

(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
2024年8月22日(22.08.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/171914 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 63/78 (2006.01) C08G 63/83 (2006.01)
C08G 63/672 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/004030

(22) 国際出願日: 2024年2月7日(07.02.2024)

(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 2023-021315 2023年2月15日(15.02.2023) JP

(71) 出願人: 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 平川 学 (HIRAKAWA Manabu); 〒1258601 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 Tokyo (JP).

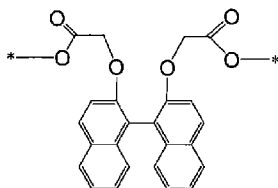
箱田 和也(HAKODA Kazuya); 〒1258601 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社 東京研究所内 Tokyo (JP). 村田 鈴木 章子(MURATA SUZUKI Shoko); 〒3140102 茨城県神栖市東和田35 三菱瓦斯化学株式会社 鹿島工場内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 小林 浩, 外 (KOBAYASHI Hiroshi et al.); 〒1040028 東京都中央区八重洲二丁目8番7号 福岡ビル9階 阿部・井窪・片山法律事務所 Tokyo (JP).

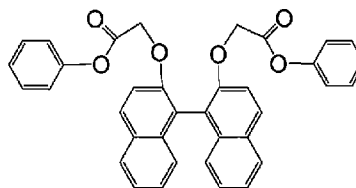
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING THERMOPLASTIC RESIN, THERMOPLASTIC RESIN OBTAINED BY SAID PRODUCTION METHOD, AND OPTICAL LENS INCLUDING SAME

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂の製造方法、該製造方法によって得られる熱可塑性樹脂、及びそれを含む光学レンズ



(A)



(a)

(57) Abstract: The present invention can provide a method for producing a thermoplastic resin having a constituent unit (A) represented by the formula. The method includes a step of reacting a diol compound with crystals of a dicarboxylic acid diester represented by formula (a) which satisfy (i) and/or (ii): (i) in analysis by differential scanning calorimetry, the maximum melting endotherm temperature is 177-181 °C; (ii) in X-ray powder diffractometry with a Cu-K α line, the pattern has peaks at diffraction angles 2 θ of 7.6 $\pm$ 0.2 °, 8.7 $\pm$ 0.2 °, 18.0 $\pm$ 0.2 °, 19.2 $\pm$ 0.2 °, 19.7 $\pm$ 0.2 °, and 21.9 $\pm$ 0.2 °. (In formula (A), symbol * indicates a combining site.)

(57) 要約: 本発明によれば、下記式で表される構成単位 (A) を有する熱可塑性樹脂の製造方法であって、(i)示差走査熱量分析による融解吸熱最大温度が177~181℃である、及び(ii)Cu-K α 線による粉末X線回折パターンにおいて、回折角2 θ =7.6 $\pm$ 0.2°、8.7 $\pm$ 0.2°、18.0 $\pm$ 0.2°、19.2 $\pm$ 0.2°、19.7 $\pm$ 0.2°および21.9 $\pm$ 0.2°にピークを有する、の少なくとも一方を満たす下記式 (a) で表されるジカルボン酸ジエステルの結晶と、ジオール化合物とを反応させる工程を含む、前記製造方法を提供することができる。(式(A)中、*は、結合部を示す。)

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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

明 細 書

発明の名称：

熱可塑性樹脂の製造方法、該製造方法によって得られる熱可塑性樹脂、及びそれを含む光学レンズ

技術分野

[0001] 本発明は、熱可塑性樹脂の製造方法、該製造方法によって得られる熱可塑性樹脂、及びそれを含む光学レンズに関する。

背景技術

[0002] カメラ、フィルム一体型カメラ、ビデオカメラ等の各種カメラの光学系に使用される光学レンズの材料として、光学ガラスあるいは光学用樹脂が使用されている。光学ガラスは、耐熱性、透明性、寸法安定性、耐薬品性等に優れるが、材料コストが高く、成形加工性が悪く、生産性が低いという問題点を有している。

[0003] 一方、光学用樹脂からなる光学レンズは、射出成形により大量生産が可能であるという利点を有しており、カメラレンズ用高屈折率材料としてポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリエステル樹脂等が使用されている。

[0004] 光学用樹脂を光学レンズとして用いる場合、屈折率やアッペ数などの光学特性に加えて、耐熱性、透明性、低吸水性、耐薬品性、低複屈折、耐湿熱性等が求められる。特に近年、高屈折率及び高耐熱性を有する光学レンズが求められており、様々な樹脂の開発が行われている（特許文献１～５）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献１：特開２０１８－２８９３号公報
特許文献２：特開２０１８－２８９４号公報
特許文献３：特開２０１８－２８９５号公報
特許文献４：特開２０１８－５９０７４号公報

特許文献5：WO 2017/078073

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、反応性に優れ、かつ、優れた色相を有する熱可塑性樹脂の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

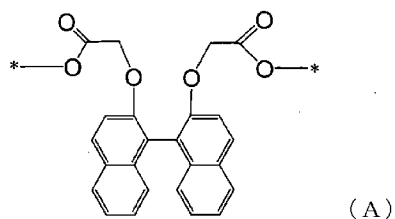
[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有するジカルボン酸ジエステルの結晶を原料とすることにより反応性に優れ、かつ、優れた色相を有する熱可塑性樹脂が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明は以下の態様を含む。

<1> 下記式で表される構成単位（A）を有する熱可塑性樹脂の製造方法であって、

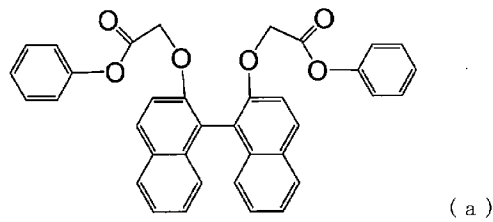
(i)示差走査熱量分析による融解吸熱最大温度が $177\sim 181^{\circ}\text{C}$ である、及び(ii)Cu-K α 線による粉末X線回折パターンにおいて、回折角 $2\theta = 7.6\pm 0.2^{\circ}$ 、 $8.7\pm 0.2^{\circ}$ 、 $18.0\pm 0.2^{\circ}$ 、 $19.2\pm 0.2^{\circ}$ 、 $19.7\pm 0.2^{\circ}$ および $21.9\pm 0.2^{\circ}$ にピークを有する、の少なくとも一方を満たす下記式（a）で表されるジカルボン酸ジエステルの結晶と、ジオール化合物とを反応させる工程を含む、前記製造方法である。

[化1]



（式（A）中、*は、結合部を示す。）

[化2]

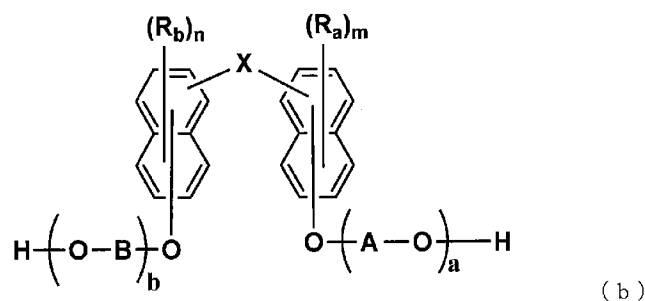


<2> 前記ジカルボン酸ジエステルの結晶が、(i)示差走査熱量分析による融解吸熱最大温度が $177 \sim 181^{\circ}\text{C}$ である、及び(ii)Cu-K α 線による粉末X線回折パターンにおいて、回折角 $2\theta = 7.6 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $8.7 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $18.0 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $19.2 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $19.7 \pm 0.2^{\circ}$ および $21.9 \pm 0.2^{\circ}$ にピークを有する、の両方を満たす、上記<1>に記載の製造方法である。

<3> 前記熱可塑性樹脂が、ポリエステル樹脂又はポリエステルカーボネート樹脂である、上記<1>または<2>に記載の製造方法である。

<4> 前記熱可塑性樹脂が、下記一般式(b)で表されるモノマー由来の構成単位(B)及び／又は下記一般式(c)で表されるモノマー由来の構成単位(C)を含む、上記<1>～<3>のいずれかに記載の製造方法である。

[化3]



(一般式(b)中、

R_a 及び R_b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルコキシル基、置換基を有してもよい炭素数5～20のシクロアルキ

ル基、置換基を有してもよい炭素数5～20のシクロアルコキシル基、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリール基、O、N及びSから選択される1つ以上のヘテロ環原子を含む、置換基を有してもよい炭素数6～20のヘテロアリール基、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリールオキシ基、及び、 $-C \equiv C - R_h$ からなる群より選択され、

R_h は置換基を有してもよい炭素数6～20のアリール基、又は、O、N及びSから選択される1つ以上のヘテロ環原子を含む、置換基を有してもよい炭素数6～20のヘテロアリール基を表し、

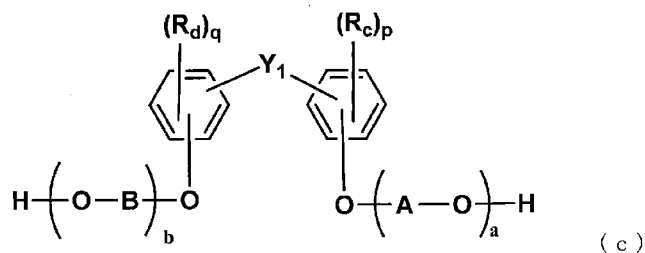
Xは、単結合であるか、又は置換基を有してもよいフルオレン基を表し、

A及びBは、それぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数1～5のアルキレン基を表し、

m及びnは、それぞれ独立に、0～6の整数を表し、

a及びbは、それぞれ独立に、0～10の整数を表す。）

[化4]

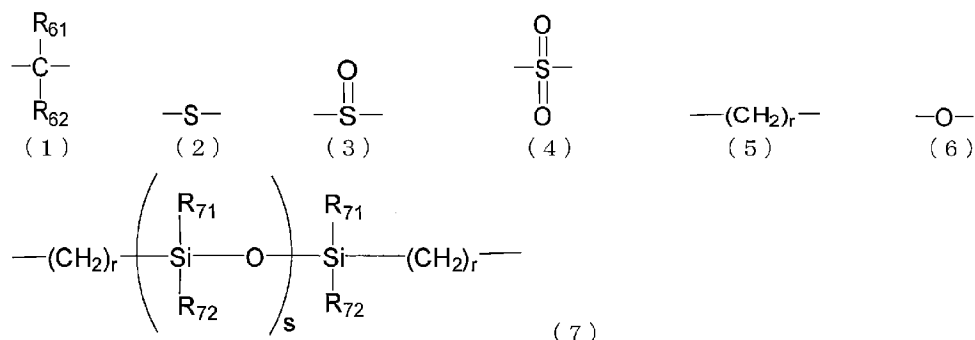


(一般式(c)中、

R_c 及び R_d は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルコキシル基、置換基を有してもよい炭素数5～20のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素数5～20のシクロアルコキシル基、及び、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリール基からなる群より選択され、

Y_1 は、単結合、置換基を有してもよいフルオレン基、又は下記式(1)～(7)で表される構造式のうちいずれかであり、

[化5]



(式 (1) ~ (7) 中、

R₆₁、R₆₂、R₇₁及びR₇₂は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数6～30のアリール基を表すか、あるいは、R₆₁及びR₆₂、又はR₇₁及びR₇₂が互いに結合して形成する、置換基を有してもよい炭素数1～20の炭素環又は複素環を表し、

r 及び s は、それぞれ独立して、0～5000の整数を表す。)

A 及び B は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基を表し、

p 及び q は、それぞれ独立に、 $0 \sim 4$ の整数を表し、

a 及び b は、それぞれ独立に、0 ～ 10 の整数を表す。)

<5> アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む触媒を用いる、上記<1>～<4>のいずれかに記載の製造方法である。

<6> 前記触媒が、前記熱可塑性樹脂に対し、0.1～10ppmである、上記<1>～<5>のいずれかに記載の製造方法である。

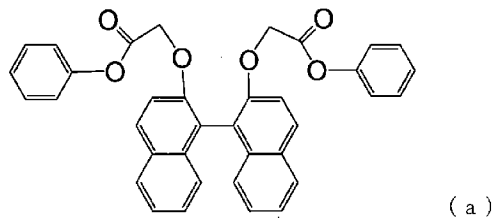
＜7＞ 前記熱可塑性樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量（Mw）が、
10,000～100,000である、上記＜1＞～＜6＞のいずれかに記載
の製造方法である。

＜８＞ 前記熱可塑性樹脂のＹ１が、０．１～１４である、上記＜１＞～＜７＞のいずれかに記載の製造方法である。

<9> (i)示差走査熱量分析による融解吸熱最大温度が177~181℃で

ある、及び(ii)Cu-K α 線による粉末X線回折パターンにおいて、回折角 $2\theta = 7.6 \pm 0.2^\circ$ 、 $8.7 \pm 0.2^\circ$ 、 $18.0 \pm 0.2^\circ$ 、 $19.2 \pm 0.2^\circ$ 、 $19.7 \pm 0.2^\circ$ および $21.9 \pm 0.2^\circ$ にピークを有する、の少なくとも一方を満たす下記式(a)で表されるジカルボン酸ジエステルの結晶に由来する構成単位(A)を含む、熱可塑性樹脂である。

[化6]



<10> 前記ジカルボン酸ジエステルの結晶が、(i)示差走査熱量分析による融解吸熱最大温度が $177 \sim 181^\circ\text{C}$ である、及び(ii)Cu-K α 線による粉末X線回折パターンにおいて、回折角 $2\theta = 7.6 \pm 0.2^\circ$ 、 $8.7 \pm 0.2^\circ$ 、 $18.0 \pm 0.2^\circ$ 、 $19.2 \pm 0.2^\circ$ 、 $19.7 \pm 0.2^\circ$ および $21.9 \pm 0.2^\circ$ にピークを有する、上記<9>に記載の熱可塑性樹脂である。

