

(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9月15日(15.09.2022)



(10) 国際公開番号
WO 2022/190800 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 43/215 (2006.01) C08G 63/00 (2006.01)
C08G 64/00 (2006.01) C08G 63/64 (2006.01)
C08G 64/02 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
C08G 64/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/006251

(22) 国際出願日: 2022年2月16日(16.02.2022)

(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 2021-037499 2021年3月9日(09.03.2021) JP
特願 2021-037501 2021年3月9日(09.03.2021) 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: 大山 達也 (OOYAMA, Tatsuya); 〒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). 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).

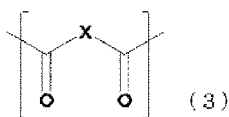
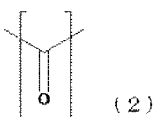
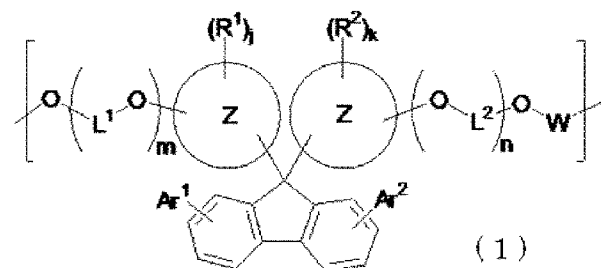
(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番3号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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, 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,

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN AND OPTICAL MEMBER

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂および光学部材



(57) Abstract: The problem to be solved by the present invention is to provide a thermoplastic resin which can have a balance among high refractive index, high heat resistance, and low birefringence and an optical member including the thermoplastic resin. The thermoplastic resin includes repeating units represented by formula (1). (In formula (1), the rings Z (which are the same or different) each represent an aromatic hydrocarbon ring, R¹ and R² each independently represent a hydrogen atom, a halogen atom, or a C1-C20 substituent optionally including an aromatic group, Ar¹ and Ar² each independently represent a polycyclic aromatic hydrocarbon group composed of three or more benzene rings fused together, L¹ and L² each independently represent a divalent linking group, j and k are each independently an integer of 1 or larger, m and n are each independently 0 or 1, and W represents at least one group selected from the group consisting of groups represented by formula (2) and formula (3).) (In formula (3), X represents a divalent linking group.)



WO 2022/190800 A1

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))

(57) 要約：本発明が解決しようとする課題は、高屈折率、高耐熱性、低複屈折とをバランスさせることのできる熱可塑性樹脂及びそれを含む光学部材を提供することにある。下記式(1)で表される繰り返し単位を含む熱可塑性樹脂。(式中、環Zは(同一または異なって)芳香族炭化水素環を示し、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数1~20の置換基を示し、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ独立にベンゼン環が3つ以上縮環した多環芳香族炭化水素基であり、 L^1 および L^2 はそれぞれ独立に2価の連結基を示し、jおよびkはそれぞれ独立に1以上の整数を示し、mおよびnはそれぞれ独立に0または1を示し、Wは下記式(2)および下記式(3)で表される群より選ばれる少なくとも1つである。) (式中、Xは2価の連結基を示す。)

明 細 書

発明の名称：熱可塑性樹脂および光学部材

技術分野

[0001] 本発明は、高い屈折率、高耐熱性、低複屈折をバランスさせることができる熱可塑性樹脂、およびこの熱可塑性樹脂の原料として用いることができるフルオレン骨格を有する化合物（以下、フルオレン化合物ともいう）に関する。

背景技術

[0002] カメラ、ビデオカメラあるいはカメラ付携帯電話、テレビ電話あるいはカメラ付ドアホンなどには、撮像モジュールが用いられている。近年、この撮像モジュールに用いられる光学系では、特に小型化が求められている。光学系を小型化していくと光学系の色収差が大きな問題となる。そこで、光学レンズの屈折率を高く、かつアッベ数を小さくして高分散にした光学レンズ材料と、屈折率を低くかつアッベ数を大きくして低分散にした光学レンズ材料を組み合わせることで、色収差の補正を行うことができることが知られている。

[0003] 光学系の材料として従来用いられていたガラスは要求される様々な光学特性を実現することが可能であると共に、環境耐性に優れているが、加工性が悪いという問題があった。これに対し、ガラス材料に比べて安価であると共に加工性に優れる樹脂が光学部品に用いられてきている。特に、フルオレン骨格やピナフタレン骨格を有する樹脂が、高屈折率である等の理由から使用されている。例えば、特許文献1や特許文献2には、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレンを用いた屈折率1.64の高屈折率樹脂が記載されている。しかしながら、屈折率が不十分であり、更なる高屈折率化が求められている。また、特許文献3には、9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-フェニルフェニル)フルオレンを有する熱可塑性樹脂が記載されている。

[0004] さらに、高屈折率化を達成するため、特許文献4や特許文献5ではフルオレン骨格に芳香環を導入した熱可塑性樹脂が記載されており、高い屈折率、高耐熱化に効果的であるものの、フルオレン部を中心とした共役の広がりによって屈折率の上昇とともに複屈折も増大させてしまい、光学部材としては課題があることが分かった。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開第2007/142149号公報
特許文献2：特開平7-198901号公報
特許文献3：特開2015-86265号公報
特許文献4：国際公開第2019/044214号公報
特許文献5：国際公開第2020/226126号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、高屈折率、高耐熱性、低複屈折のバランスに優れた熱可塑性樹脂及びそれを含む光学部材、並びにこのような熱可塑性樹脂の原料として用いることができる新規フルオレン化合物を提供することを目的とする。

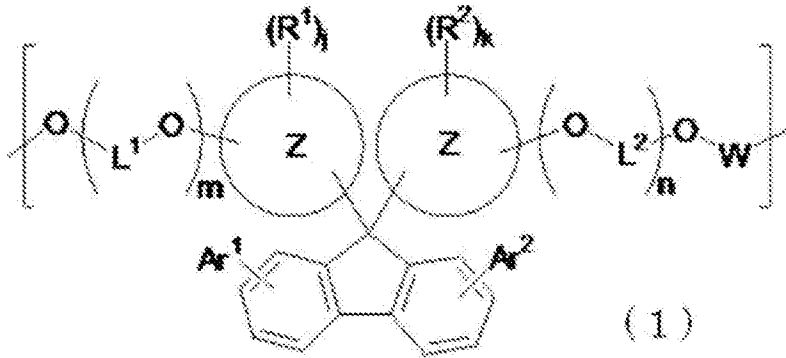
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らはこの目的を達成せんとして鋭意研究を重ねた結果、フルオレン骨格に3つ以上のベンゼン環が縮環した構造を導入した特定の化合物を用いて製造した熱可塑性樹脂が前記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明は、以下の通りである。

[0008] <<態様1>>

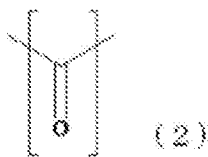
下記式(1)で表される繰り返し単位を含む熱可塑性樹脂。

[化1]

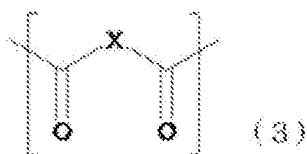


(式中、環Zは(同一または異なって)芳香族炭化水素環を示し、R¹およびR²はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数1~20の置換基を示し、Ar¹およびAr²はそれぞれ独立にベンゼン環が3つ以上縮環した多環芳香族炭化水素基であり、L¹およびL²はそれぞれ独立に2価の連結基を示し、jおよびkはそれぞれ独立に1以上の整数を示し、mおよびnはそれぞれ独立に0または1を示し、Wは下記式(2)および下記式(3)で表される群より選ばれる少なくとも1つである。)

[0009] [化2]



[0010] [化3]

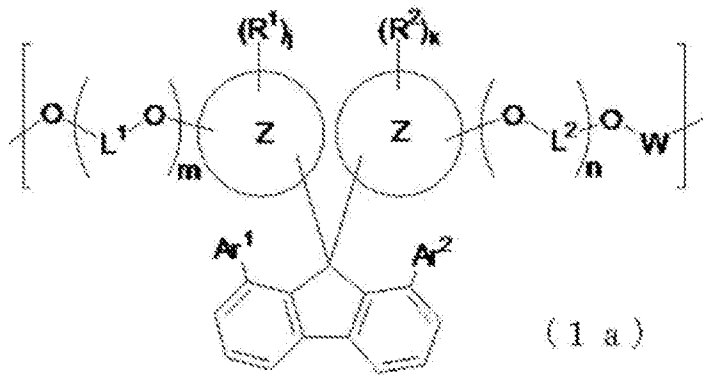


(式中、Xは2価の連結基を示す。)

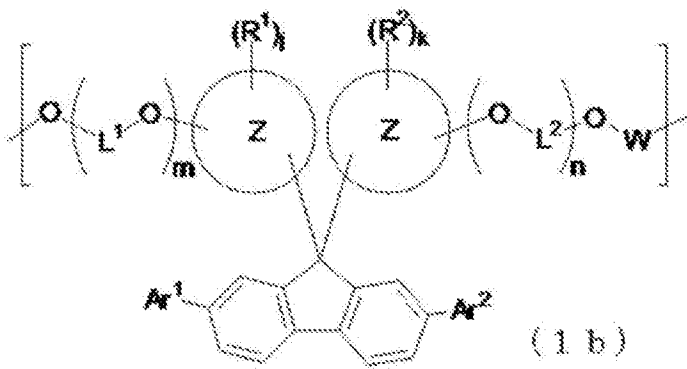
[0011] <<態様2>>

前記式(1)が下記式(1a)~(1d)で表される単位からなる群より選ばれる少なくとも一つである態様1に記載の熱可塑性樹脂。

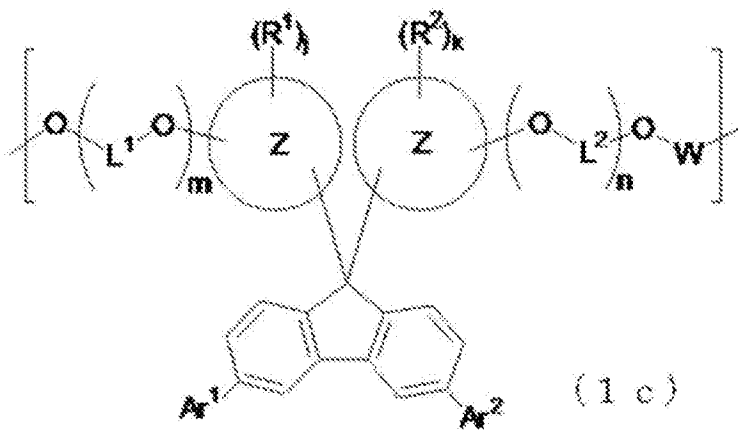
[化4]



[0012] [化5]

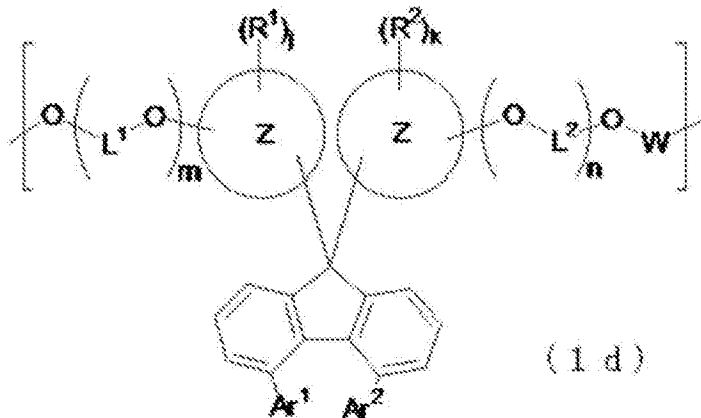


[0013] [化6]



[0014]

[化7]



[0015] (式中、環Zは(同一または異なって)芳香族炭化水素環を示し、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、芳香族基を含んでいてもよい炭素原子数1~20の置換基を示し、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ独立にベンゼン環が3つ以上縮環した多環芳香族炭化水素であり、 L^1 および L^2 はそれぞれ独立に2価の連結基を示し、 j および k はそれぞれ独立に1以上の整数を示し、 m および n はそれぞれ独立に0または1を示し、 W は前記式(2)および前記式(3)で表される群より選ばれる少なくとも1つである。)

[0016] <<態様3>>

前記式(1)が前記式(1b)である態様2に記載の熱可塑性樹脂。

[0017] <<態様4>>

前記式(1)中の Ar^1 および Ar^2 がフェナセン型の多環芳香族炭化水素である態様1~3のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂。

[0018] <<態様5>>

前記式(1)において、 Ar^1 および Ar^2 が3つもしくは4つのベンゼン環が縮環した多環芳香族炭化水素である態様1~4のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

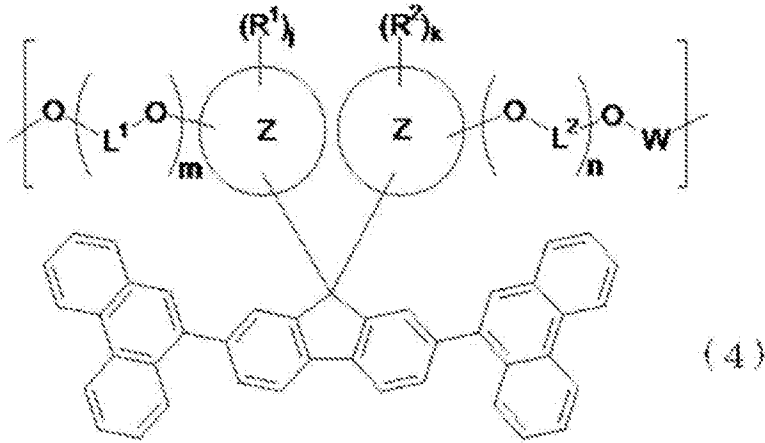
[0019] <<態様6>>

前記式(1)において、 Ar^1 および Ar^2 がフェナントレンである態様1~5のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

[0020] <<態様7>>

前記式（１）で表される繰り返し単位が下記式（４）で表される態様１～６のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

[化8]

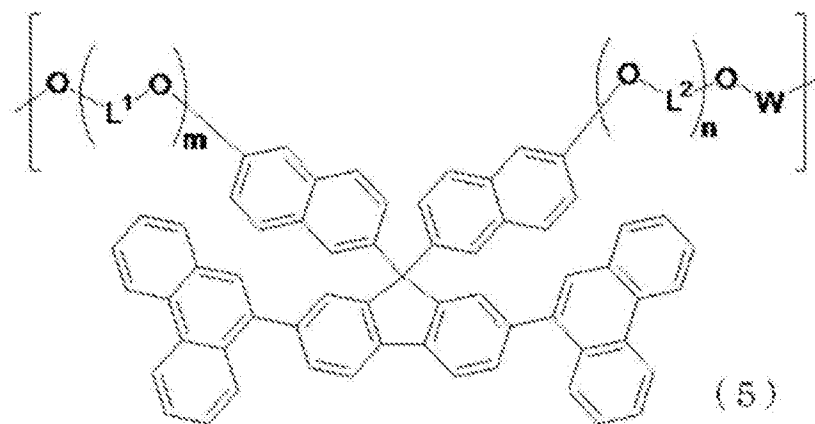


[0021]（式中、環Zは（同一または異なって）芳香族炭化水素環を示し、R¹およびR²はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、芳香族基を含んでいてもよい炭素原子数1～20の置換基を示し、L¹およびL²はそれぞれ独立に2価の連結基を示し、jおよびkはそれぞれ独立に1以上の整数を示し、mおよびnはそれぞれ独立に0または1を示し、Wは前記式（2）および前記式（3）で表される群より選ばれる少なくとも1つである。）

[0022] 《態様8》

前記式（１）で表される繰り返し単位が下記式（５）で表される態様１～７のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

[化9]

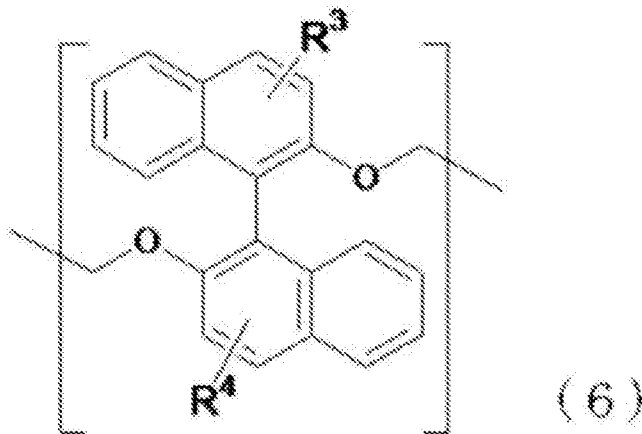


[0023] (式中、 L^1 および L^2 はそれぞれ独立に2価の連結基を示し、 m および n はそれぞれ独立に0または1を示し、 W は前記式(2)および前記式(3)で表される群より選ばれる少なくとも1つである。)

[0024] <<態様9>>

前記式(3)中の X がフェニレン基、ナフタレンジイル基、下記式(6)で表される基より選ばれる少なくとも一つを繰り返し単位として含む態様1~8のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

[化10]

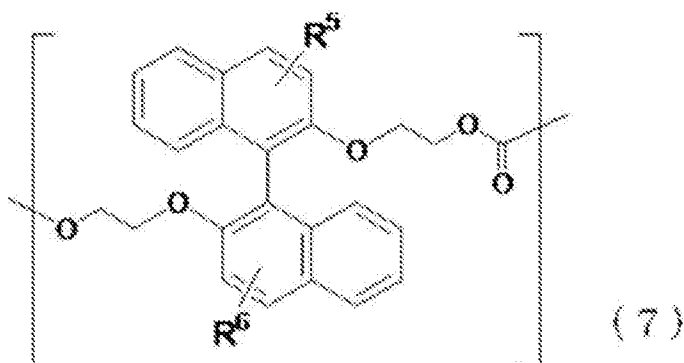


(式中、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立して水素原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数1~20の置換基又はハロゲン原子である。)

[0025] <<態様10>>

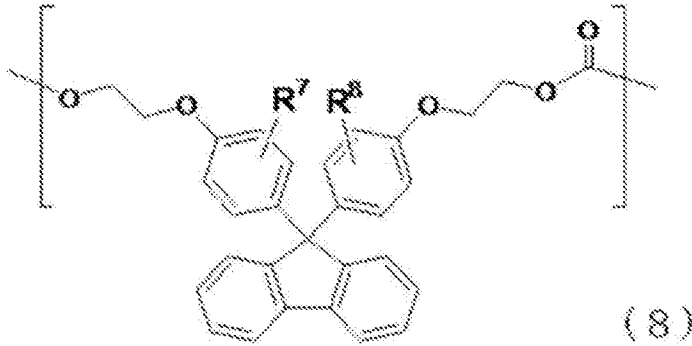
式(1)で表される繰り返し単位に加え、さらに下記式(7)~(10)で表される単位からなる群より選ばれる少なくとも一つを繰り返し単位として含む態様1~9のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

[0026] [化11]



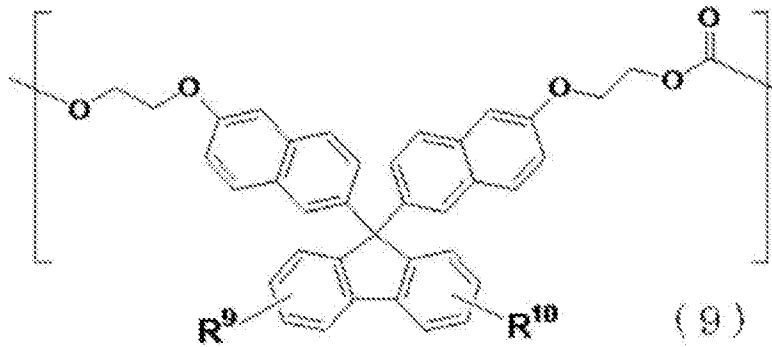
(式中、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立して水素原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数1～20の置換基又はハロゲン原子である。)

[0027] [化12]



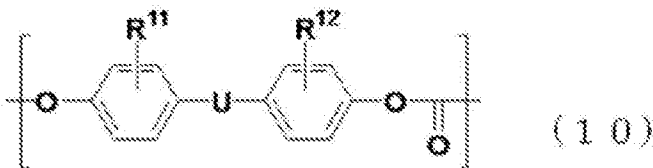
(式中、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立して水素原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数1～20の置換基又はハロゲン原子である。)

