

(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11月21日(21.11.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/237154 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 64/02 (2006.01) C08G 64/16 (2006.01)
C08G 63/64 (2006.01) G02B 3/00 (2006.01)
C08G 63/672 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/017197

(22) 国際出願日: 2024年5月9日(09.05.2024)

(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 2023-078986 2023年5月12日(12.05.2023) 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: 加藤 宣之(KATO Noriyuki); 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社内 Tokyo (JP). 西森 克史(NISHIMORI Katsushi); 〒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). 茂木 篤志(MOTEGI Atsushi); 〒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). 石原 健太郎(ISHIHARA Kentaro); 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式会社内 Tokyo (JP). 村田 鈴木 章子(MURATA SUZUKI Shoko); 〒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). 新井 雄太(ARAI Yuta); 〒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). 須賀 達哉(SUGA Tatsuya); 〒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).

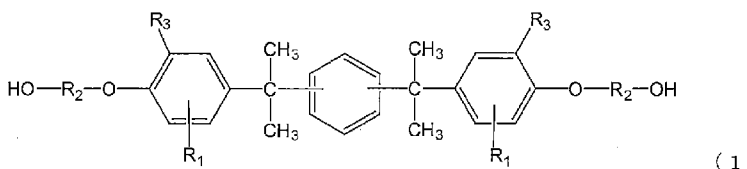
(74) 代理人: 小林 浩, 外 (KOBAYASHI Hiroshi et al.); 〒1006612 東京都千代田区丸の内1丁目9番2号 グラントウキョウサウスタワー12階 阿部・井窪・片山法律事務所 Tokyo (JP).

(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, 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,

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN AND OPTICAL LENS INCLUDING SAME

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂及びそれを含む光学レンズ



(57) Abstract: The present invention makes it possible to provide a thermoplastic resin including a structural unit (A) that is derived from a compound represented by general formula (1). (In the formula, each R₁ independently represents a hydrogen atom or a linear or branched C1-4 alkyl group, each R₂ independently represents a C1-4 alkylene group, and each R₃ independently represents a linear, branched or cyclic C4-6 alkyl group.)

(57) 要約: 本発明によれば、下記一般式(1)で表される化合物由来の構成単位(A)を含む熱可塑性樹脂を提供することができる。(式中、R₁は、各々独立して水素原子又は炭素原子数1~4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を示し、R₂は、各々独立して炭素原子数1~4のアルキレン基を示し、R₃は、各々独立して炭素原子数4~6の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基を示す。)

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、熱可塑性樹脂及びそれを含む光学レンズに関する。より詳細には、本発明は、ポリカーボネート樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、又はポリエステル樹脂、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：WO2017/078073

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、屈折率やアッペ数や光弾性係数などの光学特性に優れた熱可塑性樹脂及びそれを用いた光学レンズを提供することを課題とする。

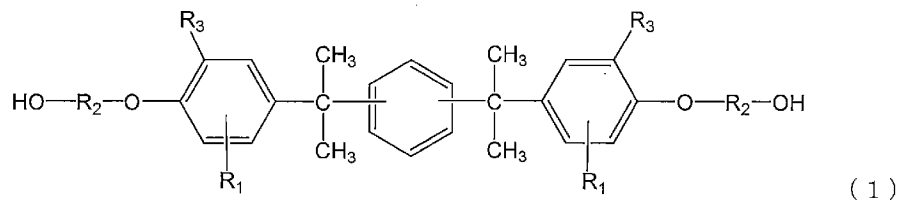
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、従来の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モノマーを原料とすることにより、屈折率やアッペ数や光弾性係数などの光学特性に優れた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> 下記一般式(1)で表される化合物由来の構成単位(A)を含む熱可塑性樹脂である。

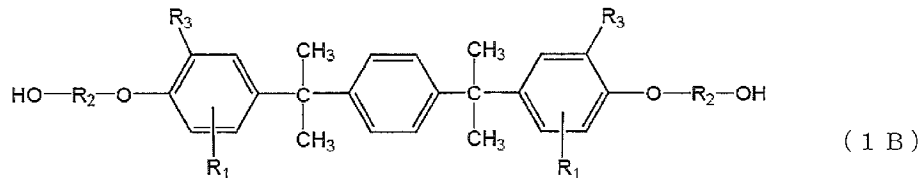
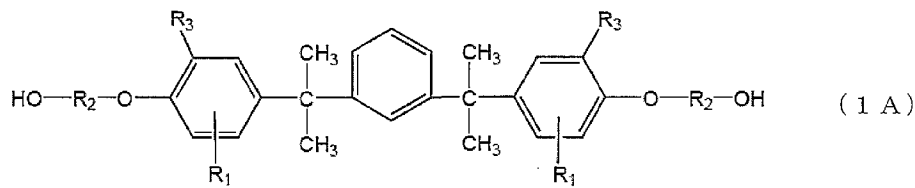
[化1]



(式中、 R_1 は、各々独立して水素原子又は炭素原子数1～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を示し、 R_2 は、各々独立して炭素原子数1～4のアルキレン基を示し、 R_3 は、各々独立して炭素原子数4～6の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基を示す。)

<2> 前記一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(1A)又は(1B)で表される化合物である、上記<1>に記載の熱可塑性樹脂である。

[化2]



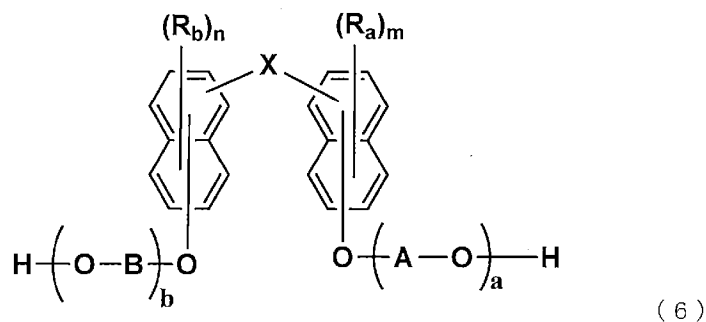
(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、一般式(1)の定義と同じである。)

<3> 前記一般式(1)で表される化合物における R_3 が、*t*-ブチル基又はシクロヘキシル基である、上記<1>に記載の熱可塑性樹脂である。

<4> 前記熱可塑性樹脂が、ポリカーボネート樹脂、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、上記<1>に記載の熱可塑性樹脂である。

<5> 前記熱可塑性樹脂が、下記一般式(6)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(7)で表されるモノマー由来の構成単位(C)を含む、上記<1>に記載の熱可塑性樹脂である。

[化3]



(一般式(6)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、

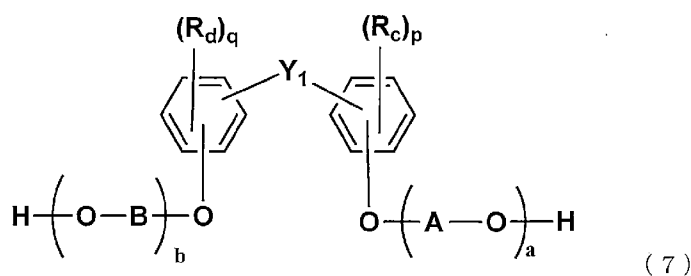
X は、単結合であるか、又は置換基を有してもよいフルオレン基を表し、

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]

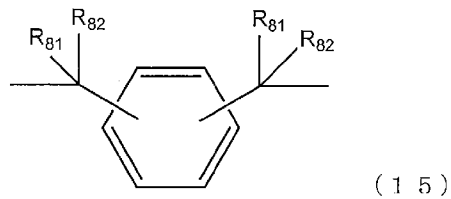
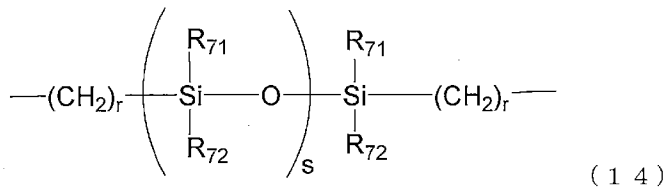
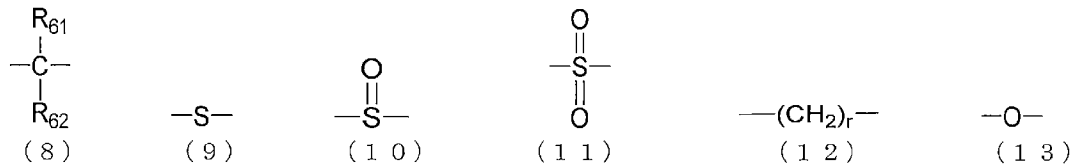


(一般式 (7) 中、

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、

Y₁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（８）～（１５）で表される構造式のうちいずれかであり、

[化5]



（式（８）～（１５）中、

R₆₁、R₆₂、R₇₁、R₇₂、R₈₁及びR₈₂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、０～４の整数を表し、

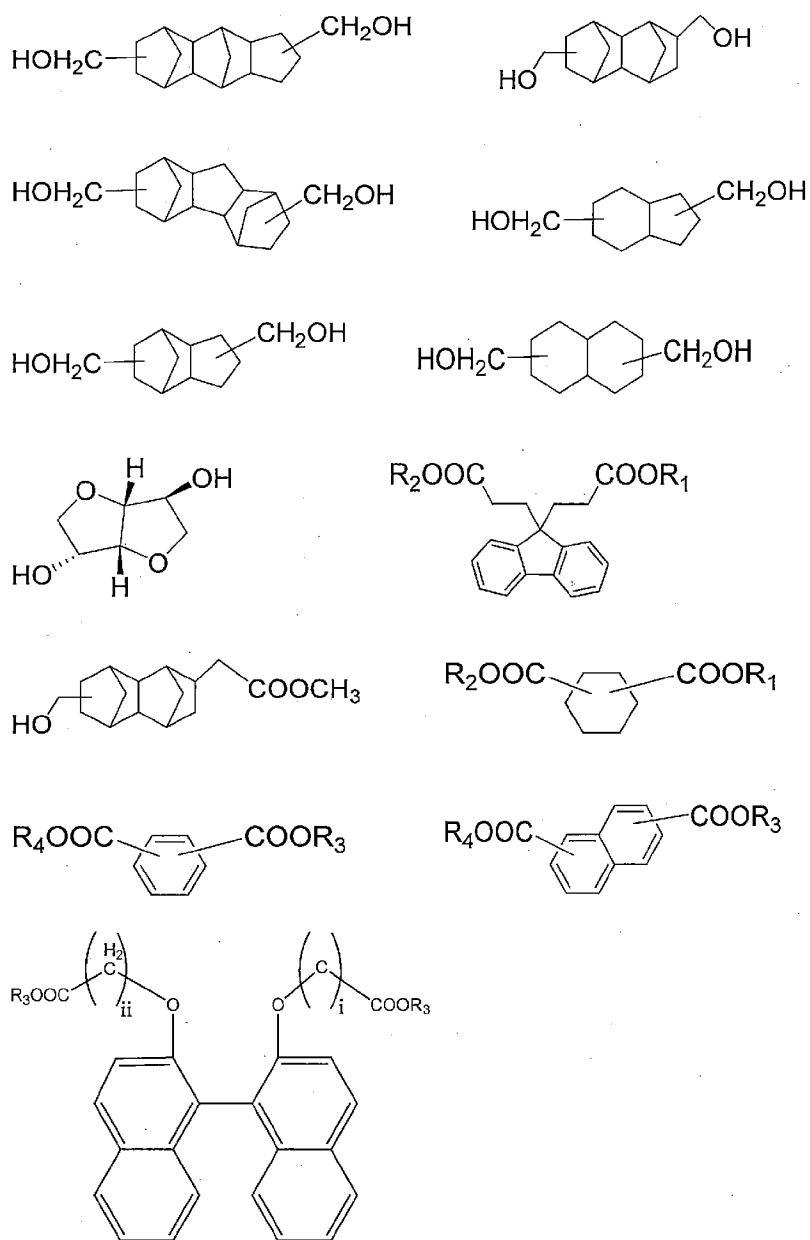
a及びbは、それぞれ独立に、０～１０の整数を表す。）

<６> 前記一般式（６）及び一般式（７）において、前記A及びBが、それぞれ独立に、炭素数２又は３のアルキレン基を表す、上記<５>に記載の熱可塑性樹脂である。

<7> 前記熱可塑性樹脂が、少なくとも、BPEF、BNE、BNEF、DPBHBNA、BPM、及びBCFLのいずれかに由来する構成単位を含む、上記<5>に記載の熱可塑性樹脂である。

<8> 前記熱可塑性樹脂が、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、上記<1>に記載の熱可塑性樹脂である。

[化6]



(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、アリール基、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。 i 及び i' は、それぞれ独立に、1～3の整数を表す。)

<9> 前記熱可塑性樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) が、10,000～100,000である、上記<1>に記載の熱可塑性樹脂である。

