(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年5月12日(12.05.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/097396 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 41/30 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
C07C 43/23 (2006.01) ***C08G 63/197*** (2006.01)
C08G 64/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/036373

(22) 国際出願日： 2021年10月1日(01.10.2021)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2020-184218 2020年11月4日(04.11.2020) JP

(71) 出願人: 帝人株式会社(**TEIJIN LIMITED**) [JP/JP]; 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目２番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 布目 和徳 (**NUNOME Kazunori**); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島三丁目２番４号 帝人株式会社内 Osaka (JP).

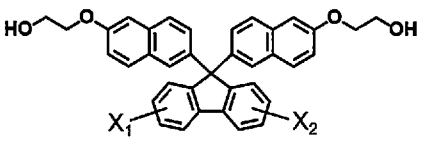
(74) 代理人: 為山 太郎 (**TAMEYAMA Taro**); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目２番１号 帝人株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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,

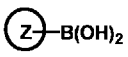
WO 2022/097396 A1

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING COMPOUND HAVING FLUORENE SKELETON, AND COMPOUND HAVING FLUORENE SKELETON

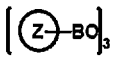
(54) 発明の名称： フルオレン骨格を有する化合物の製造方法およびフルオレン骨格を有する化合物



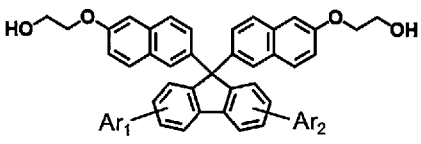
（１）



（２）



（３）



（４）

(57) **Abstract:** Provided are: a method for producing a compound having a fluorene skeleton, the method being characterized by including a step for obtaining a compound having a fluorene skeleton and represented by formula (4) by reacting a compound represented by formula (1) with boronic acids represented by formula (2) or (3) in a reaction solvent in the presence of a base and a palladium-based catalyst, wherein at least dimethylformamide is used as the reaction solvent; a compound which has a fluorene skeleton and is represented by formula (4), and in which

［続葉有］

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, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

the Hazen unit color number (APHA) of a 5 wt% solution dissolved in dimethylformamide is at most 50; a compound having an improved hue and a novel fluorene skeleton; and a method for producing the same. (In the formula, X_1 and X_2 each independently represent a halogen atom.) (In the formula, Z's each independently represent a C6-C20 aromatic group which may have a substituent.) (In the formula, Ar_1 and Ar_2 each independently represent a C6-C20 aromatic group which may have a substituent.)

(57) 要約:下記式(1)で表される化合物と下記式(2)または(3)で表されるボロン酸類とを反応溶媒中、塩基およびパラジウム系触媒の存在下で反応し、下記式(4)で表されるフルオレン骨格を有する化合物を得る工程において、反応溶媒として少なくともジメチルホルムアミドを使用することを特徴とするフルオレン骨格を有する化合物の製造方法およびジメチルホルムアミドに溶解させた5重量%溶液のハーゼン単位色数(APHA)が50以下である下記式(4)で示されるフルオレン骨格を有する化合物であり、色相の改善された新規フルオレン骨格を有する化合物およびその製造方法を提供する。 (式中、X_1、X_2はそれぞれ独立にハロゲン原子を示す。) (式中、Zはそれぞれ独立に炭素数が6～20の置換基を有してもよい芳香族基を示す。) (式中、Ar_1、Ar_2はそれぞれ独立に炭素数が6～20の置換基を有してもよい芳香族基を示す。)

明　細　書

発明の名称 ：

フルオレン骨格を有する化合物の製造方法およびフルオレン骨格を有する化合物

技術分野

[0001]　本発明は、フルオレン骨格を有する化合物の製造方法およびフルオレン骨格を有する化合物に関する。

背景技術

[0002]　近年、９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル）フルオレンなどのフルオレン骨格を有する化合物は、耐熱性、透明性に優れ、高屈折率を備えたポリマー（例えばエポキシ樹脂、ポリエステル、ポリエーテル、ポリカーボネート等）を製造するための原料として有望であり、光学レンズ、フィルム、プラスチック光ファイバー、光ディスク基盤、耐熱性樹脂やエンジニヤリングプラスチックなどの素材原料として期待されている（特許文献１）。また、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（特許文献２）、９，９－ビス［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２，７－ジフェニルフルオレン（特許文献３）等、各種フルオレン骨格を有する化合物が開発されている。これら化合物の開発により素材の高機能化が進む一方、フルオレン骨格を有する化合物の構造が複雑化しているため、その製造方法も複雑化しており、製造方法の複雑化による得られる化合物の色相劣化の改善や、製造方法自体の効率化などが求められている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第４１４０９７５号公報

特許文献2：特開２０１４－２８８０６号公報

特許文献3：国際公開第２０１９／１５１２６４号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明の目的は、色相の改善されたフルオレン骨格を有する化合物の製造方法および色相の改善されたフルオレン骨格を有する化合物を提供することにある。また、本発明の目的は、収率および生産性を向上させるフルオレン骨格を有する化合物の製造方法を提供することにある。

