

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年3月31日(31.03.2022)



(10) 国際公開番号
WO 2022/065381 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 1/04 (2006.01) C08G 75/045 (2016.01)
C08G 75/0213 (2016.01) C08G 75/18 (2006.01)
C08G 75/0268 (2016.01) C08G 75/20 (2016.01)
C08G 75/0286 (2016.01) C08G 79/00 (2006.01)
C08G 75/029 (2016.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/034860

(22) 国際出願日: 2021年9月22日(22.09.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2020-160170 2020年9月24日(24.09.2020) JP
特願 2021-045174 2021年3月18日(18.03.2021) JP

(71) 出願人: 学校法人早稲田大学 (WASEDA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 Tokyo (JP). 株式会社日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.)

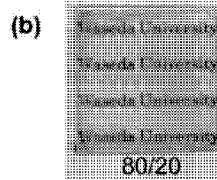
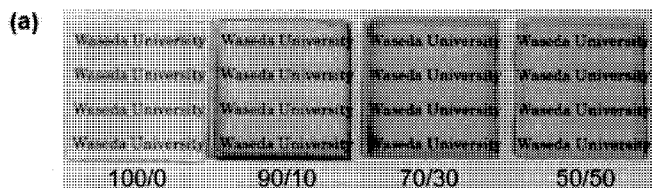
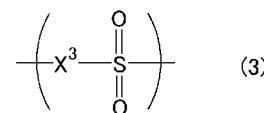
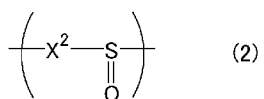
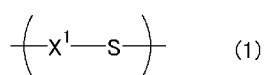
[JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 小柳 津 研 一 (OYAIZU, Kenichi); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 松島 貫太 (MATSUSHIMA, Kanta); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 渡辺 清 瑚 (WATANABE, Seigo); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). ▲高 ▼山 央 (TAKAYAMA, Teru); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 西尾 博 道 (NISHIO, Hiromichi); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 三浦 智 弘 (MIURA, Tomohiro); 〒1698050 東京都新宿区戸塚町1丁目104番地 学校法人早稲田大学内 Tokyo (JP). 中村 潤一 (NAKAMURA, Jun-ichi); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日

(54) Title: SULFUR-CONTAINING POLYMER, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND SULFUR-CONTAINING POLYMER COMPOSITION

(54) 発明の名称: 硫黄含有重合体、その製造方法、及び、硫黄含有重合体組成物

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a high molecular-weight material that has a high refractive index and can be suitably used for optical applications. The sulfur-containing polymer according to the present invention includes at least one structural unit selected from the group consisting of structural units (A) represented by general formula (1), structural units (B) represented by general formula (2), and structural units (C) represented by general formula (3). The polymer has a reactive functional group. (In general formulae (1), (2), and (3), X¹, X², and X³ may be the same or different from each other, and each represent a divalent aromatic hydrocarbon group optionally having a substituent group.)



WO 2022/065381 A1

本触媒内 Osaka (JP). 川瀬 健夫 (**KAWASE, Takeo**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 藤林 輝久 (**FUJIBAYASHI, Teruhisa**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 木村 純也 (**KIMURA, Junya**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (**YASUTOMI & ASSOCIATES**); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 3 6 号 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明は、高屈折率で、光学用途に好適に使用することができる高分子材料を提供することを目的とする。本発明は、下記一般式 (1) で表される構成単位 (A)、下記一般式 (2) で表される構成単位 (B)、及び、下記一般式 (3) で表される構成単位 (C) からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位を有する重合体であって、上記重合体は、反応性官能基を有する硫黄含有重合体である。(上記一般式 (1)、(2) 及び (3) 中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、同一又は異なって、置換基を有してもよい2価の芳香族炭化水素基を表す。)

明 細 書

発明の名称：

硫黄含有重合体、その製造方法、及び、硫黄含有重合体組成物

技術分野

[0001] 本発明は、硫黄含有重合体、その製造方法、及び、硫黄含有重合体組成物に関する。より詳しくは、高い屈折率を有する硫黄含有重合体、その製造方法、及び、硫黄含有重合体組成物に関する。

背景技術

[0002] 高屈折率材料として、芳香環を有するポリカーボネートやフルオレン骨格を有する高分子材料が知られている。LEDの光取り出し効率を向上する屈折率調整材料や撮像系のレンズ材料としては、アッペ数の大きい、すなわち光分散の小さい材料が求められている。このような高屈折率、かつ、光分散の小さい材料として、硫黄分子やハロゲン分子が導入された材料や金属酸化物ナノ粒子を含有した材料等が開発されている。

[0003] 屈折率が高く、光分散の小さい、硫黄を含有した材料については、これまでも種々検討されている。例えば、特許文献1には、2の水素原子がメチル基に置換されたベンゼン環と硫黄原子を主鎖に含む繰り返し単位を有し、分散度3.0以上であることにより、溶液状態での成形性に優れた高分子材料が記載されている。

また、例えば、特許文献2には、1の水素原子がメチル基に置換されたベンゼン環と硫黄原子を主鎖に含む繰り返し単位を有するポリマーを含有することにより、溶液状態での成形性に優れるとともに、高い屈折率を有する光学部材を形成することができる高分子材料が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2015-168790号公報

特許文献2：特開2017-52834号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上述した高分子材料は、未だ屈折率が充分高いとは言えず、改善の余地があった。また、近年は、高い屈折率を有し、更に耐熱性や機械強度、基材に対する密着性等といった、光学用途等の各種用途において必要とされる優れた物性を付与することができ、より広範囲の用途に用いることができる高分子材料が求められていた。

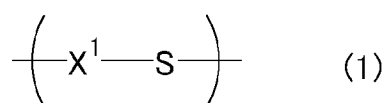
[0006] 本発明は、上記現状に鑑みて、高屈折率で、光学用途等に好適に使用することができる高分子材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、高屈折率材料について種々検討したところ、特定の官能基を有し、特定の構造を有する硫黄含有重合体とすることにより、高い屈折率を有し、光学用途等に好適に使用することができる高分子材料となりうることを見いだした。また、そのような硫黄含有重合体を無機物と組み合わせて硫黄含有重合体組成物とすることにより、透明性に優れ、光学材料等として、より好適な高屈折率材料となりうることを見だし、本発明を完成するに至った。

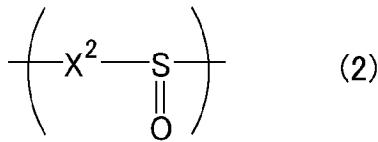
[0008] すなわち、本発明は、下記一般式（1）で表される構成単位（A）、下記一般式（2）で表される構成単位（B）、及び、下記一般式（3）で表される構成単位（C）からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位を有する重合体であって、上記重合体は、反応性官能基を有することを特徴とする硫黄含有重合体。

[0009] [化1]

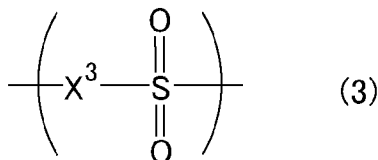


[0010]

[化2]



[0011] [化3]



[0012] (式(1)、(2)及び(3)中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、同一又は異なって、置換基を有してもよい2価の芳香族炭化水素基を表す。)

[0013] 上記硫黄含有重合体は、上記構成単位(A)、構成単位(B)、及び、構成単位(C)からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位を繰り返し単位として含むことが好ましい。

[0014] 上記硫黄含有重合体は、主鎖末端及び／又は側鎖に上記反応性官能基を有することが好ましい。

[0015] 上記硫黄含有重合体において、上記反応性官能基は、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基、水酸基、及び、硬化性官能基からなる群より選択される少なくとも一種の官能基、又は、該官能基を含む基であることが好ましい。

[0016] 上記硫黄含有重合体において、上記置換基は、反応性官能基、ハロゲン原子、又は、置換基を有してもよい、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、もしくは硫黄含有置換基であることが好ましい。

[0017] 上記硫黄含有重合体において、主鎖の硫黄原子Sに結合した酸素原子Oと上記主鎖の硫黄原子Sとの元素含有比率(O/S)は、0.1~1.5であることが好ましい。

[0018] 上記硫黄含有重合体は、光学用であることが好ましい。

[0019] 本発明はまた、上述の硫黄含有重合体と、無機物、架橋剤、及び、有機樹脂からなる群より選択される少なくとも一種とを含む硫黄含有重合体組成物で

ある。

[0020] 本発明はまた、上述の硫黄含有重合体の硬化物でもある。

本発明はまた、上述の硫黄含有重合体組成物の硬化物でもある。

[0021] 本発明はまた、上述の硫黄含有重合体の製造方法であって、末端にジスルフィド結合及び／又はチオール基を有する含硫黄芳香族系重合体に、重合性二重結合及び反応性官能基を有する化合物を反応させる工程を含むことを特徴とする硫黄含有重合体の製造方法でもある。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、高屈折率で硫黄含有重合体、及び、硫黄含有重合体組成物を提供することができる。本発明の硫黄含有重合体、及び、硫黄含有重合体組成物は、撮像系レンズ材料等の光学用途に好適に使用することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]実施例1で得られたハイブリッド膜の写真である。

[図2]実施例2及び比較例1のナノ粒子分散液の写真である。

[図3]実施例2及び比較例1のナノ粒子分散液を用いて得られたハイブリッド膜の写真である。

[図4]実験例3-1、3-4、3-5で得られたハイブリッド膜の写真である。

[図5]実施例7における実験例8-1と8-4のハイブリッド溶液の屈折率の測定データを示した図である。

[図6]実施例7における実験例8-1～8-4で得られたハイブリッド膜の写真である。

[図7]実施例9のPPSとP1のXRDプロファイルを示した図である。

[図8]実施例9のP1膜の透過率の測定データを示した図である。

[図9]実施例9のP1膜の屈折率の測定データを示した図である。

[図10]実施例9のPPSとP2のXRDプロファイルを示した図である。

[図11]P1とP2のDSC曲線を示した図である。

[図12]実施例9のP2膜の透過率の測定データを示した図である。

[図13]実施例9のP2膜の屈折率の測定データを示した図である。

[図14]OHPPS及びMe-OMePPSの透過率の測定データを示した図である。

[図15]OHPPS及びMe-OMePPSの屈折率の測定データを示した図である。

発明を実施するための形態

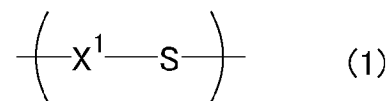
[0024] 以下に本発明を詳述する。

なお、以下において記載する本発明の個々の好ましい形態を2つ以上組み合わせさせたものもまた、本発明の好ましい形態である。

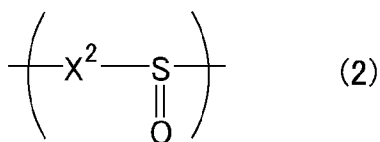
[0025] 1. 硫黄含有重合体

本発明の硫黄含有重合体は、下記一般式(1)で表される構成単位(A)、下記一般式(2)で表される構成単位(B)、及び、下記一般式(3)で表される構成単位(C)からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位を有する重合体であって、上記重合体は、反応性官能基を有することを特徴とする。

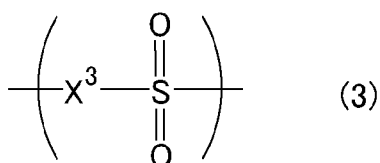
[0026] [化4]



[0027] [化5]



[0028] [化6]



[0029] (式(1)、(2)及び(3)中、X¹、X²及びX³は、同一又は異なって、置換基を有してもよい2価の芳香族炭化水素基を表す。)

本発明の硫黄含有重合体は、上記の構成からなるため、高い屈折率を有する。本発明の硫黄含有重合体が高い屈折率を有するのは、芳香族炭化水素基に直接、原子屈折の高いS原子が結合した構成単位を含むためと推測される。

[0030] 本発明の硫黄含有重合体は、反応性官能基を有することを特徴とする。

上記反応性官能基は、本発明の硫黄含有重合体の目的や用途に応じて適宜選択することができ、例えば、カルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）、リン酸基（ $-\text{OPO}(\text{OH})_3$ ）、水酸基（ $-\text{OH}$ ）、スルホ基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）、硫酸基（ $-\text{OSO}_3\text{H}$ ）、ホスホン酸基（ $-\text{PO}(\text{OH})_3$ ）、ホスフィン酸基（ $-\text{PO}(\text{OH})-$ ）、チオール基（メルカプト基）（ $-\text{SH}$ ）等の酸性官能基；アミノ基、アンモニウム基、イミノ基、アミド基、イミド基、マレイミド基、シアノ基等の塩基性官能基；反応性不飽和結合を有する基（例えば、反応性二重結合を有する基であり、代表的な例として、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、アリル基、メタリル基等）や、反応性イオン結合を有する基（例えば、反応性環状エーテル基を有する基、反応性環状チオエーテルを有する基であり、代表的な例として、エポキシ基、オキセタン基、エピスルフィド（チラン）等）等の硬化性官能基；ニトロ基；ニトロソ基；及び、これらの官能基を含む基等が挙げられる。

上記これらの官能基を含む基としては、例えば、上述した酸性官能基、塩基性官能基、硬化性官能基、ニトロ基、又はニトロソ基と、炭化水素鎖や結合基とを有する基等が挙げられる。

すなわち、本発明においては、上記反応性官能基には、上述した酸性官能基、塩基性官能基、硬化性官能基、ニトロ基やニトロソ基だけでなく、これらの官能基と結合鎖を含む基も含まれる。

上記結合鎖としては、アルキレン基、アリーレン基等の2価の炭化水素基や、エーテル、エステル、カルボニル、アミド等の結合基や、これらの組み合わせ等が挙げられる。

[0031] 上記反応性官能基のなかでも、例えば、無機物の分散性の向上の観点からは、酸性官能基、塩基性官能基、又はこれらの官能基を含む基が好ましく、カ

ルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基、水酸基、又はこれらの官能基を含む基がより好ましい。

低線膨張率の観点からは、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基、水酸基、又はこれらの官能基を含む基が好ましく、水酸基、又は水酸基を含む基がより好ましい。

基材への密着性の向上の観点からは、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基、又はこれらの官能基を含む基が好ましく、リン酸基、ホスホン酸基、又はこれらの官能基を含む基がより好ましい。

耐熱性や機械強度、耐溶剤性の向上の観点からは、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、マレイミド基、硬化性官能基、又はこれらの官能基を含む基が好ましく、カルボキシル基、水酸基、アミノ基、マレイミド基、ビニル基、(メタ)アクリロイル基、アリル基、メタリル基、エポキシ基、オキセタン基、又はこれらの官能基を含む基がより好ましい。

[0032] なかでも、優れた物性ととも、より高い屈折率を与えることができる点で、上記反応性官能基は、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基、水酸基、硬化性官能基、又はこれらの官能基を含む基であることが好ましく、カルボキシル基、リン酸基、水酸基、ビニル基、エポキシ基、又はこれらの官能基を含む基であることがより好ましく、リン酸基、水酸基、ビニル基、又はこれらの官能基を含む基であることが更に好ましい。

また、高屈折率に加えて更に、低線膨張率で、基材への密着性を向上することができる点では、上記反応性官能基は、カルボキシル基、リン酸基、又はこれらの官能基を含む基であることがより好ましい。

[0033] 上記硫黄含有重合体はまた、屈折率をより高くすることができる点で、上記反応性官能基の中でも、水素結合に関与する置換基を有することが好ましい。水素結合により重合体の密度が高くなり、屈折率を高くすることができる。

上記水素結合に関与する置換基としては、例えば、水酸基、カルボン酸基、アミノ基、アミド基、イミド基、シアノ基、ニトロ基、ニトロソ基、スルホ

ン酸基等が挙げられる。

上記水素結合に関与する置換基の量は、上記硫黄含有重合体の繰り返し単位（モノマー構成単位）あたり10モル%以上であることが好ましく、20モル%以上であることがより好ましく、50モル%以上であることが更に好ましく、70モル%以上であることが更に好ましく、90モル%以上であることが特に好ましい。

1つの繰り返し単位に上記水素結合に関与する置換基は2種以上含まれていてもよく、その量は平均で0.1モル以上であることが好ましく、0.5モル以上であることがより好ましく、1モル以上であることが更に好ましく、1.5モル以上であることが更に好ましく、2モル以上が更に好ましく、3モル以上が特に好ましい。上記水素結合に関与する置換基の量は、溶剤への溶解性、耐熱性の観点から、平均で4モル未満が好ましく、3.5未満がより好ましい。

[0034] 上記硫黄含有重合体は、1種又は2種以上の上記反応性官能基を、1つ又は複数有していてもよい。

[0035] 上記硫黄含有重合体は、主鎖末端及び／又は側鎖に上記反応性官能基を有することが好ましい。上記反応性官能基を少なくとも主鎖末端、又は、側鎖に有することで、高い屈折率に加え、上記反応性官能基による優れた物性を発揮することができる。

上記反応性官能基を側鎖に有する場合とは、単に上記硫黄含有重合体の側鎖に上記反応性官能基がある場合だけでなく、上記一般式(1)～(3)で表される構成単位(A)～(C)における置換基が、上記反応性官能基である場合も含む。

[0036] 上記硫黄含有重合体は、上記一般式(1)で表される構成単位(A)、上記一般式(2)で表される構成単位(B)、及び、上記一般式(3)で表される構成単位(C)からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位を有する。

上記硫黄含有重合体は、上記構成単位(A)、構成単位(B)、及び、構成

単位 (C) からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位を繰り返し単位として含むことが好ましい。

上記構成単位 (A)、(B)、及び (C) は、硫黄含有重合体中に複数含まれることが好ましく、繰り返し単位として含まれることがより好ましい。

[0037] 上記一般式 (1)、(2) 及び (3) 中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、同一又は異なって、置換基を有してもよい 2 価の芳香族炭化水素基を表す。

上記 2 価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、トリフェニレン基、ビフェニレン基、フェナントリレン基等が挙げられる。なかでも、上記硫黄含有重合体の光分散が小さくなる点で、上記 2 価の芳香族炭化水素基は、フェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、ビフェニレン基、又は、トリフェニレン基であることが好ましく、フェニレン基であることがより好ましい。

[0038] 上記 2 価の芳香族炭化水素基が有してもよい置換基 (以下、「置換基 A」とも称す。) としては、反応性官能基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、硫黄含有置換基等が好ましく挙げられる。

上記置換基 A における反応性官能基としては、上述した反応性官能基と同様の基が挙げられる。

[0039] 上記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、なかでも、臭素原子が好ましい。

[0040] 上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基等が挙げられる。なかでも、炭素数 1~18 のアルキル基が好ましく、炭素数 1~6 のアルキル基がより好ましく、メチル基が更に好ましい。

[0041] 上記アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*s*-ブトキシ基、*t*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、フェノキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。なかでも、炭素数 1~18 のアルコキシ基が好ましく、炭素数 1~6

のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基が更に好ましい。

[0042] 上記アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基等が挙げられる。なかでも、フェニル基が好ましい。上記アリール基の炭素数は、6～30であることが好ましく、6～18であることがより好ましく、6～12であることが更に好ましい。

[0043] 上記アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルオクチル基等が挙げられる。上記アラルキル基の炭素数は、7～14であることが好ましく、7～9であることがより好ましい。

[0044] 上記硫黄含有置換基としては、例えば、チオアルキル基、チオアリール基等が挙げられる。なかでも、チオアルキル基が好ましい。上記硫黄含有置換基の炭素数は、1～8であることが好ましく、1～6であることがより好ましく、1～4であることが更に好ましい。

[0045] 上記アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、及び、硫黄含有置換基は、置換基（以下、「置換基B」とも称す。）を有してもよい。上記置換基Bとしては、ハロゲン原子等の、上記反応性官能基以外の上述した基が挙げられる。

[0046] なかでも、屈折率を一層高くすることができる点で、上記2価の芳香族炭化水素基が有する置換基（置換基A）は、上記反応性官能基、ハロゲン原子、又は、置換基（置換基B）を有してもよい、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、もしくは硫黄含有置換基であることが好ましく、上記反応性官能基、置換基（置換基B）を有してもよい、アルキル基、又は、硫黄含有置換基であることがより好ましく、上記反応性官能基、メチル基、チオアルキル基であることが更に好ましく、上記反応性官能基、メチル基であることが特に好ましい。

上記置換基は、1種のみであっても、2種以上であってもよい。また、上記置換基が1種である場合、該置換基は1つ又は複数あってもよく、2種以上である場合、それぞれの置換基が1つ又は複数あってもよい。

[0047] 上記2価の芳香族炭化水素基がフェニレン基である場合、より高屈折率となり得る点で、フェニレン基が有する置換基は、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、アミド基、イミド基、シアノ基、ニトロ基、ニトロソ基、又は、スルホ基であることが好ましい。

また、より高屈折率となり得る点で、フェニレン基における置換基の位置は、2位と6位の組み合わせ、2位と3位の組み合わせ、2位と4位の組み合わせ、又は、2位と5位の組み合わせであることが好ましく、2位と6位の組み合わせであることがより好ましい。

なかでも、上記フェニレン基は、2位と6位に水酸基を有するフェニレン基であることが特に好ましい。ここで、1位とは、上記構成単位において、硫黄原子と結合しているフェニレン基の炭素の位置である。

[0048] 上記硫黄含有重合体は、上記反応性官能基以外の置換基として、高屈折率と高透明性ともに優れる観点から、硫黄含有重合体にアモルファス性を付与できる置換基を更に有することが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、アリール基、硫黄含有置換基、ハロゲン含有基を有することがより好ましく、メチル基、メトキシ基を有することが更に好ましい。上記硫黄含有重合体は、当該置換基を、上記置換基Aとして有してもよいし、上記置換基Bとして有してもよい。

[0049] 上記2価の芳香族炭化水素基が有する置換基Aの数は、特に限定されないが、硫黄含有重合体の屈折率がより一層高くなる点で、少ない方が好ましく、具体的には、1～6であることが好ましく、1～3であることがより好ましく、1であることが更に好ましい。

[0050] 上記硫黄含有重合体は、上記構成単位(A)、構成単位(B)、又は、構成単位(C)を繰り返し単位として、構成されるものであることが好ましい。これらの構成単位同士の連結位置は、それぞれ、 X^1 、 X^2 、 X^3 の-S-、-SO-、-SO₂-の結合位置に対して、o位、m位、p位のいずれであってもよく、2種以上であってもよいが、高屈折率の観点からは、p位が好まし

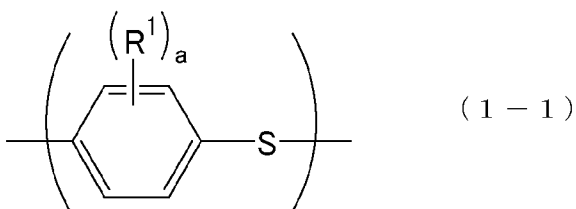
く、溶解性の観点からは、o位、m位が好ましい。

上記硫黄含有重合体は、2種以上の構成単位同士の連結位置が異なる構成単位を有していてもよい。

[0051] 上記硫黄含有重合体において、p位で連結された構成単位の量は、重合体の全構成単位100モル%に対して、10モル%以上であることが好ましく、30モル%以上であることがより好ましく、また、99モル%未満であることが好ましく、90モル%未満であることがより好ましく、80モル%未満であることが更に好ましい。

[0052] 上記一般式(1)で表される構成単位(A)は、下記一般式(1-1)で表される構成単位(A-1)であることが好ましい。

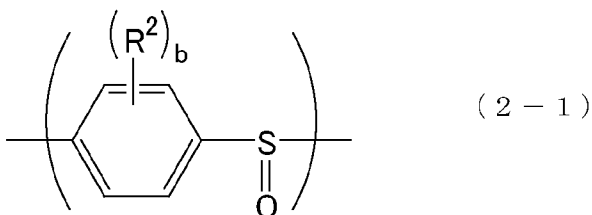
[0053] [化7]



[0054] (式中、R¹は、同一又は異なって、ハロゲン原子、反応性官能基、又は、置換基を有してもよい、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、もしくは硫黄含有置換基を表す。aは、R¹の数を表し、0~4の整数である。)

[0055] また、上記一般式(2)で表される構成単位(B)は、下記一般式(2-1)で表される構成単位(B-1)であることが好ましい。

[0056] [化8]