<10> 前記熱可塑性樹脂の屈折率 (n_D) が、1.500～1.700である、上記<1>に記載の熱可塑性樹脂である。

<11> 前記熱可塑性樹脂のアッベ数 (ν) が、22.0～35.0である、上記<1>に記載の熱可塑性樹脂である。

<12> 前記熱可塑性樹脂のガラス転移温度が、125～150℃である、上記<1>に記載の熱可塑性樹脂である。

<13> 前記熱可塑性樹脂の光弾性係数が、25～45である、上記<1>に記載の熱可塑性樹脂である。

<14> 前記熱可塑性樹脂の吸水率が、0.40%以下である、上記<1>に記載の熱可塑性樹脂である。

<15> 前記熱可塑性樹脂の吸水寸法変化率が、0.045%以下である、上記<1>に記載の熱可塑性樹脂である。

<16> 上記<1>に記載の熱可塑性樹脂を含む、光学レンズである。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、屈折率やアッベ数や光弾性係数などの光学特性に優れた熱可塑性樹脂及びそれを含む光学レンズを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]合成例1において得られたビス[1-メチル-1-(4-ヒドロキシエトキシ-3-シクロヘキシノレ-6-メチルフェニル)エチル]ベンゼンの結晶の示差走査熱量分析(DSC)データのチャートを示す図である。

[図2]合成例1において得られたビス[1-メチル-1-(4-ヒドロキシエ

トキシ-3-シクロヘキシノレー-6-メチルフェニル) エチル] ベンゼンの結晶の粉末X線回折 (P X R D) 測定のチャートを示す図である。

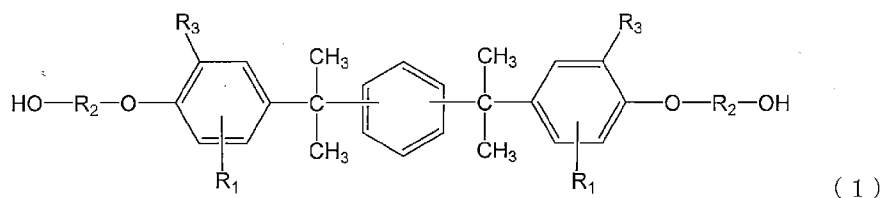
発明を実施するための形態

[0011] 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。

[0012] <熱可塑性樹脂>

本発明の一実施形態は、下記一般式 (1) で表される化合物由来の構成単位 (A) を含む熱可塑性樹脂である。

[化7]



(式中、 R_1 は、各々独立して水素原子又は炭素原子数1～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を示し、 R_2 は、各々独立して炭素原子数1～4のアルキレン基を示し、 R_3 は、各々独立して炭素原子数4～6の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基を示す。)

[0013] 一般式 (1) 中の R_1 の炭素原子数1～4の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基として、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基が挙げられる。

一般式 (1) 中の R_1 は、各々独立して水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基 又は *t*-ブチル基が好ましく、各々独立して水素原子又はメチル基がより好ましく、共にメチル基が特に好ましい。

一般式 (1) 中の R_1 としては、2つの R_1 が共に同じ置換基であることが好ましい。

一般式（１）中の R_1 が炭素原子数１～４の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基である場合、ベンゼン環に結合する位置は、 R_3 の結合位置が３位、酸素原子の結合位置が４位であるときに、５位又は６位であることが好ましい。

一般式（１）中の R_2 は、各々独立してメチレン基、１，２－エチレン基、１－メチル－１，２－エチレン基又は２－メチル－１，２－エチレン基であることが好ましく、共に１，２－エチレン基が特に好ましい。

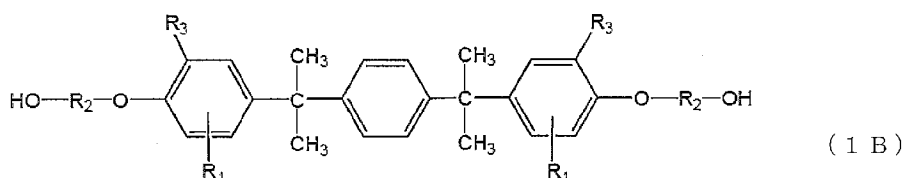
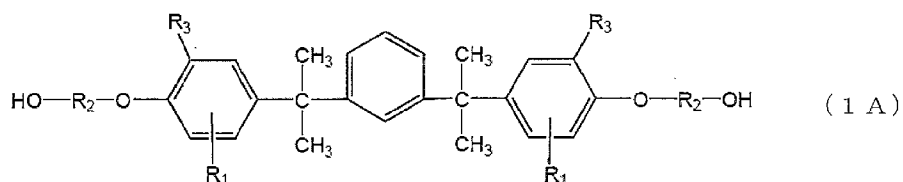
一般式（１）中の R_2 としては、２つの R_2 が共に同じ置換基であることが好ましい。

一般式（１）中の R_3 は、各々独立して炭素原子数４～６の分岐鎖状若しくは環状のアルキル基が好ましく、各々独立して炭素原子数４～６の分岐鎖状の第３級アルキル基若しくは炭素原子数５又は６の環状のアルキル基が好ましく、各々独立してｔ－ブチル基又はシクロヘキシル基がさらに好ましく、共にシクロヘキシル基が特に好ましい。

一般式（１）中の R_3 としては、２つの R_3 が共に同じ置換基であることが好ましい。

[0014] 本発明の化合物（１）は、一般式（１Ａ）で表される化合物（以下、化合物（１Ａ）と称する場合がある）又は一般式（１Ｂ）で表される化合物（以下、化合物（１Ｂ）と称する場合がある）が好ましく、一般式（１Ａ）で表される化合物が特に好ましい。

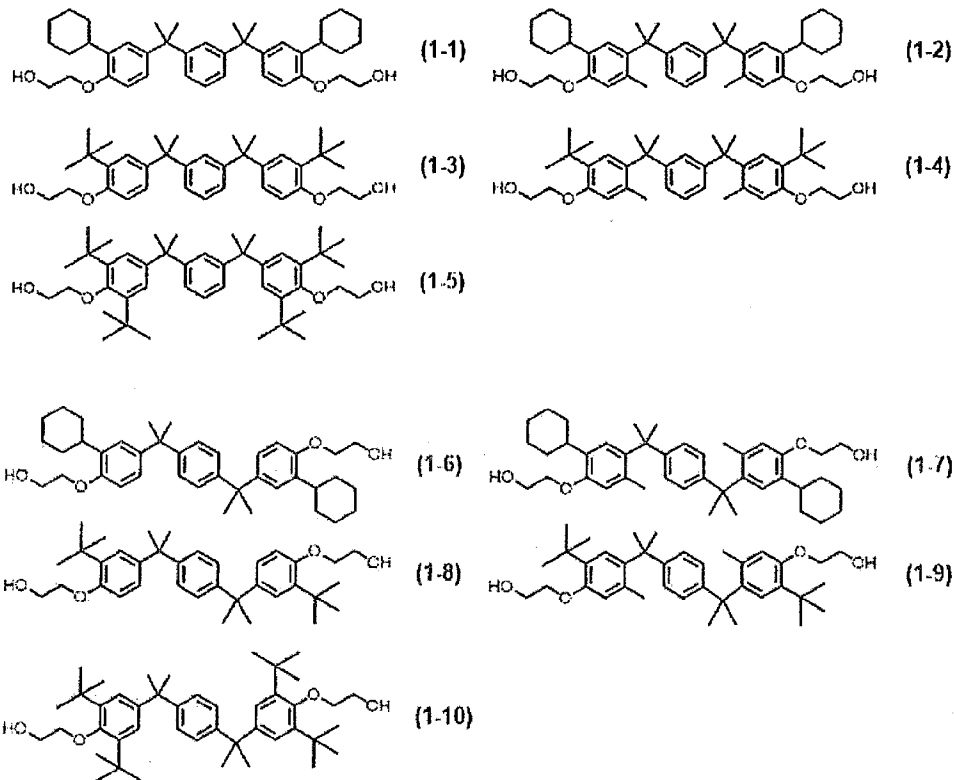
[化８]



一般式（１Ａ）及び一般式（１Ｂ）における R_1 、 R_2 、及び R_3 は、一般式（１）の定義と同じであり、好ましい態様も同じである。

[0015] 本発明の化合物（１）の具体例は、式（１－１）～（１－１０）で表される化合物が挙げられる。

[化9]



式（１－１）～（１－５）で表される化合物は、化合物（１Ａ）の具体例である。その中でも化合物（１－１）、（１－２）、（１－４）及び（１－５）が好ましく、化合物（１－２）、（１－４）及び（１－５）がより好ましく、化合物（１－２）及び（１－４）がさらに好ましく、化合物（１－２）が特に好ましい。

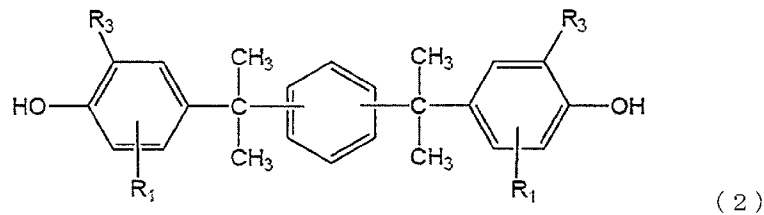
式（１－６）～（１－１０）で表される化合物は、化合物（１Ｂ）の具体例である。その中でも化合物（１－６）、（１－７）、（１－９）及び（１－１０）が好ましく、化合物（１－７）、（１－９）及び（１－１０）がより好ましく、化合物（１－７）及び（１－９）がさらに好ましく、化合物（

1-7) が特に好ましい。

[0016] <一般式(1)で表される化合物の製造方法>

本発明で使用される一般式(1)で表されるビス[1-メチル-1-(4-ヒドロキシアルコキシ-3-アルキルフェニル)エチル]ベンゼン]化合物については、その製造における出発原料、製造方法について特に制限はない。例えば、下記一般式(2)で表されるビスフェノール化合物とヒドロキシアルキレンオキシ化剤を反応させる製造方法が挙げられる。

[化10]

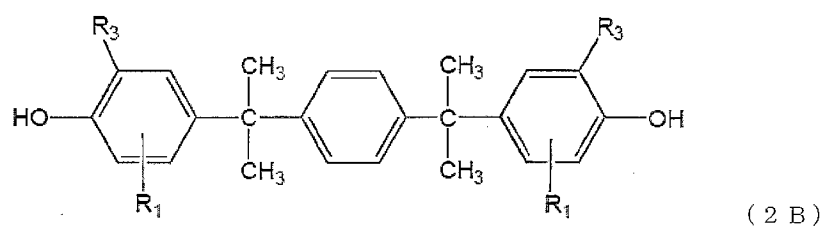
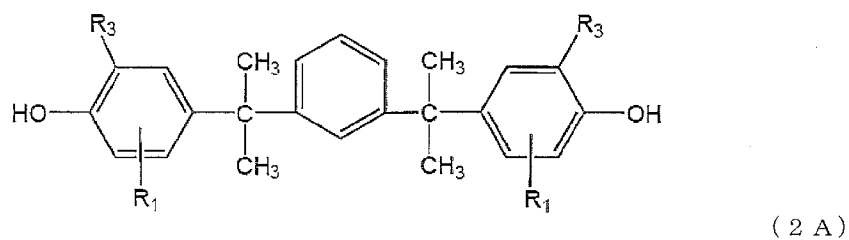


(式中、 R_1 及び R_3 は、一般式(1)の定義と同じである。)

[0017] 一般式(2)で表されるビスフェノール化合物(以下、化合物(2)と称する場合がある)における R_1 及び R_3 は、一般式(1)の定義と同じであり、好ましい態様も同じである。

化合物(2)は、一般式(2A)で表される化合物(以下、化合物(2A)と称する場合がある)又は一般式(2B)で表される化合物(以下、化合物(2B)と称する場合がある)が好ましく、一般式(2A)で表される化合物が特に好ましい。

[化11]