<11> 前記熱可塑性樹脂が、ポリエステル樹脂又はポリエステルカーボネート樹脂である、上記<9>または<10>に記載の熱可塑性樹脂である。

<12> 上記<9>～<11>のいずれかに記載の熱可塑性樹脂を含む、光学部材である。

<13> 上記<9>～<11>のいずれかに記載の熱可塑性樹脂を含む、光学レンズである。

<14> 上記<9>～<11>のいずれかに記載の熱可塑性樹脂を含む、光学フィルムである。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、反応性に優れ、かつ、優れた色相を有する熱可塑性樹脂

の製造方法を提供することができる。

特に、上記式（a）で表されるジカルボン酸ジエステルの結晶の内、上記＜1＞における融解吸熱最大温度が177～181℃のものや、上記＜1＞における粉末X線回折パターンを有するものを用いた場合、熱可塑性樹脂の原料の一つであるジカルボン酸ジエステルの嵩密度が大きくなり、反応容器に投入する際のハンドリングが容易となるメリットがある。また、重合活性が向上し、触媒添加量を少なくできるメリットがあり、その結果、色調に優れた樹脂が得られ易くなる。

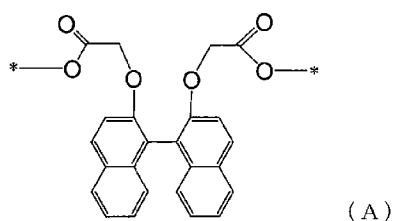
発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明について合成例や実施例等を例示して詳細に説明するが、本発明は例示される合成例や実施例等に限定されるものではなく、本発明の内容を大きく逸脱しない範囲であれば任意の方法に変更して行うこともできる。

[0011] ＜熱可塑性樹脂及びその製造方法＞

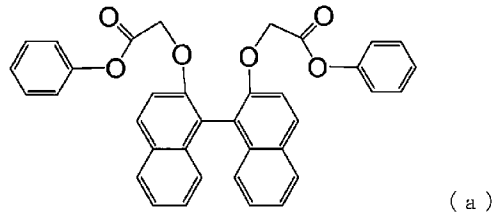
本発明の一実施形態は、下記式で表される構成単位（A）を有する熱可塑性樹脂の製造方法であって、(i)示差走査熱量分析による融解吸熱最大温度が177～181℃である、及び(ii)Cu-K α 線による粉末X線回折パターンにおいて、回折角 $2\theta = 7.6 \pm 0.2^\circ$ 、 $8.7 \pm 0.2^\circ$ 、 $18.0 \pm 0.2^\circ$ 、 $19.2 \pm 0.2^\circ$ 、 $19.7 \pm 0.2^\circ$ および $21.9 \pm 0.2^\circ$ にピークを有する、の少なくとも一方を満たす下記式（a）で表されるジカルボン酸ジエステルの結晶と、ジオール化合物とを反応させる工程を含む、前記製造方法である。

[化7]



(式 (A) 中、*は、結合部を示す。)

[化8]



[0012] 本発明者らによれば、上記式 (a) で表されるジカルボン酸ジエステル（フェニルエステル体）の結晶は、同類のメチルエステル体やカルボン酸に比べ反応性がよく、少ない触媒で重合反応が進むことがわかった。また、フェニルエステル体そのものの熱安定性が高いことに起因するためか、得られる熱可塑性樹脂の色相が優れることがわかった。

上記式 (a) で表されるジカルボン酸ジエステルの結晶は、後述する特定の製造方法により製造することができ、その融点（示差走査熱量分析による融解吸熱最大温度）は $177 \sim 181^{\circ}\text{C}$ である。また Cu-K α 線による粉末 X 線回折パターンにおいて、回折角 $2\theta = 7.6 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $8.7 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $18.0 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $19.2 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $19.7 \pm 0.2^{\circ}$ および $21.9 \pm 0.2^{\circ}$ に特徴的なピークを有し、好ましくは回折角 $2\theta = 14.1 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $16.1 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $22.8 \pm 0.2^{\circ}$ および $25.0 \pm 0.2^{\circ}$ にもピークを有する。

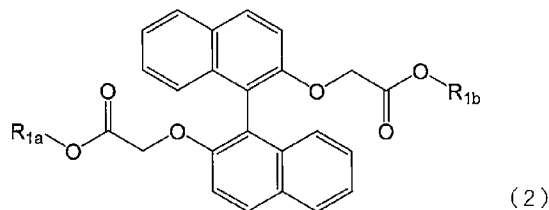
式 (a) で表されるジカルボン酸ジエステルの結晶は、示差走査熱量分析による融解吸熱最大温度が $177^{\circ}\text{C} \sim 181^{\circ}\text{C}$ である、並びに、Cu-K α 線による粉末 X 線回折パターンにおいて、回折角 $2\theta = 7.6 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $8.7 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $18.0 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $19.2 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $19.7 \pm 0.2^{\circ}$ 及び $21.9 \pm 0.2^{\circ}$ にピークを有する、の少なくとも一方を充足するものであってよく、好ましくは両方を充足する。

以下に、上記式 (a) で表されるジカルボン酸ジエステルの結晶の製造方法について詳しく説明する。

[0013] [式 (a) で表されるジカルボン酸ジエステルの結晶]

上記式 (a) で表されるジカルボン酸ジエステルの結晶は、有機チタン化合物の存在下に、下記一般式 (2) :

[0014] [化9]



(式中、 R_{1a} 、 R_{1b} はそれぞれ独立して分岐を有してもよい炭素数1～6のアルキル基を示す。)

で表される化合物と、炭酸ジフェニル又は酢酸フェニルとを反応させる工程(反応工程)及び晶析溶媒として芳香族炭化水素類、アルコール類、エーテル類及びエステル類からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機化合物を用い、上記式 (a) で表されるジカルボン酸ジエステルを晶析する工程(晶析工程)をこの順で含む製造方法により製造することができる。以下、反応工程について詳述する。

[0015] 上記一般式 (2) の R_{1a} 、 R_{1b} における炭素数1～6のアルキル基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。

[0016] 上記一般式 (2) で表される化合物は常法により精製されたもの(例えば特開2021-017406号公報に記載された結晶)を用いてもよく、また、精製されていないもの(例えば1, 1'-ビ-2-ナフトールとハロゲン化酢酸エステルとを反応させて得られた反応混合物に含まれる上記一般式 (2) 化合物)を用いてもよい。特に式 (a) で表されるジカルボン酸ジエステルは芳香族炭化水素類等の汎用有機溶媒への溶解性が小さいため、精製されていない上記一般式 (2) で表される化合物を原料として用いても、反応後、晶析により前工程に含まれる不純物を容易に除去可能である。

[0017] 有機チタン化合物としては、例えば、アルコキシチタン触媒等が挙げられ

る。アルコキシチタン触媒としては、例えば、チタン酸のテトラメチルエステル、テトラ-*n*-プロピルエステル、テトライソプロピルエステル、テトラ-*n*-ブチルエステル、テトライソブチルエステル、テトラ-*tert*-ブチルエステル、テトラ-2-エチルヘキシルエステル、テトラオクチルエステル、テトラフェニルエステル、テトラベンジルエステル、テトラトリルエステル等が挙げられる。これら有機チタン化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0018] 有機チタン化合物の使用量としては、例えば、上記一般式(2)で表される化合物1モルに対し、0.025~0.10モルである。

[0019] 炭酸ジフェニル又は酢酸フェニルの使用量としては、例えば、上記一般式(2)で表される化合物1モルに対し、4~25モルである。

[0020] 上記一般式(2)で表される化合物と、炭酸ジフェニル又は酢酸フェニルとの反応は、炭酸ジフェニル又は酢酸フェニルを溶媒として実施してもよく、炭酸ジフェニル又は酢酸フェニル以外の他の有機溶媒の存在下に実施してもよい。他の有機溶媒としては、例えば、芳香族炭化水素類が挙げられる。芳香族炭化水素類としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン等が挙げられる。また、他の有機溶媒を使用する場合、その使用量は、例えば、上記一般式(2)で表される化合物1重量部に対し、0.05~5.0重量部である。また、これら他の有機溶媒は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0021] 上記一般式(2)で表される化合物と、炭酸ジフェニル又は酢酸フェニルとの反応は、例えば、130~170℃で実施することができる。また、必要に応じて、常圧もしくは減圧下に副生物を除去しながら反応を実施してもよい。減圧下に反応を実施する場合の内圧は例えば、0.67~6.7 kPaである。

[0022] 反応工程実施後、得られた反応混合物を晶析工程に供することにより上記式(a)で表されるジカルボン酸ジエステルの結晶を得ることができる。なお、晶析工程に供する前に、反応工程実施後に得られた反応混合物に対し、

必要に応じて中和、水洗等の後処理や濃縮等を行ってもよい。以下、晶析工程について詳述する。

[0023] 晶析工程で使用する溶媒（晶析溶媒）は、芳香族炭化水素類、アルコール類、エーテル類及びエステル類からなる群から選ばれる少なくとも１種の有機化合物である。芳香族炭化水素類としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン等が挙げられる。アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール等の分岐を有してもよい炭素数１～６のアルコール類等が挙げられる。エーテル類としては、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、シクロペンチルメチルエーテル等が挙げられる。エステル類としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等が挙げられる。これら晶析溶媒の中でも、芳香族炭化水素類が好ましい。これら晶析溶媒は、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよいが、単独で使用すれば、より容易に溶媒をリサイクルできるため、環境負荷低減やコストの観点から単独で使用する 것이好ましい。

[0024] 晶析溶媒の使用量は、例えば、上記式（a）で表されるジカルボン酸ジエステル１重量部に対し、１～１０重量部である。なお、反応混合物に含まれる上記式（a）で表されるジカルボン酸ジエステルの量は、例えば、液体クロマトグラフを用いた絶対検量線法や内部標準法等により測定することが可能である。

[0025] 上記式（a）で表されるジカルボン酸ジエステルを晶析する方法としては、例えば、上記式（a）で表されるジカルボン酸ジエステルを晶析溶媒に溶解後、得られた溶液を冷却して結晶を析出させ、析出した結晶を濾別する方法が挙げられる。上記式（a）で表されるジカルボン酸ジエステルを晶析溶媒に溶解させる温度は、例えば、使用する溶媒の沸点以下～１１５℃である。得られた溶液を冷却し、結晶を析出させる温度は、例えば、８０～１００℃である。なお、結晶を析出させる際に種晶を用いてもよいが、上記式（a）で表されるジカルボン酸ジエステルは種晶を用いずとも晶析可能であるこ

とから、2, 2'-ビス（エトキシカルボニルメトキシ）-1, 1'-ビナフチルのように結晶を析出させるために上述した煩雑な工程を経る必要はなく、容易に晶析可能である。

[0026] その後、必要に応じ更に冷却を行ってもよい。その際の冷却速度は、例えば、0.1～20℃/分であり、冷却終点温度は、例えば0～25℃である。その後、ろ過、遠心分離等の定法により結晶を取り出すことができる。取り出した結晶は、通常、溶媒を含むが、乾燥することにより溶媒を除去することができる。乾燥は、例えば、常圧下または減圧下に加熱することによって実施することができる。加熱する際の温度は、例えば、70～90℃である。

[0027] こうして得られた上記式（a）で表されるジカルボン酸ジエステルの結晶は、更に、再結晶、蒸留、吸着、カラムクロマトグラフィー等により精製することも可能である。

[0028] [その他のジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体]

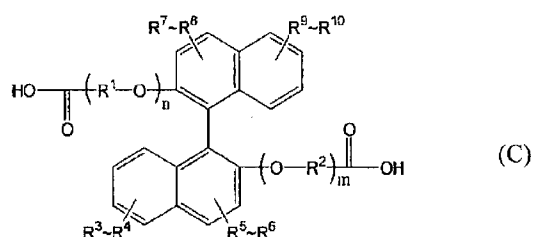
本発明の熱可塑性樹脂の製造方法が、ポリエステルカーボネート樹脂の製造方法である場合には、上記式（a）で表されるジカルボン酸ジエステルの結晶以外のその他のジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を30モル%以下の範囲で併用することができる。中間生成物を得る工程で使用されるジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体は、本分野で通常使用される中間生成物の製造のために知られたジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を使用することができる。

[0029] ジカルボン酸としては、例えば、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、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、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、2, 2'-ビス（カルボキシメトキシ）-1, 1'-ビナフチル、9, 9'-ビス（カルボキシメチル）フル

オレン、9, 9-ビス(2-カルボキシエチル)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、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、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、2, 6-デカリンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸が挙げられ、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'-ビナフチルが好ましい。これらは単独又は二種類以上組み合わせて用いてもよい。また、エステル形成性誘導体としては、上記のカルボン酸の酸クロライドや、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。

[0030] ジカルボン酸として、例えば、下記一般式(C)で表される化合物も好ましく用いられる。

[0031] [化10]



[0032] 上記式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、炭素原子数1～10の芳香族基を含んでもよい炭化水素基を示し、 n 及び m は各々独立して0以上の整数を示す。 $R^3 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立して、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、又は炭素原子数1～20の芳香族基を含んでも

よい炭化水素基を示す。

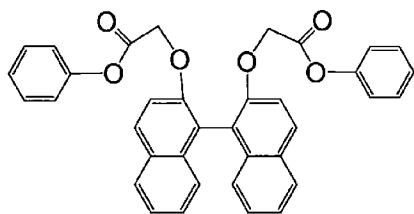
[0033] 以下、一般式 (C) で表されるジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体の代表的具体例を示すが、これらによって限定されるものではない。