[0028] [化13]



(式中、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立して水素原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数1～20の置換基又はハロゲン原子である。)

[0029] [化14]



(式中、 R^{11} および R^{12} はそれぞれ独立して水素原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数1～20の置換基又はハロゲン原子であり、Uは単結合または2価の連結基である。)

[0030] <<態様 1 1 >>

屈折率が 1.650~1.800 である態様 1~10 のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

[0031] <<態様 1 2 >>

比粘度が 0.12~0.40 である態様 1~11 のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

[0032] <<態様 1 3 >>

ガラス転移温度が、130~190℃である、態様 1~12 のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

[0033] <<態様 1 4 >>

配向複屈折が、 5.0×10^{-3} 以下である、態様 1~13 のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

[0034] <<態様 1 5 >>

態様 1~14 のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂からなる光学部材。

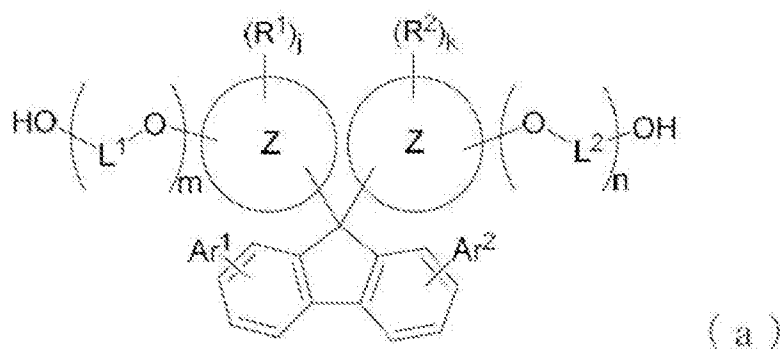
[0035] <<態様 1 6 >>

光学レンズである態様 15 に記載の光学部材。

[0036] <<態様 1 7 >>

下記式 (a) で表されるフルオレン骨格を有する化合物。

[化15]



[0037] (式中、環 Z は同一または異なる芳香族炭化水素環を示し、R¹ および R² はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数 1~20 の置換基を示し、Ar¹ および Ar² はベンゼン環が 3 つ以上

縮環した多環芳香族炭化水素基であり、 L^1 および L^2 はそれぞれ独立に2価の連結基を示し、 j および k はそれぞれ独立に1以上の整数を示し、 m および n はそれぞれ独立に0または1である。)

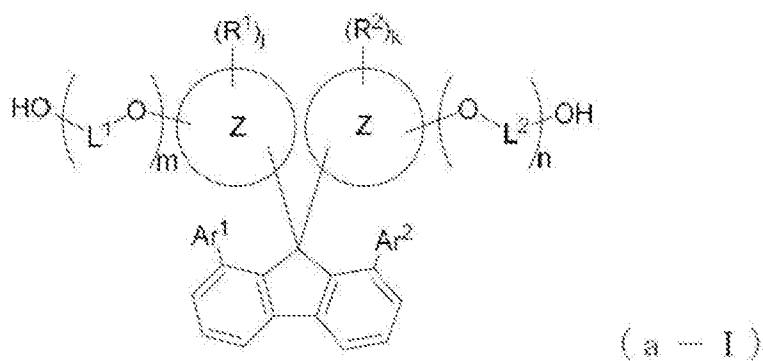
[0038] ≪態様18≫

前記式(a)が下記式(a-I)~(a-IV)で表される化合物からなる群より選ば

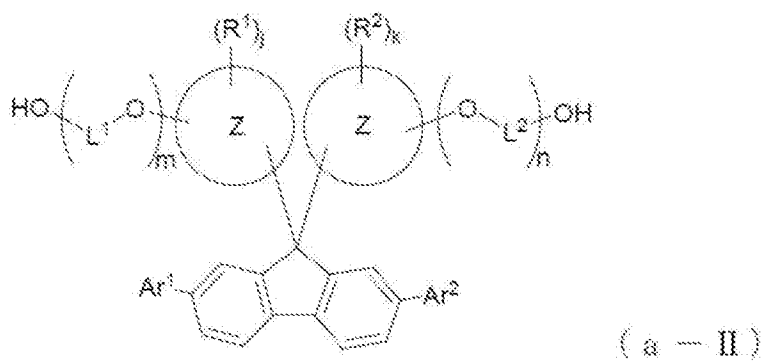
れる少なくとも一つである態様17に記載のフルオレン骨格を有する化合物

。

[0039] [化16]



[0040] [化17]



[0041]

前記式 (a) 中の $A r^1$ および $A r^2$ がフェナセン型の多環芳香族炭化水素である態様

17~19のいずれか1項に記載のフルオレン骨格を有する化合物。

[0046] <<態様21>>

前記式 (a) において、 $A r^1$ および $A r^2$ が3つもしくは4つのベンゼン環が縮環し

た多環芳香族炭化水素である態様17~20のいずれか1項に記載のフルオレン骨格を有する

化合物。

[0047] <<態様22>>

前記式 (a) において、 $A r^1$ および $A r^2$ がフェナントレンである態様17~21のい

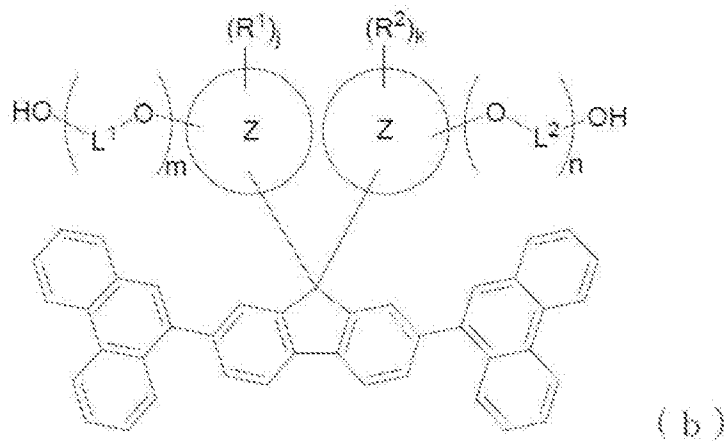
ずれか1項に記載のフルオレン骨格を有する化合物。

[0048] <<態様23>>

前記式 (a) が下記式 (b) で表される態様17~22のいずれか1項に記載のフルオレン

骨格を有する化合物。

[化20]



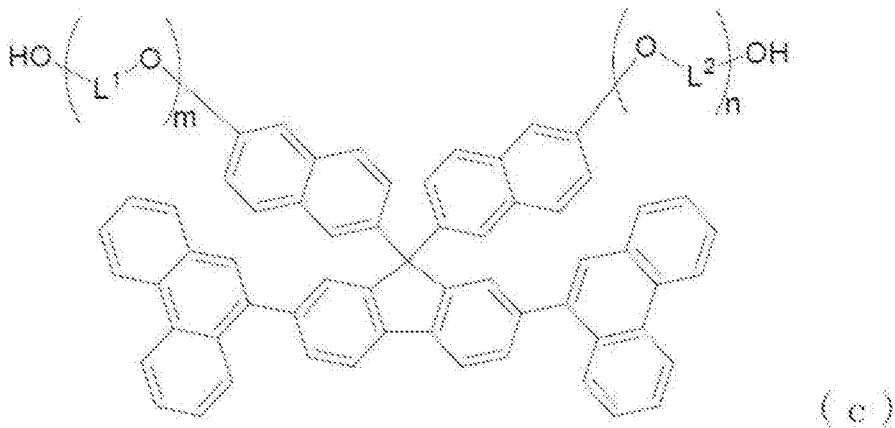
(式中、環Zは同一または異なって芳香族炭化水素環を示し、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、芳香族基を含んでもよい炭

素原子数 1 ~ 20 の置換基を示し、 L^1 および L^2 はそれぞれ独立に 2 価の連結基を示し、 j および k はそれぞれ独立に 1 以上の整数を示し、 m および n はそれぞれ独立に 0 または 1 である。）

[0049] ≪ 態様 24 ≫

前記式 (a) が下記式 (c) で表される態様 17 ~ 23 のいずれか 1 項に記載のフルオレン骨格を有する化合物。

[化21]



(式中、 L^1 および L^2 はそれぞれ独立に 2 価の連結基を示し、 m および n はそれぞれ独立に 0 または 1 である。)

[0050] ≪ 態様 25 ≫

屈折率が 1.70 以上である態様 17 ~ 24 のいずれか 1 項に記載のフルオレン骨格を有する化合物。

発明の効果

[0051] 本発明のフルオレン骨格を有する化合物を用いて製造した熱可塑性樹脂は、高屈折率、高耐熱性、低複屈折のバランスに優れるため、光学レンズ、プリズム、光ディスク、透明導電性基板、光カード、シート、フィルム、光ファイバー、光学膜、光学フィルター、ハードコート膜等の光学部材に用いる

ことができ、特に携帯電話、スマートフォン、タブレット端末、パソコン、デジタルカメラ、ビデオカメラ、車載カメラ、又は監視カメラのいずれかに用いるための光学レンズに極めて有用であり、そのため、その奏する産業上の効果は格別である。

図面の簡単な説明

[0052] [図1]実施例1で得られた9, 9-ビス(6-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-ナフチル)-2, 7-ジ(9-フェナントリル)フルオレンの¹H NMRである。

[図2]実施例2で得られたポリカーボネート樹脂の¹H NMRである。

[図3]実施例6で得られたポリエステルカーボネート樹脂の¹H NMRである。

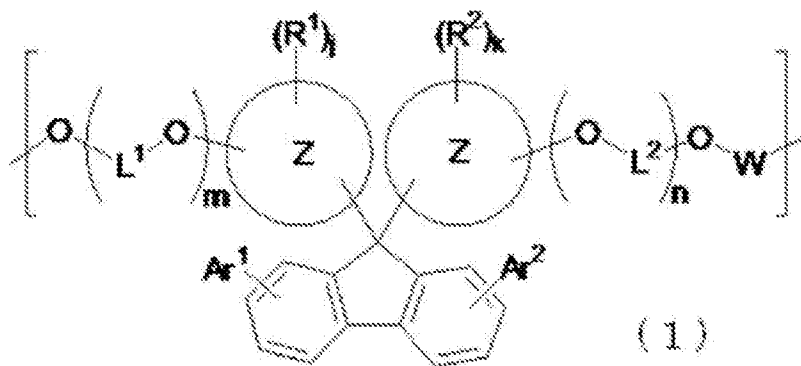
発明を実施するための形態

[0053] 本発明をさらに詳しく説明する。

<熱可塑性樹脂>

本発明の熱可塑性樹脂は、下記式(1)で表される繰り返し単位を含む熱可塑性樹脂である。

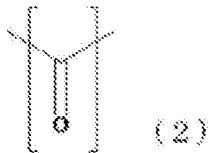
[化22]



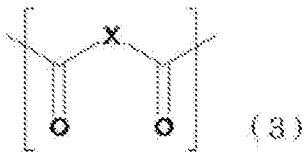
[0054] (式中、環Zは(同一または異なって)芳香族炭化水素環を示し、R¹およびR²はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数1~20の置換基を示し、Ar¹およびAr²はそれぞれ独立にベンゼン環が3つ以上縮環した多環芳香族炭化水素基であり、L¹およびL²は

それぞれ独立に2価の連結基を示し、 j および k はそれぞれ独立に1以上の整数を示し、 m および n はそれぞれ独立に0または1を示し、 W は下記式(2)および下記式(3)で表される群より選ばれる少なくとも1つである。

[0055] [化23]



[0056] [化24]



(式中、 X は2価の連結基を示す。)

[0057] 前記式(1)において、 $A r^1$ および $A r^2$ は、それぞれ独立にベンゼン環が3つ以上縮環した多環芳香族炭化水素基であり、ベンゼン環が3つまたは4つ縮環した多環芳香族炭化水素が好ましく、ベンゼン環が3つ縮環した多環芳香族炭化水素がより好ましい。

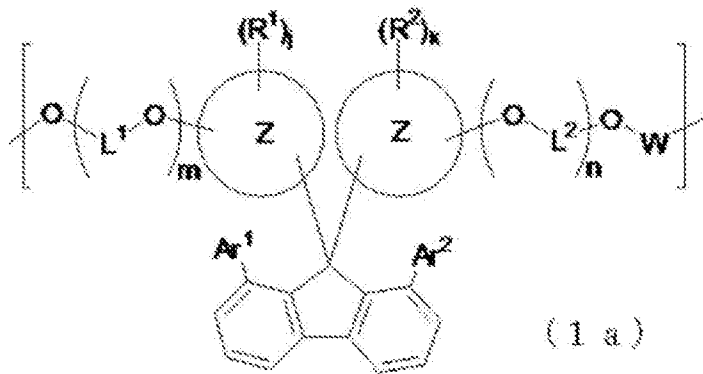
[0058] 前記式(1)において、 $A r^1$ および $A r^2$ の多環芳香族炭化水素は、ベンゼン環がアセン型またはフェナセン型に縮環した構造が好ましく、フェナセン型に縮環した構造がより好ましい。

[0059] 前記式(1)において、 $A r^1$ および $A r^2$ は、アントラセン、フェナトレン、ピレン、クリセンが好ましく、フェナトレン、アントラセンがより好ましく、縮環数が増えたときのフロンティア軌道の違いによる安定性の観点からフェナトレンがさらに好ましい。

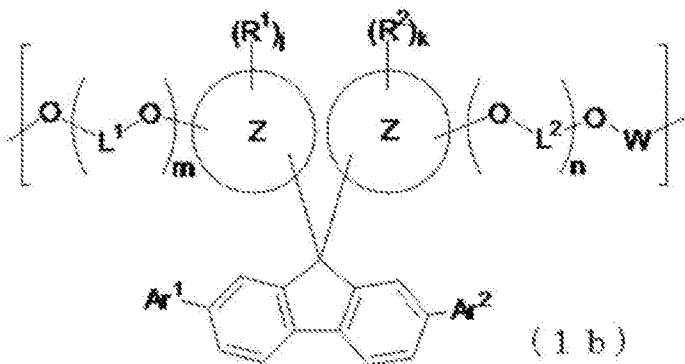
[0060] $A r^1$ および $A r^2$ のそれぞれの結合位置はフルオレン骨格の1位と8位(下記式(1a))、2位と7位(下記式(1b))、3位と6位(下記式(1c))、または4位と5位(下記式(1d))であると好ましく、2位と

7位、3位と6位、または4位と5位であるとより好ましく、2位と7位であるとさらに好ましい。

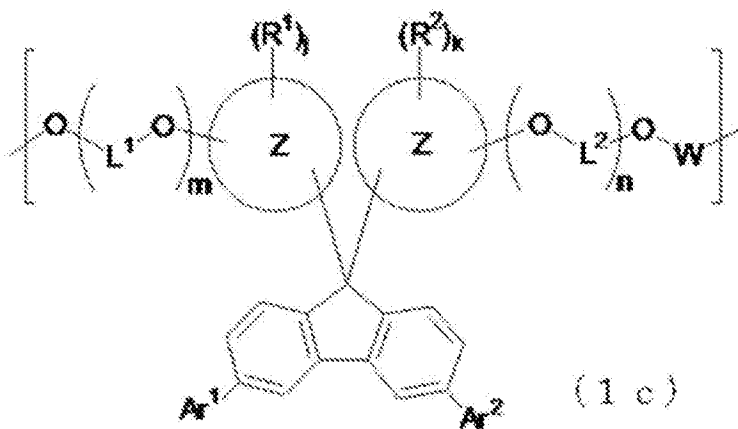
[0061] [化25]



[0062] [化26]

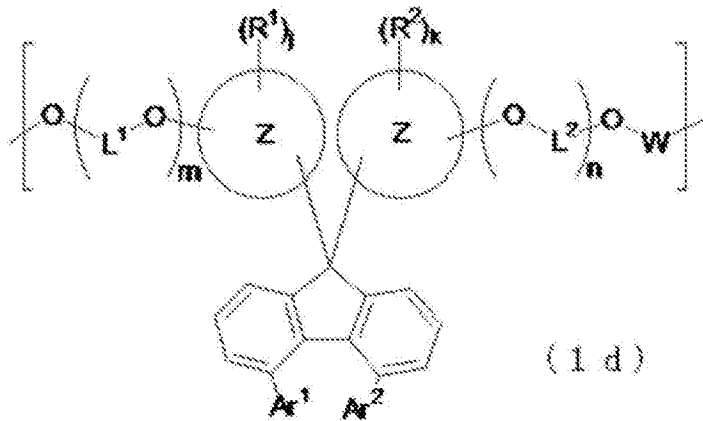


[0063] [化27]



[0064]

[化28]



[0065] (式中、環Z、 R^1 、 R^2 、 Ar^1 、 Ar^2 、 L^1 、 L^2 、 j 、 k 、 m 、 n 、 W は前記式(1)と同様である。)

[0066] 前記式(1)において、環Zで表される芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環の他、少なくともベンゼン環骨格を有する縮合多環式芳香族炭化水素環が挙げられ、例えば、縮合二環式炭化水素環、縮合三環式炭化水素環等の縮合二乃至四環式炭化水素環等が好ましい。

[0067] 縮合二環式炭化水素環としては、 C_{8-20} のインデン環、ナフタレン環等が好ましく、 C_{10-16} の縮合二環式炭化水素環がより好ましい。また、縮合三環式炭化水素環としては、アントラセン環、フェナントレン環等が好ましい。

[0068] 環Zのうち、ベンゼン環、ナフタレン環が好ましく、より高屈折率を実現する観点からナフタレン環がより好ましい。

[0069] 前記式(1)において環Zで表される芳香族炭化水素環の具体例としては、1,4-フェニレン基、1,4-ナフタレンジイル基または2,6-ナフタレンジイル基が好ましく、2,6-ナフタレンジイル基が好ましい。

[0070] 前記式(1)において R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数1~20の置換基を示し、水素原子、メチル基、フェニル基、ナフチル基が好ましく、水素原子、メチル基、フェニル基がより好ましく、水素原子、メチル基がさらに好ましく、水素原子が特に好ましい。

[0071] 前記式(1)において、 L^1 、 L^2 はそれぞれ独立に2価の連結基を示し、

炭素数 1～12 のアルキレン基であると好ましく、炭素数 1～4 のアルキレン基であるとより好ましく、エチレン基であるとさらに好ましい。L¹、L² の連結基の長さを調整することによって、樹脂のガラス転移温度 (T_g) を調整することができる。

[0072] 前記式 (1) において、W は前記式 (2) および前記式 (3) で表される群より選ばれる少なくとも 1 つである。W が前記式 (2) である場合、前記式 (1) はカーボネート単位となり、W が前記式 (3) である場合、前記式 (1) はエステル単位となる。

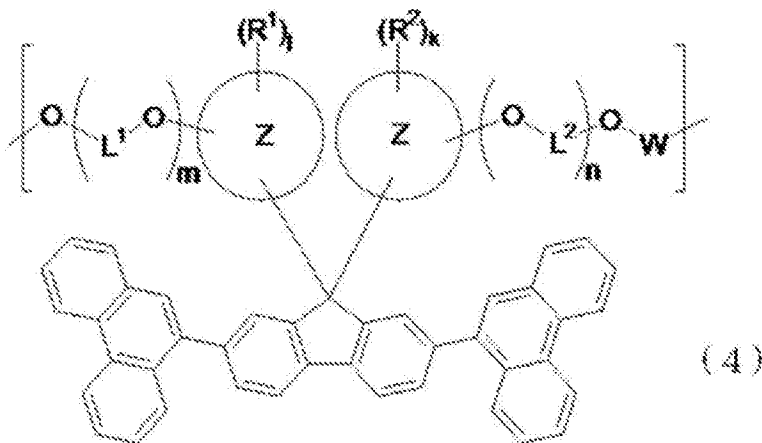
[0073] 前記式 (1) は、ジヒドロキシ化合物と炭酸エステルなどのカーボネート前駆物質、またはジヒドロキシ化合物とジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とから得ることができる。