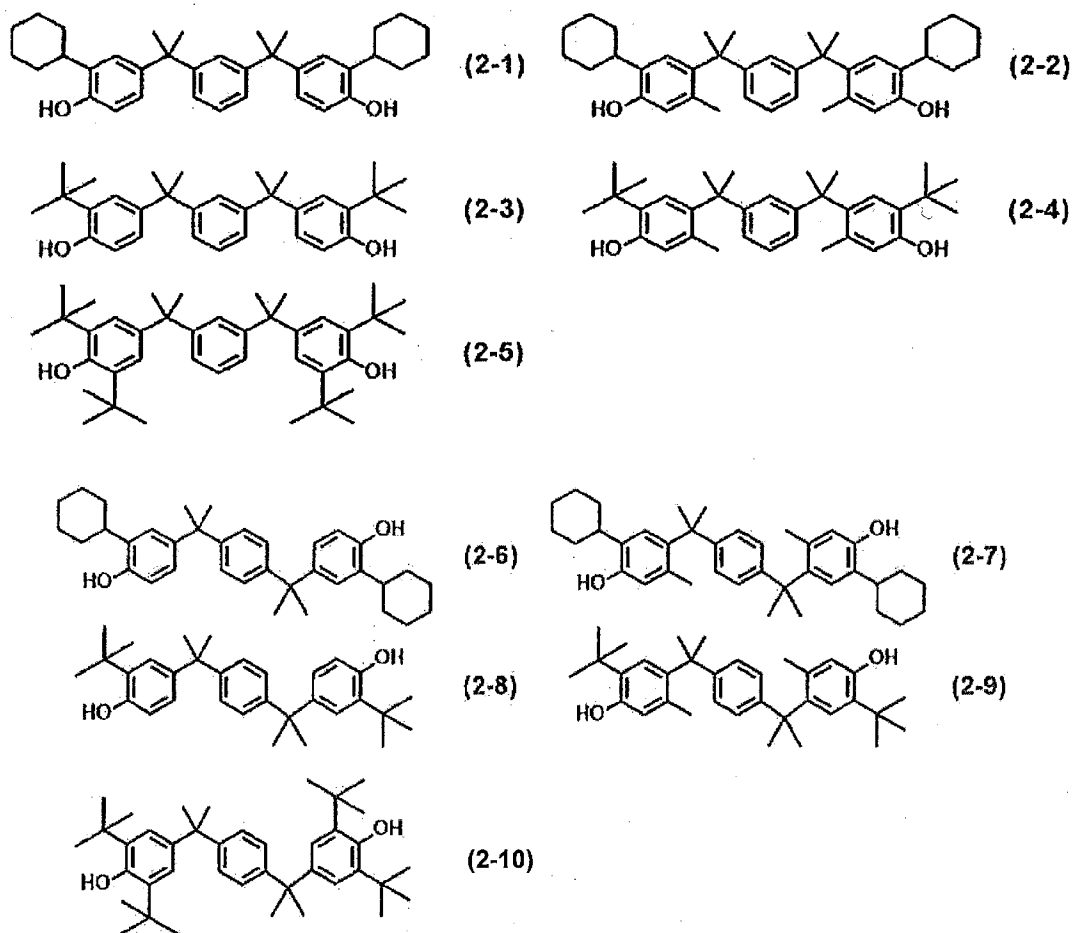


(式中、 R_1 及び R_3 は、一般式(1)の定義と同じである。)

一般式(2A)及び一般式(2B)における R_1 及び R_3 は、一般式(1)の定義と同じであり、好ましい態様も同じである。

化合物(2)の具体例として、式(2-1)～(2-10)で表される化合物が挙げられる。

[化12]



式(2-1)～(2-5)で表される化合物は、化合物(2A)の具体例である。その中でも化合物(2-1)、(2-2)、(2-4)及び(2-5)が好ましく、化合物(2-2)、(2-4)及び(2-5)がより好ましく、化合物(2-2)及び(2-4)がさらに好ましく、化合物(2-2)が特に好ましい。

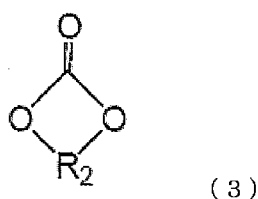
式(2-6)～(2-10)で表される化合物は、化合物(2B)の具体例である。その中でも化合物(2-6)、(2-7)、(2-9)及び(2-10)が好ましく、化合物(2-7)、(2-9)及び(2-10)がより好ましく、化合物(2-7)及び(2-9)がさらに好ましく、化合物(2-7)が特に好ましい。

[0018] ヒドロキシアルキレンオキシ化剤としては、例えば、エチレンカーボネー

ト、プロピレンカーボネート等の下記一般式（３）で表されるカーボネート類（３）や、２－クロロエタノール、３－クロロ－１－プロパノールなどのハロゲン化アルコール、エチレンオキシドなどのアルキレンオキシドを、目的化合物に依じて用いることができる。

使用するヒドロキシアルキレンオキシ化剤としては、一般式（３）で表されるカーボネート類（３）を用いることが好ましい。

[化13]

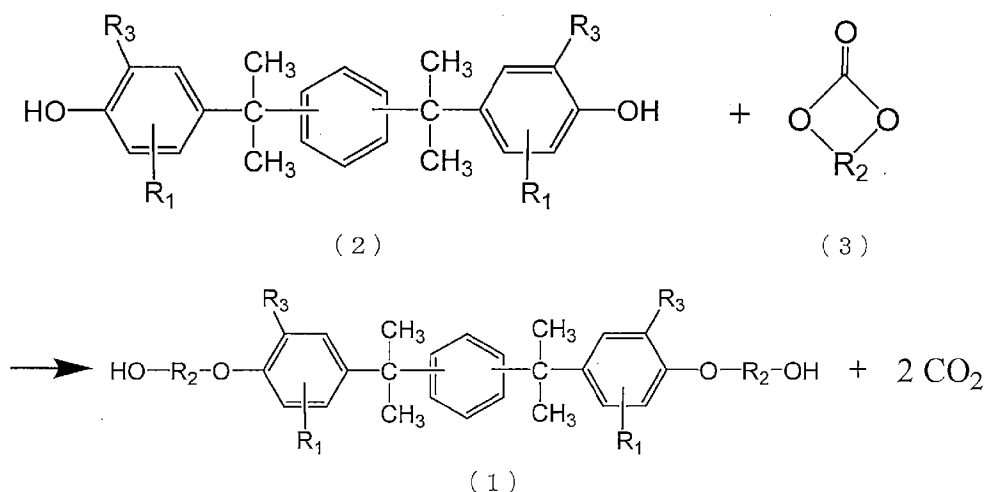


(式中、 R_2 は一般式(1)の定義と同じである。)

一般式（３）における R_2 は、一般式（１）の定義と同じであり、好ましい熊様も同じである。

ヒドロキシアルキレンオキシ化剤として、一般式（３）で表されるカーボネート類（３）を使用した場合の本発明で使用する化合物を得る反応式を例示する。

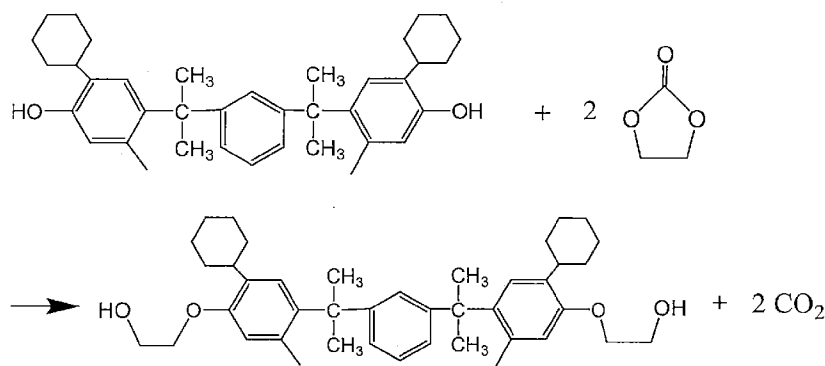
[化14]



また、化合物（２）として化合物（２－２）を使用し、ヒドロキシアルキ

レンオキシ化剤としてエチレンカーボネートを使用して、ヒドロキシアルキレンオキシ化反応を行い、化合物（１）として化合物（１－２）を得る場合の反応式を例示する。

[化15]



上記反応式のように、アルキレンオキシ化剤としてカーボネート類（３）を使用する場合の化合物（１）の製造方法について、以下説明する。

[0019]（原料使用量）

化合物（２）とカーボネート類（３）の原料モル比は、化合物（２）／カーボネート類（３）が、通常は１／２～１／５の範囲であり、１／２～１／４の範囲が好ましく、１／２～１／３の範囲がさらに好ましく、１／２～１／２．５の範囲が特に好ましい。

[0020]（塩基性触媒）

上記製造方法において、反応時に塩基性触媒を使用することが好ましく、その塩基性触媒としては、一般に公知のものを用いることができる。具体的には、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等のトリオルガノホスフィン化合物、１－メチルイミダゾール等のアミン触媒、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、メトキシナトリウム、フェノキシナトリウム等のアルカリ触媒を例示できる。これらの塩基性触媒は、単独で用いても２種類以上を併用してもよい。

この塩基性触媒の使用量としては、化合物（２）の０．００１～１０重量

%であり、好ましくは0.01～5重量%であり、より好ましくは0.1～5重量%である。

[0021] (反応溶媒)

カーボネート類(3)を過剰量使用することで反応を無溶媒で行うことも可能であるが、経済性や操作性の観点から、通常は有機溶媒を用いて行うことが好ましい。

反応溶媒を用いる場合、反応不活性な各種公知の溶媒を使用することができる。かかる反応溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン等のエーテル溶媒、アセトン、メチルイソブチルケトン等の脂肪族ケトン溶媒、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素溶媒、ブタノール、エチレングリコール等の脂肪族アルコール溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の極性溶媒等が挙げられる。その中でも、炭素原子数6～9の芳香族炭化水素溶媒又は炭素原子数3～9の脂肪族ケトン溶媒が好ましい。

反応溶媒の使用量に関しては特に制限はないが、化合物(2)に対して、0.5～10重量倍の範囲であることが好ましく、0.5～5重量倍の範囲であることがより好ましい。

[0022] (相間移動触媒)

上記製造方法において、反応時に相間移動触媒を使用することが好ましく、その相間移動触媒としては、一般に公知のものを用いることができる。好ましく用いることができる相間移動触媒の具体的として、第4級アンモニウム塩又は第4級ホスホニウム塩が挙げられ、第4級アンモニウム塩がより好ましい。第4級アンモニウム塩の具体例としては、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミドが挙げられる。第4級ホスホニウム塩の具体例としては、テトラブチルホスホニウムクロリド、テトラ

ブチルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムブロミドが挙げられる。これらの相間移動触媒は、単独で用いても2種類以上を併用してもよい。この相間移動触媒の使用量としては、化合物(2)の0.001～10重量%の範囲であり、0.01～1重量%の範囲が好ましい。

[0023] (反応条件)

反応温度は反応が進行する温度であれば特に限定はされないが、通常は加熱下に行われる。例えば、使用する溶媒の種類にもよるが、通常50～250℃の範囲で行われ、好ましくは70～200℃の範囲であり、より好ましくは100℃～180℃で行われる。溶媒の還流下で反応が行われることがより好ましい。

反応時間は、反応温度、使用する化合物(2)、カーボネート類(3)、塩基性触媒、反応溶媒及び相間移動触媒の量と種類等によるが、通常は3～48時間程度にて行われる。当該反応においては、炭酸ガスの発生がおさまった時点を反応終了の目安とすることができる。

[0024] (中和工程)

上記製造方法において塩基性触媒を用いる場合は、得られた反応液に、酸含有水(例えば、塩酸、硫酸)や酢酸、プロピオン酸等を加えて塩基性触媒を中和する中和工程を行うことが好ましい。後述の加水分解工程を行った後にこの中和工程を行ってもよい。

[0025] (加水分解工程)

この上記製造方法における反応では、カーボネート類(3)を過剰量加えているため、反応終了後も反応液中にカーボネート類(3)が残存しており、この状態で加熱等処理を行うと、副反応が進行し、目的化合物である化合物(1)の純度及び収量が低下する恐れがある。そのため、水を添加してカーボネート類(3)の加水分解工程を行うことが好ましい。使用する水の量としては、上記反応で使用したカーボネート類(3)の量に対して、1～10モル倍の範囲である。温度としては、反応液の沸点未満であればよいが、通常、室温から反応液の沸点未満の範囲である。具体的には、下限は10

℃以上、より好ましくは20℃以上である。上限は使用する溶媒の沸点にもよるが、150℃以下であることが好ましい。

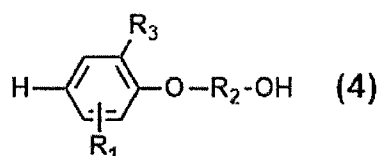
[0026] (後処理工程)

その後、必要に応じて、塩基性触媒や中和工程で生成した塩、加水分解工程により生成したグリコール類などの水溶性の不純物を除去するために、化合物(1)を溶解しかつ水と分離する溶媒(例えば、炭素原子数5~9の脂肪族ケトン溶媒)を加えて溶液として、水により洗浄を行う水洗工程を行ってもよく、水洗工程を行うことが好ましい。

上記の工程を経た液を、晶析、ろ過、蒸留、カラムクロマトグラフィー等による分離工程、乾燥工程等の工程を行うことで、目的化合物である化合物(1)を得ることができる。さらに純度を高めるため、常法に準じて、さらに、蒸留や再結晶、カラムクロマトグラフィーによる精製を行ってもよい。

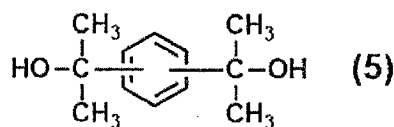
[0027] 本発明の一般式(1)で表されるビス[1-メチル-1-(4-ヒドロキシアルコキシ-3-アルキルフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン化合物の他の製造方法としては、一般式(4)で表される4-ヒドロキシアルコキシ-3-アルキルベンゼン類(ベンゼン類(4))と、一般式(5)で表されるジオール類(5)を反応させる製造方法が挙げられる。

