



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I858192 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：109141736

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 11 月 27 日

(51)Int. Cl. : C07C59/66 (2006.01)

C07C69/736 (2006.01)

(30)優先權：2019/11/29 日本

2019-216305

(71)申請人：日商本州化學工業股份有限公司 (日本) HONSHU CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：小寺雅斗 KODERA, MASATO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

JP 2018-2893A

WO 2001-72872A1

審查人員：彭瓊嬋

申請專利範圍項數：1 項 圖式數：0 共 27 頁

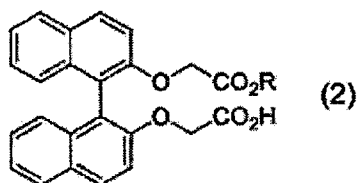
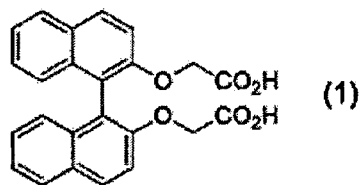
(54)名稱

樹脂原料用組成物

(57)摘要

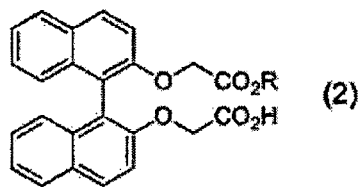
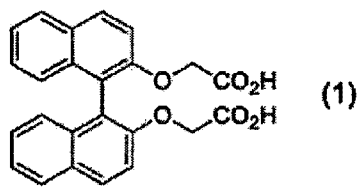
本發明之課題為由 2,2'-雙(羧基甲氧基)-1,1'-聯萘所獲得之聚酯等樹脂的耐熱性(玻璃轉移溫度)等樹脂物性的改善。本發明係提供一種樹脂原料用組成物作為上述課題之解決手段，該樹脂原料用組成物含有作為成分 A 之下述式(1)所示之化合物以及作為成分 B 之下述式(2)所示之化合物，而且，其組成比係在下述範圍。

[組成比]：相對於藉由使用 UV 檢測器之高效液相層析分析在波長 280nm 檢測出之全部成分的全量，成分 A 為 98.0 面積%以上 99.99 面積%以下，成分 B 為 1.50 面積%以下。

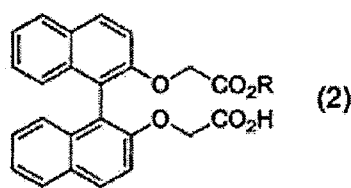
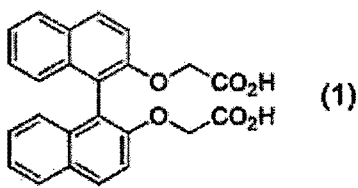


An objective of this invention is to improve resin physical properties such as heat resistance (glass transition temperature) of resins such as a polyester obtained by 2,2'-bis (carboxymethoxy) -1,1'-binaphthyl. As a solution, the present invention provides a composition for resin raw material containing a compound represented by the following formula (1) as Component A, and a compound represented by the following formula (2) as Component B, and the composition ratio thereof is in the following range.

[composition ratio]: relative to the total amount of all components detected at a wavelength of 280 nm by high performance liquid chromatography analysis using a UV detector, Component A is 98.0 area% or more and 99.99 area% or less, and Component B is 1.50 area% or less.



特徵化學式：



I858192

【發明摘要】

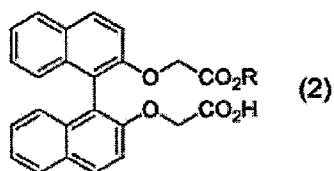
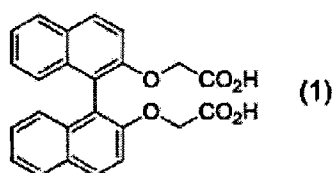
【中文發明名稱】 樹脂原料用組成物

【英文發明名稱】 COMPOSITION FOR RESIN RAW MATERIAL

【中文】

本發明之課題為由 2,2'-雙(羧基甲氧基)-1,1'-聯萘所獲得之聚酯等樹脂的耐熱性(玻璃轉移溫度)等樹脂物性的改善。本發明係提供一種樹脂原料用組成物作為上述課題之解決手段，該樹脂原料用組成物含有作為成分 A 之下述式(1)所示之化合物以及作為成分 B 之下述式(2)所示之化合物，而且，其組成比係在下述範圍。

[組成比]：相對於藉由使用 UV 檢測器之高效液相層析分析在波長 280nm 檢測出之全部成分的全量，成分 A 為 98.0 面積%以上 99.99 面積%以下，成分 B 為 1.50 面積%以下。

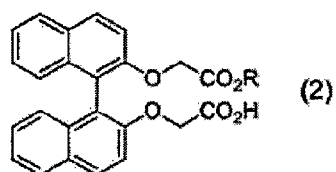
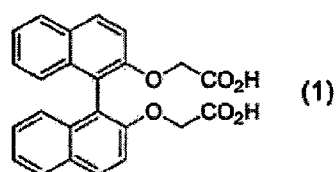


【英文】

An objective of this invention is to improve resin physical properties such as heat resistance (glass transition temperature) of resins such as a

polyester obtained by 2,2'-bis (carboxymethoxy) -1,1'-binaphthyl. As a solution, the present invention provides a composition for resin raw material containing a compound represented by the following formula (1) as Component A, and a compound represented by the following formula (2) as Component B, and the composition ratio thereof is in the following range.

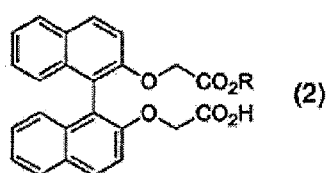
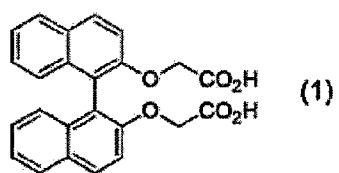
[composition ratio]: relative to the total amount of all components detected at a wavelength of 280 nm by high performance liquid chromatography analysis using a UV detector, Component A is 98.0 area% or more and 99.99 area% or less, and Component B is 1.50 area% or less.