[0074] 前記式 (1) において、m および n はそれぞれ独立に 0 または 1 であり、1 であることがより好ましい。

[0075] 前記式 (1) において、j および k はそれぞれ独立 1 以上の整数であり、1～4 の整数であることが好ましく、1 であることがより好ましい。

[0076] 前記式 (1) で表される繰り返し単位が下記式 (4) で表される繰り返し単位であることが好ましい。

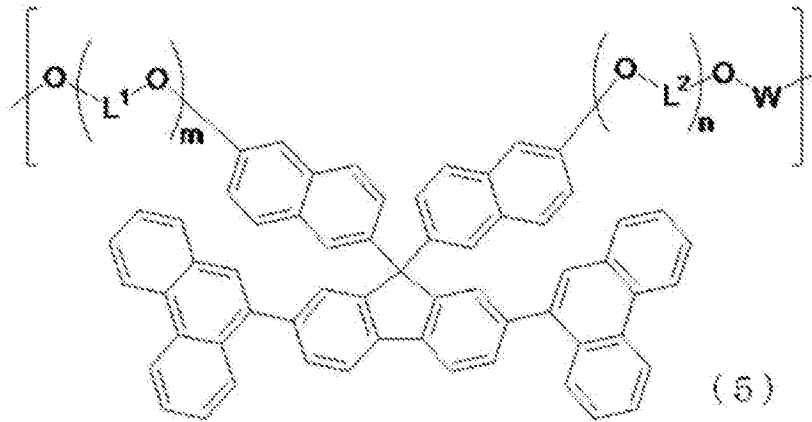
[0077] [化29]



(式中、環 Z、R¹ および R²、L¹ および L²、j および k、m および n、W は前記式 (1) と同様である。)

[0078] また、前記式（１）で表される繰り返し単位が下記式（５）で表される繰り返し単位であることがより好ましい。

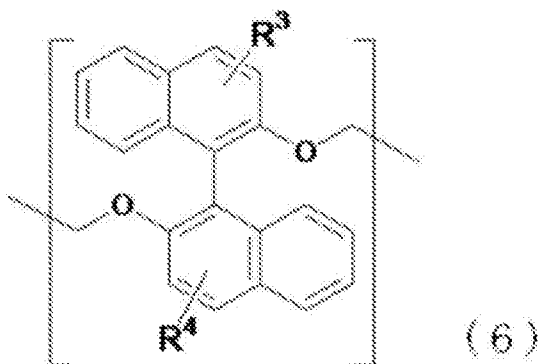
[化30]



（式中、 L^1 および L^2 、 j および k 、 m および n 、 W は前記式（１）と同様である。）

[0079] 前記式（３）において、 X は２価の連結基を示し、芳香族基を含んでいてもよい炭素原子数１～３０の置換基であることが好ましく、フェニレン基、ナフタレンジイル基、下記式（６）で表される基であることがより好ましい。

[0080] [化31]



（式中、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立して水素原子、炭素原子数１～２０の芳香族基を含んでいてもよい炭化水素基又はハロゲン原子である。）

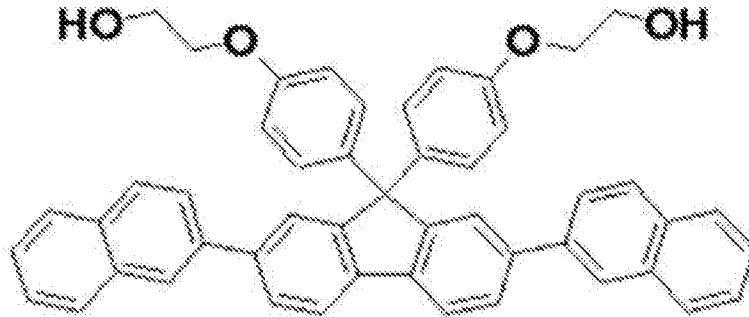
[0081] 前記式（６）において、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、芳香族基を含んでいてもよい炭素原子数１～２０の置換基を示し、

水素原子、メチル基、フェニル基、ナフチル基が好ましく、水素原子、メチル基、フェニル基がより好ましく、水素原子、メチル基がさらに好ましく、水素原子が特に好ましい。

[0082] 本発明の効果である高屈折率、高耐熱性、低複屈折を高度にバランスさせることができる理由として以下のことが考えられる。

[0083] 特許文献4には、以下の式を有する9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-2,7-ジ(2-ナフチル)フルオレン(以下、「BPDN2」ともいう)などの、フルオレン骨格の側鎖に炭素原子数6~10の芳香族基を導入した化合物を用いて得られた熱可塑性樹脂が記載されている。

[0084] [化32]



[0085] この特許文献4には、導入した芳香族基とフルオレン部の共役の広がりによって屈折率と複屈折がともに向上するとの記載がある。しかしながら、本発明者らは、フルオレン骨格のポリマーの側鎖に、ベンゼン環が3つ以上縮環した多環芳香族炭化水素基を導入したポリマーにおいて、複屈折を上昇させることなく屈折率は上昇させることができることを新たに見出した。かかる特徴により、従来技術で課題であった屈折率向上の効果と複屈折の増大のトレードオフを解決することができる。

[0086] Lorentz-Lorenz式として知られている分子構造と屈折率の関係式から、分子の電子密度を上げ、分子体積を減らすことによって物質の屈折率が高くなることが知られている。従来技術であるフルオレン骨格を有する樹脂はこの理論に基づき、分子内に多くの芳香族基を導入することで高

屈折率化がなされている。この際、共役状態が広がるように芳香族基が導入された場合、さらに共役状態の形成によって電子密度が増大し、結果として屈折率と複屈折の両方を上昇させる。すなわち、複屈折の制御においては、共役状態を広げることなく分子の電子密度を上げる必要があると考えられる。本発明では、導入する芳香族基をベンゼン環が3つ以上縮環した多環芳香族炭化水素基にすることで、立体的な障害を発生させることができ、共役状態が広がらなくなったため高屈折率と複屈折を高度にバランスさせることができたと考えられる。

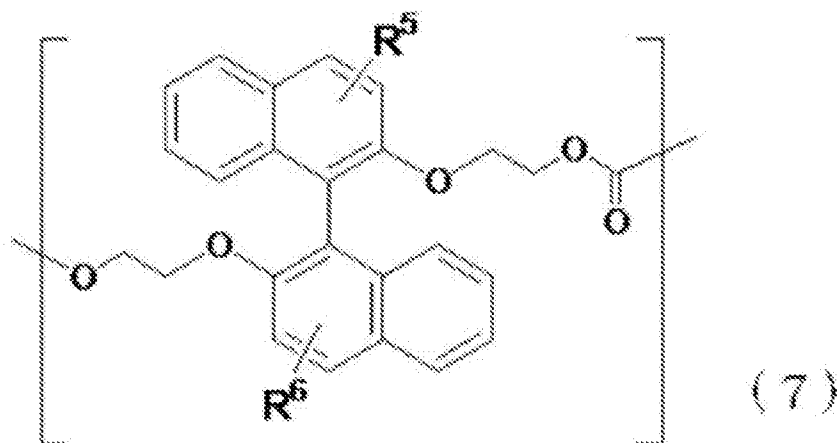
[0087] また、本発明の熱可塑性樹脂は、芳香族基が多く導入されており、耐熱性を高くすることができ、成型性をバランスさせることも可能である。

[0088] 本発明における式(1)で表される熱可塑性樹脂は、前記式(1)で表される繰り返し単位を、5mol%以上、10mol%以上、15mol%以上、20mol%以上、25mol%以上、30mol%以上で含んでもよく、100mol%以下、90mol%以下、80mol%以下、70mol%以下、60mol%以下または50mol%以下で含んでもよい。本発明の樹脂は、前記式(1)で表される繰り返し単位を、好ましくは10mol%以上100mol%以下、より好ましくは20mol%以上80mol%以下、さらに好ましくは20mol%以上70mol%以下、特に好ましくは20mol%以上60mol%以下で含むことができ、最も好ましくは20mol%以上50mol%以下で含むことができる。前記式(1)で表される繰り返し単位が前記範囲であると屈折率、複屈折、耐熱性と成型性のバランスに優れるため好ましい。

[0089] 本発明の熱可塑性樹脂において、さらに下記式(7)～(10)で表される単位からなる群より選ばれる少なくとも1つを繰り返し単位として含むことができる。

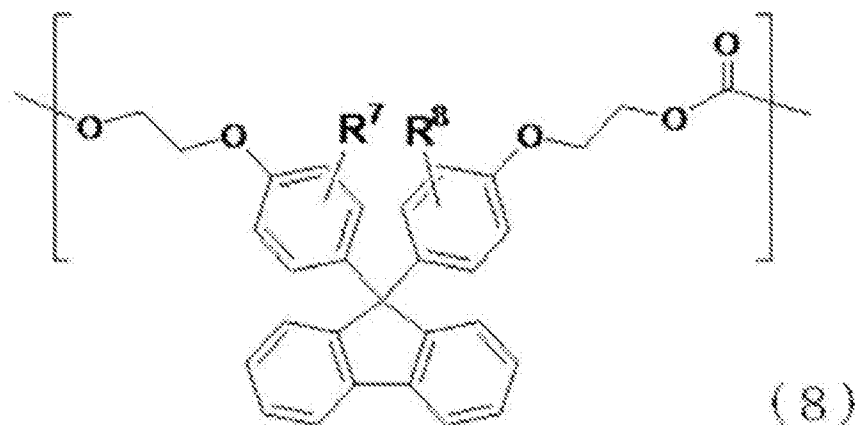
[0090]

[化33]



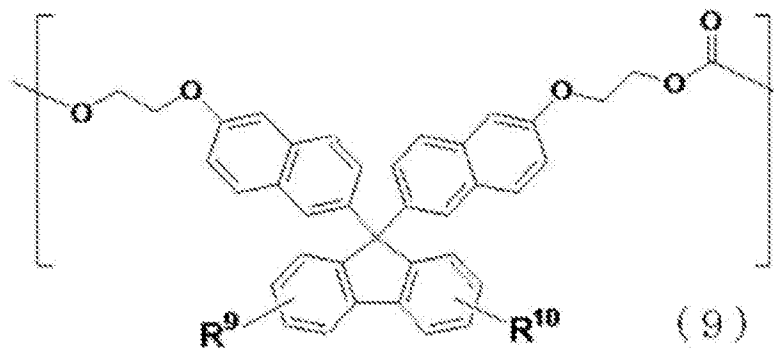
(式中、R⁵およびR⁶は前記式(6)のR³およびR⁴と同様である。)

[0091] [化34]



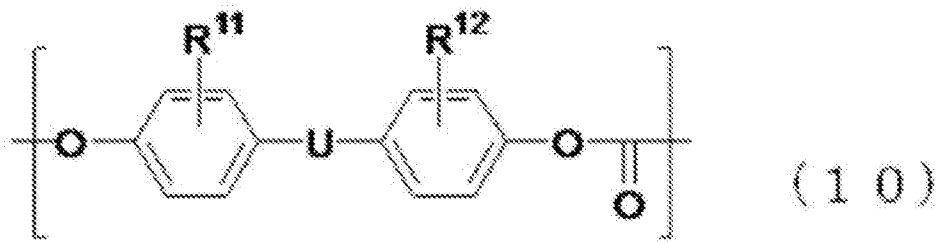
(式中、R⁷およびR⁸は前記式(6)のR³およびR⁴と同様である。)

[0092] [化35]



(式中、R⁹およびR¹⁰は前記式(6)のR³およびR⁴と同様である。)

[0093] [化36]



(式中、 R^{11} および R^{12} は前記式(5)の R^3 および R^4 と同様であり、 U は単結合または2価の連結基を示す。)

[0094] 前記式(1)で表される繰り返し単位と前記式(7)～(10)で表される単位からなる群との繰り返し単位の m と l の比が95:5～5:95であることが好ましく、80:20～20:80であるとより好ましく、70:30～30:70であるとさらに好ましい。

前記式(1)で表される繰り返し単位と前記式(7)～(10)で表される単位からなる群より選ばれる少なくとも1つの繰り返し単位との m と l の比が、前記範囲内であると、高屈折率であることに加え、複屈折、成形性のバランスにも優れるため好ましい。

[0095] <熱可塑性樹脂の物性>

本発明の熱可塑性樹脂の比粘度は、0.12～0.40であることが好ましく、0.14～0.35であるとより好ましく、0.16～0.30であるとさらに好ましい。比粘度が上記範囲内であると成形性と機械強度のバランスに優れるため好ましい。

[0096] 比粘度の測定方法は、熱可塑性樹脂0.7gを塩化メチレン100mlに溶解した溶液の20℃における比粘度(η_{sp})を、オストワルド粘度計にて測定し、以下の式から算出する。

$$\text{比粘度}(\eta_{sp}) = (t - t_0) / t_0$$

[t_0 は、塩化メチレンの落下秒数、 t は、試料溶液の落下秒数]

[0097] 本発明の熱可塑性樹脂の屈折率は、温度:20℃、波長:587.56nmで測定した場合に、1.650以上であり、1.660以上、1.670

以上、1.680以上、1.690以上、又は1.700以上であってもよく、1.800以下であり、1.790以下、1.780以下、1.770以下、1.760以下または1.750以下であってもよい。本発明の熱可塑性樹脂の屈折率は、1.650～1.800であることが好ましく、1.670～1.800であることより好ましく、1.680～1.800であることさらに好ましく、1.690～1.800であること特に好ましく、1.700～1.800であること最も好ましい。屈折率が下限以上の場合、光学レンズの球面収差を低減でき、さらに光学レンズの焦点距離を短くすることができる。

[0098] 発明の熱可塑性樹脂は高屈折率であるが、さらに低アッペ数であることが好ましい。

[0099] 本発明の熱可塑性樹脂のアッペ数は、5以上、7以上、9以上、10以上、12以上又は14以上であってもよく、24以下、23以下、22以下、21以下、20以下、19以下又は18以下であってもよい。アッペ数 (νd) は、5～22であることが好ましく、7～22であることより好ましく、10～21であることさらに好ましい。

[0100] ここで、アッペ数は、温度：20℃、波長：486.13nm、587.56nm、656.27nmの屈折率から、下記式を用いて算出する：

$$\nu d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$$

n_d ：波長587.56nmにおける屈折率、

n_F ：波長486.13nmにおける屈折率、

n_C ：波長656.27nmにおける屈折率を意味する。

[0101] 本発明の熱可塑性樹脂は、ガラス転移温度 (T_g) は130℃以上、135℃以上、140℃以上、145℃以上、または150℃以上であってもよく、190℃以下、185℃以下、180℃以下、175℃以下、170℃以下であってもよい。130～190℃であることが好ましく、140～185℃であることより好ましく、140～180℃であることさらに好ましい。ガラス転移温度が上記範囲内であると、耐熱性と成形性のバランスに優れる

ため好ましい。

[0102] 本発明の熱可塑性樹脂は、配向複屈折の絶対値 ($|\Delta n|$) は 5.0×10^{-3} 以下であることが好ましく、 4.5×10^{-3} 以下であることがより好ましく、 4.0×10^{-3} 以下であることがさらに好ましく、 3.5×10^{-3} 以下であることが特に好ましく、 3.0×10^{-3} 以下であることが最も好ましい。 $|\Delta n|$ が上記範囲内であると、光学レンズの光学歪が小さくなるため好ましい。

[0103] Δn は、本発明の熱可塑性樹脂より得られる厚さ $100 \mu\text{m}$ のフィルムを $T_g + 10^\circ\text{C}$ の温度で 2 倍延伸し、波長 589 nm における位相差を測定して下記式により求める。

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

Δn : 配向複屈折

R_e : 位相差 (nm)

d : 厚さ (nm)

[0104] 本発明の熱可塑性樹脂は、 23°C の水に、24 時間浸漬した後の吸水率が 0.25 質量% 以下であると好ましく、 0.20 重量% 以下であるとより好ましい。吸水率が上記範囲内であると、吸水による光学特性の変化が小さいため好ましい。

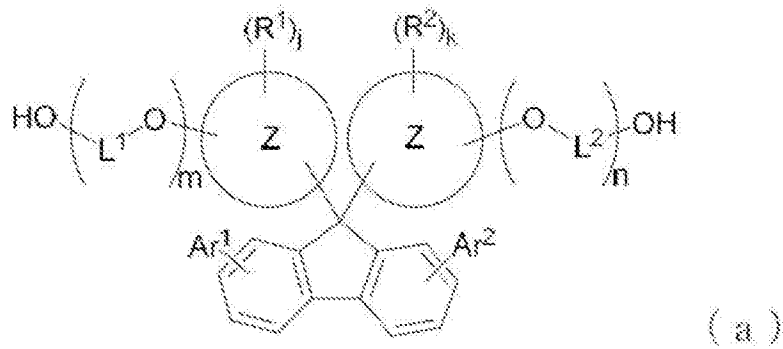
[0105] <熱可塑性樹脂の原料>

(式 (1) のジオール成分)

式 (1) の原料となるジオール成分は、主として本発明の式 (a) で表されるフルオレン骨格を有する化合物であり、単独で使用してもよく、又は二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0106]

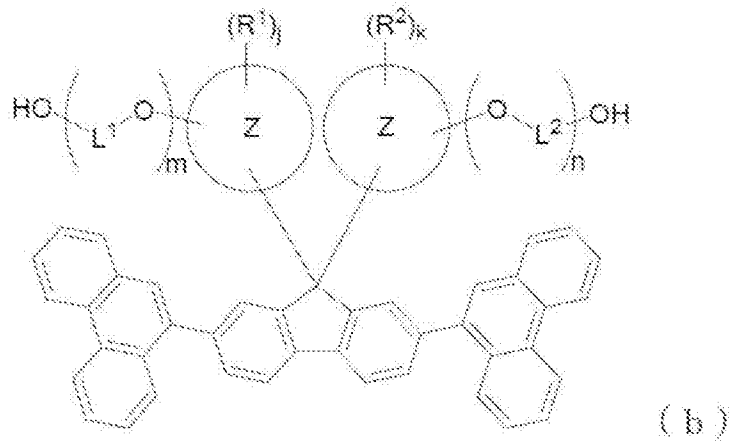
[化37]



(式中、環Z、 R^1 および R^2 、 Ar^1 および Ar^2 、 L^1 および L^2 、 j および k 、 m および n は、前記式(1)と同じである。)

[0107] 前記式(a)で表される化合物は下記式(b)で表されるフルオレン骨格を有する化合物であることが好ましい。

[0108] [化38]

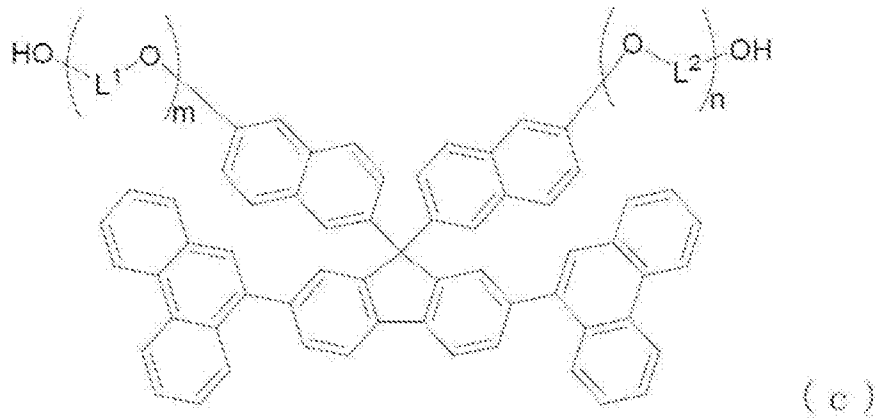


(式中、環Z、 R^1 および R^2 、 L^1 および L^2 、 j および k 、 m および n は前記式(a)と同じである。)

[0109] また、前記式(a)で表される化合物は下記式(c)で表されるフルオレン骨格を有する化合物であることがより好ましい。

[0110]

[化39]