2, 2' -ジカルボキシ-1, 1' -ビナフチル、2, 2' -ビス (カルボキシメトキシ) -1, 1' -ビナフチル、2, 2' -ビス (2-カルボキシエトキシ) -1, 1' -ビナフチル、2, 2' -ビス (3-カルボキシプロポキシ) -1, 1' -ビナフチル、2, 2' -ジメトキシカルボニル-1, 1' -ビナフチル、2, 2' -ビス (メトキシカルボニルメトキシ) -1, 1' -ビナフチル、2, 2' -ビス (2-メトキシカルボニルエトキシ) -1, 1' -ビナフチル、2, 2' -ビス (3-メトキシカルボニルプロポキシ) -1, 1' -ビナフチル、2, 2' -ジエトキシカルボニル-1, 1' -ビナフチル、2, 2' -ビス (エトキシカルボニルメトキシ) -1, 1' -ビナフチル、2, 2' -ビス (2-エトキシカルボニルエトキシ) -1, 1' -ビナフチル、2, 2' -ビス (3-エトキシカルボニルプロポキシ) -1, 1' -ビナフチル、2, 2' -ジフェノキシカルボニル-1, 1' -ビナフチル、2, 2' -ビス (2-フェノキシカルボニルエトキシ) -1, 1' -ビナフチル、2, 2' -ビス (3-フェノキシカルボニルプロポキシ) -1, 1' -ビナフチル、2, 2' -ジtert-ブトキシカルボニル-1, 1' -ビナフチル、2, 2' -ビス (tert-ブトキシカルボニルメトキシ) -1, 1' -ビナフチル、2, 2' -ビス (2-tert-ブトキシカルボニルエトキシ) -1, 1' -ビナフチル、2, 2' -ビス (3-tert-ブトキシカルボニルプロポキシ) -1, 1' -ビナフチル等が挙げられる。これらの中でも、一般式 (C) におけるR¹及びR²がメチレン基であり、o及びpが1であり、R³～R¹⁰は水素原子である、2, 2' -ビス (カルボキシメトキシ) -1, 1' -ビナフチル又はそのエステル形成誘導体であることが好ましい。

[0034] 本発明の別の実施形態は、示差走査熱量分析による融解吸熱最大温度が177～181℃である下記式 (a) で表されるジカルボン酸ジエステルの結

晶に由来する構成単位（A）を含む、熱可塑性樹脂である。

[化11]



(a)

[0035] 上記式（a）で表されるジカルボン酸ジエステルの結晶は、その融点（示差走査熱量分析による融解吸熱最大温度）が $177\sim 181^{\circ}\text{C}$ である。またCu-K α 線による粉末X線回折パターンにおいて、回折角 $2\theta = 7.6 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $8.7 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $18.0 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $19.2 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $19.7 \pm 0.2^{\circ}$ および $21.9 \pm 0.2^{\circ}$ に特徴的なピークを有し、好ましくは回折角 $2\theta = 14.1 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $16.1 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $22.8 \pm 0.2^{\circ}$ および $25.0 \pm 0.2^{\circ}$ にもピークを有する。

[0036] 本発明の一実施形態の熱可塑性樹脂は、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、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル樹脂等、特に制限はないが、ポリエステルカーボネート樹脂又はポリエステル樹脂であることが好ましい。

[0037] 本発明の一実施形態の熱可塑性樹脂において、全構成単位に占める上記式で表される構成単位（A）の割合は特に限定されないが、全構成単位中 $1\sim 80$ モル％であることが好ましく、 $1\sim 60$ モル％であることがより好ましく、 $5\sim 50$ モル％であることが特に好ましい。

つまり、本発明の一実施形態の熱可塑性樹脂は、上記式で表される構成単位（A）以外にも、一般的にポリカーボネート樹脂やポリエステルカーボネート樹脂の構成単位として用いられる脂肪族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位や芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を含むことができる。

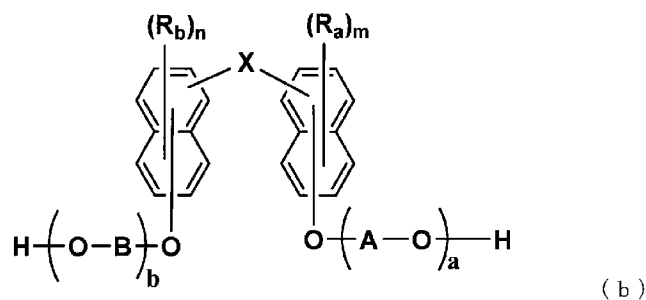
具体的には、脂肪族ジヒドロキシ化合物としては、様々なものが挙げられ

るが、特に、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、1, 3-アダマンタンジメタノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-プロパン、3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、2-(5-エチル-5-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサソラン-2-イル)-2-メチルプロパン-1-オール、イソソルビド、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等が挙げられる。

芳香族ジヒドロキシ化合物としては、様々なものを挙げるができるが、特に2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔ビスフェノールA〕、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、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)オキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、及びビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン、ビスフェノキシエタノールフルオレン等を挙げるができる。

[0038] また、本発明の一実施形態の熱可塑性樹脂は、下記一般式(b)で表されるモノマー由来の構成単位(B)を含むことが好ましい。

[化12]



一般式(b)において、 R_a 及び R_b は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、

置換基を有してもよい炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 1 ～ 20 のアルコキシル基、置換基を有してもよい炭素数 5 ～ 20 のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 5 ～ 20 のシクロアルコキシル基、置換基を有してもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基、O、N 及び S から選択される 1 つ以上のヘテロ環原子を含む、置換基を有してもよい炭素数 6 ～ 20 のヘテロアリール基、置換基を有してもよい炭素数 6 ～ 20 のアリールオキシ基、及び、 $-C \equiv C - R_h$ からなる群より選択される。 R_h は置換基を有してもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基、又は、O、N 及び S から選択される 1 つ以上のヘテロ環原子を含む、置換基を有してもよい炭素数 6 ～ 20 のヘテロアリール基を表す。

R_a 及び R_b は、好ましくは、水素原子、置換基を有してもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基、O、N 及び S から選択される 1 つ以上のヘテロ環原子を含む、置換基を有してもよい炭素数 6 ～ 20 のヘテロアリール基であり、より好ましくは、水素原子、置換基を有してもよい炭素数 6 ～ 20 のアリール基であり、さらに好ましくは、水素原子、置換基を有してもよい炭素数 6 ～ 12 のアリール基である。

[0039] 一般式 (b) において、X は、単結合であるか、又は置換基を有してもよいフルオレン基を表す。X は、好ましくは、単結合、又は、合計炭素数が 12 ～ 20 の置換基を有してもよいフルオレン基である。

一般式 (b) において、A 及び B は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数 1 ～ 5 のアルキレン基であり、好ましくは、炭素数 2 又は 3 のアルキレン基である。

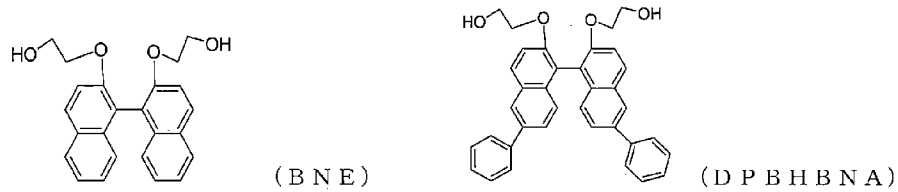
一般式 (b) において、m 及び n は、それぞれ独立に、0 ～ 6 の整数であり、好ましくは 0 ～ 3 の整数であり、より好ましくは 0 又は 1 である。

一般式 (b) において、a 及び b は、それぞれ独立に、0 ～ 10 の整数であり、好ましくは 1 ～ 3 の整数であり、より好ましくは 1 又は 2 である。

[0040] 構成単位 (B) の具体例として、2, 2' -ビス (2 -ヒドロキシエトキシ) -1, 1' -ビナフタレン (BNE), DPBHBNA 等に由来するも

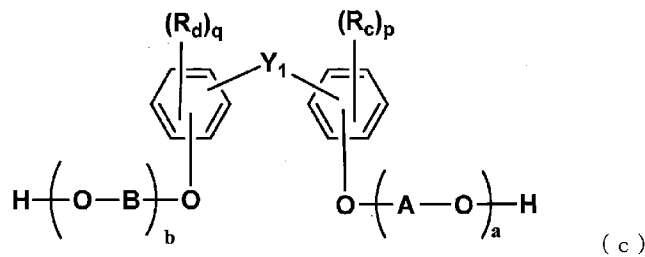
のが挙げられる。

[化13]



[0041] また、本発明の一実施形態の熱可塑性樹脂は、下記一般式（c）で表されるモノマー由来の構成単位（C）を有することが好ましい。

[化14]



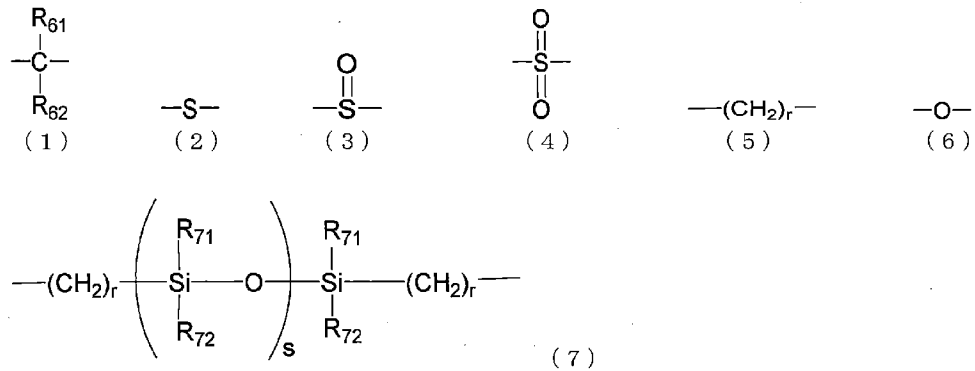
一般式（c）において、 R_c 及び R_d は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルコキシル基、置換基を有してもよい炭素数5～20のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素数5～20のシクロアルコキシル基、及び、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリール基からなる群より選択される。

R_c 及び R_d は、好ましくは、水素原子、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリール基、O、N及びSから選択される1つ以上のヘテロ環原子を含む、置換基を有してもよい炭素数6～20のヘテロアリール基であり、より好ましくは、水素原子、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリール基であり、さらに好ましくは、水素原子、置換基を有してもよい炭素数6～12のアリール基である。

[0042] 一般式（c）において、 Y_1 は、単結合、置換基を有してもよいフルオレン

基、又は下記式（１）～（７）で表される構造式のうちいずれかであり、好ましくは、単結合、又は、下記式（１）で表される構造式である。

[化15]



式（１）～（７）中、 R_{61} 、 R_{62} 、 R_{71} 及び R_{72} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、又は、置換基を有してもよい炭素数６～３０のアリール基を表すか、あるいは、 R_{61} 及び R_{62} 、又は R_{71} 及び R_{72} が互いに結合して形成する、置換基を有してもよい炭素数１～２０の炭素環又は複素環を表す。

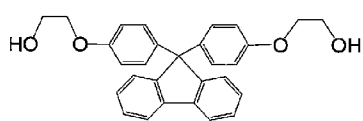
式（１）～（７）において、 r 及び s は、それぞれ独立して、０～５００の整数である。

[0043] 上記一般式（ｃ）において、 A 及び B は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数１～５のアルキレン基であり、好ましくは、炭素数２又は３のアルキレン基である。上記一般式（ｃ）において、 p 及び q は、それぞれ独立に、０～４の整数であり、好ましくは０又は１である。また、上記一般式（ｃ）において、 a 及び b は、それぞれ独立に、０～１０の整数であり、好ましくは０～５の整数であり、より好ましくは０～２の整数であり、例えば、０又は１である。

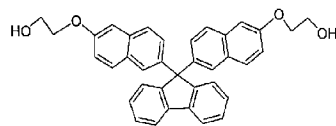
[0044] 構成単位（Ｃ）の具体例として、 BPPEF （９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル）フルオレン）、 BPPEF （９，９－ビス（４－（２－ヒドロキシエトキシ）－３－フェニルフェニル）フルオレン）、９，９－ビス〔６－（２－ヒドロキシエトキシ）ナフタレン－２－イル〕フ

ルオレン (BNEF)、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(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-ジクロロエチレン、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、ビスフェノールP-AP(4,4'-(1-フェニルエチリデン)ビスフェノール)、ビスフェノールP-CDE(4,4'-シクロドデシリデンビスフェノール)、ビスフェノールP-HTG(4,4'-(3,3,5-トリメチルシクロヘキシリデン)ビスフェノール)、ビスフェノールP-MIBK(4,4'-(1,3-ジメチルブチリデン)ビスフェノール)、ビスフェノールPEO-FL(ビスフェノキシエタノールフルオレン)、ビスフェノールP-3MZ(4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルシクロヘキシル]フェノール)、ビスフェノールOC-FL(4,4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール)、ビスフェノールZ、BP-2EO(2,2'-[[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジイルビス(オキシ)ビスエタノール)、S-BOC(4,4'-(1-メチルエチリデン)ビス(2-メチルフェノール))、TrisP-HAP(4,4',4''-エチリデントリスフェノール)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン(BPAP)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロドデカン(HPCD)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(BPZ)、9,9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン(BCFL)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン(BPBP)、1,3-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)ベンゼン(BPM)等に由来するものが挙げられる。これらの中でも、構成単位(C)として、BPEF、BNEF、又はBCFLに由来するものが好ましく挙げられる。