【指定代表圖】 本案無圖式。

【代表圖之符號簡單說明】 無。

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 樹脂原料用組成物

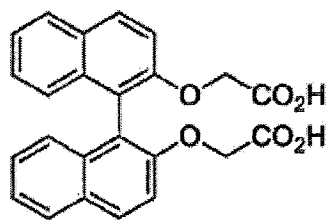
【英文發明名稱】 COMPOSITION FOR RESIN RAW MATERIAL

【技術領域】

【0001】 本發明有關於以 2,2'-雙(羧基甲氧基)-1,1'-聯萘作為主成分之樹脂原料用組成物。

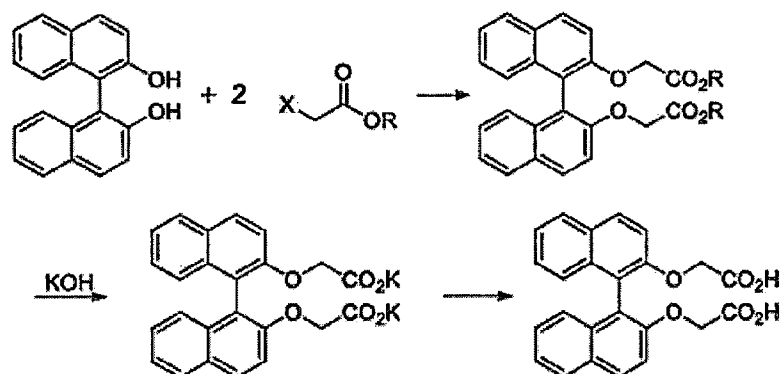
【先前技術】

【0002】 近年來，以具有聯萘骨格之二羧酸成分作為聚合成分之聚酯樹脂或聚酯碳酸酯樹脂由於高折射率及低雙折射等光學特性優異且具備高度的耐熱性，因此被期待作為光碟、透明導電性基盤、光學過濾器等光學構件的原料。其中，以具有下述化學式所示之化學構造的 2,2'-雙(羧基甲氧基)-1,1'-聯萘作為聚合成分所製造之樹脂，尤其以光學特性優異而受到著目(例如專利文獻 1 至 3 等)。

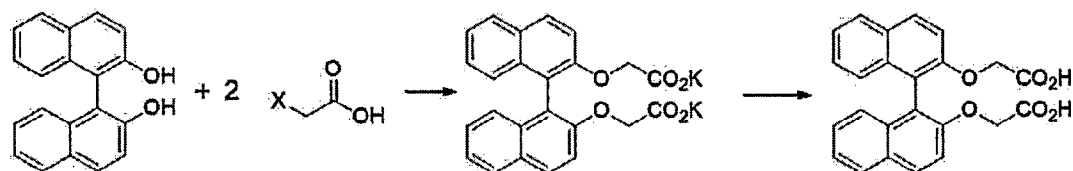


就上述化學式所示之 2,2'-雙(羧基甲氧基)-1,1'-聯萘之製造方法而言，已知有：如下述反應式 1 所示，使 1,1'-聯萘-2,2'-二醇與鹵化乙酸酯反應之方法，或如下述反應式 2 所示，使 1,1'-聯萘-2,2'-二醇與鹵化乙酸反應之方法。

<反應式 1>



<反應式 2>



然而，本發明人確認到，在上述反應式 1 所示之製造方法中，會因水解後生成的來自鹵化乙酸酯的醇(ROH)的影響，而副生成出 2,2'-雙(羧基甲氧基)-1,1'-聯萘之羧酸與該醇反應而成的酯體，在使用所獲得之生成物製造樹脂時，有著會成為耐熱性不充分的樹脂的問題。

而且，在上述反應式 2 所示之製造方法中，醚化反應時會大量生成副生成物，有著精製會非常困難，無法成為高性能的樹脂原料的問題。

在如此之狀況下，期望一種樹脂原料，其可獲得耐熱性等樹脂物性優異的樹脂。而且，由於獲得色相良好的樹脂在光學用途上係重要而且有意義，故亦期望有為了此目的的樹脂原料。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】

[專利文獻 1] 日本特開 2018-002893 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2018-002894 號公報

[專利文獻 3] 日本特開 2018-002895 號公報

【發明內容】

(發明欲解決之課題)

【0004】 本發明係以上述情事為背景而研創者，其課題為由 2,2'-雙(羧基甲氧基)-1,1'-聯萘所獲得之聚酯等樹脂的耐熱性(玻璃轉移溫度)等樹脂物性的改善。

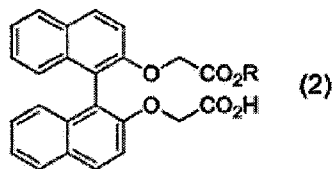
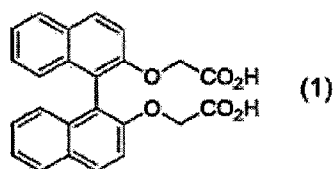
(解決課題之手段)

【0005】 本發明人為了解決上述課題而進行深入探討，結果發現在以 2,2'-雙(羧基甲氧基)-1,1'-聯萘作為主成分之樹脂原料中，藉由將屬於副生成物之單酯體的含量設為在特定量以下的範圍，會改善耐熱性(玻璃轉移溫度)等樹脂物性，遂完成本發明。

【0006】 本發明如下所述。

1. 一種樹脂原料用組成物，含有
作為成分 A 之下述式(1)所示之化合物、及
作為成分 B 之下述式(2)所示之化合物，
而且，其組成比係在下述範圍；

[組成比]：相對於藉由使用 UV 檢測器之高效液相層析分析在波長 280nm 檢測出之全部成分的全量，成分 A 為 98.0 面積%以上 99.99 面積%以下，成分 B 為 1.50 面積%以下。