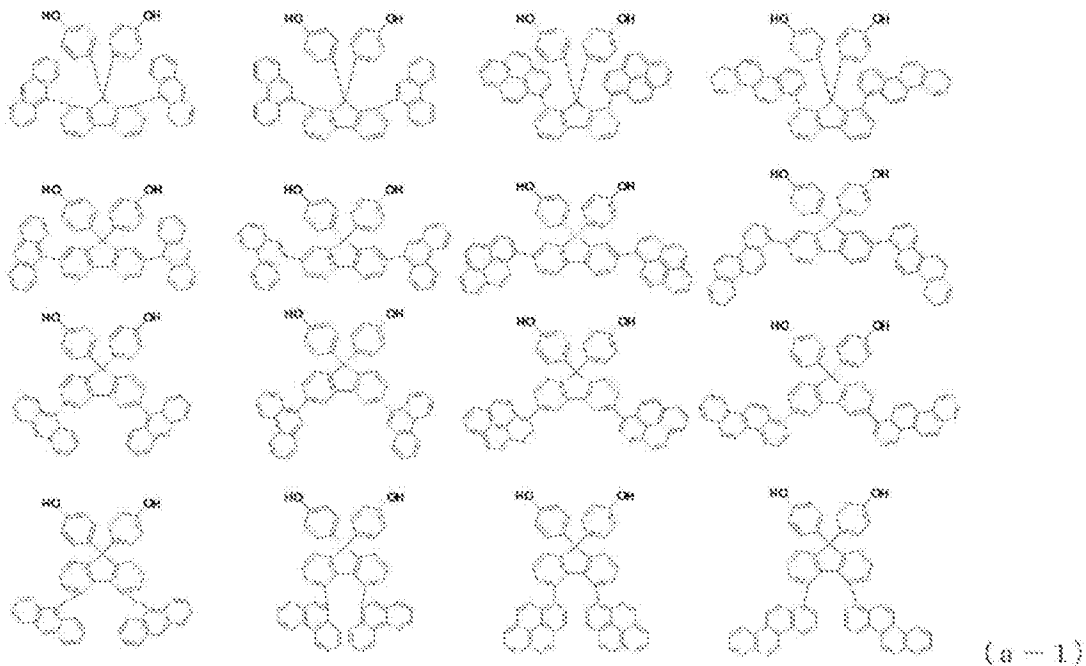
(式中、 L^1 および L^2 、 m および n は前記式(a)におけるものと同じである。)

[0111] 以下、前記式(a)で表されるジヒドロキシ化合物の代表的な具体例を示すが、本発明の前記式(1)に用いられる原料としては、それらによって限定されるものではない。

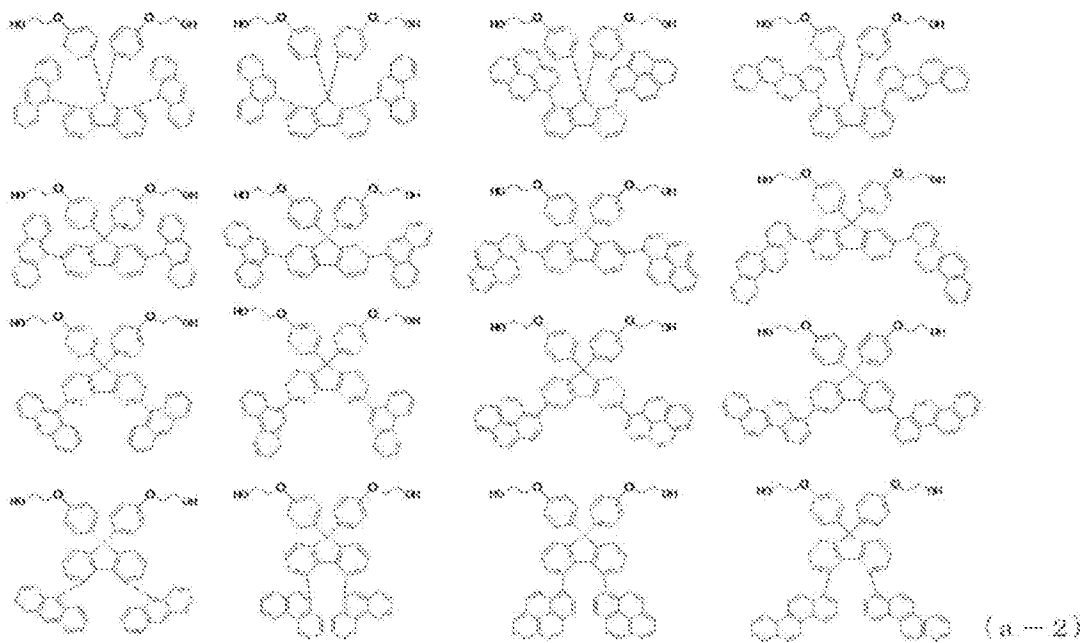
[0112] 環Zがベンゼンの場合においては、下記式(a-1)、(a-2)で表される、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,8-ジ(9-アントリル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,8-ジ(9-フェナントリル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,8-ジ(1-ピレニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,8-ジ(1-クリシル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,7-ジ(9-アントリル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,7-ジ(9-フェナントリル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,7-ジ(1-ピレニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,7-ジ(1-クリシル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,6-ジ(9-アントリル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,6-ジ(9-フェナントリル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,6-ジ(1-ピレニル)フルオレン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,6-ジ(1-クリシル)

) フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4, 5-ジ(9-アントリル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4, 5-ジ(9-フェナントリル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4, 5-ジ(1-ピレニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4, 5-ジ(1-クリシル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-1, 8-ジ(9-アントリル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-1, 8-ジ(9-フェナントリル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-1, 8-ジ(1-ピレニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-1, 8-ジ(1-クリシル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-2, 7-ジ(9-アントリル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-2, 7-ジ(9-フェナントリル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-2, 7-ジ(1-ピレニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-2, 7-ジ(1-クリシル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-3, 6-ジ(9-アントリル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-3, 6-ジ(9-フェナントリル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-3, 6-ジ(1-ピレニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-3, 6-ジ(1-クリシル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-4, 5-ジ(9-アントリル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-4, 5-ジ(9-フェナントリル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-4, 5-ジ(1-ピレニル)フルオレン、9, 9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-4, 5-ジ(1-クリシル)フルオレンが挙げられる。

[0113] [化40]



[0114] [化41]

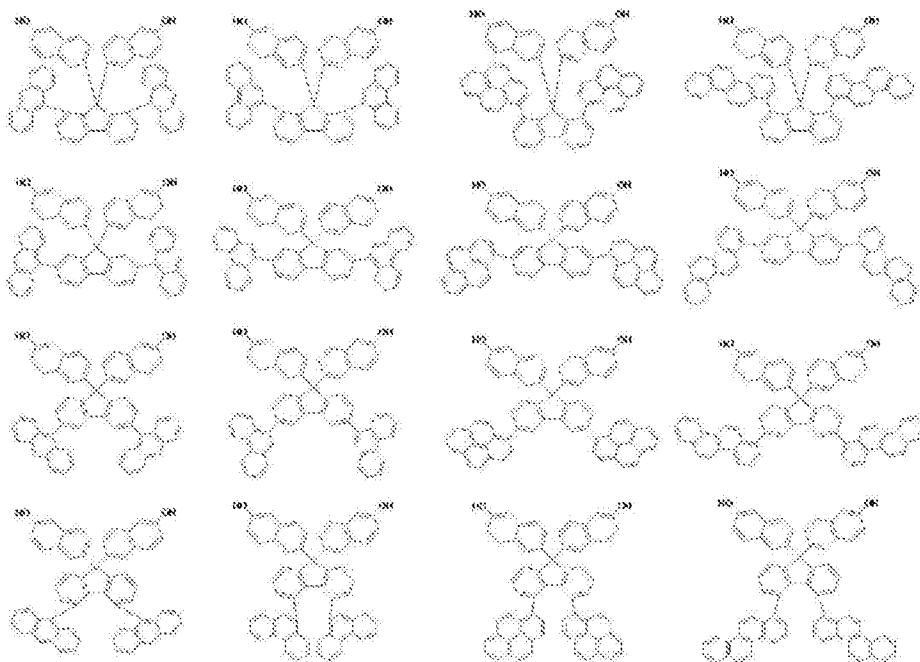


[0115] 環Zがナフタレンの場合においては、下記式 (a-3)、(a-4) で表される、9,9-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)-1,8-ジ(9-アントリル)フルオレン、9,9-ビス(6-ヒドロキシ-2-ナフチル)-1,8-ジ(9-フェナントリル)フルオレン、9,9-ビス(6-ヒ

ドロキシ-2-ナフチル) - 1, 8-ジ (1-ピレニル) フルオレン、9, 9-ビス (6-ヒドロキシ-2-ナフチル) - 1, 8-ジ (1-クリシル) フルオレン、9, 9-ビス (6-ヒドロキシ-2-ナフチル) - 2, 7-ジ (9-アントリル) フルオレン、9, 9-ビス (6-ヒドロキシ-2-ナフチル) - 2, 7-ジ (9-フェナントリル) フルオレン、9, 9-ビス (6-ヒドロキシ-2-ナフチル) - 2, 7-ジ (1-ピレニル) フルオレン、9, 9-ビス (6-ヒドロキシ-2-ナフチル) - 2, 7-ジ (1-クリシル) フルオレン、9, 9-ビス (6-ヒドロキシ-2-ナフチル) - 3, 6-ジ (9-アントリル) フルオレン、9, 9-ビス (6-ヒドロキシ-2-ナフチル) - 3, 6-ジ (9-フェナントリル) フルオレン、9, 9-ビス (6-ヒドロキシ-2-ナフチル) - 3, 6-ジ (1-ピレニル) フルオレン、9, 9-ビス (6-ヒドロキシ-2-ナフチル) - 3, 6-ジ (1-クリシル) フルオレン、9, 9-ビス (6-ヒドロキシ-2-ナフチル) - 4, 5-ジ (9-アントリル) フルオレン、9, 9-ビス (6-ヒドロキシ-2-ナフチル) - 4, 5-ジ (9-フェナントリル) フルオレン、9, 9-ビス (6-ヒドロキシ-2-ナフチル) - 4, 5-ジ (1-ピレニル) フルオレン、9, 9-ビス (6-ヒドロキシ-2-ナフチル) - 4, 5-ジ (1-クリシル) 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) - 1, 8-ジ (9-アントリル) 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) - 1, 8-ジ (9-フェナントリル) 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) - 1, 8-ジ (1-ピレニル) 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) - 1, 8-ジ (1-クリシル) 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) - 2, 7-ジ (9-アントリル) 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) - 2, 7-ジ (9-フェナントリル) 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) フェニル) - 2, 7-ジ (1-ピレニル) 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)-2,7-ジ(1-クリシル)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)-3,6-ジ(9-アントリル)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)-3,6-ジ(9-フェナントリル)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)-3,6-ジ(1-ピレニル)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)-3,6-ジ(1-クリシル)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)-4,5-ジ(9-アントリル)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)-4,5-ジ(9-フェナントリル)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)-4,5-ジ(1-ピレニル)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)-4,5-ジ(1-クリシル)フルオレンが挙げられる。

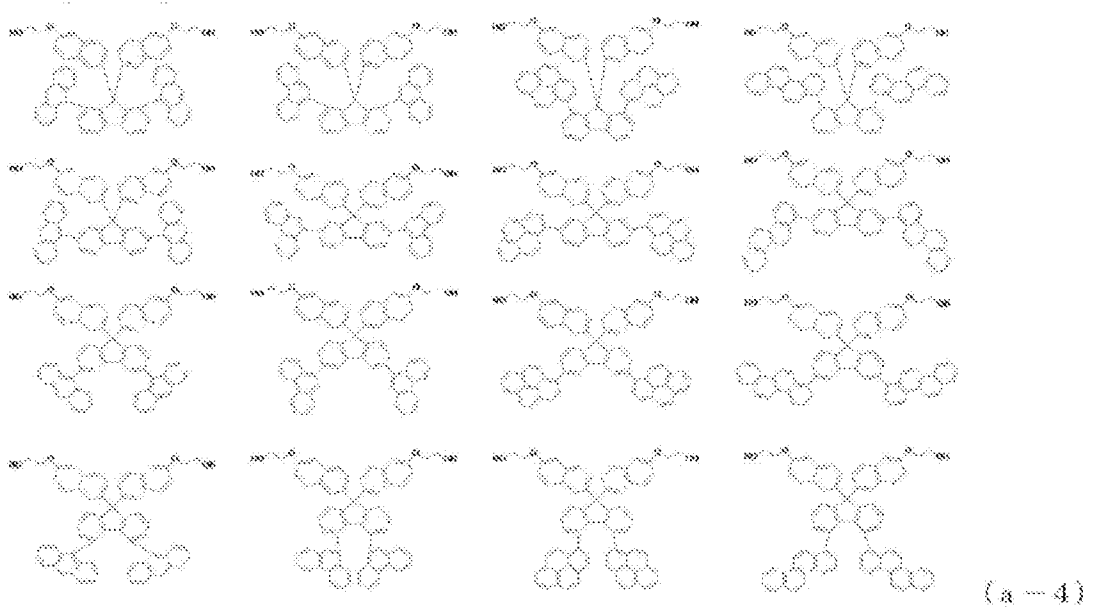
[0116] [化42]



(3-3)

[0117]

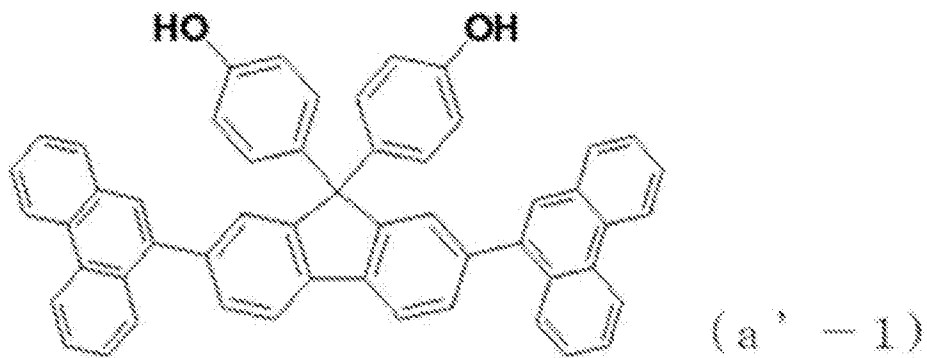
[化43]



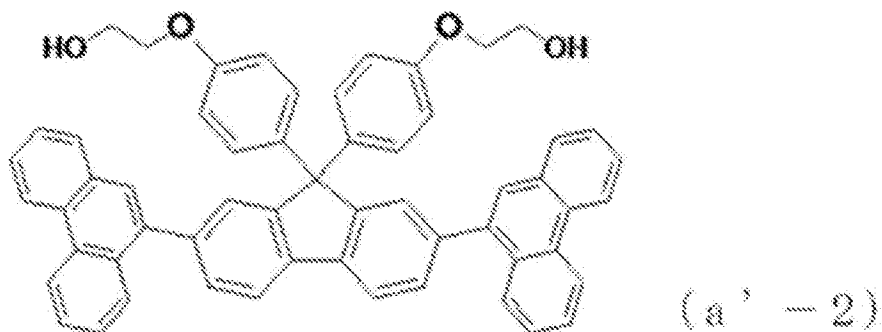
- [0118] なかでも下記式 (a' - 1) ~ (a' - 8) に示す、下記式 (a' - 1) : 9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) - 2, 7-ジ (9-フェナントリル) フルオレン、下記式 (a' - 2) : 9, 9-ビス (4-(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル) - 2, 7-ジ (9-フェナントリル) フルオレン、下記式 (a' - 3) : 9, 9-ビス (6-ヒドロキシ-2-ナフチル) - 2, 7-ジ (9-フェナントリル) フルオレン、下記式 (a' - 4) : 9, 9-ビス (6-(2-ヒドロキシエトキシ) - 2-ナフチル) - 2, 7-ジ (9-フェナントリル) フルオレン、下記式 (a' - 5) : 9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) - 2, 7-ジ (1-クリシル) フルオレン、下記式 (a' - 6) : 9, 9-ビス (4-(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル) - 2, 7-ジ (1-クリシル) フルオレン、下記式 (a' - 7) : 9, 9-ビス (6-ヒドロキシ-2-ナフチル) - 2, 7-ジ (1-クリシル) フルオレン、下記式 (a' - 8) : 9, 9-ビス (6-(2-ヒドロキシエトキシ) - 2-ナフチル) - 2, 7-ジ (1-クリシル) フルオレンがより好ましく、下記式 (a' - 1) : 9, 9-ビス (4-ヒドロキシフェニル) - 2, 7-ジ (9-フェナントリル) フルオレン、下記式 (a' - 2) : 9, 9-ビス (4-(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル) - 2, 7-ジ (9-

フェナントリル)フルオレン、下記式 (a' - 3) : 9, 9-ビス (6-ヒドロキシ-2-ナフチル) - 2, 7-ジ (9-フェナントリル) フルオレン、下記式 (a' - 4) : 9, 9-ビス (6-(2-ヒドロキシエトキシ) - 2-ナフチル) - 2, 7-ジ (9-フェナントリル) フルオレンがさらに好ましく、下記式 (a' - 2) : 9, 9-ビス (4-(2-ヒドロキシエトキシ) フェニル) - 2, 7-ジ (9-フェナントリル) フルオレン、下記式 (a' - 4) : 9, 9-ビス (6-(2-ヒドロキシエトキシ) - 2-ナフチル) - 2, 7-ジ (9-フェナントリル) フルオレンが特に好ましい。これらは単独で使用してもよく、または二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0119] [化44]

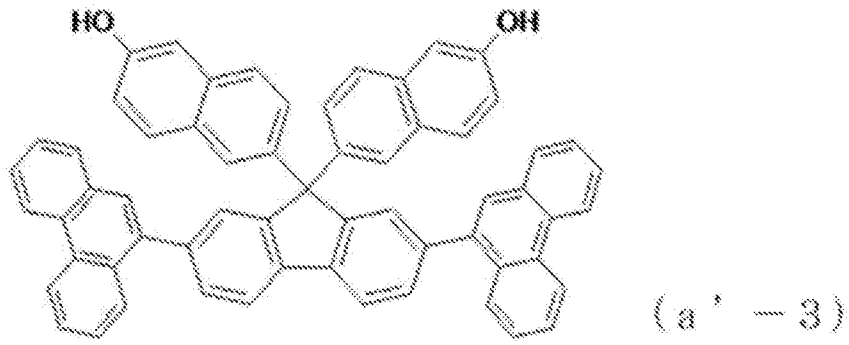


[0120] [化45]

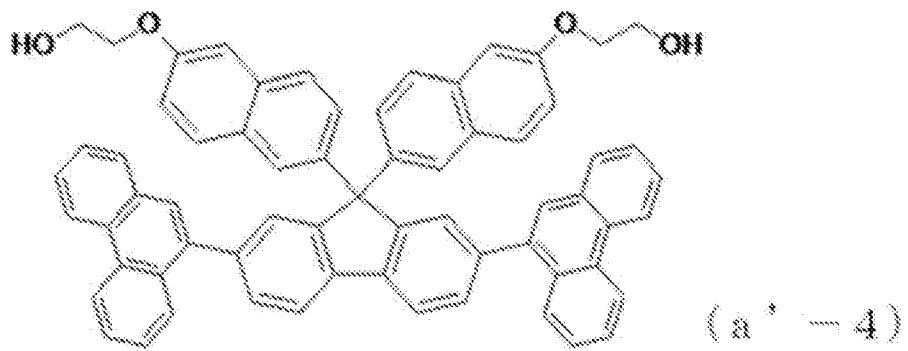


[0121]

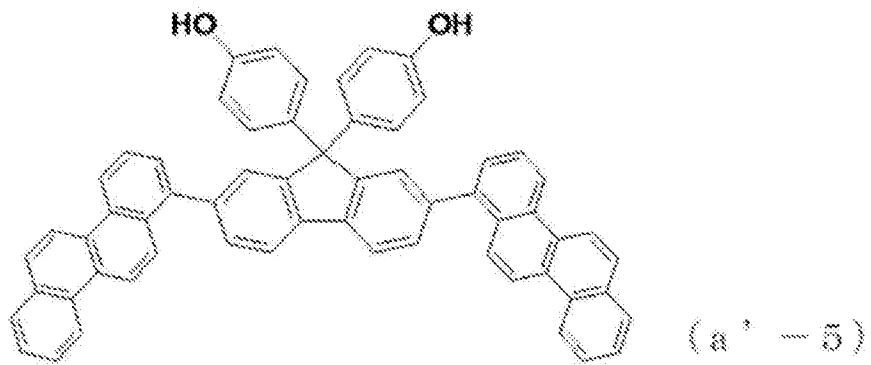
[化46]



[0122] [化47]

