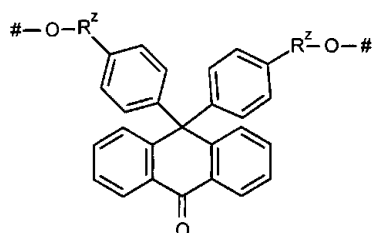
(V-12)



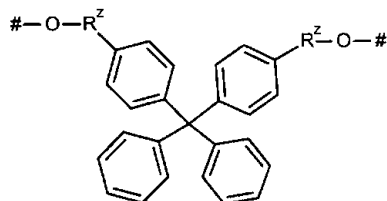
(V-13)



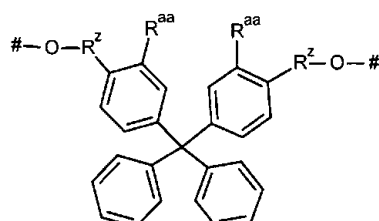
(V-14)



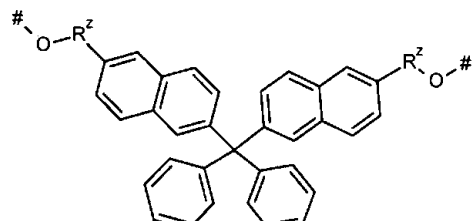
(V-15)



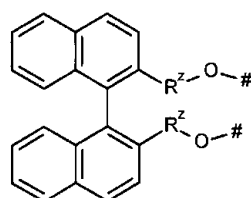
(V-16)



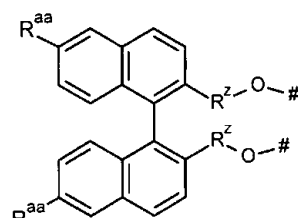
(V-17)



(V-18)



(V-19)



(V-20)

【0200】

式(V-1)～(V-6)の式の構造単位のうち、好ましいものは、式(V-1)、(V-2)及び(V-6)の構造単位である。式(V-11)～(V-20)の式の構造単位のうち、特に好ましいものは、式(V-11)、(V-12)、(V-14)、(V-19)及び(V-20)の構造単位であり、さらに好ましくは、式(V-11)、(V-19)及び(V-20)の構造単位であり、とりわけ好ましくは、2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,1'-ビナフチル(BNEあるいはBHBNA)、2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-6,6'-ジフェニル-1,1'-ビナフチル(DPBHBA)及び9,9'-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン(

10

20

30

40

50

B P E F) から誘導される構造単位である。

【0201】

実施形態の特定の好ましいグループにおいて、本発明の熱可塑性樹脂は、少なくとも1つの式 (I I a-1) 又は (I I a-2) の構造単位、及び、式 (V-11) の構造単位、式 (V-19) の構造単位並びに式 (V-20) の構造単位からなる群から選択される少なくとも1つの構造単位を有する。実施形態のこの特定のグループにおいて、以下の熱可塑性樹脂、すなわち、式 (I I a-1) 又は (I I a-2) の構造単位における置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 又は R^1 及び R^2 が同一であって、本明細書で定義される意味の1つ、特に好ましいものとして記載された意味の1つを有するものが好ましい。実施形態のこの特定のグループにおいて、以下の熱可塑性樹脂、すなわち、式 (V-11)、式 (V-19) 及び式 (V-20) の構造単位において、 R^2 基が $O-CH_2CH_2$ であるものが好ましい。

10

【0202】

実施形態のこの特定の好ましいグループの熱可塑性樹脂では、式 (I I) 及び式 (V) の構造単位の合計モル量における、式 (I I a-1) 又は (I I a-2) の構造単位の合計モル比が、好ましくは1~70mol%の範囲であり、好ましくは5~60mol%の範囲であり、さらに好ましくは8~45mol%の範囲であり、さらにより好ましくは10~30mol%の範囲である。

【0203】

本発明の実施形態のさらなる特定のグループ (10) は、ごく低い複屈折を有するか、複屈折をほとんど有さないか、又は複屈折を全く有さない熱可塑性樹脂に関する。実施形態の当該グループ (10) の樹脂は、特に式 (I I a-1) 等の式 (I I) の構造単位 (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、実施形態のグループ5.5について定義されるとおりである)、好ましくは式 (V) の構造単位から、特に式 (V-11)、(V-12)、(V-14)、(V-19) 及び (V-20) の構造単位から、特に式 (V-11)、(V-19) 及び (V-20) の構造単位から選択される式 (I I) の構造単位と異なる1つ以上の構造単位を有することを特徴とする。この特定の一群 (10) の実施形態の熱可塑性樹脂では、式 (I I) 及び (V) の全ての構造単位の量における、式 (I I a-1) 又は (I I a-2) の構造単位の合計モル比が、0.5~70mol%の範囲であり、好ましくは1~60mol%の範囲であり、さらに好ましくは2~45mol%の範囲であり、さらにより好ましくは3~30mol%の範囲である。

20

30

【0204】

式 (I V)、(I V-1)、(I V-2)、(I V-3)、(I V-4)、(I V-5)、(I V-6)、(I V-11)、(I V-12)、(I V-13)、(I V-14)、(I V-15)、(I V-16)、(I V-17)、(I V-18)、(I V-19) 及び (I V-20) の化合物は公知であり、又は公知の方法に類似の方法で製造できる。

【0205】

例えば、式 (I V-6) の化合物は、例えば、特開2014-227387公報、特開2014-227388公報、特開2015-168658公報、及び特開2015-187098公報に記載のように、種々の合成方法で製造することができる。例えば、1,1'-ビナフトールと、エチレングリコールモノトシレートとを反応させる方法、1,1'-ビナフトールと、アルキレンオキサイド、ハロゲノアルカノール、又はアルキレンカーボネートとを反応させる方法、1,1'-ビナフトールと、エチレンカーボネートを反応させる方法等により製造できる。それによって、 R^2-OH が $O-Alk^2$ あるいは $O-Alk^2-[Alk^2-p]$ である式 (I V-6) の化合物が製造できる。

40

【0206】

例えば、式 (I V-2) の化合物は、例えば、特許5442800号公報、及び、特開2014-028806公報に記載のように、種々の合成方法で製造することができる。合成方法の具体例には、(a) 塩化水素ガス及びメルカプトカルボン酸の存在下、フルオレン類とヒドロキシナフタレン類とを反応させる方法、(b) 酸触媒 (及びアルキルメル

50

カブタン)の存在下、9-フルオレンとヒドロキシナフタレン類とを反応させる方法、(c)塩酸及びチオール類(メルカプトカルボン酸等)の存在下、フルオレン類とヒドロキシナフタレン類とを反応させる方法、(d)硫酸及びチオール類(メルカプトカルボン酸等)の存在下、フルオレン類とヒドロキシナフタレン類とを反応させ、炭化水素類と極性溶媒とで構成された晶析溶媒で晶析させてビスナフトールフルオレンを製造する方法等を利用して9,9-ビス(ヒドロキシナフチル)フルオレン類を得る方法、等が含まれる。それによって、 R^2 が単結合である式(IV-2)の化合物が製造できる。

【0207】

R^2 が $O-Alk^2-$ あるいは $O-Alk^2-[O-Alk^2-]_p-$ である式(IV)の化合物は、 R^2 が単結合である式(IV)の化合物から、アルキレンオキサイド類やハロアルカノール類を反応させることにより製造できる。例えば、 R^2 が単結合である式(IV-2)の9,9-ビス(ヒドロキシナフチル)フルオレン類に、アルキレンオキサイド類あるいはハロアルカノール類を反応させることにより、 R^2 が $O-Alk^2-$ あるいは $O-Alk^2-[Alk^2-]_p-$ である式(IV-2)の化合物が生じる。例えば、9,9-ビス[6-(2-ヒドロキシエトキシ)ナフチル]フルオレンは、9,9-ビス[6-(2-ヒドロキシナフチル)フルオレンと2-クロロエタノールとをアルカリ条件下にて反応させることにより得てもよい。

【0208】

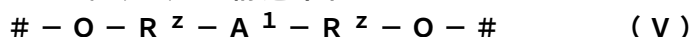
なお、熱可塑性樹脂を製造するために用いられる式(I)のモノマー及び同様の式(IV)のコモノマーにおいて、それらのモノマーの製造により生じ得る不純物、例えば、 $O-Z^1-OH$ 又は $O-Z^2-OH$ 基の代わりにOH基を有するヒドロキシ化合物、あるいは、 $O-Alk^1-$ 基の代わりに $O-Alk^1-[O-Alk^1-]_o$ 基を有するもの、あるいは、 R^1 、 R^2 、 R^3 又は R^4 基の代わりにハロゲン原子を有するもの、が含まれ得る。このような不純物の合計量は、好ましくは1000ppm以下、より好ましくは500ppm以下、さらに好ましくは200ppm以下、特に好ましくは100ppm以下である。熱可塑性樹脂を製造するために用いられるモノマーに含まれる不純物の合計の含有量は、100ppm以下、特に50ppm以下であることが望ましく、20ppm以下であることがより望ましい。特に、式(I)とは Z^1 又は Z^2 基の少なくとも1つの炭素数の値が異なるジヒドロキシ化合物の合計量は、式(I)で表されるジヒドロキシ化合物を主成分とするモノマー中、好ましくは1000ppm以下、より好ましくは500ppm以下、さらに好ましくは200ppm以下、特に好ましくは100ppm以下の量で含まれる。さらに、式(I)とは Z^1 又は Z^2 基の少なくとも1つの炭素数の値が少なくともいずれかの値が異なるジヒドロキシ化合物の合計の含有量は、50ppm以下であることが望ましく、20ppm以下であることがより望ましい。同様に、式(IV)のコモノマーにおける不純物の含有量も、式(I)のモノマーについて挙げられた上述の範囲内である。

【0209】

レンズ等の光学素子の製造に適した熱可塑性樹脂は、特にポリカーボネート、ポリエステルカーボネート及びポリエステルである。レンズ等の光学素子の製造に好適な熱可塑性樹脂は、特にポリカーボネートである。

【0210】

前記ポリカーボネートは、それぞれ、式(II)、(IIa)、(IIa-1)及び(IIa-2)の少なくとも1つの構造単位、任意に式(I)のモノマー化合物とは異なるジオールモノマーから誘導される構造単位を有することによって構造的に特徴付けられる。例えば、式(V)の構造単位：



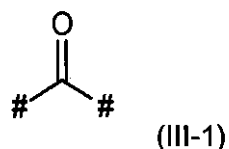
(式中、 $\#$ 、 R^2 及び A^1 は上で本明細書中に定義したとおりである)；

【0211】

及び、カーボネート構成部分に由来する式(III-1)の構造単位である。

【0212】

【化 2 7】



【0 2 1 3】

式中、各 # は、隣接する構造単位への結合点、すなわち、式 (I I) の構造単位の結合点の O への結合点、存在する場合には、式 (V) の構造単位の結合点の O への結合点を表す。

10

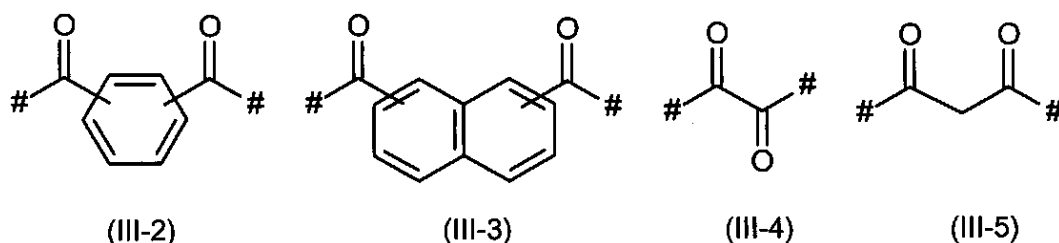
【0 2 1 4】

前記ポリエステルは、それぞれ、式 (I I)、(I I a)、(I I a-1) 及び (I I a-2) の少なくとも 1 つの構造単位、任意に式 (I) のモノマー化合物とは異なるジオールモノマーから誘導される構造単位を有することによって構造的に特徴付けられる。例えば、式 V の構造単位及びジカルボン酸から誘導される構造単位である。例えば、ベンゼンジカルボン酸の場合は式 (I I I-2) の構造単位、ナフタレンカルボン酸の場合は式 (I I I-3) の構造単位、シュウ酸の場合は式 (I I I-4) の構造単位及びマロン酸の場合は式 (I I I-5) の構造単位である。

20

【0 2 1 5】

【化 2 8】



【0 2 1 6】

式 (I I I-2) ~ (I I I-5) において、各可変部 # は、隣接する構造単位への結合点、すなわち、式 (I I) の構造単位の結合点の O への結合点、存在する場合には、式 (V) の構造単位の結合点の O への結合点を表す。

30

【0 2 1 7】

前記ポリエステルカーボネートは、それぞれ、式 (I I)、(I I a)、(I I a-1) 及び (I I a-2) の少なくとも 1 つの構造単位、任意に式 (I) のモノマー化合物とは異なるジオールモノマーから誘導される構造単位を有することによって構造的に特徴付けられる。例えば、式 (V) の構造単位、カーボネート形成成分から誘導される式 (I I I-1) の構造単位及びジカルボン酸から誘導される構造単位である。例えば、ベンゼンジカルボン酸の場合は式 (I I I-2) の構造単位、ナフタレンカルボン酸の場合は式 (I I I-3) の構造単位、シュウ酸の場合は式 (I I I-4) の構造単位及びマロン酸の場合は式 (I I I-5) の構造単位である。

40

【0 2 1 8】

特定の実施形態のグループは、熱可塑性共重合体樹脂、特に、式 (I I) の構造単位及び式 (V) の 1 つ以上の構造単位の両方を含むポリカーボネート、ポリエステルカーボネート及びポリエステルに関するものであり、例えば、樹脂、特に、少なくとも 1 つの式 (I) のモノマーと式 (I V) の 1 つ以上のモノマーとの反応によって得られるポリカーボネート樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂及びポリエステル樹脂に関する。この場合、式 (I) のモノマーと式 (I V) のモノマーとのモル比、及び、これに類似の式 (I I) の構造単位と式 (V) の構造単位とのモル比は、5 : 95 ~ 80 : 20 の範囲内にあり、

50

特に、 $10:90 \sim 70:30$ の範囲内にあり、特に、 $15:85 \sim 60:40$ の範囲内
あるいは $1:99 \sim 70:30$ の範囲内にあり、特に、 $5:95 \sim 60:40$ の範囲内に
あり、より好ましくは $8:92 \sim 45:55$ あるいは $10:90 \sim 40:60$ の範囲内に
あり、特に、 $12:88 \sim 30:70$ の範囲内あるいは $12:88 \sim 20:80$ の範囲内
にある。したがって、式(II)の構造単位のアモル比は、通常、式(II)及び式(V)
の構造単位のアモル量を基準として、 $1 \sim 70 \text{ mol\%}$ 、特に、 $5 \sim 60 \text{ mol\%}$ であ
り、より好ましくは、 $8 \sim 45 \text{ mol\%}$ の範囲又は $10 \sim 40 \text{ mol\%}$ の範囲であり、特
に、 $12 \sim 30 \text{ mol\%}$ の範囲又は $15 \sim 30 \text{ mol\%}$ の範囲であり、特に、 $12 \sim 20$
 $\text{mol\%}$ の範囲又は $15 \sim 20 \text{ mol\%}$ の範囲である。したがって、式(V)の構造単位
のアモル比は、通常、式(II)及び式(V)の構造単位のアモル量を基準として、 30
 $\sim 99 \text{ mol\%}$ 、特に、 $40 \sim 95 \text{ mol\%}$ であり、より好ましくは、 $55 \sim 92 \text{ mol\%}$
 $\text{mol\%}$ の範囲あるいは $60 \sim 90 \text{ mol\%}$ の範囲であり、特に、 $70 \sim 88 \text{ mol\%}$ の範囲あ
るいは $70 \sim 85 \text{ mol\%}$ の範囲であり、特に、 $80 \sim 88 \text{ mol\%}$ の範囲あるいは 80
 $\sim 85 \text{ mol\%}$ の範囲である。

10

20

30

40

50

【0219】

ポリカーボネート樹脂等の本発明の熱可塑性共重合体樹脂は、ランダム共重合構造、ブ
ロック共重合構造及び交互共重合構造のいずれを含んでもよい。本発明の熱可塑性樹脂に
おいては、同一ポリマー分子内に、上述の構成単位(II)及び1つ以上の異なる構成単
位(V)の全てが含まれていなくてもよい。すなわち、複数のポリマー分子の各々におい
て上述の構造が含まれるようであれば、本発明の熱可塑性共重合体樹脂は、ブレンド樹脂
であってもよい。例えば、上述の構成単位(II)及び構成単位(V)のいずれをも含む
熱可塑性樹脂としては、構成単位(II)及び構成単位(V)をいずれも含む共重合体で
あっても、少なくとも1つの構成単位(II)を含むホモポリマー又は共重合体と少なく
とも1つの構成単位(V)を含むホモポリマー又は共重合体の混合物であってもよく、ま
た、少なくとも1つの構成単位(II)及び第1の構成単位(V)を含む共重合体と、少
なくとも1つの構成単位(II)及び第1の構成単位(V)以外の少なくとも1つの第2
の構成単位(V)を含む共重合体とのブレンド樹脂等であってもよい。

【0220】

熱可塑性ポリカーボネートは、ジオール成分とカーボネート形成成分との重縮合によっ
て得ることができる。同様に、熱可塑性ポリエステル及び熱可塑性ポリエステルカーボネ
ートは、ジオール成分とジカルボン酸又はそのエステル形成誘導体、及び任意のカーボネ
ート形成成分との重縮合によって得ることができる。

【0221】

具体的には、熱可塑性樹脂(ポリカーボネート樹脂)は以下の方法で製造できる。

【0222】

本発明のポリカーボネート樹脂等の熱可塑性樹脂の製造方法は、上述の構造単位に対応
するジヒドロキシ成分及び炭酸ジエステルを溶融重縮合する工程を含む。本発明における
ジヒドロキシ化合物は、それぞれ本明細書にて定義されているように、少なくとも1つの
式(I)で表されるジヒドロキシ化合物、特に、式(Ia)、(Ia-1)あるいは(Ia-2)
で表されるジヒドロキシ化合物を含む。式(I)の化合物に加えて、ジヒドロキシ
化合物は、1つ以上の式(IV)、好ましくは、(IV-1)～(IV-6)、特に、
式(IV-11)～(IV-20)、特に、式(IV-11)、(IV-12)、(IV-14)、
(IV-19あるいは(IV-20)で特に式(IV-11)、(IV-19
あるいは(IV-20)で表されるジヒドロキシ化合物を含んでいてもよい。

【0223】

上記から明らかであるように、上記式(I)、(Ia)、(Ia-1)及び(Ia-2)
でそれぞれ表される化合物、あるいは、式(I)、(Ia)、(Ia-1)、及び(Ia-2)
で表される少なくとも1つ以上の化合物と、式(IV)、(IV-1)、(IV-2)、
(IV-3)、(IV-4)、(IV-5)、(IV-6)、(IV-11)、
(IV-12)、(IV-13)、(IV-14)、(IV-15)、(IV-16)、

(I V-17)、(I V-18)、(I V-19)あるいは(I V-20)で表される少なくとも1つ以上の化合物との組み合わせを含むジヒドロキシ成分とし、炭酸ジエステル等のカーボネート前駆体と反応させて、ポリカーボネート樹脂を製造することができる。具体的には、式(I)、(I a)、(I a-1)及び(I a-2)で表される化合物、あるいは、それらと、式(I V)、(I V-1)、(I V-2)、(I V-3)、(I V-4)、(I V-5)、(I V-6)、(I V-11)、(I V-12)、(I V-13)、(I V-14)、(I V-15)、(I V-16)、(I V-17)、(I V-18)、(I V-19)あるいは(I V-20)の少なくとも1つ以上の化合物との組み合わせ、及び炭酸ジエステル等のカーボネート前駆体を、塩基性化合物触媒若しくはエステル交換触媒若しくはその双方からなる混合触媒の存在下、又は無触媒下において、熔融重縮合法により反応させて、ポリカーボネート樹脂を製造することができる。

10

【0224】

ポリエステルカーボネート樹脂及びポリエステル樹脂等、ポリカーボネート樹脂以外の熱可塑性樹脂(又はポリマー)は、式(I)、(I a)、(I a-1)及び(I a-2)でそれぞれ表されるジヒドロキシ化合物、あるいは、それらと、式(I V)、(I V-1)、(I V-2)、(I V-3)、(I V-4)、(I V-5)、(I V-6)、(I V-11)、(I V-12)、(I V-13)、(I V-14)、(I V-15)、(I V-16)、(I V-17)、(I V-18)、(I V-19)あるいは(I V-20)で表される少なくとも1つ以上の化合物との組み合わせを原料(モノマー)として用いることにより得られる。

20

【0225】

前述のように、熱可塑性樹脂を製造するために用いられる式(I)のモノマー及び同様の式(I V)のコモノマーにおいては、それらのモノマーの製造により生じ得る不純物が含まれていてもよい。

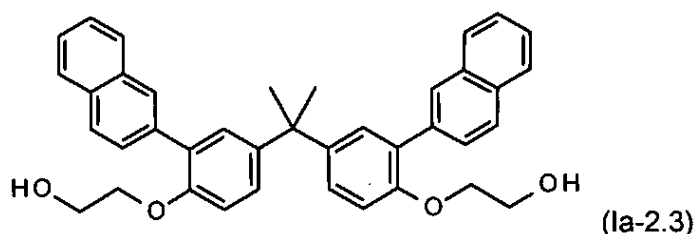
【0226】

例えば、式(I a-2)の化合物であってXがC(CH₃)₂であり、R¹及びR²が両者ともにナフタレン-2-イルであるもの、すなわち、式(I a-2.3)で表される化合物2,2'-(プロパン-2,2-ジイルビス{[2-(ナフタレン-2-イル)-4,1-フェニレン]オキシ})ジ(エタン-1-オール)は、例えば、以下のスキームで表される以下の化合物の1つ以上を不純物として含んでいてもよい：

30

【0227】

【化29】

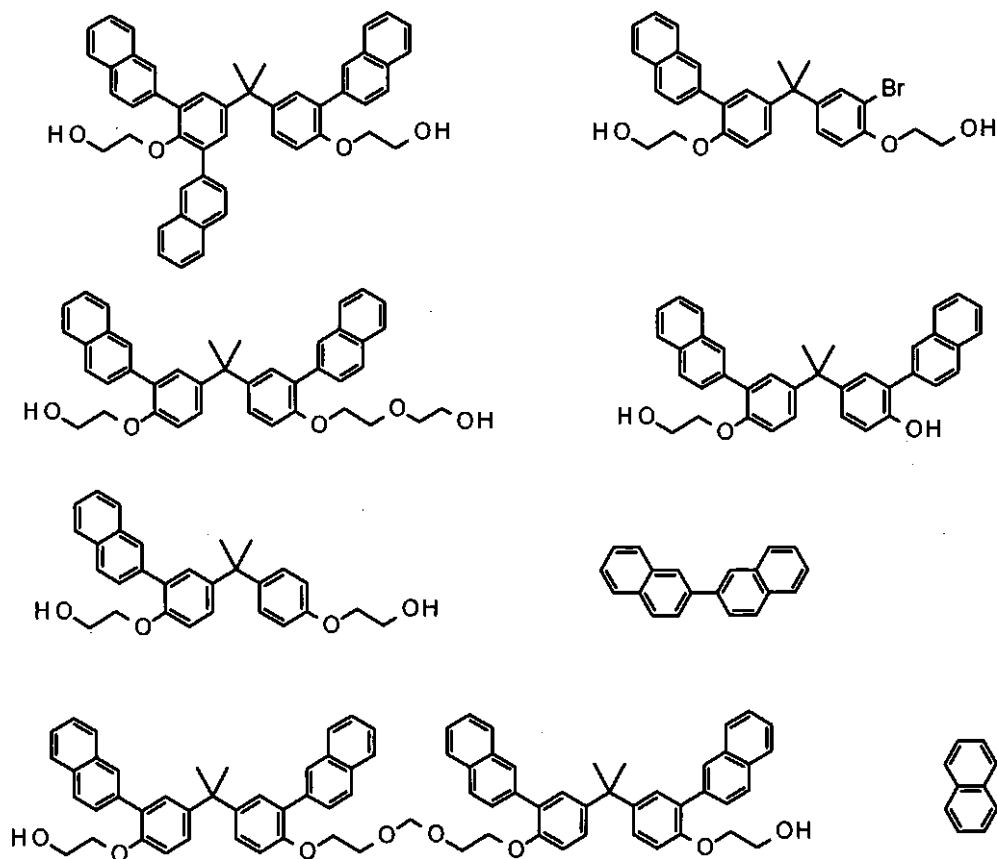


40

【0228】

50

【化 3 0】



10

20

【0 2 2 9】

特に、式 (I a-2.3) の化合物において、不純物の合計量は、好ましくは 1000 ppm 以下、より好ましくは 500 ppm 以下、さらに好ましくは 200 ppm 以下、特に好ましくは 100 ppm 以下である。さらに、上記式 (I a-2.3) とは Z¹ 又は Z² 基の少なくとも 1 つの炭素数の値が異なるジヒドロキシ化合物の合計の含有量は、50 ppm 以下であることが望ましく、20 ppm 以下であることがより望ましい。

30

【0 2 3 0】

例えば、R^z が O-Alk² あるいは O-Alk²-[O-Alk²-]_p-である式 (IV-2) 及び (IV-3) のモノマーは、O-Alk²-あるいは O-Alk²-[O-Alk²-]_p-の代わりに、R^z の両方が単結合であり、あるいは R^z の一方が単結合であるジヒドロキシ化合物を含んでいてもよい。

【0 2 3 1】

式 (IV-2) 及び (IV-3) において、R^z の少なくとも一方が O-Alk²-あるいは O-Alk²-[O-Alk²-]_p-とは異なる、そのようなジヒドロキシ化合物の合計量は、式 (IV-2) 及び (IV-3) で表されるジヒドロキシ化合物を主成分とするモノマー中、好ましくは 1000 ppm 以下、より好ましくは 500 ppm 以下、さらに好ましくは 200 ppm 以下、特に好ましくは 100 ppm 以下である。c 及び d の少なくとも一方が式 (IV-2) 及び (IV-3) とは異なるジヒドロキシ化合物の合計の含有量は、50 ppm 以下であることが望ましく、20 ppm 以下であることがより望ましい。

40

【0 2 3 2】

ポリカーボネート樹脂は、ジヒドロキシ成分としての式 (I) のモノマー化合物を炭酸ジエステル等のカーボネート前駆体と反応させるか、又はジヒドロキシ成分としての少なくとも 1 つの式 (I) のモノマー化合物、特に少なくとも 1 つの好ましいものとして本明細書で記載されたモノマー (I) と 1 つ以上の式 (IV)、特に式 (V-11)、(V-

50

12)、(V-14)、(V-19)又は(V-20)及び特に式(IV-11)、(IV-19)又は(IV-20)のモノマー化合物等の組み合わせを炭酸ジエステル等のカーボネート前駆体と反応させることで得ることができる。