(式中，R 表示碳原子數 1 至 8 之烷基或碳原子數 6 至 12 之芳基)。

(發明之效果)

【0007】 藉由使用本發明之樹脂原料用組成物，會大幅改善所獲得之樹脂之耐熱性(玻璃轉移溫度)等樹脂物性，而為有用者。

而且，藉由使用本發明之樹脂原料用組成物，可穩定地獲得到色相亦為優異的樹脂，在工業上亦為有利。

亦即，本發明之樹脂原料用組成物之提供，就在工業上穩定地獲得耐熱性等樹脂物性優異，色相良好之樹脂而言，非常有用。

【實施方式】

【0008】 以下詳細說明本發明。

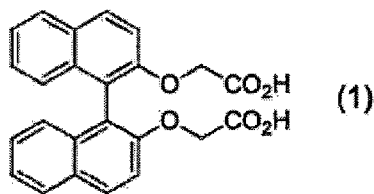
本發明係有關於以屬於成分 A 之 2,2'-雙(羧基甲氧基)-1,1'-聯萘作為主成分，並且含有微量的成分 B 之樹脂原料用組成物。其組成比為，在使用 UV 檢測器之高效液相層析分析中，相對於在波長 280nm 檢測出之全部成分的全量，成分 A 為 98.0 面積%以上 99.99 面積%以下，成分 B 為 1.50 面積%以下。於該組成比中，成分 B 的下限值並非為零，本發明之樹脂原料用組成物係含有雖然微量但必定有的成分 B。

在此，關於本發明之樹脂原料用組成物含有成分 B，係如在實施例中詳細說明般，於使用 UV 檢測器之高效液相層析分析中，除了提高試料濃度而確認的方法之外，還可藉由 NMR 確認。

【0009】 <成分 A>

本發明之樹脂原料用組成物為含有作為成分 A 之下述式(1)所示之 2,2'-雙(羧基甲氧基)-1,1'-聯萘作為主成分者。

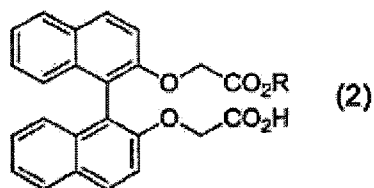
相對於藉由使用 UV 檢測器之高效液相層析分析在波長 280nm 檢測出之全部成分的全量，於本發明之樹脂原料用組成物中之成分 A 的含量為 98.0 面積%以上 99.99 面積%以下。其下限值較佳為 99.0 面積%以上，更佳為 99.5 面積%以上，再佳為 99.7 面積%以上，特佳為 99.8 面積%以上。



【0010】 <成分 B>

本發明之樹脂原料用組成物為相對於藉由使用 UV 檢測器之高效液相層析分析在波長 280nm 檢測出之全部成分的全量，在 1.50 面積%以下的範圍含有下述式(2)所示之化合物作為成分 B 者。其上限值較佳為 1.00 面積%以下，更佳為 0.50 面積%以下，再佳為 0.20 面積%以下，特佳為 0.10 面積%以下。而且，其下限值並非為零，本發明之樹脂原料用組成物係含有極少量的成分 B。另外，從經濟性的觀點來看，成分 B 較佳為 0.01 面積%以上，更佳為 0.02 面積%以上，特佳為 0.03 面積%以上。

使用含有多於 1.50 面積%的下述式(2)所示之化合物之樹脂原料用組成物所獲得的樹脂，會成為耐熱性降低者，在工業用途會產生問題。



(式中，R 表示碳原子數 1 至 8 之烷基或碳原子數 6 至 12 之芳基)。

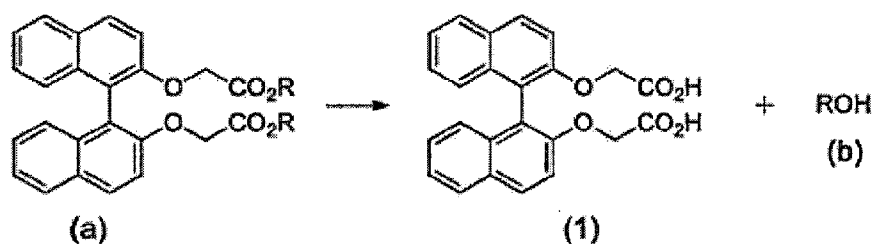
上述式(2)中之「R」為碳原子數 1 至 8 之烷基或碳原子數 6 至 12 之芳基。碳原子數 1 至 8 之烷基具體上可列舉例如甲基、乙基、正丙基等直鏈狀烷基、異丙基、異丁基等與氧原子鍵結的碳為 1 級或 2 級碳之分支鏈狀烷基等。其中，較佳為直鏈狀烷基。碳原子數 6 至 12 之芳基具體上可列舉例如苯基、甲基苯基、乙基苯基、二甲苯基、三甲基苯基、四甲基苯基、聯苯基、萘基等。上述式(2)中之「R」較佳為碳原子數 1 至 8 之烷基。

【0011】 <樹脂原料用組成物之製造方法>

以下說明本發明之樹脂原料用組成物之製造方法。

本發明之樹脂原料用組成物可藉由下述反應式 A 所示之製造方法而獲得。具體上，可藉由在下述式(a)所示之二酯的水解反應後，從反應系統中餾除來自酯的下述式(b)所示之醇，其後，將反應液設為酸性，在有機溶劑的存在下使 2,2'-雙(羧基甲氧基)-1,1'-聯萘析出，而獲得含有微量的本發明之成分 B 之本發明之樹脂原料用組成物。

