(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
2025年5月15日(15.05.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/100536 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 220/18 (2006.01) *G02B 1/04* (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/039859

(22) 国際出願日： 2024年11月8日(08.11.2024)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2023-191822 2023年11月9日(09.11.2023) JP

(71) 出願人: 大阪有機化学工業株式会社(**OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD.**) [JP/JP]; 〒5410052 大阪府大阪市中央区安土町一丁目８番１５号 (JP). 国立研究開発法人情報通信研究機構(**NATIONAL INSTITUTE OF INFORMATION AND COMMUNICATIONS TECHNOLOGY**) [JP/JP]; 〒1848795 東京都小金井市貫井北町４－２－１ (JP).

(72) 発明者: 徳田 雄介 (**TOKUDA, Yusuke**); 〒5820020 大阪府柏原市片山町１８番８号 大阪有機化学工業株式会社内 (JP). 小林 武史 (**KOBAYASHI, Takeshi**); 〒9240057 石川県白山市松本町１６００番１号 大阪有機化学工業株式会社内 (JP). 山田 俊樹(**YAMADA, Toshiki**); 〒1848795 東京都小金井市貫井北町４－２－１ 国立研究開発法人情報通信研究機構内 (JP). 大友 明(**OTOMO, Akira**); 〒1848795 東京都小金井市貫井北町４－２－１ 国立研究開発法人情報通信研究機構内 (JP).

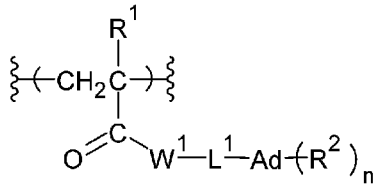
(74) 代理人: 田中 順也, 外(**TANAKA, Junya** et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島６－２－４０ 中之島インテス２１階 (JP).

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,

(54) **Title:** COPOLYMER, NONLINEAR OPTICAL MATERIAL, AND ELECTRO-OPTIC ELEMENT

(54) 発明の名称： コポリマー、非線形光学材料、及び電気光学素子



(1)

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a copolymer capable of forming a crack-free film and having a nonlinear optically active moiety, and to provide a nonlinear optical material and an electro-optic element that contain the copolymer. This copolymer is characterized by comprising a repeating structural unit (A) represented by formula (1) and having an adamantyl group, and a repeating structural unit (B) having a nonlinear optically active moiety. (In the formula: R^1 represents a hydrogen atom or a methyl group; W^1 represents -O-, -S-, or -NH-; L^1 represents a single bond, a divalent C1-30 hydrocarbon group optionally containing an ether bond and/or an ester bond, or *-L^2-NHC(=O)O- (* represents an end bonded to W^1); L^2 represents a divalent C1-30 hydrocarbon group optionally containing an ether bond and/or an ester bond; Ad represents an adamantyl group optionally substituted with a C1-5 alkyl group; R^2 represents a C1-10 alkoxy group bonded to any carbon atom constituting the adamantyl group; and n represents an integer of 1-15.)

WO 2025/100536 A1

［続葉有］

IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明は、クラックのない膜を形成することができる非線形光学活性部位を有するコポリマー、当該コポリマーを含む非線形光学材料及び電気光学素子を提供することを目的とする。本発明のコポリマーは、下記式（１）で表されるアダマンチル基を有する繰り返し構造単位（Ａ）と、非線形光学活性部位を有する繰り返し構造単位（Ｂ）と、を含むことを特徴とする。（式中、R^1は水素原子又はメチル基を表し、W^1は－Ｏ－、－Ｓ－又は－ＮＨ－を表し、L^1は単結合、エーテル結合及び／又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基、又は＊－L^2－ＮＨＣ（＝Ｏ）Ｏ－を表し（＊はW^1との結合端を表す。）、L^2は、エーテル結合及び／又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基を表し、Ａｄは炭素原子数１～５のアルキル基で置換されていてもよいアダマンチル基を表し、R^2は、前記アダマンチル基を構成するいずれかの炭素原子に結合する炭素原子数１～１０のアルコキシ基を表し、ｎは、１～１５の整数を表す。）

明　細　書

発明の名称 ： コポリマー、非線形光学材料、及び電気光学素子

技術分野

[0001] 本発明は、非線形光学活性部位を有するコポリマーに関する。

背景技術

[0002] 近年、光情報処理、光通信などの分野において、蛍光色素を含有する材料や非線形光学材料を用いた種々の光電子素子の開発が進められている。これらのうち非線形光学材料とは、光の電界の大きさの２乗、３乗、あるいはそれ以上の高次の項に比例する分極応答を示す材料であって、２次の非線形光学効果である１次の電気光学効果（ポッケルス効果）を生じるものは、光スイッチ、光変調などの応用が考えられている。

[0003] 従来、無機非線形光学材料としてニオブ酸リチウム、リン酸二水素カリウムが実用化され、広く用いられている。しかしながら近年、これらの無機非線形光学材料に比べて、高い非線形光学性能、安価な材料コスト、及び高い量産性等の優位性を有する有機非線形光学材料が注目されており、実用化に向けての活発な研究開発が行われている。

[0004] 有機非線形光学材料を用いてデバイスを作製する方法としては、例えば、非線形光学特性を有する化合物（非線形光学化合物）の単結晶を用いる方法、蒸着法、及びＬＢ膜法などが知られている。また、非線形光学特性を有する構造を高分子化合物の主鎖又は側鎖に導入する方法、或いは非線形光学化合物を高分子マトリクス中に分散させる方法などがある。特に、高分子系においては、キャスト法、ディップ法、及びスピンコート法などにより成膜できるため、加工が容易であるというメリットがある。

[0005] 例えば、特許文献１には、同一分子内に、アダマンチル基を有する特定構造の繰り返し単位Ａ、及び非線形光学活性部位を有する特定構造の繰り返し単位Ｂ、を少なくとも含む非線形光学活性コポリマーが提案されている。そして、当該非線形光学活性コポリマーは、十分な配向特性を有し、且つ、熱

による非線形光学材料の配向緩和を抑制できるものであることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第２０１７／１５９８１５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 非線形光学材料を用いたデバイスにおいて、使用する波長における吸収損失を評価することは重要である。非線形光学材料から形成された膜が厚い場合は、膜が薄い場合に比べて、吸収が小さい波長帯において吸収損失を正確に評価することができるため好ましい。しかし、膜の厚みが厚くなると膜にクラックが発生しやすくなり、膜にクラックが発生すると散乱損失が生じるため吸収損失を正確に評価することができなくなる。そのため、非線形光学材料を用いて形成された膜は、膜厚が厚くかつクラックがないことが求められる。また、非線形光学材料を用いたデバイスの作製プロセスにおいては、平らな表面構造の上に膜形成を行う場合だけでなく、様々な凹凸表面構造の上に膜形成を行う場合も多く、凹凸表面構造によるストレス（歪）により、クラックがよりできやすくなる。そのため、クラックが出来にくい非線形光学材料の開発が求められる。

[0008] 特許文献１に記載された非線形光学活性コポリマーは、製膜した際に膜にクラックが発生しやすく、特に膜の厚みが厚くなるとクラックが顕著に発生しやすくなるという問題があることがわかった。

[0009] 本発明は、上記問題に鑑みなされたものであり、クラックのない膜を形成することができる非線形光学活性部位を有するコポリマー、当該コポリマーを含む非線形光学材料及び電気光学素子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

[0010] 本発明者は、前記課題を解決すべく鋭意検討を行ったところ、非線形光学

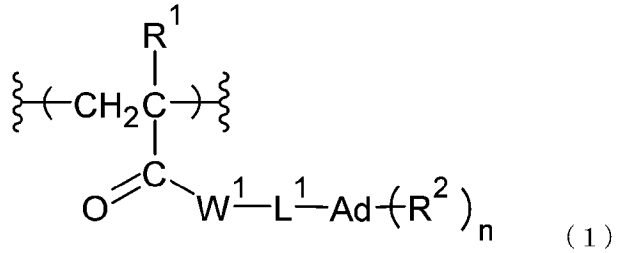
活性部位を有するポリマーに、炭素原子数１～１０のアルコキシ基を有するアダマンチル基を含む繰り返し構造単位を導入し、当該ポリマーを用いて製膜することにより、膜厚が厚い場合であってもクラックのない膜を形成することができることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて、更に検討を重ねることにより完成したものである。

[0011] 即ち、本発明は、下記の態様の発明を提供する。

項１．下記式（１）で表されるアダマンチル基を有する繰り返し構造単位（Ａ）と、

非線形光学活性部位を有する繰り返し構造単位（Ｂ）と、を含むコポリマー。

[化1]

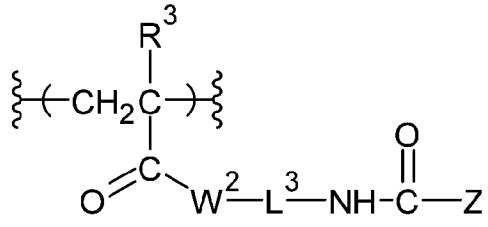


（１）

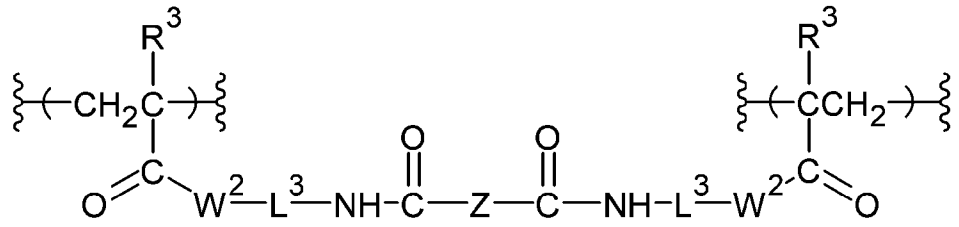
（式中、R^1は水素原子又はメチル基を表し、W^1は－Ｏ－、－Ｓ－又は－ＮＨ－を表し、L^1は単結合、エーテル結合及び／又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基、又は＊－L^2－ＮＨＣ（＝Ｏ）Ｏ－を表し（＊はW^1との結合端を表す。）、L^2は、エーテル結合及び／又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基を表し、Ａｄは炭素原子数１～５のアルキル基で置換されていてもよいアダマンチル基を表し、R^2は、前記アダマンチル基を構成するいずれかの炭素原子に結合する炭素原子数１～１０のアルコキシ基を表し、ｎは、１～１５の整数を表す。）

項２．前記繰り返し構造単位（Ｂ）は、下記式（２－１）で表される繰り返し構造単位（Ｂ１）及び／又は下記式（２－２）で表される繰り返し構造単位（Ｂ２）を含む、項１に記載のコポリマー。

[化2]



（２－１）



（２－２）

（式中、R^3は、水素原子又はメチル基を表し、W^2は－Ｏ－、－Ｓ－又は－ＮＨ－を表し、L^3は、エーテル結合及び／又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基、又は＊－L^4－ＮＨＣ（＝Ｏ）Ｏ－を表し（＊はW^2との結合端を表す。）、L^4は、エーテル結合及び／又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基を表し、Ｚは非線形光学活性を発現する原子団を表す。）