【0233】

しかし、ポリカーボネート樹脂を製造するための重合工程において、一部の式(I)及び(IV)の化合物が、末端の $-Z^1OH$ 、 $-Z^2OH$ 又は $-R^2OH$ 基のいずれか一方又は両方が、異なる基、例えば、 $-OCH=CH_2$ として表されるビニル末端基等で置換された不純物に変換され得る。このような不純物の量は、通常わずかであり、製造されたポリマーは、精製することなしにポリカーボネート樹脂として使用可能である。

【0234】

本発明の熱可塑性樹脂もまた、若干の量の不純物を含んでいてもよく、例えば、余分な量の熱可塑性樹脂組成物あるいは熱可塑性樹脂のポリマー骨格の一部等である。そのような不純物の例は、熱可塑性樹脂の製造工程によって生じるフェノール、未反応の炭酸ジエステルやモノマーを含む。熱可塑性樹脂中の不純物の合計量は、5000ppm以下、あるいは2000ppmであってよい。熱可塑性樹脂中の不純物の合計量は、好ましくは1000ppm以下であり、より好ましくは500ppmであり、さらに好ましくは200ppm以下であり、特に好ましくは100ppm以下である。

【0235】

熱可塑性樹脂中の不純物としてのフェノールの合計量は、3000ppm以下、あるいは2000ppm以下であってよい。熱可塑性樹脂中の不純物としてのフェノールの合計量は、好ましくは1000ppm以下であり、より好ましくは800ppm以下であり、さらに好ましくは500ppm以下であり、特に好ましくは300ppm以下である。

熱可塑性樹脂中の不純物としての炭酸ジエステルの合計量は、好ましくは1000ppm以下であり、より好ましくは500ppm以下であり、さらに好ましくは100ppm以下であり、特に好ましくは50ppm以下である。

熱可塑性樹脂中の不純物としての未反応のモノマーの合計量は、好ましくは3000ppm以下であり、より好ましくは2000ppm以下であり、さらにより好ましくは1000ppm以下であり、特に好ましくは500ppm以下である。

これらの不純物の合計量の下限値は重要ではないものの、0.1ppmあるいは1.0ppmたり得る。

【0236】

熱可塑性樹脂中の不純物としての残留パラジウムの合計量は、好ましくは50ppm以下であり、より好ましくは10ppm以下である。残留パラジウムの量は、吸着剤、例えば活性炭による処理のような標準的な手順により減らすことができる。

【0237】

フェノール及び炭酸ジエステルの量を調整することにより、目的に応じた物性を有する樹脂を得ることができる。フェノール、炭酸ジエステル及びモノマーの量の調整は、重合に用いられる重縮合の条件や装置の動作条件を変更することにより適宜行うことができる。また、重縮合後の押出成形の条件によっても調整可能である。

【0238】

本発明の熱可塑性樹脂の重量平均分子量(Mw)は、GPC(ゲル浸透クロマトグラフィー)により定められる値として、好ましくは5,000~100,000ダルトン、より好ましくは10,000~80,000ダルトン、さらに好ましくは10,000~50,000ダルトンの範囲であり、特に15,000~50,000ダルトンの範囲である。GPC測定値は、ポリスチレン標準を用いて校正することができる。このようにして決定された本発明の熱可塑性樹脂のMwは、本明細書において、「ポリスチレン変換Mw」、「ポリスチレン変換されたMw」又は「ポリスチレン標準に対してGPCにより決定されたMw」とも示され得る。本発明の熱可塑性樹脂の数平均分子量(Mn)は、好ましくは3,000~20,000であり、より好ましくは5,000~15,000であり、さらに好ましくは7,000~14,000である。Mnは、以下に記載されるように

10

20

30

40

50

、ポリスチレン標準に対して較正されたGPC測定値によりMwと同様に決定することができる。本発明の熱可塑性樹脂の粘度平均分子量(Mv)は、好ましくは8,000~20,000であり、より好ましくは9,000~15,000であり、さらに好ましくは10,000~14,000の範囲である。

【0239】

本発明の熱可塑性樹脂の分子量分布(Mw/Mn)の値は、好ましくは1.5~9.0であり、より好ましくは1.8~7.0であり、さらに好ましくは2.0~4.0である。

【0240】

熱可塑性樹脂の重量平均分子量(Mw)の値が上述の適切な範囲内にあれば、その熱可塑性樹脂により製造される成形体は十分な強度を有する。さらに、適切な重量平均分子量(Mw)の値を有する熱可塑性樹脂は、その高い流動性により成形における利点を有する。

【0241】

実施形態の特定のグループにおいて、本発明の熱可塑性樹脂は、熱可塑性樹脂の合計重量を基準として、少なくとも0.3重量%、好ましくは少なくとも0.5重量%、より好ましくは少なくとも0.8重量%、特に少なくとも1.0重量%の、分子量Mwが1000未満の低分子量化合物を含む。Mwが1000未満の低分子量化合物の該含有量の上限は、典型的には7.0重量%、好ましくは5.0重量%、より好ましくは3.0重量%、さらにより好ましくは2.0重量%、特に1.8重量%、特に1.7重量%である。したがって、実施形態のこの特定のグループにおいて、熱可塑性樹脂中の分子量Mwが1000未満の低分子量化合物の含有量は、各場合で熱可塑性樹脂の合計重量を基準として、典型的には0.3~7.0重量%の範囲であり、好ましくは0.5~5.0重量%の範囲であり、より好ましくは0.8~3.0重量%であり、さらにより好ましくは1.0~2.0重量%の範囲であり、特に1.0~1.8重量%の範囲であり、特に1.0~1.7重量%の範囲である。

【0242】

Mw値が1000未満の低分子量化合物を上記範囲内の量で含む本発明の熱可塑性樹脂は、高い機械的強度を有する成形体を形成する。このような熱可塑性樹脂は、特に射出成形等の成形プロセスの過程で、ブリードアウトとしても知られる、該低分子量化合物の分離も沈殿も受けにくい又はほとんど受けにくい。さらに、低分子量化合物を上記定義された量含有する本発明の熱可塑性樹脂は、その高い可塑性により、高い成形速度及び成形プロセスのための減少したエネルギー要件という有利な特性を有する。

【0243】

熱可塑性樹脂中の低分子量化合物の含有量は、上記のGPC分析のダイアグラムに基づいて決定される。特に、該含有量は、熱可塑性樹脂のGPC分析によって得られる低分子量化合物のピークの総面積の、ダイアグラムの全ピークの総面積に対する比として算出される。したがって、熱可塑性樹脂中の低分子量化合物の含有量(CLWC)は、以下の式で表される：

【0244】

【数1】

$$CLWC(\%) = \frac{\text{GPC 分析での Mw が 1,000 未満の化合物のピークの総面積}}{\text{(GPC 分析での化合物の全ピークの総面積)}} \times 100$$

【0245】

上述のポリカーボネート樹脂は高い屈折率(nD又はnd)を有しており、そのため光学レンズ用に適している。ここで述べられる屈折率の値は、厚さ0.1mmフィルムにつ

いて、アッペ屈折計を用いて、J I S - K - 7 1 4 2の方法で測定することができる。本発明のポリカーボネート樹脂の23℃、波長589nmにおける屈折率は、構造単位(2)を含む場合において、通常は1.640以上、好ましくは1.650以上、より好ましくは1.660以上、さらに好ましくは1.670以上、特に1.680以上である。例えば、構造単位(2)及び構造単位(V)を有する本発明のコポリカーボネート樹脂の屈折率は、好ましくは1.660~1.720であり、より好ましくは1.670~1.720であり、特に1.680~1.720である。

【0246】

ポリカーボネート樹脂のアッペ数(v)は、好ましくは24以下、より好ましくは20以下、さらに好ましくは18以下である。アッペ数は、23℃下での波長487nm、589nm及び656nmの屈折率から、下記式を用いて算出することができる。

$$v = (n_D - 1) / (n_F - n_C)$$

n D : 波長589nmでの屈折率

n C : 波長656nmでの屈折率

n F : 波長486nmでの屈折率

【0247】

本発明の熱可塑性樹脂の例として挙げられるポリカーボネート樹脂の好ましいガラス転移温度(Tg)は、射出成形に使用することを考慮すると、好ましくは90~185℃であり、より好ましくは125~175℃であり、さらに好ましくは140~165℃である。成形流動性及び成形耐熱性の観点からは、Tgの下限値は130℃が好ましく、135℃がより好ましく、Tgの上限値は、185℃が好ましく、175℃がより好ましい。上述の範囲のTgによれば、十分な使用温度範囲が与えられるとともに、樹脂の熔融温度が高くなって樹脂の分解や着色が発生しやすくなる恐れを防止できる。さらに、それは厳密な面精度の成形品の製造を可能にする。

【0248】

実施形態の好ましいグループ(10)では、熱可塑性樹脂の配向複屈折の絶対値は、好ましくは $0 \sim 1 \times 10^{-2}$ の範囲であり、より好ましくは $0 \sim 5 \times 10^{-3}$ の範囲であり、さらにより好ましくは $0 \sim 2 \times 10^{-3}$ の範囲であり、特に $0 \sim 1 \times 10^{-3}$ の範囲であり、特に $0 \sim 0.4 \times 10^{-3}$ の範囲である。

【0249】

本発明のポリカーボネート樹脂を用いて得られる光学部材等の光学成形体は、全光線透過率が85%以上であることが好ましく、87%以上であることがより好ましく、88%以上であることが特に好ましい。全光線透過率が85%以上であれば、ビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂等と比べても遜色ない。

【0250】

本発明の熱可塑性樹脂は、高い耐湿性及び耐熱性を有する。耐湿熱性は、熱可塑性樹脂を用いて得られる光学部材等の成形体に対して、「PCT試験」(プレッシャークッカー試験)を行い、PCT試験後の成形体の全光線透過率を測定することで評価することができる。PCT試験では、最初に、直径50mm、厚さ3mmの射出成形物が、平山製作所製のPC-305-S IIIIによって、20時間、120℃、0.2Mpa、100%RH、20時間の条件で保持される。そして、その射出成形物の試料がその装置から外され、日本電色工業株式会社製SE2000型分光式色差計を用い、JIS-K-7361-1の方法で全光線透過率が測定される。

【0251】

本発明の熱可塑性樹脂は、PCT試験後の全光線透過率が60%以上であり、70%以上であることが好ましく、75%以上であることがより好ましく、80%以上であることがさらにより好ましく、85%以上であることが特に好ましい。全光線透過率が60%以上であれば、従来の熱可塑性樹脂に対して高い耐湿熱性を有するといえる。

【0252】

本発明の熱可塑性樹脂の色相を示すb値は、好ましくは5以下である。b値が小さいほ

10

20

30

40

50

ど黄色味が弱いことを示し、色相が良好となる。

【0253】

本発明によれば、ポリカーボネート又はポリエステル製の製造に使用されるジオール成分は、式(I)のモノマー化合物とは異なる1種以上のジオールモノマー、例えば式(IV)の1種以上のモノマーをさらに含むことができる。

【0254】

式(I)のモノマー化合物とは異なる適切なジオールモノマーは、ポリカーボネートの製造に慣例的に使用されている、例えば以下のものである。

- 脂肪族ジオール、例えば、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール及びヘキサジオール；
- 脂環式ジオール、例えば、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジメタノール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、デカリン-2,6-ジメタノール、ノルボルナジメタノール、ペンタシクロペンタデカンジメタノール、シクロペンタン-1,3-ジメタノール、スピログリコール、1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-ソルビトール、1,4:3,6-ジアンヒドロ-D-マンニトール及び1,4:3,6-ジアンヒドロ-L-イジトールもまたジオールの例として挙げることができ；並びに、
- 芳香族ジオール、特に、式(IV)の芳香族ジオール、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)硫化物、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、 α , ω -ビス[2-(p-ヒドロキシフェニル)エチル]ポリジメチルシロキサン、 α , ω -ビス[3-(o-ヒドロキシフェニル)プロピル]ポリジメチルシロキサン、4,4'-[1,3-フェニレンビス(1-メチルエチリデン)ヒドロキシフェニル]-1-フェニルエタン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-メチルフェニル]フルオレン、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-tert-ブチルフェニル]フルオレン、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-イソプロピルフェニル]フルオレン、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-シクロヘキシルフェニル]フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-フェニルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエチル)-3-フェニルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)フルオレン、9,9-ビス(6-(2-ヒドロキシエチル)-2-ナフチル)フルオレン、10,10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アントラセン-9-オン、10,10-ビス(4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル)アントラセン-9-オン及び2,2'-[1,1'-ビナフタレン-2,2'-ジイルビス(オキシ)]ジエタノール、別名2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,1'-ビナフチルあるいは2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,1'-ビナフタレン(BNE)。

【0255】

ジオール成分は、好ましくは、式(I)のモノマーに加えて少なくとも1つの式(IV)のモノマーを含む。特に、式(I)及び式(IV)のモノマーの合計量が、ジオール成分の合計重量を基準として少なくとも90重量%、あるいはジオール成分のジオールモノマー合計モル量を基準として少なくとも90mol%であることによりジオール成分に貢献する。特に、式(I)のモノマーに加えて、式(IV-11)～(IV-20)のモノマーから選択される少なくとも1つのモノマーを含むジオール成分である。さらに、式(

Ⅰ) のモノマーに加えて、式 (ⅠⅤ-11)、(ⅠⅤ-12)、(ⅠⅤ-14)、(ⅠⅤ-19) 及び (ⅠⅤ-20) のモノマーから選択される少なくとも1つのモノマーを含むジオール成分である。特に、式 (Ⅰ) のモノマーに加えて、2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフチル、2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-6, 6'-ジフェニル-1, 1'-ビナフチル、9, 9-ビス(6-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-ナフチル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン並びに9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-フェニルフェニル)フルオレン、及びそれらの組み合わせから選択される少なくとも1つのモノマーを含むジオール成分である。

【0256】

10

しばしば、式 (Ⅰ) のモノマー化合物の相対量は、ジオール成分の合計重量を基準として、少なくとも1重量%、好ましくは少なくとも2重量%あるいは少なくとも5重量%、特に、少なくとも8重量%あるいは少なくとも10重量%、及び、特に、少なくとも12重量%あるいは少なくとも15重量%、好ましくは、1~90重量%あるいは5~90重量%の範囲内、特に、2~80重量%、5~80重量%、8~80重量%あるいは10~80重量%の範囲内、特に、5~70重量%、8~70重量%、10~70重量%あるいは15~70重量%の範囲内であり、ただし、100重量%まで高くてもよい。

【0257】

しばしば、式 (Ⅰ) のモノマー化合物の相対モル量は、ジオール成分の合計モル量を基準として、少なくとも1mol%、好ましくは少なくとも2mol%あるいは少なくとも5mol%、特に、少なくとも8mol%あるいは少なくとも10mol%、及び、特に、少なくとも12mol%あるいは少なくとも15mol%、好ましくは1~80mol%あるいは2~80mol%あるいは5~80mol%あるいは8~80mol%の範囲内、特に、2~70mol%あるいは5~70mol%あるいは8~70mol%あるいは10~70mol%の範囲内、特に、5~60mol%あるいは8~60mol%あるいは10~60mol%あるいは12~60mol%あるいは15~60mol%の範囲内であり、ただし、100mol%まで高くてもよい。

20

【0258】

結果として、式 (ⅠⅤ) のモノマー化合物の相対モル量は、ジオール成分におけるジオール成分の合計モル量を基準として、99mol%あるいは98mol%あるいは95mol%を超えず、特に、92mol%あるいは90mol%を超えず、及び、特に、88mol%あるいは85mol%を超えず、好ましくは20~99mol%あるいは20~98mol%あるいは20~95mol%あるいは20~92mol%の範囲内、特に、30~98mol%あるいは30~95mol%あるいは30~92mol%あるいは30~90mol%の範囲内、特に、40~95mol%あるいは40~92mol%あるいは40~90mol%あるいは40~88mol%の範囲内あるいは40~85mol%の範囲内であり、ただし、99.9mol%まで高くてもよい。

30

【0259】

しばしば、式 (Ⅰ) のモノマーと式 (ⅠⅤ) のモノマーとの合計モル量は、ジオール成分のジオールモノマーの合計モル量を基準として、少なくとも80mol%、特に、少なくとも90mol%、及び、特に、少なくとも95mol%あるいは100mol%までである。

40

【0260】

式 (Ⅰ) のモノマー及び任意である式 (ⅠⅤ) のモノマーに加えて用いられ得る、さらなる好ましい芳香族ジヒドロキシ化合物の例として、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールAP、ビスフェノールAF、ビスフェノールB、ビスフェノールBP、ビスフェノールC、ビスフェノールE、ビスフェノールF、ビスフェノールG、ビスフェノールM、ビスフェノールS、ビスフェノールP、ビスフェノールPH、ビスフェノールTMC、及びビスフェノールZ等が挙げられるが、これらに限定はされない。

【0261】

50

分子量及び溶融粘度を調整するために、熱可塑性ポリマーを形成するモノマーは単官能性化合物（ポリカーボネートの場合には単官能性アルコール、ポリエステルの場合には単官能性アルコール又は単官能性カルボン酸）を含んでもよい。好適なモノアルコールは、ブタノール、ヘキサノール及びオクタノールである。好適なモノカルボン酸としては、例えば、安息香酸、プロピオン酸及び酪酸等が挙げられる。分子量及び溶融粘度を高くするために、熱可塑性ポリマーを形成するモノマーは多官能性化合物（ポリカーボネートの場合には3個以上のヒドロキシル基を有する多官能性アルコール、ポリエステルの場合には3個以上のヒドロキシル基を有する多官能性アルコール又は3個以上のカルボキシル基を有する多官能性カルボン酸）を含んでもよい。好適な多官能性アルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリトリット及び1, 3, 5-トリヒドロキシペンタンが挙げられる。3個以上のカルボキシル基を有する好適な多官能性カルボン酸は、例えば、トリメリット酸及びピロメリット酸である。これらの化合物の合計量は、ジオール成分のモル量を基準として、しばしば、10 mol %を超えない。

10

【0262】

適切なカーボネート形成モノマーは、ポリカーボネートの製造においてカーボネート形成モノマーとして慣例的に使用されているものであり、これらには限定されないが、ホスゲン、ジホスゲン及びジエステルカーボネート、例えばジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネート、ジ-p-トリルカーボネート、フェニル-p-トリルカーボネート、ジ-p-クロロフェニルカーボネート及びジナフチルカーボネートが挙げられる。そのなかでもジフェニルカーボネートが特に好ましい。カーボネート形成モノマーは、ジヒドロキシ化合物の合計1 mol に対して、0.97~1.20 mol、より好ましくは0.98~1.10 mol の範囲の比率で、しばしば用いられる。

20

【0263】

好適なジカルボン酸としては、これらに限定はされないが、以下のものが挙げられる：
- 脂肪族ジカルボン酸、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸；

- 脂環式ジカルボン酸、例えば、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジカルボン酸、シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸、デカリン-2, 6-ジカルボン酸及びノルボルナジカルボン酸；並びに、

- 芳香族ジカルボン酸、例えば、ベンゼンジカルボン酸、特に、フタル酸、イソフタル酸、2-メチルテレフタル酸又はテレフタル酸、及び、ナフタレンジカルボン酸、特に、ナフタレン-1, 3-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 4-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 5-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 6-ジカルボン酸、ナフタレン-1, 7-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 5-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、2-[9-(カルボキシメチル)フルオレン-9-イル]酢酸（式DC1）、2-[9-(カルボキシメチル)フルオレン-9-イル]プロピオン酸（式DC2）、2, 2'-ビス（カルボキシメチルオキシ）-1, 1'-ビナフチル（式DC3）及びナフタレン-2, 7-ジカルボン酸。

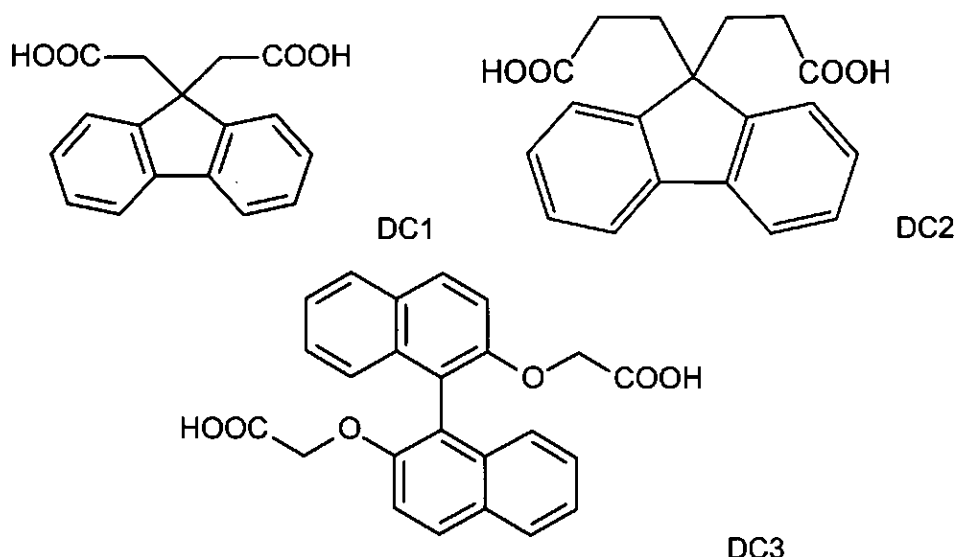
30

【0264】

40

50

【化 3 1】



10

【0265】

好適なジカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらに限定はされないが、ジアルキルエステル、ジフェニルエステル及びジトリルエステルが挙げられる。

20

【0266】

ポリエステルにおいては、エステル形成モノマーが、ジヒドロキシ化合物の合計1molに対して、0.97~1.20mol、より好ましくは0.98~1.10molの範囲の比率で、しばしば用いられる。

【0267】

本発明のポリエステルカーボネートは、式(I)のモノマーと、任意でさらに式(IV)のモノマー等のジオールモノマーを含むジオール成分を、カーボネート形成モノマーとを、例えば、全体が参照される米国特許第9,360,593号明細書、米国特許出願公開第2016/0319069号明細書及び米国特許出願公開第2017/0276837号明細書に記載の周知のポリカーボネートの製造と同様に、反応させることによって製造できる。

30

【0268】

本発明のポリエステルは、式(I)のモノマーと、任意でさらに式(IV)のモノマー等のジオールモノマーを含むジオール成分を、ジカルボン酸又はそのエステル形成誘導体とを、例えば、全体が参照される米国特許出願公開第2017/044311号明細書とそこに引用された参考文献に記載の周知のポリエステルの製造と同様に、反応させることによって製造できる。

【0269】

本発明のポリエステルカーボネートは、式(I)のモノマーと、任意でさらに式(IV)のモノマー等のジオールモノマーを含むジオール成分を、カーボネート形成モノマー及びジカルボン酸あるいはそのエステル形成誘導体とを、従来技術にて示される周知のポリエステルカーボネートの製造と同様に、反応させることによって製造できる。

40

【0270】

ポリカーボネート、ポリエステル及びポリエステルカーボネートは、通常、ジオール成分のモノマーと、カーボネート形成モノマー及び／又はエステル形成モノマー、例えば、ジカルボン酸あるいはそのエステル形成誘導体とを、エステル化触媒の存在下で反応させることにより製造され、特に、カーボネート形成モノマー又はポリカルボン酸のエステル形成誘導体を用いられる場合、エステル交換触媒の存在下で反応させることにより製造される。

50

【0271】

好適なエステル交換触媒は、具体的には、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、含窒素化合物等を含む塩基性化合物であるが、これには限定されない。同様に、好適なエステル交換触媒は、具体的には、亜鉛、スズ、チタン、ジルコニウム、鉛等の化合物を含む多価金属のルイス酸化合物等を含む酸性化合物であるが、これには限定されない。

【0272】

アルカリ金属化合物の好適な例には、酢酸、ステアリン酸、安息香酸、フェニルリン酸等の有機酸のアルカリ金属塩、アルカリ金属フェノレート、アルカリ金属酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属水素化ホウ素塩、アルカリ金属炭酸水素塩、アルカリ金属リン酸塩、アルカリ金属リン酸水素塩、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属アルコキシド等が含まれる。それらの具体例には、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム、水酸化リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウム、酢酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸セシウム、ステアリン酸リチウム、水素化ホウ素ナトリウム、フェニル化ホウ素ナトリウム、安息香酸ナトリウム、安息香酸カリウム、安息香酸セシウム、安息香酸リチウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二リチウム、フェニルリン酸二ナトリウム、ビスフェノールAの二ナトリウム塩、二カリウム塩、二セシウム塩若しくはビスフェノールAの二リチウム塩、フェノールのナトリウム塩、カリウム塩、セシウム塩若しくはリチウム塩等が含まれる。

【0273】

アルカリ土類金属化合物の例には、酢酸、ステアリン酸、安息香酸、フェニルリン酸等の有機酸のアルカリ土類金属塩、アルカリ土類金属フェノレート、アルカリ土類金属酸化物、アルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ土類金属水素化ホウ素塩、アルカリ土類金属炭酸水素塩、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ土類金属水素化物、アルカリ土類金属アルコキシド等が含まれる。それらの具体例には、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、炭酸水素マグネシウム、炭酸水素カルシウム、炭酸水素ストロンチウム、炭酸水素バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、安息香酸カルシウム、フェニルリン酸マグネシウム等が用いられる。

【0274】

含窒素化合物としては、例えば四級アンモニウムヒドロキシド及びそれらの塩、アミン類等が挙げられる。具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド等のアルキル基、アリール基等を有する四級アンモニウムヒドロキシド類；トリエチルアミン、ジメチルベンジルアミン、トリフェニルアミン等の三級アミン類；ジエチルアミン、ジブチルアミン等の二級アミン類；プロピルアミン、ブチルアミン等の一級アミン類；2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、ベンゾイミダゾール等のイミダゾール類；あるいは、アンモニア、テトラメチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムボロハイドライド、テトラブチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラフェニルアンモニウムテトラフェニルボレート等の塩基若しくは塩基性塩等が用いられる。

【0275】

エステル交換触媒の好適な例には、亜鉛、スズ、チタン、ジルコニウム、鉛等の多価金属の塩等が含まれ、特に、塩化物、アルコキシド、アルカン酸塩、安息香酸塩、アセチルアセトネート等が含まれる。それらは、独立して、あるいは2つ以上で組み合わせられて用いられてもよい。そのようなエステル交換触媒の具体的には、酢酸亜鉛、安息香酸亜鉛、2-エチルヘキサン酸亜鉛、塩化スズ(II)、塩化スズ(IV)、酢酸スズ(II)、酢酸スズ(IV)、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズオキサイド、ジブチルス

ズジメトキシド、ジルコニウムアセチルアセトナート、オキシ酢酸ジルコニウム、ジルコニウムテトラブトキシド、酢酸鉛（ⅠⅠ）、酢酸鉛（ⅠⅤ）等が含まれる。

【0276】

これらのエステル交換触媒は、ジヒドロキシ化合物の合計 1 mol に対して、 $10^{-9} \sim 10^{-3}\text{ mol}$ の比率で、好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-4}\text{ mol}$ の比率でしばしば用いられる。

【0277】

ポリカーボネート、ポリエステル及びポリエステルカーボネートは、しばしば、溶融重縮合法により製造される。溶融重縮合法においては、モノマーが付加的な不活性溶媒の存在なしに反応される。反応が行われる間、エステル交換反応によって生じる副生成物は、大気圧下、あるいは減圧下、反応混合物を加熱することにより除かれる。