<反應式 A>

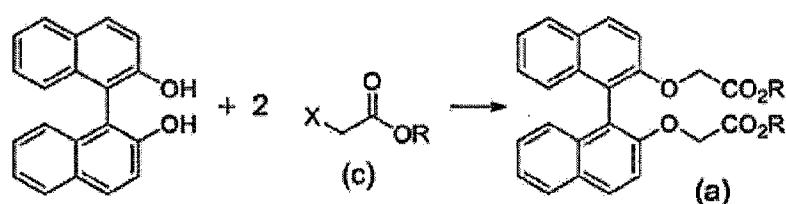


(式中，R 表示碳原子數 1 至 8 之烷基或碳原子數 6 至 12 之芳基)。

上述式(a)、式(b)中之「R」係與上述式(2)中之「R」相同，其具體例、合適例亦相同。

【0012】 <獲得式(a)所示之二酯之反應方法>

如下述反應式所示，式(a)所示之二酯可藉由使 1,1'-聯萘-2,2'-二醇與下述式(c)所示之鹵化乙酸酯反應的方法而獲得。



(式中，R 表示碳原子數 1 至 8 之烷基或碳原子數 6 至 12 之芳基)。

上述式(c)中之「R」係與上述式(2)中之「R」相同，其具體例、合適例亦相同。而且，式(c)中之「X」為鹵原子，較佳為氯原子、溴原子、碘原子。

式(a)所示之二酯的合成中，可併用烷基酯部分為相異之二種以上的式(c)所示之鹵化乙酸酯，但為了將精製設為簡便者，較佳係使用一種式(c)所示之鹵化乙酸酯。以相對於 1,1'-聯萘-2,2'-二醇而言的添加莫耳比計，該式(c)所示之鹵化乙酸酯的使用量，若為理論值(2.0)以上就無特別限定，但

通常使用 2 莫耳以上，較佳係使用 2.1 至 3.0 莫耳，更佳係使用 2.2 至 2.8 莫耳。

【0013】(反應溶劑)

上述式(a)所示之二酯的合成可不使用反應溶劑，但從工業上生產時的操作性或反應速度的提升等理由來看，較佳係使用反應溶劑。反應溶劑只要在反應溫度中不會從反應容器餾出，且對反應為非活性則無特別限制，可列舉例如二乙基酮、甲基異丁基酮、甲基戊基酮、2-辛酮、環戊酮、環己酮等碳數 5 至 8 之鏈狀或環狀酮系溶劑、或乙腈、丙腈等碳數 2 至 6 的鏈狀腈系溶劑。此等反應溶劑可分別單獨使用，而且，為了調整極性，亦可適當地併用二種以上。其中較佳為甲基異丁基酮、乙腈。相對於 1,1'-聯萘-2,2'-二醇 100 重量份，反應溶劑的使用量較佳為以 150 至 500 重量份的範圍使用，更佳為以 200 至 300 重量份的範圍使用。

【0014】(鹼)

上述式(a)所示之二酯的合成較佳係藉由鹼而使 1,1'-聯萘-2,2'-二醇進行成鹽後，與上述式(c)所示之鹵化乙酸酯反應。如此之鹼並無特別限定，但可以適合使用例如碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀等鹼金屬碳酸鹽、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀等鹼金屬碳酸氫鹽、氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物，除此以外，還可適合使用三乙基胺，吡啶等有機鹼等。此等可單獨使用，亦可混合二種以上使用。其中，較佳為碳酸鈉或碳酸鉀。

相對於 1,1'-聯萘-2,2'-二醇 1 莫耳，此等鹼的使用量較佳為 2.0 至 2.5 莫耳，更佳為 2.05 至 2.15 莫耳。

(鹼金屬碘化物)

上述式(a)所示之二酯的合成可在鹼金屬碘化物存在下進行反應。鹼金屬碘化物具體上可列舉例如碘化鉀、碘化鈉、碘化銫、碘化鋰等。此等可單獨使用，亦可混合二種以上而使用。

相對於 1,1'-聯萘-2,2'-二醇 1 莫耳，鹼金屬碘化物之使用量較佳為 1 至 25 莫耳%的範圍，更佳為 2 至 15 莫耳%的範圍，再佳為 2.5 至 10 莫耳%的範圍，特佳為 3 至 5 莫耳%的範圍。

【0015】(反應溫度、壓力)

反應溫度通常為 50 至 150℃，較佳係 70 至 130℃的範圍，更佳係 90 至 110℃的範圍。反應溫度高時，會因所生成的上述式(a)所示之二酯的水解等而使產率降低，而反應溫度低時，反應速度會變慢，因而不佳。反應壓力通常係在常壓下進行，但依據所使用的有機溶劑的沸點而定，亦能以使反應溫度成為前述範圍內的方式在加壓或減壓下進行。

(反應終點)

反應的終點可藉由液相層析或氣相層析分析得到確認。較佳係將未反應之 1,1'-聯萘-2,2'-二醇消失，而變得無法確認上述式(a)所示之二酯的增加之時間點作為反應的終點。反應時間會依反應溫度等反應條件而異，但通常在 1 至 30 小時左右結束。

反應結束後，將「於反應液中添加水進行攪拌後，予以靜置而分離水層之水洗操作」實施 2 次以上的複數次，藉此可將反應液中之無機鹽除去。相對於所使用的 1,1'-聯萘-2,2'-二醇 100 重量份，水洗操作 1 次之水的使用量較佳係以 150 至 600 重量份的範圍使用，更佳係以 200 至 400 重量份的範圍使用，溫度較佳為 60 至 100℃的範圍，更佳為 70 至 90℃的範圍。

關於攪拌，若使油層與水層充分接觸即可，所需要的時間會依裝置而異，但通常若為 30 分鐘左右即足夠。

【0016】 <水解反應>

(反應溶劑)