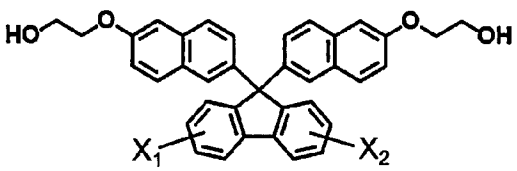
課題を解決するための手段

[0005] 本発明者らは、以下の態様を有する本発明により、上記課題を解決できることを見出した。

《態様１》

下記式（１）で表される化合物と下記式（２）または（３）で表されるボロン酸類とを反応溶媒中、塩基およびパラジウム系触媒の存在下で反応し、下記式（４）で表されるフルオレン骨格を有する化合物を得る工程において、反応溶媒として少なくともジメチルホルムアミドを使用することを特徴とするフルオレン骨格を有する化合物の製造方法。

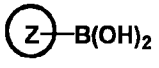
[0006] [化1]



（１）

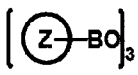
[0007] （式中、X_1、X_2はそれぞれ独立にハロゲン原子を示す。）

[0008] [化2]



（２）

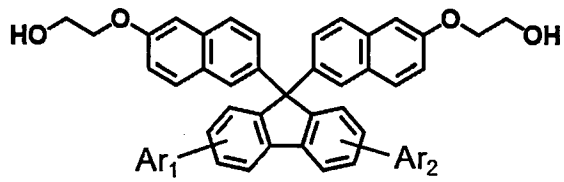
[0009] [化3]



（３）

[0010] （式中、Ｚはそれぞれ独立に炭素数が６～２０の置換基を有してもよい芳香族基を示す。）

[0011] [化4]



（４）

[0012] （式中、Ａｒ$_1$、Ａｒ$_2$はそれぞれ独立に炭素数が６～２０の置換基を有してもよい芳香族基を示す。）

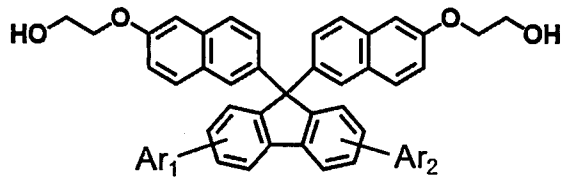
《態様２》

反応溶媒として少なくともジメチルホルムアミドおよび芳香族炭化水素系溶媒を使用することを特徴とする態様１に記載のフルオレン骨格を有する化合物の製造方法。

《態様３》

ジメチルホルムアミドに溶解させた５重量％溶液のハーゼン単位色数（ＡＰＨＡ）が５０以下である下記式（４）で示されるフルオレン骨格を有する化合物。

[0013] [化5]



（４）

[0014] （式中、Ａｒ$_1$、Ａｒ$_2$はそれぞれ独立に炭素数が６～２０の置換基を有してもよい芳香族基を示す。）

《態様４》

熱可塑性樹脂の原料としての、態様３に記載のフルオレン骨格を有する化合物の使用方法。

《態様５》

態様３に記載のフルオレン骨格を有する化合物を重合することにより得られる熱可塑性樹脂。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、色相に優れたフルオレン骨格を有する化合物を得ることができる。

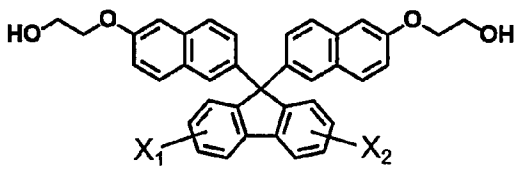
また、フルオレン骨格を有する化合物を製造する際の収率および生産性を向上させることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0016] 《フルオレン骨格を有する化合物の製造方法》

本発明の製造方法は、下記式（１）で表される化合物と下記式（２）または（３）で表されるボロン酸類とを反応溶媒中、塩基およびパラジウム系触媒の存在下で反応し、下記式（４）で表されるフルオレン骨格を有する化合物を得る工程において、反応溶媒として少なくともジメチルホルムアミドを使用することを特徴とするフルオレン骨格を有する化合物の製造方法である。

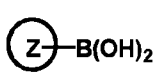
[0017] [化6]



（１）

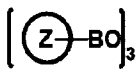
[0018] （式中、X_1、X_2はそれぞれ独立にハロゲン原子を示す。）

[0019] [化7]



（２）

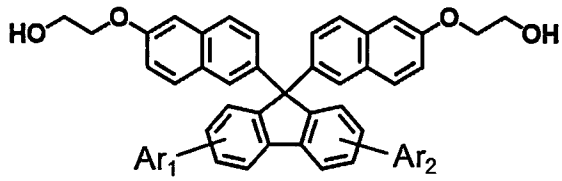
[0020] [化8]



（３）

[0021] （式中、Ｚはそれぞれ独立に炭素数が６～２０の置換基を有してもよい芳香族基を示す。）

[0022] [化9]



（４）

[0023] （式中、Ａｒ$_1$、Ａｒ$_2$はそれぞれ独立に炭素数が６～２０の置換基を有してもよい芳香族基を示す。）

本発明の製造方法では、反応溶媒として少なくともジメチルホルムアミドを使用する。ジメチルホルムアミドは、塩基として使用する化合物の水溶液との親和性と上記式（４）で表される化合物の溶解性を両立することができる。また、反応温度を高くすることができ、反応速度の向上やパラジウム触媒量を低減することができる。

[0024] 本発明の製造方法では、反応溶媒として、ジメチルホルムアミドに加え、トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒を併用することが好ましい。芳香族炭化水素系溶媒を併用することで、反応後に有機層と水層に分離することができ、反応後の精製が容易になる。