10

【0278】

溶融重縮合反応は、好ましくは、モノマー及び触媒を反応容器中に充填し、反応混合物をモノマーが反応して副生成物が生じる条件にさらすことを含む。副生成物の残渣はしばらくの間、溶融重縮合反応系にあると有利であることが見出された。しかしながら、溶融重縮合反応を生成物の方に進めるために、生成された副生成物の少なくとも一部を、溶融重縮合反応の間、あるいは好ましくは溶融重縮合反応の終了時に除外することが好ましい。反応混合物における副生成物を許容するために、反応装置を閉塞したり、減圧したり加圧したりする等圧力を制御することができる。この工程の反応時間は、20分間以上240分間以下であり、好ましくは40分間以上180分間以下、特に好ましくは60分間以上150分間以下である。この際、副生成物を生成後すぐに留去すると、最終的に得られる熱可塑性樹脂は高分子量樹脂分子の含有量が少ない。しかし、副生成物を反応容器中に一定時間滞留させると、最終的に得られる熱可塑性樹脂は高分子量樹脂分子の含有量が多いものが得られる。

20

【0279】

溶融重縮合反応は、連続式で行っても良くまたバッチ式で行ってもよい。反応を行う際に用いられる反応装置は、錨型攪拌翼、Maxblend（登録商標）攪拌翼、ヘリカルリボン型攪拌翼等を装備した縦型であっても、パドル翼、格子翼、メガネ翼等を装備した横型であっても、スクリュウを装備した押出機型であってもよい。また、重合物の粘度を勘案してこれらの反応装置を適宜組み合わせた反応装置を使用することが好適に実施される。

30

【0280】

ポリカーボネート樹脂等の本発明に使用される熱可塑性樹脂の製造方法では、重合反応終了後、熱安定性及び加水分解安定性を保持するために、触媒を除去若しくは失活させてもよい。公知の酸性物質の添加による触媒の失活を行う方法を好適に実施できる。酸性物質としては、具体的には、安息香酸ブチル等のエステル類、p-トルエンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類；p-トルエンスルホン酸ブチル、p-トルエンスルホン酸ヘキシル等の芳香族スルホン酸エステル類；亜リン酸、リン酸、ホスホン酸等のリン酸類；亜リン酸トリフェニル、亜リン酸モノフェニル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジn-プロピル、亜リン酸ジn-ブチル、亜リン酸ジn-ヘキシル、亜リン酸ジオクチル、亜リン酸モノオクチル等の亜リン酸エステル類；リン酸トリフェニル、リン酸ジフェニル、リン酸モノフェニル、リン酸ジブチル、リン酸ジオクチル、リン酸モノオクチル等のリン酸エステル類；ジフェニルホスホン酸、ジオクチルホスホン酸、ジブチルホスホン酸等のホスホン酸類；フェニルホスホン酸ジエチル等のホスホン酸エステル類；トリフェニルホスフィン、ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン等のホスフィン類；ハウ酸、フェニルハウ酸等のハウ酸類；ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルホスホニウム塩等の芳香族スルホン酸塩類；ステアリン酸クロライド、塩化ベンゾイル、p-トルエンスルホン酸クロライド等の有機ハロゲン化物；ジメチル硫酸等のアルキル硫酸；塩化ベンジル等の有機ハロゲン化物等が好適に用いられる。これらの失活剤は、しばしば触媒量に対して0.01～50倍モル、好ましくは0.3～20倍モル使用される。触媒失活後、ポリ

40

50

マー中の低沸点化合物を、0.1～1 mmHgの圧力、200～350℃の温度で脱揮除去する工程を設けても良い。この工程には、パドル翼、格子翼、メガネ翼等、表面更新能の優れた攪拌翼を備えた横型装置、あるいは薄膜蒸発器が好適に用いられる。

【0281】

ポリカーボネート樹脂等の熱可塑性樹脂においては、異物含有量が極力少ないことが望まれ、溶融物の濾去、溶融物からの固形物の濾去等が好適に実施される。フィルターのメッシュは、5 μm以下であることが好ましく、より好ましくは1 μm以下である。さらに、生成するポリマーのポリマーフィルターによる濾過が好適に実施される。ポリマーフィルターのメッシュは、100 μm以下であることが好ましく、より好ましくは30 μm以下である。また、樹脂ペレットを採取する工程は、当然低ダスト環境でなければならず、

10

【0282】

熱可塑性樹脂は、光学部材を製造するためのいかなる通常の成形手順によっても成形され得る。好適な成形手順としては、射出成形の他、圧縮成形、注型、ロール加工、押出成形、延伸等が例示されるがこれに限らない。

【0283】

本発明の熱可塑性樹脂は、上述のように成形可能である一方で、少なくとも1つの本発明の熱可塑性樹脂と、添加剤及び／又はさらなる熱可塑性樹脂の少なくとも1つをさらに含む、樹脂組成物を成形することもできる。好適な添加剤として、酸化防止剤、加工安定剤、光安定剤、重合金属不活性化剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、抗菌剤、離型剤、紫外線吸収剤、可塑剤、相溶化剤等が挙げられる。好適なさらなる樹脂、すなわち、他のポリカーボネート樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド、ポリアセタール等として、式(I)の繰り返し単位を含まないものが挙げられる。

20

【0284】

酸化防止剤の例としては、トリエチレングリコールビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオールビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、3,9-ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン、5,7-ジ-tert-ブチル-3-(3,4-ジメチルフェニル)ベンゾフラン-2(3H)-オン、5,7-ジ-tert-ブチル-3-(1,2-ジメチルフェニル)ベンゾフラン-2(3H)-オン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、N,N-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナマイド)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルホスホネートジエチルエステル、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート及び3,9-ビス{1,1-ジメチル-2-[β-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル}-2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン等が挙げられるが、これらに限定されない。これらのなかでも3,9-ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ[5.5]ウンデカン、5,7-ジ-tert-ブチル-3-(3,4-ジメチルフェニル)ベンゾフラン-2(3H)-オン、及び、5,7-ジ-tert-ブチル-3-(1,2-ジメチルフェニル)ベンゾフラン-2(3H)-オンがさらに好ましい。

30

40

熱可塑性樹脂中の酸化防止剤の含有量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して0.001～0.3重量部であることが好ましい。

【0285】

50

加工安定剤の例としては、リン系加工安定剤、硫黄系加工安定剤等が挙げられるが、これらに限定されない。リン系加工安定剤としては、亜リン酸、リン酸、亜ホスホン酸、ホスホン酸及びこれらのエステル等が挙げられる。具体的には、トリフェニルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリス（2，6-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジデシルモノフェニルホスファイト、ジオクチルモノフェニルホスファイト、ジイソプロピルモノフェニルホスファイト、モノブチルジフェニルホスファイト、モノデシルジフェニルホスファイト、モノオクチルジフェニルホスファイト、ビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、2，2-メチレンビス（4，6-ジ-tert-ブチルフェニル）オクチルホスファイト、ビス（ノニルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，4-ジクミルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリブチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、ジフェニルモノオルソキセニルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジイソプロピルホスフェート、ベンゼンホスホン酸ジメチル、ベンゼンホスホン酸ジエチル、ベンゼンホスホン酸ジプロピル、テトラキス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4，4'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4，3'-ビフェニレンジホスホナイト、テトラキス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）-3，3'-ビフェニレンジホスホナイト、ビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4-フェニル-フェニルホスホナイト及びビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）-3-フェニル-フェニルホスホナイト等が挙げられる。熱可塑性樹脂組成物中のリン系加工安定剤の含有量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して0.001～0.2重量部が好ましい。

10

20

30

40

50

【0286】

硫黄系加工安定剤の例としては、ペンタエリスリトール-テトラキス（3-ラウリルチオプロピオネート）、ペンタエリスリトール-テトラキス（3-ミリスチルチオプロピオネート）、ペンタエリスリトール-テトラキス（3-ステアリルチオプロピオネート）、ジラウリル-3，3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3，3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3，3'-チオジプロピオネート等が挙げられるがこれらに限定されない。熱可塑性樹脂組成物中の硫黄系加工安定剤の含有量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して0.001～0.2重量部が好ましい。

【0287】

離型剤の例としては、その90重量%以上がアルコールと脂肪酸とのエステルからなるものが好ましい。アルコールと脂肪酸とのエステルとしては、具体的には一価アルコールと脂肪酸とのエステルや、多価アルコールと脂肪酸との部分エステルあるいは全エステルが挙げられる。上記アルコールと脂肪酸とのエステルとしては、炭素原子数1～20の一価アルコールと炭素原子数10～30の飽和脂肪酸とのエステルが好ましい。また、多価アルコールと脂肪酸との部分エステルあるいは全エステルとしては、炭素原子数2～25の多価アルコールと炭素原子数10～30の飽和脂肪酸との部分エステル又は全エステルが好ましい。具体的に、一価アルコールと脂肪酸とのエステルとしては、ステアリルステアレート、パルミチルパルミテート、ブチルステアレート、メチルラウレート、イソプロピルパルミテート等が挙げられる。多価アルコールと脂肪酸との部分エステル又は全エステルとしては、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸ジグリセリド、ステアリン酸トリグリセリド、ステアリン酸モノソルビテート、ベヘニン酸モノグリセリド、カプリン酸モノグリセリド、ラウリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ペンタエリスリトールテトラペラルゴネート、プロピレングリコールモノステアレート、ビフェニルビフェネート、ソルビタンモノステアレート、2-エチルヘキシルステアレート、ジペン

タエリスリトールヘキサステアレート等のジペンタエリスルトールの全エステル又は部分エステル等が挙げられる。これら樹脂組成物中の離型剤の含有量は、熱可塑性樹脂 100 重量部に対して 0.005～2.0 重量部の範囲が好ましく、0.01～0.6 重量部の範囲がより好ましく、0.02～0.5 重量部の範囲がさらに好ましい。

【0288】

紫外線吸収剤の例としては、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、環状イミノエステル系紫外線吸収剤及びシアノアクリレート系紫外線吸収剤からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の紫外線吸収剤が好ましい。すなわち、以下に挙げる紫外線吸収剤は、いずれかを単独で使用してもよく、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0289】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の例としては、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジクミルフェニル)フェニルベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-5-クロロ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-(2N-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-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス(4-クミル-6-ベンゾトリアゾールフェニル)、2,2'-p-フェニレンビス(1,3-ベンゾオキサジン-4-オン)、2-[2-ヒドロキシ-3-(3,4,5,6-テトラヒドロ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等が挙げられる。

【0290】

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤の例としては、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸水和物、2,2'-ジヒドロキシ-4-メ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、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジ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-5-ソジウムスルホキシベンゾフェノン、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-カルボキシベンゾフェノン等が挙げられる。

【0291】

トリアジン系紫外線吸収剤の例としては、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]フェノール、2-(4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[(オクチル)オキシ]フェノール等が挙げられる。

【0292】

環状イミノエステル系紫外線吸収剤の例としては、2,2'-ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-p-フェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-m-フェニレンビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-(4,4'-ジフェニレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-(2,6-ナフタレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-(1,5-ナフタレン)ビス(3,1-ベンゾオキサジン-4-オン)、2,2'-(2

10

20

30

40

50

ーメチル－p－フェニレン）ビス（3，1－ベンゾオキサジン－4－オン）、2，2’－（2－ニトロ－p－フェニレン）ビス（3，1－ベンゾオキサジン－4－オン）及び2，2’－（2－クロロ－p－フェニレン）ビス（3，1－ベンゾオキサジン－4－オン）等が挙げられる。

【0293】

シアノアクリレート系紫外線吸収剤の例としては、1，3－ビス－〔（2’－シアノ－3’，3’－ジフェニルアクリロイル）オキシ〕－2，2－ビス（（（2－シアノ－3，3’－ジフェニルアクリロイル）オキシ）メチル）プロパン、及び1，3－ビス－〔（2－シアノ－3，3’－ジフェニルアクリロイル）オキシ〕ベンゼン等が挙げられる。

【0294】

樹脂組成物中の紫外線吸収剤の含有量は、熱可塑性樹脂100重量部に対して、好ましくは0.01～3.0重量部であり、より好ましくは0.02～1.0重量部であり、さらに好ましくは0.05～0.8重量部である。かかる含有量の範囲であれば、用途に応じ、熱可塑性樹脂に十分な耐候性を付与することが可能である。

【0295】

上述のように、熱可塑性ポリマー樹脂、特に本明細書に記載の式（II）、（IIa）、（IIa-1）及び（IIa-2）のそれぞれの繰り返し単位を含むポリカーボネート樹脂は、熱可塑性樹脂に高い透明性と高い屈折率を提供する。したがって高い透明性と高い屈折率が求められる光学素子の製造に好適である。より詳細には、式（II）、（IIa）、（IIa-1）及び（IIa-2）のそれぞれの構造単位を有する熱可塑性ポリカーボネートは、好ましくは少なくとも1.660、より好ましくは少なくとも1.680、特に少なくとも1.690である高い屈折率を有することを特徴とする。

【0296】

熱可塑性樹脂、特にポリカーボネート樹脂の屈折率に対する式（I）、（Ia）、（Ia-1）及び（Ia-2）のそれぞれのモノマーの寄与は、前記モノマーの屈折率と熱可塑性樹脂中の前記モノマーの相対量に依存する。一般に、熱可塑性樹脂に含まれるモノマーの屈折率が高いほど、得られる熱可塑性樹脂の屈折率は高くなる。またこれとは別に、式（II）の構造単位を含む熱可塑性樹脂の屈折率は、熱可塑性樹脂の製造に使用されるモノマーの屈折率から算出できる（モノマーの屈折率から又は例えばコンピュータソフトウェアACD／ChemSketch 2012（Advanced Chemistry Development, Inc.）を使用して最初から）。

【0297】

熱可塑性共重合体樹脂の場合、熱可塑性樹脂、特にポリカーボネート樹脂の屈折率は、共重合体樹脂を形成するそれぞれのモノマーのホモポリマーの屈折率から、以下のいわゆる「Fox式」を用いて算出できる。

$$1/n_D = x_1/n_{D1} + x_2/n_{D2} + \dots + x_n/n_{Dn},$$

式中、 n_D は共重合体の屈折率であり、 x_1 、 x_2 、 $\dots$ 、 x_n は共重合体中のモノマー1、2、 $\dots$ 、 n の質量分率であり、 n_{D1} 、 n_{D2} 、 $\dots$ 、 n_{Dn} は一時にモノマー1、2、 $\dots$ 、 n の1種のみから合成されたホモポリマーの屈折率である。ポリカーボネートの場合、 x_1 、 x_2 、 $\dots$ 、 x_n はOHモノマーの全量を基準にしたOHモノマー1、2、 $\dots$ 、 n の質量分率である。ホモポリマーのより高い屈折率が共重合体のより高い屈折率をもたらすことは明らかである。

【0298】

熱可塑性樹脂の屈折率は直接的に又は間接的に測定することができる。直接測定では、熱可塑性樹脂の屈折率 n_D は、波長589nmで、JIS-K-7142のプロトコルに従って、アッペ屈折計を用いて、熱可塑性樹脂の0.1mmフィルムを適用して測定する。式（I）の化合物のホモポリカーボネートの屈折率の場合、屈折率は間接的にも測定することができる。このために、式（I）のそれぞれのモノマーと9，9－ビス（4－（2－ヒドロキシエトキシ）フェニル）フルオレン及びジフェニルカーボネートとのコポリカーボネートを、米国特許第9，360，593号明細書の48欄の実施例1のプロトコル

10

20

30

40

50

に従って調製し、次いで、コポリカーボネートの屈折率 n_D を、波長 589 nm で、JIS-K-7142のプロトコルに従って、アッペ屈折計を用いて、コポリカーボネートの 0.1 mm フィルムを適用して測定する。このようにして測定された屈折率 n_D から、各モノマーのホモポリカーボネートの屈折率は、Fox式と公知の9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンの屈折率 ($n_D(589\text{ nm}) = 1.639$) を適用して算出できる。

【0299】

前述のように、いくつかの R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 及び Ar^1 基等の発色基を有さない式(I)の化合物は、光学樹脂の製造で使用するために重要であり得る低い黄色度 $Y.I.$ (ASTM E313に従って測定される) を与える純度で得ることもできる。

10

【0300】

より詳細には、ASTM E313に従って測定した式(I)の化合物の黄色度 $Y.I.$ は、好ましくは200を超えず、より好ましくは100、さらにより好ましくは50、特に20又は10である。

【0301】

本発明の熱可塑性樹脂は、高屈折率と低いアッペ数を有する。本発明の熱可塑性樹脂は、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ、太陽電池等に使用される透明導電性基板等を製造するために有利に使用することができる。さらに、本発明の熱可塑性樹脂は、光学ディスク、液晶パネル、光学カード、光学シート、光ファイバー、コネクタ、蒸着プラスチック反射鏡、ディスプレイ等の光学部品の構造材料又は機能材料用途に適した光学素子として有利に使用することができる。

20

【0302】

このため、本発明の熱可塑性樹脂を用いて、光学素子等の成形体を製造できる。光学素子は、光学レンズ及び光学フィルムを含む。光学素子の具体例は、レンズ、フィルム、ミラー、フィルター、プリズム等を含む。これらの光学素子は、例えば射出成形法、圧縮成形法、射出圧縮成形法、押出成形、溶液キャスト等の任意の製造方法により成形される。

【0303】

優れた成形性及び耐熱性により、本発明の熱可塑性樹脂は、射出成形が必要となる光学レンズの製造において特に適している。成形の際には、本発明のポリカーボネート樹脂等の熱可塑性樹脂を、他のポリカーボネート樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂等の他の熱可塑性樹脂と混合して使用することが出来る。

30

【0304】

さらに、本発明の熱可塑性樹脂は、光学素子を形成するための添加剤と混合されてもよい。光学素子を形成するための添加剤として、上述のものが用いられ得る。添加剤は、酸化防止剤、加工安定剤、光安定剤、重合金属不活性化剤、難燃剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤、抗菌剤、離型剤、紫外線吸収剤、可塑剤、相溶化剤等を含み得る。

【0305】

上述の記載からも明らかであるように、本発明の別の態様は、式(II)で表される構造単位及び任意に式(V)の構造単位を含む上記熱可塑性樹脂から製造される光学素子に関する。式(II)及び式(V)の構造単位の好ましい意味及び好ましい実施形態に関しては、上記の記載が参照される。

40

【0306】

本明細書で定義される式(II)の繰り返し単位及び任意に式(V)の繰り返し単位を含む光学樹脂から製造される光学素子は、通常、光学レンズ、例えば自動車用ヘッドランプレンズ、フレネルレンズ、レーザープリンタ用 $f\theta$ レンズ、カメラレンズ、眼鏡用レンズ及びリアプロジェクションテレビ用の投影レンズ、CD-ROM(光ディスク)のピックアップレンズ、並びに光学ディスク；画像表示媒体用光学部材；光学フィルム；フィルム基板；光学フィルター；プリズム、又は液晶パネル、光学カード、光学シート、光ファイバー、光学コネクタ、蒸着プラスチック反射鏡等の光学成形品である。ここで特に好

50

ましいものは光学レンズ及び光学フィルムである。式（ⅠⅠ）の繰り返し単位及び任意に式（Ⅴ）の繰り返し単位を含む光学樹脂も、液晶ディスプレイ、有機ＥＬディスプレイ、太陽電池等のための透明導電性基板の構造部材又は機能部材として適した光学素子に使用可能な透明導電性基板を製造するのに有用である。

【０３０７】

発明の熱可塑性樹脂を用いて製造される光学レンズは、高屈折率であり、低アッペ数であり、低複屈折であり、高耐湿熱性である。そのため、光学レンズは、望遠鏡、双眼鏡、テレビプロジェクター等、従来、高価な高屈折率ガラスレンズが用いられていた分野に用いることができ、極めて有用である。光学レンズは必要に応じて、非球面レンズの形で用いることが好ましい。非球面レンズは、１枚のレンズで球面収差を実質的にゼロとすることが可能であるため、複数の球面レンズの組み合わせによって球面収差を取り除く必要がなく、軽量化及び生産コストの低減化が可能になる。したがって、非球面レンズは、光学レンズの中でも特にカメラレンズとして有用である。本発明により、ガラスレンズでは技術的に加工の困難な高屈折率低複屈折非球面レンズをより簡便に得ることができる。

10

【０３０８】

本発明の光学レンズは、例えば、射出成形、圧縮成形、射出圧縮成形、又は、本明細書で定義される式（ⅠⅠ）の繰り返し単位及び任意に式（Ⅴ）の繰り返し単位の樹脂の一体成型によって製造できる。

【０３０９】

本発明の光学レンズは、小さな光学歪みを特徴とする。従来の光学樹脂を含む光学レンズは、大きな光学歪みを有する。成形条件によって光学的歪みの値を小さくすることは不可能ではないが、条件幅は非常に小さく、成形が非常に困難である。本明細書で定義する式（ⅠⅠ）の繰り返し単位と任意に式（Ⅴ）の繰り返し単位を有する樹脂は、樹脂の配向に起因する光学歪みが極めて小さく、成形歪が小さいため、成形条件を厳密に設定することなく優れた光学部材が得られる。

20

【０３１０】

本発明の光学レンズを射出成形により製造するためには、シリンダー温度 $260^{\circ}\text{C} \sim 320^{\circ}\text{C}$ 、金型温度 $100^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ で成形することが好ましい。

【０３１１】

本発明の光学レンズは、必要に応じて非球面レンズとして有利に用いられる。単一の非球面レンズで球面収差を実質的に無くすることができるため、球面レンズを組み合わせる球面収差を無くす必要がないので、軽量化と製造コストの低減を図ることができる。したがって、光学レンズのうち、非球面レンズは、カメラレンズとして特に有用である。

30

【０３１２】

本明細書で定義する式（ⅠⅠ）の繰り返し単位と任意に式（Ⅴ）の繰り返し単位を有する樹脂は成形性がよいため、薄型で小型の複雑な形状の光学レンズの材料として特に有用である。レンズのサイズとしては、レンズ中心部の厚さが $0.05 \sim 3.0 \text{ mm}$ 、好ましくは $0.05 \sim 2.0 \text{ mm}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 2.0 \text{ mm}$ である。レンズの直径は $1.0 \sim 20.0 \text{ mm}$ 、好ましくは $1.0 \sim 10.0 \text{ mm}$ 、より好ましくは $3.0 \sim 10.0 \text{ mm}$ である。好ましくは、一方の面が凸状で他方の面が凹状であるメニスカスレンズである。

40

【０３１３】

本発明の光学レンズの表面は、必要に応じて反射防止層やハードコート層等のコーティング層を有することができる。反射防止層は、単層であっても多層であってもよく、有機材料で構成されていても無機材料で構成されていてもよいが、無機材料で構成されていることが好ましい。無機材料としては、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化セリウム、酸化マグネシウム及びフッ化マグネシウム等の酸化物やフッ化物が挙げられる。

【０３１４】

本発明の光学レンズは、金属成形、切削、研磨、レーザー加工、放電加工、ばり取り加

50

工等の任意の方法で形成することができる。金属成形が好ましい。

【0315】

本発明の熱可塑性樹脂を用いて製造される光学フィルムは、透明性及び耐熱性に優れるため、液晶基板用フィルム、光メモリーカード等に好適に使用される。光学フィルムへの異物の混入を極力避けるため、成形環境も当然低ダスト環境でなければならぬことはいうまでもない。ダスト環境は、クラス6以下であることが好ましく、より好ましくはクラス5以下である。

【0316】

以下の実施例は本発明のさらなる説明として役立つ。

【実施例】

【0317】

1. 略語：

m.p.：融点

RT：室温

THF：テトラヒドロフラン

TLC：薄層クロマトグラフィー

【0318】

2. 式(I)のモノマーの調製

2.1 式(I)のモノマーに関する分析：

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルは、80MHz $^1\text{H-NMR}$ 分光計(Magritek Spin Solve 80)を使用して23℃で測定した。特記しない限り、溶媒は CDCl_3 とした。

【0319】

IRスペクトルは、Shimadzu FTIR-8400S分光計を使用してATR FT-IRにより記録した(スキャン回数：45、分解能： 4 cm^{-1} ；アポディゼーション：Happ-Genzel)。

【0320】

DSC(示差走査熱量測定)測定はLinseis Chip-DSC 10を使用して行った。

【0321】

化合物の融点はBuechi Melting Point B-545を用いて測定した。

【0322】

UPLC(超高性能液体クロマトグラフィー)分析を以下のシステム及び条件を用いて行った：

Waters Acquity UPLC H-Classシステム(カラム：Acquity UPLC BEH C18、 $1.7\text{ }\mu\text{m}$ 、 $2.1\times 100\text{ mm}$)カラム温度：25℃；勾配：アセトニトリル／水：アセトニトリルは0分時に80%、4.0分時に100%、6.0分時に100%、6.1分時に80%、8.0分時に80%；注入量：2.0 μL ；ランタイム：8分；210nmで検出

【0323】

式(I)の化合物の黄色度YIは、以下のプロトコルを使用してASTM E313と類似の方法により測定できる：1gの式(I)の化合物を19gの溶媒、例えばメタノール又は塩化メチレンに溶解する。該溶液を50mmのキュベットに移し、島津UV可視分光光度計UV-1900を用いて300~800nmの範囲で透過率を測定する。溶媒自体、例えばメタノールをリファレンスとして使用する。ASTM E308(CIEシステムを使用して物体の色を計算するための標準的方法)及びASTM E313(機器で測定した色座標から黄色度及び白色度を計算するための標準的方法)に従って、ソフトウェア「RCA-software UV2DAT」を用いて、スペクトルから黄色度を算出することができる。

10

20

30

40

50

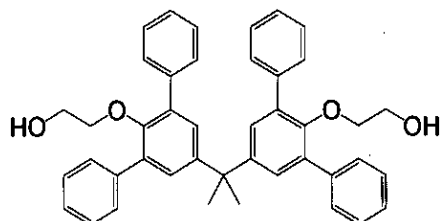
【0324】

2.2 調製例：

実施例1：2-[4-[1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジフェニルフェニル]-1-メチルエチル]-2,6-ジフェニルフェノキシ]エタノール($X = C(CH_3)_2$, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 =$ フェニル及び $Z^1 = Z^2 =$ 2-ヒドロキシエチルである式(Ia-1)の化合物；表Aの化合物33)

【0325】

【化32】



10

2-[2,6-ジブromo-4-[1-[3,5-ジブromo-4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-1-メチルエチル]フェノキシ]エタノール(135.91g; 200mmol; 純度=93%)に、フェニルボロン酸(102.42g; 840mmol; 4.2当量)、トリス(オトリル)ホスファン(243.5mg; 0.8mmol)及びアニソール(800mL)を添加した。この混合物に、水(396g)に溶解した K_3PO_4 (178.3g)を添加した。2つの明らかな相が形成されるまで、混合物を60~70℃で攪拌し、窒素でパージした。この混合物に、アルゴン下で $Pd(OAc)_2$ (45mg; 0.2mmol)を添加し、TLCが完全な変換を示すまで、混合物を還流下で攪拌した。次いで、反応混合物を70℃に冷却し、有機層をこの温度で分離し、その後、NaOHの水溶液(10重量%)、HClの水溶液(2M)及びブラインで洗浄した。有機層を活性炭(Norit(登録商標)DX Ultra, Cabot Corp.)で処理し、混合物を2.5時間攪拌した。次いで、混合物をCeliteで濾過し、溶液を減圧下で濃縮した。得られた混合物を室温に冷却し、終夜攪拌した。形成された結晶を濾過によって回収し、オフホワイトの固体として粗標題化合物を得た(97.8g; 収率79%)。粗物質をアセトン又はエタノール混合物から再結晶し、化学純度>99%及び1.3の黄色度(APHA5)を有する白色固体として標題化合物を得た。

20

30

m.p. (DSC): 108.3℃;

^1H NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.93 - 7.31 (m, 24H), 3.44 (m, 8H), 1.72 (s, 6H), 1.2 (s, 2H, OH) ppm.