[化16]



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、一般式(1)の定義と同じである。)

[化17]



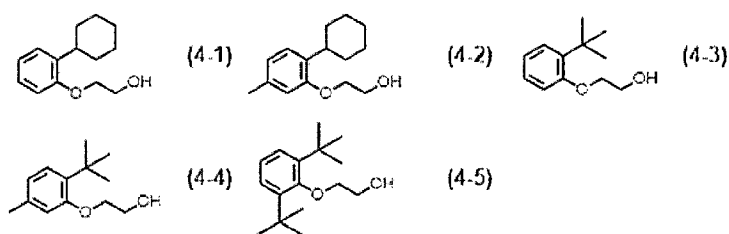
[0028] <一般式(4)で表される4-ヒドロキシアルコキシ-3-アルキルベンゼン

類>

ベンゼン類（４）における R_1 、 R_2 及び R_3 は、一般式（１）の定義と同じであり、好ましい態様も同じである。

ベンゼン類（４）の具体例として、式（４－１）～（４－５）で表される化合物が挙げられる。

[化18]



その中でも化合物（４－１）、（４－２）、（４－４）及び（４－５）が好ましく、化合物（４－１）、（４－２）及び（４－５）がより好ましく、化合物（４－１）及び（４－２）がさらに好ましく、化合物（４－２）が特に好ましい。

[0029] <一般式（５）で表されるジオール（５）>

ジオール（５）として具体的には、例えば、１，４－ジ（２－ヒドロキシイソプロピル）ベンゼン、１，３－ジ（２－ヒドロキシイソプロピル）ベンゼン及び１，２－ジ（２－ヒドロキシイソプロピル）ベンゼンがあげられる挙げられる。その中でも、１，４－ジ（２－ヒドロキシイソプロピル）ベンゼン又は１，３－ジ（２－ヒドロキシイソプロピル）ベンゼンが好ましく、１，３－ジ（２－ヒドロキシイソプロピル）ベンゼンが特に好ましい。

[0030] かかる製造方法において、ベンゼン類（４）の使用量としては、ジオール（５）１モルに対して、５～１２モルの範囲であることが好ましく、７～１０モルの範囲であることがより好ましく、８モルであることがさらに好ましい。

[0031] 上記製造方法は、酸触媒の存在下で実施することが好ましい。好ましい酸触媒としては、濃塩酸、硫酸、塩酸ガス等が挙げられ、中でも塩酸ガスを反

応液中に飽和するまで使用することがより好ましい。

反応は通常、溶媒の存在下に行われる。溶媒としては、反応を阻害しないものであれば特に制限はない。

上記製造方法は、大気雰囲気下、あるいは、不活性ガス雰囲気下のいずれで行ってもよいが、反応生成物の着色等を抑制するために、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下が好ましい。

反応温度は、通常20～60℃の範囲であり、20～40℃の範囲であることが好ましい。

反応圧力は常圧条件下で行ってもよく、また、加圧条件下でも、あるいは減圧条件下で行ってもよいが、常圧条件下で行うことが好ましい。

得られた反応終了混合物は、常法に準じて、分離・精製することにより反応混合物から化合物(1)を得ることができる。

[0032] <式(1-2)で表される化合物の結晶>

本発明で使用される化合物(1)のうち、式(1-2)で表される化合物(化合物(1-2): 1, 3-ビス[1-メチル-1-{4-(2-ヒドロキシエトキシ)-3-シクロヘキシル-6-メチルフェニル}エチル]ベンゼンの結晶は、化合物(1-2)を、結晶性を有する固体として取り扱うことができることから、工業的な製造に当たり、取り扱い性や輸送性に優れるため、非常に有用である。

本発明で使用される化合物(1-2)の結晶は、示差走査熱量分析による吸熱ピークのトップ温度は、205～215℃の範囲にあり、206～214℃の範囲にあることがより好ましく、207～213℃の範囲にあることがさらに好ましく、207～211℃の範囲にあることが特に好ましい。

また、本発明で使用される化合物(1-2)の結晶は、Cu-K α 線による粉末X線回折ピークパターンにおいて、回折角 2θ が $7.1 \pm 0.2^\circ$ 、 $14.6 \pm 0.2^\circ$ 及び $16.1 \pm 0.2^\circ$ に回折ピークがある。それに加え、回折角 2θ が $20.4 \pm 0.2^\circ$ 、 $21.4 \pm 0.2^\circ$ 、 $22.0 \pm 0.2^\circ$ 及び $23.3 \pm 0.2^\circ$ にピークを有していることがより好ましい。

さらにそれに加えて、回折角 2θ が $11.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $12.4 \pm 0.2^\circ$ 及び $18.5 \pm 0.2^\circ$ にピークを有していることがさらに好ましい。

本発明で使用される化合物（１－２）の結晶の純度は、液体クロマトグラフィー分析による面積百分率において、 90% 以上であることが好ましく、 93% 以上であることがより好ましく、 95% 以上であることがさらに好ましく、 98% 以上であることが特に好ましい。

[0033] <式（１－２）で表される化合物の結晶の製造方法>

本発明で使用される化合物（１－２）の結晶は、化合物（１－２）と炭素原子数 5～9 の脂肪族ケトン溶媒を含む溶液から結晶を析出させることにより得ることができる。化合物（１－２）の結晶は、炭素原子数 5～9 の脂肪族ケトン溶媒に溶解した溶液を冷却させる、また溶液から炭素原子数 5～9 の脂肪族ケトン溶媒を留去させることにより、結晶を析出させて得ることもできるが、炭化水素溶媒を、前記溶液に混合して得ることもできる。中でも、化合物（１－２）と炭素原子数 5～9 の脂肪族ケトン溶媒を含む溶液に、さらに炭素原子数 6～9 の芳香族炭化水素溶媒を加えた溶液として、必要に応じて、さらに化合物（１－２）の溶液の溶解度を下げるために溶液を冷却して、析出させることが好ましい。

炭素原子数 5～9 の脂肪族ケトン溶媒としては、ジエチルケトン（炭素原子数 5）、メチルイソブチルケトン（炭素原子数 6）、メチルアミルケトン（炭素原子数 7）、メチルヘキシルケトン（炭素原子数 8）等の炭素原子数 5～9 の鎖状脂肪族ケトン溶媒や、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の炭素原子数 5～9 の環状脂肪族ケトン溶媒を用いることができる。その中でも、炭素原子数 5～9 の環状脂肪族ケトン溶媒が好ましく、シクロペンタノン又はシクロヘキサノンがより好ましく、シクロヘキサノンが特に好ましい。この炭素原子数 5～9 の環状脂肪族ケトン溶媒を用いることで、結晶を析出させる前に溶液を水で洗浄し、塩基性触媒や中和工程で生成した塩、加水分解工程により生成したグリコール類などの水溶性の不純物を除去することもできる。

その脂肪族ケトン溶媒の使用量としては、化合物（１－２）の重量に対して、１～２０重量倍の範囲であることが好ましく、２～１５重量倍の範囲であることがより好ましく、２～１０重量倍の範囲であることがさらに好ましく、２～８重量倍の範囲であることが特に好ましい。

炭素原子数６～９の芳香族炭化水素溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを用いることができ、その中でも、炭素原子数７又は８の芳香族炭化水素溶媒が好ましく、トルエンが特に好ましい。

炭素原子数６～９の芳香族炭化水素溶媒以外の炭化水素溶媒としては、炭素原子数５～１０の鎖状若しくは環状の脂肪族炭化水素溶媒が挙げられる。その具体例として、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、シクロペンタン、シクロヘキサンが挙げられる。その中でも炭素原子数６～８の鎖状の脂肪族炭化水素溶媒又は炭素原子数５又は６の環状の脂肪族炭化水素溶媒が好ましく、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、シクロペンタン又はシクロヘキサンがより好ましい。

炭化水素溶媒の使用量としては、化合物（１－２）の量に対して、１～１０重量倍の範囲であることが好ましく、１～７重量倍の範囲であることがより好ましく、１～５重量倍の範囲であることがさらに好ましく、また、炭素原子数５～９の脂肪族ケトン溶媒の量に対して０．１～４．０重量倍の範囲が好ましく、０．２～２．０重量倍の範囲がより好ましく、０．２～１．５重量倍の範囲がさらに好ましく、０．２～１．０重量倍の範囲が特に好ましい。

化合物（１－２）の炭素原子数５～９の脂肪族ケトン溶液に、炭化水素溶媒を混合する温度は、使用する脂肪族ケトンにもよるが、５０～１２０℃の範囲であることが好ましく、５０～１００℃の範囲であることがより好ましく、５０～９０℃の範囲であることがさらに好ましい。

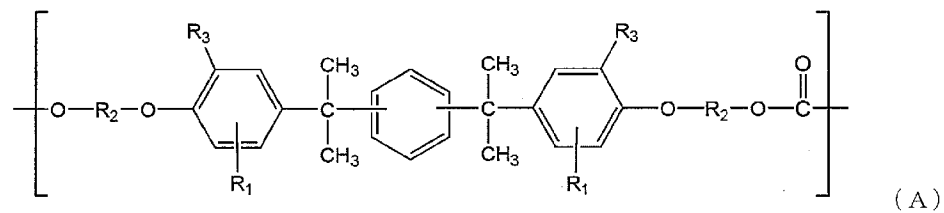
化合物（１－２）の結晶を析出させ始める温度としては、１０～８０℃の範囲であることが好ましく、３０～７０℃の範囲であることがより好ましい。

[0034] 上述の方法により得られた結晶の単離は常法に従えばよく、例えば、遠心ろ過等により結晶を単離することができる。また、さらに結晶を溶媒で洗浄することが好ましい。得られた結晶は乾燥することにより、使用した溶媒の除去をすることができる。

[0035] 本発明で使用される化合物（１）の上記製造方法にかかる、ヒドロキシアルキレンオキシ化反応工程や、中和工程、加水分解工程、晶析工程、ろ過工程、原料の混合工程、蒸留工程、乾燥工程などのあらゆる工程は、酸化劣化や着色、揮発溶媒による静電着火の原因となる酸素が少ない雰囲気や、窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[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、ポリカーボネート樹脂、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く、下記式で表される構成単位（Ａ）を含むことがより好ましい。

[化19]



（式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、一般式（１）の定義と同じである。）

[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１～８０モル％であることが好ましく、１～６０モル％であることがより好ましく、５～５０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

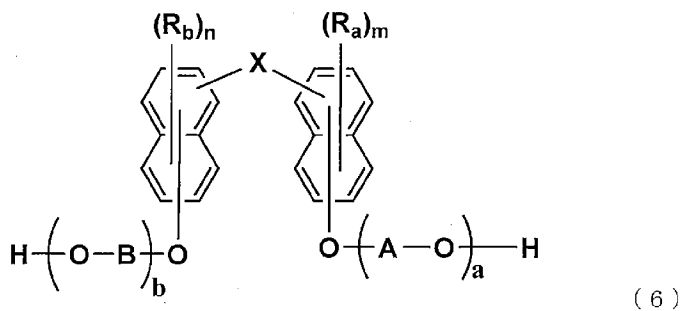
ート樹脂の構成単位として用いられる脂肪族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位や芳香族ジヒドロキシ化合物から誘導される構成単位を含むことができる。

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(6)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20]



一般式（６）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、 $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}_h$ 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（６）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（６）において、 A 及び B は、それぞれ独立に、置換基を有しても

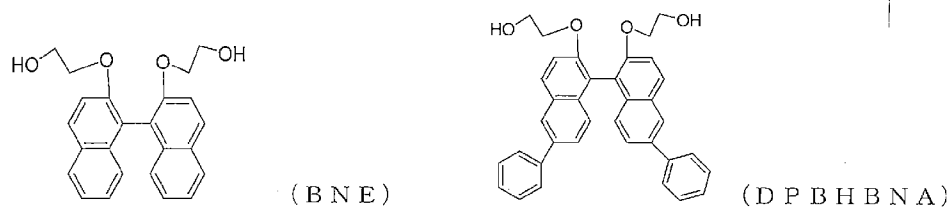
よい炭素数 1～5 のアルキレン基であり、好ましくは、炭素数 2 又は 3 のアルキレン基である。

一般式 (6) 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 (6) 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。

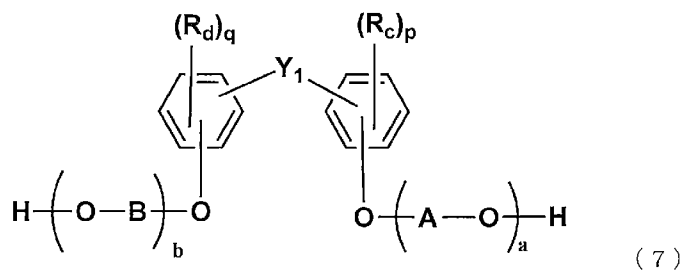
[0040] 構成単位 (B) の具体例として、2, 2' -ビス (2-ヒドロキシエトキシ) -1, 1' -ビナフタレン (BNE), DPBHBNA 等に由来するものが挙げられる。