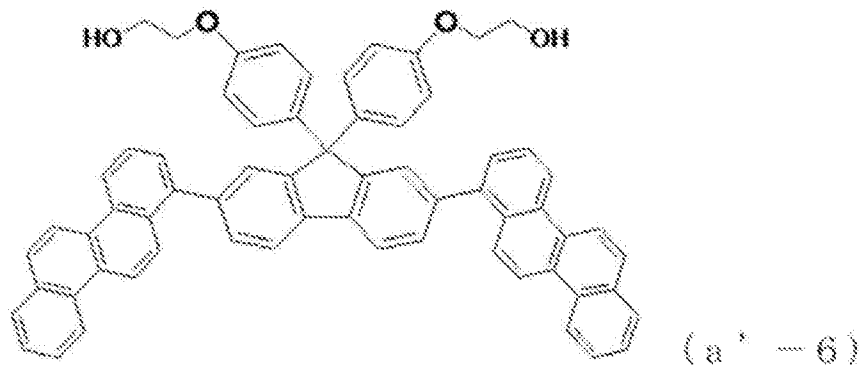


[0123] [化48]

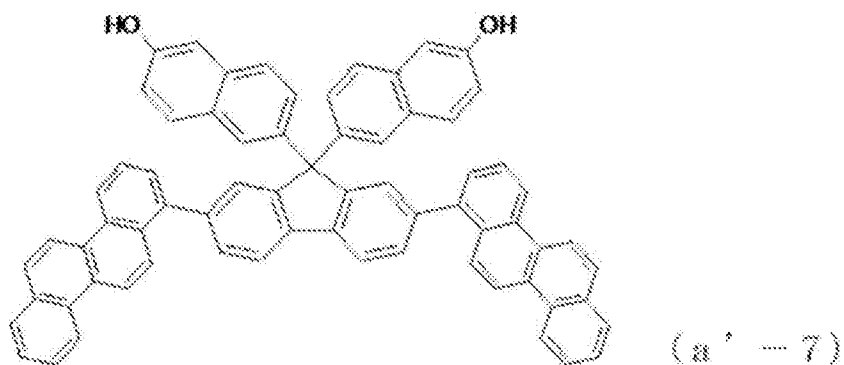


[0124]

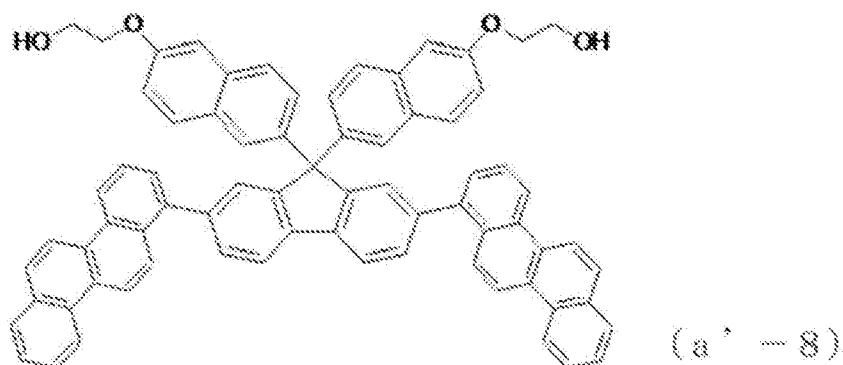
[化49]



[0125] [化50]



[0126] [化51]



[0127] 本発明のフルオレン骨格を有する化合物の純度は、60~100%の広い範囲から選択でき、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上、特に好ましくは98%以上である。純度はHPLCで測定される。

[0128] 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%溶液のハーゼン単位色数（APHA）が500以下であるこ

とが好ましく、100以下であることがより好ましく、50以下であることがさらに好ましい。APHAが500以下であるとフルオレン骨格を有する化合物の色相が良好となり好ましい。

[0129] 本発明のフルオレン骨格を有する化合物は、屈折率が1.70以上であることが好ましく、1.72以上であることがより好ましく、1.74以上であることがさらに好ましい。屈折率は、フルオレン骨格を有する化合物をジメチルスルホキシドに溶解させ、所定濃度の溶液を作成し、各濃度の溶液の屈折率をATAGO社製DR-M2アッペ屈折計を用い、25℃におけるD線屈折率を測定し、各濃度の測定結果から濃度100%に外挿した値で得られた化合物の屈折率(n_D)とした。

[0130] 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200 ppm以下であることが好ましく、100 ppm以下であることがより好ましく、50 ppm以下であることがさらに好ましく、30 ppm以下であることが特に好ましい。硫黄元素の含有量が200 ppm以下であるとフルオレン骨格を有する化合物の色相が良好となり好ましい。

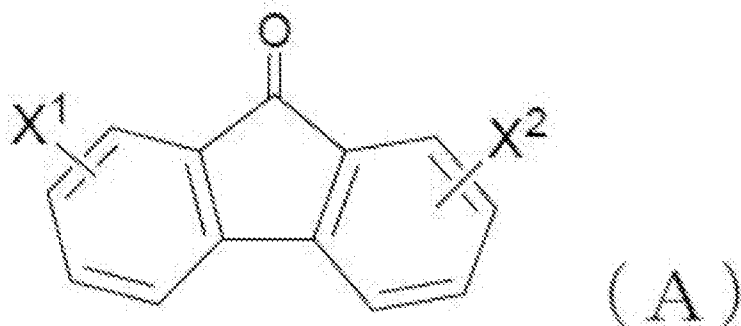
[0131] 本発明のフルオレン骨格を有する化合物は、臭素元素の含有量が150 ppm以下であることが好ましく、50 ppm以下であることがより好ましく、20 ppm以下であることがさらに好ましい。臭素元素の含有量が150 ppm以下であるとフルオレン骨格を有する化合物の色相が良好となり好ましい。

[0132] <フルオレン骨格を有する化合物の製造方法>

本発明のフルオレン骨格を有する化合物の製造方法は、特に限定されないが、例えば、特許文献5に記載のように、下記式(A)で表されるフルオレノン類と下記式(B)で表されるアルコール類とを反応溶媒中、酸触媒の存在下で反応し、下記式(C)で表される化合物を得る工程、下記式(C)で表される化合物とエチレンカーボネートとを反応溶媒中、必要に応じて塩基の存在下で反応し、下記式(D)で表される化合物を得る工程、下記式(D)で表される化合物と下記式(E)で表されるボロン酸類とを反応溶媒中、

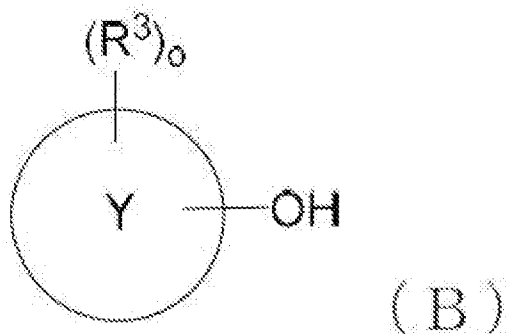
塩基およびパラジウム系触媒の存在下で反応し、前記式 (a) で表される化合物を得る工程により製造することができる。

[0133] [化52]



(式中、X¹は1位、2位、3位または4位の置換基であり、X²は5位、6位、7位または8位の置換基であり、ハロゲン原子を示す。)

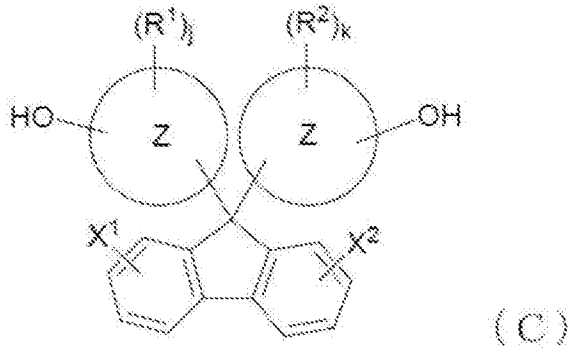
[0134] [化53]



(式中、環Yは芳香族炭化水素環を示し、R³は水素原子、ハロゲン原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数1~20の置換基を示し、oは1以上の整数である。)

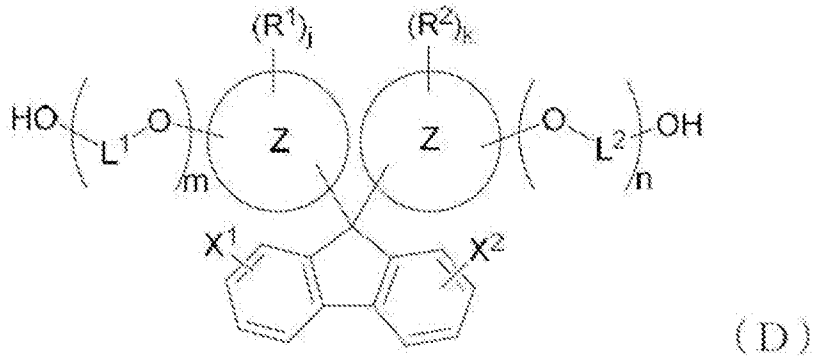
[0135]

[化54]



(式中、環Zは同一または異なって芳香族炭化水素環を示し、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数1～20の置換基を示し、 j および k はそれぞれ独立に1以上の整数を示し、 X^1 および X^2 はハロゲン原子である。)

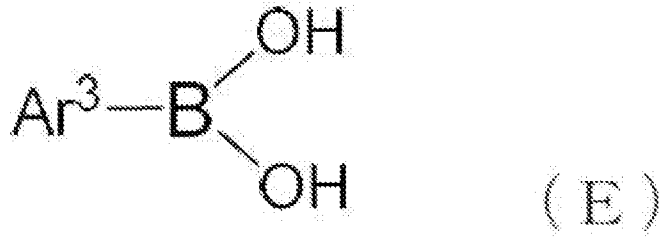
[0136] [化55]



(式中、環Zは同一または異なって芳香族炭化水素環を示し、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数1～20の置換基を示し、 X^1 および X^2 はハロゲン原子であり、 L^1 および L^2 はそれぞれ独立に2価の連結基を示し、 j および k はそれぞれ独立に1以上の整数を示し、 m および n はそれぞれ独立に0または1である。)

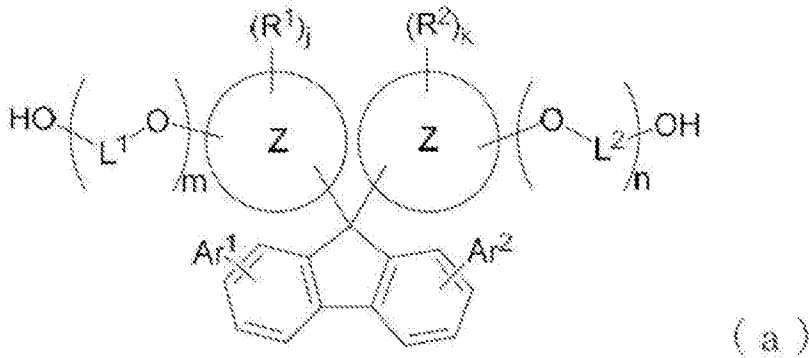
[0137]

[化56]



(式中、 Ar^3 はベンゼン環が3つ以上縮環した多環芳香族炭化水素基である。)

[0138] [化57]



(式中、環Zは同一または異なって芳香族炭化水素環を示し、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数1~20の置換基を示し、 Ar^1 および Ar^2 はベンゼン環が3つ以上縮環した多環芳香族炭化水素基であり、 L^1 および L^2 はそれぞれ独立に2価の連結基を示し、 j および k はそれぞれ独立に1以上の整数を示し、 m および n はそれぞれ独立に0または1である。)

[0139] 前述したフルオレノン類、アルコール類、反応溶媒、酸触媒、塩基の詳細説明や前記式(D)を得るまでの詳細な製造方法については特許文献5に記載の通りである。

[0140] 本発明に使用するボロン酸類は、アントラセンボロン酸、フェナントレンボロン酸、ピレンボロン酸、クリセンボロン酸が好ましく、フェナントレンボロン酸がより好ましく、9-フェナントレンボロン酸が特に好ましい。ま

た、ボロン酸類として、これらの化合物のボロン酸エステルやボロン酸無水物も含まれる。これらのボロン酸類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。

[0141] 本発明に使用するボロン酸類の使用比率は、前記式 (D) で表される化合物 1 モルに対して 1.5 ~ 3.0 モルが好ましく、2.0 ~ 2.5 モルがより好ましく、2.0 ~ 2.3 モルが特に好ましい。

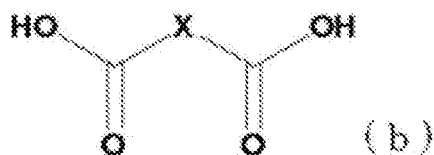
[0142] (前記式 (1) のカーボネート成分)

本発明の熱可塑性樹脂の前記式 (1) で表される単位に使用するカーボネート成分としては、ホスゲン、カーボネートエステルがあげられる。カーボネートエステルは、置換されていてもよい炭素数 6 ~ 10 のアリール基、アラルキル基あるいは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基などのエステルが挙げられる。具体的にはジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、ビス(m-クレジル)カーボネート、ジナフチルカーボネートなどの炭酸ジアリール、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネートなどの炭酸ジアルキル、エチルフェニルカーボネート、シクロヘキシルフェニルカーボネートなどの炭酸アルキルアリール、または、ジビニルカーボネート、ジイソプロペニルカーボネート、ジプロペニルカーボネートなどの炭酸ジアルケニルなどが挙げられ、なかでも炭酸ジアリールが好ましく、ジフェニルカーボネートがより好ましい。

[0143] (前記式 (1) のジカルボン酸成分)

本発明の熱可塑性樹脂の前記式 (1) で表される単位に使用するジカルボン酸成分は主として、式 (b) で表されるジカルボン酸、またはそのエステル形成性誘導体が好ましく用いられる。

[0144] [化58]



- [0145] 前記式 (b) において、Xは2価の連結基を示し、前記式 (3) で説明したことと同様なことが言える。
- [0146] 以下、前記式 (b) で表されるジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体の代表的具体例を示すが、本発明の前記式 (b) に用いられる原料としては、それらによって限定されるものではない。
- [0147] 本発明の熱可塑性樹脂に使用するジカルボン酸成分としては、前記式 (6) の原料となる2, 2'-ビス(カルボキシメトキシ)-1, 1'-ビナフチル、6, 6'-ジフェニル-2, 2'-ビス(カルボキシメトキシ)-1, 1'-ビナフチル、6, 6'-ジブromo-2, 2'-ビス(カルボキシメトキシ)-1, 1'-ビナフチル、9, 9-ビス(2-カルボキシエチル)フルオレンのほか、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、メチルマロン酸、エチルマロン酸等の脂肪族ジカルボン酸成分、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の単環式芳香族ジカルボン酸成分、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 8-ナフタレンジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、フェナントレンジカルボン酸、9, 9-ビス(カルボキシメチル)フルオレン、9, 9-ビス(1-カルボキシエチル)フルオレン、9, 9-ビス(1-カルボキシプロピル)フルオレン、9, 9-ビス(2-カルボキシプロピル)フルオレン、9, 9-ビス(2-カルボキシ-1-メチルエチル)フルオレン、9, 9-ビス(2-カルボキシ-1-メチルプロピル)フルオレン、9, 9-ビス(2-カルボキシブチル)フルオレン、9, 9-ビス(2-カルボキシ-1-メチルブチル)フルオレン、9, 9-ビス(5-カルボキシペンチル)フルオレン、9, 9-ビス(カルボキシシクロヘキシル)フルオレン等の多環式芳香族ジカルボン酸成分、2, 2'-ビフェニルジカルボン酸等のビフェニルジカルボン酸成分、1, 4-シクロヘキサレンジカルボン酸、2, 6-デカレンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸成分が挙げられ、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、

2, 2'-ビス(カルボキシメトキシ)-1, 1'-ビナフチル、9, 9'-ビス(2-カルボキシエチル)フルオレンが好ましく、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 2'-ビス(カルボキシメトキシ)-1, 1'-ビナフチル、9, 9'-ビス(2-カルボキシエチル)フルオレンがより好ましい。これらは単独または二種類以上組み合わせて用いても良い。また、エステル形成性誘導体としては酸クロライドや、メチルエステル、エチルエステル、フェニルエステル等のエステル類を用いてもよい。

[0148] (前記式(7)~(10)の成分)

本発明の熱可塑性樹脂は、さらに前記式(7)~(10)の繰り返し単位を有していてもよく、前記式(7)~(10)の原料となるジヒドロキシ化合物成分を下記に示す。これらは単独で使用してもよく、または二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0149] 本発明の前記式(7)の原料となるジヒドロキシ化合物成分は、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)-3, 3'-ジフェニル-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、2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-7, 7'-ジフェニル-1, 1'-ビナフチル、2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-3, 3'-ジメチル-1, 1'-ビナフチル、2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-6, 6'-ジメチル-1, 1'-ビナフチル、2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-7, 7'-ジメチル-1, 1'-ビナフチルが挙げられる。

[0150] 本発明の前記式(8)の原料となるジヒドロキシ化合物成分は、9, 9'-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)フルオレン、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-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)フルオレン等が例示され、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-フェニルフェニル)フルオレンが特に好ましい。これらは単独で使用してもよく、または二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0151] 本発明の前記式(9)の原料となるジヒドロキシ化合物成分は、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(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が挙げられる。

[0152] 本発明の前記式(10)の原料となるジヒドロキシ化合物成分は、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 3-ビス(2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル)ベンゼン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、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)デカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド、ビフェノール、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-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、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、10, 10-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アントロン等が例示され、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィドが特に好ましい。これらは単独で使用してもよく、または二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0153] 式(7)~(10)のなかでも、2, 2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1, 1'-ビナフチル、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-フェニルフェニル)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、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であると高屈折率、高耐熱性、低複屈折とをバランスさせることができるため特に好ましい。

[0154] 発明の熱可塑性樹脂は、例えばジヒドロキシ化合物成分にホスゲンや炭酸ジエステルなどのカーボネート前駆物質を反応させる方法やジオール成分にジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を反応させる方法等により製造される。以下にその具体例を示す。

[0155] <製造方法>

(ポリカーボネート樹脂の製造方法)

本発明の熱可塑性樹脂がポリカーボネート樹脂である場合はそれ自体公知の反応手段、例えばジヒドロキシ化合物成分とカーボネート前駆物質を界面重合法または溶融重合法によって反応させて得られる。ポリカーボネート樹脂を製造するに当たっては、必要に応じて触媒、末端停止剤、酸化防止剤等を使用してもよい。

[0156] (ポリエステル樹脂の製造方法)

本発明の熱可塑性樹脂がポリエステル樹脂である場合はそれ自体公知の反応手段、例えばジヒドロキシ化合物成分とジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とをエステル化反応もしくはエステル交換反応させ、得られた反応生成物を重縮合反応させ、所望の分子量の高分子量体とすればよい。

[0157] (ポリエステルカーボネート樹脂の製造方法)

本発明の熱可塑性樹脂がポリエステルカーボネート樹脂である場合は、ジヒドロキシ化合物成分およびジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ホスゲンやカーボネートエステルなどのカーボネート前駆物質とを反応させることにより製造することができる。重合方法は前記ポリカーボネート樹脂またはポリエステル樹脂と同様の方法を用いることができる。

[0158] <光学部材>

本発明の光学部材は、上記の熱可塑性樹脂を含む。そのような光学部材としては、上記の熱可塑性樹脂が有用となる光学用途であれば、特に限定されないが、光学レンズ、光ディスク、透明導電性基板、光カード、シート、フィルム、光ファイバー、レンズ、プリズム、光学膜、基盤、光学フィルター、ハードコート膜等を挙げることができる。

[0159] また、本発明の光学部材には、上記の熱可塑性樹脂を含む樹脂組成物から構成されていてもよく、その樹脂組成物には、必要に応じて熱安定剤、可塑剤、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、紫外線吸収剤、離型剤等の添加剤を配合することができる。

[0160] <光学レンズ>

本発明の光学部材として、特に光学レンズを挙げることができる。このような光学レンズとしては、携帯電話、スマートフォン、タブレット端末、パソコン、デジタルカメラ、ビデオカメラ、車載カメラ、監視カメラ等のための光学レンズを挙げることができる。

[0161] 本発明の光学レンズは、射出成形、圧縮成形、射出圧縮成形、溶融押出成形、キャスト等任意の方法により成形、加工することができるが、射出成形が特に好適である。