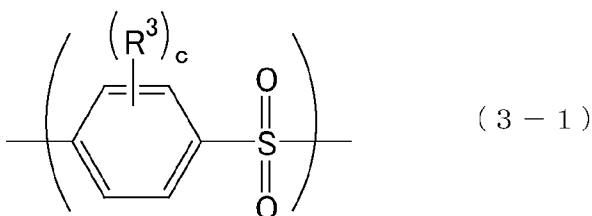


[0057] (式中、R²は、同一又は異なって、ハロゲン原子、反応性官能基、又は、置換基を有してもよい、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル

基、もしくは硫黄含有置換基を表す。bは、 R^2 の数を表し、0～4の整数である。）

[0058] また、上記一般式(3)で表される構成単位(C)は、下記一般式(3-1)で表される構成単位(C-1)であることが好ましい。

[0059] [化9]



[0060] (式中、 R^3 は、同一又は異なって、ハロゲン原子、反応性官能基、又は、置換基を有してもよい、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、もしくは硫黄含有置換基を表す。cは、 R^3 の数を表し、0～4の整数である。)

[0061] 上記 R^1 、 R^2 、及び R^3 で表される、ハロゲン原子、反応性官能基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、硫黄含有置換基としては、上述したそれぞれの基と同様の基が好ましく挙げられる。

また、これらの基が有してもよい置換基としては、上述した置換基Bと同様の基が好ましく挙げられる。

[0062] a、b、cは、それぞれ R^1 、 R^2 、 R^3 の置換基の数を表し、0～4の整数であり、好ましくは、0～2の整数であり、より好ましくは1～2の整数である。

[0063] 上記硫黄含有重合体は、上記構成単位(A)、(B)及び(C)の交互共重合体であってもよいし、ブロック共重合体であってもよいし、ランダム共重合体であってもよい。

上記硫黄含有重合体は、1種又は2種以上の上記構成単位(A)、(B)、又は(C)をそれぞれ有してもよい。

[0064] 上記硫黄含有重合体は、上記構成単位(A)、(B)及び(C)のうち、いずれか1つの構成単位のみを含む形態であってもよいし、2つの構成単位を

含む形態であってもよいし、3つの構成単位を含む形態であってもよい。これらの形態やその含有割合は、上記硫黄含有重合体の目的や用途に応じて適宜選択することができる。

例えば、上記硫黄含有重合体は、より高い屈折率となりうる点で、上記構成単位（A）を含むことが好ましく、これを主成分として含むことがより好ましい。

また、上記硫黄含有重合体は、溶解性と高屈折率を両立しうる点で、上記構成単位（B）を含むことが好ましく、これを主成分として含むことがより好ましい。

また、上記硫黄含有重合体は、透明性と高屈折率を両立しうる点で、上記構成単位（C）を含むことが好ましく、これを主成分として含むことがより好ましい。

[0065] 上記の点より、上記硫黄含有重合体において、上記構成単位（A）の含有割合は、高屈折率の観点では、重合体の全構成単位100モル%に対して、1～100モル%であることが好ましく、10～100モル%であることがより好ましく、50～100モル%であることが更に好ましい。

この場合、上記構成単位（B）及び構成単位（C）の合計含有割合は、全構成単位100モル%に対して、0～99モル%であることが好ましく、0～90モル%であることがより好ましく、0～50モル%であることが更に好ましい。

[0066] 上記硫黄含有重合体において、上記構成単位（B）の含有割合は、溶解性に起因する高極性の観点では、重合体の全構成単位100モル%に対して、1～100モル%であることが好ましく、10～100モル%であることがより好ましく、50～100モル%であることが更に好ましい。

この場合、上記構成単位（A）及び構成単位（C）の合計含有割合は、全構成単位100モル%に対して、0～99モル%であることが好ましく、0～90モル%であることがより好ましく、0～50モル%であることが更に好ましい。

[0067] 上記硫黄含有重合体において、上記構成単位（C）の含有割合は、高透明性の観点では、重合体の全構成単位100モル%に対して、1～100モル%であることが好ましく、10～100モル%であることがより好ましく、50～100モル%であることが更に好ましい。

この場合、上記構成単位（A）及び構成単位（B）の合計含有割合は、全構成単位100モル%に対して、0～99モル%であることが好ましく、0～90モル%であることがより好ましく、0～50モル%であることが更に好ましい。

[0068] 上記硫黄含有重合体において、上記構成単位（A）、（B）及び（C）の合計含有割合は、重合体の全構成単位100モル%に対して、50モル%以上であることが好ましく、80モル%以上であることがより好ましく、90モル%以上であることが更に好ましく、95モル%以上であることが更に好ましく、100モル%であることが特に好ましい。

[0069] 上記硫黄含有重合体は、上記構成単位（A）と構成単位（B）と構成単位（C）以外の他の構成単位（D）を有していてもよい。上記硫黄含有重合体は、繰り返し単位として、構成単位（D）を更に有していてもよい。

上記構成単位（D）としては、例えば、少なくとも上述した反応性官能基を有する構成単位が挙げられる。

[0070] 上記構成単位（D）としては、重合性二重結合と上記反応性官能基を有する単量体由来の構成単位が挙げられる。

上記重合性二重結合としては、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、アリル基、メタリル基等が挙げられ、なかでも、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

上記重合性二重結合と上記反応性官能基を有する単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸2-カルボキシエチル、（メタ）アクリル酸2-カルボキシプロピル、（メタ）アクリル酸3-カルボキシプロピル、（メタ）アクリル酸4-カルボキシブチル等のカルボキシル基含有（メタ）アクリレート；2-（メタ）アクリロイルオキシエチルアシドホスフェート等のリン酸基

含有（メタ）アクリレート；グリシジル（メタ）アクリレート、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有（メタ）アクリレート；（メタ）アクリル酸2-（2-ビニロキシエトキシ）エチル等のビニルエーテル基含有（メタ）アクリレート；等が挙げられる。

[0071] 上記構成単位（D）の含有割合は、重合体の全構成単位100モル%に対して、0～80モル%であることが好ましく、0～50モル%であることがより好ましく、0～20モル%であることが更に好ましく、0～10モル%であることが更により好ましく、0～5モル%であることが特に好ましい。

[0072] 上記硫黄含有重合体は、主鎖の硫黄原子Sに結合した酸素原子Oと上記主鎖の硫黄原子Sとの元素含有比率（O/S）が、0.1～1.5であることが好ましい。上記元素含有比率が上述の範囲であると、透明性や屈折率がより高くなる。

上記主鎖の硫黄原子Sとは、具体的には、例えば、上記一般式（1）で表される構成単位（A）において、主鎖にある-S-の硫黄原子Sを意味する。また、上記一般式（2）で表される構成単位（B）では、主鎖にある-SO-の硫黄原子Sを意味し、上記一般式（3）で表される構成単位（C）では、主鎖にある-SO₂-の硫黄原子Sを意味する。

上記主鎖の硫黄原子Sに結合した酸素原子とは、具体的には、例えば、上記一般式（2）で表される構成単位（B）において、主鎖にある-SO-の酸素原子Oを意味し、上記一般式（3）で表される構成単位（C）では、主鎖にある-SO₂-の酸素原子Oを意味する。

[0073] 上記元素含有比率（O/S）は、透明性をより一層高くすることができる点で、0.3以上であることがより好ましく、0.7以上であることが更に好ましく、屈折率をより一層高くすることができる点で、1.3以下であることがより好ましく、1.1以下であることが更に好ましい。

上記元素含有比率は、X線光電子分光装置（XPS）を用いて、酸素原子の1s軌道（O1s）、炭素原子の1s軌道（C1s）、硫黄原子の2p軌道（S2p）のピーク強度を評価測定することにより求めることができ、具体

的には実施例に記載の方法で求めることができる。

[0074] 上記硫黄含有重合体は、ガラス転移温度（ T_g ）が $80\sim 250^\circ\text{C}$ であることが好ましい。ガラス転移温度が上述の範囲であると、成形加工を容易に行うことができる。上記ガラス転移温度は、耐熱性を高くするという観点で、 90°C 以上であることがより好ましく、 100°C 以上であることが更に好ましく、成形加工を容易に行うという観点で、 200°C 以下であることがより好ましい。

上記ガラス転移温度は、示差走査熱量計（DSC）を用いて、窒素ガス雰囲気下、室温から 250°C まで昇温（昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ ）して得られたDSC曲線から、ベースラインと変曲点での接線の交点により評価する方法により求めることができる。

[0075] 上記硫黄含有重合体は、S-Oの結合エネルギーが $163\text{ eV}\sim 167\text{ eV}$ であることが好ましい。S-Oの結合エネルギーが上述の範囲であると、屈折率と透明性をより高くすることができる。

上記S-O結合エネルギーは、X線光電子分光装置（XPS）により測定して得られる硫黄原子の $2p_{3/2}$ 軌道のピークトップの位置を評価することにより求めることができる。

[0076] 上記硫黄含有重合体の重量平均分子量（ M_w ）は、 $500\sim 10000000$ であることが好ましい。重量平均分子量が上述の範囲であると、光学材料として好適に使用することができる。上記重量平均分子量は、機械特性向上の観点で、 1000 以上であることがより好ましく、 3000 以上であることが更に好ましく、 10000 以上であることが更に好ましく、熔融粘度低減の観点で、 1000000 以下であることがより好ましく、 100000 以下であることが更に好ましい。

[0077] 上記硫黄含有重合体の分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は、 $1\sim 10$ であることが好ましい。上記分散度が上述の範囲であると、成形が容易となる。成形性がより一層向上しうる点で、上記分散度は 5 以下であることがより好ましく、 3 以下であることが更に好ましい。

[0078] 上記重量平均分子量、数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）法により測定して求めることができ、具体的には後述する実施例に記載の方法により求めることができる。分散度は、重量平均分子量を数平均分子量で除することにより求めることができる。

[0079] 上記硫黄含有重合体の屈折率は、1.69以上であることが好ましい。屈折率が上述の範囲であると、光学材料（部材）、機械部品材料、電気・電子部品材料、自動車部品材料、土木建築材料、成形材料等の他、塗料や接着剤の材料等の各種用途に好適に使用することができる。上記屈折率は、1.7以上であることがより好ましく、1.71以上であることが更に好ましい。

[0080] 上記屈折率は、測定試料として、上記硫黄含有重合体を用いて厚み50nmの膜を製膜し、分光エリプソメーターUVISEL（HORIBA Scientific社製）を使用し、Na D線（589nm）を用いて測定することにより求めることができる。

[0081] 上記硫黄含有重合体のアッペ数は、10以上であることが好ましい。アッペ数が上述の範囲であると、光分散が小さく、レンズ等に適した光学材料とすることができる。上記アッペ数は、15以上であることがより好ましく、18以上であることが更に好ましく、20以上であることが更に好ましい。上記アッペ数は、光分散性を調整するという観点で、60以下であることが好ましく、55以下であることがより好ましい。

[0082] 上記アッペ数は、上記屈折率と同様に、上記硫黄含有重合体を用いて製膜し、上記分光エリプソメーターを使用してD線（589.3nm）、F線（486.1nm）、C線（656.3nm）における屈折率を測定し、下記の計算式を用いて求めることができる。

$$\text{アッペ数} (v_D) = (n_D - 1) / (n_F - n_C)$$

式中、 n_D 、 n_F 、 n_C はそれぞれ、フラウンホーファーのD線（589.3nm）、F線（486.1nm）、C線（658.3nm）における屈折率を表す。

[0083] 上記硫黄含有重合体は、可視光透過率が70%以上であることが好ましい。

上記可視光透過率が上述の範囲であると、光学材料として好適に使用することができる。上記可視光透過率は、80%以上であることがより好ましく、85%以上であることがより好ましく、88%以上であることが更に好ましい。

[0084] 上記可視光透過率は、平行線透過率であり、上記硫黄含有重合体からなる一定の厚み（例えば、1 μm ）の薄膜を用いて、又は、当該厚みを規格化することで、分光光度計（例えば、日本分光製紫外可視赤外分光光度計 V-700 series）により、積分球を使用せずに、空気対象で400 nm～700 nmの範囲を測定し、透過率の最低値を評価することで求めることができる。

[0085] 上記硫黄含有重合体は、透明性が必要な光学材料用途には、アモルファスであることが好ましい。上記硫黄含有重合体は、結晶化度が80%未満であることが好ましく、50%未満であることがより好ましく、30%未満であることが更に好ましく、10%未満であることが特に好ましく、5%未満であることが最も好ましい。また、耐熱性が必要な用途に向けた透明性が求められない用途については、上記硫黄含有重合体の結晶化度は、1%以上であることが好ましく、10%以上であることがより好ましく、30%以上であることが更に好ましく、60%以上であることが特に好ましい。

上記結晶化度は、X線回折（XRD）により測定して求めることができる。結晶化度は、得られたXRDプロファイルを複数個のピークに分離し、半値幅が1未満のピークを結晶性、1以上のピークを非晶性として、全ピーク面積に対する結晶性ピークの面積の比を結晶化度として算出することにより求めることができる。

[0086] 上記硫黄含有重合体は、熱可塑性であることが好ましい。上記硫黄含有重合体が熱可塑性であると、薄膜を均質に形成できたり、複雑な形状を高精度で形成できるといった成形加工性が良好となり、広い用途への適用が容易になる。

[0087] また、上記硫黄含有重合体は、反応性官能基、なかでも特に硬化性官能基を

利用して、他のモノマーとの共重合、付加反応により熱可塑性樹脂を形成することも可能である。

上記熱可塑性樹脂を形成する場合、上記硫黄含有重合体の反応性官能基と反応する置換基を有する化合物（モノマー）を用いることが好ましく、そのモノマーとして上記硫黄含有重合体を用いてもよい。

[0088] 上記モノマーの置換基としては、例えば、エポキシ基、オキセタン環、エチレンスルフィド基、アジリジン基等の開環重合性基；アクリル基、メタクリル基、アリル基、ビニル基、マレイミド基等のラジカル硬化性基及び／又は付加硬化性基；水酸基、チオール基、ヒドロシリル基等の付加反応性基；カルボン酸基、オキサゾリン基、水酸基、チオール基、アミノ基等のエステル化反応基；イソシアネート基等のウレタン化、チオウレタン化反応性基等が挙げられる。

[0089] 上記モノマーとしては、カチオン硬化により硬化する開環重合性基（エポキシ基やオキセタン基、エチレンスルフィド基等）を有する化合物や、ラジカル硬化により硬化するアクリル基及び／又はメタクリル基を有する化合物、ヒドロシリル化やエンチオール反応等の付加反応により硬化するビニル基を有する化合物であることが好ましい。

例えば、末端に単官能二重結合を有する硫黄含有重合体を利用して、他の単官能二重結合とのラジカル重合により熱可塑性の共重合体を得ることが可能である。また、末端に単官能チオール基を有する硫黄含有重合体を他方のポリマーの二重結合とエンチオール反応させることで熱可塑性の重合体を得ることも可能である。

[0090] <硫黄含有重合体の製造方法>

本発明の硫黄含有重合体を製造する方法としては、上述した反応性官能基と、構成単位（A）～（C）のいずれか一つを少なくとも有する重合体を製造することができる方法であれば特に限定されず、公知の重合方法が挙げられ、例えば、上記反応性官能基を有する硫黄含有単量体を含む単量体成分を重合する方法や、硫黄含有単量体を含む単量体成分を重合して重合体を得た後

に、上記反応性官能基を有する化合物と反応させて、重合体に上記反応性官能基を導入する方法等が挙げられる。なかでも、上記硫黄含有重合体を効率良く製造することができる点で、重合体に、上記反応性官能基を有する化合物を反応させて、官能基を導入する方法が好ましい。

[0091] 本発明の硫黄含有重合体を製造する方法としては、末端にジスルフィド結合及び／又はチオール基を有する含硫黄芳香族系重合体に、重合性二重結合及び反応性官能基を有する化合物を反応させる工程を含む方法が好ましく挙げられる。このような上記硫黄含有重合体の製造方法もまた、本発明の一つである。

[0092] 上記反応工程としては、例えば、末端にジスルフィド結合を有する含硫黄芳香族系重合体に、光やラジカル開始触媒により含硫黄芳香族系重合体の末端のジスルフィド結合を切断し、上記重合性二重結合及び反応性官能基を有する化合物を反応させて、上記化合物を結合させることにより、反応性官能基を導入する方法（方法 a）が挙げられる。

[0093] また、末端にチオール基を有する含硫黄芳香族系重合体に、上記重合性二重結合及び反応性官能基を有する化合物を反応させて、チオールエン反応によって上記化合物を結合させることにより、反応性官能基を導入する方法（方法 b）が挙げられる。

[0094] また、末端にジスルフィド結合を有する含硫黄芳香族系重合体に、水素化ホウ素ナトリウム、トリフェニルホスフィン、四酸化三鉄、又は三酸化二鉄等の還元剤を反応させて末端にチオール基（-SH）を形成させた後、上記重合性二重結合及び反応性官能基を有する化合物を反応させて、チオールエン反応によって上記化合物を結合させることにより、反応性官能基を導入する方法（方法 c）が挙げられる。

[0095] また、上記硫黄含有重合体を製造する方法としては、ハロゲン原子等の置換基（例えば、ハロゲン化アルキル置換基）を有する含硫黄芳香族系重合体に対して、水の求核反応によって、水酸基を生成させることにより、反応性官能基を導入する方法（方法 d）が挙げられる。

[0096] また、上記硫黄含有重合体を製造する方法としては、カルボキシル基等の反応性官能基を有する置換基を有する硫黄含有単量体から後述する方法を用いて重合体を得る方法（方法 e）や、上記（方法 e）で得られたカルボキシル基を有する含硫黄芳香族系重合体に対して、ジメチルスルフィドボラン、ボラン-テトラヒドロフラン錯体、N, N-ジメチルアニリンボラン等の還元剤によって水酸基を生成させることにより、反応性官能基を導入する方法（方法 f）等が挙げられる。

[0097] 上記（方法 a）、（方法 b）、（方法 c）は、反応性官能基を主鎖末端に有する硫黄含有重合体を製造する方法として好ましい。

上記（方法 d）、（方法 e）、（方法 f）は、反応性官能基を側鎖に有する硫黄含有重合体を製造する方法として好ましい。

[0098] 上記重合性二重結合としては、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、アリル基、メタリル基等が挙げられる。

上記反応性官能基としては、上述した反応性官能基が挙げられる。

[0099] 上述した（方法 a）～（方法 f）は、導入しようとする反応性官能基の種類や、使用する上記化合物によって、適宜選択することができる。また、反応条件等についても、公知の技術から適宜選択するとよい。

[0100] 本発明の硫黄含有重合体の製造方法のいくつかの好ましい例について、下記に説明する。

例えば、末端にカルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基、又は、硬化性官能基を有する硫黄含有重合体を製造する場合、上記（方法 c）が好ましい。

すなわち、まず、末端にジスルフィド結合を有する含硫黄芳香族系重合体に、水素化ホウ素ナトリウム等の還元剤を用いて、ジスルフィド結合（-S-S-）を切断することにより、末端にチオール基を形成する。

[0101] 上記還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウムの他、水素化トリエチルホウ素リチウム、トリフェニルホスフィン、ロンガリット（ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート）等を使用することができる。

上記還元剤の使用量は、上記含硫黄芳香族系重合体の側鎖や末端基の量等に

応じて適宜設定することができるが、例えば、上記含硫黄芳香族系重合体 100 質量部に対して、1~1000 質量部であることが好ましく、5~300 質量部であることがより好ましく、10~100 質量部であることが更に好ましい。

[0102] ジスルフィド結合からチオール基を形成するための反応温度は、0~200℃であることが好ましく、10~100℃であることがより好ましい。反応時間は、特に限定されないが、通常 0.1~100 時間であり、0.5~50 時間であることが好ましく、1~24 時間であることがより好ましい。

[0103] 上記チオール基を形成する反応においては、溶媒を用いてもよい。使用する溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル系溶媒；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1,2-ジメトキシエタン (DME)、テトラヒドロフラン (THF) 等のエーテル系溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；クロロベンゼン、フルオロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、ベンゾトリフルオリド等のハロゲン化炭化水素系溶媒；ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド (DMSO)、ニトロメタン等が挙げられる。

[0104] 次いで、末端のチオール基に、重合性二重結合と、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基、又は硬化性官能基（2つ以上の重合性基）とを有する化合物を反応させる。

上記重合性二重結合とカルボキシル基、リン酸基、又はホスホン酸基とを有する化合物としては、チオール基と反応しうる重合性二重結合とカルボキシル基やリン酸基やホスホン酸基を有する化合物であればよく、例えば、ビニル基とカルボキシル基を有する化合物、(メタ)アクリロイル基とホスホン

酸基を有する化合物、（メタ）アクリロイル基とカルボキシル基を有する化合物、（メタ）アクリロイル基とリン酸基を有する化合物等が挙げられる。

[0105] 上記化合物の具体例としては、例えば、4-ペンテン酸、アクリル酸カルボキシエチル、2-アクリロイロキシエチル-コハク酸、2-アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ビニルホスホン酸等が挙げられる。なかでも、高屈折化が可能で反応性が高いという点で、4-ペンテン酸、アクリル酸カルボキシエチル、2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ビニルホスホン酸が好ましい。

[0106] 上記化合物の使用量は、導入しようとする反応性官能基の量に応じて適宜設定することができるが、例えば、上記含硫黄芳香族系重合体100質量部に対して、0.1~1000質量部であることが好ましく、1~20質量部であることがより好ましく、1~10質量部であることが更に好ましい。

[0107] 上記重合性二重結合とカルボキシル基やリン酸基やホスホン酸基を有する化合物との反応は、光照射により行われることも好ましい。上記光照射は、公知の光源を用いて、公知の方法により行うことができる。また、上記反応は、公知の重合開始剤や触媒等を用いてもよく、その種類や量も適宜設定することができる。

[0108] また、例えば、チオール化工程を短縮して直接反応性官能基を導入する場合、上記（方法a）が好ましい。

上記（方法a）では、例えば、上記含硫黄芳香族系重合体に、直接、上述した重合性二重結合とカルボキシル基、リン酸基、又はホスホン酸基とを有する化合物を反応させる。

[0109] 上記（方法a）において、上記重合性二重結合とカルボキシル基、リン酸基、又はホスホン酸基とを有する化合物の使用量は、導入しようとする反応性官能基の量に応じて適宜設定することができるが、例えば、上記含硫黄芳香族系重合体100質量部に対して、0.1~5000質量部であることが好ましく、1~100質量部であることがより好ましく、1~20質量部であることが更に好ましい。

- [0110] 上記（方法 a）において、上記重合性二重結合及びカルボキシル基を有する化合物との反応は、光照射により行われることが好ましい。上記光照射は、公知の光源を用いて、公知の方法により行うことができる。また、上記反応は、公知の開始剤や触媒等を用いて行ってもよく、その種類や量も適宜設定することができる。
- [0111] また、例えば、チオール基を有する硫黄含有重合体を用いる場合、上記（方法 b）が好ましい。チオール基を有する硫黄含有重合体と、上記重合性二重結合と反応性官能基を有する化合物との反応は、上記（方法 c）と同様の条件で行うことが好ましい。
- [0112] また、例えば、側鎖に上記反応性官能基を有する硫黄含有重合体を製造する場合、上記（方法 d）又は（方法 e）が好ましい。
上記（方法 d）において、ハロゲン原子等の置換基を有する含硫黄芳香族系重合体は、例えば、後述する含硫黄芳香族系重合体の製造方法において、アルキル置換基を有する硫黄含有重合体を N-ブロモスクシンイミドと 2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）を加え、反応させることによって得ることができる。
- [0113] 上記反応の温度は、特に限定されないが、10～200℃であることが好ましく、50～150℃であることがより好ましい。
- [0114] 得られたハロゲン化アルキル基含硫黄芳香族系重合体に水を加えることで、水酸基を側鎖にもつ硫黄含有重合体を得ることができる。
- [0115] 上記（方法 e）により、カルボキシル基を側鎖に有する硫黄含有重合体を製造する場合は、後述する含硫黄芳香族系重合体の製造方法において、カルボキシル基を有するベンゼンチオール、具体的には、2-メルカプト安息香酸、3-メルカプト安息香酸等を硫黄含有単量体として用いることにより得ることができる。
- [0116] また、側鎖にビニル基等の硬化性官能基を有する硫黄含有重合体を製造する方法としては、例えば、上述のように、アルキル置換基を有する硫黄含有重合体を N-ブロモスクシンイミドと 2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル

ル)を加え、反応させることによってハロゲン原子(臭素原子)の置換基を有する含硫黄芳香族系重合体を得た後、トリフェニルホスフィン、ホルムアルデヒド水溶液、カリウム t -ブトキシドを反応させる方法が挙げられる。

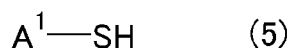
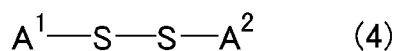
[0117] また、側鎖に水酸基を有する硫黄含有重合体を製造する方法としては、例えば、後述する含硫黄芳香族系重合体の製造方法において、メトキシ基等のアルコキシ基の置換基を有する単量体を用いてアルコキシ基の置換基を有する含硫黄芳香族系重合体を得た後、三臭化ホウ素と反応させて、水を添加する方法が挙げられる。

[0118] 本発明の製造方法において、上記含硫黄芳香族系重合体は、重合して製造したものであってもよいし、市販品であってもよい。

[0119] 上記含硫黄芳香族系重合体を製造する方法としては、例えば、硫黄含有単量体を含む単量体成分を重合する方法が挙げられる。

上記硫黄含有単量体としては、ジスルフィド化合物、及び、チオール化合物が好ましく挙げられ、具体的には、例えば、下記一般式(4)で表されるジアリールジスルフィド化合物、及び、下記一般式(5)で表されるチオアリール化合物がより好ましく挙げられる。

[0120] [化10]



[0121] 上記一般式(4)及び(5)中、 A^1 及び A^2 は、同一又は異なって、置換基を有してもよい1価の芳香族炭化水素基を表す。

[0122] A^1 及び A^2 で表される上記1価の芳香族炭化水素基としては、例えば、上述した一般式(1)中の X^1 で表される2価の芳香族炭化水素基を1価の基にしたものが挙げられ、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、トリフェニル基、ビフェニル基、フェナントリル基等が挙げられる。なかでも、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ビフェニル基、又は、トリフェニル基であることが好ましく、フェニル基であることがより好ましい。

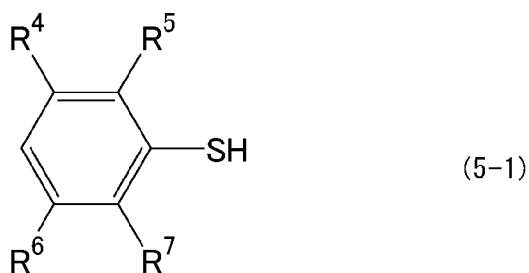
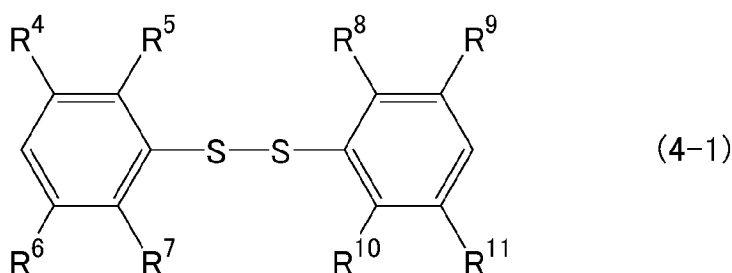
[0123] A^1 及び A^2 で表される上記1価の芳香族炭化水素基が有する置換基としては

、反応性官能基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、硫黄含有置換基等が挙げられる。上記反応性官能基、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、硫黄含有置換基としては、上述したそれぞれの基と同様の基が挙げられる。

[0124] 上記ジアリールジスルフィド化合物は、下記一般式（４－１）で表される化合物であることが好ましい。

上記チオアリール化合物は、下記一般式（５－１）で表される化合物であることが好ましい。

[0125] [化11]



[0126] (式（４－１）及び（５－１）中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、反応性官能基、又は、置換基を有してもよい、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、もしくは硫黄含有置換基を表す。)

上記ハロゲン原子、反応性官能基、又は、置換基を有してもよい、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、もしくは硫黄含有置換基としては、それぞれ、上述した一般式（１－１）において R^1 で表されるそれぞれの基と同様のものが挙げられる。

これらの基が有してもよい置換基としては、上述した置換基Bと同様のものが挙げられるが、なかでも、ハロゲン原子が好ましい。

- [0127] 上記ジスルフィド化合物は、チオール化合物の酸化によっても調製することができる。そのため、上記重合工程においては、上記ジスルフィド化合物の前駆体として、チオール化合物を使用することもできる。チオール化合物2分子を酸化的に結合させることにより、ジスルフィド化合物を得ることができる。
- [0128] チオール化合物を酸化させてジスルフィド化合物を得る方法としては、特に限定されず、過酸化水素、ヨウ素等を用いて酸化させる方法等、公知の方法で行うことができる。
- [0129] 上記硫黄含有単量体は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。
- [0130] 上記重合は、酸化重合であることが好ましい。上記酸化重合としては、特に限定されず、キノン系化合物を使用する方法や、バナジウム化合物等の金属化合物を使用する方法等の公知の方法で行うことができる。なかでも、透明性を向上させることができる点で、上記酸化重合体は、キノン系酸化剤を使用して行われることが好ましい。単量体成分に対する使用量が少なく、廃棄物が少なくなるという点では、金属化合物を用いることが好ましい。
- [0131] 上記キノン系酸化剤としては、例えば、2, 3-ジクロロ-5, 6-ジシアノーパラベンゾキノン (DDQ)、2, 3, 5, 6-テトラクロロパラベンゾキノン (クロラニル)、2, 3, 5, 6-テトラブロモベンゾキノン (ブロマニル)、2, 3, 5, 6-テトラフルオロパラベンゾキノン、アントラキノン、1, 4-ナフトキノン、2, 3-ジクロロ-1, 4-ナフトキノン、2, 3-ジブロモ-1, 4-ナフトキノン、2, 3-ジシアノー-1, 4-ナフトキノン、3, 4, 5, 6-テトラクロロオルトベンゾキノン (オルトクロラニル)、3, 4, 5, 6-テトラブロモオルトベンゾキノン (オルトブロマニル)、3, 4, 5, 6-テトラフルオロベンゾキノン等が挙げられる。なかでも、酸化力が高い点や、入手しやすい点から、DDQが好ましい。上記キノン系酸化剤は、1種のみ使用してもよいし、2種以上使用してもよい。

- [0132] 上記キノン系酸化剤の添加量は、使用する硫黄含有単量体 1 モルに対して、0.1～3 モルであることが好ましく、0.8～1.5 モルであることがより好ましく、0.9～1.1 モルであることが更に好ましい。
- [0133] 上記キノン系酸化剤を使用する際、更に酸を添加してもよい。上記キノン系酸化剤が作用すると、キノン系化合物はヒドロキノンのジアニオンとなるが、酸を添加しておくこと、そのジアニオンを安定化させることができ、酸化力を維持することができる。
- [0134] 上記酸としては、特に限定されず、例えば、硫酸、酢酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、パーフルオロプロピオン酸、パーフルオロ酪酸等が挙げられる。なかでも、酸性度を高くする点で、トリフルオロ酢酸が好ましい。上記酸は、1 種のみ使用してもよいし、2 種以上使用してもよい。
- [0135] 上記酸の添加量は、添加する上記キノン系酸化剤の総量 100 モルに対して、10～1000 モルであることが好ましく、50～500 モルであることがより好ましく、80～120 モルであることが更に好ましい。
- [0136] 反応温度は、重合が進行する温度であれば、特に限定されないが、上記酸化重合が進行しやすい点で、0～200℃であることが好ましく、10℃以上がより好ましく、15℃以上が更に好ましく、また、副反応を抑制することができる点で、180℃以下がより好ましく、150℃以下が更に好ましい。
- [0137] 反応時間は、特に限定されないが、通常、0.1～100 時間であり、1～80 時間であることが好ましく、5～50 時間であることがより好ましく、10～24 時間であることが更に好ましい。
- [0138] 上記重合反応においては、溶媒を使用してもよい。好ましい溶媒としては、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 2-ジクロロエタン、テトラクロロエチレン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、ニトロメタン、ニトロベンゼン、クロロベンゼン、1, 2-ジクロロベンゼン、

1, 3-ジクロロベンゼン、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、酢酸エチル等が挙げられる。

[0139] 上記重合反応においては、重合反応中に、硫黄含有単量体を含む単量体成分を逐次的に添加してもよい。

また、上述したチオール化合物を酸化重合してジスルフィド化合物を得た後に、得られたジスルフィド化合物を酸化重合する等の多段で重合を行ってもよい。

[0140] 上記硫黄含有重合体の製造方法は、上記した工程により、上記反応性官能基が導入された重合体を、酸化剤を使用して酸化させる工程を有してもよい。酸化工程により、主鎖中の-S-が酸化されて-SO-又は-SO₂-になり、上記構成単位(B)及び/又は(C)を有する硫黄含有重合体を得ることができる。

酸化剤としては、特に限定されず、公知のものを使用することができるが、なかでも、主鎖上にあるスルフィド基(-S-)を適度に酸化して、スルホキシド(スルフィニル基)(-SO-)を形成することができる点で、過酸化化物、又は、塩素酸を使用することが好ましい。

[0141] 上記過酸化化物としては、例えば、メタクロロ過安息香酸、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過酢酸、t-ブチルヒドロパーオキシド等が挙げられる。

なかでも、上記硫黄含有重合体を溶解することができる溶剤と同じ溶剤に溶解できる点で、上記酸化剤は、過酸化化物であることが好ましく、メタクロロ過安息香酸、過酸化水素であることがより好ましい。重合体が析出する水を用いない点に関して、また、過剰の酸化剤でスルホニルまで酸化されることを抑制するという点では、上記酸化剤は、メタクロロ過安息香酸であることが更に好ましい。

また、上記過酸化剤として、過酸化水素を使用する場合には、重合体の析出を抑制するという観点で、水の量を抑制しつつ、トリフルオロアセトン等の相関移動触媒を用いる事が好ましい。

上記酸化剤は、1種のみ使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0142] 上記酸化剤の添加量は、所望の硫黄原子の酸化反応が進行するのであれば特に限定されないが、通常、硫黄含有重合体中の硫黄原子1モルに対し、0.1～10モルであることが好ましく、0.5～5モルであることがより好ましく、0.8～1.5モルであることが更に好ましい。

[0143] 上記酸化反応の反応温度は、所望の酸化反応が進行する温度であれば、特に限定されないが、上記酸化反応が進行しやすい点で、0～200℃であることが好ましく、10℃以上がより好ましく、15℃以上が更に好ましく、また、副反応を抑制する点で、180℃以下がより好ましく、150℃以下が更に好ましい。

[0144] 反応時間は、特に限定されないが、通常、0.1～100時間であり、1～80時間であることが好ましく、5～50時間であることがより好ましく、10～24時間であることが更に好ましい。

[0145] $-SO_2-$ まで、酸化させる場合は、上述した反応温度より長時間で反応させればよい。また、この場合の酸化剤の添加量は、所望の硫黄原子の酸化反応が進行するのであれば特に限定されないが、通常、硫黄含有重合体中の硫黄原子1モルに対し、1.5～100モルであることが好ましく、2～50モルであることがより好ましく、2～10モルであることが更に好ましい。

[0146] 上記酸化反応においては、溶媒を使用してもよく、上記溶媒としては、上記重合工程において使用する溶媒と同様の溶媒を好ましく挙げることができる。

[0147] 上記酸化工程により得られた重合体は、酸等が残存している可能性があるため、洗浄することが好ましい。洗浄方法としては、特に限定されず、水、酸、塩基等を用いて洗浄する方法が挙げられる。また、未反応物を除去するために、フィルターを通したり、溶媒で重合体を洗浄したりしてもよい。上記溶媒としては特に限定されないが、反応溶媒と同じ溶媒を用いることができる。

[0148] 上記硫黄含有重合体の製造方法においては、上述した工程の他に、他の工程

を有していてもよい。上記他の工程としては、例えば、熟成工程、中和工程、希釈工程、乾燥工程、濃縮工程、精製工程等が挙げられる。これらの工程は、公知の方法により行うことができる。

[0149] 2. 硫黄含有重合体組成物

本発明の硫黄含有重合体は、他の成分を組み合わせ、硫黄含有重合体組成物とすることができる。上記他の成分としては、特に限定されず、硫黄含有重合体組成物の目的、用途に応じて公知の成分の中から適宜選択すればよい。

[0150] 上記硫黄含有重合体組成物における上記硫黄含有重合体の含有量は、硫黄含有重合体組成物の用途・目的に応じて適宜設定すればよいが、硫黄含有重合体組成物の固形分総量100質量%中10～100質量%であることが好ましく、透過性や屈折率がより一層向上しうる点で、20質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることが更に好ましい。また、上記硫黄含有重合体組成物の粘度を低く保つことができる点で、上記含有量は、99質量%以下であることが好ましく、95質量%以下であることが更に好ましく、85質量%以下であることが更に好ましく、80質量%以下であることが特に好ましく、60質量%以下であることが最も好ましい。

[0151] 上記他の成分の具体例としては、例えば、無機物、架橋剤、硬化触媒、硬化剤、有機樹脂、顔料、染料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、IRカット剤、反応性希釈剤、光安定剤、可塑剤、非反応性化合物、連鎖移動剤、熱重合開始剤、嫌気重合開始剤、重合禁止剤、充填剤、カップリング剤等の密着向上剤、熱安定剤、防菌・防カビ剤、難燃剤、艶消し剤、消泡剤、レベリング剤、湿潤・分散剤、沈降防止剤、増粘剤・タレ防止剤、色分かれ防止剤、乳化剤、スリップ・スリキズ防止剤、皮張り防止剤、乾燥剤、防汚剤、帯電防止剤、導電剤（静電助剤）、溶媒等が挙げられる。これらの成分は、1種のみ使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの成分は、公知のものから適宜選択して使用することができる。また、これらの配合量は、適宜設定することができる。

なかでも、上記硫黄含有重合体組成物は、上記硫黄含有重合体と、無機物、架橋剤、及び、有機樹脂からなる群より選択される少なくとも一種とを含むことが好ましい。

[0152] 例えば、上記硫黄含有重合体に無機物を組み合わせると、添加する無機物の特性を付与することができ、かつ、分散性に優れるため、組成物の透明性を格段に向上させることができる。

[0153] 上記無機物としては、例えば、金属、無機酸化物、無機窒化物、無機炭化物、無機硫化物、無機水酸化物等が挙げられる。上記無機物は、1種のみ使用してもよいし、2種以上組み合わせて使用してもよい。

上記無機物は、金属を含むものが好ましい。

[0154] 上記金属としては、例えば、リチウム (Li)、ナトリウム (Na)、カリウム (K)、マグネシウム (Mg)、カルシウム (Ca)、マンガン (Mn)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、チタン (Ti)、ジルコニウム (Zr)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、アルミニウム (Al)、錫 (Sn)、ケイ素 (Si) 等が挙げられる。

[0155] 上記無機酸化物としては、金属元素を含む金属酸化物が好ましい。上記金属酸化物としては、1種の金属元素からなる単一金属酸化物、2種以上の金属元素からなる酸化物である複合酸化物、上記単一金属酸化物又は上記複合酸化物に異種元素が固溶した固溶体酸化物が挙げられる。上記異種元素は、金属元素であってもよいし、酸素以外の、窒素やフッ素等の非金属元素であってもよい。金属元素としては、上述した金属元素が挙げられる。

[0156] 上記単一金属酸化物としては、例えば、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化ケイ素、酸化スズ、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化インジウム等が挙げられる。

上記複合酸化物としては、チタン酸バリウム、チタン酸バリウムストロンチウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウムジルコニウムストロンチ

ウム、チタン酸バリウムジルコニウム、ジルコン酸チタン酸鉛等のペロブスカイト型複合酸化物；スピネル、チタン酸リチウム等のスピネル型複合酸化物；チタン酸アルミニウム等の複合酸化物が挙げられる。

上記固溶体酸化物としては、上記単一金属酸化物又は複合酸化物に異種金属元素及び／又は酸素以外の非金属元素、例えば窒素、フッ素が固溶したものである固溶体酸化物等が挙げられる。

[0157] 上記無機窒化物としては、金属窒化物が好ましく、例えば、窒化ホウ素、窒化炭素、窒化アルミニウム等が挙げられる。

上記無機炭化物としては、金属炭化物が好ましく、例えば、炭化ケイ素、炭化カルシウム、炭化チタン、炭化ホウ素等が挙げられる。

上記無機硫化物としては、金属硫化物が好ましく、例えば、硫化銅、硫化亜鉛、硫化カドミウム等が挙げられる。

上記無機水酸化物としては、金属水酸化物が好ましく、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化バリウム等が挙げられる。

[0158] なかでも、上記無機物は、ワイドバンドギャップ（可視光透明）である点で、無機酸化物であることが好ましく、金属酸化物であることがより好ましい。

また、上記無機物のなかでも、可視光領域に吸収がない、又は、少ないために、無機物による着色が抑制された、無色透明な組成物が得られ易い点で、Ti、Zr、Ce、Zn、In、Al、Si、Snを金属元素の主成分とする酸化物がさらに好ましく、酸化チタン（TiO₂）、酸化ジルコニウム（ZrO₂）、酸化セリウム（CeO₂）、酸化亜鉛（ZnO）、酸化インジウム（In₂O₃）、酸化アルミニウム（Al₂O₃）、酸化ケイ素（SiO₂）、酸化スズ（SnO₂）が特に好ましい。

[0159] 上記無機物のなかでも、上記硫黄含有重合体組成物の透明性をより一層向上させることができる点や、上記組成物の低線膨張化ができる点では、酸化ジルコニウム、酸化チタン、二酸化ケイ素がより好ましく、上記硫黄含有重合体組成物の屈折率を向上させる観点では、酸化ジルコニウム、酸化チタンが

より好ましい。また、高い比誘電率を有し、上記硫黄含有重合体組成物を強誘電体材料、圧電材料として好適に使用できる点では、ペロブスカイト型複合酸化物が好ましい。熱伝導率が高く、上記硫黄含有重合体組成物を放熱材料として好適に使用できる点では、窒化ホウ素、水酸化アルミニウム、チタン酸アルミニウムが好ましい。

[0160] 上記硫黄含有重合体組成物に無機物の添加による着色を抑えながら、帯電防止性あるいは導電性を付与させる観点では、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化インジウム (In_2O_3) 又は酸化スズ (SnO_2) に、異種金属元素あるいはフッ素等の添加元素を固溶させた固溶体酸化物が好ましく、例えば In 、 Al または Ga を固溶した酸化亜鉛、 Sn または Ti を固溶した酸化インジウム、 Sb または F を固溶した酸化スズ等がより好ましい。

[0161] 上記無機物の形状は、特に限定されず、不定形、粒子状、板状、繊維状等のいずれであってもよいが、粒子状が好ましい。

[0162] 上記無機物は、表面処理が行われていてもよい。上記表面処理としては、本発明の効果に影響がない範囲であれば、特に限定されず、シランカップリング剤を用いる方法、リン酸基を有する化合物を反応させる方法、カルボン酸基を有する化合物を反応させる方法等、公知の方法が挙げられる。

[0163] 上記無機物の平均粒子径は、 1 nm 以上、 1000 nm 以下であることが好ましい。上記無機物の平均粒子径が上述の範囲であると、可視光領域、赤外線領域の透過性を向上できる。上記無機物の平均粒子径は、有機樹脂の低減という観点で、 5 nm 以上であることがより好ましく、 10 nm 以上であることが更に好ましい。また、上記無機物の平均粒子径は、 100 nm 以下であることがより好ましく、 50 nm 以下であることが更に好ましく、 30 nm 未満であることが更に好ましい。

上記無機物は、無機物の最密充填を達成するために、粒径の異なるものを2種以上用いてもよい。

[0164] 上記平均粒子径は、上記無機物をSEM（倍率 $1000\sim 10$ 万倍、好ましくは 1 万倍）で観察し、得られた画像を解析することにより、約 $10\sim 10$

00個の個々の粒子（一次粒子）の粒子径（円面積相当径）を求め、個数基準の粒度分布による50%粒径を評価することにより求められる。画像解析には、公知の画像解析ソフト（例えば、マウンテック社製Mac-View）を用いることができる。

[0165] 上記無機物の含有量は、特に限定されず、硫黄含有重合体組成物の目的、用途に応じて適宜設定することができる。例えば、上記無機物の含有量は、透明性をより一層向上させることができる点や、低線膨張化できる点で、上記硫黄含有重合体100質量部に対して、10質量部以上であることが好ましく、30質量部以上であることが更に好ましく、50質量部以上であることが更により好ましく、70質量部以上であることが特に好ましく、80質量部以上であることが最も好ましい。また、樹脂成型物の作製時の熔融粘度低減の観点では、上記無機物の含有量は、上記硫黄含有重合体100質量部に対して、90質量部以下であることが好ましく、80質量部以下であることがより好ましく、70質量部以下であることが更に好ましく、50質量部以下であることが更により好ましい。

[0166] 上記架橋剤としては、特に限定されないが、上記硫黄含有重合体の反応性官能基と反応しうる硬化性官能基を有する、硬化性有機化合物が好ましく挙げられる。

上記硬化性官能基とは、熱又は光によって硬化反応する官能基（重合体組成物を硬化反応させる基）をいう。

上記硬化性官能基としては、例えば、エポキシ基やオキセタン環、エチレンスルフィド基、アジリジン基等の開環重合性基や、アクリル基、メタクリル基、アリル基、ビニル基、マレイミド基等のラジカル硬化性基及び／又は付加硬化性基や、水酸基、チオール基、ヒドロシリル基等の付加反応性基、カルボン酸基、オキサゾリン基、水酸基、チオール基、アミノ基等のエステル化反応基、イソシアネート基等のウレタン化、チオウレタン化反応性基等が挙げられる。

[0167] 上記硬化性有機化合物としては、カチオン硬化により硬化する開環重合性基

(エポキシ基やオキセタン基、エチレンスルフィド基等)を有する化合物や、ラジカル硬化により硬化するアクリル基及び／又はメタクリル基を有する化合物、ヒドロシリル化やエンチオール反応等の付加反応により硬化するビニル基を有する化合物であることが好ましい。これらの化合物を用いると、一次硬化までの時間が短時間で生産性が良く、得られる硬化物が耐熱性(耐熱分解性、耐熱着色性)に優れたものとなる。なかでも、一次硬化時の収縮率が低く、ナノインプリント等の金型、樹脂型等での成型における形状付与がし易くなるという点で、カチオン硬化により硬化する開環重合性基を有する化合物、エンチオール反応するチオール基を有する化合物がより好ましい。上記開環重合性基を有する化合物としては、1分子中に開環重合性基を1個以上含む化合物であればよいが、開環重合性基を合計2個以上有する化合物、すなわち多官能化合物を必須とすることが好適である。これによって、硬化反応性が更に高まり、硬化性や硬化速度に優れる樹脂組成物となるため、より短時間で硬化成型体を得ることが可能になる。

[0168] 上記硫黄含有重合体が有する反応性官能基が、反応性不飽和結合を有する基である場合、使用する架橋剤としては、チオール基を有する架橋剤、反応性二重結合を有する架橋剤が好ましい。

上記硫黄含有重合体が有する反応性官能基が、反応性イオン結合を有する基である場合、使用する架橋剤としては、チオール基を有する架橋剤、反応性イオン結合を有する架橋剤、アミンを有する架橋剤が好ましい。

上記硫黄含有重合体が有する反応性官能基が、水酸基である場合、使用する架橋剤としては、反応性二重結合を有する架橋剤、反応性イオン結合を有する架橋剤、イソシアネート基を有する架橋剤が好ましい。

上記硫黄含有重合体が有する反応性官能基が、チオール基である場合、使用する架橋剤としては、反応性二重結合を有する架橋剤、反応性イオン結合を有する架橋剤、イソシアネート基を有する架橋剤が好ましい。