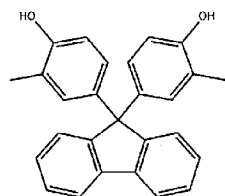
[化16]



(B P E F)



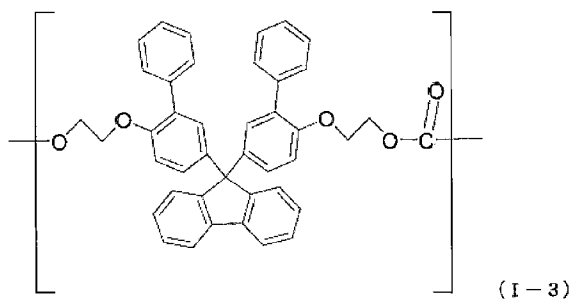
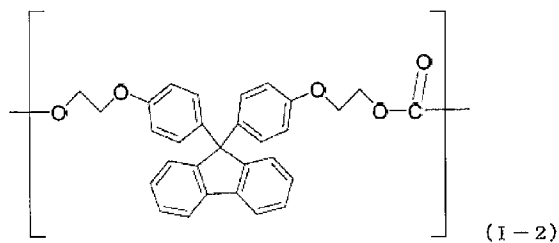
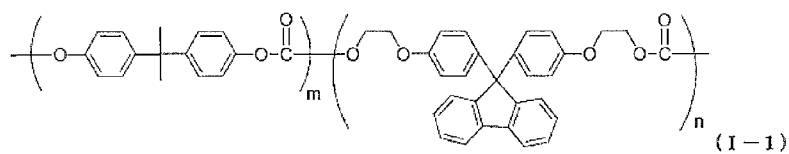
(B N E F)



(B C F L)

[0045] 本発明の一実施形態の熱可塑性樹脂は、構成単位（A）を必須とするが、構成単位（B）を含み構成単位（C）を含まないポリマー、構成単位（C）を含み構成単位（B）を含まないポリマーの他にも、構成単位（B）と構成単位（C）とを有する共重合体、構成単位（B）を有するポリマーと構成単位（C）を有するポリマーとの混合物、これらの組み合わせであってもよい。構成単位（C）を含み構成単位（B）を含まないポリマーとして、例えば、下記の式（I-1）～（I-3）の構成単位を有するものが挙げられ、構成単位（B）と構成単位（C）とを有する共重合体として、例えば、下記の式（II-1）～（II-4）の構成単位を有するものが挙げられる。

[化17]

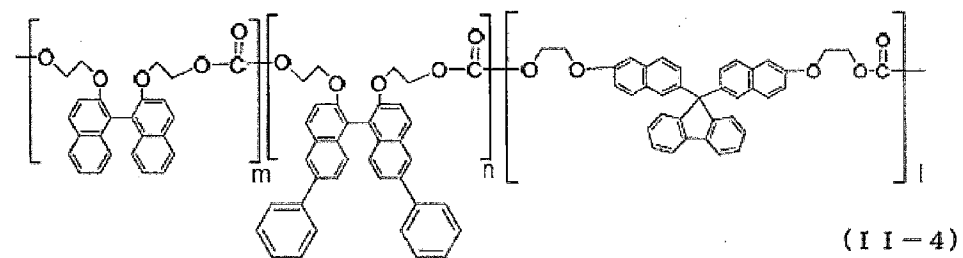
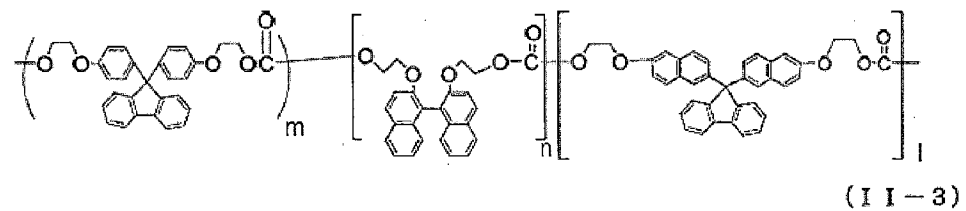
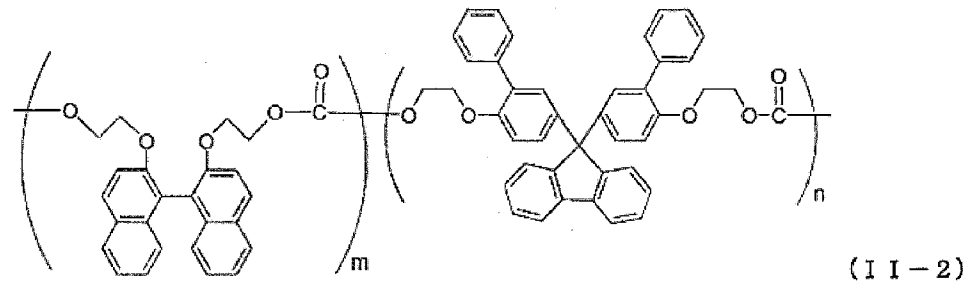
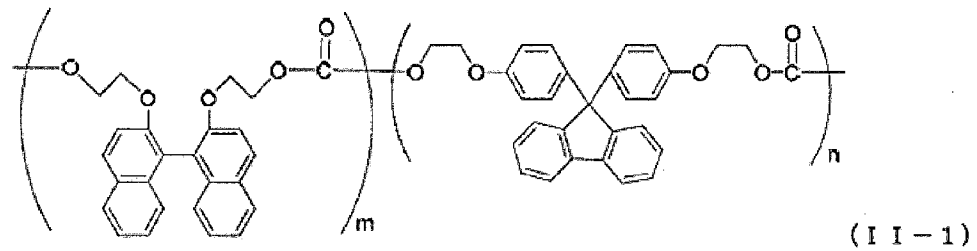


(式 (I-1) 中、 m 及び n は、それぞれ、1～10の整数であり、好ましくは1～5の整数であり、より好ましくは1であり、

式 (I-2) および式 (I-3) の繰り返し単位数は、1～10の整数であり、好ましくは1～5の整数であり、より好ましくは1である。)

また、複数の種類の構成単位を有するポリマーとして、 m 及び n の値が例えば100以上と大きいブロック共重合体、及び、ランダム共重合体のいずれもが採用できるものの、ランダム共重合体が好ましく、より好ましくは、 m 及び n の値が1であるランダム共重合体が用いられる。

[化18]



(式 (II-1) ~ (II-4) 中、 m 、 n 及び l は、それぞれ独立して、 $1 \sim 10$ の整数であり、好ましくは $1 \sim 5$ の整数であり、より好ましくは 1 である。)

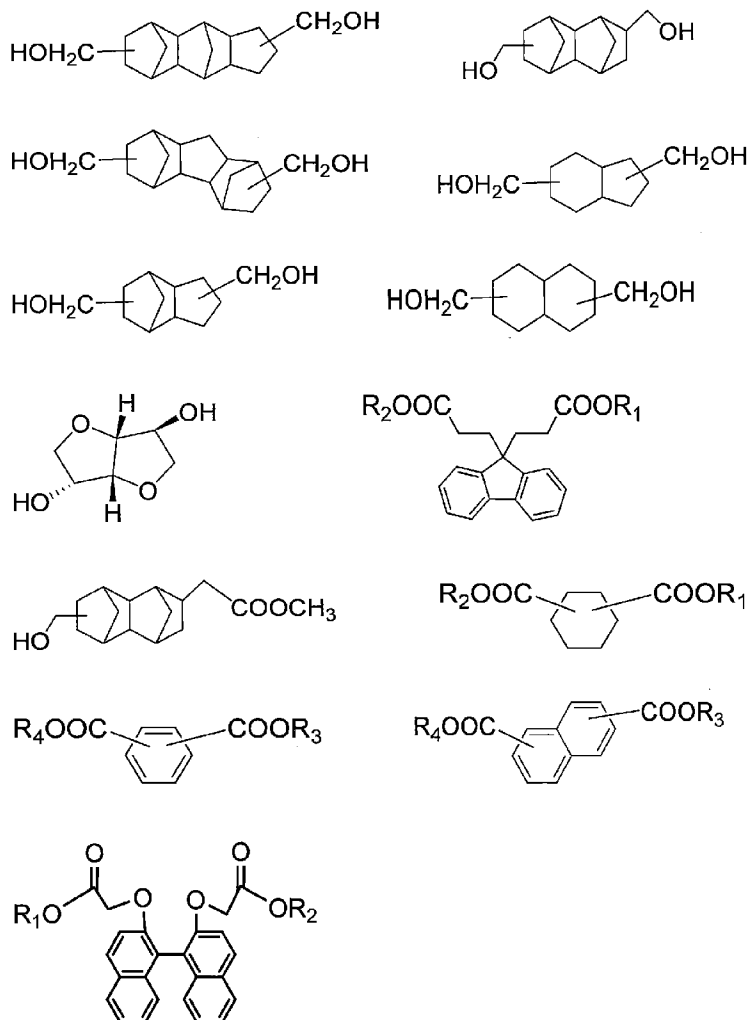
また、複数の種類の構成単位を有するポリマーとして、 m 及び n (または m 、 n 及び l) の値が例えば 100 以上と大きいブロック共重合体、及び、ランダム共重合体のいずれもが採用できるものの、ランダム共重合体为好ましく、より好ましくは、 m 及び n (または m 、 n 及び l) の値が 1 であるランダム共重合体が用いられる。

共重合体において、構成単位 (B) と構成単位 (C) とのモル比は、 $1 :$

99～99：1であることが好ましく、10：90～90：10であることがより好ましく、15：85～85：15であることがさらに好ましく、30：70～70：30であることが特に好ましい。また、混合物においては、構成単位（B）を有するポリマーと構成単位（C）を有するポリマーとの質量比が、1：99～99：1であることが好ましく、10：90～90：10であることがより好ましく、15：85～85：15であることがさらに好ましく、30：70～70：30であることが特に好ましい。

[0046] 本発明の一実施形態の熱可塑性樹脂は、更に、下記のモノマー群から選択される少なくとも一つのモノマーに由来する構成単位を含むものも好ましい。

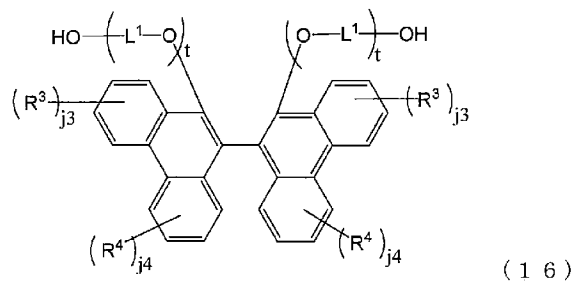
[化19]



(上記式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基又はエチル基を表し、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基又は炭素数2～5のアルキレングリコールを表す。)

[0047] また、本発明の一実施形態の熱可塑性樹脂は、下記一般式(16)で表されるモノマー由来の構成単位(D)を有することが好ましい。この場合、一般式(16)で表されるモノマー由来の構成単位(D)の含有量は、全構成単位中、1～50モル%であることが好ましく、1～30モル%であることがより好ましい。

[化20]



一般式(16)において、

L^1 は、それぞれ独立に、2価の連結基を表し；

R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、または芳香族基を含んでもよい炭素数1～20の置換基を表し；

j_3 および j_4 は、それぞれ独立に、0～4の整数を表し；

t は、0または1の整数を表す。

[0048] 上記一般式(16)において、 L^1 は、それぞれ独立に、2価の連結基を表す。 L^1 は、置換基を有していてもよい炭素数1～12のアルキレン基であることが好ましく、炭素数1～5のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数2または3のアルキレン基であることがさらに好ましく、エチレン基であることが特に好ましい。 L^1 のアルキレン基の置換基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基およびこれらの組合せが挙げられ、これらの基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、フェニル基、メトキシ基、エトキシ基などが挙げ

られる。

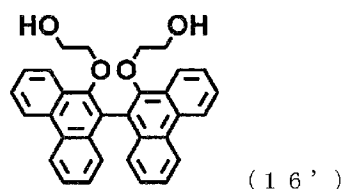
[0049] R^3 および R^4 は、存在する場合、それぞれ独立に、ハロゲン原子、または芳香族基を含んでもよい炭素数1～20の置換基を表す。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などが挙げられ、芳香族基を含んでもよい炭素数1～20の置換基としては、メチル基、フェニル基、ナフチル基、チエニル基、ベンゾチエニル基などが挙げられる。ナフチル基としては、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが挙げられ、チエニル基としては、2-チエニル基、3-チエニル基などが挙げられる。また、ベンゾチエニル基としては、2-ベンゾ[b]チエニル基、3-ベンゾ[b]チエニル基などが挙げられる。これらの基は、さらに置換基を有していてもよく、そのような置換基としては、例えば上記で L^1 のアルキレン基の置換基として記載したものが挙げられるが、それに限定されるものではない。

[0050] j_3 および j_4 は、それぞれ独立に、0～4の整数を表す。 j_3 および j_4 は、0～2の整数であることが好ましく、0または1であることがより好ましく、0であることが特に好ましい。

t は、0または1の整数を表し、1であることが好ましい。

[0051] 一般式(16)で表されるモノマーは、好ましくは以下の式(16')で表される構造を有する。

[化21]



[0052] <ポリエステルカーボネート樹脂の製造方法>

本発明の好ましい態様のポリエステルカーボネート樹脂は、上記構成単位(A)を構成するジカルボン酸ジエステルの結晶と、ジオール化合物と、炭酸ジエステルとを原料として熔融重縮合法により製造することができる。上記ジオール化合物としては、上述したような脂肪族ジヒドロキシ化合物や芳