[0025] 本発明の製造方法で使用する芳香族炭化水素系溶媒の具体例として、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、メシチレン、イソプロピルベンゼン等が挙げられ、トルエンが好ましい。

[0026] 本発明の製造方法で使用する反応溶媒の使用量は、前記式（１）で示される化合物１重量部に対して好ましくは０．１～１００重量部、より好ましくは１～５０重量部であり、さらに好ましくは２～１０重量部である。

[0027] 反応溶媒中、ジメチルホルムアミドは５重量％以上使用することが好ましく、１０重量％以上使用することがより好ましく、２０重量％以上使用することがさらに好ましく、３０重量％以上使用することが特に好ましい。

[0028] 本発明の製造方法において芳香族炭化水素系溶媒を併用する場合、芳香族

炭化水素系溶媒の使用割合は、ジメチルホルムアミド１重量部に対して好ましくは０．１～１０重量部、より好ましくは０．５～５重量部であり、さらに好ましくは１～３重量部である。

[0029] 反応溶媒としてジメチルホルムアミドと芳香族炭化水素系溶媒を併用する場合、反応溶媒中、ジメチルホルムアミドと芳香族炭化水素系溶媒との合計量は、７０重量％以上使用することがより好ましく、８０重量％以上使用することがさらに好ましく、９０重量％以上使用することが特に好ましい。

[0030] 本発明の上記式（１）において、X_1、X_2はそれぞれ独立にハロゲン原子を示し、塩素原子または臭素原子であると好ましく、臭素原子であるとより好ましい。

[0031] 本発明の上記式（２）および（３）において、Ｚはそれぞれ独立に炭素数が６～２０の置換基を有してもよい芳香族基である。上記式（２）または（３）で表されるボロン酸類の具体例として、２－アントラセンボロン酸、９－アントラセンボロン酸、ベンジルボロン酸、２－ビフェニルボロン酸、３－ビフェニルボロン酸、４－ビフェニルボロン酸、２，３－ジメチルフェニルボロン酸、２，４－ジメチルフェニルボロン酸、２，５－ジメチルフェニルボロン酸、２，６－ジメチルフェニルボロン酸、３，４－ジメチルフェニルボロン酸、３，５－ジメチルフェニルボロン酸、２－エトキシフェニルボロン酸、３－エトキシフェニルボロン酸、４－エトキシフェニルボロン酸、６－メトキシ－２－ナフタレンボロン酸、２－メチルフェニルボロン酸、３－メチルフェニルボロン酸、４－メチルフェニルボロン酸、１－ナフタレンボロン酸、２－ナフタレンボロン酸、９－フェナントレンボロン酸、１０－フェニル－９－アントラセンボロン酸、フェニルボロン酸、フェニルエタンボロン酸、４－フェニル（ナフタレン－１－イル）ボロン酸、３－プロポキシフェニルボロン酸、３－イソ－プロポキシフェニルボロン酸、４－イソ－プロポキシフェニルボロン酸、４－プロピルフェニルボロン酸、４－イソ－プロピルフェニルボロン酸、１０－（ナフタレン－１－イル）－９－アントラセンボロン酸、１０－（ナフタレン－２－イル）－９－アントラセンボロ

ン酸、ベンゾフラン－２－ボロン酸、ジベンゾフラン－４－ボロン酸、５－フォルミル－２－フランボロン酸、５－フォルミルチオフェン－２－ボロン酸、フラン－２－ボロン酸、フラン－３－ボロン酸、ピリジン－３－ボロン酸、ピリジン－４－ボロン酸、キノリン－２－ボロン酸、キノリン－３－ボロン酸、キノリン－４－ボロン酸、キノリン－５－ボロン酸、キノリン－６－ボロン酸、キノリン－８－ボロン酸、イソ－キノリン－４－ボロン酸、２－チオフェンボロン酸、３－チオフェンボロン酸、５－ピリミジンボロン酸、ベンゾチオフェン－２－ボロン酸、ジベンゾチオフェン－２－ボロン酸、ベンゾチオフェン－４－ボロン酸やこれらの無水物が含まれる。これらは単独で使用してもよく、または２種以上を混合してもよく、目的により任意に選ぶことができる。本発明では好ましくはフェニルボロン酸、１－ナフタレンボロン酸、２－ナフタレンボロン酸またはその無水物であり、特に好ましくはフェニルボロン酸またはその無水物である。

[0032] 本発明の上記式（４）において、Ar_1、Ar_2は前記式（２）または（３）で表される化合物のＺと対応しており、Ar_1、Ar_2の好ましい態様はＺの好ましい態様と同様である。

[0033] 本発明の製造方法で使用する前記式（２）で表される化合物の使用比率は、前記式（１）で表される化合物１モルに対して好ましくは２～５モル、より好ましくは、２．０５～３．０モル、さらに好ましくは２．１～２．５モルである。また、前記式（３）で表される化合物の使用比率は、前記式（１）で表される化合物１モルに対して好ましくは０．７～５モル、より好ましくは０．８～３モル、さらに好ましくは１～２モルである。

[0034] 本発明の製造方法で使用する塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水酸化物、炭酸ナトリウム（Na_2CO_3）、炭酸カリウム（K_2CO_3）、炭酸セシウム（Cs_2CO_3）などの炭酸塩、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムなどの酢酸塩、リン酸ナトリウム（Na_3PO_4）、リン酸カリウム（K_3PO_4）などのリン酸塩などの無機塩、トリエチルアミン類、ピリジン、モルホリン、キノリン、ピペリジン、アニリン類、テトラｎブチルアン