項３．前記繰り返し構造単位（Ａ）の含有率が５～９５ｍｏｌ％、前記繰り返し構造単位（Ｂ）の含有率が５～９５ｍｏｌ％である、項１又は２に記載のコポリマー。

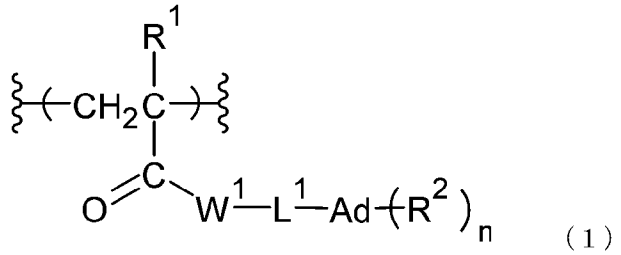
項４．さらに、前記繰り返し構造単位（Ａ）及び前記繰り返し構造単位（Ｂ）とは異なる構造の繰り返し構造単位（Ｃ）を含み、前記繰り返し構造単位（Ｃ）の含有率が９０ｍｏｌ％以下である、項３に記載のコポリマー。

項５．項１～４のいずれかに記載のコポリマー、及び溶媒を含む組成物。

項６．項１～４のいずれかに記載のコポリマーを含む非線形光学材料。

項７．項１に記載のコポリマー及び／又は下記式（１）で表されるアダマンチル基を有する繰り返し構造単位（Ａ）を含み、かつ非線形光学活性部位を有する繰り返し構造単位（Ｂ）を含まないポリマーと、非線形光学活性化合物と、を含む非線形光学材料。

[化3]



（1）

（式中、R^1は水素原子又はメチル基を表し、W^1は－Ｏ－、－Ｓ－又は－ＮＨ－を表し、L^1は単結合、エーテル結合及び／又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基、又は＊－L^2－ＮＨＣ（＝Ｏ）Ｏ－を表し（＊はW^1との結合端を表す。）、L^2は、エーテル結合及び／又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基を表し、Ａｄは炭素原子数１～５のアルキル基で置換されていてもよいアダマンチル基を表し、R^2は、前記アダマンチル基を構成するいずれかの炭素原子に結合する炭素原子数１～１０のアルコキシ基を表し、ｎは、１～１５の整数を表す。）

項８．項１～４のいずれかに記載のコポリマー、あるいは請求項６又は７に記載の非線形光学材料を含む、電気光学素子。

発明の効果

[0012] 本発明のコポリマーは、前記繰り返し構造単位（Ａ）が、炭素原子数１～１０のアルコキシ基を有するアダマンチル基を含むことにより、膜厚が薄い場合であっても厚い場合であってもクラックのない膜を形成することができる。非線形光学活性部位を有するコポリマーを用いて形成された、膜厚が厚くかつクラックのない膜は、当該膜を含むデバイスにおいて、使用する波長における吸収損失を正確に評価することができるため、非常に好ましいものである。また、クラックのない膜を形成できる本発明のコポリマーは、非線形光学材料を用いたデバイスへの適用の範囲を広げることができる。

[0013] また、本発明のコポリマーは、一般的な製膜用溶媒に対して溶解性が高く、高濃度の製膜用溶液を得ることができるため、膜の厚膜化が容易であると

いう利点がある。

[0014] また、本発明のコポリマーは、電気光学係数（ｒ）が大きく、従来の非線形光学活性部位を有するコポリマーに比べて電気光学効果に優れるものである。

[0015] 本発明のコポリマーは、前記特徴を有するため、光スイッチ、光変調器、位相シフト器、及びテラヘルツ波発生・検出素子などの電気光学素子の材料として好適に用いられる。また、光スイッチ、光変調器、位相シフト器、及びテラヘルツ波発生・検出素子などにおいては、それぞれ様々なタイプのものがあり、素子の作製プロセスにおいては、平らな表面構造上に膜形成を行う場合だけでなく、様々な凹凸表面構造上に膜形成を行う場合も多く、凹凸表面構造上の膜は、構造によるストレス（歪）のため、クラックがよりできやすくなることから、本発明のコポリマーは、前記電気光学素子への適用の範囲を広げることができる。

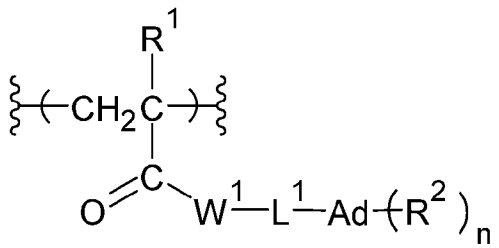
発明を実施するための形態

[0016] 本発明において、（メタ）アクリレートとはアクリレート及び／又はメタクリレートを、（メタ）アクリルとは、アクリル及び／又はメタクリルを、（メタ）アクリロイルとはアクリロイル及び／又はメタクリロイルを、（メタ）アクリル酸とはアクリル酸及び／又はメタクリル酸をそれぞれ意味する。

[0017] １．コポリマー

本発明のコポリマーは、下記式（１）で表されるアダマンチル基を有する繰り返し構造単位（Ａ）と、非線形光学活性部位を有する繰り返し構造単位（Ｂ）と、を含むことを特徴とする。

[化4]



（１）

（式中、R^1は水素原子又はメチル基を表し、W^1は－Ｏ－、－Ｓ－又は－ＮＨ－を表し、L^1は単結合、エーテル結合及び／又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基、又は＊－L^2－ＮＨＣ（＝Ｏ）Ｏ－を表し（＊はW^1との結合端を表す。）、L^2は、エーテル結合及び／又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基を表し、Ａｄは炭素原子数１～５のアルキル基で置換されていてもよいアダマンチル基を表し、R^2は、前記アダマンチル基を構成するいずれかの炭素原子に結合する炭素原子数１～１０のアルコキシ基を表し、ｎは、１～１５の整数を表す。）

[0018] 本発明のコポリマーは、ランダムコポリマーであってもよく、ブロックコポリマーであってもよい。

[0019] ＜繰り返し構造単位（Ａ）＞

本発明のコポリマーは、上記式（１）で表されるアダマンチル基を有する繰り返し構造単位（Ａ）を含む。前記繰り返し構造単位（Ａ）は、１種含んでいてもよく、２種以上含んでいてもよい。

[0020] 式（１）中のR^1は、水素原子又はメチル基であり、好ましくはメチル基である。

[0021] 式（１）中のW^1は、－Ｏ－、－Ｓ－又は－ＮＨ－であり、好ましくは－Ｏ－である。

[0022] 式（１）中のL^1は、単結合、エーテル結合及び／又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基、又は＊－L^2－ＮＨＣ（＝Ｏ）Ｏ－である。前記「＊」は、W^1との結合端を意味する。前記L^2は、エーテル結合及び／又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基である。前記L^1及びL^2において、炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基としては、特に制限されず、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又はこれらの組み合わせの何れであってもよい。また、脂肪族炭化水素基としては、直鎖状、分枝状、又は環状の何れであってもよい。これらのうち、脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素原子数１～６のアルキレン

基がより好ましい。

[0023] 炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタン－１，８－ジイル基、デカン－１，１０－ジイル基、イコサン－１，２０－ジイル基、トリアコンタン－１，３０－ジイル基等の直鎖状脂肪族炭化水素基；メチルエチレン基、１－メチルトリメチレン基、２，２－ジメチルトリメチレン基等の分枝状脂肪族炭化水素基；シクロペンタン－１，３－ジイル基、シクロヘキサン－１，４－ジイル基、トリシクロ［５．２．１．$O^{2,6}$］デカンジイル基、アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基、ノルボルネンジイル基等の環状脂肪族炭化水素基；フェニレン基、トルエンジイル基、ナフタレンジイル基等の芳香族炭化水素基などが挙げられる。

[0024] 式（１）中のL^1は、好ましくは単結合である。

[0025] 式（１）中のＡｄは、炭素原子数１～５のアルキル基で置換されていてもよいアダマンチル基である。炭素原子数１～５のアルキル基としては、特に制限されず、直鎖状、分枝状、又は環状の何れであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、シクロブチル基、ｎ－ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基等が挙げられる。前記Ａｄは、炭素原子数１～５のアルキル基を１つ有していてもよく、２つ以上有していてもよい。

[0026] 式（１）中のＡｄは、好ましくは炭素原子数１～５のアルキル基で置換されていないアダマンチル基である。

[0027] 式（１）中のR^2は、前記アダマンチル基を構成するいずれかの炭素原子に結合する炭素原子数１～１０のアルコキシ基である。式（１）中のｎは、１～１５の整数である。前記アルコキシ基の炭素原子数は、ガラス転移温度（Ｔｇ）を高くする観点から、好ましくは１～５、より好ましくは１～３、さらに好ましくは１又は２である。また、前記ｎは、製造容易性および本願発

明の効果を十分に得る観点から、好ましくは１～１０の整数、より好ましくは１～５の整数、さらに好ましくは１～３の整数、特に好ましくは１である。なお、前記ｎが２以上の整数である場合、各アルコキシ基の炭素原子数は、同じであってもよく、異なってもよい。

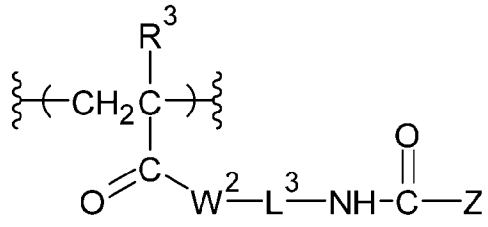
[0028] ＜繰り返し構造単位（Ｂ）＞

本発明のコポリマーは、非線形光学活性部位を有する繰り返し構造単位（Ｂ）を含む。前記繰り返し構造単位（Ｂ）は、１種含んでいてもよく、２種以上含んでいてもよい。

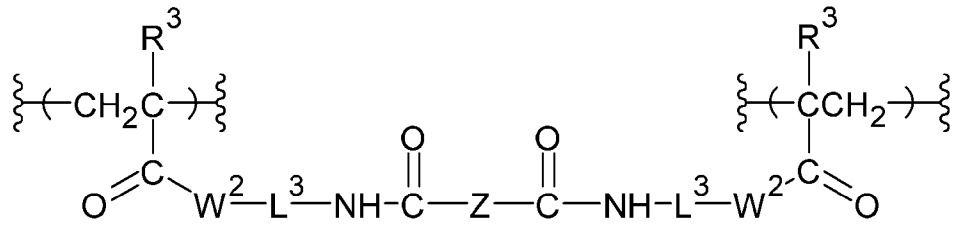
[0029] 繰り返し構造単位（Ｂ）は、非線形光学活性部位を有するものであれば特に制限されない。前記非線形光学活性部位とは、非線形光学活性を発現する原子団を意味する。前記非線形光学活性を発現する原子団とは、有機非線形光学化合物から誘導される原子団を意味する。有機非線形光学化合物としては、特に制限されず、公知のもの、例えば、π共役鎖の一方の端に電子供与性基、他方の端に電子吸引基を有するπ共役系化合物が挙げられ、分子超分極率βの大きいものが好ましい。電子供与性基としては、例えば、ジアルキルアミノ基などが挙げられ、電子吸引基としては、例えば、シアノ基、ニトロ基、及びフルオロアルキル基などが挙げられる。