香族ジヒドロキシ化合物などが挙げられるが、上記一般式（b）で表されるモノマー及び／又は上記一般式（c）で表されるモノマーが好ましく挙げられる。この反応では重縮合触媒として、塩基性化合物触媒、エステル交換触媒もしくはその双方からなる混合触媒の存在下、製造することができる。

[0053] 炭酸ジエステルとしては、ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス（クロロフェニル）カーボネート、m-クレジルカーボネート、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等が挙げられる。これらの中でも特にジフェニルカーボネートが反応性と純度の観点から好ましい。炭酸ジエステルの添加量は、ジオール成分とジカルボン酸成分とが等モルで反応し、残りが炭酸ジエステルと反応するとして、仕込み量を決めることができる。炭酸ジエステルは、ジオール成分とジカルボン酸成分の差1モルに対して0.60～1.50モルの比率で用いられることが好ましく、より好ましくは0.80～1.40モル、更に好ましくは1.00～1.30モル、より更に好ましくは1.00～1.25モル、特に好ましくは1.00～1.20の比率である。このモル比率を調整することにより、ポリエステルカーボネート樹脂の分子量が制御される。

[0054] 塩基性化合物触媒としては、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、および含窒素化合物等が挙げられる。

本発明に使用されるアルカリ金属化合物としては、例えばアルカリ金属の有機酸塩、無機塩、酸化物、水酸化物、水素化物又はアルコキシド等が挙げられる。触媒効果、価格、流通量、樹脂の色相への影響などの観点から、炭酸水素ナトリウム、及び炭酸ナトリウムが好ましい。

アルカリ土類金属化合物としては、例えばアルカリ土類金属化合物の有機酸塩、無機塩、酸化物、水酸化物、水素化物又はアルコキシド等が挙げられ、酢酸カルシウム一水和物、及び酢酸マグネシウム四水和物が好ましい。

含窒素化合物としては、例えば4級アンモニウムヒドロキシドおよびそれらの塩、アミン類等が挙げられる。

[0055] エステル交換触媒としては、亜鉛、スズ、ジルコニウム、鉛の塩が好ましく用いられ、これらは単独もしくは組み合わせて用いることができる。また、上述したアルカリ金属化合物やアルカリ土類金属化合物と組み合わせて用いてもよい。

[0056] エステル交換触媒としては、具体的には、トリス（2，4－ペンタンジオナト）アルミニウム（III）、（4－メチルベンジル）ホスホン酸ジエチル、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）、酢酸ジルコニウム、チタンテトラブトキサイド等が用いられる。なかでも、酢酸亜鉛、酢酸ジルコニウム、トリス（2，4－ペンタンジオナト）アルミニウム（III）、及び（4－メチルベンジル）ホスホン酸ジエチルが好ましく、トリス（2，4－ペンタンジオナト）アルミニウム（III）、及び（4－メチルベンジル）ホスホン酸ジエチルがより好ましい。

[0057] 本発明の一実施形態では、重合触媒としてアルミニウム又はその化合物を使用することもできる。

重合触媒として用いられるアルミニウム又はその化合物は、それ単体でも、エステル交換によってポリエステルカーボネートを重合させるための触媒として、ある程度の触媒活性を有することができる。そのようなアルミニウム又はその化合物としては、例えば、金属アルミニウム、アルミニウム塩、アルミニウムキレート化合物、有機アルミニウム化合物、無機アルミニウム化合物等を挙げることができる。

[0058] アルミニウム塩としては、アルミニウムの有機酸塩及び無機酸塩を挙げることができる。アルミニウムの有機酸塩としては、例えば、アルミニウムのカルボン酸塩を挙げることができ、具体的にはギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、蔞酸アルミニウム、アクリル酸アル

ミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、及びサリチル酸アルミニウムを挙げることができる。アルミニウムの無機酸塩としては、例えば、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、及びホスホン酸アルミニウムを挙げることができる。

[0059] アルミニウムキレート化合物としては、例えば、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、及びアルミニウムエチルアセトアセテートジ*i s o*-プロポキシドを挙げることができる。

[0060] 有機アルミニウム化合物としては、アルミニウムアルコキシド、例えばトリアルキルアルミニウム、ジアルキルアルミニウムアルコキシド、アルキルアルミニウムジアルコキシド、アルミニウムトリアルコキシド及びこれらの加水分解物等を挙げることができ、具体的には、アルミニウムメトキシド、アルミニウムエトキシド、アルミニウム*n*-プロポキシド、アルミニウム*i s o*-プロポキシド、アルミニウム*n*-ブトキシド、アルミニウム*t*-ブトキシドなどアルミニウムアルコキシド、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム及びこれらの加水分解物を挙げることができる。無機アルミニウム化合物としては、酸化アルミニウム等が挙げられる。

[0061] 特に、アルミニウムのカルボン酸塩、無機酸塩及びキレート化合物が好ましく、これらの中でも特に、酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム及びアルミニウムアセチルアセトネートが好ましい。

[0062] 本発明の一実施形態では、重合触媒としてリン化合物を使用することもできる。

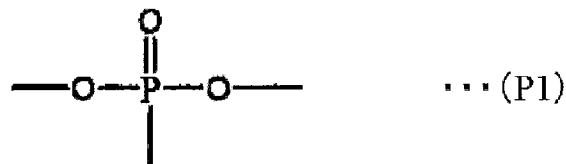
重合触媒として用いられるリン化合物は、ポリエステルカーボネートの重合反応についてのアルミニウム又はその化合物の触媒活性を向上させることができる。理論に拘束されないが、これは反応系中に存在するアルコール又

は水によってアルミニウム又はその化合物の触媒活性が失活するのを、リン化合物が防止できるからであると考えられる。

[0063] そのようなリン化合物としては、例えば、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、及びホスフィン系化合物を挙げることができる。これらの中でも特に、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、及びホスフィンオキサイド系化合物を挙げることができ、特にホスホン酸系化合物を挙げることができる。

[0064] ここで、ホスホン酸系化合物は、以下の構造を有する化合物をいう。

[化22]



[0065] ホスホン酸系化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジエチル、メチルホスホン酸ジヘキシル、メチルホスホン酸ジオクチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジヘキシル、フェニルホスホン酸ジオクチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチル、ベンジルホスホン酸ジヘキシル、ベンジルホスホン酸ジオクチル、ベンジルホスホン酸ジフェニル、p-メチルベンジルホスホン酸ジメチル、p-メチルベンジルホスホン酸ジエチル、p-メチルベンジルホスホン酸ジヘキシル、p-メチルベンジルホスホン酸ジオクチル、p-メチルベンジルホスホン酸ジフェニル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジメチル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジエチル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジヘキシル、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクチル

、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルなどが挙げられる。

[0066] ホスフィン酸系化合物は、以下の構造を有する化合物をいう。

[化23]



[0067] ホスフィン酸系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニルなどが挙げられる。

[0068] ホスフィンオキサイド系化合物は、以下の構造を有する化合物をいう。

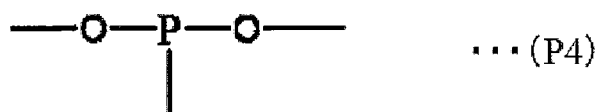
[化24]



[0069] ホスフィンオキサイド系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

[0070] 亜ホスホン酸系化合物は、以下の構造を有する化合物をいう。

[化25]

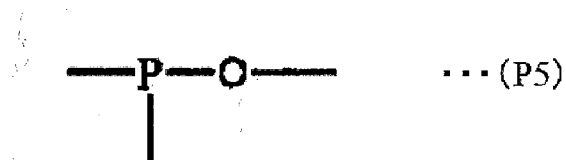


[0071] 亜ホスホン酸系化合物としては、例えば、亜ホスホン酸ジメチル、亜ホス

ホン酸ジエチル、亜ホスホン酸ジプロピル、亜ホスホン酸ジブチル、亜ホスホン酸ジフェニルなどが挙げられる。

[0072] 亜ホスフィン酸系化合物は、以下の構造を有する化合物をいう。

[化26]



[0073] 亜ホスホン酸系化合物としては、例えば、ヒドロキシホスフィン、ジブチル亜ホスフィン酸メチル、ジフェニル亜ホスフィン酸プロピル、メトキシジフェニルホスフィン、エトキシジフェニルホスフィンなどが挙げられる。

[0074] ホスフィン系化合物は、以下の構造を有する化合物をいう。

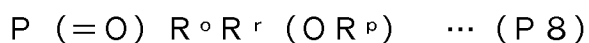
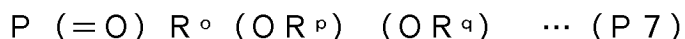
[化27]



[0075] ホスフィン系化合物としては、例えば、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、メチルジブチルホスフィン、フェニルイソプロピルホスフィンなどが挙げられる。

[0076] 上記のようなリン化合物の中でも特に、芳香環を有するリン化合物が好ましく、特に芳香環構造を有するホスホン酸系化合物が好ましい。

[0077] リン化合物が、下記の一般式（P7）～（P9）で表される化合物であってもよい。



（式（P7）～（P9）中、 R° 、 R^{r} 、 R^{s} 及び R^{t} は、それぞれ独立に水素原子、並びに水酸基、ハロゲン基、アルコキシル基又はアミノ基を含んでい

てもよく、かつ脂環式構造又は芳香環構造を有していてもよい、炭素数 1 ～ 50 又は 1 ～ 20 の炭化水素基を表し； R^p 及び R^q は、それぞれ独立に水素、炭素数 1 ～ 10 又は 1 ～ 5 の炭化水素基を表す）。

[0078] 上記式中、 R^o 、 R^r 、 R^s 及び $\diagup$ 又は R^t が、芳香環を有すること、特にベンジル基を有することが好ましい。また、 R^p 及び R^q が、水素又は 1 ～ 3 の炭化水素基であることが好ましい。

[0079] これらの触媒は、理論的に生成される樹脂量に対し、触媒中の金属成分が、好ましくは 0.1 ～ 10 ppm、より好ましくは 0.1 ～ 7.0 ppm、更に好ましくは 0.1 ～ 5.0 ppm、更により好ましくは 0.1 ～ 3.0 ppm、特に好ましくは 0.1 ～ 1.0 ppm となるように用いられる。

[0080] 熔融重縮合法は、前記の原料および触媒を用いて、加熱下に常圧または減圧下にエステル交換反応により副生成物を除去しながら熔融重縮合を行うものである。

具体的には、反応を 120 ～ 260℃、好ましくは 180 ～ 260℃ の温度で 0.1 ～ 5 時間、好ましくは 0.5 ～ 3 時間反応させる。次いで反応系の減圧度を上げながら反応温度を高めてジオール化合物と炭酸ジエステルとの反応を行い、最終的には 1 mmHg 以下の減圧下、200 ～ 350℃ の温度で 0.05 ～ 2 時間重縮合反応を行う。このような反応は、連続式で行ってもよくまたバッチ式で行ってもよい。上記の反応を行うに際して用いられる反応装置は、錨型攪拌翼、マックスブレンド攪拌翼、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ーを装備した押出機型であってもよく、また、これらを重合物の粘度を勘案して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。

[0081] 本発明の好ましい態様のポリエステルカーボネート樹脂の製造方法では、重合反応終了後、熱安定性および加水分解安定性を保持するために、触媒を除去もしくは失活させてもよい。一般的には、公知の酸性物質の添加による触媒の失活を行う方法が好適に実施される。これらの物質としては、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、塩化ンジル等の有機ハロゲン化物等が好適に用いられる。失活効果、樹脂の色相や安定性の観点から、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を用いるのが好ましい。また、これらの失活剤は、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。触媒量に対して0.01倍モルより少ないと、失活効果が不十分となり好ましくない。また、触媒量に対して50倍モルより多いと、耐熱性が低下し、成形体が着色しやすくなるため好ましくない。

[0082] 触媒失活後、ポリ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よく、このためには、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。

[0083] 本発明の好ましい態様のポリエステルカーボネート樹脂は、異物含有量が極力少ないことが望まれ、溶融原料の濾過、触媒液の濾過が好適に実施され

る。フィルターのメッシュは $5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下である。さらに、生成する樹脂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 $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $30\mu\text{m}$ 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、クラス 1000 以下であることが好ましく、より好ましくはクラス 100 以下である。

[0084] <ポリエステル樹脂の製造方法>

本発明の好ましい態様のポリエステル樹脂は、上記構成単位(A)を構成するジカルボン酸ジエステルの結晶と、ジオール化合物とを用いて、従来公知のポリエステルの製造方法により製造することができる。例えば、エステル交換法、直接エステル化法等の溶融重合法、又は溶液重合法等を挙げることができる。上記ジオール化合物としては、上述したような脂肪族ジヒドロキシ化合物や芳香族ジヒドロキシ化合物などが挙げられるが、上記一般式(b)で表されるモノマー及び／又は上記一般式(c)で表されるモノマーが好ましく挙げられる。

[0085] 本発明の好ましい態様のポリエステル樹脂の製造時には、通常のパリエステル樹脂の製造時に用いるエステル交換触媒、エステル化触媒、重縮合触媒等を使用することができる。これらの触媒としては特に限定されないが、例えば、亜鉛、鉛、セリウム、カドミウム、マンガン、コバルト、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、ニッケル、マグネシウム、バナジウム、アルミニウム、チタン、アンチモン、ゲルマニウム、スズ等の金属の化合物(例えば、脂肪酸塩、炭酸塩、リン酸塩、水酸化物、塩化物、酸化物、アルコキシド)や金属マグネシウム等が挙げられる。これらは単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。触媒としては、上記した中でマンガン、コバルト、亜鉛、チタン、カルシウム、アンチモン、ゲルマニウム、スズの化合物が好ましく、マンガン、チタン、アンチモン、ゲルマニウム、スズの化合物がより好ましい。これらの触媒の使用量は、特に限定されないが、ポリエステル樹脂の原料に対して金属成分としての量が、好ましくは