於反應式 A 中的水解反應，可使用在上述式(a)所示之二酯的合成反應結束後、水洗操作完成後的溶液進行。而且，使用經精製之上述式(a)所示之二酯進行該水解反應時，較佳係使用有機溶劑與水的混合溶劑作為反應溶劑。所使用之有機溶劑具體上可列舉例如二乙基酮、甲基異丁基酮、甲基戊基酮、2-辛酮、環戊酮、環己酮等碳數 5 至 8 之鏈狀或環狀酮系溶劑、或乙腈、丙腈等碳數 2 至 6 之鏈狀腈系溶劑。相對於上述式(a)所示之二酯 100 重量份，所使用之有機溶劑的使用量較佳為 100 至 600 重量份，更佳為 130 至 400 重量份。而且，相對於上述式(a)所示之二酯 100 重量份，所使用之水的量較佳為 10 至 200 重量份，更佳為 20 至 150 重量份。

【0017】 (鹼)

為了將上述式(a)所示之二酯水解，而使用鹼。所使用之鹼，具體上可列舉例如氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀等鹼金屬氫氧化物。所使用的鹼可直接使用固體，亦可在水溶液的狀態下使用。將鹼作為水溶液來使用時的濃度較佳為 10 至 60 重量%，更佳為 20 至 50 重量%。

相對於上述式(a)所示之二酯 1 莫耳，此等鹼的使用量較佳為 2.0 至 6.0 莫耳，更佳為 2.5 至 4.0 莫耳。

(反應溫度)

反應溫度通常為 30 至 100°C，較佳係 50 至 90°C 的範圍，更佳係 60 至 80°C 的範圍，較佳係在維持此溫度的情況下，添加或滴入上述鹼或其水溶液。

反應通常為 1 至 10 小時左右結束。

【0018】 <將生成之式(b)所示之醇從反應系統中餾除的方法>

於本發明之樹脂原料用組成物之製造方法中，較佳係具有在上述水解反應後，將藉由水解反應而生成之式(b)所示之醇從反應系統中餾除的步驟。

(溫度)

將上述式(b)所示之醇從反應系統中餾除的溫度較佳為 40 至 130°C 的範圍，更佳為 60 至 100°C 的範圍，再佳為 70 至 90°C 的範圍。

(壓力)

將上述式(b)所示之醇從反應系統中餾除的壓力可為常壓亦可為減壓下，但在工業上實施時，在減壓下的實施會更有效率地使溶劑餾出，故為較佳。

(溶劑)

將上述式(b)所示之醇從反應系統中餾除時，視需要，可在反應系統中追加有機溶劑。追加之溶劑可列舉例如總碳數為 5 至 8 個的範圍的鏈狀酮溶劑，例如二乙基酮、甲基異丁基酮、甲基戊基酮、甲基己基酮、2-辛酮等。

(餾除分量)

將上述式(b)所示之醇從反應系統中餾除之際，相對於上述式(a)所示之二酯 100 重量份，包含餾除之該醇與視需要而於反應系統中追加之有機溶劑的餾除分量較佳為餾除 150 至 450 重量份的範圍的量，更佳為 200 至 300 重量份。

【0019】 <將反應液酸性化的方法>

於本發明之樹脂原料用組成物之製造方法中，在將上述式(b)所示之醇從反應系統中餾除之步驟之後，較佳為將反應液設為酸性。將該反應液酸性化之際所使用之酸，具體上可列舉例如氯化氫、溴化氫、硫酸等無機酸；或對甲苯磺酸、甲磺酸、三氟甲磺酸等有機酸。相對於上述式(a)所示之二酯 1 莫耳，此等酸的使用量較佳為 2.2 至 4.0 莫耳，更佳為 2.5 至 3.0 莫耳。

相對於上述式(a)所示之二酯 1 莫耳，使用濃鹽酸作為酸時的使用量以氯化氫換算較佳為 2.2 至 4.0 莫耳，更佳為 2.5 至 3.0 莫耳。

將該反應液酸性化之際的溶劑，具體上可列舉例如二乙基酮、甲基異丁基酮、甲基戊基酮、2-辛酮、環戊酮、環己酮等碳數 5 至 8 之鏈狀或環狀酮溶劑。相對於上述式(a)所示之二酯 100 重量份，反應溶劑的使用量較佳為 250 至 1050 重量份，更佳為 350 至 900 重量份。

【0020】 <在有機溶劑的存在下使成分 A 析出之方法>

本發明之樹脂原料用組成物之製造方法中，在將上述反應液設為酸性後，較佳為在有機溶劑的存在下使成分 A 析出。將上述反應液設為酸性後，使成分 A 析出前，較佳為將反應溶液水洗，更佳為以水洗操作後的水層成為中性至弱酸性左右的程度水洗一次至複數次。

(溶劑)

成分 A 的析出可在至少有有機溶劑的存在下進行。不只在有機溶劑的存在下，亦可在有機溶劑與水的混合物的存在下進行，其中，較佳係於「(a) 選擇自總碳數為 5 至 8 個的範圍之鏈狀酮溶劑之一種以上、(b) 選擇自總碳數為 5 至 8 個的範圍之環狀酮溶劑之一種以上、(c) 選擇自總碳數為 4 至 8 個的範圍之環狀醚溶劑之一種以上、(d) 選擇自總碳數為 4 至 8 個的範圍之環狀酯溶劑之一種以上、或(e) 選擇自總碳數為 3 至 8 個的範圍之鏈狀酮溶劑之一種以上」與水之混合溶劑、此等溶劑(a)至(e)之任一者的存在下，使成分 A 析出。此等中，適宜為水的溶解度低的甲基異丁基酮、甲基戊基酮、2-辛酮，相對於所使用之結晶或溶液中所含之成分 A 100 重量份，使成分 A 溶解之鏈狀酮溶劑的使用量較佳為 250 至 1000 重量份，更佳為 300 至 800 重量份，再佳為 400 至 600 重量份。相對於所使用之結晶或溶液中所含之成分 A 100 重量份，使成分 A 溶解之環狀酮溶劑、環狀醚溶劑、環狀酯溶劑的使用量較佳為 50 至 600 重量份，更佳為 50 至 400 重量份，再佳為 100 至 200 重量份。