[0162] 射出成形の成形条件は特に限定されないが、成形機のシリンダー温度は180～320℃が好ましく、220～300℃がより好ましく、240～280℃が特に好ましい。また、金型温度は70～130℃が好ましく、80～125℃がより好ましく、90～120℃が特に好ましい。射出圧力は5～170MPaが好ましく、50～160MPaがより好ましく、100～150MPaが特に好ましい。

[0163] 本発明を以下の実施例でさらに具体的に説明をするが、本発明はこれによって限定されるものではない。

実施例

[0164] [実施例1] 9, 9-ビス(6-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-ナフチル)-2, 7-ジ(9-フェナントリル)フルオレンの合成

国際公開第2020/226126号公報の実施例II-1に記載の方法で、9,9-ビス(6-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-ナフチル)-2,7-ジブROMフルオレン(以下、BNDBと省略することがある)を合成した。

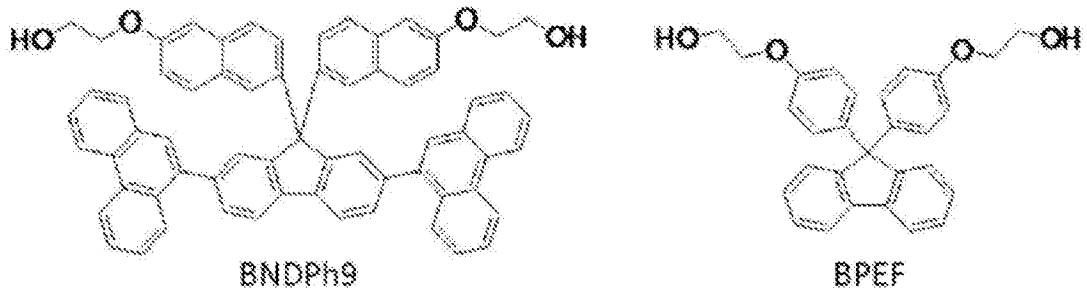
[0165] 攪拌機、冷却器、さらには温度計を備え付けたフラスコに、BNDB 35.50g(0.05モル)、9-フェナントレンボロン酸24.90g(0.11モル)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム0.59g(0.51ミリモル)、2M炭酸カリウム水溶液62ml、トルエン232ml、エタノール76mlを加えた後、80℃で3時間攪拌した。反応の進行具合はHPLCにて確認し、BNDBの残存量が0.0%であることを確認し反応を終了させた。反応液に酢酸エチル100ml加え希釈した後、分液ロートへ移し、中性になるまで蒸留水で洗浄した。洗浄後の有機層を活性炭処理した後、エバポレーターで濃縮し、再結晶を行った。得られた結晶を回収し、12時間減圧乾燥し、9,9-ビス(6-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-ナフチル)-2,7-ジ(9-フェナントリル)フルオレン(以下、BNDP h9と省略することがある)の結晶を収率76%、純度97.58%で得た。また、BNDP h9の屈折率は1.745であった。

[0166] [実施例2]

9,9-ビス(6-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-ナフチル)-2,7-ジ(9-フェナントリル)フルオレン(以下、BNDP h9と省略することがある)を13.40質量部(20mol%)、9,9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン(以下、BPEFと省略することがある)26.31質量部(80mol%)、ジフェニルカーボネート(以下、DPCと省略することがある)16.23質量部(101mol%)、及び触媒として濃度40mmol/Lの濃度で炭酸水素ナトリウムを 6.30×10^{-5} 質量部(1.00×10^{-3} mol%)を加え、窒素雰囲気下180℃に加熱し溶融させた。その後、5分間かけて減圧度を20kPaに調整した。60℃/hrの昇温速度で250℃まで昇温を行い、フェノー

ルの流出量が70%になった後で60kPa/hrで減圧し、所定の電力に到達するまで重合反応を行い、反応終了後フラスコから樹脂を取り出した。得られたポリカーボネート樹脂を、¹H NMRにより分析し、BNDPh9成分が全モノマーに対して20mol%、BPEF成分が全モノマー成分に対して80mol%導入されていることを確認した。該ポリカーボネート樹脂を用いて、共重合比、屈折率、アッベ数、T_g、Δnを評価し、結果を表1に示した。

[0167] [化59]



[0168] [実施例3～5]

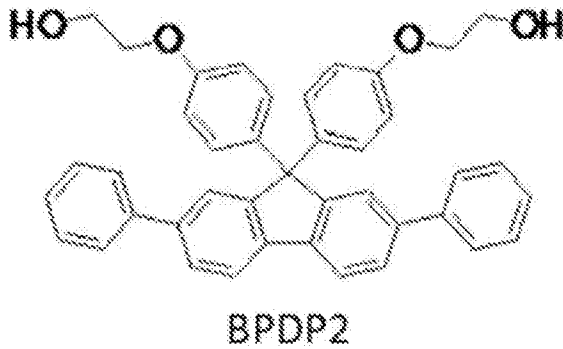
BNDPh9、BPEFの比率を変更したこと以外は実施例2と同様にして、ポリカーボネート樹脂を製造した。該ポリカーボネート樹脂を用いて、共重合比、屈折率、アッベ数、T_g、Δnを評価し、結果を表2に示した。

[0169] [比較例1]

BNDPh9の代わりに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(以下、「BPDP2」)を使用したこと以外は実施例1と同様にして、ポリカーボネート樹脂を製造した。該ポリカーボネート樹脂を用いて、共重合比、屈折率、アッベ数、T_g、Δnを評価し、結果を表1に示した。なお、BPDP2は、以下の化学構造を有する。

[0170]

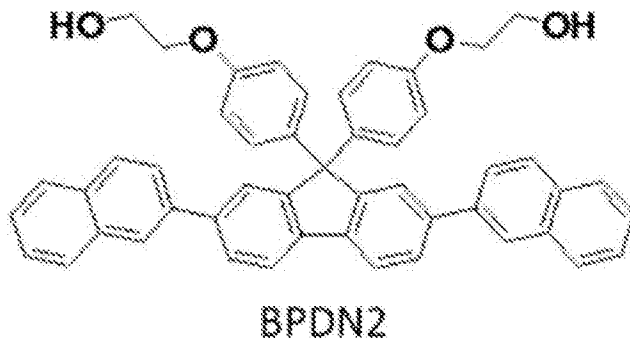
[化60]



[0171] [比較例2]

BNDPh9の代わりに9,9-ビス(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)-2,7-ジ(2-ナフチル)フルオレン(以下、「BPDN2」)を使用したこと以外は実施例1と同様にして、ポリカーボネート樹脂を製造した。該ポリカーボネート樹脂を用いて、共重合比、屈折率、アッペ数、T_g、Δnを評価し、結果を表1に示した。なお、BPDN2は、以下の化学構造を有する。

[0172] [化61]

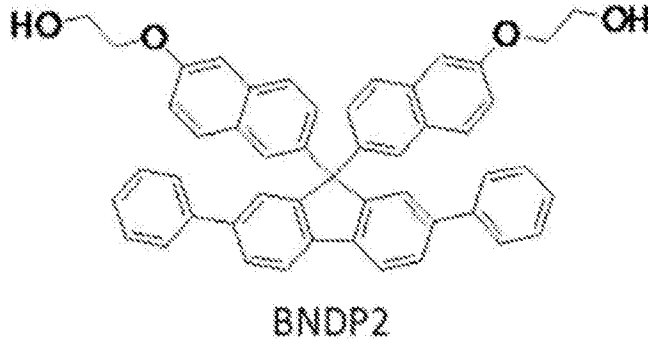


[0173] [比較例3]

BNDPh9の代わりに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、「BNDP2」)を使用したこと以外は実施例1と同様にして、ポリカーボネート樹脂を製造した。該ポリカーボネート樹脂を用いて、共重合比、屈折率、アッペ数、T_g、Δnを評価し、結果を表1に示した。なお、BNDP2は、以下の化

学構造を有する。

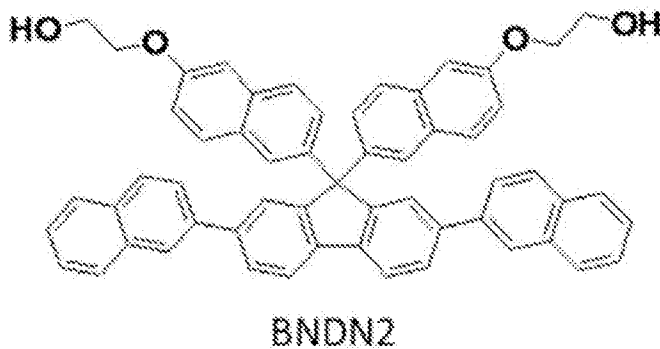
[0174] [化62]



[0175] [比較例4]

BNDPh9の代わりに9,9-ビス(6-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-ナフチル)-2,7-ジ(2-ナフチル)フルオレン(以下、「BNDN2」)を使用したこと以外は実施例1と同様にして、ポリカーボネート樹脂を製造した。該ポリカーボネート樹脂を用いて、共重合比、屈折率、アッベ数、T_g、Δnを評価し、結果を表1に示した。なお、BNDN2は、以下の化学構造を有する。

[0176] [化63]

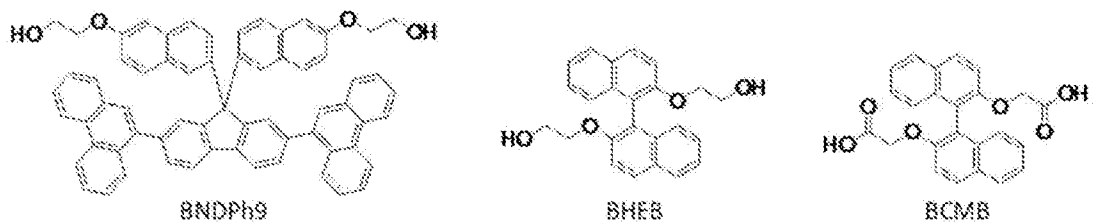


[0177] [実施例6]

BNDPh9、2,2'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-1,1'-ビナフチル(以下、BHEBと省略することがある)、2,2'-ビス(カルボキシメトキシ)-1,1'-ビナフチル(以下、BCMBと省略することがある)の比率を変更したことで、DPCを1.64質量部(10.2m

0.1%)に変更したこと、触媒としてチタンテトラブトキシド 1.3×10^{-2} 質量部 (5.0×10^{-2} mol%)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、ポリエステルカーボネート樹脂を製造した。該ポリエステルカーボネート樹脂を用いて、共重合比、屈折率、アッペ数、 T_g 、 Δn を評価し、結果を表1に示した。

[0178] [化64]



[0179] [実施例7および8]

BNDPh9、BHEB、BCMBの比率を変更したこと以外は実施例5と同様にして、ポリエステルカーボネート樹脂を製造した。該ポリエステルカーボネート樹脂を用いて、共重合比、屈折率、アッペ数、 T_g 、 Δn を評価し、結果を表1に示した。

[0180] [比較例5]

BNDPh9の代わりにBPDP2を使用したこと以外は実施例2と同様にして、ポリエステルカーボネート樹脂を製造した。該ポリエステルカーボネート樹脂を用いて、共重合比、屈折率、アッペ数、 T_g 、 Δn を評価し、結果を表1に示した。

[0181] [比較例6]

BNDPh9の代わりにBPDN2を使用したこと以外は実施例2と同様にして、ポリエステルカーボネート樹脂を製造した。該ポリエステルカーボネート樹脂を用いて、共重合比、屈折率、アッペ数、 T_g 、 Δn を評価し、結果を表1に示した。

[0182] [比較例7]

BNDPh9の代わりにBNDP2を使用したこと以外は実施例2と同様にして、ポリエステルカーボネート樹脂を製造した。該ポリエステルカーボネート樹脂を用いて、共重合比、屈折率、アッペ数、 T_g 、 Δn を評価し、結果を表1に示した。

ネート樹脂を用いて、共重合比、屈折率、アッベ数、 T_g 、 Δn を評価し、結果を表1に示した。

[0183] [比較例8]

BNDPh9の代わりにBNDN2を使用したこと以外は実施例2と同様にして、ポリエステルカーボネート樹脂を製造した。該ポリエステルカーボネート樹脂を用いて、共重合比、屈折率、アッベ数、 T_g 、 Δn を評価し、結果を表1に示した。

[0184] 得られたフルオレン骨格を有する化合物および熱可塑性樹脂について下記の方法で評価を行った。

[0185] <フルオレン骨格を有する化合物>

(NMR)

日本電子(株)製JNM-ECZ400Sを用い測定した。溶媒は $CDCl_3$ を用いた

。

[0186] (高速液体クロマトグラフ(HPLC)測定)

日立製高速液体クロマトグラフL-2350を用い、下表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。

[0187]

[表1]

表1

カラム		野村化学 Develosil ODS-MG-5	
カラム温度	°C	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

[0188] (屈折率)

測定試料をジメチルスルホキシドに溶解させ、所定濃度の溶液を作成し、各濃度の溶液の屈折率をATAGO社製DR-M2アッペ屈折計を用い、25℃におけるD線屈折率を測定した。各濃度の測定結果から濃度100%に外挿した値を実施例で得られた化合物の屈折率(n_D)とした。

[0189] <熱可塑性樹脂>

<共重合比>

得られた樹脂を日本電子(株)製JNM-ECZ400Sを用いて¹H NMR測定することによって、各ポリマーの組成比を算出した。溶媒はCDCl₃を用いた。

[0190] <光学特性>

(屈折率)

各ポリマーの3mm厚試験片を作製し研磨した後、島津製作所製のカルニ

ユー精密屈折計KPR-2000を使用して、20℃における屈折率 n_d (587.56 nm) を測定した。

[0191] (アッベ数)

アッベ数の測定波長は、486.13 nm、587.56 nm、656.27 nmの屈折率から下記の式を用いて算出した。

$$V_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$$

n_d : 波長587.56 nmでの屈折率、

n_F : 波長486.13 nmでの屈折率、

n_C : 波長656.27 nmでの屈折率を意味する。

[0192] (配向複屈折の絶対値)

熱可塑性樹脂を塩化メチレンに溶解した後、ガラスシャーレ上にキャストし、十分乾燥することで厚さ100 μmのキャストフィルムを作製した。該フィルムを $T_g + 10^\circ\text{C}$ で2倍延伸し、日本分光(株)製エリプソメーターM-220を用いて589 nmにおける位相差(R_e)を測定し、下記式より配向複屈折の絶対値($|\Delta n|$)を求めた。

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

Δn : 配向複屈折

R_e : 位相差 (nm)

d : 厚さ (nm)

[0193] <ガラス転移温度 (T_g)>

得られた樹脂をティー・エイ・インスツルメント・ジャパン(株)製Discovery DSC25Auto型により、昇温速度 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定した。試料は5~10 mgで測定した。

[0194] <<結果>>

熱可塑性樹脂に関する具体例の評価の結果を表2に示す。また、実施例1におけるBNDP h 9の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図1に、実施例2、4における熱可塑性樹脂の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを図2~3に示す。

[0195]

[表2]

	計算台比 (meas)										評価結果				
	試料一対										屈折率	Z _{max} 数	T _g	Δn _i	
	ENDP10	EP1EF	EPDP2	EPON2	ENDP2	ENDP2	ENDP2	ENDP2	ENDP2	ENDP2					BOMB
実施例2	20	80										1.674	19	180	1.2
実施例3	50	50										1.711	16	173	3.3
実施例4	70	30										1.728	15	178	4.3
実施例5	80	20										1.735	15	181	4.7
比較例1		80	20									1.661	20	162	2.9
比較例2		80		30								1.665	18	181	3.6
比較例3		80			20							1.661	20	162	3.0
比較例4		80				20						1.674	18	164	3.2
実施例5	25											1.709	16	161	2.5
実施例7	50											1.728	15	170	3.8
実施例8	70											1.739	15	180	4.7
比較例5			25									1.686	17	145	1.2
比較例6				25								1.703	15	148	6.9
比較例7					25							1.698	16	154	0.5
比較例8						25						1.710	15	165	5.3

- [0196] BNDPh9を用いた実施例2～8は、高い屈折率を有し、かつ耐熱性と複屈折をバランスさせることができ、光学レンズとして優れる結果が得られていることが分かる。
- [0197] 比較例1～4は実施例2～5と比較して、芳香族基導入による複屈折の増大が大きい。比較例5～8では、実施例6～8と比較して、屈折率と複屈折のトレードオフとなっている。
- [0198] 式(1)の繰り返し単位のようなフルオレン骨格に3つ以上のベンゼン環が縮環した構造を持つことで、分極率の上昇と共役の広がりを高度に両立させることができ、高屈折率、高耐熱性、低複屈折とをバランスさせることに効果的である。

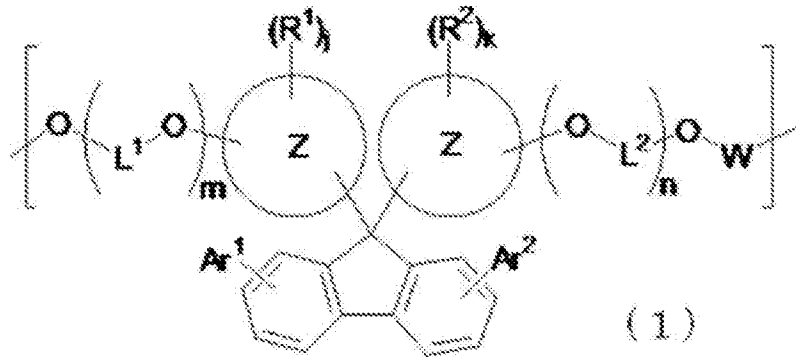
産業上の利用可能性

- [0199] 本発明の熱可塑性樹脂は、光学材料に好適に用いられ、具体的には光学レンズ、プリズム、光ディスク、透明導電性基板、光カード、シート、フィルム、光ファイバー、光学膜、光学フィルター、ハードコート膜等の光学部材に用いることができ、特に光学レンズに極めて有用である。

請求の範囲

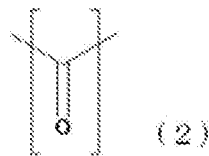
[請求項1] 下記式（1）で表される繰り返し単位を含む熱可塑性樹脂。

[化1]

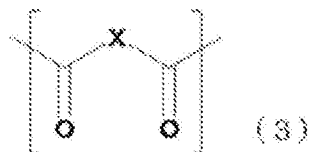


（式中、環Zは（同一または異なって）芳香族炭化水素環を示し、R¹およびR²はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、芳香族基を含んでいてもよい炭素原子数1～20の置換基を示し、Ar¹およびAr²はそれぞれ独立にベンゼン環が3つ以上縮環した多環芳香族炭化水素基であり、L¹およびL²はそれぞれ独立に2価の連結基を示し、jおよびkはそれぞれ独立に1以上の整数を示し、mおよびnはそれぞれ独立に0または1を示し、Wは下記式（2）および下記式（3）で表される群より選ばれる少なくとも1つである。）

[化2]



[化3]