[0169] 上記チオール基を有する架橋剤としては、例えば、メタンジチオール、1, 2-エタンジチオール、1, 2-ビス[(2-メルカプトエチル)チオ]3

ーメルカプトプロパン、トリス（メルカプトエチルチオ）メタン等の脂肪族ポリチオール化合物；1，2-ジメルカプトベンゼン、1，3-ジメルカプトベンゼン、1，4-ジメルカプトベンゼン、1，3，5-トリス（メルカプトエチレンオキシ）ベンゼン、2，5-トルエンジチオール、3，4-トルエンジチオール、1，5-ナフタレンジチオール、2，6-ナフタレンジチオール等の芳香族ポリチオール化合物；2-メチルアミノ-4，6-ジチオール-sym-トリアジン、3，4-チオフレンジチオール、ビスムチオール、4，6-ビス（メルカプトメチルチオ）-1，3-ジチアン、2-（2，2-ビス（メルカプトメチルチオ）エチル）-1，3-ジチエタン等の複素環ポリチオール化合物等が挙げられる。

[0170] 上記反応性二重結合を有する架橋剤としては、例えば、アクリル基、メタクリル基、アリル基、又は、ビニル基を有する化合物が挙げられ、具体例としては、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル系モノマー；ジアリルフタレート、ジアリルベンゼンホスホネート等の芳香族アリル系モノマー；ポリ酢酸ビニル等のビニルエステルモノマー；（ジ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、フルオレン（メタ）アクリレート、トリス〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕トリアジン等の（メタ）アクリル系モノマー；トリアリルシアヌレート等が挙げられる。

[0171] 上記反応性イオン結合を有する架橋剤としては、エポキシ基を有する化合物、オキセタン環を有する化合物、エピスルフィド化合物等が挙げられる。

上記エポキシ基を有する化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、フルオレン系エポキシ化合物、ブromo置換基を有する芳香族エポキシ化合物等の芳香族エポキシ化合物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール

、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール（PEG600）とエピハロヒドリンとの縮合反応により得られるもの等の脂肪族エポキシ化合物、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、イプシロン-カプロラクトン変性3,4-エポキシシクロヘキシルメチル3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス-(3,4-エポキシシクロヘキシル)アジペート等の脂環式エポキシ化合物、水添ビスフェノールA型エポキシ化合物、水添ビスフェノールS型エポキシ化合物、水添ビスフェノールF型エポキシ化合物等の水添エポキシ化合物等が挙げられる。

[0172] 上記オキセタン環を有する化合物としては、例えば、1,2-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エタン、ジペンタエリスリトールテトラキス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル等の脂肪族オキセタン化合物；フェノールノボラックオキセタン、ビフェニル骨格を有するジオキセタン化合物（宇部興産社製、ETERNACOLL(R)OXBP）、フェニル骨格を有するジオキセタン化合物（宇部興産社製、ETERNACOLL(R)OXTP）、フルオレン骨格を有するジオキセタン化合物等の芳香族オキセタン化合物が挙げられる。

[0173] 上記エピスルフィド化合物としては、例えば、ビス(2,3-エピチオプロピル)スルフィド、ビス(2,3-エピチオプロピル)ジスルフィド、1,3-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)シクロヘキサン等の脂肪族エピスルフィド化合物；1,2-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)ベンゼン、1,3-ビス(2,3-エピチオプロピルチオ)ベンゼン等の芳香族エピスルフィド化合物；3-メルカプトプロピレンスルフィド、4-メルカプトブテンスルフィド等のメルカプト基含有エピチオ化合物等が挙げられる。

[0174] 上記イソシアネート基を有する架橋剤としては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジントリイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン

、4, 9-ビス(イソシアナトメチル)トリシクロデカン等の脂環族ポリイソシアネート化合物; トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ジフェニルスルフィド-4, 4'-ジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート化合物; 4, 5-ビス(イソシアナトメチル)-1, 3-ジチオラン等の複素環ポリイソシアネート化合物; ビス(イソチオシアナトエチル)ジスルフィド等の脂肪族ポリイソチオシアネート化合物; 3, 9-ビス(イソチオシアナトメチル)トリシクロデカン、4, 8-ビス(イソチオシアナトメチル)トリシクロデカン等の脂環族ポリイソチオシアネート化合物; トリレンジイソチオシアネート等の芳香族ポリイソチオシアネート化合物; 2, 5-ジイソチオシアナトチオフェン、2, 5-ビス(イソチオシアナトメチル)チオフェン等の含硫複素環ポリイソチオシアネート化合物等が挙げられる。

[0175] 上記架橋剤の含有量は、硫黄含有重合体100質量部に対して、0.1~1000質量部であることが好ましく、1~500質量部であることがより好ましく、5~100質量部であることが更に好ましく、10~50質量部であることが更に好ましい。

[0176] 上記硫黄含有重合体の反応性官能基と架橋剤との反応を促進するために、硬化触媒や硬化剤を組み合わせて含んでもよい。これらは反応に応じて適宜選択することができる。

[0177] 上記硬化触媒及び硬化剤としては、例えば、熱硬化、加熱反応を行う場合は、熱潜在性カチオン硬化触媒、光潜在性カチオン硬化触媒、熱潜在性ラジカル硬化触媒、光潜在性ラジカル硬化触媒、酸無水物系硬化剤、フェノール系硬化剤、又は、アミン系硬化剤等が挙げられる。なかでも、熱潜在性カチオン硬化触媒、熱潜在性ラジカル硬化触媒を用いることが好ましい。硬化物の収縮量を低減する目的では、特に熱潜在性カチオン硬化触媒を用いることが好ましい。また、活性エネルギー線照射による反応を行う場合には、硬化剤、光潜在性カチオン硬化触媒、光潜在性ラジカル硬化触媒を用いることが好ましい。硬化物の収縮量を低減する目的で、特に光潜在性カチオン硬化触媒

を用いることが好ましい。これらの硬化触媒や硬化物は、1種又は2種類以上併せて用いることができる。

[0178] 上記熱潜在性カチオン硬化触媒、光潜在性カチオン硬化触媒としては、オニウム塩、ホウ素化合物（ホウ素錯体）が好ましい。

[0179] 上記熱潜在性ラジカル硬化触媒としては、例えば、クメンハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物；2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）等のアゾ化合物が好適である。

[0180] 上記光潜在性ラジカル硬化触媒としては、例えば、アセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン等のアセトフェノン類；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル等のベンゾイン類；ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル等のベンゾフェノン類；2-イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；キサントン類；2-メチルアントラキノン等のアントラキノン類；シルホスフィンオキサイド類が好ましい。

[0181] 上記硬化触媒の含有量は、上記硫黄含有重合体組成物100質量%に対し、0.01～10質量%であることが好ましい。

[0182] 活性エネルギー線照射による硬化においては、上記光潜在性の硬化触媒に加え、更に光増感剤を併用することが好ましい。

上記光増感剤としては、例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸（2-ジメチルアミノ）エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸（*n*-ブトキシ）エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル等のアミン類等が好ましく挙げられる。

上記光増感剤の配合量は、上記硫黄含有重合体組成物100質量%に対し、0.1～20質量%であることが好ましい。

[0183] 上記硬化剤としては、酸無水物系、フェノール系又はアミン系等の通常使用される硬化剤が挙げられる。

上記酸無水物系硬化剤としては、例えば、テトラヒドロフタル酸無水物、ポ

リドデカン二酸無水物等の脂肪族カルボン酸の無水物；フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸無水物等の芳香族カルボン酸無水物等が挙げられる。

[0184] 上記酸無水物系、フェノール系又はアミン系の硬化剤を使用する場合には、硬化促進剤を併用することが好ましい。

上記硬化促進剤としては、例えば、有機塩基の酸塩又は3級窒素を有する芳香族化合物等が挙げられ、上記有機塩基の酸塩としては、有機ホスフォニウム塩や有機アンモニウム塩等の有機オニウム塩や3級窒素を有する有機塩基の酸塩が挙げられる。

上記有機ホスフォニウム塩としては、例えば、テトラフェニルホスフォニウムブロミド、トリフェニルホスフィン・トルエンブロミド等のフェニル環を四つ有するホスフォニウムブロミドが挙げられる。

上記有機アンモニウム塩としては、例えば、テトラオクチルアンモニウムブロミド、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ブロミド等のテトラ（C1～C8）アルキルアンモニウムブロミドが挙げられる。

上記3級窒素を有する有機塩基の酸塩としては、例えば、環内に3級窒素を有する脂環式塩基の有機酸塩や各種イミダゾール類の有機酸塩が挙げられる。

上記硬化促進剤は、1種又は2種以上併用してもよい。

上記硬化促進剤の使用量は、上記硫黄含有重合体組成物100質量%に対し、0.01～5質量%であることが好ましく、0.03～3質量%であることがより好ましい。

[0185] 上記有機樹脂としては、上記硫黄含有重合体以外であれば特に限定されず、従来公知の高分子材料が使用でき、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、環状ポリオレフィン等のポリオレフィン；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール等のビニル系重合体；（メタ）アクリル樹脂；ポリウレタン；ポリテトラフルオロエチ

レン等のフッ素樹脂；ABS樹脂；AS樹脂；ポリアミド；ポリアセタール；ポリカーボネート；変性ポリフェニレンエーテル；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル；非晶ポリアリレート；液晶ポリマー；ポリエーテルエーテルケトン；ポリイミド；シリコーン樹脂；ポリアミドイミド；セルロース系ポリマー；エポキシ樹脂；ユリア樹脂；メラミン樹脂；フェノール樹脂；ウレタン樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；ジアリルフタレート樹脂；アルキド樹脂；フルオレン含有樹脂；等が挙げられる。中でも、ポリスチレン、ポリカーボネート、フルオレン含有樹脂、環状ポリオレフィンが好ましい。

[0186] 上記有機樹脂を含む場合、上記有機樹脂の含有量は、屈折率がより高くなる点で、上記硫黄含有重合体組成物の固形分総量100質量%中10質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、50質量%以上であることが更に好ましい。また、硬化性向上、耐熱性向上という観点で、上記有機樹脂の含有量は、上記硫黄含有重合体組成物の固形分総量100質量%中90質量%未満であることが好ましく、80質量%未満であることがより好ましく、70質量%未満であることが更に好ましい。

[0187] 上記硫黄含有重合体組成物のガラス転移温度（ T_g ）は、80～250℃であることが好ましい。ガラス転移温度が上述の範囲であると、成形加工を容易に行うことができる。上記ガラス転移温度は、耐熱性を高くするという観点で、90℃以上であることがより好ましく、100℃以上であることが更に好ましく、成形加工を容易に行うという観点で、200℃以下であることがより好ましい。

上記ガラス転移温度は、上述した硫黄含有重合体のガラス転移温度の測定方法と同様の方法により求めることができる。

[0188] 上記硫黄含有重合体組成物の屈折率は、1.69以上であることが好ましい。屈折率が上述の範囲であると、光学材料等として好適に適用できる。上記屈折率は、1.70以上であることがより好ましく、1.71以上であることが更に好ましい。

上記屈折率は、上述した硫黄含有重合体の屈折率の測定方法と同様の方法により求めることができる。

[0189] 上記硫黄含有重合体組成物のアッベ数は、10以上であることが好ましい。アッベ数が上述の範囲であると、光分散が小さく、レンズ等に適した光学材料となりうる。上記アッベ数は、15以上であることがより好ましく、18以上であることが更に好ましく、20以上であることが更に好ましい。上記アッベ数は、光分散性を調整するという観点で、60以下であることがより好ましく、55以下であることが更に好ましい。

上記アッベ数は、上述した硫黄含有重合体のアッベ数の測定方法と同様の方法により求めることができる。

[0190] 上記硫黄含有重合体組成物の可視光透過率は、70%以上であることが好ましい。上記可視光透過率が上述の範囲であると、光学材料に好適に使用できる。上記可視光透過率は、80%以上であることがより好ましく、85%以上であることがより好ましく、88%以上であることが更に好ましい。上記可視光透過率は、平行線透過率であり、上述した硫黄含有重合体の可視光透過率の測定方法と同様の方法により求めることができる。

[0191] 上記硫黄含有重合体組成物の密度は、上記無機物を含まない場合は、屈折率をより高くすることができる点で、 1.1 g/cm^3 以上であることが好ましく、 1.3 g/cm^3 以上であることがより好ましく、 1.4 g/cm^3 以上であることが更に好ましく、 1.6 g/cm^3 以上であることが更に好ましく、 1.8 g/cm^3 以上であることが特に好ましい。一方、軽量である点で、上記硫黄含有重合体組成物の密度は、 3.0 g/cm^3 未満であることが好ましく、 2.5 g/cm^3 未満であることがより好ましく、 2.0 g/cm^3 未満であることが更に好ましい。

[0192] 上記硫黄含有重合体組成物を製造する方法としては、特に限定されず、上記硫黄含有重合体と、上記無機物や必要に応じて他の成分とを混合して、上記硫黄含有重合体組成物を得ることができる。上記混合としては、ビーズミル、ロールミル、ボールミル、ジェットミル、ニーダー、ブレンダー等の公知

の手段が挙げられる。

[0193] 上記硫黄含有重合体組成物は、熱可塑性であることが好ましい。上記硫黄含有重合体組成物は、上記硫黄含有重合体を含むので、高屈折率で、また、耐熱性等が必要とされる特性を有する。上記硫黄含有重合体組成物が熱可塑性であると、成形加工性が良好となり、上述した特性が要求される各種用途への適用が容易になる。

[0194] 上記硫黄含有重合体、及び、硫黄含有重合体組成物の硬化方法としては、特に限定されず、加熱、活性エネルギー線照射、又は、これらを組み合わせた公知の方法により行うことができる。上記硬化方法は、上記硫黄含有重合体が有する反応性官能基や硫黄含有重合体組成物の目的、用途に応じて適宜選択するとよい。

[0195] 加熱方法としては、特に限定されないが、例えば、40～400℃で30秒～48時間、好ましくは50～300℃で10分～30時間、より好ましくは120～260℃で30分～3時間で行う方法が挙げられる。

[0196] 上記活性エネルギー線としては、特に限定されず、電子線、紫外線、可視光等の公知の活性エネルギー線を使用することができる。照射する活性エネルギー線量は、特に限定されず、上記硫黄含有重合体及び硫黄含有重合体組成物の目的、用途に応じて適宜設定するとよい。

[0197] 上記硫黄含有重合体、及び、硫黄含有重合体組成物を硬化して得られる硬化物は、高屈折率で、上記硫黄含有重合体が有する反応性官能基に基づいて種々の特性を有し、光学用途等に好適に使用することができる。

このような上記硫黄含有重合体の硬化物もまた本発明の一つである。また、上記硫黄含有重合体組成物の硬化物もまた本発明の一つである。

[0198] 3. 用途

本発明の硫黄含有重合体、及び、硫黄含有重合体組成物は、光学用および光学用以外の種々の用途で使用され、光学用として好ましく使用される。具体的には、例えば、撮像レンズ、光学材料（部材）、機械部品材料、電気・電子部品材料、自動車部品材料、土木建築材料、成形材料等の他、塗料や接着

剤の材料等の各種用途に使用される。なかでも特に、光学材料、オプトデバイス部材、表示デバイス部材等に好適に使用される。このような用途として具体的には、例えば、眼鏡レンズ、（デジタル）カメラや携帯電話用カメラや車載カメラ等のカメラ用撮像レンズ、光ビーム集光レンズ、光拡散用レンズ等のレンズ、LED用封止材、光学用接着剤、光学用粘接着材、光伝送用接合材料、フィルター、回折格子、回折光学素子、プリズム、光案内子、ウォッチガラス、表示装置用のカバーガラス等の透明ガラスやカバーガラス等の光学用途；フォトセンサー（光学センサー（CMOSセンサー、TOFセンサー等））、フォトスイッチ、LED、マイクロLED、発光素子、光導波管、合波器、分波器、断路器、光分割器、光ファイバー接着剤等のオプトデバイス用途；LCDや有機ELやPDP等の表示素子用基板、カラーフィルター用基板、タッチパネル用基板、タッチパネル等に使用するインデックスマッチング材、ハードコート、輝度向上フィルム、プリズムフィルム、レンチキュラーシート、マイクロレンズシート、ディスプレイ保護膜、ディスプレイバックライト、導光板、反射防止フィルム、防曇フィルム、LED・有機EL等光取り出し向上剤等の表示デバイス用途等が挙げられる。

[0199] また、本発明の硫黄含有重合体、及び、硫黄含有重合体組成物は、耐熱性にも優れるため、耐熱材料、強誘電材料、放熱材料、電池材料のセパレータ、ガス分離膜や液分離膜等のフィルター等にも好適に使用することができる。また、本発明の硫黄含有重合体、及び、硫黄含有重合体組成物は、可視域、赤外域に吸収を持たない領域が広く、可視域、赤外域の光学材料としても、好適に使用される。また、耐熱性に優れている点より、燃料電池、Li電池等の電極材料、電解質材料等の電池部材にも使用可能である。また、低誘電性を利用した絶縁材料、アンテナ材料等としても好適に使用することができる。

[0200] 本発明の硫黄含有重合体、及び、硫黄含有重合体組成物は、成形材料として、好適に使用することができる。成形方法としては、従来公知の射出成型、Tダイ法、インフレーション法、インプリント成型、ナノインプリント成型

等の金型、樹脂型による成型等が挙げられる。キャスト法や塗布等の方法によって、所望の形状に成形してもよい。上記形状としては、特に限定されず、レンズ、シート、フィルム等の公知の種々の形状が挙げられる。

また、本発明の硫黄含有重合体、及び、硫黄含有重合体組成物は、従来公知のプラズマエッチング等のエッチング工程、従来公知の溶解性差を利用したレジスト工程による加工に好適に使用することができる。また、スピン塗布、バーコート塗布、スキージ塗布、インクジェット塗布等によるコーティングにも好適に使用することができる。

本発明の硫黄含有重合体組成物は、加工性が良好になる点で、熱可塑性樹脂組成物であることが好ましく、また、粘度が低くなり、成形時に、細かな金型や樹脂型への追従性が良好になるという点で、硬化性樹脂組成物であることが好ましい。

[0201] 以上のとおり、本発明の硫黄含有重合体、及び、硫黄含有重合体組成物は、屈折率が高く、目的に応じた各種特性を有することができるものである。そのため、光学用途を含め広範囲の用途に好適に使用することができる。

実施例

[0202] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

[0203] 実施例において、各評価は下記の方法で行った。

<重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、分散度 (M_w/M_n)>

ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 法により、下記の条件で測定して、重合体の重量平均分子量及び数平均分子量を求めた。分散度は、重量平均分子量を数平均分子量で除して算出した。

装置：SHIMAZU、CBM-20A

検出器：示差屈折率検出器 (RI) (SHIMAZU、SPD-20MA)

、及び、紫外可視赤外分光光度計 (SHIMAZU、SPD-20MA)

カラム：TOSOH、TSK gel SuperHM-N

カラム温度：40℃

流速：0.3 ml/min

検量線：Polystyrene Standards

溶離液：クロロホルム

[0204] <¹H-NMR、¹³C-NMR、DOSY-NMR>

得られた重合体について、下記の条件で¹H-NMR、¹³C-NMR、DOSY-NMR測定を行った。

装置：アジレント・テクノロジー社製核磁気共鳴装置（600MHz）

測定溶媒：重クロロホルム

サンプル調製：得られた重合体の数mg～数十mgを測定溶媒に溶解した。

[0205] <IR>

下記の条件でIR測定を行った。

装置：JASCO社製フーリエ変換赤外分光光度計（FT/IR-6100）

サンプル調製：約2mgのサンプルを約300mgの乾燥臭化カリウム（KBr）と混合し、混合物を乳鉢および乳棒ですりつぶし、成型した。

[0206] <屈折率（ n_D ）>

得られた膜について、HORIBA Scientific社製分光エリプソメーターUVISELを用い、入射前後の偏光の位相差と反射偏角比を測定した。入射光の波長（450nm）と入射角度（75°）は予め設定した値を使用し、複素屈折率を求め、190–2000nmでの屈折率を算出し、波長589.3nmにおける屈折率を求めた。

製膜方法について記載がない場合は、硫黄含有重合体又は硫黄含有重合体組成物の30mgを、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン（1ml）に溶解させ、孔径0.2μmのメンブレンフィルターに通し、フィルターを通過した溶液を0.4ml採り、ガラス基板（2cm×2cm）上にドロップキャストして、膜厚約50nmの膜を得て、これを測定した。

[0207] <アッベ数 (v_D) >

得られた膜について、HORIBA Scientific社製分光エリプソメーターUVISELを用い、D線(589.3nm)、F線(486.1nm)、C線(656.3nm)を用いて、屈折率を測定し、下記の計算式(A)を用いて計算し、アッベ数(v_D)を求めた。

$$\text{アッベ数}(v_D) = (n_D - 1) / (n_F - n_C) \quad (A)$$

式中、 n_D 、 n_F 、 n_C はそれぞれ、フラウンホーファーのD線(589.3nm)、F線(486.1nm)、C線(656.3nm)における屈折率を示す。

製膜方法について特に記載がない場合は、上記屈折率の測定と同様の方法で、膜厚50nmの膜を得て、これを測定した。

[0208] <ガラス転移温度 (T_g) >

セイコー電子工業製示差走査熱量計を使用し、リファレンスとして α -アルミナを使用して、昇温速度10°C/分で、室温から250°Cまで昇温して得られたDSC曲線から、ベースラインと変曲点での接線の交点により評価して求めた。

[0209] <元素含有比率O/S比>

重合体溶液0.25mlを、シリコンウェハ上にスピコートすることにより製膜した試料を用いて、JEOL社製光電子分光装置(JPS-9010TR、XPS装置、光源:Mg、X線出力:400W)を用い、硫黄原子の2p軌道由来のピーク強度と酸素原子の1s軌道由来のピーク強度を測定し、その積分比を計算することで、重合体の主鎖の硫黄原子に結合した酸素原子と上記主鎖の硫黄原子との元素含有比率(O/S比)を算出した。必要に応じて、炭素原子の1s軌道由来のピーク強度も測定、その結果も考慮してO/S比を算出した。

なお、測定方法及び結合エネルギーの位置等は、Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (JEOL社、1991年3月発行)を参考とした。

[0210] <結合エネルギー>

重合体溶液0.25mlを、シリコンウェハ上にスピコートすることにより製膜した試料を用いて、J E O L社製光電子分光装置（J P S - 9 0 1 0 T R、X P S装置）を用い、硫黄原子の2p_{3/2}軌道のピーク位置より結合エネルギーを計測した。

[0211] <薄膜の透過率（T%）>

得られた薄膜の透過率を、分光光度計（日本分光製紫外可視赤外分光光度計V-700 series）により測定した。可視光透過率を評価するために、400nmの透過率、及び、400~700nmの平均透過率で比較した。なお、実施例7、9、10、11はガラス基板を対照とし、それ以外は空気を対照サンプルとした。

製膜方法について記載がない場合は、ポリマーを溶解可能な有機溶媒を用いて5%程度に溶解させた溶液を調製した。得られた溶液を、可視光に殆ど吸収を有さないガラス基板上に、500rpm程度×60sでスピコートし、100℃で10分乾燥して薄膜（厚さ1μm）を形成した。ドロップキャスト膜は測定した膜厚での透過率を示す。

[0212] 実施例1

<硫黄含有重合体1>

（メトキシ置換ポリフェニルスルフィド樹脂（OMePPS）の合成）

1000mLのコニカルビーカーに、クロロホルム（300mL）、2-メトキシベンゼンチオール（28.0g、0.2mol）を加え、さらに、ヨウ素（25.4g、0.1mol）入りのメタノール溶液（300mL）を加え、1時間室温にて攪拌した。次いで、チオ硫酸ナトリウム水溶液を加え、ヨウ素を除去し、溶媒を留去した。反応液をジエチルエーテルに分散し、塩酸水溶液（3質量%）、水酸化ナトリウム水溶液（5質量%）、純水の順番で分液洗浄し、脱水、溶媒除去、真空乾燥を経てビス（2-メトキシフェニル）ジスルフィドを得た。