(溫度)

使成分 A 析出之溫度，例如使用甲基異丁基酮、甲基戊基酮、2-辛酮等時，較佳為 90 至 130℃，更佳為 95 至 105℃。

可將把成分 A 溶解於有機溶劑而獲得之溶液直接冷卻，使成分 A 析出，亦可藉由蒸餾將有機溶劑從該溶液餾出的同時使結晶析出。溶劑餾出所花費的時間較佳為 2 至 15 小時，更佳為 4 至 10 小時，再佳為 6 至 8 小時。

使成分 A 析出之際，較佳為使結晶析出後或使結晶析出的同時冷卻，其冷卻速度較佳為每 1 小時 5 至 15℃，更佳為 7 至 12℃。而且，使結晶析出之際，雖然可不使用種晶，但較佳為使用種晶者，可以將在無種晶下析出之結晶作為種晶使用。最終的冷卻溫度較佳為 20 至 60℃，更佳為 25 至 35℃。冷卻至上述溫度後，將析出之結晶藉由過濾操作而分離。

獲得之結晶可視需要而以相同的條件再結晶，來獲得成分 B 的含量少的樹脂原料用組成物。

【0021】 <乾燥>

於本發明之樹脂原料組成物之製造方法中，在使上述成分 A 析出後，較佳係將所獲得之結晶乾燥。藉由乾燥，可將在使上述成分 A 析出之際所使用之溶劑除去。可將藉由晶析所獲得之結晶在減壓下較佳係於 60 至 120℃ 實施該乾燥，更佳係在減壓下於 70 至 110℃ 實施該乾燥。乾燥之際可為常壓亦可為減壓下，但在工業上實施時，在減壓下的實施會更有效率，從可將在使上述成分 A 析出之際所使用的溶劑除去來看為適合。

【0022】 <樹脂原料用組成物>

使用本發明之樹脂原料用組成物所製造之樹脂，其種類並無特別限定，但適宜為聚酯樹脂或聚酯碳酸酯樹脂。此等樹脂可為隨機、嵌段及交替共聚物之任一構造。而且，製造聚酯樹脂、聚酯碳酸酯樹脂等之際，可使用公知的脂肪族及/或芳香族二醇，在無損於本案效果的範圍，亦可併用其他的二羧酸。

[實施例]

【0023】 以下藉由實施例來具體地說明本發明，但本發明並不限定於此等實施例。

分析方法如下所述。

<分析方法>

1. 決定本發明之成分 A 與成分 B 的在本發明中的組成比之方法

以下述條件進行高效液相層析分析，來決定在實施例、比較例所獲得之樹脂原料用組成物中之成分 A 與成分 B 的在本發明中之組成比。

(1) 分析裝置與分析條件

測定裝置：高效液相層析分析裝置(UFLC)(島津製作所股份有限公司製)

泵：LC-20AD

管柱烘箱：CTO-20A

檢測器：SPD-20A(UFLC)，槽(cell)長 5mm

管柱：HALO-C18(管柱 3.0×75mm，粒徑 2.7 μ m，advanced materials technology 公司製)

烘箱溫度：50℃

流量：0.7ml/min

移動相：(A)乙腈，(B)0.1vol%磷酸水

梯度條件：(A)體積%(自分析開始起的時間)

30%(0min)→100%(12min)→100%(15min)

檢測波長：280nm

試料濃度：0.8mg/ml

試料注入量：5 μ l

(2) 於本發明中之「全部成分」之決定方法

於本發明中之藉由使用 UV 檢測器之高效液相層析分析在波長 280nm 檢測出之全部成分，係意指設定下述波形處理與最小波峰面積，並依此判斷為包括雜質的「波峰」的成分。

波形處理參數：Width 5sec 以上，Slope 200 μ V/min 以上

最小波峰面積：相對於成分 A 的波峰面積而言為 0.006%以上

(3) 於本發明中之組成比之決定方法

由成分 A 及成分 B 的波峰面積相對於藉由上述(2)所決定之「全部成分」的波峰面積的合計的比率，來決定組成比。

【0024】 2. 確認本發明之成分 B 存在的方法

於上述(1)的分析條件中，僅將試料濃度變更為「10mg/ml」，藉由進行高效液相層析分析，在上述 1.(1)的分析條件，即便是成分(B)比檢測極限還少的本發明之樹脂原料用組成物中，亦可確認到含有成分(B)。

試料濃度為 10mg/ml 之樣品可藉由下列方式調製：將含有成分 A 與成分 B 之樹脂原料用組成物精秤 500mg，添加乙腈約 40ml 與水約 1g 之混合溶劑並使其溶解。於此溶液中添加乙腈，使全量為 50ml。

【0025】 3. 樹脂性能評估試驗的分析方法

(1) 重量平均分子量的分析係藉由下述凝膠滲透層析測定而進行。

裝置：Tosoh 股份有限公司製 HLC-8320GPC

流量：0.35ml/min

移動相：四氫呋喃

注入量：20 μ l

管柱：TSKgel guardcolumn SuperMP(HZ)-N，TSKgel

SuperMultiporeHZ-N $\times$ 3 支

檢測器：RI

解析方法：設為以聚苯乙烯換算的相對分子量。

聚苯乙烯標準品使用 Tosoh 股份有限公司製 A-500、A-2500、A-5000、
F-1、F-2、F-4。

(2) 玻璃轉移溫度(Tg)係各別藉由下述之示差掃描熱量計中，將測定試料在氮氣流下升溫至 300℃ 後冷卻，在下述條件下再度加熱來測定。

裝置：實施例 1、2 及比較例 1、2：DSC-60(島津製作所股份有限公司製)

實施例 3、4 及比較例 3 至 6：DSC7020(Hitachi High-Tech Science 股份有限公司製)