IR (ATR): 725.3 (84.84); 746.5 (60.86); 842.9 (88.30); 883.4 (72.19); 1008.8 (67.89); 1022.3 (74.21); 1072.5 (80.22); 1182.4 (88.48); 1211.3 (73.28); 1361.8 (85.89); 1421.6 (72.15); 1467.9 (75.76); 1597.1 (90.24); 2357.1 (92.49); 2883.7 (89.41); 2935.8 (89.02); 2958.9 (86.06); 3030.3 (90.52); 3057.3 (90.63); 3184.6 (91.52); 3352.4 (90.54) cm^{-1} .

40

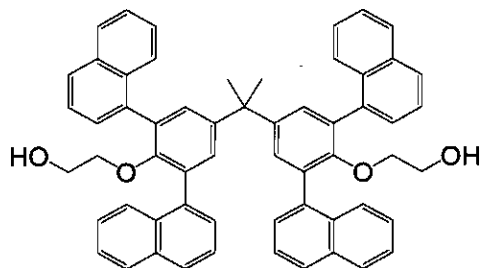
【0326】

実施例2：2-[4-[1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジ(ナフタレン-1-イル)フェニル]-1-メチルエチル]-2,6-ジ(ナフタレン-1-イル)フェノキシ]エタノール($X = C(CH_3)_2$, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 =$ ナフタレン-1-イル及び $Z^1 = Z^2 =$ 2-ヒドロキシエチルである式(Ia-1)の化合物；表Aの化合物34)

【0327】

50

【化 3 3】



2- [2, 6-ジブプロモ-4- [1- [3, 5-ジブプロモ-4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] -1-メチル-エチル] フェノキシ] エタノール (90.4 g; 133 mmol; 純度=93%) に、ナフタレン-1-イルボロン酸 (114.4 g; 665 mmol; 5当量) 及びトリス (オートリル) ホスファン (1.62 g; 5.32 mmol) を添加した。この混合物に、アニソール (800 mL) 及び水 (331 g) に溶解した 148.2 g の K_3PO_4 (148.2 g) を添加した。2つの明らかな相が形成されるまで、混合物を 60~70℃で攪拌し、窒素でパージした。この混合物に、アルゴン下で $Pd(OAc)_2$ (299 mg; 1.33 mmol) を添加し、TLCが完全な変換を示すまで、混合物を還流下で攪拌した。次いで、反応混合物を 70℃に冷却し、有機層をこの温度で分離し、その後、NaOHの水溶液 (10重量%)、HClの水溶液 (2 M) 及びブラインで洗浄した。有機層を活性炭 (Norit (登録商標) DX Ultra, Cabot Corp.) で処理し、混合物を 2.5 時間攪拌した。次いで、混合物を Celite で濾過し、溶液を減圧下で濃縮した。得られた混合物を室温に冷却し、終夜攪拌した。形成された結晶を濾過によって回収し、96.7%の化学純度を有するオフホワイトの固体として粗標題化合物を得た (86.3 g; 収率83%)。粗物質をアニソール又はトルエン/MeOH混合物から再結晶することができる。

m. p. = 235.6~236.9℃;

m. p. (DSC) : 232.9℃;

^1H NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.07 - 7.12 (m, 32H), 3.24 - 2.76 (m, 4H), 3.07 - 2.59 (m, 4H), 1.81 (s, 6H), -0.72 (s, 2H, OH) ppm.

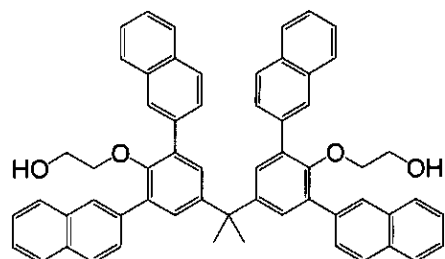
IR (ATR): 731.1 (78.73); 777.3 (46.43); 798.6 (65.68); 889.2 (80.73); 1012.7 (70.29); 1068.6 (73.00); 1114.9 (85.15); 1221.0 (74.61); 1334.8 (86.63); 1386.9 (76.67); 1456.3 (82.21); 2870.2 (90.63); 2935.8 (90.42); 2964.7 (90.34); 3057.3 (90.78); 3556.9 (88.32) cm^{-1} .

【0328】

実施例 3: 2- [4- [1- [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジ (ナフタレン-2-イル) フェニル] -1-メチル-エチル] -2, 6-ジ (ナフタレン-2-イル) フェノキシ] エタノール ($X=C(CH_3)_2$, $R^1=R^2=R^3=R^4$ =ナフタレン-2-イル及び $Z^1=Z^2=2$ -ヒドロキシエチルである式 (Ia-1) の化合物; 表 A の化合物 35)

【0329】

【化 3 4】



10

20

30

40

50

2- [2, 6-ジブromo-4- [1- [3, 5-ジブromo-4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] -1-メチル-エチル] フェノキシ] エタノール (90.4 g; 133 mmol; 純度=93%) に、ナフタレン-2-イルボロン酸 (138 g; 800 mmol; 6当量) 及びトリス (オートリル) ホスファン (1.62 g; 5.32 mmol) を添加した。この混合物に、アニソール (800 mL) 及び水 (396 g) に溶解した K_3PO_4 (178 g) を添加した。2つの明らかな相が形成されるまで、混合物を60~70℃で攪拌し、窒素でパージした。この混合物に、アルゴン下で $Pd(OCH_3)_2$ (299 mg; 1.33 mmol) を添加し、TLCが完全な変換を示すまで、混合物を還流下で攪拌した (約5~6時間)。次いで、反応混合物を70℃に冷却し、有機層をこの温度で分離し、その後、NaOHの水溶液 (10重量%)、HClの水溶液 (2M) 及びブラインで洗浄した。有機層を活性炭 (Norit (登録商標) DX Ultra、Cabot Corp.) で処理し、混合物を2.5時間攪拌した。次いで、混合物をCeliteで濾過し、溶液を減圧下で濃縮した。得られた混合物を室温に冷却し、終夜攪拌した。形成された結晶を濾過によって回収し、オフホワイトの固体として粗標題化合物を得た。これをトルエン/アニソール混合物から結晶化し、92%の化学純度を有するオフホワイトの固体として92.3 gの標題化合物を得た。メタノールから再結晶した後、標題化合物が化学純度>95%を有する白色固体として得られた。

m.p. = 210.1~211.7℃;

m.p. (DSC): 207.1℃;

^1H NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.19 - 7.75 & 7.74 - 7.35 (m, 32H), 3.51 - 3.13 (m, 8H), 1.82 (s, 6H), 1.28 (s, 2H, OH) ppm.

IR (ATR): 744.6 (55.26); 819.8 (64.42); 854.5 (69.17); 885.4 (71.58); 1003.0 (78.82); 1037.7 (79.19); 1072.5 (81.63); 1190.1 (80.56); 1207.5 (73.83); 1446.7 (81.33); 1462.1 (81.60); 1504.5 (84.20); 2870.2 (90.17); 2930.0 (89.00); 2964.7 (86.99); 3051.5 (88.37); 3281.0 (90.10) cm^{-1} .
【0330】

実施例4a: 2, 6-ジ (フェナントレン-9-イル) -4- [1- (3, 5-ジ (フェナントレン-9-イル) -4-ヒドロキシ-フェニル) -1-メチル-エチル] フェノール (X=C(CH₃)₂, R¹=R²=R³=R=フェナントレン-9-イル及びZ¹=Z²=水素である式 (Ia-1) の化合物; 表Aの化合物4)

2, 6-ジブromo-4- [1- (3, 5-ジブromo-4-ヒドロキシ-フェニル) -1-メチル-エチル] フェノール (=3, 3', 5, 5'-テトラブromobisフェノールA) (56.1 g; 100 mmol; 純度=97%) に、フェナントレン-9-イルボロン酸 (133.3 g; 600 mmol; 6当量) 及びトリス (オートリル) ホスファン (1.22 g; 4 mmol) を添加した。この混合物に、アニソール (600 mL) 及び水 (198 g) に溶解した K_3PO_4 (133 g) を添加した。2つの明らかな相が形成されるまで、混合物を60~70℃で攪拌し、窒素でパージした。この混合物に、アルゴン下で $Pd(OCH_3)_2$ (225 mg; 1 mmol) を添加し、TLCが完全な変換を示すまで、混合物を還流下で攪拌した。次いで、反応混合物を70℃に冷却し、有機層をこの温度で分離し、その後、NaOHの水溶液 (10重量%)、HClの水溶液 (2M) 及びブラインで洗浄した。有機層を活性炭 (Norit (登録商標) DX Ultra、Cabot Corp.) で処理し、混合物を2.5時間攪拌した。次いで、混合物をCeliteで濾過し、溶媒を減圧下で除去した。オフホワイトの固体としてこのようにして得られた粗標題化合物を高温でトルエン/メタノール混合物 (400 g) に溶解した。混合物を室温に冷却し、終夜攪拌した。形成された結晶を濾過によって回収し、95%の化学純度を有するオフホワイトの固体として粗標題化合物を得た (90.9 g)。これをさらなる精製なしで次の工程に使用した。

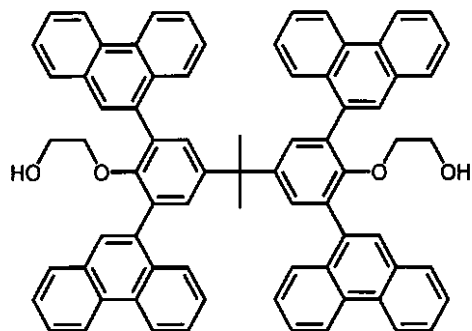
【0331】

実施例4b: 2- [4- [1- [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジ (フェナントレン-9-イル) -フェニル] -1-メチル-エチル] -2, 6-ジ (フェナントレ

ン-9-イル)-フェノキシ]エタノール ($X = C(CH_3)_2$ 、 $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 =$ フェナントレン-9-イル及び $Z^1 = Z^2 = 2$ -ヒドロキシエチルである式 (I a-1) の化合物；表 A の化合物 36)

【0332】

【化35】



10

2, 6-ジ(フェナントレン-9-イル)-4-[1-(3, 5-ジ(フェナントレン-9-イル)-4-ヒドロキシフェニル)-1-メチル-エチル]フェノール (111.7 g; 110 mmol; 純度=95%) に、炭酸エチレン (77.5 g; 880 mmol; 8 当量)、アニソール (315 g) 及び K_2CO_3 (12.2 g) を固体として添加した。TLC が完全な変換を示すまで、混合物を 135℃ で攪拌した。次いで、反応混合物を 70~75℃ に冷却し、有機層をこの温度で分離し、その後、NaOH の水溶液 (10 重量%) 及びブラインで洗浄した。有機層を活性炭 (Norit (登録商標) DX Ultra, Cabot Corp.) で処理し、混合物を 2~3 時間攪拌した。次いで、混合物を Celite で濾過し、溶媒を減圧下で除去した。オフホワイトの固体としてこのようにして得られた粗標題化合物を還流でメチルエチルケトン (250 g) に溶解した。その後、混合物を室温に冷却し、終夜攪拌した。形成された結晶を濾過によって回収し、化学純度 > 97% 及び 2.9 の黄色度を有する白色固体として標題化合物を得た (90.5 g; 収率 79%)。

20

m. p. (DSC): 299.7℃ (302.5℃);

30

^1H NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.99 - 8.72 (m, 8H), 8.13 - 7.69 (m, 32H), 3.33 - 3.11 (m, 4H), 3.10 - 2.87 (m, 4H), 2.19 (s, 6H), 1.16 (s, 2H, OH) ppm. IR (ATR): 725.3 (71.39); 750.3 (69.02); 763.8 (83.89); 792.8 (90.23); 856.4 (92.27); 891.1 (85.61); 1010.7 (87.29); 1066.7 (89.17); 1215.2 (89.68); 1278.9 (93.54); 1361.8 (92.15); 1448.6 (89.01); 1462.1 (91.02); 2283.8 (95.22); 2868.2 (95.44); 2918.4 (95.24); 3063.1 (95.44); 3551.1 (93.88) cm^{-1} .

【0333】

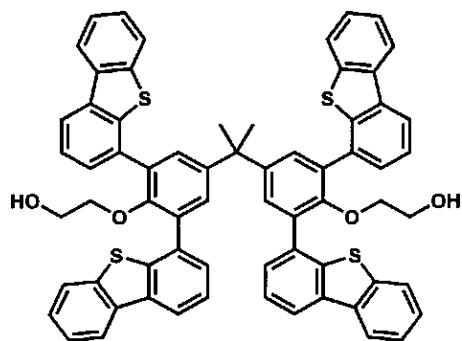
実施例 5: 2-[4-[1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3, 5-ジ(1, 2-ジベンゾ[b, d]チエン-4-イル)-フェニル]-1-メチル-エチル]-2, 6-ジ(1, 2-ジベンゾ[b, d]チエン-4-イル)-フェノキシ]エタノール ($X = C(CH_3)_2$ 、 $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 =$ ジベンゾ[b, d]チオフェン-4-イル及び $Z^1 = Z^2 = 2$ -ヒドロキシエチルである式 (I a-1) の化合物；表 A の化合物 51)

40

【0334】

50

【化 3 6】



10

2- [2, 6-ジブロモ-4- [1- [3, 5-ジブロモ-4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] -1-メチル-エチル] フェノキシ] エタノール (74.75 g; 110 mmol; 純度=93%) に、(ジベンゾ [b, d] チオフェン-4-イル) ボロン酸 (125.4 g; 550 mmol; 5 当量) 及びトリス (オ-トリル) ホスファン (4.02 g; 13.2 mmol) を添加した。この混合物に、アニソール (660 mL) 及び水 (285 g) に溶解した K_3PO_4 (122.6 g) を添加した。2つの明らかな相が形成されるまで、混合物を 60~70℃で攪拌し、窒素でパージした。この混合物に、アルゴン下で $Pd(OAc)_2$ (741 mg; 3.3 mmol) を添加し、TLC が完全な変換を示すまで、混合物を還流下で攪拌した (約 5~6 時間)。次いで、反応混合物を室温に冷却し、形成された灰色固体生成物を濾過によって回収し、水及びメタノールで洗浄し、乾燥した。粗生成物を 50℃で THF (790 mL) に溶解し、次いで、活性炭 (Norit (登録商標) DX Ultra, Cabot Corp.) を添加し、混合物を 50℃で 2~2.5 時間攪拌した。熱混合物を Celite で濾過し、得られた溶液を減圧下で濃縮した。得られたオフホワイトの固体をメタノール (500 mL) に懸濁し、還流で 2~3 時間攪拌した。生成物を濾別し、メタノールで洗浄し、真空中で乾燥し、白色粉末として 87 g の標題化合物を得た。活性炭 (Norit (登録商標) DX Ultra, Cabot Corp.) による処理による精製をもう一度繰り返し、THF / トルエン混合物から再結晶し、収率 87% 及び化学純度 > 98% の白色結晶性粉末として標題化合物を得た。

20

30

m. p. (DSC) : 287.5℃;

^1H NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.39 - 8.05 (m, 8H), 7.89 - 7.13 (m, 24H), 3.35 - 3.12 (m, 4H), 3.12 - 2.89 (m, 4H), 1.95 (s, 6H), 1.2 (s, 2H, OH) ppm. IR (ATR): 727.2 (64.11); 752.3 (28.21); 804.3 (76.60); 866.1 (80.90); 893.1 (71.52); 1010.7 (62.08); 1045.5 (65.61); 1070.5 (69.28); 1107.2 (77.73); 1219.1 (67.42); 1248.0 (78.54); 1363.7 (77.84); 1379.2 (66.51); 1440.9 (67.41); 1466.0 (76.10); 2868.2 (87.64); 3061.1 (88.60); 3554.9 (82.08) cm^{-1} .

40

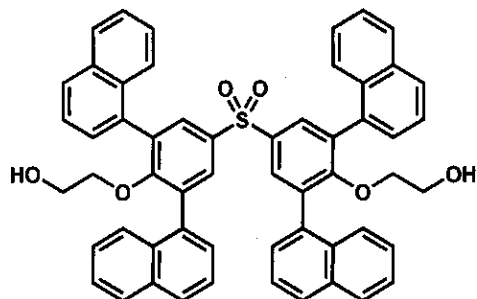
【0335】

実施例 6 : 2- [4- [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジ (ナフタレン-1-イル) フェニル] スルホニル-2, 6-ジ (ナフタレン-1-イル) フェノキシ] エタノール ($X = SO_2$, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 =$ ナフタレン-1-イル及び $Z^1 = Z^2 =$ 2-ヒドロキシエチルである式 (Ia-1) の化合物; 表 A の化合物 55)

【0336】

50

【化 3 7】



10

2-[4-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジブロモフェニル]スルホニル-2,6-ジブロモフェノキシ]エタノール(170.3 g; 250 mmol; 純度=96%)に、ナフタレン-1-イルボロン酸(219.37 g; 1.25 mol; 5当量; 純度=98%)及びトリス(オートリル)ホスファン(1.52 g; 5.0 mmol)を添加した。この混合物に、アニソール(750 mL)及び613 gの水に溶解した276 gの K_3PO_4 を添加した。2つの明らかな相が形成されるまで、混合物を60~70℃で攪拌し、窒素でパージした。この混合物に、アルゴン下で $Pd(OAcCH_3)_2$ (281 mg; 1.25 mmol)を添加し、TLCが完全な変換を示すまで、混合物を還流下で攪拌した。混合物を70℃に冷却し、有機層を70℃で分離し、その後、NaOHの水溶液(10重量%)、HCl水溶液(2 M)及びブラインで洗浄した。有機層に活性炭(Norit DX Ultra)を添加し、混合物を2.5時間攪拌した。次いで、混合物をCeliteで濾過し、溶液を減圧下で濃縮した。混合物を室温に冷却し、終夜攪拌した。形成された結晶を濾過によって回収し、92.14%の化学純度を有する白色固体として粗生成物を得た(149.33 g; 65%)。粗物質を1.6 Lのトルエン/MeOH(1:1(v/v))混合物から再結晶し、約97%の化学純度を有する白色固体として79.6 gの標題化合物を得ることができる。

20

m.p. (DSC): 213.4℃;

^1H NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.07 (s, 4H), 7.83 - 7.12 (m, 28H), 3.31 - 3.06 (m, 4H), 3.04 - 2.72 (m, 4H), 0.79 (s, 2H, OH) ppm.

30

IR (ATR): 439.78 (50.37); 509.22 (45.63); 609.53 (59.16); 621.1 (69.13); 651.96 (63.19); 723.33 (73.09); 734.9 (72.97); 775.41 (41.64); 798.56 (64.26); 895.0 (76.4); 1018.45 (71.93); 1068.6 (72.88); 1091.75 (66.93); 1118.75 (70.24); 1147.68 (56.44); 1226.77 (75.63); 1323.21 (70.4); 1423.51 (78.3); 1506.46 (86.42); 1573.97 (89.54); 1593.25 (91.18); 2947.33 (90.31); 3057.27 (90.11); 3570.36 (89.31) cm^{-1} .

【0337】

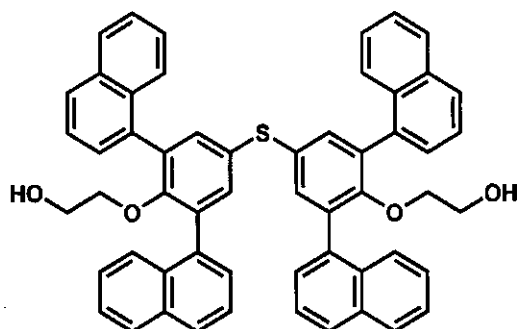
実施例7: 2-[4-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジ(ナフタレン-1-イル)フェニル]スルファニル-2,6-ジ(ナフタレン-1-イル)フェノキシ]エタノール($X=S$, $R^1=R^2=R^3=R^4$ =ナフタレン-1-イル及び $Z^1=Z^2=2$ -ヒドロキシエチルである式(Ia-1)の化合物; 表Aの化合物76)

40

【0338】

50

【化 3 8】



10

THF (600 mL) 中の水素化アルミニウムリチウム (19 g; 500 mmol) の冷却 (-18°C) 溶液に、2-メチル-THF (1 L) 中の TiCl_4 (47.5 g; 250 mmol) の溶液をゆっくり添加し、混合物を不活性ガス下、 0°C で30分間撹拌した。この混合物に、実施例6で得られた2-[4-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジ(ナフタレン-1-イル)フェニル]スルホニル-2,6-ジ(ナフタレン-1-イル)フェノキシ]エタノール (43.9 g; 50 mmol) を 0°C でゆっくり少しずつ添加した。添加が完了した後、混合物を不活性ガス下、 0°C でさらに30分間撹拌した。混合物を室温にゆっくり加温し、室温で1時間撹拌した。TLC (溶離液: シクロヘキサン: 酢酸エチル 2: 1) は完全な変換を示した。この混合物に、水 (19 g) とTHF (30 mL) の混合物をゆっくり添加して、過剰な水素化アルミニウムリチウムを破壊した。溶媒を減圧下で除去し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー (シリカゲル; シクロヘキサン: 酢酸エチル 5: 1) で精製し、約99.7%の化学純度を有する白色固体として24.6 gの標題化合物を得た。

20

m. p. (DSC): 97°C ;

^1H NMR (80 MHz, CDCl_3): δ = 8.1 - 7.2 (m, 32H), 3.2 - 3.0 (m, 4H), 2.8 - 2.5 (m, 4H), 0.2-0.5 (m, 2H, OH) ppm.

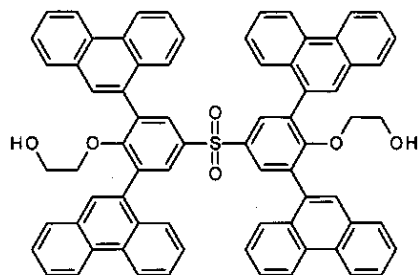
【0339】

実施例8: 2-[4-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジ(フェナントレン-9-イル)フェニル]スルホニル-2,6-ジ(フェナントレン-9-イル)フェノキシ]エタノール ($\text{X} = \text{SO}_2$, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{フェナントレン-9-イル}$ 及び $\text{Z}^1 = \text{Z}^2 = 2\text{-ヒドロキシエチル}$ である式 (Ia-1) の化合物; 表Aの化合物57)

30

【0340】

【化 3 9】



40

2-[4-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジブromoフェニル]スルホニル-2,6-ジブromoフェノキシ]エタノール (148.0 g; 217.26 mmol; 純度=96%) に、フェナントレン-9-イルボロン酸 (246.13 g; 1.0863 mol; 5当量; 純度=98%) 及びトリス(オートリル)ホスファン (1.33 g; 4.35 mmol) を添加した。この混合物に、アニソール (700 g) 及び532 gの水

50

に溶解した 240 g の K_3PO_4 を添加した。2つの明らかな相が形成されるまで、混合物を 60～70℃で攪拌し、窒素でパージした。この混合物に、アルゴン下で $Pd(OCH_3)_2$ (244 mg; 1.086 mmol) を添加し、混合物を還流下で9時間攪拌した。その後、TLC (溶離液：例えば、シクロヘキサン：酢酸エチル 1：2) が反応の完了を示したので、さらなるフェナントレン-9-イルボロン酸 (24.613 g; 108.63 mmol)、及び 53.2 g の水に溶解した 24 g の K_3PO_4 並びに Pd 触媒 [$Pd(OCH_3)_2$ (24.4 mg; 0.1086 mmol) 及びトリス(オトリル)ホスファン (133 mg; 0.435 mmol)] を添加した。TLC (溶離液：例えば、シクロヘキサン：酢酸エチル 1：2) がほぼ完全な変換を示すまで、反応混合物を還流下でさらに90分間攪拌した。混合物を室温に冷却し、1時間攪拌した。

10

【0341】

粗生成物を濾別し、アニソール及び2-メチルテトラヒドロフランで洗浄し、60℃で乾燥した。粗生成物を3LのTHFに溶解し、10gの活性炭(Norit DX Ultra)を添加した。混合物を40℃で2時間攪拌し、活性炭をCeliteで濾過した後、溶媒を減圧下で完全に除去した。生成物をトルエンから結晶化し、化学純度>94%を有する白色固体として157.7gの標題化合物を得た。生成物をトルエンから再結晶し、化学純度>97%を有する標題化合物を得た。

m. p. (DSC) : 233.8℃ (トルエン-溶媒和物) ; 242.2℃

^1H NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.43 - 9.03 (m, 8H), 8.22 (dd, J = 3.1, 1.4 Hz, 4H), 7.55 - 8.01 (m, 28H), 7.20 - 7.27 (m, 4H), 3.01 - 3.49 (m, 4H, -CH₂-), 2.50 - 2.92 (m, 4H, -CH₂-), 0.32 - 0.56 (m, 2H) ppm.