[化21]



[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 (7) 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22]



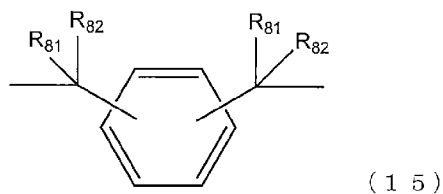
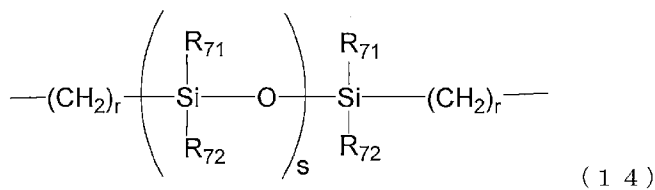
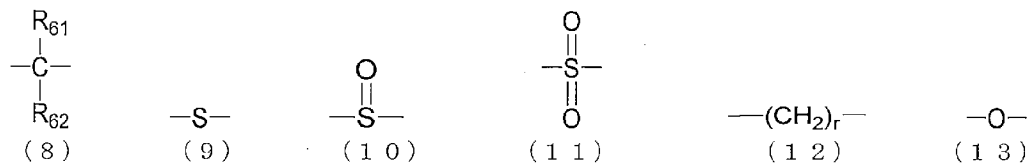
一般式 (7) において、 R_c 及び R_d は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数 1～20 のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 1～20 のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数 5～20 のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素数 5～20 のシクロアルコキシ基、及び、置換基を有してもよい炭素数 6～20 のアリアル基からなる

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 (7) 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 (8) ～ (15) 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 (8) で表される構造式である。

[化23]



式 (8) ～ (15) 中、 R_{61} 、 R_{62} 、 R_{71} 、 R_{72} 、 R_{81} 及び R_{82} 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。

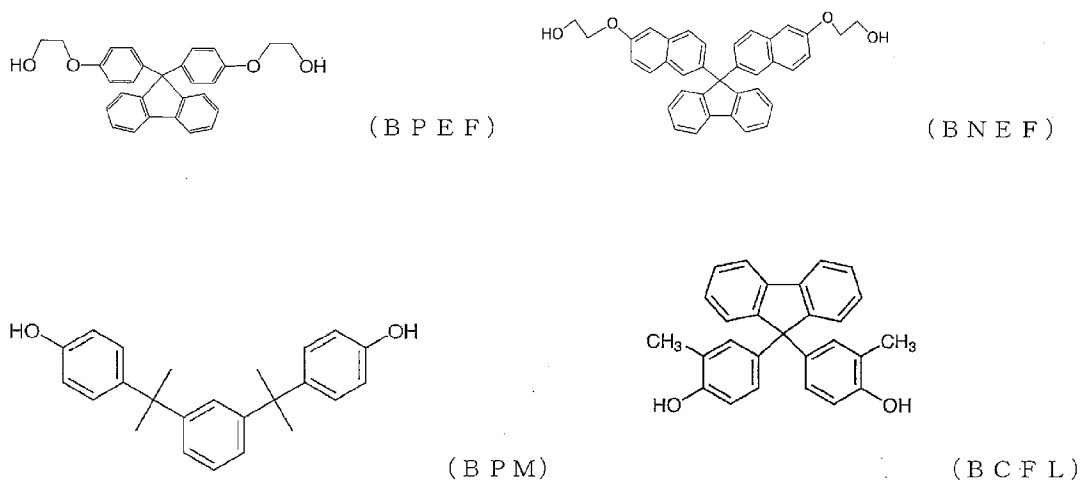
式(8)～(15)において、 r 及び s は、それぞれ独立して、0～5000の整数である。

[0043] 上記一般式(7)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(7)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(7)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、BCFL(9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フルオレン)、BPEF(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)、BNEF(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)、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(BPM)、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

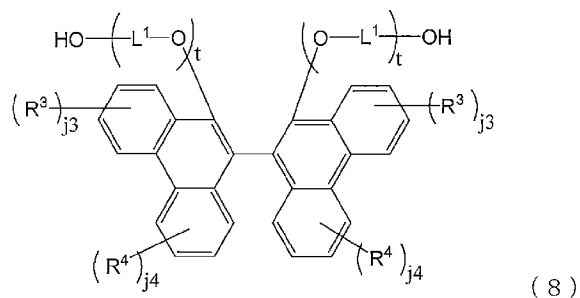
チルエチル] フェニル] エチリデン] ビスフェノール)、ビスフェノールZ、BP-2EO (2, 2' - [[1, 1' - ビフェニル] - 4, 4' - ジイルビス(オキシ)ビスエタノール)、S-BOC (4, 4' - (1-メチルエチリデン)ビス(2-メチルフェノール)、) Tri s P-HAP (4, 4', 4' ' - エチリデントリスフェノール) 等に由来するものが挙げられる。これらの中でも、構成単位(C)として、BPEF、BNEF、BPM、又はBCFLに由来するものが好ましく挙げられる。

[化24]



[0045] 本発明の一実施形態の熱可塑性樹脂は、下記一般式(8)で表されるモノマーに由来する構成単位を含んでもよい。

[化25]



一般式(8)において、

L¹は、それぞれ独立に、2価の連結基を表し；

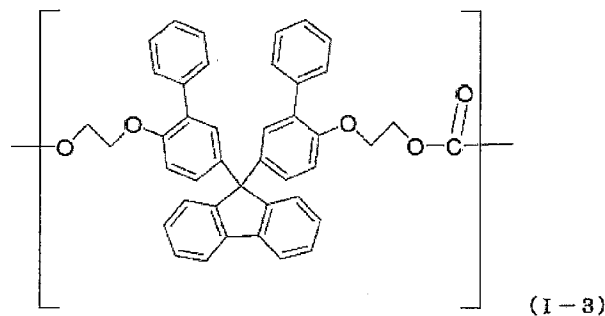
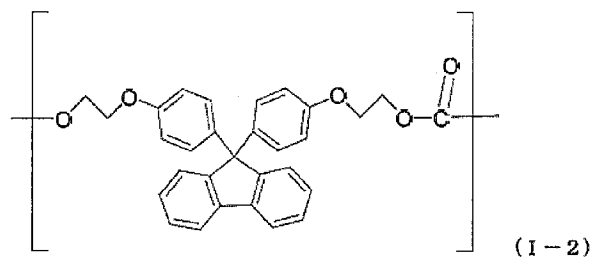
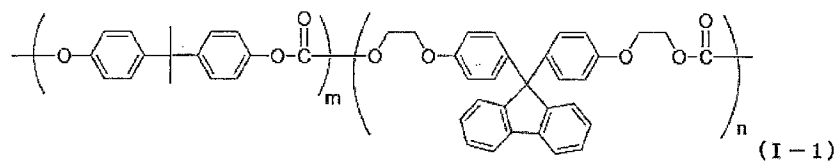
R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、または芳香族基を含んでもよい炭素数1～20の置換基を表し；

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。

[0046] 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26]

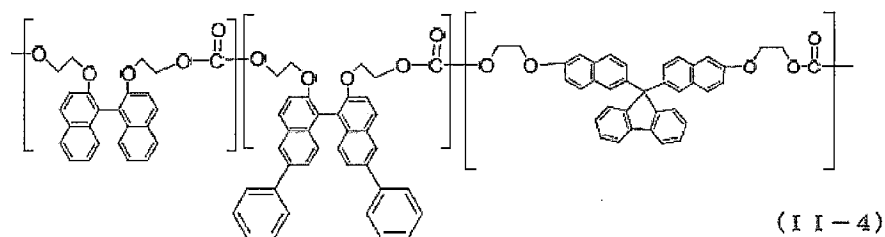
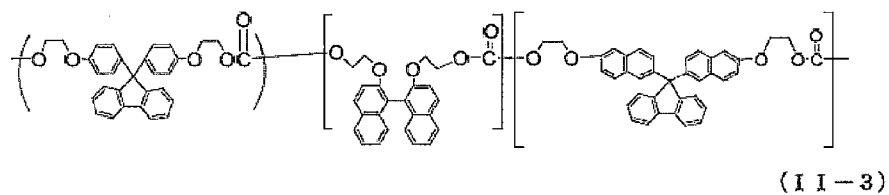
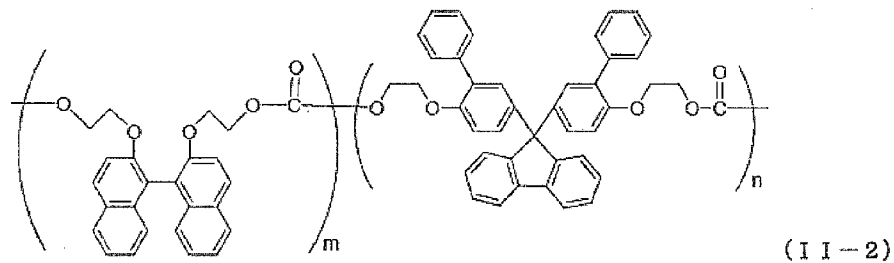
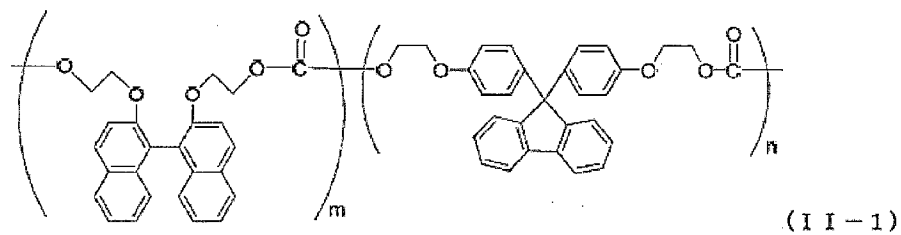


(式(1-1)中、 m 及び n は、それぞれ、1～10の整数であり、好ましくは1～5の整数であり、より好ましくは1であり、

式(1-3)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を用いられる。

[化27]



(式(II-1)～(II-4)中、 m 及び n は、それぞれ独立して、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

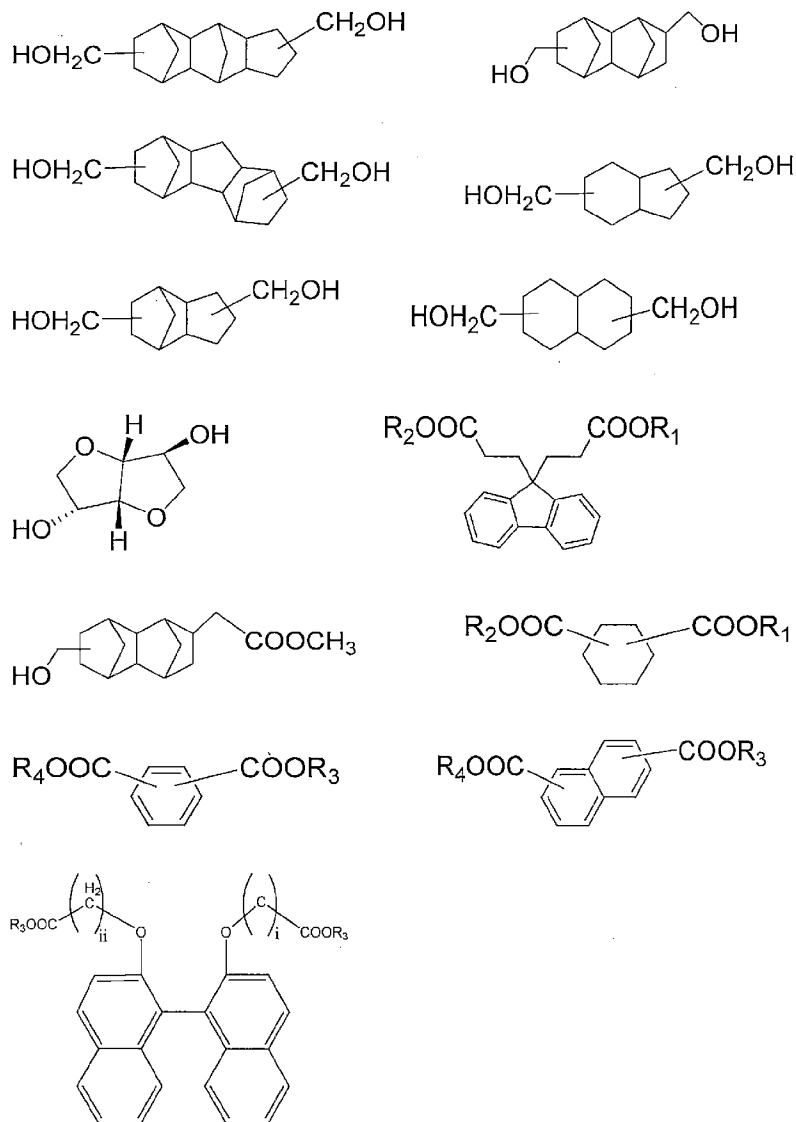
る。)