[0030] 本発明のコポリマーにおいて、非線形光学活性部位を有する繰り返し構造単位（Ｂ）は、下記式（２－１）で表される繰り返し構造単位（Ｂ１）及び／又は下記式（２－２）で表される繰り返し構造単位（Ｂ２）を含むことが好ましい。

[化5]



（２－１）



（２－２）

（式中、R^3は、水素原子又はメチル基を表し、W^2は－Ｏ－、－Ｓ－又は－ＮＨ－を表し、L^3は、エーテル結合及び／又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基、又は＊－L^4－ＮＨＣ（＝Ｏ）Ｏ－を表し（＊はW^2との結合端を表す。）、L^4は、エーテル結合及び／又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基を表し、Ｚは非線形光学活性を発現する原子団を表す。）

[0031] 式（２－１）及び（２－２）中のR^3は、水素原子又はメチル基であり、好ましくはメチル基である。

[0032] 式（２－１）及び（２－２）中のW^2は、－Ｏ－、－Ｓ－又は－ＮＨ－であり、好ましくは－Ｏ－である。

[0033] 式（２－１）及び（２－２）中のL^3は、エーテル結合及び／又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基、又は＊－L^4－ＮＨＣ（＝Ｏ）Ｏ－である。前記「＊」は、W^2との結合端を意味する。前記L^4は、エーテル結合及び／又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基である。前記L^3及びL^4において、炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基としては、特に制限されず、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、又はこれらの組み合わせの何れであってもよい。また、脂肪族炭化水素基としては、直鎖状、分枝状、又は環状の何れであって

もよい。

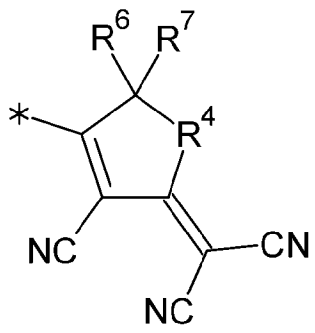
[0034] 炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタン－１，８－ジイル基、デカン－１，１０－ジイル基、イコサン－１，２０－ジイル基、トリアコンタン－１，３０－ジイル基等の直鎖状脂肪族炭化水素基；メチルエチレン基、１－メチルトリメチレン基、２，２－ジメチルトリメチレン基等の分枝状脂肪族炭化水素基；シクロペンタン－１，３－ジイル基、シクロヘキサン－１，４－ジイル基、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカンジイル基、アダマンタンジイル基、ノルボルナンジイル基、ノルボルネンジイル基等の環状脂肪族炭化水素基；フェニレン基、トルエンジイル基、ナフタレンジイル基等の芳香族炭化水素基などが挙げられる。

[0035] 式（２－１）及び（２－２）中のL^3は、好ましくは炭素原子数１～３０の脂肪族炭化水素基、より好ましくは炭素原子数１～６のアルキレン基、さらに好ましくは炭素原子数１～４のアルキレン基、特に好ましくは炭素原子数２～４のアルキレン基である。

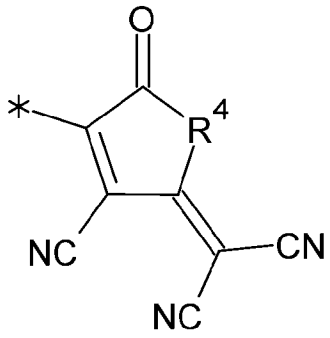
[0036] 式（２－１）及び（２－２）中のＺは、非線形光学活性を発現する原子団である。当該原子団は、有機非線形光学化合物から誘導される原子団であり、有機非線形光学化合物としては、特に制限されず、公知のもの、例えば、π共役鎖の一方の端に電子供与性基、他方の端に電子吸引基を有するπ共役系化合物が挙げられる。電子供与性基としては、例えば、ジアルキルアミノ基などが挙げられ、電子吸引基としては、例えば、シアノ基、ニトロ基、及びフルオロアルキル基などが挙げられる。

[0037] 式（２－１）及び（２－２）中のＺは、下記式（３－１）又は（３－２）で表される原子団であることが好ましい。

[化6]



（３－１）

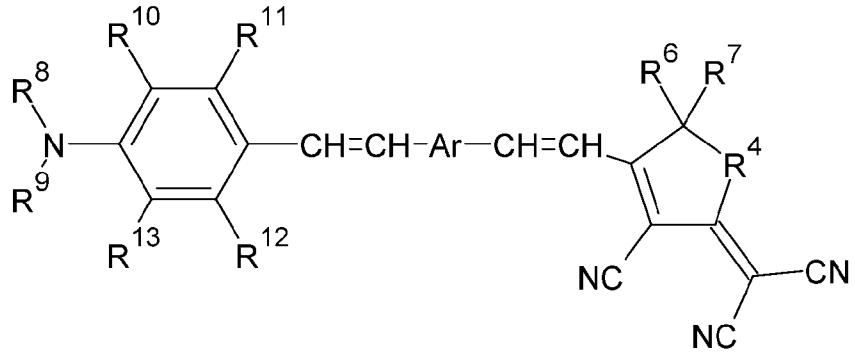


（３－２）

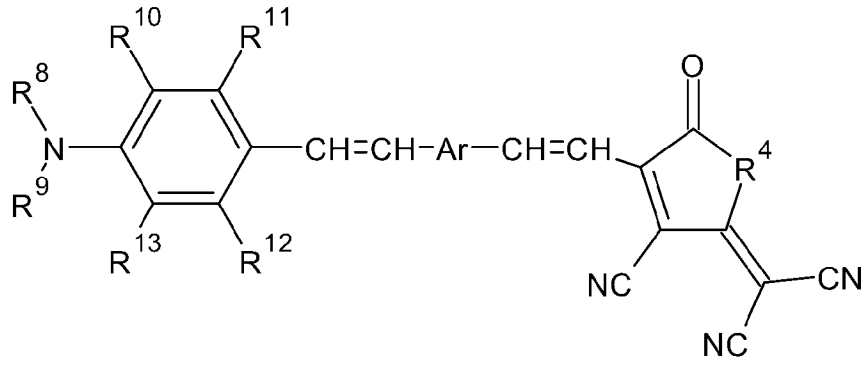
（式中、R^4は、－Ｏ－又は－ＮＲ^5－を表し、R^5は、水素原子又は炭素原子数１～５のアルキル基を表し、R^6及びR^7は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基、炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基、又は炭素原子数６～１０のアリール基を表し、記号＊は非線形光学活性を発現する原子団Ｚを構成する残余の構造との結合手を表す。）

[0038] 式（２－１）及び（２－２）中のＺは、好ましくは下記式（４－１）又は（４－２）で表される化合物から誘導される官能基を有する原子団、すなわち、下記式（４－１）又は（４－２）で表される化合物中のR^8～R^{20}の何れかから水素原子を１つ又は２つ取り除いた原子団であることが好ましい。

[化7]



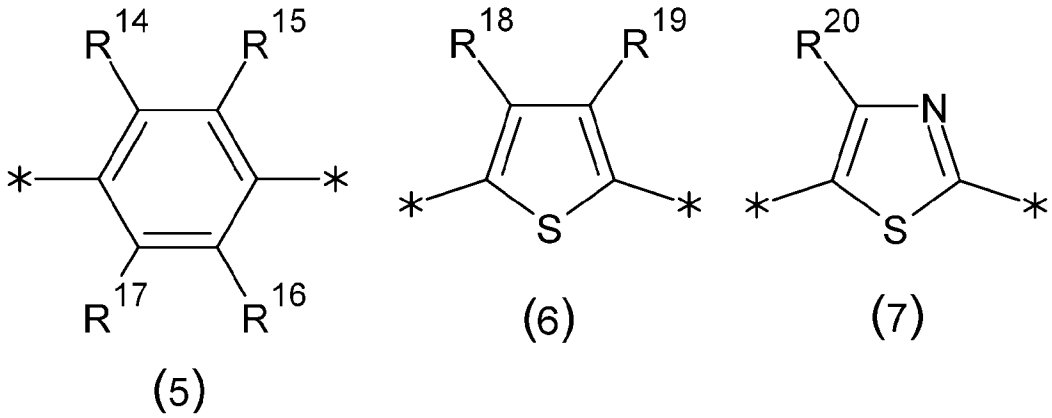
（４－１）



（４－２）

（式中、R^4は、－Ｏ－又は－ＮＲ^5－を表し、R^5は、水素原子又は炭素原子数１～５のアルキル基を表し、R^6及びR^7は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基、炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基、又は炭素原子数６～１０のアリール基を表し、R^8及びR^9は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基、又は置換基を有していてもよい炭素原子数６～１０のアリール基を表し、R^{10}～R^{13}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数１～１０のアルキル基、ヒドロキシ基、炭素原子数１～１０のアルコキシ基、炭素原子数２～１１のアルキルカルボニルオキシ基、炭素原子数４～１０のアリールオキシ基、炭素原子数５～１１のアリールカルボニルオキシ基、炭素原子数１～６のアルキル基及び／又はフェニル基を有するシリルオキシ基、又はハロゲン原子を表し、Ａｒは、下記式（５）、（６）又は（７）で表される二価の有機基を表す。）

[化8]



(5) (6) (7)

（式中、R^{14}～R^{20}は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基、又は置換基を有していてもよい炭素原子数６～１０のアリール基を表し、前記置換基は、イソシアネート基と反応し得る基であってもよく、記号＊は結合手を表す。）

[0039] 式（３－１）、（３－２）、（４－１）及び（４－２）中のR^4は、－Ｏ－又は－ＮＲ^5－であり、R^5は、水素原子又は炭素原子数１～５のアルキル基である。式（３－１）、（３－２）、（４－１）及び（４－２）中のR^4は、好ましくは－Ｏ－である。

[0040] 式（３－１）及び（４－１）中のR^6及びR^7は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基、炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基、又は炭素原子数６～１０のアリール基である。炭素原子数１～５のアルキル基としては、分岐構造、環状構造を有していてもよく、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、シクロブチル基、ｎ－ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基等が挙げられる。炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基としては、分岐構造、環状構造を有していてもよく、例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ブロモジフルオロメチル基、２－クロロエチル基、２－ブロモエチル基、１，１－ジフルオロエチル基、２，２，２－トリフルオロエチル基、１，１，２，２－テトラフルオロエチル基、２－クロロ－１，１，２－トリフ

ルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、３－ブロモプロピル基、２，２，３，３－テトラフルオロプロピル基、１，１，２，３，３，３－ヘキサフルオロプロピル基、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロパン－２－イル基、３－ブロモ－２－メチルプロピル基、２，２，３，３－テトラフルオロシクロプロピル基、４－ブロモブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロシクロペンチル基等が挙げられる。炭素原子数６～１０のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。

[0041] 式（３－１）及び（４－１）中のR^6及びR^7は、それぞれ独立して、炭素原子数１～５のハロゲン化アルキル基、又は炭素原子数６～１０のアリール基であることが好ましく、より好ましくはトリフルオロメチル基、又はフェニル基である。

[0042] 式（４－１）及び（４－２）中のR^8及びR^9は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基、又は置換基を有していてもよい炭素原子数６～１０のアリール基である。炭素原子数１～１０のアルキル基としては、分岐構造、環状構造を有していてもよく、またアリールアルキル基であってもよく、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ネオペンチル基、シクロペンチル基、ｎ－ヘキシル基、シクロヘキシル基、ｎ－オクチル基、ｎ－デシル基、１－アダマンチル基、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。炭素原子数６～１０のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基等が挙げられる。前記置換基としては、例えば、アミノ基；ヒドロキシ基；カルボキシ基；エポキシ基；メトキシカルボニル基、ｔｅｒｔ－ブトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基；トリメチルシリルオキシ基、ｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリルオキシ基、ｔｅｒｔ－ブチルジフェニルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基等のシリルオキシ基；フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基

等のハロゲン原子が挙げられる。なお、前記原子団（Ｚ）の結合手は、前記R^8又はR^9が有するイソシアネート基と反応し得る基に由来する結合手であることが好ましい。

[0043] 式（４－１）及び（４－２）中のR^8及びR^9は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基であることが好ましく、より好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数１～５のアルキル基であり、さらに好ましくは置換基を有していてもよい炭素原子数１～３のアルキル基である。前記置換基は、ヒドロキシ基であることが好ましい。

[0044] 式（４－１）及び（４－２）中のR^{10}～R^{13}は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数１～１０のアルキル基、ヒドロキシ基、炭素原子数１～１０のアルコキシ基、炭素原子数２～１１のアルキルカルボニルオキシ基、炭素原子数４～１０のアリールオキシ基、炭素原子数５～１１のアリールカルボニルオキシ基、炭素原子数１～６のアルキル基及び／又はフェニル基を有するシリルオキシ基、又はハロゲン原子である。炭素原子数１～１０のアルキル基としては、例えば、前記R^8及びR^9にて例示した基が挙げられる。炭素原子数１～１０のアルコキシ基としては、例えば、前記炭素原子数１～１０のアルキル基が酸素原子を介して結合する基が挙げられる。炭素原子数２～１１のアルキルカルボニルオキシ基としては、例えば、前記炭素原子数１～１０のアルキル基がカルボニルオキシ基を介して結合する基が挙げられる。炭素原子数４～１０のアリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ基、ベンジルオキシ基、ナフタレン－２－イルオキシ基、フラン－３－イルオキシ基、チオフェン－２－イルオキシ基等が挙げられる。炭素原子数５～１１のアリールカルボニルオキシ基としては、例えば、ベンゾイルオキシ基、１－ナフトイルオキシ基、フラン－２－カルボニルオキシ基、チオフェン－３－カルボニルオキシ基等が挙げられる。炭素原子数１～６のアルキル基及び／又はフェニル基を有するシリルオキシ基としては、例えば、トリメチルシリルオキシ基、ｔｅｒｔ－ブチルジメチルシリルオキシ基、ｔｅｒｔ－ブチルジフェニルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、例えば、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基等が挙げられる。

[0045] 式（４－１）及び（４－２）中のR^{10}～R^{13}は、それぞれ独立して、水素原子、又は炭素原子数４～１０のアリールオキシ基であることが好ましく、水素原子、又はベンジルオキシ基であることがより好ましい。

[0046] 式（５）～（７）中のR^{14}～R^{20}は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよい炭素原子数１～１０のアルキル基、又は置換基を有していてもよい炭素原子数６～１０のアリール基を表し、前記置換基は、イソシアネート基と反応し得る基であってもよい。炭素原子数１～１０のアルキル基、炭素原子数６～１０のアリール基、及び置換基については、前記R^{8}及びR^{9}にて例示した基が挙げられる。

[0047] 式（４－１）及び（４－２）中のＡｒは、前記式（５）、（６）又は（７）で表される二価の有機基であり、好ましくは式（６）で表される二価の有機基であり、式（６）中のR^{18}及びR^{19}は、好ましくは水素原子である。

[0048] ＜繰り返し構造単位（Ｃ）＞

本発明のコポリマーは、非線形光学活性部位の含有量、及びＴｇなどを調整するため、本発明のコポリマーを用いて得られた成形体（例えば、硬化膜など）における耐溶剤性の向上、及び配向緩和の抑制のため、あるいは熱硬化による成形体の形成を可能にするために、前記繰り返し構造単位（Ａ）及び前記繰り返し構造単位（Ｂ）とは異なる構造の繰り返し構造単位（Ｃ）を含んでいてもよい。前記繰り返し構造単位（Ｃ）は、１種含んでいてもよく、２種以上含んでいてもよい。

[0049] 本発明のコポリマーは、光学活性材料として、例えば、光導波路のコアなどとして用いることを考慮して、前記繰り返し構造単位（Ｃ）は、当該コポリマーの透明性や成形性に悪影響を及ぼさないものを選択することが望ましい。

[0050] 前記繰り返し構造単位（Ｃ）としては、例えば、アルキル（メタ）アクリレート、アルコキシ基含有（メタ）アクリレート、脂環基含有（メタ）アク

リレート、アリール基含有（メタ）アクリレート、ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート、エポキシ基含有（メタ）アクリレート、カルボキシ基含有（メタ）アクリレート、及びイソシアネート基含有（メタ）アクリレートなどのモノマーに由来する構造単位が挙げられる。

[0051] アルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｔｅｒｔ－ブチル（メタ）アクリレート、ｓｅｃ－ブチル（メタ）アクリレート、ｎ－ペンチル（メタ）アクリレート、ｎ－ヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、ｎ－ノニル（メタ）アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、エイコシル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、及びテトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0052] アルコキシ基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、２－メトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、２－エトキシエチル（メタ）アクリレート、及びエチルカルビトール（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0053] 脂環基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、及びアダマンチル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0054] アリール基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、フェニル（メタ

）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、及びフェノキシエチル（メタ）アクリレートなどの炭素数６～１５のアリール基含有（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0055] ヒドロキシ基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、２－ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、２－ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、４－ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、６－ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、８－ヒドロキシオクチル(メタ)アクリレート、１０－ヒドロキシデシル(メタ)アクリレート、及び１２－ヒドロキシラウリル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0056] エポキシ基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、及びエポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0057] カルボキシ基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、カルボキシエチル(メタ)アクリレート、カルボキシブチル(メタ)アクリレート、及びカルボキシペンチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

[0058] イソシアネート基含有（メタ）アクリレートとしては、例えば、（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネートなどが挙げられる。

[0059] また、前記繰り返し構造単位（Ｃ）としては、例えば、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、スチレン、α－メチルスチレン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、シクロヘキシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド、フェニルマレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、ｎ－ブチルマレイミド、ラウリルマイレミド、及びシリコーン含有モノマー等のモノマーに由来する構造単位が挙げられる。

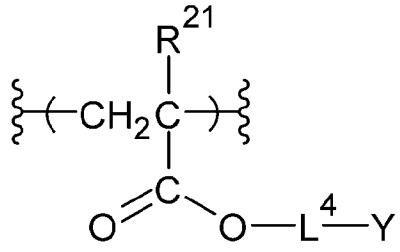
[0060] また、前記繰り返し構造単位（Ｃ）としては、例えば、ポリ（メタ）アクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、シリコーン系樹脂、エポキシ

系樹脂、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、及びポリイミド等の樹脂に由来する構造単位が挙げられる。これらの高分子マトリクスを形成する繰り返し構造単位を本発明のコポリマーに導入することにより、前記繰り返し構造単位（Ａ）、前記繰り返し構造単位（Ｂ）、及び高分子マトリクスの繰り返し構造単位（Ｃ）が共重合してなる形態とすることができる。

[0061] また、熱硬化による成形体の形成を可能にするために、熱硬化（架橋）できる構造を有する繰り返し構造単位（Ｃ）を本発明のコポリマーに導入してもよい。前記熱硬化（架橋）できる構造とは、例えば、ブロック剤で保護されたイソシアネート基が挙げられる。前記ブロック剤としては、加熱により解離（脱ブロック化）し活性イソシアネート基を再生できるものであれば特に限定されないが、例えば、フェノール、ｏ－ニトロフェノール、ｐ－クロロフェノール、ｏ－、ｍ－又はｐ－クレゾール等のフェノール類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、２－エトキシヘキサノール、２－Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエタノール、２－エトキシエタノール、シクロヘキサノール等のアルコール類；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル等の活性メチレン基含有化合物；アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、メチルイソブチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム等のオキシム類；ε－カプロラクタム等のラクタム類；ピラゾール、３，５－ジメチルピラゾール、３－メチルピラゾール等のピラゾール類；ドデカンチオール、ベンゼンチオール等のチオール類などが挙げられる。

[0062] 前記熱硬化（架橋）できる構造を有する繰り返し単位としては、例えば、下記式（８）で表される繰り返し構造単位が挙げられる。

[化9]



（８）

（式中、R^{21}は、水素原子又はメチル基を表し、L^4は、エーテル結合及び／又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基を表し、Ｙはブロック剤で保護されたイソシアネート基を表す。）

[0063] 式（８）中のL^4において、炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基としては、前記のL^2及びL^3において例示した基と同じ基が挙げられる。

[0064] ＜各繰り返し構造単位の含有率＞

本発明のコポリマーにおいて、本発明のコポリマーに占める（全繰り返し構造単位１００ｍｏｌ％中における）前記繰り返し構造単位（Ａ）及び（Ｂ）の含有率は特に制限されないが、膜厚が厚い場合でも膜にクラックが発生することを抑制する観点、及び製膜性の観点から、好ましくは前記繰り返し構造単位（Ａ）の含有率は５～９５ｍｏｌ％、前記繰り返し構造単位（Ｂ）の含有率は５～９５ｍｏｌ％であり、より好ましくは前記繰り返し構造単位（Ａ）の含有率は２０～９０ｍｏｌ％、前記繰り返し構造単位（Ｂ）の含有率は１０～５０ｍｏｌ％であり、さらに好ましくは前記繰り返し構造単位（Ａ）の含有率は３５～８５ｍｏｌ％、前記繰り返し構造単位（Ｂ）の含有率は１５～２０ｍｏｌ％である。