20

IR (ATR): 405.06 (29.54); 561.3 (78.99); 615.31 (63.9); 632.67 (63.18); 723.33 (48.06); 744.55 (52.77); 763.84 (75.45); 887.28 (76.3); 964.44 (83.77); 1012.66 (79.76); 1066.67 (82.66); 1082.1 (76.5); 1091.75 (75.17); 1132.25 (63.8); 1145.75 (76.3); 1178.55 (85.26); 1230.63 (81.87); 1261.49 (82.73); 1319.35 (80.0); 1419.66 (82.14); 1450.52 (81.1) cm^{-1} .

n_D 計算値 : 1.76 (Advanced Chemistry Development, Inc. 製のソフトウェア ACD/ChemSketch 2012 を用いて算出)

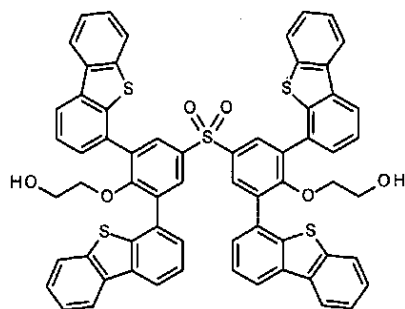
【0342】

実施例 9 : 2-[4-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジ(ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル)フェニル]スルホニル-2,6-ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル)フェノキシ]エタノール ($X=SO_2$, $R^1=R^2=R^3=R^4$ =ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル及び $Z^1=Z^2=2$ -ヒドロキシエチルである式 (Ia-1) の化合物 ; 表 A の化合物 72)

30

【0343】

【化 40】



40

2-[4-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジブロモフェニル]スルホニル-2,6-ジブロモフェノキシ]エタノール (143.05 g; 210 mmol; 純度 = 96%) に、ジベンゾ[b,d]チオフェン-4-イルボロン酸 (244.37 g; 1

50

． 0.5 mol ; 5 当量 ; 純度 = 98 %) 及びトリス (オートリル) ホスファン (1.28 g ; 4.2 mmol) を添加した。この混合物に、アニソール (700 g) 及び 515 g の水に溶解した 232 g の K_3PO_4 を添加した。2つの明らかな相が形成されるまで、混合物を 60 ~ 70 °C で攪拌し、窒素でパージした。この混合物に、アルゴン下で $Pd(OCCH_3)_2$ (236 mg ; 1.05 mmol) を添加し、TLC (溶離液 : 例えば、シクロヘキサン : 酢酸エチル 1 : 2) が完全な変換を示すまで、混合物を還流下で 3 時間攪拌した (注 : TLC により還流で 9 時間後に反応が完了していない場合、さらなるジベンゾ [b , d] チオフェン - 4 - イルボロン酸 (24.44 g ; 105 mmol) 及び 51.5 g の水に溶解した 23.2 g の K_3PO_4 並びに Pd 触媒 [$Pd(OCCH_3)_2$ (23.6 mg ; 0.105 mmol) 及びトリス (オートリル) ホスファン (128 mg ; 0.42 mmol)] を添加すべきであり、TLC が少なくともほぼ完全な変換を示すまで、反応混合物を還流下で攪拌すべきである) 。

10

【 0344 】

混合物を 70 °C に冷却し、有機層を 70 °C で分離し、水相を 250 mL の 2 - メチルテトラヒドロフランで抽出した。合わせた有機層に、NaOH の 10 % 水溶液 (375 mL) を 70 °C で添加した。生成物が結晶化したので、懸濁液を室温に冷却し、粗生成物を濾別し、その後、水及び THF で洗浄し、60 °C で乾燥して、207.5 g の粗生成物を得た。

【 0345 】

得られた固体を還流で 3 L のアニソールに溶解し、次いで、120 °C に冷却した。次いで、10 g の活性炭 (Norit DX Ultra) を添加し、混合物を 120 °C で 1 時間攪拌した。活性炭を、Celite を用いて 120 °C で濾別し、溶液を減圧下で約 1000 g に濃縮した。透明な溶液を室温に冷却し、THF (500 mL) を添加した。形成された結晶を濾過によって回収し、60 °C で乾燥し、白色固体として粗標題化合物を得た (174.4 g ; 77.8 %) 。粗生成物をアニソール / THF (1 / 1 v / v) 又はアニソール / 2 - プロパノール (1 / 1 v / v) 混合物から再結晶して、化学純度 > 95 % (NMR による) を有する標題化合物を得た (注 : アニソール / THF 混合物を使用した場合、標題化合物の THF - 溶媒和物が得られた) 。

20

m. p. (DSC) : 204.1 °C (THF - 溶媒和物) ; 294.1 °C

^1H NMR (80 MHz, $CDCl_3$) : δ = 8.52 (s, 4H), 8.32 - 8.51 (m, 8H), 7.09 - 7.88 (m, 20H), 3.40 - 3.55 (m, 4H), 3.13 - 3.29 (m, 4H), 1.00 (t, J = 6,5 Hz, 2H, OH) ppm.

30

IR (ATR) : 495.72 (37.35); 551.66 (81.77); 565.16 (83.67); 607.6 (62.68); 630.74 (69.8); 704.04 (76.01); 723.33 (77.99); 748.41 (49.59); 885.36 (81.46); 906.57 (81.63); 1003.02 (77.16); 1045.45 (68.95); 1068.6 (80.44); 1105.25 (78.89); 1120.68 (80.61); 1145.75 (67.34); 1234.48 (80.97); 1246.06 (79.06); 1303.92 (81.87); 1319.35 (80.33); 1375.29 (80.49); 1383.01 (81.94); 1429.3 (77.66); 1442.8 (82.59) cm^{-1} .

n_D 計算値 : 1.79 (Advanced Chemistry Development, Inc. 製のソフトウェア ACD / ChemSketch 2012 を用いて算出)

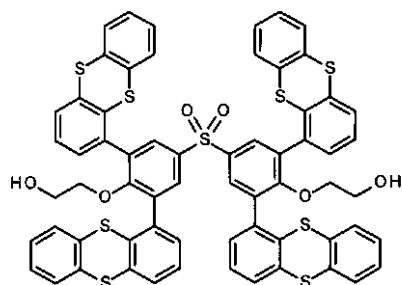
40

【 0346 】

実施例 10 : 2 - [4 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) - 3 , 5 - ジ (チアントレン - 1 - イル) フェニル] スルホニル - 2 , 6 - ジ (チアントレン - 1 - イル) フェノキシ] エタノール (X = SO_2 , $R^1 = R^2 = R^3 = R^4$ = チアントレン - 1 - イル 及び $Z^1 = Z^2$ = 2 - ヒドロキシエチルである式 (Ia - 1) の化合物 ; 表 A の化合物 73)

【 0347 】

【化 4 1】



10

2- [4- [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -3, 5-ジブロモフェニル] スルホニル-2, 6-ジブロモフェノキシ] エタノール (143.05 g; 210 mmol; 純度=96%) に、チアントレン-1-イルボロン酸 (278.72 g; 1.05 mol; 5当量; 純度=98%) 及びトリス (オートリル) ホスファン (1.28 g; 4.2 mmol) を添加した。この混合物に、アニソール (700 g) 及び515 gの水に溶解した232 gの K_3PO_4 を添加した。2つの明らかな相が形成されるまで、混合物を60~70℃で攪拌し、窒素でパージした。この混合物に、アルゴン下で $Pd(OAc)_2$ (236 mg; 1.05 mmol) を添加し、TLC (溶離液: 例えば、シクロヘキサン: 酢酸エチル 1: 2) が完全な変換を示すまで、混合物を還流下で攪拌した (注: TLCにより還流で9時間後に反応が完了していない場合、さらなるチアントレン-1-イルボロン酸 (27.87 g; 105 mmol) 及び51.5 gの水に溶解した23.2 gの K_3PO_4 並びに Pd 触媒 [$Pd(OAc)_2$ (23.6 mg; 0.105 mmol) 及びトリス (オートリル) ホスファン (128 mg; 0.42 mmol)] を添加すべきである。次いで、TLCが少なくともほぼ完全な変換を示すまで、反応混合物を還流下で攪拌すべきである)。

20

【0348】

混合物を70℃に冷却し、有機層を70℃で分離し、その後、NaOHの水溶液 (10重量%)、HCl水溶液 (2M) 及びブラインで洗浄した。有機層に、100 gの Na_2SO_4 及び10 gの活性炭 (Norit DX Ultra) を添加し、混合物を1時間攪拌した。次いで、混合物をCeliteで濾過し、溶媒を減圧下で完全に除去した。粗生成物を55℃で860~880 mLのトルエン/メタノール (1/1 v/v) 混合物に溶解し、次いで、透明な溶液を室温に冷却し、終夜攪拌した。形成された結晶を濾過によって回収し、60℃で乾燥した後、97.61%の化学純度を有する白色固体として粗標題化合物を得た (210.6 g; 83.9%)。生成物をトルエン/メタノール混合物からの追加の再結晶でさらに精製することができる。

30

m. p. (DSC): 224.0℃;

^1H NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.25 (s, 4H), 7.97 - 7.23 (m, 28H), 3.55 - 3.35 (m, 4H), 3.43 - 3.05 (m, 4H), 1.41 - 1.30 (m, 2H, OH), ppm.

IR (ATR): 572.88 (85.64); 615.31 (56.0); 663.53 (83.11); 700.18 (68.44); 721.4 (79.65); 746.48 (51.87); 783.13 (72.49); 794.7 (79.81); 904.64 (81.82); 1010.73 (76.44); 1057.03 (84.15); 1074.39 (80.9); 1099.46 (73.27); 1118.75 (83.89); 1145.75 (63.26); 1190.12 (86.98); 1226.77 (80.11); 1249.91 (83.27); 1319.35 (71.87); 1361.79 (85.74); 1394.58 (74.99); 1431.23 (74.95); 1448.59 (80.7); 1558.54 (87.15) cm^{-1} .

40

n_D 計算値: 1.77 (Advanced Chemistry Development, Inc. 製のソフトウェアACD/ChemSketch 2012を用いて算出)

【0349】

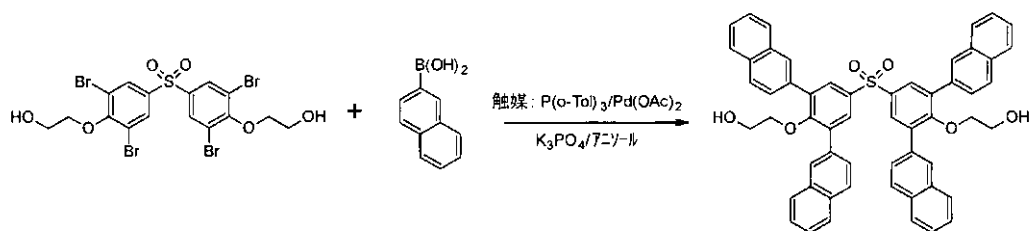
実施例 11: 2, 2'-(スルホニルビス{[2, 6-ジ(ナフタレン-1-イル)-4, 1-フェニレン] オキシ}) ジ(エタン-1-オール) ($X=SO_2$, $R^1=R^2=R$)

50

$3 = R^4 =$ ナフタレン-2-イル及び $Z^1 = Z^2 =$ 2-ヒドロキシエチルである式(I a-1)の化合物；表Aの化合物56)

【0350】

【化42】



10

2,2'-{スルホニルビス[(2,6-ジブromo-4,1-フェニレン)オキシ]}ジ(エタン-1-オール)(170.3g; 250mmol; 純度=96%)に、ナフタレン-2-イルボロン酸(219.37g; 1.25mmol; 5当量; 純度=98%)及びトリス(オ-トリル)ホスファン(1.52g; 5.0mmol)を添加した。この混合物に、アニソール(750mL)及び613gの水に溶解した276gの K_3PO_4 を添加した。2つの明らかな相が形成されるまで、混合物を60~70℃で攪拌し、アルゴンでパージした。この混合物に、アルゴン下で $Pd(OCH_2CH_3)_2$ (281mg; 1.25mmol)を添加し、TLCが完全な変換を示すまで、混合物を還流下で攪拌した。

20

【0351】

混合物を70℃に冷却し、有機層を70℃で分離し、その後、NaOHの水溶液(10重量%)、HCl水溶液(2M)及びブラインで洗浄した。有機層に、活性炭(Norit DX Ultra)を添加し、混合物を70℃で2.5時間攪拌した。次いで、混合物をCeliteで濾過し、溶液を減圧下で濃縮した。混合物を室温に冷却し、終夜攪拌した。形成された結晶を濾過によって回収し、92.2%の化学純度を有する白色固体として粗標題化合物を得た(149.33g; 65%)。その後、粗物質をトルエン/MeOH(1/1 v/v)から、次いで、メチルエチルケトンから再結晶して、約94%の化学純度を有する白色固体として78.71gの標題化合物を得た。

30

m. p. (DSC): 252.2℃;

^1H NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.21 (s, 4H, CAr-H), 8.10 - 7.42 (m, 28H, CAr-H), 3.44 - 3.34 (m, 4H, CH_2), 3.22 - 3.11 (m, 4H, CH_2), 1.11 (bs, 2H) ppm.
IR (ATR): 740.69 (60.15); 812.06 (67.64); 866.07 (73.57); 895 (74.44); 949.01 (80.71); 1016.52 (74.98); 1101.39 (65.76); 1143.83 (55.87); 1219.05 (75.88); 1319.35 (64.85); 1421.58 (79.99); 1442.8 (83.05) cm^{-1} .

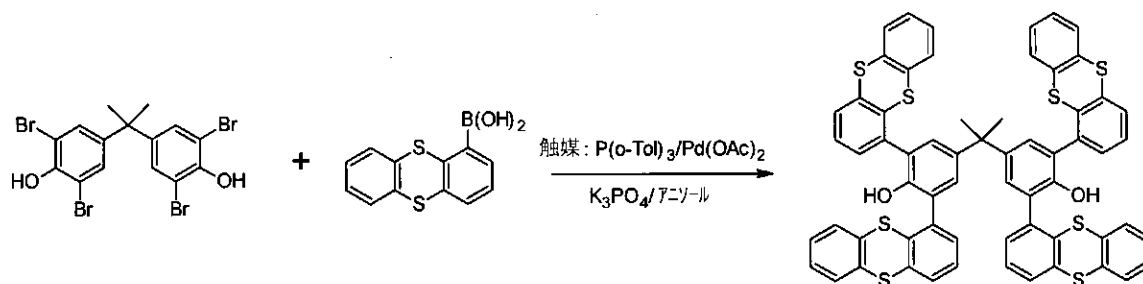
【0352】

実施例12: 4,4'-(プロパン-2,2-ジイル)ビス[2,6-ジ(チアントレン-1-イル)フェノール] ($X = C(CH_3)_2$, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 =$ チアントレン-1-イル及び $Z^1 = Z^2 =$ 水素である式(I a-1)の化合物；表Aの化合物7)

40

【0353】

【化 4 3】



10

4, 4' - (プロパン-2, 2-ジイル) ビス (2, 6-ジブロモフェノール) (70.1 g; 125 mmol; 純度: 97%) に、チアントレン-1-イルボロン酸 (166 g; 625 mmol; 5 当量; 純度: 98%) 及びトリス (o-トリル) ホスファン (1.52 g; 5.0 mmol) を添加した。この混合物に、アニソール (500 g) 及び 248 g の水に溶解した 11.4 g の K_3PO_4 を添加した。2つの明らかな相が形成されるまで、混合物を 60~70℃ で攪拌し、アルゴンでパージした。この混合物に、アルゴン下で $Pd(OCH_3)_2$ (281 mg; 1.25 mmol) を添加し、TLC (溶離液: 例えば、シクロヘキサン/酢酸エチル 3:1) が完全な変換を示すまで、混合物を還流下で攪拌した。

20

【0354】

混合物を 70℃ に冷却し、有機層を 70℃ で分離し、その後、 $NaHCO_3$ の水溶液 (10 重量%)、 HCl 水溶液 (2 M) 及びブラインで洗浄した。有機層に、6.75 g の活性炭 (Norit DX Ultra) 及び 13.5 g の Na_2SO_4 を添加し、混合物を 1 時間攪拌した。次いで、混合物を Celite で濾過し、溶媒を減圧下で完全に除去した。粗生成物を追加の精製なしで次の工程に使用するか、又はトルエン/ $MeOH$ (1/1 v/v) 混合物から再結晶することができる。

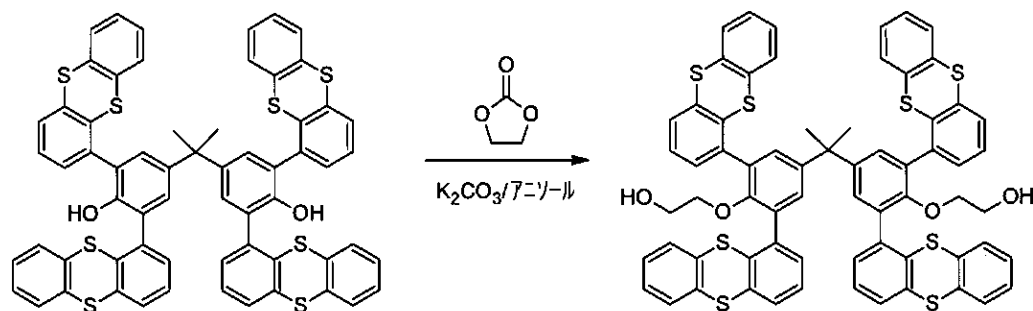
【0355】

実施例 13: 2, 2' - (プロパン-2, 2-ジイル) ビス { [2, 6-ジ (チアントレン-1-イル) -4, 1-フェニレン] オキシ } ジ (エタン-1-オール) ($X = C(CH_3)_2$, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 =$ チアントレン-1-イル及び $Z^1 = Z^2 =$ 2-ヒドロキシエチルである式 (Ia-1) の化合物; 表 A の化合物 52)

30

【0356】

【化 4 4】



40

アニソール (360 g) 中の実施例 12 で得られた 4, 4' - (プロパン-2, 2-ジイル) ビス [2, 6-ジ (チアントレン-1-イル) フェノール] (125 mmol) に、5.2 g の K_2CO_3 及び 33 g の炭酸エチレンを添加した。TLC (溶離液: 例えば、シクロヘキサン/酢酸エチル 3:1) が完全な変換を示すまで、反応混合物を還流で攪拌した。

【0357】

50

混合物を70～80℃に冷却し、有機層を70℃で分離し、その後、ブライン、NaOHの水溶液（10重量%）、HCl水溶液（2M）及びブラインで洗浄した。有機層をNa₂SO₄で乾燥し、Celiteで濾過した後、溶媒を減圧下で完全に除去した。粗生成物をカラムクロマトグラフィーで精製して、約97～98%の化学純度を有する白色固体として70.8gの標題化合物を得た。

m. p. (DSC) : 110.6℃;

¹H NMR (80 MHz, CDCl₃): δ = 7.92 - 7.25 (m, 32H, C_{Ar}-H), 3.5 - 3.0 (m, 8H, CH₂), 2.1 (bs, 6H, CH₃), ppm.

IR (ATR): 723.33 (68.04); 744.55 (47.89); 779.27 (73.45); 792.77 (77.93); 885.36 (77.60); 1026.16 (74.34); 1070.53 (78.20); 1111.03 (80.06); 1219.05 (76.24); 1247.99 (79.74); 1386.86 (70.11); 1448.59 (64.40); 1552.75 (85.03); 2848.96 (83.56); 2924.18 (78.87); 3053.42 (87.35) cm⁻¹.

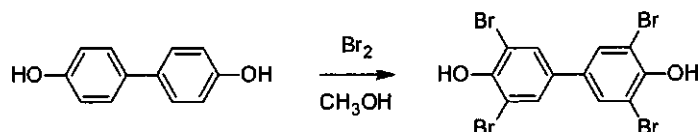
10

【0358】

実施例14a: 3, 3', 5, 5'-テトラブromo [1, 1'-ビフェニル] - 4, 4'-ジオール

【0359】

【化45】



20

750gのメタノール中の82.7mL（約258g）の臭素の溶液に、0℃で750gのメタノール中の60gの[1, 1'-ビフェニル] - 4, 4'-ジオールの溶液をゆっくり添加した。反応混合物を0℃でさらに1時間攪拌し、次いで、室温で終夜攪拌した。沈殿した生成物を濾別し、その後、冷メタノール、次いで、アスコルビン酸の水溶液（20重量%）、最後に水で2回洗浄した。粗生成物（149g）をTHF／トルエン混合物から結晶化し、化学純度>97.5%を有するオフホワイトの粉末として130.3gの標題生成物を得た。

30

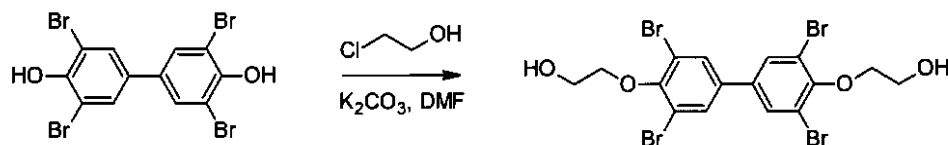
¹H NMR (80 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.91 (s, 2H, OH), 7.72 (s, 4H, C_{Ar}-H) ppm.

【0360】

実施例14b: 2, 2'-[(3, 3', 5, 5'-テトラブromo [1, 1'-ビフェニル] - 4, 4'-ジイル) ビス(オキシ)] ジ(エタン-1-オール)

【0361】

【化46】



40

483g（約512mL）のDMF中の実施例14aで得られた161.3gの3, 3', 5, 5'-テトラブromo [1, 1'-ビフェニル] - 4, 4'-ジオールの溶液（60℃で均質化）に、172.4gのK₂CO₃を添加した。混合物を60℃でさらに10～20分間攪拌し、次いで、201.24gの2-クロロエタン-1-オールを添加した。反応混合物を120℃で3時間攪拌した。室温に冷却した後、反応混合物を1.5Lの水に注ぎ入れ、白色沈殿を形成した。濃HClでゆっくり中和した後、粗生成物を濾別し、その後、水（3×500mL）及びエタノール（500mL）で洗浄した。粗生成物を還流

50

で1450 gのTHFに溶解し、4.0 gの活性炭(Norit DX Ultra)を添加し、混合物を還流で1時間攪拌した。次いで、混合物を60℃で、Celiteで濾過し、溶媒を減圧下で除去した。THF／トルエン混合物から結晶化した後、得られた結晶を濾別し、500 gのトルエンで洗浄して、化学純度>97.7%を有する157.3 g(収率約85.5%)の標題化合物を得た。

m. p. (DSC): 232.1℃;

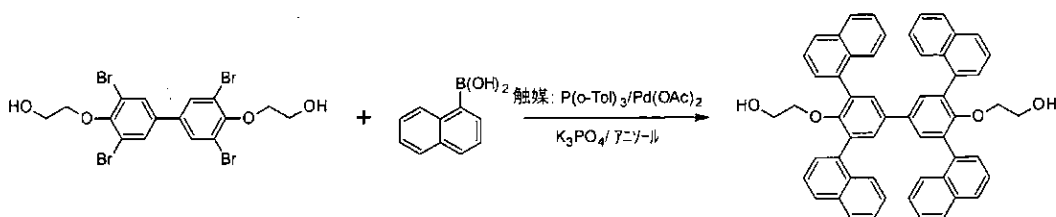
$^1\text{H NMR}$ (80 MHz, DMSO- d_6): δ = 7.8 (s, 4H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 4.74 (t, J = 5.4 Hz, 2H, OH), 4.2 - 3.5 (m, 8H, CH_2) ppm.

【0362】

実施例14c: 2, 2'-{[3, 3', 5, 5'-テトラ(ナフタレン-1-イル)] [1, 1'-ビフェニル] - 4, 4'-ジイル}ビス(オキシ)}ジ(エタン-1-オール) (X = 単結合、 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{ナフタレン-1-イル}$ 及び $\text{Z}^1 = \text{Z}^2 = 2\text{-ヒドロキシエチル}$ である式(Ia-1)の化合物; 表Aの化合物244)

【0363】

【化47】



20

実施例14bで得られた2, 2'-[(3, 3', 5, 5'-テトラブromo [1, 1'-ビフェニル] - 4, 4'-ジイル)ビス(オキシ)]ジ(エタン-1-オール) (74.5 g; 123.77 mmol)に、ナフタレン-1-イルボロン酸(110 g; 626.8 mmol; 5.06当量; 純度=98%)及びアニソール(390 mL)を添加した。この混合物に、306 gの水に溶解した138 gの K_3PO_4 を添加した。2つの明らかな相が形成されるまで、混合物を60~70℃で攪拌し、次いで、アルゴンでパージした。この混合物に、アルゴン下で5 mLのアニソール中のトリス(オ-トリル)ホスファン(1.5 g; 4.95 mmol)及び $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$ (281 mg; 1.25 mmol)を添加し、TLCが完全な変換を示すまで、混合物を還流下で攪拌した。

30

【0364】

混合物を70℃に冷却し、有機層を70℃で分離し、その後、NaOHの水溶液(10重量%)、HCl水溶液(2M)及びブラインで洗浄した。有機層に、10 gの活性炭(Norit DX Ultra)及び100 gの Na_2SO_4 を添加し、混合物を70℃で1時間攪拌した。次いで、混合物をCeliteで濾過し、溶媒を減圧下で除去した。粗生成物をトルエン／i-プロパノール又はトルエン／MeOH(1/1 v/v)の混合物から再結晶するか、及び／又はカラムクロマトグラフィー(溶離液: シクロヘキサン／酢酸エチル)を介して精製し、約93%の化学純度を有する白色固体として標題化合物を得ることができる。

40

m. p. (DSC): 249.6℃;

$^1\text{H NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 8.20 - 7.73 (m, 16H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 7.73 - 7.33 (m, 16H, $\text{C}_{\text{Ar}}\text{-H}$), 3.3 - 2.96 (m, 4H, CH_2), 3.0 - 2.53 (m, 4H, CH_2), 0.45 (bs, 2H, OH) ppm.

IR (ATR): 607.6 (76.1); 734.9 (75.7); 773.48 (34.8); 788.91 (56.9); 800.49 (68.7); 887.28 (68.9); 1018.45 (66.0); 1066.67 (66.2); 1087.89 (74.9); 1222.91 (65.5); 1361.79 (78.5); 1396.51 (70.4); 1427.37 (72.5); 1440.87 (75.9); 1506.46 (75.0) cm^{-1} .

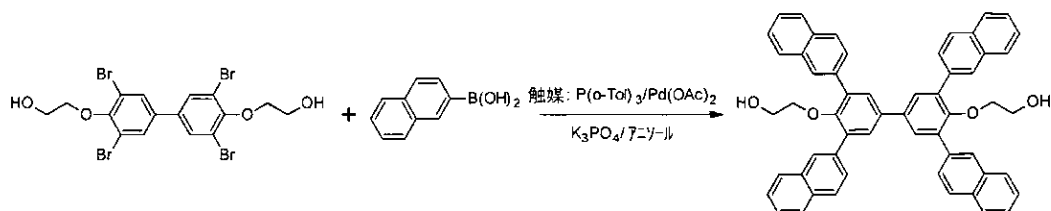
【0365】

50

実施例 15：2, 2'-{[3, 3', 5, 5'-テトラ(ナフタレン-2-イル)] [1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジイル}ビス(オキシ)}ジ(エタン-1-オール) (X = 単結合、 $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 =$ ナフタレン-1-イル及び $Z^1 = Z^2 =$ 2-ヒドロキシエチルである式 (I a-1) の化合物；表 A の化合物 245)

【0366】

【化48】



10

2, 2'-[(3, 3', 5, 5'-テトラブromo [1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジイル)ビス(オキシ)]ジ(エタン-1-オール) (74.5 g; 123.77 mmol) に、ナフタレン-2-イルボロン酸 (165 g; 937.5 mmol; 7.5 当量；純度 = 98%) 及びアニソール (440 mL) を添加した。この混合物に、460 g の水に溶解した 207 g の K_3PO_4 を添加した。2つの明らかな相が形成されるまで、混合物を 60~70℃で攪拌し、アルゴンでパージした。この混合物に、アルゴン下で 10 mL のアニソール中のトリス(オートリル)ホスファン (3.05 g; 4.95 mmol) 及び $Pd(OAc)_2$ (561 mg; 2.5 mmol) を添加し、TLC が完全な変換を示すまで、混合物を還流下で攪拌した。

20

【0367】

混合物を 70℃に冷却し、有機層を 70℃で分離し、その後、NaOH の水溶液 (10 重量%)、HCl 水溶液 (2 M) 及びブラインで洗浄した。有機層に、10 g の活性炭 (Norit DX Ultra) 及び 100 g の Na_2SO_4 を添加し、混合物を 70℃で 1 時間攪拌した。次いで、混合物を Celite で濾過し、溶媒を減圧下で除去した。粗生成物をトルエン/MeOH (7/3 w/w) の混合物から再結晶したか、及び/又はカラムクロマトグラフィー (溶離液：シクロヘキサン/酢酸エチル) を介して精製して、約 94% の化学純度を有する白色固体として標題化合物を得た。

30

m. p. (DSC) : 256.4℃;

^1H NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.2 (s, 4H, C_{Ar-H}), 8.12 - 7.77 (m, 20H, C_{Ar-H}), 7.71 - 7.42 (m, 8H, C_{Ar-H}), 3.57 - 3.38 (m, 4H, CH_2), 3.37 - 3.13 (m, 4H, CH_2), 1.13 (m, 2H, OH) ppm.