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。

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。

[0047] 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28]



(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、アリール基、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。 i 及び ii は、それぞれ独立に、1～3の整数を表す。)

[0048] 本発明の好ましい一実施形態のポリカーボネート樹脂には、製造時に副生成物として生じ得るフェノール系化合物などのアルコール系化合物や、反応せずに残存したジオール成分又は炭酸ジエステルが不純物として存在している場合がある。

不純物であるフェノール系化合物などのアルコール系化合物や炭酸ジエステルは、成形体としたときの強度低下や、臭気発生の原因ともなり得るため、これらの含有量は極力少ない程好ましい。

[0049] 残存するフェノール系化合物の含有量は、ポリカーボネート樹脂100質量%に対して、好ましくは3000質量ppm以下、より好ましくは1000質量ppm以下、特に好ましくは300質量ppm以下である。

残存するジオール成分の含有量は、ポリカーボネート樹脂100質量%に対して、好ましくは1000質量ppm以下、より好ましくは100質量ppm以下、特に好ましくは10質量ppm以下である。

残存する炭酸ジエステルの含有量は、ポリカーボネート樹脂100質量%に対して、好ましくは1000質量ppm以下、より好ましくは100質量ppm以下、特に好ましくは10質量ppm以下である。

特に、フェノール、*t*-ブチルフェノールなどの化合物の含有量が、少ないことが好ましく、これらの化合物が上記範囲内であることが好ましい。

[0050] ポリカーボネート樹脂中に残存するフェノール系化合物の含有量は、ポリカーボネート樹脂から抽出したフェノール系化合物を、ガスクロマトグラフィーを用いて分析する手法により測定することができる。

ポリカーボネート樹脂中に残存するアルコール系化合物の含有量についても、ポリカーボネート樹脂から抽出したアルコール系化合物を、ガスクロマトグラフィーを用いて分析する手法により測定することができる。

ポリカーボネート樹脂中に残存するジオール成分、炭酸ジエステルの含有量も、ポリカーボネート樹脂からこれらの化合物を抽出し、ガスクロマトグラフィーを用いて分析する手法により測定することができる。

[0051] フェノール系化合物などの副生アルコール系化合物、ジオール成分及び炭酸ジエステルの含有量は、検出されないほど低減してもよいが、生産性の観点から、効果を損なわない範囲で、わずかに含有していてもよい。また、わずかな量であれば、樹脂熔融時に可塑性を良好とすることもできる。

[0052] 残存するフェノール系化合物、ジオール成分又は炭酸ジエステルのそれぞれ

れの含有量は、ポリカーボネート樹脂 100 質量%に対して、例えば、0.01 質量 ppm 以上、0.1 質量 ppm 以上、又は 1 質量 ppm 以上であってもよい。

残存するアルコール系化合物の含有量は、ポリカーボネート樹脂 100 質量%に対して、例えば、0.01 質量 ppm 以上、0.1 質量 ppm 以上、又は 1 質量 ppm 以上であってもよい。

[0053] なお、ポリカーボネート樹脂中のフェノール系化合物などの副生アルコール系化合物、ジオール成分及び炭酸ジエステルの含有量は、重縮合の条件や装置の設定を適宜調整することで、上記範囲となるように調節することは可能である。また、重縮合後の押出工程の条件によっても調節可能である。

[0054] 例えば、フェノール系化合物などの副生アルコール系化合物の残存量は、ポリカーボネート樹脂の重合に用いる炭酸ジエステルの種類や、重合反応温度および重合圧力等に関係する。これらを調整することでフェノール系化合物などの副生アルコール系化合物の残存量を低減し得る。

[0055] 例えば、炭酸ジエチルなどの炭酸ジアルキルを用いてポリカーボネート樹脂を製造した場合、分子量が上がりにくく、低分子量のポリカーボネートとなり、副生するアルキルアルコール系化合物の含有量が高くなる傾向にある。このようなアルキルアルコールは揮発性が高く、ポリカーボネート樹脂中に残存すると、樹脂の成形性が悪化する傾向にある。また、フェノール系化合物などの副生アルコール系化合物の残存量が多いと、樹脂の成形時に、臭気の問題が生じる可能性や、コンパウンド時に樹脂骨格の開裂反応が進行して分子量の低下が生じる可能性がある。したがって、得られたポリカーボネート樹脂中の残存する副生アルコール系化合物の含有量が、ポリカーボネート樹脂（100 質量%）に対して、3000 質量 ppm 以下であることが好ましい。残存するアルコール系化合物の含有量は、ポリカーボネート樹脂 100 質量%に対して、好ましくは 3000 質量 ppm 以下、より好ましくは 1000 質量 ppm 以下、特に好ましくは 300 質量 ppm 以下である。

[0056] <熱可塑性樹脂の物性>

(1) 屈折率 (n_D)

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、 $1.500 \sim 1.700$ であることが好ましく、 $1.550 \sim 1.700$ であることがより好ましく、 $1.580 \sim 1.650$ であることが特に好ましい。本発明において屈折率は、後述する実施例に記載の方法で測定することができる。

[0057] (2) アッベ数 (ν)

本発明の一実施形態において、熱可塑性樹脂のアッベ数は、 $22.0 \sim 35.0$ であることが好ましく、 $22.0 \sim 33.0$ であることがより好ましく、 $23.0 \sim 32.0$ であることが更に好ましく、 $23.0 \sim 30.0$ であることが特に好ましい。本発明においてアッベ数は、後述する実施例に記載の方法で測定することができる。

[0058] (3) ガラス転移温度 (T_g)

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 (T_g) は、 $125 \sim 150^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $125 \sim 145^\circ\text{C}$ であることがより好ましく、 $125 \sim 140^\circ\text{C}$ であることが更に好ましく、 $127 \sim 135^\circ\text{C}$ であることが特に好ましい。本発明においてガラス転移温度は、後述する実施例に記載の方法で測定することができる。

[0059] (4) ポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w)

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、 $10,000 \sim 100,000$ であることが好ましく、 $10,000 \sim 80,000$ であることがより好ましく、 $10,000 \sim 60,000$ であることが特に好ましい。

[0060] (5) 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、 $25 \sim 45$ であることが好ましく、 $25 \sim 38$ であることがより好ましく、 $28 \sim 38$ であることが特に好ましい。

本発明において光弾性係数は、後述する実施例に記載の方法で測定することができる。

[0061] (6) 吸水率

本発明の一実施形態において、熱可塑性樹脂は、吸水率が低いことが特徴の一つであり、吸水率は、0.40%以下であることが好ましく、0.36%以下であることがより好ましい。下限値は、通常、0.1%程度である。本発明において吸水率は、後述する実施例に記載の方法で測定することができる。

[0062] (7) 吸水寸法変化率

本発明の一実施形態において、熱可塑性樹脂は、吸水寸法変化率が低いことが特徴の一つであり、吸水寸法変化率は、0.045%以下であることが好ましく、0.040%以下であることがより好ましい。下限値は、通常、0.01%程度である。本発明において吸水寸法変化率は、後述する実施例に記載の方法で測定することができる。

[0063] <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。

[0064] [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-トリアジネ-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-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-

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。

[0065] 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。

[0066] [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1,2-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。

[0067] 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～4000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。

[0068] [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。

[0069] <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。

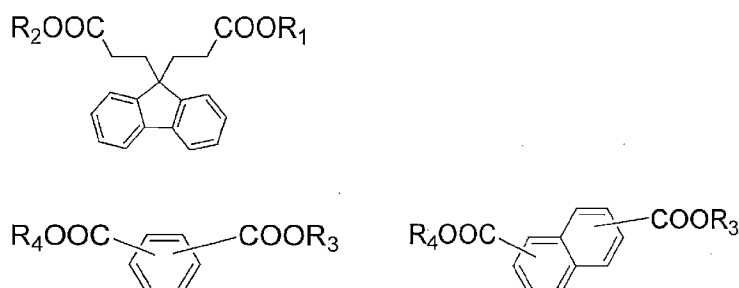
[0070] 本発明の樹脂組成物を含む光学部材を射出成形で製造する場合、シリンダー温度 $260 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 、金型温度 $90 \sim 170^{\circ}\text{C}$ の条件にて成形することが好ましい。さらに好ましくは、シリンダー温度 $270 \sim 320^{\circ}\text{C}$ 、金型温度 $100 \sim 160^{\circ}\text{C}$ の条件にて成形することが好ましい。シリンダー温度が 350°C より高い場合では、樹脂組成物が分解着色し、 260°C より低い場合では、熔融粘度が高く成形が困難になりやすい。また、金型温度が 170°C 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°C 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。

[0071] <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29]



(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。)

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。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] <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

[0075] 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。

[0076] 1) 重量平均分子量 (M_w)

得られた樹脂の重量平均分子量は、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 : 0.6 mL/min
- ・ カラム温度 : 40℃

[0077] 2) ガラス転移温度 (T_g)

JIS K7121-1987に基づき示差熱走査熱量分析計により、10℃/分の昇温プログラムにて測定した。

示差熱走査熱量分析計 : ティー・エイ・インスツルメント社製 (TA Instruments) DSC2500

[0078] 3) 屈折率 (n_D)

J I S B 7 0 7 1 - 2 : 2 0 1 8に基づき、ポリカーボネート樹脂を成形してVブロックを得て試験片とした。23℃にて屈折率計（島津製作所製K P R - 3 0 0 0）を用いて屈折率を測定した。

[0079] 4) アッベ数 (ν)

屈折率測定で用いたものと同様の試験片（Vブロック）を用い、屈折率計を用い、23℃下での波長486nm、589nm、656nmの屈折率を測定し、下記式を用いてアッベ数を算出した。

屈折率計：島津製作所製K P R - 3 0 0 0

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

n_D ：波長589nmでの屈折率

n_C ：波長656nmでの屈折率

n_F ：波長486nmでの屈折率

[0080] 5) 光弾性係数

得られた樹脂をジクロロメタンに溶解し、樹脂溶液を得た。この樹脂溶液をバット上に広げ、溶媒を蒸発し、厚さ0.1mmのフィルムを得てこれをサンプル片とした。

エリプソメータにより、光弾性係数を測定した。

測定方法：波長633nmでの荷重変化に対する複屈折の変化を測定することにより光弾性係数を算出した。

エリプソメータ：日本分光株式会社製 エリプソメータ M-220

[0081] 6) 吸水率 (%)

射出成形により得た試験片を熱風乾燥機にて6時間乾燥した。その後、試験片の質量を測定し、 M_0 とした。次に、この試験片を高温高湿条件に制御した環境試験機に投入した。試験片を72時間後に取り出し、質量を測定し、 M_t とした。吸水率 (%) は以下の式より算出した。

$$\text{吸水率 (\%)} = (M_t - M_0) / M_0 \times 100$$

なお、質量測定は23℃±2℃（21℃～25℃）に制御された環境で測定した。

[0082] 7) 吸水寸法変化率 (%)

射出成形により得た試験片を熱風乾燥機にて6時間乾燥した。その後、試験片の寸法を測定し、 D_0 とした。次に、この試験片を高温高湿条件に制御した環境試験機に投入した。試験片を72時間後に取り出し、寸法を測定し、 D_t とした。吸水寸法変化率 (%) は以下の式より算出した。

$$\text{寸法変化率 (\%)} = (D_t - D_0) / D_0 \times 100$$

なお、寸法測定は $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ($21^\circ\text{C} \sim 25^\circ\text{C}$) に制御された環境で測定した。

測定機器：画像寸法測定器LM-1100 (株式会社KEYENCE製)

[0083] <合成例1> (化合物(1-2)の製造)

化合物(2-2) 25.0 g、エチレンカーボネート5.9 g、トルエン45.0 g、水酸化カリウム0.62 g、テトラブチルアンモニウムブロミド0.45 gを4つ口フラスコに仕込み、フラスコ内を窒素で置換した。その後、フラスコ内の液温を $105 \sim 110^\circ\text{C}$ に昇温し、10時間攪拌を続けた。その後、液の温度を 90°C に下げ、水を8.8 g添加して、その温度で1時間保持した。

続けて、液の温度を 85°C にして、12%塩酸水3.4 g添加して反応液を中和した。その後、 25°C に温度を下げ、一晩冷却攪拌を続けた。その後、ろ過により結晶を濾別した。

濾別した結晶17.8 gとシクロヘキサノン178.0 gを4つ口フラスコに仕込み、溶解させた。フラスコ内に水を35.6 g加えて、 90°C に加熱した。その温度で30分間攪拌し、静置させて分離した水層を取り除く水洗操作を3回繰り返した。その水洗後の溶液を 60°C に冷却して、トルエン53.4 gを添加すると結晶が析出し始めた。そして、溶液を 25°C まで冷却し、一晩攪拌を続けた。析出した結晶を濾別して、得られた結晶を乾燥することで、化合物(1-2)を8.7 g取得した。化合物の分析方法は、表1の下に示す。