モニウムアセテートなどのアンモニウム塩などの有機塩などが挙げられる。なかでも、炭酸塩が好ましく用いられ、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムが好ましく、炭酸カリウムがより好ましい。これら塩基は、単独で用いてもよく、また、２種類以上併用して用いることもできる。

[0035] 本発明の製造方法で使用する塩基の使用量は、前記式（１）で表される化合物１モルに対して好ましくは１～３０モルであり、より好ましくは２～１０モルであり、さらに好ましくは２～５モルである。塩基は通常、水溶液として添加することが好ましい。

[0036] 本発明の製造方法で使用するパラジウム系触媒としては、鈴木カップリングで使用されるパラジウム化合物が好ましく、例えば、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム、ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウムジクロリド、酢酸パラジウム、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、ビス[４－（Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ）フェニル]ジ－ｔｅｒｔ－ブチルホスフィンパラジウムジクロリド、ビス（ジ－ｔｅｒｔ－ブチルプレニルホスフィン）パラジウムジクロリド、ビス（ジ－ｔｅｒｔ－クロチルホスフィン）パラジウムジクロリド、Ｐｄ／SiO_2で表されるパラジウム系触媒などが挙げられる。なかでも、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウムが好ましい。このようなパラジウム系触媒は、単独で用いてもよく、また、２種以上併用して用いることもできる。

[0037] 本発明の製造方法で使用するパラジウム系触媒の使用量は、前記式（１）で示される化合物１モルに対して、パラジウム金属原子換算で好ましくは０．１～１０ミリモルであり、より好ましくは０．５～５ミリモルである。

[0038] 本発明では、反応終了後、得られた反応混合物は、洗浄、ろ過、濃縮、抽出、晶析、再結晶、再沈殿、活性炭処理あるいはそれと酷似した金属の除去処理、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製しても良い。

[0039] 本発明では、反応で塩基を使用するため、その中和処理を行うことが好ま

しい。また、反応で副生する塩の除去処理を行うことが好ましい。中和処理や塩の除去処理は、反応混合物に蒸留水を加え撹拌、分液、水層除去を繰り返す方法（分液水洗法と省略することがある）や結晶に蒸留水を加えリパルプ洗浄、ろ過を繰り返す方法等があり、分液水洗法が工業的に好ましい。

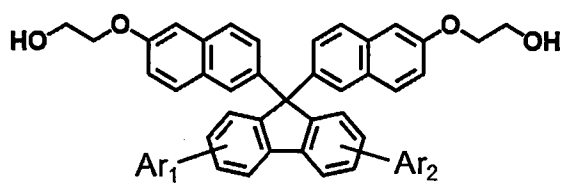
[0040] 本発明では、パラジウム化合物を使用するため、その除去処理を行うことが好ましい。パラジウムの除去処理は反応混合物に活性炭や金属スカベンジャーを加え撹拌後、活性炭や金属スカベンジャーを濾別することが好ましい。

[0041] 本発明では、反応副生物や未反応原料等の不純物を除去するため、再結晶や晶析を行うことが好ましい。再結晶を行う場合、再結晶溶媒として、トルエン等の芳香族炭化水素系溶媒が好ましく、特にトルエンが好ましい。また、晶析を行う場合、フルオレン骨格を有する化合物をトルエン等の芳香族炭化水素系溶媒に溶解後、貧溶媒としてメタノール等のアルコール系溶媒を使用することが好ましい。本発明では、晶析を行うと色相がより良いフルオレノン骨格を有する化合物を得ることができ好ましい。

《フルオレン骨格を有する化合物》

本発明の製造方法で製造される化合物は、下記式（４）で表されるフルオレン骨格を有する化合物である。

[0042] [化10]



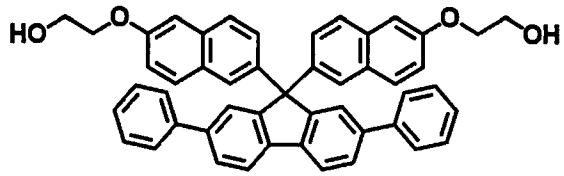
（４）

[0043] （式中、Ａｒ$_1$、Ａｒ$_2$はそれぞれ独立に炭素数が６～２０の置換基を有してもよい芳香族基を示す。）

上記式（４）において、Ａｒ$_1$およびＡｒ$_2$は、それぞれ独立に炭素数が６～２０の置換基を有してもよい芳香族基を示し、フェニル基およびナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。すなはち、下記式（５）で表され

る９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル）－２，７－ジフェニルフルオレンがより好ましい。

[0044] [化11]



（５）

[0045] 本発明のフルオレン骨格を有する化合物は、ジメチルホルムアミドに溶解させた５重量％溶液のＡＰＨＡが５０以下であると好ましく、４０以下であるとより好ましく、３０以下であるとさらに好ましい。ＡＰＨＡが５０以下であると前記式（４）で表される原料からなる樹脂の色相やそれを使った光学部材の色相が良好になり好ましい。

[0046] 本発明のフルオレン骨格を有する化合物は、硫黄元素の含有量が２００ｐｐｍ以下であると好ましく、１００ｐｐｍ以下であるとより好ましく、５０ｐｐｍ以下であるとさらに好ましく、３０ｐｐｍ以下であると特に好ましい。硫黄元素の含有量が２００ｐｐｍ以下であると前記式（４）で表される原料からなる樹脂の色相やそれを使った光学部材の色相が良好になり好ましい。