1～1000ppm、より好ましくは3～750ppm、更に好ましくは5～500ppmである。

[0086] 前記重合反応における反応温度は触媒の種類、その使用量などによるが、通常150℃から300℃の範囲で選ばれ、反応速度及び樹脂の着色を考慮すると180℃～280℃が好ましい。反応層内の圧力は、大気雰囲気下から最終的には1kPa以下に調節することが好ましく、最終的には0.5kPa以下とするのがより好ましい。

[0087] 前記重合反応を行う際には、所望によりリン化合物を添加してもよい。リン化合物としては、以下に限定されないが、例えば、リン酸、亜リン酸、リン酸エステル、亜リン酸エステル等を挙げることができる。リン酸エステルとしては、以下に限定されないが、例えば、リン酸メチル、リン酸エチル、リン酸ブチル、リン酸フェニル、リン酸ジメチル、リン酸ジエチル、リン酸ジブチル、リン酸ジフェニル、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル等を挙げることができる。亜リン酸エステルとしては、以下に限定されないが、例えば、亜リン酸メチル、亜リン酸エチル、亜リン酸ブチル、亜リン酸フェニル、亜リン酸ジメチル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジフェニル、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリブチル、亜リン酸トリフェニル等を挙げることができる。これらは単独で又は二種以上を組み合わせで使用することができる。本発明のポリエステル樹脂中のリン原子の濃度は1～500ppmが好ましく、5～400ppmがより好ましく、10～200ppmがさらに好ましい。

[0088] また、本発明の好ましい態様のポリエステル樹脂の製造時には、エーテル化防止剤、熱安定剤、光安定剤等の各種安定剤、重合調整剤等を使用することができる。

[0089] <熱可塑性樹脂の物性>

(1) ポリスチレン換算重量平均分子量 (Mw)

本発明の一実施形態において、熱可塑性樹脂のポリスチレン換算重量平均

分子量は、10,000～100,000であることが好ましく、10,000～80,000であることがより好ましく、10,000～60,000であることが特に好ましい。Mwは、後述する実施例に記載の方法で測定することができる。

[0090] (2) YI値（黄色度）

本発明の一実施形態において、熱可塑性樹脂のYI値は、0.1～1.4であることが好ましく、0.1～1.0であることがより好ましく、0.1～0.7であることが更に好ましく、0.3～0.5であることが特に好ましい。YI値は、後述する実施例に記載の方法で測定することができる。

[0091] (3) 屈折率（nD）

本発明の一実施形態において、熱可塑性樹脂は高屈折率であることが特徴の一つであり、屈折率は、1.600～1.700であることが好ましく、1.626～1.700であることがより好ましく、1.630～1.650であることが特に好ましい。

[0092] (4) アッペ数（ ν ）

本発明の一実施形態において、熱可塑性樹脂のアッペ数は、22.0～26.0であることが好ましく、23.0～26.0であることがより好ましく、23.0～24.7であることが特に好ましい。

[0093] (5) ガラス転移温度（Tg）

本発明の一実施形態において、熱可塑性樹脂は、高耐熱性であることが特徴の一つであり、ガラス転移温度（Tg）は、70～200℃であることが好ましく、100～200℃であることがより好ましく、100～150℃であることが更に好ましく、125～150℃であることが更に好ましく、125～145℃であることが更に好ましく、125～140℃であることが特に好ましい。

[0094] (6) 光弾性係数

本発明の一実施形態において、熱可塑性樹脂は、光弾性係数が低いことが特徴の一つであり、光弾性係数は、25～45であることが好ましく、25

～38であることがより好ましく、30～38であることが特に好ましい。

[0095] <熱可塑性樹脂組成物>

本発明の別の実施形態は、上述した熱可塑性樹脂と添加剤とを含む熱可塑性樹脂組成物である。本実施形態の熱可塑性樹脂組成物は、本実施形態の所望とする効果を損なわない範囲で、上述した構成単位（A）を含む本発明の熱可塑性樹脂以外の樹脂を併用することができる。そのような樹脂としては、特に限定されないが、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、（メタ）アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、シクロオレフィン樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリアセタール樹脂及びメチルメタクリレートスチレン共重合樹脂からなる群より選択される少なくとも1つの樹脂が挙げられる。これらは種々既知のものをを用いることができ、1種を単独で又は2種以上を併用して熱可塑性樹脂組成物に加えることができる。

[0096] [酸化防止剤]

熱可塑性樹脂組成物は、上記添加剤として酸化防止剤を含むことが好ましい。

酸化防止剤として、フェノール系酸化防止剤及びホスファイト系酸化防止剤の少なくとも一方を含むことが好ましい。

フェノール系酸化防止剤として、1, 3, 5-トリス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニルメチル）-2, 4, 6-トリメチルベンゼン、1, 3, 5-トリス（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6（1H, 3H, 5H）-トリオン、4, 4', 4''-（1-メチルプロパニル-3-イリデン）トリス（6-tert-ブチル-m-クレゾール）、6, 6'-ジ-tert-ブチル-4, 4'-ブチリデンジ-m-クレゾール、オクラデシル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、ペンタエリスリトール-テトラキス〔3-（3, 5-ジ-tert-

t-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-[3-(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]-1, 1-ジメチルエチル}-2, 4, 8, 10-テトラオキソスピロ[5. 5]ウンデカン、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]等が挙げられ、好ましくは、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]である。

ホスファイト系酸化防止剤として、2-エチルヘキシルジフェニルフォスファイト、イソデシルジフェニルフォスファイト、トリイソデシルフォスファイト、トリフェニルフォスファイト、3, 9-ビス(オクタデシルオキシ)-2, 4, 8, 10-テトラオキシ-3, 9-ジフォスファスピロ[5. 5]ウンデカン、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-ジフォスファスピロ[5. 5]ウンデカン、2, 2'-メチルエンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)2-エチルヘキシルフォスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト、トリス(ノニルフェニル)フォスファイト、テトラ-C12-15-アルキル(プロパン-2, 2-ジイルビス(4, 1-フェニルエン))ビス(フォスファイト)、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-ジフォスファスピロ[5. 5]ウンデカン等が挙げられ、好ましくは、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-ジフォスファスピロ[5. 5]ウンデカンである。

酸化防止剤として、上述のいずれか1種類のみを用いても、2種類以上の混合物を用いてもよい。

[0097] 熱可塑性樹脂組成物において、酸化防止剤は、樹脂組成物の全重量を基準として1重量ppm~3000重量ppm含まれることが好ましい。熱可塑

性樹脂組成物における酸化防止剤の含有量は、より好ましくは50重量ppm～2500重量ppmであり、さらに好ましくは100重量ppm～2000重量ppmであり、特に好ましくは150重量ppm～1500重量ppmであり、より一段と好ましくは200重量ppm～1200重量ppmである。

[0098] [離型剤]

熱可塑性樹脂組成物は、上記添加剤として離型剤を含むことが好ましい。

離型剤として、エステル化合物、例えば、グリセリン脂肪酸のモノ・ジグリセリド等のグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル等のグリコール脂肪酸エステル、高級アルコール脂肪酸エステル、脂肪族多価アルコールと脂肪族カルボン酸とのフルエステルあるいはモノ脂肪酸エステル等が挙げられる。離型剤として、脂肪族多価アルコールと脂肪族カルボン酸とのエステルを用いる場合、モノエステル、フルエステル等、いずれも採用できるが、例えばモノエステル等のフルエステル以外であってもよい。

離型剤の具体例として、以下のものが挙げられる。

すなわち、ソルビタン ステアレート、ソルビタン ラウレート、ソルビタン オレート、ソルビタン トリオレート、ソルビタン トリベヘネート、ソルビタン ステアレート、ソルビタン トリステアレート、ソルビタン カプリレート等のソルビタン脂肪酸エステル；

プロピレングリコール モノステアレート、プロピレングリコール モノオレート、プロピレングリコール モノベヘネート、プロピレングリコール モノラウレート、プロピレングリコール モノパルミテート等のプロピレングリコール脂肪酸エステル；

ステアリル ステアレート等の高級アルコール脂肪酸エステル；

グリセリン モノステアレート、グリセリン モノ12-ヒドロキシステアレート等のグリセリン モノヒドロキシステアレート、グリセリン モノオレート、グリセリン モノベヘネート、グリセリン モノカプリレート、グリセ

リン モノカプレート、グリセリン モノラウレート等のモノグリセライド：
グリセリンモノ・ジステアレート、グリセリンモノ・ジステアレート、グリ
セリンモノ・ジベヘネート、グリセリンモノ・ジオレート等のモノ・ジグリ
セライド：を含む、グリセリン脂肪酸エステルモノグリセライド；

グリセリン ジアセトモノ ラウレート等のグリセリン脂肪酸エステルアセ
チル化モノグリセライド；

クエン酸脂肪酸 モノグリセライド、コハク酸脂肪酸 モノグリセライド、
ジアセチル酒石酸脂肪酸 モノグリセライド等のグリセリン脂肪酸エステル有
機酸モノグリセライド；

ジグリセリン ステアレート、ジグリセリン ラウレート、ジグリセリン オ
レート、ジグリセリン モノステアレート、ジグリセリン モノラウレート、
ジグリセリン モノミリステート、ジグリセリン モノオレート、テトラグリ
セリン ステアレート、デカグリセリン ラウレート、デカグリセリン オレー
ト、ポリグリセリン ポリリシノレート等のポリグリセリン脂肪酸エステル等
が挙げられる。

[0099] 熱可塑性樹脂組成物において、離型剤は、樹脂組成物の全重量を基準とし
て1重量ppm～5000重量ppm含まれることが好ましい。熱可塑性樹
脂組成物における離型剤の含有量は、より好ましくは50重量ppm～40
00重量ppmであり、さらに好ましくは100重量ppm～3500重量
ppmであり、特に好ましくは500重量ppm～13000重量ppmで
あり、より一段と好ましくは1000重量ppm～2500重量ppmであ
る。

[0100] [その他の添加剤]

熱可塑性樹脂組成物には、上述の酸化防止剤及び離型剤以外にも、その他
の添加剤を加えてもよい。例えば、熱可塑性樹脂組成物が含み得る添加剤と
して、配合剤、触媒失活剤、熱安定剤、可塑剤、充填剤、紫外線吸収剤、防
錆剤、分散剤、消泡剤、レベリング剤、難燃剤、滑剤、染料、顔料、ブルー
イング剤、核剤、透明化剤等が挙げられる。

熱可塑性樹脂組成物における酸化防止剤及び離型剤以外のその他の添加剤の含有量は、好ましくは10重量ppm～5.0重量%であり、より好ましくは100重量ppm～2.0重量%であり、さらに好ましくは1000重量ppm～1.0重量%であるが、これには限定されない。

上述の添加剤は、透過率に悪影響を与える可能性があり、過剰に添加しないことが好ましく、例えば、合計の添加量は上述の範囲内である。

[0101] <光学部材>

本発明の熱可塑性樹脂又は熱可塑性樹脂組成物（以下、単に「樹脂組成物」と略す）は、光学部材に好適に用いることができる。本発明の一実施形態において、本発明の樹脂組成物を含む光学部材が提供される。本発明の一実施形態において、光学部材には、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、ハードコート膜等が含まれるが、これらに限定されない。本発明の樹脂組成物は、高流動でキャスト法による成形が可能であるため、特に薄型の光学部材の製造に好適である。本発明の好ましい実施形態において、本発明の樹脂組成物を用いて製造される光学部材は、光学レンズであってよい。本発明の別の好ましい実施形態において、本発明の樹脂組成物を用いて製造される光学部材は、光学フィルムであってよい。

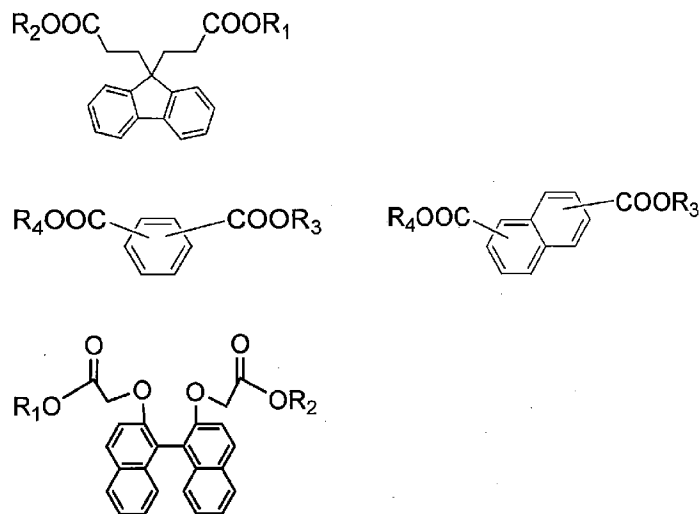
[0102] 本発明の樹脂組成物を含む光学部材を射出成形で製造する場合、シリンダー温度260～350℃、金型温度90～170℃の条件にて成形することが好ましい。さらに好ましくは、シリンダー温度270～320℃、金型温度100～160℃の条件にて成形することが好ましい。シリンダー温度が350℃より高い場合では、樹脂組成物が分解着色し、260℃より低い場合では、熔融粘度が高く成形が困難になりやすい。また、金型温度が170℃より高い場合では、樹脂組成物からなる成形片が金型から取り出すことが困難になりやすい。他方、金型温度が、90℃未満では、成形時の金型内で樹脂が早く固まり過ぎて成形片の形状が制御しにくくなったり、金型に付された賦型を十分に転写することが困難になったりしやすい。