[0065] また、本発明のコポリマーが、前記繰り返し構造単位（Ａ）及び（Ｂ）と共に前記繰り返し構造単位（Ｃ）を含む場合、電気光学効果を向上させる観点、及び膜厚が厚い場合でも膜にクラックが発生することを抑制する観点から、本発明のコポリマーに占める（全繰り返し構造単位１００ｍｏｌ％中における）前記繰り返し構造単位（Ｃ）の含有率は、好ましくは９０ｍｏｌ％以下、より好ましくは１～５０ｍｏｌ％、さらに好ましくは２～１０ｍｏｌ％、特に好ましくは３～５ｍｏｌ％である。

[0066] ＜コポリマーの形態＞

本発明のコポリマーの形態としては、例えば、直鎖状、架橋状、及び網目状などが挙げられる。本発明のコポリマーが、例えば、前記式（２－２）で表される繰り返し構造単位（Ｂ２）を含む場合には、架橋状又は網目状の形態となる。架橋状又は網目状の本発明のコポリマーを用いることにより、製

膜した際に、膜にクラックが発生することをより効果的に抑制できる。また、本発明のコポリマーを架橋状又は網目状にすることにより、ガラス転移温度を高くすることができるため、熱による非線形光学活性部位の配向緩和を抑制でき、熱による電気光学効果の低下を抑制できる。

[0067] ＜コポリマーの重量平均分子量＞

本発明のコポリマーの重量平均分子量は特に制限されないが、例えば、１００００～２０００００であり、溶解性の観点から、好ましくは１００００～１５００００、より好ましくは１００００～１０００００である。なお、本発明における重量平均分子量とは、ゲル浸透クロマトグラフィー（ポリスチレン換算）による測定値である。

[0068] ＜コポリマーのガラス転移温度＞

本発明のコポリマーのガラス転移温度（Ｔｇ）は、特に制限されないが、Ｔｇの中点は、膜厚が厚い場合でも膜にクラックが発生することを抑制する観点、及び耐熱性の観点から、好ましくは１３０～２００℃、より好ましくは１５０～２００℃である。

[0069] ＜コポリマーの粘度＞

本発明のコポリマーの粘度は、特に制限されないが、例えば、濃度２０重量％のシクロヘキサノン溶液（２５℃）において、通常２０～４００ｃＰ程度であり、塗工性の観点から、好ましくは２０～３００ｃＰ、より好ましくは２０～２００ｃＰである。

[0070] ＜コポリマーの製造方法＞

本発明のコポリマーの製造方法は特に制限されず、公知の製造方法を採用すればよいが、例えば、アルコキシアダマンチル基を有する（メタ）アクリル酸誘導体及び／又は（メタ）アクリルアミド誘導体と、非線形光学活性部位を導入するための官能基を有する（メタ）アクリル酸誘導体とを共重合させた後、前記官能基に非線形光学活性部位を有する化合物を反応させることにより得ることができる。非線形光学活性部位を導入するための官能基としては、例えば、イソシアネート基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、エポキシ

基、アミノ基、ハロゲン化アリル基、ハロゲン化アシル基等が挙げられる。例えば、アルコキシアダマンチル基を有する（メタ）アクリル酸誘導体及び／又は（メタ）アクリルアミド誘導体と、イソシアネート基を有する（メタ）アクリル酸誘導体とを反応させた後、同一分子内にイソシアネート基と反応し得る官能基と、非線形光学活性部位とを有する化合物を反応させることにより、本発明のコポリマーを得ることができる。イソシアネート基と反応し得る官能基は特に制限されないが、例えば、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基等の活性水素を有する基、及び活性水素を発生し得るエポキシ基等が挙げられる。非線形光学活性部位としては、前記式（２－１）及び（２－２）のＺ（非線形光学活性を発現する原子団）の説明において挙げた有機非線形光学化合物より誘導される部位が挙げられ、好ましくは前記式（３）で表される原子団である。同一分子内にイソシアネート基と反応し得る官能基と、非線形光学活性部位とを有する化合物としては、例えば、前記式（４－１）及び（４－２）で表される化合物が挙げられ、当該化合物に存在するヒドロキシ基又はアミノ基等がイソシアネート基と反応することにより、前記式（２－１）で表される繰り返し構造単位（Ｂ１）又は前記式（２－２）で表される繰り返し構造単位（Ｂ２）を得ることができる。

[0071] ＜コポリマーの用途＞

本発明のコポリマーは、光スイッチ、光変調器、及び位相シフト器などの電気光学素子の材料として好適に用いられる。また、本発明のコポリマーは、通信素子用途以外にも、電界の変化を屈折率の変化として検出する電界センサー等の用途にも使用できる。

[0072] ２．組成物

本発明の組成物は、本発明のコポリマー、及び溶媒を含むものである。

[0073] 前記溶媒は、本発明のコポリマーを溶解又は分散できるものであれば特に制限されず、例えば、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、シ

クロヘキサノール、１，２－ジクロロエタン、クロロホルム、トルエン、クロロベンゼン、キシレン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、クロロベンゼン、プロピレングリコールメチルエーテル等が挙げられる。これらの溶媒は、一種単独で、又は二種以上を組み合わせて使用することができる。これらの溶媒のうち、本発明のコポリマーの溶解性が高く、塗工性が良好であるという観点から、好ましくはテトラヒドロフラン、シクロペンタノン、及びクロロホルムからなる群より選択される少なくとも１種である。

[0074] 組成物中の本発明のコポリマーの含有量は特に制限されず、通常３～３０重量％程度であり、塗工性、及び高濃度の組成物を用いて膜の厚膜化を容易にする観点から、好ましくは３～２５重量％、より好ましくは３～２０重量％である。なお、調製した組成物は、孔径が２００ｎｍ程度のフィルタなどを用いて不溶物を濾過し、除去してから使用することが好ましい。

[0075] 本発明の組成物は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、必要に応じて、ハイドロキノン等の酸化防止剤、ベンゾフェノン等の紫外線吸収剤、シリコーンオイル、界面活性剤等のレオロジー調整剤、シランカップリング剤等の接着補助剤、架橋剤、相溶化剤、硬化剤、顔料、保存安定剤、及び消泡剤等の添加剤を含有してもよい。

[0076] ３．非線形光学材料

＜非線形光学材料Ａ＞

本発明の一態様の非線形光学材料Ａは、本発明のコポリマーを含むものである。

[0077] 本発明の非線形光学材料Ａにおいて、本発明のコポリマーの含有量は特に制限されないが、通常８５重量％以上であり、好ましくは９０～１００重量％、より好ましくは９５～１００重量％、更に好ましくは９９～１００重量％である。

[0078] 本発明の非線形光学材料Ａは、さらに、非線形光学活性化合物を含んでもよい。非線形光学活性化合物としては、公知の無機非線形光学活性化合物及

び／又は有機非線形光学活性化合物を特に制限なく用いることができ、好ましくは有機非線形光学活性化合物である。

[0079] 無機非線形光学活性化合物としては、例えば、ニオブ酸リチウム、リン酸二水素カリウム、及びテルル化亜鉛等が挙げられる。これらは１種含まれていてもよく、２種以上含まれていてもよい。

[0080] 有機非線形光学活性化合物としては、例えば、前記式（４－１）及び（４－２）で表される化合物、米国特許６０６７１８６号明細書、特表２００４－５０１１５９号公報、国際公開第２０１１／０２４７７４号公報、国際公開第２０２３／０２１９２１号公報、「非線形光学のための有機材料」（日本化学会編、季刊化学総説Ｎｏ．１５（１９９２））、”ＯｒｇａｎｉｃＮｏｎｌｉｎｅａｒＯｐｔｉｃａｌＭａｔｅｒｉａｌｓ”（Ｃｈ．Ｂｏｓｓｈａｒｄ，ｅｔ．ａｌ．，ＧｏｒｄｏｎａｎｄＢｒｅａｃｈＰｕｂｌｉｓｈｅｒｓ（１９９５））、「情報・通信用光有機材料の最新技術」（戒能俊邦監修、シーエムシー出版（２００７））、及び”ＭｏｌｅｃｕｌａｒＮｏｎｌｉｎｅａｒＯｐｔｉｃｓ”（ｅｄ．Ｊ．Ｚｙｓｓ，ＡｃａｄｅｍｉｃＰｒｅｓｓ（１９９４））等に記載の２次非線形光学効果を発揮する化合物が挙げられる。これらは１種含まれていてもよく、２種以上含まれていてもよい。

[0081] また、有機非線形光学活性化合物は、２次非線形光学効果を発揮する化合物であれば特に限定されないが、共役系の化学構造を有し、更に、分子内に電子供与性基及び電子求引性基を有する化合物であることが好ましい。ここで、共役系の化学構造としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ペリレン、ビフェニル、インデン及びスチルベン等の芳香族化合物、フラン、ピラン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、チオフェン、チアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、キノリン及びクマリン等の複素環式化合物、これらの化合物同士が炭素－炭素不飽和結合又は窒素－窒素不飽和結合を介して結合した化学構造等が挙げられる。

[0082] 電子供与性基としては、例えば、アルキル基、アリール基又はアシル基で置換されてもよいアミノ基、アルコキシ基、アリルオキシ基及びチオエーテ

ル基等が挙げられる。電子求引性基としては、例えば、ニトロ基、シアノ基、ジシアノビニル基、トリシアノビニル基、ハロゲン原子、カルボニル基、スルホン基、ペルフルオロアルキル、トリシアノビニルフラン、トリシアノフラン等が挙げられる。

[0083] 有機非線形光学活性化合物は、好ましくは前記式（４－１）及び／又は（４－２）で表される化合物である。

[0084] 本発明の非線形光学材料Ａが、非線形光学活性化合物を含む場合、非線形光学活性化合物の含有量は、非線形光学材料Ａの用途等に応じて適宜調整すればよい。

[0085] 本発明の非線形光学材料Ａは、さらに、前記式（１）で表されるアダマンチル基を有する繰り返し構造単位（Ａ）を含み、かつ非線形光学活性部位を有する繰り返し構造単位（Ｂ）を含まないポリマー（以下、「ポリマーＸ」ともいう。）を含んでもよい。

[0086] 前記ポリマーＸは、前記繰り返し構造単位（Ａ）からなるホモポリマーであってもよく、前記繰り返し構造単位（Ａ）と前記繰り返し構造単位（Ｃ）とを含むコポリマーであってもよい。前記ポリマーＸがコポリマーである場合、前記ポリマーＸは、ランダムコポリマーであってもよく、ブロックコポリマーであってもよい。

[0087] 本発明の非線形光学材料Ａが、前記ポリマーＸを含む場合、前記ポリマーＸの含有量は、非線形光学材料Ａの用途等に応じて適宜調整すればよい。

[0088] 本発明の非線形光学材料Ａは、必要に応じて、ハイドロキノン等の酸化防止剤、ベンゾフェノン等の紫外線吸収剤、シリコーンオイル、界面活性剤等のレオロジー調整剤、シランカップリング剤等の接着補助剤、架橋剤、相溶化剤、硬化剤、顔料、保存安定剤、及び消泡剤等の添加剤を含有してもよい。