[0047] 本発明のフルオレン骨格を有する化合物は、臭素元素の含有量が１５０ｐｐｍ以下であると好ましく、５０ｐｐｍ以下であるとより好ましく、２０ｐｐｍ以下であるとさらに好ましい。臭素元素の含有量が１５０ｐｐｍ以下であると前記式（４）で表される原料からなる樹脂の色相やそれを使った光学部材の色相が良好になり好ましい。

[0048] また、本発明のフルオレン骨格を有する化合物は、ジフェニルフルオレノンの含有量が０．２％以下であると好ましく、０．１％以下であるとより好ましく、０．０５％以下であるとさらに好ましい。ジフェニルフルオレンの含有量が０．２％以下であると前記式（４）で表される原料からなる樹脂の色相やそれを使った光学部材の色相が良好になり好ましい。

[0049] 本発明のフルオレン骨格を有する化合物は、好ましくはジフェニルフルオレン骨格およびジナフチルフルオレン骨格とアレーン環を組み合わせているため、屈折率、耐熱性が高いだけでなくポリマーにした際に複屈折を軽減させることができる。本発明のフルオレン骨格を有する化合物は、ジフェニルフルオレン骨格およびジナフチルフルオレン骨格を有しているため、屈折率が高いにも関わらず、複屈折も小さくなる。さらに、アレーン環には、１つ以上のヒドロキシル基を有し、フルオレン化合物全体で複数のヒドロキシル基を有しているため、反応性が高い。そのため、本発明のフルオレン骨格を有する化合物は、種々の樹脂の原料（モノマー）として利用できる。例えば、熱可塑性樹脂（例えば、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂など）や熱硬化性樹脂（例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、熱硬化性ポリウレタン樹脂、（メタ）アクリレート（（メタ）アクリル酸エステル）など）のポリオール成分として用いることができる。本発明のフルオレン骨格を有する化合物をポリオール成分として用いると、フルオレン骨格の９位にナフタレン環が置換され、かつフルオレン骨格にジアリール基を有しているためか、得られる樹脂は高い屈折率と低複屈折性とを高レベルで両立できるという利点を備える。また、本発明のフルオレン骨格を有する化合物は色相に優れるため、得られる樹脂の色相も優れるため、光学レンズ等の光学部材に好適に用いられる。樹脂の色相としては、ペレットのｂ*値で５．０以下が好ましく、４．５以下がより好ましく、４．０以下がさらに好ましい。

実施例

[0050] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0051] なお、実施例において、各種測定は以下のように行った。

（１）ＨＰＬＣ測定

日立製高速液体クロマトグラフＬ－２３５０を用い、表１の測定条件で測定した。実施例中、特に断らない限り％はＨＰＬＣにおける溶媒を除いて補

正した面積百分率値である。

[0052] [表1]

カラム		野村化学 Develosil ODS-MG-5	
カラム温度	℃	40	
検出波長	nm	253	
流量	ml/min	1	
注入量	μl	10	
溶離液A	-	アセトニトリル	
溶離液B	-	0.1%TFA aq.	
グラジエント		有	
時間	min	A(%)	B(%)
0		30	70
5		30	70
60		85	15
65		100	0
80		100	0
81		30	70

[0053] （２）ＩＣＰ測定

実施例で得られた化合物を下記の装置にて測定した。

使用機器：Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ

装置：Ａｇｉｌｅｎｔ５１００　ＩＣＰ－ＯＥＳ

（３）燃焼イオンクロマトグラフィー測定

三菱ケミカル製自動試料燃焼装置ＡＱＦ－２１００およびサーモフィッシャー製イオンクロマトグラフィーシステムＤＩＯＮＥＸ　ＡＱＵＩＯＮを用い、下記測定条件で、硫黄元素の含有量（Ｓ量）および臭素元素の含有量（Ｂｒ量）の測定を行った。尚、検量線作成は、ＷＡＫＯ製臭化物イオン標準液（Ｂｒ－１０００）および硫酸イオン標準液（ＳＯ４（２－）：１０００）を用い行った。

[0054] 測定温度：９００℃→１０００℃

吸収液：過酸化水素入り超純水

カラム：ＡＳ－１７／ＡＧ－１７

流速：１ｍｌ／ｍｉｎ

セル温度：４０℃、カラム温度：３５℃

（４）ＡＰＨＡ測定

測定試料０．５ｇをジメチルホルムアミド１０ｍｌに溶解させた溶液をφ２５ｍｍの試験管に入れ、日本電色製工業（株）製ＴＺ６０００を用いて測定した。

（５）ガラス転移温度（Ｔｇ）測定、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）

実施例で得られた樹脂を下記の装置、条件にて測定した。

装置：ＴＡ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ製Ｄｉｓｃｏｖｅｒｙ　ＤＳＣ２５

条件：昇温速度２０℃／ｍｉｎ

（６）ペレットｂ*値測定

実施例で得られた樹脂を下記の装置にて測定した。

装置：　Ｘ－Ｒｉｔｅ社製　積分球分光光度計ＣＥ－７０００Ａ

（７）屈折率（ｎＤ）、アッベ数測定

実施例で得られた樹脂を下記の装置、手法にて測定した。

装置：ＡＴＡＧＯ社製　ＤＲ－Ｍ２アッベ屈折計

手法：重合終了後に得られた樹脂ペレットを塩化メチレンに溶解させ、ガラスシャーレ上にキャスト、乾燥し、作成したフイルムの２５℃における屈折率（波長：５８９ｎｍ）およびアッベ数（波長：４８６ｎｍ、５８９ｎｍ、６５６ｎｍにおける屈折率から下記式を用いて算出）を測定した。