[0103] <光学レンズ>

本発明の一実施形態において、樹脂組成物は、光学レンズに好適に用いることができる。本発明の樹脂組成物を用いて製造される光学レンズは、高屈折率であり、耐熱性に優れるため、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。

例えばスマートフォンのレンズでは、構成単位（A）を含む熱可塑性樹脂から成形されたレンズと、式（Ⅰ－1）～（Ⅰ－4）のいずれかの構成単位を含む樹脂、あるいは、

[化28]



（上記式中、R₁及びR₂は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基又はエチル基を表し、R₃及びR₄は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基又は炭素数2～5のアルキレングリコールを表す。）

上記式のいずれかのモノマーに由来する構成単位を含む樹脂から成形されたレンズとを、重ね合わせてレンズユニットとして用いることができる。

[0104] 本発明の光学レンズは、必要に応じて非球面レンズの形を用いることが好適に実施される。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で球面収差を取り除く必要が無く、軽量化及び成形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。

[0105] また、本発明の光学レンズは、成形流動性が高いため、薄肉小型で複雑な形状である光学レンズの材料として特に有用である。具体的なレンズサイズとして、中心部の厚みが0.05～3.0mmであることが好ましく、より好ましくは0.05～2.0mm、さらに好ましくは0.1～2.0mmである。また、直径が1.0mm～20.0mmであることが好ましく、より好ましくは1.0～10.0mm、さらに好ましくは、3.0～10.0mmである。また、その形状として片面が凸、片面が凹であるメニスカスレンズであることが好ましい。

本発明の光学レンズは、金型成形、切削、研磨、レーザー加工、放電加工、エッチングなど任意の方法により成形される。この中でも、製造コストの面から金型成形がより好ましい。

[0106] <光学フィルム>

本発明の一実施形態において、樹脂組成物は、光学フィルムに好適に用いることができる。特に、本発明のポリカーボネート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ず、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。

実施例

[0107] 以下に本発明の実施例を比較例と共に示し、発明の内容を詳細に示すが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。得られた樹脂の物性値は、以下の方法及び装置に基づいて測定した。

[0108] 1) 溶液Y I (黄色度)

得られた樹脂をジクロロメタンに溶解し、2質量%の樹脂溶液を調製した。該樹脂溶液を1μmのフィルターで濾過し、得られた濾過液を測定試料と

した。該測定試料を光路長が50mmのセルに流し込み、分光ヘイズメーターにより溶液Y1を測定した。

測定機器：日本電色工業株式会社製「SH 7000」

[0109] 2) 重量平均分子量 (Mw)

得られた樹脂の重量平均分子量 (Mw) は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 法によって測定し、標準ポリスチレン換算で算出した。使用装置、カラム、及び測定条件は以下の通りである。

・ GPC装置：東ソー（株）製、HLC-8420GPC

・ カラム：東ソー（株）製、TSKgel SuperHM-M ×3本

東ソー（株）製、TSKgel guardcolumn SuperH-H ×1本

東ソー（株）製、TSKgel SuperH-RC ×1本

・ 検出器：RI検出器

・ 標準ポリスチレン：東ソー（株）製、標準ポリスチレンキット PSt Quick C

・ 試料溶液：0.2質量%テトラヒドロフラン溶液

・ 溶離液：テトラヒドロフラン

・ 溶離液流速：0.6mL/min

・ カラム温度：40℃

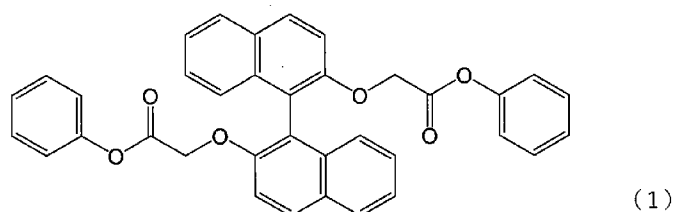
[0110] <合成例1>

攪拌器、加熱冷却器、及び温度計を備えたガラス製反応器に、1, 1'-ビ-2-ナフトール50g (0.18mol)、アセトニトリル150g、炭酸カリウム55.5g (0.40mol)、ヨウ化カリウム5gを仕込み、内温を80℃まで昇温し同温度で1時間攪拌した。次いで、クロロ酢酸エチル59.9g (0.49mol)を反応液の温度を70~80℃に保ちながら滴下した。24時間同温度で攪拌後、反応液にイオン交換水125gを滴下し、無機塩を溶解させた後、水層を分離した。次に得られた有機層を濃縮することで、水及び一部のアセトニトリルを留去した後、トルエン150gを仕

込み有機層を水洗した。その後、得られた有機層を濃縮することで水及び一部のトルエンを留去して、2, 2'-ビス（エトキシカルボニルメトキシ）-1, 1'-ビナフチルのトルエン溶液 111.4 g（トルエン 25.1 重量%含有）を得た。

上記のトルエン溶液に 25℃にて炭酸ジフェニル 187 g（0.87 モル）を仕込み、内温を 80℃まで昇温することで炭酸ジフェニルを溶解させた。次にオルトチタン酸テトライソプロピル 1.3 g（0.0046 モル）を仕込み、内圧を 1.3 kPa まで減圧後、内温を 150℃まで昇温し、同温度でトルエン及び副生物を留去しながら 8 時間反応を実施した。その後、内温を 100℃まで冷却した時点で結晶が析出したため、トルエン 150 g を仕込み、内温を 110℃まで昇温することで析出した結晶を再度溶解させた。次に、内温を 85℃まで冷却し種晶を添加することなく結晶を析出させた後、10℃/時間の冷却速度で内温を 5℃まで冷却した。続いて、同温度で析出した結晶を濾別し、得られた結晶を水浴温度 90℃で加熱しながら 1.3 kPa にて 11 時間減圧乾燥することで、下記式（1）で表される化合物 73.2 g を結晶として得た（収率：76%）。

[化29]



[0111] 得られた上記式（1）で表される化合物（以下、「BINOL-DP」と呼ぶことがある）の結晶について、以下の測定方法により HPLC 純度を測定したところ、98.7%であった。

<HPLC測定>

・装置：島津社製 LC-2030

・カラム：XBridge Phenyl（3.5 μm、4.6 mm φ×150 mm）

- ・ カラム温度：40℃
- ・ 検出波長：UV 254nm
- ・ 移動相：A液＝0.1%ギ酸含有超純水、B液＝0.1%ギ酸アセトニトリル（なお、B液濃度に付、下記の通り濃度を変化させ分析を行った。）
B液濃度：40%（5min hold）→30min→70%（10min hold）→5min→100%（10min）
- ・ 移動相流量：1.0ml/min
- ・ サンプル注入量：5μL

[0112] 得られた上記式（1）で表される化合物の結晶について、下記方法に従って示差走査熱量測定（DSC）による融解吸熱最大温度を測定したところ、179.1℃であった。また、得られた上記式（1）で表される化合物の結晶について、下記方法に従って示差熱天秤による熱分解温度（Td5）を測定したところ、330.4℃であった。更に、得られた上記式（1）で表される化合物の結晶について、下記方法の粉末X線回折で得られた主なX線回折ピーク（5%を超える相対強度を有するもの）を下記表1に示す。

[0113] <示差走査熱量測定（DSC）>

上記式（1）で表される化合物の結晶5mgをアルミパンに精密に秤取し、示差走査熱量計（エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社：DSC7020）を用い、酸化アルミニウムを対照として下記操作条件で測定した。

（操作条件）

昇温速度：10℃/min、

測定範囲：30－300℃、

雰囲気：開放、窒素40ml/min。

[0114] <熱分解温度（Td5）の測定>

示差熱天秤（リガク（株）製「Thermo plus EVO2」）を用いて、アルミパンに結晶を5mg精秤し、もう一方のアルミパンは空の状態でセットした。重量値をゼロにセットした後に窒素雰囲気中で昇温速度10℃/minで450℃まで昇温させ、熱分解温度を測定した。なお、熱分

解温度は5%重量減少時の温度とした。

[0115] <粉末X線回折>

上記式(1)で表される化合物の結晶150mgをガラス試験板の試料充填部に充填し、粉末X線回折装置(スペクトリス社製:X'Pert PRO)を用いて下記の条件で測定した。

X線源 : CuK α 、

出力 : 1.8kW(45kV-40mA)、

測定範囲 : $2\theta = 5^\circ \sim 70^\circ$ 、

スキャン速度 : $2\theta = 2^\circ / \text{min}$ 、

スリット : DS = 1° 、マスク = 15mm、RS = 可変(0.1mm $\sim$)。

[0116] [表1]

回折角 ($^\circ$ 、 2θ)	格子間距離 (Å、d値)	相対強度 (%)	回折角 ($^\circ$ 、 2θ)	格子間距離 (Å、d値)	相対強度 (%)
7.62	11.60	100.00	19.67	4.51	19.60
8.73	10.12	56.72	20.50	4.33	6.88
10.34	8.55	8.27	21.94	4.05	35.21
14.11	6.27	12.12	22.84	3.89	14.26
16.07	5.51	12.28	23.85	3.73	7.27
18.02	4.92	37.89	25.00	3.56	13.14
19.19	4.62	20.61	26.09	3.41	5.44

[0117] 更に、得られた上記式(1)で表される化合物の結晶について、以下の方法でNMR測定及びLC-MS測定を行った。 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR、及びLC-MSの各スペクトル値を各測定方法の下に示す。

[0118] <NMR測定>

^1H -NMR及び ^{13}C -NMRは、内部標準としてテトラメチルシランを用い、溶媒として重クロロホルム(CDCl_3)を用いて、JEOL-ESC400分光計によって記録した。

[0119] [^1H -NMR (CDCl_3)]

δ (ppm) = 4.78 (4H、s)、6.92 (4H、d)、7.17-

7.22 (6H、m)、7.29–7.34 (6H、m)、7.44 (2H、d)、7.88 (2H、d)、7.99 (2H、d)。

[0120] [^{13}C -NMR (CDCl_3)]

δ (ppm) = 67.08、115.44、120.46、121.23、124.30、125.66、126.01、126.68、127.96、129.39、129.85、129.93、133.99、150.06、153.57、167.84。

[0121] <LC-MS測定>

- ・装置：Waters社製、Xevo G2 Q-ToF
- ・カラム：L-Column 2 ODS ($2\mu\text{m}$ 、 $2.1\text{mm}\phi\times 100\text{m}$ m)
- ・カラム温度： 40°C
- ・検出波長：UV 200–500nm
- ・移動相：A液=10mM酢酸アンモニウムメタノール水、B液=メタノール（なお、B液濃度に付、下記の通り濃度を変化させ分析を行った）
B液濃度：60% (1min hold) $\rightarrow$ 7min $\rightarrow$ 90% (2min hold)
- ・移動相流量：0.35ml/min
- ・検出法：Q-ToF
- ・イオン化法：ESI (+) 法
- ・Ion Source：電圧 (+) 2.0kV、温度 120°C
- ・Sampling Cone：電圧 10V、ガスフロー50L/h
- ・Desolvation Gas：温度 400°C 、ガスフロー1000L/h

[0122] [LC-MS]

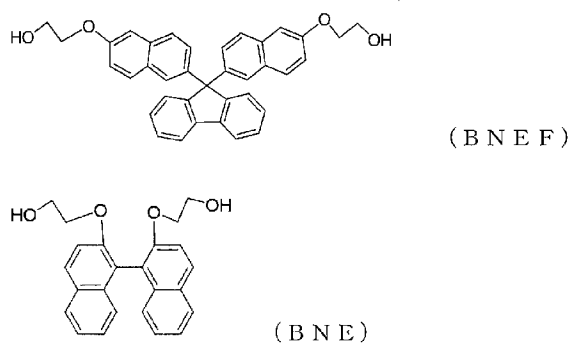
質量分析値 ($[\text{M}+\text{NH}_4]^+$) : 572.20650

（上記式 (1) で表される化合物の計算上の分子量 ($\text{ESI}+$; $[\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{O}_6+\text{NH}_4]^+$) : 572.20676)。

[0123] (実施例 1)

原料として、合成例 1 で合成した BINOL-DP の結晶：167.63 g (0.302 mol)、下記構造式で表される BNEF：128.73 g (0.239 mol)、BNE：60.53 g (0.162 mol)、DPC (ジフェニルカーボネート)：21.50 g (0.100 mol)、および酢酸カルシウム一水和物：0.7 mg (4.0×10^{-6} mol) を攪拌機および留出装装置付きの 500 mL 反応器に入れ、窒素雰囲気 101.3 kPa の下、熱媒温度 200℃ で 10 分間攪拌しながら原料を溶解させた。次いで 30 分かけて熱媒温度を 220℃ まで昇温し、60 分間 101.3 kPa で反応させた。次いで圧力を 101.3 kPa から 13.3 kPa まで 90 分かけて減圧し、13.3 kPa で 30 分保持し発生するフェノールを反応系外に抜き出した。次いで 30 分かけて熱媒温度を 250℃ まで昇温しながら、圧力を 0.1 kPa 以下に減圧し発生するフェノールを反応系外に抜き出した。その後、0.1 kPa 以下で 30 分保持しポリエステルカーボネート樹脂を得た。得られた樹脂の物性を表 2 に示す。

[化 30]



[0124] (実施例 2 ～ 4)

触媒量を表 2 に示す量に替える以外は、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得た。得られた樹脂の物性を表 2 に示す。

[0125] (実施例 5, 6)