[0213] 50mLの三口フラスコに、得られたビス（2-メトキシフェニル）ジスル

フィド (5.568 g、20 mmol) を、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノーパラベンゾキノン (DDQ、1 M) とトリフルオロ酢酸 (1 M) のジクロロメタン溶液 (20 mL) に加え、20 時間室温にて攪拌することで酸化重合を行った。グラスフィルターで重合溶液中の副生成物を除去したのち、その重合溶液を塩酸酸性メタノールに滴下して生成ポリマーを沈殿させ、グラスフィルターでろ過して沈殿物を粉末として回収した。その後、水酸化カリウム水溶液 (0.1 M)、純水、メタノールで順に洗浄し、真空乾燥させて、メトキシ置換ポリフェニルスルフィド樹脂 (OMePPS) を合成した。分子量は $M_w = 4200$ 、分散度は 1.7 であった。ガラス転移点 T_g は 118°C 、5% 重量減少温度 $T_d 5\%$ は 317°C 、モル吸光係数 ϵ は $6.2 \times 10^2 \text{ L} / (\text{mol} \cdot \text{cm})$ 、屈折率は 1.73、アッペ数は 22 であった。OMePPS は非晶質でありクロロホルム、テトラヒドロフラン、N,N'-ジメチルアセトアミド、N,N'-ジメチルホルムアミドに可溶なことから、ドロップキャストにより透明な薄膜を製膜可能であった。

[0214] (チオール末端メトキシ置換ポリフェニルスルフィド樹脂 (SH-OMePPS) の合成)

100 mL 三口フラスコに、上記 OMePPS (2.0 g) を加え、テトラヒドロフラン (THF、40 mL) に溶解後、水素化ホウ素ナトリウム (2 g、過剰量) を加え、攪拌しながらメタノール (1 mL) を滴下した後に、 65°C で 20 時間加熱還流した。反応終了後、塩酸酸性メタノール (600 mL、5 vol% 塩酸含有) に沈殿精製し、グラスフィルターで濾別し、メタノール・水で洗浄した。そして、終夜真空乾燥 (25°C 、12 時間) を経て、チオール末端メトキシ置換ポリフェニルスルフィド樹脂 (SH-OMePPS) を得た (収率 81%、末端チオール濃度 100%)。

[0215] (カルボキシル基末端メトキシ置換ポリフェニルスルフィド樹脂 (COOH-OMePPS) の合成)

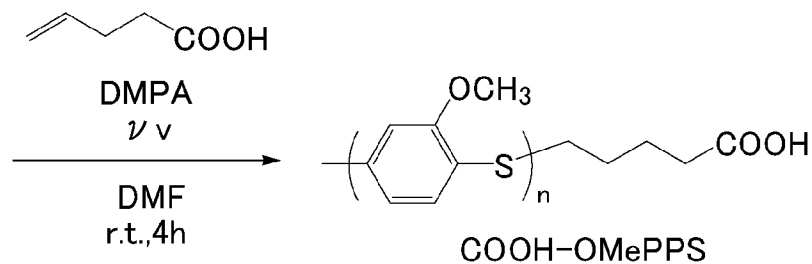
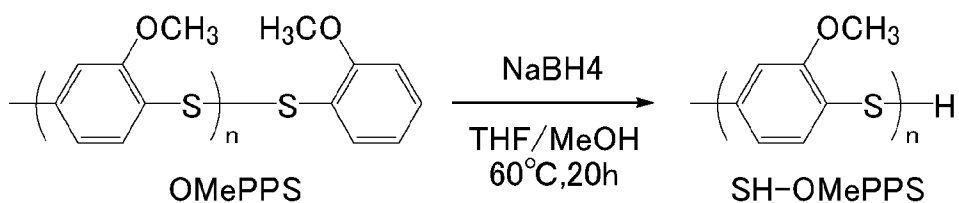
10 mL ナスフラスコに上記 SH-OMePPS (1.3 g、-SH 基濃度 0.6 mmol、1 eq) を加え、ジメチルホルムアミド (DMF、3 mL

)に溶解後、4-ペンテン酸(600mg、6mmol、10eq)、及び、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン(DMPA、31mg、0.12mmol、0.2eq)を添加した。5回の凍結脱気(Arガス)後に、室温で4時間UV照射し、チオールエン反応させた(Hgランプ、 $h\nu=365\text{nm}$)。反応終了後の溶液に、DMF(10mL)を加え希釈後、塩酸酸性メタノール(300mL、5vol%塩酸含有)に沈殿精製し、ガラスフィルターでの濾別、メタノール・水での洗浄、終夜真空乾燥(25°C、12時間)を経て、カルボキシル基末端メトキシ置換ポリフェニルスルフィド樹脂(COOH-OMePPS)(硫黄含有重合体1)を得た(収率88%、末端カルボン酸濃度90%)。

赤外分光光度計(IR)測定より、SH-OMePPSのみ 2560cm^{-1} にS-H伸縮振動の吸収を観測し、COOH-MePPSのみ 1740cm^{-1} にC=O伸縮振動の振動を確認した。中和滴定よりCOOH-MePPSへのカルボン酸導入率は89%であった。

下記に、OMePPSからCOOH-OMePPSを合成するための化学反応式を示す。得られた各重合体の各種物性を表1に示す。

[0216] [化12]



[0217]

[表1]

重合体	Mn(x10 ³)	Mw(x10 ³)	Mw/Mn	n _D	v _D
OMePPS	2.5	4.2	1.7	1.73	22
SH-OMePPS	2	3.2	1.7	1.73	22
COOH-OMePPS	2.1	4.3	2.0	1.72	21

[0218] 表1より、カルボキシル基を有する硫黄含有重合体であるCOOH-OMePPSは、屈折率が1.7以上の高屈折率材料であることが確認された。

[0219] <ゾルーゲル法による硫黄含有重合体1の酸化チタンハイブリッド膜の作製>

10 mL サンプル瓶に、上記COOH-OMePPS (0.0274 g) を加え、ジメチルアセトアミド (1.5 mL) に溶解後、塩酸 (37 質量%、25 μL) を加え室温で30分攪拌した。グローブボックス内でオルトチタン酸テトラブチル (50 μL) を1-ブタノール (100 μL) に予め溶解させて溶液を調製し、この溶液を攪拌後のポリマー溶液に滴下し追加で30分反応させた。反応後、メンブレンフィルターにより不純物を除去した後、溶質濃度が60 mg/mL、又は、15 mg/mLとなるように反応溶液をジメチルアセトアミドで希釈し、ハイブリッド溶液 (硫黄含有重合体組成物) を調製した。

ハイブリッド溶液 (溶質濃度60 mg/mL溶液) をシリコンウエハ上に滴下し、2000 rpmで20秒ピンコートの後、0.08 MPa、60℃にて4時間、0.08 MPa、150℃にて3時間熱処理し、ハイブリッド膜 (厚み0.13 μm) を得た。

また、ハイブリッド溶液 (溶質濃度15 mg/mL溶液、400 μL) をガラス基板上に滴下し、0.08 MPa、60℃にて4時間、0.08 MPa、150℃にて3時間熱処理しハイブリッド膜 (厚み5.5 μm) を得た。

IR測定により3400 cm⁻¹にTiO₂ドメイン表面の-OH基由来の吸収を、610 cm⁻¹にTi-O-Ti伸縮振動の吸収を観測したことからTiO₂の生成が確認された。

表2に、 TiO_2 の含量が異なる上記 $COOH-OMePPS$ とのハイブリッド溶液の各種物性値を示す（実験例1-1～1-4）。屈折率とアッベ数については、シリコンウェハ上に製膜して得られたハイブリッド膜について測定した。

また、図1に硫黄含有重合体と TiO_2 の配合比が異なる硫黄含有重合体組成物を用いて、ガラス基板上に作成したハイブリッド膜の写真を示す。図1中（a）は、左から順に、 $(COOH-OMePPS/TiO_2)$ の固形分質量比が（100/0）、（90/10）、（70/30）、（50/50）の場合を示し、（b）は、 $(OMePPS/TiO_2)$ の質量比が（80/20）の場合を示す。

[0220] [表2]

実験例	TiO ₂ 含量 (wt%)	Tg(°C)	n _D	v _D
1-1	-	123	1.72	21
1-2	10	131	1.77	18
1-3	30	141	1.80	19
1-4	50	136	1.85	17

[0221] 表2より、50質量% TiO_2 の $COOH-OMePPS$ ハイブリッド膜は $n_D=1.85$ 、 $Tg\ 136^\circ C$ であった。これらから、 $COOH-OMePPS$ と金属酸化物を含む重合体組成物は、高屈折率で透明性や耐熱性に優れることが確認された。

また、図1より、反応性官能基を含む（a）の $COOH-OMePPS$ は、 TiO_2 を50%添加しても透明性を維持し、屈折率も高いことが確認された。一方、反応性官能基を含まない（b）の $OMePPS$ は、 TiO_2 を20%添加した場合で白濁を生じた。これより、カルボキシル基の導入が透明性向上に寄与していることがわかった。

[0222] 実施例2

<硫黄含有重合体2>

(メチル置換ポリフェニルスルフィド樹脂 (メチル置換 P P S) の合成)
実施例 1 において、2-メトキシベンゼンチオールに代わり、m-トルエンチオールを用いてビス (3-メチルフェニル) ジスルフィドを得、これを用いてポリマーの合成を行った以外は、上述した (OMe P P S の合成) と同様の方法で合成を行い、メチル置換ポリフェニルスルフィド樹脂 (Me P P S) を得た。

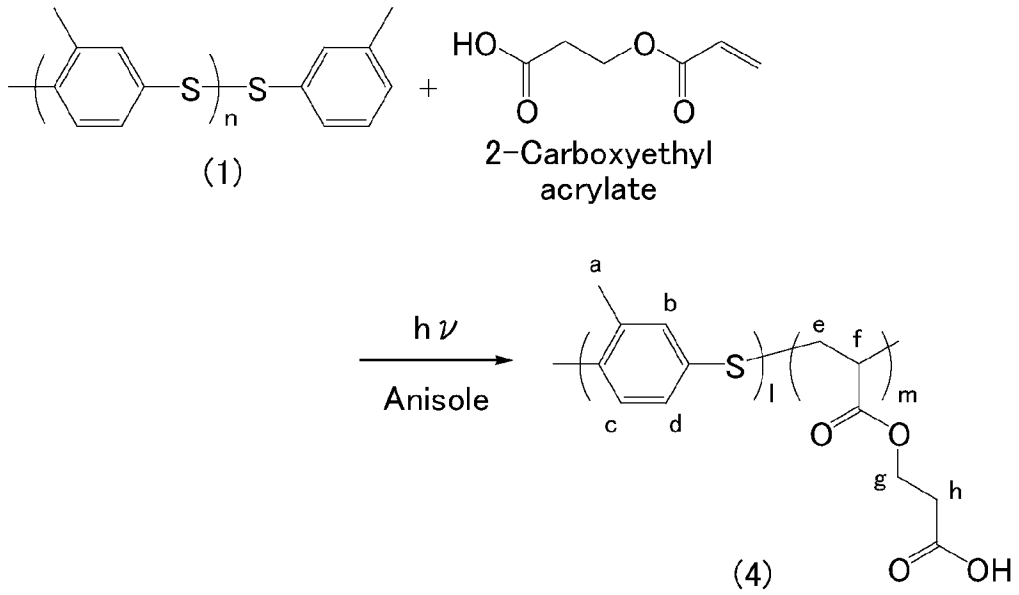
[0223] (カルボキシル基含有メチル置換 P P S の合成)

得られたメチル置換 P P S とアクリル酸モノマー (2-カルボキシエチルアクリレート) とを、質量比が 5 / 1 又は 3 / 1 となるよう混合し、脱気後 U V ランプ (ウシオ電機社製 S P - 9、光源 : X e、H g) で光照射し (波長 : 230 nm ~ 320 nm、照度 : 30 mW / c m²)、酸性メタノールへの沈殿精製により、白色粉末として、ポリカルボン酸を末端に有するメチル置換 P P S (カルボキシル基含有メチル置換 P P S) (硫黄含有重合体 2) を得た。下記に、カルボキシル基含有メチル置換 P P S の合成反応式を示す。式中 (1) は、メチル置換 P P S を表し、(4) は、カルボキシル基含有メチル置換 P P S を表す。

¹H-NMR により導入率を算出し、DOSY-NMR によりメチル置換 P P S 由来のピークとアクリル酸由来のピークが同一拡散係数上に観測され、共重合体の生成が確認された。表 3 に、Me P P S と得られたカルボキシル基含有メチル置換 P P S の各種物性値を示す (実験例 2-1 ~ 2-3)。得られた重合体はアクリル酸ユニットの導入に伴い屈折率が低下したが、いずれも 1.7 以上の高い値であった。

[0224]

[化13]



[0225]

[表3]

実験例	添加量(質量比) MePPS/2-カルボキシエチルア クリレート	構成単位比 m/(l+m)	収量 (%)	Mn ($\times 10^3$)	Mw ($\times 10^3$)	Mw/Mn	n_D	v_D
2-1	-	-	-	0.6	1.3	2.0	1.76	19
2-2	5/1	0.08	32	0.7	2.5	3.4	1.74	21
2-3	3/1	0.16	30	0.9	3.3	3.7	1.73	22

注) mは、アクリル酸モノマー単位のモル数、lはMePPS単位のモル数を表す。

[0226] <カルボキシル基含有メチル置換PPSのナノ粒子分散液の調製>

得られた上記カルボキシル基含有メチル置換PPSのトルエン溶液1 mL (

30 mg/mL) に、ジルコニアナノ粒子分散メチルエチルケトン溶液 (株式会社日本触媒製、ZP-153、濃度70質量%) を20 μ L 混合し、ナノ粒子分散液 (硫黄含有重合体組成物) を得た。

得られた分散液を、シリコンウェハ上にスピコート、又は、ガラス基板上にドロップキャストを行い、製膜した (膜厚約0.1 μ m)。

目視により、得られた上記ナノ粒子分散液及び薄膜では、微粒子が分散されていることが確認された。また、上記ナノ粒子分散液の屈折率は1.73であった。

[0227] 比較例1

上記ナノ粒子分散液の調製において、カルボキシル基含有メチル置換PPSの代わりに、上記メチル置換PPSを使用した以外は、実施例2と同様にして、ナノ粒子分散液を得て、これを用いて製膜した (比較例1)。

[0228] 図2は、上記で得られたナノ粒子分散液の写真であり、図3は、上記ナノ粒子分散液を用いて得られたハイブリッド膜の写真である。図2及び図3中、(a)は、実施例2のカルボキシル基含有メチル置換PPSを含むナノ粒子分散液又はこれを用いて得られたハイブリッド膜であり、(b)は、比較例1のメチル置換PPSを含むナノ粒子分散液又はこれを用いて得られたハイブリッド膜である。

これらの結果、実施例の硫黄含有重合体組成物の方が比較例の硫黄含有重合体組成物に比べ、高屈折率で透明性に優れることがわかった。また、ナノ粒子を含むことで低線膨張化することがわかった。

[0229] 実施例3

(ジルコニアナノ粒子の表面修飾)

S. Kawaguchi et al., *Macromolecules*, 2017, 50, 9713-9725を参考に、100 mL フラスコに p-トルイル酸 (0.15 g、ナノ粒子に対して23%)、メタノール (15 mL)、トルエン (0.5 mL)、ジルコニア (ZrO_2) ナノ粒子水分散液 (アイテック社製、平均粒径4 nm、30質量%) (1.8 g、ナノ粒子0.

54 g) を加え、室温で2時間攪拌した。メタノールトルエン混合溶液（メタノール／トルエンの体積比率＝7／3）を加え（20 mL程度）、エバポレーターで全量5 mL程度まで溶媒を除去し、再度メタノールトルエン混合溶液を加え、再度溶媒除去を行った。この操作を、メタノール体積比率を70%から100%に変化させながら6回程繰り返した。得られた表面修飾ジルコニアナノ粒子にアセトンを追加し、上澄み液を除去することで未反応の成分を取り除き、表面修飾ジルコニアナノ粒子を得た。

IR測定より、カルボン酸由来の 1690 cm^{-1} 付近のピークの減少、カルボキシレート基由来の 1550 , 1450 cm^{-1} 、Zr-O-C-由来の 1100 cm^{-1} ピークの立ち上がりから、p-トルイル酸によるジルコニアナノ粒子の表面修飾が確認された。

熱重量示差熱分析装置（TG-DTA、リガク社製、TG8120）を用いて修飾率WF、Mを算出した。修飾率は、18質量%であった。また、動的光散乱法（DLS、Malvern製、Zetasizer Nano ZS）より表面修飾ジルコニアナノ粒子がトルエン中で6次粒径程度に凝集していることが示唆された（平均粒径：3 nm）。

[0230] （ハイブリット膜の光学特性）

上記で得られた表面修飾ジルコニアナノ粒子を各量トルエンに加え、ホモジナイザーで5分ほど分散させ、ジルコニアナノ粒子トルエン分散液を得た。得られた分散液に、上記実施例2で得られたカルボキシル基含有メチル置換PPS（30 mg/mL）を表4に示す配合比となるように添加して混合した。得られた混合溶液（硫黄含有重合体組成物）を、ガラス基板上にドロップキャストにより製膜し（厚さ $3\text{ }\mu\text{m}$ ）、ハイブリット膜を作製した。分光エリプソメトリー及びUV-vis測定より、 ZrO_2 含有率16.4%（ $\text{ZrO}_2/1$ ）で良好な光学特性（ $n_D=1.73$, $v_D=23$, %T=84%）が示された。

[0231] 比較例2

実施例3において、カルボキシル基含有メチル置換PPSの代わりに、比較

例 1 のメチル置換 P P S を使用した以外は、実施例 3 と同様の方法で、分散液を調製し、ハイブリッド膜を作製した。

[0232] 上記実施例 3 及び比較例 2 で得られたハイブリッド膜の各種物性値を表 4 に示す。表 4 中実験例 3 - 1 ~ 3 - 4 は、実施例 3 のハイブリッド膜であり、実験例 3 - 5 は比較例 2 のハイブリッド膜である。

[0233]

[表4]

実験例	重合体	分散性	配合比(質量比)		ZrO ₂ /重合体 (%)	n _D	n _D (計算値)	V _D	膜厚 (μm)	透過率(%) (400 nm)
				修飾ZrO ₂ /重合体						
3-1	2	-	-	-	-	1.70	1.70	24	3.1	88
3-2	2	○	1.5 / 15	8.2	8.2	1.71	1.71	22	2.9	88
3-3	2	○	2.7 / 15	14.8	14.8	1.72	1.72	23	3.0	87
3-4	2	○	3.8 / 15	16.4	16.4	1.73	1.72	23	3.1	84
3-5	1	×	1.5 / 15	8.2	8.2	-	-	-	2.8	-

[0234] 表4中、重合体2は、カルボキシル基含有メチル置換 PPS ($M_w = 2.8 \times 10^4$ 、アクリル酸モノマー単位 / (MePPS単位 + アクリル酸モノマー単位) = 0.18) を表し、重合体1は、メチル置換PPSを表す。
分散性の評価において、「○」は、「分散した」を表し、「×」は、「曇った」を示す。

屈折率 (n_D) (計算値) は、Lorenz-Lorenz effective medium theoryにより算出した ($n_{DZrO_2} = 2.13$, $n_{Dpolymer} = 1.70$, $n_{Dmodifier} = 1.52$, $\rho_{ZrO_2} = 5.68 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{polymer} = 1.28 \text{ g/cm}^3$, $\rho_{modifier} = 1.06 \text{ g/cm}^3$)。

膜厚は、触針式段差計 (KLA Tencor社製、P-6) を用い、表面の一部を削った試料の凹凸形状から膜厚を測定した。

また、図4に、実験例3-1、3-4、3-5のハイブリッド膜の写真を示す。

[0235] 表4より、カルボキシル基含有メチル置換PPSと表面修飾されたジルコニアナノ粒子を含む分散液からなる薄膜は、分散性に優れ、高屈折率で、透明性にも優れることが確認された。

[0236] 実施例4

<硫黄含有重合体3>

(モノマーの合成)

1000mLのコニカルビーカーに、クロロホルム (300mL)、m-トルエンチオール (24.8g、0.2mol) を加え、さらに、ヨウ素 (25.4g、0.1mol) 入りのメタノール溶液 (300mL) を加え、1時間室温にて攪拌した。ついでチオ硫酸ナトリウム水溶液を加え、ヨウ素を除去し、溶媒を留去した。反応液をジエチルエーテルに分散し、塩酸水溶液 (3質量%)、水酸化ナトリウム水溶液 (5質量%)、純水の順番で分液洗浄し、脱水、溶媒除去、真空乾燥を経てビス (3-メチルフェニル) ジスルフィドを回収した。収率は80%であった。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 及びFAB-MSにより構造を確認した。

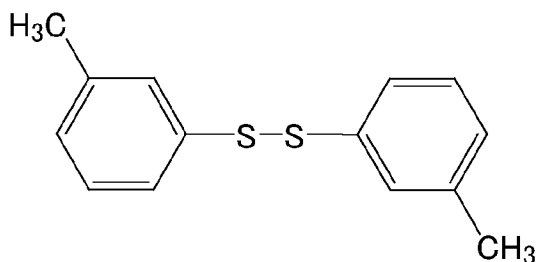
[ビス(3-メチルフェニル)ジスルフィド]

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500MHz, ppm) : $\delta = 7.30$ (s, 2H, Ph-H), 7.28 (d, 2H, Ph-H), 7.16 (t, 2H, Ph-H), 7.01 (d, 2H, Ph-H), 2.78 (s, 6H, methyl-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , ppm) : $\delta = 139.5, 137.1, 129.2, 128.4, 128.3, 124.9, 21.4$

Mass : m/z 245.7 (found), 246.4 (calcd)

[0237] [化14]



[0238] (ポリマーの合成)

50 mLの三口フラスコに、ジフェニルジスルフィド(3.64 g、16.67 mmol)と、上記(モノマーの合成)で得られた、ビス(3-メチルフェニル)ジスルフィド(0.821 g、3.33 mmol)を、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノーパラベンゾキノン(DDQ、1M)とトリフルオロ酢酸(1M)のジクロロメタン溶液(20 mL)に加え、20時間室温にて攪拌することで酸化重合を行った。グラスフィルターで重合溶液中の副生成物を除去したのち、その重合溶液を塩酸酸性メタノールに滴下して生成ポリマーを沈殿させ、グラスフィルターでろ過して沈殿物を粉末として回収した。その後、水酸化カリウム水溶液(0.1M)、純水、メタノールで順に洗浄し、真空乾燥させて、下記式(A)で表される繰り返し単位を有するポリマーAを得た。

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ によりポリマーAを同定した。得られたポリマー

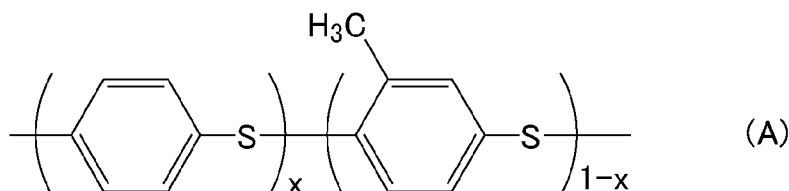
Aの重量平均分子量Mwは2700、Mnは1300であった。ガラス転移温度は73℃であった。屈折率は1.79であった。XPS測定により、ポリマーA中の主鎖の硫黄原子に結合した酸素原子と上記主鎖の硫黄原子との元素含有比率(O/S)は、0.04(0.04/1)であった。S-O結合エネルギーは162-164 eVであった。つまり、Sはスルフィドが100%であった。ポリマーAの収率は72%であった。式(A)中のxは、0.833であった。

[ポリマーA]

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500MHz, ppm) : $\delta = 7.23$ (m, 2H, Ph-H), 2.25 (s, 3H, methyl-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , ppm) : $\delta = 141.2, 136.5, 134.1, 131.1, 127.9, 127.4, 20.7$

[0239] [化15]



[0240] (チオール末端PPSの合成)

ポリマーAを8.92g秤取し、テトラヒドロフラン(THF、79.3mL)に溶解後、水素化ホウ素ナトリウム0.6gを加え、攪拌しながらメタノール16mLを滴下した後に、25℃で18時間攪拌した。反応終了後、塩酸酸性メタノール(1600mL、5vol%塩酸含有)に沈殿精製し、ガラスフィルターで濾別し、メタノール・水で洗浄した。そして、終夜真空乾燥(25℃、12時間)を経て、チオール末端メチル置換ポリフェニルスルフィド樹脂(SH-MePPS)を得た(収率68%、末端チオール濃度100%)。