[0055]　$\nu = (n_D - 1) / (n_F - n_C)$

なお、本発明においては、

ｎＤ：波長５８９ｎｍでの屈折率、

ｎＣ：波長６５６ｎｍでの屈折率、

ｎＦ：波長４８６ｎｍでの屈折率を意味する。

［参考例１］

撹拌機、冷却器、水分離器、さらには温度計を備え付けたフラスコに２，７－ジブロモフルオレノン（以下、ＤＢＦＮと略記することがある）２８．１ｇ（０．０８モル）、２－ナフトール２８．８ｇ（０．２０モル）、ｎ－

ドデカンチオール１．８ｇ（０．０１モル）、１２タングスト（ＶＩ）リン酸ｎ水和物（$H_3[PW_{12}O_{40}]\cdot nH_2O$）０．４ｇ（０．１２ミリモル）、トルエン３０ｍｌ、エチレンカーボネート７．７ｇを加えたのち、５０ｋＰａに減圧後、１００℃まで昇温し、同温度で５時間撹拌した。反応の進行具合はＨＰＬＣにて確認し、ＤＢＦＮの残存量が０．０％であることを確認し反応を終了させた。

[0056] 反応後、２５重量％水酸化ナトリウム水溶液を加えて１２タングスト（ＶＩ）リン酸ｎ水和物（$H_3[PW_{12}O_{40}]\cdot nH_2O$）を中和したのち、１２０℃で系内の水を留去した。その後、炭酸カリウム０．６ｇ（４．１６ミリモル）、エチレンカーボネート２８．９ｇ（０．３３モル）、ジメチルホルムアミド１００ｍＬを加えて、１１０℃で５時間撹拌し反応をおこなった。反応の進行具合をＨＰＬＣで確認し、９，９’－ビス（６－ヒドロキシ－２－ナフチル）－２，７－ジブロモフルオレンの残存量が０．０％であることを確認して反応を終了させた。反応終了後、得られた反応液に水および２５重量％水酸化ナトリウム水溶液を加え８５℃で１．５時間撹拌した後、水層を分離した。得られた反応液を濃縮し、トルエンを加え溶解させた後、温水洗浄を５回行った。その後、メタノールで再結晶を２回行い、一晩減圧加熱乾燥し、９，９－ビス［６－（２－ヒドロキシエトキシ）－２－ナフチル］－２，７－ジブロモフルオレン（以下、ＢＮＤＢと略記することがある）の白色結晶を収率７７％、純度９７．４％で得た。

［実施例１］

撹拌機、冷却器、さらには温度計を備え付けたフラスコに、参考例１で製造したＢＮＤＢ４４．７ｇ（０．０６モル）、フェニルボロン酸１７．２ｇ（０．１４モル）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム０．０９ｇ（０．０８ミリモル）、２M炭酸カリウム水溶液７１ｍｌ、トルエン１５４ｍｌ、ジメチルホルムアミド７７ｍｌを加えた後、１００℃で３時間撹拌した。反応の進行具合はＨＰＬＣにて確認し、ＢＮＤＢの残存量が０．０％であることを確認し反応を終了させた。反応終了後、トルエンを加え反

応液を希釈した後、撹拌を停止しトルエン層と水層を分離し、回収したトルエン層を温水で５回洗浄した。洗浄後のトルエン層にテトラヒドロフランを加え活性炭処理を行った後、テトラヒドロフランを留去し、トルエンで再結晶を行い、得られた結晶を一晩減圧加熱乾燥し、９，９－ビス［６－（２－ヒドロキシエトキシ）－２－ナフチル］－２，７－ジフェニルフルオレン（以下、ＢＮＤＰと略記することがある）の白色結晶を収率８０％、純度９８．０％で得た。また、ＡＰＨＡは５０、Ｓは２５ｐｐｍ、Ｂｒは１ｐｐｍ、Ｐｄは１ｐｐｍ、ジフェニルフルオレノン（以下、ＤＰＦＮと省略することがある）はＨＰＬＣにて測定し０．０％だった。

［実施例２］

撹拌機、冷却器、さらには温度計を備え付けたフラスコに、参考例１で製造したＢＮＤＢ４４．７ｇ（０．０６モル）、フェニルボロン酸１７．２ｇ（０．１４モル）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム０．０９ｇ（０．０８ミリモル）、２Ｍ炭酸カリウム水溶液７１ｍｌ、トルエン１５４ｍｌ、ジメチルホルムアミド７７ｍｌを加えた後、１００℃で３時間撹拌した。反応の進行具合はＨＰＬＣにて確認し、ＢＮＤＢの残存量が０．０％であることを確認し反応を終了させた。反応終了後、トルエンを加え反応液を希釈した後、撹拌を停止しトルエン層と水層を分離し、回収したトルエン層を温水で５回洗浄した。洗浄後のトルエン層にテトラヒドロフランを加え活性炭処理を行った後、テトラヒドロフランを留去し、トルエン溶液に貧溶媒としてメタノールおよび蒸留水を加え再結晶し、得られた結晶を一晩減圧加熱乾燥し、ＢＮＤＰの白色結晶を収率７８％、純度９９．７％で得た。また、ＡＰＨＡは２０、Ｓは９ｐｐｍ、Ｂｒは０ｐｐｍ、Ｐｄは１ｐｐｍ、ＤＰＦＮはＨＰＬＣにて測定し０．０％だった。