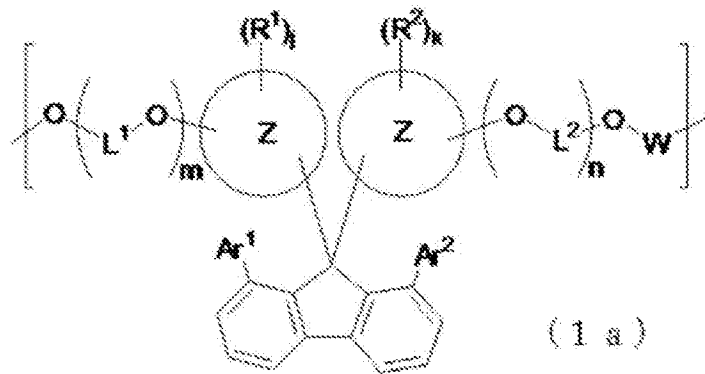
（式中、Xは2価の連結基を示す。）

[請求項2] 前記式（1）が下記式（1a）～（1d）で表される単位からなる

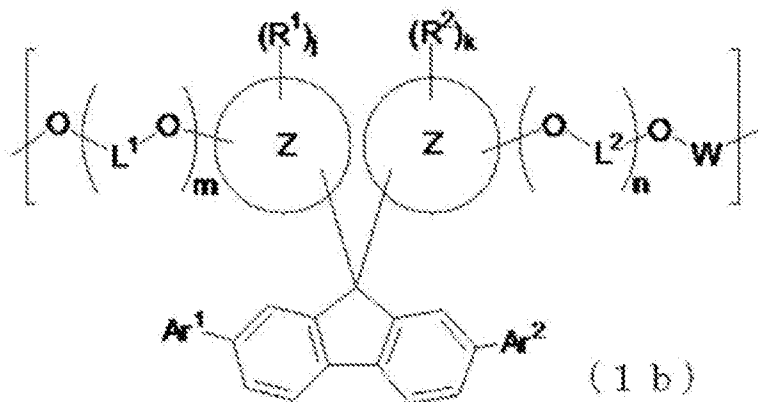
群より選ばれる少なくとも一つである請求項1に記載の熱可塑性樹脂

。

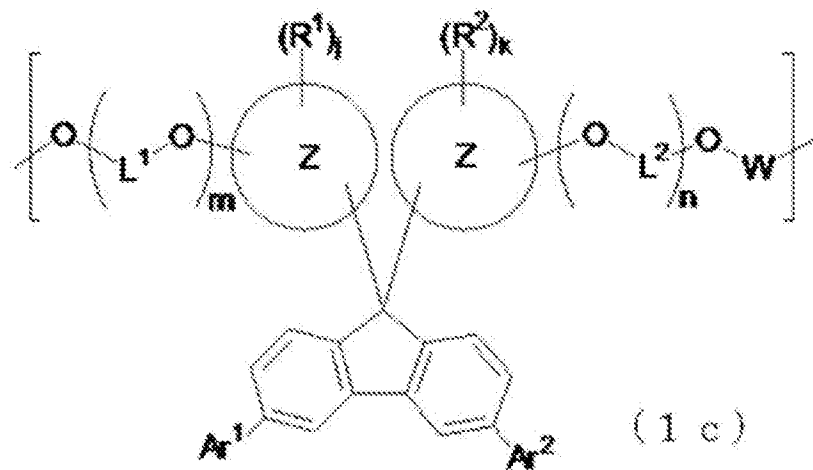
[化4]



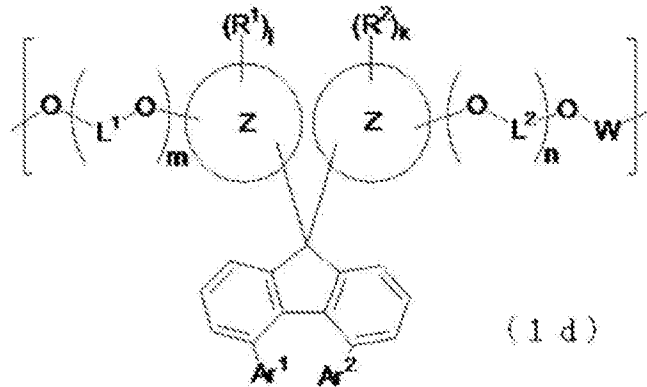
[化5]



[化6]



[化7]



(式中、環Zは(同一または異なって)芳香族炭化水素環を示し、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、芳香族基を含んでいてもよい炭素原子数1~20の置換基を示し、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ独立にベンゼン環が3つ以上縮環した多環芳香族炭化水素であり、 L^1 および L^2 はそれぞれ独立に2価の連結基を示し、 j および k はそれぞれ独立に1以上の整数を示し、 m および n はそれぞれ独立に0または1を示し、 W は前記式(2)および前記式(3)で表される群より選ばれる少なくとも1つである。)

[請求項3] 前記式(1)が前記式(1b)である請求項2に記載の熱可塑性樹脂。

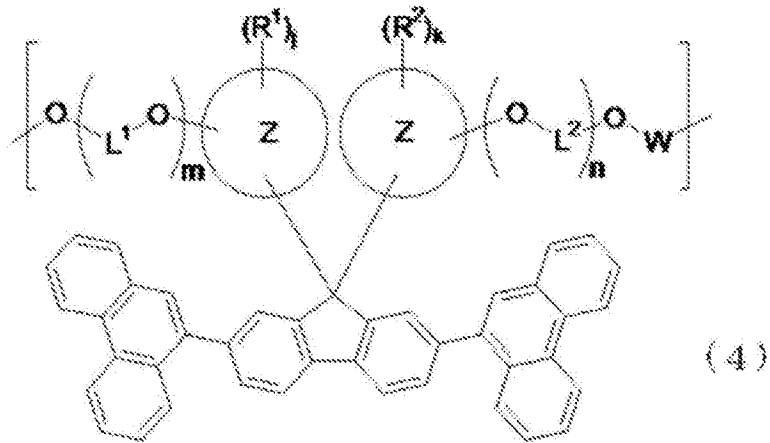
[請求項4] 前記式(1)中の Ar^1 および Ar^2 がフェナセン型の多環芳香族炭化水素である請求項1~3のいずれか1項に記載の熱可塑性樹脂。

[請求項5] 前記式(1)において、 Ar^1 および Ar^2 が3つもしくは4つのベンゼン環が縮環した多環芳香族炭化水素である請求項1~4のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

[請求項6] 前記式(1)において、 Ar^1 および Ar^2 がフェナントレンである請求項1~5のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

[請求項7] 前記式(1)で表される繰り返し単位が下記式(4)で表される請求項1~6のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

[化8]

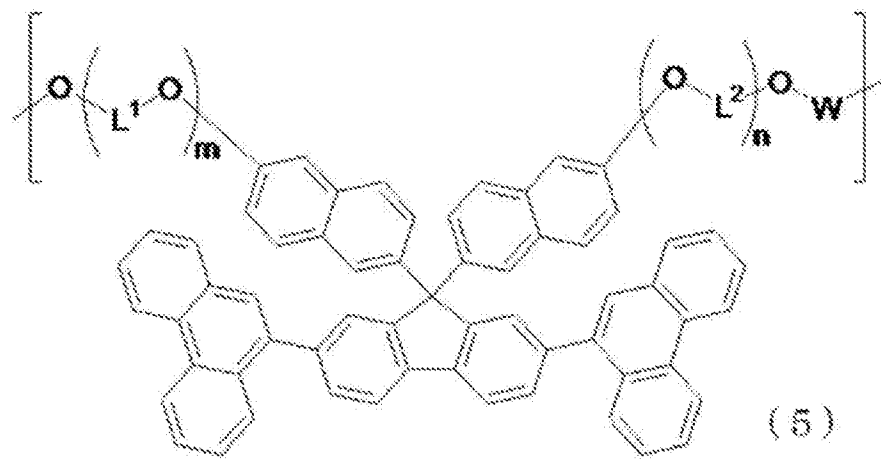


(式中、環Zは(同一または異なって)芳香族炭化水素環を示し、R¹およびR²はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、芳香族基を含んでいてもよい炭素原子数1~20の置換基を示し、L¹およびL²はそれぞれ独立に2価の連結基を示し、jおよびkはそれぞれ独立に1以上の整数を示し、mおよびnはそれぞれ独立に0または1を示し、Wは前記式(2)および前記式(3)で表される群より選ばれる少なくとも1つである。)

[請求項8]

前記式(1)で表される繰り返し単位が下記式(5)で表される請求項1~7のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

[化9]

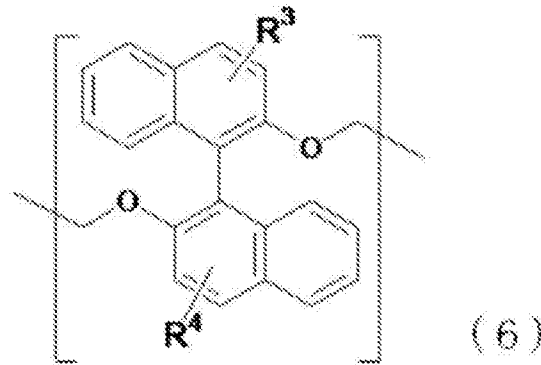


(式中、L¹およびL²はそれぞれ独立に2価の連結基を示し、mお

よび n はそれぞれ独立に 0 または 1 を示し、 W は前記式 (2) および前記式 (3) で表される群より選ばれる少なくとも 1 つである。)

[請求項9] 前記式 (3) 中の X がフェニレン基、ナフタレンジイル基、下記式 (6) で表される基より選ばれる少なくとも一つを繰り返し単位として含む請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

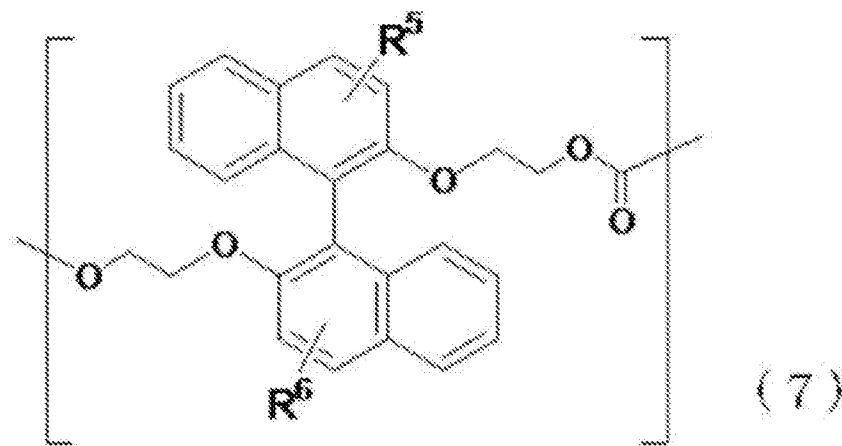
[化10]



(式中、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立して水素原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数 1 ~ 20 の置換基又はハロゲン原子である。)

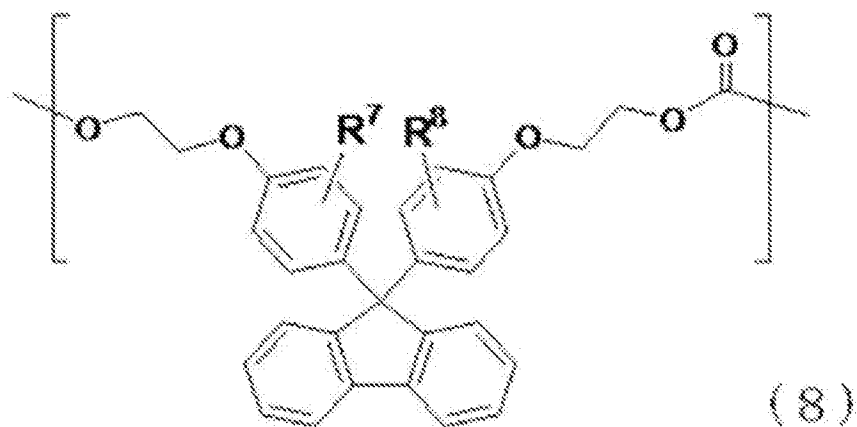
[請求項10] 式 (1) で表される繰り返し単位に加え、さらに下記式 (7) ~ (10) で表される単位からなる群より選ばれる少なくとも一つを繰り返し単位として含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

[化11]



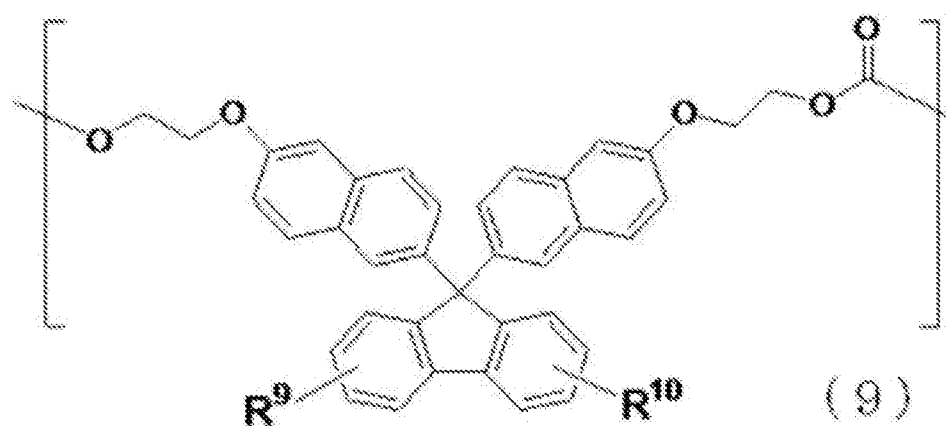
(式中、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立して水素原子、芳香族基を含んでいてもよい炭素原子数1～20の置換基又はハロゲン原子である。)

[化12]



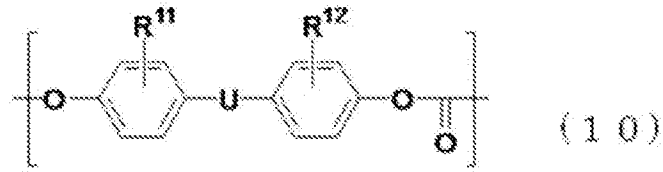
(式中、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立して水素原子、芳香族基を含んでいてもよい炭素原子数1～20の置換基又はハロゲン原子である。)

[化13]



(式中、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立して水素原子、芳香族基を含んでいてもよい炭素原子数1～20の置換基又はハロゲン原子である。)

[化14]



(式中、 R^{11} および R^{12} はそれぞれ独立して水素原子、芳香族基を含んでいてもよい炭素原子数1～20の置換基又はハロゲン原子であり、 U は単結合または2価の連結基である。)

[請求項11] 屈折率が1.650～1.800である請求項1～10のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

[請求項12] 比粘度が0.12～0.40である請求項1～11のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

[請求項13] ガラス転移温度が、130～190℃である、請求項1～12のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

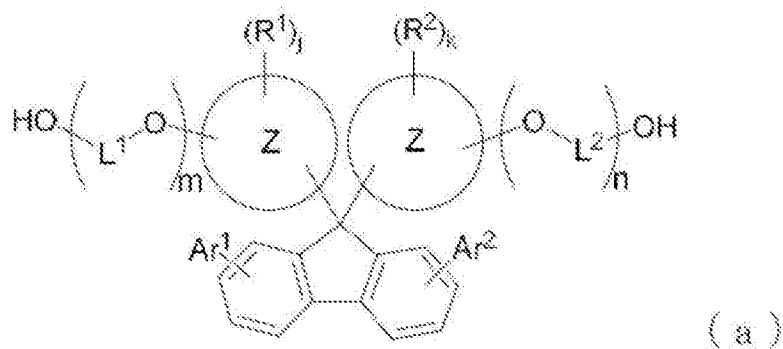
[請求項14] 配向複屈折が、 5.0×10^{-3} 以下である、請求項1～13のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂。

[請求項15] 請求項1～14のいずれか一項に記載の熱可塑性樹脂からなる光学部材。

[請求項16] 光学レンズである請求項15に記載の光学部材。

[請求項17] 下記式(a)で表されるフルオレン骨格を有する化合物。

[化15]

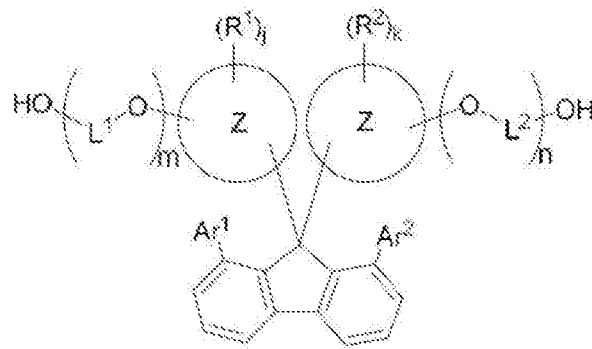


(式中、環 Z は同一または異なって芳香族炭化水素環を示し、 R^1 お

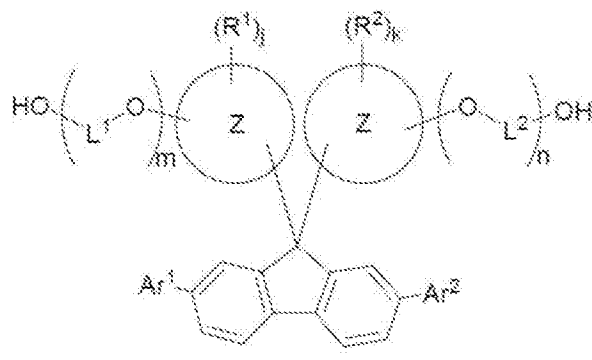
よび R^2 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数1～20の置換基を示し、 Ar^1 および Ar^2 はベンゼン環が3つ以上縮環した多環芳香族炭化水素基であり、 L^1 および L^2 はそれぞれ独立に2価の連結基を示し、 j および k はそれぞれ独立に1以上の整数を示し、 m および n はそれぞれ独立に0または1である。)

[請求項18] 前記式(a)が下記式(a-I)～(a-IV)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも一つである請求項17に記載のフルオレン骨格を有する化合物。

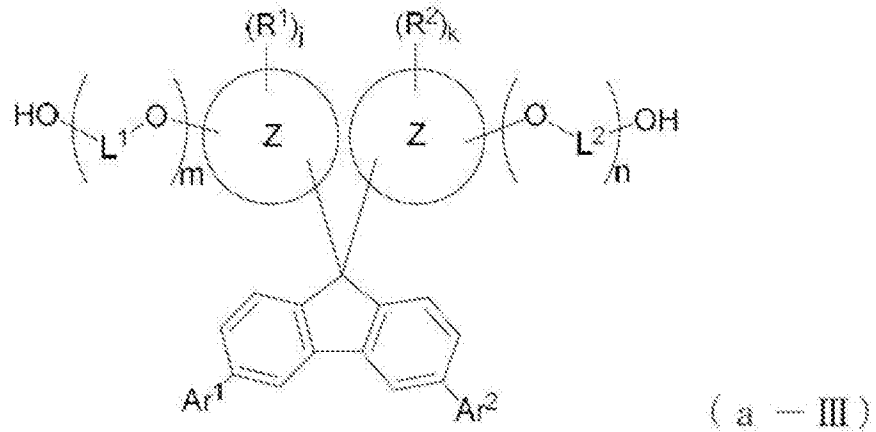
[化16]



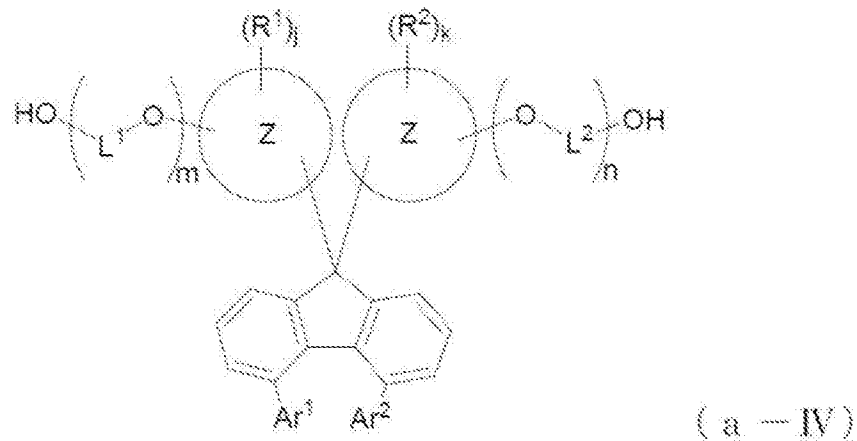
[化17]



[化18]



[化19]



(式中、環Zは同一または異なって芳香族炭化水素環を示し、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数1~20の置換基を示し、 Ar^1 および Ar^2 はベンゼン環が3つ以上縮環した多環芳香族炭化水素であり、 L^1 および L^2 はそれぞれ独立に2価の連結基を示し、 j および k はそれぞれ独立に1以上の整数を示し、 m および n はそれぞれ独立に0または1である。)

[請求項19] 前記式(a)が前記式(a-III)である請求項18に記載のフルオレン骨格を有する化合物。

[請求項20] 前記式(a)中の Ar^1 および Ar^2 がフェナセン型の多環芳香族炭化水素である請求項17~19のいずれか1項に記載のフルオレン

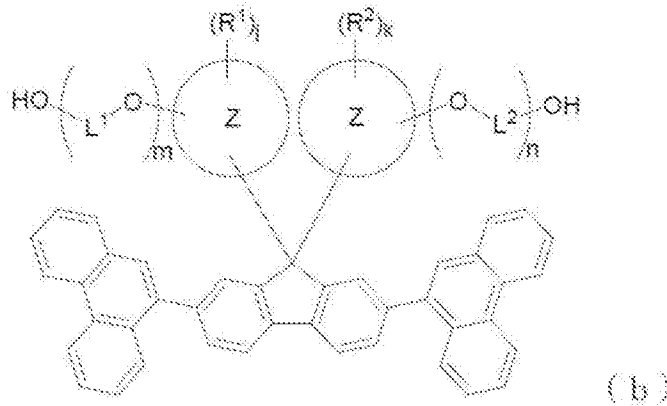
骨格を有する化合物。

[請求項21] 前記式 (a) において、 $A r^1$ および $A r^2$ が 3 つもしくは 4 つのベンゼン環が縮環した多環芳香族炭化水素である請求項 17～20 のいずれか 1 項に記載のフルオレン骨格を有する化合物。