[0241] (リン酸末端メチル置換PPS(P-MePPS)の合成)

上記で得られたSH-MePPSを6.1g(モノマーユニット53.9m

mol) 秤取し、THF 53.9 mL に溶解後、水素化ホウ素ナトリウム 0.82 g (21.6 mmol)、及び、2-アクリロイルオキシエチルホスフェート 19 g (10.7 mmol) を加え、攪拌しながらメタノール 1.6 mL を滴下した後に、25°C で 18 時間攪拌した。反応終了後の溶液に、塩酸酸性メタノール (1100 mL、5 vol% 塩酸含有) に沈殿精製し、グラスフィルターでの濾別、メタノール・水での洗浄、終夜真空乾燥 (25°C、12 時間) を経て、リン酸基末端メチル置換 PPS (P-MePPS) を 5.7 g 得た (収率 94%、末端リン酸はモノマーユニット 19.2 個当たりリン酸基一つが導入されていた)。NMR、GPC よりチオール基のリン酸導入率は 60% であった。

[0242] (リン酸末端メチル置換酸化 PPS (P-MePPSO) の合成)

上記で得られた P-MePPS (5.7 g、50.7 mmol) をメタクロロ過安息香酸 (mCPBA、0.25 M) のクロロホルム溶液 203 mL に加え、20 時間室温にて攪拌し酸化させた。次いで、反応液を塩酸酸性メタノールに滴下し、遠心分離、真空乾燥することにより重合体 P-MePPSO (硫黄含有重合体 3) を得た。収率は 95% であった。得られた重合体の構造は、¹H-NMR、IR、XPS により同定した。主鎖の硫黄原子に結合した酸素原子と上記主鎖の硫黄原子との元素含有比率 (O/S) は 1 であった。

[0243] (リン酸末端メチル置換酸化 PPS (P-MePPSO)、及び、ZrO₂ 粒子複合組成物の調製)

P-MePPSO を 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール (HFIP) に P-MePPSO が 5 質量% (溶質質量/溶液質量) となるように溶解させた。また、P-MePPSO とジルコニア (ZrO₂) ナノ粒子分散メチルエチルケトン溶液 (日本触媒製、ZP-153、固形分 70 質量%) が固形分でそれぞれ 2.5 質量% (溶質質量/溶液質量) となるように HFIP に溶解させた。

それらをスライドガラスにスピンコーターで塗布し (500 rpm × 60 s

、膜厚 $1 \mu\text{m}$ 程度)、 260°C 、 10 分間で加熱乾燥を行って製膜し、透過率を評価した。また、更に、それぞれの溶液に HFIP を添加して 10 倍に希釈し、シリコンウェハにスピンコーターで塗布し ($1000 \text{rpm} \times 60 \text{s}$ 、膜厚 $10 - 900 \text{nm}$)、 260°C 、 10 分間で加熱乾燥を行って製膜し、屈折率を評価した。結果を表 5 に示す。

[0244] 比較例 3

P-MePPSO の代わりに、ポリマー A の主鎖を酸化させたポリマー A-1 を用いたこと以外は実施例 4 と同様の方法で、ジルコニアナノ粒子分散溶液を調製し、製膜して、その透過率及び屈折率を評価した。結果を表 5 に示す。ポリマー A-1 の調製方法を下記に示す。

[0245] (ポリマー A-1 の調製)

50mL ナスフラスコ中で、上記で得られたポリマー A (0.302g) をメタクロロ過安息香酸 (mCPBA、 0.25M) のクロロホルム溶液 10mL に加え、 20 時間室温にて攪拌し酸化させた。次いで、反応液を塩酸酸性メタノールに滴下し、遠心分離、真空乾燥することにより、下記式 (A-1) で表される繰り返し単位を有するポリマー A-1 を得た。収率は 97% であった。得られた重合体の構造は、 $^1\text{H-NMR}$ 、 IR 、 XPS により同定した。重合体の主鎖の硫黄原子に結合した酸素原子と上記主鎖の硫黄原子との元素含有比率 (O/S) は 0.92 ($0.92/1$) であった。S-O 結合エネルギーは 165eV と 163eV にピークが見られ、ピーク分離により $164 - 168 \text{eV}$ (スルホキシド)、 $162 - 168 \text{eV}$ (スルフィド) にピークを分離でき、スルホキシドとスルフィドのピーク面積は 47.8 対 4.4 であった。

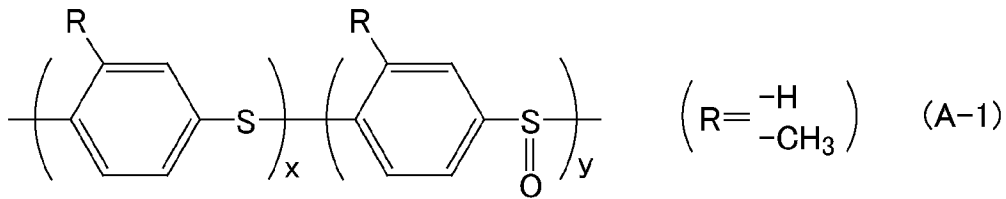
式 (A-1) 中の x は 0.08 であり、 y は、 0.92 であった。

[ポリマー A-1]

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 500MHz , ppm) : $\delta = 7.55$ (m, 2H , Ph-H), 2.34 (s, 3H , methyl-H)

IR (cm^{-1}) : 1045 ($\nu \text{S=O}$)

[0246] [化16]



[0247] [表5]

	透過率(%) (400nm)	屈折率 (589nm)
P-MePPSO	87.1	1.71
P-MePPSO+ZrO ₂	88.0	1.75
ポリマーA-1	87.6	1.73
ポリマーA-1+ZrO ₂	52.3	-

[0248] 表5より、P-MePPSOは、屈折率が1.7以上で高く、かつ、透過率も87%以上で高いことが確認された。また、P-MePPSOは、重合体単独よりも、ZrO₂との組成物とすることにより、透過率と屈折率とが共により高くなることが確認された。260℃の高温においてもZrO₂の凝集を抑制でき、ポリマーの射出成型に適用可能な高耐熱の高屈折率、透明材料となることが分かった。一方、比較例3のポリマーA-1は、ZrO₂との組成物とすることにより透過率が低下した。

[0249] 実施例5

<硫黄含有重合体4>

(チオール末端PPS-2の合成)

上記実施例4で使用したポリマーAを20g(0.18mol)秤取し、テトラヒドロフラン(THF、200mL)に溶解後、トリフェニルホスフィン4.8gを加え、35℃で18時間攪拌した。反応終了後、塩酸酸性メタノール(2000mL、5vol%塩酸含有)に沈殿精製し、グラスフィルターで濾別し、メタノール・水で洗浄した。そして、終夜真空乾燥(25℃、12時間)を経て、チオール末端メチル置換ポリフェニルスルフィド樹脂(SH-MePPS-2)を得た(収率91%、末端チオール濃度100%)

)。

[0250] (カルボキシル基末端メチル置換PPS (COOH-MePPS) の合成)
上記SH-MePPS-2を1g秤取し、THF10mL、水0.5mLに溶解後、2-カルボキシエチルアクリレート0.28g、及び、炭酸カリウム0.76gを加え、25℃で18時間攪拌した。反応終了後の溶液に、塩酸酸性メタノール(100mL、5vol%塩酸含有)を用いて沈殿精製し、ガラスフィルターでの濾別、メタノール・水での洗浄、終夜真空乾燥(25℃、12時間)を経て、カルボキシル基末端メチル置換PPS (COOH-MePPS)を0.8g得た(収率81%、末端カルボン酸はモノマーユニット22.3個当たりカルボン酸基一つが導入されていた)。¹H-NMR、GPCよりチオール基のカルボン酸導入率は52%であった。

[0251] (カルボキシル基末端メチル置換酸化PPS (COOH-MePPSO) の合成)
上記で得られたCOOH-MePPSO 0.8gをメタクロロ過安息香酸(mCPBA、0.25M)のクロロホルム溶液28.5mLに加え、20時間25℃にて攪拌し酸化させた。次いで、反応液を塩酸酸性メタノールに滴下し、遠心分離、真空乾燥することにより重合体COOH-MePPSO(硫黄含有重合体4)を得た。収率は85%であった。得られた重合体の構造は、¹H-NMR、IR、XPSにより同定した。重合体の主鎖の硫黄原子に結合した酸素原子と上記主鎖の硫黄原子との元素含有比率(O/S)は0.97であった。

[0252] (カルボンキシル基末端メチル置換酸化PPS (COOH-MePPSO)、及び、ZrO₂粒子複合組成物の調製)
上記COOH-MePPSOとジルコニアナノ粒子分散メチルエチルケトン溶液(日本触媒製、ZP-153、固形分70質量%)が固形分でそれぞれ2.5質量%(溶質質量/溶液質量)となるようにHFIPに溶解させて複合組成物(硫黄含有重合体組成物)を調製した。

また、上記COOH-MePPSOを1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフル

オロ-2-プロパノール（HFIP）にCOOH-MePPSOが5質量%（溶質質量／溶液質量）となるように溶解させた組成物を調製した。

上記組成物を、それぞれスライドガラスにスピコーターで塗布し（500rpm×60s、膜厚1μm程度）、260℃、10分間で加熱乾燥を行って製膜し、透過率を評価した。

また、それぞれの組成物に、更にHFIPを添加して10倍に希釈し、シリコンウェハにスピコーターで塗布し（1000rpm×60s、膜厚10-900nm）、260℃、10分間で加熱乾燥を行って製膜し、屈折率を評価した。

また、上記比較例3のポリマーA-1、ポリマーA-1とジルコニアナノ粒子分散液の複合組成物と比較した。結果を表6に示す。

[0253] [表6]

	透過率(%) (400nm)	屈折率 (589nm)
COOH-MePPSO	86.7	1.71
COOH-MePPSO+ZrO ₂	87.9	1.74
ポリマーA-1	87.6	1.73
ポリマーA-1+ZrO ₂	52.3	-

[0254] 表6より、カルボキシル基末端メチル置換酸化PPSは、屈折率が1.7以上で高く、かつ、透過率も86%以上で高いことが確認された。また、カルボキシル基末端メチル置換酸化PPSは、重合体単独よりも、ZrO₂との組成物とすることにより、透過率と屈折率とが共により高くなることが確認された。また、260℃の高温においてもZrO₂の凝集を抑制でき、ポリマーの射出成型に適用可能な高耐熱の高屈折率、透明材料となることが分かった。

[0255] 実施例6

<硫黄含有重合体5>

（ビニル基末端メチル置換PPS（V-MePPS）の合成）

上記SH-MePPS-2を1g秤取し、THF20mL、水1mLに溶解

後、VEEA（登録商標）（日本触媒製、CAS 86273-46-3）0.34 g、及び、炭酸カリウム0.76 gを加え、25℃で18時間攪拌した。反応終了後の溶液に、塩酸酸性メタノール（200 mL、5 vol%塩酸含有）に沈殿精製し、ガラスフィルターでの濾別、メタノール・水での洗浄、終夜真空乾燥（25℃、12時間）を経て、ビニル基末端メチル置換PPS（V-MePPS）（硫黄含有重合体5）を0.9 g得た（収率94%、末端ビニル基はモノマーユニット55.2個当たりビニル基一つが導入されていた）。NMR、GPCよりチオール基のビニル基導入率は21%であった。屈折率（ n_D ）は1.73であった。

[0256] 実施例7

<硫黄含有重合体6>

（ブromo含有ポリマーBの合成）

2-メトキシベンゼンチオールの代わりに、6-ジメチルチオフェノールを用い、ビス（2-メトキシフェニル）ジスルフィドの代わりにビス（2,6-メチルフェニル）ジスルフィドを用いた以外は、実施例1の（OMePPSの合成）と同様の方法により、ポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンスルフィド）（PMPS）を合成した。

300 mL三口フラスコに、上記PMPS（2.7242 g、繰り返し単位20 mmol、20 mmol）を加え、クロロベンゼン（100 mL）に溶解させた。

続いて、NBS（N-ブromosukshinimid、3.5998 g、20 mmol、1 eq. for PMPS）、AIBN（2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、98.526 mg、0.6 mmol、0.03 eq. for PMPS）を加えて、室温で30分間窒素通気（バブリング）した。その後、80℃に昇温し、窒素雰囲気下で5時間還流した。反応終了後、氷浴中で冷却するとNBS由来の析出物が出てきたため、濾別した。続いて回収した濾液をエバポレーターにより濃縮後、塩酸酸性メタノール（MeOH 800 mL / HCl aq. 5 vol%）へ滴下し沈殿精製を行った。沈殿物を遠心

分離により回収し、減圧乾燥を経て、薄黄色粉末として、ポリマーBを得た（収率：89％）。

[0257]（ポリマー主鎖の酸化反応）

50 mL フラスコにポリマーB（0.98481 g、5.0 mmol、0.25 M）を加えクロロホルム（20 mL）に溶解させた。続いて、メタクロロ過安息香酸（mCPBA）を1当量加えて、室温、大気下で20時間反応させた。反応終了後、反応溶液にクロロホルムを添加し、析出物を分散させ、塩酸酸性メタノール（MeOH 600 mL / HCl aq. 5 vol%）へ滴下し沈殿精製を行った。沈殿物を遠心分離により回収し、減圧乾燥を経て白色粉末として、ポリマーB-1を得た（収率：77%、mCPBAの反応率を100%として算出した）。

[0258]（ヒドロキシ基含有重合体B-1-1の合成）

50 mL フラスコにポリマーB-1（0.42003 g、2.0 mmol、0.2 M）を加え、NMP（N-メチル-2-ピロリドン、10 mL）に溶解させた。続いて、H₂O（1 mL、10 vol% for NMP）を添加して、100℃で90時間加熱還流した。反応終了後、反応溶液を塩酸酸性メタノール（MeOH 500 mL / HCl aq. 5 vol%）へ滴下し沈殿精製を行った。沈殿物を遠心分離により回収し、減圧乾燥を経て薄茶色～灰白色粉末として、重合体B-1-1（硫黄含有重合体6）を得た（収率：78%、ブロモ基が100%ヒドロキシ基に置換されたとして算出した）。

[0259] 各重合体のSO、SO₂量については、IRにより、OH、Br、CH₃量については、¹H-NMRにより測定して求めた。

また、各重合体のガラス転移温度（T_g）、フラウンホーファーのD線（589.3 nm）における屈折率（n_D）、アッベ数（ν_D）について、上記の方法で評価した。結果を表7に示す。

[0260]

[表7]

	主鎖		側鎖			Tg (°C)	n _D	v _D
	%(SO)	%(SO ₂)	%(OH)	%(Br)	%(CH ₃)			
PMPS	0	0	0	0	200	150	1.69	21
ポリマーB	0	0	0	78	122	172	1.72	20
ポリマーB-1	49	20	0	78	122	__ (注)	1.68	20
重合体B-1-1	49	20	73	5	122	__ (注)	1.67	24

注)分解温度が不明確であった。

[0261] 実験例8-1~8-4

(ヒドロキシ基含有重合体B-1-1とTiO₂とのハイブリット化)

10mLサンプル瓶中で重合体B-1-1(20mg、0.03M)をDMAc(ジメチルアセトアミド、4mL)に溶解後、塩酸([HCl]/[T

i] = 2) を加えて30分間攪拌した。続いて、オルトチタン酸テトラブチルのブタノール溶液 (1.47M Ti solution) を重合体B-1-1 に対して、表8に示される質量組成で添加し、更に30分間攪拌することでハイブリッド溶液 (硫黄含有重合体組成物) を調製した。

[0262] 得られたハイブリッド溶液を、ガラス基板上にドロップキャスト、又は、シリコンウェハ上にスピコートにより、表8に記載の厚みとなるように、それぞれ製膜し、減圧下60℃で2時間、150℃で1時間加熱乾燥することでハイブリッド膜を作製した。得られたハイブリッド膜について、膜厚に対する400nmでの吸光度、フラウンホーファーのD線 (589.3nm) における屈折率 (n_D)、アッペ数 (v_D) について、上記の方法で評価した。結果を表8に示す。

また、図5に、実施例7における実験例8-1と8-4の硫黄含有重合体組成物の屈折率の測定データを示した図を示す。図中、実線は実験例8-1を示し、破線は実験例8-4を示す。

また、図6に、実施例7における実験例8-1~8-4で得られたハイブリッド膜の写真を示す。

[0263] [表8]

実験例	TiO ₂ (質量%) 添加量	膜厚 (μm)	吸光度/厚み(400nm) ($\times 10^2 \mu\text{m}^{-1}$)	n_D	v_D
8-1	-	5	0.8	1.67	24
8-2	10	3	1.4	1.73	24
8-3	20	1	2.7	1.77	19
8-4	30	0.9	4.6	1.80	16

[0264] 表8より、実施例の硫黄含有重合体と金属酸化物を含む硫黄含有重合体組成物は、高屈折率で、透明性が高いことが確認された。

[0265] 実施例8

<硫黄含有重合体7>

(ブromo置換PPSの合成)

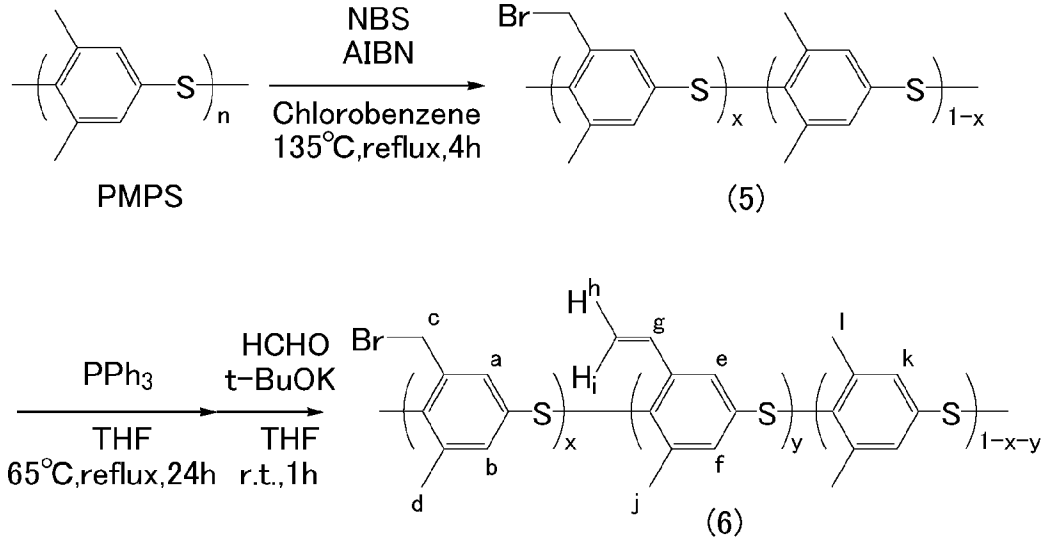
100 mLの二口フラスコにポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンスルフィド) (PMPS) (1.5 g, 繰返し単位11.0 mmol, 1 eq) にクロロベンゼン (55 mL) を加え溶解した。その後N-ブロモスクシンイミド (NBS) (0.55 eq又は0.28 eq)、AIBN (0.016 eq又は0.008 eq) を加え、135℃にて4時間加熱還流した。反応後、析出したスクシンイミドを濾過し、濾液を塩酸酸性メタノール (1000 mL, 5 vol%塩酸含有) への沈殿精製、グラスフィルターでの濾別、メタノール・水での洗浄、真空乾燥を経てブromo置換PPSを得た。

[0266] (ビニル置換PPSの合成)

100 mLフラスコに各導入比のブromo置換PPS (0.5 g, 1 eq) を加え、ポリマー濃度が0.1 MとなるようにTHFを加え、溶解してからトリフェニルホスフィン (ベンジルブロマイドに対し4 eq) を添加後、70℃で24時間加熱還流した。反応終了後溶液を冷却し、37質量%ホルムアルデヒド水溶液 (ベンジルブロマイドに対し32 eq) を加え10分攪拌、続けてカリウムt-ブトキシド (ベンジルブロマイドに対し4.2 eq) を加え、室温で1時間反応させた。反応終了後、塩酸酸性メタノール (500 mL, 5 vol%塩酸含有) への沈殿精製、メタノール・水での洗浄、真空乾燥を経てビニル置換PPS (硫黄含有重合体7) を得た。下記に、ビニル置換PPSの合成反応式を示す。

[0267]

[化17]



[0268] 表9に、得られた重合体における各構成単位の導入比（ x 、 y ）とガラス転移温度（ T_g ）を示す。表9中の重合体5は、上記反応式の重合体（5）であり、重合体6は、上記反応式の重合体（6）である。導入比 x と y は、上記反応式の（6）における x と y の値である。

表10に、得られた重合体6の $^1\text{H-NMR}$ の測定結果と各種分子量を示す。

[0269] [表9]

	重合体	[NBS]/[S]	PMPSの収率 (%)	導入比		T_g ($^\circ\text{C}$)
				x	y	
-	PMPS	-	-	-	-	160
9-1	5	0.55	69	0.44	-	169
9-2	6	-	53	0.01	0.43	201
9-3	5	0.28	80	0.21	-	166
9-4	6	-	72	0.01	0.2	187

[0270]

[表10]

$^1\text{H-NMR}(\delta : \text{ppm})$	$\text{Mn}(\times 10^3)$	$\text{Mw}(\times 10^3)$	Mw/Mn
7.23-7.19(m, 1H, g), 7.07-6.24(m, 2H, a, b, e, f, k), 5.42(d, J=17.6Hz, 1H, i), 5.21-5.10(m, 1H, h), 4.26(s, 2H, c) 2.39-2.12(m, 9H, d, j, l)	6.0	15.9	2.7

[0271] $^1\text{H-NMR}$ より上記反応式の(5)では4.6 ppmにメチレン由来のピークが観測され、(6)ではメチレン基由来のピークが減少し、新たに7.2, 5.4, 5.2 ppmにビニル基由来のピークが存在したことから構造を確認した。

IRより、(5)では 1210 cm^{-1} にC-Brの伸縮振動の吸収が観測され、(6)ではC-Brの伸縮振動の強度が減少し新たに 910 cm^{-1} にビニル基のC-H面外変角振動の吸収が観測され、反応の進行を確認した。

DSCよりブロモ化、ビニル化を経てガラス転移点は最大で 201°C まで向上した。

[0272] 得られた硫黄含有重合体は1.7以上の屈折率を持ち、 $T_g 200^\circ\text{C}$ 以上を示し、反応性を有していた。

[0273] 実施例9

<硫黄含有重合体8>

(ビス(2,6-ジメトキシフェニル)ジスルフィドの合成)

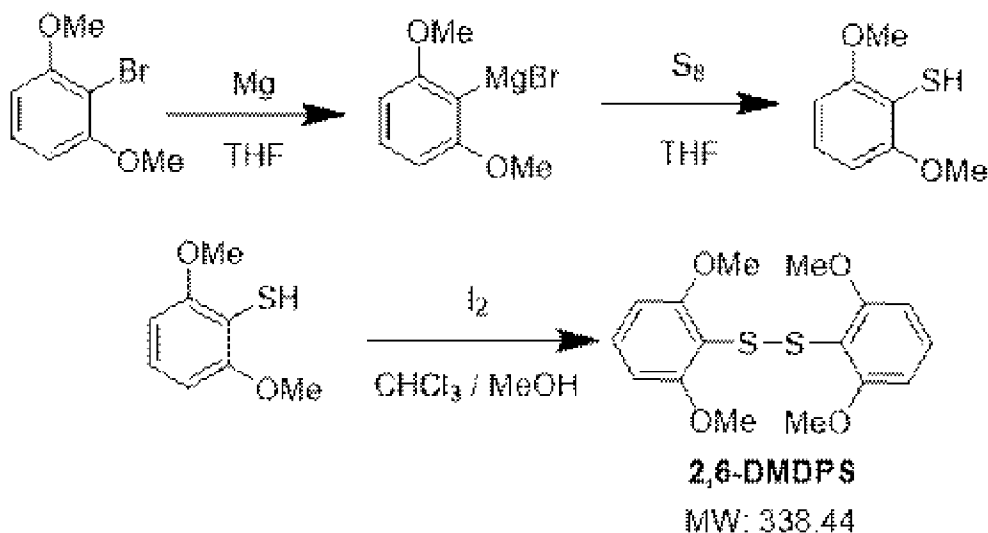
100 mLニ口フラスコにマグネシウム(1.16 g, 48 mmol)を加え、THF(20 mL)に分散させた。1,2-ジブロモエタンを2滴加え窒素置換後、1,3-ジメトキシ-2-ブロモベンゼンのTHF溶液(8.68 g, 40 mmol/10 mL)を滴下し還流下2時間反応させた。続いて 0°C に冷却後、硫黄(0.70 g, 22 mmol)を加えて室温でさらに3時間反応させた。希塩酸(10 vol%, 50 mL)によりクエンチし、クロロホルム(150 mL)により抽出した。エバポレーターで溶媒を除去