[0089] ＜非線形光学材料Ｂ＞

本発明の別態様の非線形光学材料Ｂは、前記ポリマーＸと前記非線形光学活性化合物とを含むものである。

[0090] 本発明の非線形光学材料Ｂにおいて、前記ポリマーＸ及び前記非線形光学活性化合物の含有量は、非線形光学材料Ｂの用途等に応じて適宜調整すればよい。

[0091] 本発明の非線形光学材料Ｂは、必要に応じて、前記添加剤を含有してもよい。

[0092] ＜非線形光学材料の形態＞

本発明の非線形光学材料の形態は特に制限されないが、通常、膜の形態である。本発明の非線形光学材料が膜の形態である場合、当該膜の製造方法としては、特に制限されず、例えば、本発明の非線形光学材料の原料を前記溶媒に溶解又は分散させて組成物の形態（好ましくは溶液）とし、当該組成物を適当な基板（例えば、シリコン／二酸化シリコン被覆基板、シリコンナイトライド基板、金属（例えば、アルミニウム、モリブデン、クロムなど）が被覆された基板、ガラス基板、石英基板、ＩＴＯ基板等）、又はフィルム（例えば、トリアセチルセルロースフィルム、ポリエステルフィルム、アクリルフィルム等の樹脂フィルム）等の基材上に、スピンコート法、ディップコート法、スプレーコート法、バーコート法、フローコート法、グラビアコート法、ロールコート法等などにより塗布することによって製膜する湿式塗布法が挙げられる。

[0093] その後、製膜された膜は、２次非線形光学特性を発現させるために、ポーリング処理が施される。ポーリング処理とは、本発明のコポリマー又は非線形光学活性化合物のガラス転移温度付近の温度でこれらを加熱し、その状態で所定電界を印加し、その電界を維持した状態でこれらを冷却することで、これらに含まれる非線形光学活性部位（非線形光学活性を発現する原子団）を配向させる操作である。この操作により膜（非線形光学材料）は、巨視的な非線形光学特性を発現することができる。

[0094] 本発明の非線形光学材料が膜の形態である場合、その厚みは特に制限されないが、通常０．１～１０μｍ程度であり、好ましくは０．３～３．０μｍ、より好ましくは０．５～２．０μｍである。本発明の非線形光学材料は、

本発明のコポリマー及び／又は前記ポリマーＸを含むものであるため、膜厚が厚い場合でもクラックが生じ難いものである。

[0095] ＜非線形光学材料の物性＞

本発明の非線形光学材料の屈折率（ｎ）は、特に制限されないが、例えば、波長１３０８ｎｍにおいて、通常１．５～１．７程度であり、また、波長１５３２ｎｍにおいて、通常１．５～１．７程度である。

[0096] 本発明の非線形光学材料の電気光学係数（ｒ）は、特に制限されないが、例えば、波長１３０８ｎｍにおいて、通常８５～１０５ｐｍ／Ｖ程度であり、また、波長１５５０ｎｍにおいて、通常５０～７５ｐｍ／Ｖ程度である。

[0097] 本発明の非線形光学材料の性能指数（n^3r）は、特に制限されないが、例えば、波長１３０８ｎｍにおいて、通常３７０～４７０ｐｍ／Ｖ程度であり、また、波長１５５０ｎｍにおいて、通常２２５～３００ｐｍ／Ｖ程度である。

[0098] ４．電気光学素子

本発明の電気光学素子は、本発明のコポリマー、あるいは本発明の非線形光学材料を含むものである。本発明のコポリマーは、種々の電気光学素子の材料として好適に用いられる。電気光学素子としては、例えば、光スイッチ、光変調器、及び位相シフト器などが挙げられる。

[0099] 電気光学素子の代表的なものとして、マッハツェンダー型光変調器などの光スイッチング素子（光通信素子）が挙げられる。光スイッチング素子においては、本発明のコポリマーを含む組成物（溶液）をガラス、プラスチック等の基材上に塗布後、光又は電子線によるリソグラフィー法、ウェット及びドライエッチング法、あるいはナノインプリント法などで加工することで、光を伝送可能な光導波路構造を形成することができる。通常、本発明のコポリマーを含む組成物（溶液）よりも屈折率の小さい材料上に、当該組成物（溶液）を塗布し、積層することで光導波路構造を形成するが、この構造に限定されず、他の光導波路構造にも本発明のコポリマーを含む組成物（溶液）は適用可能である。

[0100] マッハツェンダー型光変調器においては、分岐した光導波路構造の両方あるいは一方に高周波電圧を印加して電気光学特性を発現させ、屈折率を変化させることで伝搬する光の位相変化を生じさせる。この位相変化によって分岐、合波後の光強度を変化させることで光の高速な変調が可能となる。

[0101] 本発明の電気光学素子は、位相、強度変調だけに限定されず、例えば、偏光変換素子や分波及び合波素子などにも使用できる。

[0102] 本発明のコポリマーをコア材料として使用した光導波路は、例えば、国際公開第２０１６／０３５８２３号に開示された方法等によって製造することができる。

実施例

[0103] 以下に実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例によりなんら限定されるものではない。

[0104] 実施例及び比較例において、略記号は以下のとおりである。

ＡｄＯＭｅ：メタクリル酸３－メトキシ－１－アダマンチル

ＡｄＯＥｔ：メタクリル酸３－エトキシ－１－アダマンチル

ＭＯＩ：メタクリル酸２－イソシアナトエチル（昭和電工（株）製、カレンズＭＯＩ（登録商標））

ＡｄＭＡ：メタクリル酸１－アダマンチル（大阪有機化学工業（株）製、アダマンテートＭ－１０４）

ＤＣＰＭＡ：メタクリル酸ジシクロペンタニル（東京化成工業（株）製）

ＡＩＢＮ：２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）（東京化成工業（株）製）

ＤＢＴＤＬ：ジラウリン酸ジブチルスズ（東京化成工業（株）製）

ＴＨＦ：テトラヒドロフラン

[0105] 合成例１

［ＡｄＯＭｅの合成］

ディーンスターク型分流器及び攪拌機を備えた容量２０００ｍＬの４つ口フラスコに、３－ヒドロキシ－１－アダマンチルメタクリレート（大阪有機

化学工業製、アダマンテートＨＭ）１１８ｇ、トルエン１０００ｇ、トリエチルアミン７６ｇを入れ、５℃以下になるまで冷却を行った。そこにメタンスルホニルクロライド６９ｇを滴下し、１時間反応させた。その後、水６００ｇを加え、分液操作を行い、有機層を分離した。得られた有機層を３％塩酸５００ｇ、ついで水５００ｇで洗浄を行った後、溶剤を濃縮することで３－メタンスルホニルオキシ－１－アダマンチルメタクリレート１４０ｇを得た。

[0106] ディーンスターク型分流器及び攪拌機を備えた容量５００ｍＬの４つ口フラスコに、得られた３－メタンスルホニルオキシ－１－アダマンチルメタクリレート２２ｇ、メタノール１４０ｇ、トリエチルアミン１２ｇを加え、６５℃で３０時間反応を行った。得られた反応液を濃縮し、メタノールを留去した後、ヘキサン２５ｇ、トルエン１０ｇ、水５０ｇを加え、分液操作を行い、有機層を分離した。得られた有機層を２％塩酸５０ｇ、ついで水５０ｇで洗浄を行った後、溶剤を濃縮し、濃縮液を得た。得られた濃縮液を蒸留精製することで、無色透明液体であるＡｄＯＭｅ１７ｇを得た。

[0107] 合成例２

[ＡｄＯＥｔの合成]

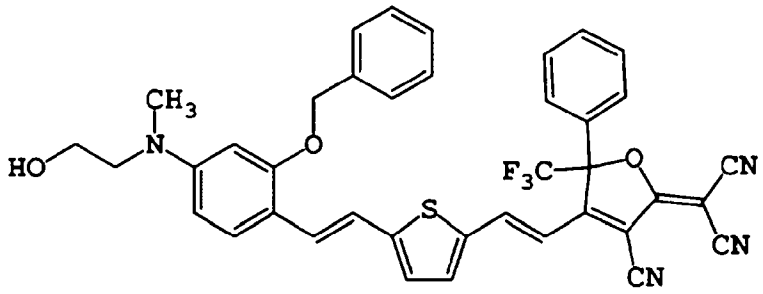
合成例１のメタノールに替えてエタノールを用いて３－メタンスルホニルオキシ－１－アダマンチルメタクリレートと反応させた以外は、合成例１と同様にして、ＡｄＯＥｔを合成した。

[0108] 製造例１

[非線形光学活性化合物の製造]

非線形光学活性化合物として、下記の化合物［ＦＴＣ－ＯＨ］を用いた。化合物［ＦＴＣ－ＯＨ］は、Ｘ．Ｚｈａｎｇら、Ｔｅｔｒａｈｅｄｒｏｎ Ｌｅｔｔ．，５１，ｐ５８２３（２０１０）に開示される手法と同様の手法により製造した。

[化10]



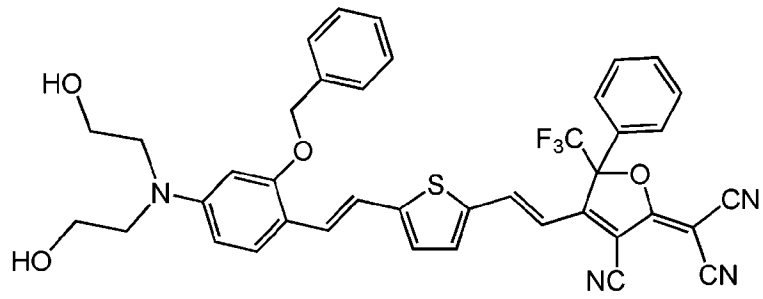
[FTC-OH]

[0109] 製造例２

[非線形光学活性化合物の製造]

非線形光学活性化合物として、下記の化合物［ＦＴＣ－ＯＨ２］を用いた。化合物［ＦＴＣ－ＯＨ２］は、Ｘ．Ｐｉａｏら、Ｊ．Ｐｏｌｉｍ．Ｓｃｉ．，Ａ，Ｐｏｌｙｍ．Ｃｈｅｍ．，４９，ｐ４７（２０１１）に開示される手法と同様の手法により製造した。

[化11]