［実施例３］

実施例１で合成した９，９－ビス［６－（２－ヒドロキシエトキシ）－２－ナフチル］－２，７－ジフェニルフルオレンを２５．９１質量部、９，９－ビス［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］フルオレンを１６．４

４質量部、ジフェニルカーボネート１６．２３質量部、及び炭酸水素ナトリウム３．１５×１０$^{-3}$質量部を撹拌機および留出装置付きの反応釜に入れ、窒素置換を３度行った後、ジャケットを２００℃に加熱し、原料を溶融させた。完全溶解後、５分かけて２０ｋＰａまで減圧すると同時に、６０℃／ｈｒの速度でジャケットを２６０℃まで昇温し、エステル交換反応を行った。その後、ジャケットを２６０℃に保持したまま、５０分かけて０．１３ｋＰａまで減圧し、２６０℃、０．１３ｋＰａ以下の条件下で所定のトルクに到達するまで重合反応を行った。反応終了後、生成した樹脂をペレタイズしながら抜き出し、ポリカーボネート樹脂のペレットを得た。得られたポリカーボネート樹脂を、^{1}Ｈ　ＮＭＲにより分析し、９，９－ビス［６－（２－ヒドロキシエトキシ）－２－ナフチル］－２，７－ジフェニルフルオレン成分が全モノマー成分に対して、５０ｍｏｌ％導入されていることを確認した。得られたポリカーボネート樹脂の屈折率は１．６８２、アッベ数は１７．１、Ｔｇは１７７℃、ペレットｂ*値は４．０であった。

［比較例１］

撹拌機、冷却器、さらには温度計を備え付けたフラスコに、参考例１で製造したＢＮＤＢ４４．７ｇ（０．０６モル）、フェニルボロン酸１７．２ｇ（０．１４モル）、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム０．７ｇ（０．６４ミリモル）、２Ｍ炭酸カリウム水溶液７８ｍｌ、トルエン２９２ｍｌ、エタノール９６ｍｌを加えた後、８０℃で３時間撹拌した。反応の進行具合はＨＰＬＣにて確認し、ＢＮＤＢの残存量が０．０％であることを確認し反応を終了させた。反応後、ＢＮＤＰは析出していた。反応液を冷却後、貧溶媒として蒸留水およびメタノールを加え、ＢＮＤＰを完全に析出させ、ろ過回収した。回収したＢＮＤＰ結晶を蒸留水でリパルプ洗浄し、ＢＮＤＰ結晶をろ過回収する操作を２回繰り返した後、ＢＮＤＰ結晶をテトラヒドロフランに溶解させ活性炭処理を行った。その後、トルエンで再結晶を行い、得られた結晶を一晩減圧加熱乾燥し、ＢＮＤＰの白色結晶を収率７４％、純度９９．２％で得た。また、ＡＰＨＡは６０、Ｓは２０ｐｐｍ、Ｂｒ

は８ｐｐｍ、Ｐｄは５ｐｐｍ、ＤＰＦＮはＨＰＬＣにて測定し０．０％だった。

[0057] 実施例１および実施例２の製造方法は、目的物が溶媒に溶解しているため、精製処理時のろ過回数が減り、目的物の収率および生産性を向上させることができる。また、得られた結晶の色相がより良好であり、光学部材を構成する樹脂を形成するモノマーとして好適である。

［比較例２］

比較例１で合成した９，９－ビス［６－（２－ヒドロキシエトキシ）－２－ナフチル］－２，７－ジフェニルフルオレンを２５．９１質量部、９，９－ビス［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］フルオレンを１６．４４質量部、ジフェニルカーボネート１６．２３質量部、及び炭酸水素ナトリウム３．１５×10^{-3}質量部を撹拌機および留出装置付きの反応釜に入れ、窒素置換を３度行った後、ジャケットを２００℃に加熱し、原料を溶融させた。完全溶解後、５分かけて２０ｋＰａまで減圧すると同時に、６０℃／ｈｒの速度でジャケットを２６０℃まで昇温し、エステル交換反応を行った。その後、ジャケットを２６０℃に保持したまま、５０分かけて０．１３ｋＰａまで減圧し、２６０℃、０．１３ｋＰａ以下の条件下で所定のトルクに到達するまで重合反応を行った。反応終了後、生成した樹脂をペレタイズしながら抜き出し、ポリカーボネート樹脂のペレットを得た。得られたポリカーボネート樹脂を、^{1}Ｈ　ＮＭＲにより分析し、９，９－ビス［６－（２－ヒドロキシエトキシ）－２－ナフチル］－２，７－ジフェニルフルオレン成分が全モノマー成分に対して、５０ｍｏｌ％導入されていることを確認した。得られたポリカーボネート樹脂の屈折率は１．６８２、アッベ数は１７．１、Ｔｇは１７７℃、ペレットｂ*値は５．９であった。