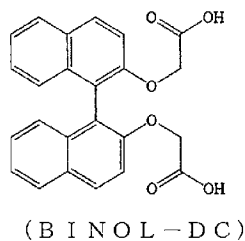
触媒種を表 2 に示す触媒に替える以外は、実施例 1 と同様にしてポリエス

テルカーボネート樹脂を得た。得られた樹脂の物性を表 2 に示す。

[0126] (比較例 1)

B I N O L - D P (フェニルエステル体) の結晶を下記構造式で表される B I N O L - D C (カルボン酸) に替える以外は、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得た。得られた樹脂の物性を表 2 に示す。

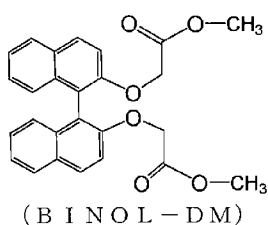
[化31]



[0127] (比較例 2)

B I N O L - D P (フェニルエステル体) の結晶を下記構造式で表される B I N O L - D M (メチルエステル体) に替える以外は、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得た。得られた樹脂の物性を表 2 に示す。

[化32]



[0128] (比較例 3)

触媒量を表 2 に示す量に替える以外は、比較例 2 と同様にしてポリエステルカーボネート樹脂を得た。得られた樹脂の物性を表 2 に示す。

[0129]

[表2]

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
原料	カルボン酸類	BINOL-DP フェニルエステル	43	43	43	43	43	43	0	0	0
		BINOL-DC カルボン酸	0	0	0	0	0	0	43	0	0
		BINOL-DM メチルエステル	0	0	0	0	0	0	0	43	43
	ジオール類	BNE	23	23	23	23	23	23	23	23	23
		BNEF	34	34	34	34	34	34	34	34	34
	ジフェニルカーボネート (DPC) モル比 ※1		1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
	触媒種		酢酸カルシウム一水和物	酢酸カルシウム一水和物	酢酸カルシウム一水和物	酢酸カルシウム一水和物	炭酸水素ナトリウム	酢酸マグネシウム四水和物	酢酸カルシウム一水和物	酢酸カルシウム一水和物	酢酸カルシウム一水和物
	触媒濃度 = 理論上、取得できる樹脂量に対する触媒濃度 [ppm] ※2		0.5	1.5	2.8	7.0	0.5	0.5	0.5	0.5	15.0
物性	分子量 (Mw)		40,000	45,000	48,000	38,000	40,000	40,000	8,000	8,000	38,000
	樹脂色相		1	2	2	5	2	2	8	8	15

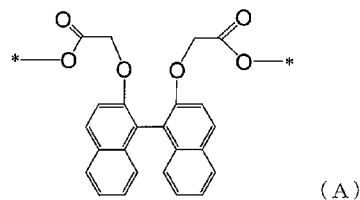
※1 DPCモル比=DPCのモル数／（ジオール類のモル数－カルボン酸類モル数）
※2 理論上、取得できる樹脂量＝（全原料の重量）－（理論的に留去する、水及びヒドロキシアルコールの全重量）

請求の範囲

[請求項1] 下記式で表される構成単位（A）を有する熱可塑性樹脂の製造方法であって、

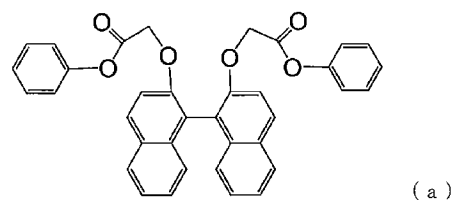
（i）示差走査熱量分析による融解吸熱最大温度が $177 \sim 181^{\circ}\text{C}$ である、及び（ii）Cu-K α 線による粉末X線回折パターンにおいて、回折角 $2\theta = 7.6 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $8.7 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $18.0 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $19.2 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $19.7 \pm 0.2^{\circ}$ および $21.9 \pm 0.2^{\circ}$ にピークを有する、の少なくとも一方を満たす下記式（a）で表されるジカルボン酸ジエステルの結晶と、ジオール化合物とを反応させる工程を含む、前記製造方法。

[化1]



（式（A）中、*は、結合部を示す。）

[化2]

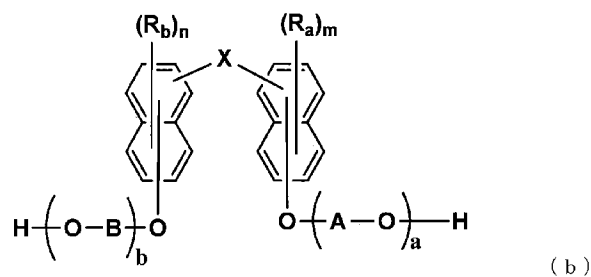


[請求項2] 前記ジカルボン酸ジエステルの結晶が、（i）示差走査熱量分析による融解吸熱最大温度が $177 \sim 181^{\circ}\text{C}$ である、及び（ii）Cu-K α 線による粉末X線回折パターンにおいて、回折角 $2\theta = 7.6 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $8.7 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $18.0 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $19.2 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $19.7 \pm 0.2^{\circ}$ および $21.9 \pm 0.2^{\circ}$ にピークを有する、の両方を満たす、請求項1に記載の製造方法。

[請求項3] 前記熱可塑性樹脂が、ポリエステル樹脂又はポリエステルカーボネート樹脂である、請求項1または2に記載の製造方法。

[請求項4] 前記熱可塑性樹脂が、下記一般式（b）で表されるモノマー由来の構成単位（B）及び／又は下記一般式（c）で表されるモノマー由来の構成単位（C）を含む、請求項1～3のいずれかに記載の製造方法。

[化3]



（一般式（b）中、

R_a 及び R_b は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数5～20のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素数5～20のシクロアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリール基、O、N及びSから選択される1つ以上のヘテロ環原子を含む、置換基を有してもよい炭素数6～20のヘテロアリール基、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリールオキシ基、及び、 $-C \equiv C - R_h$ からなる群より選択され、

R_h は置換基を有してもよい炭素数6～20のアリール基、又は、O、N及びSから選択される1つ以上のヘテロ環原子を含む、置換基を有してもよい炭素数6～20のヘテロアリール基を表し、

Xは、単結合であるか、又は置換基を有してもよいフルオレン基を表し、

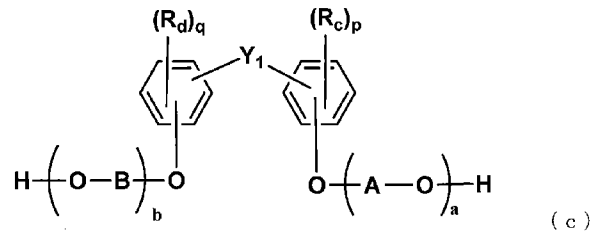
A及びBは、それぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数1～5

のアルキレン基を表し、

m及びnは、それぞれ独立に、0～6の整数を表し、

a及びbは、それぞれ独立に、0～10の整数を表す。）

[化4]

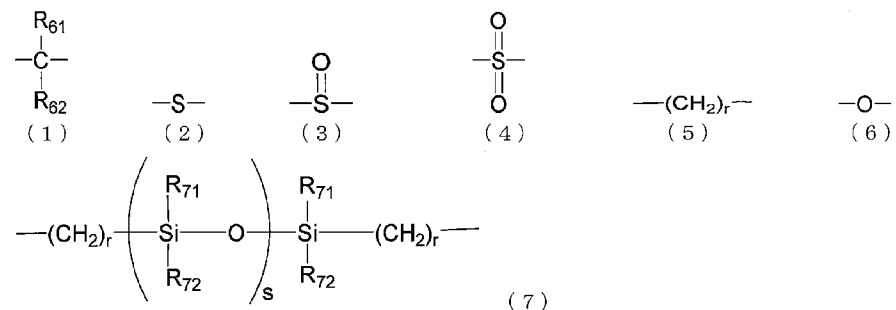


(一般式(c)中、

R_c 及び R_d は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルコキシル基、置換基を有してもよい炭素数5～20のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素数5～20のシクロアルコキシル基、及び、置換基を有してもよい炭素数6～20のアリール基からなる群より選択され、

Y_1 は、単結合、置換基を有してもよいフルオレン基、又は下記式(1)～(7)で表される構造式のうちいずれかであり、

[化5]



(式(1)～(7)中、

R_{61} 、 R_{62} 、 R_{71} 及び R_{72} は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1～20のアルキル基、又

は、置換基を有してもよい炭素数6～30のアリール基を表すか、あるいは、 R_{61} 及び R_{62} 、又は R_{71} 及び R_{72} が互いに結合して形成する、置換基を有してもよい炭素数1～20の炭素環又は複素環を表し、

r 及び s は、それぞれ独立して、0～5000の整数を表す。）

A 及び B は、それぞれ独立に、置換基を有してもよい炭素数1～5のアルキレン基を表し、

p 及び q は、それぞれ独立に、0～4の整数を表し、

a 及び b は、それぞれ独立に、0～10の整数を表す。）

[請求項5] アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む触媒を用いる、請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

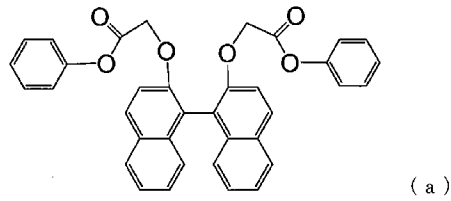
[請求項6] 前記触媒が、前記熱可塑性樹脂に対し、0.1～10ppmである、請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。

[請求項7] 前記熱可塑性樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量（ M_w ）が、10,000～100,000である、請求項1～6のいずれかに記載の製造方法。

[請求項8] 前記熱可塑性樹脂の YI が、0.1～1.4である、請求項1～7のいずれかに記載の製造方法。

[請求項9] (i)示差走査熱量分析による融解吸熱最大温度が177～181℃である、及び(ii) $Cu-K\alpha$ 線による粉末X線回折パターンにおいて、回折角 $2\theta = 7.6 \pm 0.2^\circ$ 、 $8.7 \pm 0.2^\circ$ 、 $18.0 \pm 0.2^\circ$ 、 $19.2 \pm 0.2^\circ$ 、 $19.7 \pm 0.2^\circ$ および $21.9 \pm 0.2^\circ$ にピークを有する、の少なくとも一方を満たす下記式（a）で表されるジカルボン酸ジエステルの結晶に由来する構成単位（A）を含む、熱可塑性樹脂。

[化6]



- [請求項10] 前記ジカルボン酸ジエステルの結晶が、(i)示差走査熱量分析による融解吸熱最大温度が $177 \sim 181^{\circ}\text{C}$ である、及び(ii)Cu-K α 線による粉末X線回折パターンにおいて、回折角 $2\theta = 7.6 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $8.7 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $18.0 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $19.2 \pm 0.2^{\circ}$ 、 $19.7 \pm 0.2^{\circ}$ および $21.9 \pm 0.2^{\circ}$ にピークを有する、の両方を満たす、請求項9に記載の熱可塑性樹脂。
- [請求項11] 前記熱可塑性樹脂が、ポリエステル樹脂又はポリエステルカーボネート樹脂である、請求項9または10に記載の熱可塑性樹脂。
- [請求項12] 請求項9～11のいずれかに記載の熱可塑性樹脂を含む、光学部材。
- [請求項13] 請求項9～11のいずれかに記載の熱可塑性樹脂を含む、光学レンズ。
- [請求項14] 請求項9～11のいずれかに記載の熱可塑性樹脂を含む、光学フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/004030

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08G 63/78**(2006.01)i; **C08G 63/672**(2006.01)i; **C08G 63/83**(2006.01)i; **G02B 1/04**(2006.01)i

FI: C08G63/78; C08G63/672; C08G63/83; G02B1/04

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G63/78; C08G63/672; C08G63/83; G02B1/04

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 1971-2024

Registered utility model specifications of Japan 1996-2024

Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2021-134355 A (OSAKA GAS CHEMICALS CO., LTD.) 13 September 2021 (2021-09-13) entire text	1-14
A	JP 2022-154123 A (TEIJIN LIMITED) 13 October 2022 (2022-10-13) entire text	1-14
A	JP 2018-2894 A (TEIJIN LIMITED) 11 January 2018 (2018-01-11) entire text	1-14



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

28 March 2024

Date of mailing of the international search report

09 April 2024

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/JP2024/004030

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2021-134355	A	13 September 2021	(Family: none)			
JP	2022-154123	A	13 October 2022	(Family: none)			
JP	2018-2894	A	11 January 2018	WO	2018/008483	A1	
				TW	201815882	A	
				CN	109415500	A	
				KR	10-2019-0025909	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08G 63/78(2006.01)i; C08G 63/672(2006.01)i; C08G 63/83(2006.01)i; G02B 1/04(2006.01)i

FI: C08G63/78; C08G63/672; C08G63/83; G02B1/04

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））

C08G63/78; C08G63/672; C08G63/83; G02B1/04

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 - 2024年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2024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)

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
A	JP 2021-134355 A（大阪ガスケミカル株式会社）13.09.2021（2021 - 09 - 13） 全文	1-14
A	JP 2022-154123 A（帝人株式会社）13.10.2022（2022 - 10 - 13） 全文	1-14
A	JP 2018-2894 A（帝人株式会社）11.01.2018（2018 - 01 - 11） 全文	1-14

☐ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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

28. 03. 2024

国際調査報告の発送日

09. 04. 2024

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）

古妻 泰一 4J 3408

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

様式 PCT/ISA/210（第2ページ）（2022年7月）

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/JP2024/004030

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2021-134355	A	13.09.2021	(ファミリーなし)			
JP	2022-154123	A	13.10.2022	(ファミリーなし)			
JP	2018-2894	A	11.01.2018	WO	2018/008483	A1	
				TW	201815882	A	
				CN	109415500	A	
				KR	10-2019-0025909	A	