IR (ATR): 515.01 (67.1); 651.96 (78.1); 744.55 (37.5); 775.41 (77.9); 800.49 (77.7); 823.63 (53.4); 860.28 (51.3); 893.07 (71.0); 906.57 (74.4); 995.3 (77.1); 1014.59 (70.5); 1045.45 (74.2); 1072.46 (72.0); 1080.17 (68.6); 1217.12 (67.0); 1236.41 (76.2); 1336.71 (76.6); 1419.66 (67.7); 1442.8 (69.8); 1504.53 (76.0) cm^{-1} .

40

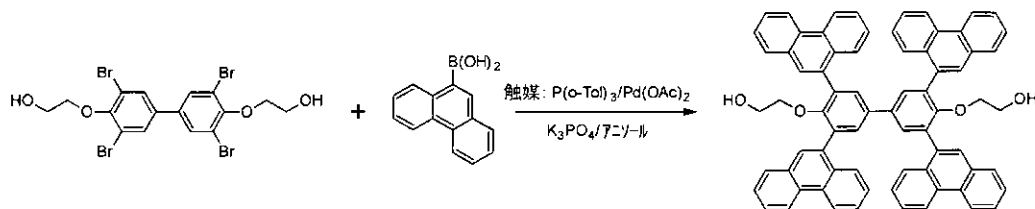
【0368】

実施例 16：2, 2'-{[3, 3', 5, 5'-テトラ(フェナントレン-9-イル)] [1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジイル}ビス(オキシ)}ジ(エタン-1-オール) (X = 単結合、 $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 =$ フェナントレン-9-イル及び $Z^1 = Z^2 =$ 2-ヒドロキシエチルである式 (I a-1) の化合物；表 A の化合物 246)

【0369】

50

【化 4 9】



2, 2' - [(3, 3', 5, 5' - テトラブロモ [1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジ
 イル) ビス (オキシ)] ジ (エタン - 1 - オール) (75.2 g ; 125 mmol) に、
 フェナントレン - 9 - イルボロン酸 (141.61 g ; 625 mmol ; 7.5 当量 ; 純
 度 : 98 %) 及びアニソール (390 mL) を添加した。この混合物に、306 g の水に
 溶解した 138 g の K_3PO_4 を添加した。2つの明らかな相が形成されるまで、混合物
 を 60 ~ 70 °C で攪拌し、アルゴンでパージした。この混合物に、アルゴン下で 5 mL の
 アニソール中のトリス (オートリル) ホスファン (1.52 g ; 5.0 mmol) 及び P
 d (OCOCH₃)₂ (281 mg ; 1.25 mmol) を添加し、TLC が完全な変換
 を示すまで、混合物を還流下で攪拌した。

【0370】

混合物を 70 °C に冷却し、有機層を 70 °C で分離し、その後、NaOH の水溶液 (10
 重量 %)、HCl 水溶液 (2 M) 及びブラインで洗浄した。有機層に、10 g の活性炭 (
 Norit DX Ultra) 及び 100 g の Na₂SO₄ を添加し、混合物を 70 °C
 で 1 時間攪拌した。次いで、混合物を Celite で濾過し、溶媒を減圧下で除去した。
 粗生成物をトルエン / MeOH (7 / 3 w / w) の混合物から再結晶したか、及び / 又
 はカラムクロマトグラフィー (溶離液 : シクロヘキサン / 酢酸エチル) を介して精製して
 、化学純度 > 98 % を有する白色固体として標題化合物を得た。

m. p. (DSC) : 347.2 °C 及び 392.1 °C ;

¹H NMR (80 MHz, CDCl₃) : δ = 8.79 - 8.41 (m, 8H, C_{Ar}-H), 8.09 - 7.32 (
 m, 32H, C_{Ar}-H), 3.34 - 3.18 (m, 4H, CH₂), 2.84 - 2.68 (m, 4H, CH₂), 0.5
 7 - 0.45 (m, 2H, OH) ppm.

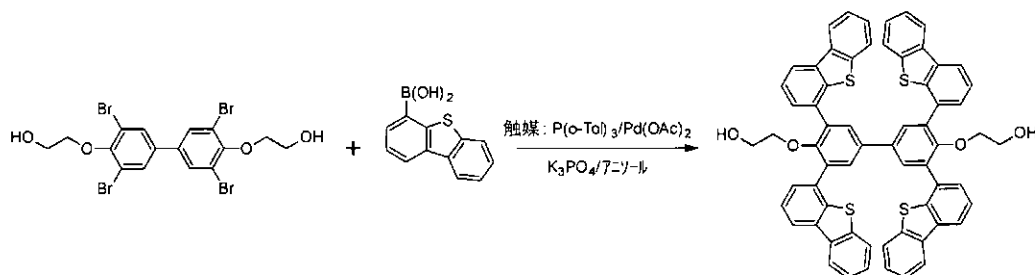
IR (ATR) : 488.01 (37.8) ; 567.09 (72.2) ; 617.24 (70.9) ; 692.47 (78.9) ;
 725.26 (43.6) ; 744.55 (47.9) ; 765.77 (66.8) ; 885.36 (71.0) ; 1014.59 (
 74.9) ; 1068.6 (76.0) ; 1220.98 (71.6) ; 1361.79 (79.7) ; 1429.3 (67.4) ; 1
 448.59 (72.5) cm⁻¹.

【0371】

実施例 17 : 2, 2' - { [3, 3', 5, 5' - テトラキス (ジベンゾ [b, d] チオフ
 ェン - 4 - イル) [1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジイル } ビス (オキシ) } ジ (エ
 タン - 1 - オール) (X = 単結合、R¹ = R² = R³ = R⁴ = ジベンゾ [b, d] チエン
 - 4 - イル及び Z¹ = Z² = 2 - ヒドロキシエチルである式 (Ia - 1) の化合物 ; 表 A
 の化合物 248)

【0372】

【化 5 0】



2, 2'-[(3, 3', 5, 5'-テトラブromo [1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジイル)ビス(オキシ)]ジ(エタン-1-オール) (10 g; 16.3 mmol) に、ジベンゾ [b, d] チオフェン-4-イルボロン酸 (19.1 g; 81.37 mmol; 5 当量; 純度 = 98%) 及びアニソール (51 mL) を添加した。この混合物に、40 g の水に溶解した 18 g の K_3PO_4 を添加した。2つの明らかな相が形成されるまで、混合物を 60~70℃で攪拌し、アルゴンでパージした。この混合物に、アルゴン下で 5 mL のアニソール中のトリス(オートリル)ホスファン (198 mg; 0.651 mmol) 及び $Pd(OAc)_2$ (37 mg; 0.163 mmol) を添加し、TLC が完全な変換を示すまで、混合物を還流下で攪拌した。

【0373】

混合物を 70℃に冷却し、有機層を 70℃で分離し、その後、NaOH の水溶液 (10 重量%)、HCl 水溶液 (2 M) 及びブラインで洗浄した。有機層に、1.0 g の活性炭 (Norit DX Ultra) 及び 10.0 g の Na_2SO_4 を添加し、混合物を 70℃で 1 時間攪拌した。次いで、混合物を Celite で濾過し、溶媒を減圧下で除去した。粗生成物をメチルエチルケトンから再結晶したか、及び／又はカラムクロマトグラフィー (溶離液: シクロヘキサン/酢酸エチル) を介して精製して、化学純度 > 94% を有する白色固体として標題化合物を得た。

m. p. (DSC): 390.9℃;

^1H NMR (80 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.21 - 6.98 (m, 32H, C_{Ar-H}), 3.34 - 3.18 (m, 4H, CH_2), 3.05 - 2.79 (m, 4H, CH_2), 1.05 - 0.85 (m, 2H, OH) ppm.

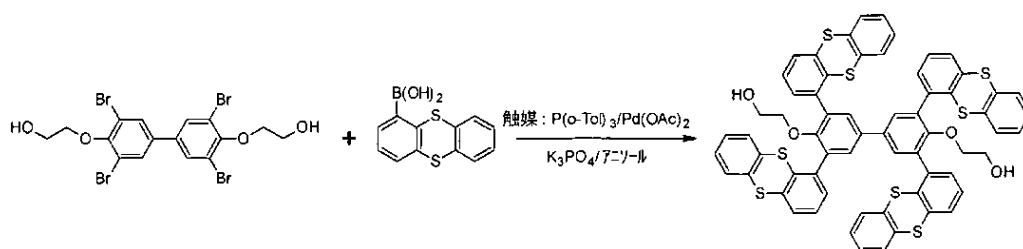
IR (ATR): 607.6 (74.1); 617.24 (65.8); 650.03 (74.3); 686.68 (70.2); 704.04 (71.5); 721.4 (64.4); 744.55 (29.7); 887.28 (61.2); 1031.95 (63.0); 1047.38 (60.8); 1078.24 (64.8); 1232.55 (64.9); 1249.91 (74.9); 1303.92 (78.5); 1357.93 (75.7); 1379.15 (68.1); 1442.8 (65.3) cm^{-1} .

【0374】

実施例 18: 2, 2'-{[3, 3', 5, 5'-テトラ(チアントレン-1-イル) [1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジイル]ビス(オキシ)}ジ(エタン-1-オール) (X = 単結合、 $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 =$ チアントレン-1-イル及び $Z^1 = Z^2 =$ 2-ヒドロキシエチルである式 (Ia-1) の化合物; 表 A の化合物 249)

【0375】

【化 51】



2, 2'-[(3, 3', 5, 5'-テトラブromo [1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジイル)ビス(オキシ)]ジ(エタン-1-オール) (12.04 g; 20 mmol) に、チアントレン-1-イルボロン酸 (26.5 g; 100 mmol; 5 当量; 純度: 98%) 及びアニソール (62 mL) を添加した。この混合物に、49 g の水に溶解した 22.1 g の K_3PO_4 を添加した。2つの明らかな相が形成されるまで、混合物を 60~70℃で攪拌し、アルゴンでパージした。この混合物に、アルゴン下で 5 mL のアニソール中のトリス(オートリル)ホスファン (244 mg; 0.8 mmol) 及び $Pd(OAc)_2$ (45 mg; 0.2 mmol) を添加し、TLC が完全な変換を示すまで、混合物を還流下で攪拌した。

【0376】

混合物を 70℃に冷却し、有機層を 70℃で分離し、その後、NaOH の水溶液 (10

10

20

30

50

重量%)、HCl水溶液(2M)及びブラインで洗浄した。有機層に、1.0gの活性炭(Norit DX Ultra)及び10.0gのNa₂SO₄を添加し、混合物を70℃で1時間攪拌した。次いで、混合物をCeliteで濾過し、溶媒を減圧下で除去した。粗生成物をカラムクロマトグラフィー(溶離液:シクロヘキサン/酢酸エチル)を介して精製して、化学純度>94%を有する白色固体として標題化合物を得た。

m.p. (DSC): 276.5℃;

¹H NMR (80 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.85 (s, 4H, C_{Ar}-H), 7.74 - 7.16 (m, 28H, C_{Ar}-H), 4.15 - 4.00 (m, 2H, OH), 3.27 - 3.05 (m, 4H, CH₂), 2.90 - 2.70 (m, 4H, CH₂) ppm.

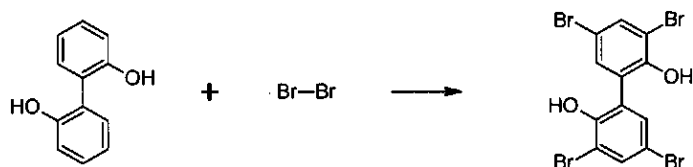
IR (ATR): 410.85 (5.61); 432.07 (43.16); 461.00 (48.69); 476.43 (49.07); 663.53 (75.92); 725.26 (68.4); 746.48 (45.2); 790.84 (73.4); 875.71 (75.99); 1018.45 (75.63); 1070.53 (77.53); 1224.84 (73.71); 1390.72 (71.63); 1431.23 (64.16); 1446.66 (65.87) cm⁻¹. 10

【0377】

実施例19a: 3, 3', 5, 5'-テトラブロモ[1, 1'-ビフェニル]-2, 2'-ジオール

【0378】

【化52】



20

メタノール(1000mL)中の1, 1'-ビフェニル-2, 2'-ジオール(25.0g; 134mmol)の溶液に、0℃で臭素(107g、671mmol、5.0当量)を滴下添加した。反応物を室温に加温し、TLC(ヘプタン/酢酸エチル2:1)が完全な変換を示すまで攪拌した。沈殿を濾別し、冷メタノールで洗浄して、黄色固体として粗生成物を得た(49.8g、99.2mmol; 収率: 74%)。粗生成物をアセトンから再結晶して、オフホワイトの固体として35.9gの標題化合物を得た。 30

m.p. (DSC): 300℃で分解。

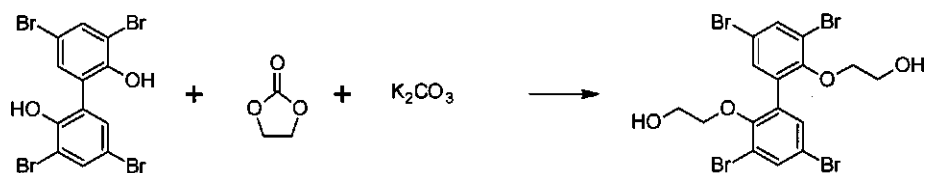
¹H NMR (80 MHz, DMSO-d₆): δ = 8.67 (br s, 2H), 7.74 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 7.29 (d, J = 2.4 Hz, 2H) ppm.

【0379】

実施例19b: 2, 2'-[(3, 3', 5, 5'-テトラブロモ[1, 1'-ビフェニル]-2, 2'-ジイル)ビス(オキシ)]ジ(エタン-1-オール)

【0380】

【化53】



40

アニソール(450mL)中の実施例19aで得られた3, 3', 5, 5'-テトラブロモ[1, 1'-ビフェニル]-2, 2'-ジオール(29.0g; 57.8mmol)の懸濁液に、K₂CO₃(31.9g、231mmol、4.0当量)を添加し、混合物を50℃で30分間攪拌した。炭酸エチレン(50.9g、578mmol、10当量)を少しずつ添加し、TLC(およそ1%の酢酸を含むシクロヘキサン/酢酸エチル(2:1) 50

）が完全な変換を示すまで、反応物を加熱して還流を行った。混合物を室温に冷却し、酢酸エチル（200 mL）及び水（100 mL）を添加し、相を分離した。水相を酢酸エチル（100 mL）で抽出した。合わせた有機相を水（2×100 mL）で洗浄し、 Na_2SO_4 で乾燥し、溶媒を減圧下で除去して、オフホワイトの固体として粗生成物を得た（35.2 g、57.8 mmol、100%）。粗生成物をトルエンから再結晶し、わずかにオフホワイトの固体として20 gの標題化合物を得た。

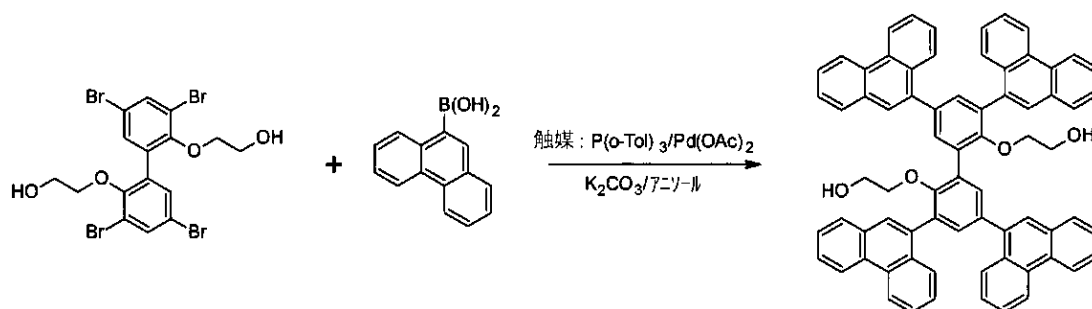
$^1\text{H NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 7.76 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 7.45 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 3.85 - 3.49 (m, 8H), 2.08 (t, J = 5.6 Hz, 2H) ppm.

【0381】

実施例 19c: 2, 2'-{ [3, 3', 5, 5'-テトラ（フェナントレン-9-イル）
[1, 1'-ビフェニル]-2, 2'-ジイル}ビス（オキシ）ジ（エタン-1-オール）
（X = 単結合、 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{チアントレン-1-イル}$ 及び $\text{Z}^1 = \text{Z}^2 = 2$ -
ヒドロキシエチルである式（Ia-1）の化合物；表Bの化合物12）

【0382】

【化54】



アニソール（100 g）中の実施例 19bで得られた2, 2'-[（3, 3', 5, 5'-
-テトラブロモ[1, 1'-ビフェニル]-2, 2'-ジイル）ビス（オキシ）]ジ（エタ
ン-1-オール）（17.0 g；28.8 mmol）及び9-フェナントリルボロン酸（
32.0 g；144 mmol；5.0当量）の混合物に、水（70 g）中の K_3PO_4 （
31.8 g、150 mmol、5.2当量）の溶液を添加し、混合物を70℃に加熱した
。トリス（オートリル）ホスファン（0.175 g、0.576 mmol、2.0 mol
%）及び $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$ （32.4 mg；0.144 mmol、0.5 mol %
）を添加し、TLC（シクロヘキサン／酢酸エチル3：1）がさらなる進行を示さなくな
るまで、反応混合物を加熱して還流を行った。

【0383】

反応混合物を室温に冷却し、酢酸エチル（100 g）を添加し、層を分離した。水相を
酢酸エチル（50 g）で抽出した。合わせた有機相を水（100 g）、次いでブライン（
100 g）で連続して洗浄し、 Na_2SO_4 で乾燥し、溶媒を減圧下で除去して、粗生成
物を得た。カラムクロマトグラフィー（シクロヘキサン／酢酸エチル3：1）を介して精
製して、化学純度>95%を有する白色固体として21.5 gの標題化合物を得た。

m. p. = 196℃~205℃

$^1\text{H NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): δ = 9.04-8.54 (m, 8H), 8.43 - 7.42 (m, 32H),
3.95 - 3.05 (m, 8H), 1.71 (t, J = 6.2 Hz, 2H) ppm.

【0384】

2.3 式（I）のモノマーの屈折率 n_D ：

以下の表Cは、ソフトウェアACD／ChemSketch 2012（Advanced Chemistry Development, Inc.）を用いて算出された式
（I）のいくつかのモノマーの屈折率を列挙する。個々のモノマーは、それぞれ表A及び
Bの項目番号により表Cで特定される。さらに、表Cに含まれる全てのモノマーは、可視
光範囲で吸収しないか、又はごくわずか～無視できる程度にしか吸収せず、したがって、

基本的に無色であることが、これらのモノマーについての量子化学計算によって確認された。

【 0 3 8 5 】

【表 3 - 1】

表 C

項目#	表から	n_D (計算値) モノマー
1	A	1.64
2	A	1.73
3	A	1.73
4	A	1.785
5	A	1.83
6	A	1.83
7	A	1.79
8	A	1.79
9	A	1.67
10	A	1.75
11	A	1.75
12	A	1.80
13	A	1.84
14	A	1.84
15	A	1.80
16	A	1.80
17	A	1.76
18	A	1.84
19	A	1.84
20	A	1.90
21	A	1.94
22	A	1.94
23	A	1.955
24	A	1.955
25	A	1.66
26	A	1.75
27	A	1.75
28	A	1.81
29	A	1.86
30	A	1.86
31	A	1.815
32	A	1.815
33	A	1.615
34	A	1.69
35	A	1.69
36	A	1.75
50	A	1.78

51	A	1.78
52	A	1.76
53	A	1.76
54	A	1.63
55	A	1.71
56	A	1.71
57	A	1.76
71	A	1.79
72	A	1.79
73	A	1.77
74	A	1.77
75	A	1.71
76	A	1.79
77	A	1.79
78	A	1.85
92	A	1.885
93	A	1.885
94	A	1.90
95	A	1.90
243	A	1.63
244	A	1.71
245	A	1.71
246	A	1.77
247	A	1.81
248	A	1.81
249	A	1.775
250	A	1.775
251	A	1.60
252	A	1.67
253	A	1.67
254	A	1.73
255	A	1.76
256	A	1.76
257	A	1.73
258	A	1.73
259	A	1.61
260	A	1.68
261	A	1.68
262	A	1.74

10

20

30

40

【 0 3 8 6 】

【表 3 - 2】

263	A	1.765
264	A	1.765
265	A	1.74
266	A	1.74
267	A	1.68
268	A	1.76
269	A	1.76
270	A	1.82
271	A	1.85
272	A	1.85
273	A	1.86
274	A	1.86
275	A	1.60
276	A	1.685
277	A	1.685
278	A	1.74
279	A	1.78
280	A	1.78
281	A	1.75
282	A	1.75
283	A	1.64
284	A	1.70
285	A	1.70
286	A	1.75
287	A	1.78
288	A	1.78
289	A	1.76
290	A	1.76
291	A	1.655
292	A	1.72
293	A	1.72
294	A	1.76
295	A	1.79
296	A	1.79
297	A	1.765
298	A	1.765
299	A	1.73
300	A	1.795
301	A	1.795
302	A	1.84

303	A	1.875
304	A	1.875
305	A	1.89
306	A	1.89
307	A	1.65
308	A	1.72
309	A	1.72
310	A	1.77
311	A	1.80
312	A	1.80
313	A	1.77
314	A	1.77
315	A	1.64
316	A	1.70
317	A	1.70
318	A	1.75
319	A	1.78
320	A	1.78
321	A	1.76
322	A	1.76
323	A	1.655
324	A	1.72
325	A	1.72
326	A	1.76
327	A	1.79
328	A	1.79
329	A	1.765
330	A	1.765
331	A	1.73
332	A	1.795
333	A	1.795
334	A	1.84
335	A	1.875
336	A	1.875
337	A	1.89
338	A	1.89
339	A	1.65
340	A	1.72
341	A	1.72
342	A	1.77

10

20

30

40

【 0 3 8 7 】

【表 3 - 3】

343	A	1.80
344	A	1.80
345	A	1.77
346	A	1.77
347	A	1.67
348	A	1.73
349	A	1.73
350	A	1.77
351	A	1.80
352	A	1.80
353	A	1.775
354	A	1.775
355	A	1.69
356	A	1.74
357	A	1.74
358	A	1.78
359	A	1.805
360	A	1.805
361	A	1.78
362	A	1.78
363	A	1.765
364	A	1.82
365	A	1.82
366	A	1.86
367	A	1.89
368	A	1.89
369	A	1.905
370	A	1.905
371	A	1.69
372	A	1.745
373	A	1.745
374	A	1.79
375	A	1.82
376	A	1.82
377	A	1.79
378	A	1.79
379	A	1.67
380	A	1.73
381	A	1.73
382	A	1.77

383	A	1.80
384	A	1.80
385	A	1.775
386	A	1.775
387	A	1.69
388	A	1.74
389	A	1.74
390	A	1.78
391	A	1.805
392	A	1.805
393	A	1.78
394	A	1.78
395	A	1.765
396	A	1.82
397	A	1.82
398	A	1.86
399	A	1.89
400	A	1.89
401	A	1.905
402	A	1.905
403	A	1.69
404	A	1.745
405	A	1.745
406	A	1.79
407	A	1.82
408	A	1.82
409	A	1.79
410	A	1.79
411	A	1.67
412	A	1.73
413	A	1.73
414	A	1.77
415	A	1.80
416	A	1.80
417	A	1.775
418	A	1.775
419	A	1.69
420	A	1.74
421	A	1.74
422	A	1.78

10

20

30

40

【 0 3 8 8 】

【表 3 - 4】

423	A	1.805
424	A	1.805
425	A	1.78
426	A	1.78
427	A	1.765
428	A	1.82
429	A	1.82
430	A	1.86
431	A	1.89
432	A	1.89
433	A	1.905
434	A	1.905
435	A	1.69
436	A	1.745
437	A	1.745
438	A	1.79
439	A	1.82
440	A	1.82
441	A	1.79
442	A	1.79
1	B	1.66
2	B	1.75
3	B	1.75
4	B	1.81
5	B	1.86
6	B	1.86
7	B	1.815
8	B	1.815
9	B	1.63
10	B	1.71
11	B	1.71
12	B	1.77
13	B	1.81
14	B	1.81
15	B	1.775
16	B	1.775
17	B	1.60
18	B	1.685
19	B	1.685
20	B	1.74
21	B	1.78
22	B	1.78

23	B	1.75
24	B	1.75
25	B	1.65
26	B	1.72
27	B	1.72
28	B	1.77
29	B	1.80
30	B	1.80
31	B	1.77
32	B	1.77
33	B	1.65
34	B	1.72
35	B	1.72
36	B	1.77
37	B	1.80
38	B	1.80
39	B	1.77
40	B	1.77
41	B	1.69
42	B	1.745
43	B	1.745
44	B	1.79
45	B	1.82
46	B	1.82
47	B	1.79
48	B	1.79
49	B	1.69
50	B	1.745
51	B	1.745
52	B	1.79
53	B	1.82
54	B	1.82
55	B	1.79
56	B	1.79
57	B	1.69
58	B	1.745
59	B	1.745
60	B	1.79
61	B	1.82
62	B	1.82
63	B	1.79
64	B	1.79

10

20

30

40

【0389】

3. 式 (I) のモノマーからのポリカーボネート樹脂の製造

3. 1 式 (I) のモノマーから製造された樹脂に関する分析：

屈折率 (n_D)：

J I S B 7 0 7 1 - 2 : 2 0 1 8 に基づき、試験片としてポリカーボネート樹脂によって製造した厚さ 3 mm のディスク形状の試験片を用いて、屈折率を測定した。以下の屈折率測定装置を用いて 2 3 °C で測定を行った。

屈折率測定装置：

株式会社島津製作所によって製造された K P R - 3 0 0 0

【0390】

50

アッペ数 (v) :

屈折率測定で使用した試験片と同じ厚さ3mmのディスク形状の試験片を使用した。屈折率測定装置を用い、23℃未満での波長486nm、589nm及び656nmの屈折率値を測定した。次いで、下記式を用いてアッペ数を算出した。

屈折率測定装置：

株式会社島津製作所によって製造されたKPR-3000

$$v = (n_D - 1) / (n_F - n_C)$$

n_D：波長589nmでの屈折率

n_C：波長656nmでの屈折率

n_F：波長486nmでの屈折率

10

【0391】

ガラス転移温度 (T_g) :

JIS K7121-1987に基づき、10℃/分の加熱プログラムを用いて、示差走査熱量測定(DSC)によりガラス転移温度を測定した。

示差走査熱量測定装置：

株式会社日立ハイテクサイエンスによって製造されたX-DSC7000

【0392】

分子量

樹脂の重量平均分子量(M_w)の値をゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)法に基づいて測定し、標準ポリスチレン変換アプローチにより算出した。以下の装置、カラム及び測定条件を使用した：