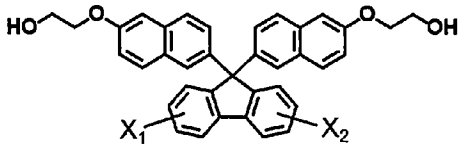
産業上の利用可能性

[0058] 本発明の製造方法で得られる新規なフルオレン誘導体は、光学レンズや光学フィルムに代表される光学部材を構成する樹脂を形成するモノマーとして好適である。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される化合物と下記式（２）または（３）で表されるボロン酸類とを反応溶媒中、塩基およびパラジウム系触媒の存在下で反応し、下記式（４）で表されるフルオレン骨格を有する化合物を得る工程において、反応溶媒として少なくともジメチルホルムアミドを使用することを特徴とするフルオレン骨格を有する化合物の製造方法。

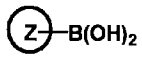
[化1]



（１）

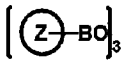
（式中、X_1、X_2はそれぞれ独立にハロゲン原子を示す。）

[化2]



（２）

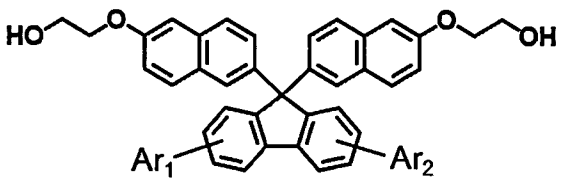
[化3]



（３）

（式中、Ｚはそれぞれ独立に炭素数が６～２０の置換基を有してもよい芳香族基を示す。）

[化4]



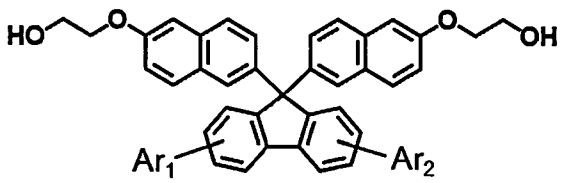
（４）

（式中、Ar_1、Ar_2はそれぞれ独立に炭素数が６～２０の置換基を有してもよい芳香族基を示す。）

[請求項2] 反応溶媒として少なくともジメチルホルムアミドおよび芳香族炭化水素系溶媒を使用することを特徴とする請求項１に記載のフルオレン骨格を有する化合物の製造方法。

[請求項3] ジメチルホルムアミドに溶解させた５重量％溶液のハーゼン単位色数（ＡＰＨＡ）が５０以下である下記式（４）で示されるフルオレン骨格を有する化合物。

[化5]



（４）

（式中、Ａｒ$_1$、Ａｒ$_2$はそれぞれ独立に炭素数が６～２０の置換基を有してもよい芳香族基を示す。）

[請求項4] 熱可塑性樹脂の原料としての、請求項３に記載のフルオレン骨格を有する化合物の使用方法。

[請求項5] 請求項３に記載のフルオレン骨格を有する化合物を重合することにより得られる熱可塑性樹脂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/036373

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 41/30(2006.01)i; ***C07C 43/23***(2006.01)i; ***C08G 64/04***(2006.01)i; *C07B 61/00*(2006.01)n; ***C08G 63/197***(2006.01)i
FI: C07C41/30; C07C43/23 C; C07C43/23 A CSP; C08G64/04; C08G63/197; C07B61/00 300

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)

C07C41/30; C07C43/23; C08G64/04; C07B61/00; C08G63/197

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

CAplus/REGISTRY (STN), CASREACT (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2020-083813 A (TEIJIN LTD) 04 June 2020 (2020-06-04) claims, paragraphs [0009], [0069]-[0098], [0129]-[0147], examples	1-5
X	WO 2019/151264 A1 (TEIJIN LTD) 08 August 2019 (2019-08-08) claims, paragraphs [0009], [0019]-[0037], [0083], [0127]-[0134], [0155]-[0157], example 9	1-5

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
15 October 2021	**02 November 2021**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/036373

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-083813 A	04 June 2020	(Family: none)	
WO 2019/151264 A1	08 August 2019	US 2020/0354517 A1 claims, paragraphs [0013], [0038]-[0055], [0087], [0126]-[0133], [0168]-[0171], example 9 EP 3747856 A1 KR 10-2020-0051797 A CN 111465589 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/036373

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C 41/30(2006.01)i; C07C 43/23(2006.01)i; C08G 64/04(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)n; C08G 63/197(2006.01)i
FI: C07C41/30; C07C43/23 C; C07C43/23 A CSP; C08G64/04; C08G63/197; C07B61/00 300

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C41/30; C07C43/23; C08G64/04; C07B61/00; C08G63/197

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１年

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

CAplus/REGISTRY (STN); CASREACT (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2020-083813 A (帝人株式会社) 04.06.2020 (2020-06-04) [特許請求の範囲]、段落[0009]、[0069]－[0098]、[0129]－[0147]実施例	1-5
X	WO 2019/151264 A1 (帝人株式会社) 08.08.2019 (2019-08-08) [特許請求の範囲]、段落[0009]、[0019]－[0037]、[0083]、[0127]－[0134]、[0155]－[0157]実施例9	1-5

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
15.10.2021	02.11.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
池上　佳菜子 4H 1151
電話番号 03-3581-1101 内線 3443

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/036373

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-083813 A	04.06.2020	（ファミリーなし）	
WO 2019/151264 A1	08.08.2019	US 2020/0354517 A1 claims, paragraphs[0013], [0038]－[0055], [0087], [0126]－[0133], [0168]－[0171]Example 9 EP 3747856 A1 KR 10-2020-0051797 A CN 111465589 A	