[請求項22] 前記式 (a) において、 $A r^1$ および $A r^2$ がフェナントレンである請求項 17～21 のいずれか 1 項に記載のフルオレン骨格を有する化合物。

[請求項23] 前記式 (a) が下記式 (b) で表される請求項 17～22 のいずれか 1 項に記載のフルオレン骨格を有する化合物。

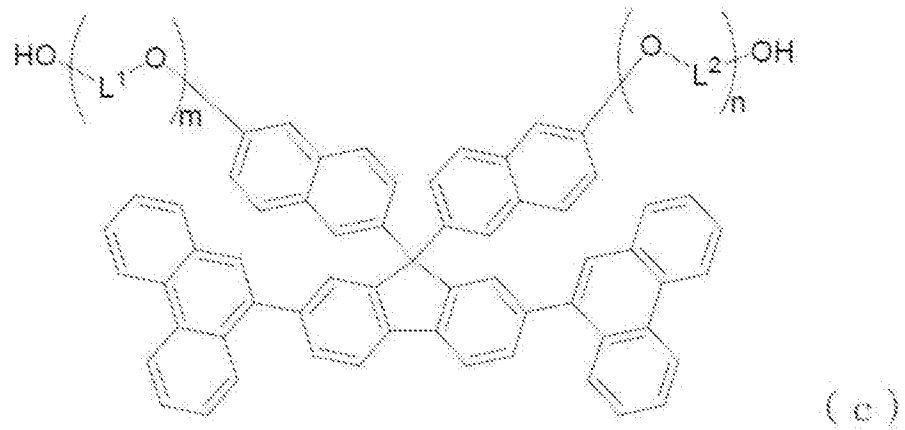
[化20]



(式中、環 Z は同一または異なって芳香族炭化水素環を示し、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、芳香族基を含んでもよい炭素原子数 1～20 の置換基を示し、 L^1 および L^2 はそれぞれ独立に 2 価の連結基を示し、 j および k はそれぞれ独立に 1 以上の整数を示し、 m および n はそれぞれ独立に 0 または 1 である。)

[請求項24] 前記式 (a) が下記式 (c) で表される請求項 17～23 のいずれか 1 項に記載のフルオレン骨格を有する化合物。

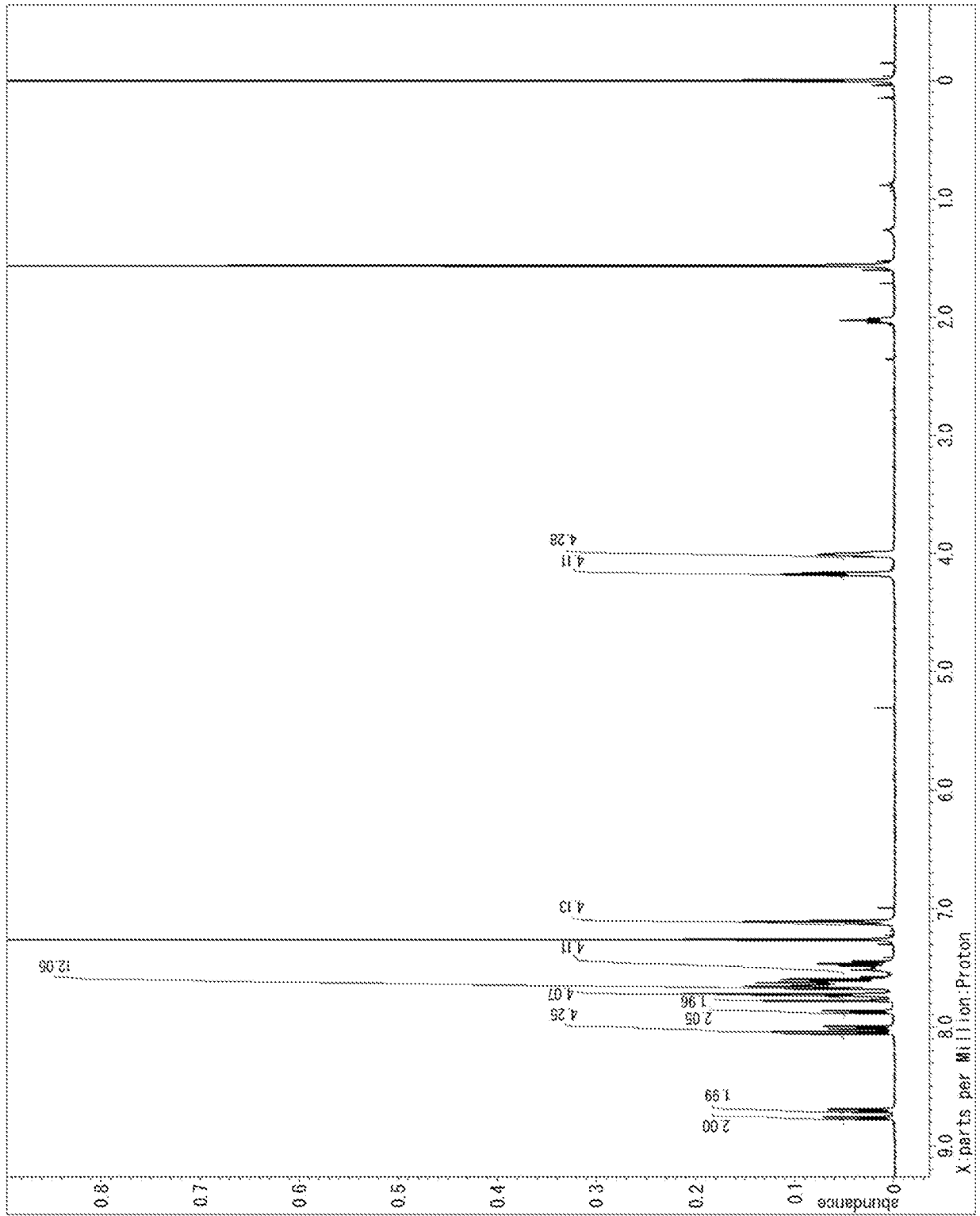
[化21]



(式中、 L^1 および L^2 はそれぞれ独立に2価の連結基を示し、 m および n はそれぞれ独立に0または1である。)

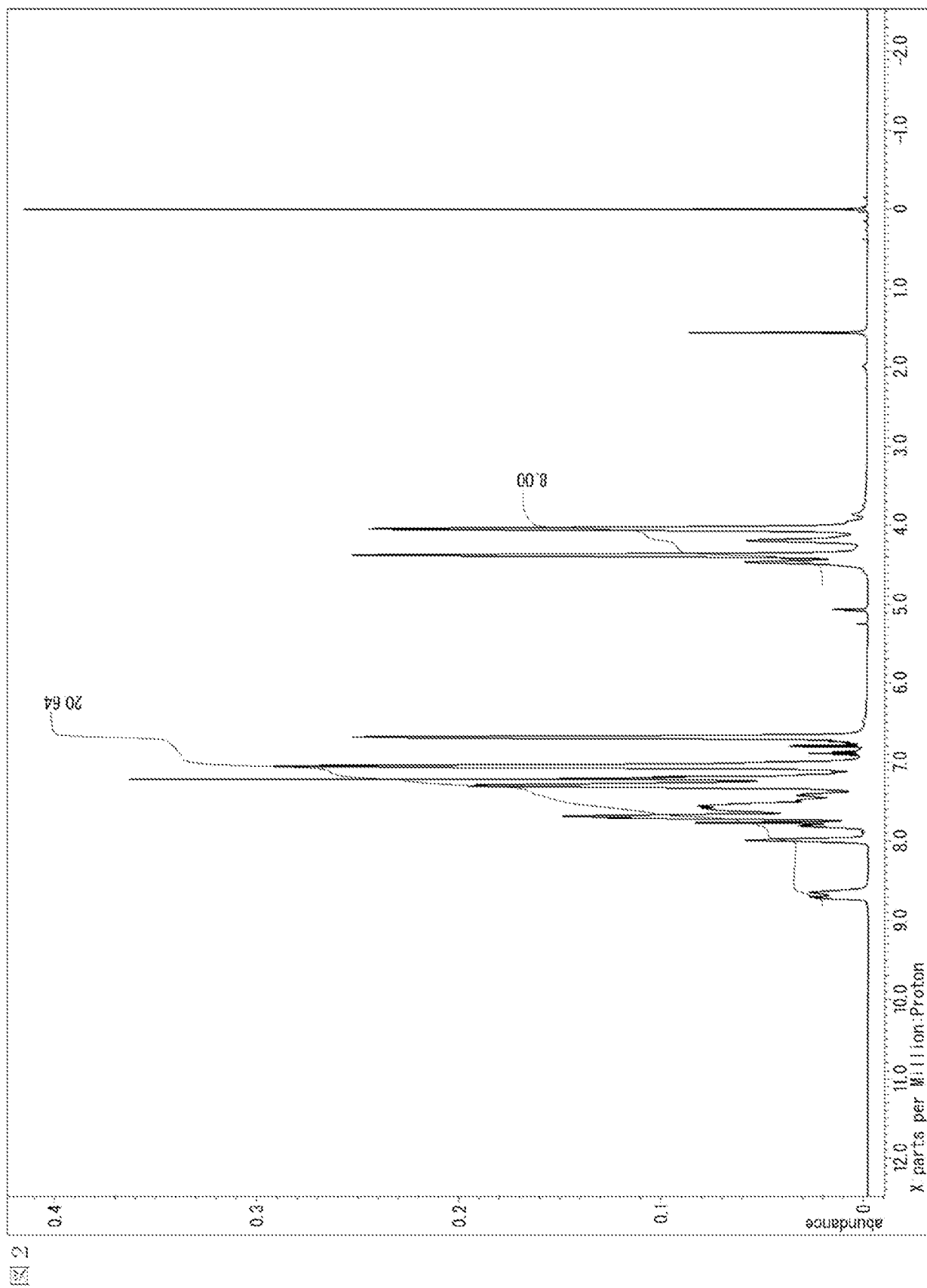
[請求項25] 屈折率が1.70以上である請求項17~24のいずれか1項に記載のフルオレン骨格を有する化合物。

[1]

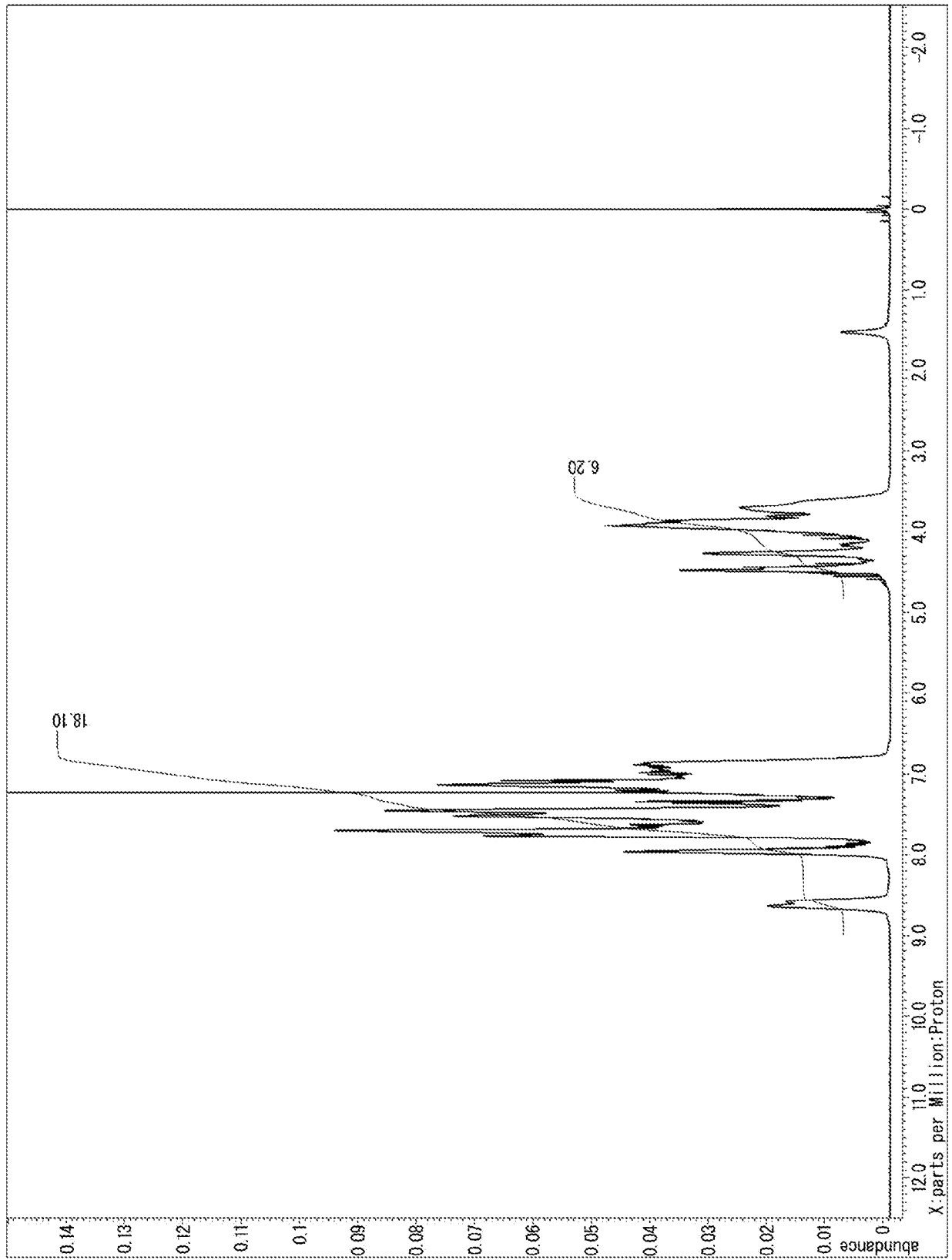


[1]

[2]



[] 3



[] 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/006251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C07C 43/215</i>(2006.01)i; <i>C08G 64/00</i>(2006.01)i; <i>C08G 64/02</i>(2006.01)i; <i>C08G 64/06</i>(2006.01)i; <i>C08G 63/00</i>(2006.01)i; <i>C08G 63/64</i>(2006.01)i; <i>G02B 1/04</i>(2006.01)i FI: C08G64/00; C08G64/06; C08G64/02; C08G63/00; C08G63/64; G02B1/04; C07C43/215 CSP</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C43/215; C08G64/00; C08G64/02; C08G64/06; G02B1/04; C08G63/00; C08G63/64		
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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/226126 A1 (TEIJIN LTD) 12 November 2020 (2020-11-12) claims, paragraphs [0001], [0057]-[0058], [0092], [0094], [0198], [0200], [0214], [0268]-[0269]	1-7, 11-25
Y		9-10
Y	WO 2019/044214 A1 (TEIJIN LTD) 07 March 2019 (2019-03-07) claims, paragraphs [0005], [0039]-[0040]	9-10
A	JP 2019-001780 A (TAOKA CHEMICAL CO., LTD.) 10 January 2019 (2019-01-10) entire text	1-25
A	JP 2005-104935 A (OSAKA GAS CO LTD) 21 April 2005 (2005-04-21) entire text	1-25
E, A	WO 2022/038997 A1 (TEIJIN LTD) 24 February 2022 (2022-02-24) entire text	1-25
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 13 April 2022		Date of mailing of the international search report 26 April 2022
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/JP2022/006251

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/226126	A1	12 November 2020	TW 202104147 A	
WO	2019/044214	A1	07 March 2019	US 2021/0147621 A1 claims, paragraphs [0005], [0055]-[0056]	
				EP 3677614 A1	
				CN 110741030 A	
JP	2019-001780	A	10 January 2019	CN 110461807 A	
JP	2005-104935	A	21 April 2005	(Family: none)	
WO	2022/038997	A1	24 February 2022	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C07C 43/215(2006.01)i; C08G 64/00(2006.01)i; C08G 64/02(2006.01)i; C08G 64/06(2006.01)i; C08G 63/00(2006.01)i; C08G 63/64(2006.01)i; G02B 1/04(2006.01)i FI: C08G64/00; C08G64/06; C08G64/02; C08G63/00; C08G63/64; G02B1/04; C07C43/215 CSP</p>																																			
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C07C43/215; C08G64/00; C08G64/02; C08G64/06; G02B1/04; C08G63/00; C08G63/64</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																									
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																																		
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年																																		
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																																		
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																																		
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2020/226126 A1 (帝人株式会社) 12.11.2020 (2020 - 11 - 12) 請求の範囲, [0001], [0057]-[0058], [0092], [0094], [0198], [0200], [0214], [0268]-[0269]</td> <td>1-7, 11-25</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>9-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2019/044214 A1 (帝人株式会社) 07.03.2019 (2019 - 03 - 07) 請求の範囲, [0005], [0039]-[0040]</td> <td>9-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2019-001780 A (田岡化学工業株式会社) 10.01.2019 (2019 - 01 - 10) 全文</td> <td>1-25</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2005-104935 A (大阪瓦斯株式会社) 21.04.2005 (2005 - 04 - 21) 全文</td> <td>1-25</td> </tr> <tr> <td>E, A</td> <td>WO 2022/038997 A1 (帝人株式会社) 24.02.2022 (2022 - 02 - 24) 全文</td> <td>1-25</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			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	WO 2020/226126 A1 (帝人株式会社) 12.11.2020 (2020 - 11 - 12) 請求の範囲, [0001], [0057]-[0058], [0092], [0094], [0198], [0200], [0214], [0268]-[0269]	1-7, 11-25	Y		9-10	Y	WO 2019/044214 A1 (帝人株式会社) 07.03.2019 (2019 - 03 - 07) 請求の範囲, [0005], [0039]-[0040]	9-10	A	JP 2019-001780 A (田岡化学工業株式会社) 10.01.2019 (2019 - 01 - 10) 全文	1-25	A	JP 2005-104935 A (大阪瓦斯株式会社) 21.04.2005 (2005 - 04 - 21) 全文	1-25	E, A	WO 2022/038997 A1 (帝人株式会社) 24.02.2022 (2022 - 02 - 24) 全文	1-25	* 引用文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
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	WO 2020/226126 A1 (帝人株式会社) 12.11.2020 (2020 - 11 - 12) 請求の範囲, [0001], [0057]-[0058], [0092], [0094], [0198], [0200], [0214], [0268]-[0269]	1-7, 11-25																																	
Y		9-10																																	
Y	WO 2019/044214 A1 (帝人株式会社) 07.03.2019 (2019 - 03 - 07) 請求の範囲, [0005], [0039]-[0040]	9-10																																	
A	JP 2019-001780 A (田岡化学工業株式会社) 10.01.2019 (2019 - 01 - 10) 全文	1-25																																	
A	JP 2005-104935 A (大阪瓦斯株式会社) 21.04.2005 (2005 - 04 - 21) 全文	1-25																																	
E, A	WO 2022/038997 A1 (帝人株式会社) 24.02.2022 (2022 - 02 - 24) 全文	1-25																																	
* 引用文献のカテゴリー	“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																																		
“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	“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																																		
“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	“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																																		
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献																																		
“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																																			
<p>国際調査を完了した日</p> <p>13.04.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>26.04.2022</p>																																		
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>飛弾 浩一 4J 5815</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																																		

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/JP2022/006251

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2020/226126	A1	12.11.2020	TW	202104147	A	
WO	2019/044214	A1	07.03.2019	US	2021/0147621	A1	
				Claims, [0005], [0055]- [0056]			
				EP	3677614	A1	
				CN	110741030	A	
JP	2019-001780	A	10.01.2019	CN	110461807	A	
JP	2005-104935	A	21.04.2005	(ファミリーなし)			
WO	2022/038997	A1	24.02.2022	(ファミリーなし)			