20

GPC装置：HLC-8420GPC（東ソー株式会社製）；

カラム：3本のTSKgel SuperHM-M（東ソー株式会社製）、

1本のガードカラムSuperHM-M（東ソー株式会社製）、

1本のTSKgel SuperH-RC（東ソー株式会社製）；

検出装置：RI検出

標準ポリスチレン：標準ポリスチレンキットとしてのPstQuick C（東ソー株式会社製）；

溶離液：テトラヒドロフラン；

溶離液の流量：0.6mL/分；

30

カラム温度：40℃。

【0393】

数平均分子量(M_n)値は、上記のM_w値を測定するために使用した方法と類似の方法を用いて算出することができる。ポリスチレン変換重量平均分子量(M_w)及び数平均分子量(M_n)は、予め作成した標準ポリスチレンの検量線から算出した。具体的には、分子量既知の標準ポリスチレン（東ソー株式会社製、「PstQuick C」）を用いて検量線を作成した。さらに、測定した標準ポリスチレンのデータから各ピークの溶出時間と分子量値をプロットし、3次式による近似を行い、校正曲線とした。M_w及びM_nの値は、以下の計算式により求めた：

$$M_w = \sum (W_i \times M_i) \div \sum (W_i)$$

$$M_n = \sum (N_i \times M_i) \div \sum (W_i)$$

40

ここで、「i」は「i」番目の分割点、W_iは「i」番目のポリマーの分子量(g)、「N_i」は「i」番目のポリマーの分子の数、「M_i」は「i」番目の分子質量を表す。また分子量(M)とは、校正曲線の同溶出時間でのポリスチレン分子量値を表す。

【0394】

低分子量化合物の含有量 (CLWC)

低分子量化合物の含有量(CLWC)は、M_w値が1000未満の化合物の合計ピーク面積の、全ピークの総面積に対する比（ピーク面積は上記のGPC分析に基づいて決定される）を表す。したがって、CLWC値は以下の式を用いて決定した：

【0395】

50

【数 2】

$$CLWC(\%) = \frac{\text{GPC 分析での } M_w \text{ が } 1,000 \text{ 未満の化合物のピークの総面積}}{\text{(GPC 分析での化合物の全ピークの総面積)}} \times 100$$

この文脈で使用した GPC 分析は、熱可塑性樹脂の分子量の測定について上記の方法と類似の方法で行った。

【0396】

10

複屈折 (Δn) :

分析する各樹脂例を塩化メチレン (溶媒) に溶解し、10 重量 % の濃度を有する溶液を形成した。得られた溶液を、表面が電気めっきで処理された SUS プレートにキャストし、溶媒を 25℃ で蒸発させてキャストフィルムを製造した。厚さ 100 μm の 1 辺当たり 50 mm の正方形フィルム片をキャストフィルムから切り出した。フィルム片を樹脂の T_g よりも 20℃ 高い温度で下に 1.5 倍延伸した。株式会社柴山科学器械製作所によって製造された延伸機 SS-70 を用いて延伸を行った。得られた延伸フィルムを、日本分光株式会社によって製造されたエリプソメーター M-220 を用いた位相差測定に供した。

【0397】

位相差 (retardation / phase difference) R_e から、以下の式により複屈折値 Δn を算出する :

20

$$\Delta n = |R_e / d|$$

 Δn : 配向複屈折 R_e : 位相差 [nm] d : 厚さ [nm]

複屈折の算術記号は、フィルムの延伸方向の屈折率 ($n_{\parallel}$) 及び延伸方向に垂直な方向の屈折率 ($n_{\perp}$) を用いて以下の式により表される :

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$$

Δn が正である場合、正の複屈折と呼ばれ、 Δn が負である場合、負の複屈折と呼ばれる。

30

【0398】

3.2 ホモポリカーボネートの製造についての例 :

実施例 20 ~ 30 :

以下の表 1 は、当技術分野で周知のポリエステルカーボネートを製造するための類似の方法により、ジオール成分としての実施例 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 又は 13 で調製した式 (Ia-1) のモノマーの 1 つをジフェニルカーボネート等のカーボネート形成モノマーと反応させることにより得ることができる実施例 20 ~ 30 のホモポリカーボネートの物理的特性、すなわち屈折率 (n_D)、アッベ数 (v)、ガラス転移温度 (T_g) 及び複屈折 (Δn) を列挙する。また表 1 は、9,9-ビス (4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル) フルオレン及びジオール成分としてのビスフェノール A から製造された 2 種の比較ホモポリカーボネートの n_D 値及び T_g 値をそれぞれ列挙する。したがって、実施例 20 ~ 30 のホモポリカーボネートは、それぞれ、式 (IIa-1) のそれぞれの構造単位及び式 (III-1) の構造単位からなり、比較ホモポリカーボネートは、それぞれモノマー 9,9-ビス (4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル) フルオレン及びビスフェノール A から誘導された構造単位、並びに式 (III-1) の構造単位からなる。

40

【0399】

表 1 に示される実施例 20 ~ 30 のホモポリカーボネートの n_D 値、 v 値、 T_g 値及び Δn 値は、上述の Fox 式を用いて実施例 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10 又は 13 のモノマーから誘導された対応するコポリマーのそれぞれの値から算出した。これ

50

らのコポリマーの製造及びそれらの物理的データを以下の実施例 31～40 に記載する。
比較ホモポリカーボネートの n_D 値及び T_g 値は米国特許第 9,360,593 号明細書
から引用する。

【0400】

【表 4-1】

表 1: 実施例 20～30 のホモポリカーボネートの特性

実施例	モノマー	n_D	v	T_g [°C]	Δn
20	2-[4-[1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジフェニル-フェニル]-1-メチル-エチル]-2,6-ジフェニル-フェノキシ]エタノール(実施例 1 参照)	1.626	23.3	131	極めて弱い 正の Δn
21	2-[4-[1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジ(ナフタレン-1-イル)-フェニル]-1-メチル-エチル]-2,6-ジ(ナフタレン-1-イル)-フェノキシ]エタノール(実施例 2 参照)	1.669	18.5	145	
22	2-[4-[1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジ(ナフタレン-2-イル)-フェニル]-1-メチル-エチル]-2,6-ジ(ナフタレン-2-イル)-フェノキシ]エタノール(実施例 3 参照)	1.669	16.6	154	極めて弱い 正の Δn
23	2-[4-[1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジ(フェナントレン-9-イル)-フェニル]-1-メチル-エチル]-2,6-ジ(フェナントレン-9-イル)-フェノキシ]エタノール(実施例 4b 参照)	1.712	16	235	強い負の Δn
24	2-[4-[1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジ(1,2-ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル)-フェニル]-1-メチル-エチル]-2,6-ジ(1,2-ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル)-フェノキシ]エタノール(実施例 5 参照)	1.712	17.9	195	
25	2-[4-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジ(ナフタレン-1-イル)フェニル]スルホニル-2,6-ジ(ナフタレン-1-イル)フェノキシ]エタノール(実施例 6 参照)	1.679	18.6	155	
26	2-[4-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジ(ナフタレン-1-イル)フェニル]スルファニル-2,6-ジ(ナフタレン-1-イル)フェノキシ]エタノール(実施例 7 参照)	1.684	18.9	74	
27	2-[4-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジ(フェナントレン-9-イル)フェニル]スルホニル-2,6-ジ(フェナントレン-9-イル)フェノキシ]エタノール(実施例 8 参照)	1.716	16.7	197	

【0401】

10

20

30

40

50

【表 4 - 2】

実施例	モノマー	n_D	v	T_g [°C]	Δn
28	2-[4-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジ(ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル)フェニル]スルホニル-2,6-ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル)フェノキシ]エタノール(実施例 9 参照)	1.716	16.9	214	
29	2-[4-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジ(チアントレン-1-イル)フェニル]スルホニル-2,6-ジ(チアントレン-1-イル)フェノキシ]エタノール(実施例 10 参照)	1.709	20.1	166	
30	2,2'-(プロパン-2,2'-ジイルビス{[2,6-ジ(チアントレン-1-イル)-4,1-フェニレン]オキシ})ジ(エタン-1-オール)(実施例 13 参照)	1.702	20.6	197	
-	9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン*	1.639*		149*	
-	ビスフェノール A*	1.589*		148*	

*比較化合物; n_D 値及び T_g 値は米国特許第 9,360,593 号明細書に報告されたとおりである

【0402】

3.3 コポリカーボネートの製造についての例：

実施例 31：実施例 1 のモノマー及び B P E F から製造したコポリマー

原料として、3.00kg (4.83mol) の 2-[4-[1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジフェニル-フェニル]-1-メチル-エチル]-2,6-ジフェニル-フェノキシ]エタノール(実施例 1 参照、以下 TPBHBP A とも示される)、12.01kg (27.39mol) の 9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン(B P E F)、7.11kg (33.19mol) のジフェニルカーボネート(D P C)及び15mlの $2.5 \times 10^2 \text{ mol/l}$ ($7.8 \times 10^{-4} \text{ mol}$)の炭酸水素ナトリウムの水溶液を、スターラー及び蒸留装置を備えた50リットルの反応器に入れた。

【0403】

反応器を窒素でフラッシュした後、反応混合物を1時間205℃に加熱し、760トルの圧力で攪拌した。反応混合物を完全に溶解した後、圧力を15分で150トルまで低下させ、次いで、エステル交換反応を205℃及び150トルで20分間行った。さらに、反応混合物を37.5℃/時間の加熱比で240℃に加熱し、240℃及び150トルの反応条件を10分間維持した。次いで、圧力を10分で120トルまで低下させ、240℃及び120トルの反応条件を70分間維持した。次いで、圧力を10分で100トルまで低下させ、240℃及び100トルの反応条件を10分間維持した。さらに、圧力を40分で1トル以下まで低下させ、重合反応を240℃及び1トルで10分間攪拌しながら行った。反応終了後、反応器内に窒素を導入して昇圧し、生成されたポリカーボネート樹脂をペレット化し、反応器から取り出した。得られたポリカーボネート樹脂の特性を下記表 2 に要約する。

【0404】

10

20

30

40

50

【表 5】

表 2

樹脂	モノマー (mol%)		特性		
	TPBHBPA	BPEF	n_D	v	Tg [°C]
実施例 31	15	85	1.637	23.5	142
実施例 20*	100	0	1.626	23.3	131

* 実施例 20 のホモポリマーについて示される値は、表 1 で既に列挙された値に対応する。

10

【0405】

実施例 32：実施例 2 のモノマー及び B P E F から製造したコポリマー

原料として、4.70kg (5.72mol) の 2-[4-[1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジ(ナフタレン-1-イル)フェニル]-1-メチル-エチル]-2,6-ジ(ナフタレン-1-イル)フェノキシ]エタノール(実施例 2 参照、以下 T1NBHBPA と示される)、10.04kg (22.90mol) の 9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン(BPEF)、6.41kg (29.90mol) のジフェニルカーボネート(DPC)及び11mlの 2.5×10^{-2} mol/l (2.8×10^{-4} mol)の炭酸水素ナトリウムの水溶液を、スターラー及び蒸留装置を備えた50リットルの反応器に入れた。

20

【0406】

反応器を窒素でフラッシュした後、反応混合物を1時間205℃に加熱し、760トルの圧力で攪拌した。反応混合物を完全に溶解した後、圧力を15分で150トルまで低下させ、次いで、エステル交換反応を205℃及び150トルで20分間行った。さらに、反応混合物を37.5℃/時間の加熱比で240℃に加熱し、240℃及び150トルの反応条件を10分間維持した。次いで、圧力を10分で120トルまで低下させ、240℃及び120トルの反応条件を70分間維持した。その後、圧力を10分で100トルまで低下させ、240℃及び100トルの反応条件を10分間維持した。さらに、圧力を40分で1トル以下まで低下させ、重合反応を240℃及び1トルで10分間攪拌しながら行った。反応終了後、反応器内に窒素を導入して昇圧し、生成されたポリカーボネート樹脂をペレット化し、反応器から取り出した。得られたポリカーボネート樹脂の特性を表3に要約する。

30

【0407】

【表 6】

表 3

樹脂	モノマー (mol%)		特性		
	T1NBHBPA	BPEF	n_D	v	Tg [°C]
実施例 32	20	80	1.649	21.7	145
実施例 21*	100	0	1.669	18.5	145

* 実施例 21 のホモポリマーについて示される値は、表 1 で既に列挙された値に対応する。

40

【0408】

実施例 33：実施例 3 のモノマー及び B P E F から製造したコポリマー

原料として、6.51kg (7.93mol) の 2-[4-[1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジ(ナフタレン-2-イル)フェニル]-1-メチル-エチル]-2,6-ジ(ナフタレン-2-イル)フェノキシ]エタノール(実施例 3 参照、以下 T2NBHBPA と示される)、8.12kg (18.51mol) の 9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン(BPEF)、5.83kg (2

50

7.22 mol) のジフェニルカーボネート (DPC) 及び 31 ml の 2.5×10^{-2} mol/l (7.8×10^{-4} mol) の炭酸水素ナトリウムの水溶液を、スターラー及び蒸留装置を備えた 50 リットルの反応器に入れた。

【0409】

反応器を窒素でフラッシュした後、反応混合物を 1 時間 205℃ に加熱し、760 トルの圧力で攪拌した。反応混合物を完全に溶解した後、圧力を 15 分で 150 トルまで低下させ、次いで、エステル交換反応を 205℃ 及び 150 トルで 20 分間行った。さらに、反応混合物を 37.5℃/時間の加熱比で 240℃ に加熱し、240℃ 及び 150 トルの反応条件を 10 分間維持した。次いで、圧力を 10 分で 120 トルまで低下させ、240℃ 及び 120 トルの反応条件を 70 分間維持した。その後、圧力を 10 分で 100 トルまで低下させ、240℃ 及び 100 トルの反応条件を 10 分間維持した。さらに、圧力を 40 分で 1 トル以下まで低下させ、重合反応を 240℃ 及び 1 トルで 10 分間攪拌しながら行った。反応終了後、反応器内に窒素を導入して昇圧し、生成されたポリカーボネート樹脂をペレット化し、反応器から取り出した。得られたポリカーボネート樹脂の特性を表 4 に要約する。

【0410】

【表 7】

表 4

樹脂	モノマー (mol%)		特性		
	T2NBHBPA	BPEF	n_D	v	T _g [°C]
実施例 33	30	70	1.665	19.85	149
実施例 22*	100	0	1.669	16.61	154

* 実施例 22 のホモポリマーについて示される値は、表 1 で既に列挙された値に対応する。

【0411】

実施例 34：実施例 4b のモノマー及び BPEF から製造したコポリマー

原料として、8.32 kg (8.16 mol) の 2-[4-[1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジ(フェナントレン-9-イル)-フェニル]-1-メチルエチル]-2,6-ジ(フェナントレン-9-イル)-フェノキシ]エタノール (実施例 4b 参照、以下 T9PNBHBPA と示される)、8.35 kg (19.04 mol) の 9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン (BPEF)、6.00 kg (28.01 mol) のジフェニルカーボネート (DPC) 及び 32 ml の 2.5×10^{-2} mol/l (7.8×10^{-4} mol) の炭酸水素ナトリウムの水溶液を、スターラー及び蒸留装置を備えた 50 リットルの反応器に入れた。

【0412】

反応器を窒素でフラッシュした後、反応混合物を 1 時間 205℃ に加熱し、760 トルの圧力で攪拌した。反応混合物を完全に溶解した後、圧力を 15 分で 150 トルまで低下させ、次いで、エステル交換反応を 205℃ 及び 150 トルで 20 分間行った。さらに、反応混合物を 37.5℃/時間の加熱比で 240℃ に加熱し、240℃ 及び 150 トルの反応条件を 10 分間維持した。次いで、圧力を 10 分で 120 トルまで低下させ、240℃ 及び 120 トルの反応条件を 70 分間維持した。その後、圧力を 10 分で 100 トルまで低下させ、240℃ 及び 100 トルの反応条件を 10 分間維持した。さらに、圧力を 40 分で 1 トル以下まで低下させ、重合反応を 240℃ 及び 1 トルで 10 分間攪拌しながら行った。反応終了後、反応器内に窒素を導入して昇圧し、生成されたポリカーボネート樹脂をペレット化し、反応器から取り出した。得られたポリカーボネート樹脂の特性を表 5 に要約する。

【0413】

10

20

30

40

50

【表 8】

表 5

樹脂	モノマー (mol%)		特性		
	T9PNBHBPA	BPEF	n_D	v	Tg [°C]
実施例 34	30	70	1.675	19.1	179
実施例 23*	100	0	1.712	16	235

* 実施例 23 のホモポリマーについて示される値は、表 1 で既に列挙された値に対応する。

10

【0414】

実施例 35：実施例 5 のモノマー及び B P E F から製造したコポリマー

原料として、9.00kg (8.61mol) の 2-[4-[1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジ(1,2-ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル)-フェニル]-1-メチル-エチル]-2,6-ジ(1,2-ジベンゾ[b,d]チエン-4-イル)フェノキシ]エタノール(又は2,2'-((プロパン-2,2-ジイルビス(2,6-ビス(ジベンゾ[b,d]チオフェン-4-イル)-4,1-フェニレン))ビス(オキシ))ビス(エタン-1-オール)、実施例 5 参照、以下 T4DBTBHBPA とも示される)、8.81kg (20.09mol) の 9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン(BPEF)、6.33kg (29.56mol) のジフェニルカーボネート(DPC)及び11mlの $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ($2.8 \times 10^{-4} \text{ mol}$)の炭酸水素ナトリウムの水溶液を、スターラー及び蒸留装置を備えた50リットルの反応器に入れた。

20

【0415】

反応器を窒素でフラッシュした後、反応混合物を1時間205℃に加熱し、760トルの圧力で撹拌した。反応混合物を完全に溶解した後、圧力を15分で150トルまで低下させ、次いで、エステル交換反応を205℃及び150トルで20分間行った。さらに、反応混合物を37.5℃/時間の加熱比で240℃に加熱し、240℃及び150トルの反応条件を10分間維持した。その後、圧力を10分で120トルまで低下させ、240℃及び120トルの反応条件を70分間維持した。次いで、圧力を10分で100トルまで低下させ、240℃及び100トルの反応条件を10分間維持した。さらに、圧力を40分で1トル以下まで低下させ、重合反応を240℃及び1トルで10分間行った。反応終了後、反応器内に窒素を導入して昇圧し、生成されたポリカーボネート樹脂をペレット化し、反応器から取り出した。得られたポリカーボネート樹脂の特性を下記表 6 に要約する。

30

【0416】

【表 9】

表 6

樹脂	モノマー (mol%)		特性				
	T4DBTBHBPA	BPEF	n_D	v	Tg [°C]	Mw	Mn
実施例 35	30	70	1.675	20.3	-	26459	6524
実施例 24*	100	0	1.712	17.9	195	-	-

* 実施例 24 のホモポリマーについて示される値は、表 1 で既に列挙された値に対応する。

40

【0417】

実施例 36：実施例 6 のモノマー及び B P E F から製造したコポリマー

原料として、7.00kg (8.30mol) の 2-[4-[4-(2-ヒドロキシエ

50

トキシ) - 3, 5-ジ(ナフタレン-1-イル)フェニル]スルホニル-2, 6-ジ(ナフタレン-1-イル)フェノキシ]エタノール(実施例6参照、以下T1NBHBPSとも示される)、8.50kg(19.38mol)の9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン(BPEF)、6.11kg(28.51mol)のジフェニルカーボネート(DPC)及び11mlの $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ($2.8 \times 10^{-4} \text{ mol}$)の炭酸水素ナトリウムの水溶液を、スターラー及び蒸留装置を備えた50リットルの反応器に入れた。

【0418】

反応器を窒素でフラッシュした後、反応混合物を1時間205℃に加熱し、760トルの圧力で攪拌した。反応混合物を完全に溶解した後、圧力を15分で150トルまで低下させ、次いで、エステル交換反応を205℃及び150トルで20分間行った。さらに、反応混合物を37.5℃/時間の加熱比で240℃に加熱し、240℃及び150トルの反応条件を10分間維持した。その後、圧力を10分で120トルまで低下させ、240℃及び120トルの反応条件を70分間維持した。次いで、圧力を10分で100トルまで低下させ、240℃及び100トルの反応条件を10分間維持した。さらに、圧力を40分で1トル以下まで低下させ、重合反応を240℃及び1トルで10分間行った。反応終了後、反応器内に窒素を導入して昇圧し、生成されたポリカーボネート樹脂をペレット化し、反応器から取り出した。得られたポリカーボネート樹脂の特性を下記表7に要約する。

【0419】

【表10】

表7

樹脂	モノマー (mol%)		特性		
	T1NBHBPS	BPEF	n_D	v	Tg [°C]
実施例 37	30	70	1.658	20.9	150
実施例 25*	100	0	1.679	18.6	155

* 実施例 25 のホモポリマーについて示される値は、表 1 で既に列挙された値に対応する。

【0420】

実施例 37：実施例 7 のモノマー及び B P E F から製造したコポリマー

原料として、4.50kg(5.55mol)の2-[4-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3, 5-ジ(ナフタレン-1-イル)フェニル]スルファニル-2, 6-ジ(ナフタレン-1-イル)フェノキシ]エタノール(又は2, 2'-(チオビス(2, 6-ジ(ナフタレン-1-イル)-4, 1-フェニレン))ビス(オキシ))ビス(エタン-1-オール、実施例7参照、以下T1NBHTDPとも示される)、9.73kg(22.19mol)の9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン(BPEF)、6.64kg(28.58mol)のジフェニルカーボネート(DPC)及び11mlの $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ($2.8 \times 10^{-4} \text{ mol}$)の炭酸水素ナトリウムの水溶液を、スターラー及び蒸留装置を備えた50リットルの反応器に入れた。

【0421】

反応器を窒素でフラッシュした後、反応混合物を1時間205℃に加熱し、760トルの圧力で攪拌した。反応混合物を完全に溶解した後、圧力を15分で150トルまで低下させ、次いで、エステル交換反応を205℃及び150トルで20分間行った。さらに、反応混合物を37.5℃/時間の加熱比で240℃に加熱し、240℃及び150トルの反応条件を10分間維持した。次いで、圧力を10分で120トルまで低下させ、240℃及び120トルの反応条件を70分間維持した。その後、圧力を10分で100トルまで低下させ、240℃及び100トルの反応条件を10分間維持した。さらに、圧力を40分で1トル以下まで低下させ、重合反応を240℃及び1トルで10分間行った。反応

終了後、反応器内に窒素を導入して昇圧し、生成されたポリカーボネート樹脂をペレット化し、反応器から取り出した。得られたポリカーボネート樹脂の特性を表 8 に要約する。

【 0 4 2 2 】

【表 1 1】

表 8

樹脂	モノマー (mol%)		特性				
	T1NBHTDP	BPEF	n_D	v	T_g [°C]	Mw	Mn
実施例 37	20	80	1.653	21.8	112	6846	6206
実施例 26*	100		1.684	18.9	74	-	-

* 実施例 26 のホモポリマーについて示される値は、表 1 で既に列挙された値に対応する。

10

【 0 4 2 3 】

実施例 3 8：実施例 8 のモノマー及び B P E F から製造したコポリマー

原料として、4.24kg (4.06mol) の 2- [4- [4- (2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジ (フェナントレン-9-イル) フェニル] スルホニル-2,6-ジ (フェナントレン-9-イル) フェノキシ] エタノール (実施例 8 参照、以下 T9PNBHBPS とも示される)、10.09kg (23.02mol) の 9,9-ビス [4- (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル] フルオレン (B P E F とも示される)、5.92kg (27.62mol) のジフェニルカーボネート (D P C とも示される) 及び 11ml の $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ($2.7 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ($10 \times 10^{-6} \text{ mol} \sim 1 \text{ mol}$ の合計量のジヒドロキシ化合物)) の炭酸水素ナトリウムの水溶液を、スターラー及び蒸留装置を備えた 50 リットルの反応器に入れた。

20

【 0 4 2 4 】

反応器を窒素でフラッシュした後、反応混合物を 1 時間 205℃ に加熱し、760 トルの圧力で攪拌した。反応混合物を完全に溶解した後、圧力を 15 分以内で 150 トルまで低下させ、次いで、エステル交換反応を 205℃ 及び 150 トルで 20 分間行った。さらに、反応混合物を 37.5℃/時間の加熱比で 240℃ に加熱し、240℃ 及び 150 トルの反応条件を 10 分間維持した。次いで、圧力を 10 分で 120 トルまで低下させ、240℃ 及び 120 トルの反応条件を 70 分間維持した。その後、圧力を 10 分で 100 トルまで低下させ、240℃ 及び 100 トルの反応条件を 10 分間維持した。さらに、圧力を 40 分で 1 トル以下まで低下させ、重合反応を 240℃ 及び 1 トルで 10 分間攪拌しながら行った。反応終了後、反応器内に窒素を導入して昇圧し、生成されたポリカーボネート樹脂をペレット化し、反応器から取り出した。得られたポリカーボネート樹脂の特性を表 9 に要約する。

30

【 0 4 2 5 】

【表 1 2】

表 9

樹脂	モノマー (mol%)		特性		
	T9PNBHBPS	BPEF	n_D	v	T_g [°C]
実施例 38	15	85	1.661	21.0	157

40

【 0 4 2 6 】

実施例 3 9：実施例 1 0 のモノマー及び B P E F から製造したコポリマー

原料として、5.06kg (4.23mol) の 2- [4- [4- (2-ヒドロキシエトキシ)-3,5-ジ (チアントレン-1-イル) フェニル] スルホニル-2,6-ジ (

50

チアントレン-1-イル)フェノキシ]エタノール(又は2,2'-((スルホニルビス(2,6-ジ(チアントレン-1-イル)-4,1-フェニレン))ビス(オキシ))ビス(エタン-1-オール)、実施例10参照、以下T1TNTBHBPSとも示される)、10.51kg(23.96mol)の9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン(BPEFとも示される)、6.19kg(28.89mol)のジフェニルカーボネート(DPCとも示される)及び11mlの $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ($2.8 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ($10 \times 10^{-6} \text{ mol} \sim 1 \text{ mol}$ の合計量のジヒドロキシ化合物))の炭酸水素ナトリウムの水溶液を、スターラー及び蒸留装置を備えた50リットルの反応器に入れた。

【0427】

反応器を窒素でフラッシュした後、反応混合物を1時間205℃に加熱し、760トルの圧力で攪拌した。反応混合物を完全に溶解した後、圧力を15分以内に150トルまで低下させ、次いで、エステル交換反応を205℃及び150トルで20分間行った。さらに、反応混合物を37.5℃/時間の加熱比で240℃に加熱し、240℃及び150トルの反応条件を10分間維持した。次いで、圧力を10分で120トルまで低下させ、240℃及び120トルの反応条件を70分間維持した。その後、圧力を10分で100トルまで低下させ、240℃及び100トルの反応条件を10分間維持した。さらに、圧力を40分で1トル以下まで低下させ、重合反応を240℃及び1トルで10分間攪拌しながら行った。反応終了後、反応器内に窒素を導入して昇圧し、生成されたポリカーボネート樹脂をペレット化し、反応器から取り出した。得られたポリカーボネート樹脂の特性を表10に要約する。

【0428】

【表13】

表 10

樹脂	モノマー (mol%)		特性				
	T1TNTBHBPS	BPEF	n_D	v	Tg [°C]	Mw	Mn
実施例 39	15	85	1.661	22.3	151	21766	13021
実施例 29*	100		1.709	21.0	166	-	-