測定試料量：7 至 10mg

升溫速度：10℃/分鐘(30℃至 110℃)

氮流量：50ml/分鐘

(3) 色相係藉由下述色差計而測定。

測定機器：日本電色工業股份有限公司製 TZ 6000

以蒸餾水實施上述測定機器的「標準校正」後，測定熔融狀態的樹脂之熔融色。

【0026】 <實施例 1>

將 1,1'-聯萘-2,2'-二醇 100 重量份、甲基異丁基酮 150 重量份、碳酸鉀 101 重量份、碘化鉀 2.1 重量份添加於具備攪拌器的容器中並升溫至 90℃，在 90 至 100℃ 溫度攪拌 1 小時。調製出氯乙酸乙酯 94 重量份、N-甲基吡咯啉酮 1 重量份的混合溶液後，在將反應液的溫度保持在 90 至 102℃ 的情況下將該混合溶液滴入。攪拌 10 小時後，添加水 400 重量份並在 80 至 85℃ 攪拌後，予以靜置並除去水層。接著，於所得之油層中，添加甲基異丁基酮 300 重量份後，在反應液溫度保持於 80 至 85℃ 的情況下將 48% 氫氧化鉀水溶液 87.4 重量份滴入。

滴入結束後，在 80 至 85℃ 進行 2 小時的攪拌，將甲基異丁基酮 400 重量份添加至反應液中，將反應液的溫度保持在 75 至 85℃ 的情況下在減壓下(最終的減壓度：40kPa)將甲基異丁基酮、乙醇及水餾出 400 重量份。

在殘餘液中添加水 300 重量份與甲基異丁基酮 520 重量份，將 35% 鹽酸 109 重量份在保持在 80 至 85℃ 的情況下滴入，在相同溫度攪拌 30 分鐘。靜置後，除去水層，進行兩次「於所獲得的油層中添加水 250 重量份並攪拌，將水層分離除去的水洗操作」。

接著在 45kPa 的減壓下，從所獲得之油層藉由蒸餾將水及甲基異丁基酮 654 重量份餾出。在餾出途中，於 95℃ 添加藉由以往公知的製造方法所得之種晶 0.3 重量份，使結晶析出。其後，將含有結晶之液體冷卻至 25℃，過濾並獲得含有成分 A 之結晶體。

在具備攪拌機之容器中添加取得之結晶體 100 重量份、甲基異丁基酮 650 重量份、水 142 重量份，升溫至 85℃ 並使其溶解，將水層分離除去。進行複數次「於所獲得之油層中添加水並在 80 至 85℃ 攪拌後，將水層分

離除去之水洗操作」。接著在常壓下，藉由蒸餾將水及甲基異丁基酮 390 重量份餾出。在餾出途中，於 95°C 添加藉由以往公知的製造方法所得之種晶 0.3 重量份，使結晶析出。之後，將晶析液冷卻至 25°C 並過濾，接著在減壓下進行乾燥，取得樹脂原料用組成物 85 重量份。相對於藉由使用 UV 檢測器之高效液相層析分析在波長 280nm 檢測出之全部成分的全量，所獲得之樹脂原料用組成物係含有 99.8 面積%之成分 A，0.04 面積%之成分 B。

【0027】 <比較例 1>

於四頸燒瓶中添加藉由與實施例 1 相同的方法所獲得之含有成分 A(2,2'-雙(羧基甲氧基)-1,1'-聯萘) 99.8 面積%之組成物 180 重量份、甲基異丁基酮 1200 重量份、乙醇 31 重量份、濃鹽酸 46 重量份、水 380 重量份，升溫至 80°C，在相同溫度攪拌 10 小時。靜置後，除去水層。進行三次「於獲得之油層中添加水並攪拌，將水層分離除去之水洗操作」。接著在常壓下，從獲得之油層藉由蒸餾將水及甲基異丁基酮 810 重量份餾出。在餾出途中，於 95°C 添加藉由以往公知的製造方法所得之種晶，確認到結晶的析出。之後，將析出了結晶之溶液冷卻至 25°C，過濾，取得樹脂原料用組成物 51.5 重量份。相對於藉由使用 UV 檢測器之高效液相層析分析在波長 280nm 檢測出之全部成分的全量，所獲得之樹脂原料用組成物係含有 95.1 面積%之成分 A，4.74 面積%之成分 B。

【0028】 <實施例 2>

將於實施例 1 中藉由再結晶而獲得之本發明之樹脂原料用組成物 300 重量份與比較例 1 所獲得之樹脂原料用組成物 100 重量份混合。相對於藉由使用 UV 檢測器之高效液相層析分析在波長 280nm 檢測出之全部成分的

全量，所獲得之樹脂原料用組成物係含有 98.6 面積%之成分 A，1.21 面積%之成分 B。

【0029】 <比較例 2>

將於實施例 1 中藉由再結晶而獲得之本發明之樹脂原料用組成物 100 重量份與比較例 1 所獲得之組成物 100 重量份混合。相對於藉由使用 UV 檢測器之高效液相層析分析在波長 280nm 檢測出之全部成分的全量，所獲得之樹脂原料用組成物係含有 97.5 面積%之成分 A，2.37 面積%之成分 B。

【0030】 <樹脂原料用組成物之性能評估確認試驗>

針對上述實施例 1、2、比較例 1、2 之樹脂原料用組成物，依據下述說明之方法製造樹脂，評估獲得之樹脂的性能。

・樹脂製造方法

在具備空氣氣冷器、氣體吹入管的試驗管(VIDTEC HIGH GRADE GLASS)中添加實施例 1 之樹脂原料用組成物 73.6 重量份與環己烷二甲醇 26.4 重量份，進行四次「減壓(10kPa>)後以氮復壓之操作」，將試驗管內以氮置換。將氮的流量調節為 250ml/min 後，以金屬塊(metal block)(Hot Dry Bath HOTB624K，AS ONE 股份有限公司製)升溫至 200℃，保持 10 分鐘。其後，進一步升溫而在 230℃加熱 60 分鐘後，將樹脂取出至槽(vat)中並冷卻。