［ＦＴＣ－ＯＨ２］

[0110] 実施例１（コポリマーの製造）

（１）中間体の製造

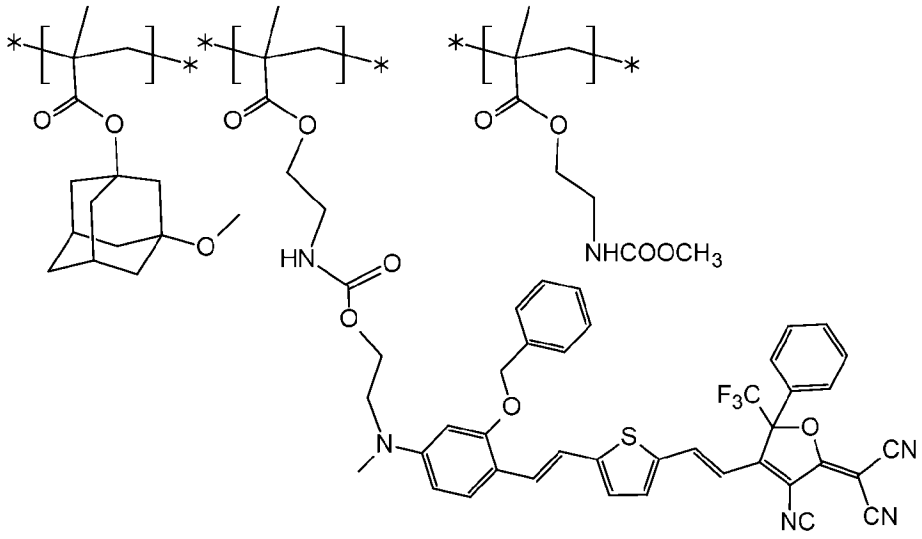
アルゴン雰囲気下、ＡｄＯＭｅ８．８６３ｇ（３５．４ｍｍｏｌ）、ＭＯＩ１．３５０ｇ（８．７０ｍｍｏｌ）、及びＡＩＢＮ０．３５４ｇ（２．１６ｍｍｏｌ）を脱水トルエン２０ｍｌに溶解した。得られた溶液を７０℃に加熱した脱水トルエン２０ｍｌ中へ２０分で滴下した。その後、７２～７５℃で２時間撹拌した。室温（およそ２３℃）まで放冷後、得られた反応混合物を脱水ＩＰＥ（イソプロピルエーテル）５００ｍｌ中に滴下してポリマーを沈殿させた。この沈殿物をろ過後、脱水ＩＰＥ、脱水ヘキサンで順次洗浄後、７０℃で減圧乾燥して、ＡｄＯＭｅ及びＭＯＩに由来する繰り返し構造

単位を有する白色粉末の中間体８．４１ｇを得た。

（２）非線形光学活性部位を有するコポリマーの製造

アルゴン雰囲気下、前記中間体１．１５ｇ（イソシアネート基として０．９８ｍｍｏｌ）、製造例１で製造した非線形光学活性化合物［ＦＴＣ－ＯＨ］０．５２５ｇ（０．７６ｍｍｏｌ）、及びＤＢＴＤＬ約１００ｍｌを脱水ＴＨＦ４０ｍｌに溶解し、５０～５５℃で２時間撹拌した。その後、メタノール約５ｍｌを添加し、さらに５０～５５℃で１時間撹拌した。得られた反応混合物をＩＰＥ４５０ｍｌで沈殿させ、沈殿物をろ過した。粗生成物をＴＨＦ１５０ｍｌに加え６０℃で加熱溶解し、ＩＰＥ１５００ｍｌ中へ分散して、再沈殿した。沈殿物を濾過、洗浄後、７０℃で減圧乾燥して、下記繰り返し構造単位（Ａ１）、（Ｂ１）及び（Ｃ１）を有する暗赤褐色粉末のコポリマー１．２２ｇを得た。下記式は、左側から順に繰り返し構造単位（Ａ１）、（Ｂ１）、（Ｃ１）を示す。

[化12]



[0111] 実施例２（コポリマーの製造）

（１）中間体の製造

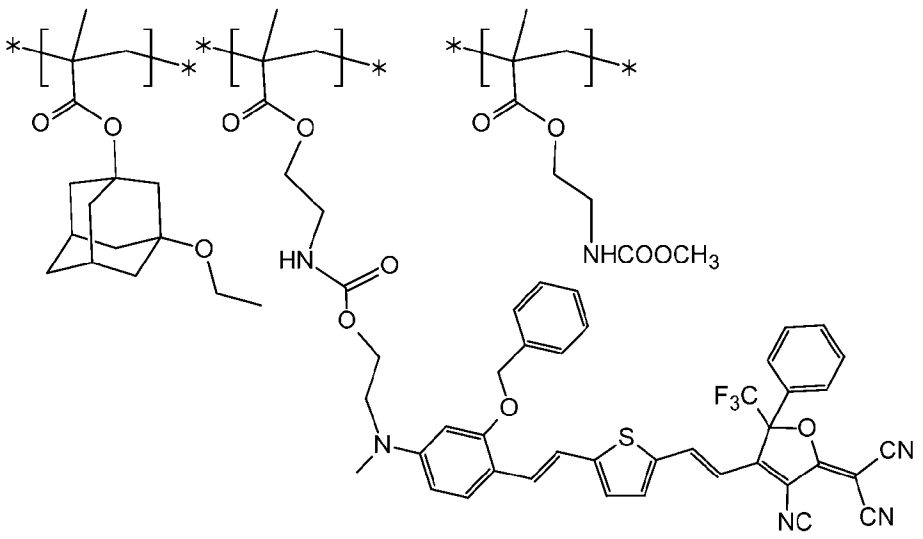
アルゴン雰囲気下、ＡｄＯＥｔ８．９１０ｇ（３３．７ｍｍｏｌ）、ＭＯＩ１．３５９ｇ（８．７６ｍｍｏｌ）、及びＡＩＢＮ０．３５５ｇ（２．１６ｍｍｏｌ）を脱水トルエン２０ｍｌに溶解した。得られた溶液を７０℃に

加熱した脱水トルエン２０ｍｌ中へ２０分で滴下した。その後、７２～７５℃で２時間撹拌した。室温（およそ２３℃）まで放冷後、得られた反応混合物を脱水ＩＰＥ５００ｍｌ中に滴下して粘性ポリマーを沈殿させた。上澄液を除去後、脱水ＩＰＥ６００ｍｌを加えて固化させた。上澄液を除去後、４５℃で減圧乾燥して、ＡｄＯＥｔ及びＭＯＩに由来する繰り返し構造単位を有する白色粉末の中間体６．３１ｇを得た。

（２）非線形光学活性部位を有するコポリマーの製造

アルゴン雰囲気下、前記中間体１．１７ｇ（イソシアネート基として０．９９８ｍｍｏｌ）、製造例１で製造した非線形光学活性化合物［ＦＴＣ－ＯＨ］０．５２５ｇ（０．７６ｍｍｏｌ）、及びＤＢＴＤＬ約１００ｍｇを脱水ＴＨＦ４０ｍｌに溶解し、５０～５５℃で２時間撹拌した。その後、メタノール約５ｍｌを添加し、さらに５０～５５℃で１時間撹拌した。得られた反応混合物をＩＰＥ４５０ｍｌ、ＭｅＯＨ４５０ｍｌで沈殿させ、沈殿物をろ過した。粗生成物をＩＰＥ：ＴＨＦ１０:１、次にＩＰＥ、最後にＭｅＯＨで洗浄後、７０℃で減圧乾燥して、下記繰り返し構造単位（Ａ２）、（Ｂ１）及び（Ｃ１）を有する暗赤褐色粉末のコポリマー１．３１ｇを得た。下記式は、左側から順に繰り返し構造単位（Ａ２）、（Ｂ１）、（Ｃ１）を示す。

[化13]



[0112] 実施例３（コポリマーの製造）

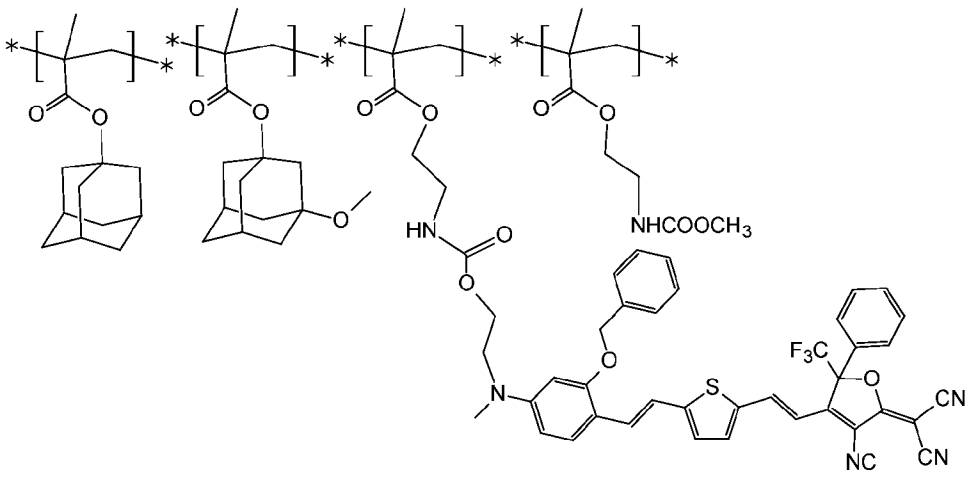
（１）中間体の製造

アルゴン雰囲気下、ＡｄＯＭｅ４．４９ｇ（１７．９ｍｍｏｌ）、ＡｄＭＡ３．９６g（１８．０ｍｍｏｌ、ＭＯＩ１．２９ｇ（８．３１ｍｍｏｌ）、及びＡＩＢＮ０．２５ｇ（１．５２ｍｍｏｌ）を脱水トルエン２０ｍＩに溶解した。得られた溶液を７０℃に加熱した脱水トルエン２０ｍＩ中へ２０分で滴下した。その後、７２～７５℃で２時間撹拌した。室温（およそ２３℃）まで放冷後、得られた反応混合物を脱水ＩＰＥ４５０ｍＩ中に滴下して、ポリマーを沈殿させた。この沈殿物をろ過後、脱水ＩＰＥ、脱水ヘキサンで順次洗浄後、７０℃で減圧乾燥して、ＡｄＯＭｅ、ＡｄＭＡ及びＭＯＩに由来する繰り返し構造単位を有する白色粉末の中間体７．０６ｇを得た。

（２）非線形光学活性部位を有するコポリマーの製造

アルゴン雰囲気下、前記中間体１．２５ｇ（イソシアネート基として１．０７ｍｍｏＩ）、製造例１で製造した非線形光学活性化合物［ＦＴＣ－ＯＨ］０．５５８ｇ（０．８０８ｍｍｏＩ）、及びＤＢＴＤＬ約１００ｍｇを脱水ＴＨＦ４５ｍＩに溶解し、５０～５５℃で２時間撹拌した。その後、メタノール約５ｍＩを添加し、さらに５０～５５℃で　１時間撹拌した。得られた反応混合物をＩＰＥ４５０ｍＩで沈殿させ、沈殿物をろ過した。ＩＰＥ:ＴＨＦ（１０:１）、次にＩＰＥ、最後にＭｅＯＨで洗浄して得られた粗生成物をＴＨＦ１００ｍＩに加え６０℃で加熱溶解し、ＩＰＥ１０００ｍＩ中へ分散して、再沈殿した。沈殿物を濾過、ＩＰＥ:ＴＨＦ（１０:１）、次にＩＰＥ、最後にＭｅＯＨで洗浄後、７０℃で減圧乾燥して、下記繰り返し構造単位（Ｃ２）、（Ａ１）、（Ｂ１）及び（Ｃ１）を有する暗赤褐色粉末のコポリマー１．４７ｇを得た。下記式は、左側から順に繰り返し構造単位（Ｃ２）、（Ａ１）、（Ｂ１）、（Ｃ１）を示す。