することで3, 5-ジメトキシベンゼンチオール⁽¹⁾の粗生成物を得た。

さらに3, 5-ジメトキシベンゼンチオール⁽¹⁾の粗生成物をクロロホルムに溶解後、ヨウ素メタノール溶液(0.5 mM, 15 mL)を滴下し1時間反応させた。チオ硫酸ナトリウム水溶液(15質量%)により未反応ヨウ素を反応させ、エバポレーターによって溶媒を除去した。分液(クロロホルム)及び再結晶(クロロホルム/メタノール=1:10)により精製し、黄白色固体としてビス(2, 6-ジメトキシフェニル)ジスルフィド(2, 6-DMDPS)を得た(収率63%)。

FAB-MS(338.44(m/z))、¹H-NMR(7.22 ppm(t, J=8.5 Hz, 2H), 6.50 ppm(d, J=9.0 Hz, 4H), 3.69 ppm(s, 12H, Me))、¹³C-NMR(161.2 ppm, 130.9 ppm, 113.0 ppm, 103.8 ppm, 56.0 ppm)により構造を同定した。DSCにより求めた融点は205°Cであった。合成反応式を下記に示す。

[0274] [化18]



[0275] (酸化重合によるジメトキシ置換PPSの合成)

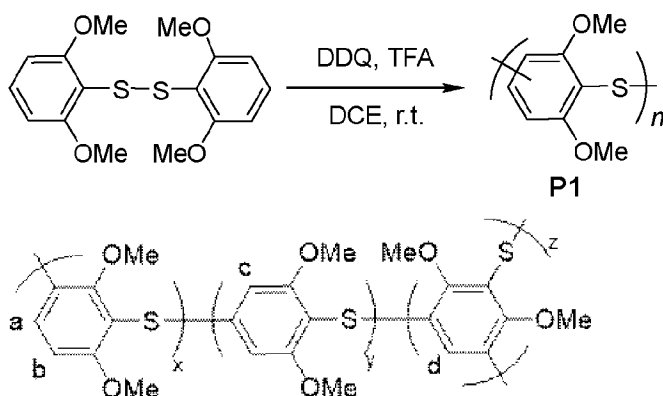
10 mL フラスコに上記2, 6-DMDPS(0.17 g, 0.5 mmol)を加え、1, 2-ジクロロエタン(1 mL、DCE)に溶解させた。続いてトリフルオロ酢酸(TFA)(7.5 μL, 0.1 M)を加え、酸化剤と

してDDQ (0.11 g, 1 eq of 2,6-DMDPS) を加え室温で反応させた。反応終了後DCE (2 mL) を加えて生成物を分散させ、ガラスフィルターにより濾過した。濾液を塩酸酸性エタノール (5 vol%, 300 mL) に滴下し沈殿精製を行い、ガラスフィルターにより回収した。水酸化カリウム水溶液 (5 質量%)、純水、メタノールにより洗浄し、減圧乾燥を経て白色粉末としてジメトキシ置換PPS (硫黄含有重合体8) を得た (収率72%, M_n 3300、 M_w 4100、 $M_w/M_n=1.2$)。

IR測定により、スルフィドに対するm-置換体 (870 cm^{-1})、p-置換体 (910 cm^{-1})、それぞれの芳香環C-H面外変角振動の吸収を観測した。 $^1\text{H-NMR}$ 測定により各置換体の割合を算出したところ、(m-置換体) : (p-置換体) : (分岐構造) = $x : y : z = 0.34 : 0.55 : 0.11$ と算出された。 ^{13}C 、 $^{13}\text{C-DEPT}$ NMRからもそれぞれ対応するピークが一致した。

下記に、2,6-DMDPSの酸化重合の反応式と、得られたジメトキシ置換PPS (P1) の化学式を示す。

[0276] [化19]



[0277] ジメトキシ置換PPS (P1) のX線回折 (XRD) プロファイルではPPSに由来する結晶性ピークは観測されず、非晶性を示した。また、熱重量測定 (TGA) による5%重量減少温度は334℃、DSCによるガラス転移温度は116℃であった。

[0278] ジメトキシ置換PPS (P1) を1,1,2,2-テトラクロロエタンに3

0 mg/mL の濃度で溶解してガラス基板上にドロップキャストし、40°C で4時間減圧乾燥させることにより製膜した。膜厚は5.2 μm であり、この膜の400 nm における透過率は82%であった。またジメトキシ置換PPS (P1) のDMF溶液 (濃度: 30 mg/mL) をスピコートによりシリコンウェハ上に製膜し、屈折率とアッベ数を測定したところ、 $n_D = 1.74$, $v_D = 16$ であった。

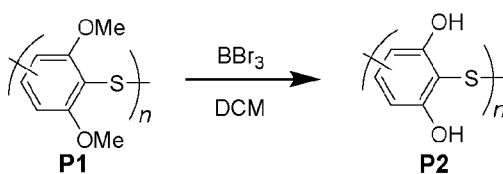
図7に、ポリフェニルスルフィド樹脂 (PPS) とジメトキシ置換PPS (P1) 膜のXRDプロファイルを示す。

また、図8に、ジメトキシ置換PPS (P1) 膜のUV-vis測定による透過率の測定データを示し、図9に、ジメトキシ置換PPS膜 (P1) の屈折率の測定データを示す。

[0279] (ジヒドロキシ置換PPSの合成)

50 mL フラスコに、上記で得られたジメトキシ置換PPS (P1) (0.2 g, 2.4 mmol of -OMe) を加え、グローブボックス内アルゴン雰囲気下ジクロロメタン (DCM) (10 mL) に溶解させた。0°C に冷却し1 M三臭化ホウ素ジクロロメタン溶液 (6 mL) をシリンジで加え、0°C で30分、室温で20時間反応させた。水によりクエンチし、溶媒をエバポレーターで除去した。メタノールに再溶解し水への沈殿精製を行った。ガラスフィルターで沈殿物を回収し、減圧乾燥を経てジヒドロキシ置換PPS (P2) (硫黄含有重合体8) を得た (収率77%)。下記に反応式を示す。

[0280] [化20]



[0281] $^1\text{H-NMR}$ 測定から、脱メチル化によるヒドロキシ基の導入が確認され、導入率は94%と算出された。重メタノール中での $^1\text{H-NMR}$ 測定により、ヒ

ドロキシ基のピークが消失し、プロトン交換性を有することが示された。ジヒドロキシ置換PPS (P2) のIR測定では、水素結合性のO-H伸縮振動の吸収 (3400 cm^{-1}) が観測されたことから、反応の進行が確認された。

ジヒドロキシ置換PPS (P2) のXRD測定では、PPS由来の結晶性ピークは観測されず、脱メチル化後も非晶性が維持されることが示された。ジヒドロキシ置換PPS (P2) のガラス転移温度は 140°C であり、水素結合の導入によってジメトキシ置換PPS (P1) よりも大幅に向上した。

図10に、ポリフェニルスルフィド樹脂 (PPS) とジヒドロキシ置換PPS (P2) のXRDプロファイルを示す。図11に、ジメトキシ置換PPS (P1) とジヒドロキシ置換PPS (P2) のDSC曲線を示す。すなわち、P1は脱メチル化前、P2は脱メチル化後のPPSである。

[0282] また、ジヒドロキシ置換PPS (P2) をDMFに 15 mg/mL の濃度で溶解してガラス基板上にドロップキャストし、 40°C で4時間減圧乾燥させることにより製膜した。膜厚は $2.5\text{ }\mu\text{m}$ であり、この膜の 400 nm における透過率は 90% であった。またジヒドロキシ置換PPS (P2) のDMF溶液 (濃度： 30 mg/mL) をスピコートによりシリコンウェハ上に製膜し、屈折率とアッペ数を測定したところ、 $n_D=1.85$ 、 $v_D=16$ であった。

図12に、ヒドロキシ置換PPS (P2) 膜のUV-vis測定による透過率の測定データを示し、図13に、ヒドロキシ置換PPS (P2) 膜の屈折率の測定データを示す。

[0283] 乾式自動密度計 (AccuPyc 1340、島津製作所製) によりジメトキシ置換PPS (P1) とヒドロキシ置換PPS (P2) の真密度を測定したところ、それぞれ 1.42 g/cm^3 、 1.87 g/cm^3 であった。以上のことから、ヒドロキシ置換PPS (P2) 側鎖のヒドロキシ基が形成する分子間水素結合によって主鎖間の相互作用が増大し、高密度化・低分子体積化が屈折率の向上に寄与したと考えられる。

[0284] 実施例 10

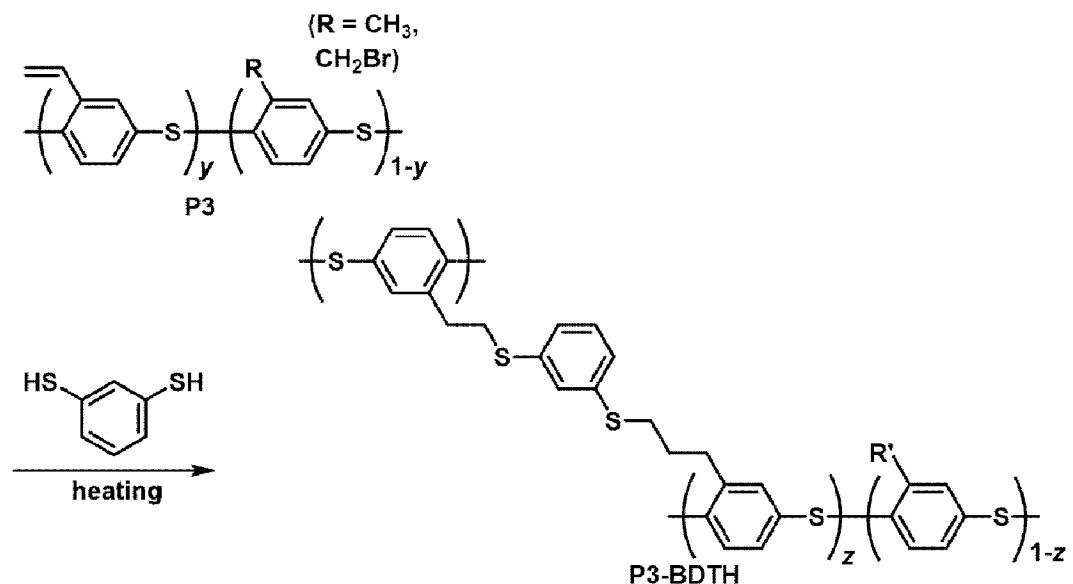
ビニル置換 P P S の架橋による強靱性付与

ポリ (2 , 6 - ジメチル - 1 , 4 - フェニレンスルフィド) の代わりにポリ (3 - メチル 1 , 4 - フェニレンスルフィド) を用いて、実施例 8 と同様の方法で 3 種のビニル置換 P P S (P 3) を合成した。

各ビニル置換 P P S (P 3) を 1 , 1 , 2 , 2 - テトラクロロエタンに溶解させ、メンブレンフィルターを通した後、*m*-ベンゼンジチオールを加え攪拌し、硫黄含有重合体組成物を調製した。すなわち、P 3 の濃度が 1 0 0 m g / m L となるように調整し、*m*-ベンゼンジチオールはビニル基に対し 0 . 5 当量添加した。硫黄含有重合体組成物を 1 c m × 5 c m のテフロン (登録商標) 板に 1 . 5 m L 滴下し、5 0 ° C で 1 2 時間、1 0 0 ° C で 2 時間、1 2 0 ° C で 1 2 時間、1 5 0 ° C で 3 時間加熱し、架橋膜 P 3 - B D T H (架橋体) を得た。架橋反応を示す化学式を下記に示す。また、使用したビニル置換 P P S のそれぞれのビニル基 (C H = C H 2) 含有率及び B r 含有率と、得られた架橋体の熱物性・動的粘弾性測定の結果を表 1 1 に示す。

表 1 1 中、C H = C H 2 (m o l %) 、 B r (m o l %) は、¹H - N M R により求めた。T g ^a) は、D S C 測定により求めた。T g ^b)、G'、G' '、t a n δ は、動的粘弾性測定 (D M A) により求めた。

[0285] [化21]



[0286] [表11]

	CH=CH ₂ (mol%)	Br (mol%)	透過率(%) (400nm)	T _g (°C) ^{a)}	T _g (°C) ^{b)}	G'(40°C) (GPa)	G''(40°C) (MPa)	tan δ (40°C)
架橋体1	4	1	-	104	99	1.79	138	0.077
架橋体2	12	1	90	102	103	1.90	114	0.074
架橋体3	72	20	77	118	110	1.07	74	0.069

[0287] 表11より、作成した架橋体1、2、3は、いずれも曲げが可能であり、柔軟であった。

また、これらの架橋体を動的粘弾性測定に供したところ、貯蔵弾性率は、架橋体2において最大値G' = 1.90 GPaを示した。

[0288] 実施例11

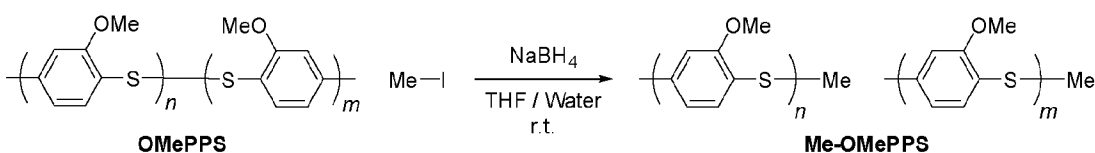
<硫黄含有重合体 9>

(メチル基末端メトキシ置換PPS (Me-OMePPS) の合成)

100 mLニ口フラスコ中で、メトキシ置換PPS (OMePPS) ($M_n = 2500$ 、ジスルフィド濃度 0.24 mmol) 0.6 g をTHF (8.1 mL)に溶解後、 0°C に冷却し、ヨードメタン ($299 \mu\text{L}$, 4.8 mmol , 20 eq)を加えて攪拌した。溶液が均一になったところで、水素化ホウ素ナトリウム (182 mg , 4.8 mmol , 20 eq)を水 (0.9 mL)に分散させた溶液を滴下した。発泡終了後、室温まで昇温して3時間反応させた。反応終了後の溶液をメタノール (300 mL)に沈殿精製し、グラスフィルターでの回収、メタノール・水での洗浄後、減圧乾燥し、白色粉末として、メチル基末端メトキシ置換PPS (Me-OMePPS)を得た (0.47 g , 収率 79%) (GPC (THF, polystyrene standard) : $M_n = 2100$, $M_w/M_n = 1.8$)。

$^1\text{H-NMR}$ より、 $2.4 \sim 2.1 \text{ ppm}$ 付近に末端メチル基由来のピークが新たに生起し、メトキシ基由来のピーク ($4 \sim 3.3 \text{ ppm}$)と末端メチル基由来ピークの積分比から算出した数平均分子量 M_n は 2100 であった。計算には、 $M_n = 138.2$ (繰り返し単位分子量) $\times A_{\text{OMe}}$ (メトキシ基由来ピーク積分値) $/ A_{\text{Me}}$ (末端メチル基由来ピーク積分値)を用いた。 $^1\text{H-DOSY-NMR}$ より、メトキシ基・メチル基に由来するピークが同一拡散係数上に観測されたことから、メチル基の主鎖末端への付加が確認された。

[0289] [化22]



[0290] (ヒドロキシ置換PPS (OHPPS) の合成)

100 mLフラスコに 0.3 g の上記Me-OMePPSを加え、グローブボックスに搬入後、ジクロロメタン (9.1 mL)に溶解した。フラスコを

密閉後搬出して0℃に冷却し、1 M三臭化ホウ素ジクロロメタン溶液（5.42 mL、5.42 mmol）をシリンジで加え、0℃で30分、その後室温まで昇温し、さらに20時間攪拌した。反応終了後、フラスコを氷浴で冷却しながら純水（12 mL）をゆっくり滴下することでクエンチし、エバポレーターで溶媒を除去した。残存した生成物をDMF（10 mL）に再溶解させ、1 M塩酸（300 mL）に沈殿精製したところ白色の沈殿物を得た。グラスフィルターでの回収、水での洗浄後、回収した固体が完全に乾燥するまで真空乾燥した。生成物をアセトン（20 mL）に再溶解してから、1 M塩酸（200 mL）に再沈殿精製（計2回）し、グラスフィルターでの回収、水での洗浄、真空乾燥を経て白色粉末としてヒドロキシ置換PPS（OHPPS）（硫黄含有重合体9）を得た（0.21 g、収率79%）（ M_n （NMRより算出）=2000）。

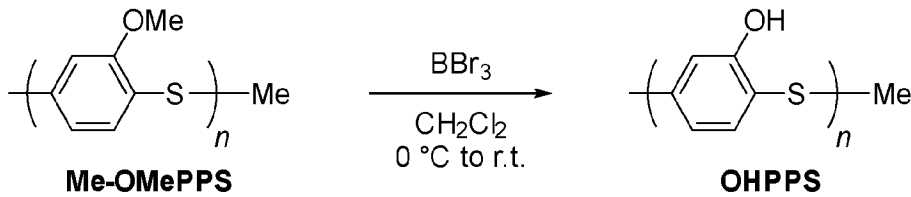
$^1\text{H-NMR}$ では脱メチル化後にメトキシ基由来のピーク（4-3.3 ppm）が消失し、新たに11-9.5 ppmに水酸基由来のブロードピークを観測したことから、反応の進行を確認した。水酸基由来・芳香環由来のピーク積分比は1:1であったことから水酸基の導入率は100%と算出された。

IRより、反応後O-H伸縮振動（ 3400 cm^{-1} ）の吸収を観測し、反応前に観測されたC-O-C伸縮振動（ 1200 cm^{-1} ）の吸収が消失したため反応の進行を支持した。またメチル基のC-H伸縮振動に由来する吸収（ $3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ ）は反応後に大幅に減衰し、芳香環由来のAr-H伸縮振動（ 3070 cm^{-1} ）、C-H面外変角振動（ $920\sim 800\text{ cm}^{-1}$ ）の吸収は反応後にも観測されたことから構造を支持した。

Me-OMePPS及びOHPPSのXRDプロファイルより、脱メチル化を経ても結晶性ピークが観測されなかった。Braggの式から算出した芳香環間の平均距離はMe-OMePPSが4.5 Åに対してOHPPSが4.2 Å（CuK α 線：1.54 Åを使用）であった。DSCではMe-OMePPSのガラス転移点が119℃に対して、OHPPSのガラス転移点が125℃まで向上し、分子間水素結合により分子鎖間での相互作用が強め

られたことが示唆された。

[0291] [化23]



[0292] ヒドロキシ置換PPS (OHPPS) をDMFに15 mg/mLの濃度で溶解して、ガラス基板上にドロップキャストし、50°Cで12時間、室温で12時間減圧乾燥させることにより製膜し、無色透明の厚み4.5 μmの薄膜を得た。また、メチル基末端メトキシ置換PPS (Me-OMePPS) をN,N-ジメチルアセトアミド (DMAc) に15 mg/mLの濃度で溶解して、ガラス基板上にドロップキャストし、50°Cで12時間、室温で12時間減圧乾燥させることにより製膜し、無色透明の厚み2.8 μmの薄膜を得た。得られた2つの薄膜の、厚み1 μm換算の透過率を求めた。図14に、これらの薄膜の透過率の測定データ (厚み1 μmに換算) を示す。図14に示すように、OHPPSの透過率は97%であり、Me-OMePPSの透過率93%に比べて、透過率が高いことが確認された。

[0293] また、OHPPS (60 mg) をDMF (1 mL) に溶解して、シリコンウェハ上に滴下し、スピナーを用いて2000 rpmで30秒回転させることで製膜した。得られたサンプルを50°Cで12時間、室温で12時間減圧乾燥することで、均一な薄膜を得た。Me-OMePPS (30 mg) を1,1,2,2-テトラクロロエタン (1 mL) に溶解しシリコンウェハ上に滴下し、スピナーを用いて500 rpmで45秒、1500 rpmで50秒回転させることで製膜した。得られたサンプルを50°Cで12時間、次いで、室温で12時間減圧乾燥することで、均一な薄膜を得た。得られた薄膜の屈折率 (D線) とアッベ数を測定した。図15に、屈折率の測定データを示す。測定結果を表12に示す。

表12より、水酸基を有するOHPPSは、Me-OMePPSと比較して、屈折率が高く、アッベ数が小さいことが確認された。

[0294] また、Me-OMePPSとOHPPSの真密度を、乾式自動密度計 (AccuPyc 1340、島津製作所製) を用いて測定した。測定結果を表12に示す。表12より、OHPPSの方がMe-OMePPSよりも真密度が高いことから、OHPPS側鎖の水酸基が形成する分子間水素結合によって主鎖間の相互作用が増大し、高密度化・低分子体積化が屈折率の向上に寄与したと考えられる。

[0295] [表12]

	$M_n^a)$	$M_n^{b)}$	$M_w^{b)}$	$M_w/M_n^{b)}$	$T_g^{c)}$ (°C)	$n_D^d)$ (-)	$v_D^d)$ (-)	密度 ^{e)} (g/cm ³)
OMePPS	—	2500	5300	2.1	123	1.73	22	—
Me-OMePPS	2100	2100	3800	1.8	119	1.73	22	1.47
OHPPS	2000	—	—	—	125	1.80	20	1.50

a) ¹H NMRより決定, b) THF溶媒によるGPCより決定, c) DSCより決定, d) エリプソメーターより決定, e) 乾式自動密度計により決定

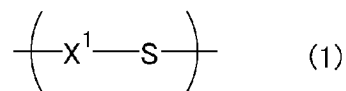
請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で表される構成単位（A）、下記一般式（2）で表される構成単位（B）、及び、下記一般式（3）で表される構成単位（C）からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位を有する重合体であって、

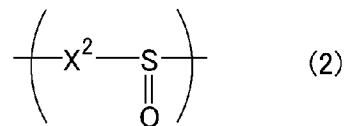
該重合体は、反応性官能基を有することを特徴とする硫黄含有重合体

。

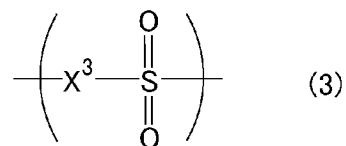
[化1]



[化2]



[化3]



（式（1）、（2）及び（3）中、 X^1 、 X^2 及び X^3 は、同一又は異なって、置換基を有してもよい2価の芳香族炭化水素基を表す。）

[請求項2] 前記硫黄含有重合体は、前記構成単位（A）、構成単位（B）、及び、構成単位（C）からなる群より選択される少なくとも一種の構成単位を繰り返し単位として含むことを特徴とする請求項1に記載の硫黄含有重合体。

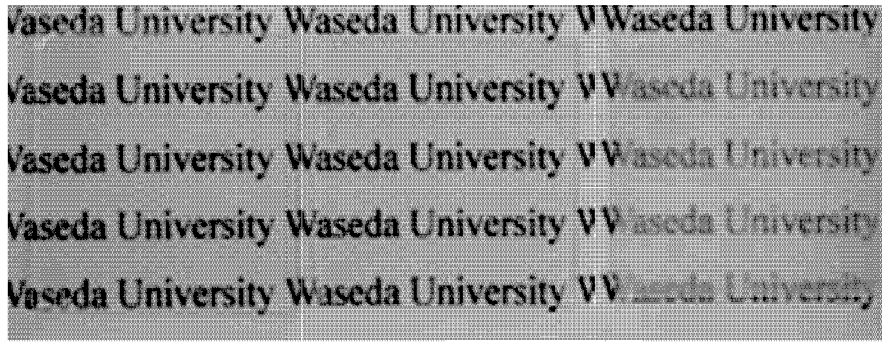
[請求項3] 前記硫黄含有重合体は、主鎖末端及び／又は側鎖に前記反応性官能基を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の硫黄含有重合体。