獲得之聚酯樹脂係重量平均分子量 4837、玻璃轉移溫度(Tg)94.1℃、色相 APHA170。

將實施例 2、比較例 1、2 之樹脂原料用組成物也同樣地製造樹脂，針對獲得之樹脂性能進行分析。

將實施例 1、2、比較例 1、2 之樹脂原料用組成物之組成比與獲得之樹脂之性能統整表示於下述表 1。

【0031】 [表 1]

樹脂原料用 組成物	組成比		Tg (℃)	色相 APHA	重量平均 分子量
	成分 A	成分 B			
實施例 1	99.8	0.04	94.11	170	4837
實施例 2	98.6	1.21	93.70	205	4619
比較例 2	97.5	2.37	92.91	233	4758
比較例 1	95.1	4.74	92.28	267	4619

【0032】 <實施例 3>

藉由與上述實施例 1 相同的方法，使用 1,1'-聯萘-2,2'-二醇 420 重量份、碳酸鉀 425 重量份、碘化鉀 9 重量份、氯乙酸乙酯 396 重量份及 48% 氫氧化鉀水溶液 367 重量份，取得樹脂原料用組成物 502 重量份。相對於藉由使用 UV 檢測器之高效液相層析分析在波長 280nm 檢測出之全部成分的全量，所獲得之樹脂原料用組成物係含有 99.8 面積%之成分 A，0.05 面積%之成分 B。

【0033】 <比較例 3>

藉由與上述比較例 1 相同的方法，取得樹脂原料用組成物 50.5 重量份。相對於藉由使用 UV 檢測器之高效液相層析分析在波長 280nm 檢測出之全部成分的全量，所獲得之樹脂原料用組成物係含有 95.0 面積%之成分 A，4.77 面積%之成分 B。

【0034】 <實施例 4>

將實施例 3 之樹脂原料用組成物 12.07 重量份與比較例 3 所獲得之樹脂原料用組成物 4.33 重量份混合。相對於藉由使用 UV 檢測器之高效液相層析分析在波長 280nm 檢測出之全部成分的全量，所獲得之樹脂原料用組成物係含有 98.7 面積%之成分 A，1.19 面積%之成分 B。

【0035】 <比較例 4>

將實施例 3 之樹脂原料用組成物 6.08 重量份與比較例 3 所獲得之組成物 6.00 重量份混合。相對於藉由使用 UV 檢測器之高效液相層析分析在波長 280nm 檢測出之全部成分的全量，所獲得之樹脂原料用組成物係含有 97.4 面積%之成分 A，2.39 面積%之成分 B。

【0036】 <比較例 5>

將實施例 3 之樹脂原料用組成物 7.59 重量份與比較例 3 所獲得之組成物 4.50 重量份混合。相對於藉由使用 UV 檢測器之高效液相層析分析在波長 280nm 檢測出之全部成分的全量，所獲得之樹脂原料用組成物係含有 98.1 面積%之成分 A，1.79 面積%之成分 B。

【0037】 <比較例 6>

將實施例 3 之樹脂原料用組成物 4.11 重量份與比較例 3 所獲得之組成物 8.00 重量份混合。相對於藉由使用 UV 檢測器之高效液相層析分析在波長 280nm 檢測出之全部成分的全量，所獲得之樹脂原料用組成物係含有 96.7 面積%之成分 A，3.15 面積%之成分 B。

【0038】 使用實施例 3、4、比較例 3 至 6 的樹脂原料用組成物，依據上述樹脂製造方法製造樹脂，針對獲得之樹脂性能進行分析。

將實施例 3、4、比較例 3 至 6 的樹脂原料用組成物之組成比與獲得之樹脂之性能統整表示於下述表 2。

【0039】 [表 2]

樹脂原料用 組成物	組成比		Tg (℃)	色相 APHA
	成分 A	成分 B		
實施例 3	99.8	0.05	101.3	177
實施例 4	98.7	1.19	101.2	200
比較例 5	98.1	1.79	100.2	217
比較例 4	97.4	2.39	100.3	272
比較例 6	96.7	3.15	100.2	273
比較例 3	95.0	4.77	99.1	241

【0040】 本發明之樹脂原料用組成物由於可大幅改善使用本發明之樹脂原料用組成物所獲得之樹脂的耐熱性(玻璃轉移溫度)等樹脂物性，故為有用。

而且，藉由使用本發明之樹脂原料用組成物，可穩定地獲得色相亦優異的樹脂，工業上亦為有利。關於獲得色相良好的樹脂，在光學用途上係特別重要而且有意義。

亦即，本發明之樹脂原料用組成物之提供，就在工業上穩定獲得耐熱性等樹脂物性優異、色相良好的樹脂之點而言，非常有用。

【發明申請專利範圍】

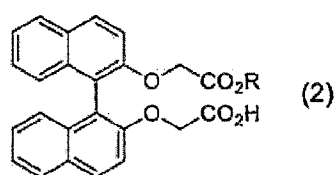
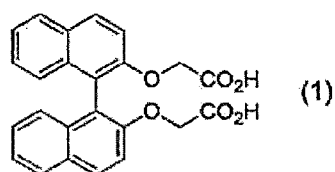
【請求項1】 一種樹脂原料用組成物，含有：

作為成分 A 之下述式(1)所示之化合物、及

作為成分 B 之下述式(2)所示之化合物，

而且，其組成比係在下述範圍；

組成比：相對於藉由使用 UV 檢測器之高效液相層析分析在波長 280nm 檢測出之全部成分的全量，成分 A 為 99.0 面積%以上 99.99 面積%以下，成分 B 為 1.00 面積%以下；



式中，R 表示碳原子數 1 至 8 之烷基。