[0084] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz 、溶媒： CDCl_3) δ (ppm) : 1.30

− 1. 86 (m、19H)、2. 49 (s、1H)、2. 88−2. 90 (s、1H)、3. 99−4. 00 (2H)、4. 05−4. 06 (2H)、6. 47−7. 28 (m、4H)。

^{13}C -NMR (400MHz、溶媒： CDCl_3) δ <ppm>: 21. 57、26. 46、27. 23、30. 96、33. 45、37. 33、43. 09、61. 91、69. 75、115. 96、122. 33、124. 42、127. 66、132. 47、134. 79、140. 02、151. 15、153. 55。

得られた結晶をHPLCにより分析した結果、純度は98. 6%であった。

得られた化合物(1-2)の結晶の示差走査熱量分析をした結果、吸熱ピークのトップ温度は209. 4℃であった。示差走査熱量分析(DSC)データを図1に示す。

得られた化合物(1-2)の結晶の粉末X線回折(PXRD)測定により現れた回折ピークの回折角 2θ (°)と最も積分強度が大きいピークを基準とした相対積分強度が30以上であるピークを下記表1に示す。PXRD測定チャートを図2に示す。

[0085] [表1]

番号	2θ (°)	相対積分強度	番号	2θ (°)	相対積分強度
1	7.1	67-8	10	18.5	28.0
2	11.1	13.5	11	18.7	10.0
3	11.8	34.4	12	20.4	64.7
4	12.4	33.7	13	21.4	44.2
5	14.2	24.9	14	22.0	78.3
6	14.6	88.9	15	22.4	15.4
7	15.0	33.9	16	23.3	54.6
8	15.8	19.0	17	25.5	24.1
9	16.1	100.0			

[0086] <分析方法>

1. 反応組成、純度分析(分析値は面積百分率)

測定装置：高速液体クロマトグラフィー分析装置((株)島津製作所製)

ポンプ：LC-20AD

カラムオーブン：CTO-20A

検出器：SPD-20A

検出波長：280nm

カラム：HALO-C18

オーブン温度：50℃

流量：0.7mL/min

移動相：(A) 0.2体積%酢酸水溶液、(B) メタノール

グラジエント条件：(A) 体積% (分析開始からの時間)

50% (0分) → 80% (4分) → 100% (14分) → 100% (19分)

2. NMR分析測定装置：フーリエ変換核磁気共鳴AVANCE III HD 400 (BRUKER製)

測定サンプルを重水素化クロロホルム (CDCl_3) に溶解し、 ^{13}C -NMR及び ^1H -NMRスペクトルを測定した。

3. 熱分析

合成例1で得られた結晶3mgをアルミパンに秤量し、示差走査熱量測定装置 (株式会社日立ハイテクサイエンス製：DSC7020) を用いて、酸化アルミニウムを対照として下記操作条件により結晶の熱分析を行った。分析により現れた吸熱ピークのトップ温度を融点とした。

(操作条件)

昇温速度：10℃/min

測定温度範囲：30～350℃

測定雰囲気：開放、窒素50mL/min.

4. X線回折法 (XRD)

実施例で得られた化合物0.1gをガラス試験板の試料充填部に充填し、下記装置と下記条件により測定した。

[測定装置]

MiniFlex 600-C / (株) リガク製

[測定条件]

X線源: CuK α

管電圧: 40 kV

管電流: 15 mA

スキャン軸: $2\theta / \theta$

モード: 連続

測定範囲: $2\theta = 5^\circ \sim 90^\circ$

ステップ: 0.02°

スピード計測時間: $10^\circ / \text{min.}$

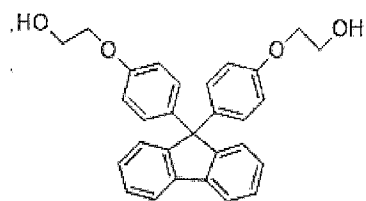
入射スリット: 0.25°

受光スリット: 13.00 mm

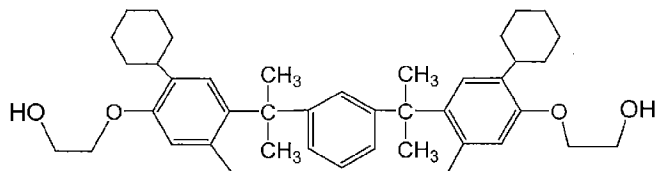
[0087] (実施例1)

原料として、下記構造式で表される9, 9-ビス[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]フルオレン(BPEF) 27.8234 g (0.0634 mol)、下記構造式で表される2, 2'-[(1, 3-フェニレンビス(プロパン-2, 2-ジイル))ビス(2-シクロヘキシル-5-メチル-4, 1-フェニレン))ビス(オキシ))ビス(エタン-1-オール)(Bis 3M6CM-2EO、化合物(1-2)の結晶) 17.2898 g (0.0272 mol)、ジフェニルカーボネート(DPC) 20.0000 g (0.0934 mol) および 2.5×10^{-2} mol / リットルの炭酸水素ナトリウム水溶液 $20 \mu\text{l}$ (5.0×10^{-7} mol) を攪拌機及び留出装装置付きの300 mL 反応器に入れ、系内を窒素置換した。この反応器を 200°C に加熱したオイルバスに浸けエステル交換反応を開始した。140分かけて 240°C まで昇温するとともに 0.1 kPa 以下まで減圧し、30分間保持した後、反応系内に窒素ガスを導入し、 101.3 kPa に戻し、ポリ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]



(B P E F)

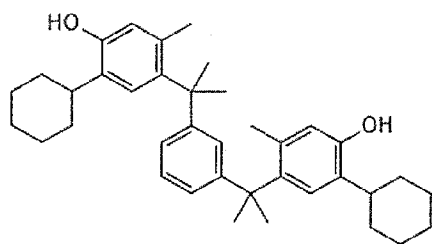


(化合物 (1-2)、B i s 3 M 6 C M - 2 E O)

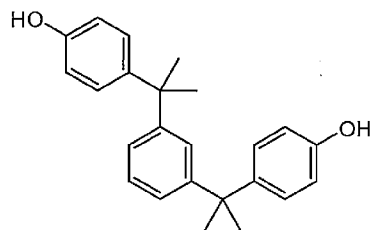
[0088] (実施例 2 ~ 3、比較例 1)

原料中のジヒドロキシ化合物（ジオール）を表 2 に記載のものとする以外は、実施例 1 と同様にしてポリ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]



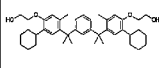
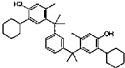
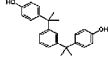
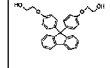
(B i s 3 M 6 C - M)



(B P M)

[0089]

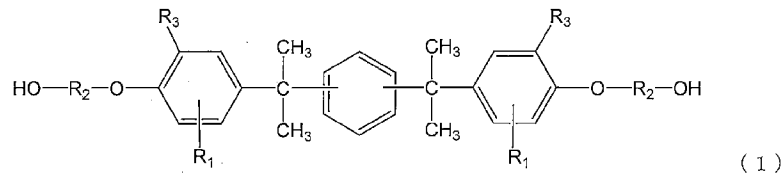
[表2]

					物性						
	Bis3M6CM-2EO 	Bis3M6C-M 	BPM 	BPEF 	nd	vd	Tg	Mw	光弾性係数	吸水率	吸水寸法変化率
[単位]	[mol%]	[mol%]	[mol%]	[mol%]	[-]	[-]	[℃]	[-]	[-]	[%]	[%]
実施例1	30	0	0	70	1.604	27.0	131	46900	30.6	0.36	0.040
実施例2	70	0	0	30	1.576	31.2	116	56000	22.3	0.25	0.028
実施例3	50	50	0	0	1.516	39.5	129	39800	13.6	0.23	0.025
比較例1	0	0	30	70	1.626	24.9	134	39900	38.5	0.43	0.048

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される化合物由来の構成単位（Ａ）を含む熱可塑性樹脂。

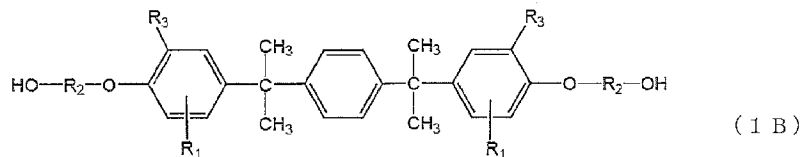
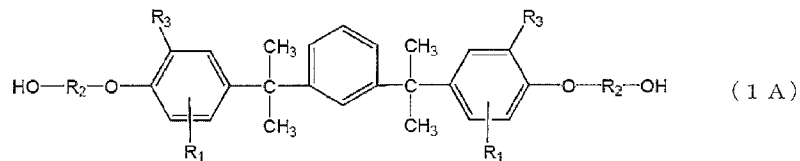
[化1]



（式中、 R_1 は、各々独立して水素原子又は炭素原子数１～４の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基を示し、 R_2 は、各々独立して炭素原子数１～４のアルキレン基を示し、 R_3 は、各々独立して炭素原子数４～６の直鎖状、分岐鎖状若しくは環状のアルキル基を示す。）

[請求項2] 前記一般式（１）で表される化合物が、下記一般式（１Ａ）又は（１Ｂ）で表される化合物である、請求項１に記載の熱可塑性樹脂。

[化2]



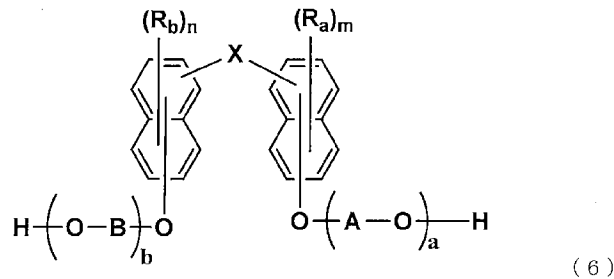
（式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、一般式（１）の定義と同じである。）

[請求項3] 前記一般式（１）で表される化合物における R_3 が、ｔ－ブチル基又はシクロヘキシル基である、請求項１に記載の熱可塑性樹脂。

[請求項4] 前記熱可塑性樹脂が、ポリカーボネート樹脂、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、請求項１に記載の熱可塑性樹脂。

[請求項5] 前記熱可塑性樹脂が、下記一般式（6）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（7）で表されるモノマー由来の構成単位（C）を含む、請求項1に記載の熱可塑性樹脂。

[化3]



（一般式（6）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、

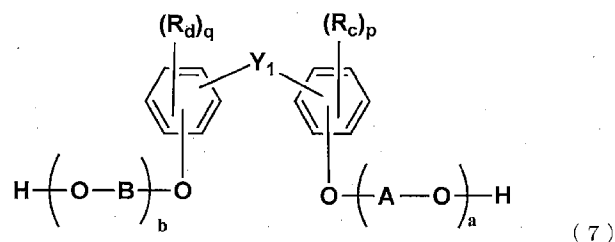
Xは、単結合であるか、又は置換基を有してもよいフルオレン基を表し、

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]

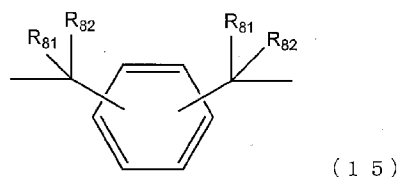
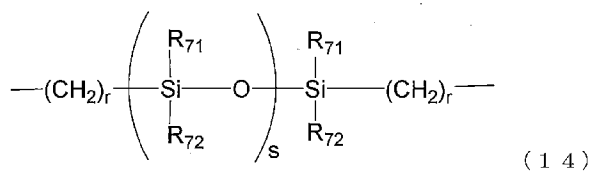
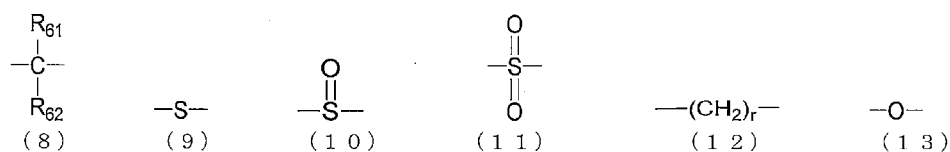


(一般式(7)中、

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(8)～(15)で表される構造式のうちいずれかであり、

[化5]



(式(8)～(15)中、

R_{61} 、 R_{62} 、 R_{71} 、 R_{72} 、 R_{81} 及び R_{82} 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、