[請求項4] 前記反応性官能基は、カルボキシル基、リン酸基、ホスホン酸基、水酸基、及び、硬化性官能基からなる群より選択される少なくとも一種の官能基、又は、該官能基を含む基であることを特徴とする請求項1

～3のいずれかに記載の硫黄含有重合体。

- [請求項5] 前記置換基は、反応性官能基、ハロゲン原子、又は、置換基を有してもよい、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、もしくは硫黄含有置換基であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の硫黄含有重合体。
- [請求項6] 主鎖の硫黄原子Sに結合した酸素原子Oと該主鎖の硫黄原子Sとの元素含有比率(O/S)が、0.1～1.5であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の硫黄含有重合体。
- [請求項7] 光学用であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の硫黄含有重合体。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載の硫黄含有重合体と、無機物、架橋剤、及び、有機樹脂からなる群より選択される少なくとも一種を含むことを特徴とする硫黄含有重合体組成物。
- [請求項9] 請求項1～7のいずれかに記載の硫黄含有重合体の硬化物。
- [請求項10] 請求項8に記載の硫黄含有重合体組成物の硬化物。
- [請求項11] 請求項1～7のいずれかに記載の硫黄含有重合体の製造方法であって、
、
末端にジスルフィド結合及び／又はチオール基を有する含硫黄芳香族系重合体に、重合性二重結合及び反応性官能基を有する化合物を反応させる工程を含む
ことを特徴とする硫黄含有重合体の製造方法。

[図4]

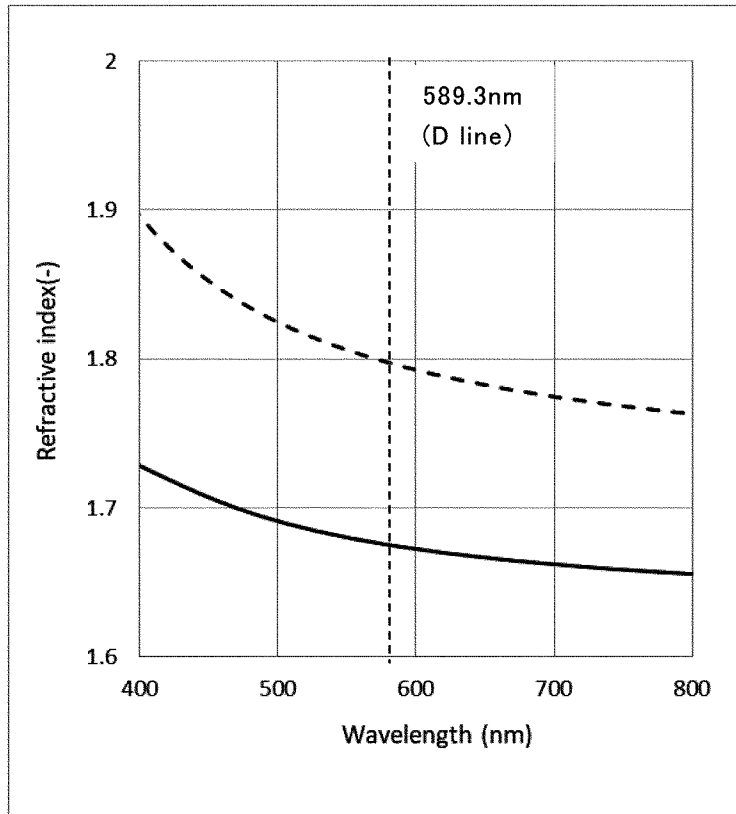


実験例 3-1

実験例 3-4

実験例 3-5

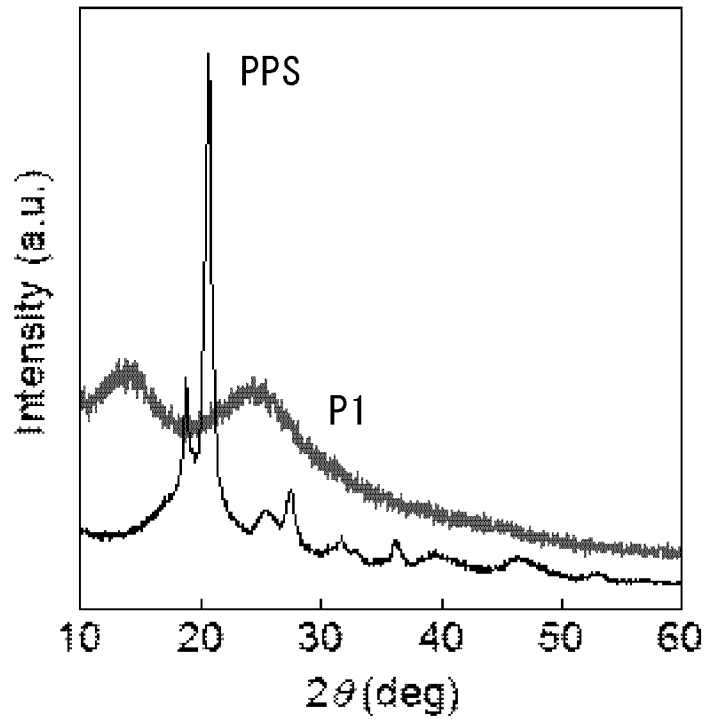
[図5]



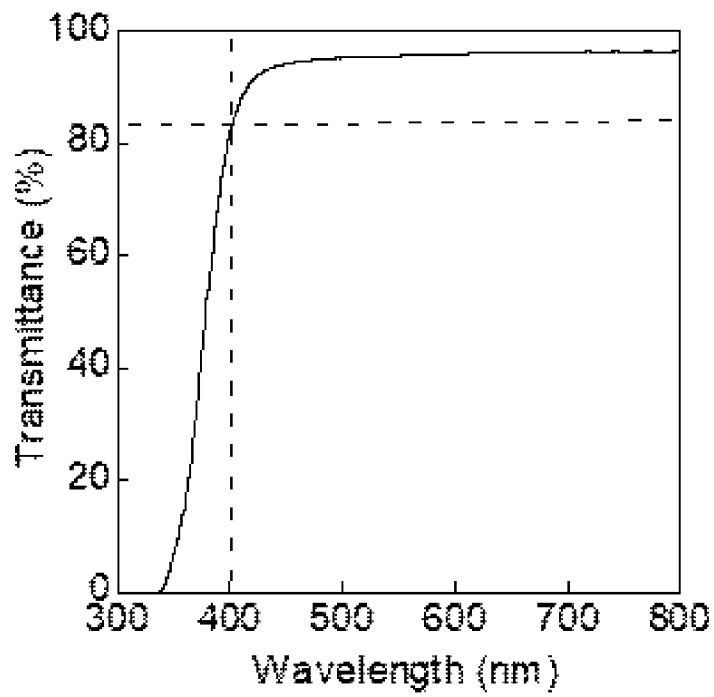
[図6]



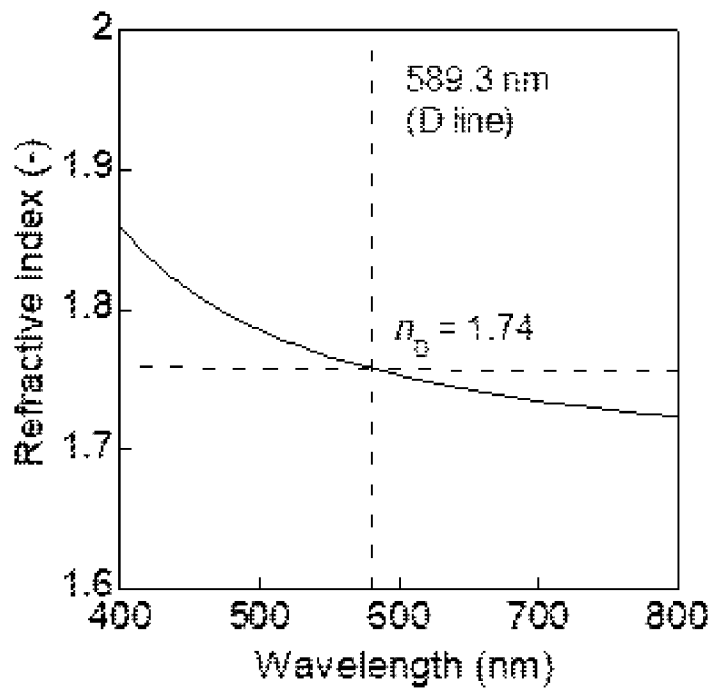
[図7]



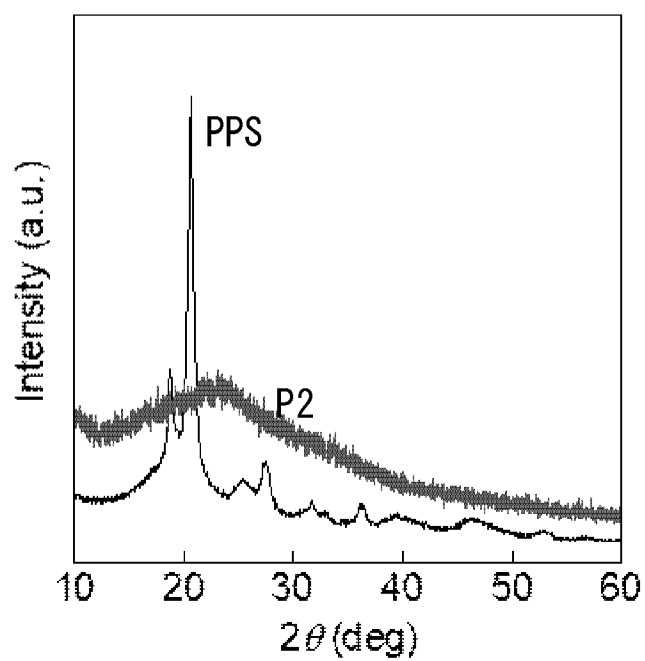
[図8]



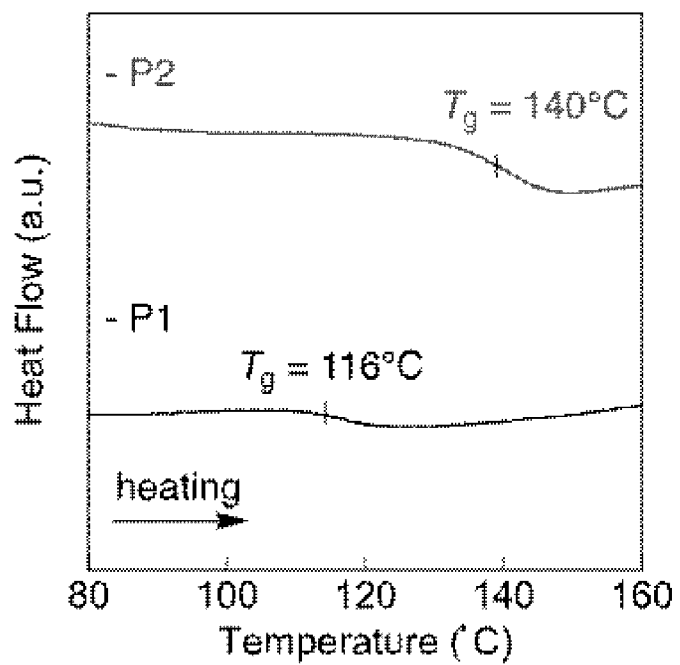
[図9]



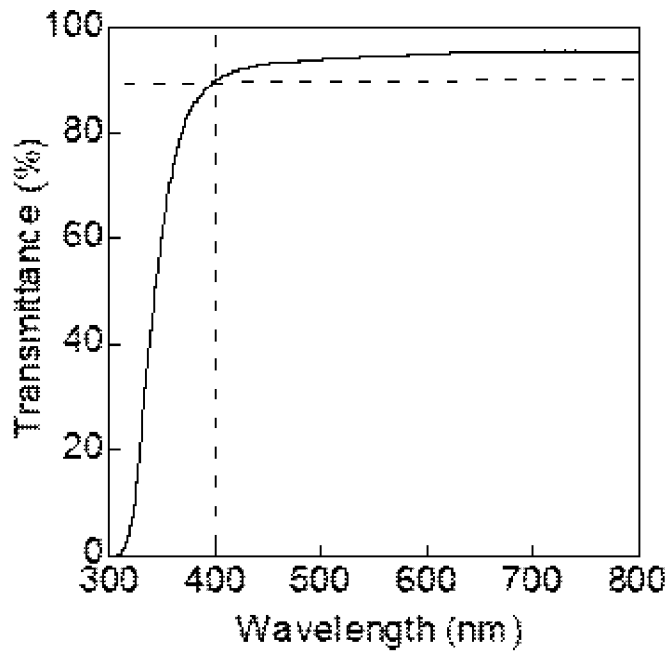
[圖10]



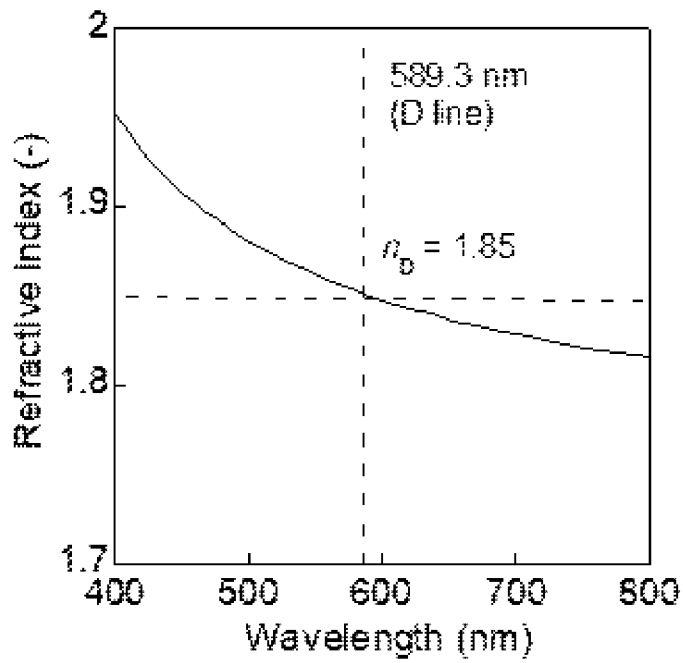
[圖11]



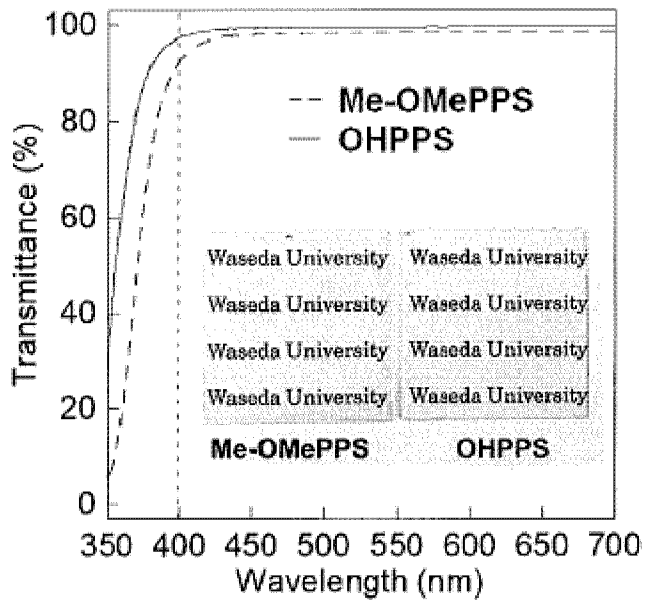
[図12]



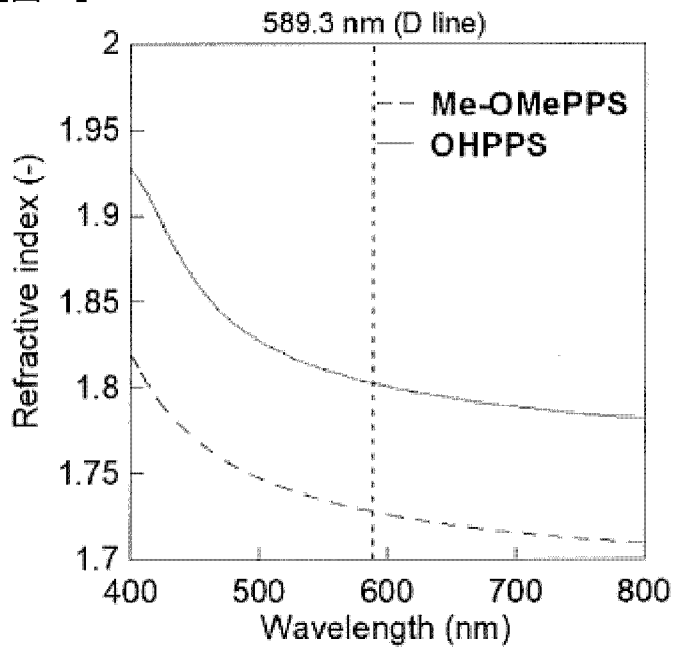
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/034860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>G02B 1/04</i>(2006.01)i; <i>C08G 75/0213</i>(2016.01)i; <i>C08G 75/0268</i>(2016.01)i; <i>C08G 75/0286</i>(2016.01)i; <i>C08G 75/029</i>(2016.01)i; <i>C08G 75/045</i>(2016.01)i; <i>C08G 75/18</i>(2006.01)i; <i>C08G 75/20</i>(2016.01)i; <i>C08G 79/00</i>(2006.01)i FI: C08G75/0268; C08G75/20; C08G75/18; C08G75/0213; C08G75/029; C08G79/00; G02B1/04; C08G75/0286; C08G75/045</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G02B1/04; C08G75/0213; C08G75/0268; C08G75/0286; C08G75/029; C08G75/045; C08G75/18; C08G75/20; C08G79/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2-80458 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO, INC.) 20 March 1990 (1990-03-20) claims, examples	1-5, 9 6-8, 10, 11
X A	WO 94/10226 A1 (BIOMATERIAL RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) 11 May 1994 (1994-05-11) claims	1-5 6-11
X A	JP 10-306162 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 17 November 1998 (1998-11-17) claims	1-5 6-11
X A	JP 2010-43191 A (FUJIFILM CORP.) 25 February 2010 (2010-02-25) claims, paragraphs [0055]-[0060]	1, 3-5, 7, 9 2, 6, 8, 10, 11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 16 November 2021		Date of mailing of the international search report 30 November 2021
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/034860

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2012/057319 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 03 May 2012 (2012-05-03) claims, paragraphs [0002], [0098]-[0101], examples	1-5, 7-11
A		6
A	JP 4-169568 A (MITSUBISHI PETROCHEM CO., LTD.) 17 June 1992 (1992-06-17) entire text	1-11
A	JP 9-59382 A (TORAY THIOKOL CO., LTD.) 04 March 1997 (1997-03-04) entire text, all drawings	1-11
A	JP 2000-80166 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 21 March 2000 (2000-03-21) entire text	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/034860

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2-80458	A	20 March 1990	(Family: none)	
WO	94/10226	A1	11 May 1994	US 5451438	A
				claims	
				EP 621301	A1
				KR 10-0140659	B1
JP	10-306162	A	17 November 1998	(Family: none)	
JP	2010-43191	A	25 February 2010	(Family: none)	
WO	2012/057319	A1	03 May 2012	US 2014/0288263	A1
				claims, paragraphs [0002], [0088]-[0091], examples	
				EP 2634206	A1
				CN 103180367	A
				KR 10-2013-0102035	A
JP	4-169568	A	17 June 1992	(Family: none)	
JP	9-59382	A	04 March 1997	(Family: none)	
JP	2000-80166	A	21 March 2000	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>G02B 1/04(2006.01)i; C08G 75/0213(2016.01)i; C08G 75/0268(2016.01)i; C08G 75/0286(2016.01)i; C08G 75/029(2016.01)i; C08G 75/045(2016.01)i; C08G 75/18(2006.01)i; C08G 75/20(2016.01)i; C08G 79/00(2006.01)i FI: C08G75/0268; C08G75/20; C08G75/18; C08G75/0213; C08G75/029; C08G79/00; G02B1/04; C08G75/0286; C08G75/045</p>																																									
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>G02B1/04; C08G75/0213; C08G75/0268; C08G75/0286; C08G75/029; C08G75/045; C08G75/18; C08G75/20; C08G79/00</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年																															
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																																								
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年																																								
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年																																								
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年																																								
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2-80458 A（三菱瓦斯化学株式会社）20.03.1990（1990 - 03 - 20） 特許請求の範囲，実施例</td> <td>1-5, 9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>6-8, 10, 11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 94/10226 A1（株式会社バイオマテリアル研究所）11.05.1994（1994 - 05 - 11） 特許請求の範囲</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>6-11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 10-306162 A（宇部興産株式会社）17.11.1998（1998 - 11 - 17） 特許請求の範囲</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>6-11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2010-43191 A（富士フイルム株式会社）25.02.2010（2010 - 02 - 25） 特許請求の範囲， [0055] ~ [0060]</td> <td>1, 3-5, 7, 9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2, 6, 8, 10, 11</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2-80458 A（三菱瓦斯化学株式会社）20.03.1990（1990 - 03 - 20） 特許請求の範囲，実施例	1-5, 9	A		6-8, 10, 11	X	WO 94/10226 A1（株式会社バイオマテリアル研究所）11.05.1994（1994 - 05 - 11） 特許請求の範囲	1-5	A		6-11	X	JP 10-306162 A（宇部興産株式会社）17.11.1998（1998 - 11 - 17） 特許請求の範囲	1-5	A		6-11	X	JP 2010-43191 A（富士フイルム株式会社）25.02.2010（2010 - 02 - 25） 特許請求の範囲， [0055] ~ [0060]	1, 3-5, 7, 9	A		2, 6, 8, 10, 11	* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																																							
X	JP 2-80458 A（三菱瓦斯化学株式会社）20.03.1990（1990 - 03 - 20） 特許請求の範囲，実施例	1-5, 9																																							
A		6-8, 10, 11																																							
X	WO 94/10226 A1（株式会社バイオマテリアル研究所）11.05.1994（1994 - 05 - 11） 特許請求の範囲	1-5																																							
A		6-11																																							
X	JP 10-306162 A（宇部興産株式会社）17.11.1998（1998 - 11 - 17） 特許請求の範囲	1-5																																							
A		6-11																																							
X	JP 2010-43191 A（富士フイルム株式会社）25.02.2010（2010 - 02 - 25） 特許請求の範囲， [0055] ~ [0060]	1, 3-5, 7, 9																																							
A		2, 6, 8, 10, 11																																							
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																																								
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの																																								
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの																																								
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献																																								
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																																									
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																																									
<p>国際調査を完了した日</p> <p>16. 11. 2021</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>30. 11. 2021</p>																																								
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>藤井 勲 4J 9121</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																																								

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 A	WO 2012/057319 A1 (東レ株式会社) 03.05.2012 (2012 - 05 - 03) 特許請求の範囲, [0002], [0098] ~ [0101], 実施例	1-5,7-11 6
A	JP 4-169568 A (三菱油化株式会社) 17.06.1992 (1992 - 06 - 17) 全文	1-11
A	JP 9-59382 A (東レチオコール株式会社) 04.03.1997 (1997 - 03 - 04) 全文全図	1-11
A	JP 2000-80166 A (東レ株式会社) 21.03.2000 (2000 - 03 - 21) 全文	1-11

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/034860

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2-80458 A	20.03.1990	(ファミリーなし)	
WO 94/10226 A1	11.05.1994	US 5451438 A 特許請求の範囲 EP 621301 A1 KR 10-0140659 B1	
JP 10-306162 A	17.11.1998	(ファミリーなし)	
JP 2010-43191 A	25.02.2010	(ファミリーなし)	
WO 2012/057319 A1	03.05.2012	US 2014/0288263 A1 特許請求の範囲, [000 2], [0088] ~ [0 091], 実施例 EP 2634206 A1 CN 103180367 A KR 10-2013-0102035 A	
JP 4-169568 A	17.06.1992	(ファミリーなし)	
JP 9-59382 A	04.03.1997	(ファミリーなし)	
JP 2000-80166 A	21.03.2000	(ファミリーなし)	