* 実施例 29 のホモポリマーについて示される値は、表 1 で既に列挙された値に対応する。

【0429】

実施例 40：実施例 13 のモノマー及び B P E F から製造したコポリマー

原料として、9.91kg(8.44mol)の2,2'-((プロパン-2,2-ジイルビス{[2,6-ジ(チアントレン-1-イル)-4,1-フェニレン]オキシ})ジ(エタン-1-オール)(又は2,2'-((プロパン-2,2-ジイルビス(2,6-ジ(チアントレン-1-イル)-4,1-フェニレン))ビス(オキシ))ビス(エタン-1-オール))、実施例13参照、以下T1TNTBHBPAとも示される)、8.64kg(19.70mol)の9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン(BPEFとも示される)、6.21kg(28.99mol)のジフェニルカーボネート(DPCとも示される)及び11mlの $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ ($2.8 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ($10 \times 10^{-6} \text{ mol} \sim 1 \text{ mol}$ の合計量のジヒドロキシ化合物))の炭酸水素ナトリウムの水溶液を、スターラー及び蒸留装置を備えた50リットルの反応器に入れた。

【0430】

反応器を窒素でフラッシュした後、反応混合物を1時間205℃に加熱し、760トルの圧力で攪拌した。反応混合物を完全に溶解した後、圧力を15分以内に150トルまで低下させ、次いで、エステル交換反応を205℃及び150トルで20分間行った。さらに、反応混合物を37.5℃/時間の加熱比で240℃に加熱し、240℃及び150ト

ルの反応条件を10分間維持した。次いで、圧力を10分で120トルまで低下させ、240℃及び120トルの反応条件を70分間維持した。その後、圧力を10分で100トルまで低下させ、240℃及び100トルの反応条件を10分間維持した。さらに、圧力を40分で1トル以下まで低下させ、重合反応を240℃及び1トルで10分間攪拌しながら行った。反応終了後、反応器内に窒素を導入して昇圧し、生成されたポリカーボネート樹脂をペレット化し、反応器から取り出した。得られたポリカーボネート樹脂の特性を表11に要約する。

【0431】

【表14】

表 11

樹脂	モノマー (mol%)		特性				
	T1TNTBHBPA	BPEF	n_D	v	Tg [°C]	Mw	Mn
実施例 40	30	70	1.671	21.9	169	18336	11051
実施例 30*	100		1.702	20.6	197		

* 実施例 30 のホモポリマーについて示される値は、表 1 で既に列挙された値に対応する。

【0432】

実施例 41：実施例 15 のモノマー及び B P E F から製造したコポリマー

原料として、14.7047 g (0.0335 mol) の 9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン (B P E F)、11.1975 g (0.0144 mol) の実施例 15 で得た 2,2'-{[3,3',5,5'-テトラ(フェナントレン-2-イル)][1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジイル}ビス(オキシ)}ジ(エタン-1-オール) (T2NBHB4P)、10.5222 g (0.0491 mol) のジフェニルカーボネート (D P C) 及び 0.4025×10^{-4} g (0.4771×10^{-6} mol) の炭酸水素ナトリウムを、スターラー及び蒸留装置を備えた 300 ミリリットルの反応器に入れた。

【0433】

反応器を窒素でフラッシュした後、内圧を 101.3 kPa に設定した。反応器を 200℃に加熱した油浴に浸漬して、エステル交換反応を開始した。反応開始 5 分後に反応混合物の攪拌を開始した。20 分後、圧力を 10 分間にわたって 101.3 kPa から 26.66 kPa まで低下させ、その間、反応混合物を 210℃に加熱した。反応混合物をさらに加熱して、反応開始後 60 分以内に 220℃に到達させた。圧力を反応開始後 80 分の時点から 10 分間にわたって 20.00 kPa まで低下させ、次いで、反応混合物を 240℃に加熱しながら、圧力を 0.1 kPa 以下まで低下させた。次いで、240℃及び 0.1 kPa 以下の条件を 30 分間維持した。その後、窒素ガスを導入して圧力を 101.3 kPa に戻して、所望のポリカーボネート樹脂を得た。得られた樹脂の特性を表 12 に要約する。

【0434】

実施例 42：実施例 14 c のモノマー及び B P E F から製造したコポリマー

原料として、16.0001 g (0.0365 mol) の 9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン (B P E F)、12.1815 g (0.0156 mol) の実施例 14 c で得た 2,2'-{[3,3',5,5'-テトラ(ナフタレン-1-イル)][1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジイル}ビス(オキシ)}ジ(エタン-1-オール) (T1NBHB4P)、11.4484 g (0.0534 mol) のジフェニルカーボネート (D P C) 及び 0.4379×10^{-4} g (0.5213×10^{-6} mol) の炭酸水素ナトリウムを、スターラー及び蒸留装置を備えた 300 ミリリットルの反応器に入れた。

【0435】

反応器を窒素でフラッシュした後、内圧を101.3 kPaに設定した。反応器を200℃に加熱した油浴に浸漬して、エステル交換反応を開始した。反応開始5分後に反応混合物の攪拌を開始した。20分後、圧力を10分間にわたって101.3 kPaから26.66 kPaまで低下させ、その間、反応混合物を210℃に加熱した。反応混合物をさらに加熱して、反応開始後60分以内に220℃に到達させた。圧力を反応開始後80分の時点から10分間にわたって20.00 kPaまで低下させ、次いで、反応混合物を240℃に加熱しながら、圧力を0.1 kPa以下まで低下させた。次いで、240℃及び0.1 kPa以下の条件を30分間維持した。その後、窒素ガスを導入して圧力を101.3 kPaに戻して、所望のポリカーボネート樹脂を得た。得られた樹脂の特性を表12に要約する。

10

【0436】

比較例：BNE及びBPEFから製造したコポリカーボネート

この比較例のコポリカーボネート樹脂は、モノマーとして、T2NBHB4Pの代わりに、2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,1'-ビナフチル(BNE)を用いた以外は、上記の実施例41について記載された方法と類似の方法で製造した。得られた樹脂の特性を表12に要約する。

【0437】

【表15】

表12

樹脂	モノマー (mol%)				特性				
	T2NBHB4P	T1NBHB4P	BNE	BPEF	n_D	v	Tg [°C]	Mw	CLWC* [%]
実施例 41	30	0	0	70	1.6741	18.76	157	30000	1.6
実施例 42	0	30	0	70	1.6637	20.25	159	23000	1.2
比較例	0	0	30	70	1.6470	22.05	137	34000	1.8

* CLWC(低分子量化合物の含有量)値は下記のように決定した。

20

30

【0438】

表12に列挙される低分子量化合物の含有量(CLWC)は、ポリスチレン標準を用いて校正したGPCデータに基づいて上に詳述される手順を用いて算出した。例えば、実施例14の樹脂について表12に報告されるCLWC値は、上記の式を用いて、図3に示される樹脂のGPCダイアグラムから得られる個々のピークの面積から算出した。関連するピークデータを下記表13及び表13-2に要約する。具体的には、Mw値が1000未満の化合物のピーク面積の合計を算出し(66697+23135+12863=102695)、全ピークの総面積(6318321)と関連付けた。したがって、実施例41の樹脂中の低分子量化合物の含有量は1.6%であると算出された(102695/6318321×100)。

40

【0439】

50

【表 16】

表 13: 実施例 41 の樹脂についての GPC ダイアグラムのピークに関するデータ

ピークの番号	ピークトップの保持時間 [分]	ピークトップでの M_w	ピーク面積	ピーク面積割合 [%]
1	22.810	29962	6105782	96.6361
2	27.007	2477	53104	0.8405
3	27.640	1664	56740	0.8980
4	28.598	903	66697	1.0556
5	29.553	485	23135	0.3662
6	30.430	271	12863	0.2036
合計	-	-	6318321	100

10

【0440】

複屈折測定：

図 1 は、実施例 31、33 及び 34 で製造した樹脂並びにビスフェノール A 由来のポリカーボネート樹脂の位相差又は複屈折の測定の結果を示している。

【0441】

図 2 は、実施例 31、33 及び 34 のポリマーの位相差又は複屈折についての図 1 の部分的に拡大した部分である。

20

【0442】

図 1 中、「TPBHBP A / BPEF」は、実施例 31 のコポリカーボネート（15 : 85 のモル比のモノマー TPBHBP A と BPEF から製造した）を表し、「T2NBHBP A / BPEF」は、実施例 33 のコポリカーボネート（30 : 70 のモル比のモノマー T2NBHBP A と BPEF から製造した）を表し、「T9PNBHP A / BPEF」は、実施例 34 のコポリカーボネート（30 : 70 のモル比のモノマー T9PNBHP A と BPEF から製造した）を表し、「BP A - PC」は、ジオールモノマーとしてのビスフェノール A（BP A）から製造したホモポリカーボネートを表す（表 1 の最後の項目を比較）。

【0443】

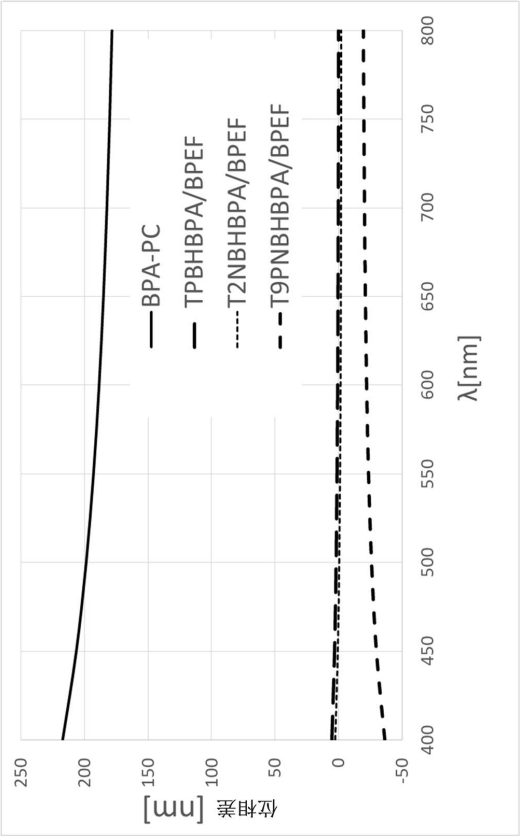
図 1 により、TPBHBP A、T2NBHBP A 及び T9PNBHP A が、正又は負の複屈折の極めて低い絶対値を有するポリカーボネートを提供することが確認される。これらの特性は従来の材料では見出されておらず、TPBHBP A、T2NBHBP A 及び T9PNBHP A は光学材料として特に有用である。

30

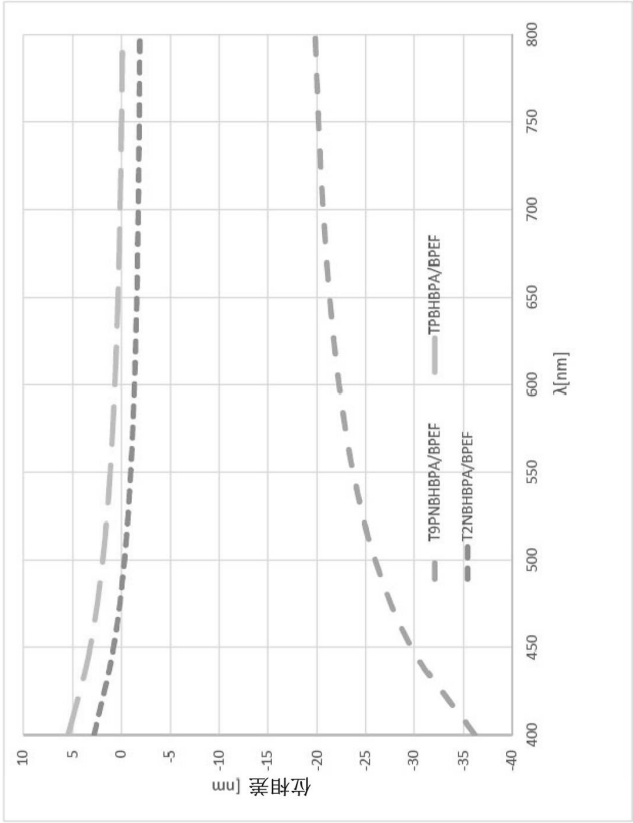
40

50

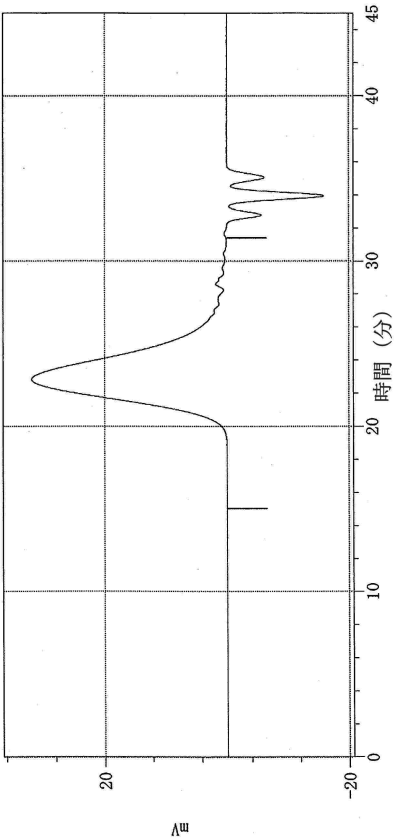
【図面】
【図 1】



【図 2】



【図 3】



10

20

30

40

50

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/074976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C43/23 C07C317/22 C07D333/76 C08G64/06 ADD.		
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) C07D C07C C09J C08G Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 084 433 A (GEN ELECTRIC) 20 September 1967 (1967-09-20)	1-30
Y	example 6 page 13, lines 20-57 page 14, lines 4-12	1-30
X	US 3 739 035 A (WEBB J ET AL) 12 June 1973 (1973-06-12)	1-13, 16-18, 29, 30
Y	example 1 column 5, lines 17-27 column 2, line 16	1-30
X	US 4 082 808 A (HAY ALLAN S) 4 April 1978 (1978-04-04)	1-13, 16-18, 30
Y	example 1; table 1 column 11, lines 36-40	1-13
	----- -/--	
☒ 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 19 January 2023		Date of mailing of the international search report 26/01/2023
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Gutke, Hans-Jürgen

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/074976

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/079225 A1 (REUTER CHEMISCHE APPBAU E K [DE]) 23 April 2020 (2020-04-23) cited in the application	1-30
Y	claims 1, 23-25, 31 page 63, lines 4-9 pages 89-90	1-30
X	----- BECKER HANS DIETER: "Oxidative trimerization of 2,4-diphenylphenol", THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 34, no. 6, 1 June 1969 (1969-06-01), pages 2027-2029, XP055972302, ISSN: 0022-3263, DOI: 10.1021/jo01258a131 compound 4	1-11, 14, 15
X	----- LAYE REBECCA H. ET AL: "Comparison of Metal-Metal Electronic Interactions in an Isomeric Pair of Dinuclear Ruthenium Complexes with Different Bridging Pathways: Effective Hole Transfer through a Bis-phenolate Bridge", INORGANIC CHEMISTRY, vol. 40, no. 16, 1 July 2001 (2001-07-01), pages 4089-4092, XP55972660, Easton, US ISSN: 0020-1669, DOI: 10.1021/ic010054p compound H2L	1-4
X	----- WO 2015/127941 A1 (ABOU ELSAOUY YASMINE MOHAMED HASHEM EZZ EL DIN [EG] ET AL.) 3 September 2015 (2015-09-03) claim 1; compound 7	1-4
X	----- WO 01/34694 A1 (CYTEC TECH CORP [US]) 17 May 2001 (2001-05-17) claim 3 page 77; example 8	1-4
X	----- JP 2015 155397 A (JAPAN POLYPROPYLENE CORP; JAPAN POLYETHYLENE CORP) 27 August 2015 (2015-08-27) claim 1 second row of compounds; paragraph [0051]	1-4
	----- -/--	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/074976

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LAYE REBECCA H. ET AL: "Comparison of Metal-Metal Electronic Interactions in an Isomeric Pair of Dinuclear Ruthenium Complexes with Different Bridging Pathways: Effective Hole Transfer through a Bis-phenolate Bridge", INORGANIC CHEMISTRY, vol. 40, no. 16, 1 July 2001 (2001-07-01), pages 4089-4092, XP055972660, Easton, US ISSN: 0020-1669, DOI: 10.1021/ic010054p compound H2L2 -----	1-4
X	US 2019/194237 A1 (CHOI JONGWON [KR] ET AL) 27 June 2019 (2019-06-27) page 87; compound 6_3 -----	1-4, 7
X	MATSUTA YUYA ET AL: "Modulation of Open-shell Characters of Amine-inserted Diphenoquinones via Structural Modification", CHEMISTRY - AN ASIAN JOURNAL, vol. 12, no. 15, 4 August 2017 (2017-08-04), pages 1889-1894, XP093013703, ISSN: 1861-4728, DOI: 10.1002/asia.201700652 Retrieved from the Internet: URL: https://api.wiley.com/onlinelibrary/tdm/v1/articles/10.1002%2Fasia.201700652 bis-phenol precursors of compounds 2a-d, see supporting information -----	1-12
X	WO 2006/092433 A1 (BASF AG [DE]; FRIEDRICH MARKO [DE] ET AL.) 8 September 2006 (2006-09-08) claim 1; compound I table 1; compounds Ia1_1, Ia1_2, Ia1_7 table 2; compound Ia2_6 -----	1-12
X	ANIL V ET AL: "Synthesis and antimicrobial activity of novel substituted 4-[3-(1H-benzimidazol-2-yl)-4-hydroxybenzyl]-2-(1H-benzimidazol-2-yl)phenol derivatives", RUSSIAN JOURNAL OF GENERAL CHEMISTRY, PLEIADES PUBLISHING, MOSCOW, vol. 87, no. 11, 15 December 2017 (2017-12-15), pages 2648-2653, XP036405231, ISSN: 1070-3632, DOI: 10.1134/S1070363217110202 [retrieved on 2017-12-15] compounds 4a-h -----	1-4, 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/074976

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Bglu8a J ET AL: "SYNTHESIS Op 2,2-BIS-/4-HYDROXYS,S-DI-(I-BRRZOPRIDZOLYL) PHRRYI&ROPARK", Tetrahedron Letters, 1 January 1968 (1968-01-01), pages 1167-1170, XP93014125, Retrieved from the Internet: URL:https://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S0040403901989130/pdf?md5=4baf 1cb7867bfdbd5675287b20f8f22d&pid=1-s2.0-S0 040403901989130-main.pdf [retrieved on 2023-01-16] compound II	1-4,7,11
X	CN 101 891 895 B (UNIV NANJING AERONAUTICS) 30 November 2011 (2011-11-30) paragraphs [0033], [0045]	1-4,7
X	WEYLAND H G ET AL: "Synthesis and properties of polyesters based on substituted bisphenols", EUROPEAN POLYMER JOURNAL, PERGAMON PRESS LTD OXFORD, GB, vol. 6, no. 10, 1 October 1970 (1970-10-01), pages 1339-1346, XP024053855, ISSN: 0014-3057, DOI: 10.1016/0014-3057(70)90066-2 [retrieved on 1970-10-01] table 1; compound VI table 2; compounds 9, 10	1-12, 16-18,20
X	CN 112 266 493 A (DONG TIANDU) 26 January 2021 (2021-01-26) paragraph [0018]	1-12
X	CN 106 749 095 B (NAT UNIV DONG HWA) 23 October 2018 (2018-10-23) claim 1	1-4,7
X	Bglu8a J ET AL: "SYNTHESIS Op 2,2-BIS-/4-HYDROXYS,S-DI-(I-BRRZOPRIDZOLYL) PHRRYI&ROPARK", Tetrahedron Letters, 1 January 1968 (1968-01-01), pages 1167-1170, XP093014125, Retrieved from the Internet: URL:https://www.sciencedirect.com/science/ article/pii/S0040403901989130/pdf?md5=4baf 1cb7867bfdbd5675287b20f8f22d&pid=1-s2.0-S0 040403901989130-main.pdf [retrieved on 2023-01-16] compound II	1-4,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/074976

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 112 142 561 A (WANHUA CHEMICAL GROUP CO LTD) 29 December 2020 (2020-12-29) page 4; compounds IV-VI -----	1-12
X	JP 2007 169304 A (NEW JAPAN CHEM CO LTD) 5 July 2007 (2007-07-05) page 12, line 7-8: bis (4-hydroxy 3, 5- diphenyl phenyl) thioether; bis (4-hydroxy 3, 5- dinaphthylphenyl) thioether page 9, lines 23-25: bis (4-hydroxy 3, 5- diphenyl phenyl) sulfone; and bis (4-hydroxy 3, 5- dinaphthyl phenyl) sulfone page 10, 9-th from last and 11-th from last compounds of paragraph 38: , bis (4-hydroxy 3, 5- dinaphthyl phenyl) ether; and bis (4-hydroxy 3, 5- diphenyl phenyl) ether -----	1-12
X	JP H02 111743 A (IDEMITSU KOSAN CO) 24 April 1990 (1990-04-24) cited in the application claim 1 page 3, left column, second and third chemical structure -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2022/074976

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1084433	A	20-09-1967	DE 1493767 A1 GB 1084433 A NL 6410238 A	30-04-1969 20-09-1967 04-03-1965
US 3739035	A	12-06-1973	NONE	
US 4082808	A	04-04-1978	US 3953519 A US 4082808 A	27-04-1976 04-04-1978
WO 2020079225	A1	23-04-2020	TW 202016056 A US 2021340317 A1 WO 2020079225 A1	01-05-2020 04-11-2021 23-04-2020
WO 2015127941	A1	03-09-2015	NONE	
WO 0134694	A1	17-05-2001	AU 1596001 A EP 1238003 A1 KR 20020050269 A US 6344505 B1 WO 0134694 A1	06-06-2001 11-09-2002 26-06-2002 05-02-2002 17-05-2001
JP 2015155397	A	27-08-2015	JP 6336870 B2 JP 2015155397 A	06-06-2018 27-08-2015
US 2019194237	A1	27-06-2019	CN 110563767 A EP 3502117 A1 KR 20190076708 A US 2019194237 A1	13-12-2019 26-06-2019 02-07-2019 27-06-2019
WO 2006092433	A1	08-09-2006	AT 410432 T CN 101723809 A EP 1858903 A1 EP 1942111 A1 ES 2313618 T3 JP 5279275 B2 JP 2008538101 A US 2008167504 A1 WO 2006092433 A1	15-10-2008 09-06-2010 28-11-2007 09-07-2008 01-03-2009 04-09-2013 09-10-2008 10-07-2008 08-09-2006
CN 101891895	B	30-11-2011	NONE	
CN 112266493	A	26-01-2021	NONE	
CN 106749095	B	23-10-2018	NONE	
CN 112142561	A	29-12-2020	NONE	
JP 2007169304	A	05-07-2007	JP 4961726 B2 JP 2007169304 A	27-06-2012 05-07-2007
JP H02111743	A	24-04-1990	NONE	

International Application No. PCT/EP2022/074976

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 15(completely); 1-14, 16-30(partially)

compounds of formula I wherein X is a bond

2. claims: 1-12, 14, 16-30(all partially)

compounds of formula I wherein X is O, N-(C1-C4)-alkyl or N-AR1

3. claims: 1-14, 16-30(all partially)

compounds of formula I wherein X is CR5R6

4. claims: 1-14, 16-30(all partially)

compounds of formula I wherein X is S

5. claims: 1-14, 16-30(all partially)

compounds of formula I wherein X is SO, or SO2

10

20

30

40

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2022/074976**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

10

20

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims;; it is covered by claims Nos.:

30

40

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 7 D 339/08 (2006.01)
G 0 2 B 1/04 (2006.01)

F I

C 0 7 D 339/08
G 0 2 B 1/04

テーマコード (参考)

,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,D
K,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),O
A(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,B
B,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB
,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,
LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,
QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,W
S,ZA,ZM,ZW

ウ エーカー内

(72)発明者

ロイター, カール

ドイツ連邦共和国 7 9 1 0 8 フライブルク, エンゲッサーシュトラッセ 4 ベー, ロイター ヒ
ェミッシェ アパラテbau エーカー内

(72)発明者

コシュケル, フィリップ

ドイツ連邦共和国 7 9 1 0 8 フライブルク, エンゲッサーシュトラッセ 4 ベー, ロイター ヒ
ェミッシェ アパラテbau エーカー内

(72)発明者

シュトルツ, フローリアン

ドイツ連邦共和国 7 9 1 0 8 フライブルク, エンゲッサーシュトラッセ 4 ベー, ロイター ヒ
ェミッシェ アパラテbau エーカー内

(72)発明者

カントール, マーク

ドイツ連邦共和国 7 9 1 0 8 フライブルク, エンゲッサーシュトラッセ 4 ベー, ロイター ヒ
ェミッシェ アパラテbau エーカー内

(72)発明者

加藤 宣之

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社内

(72)発明者

西森 克吏

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内

(72)発明者

茂木 篤志

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内

(72)発明者

石原 健太郎

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社内

(72)発明者

池田 慎也

新潟県新潟市北区松浜町3500 三菱瓦斯化学株式会社 新潟工場内

(72)発明者

渡邊 貴史

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内

(72)発明者

緒方 龍展

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内

(72)発明者

高松 一貴

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内

(72)発明者

原田 祐太郎

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内

F ターム (参考)

4H006 AA01 AA03 AB46 GP03 GP10 TA02 TA04 TB13 TB14

4J029 AA08 AA09 AA10 AB01 AC01 AC02 AD07 AD10 AE04 BB13A

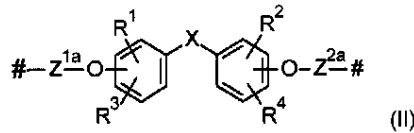
BB16A HC05A

【要約の続き】

&sup_end>-CH₂-OH、-Alk'-C(O)OR、-CH₂-Ar²-C(O)OR^x及び-C(O)-Ar²-C(O)OR^x (R^xは、水素、フェニル、ベンジル及びC₁-C₄-アルキルからなる群から選択される) から独立して選択され; R¹及びR²は、環員として6~26個の炭素原子を有する任意に置換された単環式

及び $-C(O)-Ar^2-C(O)OR^x$ (R^x は、水素、フェニル、ベンジル及び C_1-C_4 -アルキルからなる群から選択される) から独立して選択され； R^1 及び R^2 は、環員として6～26個の炭素原子を有する任意に置換された単環式又は多環式アリール及び環員として合計5～26個の原子を有する任意に置換された単環式又は多環式ヘタリールからなる群から独立して選択され； R^5 は、水素、 C_1-C_4 -アルキル及び Ar^1 基からなる群から選択され； R^6 は、水素及び C_1-C_4 -アルキルからなる群から選択され； Alk は C_2-C_4 -アルカンジイルである。但し、 R^3 及び R^4 が両者ともに水素である場合、 R^1 及び R^2 は両者ともにフェニルではない。) に関する。また本発明は、下記式 (I I) で表される構造単位を含む熱可塑性樹脂を製造するためのモノマーとしての本明細書で定義される式 (I) の化合物：

【化2】



(式中、#は隣接する構造単位への結合点を表し；そして、 X 、 Z^{1a} 、 Z^{2a} 、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は本明細書で定義されるとおりである) の使用、及び該熱可塑性樹脂に関する。また本発明は、本明細書で定義される式 (I I) で表される構造単位を含む熱可塑性樹脂からなる光学素子に関する。