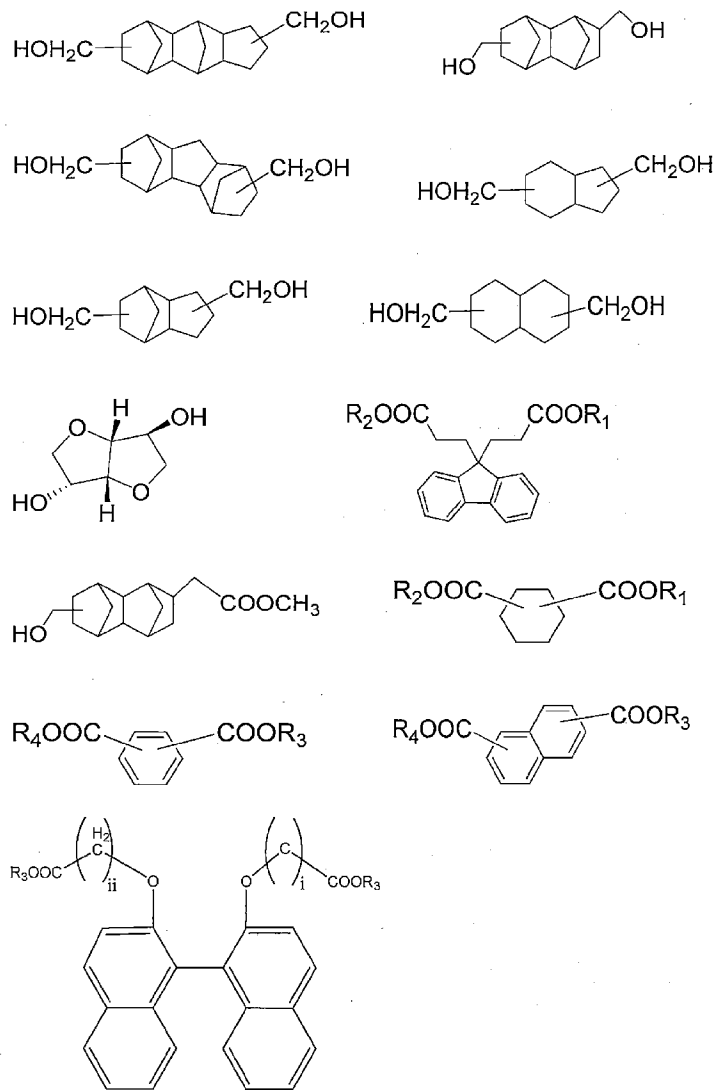
a 及び b は、それぞれ独立に、0～10の整数を表す。）

[請求項6] 前記一般式(6)及び一般式(7)において、前記 A 及び B が、それぞれ独立に、炭素数2又は3のアルキレン基を表す、請求項5に記載の熱可塑性樹脂。

[請求項7] 前記熱可塑性樹脂が、少なくとも、BPEF、BNE、BNEF、DPHBNA、BPM、及びBCFLのいずれかに由来する構成単位を含む、請求項5に記載の熱可塑性樹脂。

[請求項8] 前記熱可塑性樹脂が、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、請求項1に記載の熱可塑性樹脂。

[化6]



(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、アリール基、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。 i 及び ii は、それぞれ独立に、1～3の整数を表す。)

[請求項9] 前記熱可塑性樹脂のポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw) が、10,000～100,000である、請求項1に記載の熱可塑性樹脂。

[請求項10] 前記熱可塑性樹脂の屈折率 (n_D) が、1.500～1.700で

ある、請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂。

[請求項11] 前記熱可塑性樹脂のアッベ数 (ν) が、22.0～35.0である、請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂。

[請求項12] 前記熱可塑性樹脂のガラス転移温度が、125～150℃である、請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂。

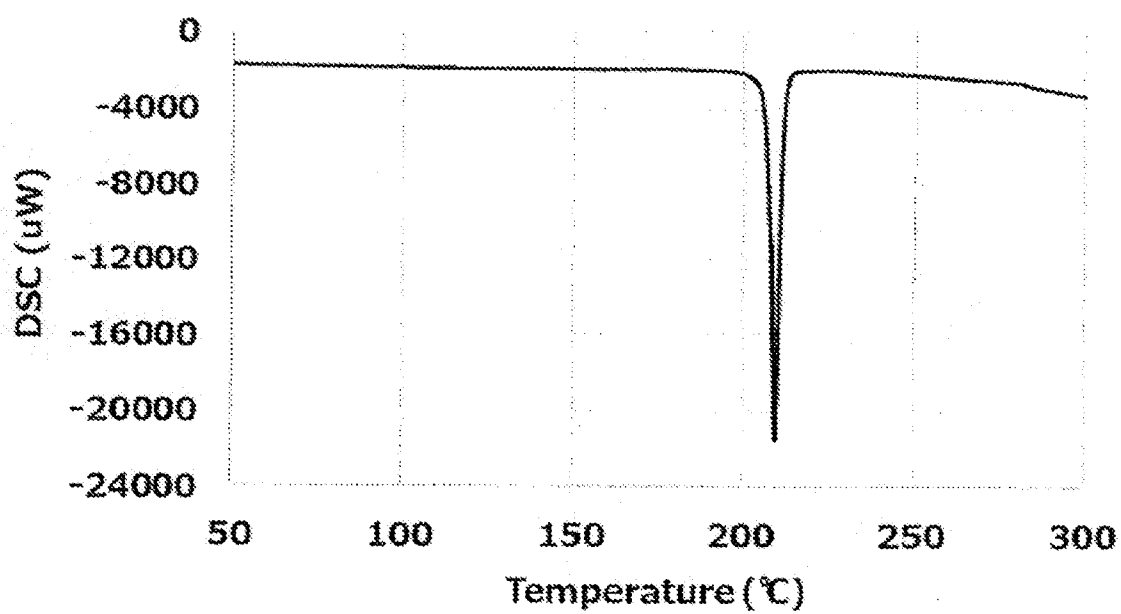
[請求項13] 前記熱可塑性樹脂の光弾性係数が、25～45である、請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂。

[請求項14] 前記熱可塑性樹脂の吸水率が、0.40%以下である、請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂。

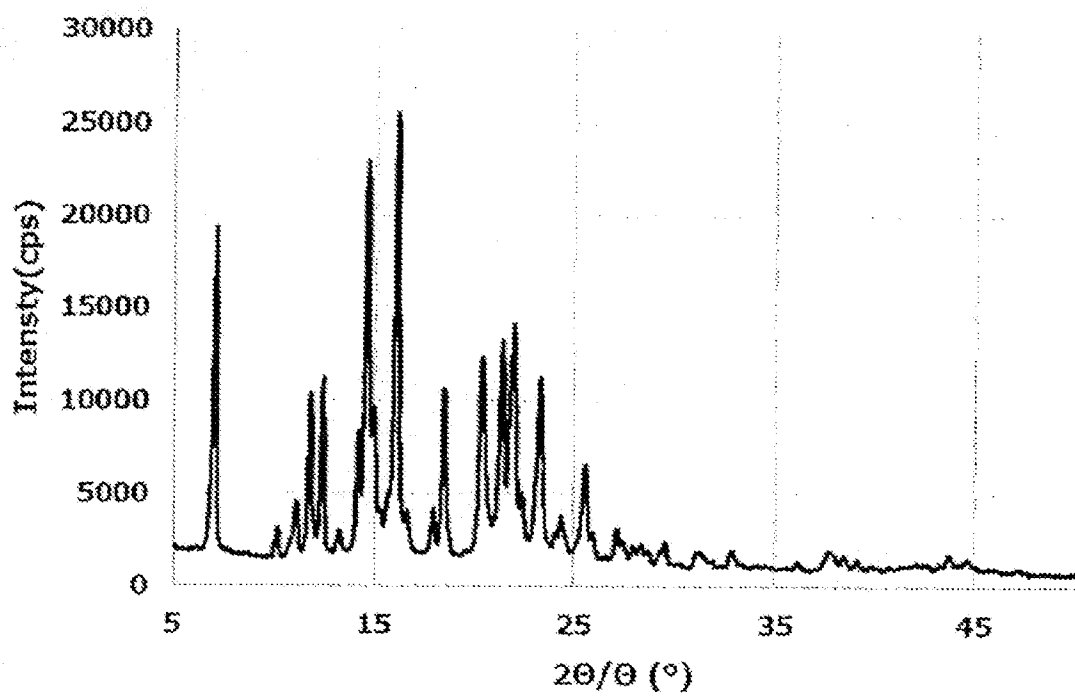
[請求項15] 前記熱可塑性樹脂の吸水寸法変化率が、0.045%以下である、請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂。

[請求項16] 請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂を含む、光学レンズ。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/017197

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 64/02(2006.01)i; **C08G 63/64**(2006.01)i; **C08G 63/672**(2006.01)i; **C08G 64/16**(2006.01)i; **G02B 3/00**(2006.01)i
FI: C08G64/02; C08G64/16; C08G63/672; C08G63/64; G02B3/00 Z

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)

C08G64/02; C08G63/64; C08G63/672; C08G64/16

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.
X	JP 2013-56967 A (DIC CORPORATION) 28 March 2013 (2013-03-28) claims, paragraphs [0018]-[0023], [0069]-[0072]	1-15
A		16
A	US 4746716 A (PPG INDUSTRIES, INC.) 24 May 1988 (1988-05-24)	1-16
A	JP 2001-058968 A (HONSHU CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 06 March 2001 (2001-03-06)	1-16
A	JP 11-171810 A (JSR CORP.) 29 June 1999 (1999-06-29)	1-16
A	JP 6-222581 A (FUJI XEROX CO., LTD.) 12 August 1994 (1994-08-12)	1-16
A	JP 2000-248058 A (TEIJIN CHEMICALS LTD.) 12 September 2000 (2000-09-12)	1-16
A	US 3544512 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 01 December 1970 (1970-12-01)	1-16

☒ 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

05 July 2024

Date of mailing of the international search report

23 July 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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2023/195504 A1 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 12 October 2023 (2023-10-12)	1-16
P, A	JP 2023-138918 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) 03 October 2023 (2023-10-03)	1-16
P, A	WO 2023/176736 A1 (HONSHU CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 21 September 2023 (2023-09-21)	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/017197

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2013-56967	A	28 March 2013	(Family: none)	
US	4746716	A	24 May 1988	US	4757129 A
JP	2001-058968	A	06 March 2001	US	6326522 B1
				EP	1061061 A1
JP	11-171810	A	29 June 1999	(Family: none)	
JP	6-222581	A	12 August 1994	(Family: none)	
JP	2000-248058	A	12 September 2000	(Family: none)	
US	3544512	A	01 December 1970	(Family: none)	
WO	2023/195504	A1	12 October 2023	TW	202346410 A
JP	2023-138918	A	03 October 2023	(Family: none)	
WO	2023/176736	A1	21 September 2023	TW	202348592 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08G 64/02(2006.01)i; C08G 63/64(2006.01)i; C08G 63/672(2006.01)i; C08G 64/16(2006.01)i;
G02B 3/00(2006.01)i
FI: C08G64/02; C08G64/16; C08G63/672; C08G63/64; G02B3/00 Z

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））

C08G64/02; C08G63/64; C08G63/672; C08G64/16

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

国際調査で利用した電子データベース（データベースの名称、調査に利用した用語）

CAlplus/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
X	JP 2013-56967 A (D I C株式会社) 28.03.2013 (2013 - 03 - 28) 特許請求の範囲, 段落0018-0023, 0069-0072	1-15
A		16
A	US 4746716 A (PPG INDUSTRIES, INC.) 24.05.1988 (1988 - 05 - 24)	1-16
A	JP 2001-058968 A (本州化学工業株式会社) 06.03.2001 (2001 - 03 - 06)	1-16
A	JP 11-171810 A (ジェイエスアル株式会社) 29.06.1999 (1999 - 06 - 29)	1-16
A	JP 6-222581 A (富士ゼロックス株式会社) 12.08.1994 (1994 - 08 - 12)	1-16
A	JP 2000-248058 A (帝人化成株式会社) 12.09.2000 (2000 - 09 - 12)	1-16
A	US 3544512 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 01.12.1970 (1970 - 12 - 01)	1-16
P, A	WO 2023/195504 A1 (三菱瓦斯化学株式会社) 12.10.2023 (2023 - 10 - 12)	1-16

☒ 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术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
“I” 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 05.07.2024

国際調査報告の発送日 23.07.2024

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）

内田 靖恵 4J 9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	JP 2023-138918 A (三菱瓦斯化学株式会社) 03.10.2023 (2023 - 10 - 03)	1-16
P, A	WO 2023/176736 A1 (本州化学工業株式会社) 21.09.2023 (2023 - 09 - 21)	1-16

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/JP2024/017197

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2013-56967	A	28.03.2013	(ファミリーなし)			
US	4746716	A	24.05.1988	US	4757129	A	
JP	2001-058968	A	06.03.2001	US	6326522	B1	
				EP	1061061	A1	
JP	11-171810	A	29.06.1999	(ファミリーなし)			
JP	6-222581	A	12.08.1994	(ファミリーなし)			
JP	2000-248058	A	12.09.2000	(ファミリーなし)			
US	3544512	A	01.12.1970	(ファミリーなし)			
WO	2023/195504	A1	12.10.2023	TW	202346410	A	
JP	2023-138918	A	03.10.2023	(ファミリーなし)			
WO	2023/176736	A1	21.09.2023	TW	202348592	A	