[化14]



[0113] 実施例４（コポリマーの製造）

（１）中間体の製造

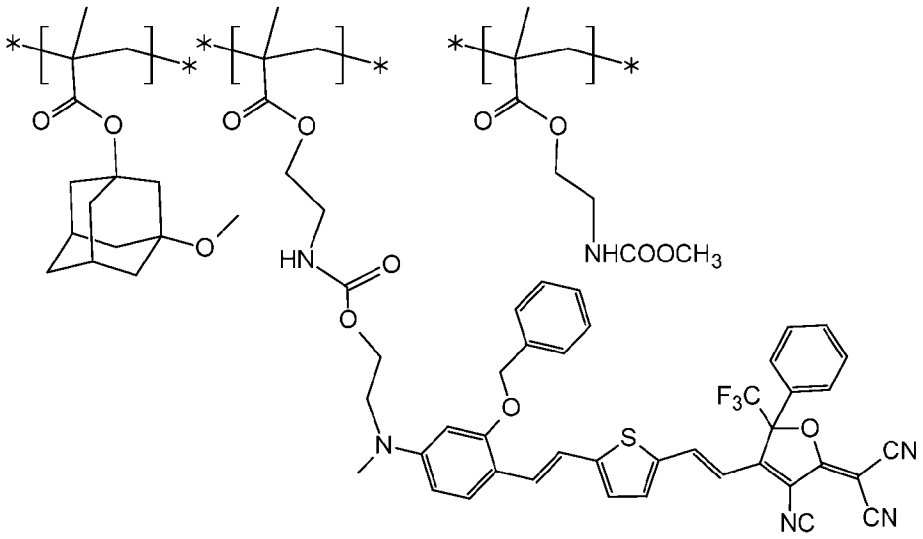
アルゴン雰囲気下、ＡｄＯＭｅ８．８７ｇ（３５．４ｍｍｏｌ）、ＭＯＩ１．４２ｇ（９．１５ｍｍｏｌ）、及びＡＩＢＮ０．３５４ｇ（２．１６ｍｍｏｌ）を脱水トルエン１８ｍｌに溶解し、７０℃で２時間撹拌した。室温（およそ２３℃）まで放冷後、得られた反応混合物を脱水ＩＰＥ４５０ｍｌに添加してポリマーを沈殿させた。この沈殿物をろ過後、脱水ＩＰＥ、脱水ヘキサンで順次洗浄後、７０℃で減圧乾燥して、ＡｄＯＭｅ及びＭＯＩに由来する繰り返し構造単位を有する白色粉末の中間体８．９１ｇを得た。

（２）非線形光学活性部位を有するコポリマーの製造

アルゴン雰囲気下、前記中間体１．１５ｇ（イソシアネート基として１．０２ｍｍｏｌ）、製造例１で製造した非線形光学活性化合物［ＦＴＣ－ＯＨ］０．５２５ｇ（０．７６ｍｍｏｌ）、及びＤＢＴＤＬ約１００ｍｇを脱水ＴＨＦ４０ｍｌに溶解し、５０～５５℃で２時間撹拌した。その後、メタノール約５ｍｌを添加し、さらに５０～５５℃で１時間撹拌した。得られた反応混合物をＩＰＥ４５０ｍｌで沈殿させ、沈殿物をろ過した。粗生成物をＴＨＦ５０ｍｌに加え６０℃で加熱溶解し、ＩＰＥ５００ｍｌ中へ分散して、再沈殿した。沈殿物を濾過、洗浄後、７０℃で減圧乾燥して、下記繰り返し構造単位（Ａ１）、（Ｂ１）及び（Ｃ１）を有する暗赤褐色粉末のコポリマ

－１．２８ｇを得た。下記式は、左側から順に繰り返し構造単位（Ａ１）、（Ｂ１）、（Ｃ１）を示す。

[化15]



[0114] 実施例５（コポリマーの製造）

（１）中間体の製造

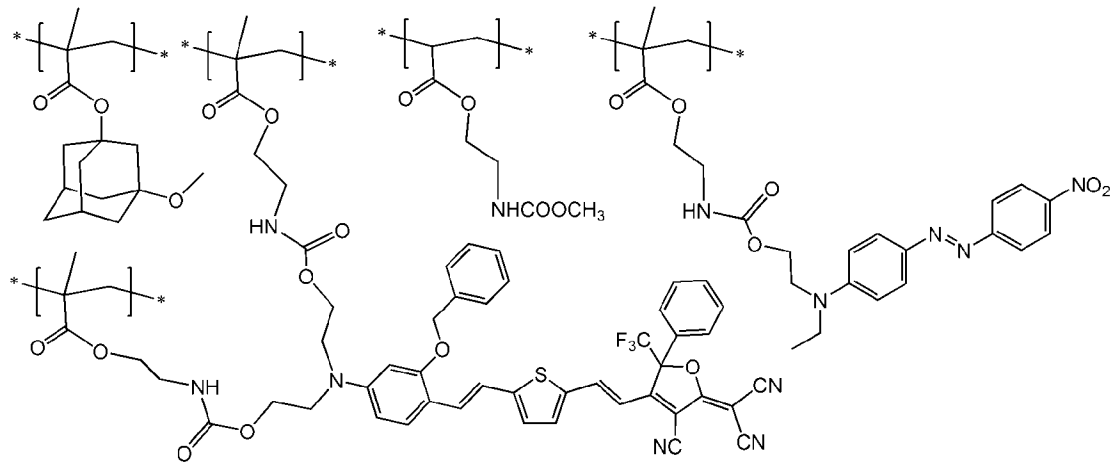
アルゴン雰囲気下、ＡｄＯＭｅ４．６５ｇ（１８．６ｍｍｏｌ）、ＭＯＩ４．１３ｇ（２６．６ｍｍｏｌ）、及びＡＩＢＮ０．２２２ｇ（１．３５ｍｍｏｌ）を脱水トルエン１４．５ｍｌに溶解し、７０℃で２時間撹拌した。室温（およそ２３℃）まで放冷後、この反応混合物を脱水ＩＰＥ３７０ｍｌに添加してポリマーを沈殿させた。この沈殿物をろ過後、脱水ＩＰＥで洗浄後、７０℃で減圧乾燥して、ＡｄＯＭｅ及びＭＯＩに由来する繰り返し構造単位を有する白色粉末の中間体７．０５ｇを得た。

（２）非線形光学活性部位を有するコポリマーの製造

アルゴン雰囲気下、前記中間体１．５３ｇ（イソシアネート基として４．６３ｍｍｏｌ）、製造例２で製造した非線形光学活性化合物［ＦＴＣ－ＯＨ２］０．８４１ｇ（１．１７ｍｍｏｌ）、ＤＲ１（Ｄｉｓｐｅｒｓｅ Ｒｅｄ １）０．４２１ｇ（１．３４ｍｍｏｌ）、及びＤＢＴＤＬ約１６０ｍｇを脱水ＴＨＦ９０ｍｌに溶解し、５５～５６℃で２時間撹拌した。その後、メタノール５．３ｍｌ及びＤＢＴＤＬ約６０ｍｇを添加し、さらに５３～５

５℃で１時間撹拌した。得られた反応混合物をＩＰＥ１０５０ｍｌで沈殿させ、沈殿物をろ過した。得られた沈殿物をＩＰＥ:ＴＨＦ（１２:１）、次にＩＰＥ、最後にヘキサンで洗浄後、７０℃で減圧乾燥して、下記繰り返し構造単位（Ａ１）、（Ｂ２）、（Ｃ１）及び（Ｃ４）を有する黒褐色粉末のコポリマー２．５５ｇを得た。下記式は、左側から順に繰り返し構造単位（Ａ１）、（Ｂ２）、（Ｃ１）、（Ｃ４）を示す。

[化16]



[0115] 比較例１（コポリマーの製造）

（１）中間体の製造

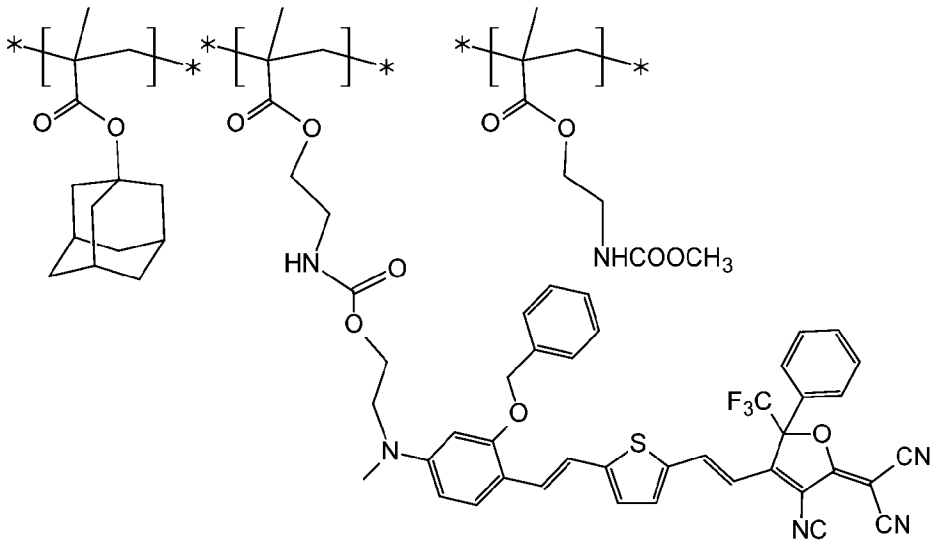
アルゴン雰囲気下、ＡｄＭＡ８．３８ｇ（３８．０ｍｍｏｌ）、ＭＯＩ１．２５８ｇ（８．１１ｍｍｏｌ）、及びＡＩＢＮ０．３８７ｇ（２．１６ｍｍｏｌ）を脱水トルエン２０ｍｌに溶解した。得られた溶液を７０℃に加熱した脱水トルエン２０ｍｌ中へ２０分で滴下した。その後、７２～７５℃で２時間撹拌した。室温（およそ２３℃）まで放冷後、得られた反応混合物を脱水ＩＰＥ４５０ｍｌ中に滴下してポリマーを沈殿させた。この沈殿物をろ過後、脱水ＩＰＥ、脱水ヘキサンで順次洗浄後、７０℃で減圧乾燥して、ＡｄＭＡ及びＭＯＩに由来する繰り返し構造単位を有する白色粉末の中間体６．７４ｇを得た。

（２）非線形光学活性部位を有するコポリマーの製造

アルゴン雰囲気下、前記中間体１．２４ｇ（イソシアネート基として１．

０４ｍｍｏｌ）、製造例１で製造した非線形光学活性化合物［ＦＴＣ－ＯＨ］０．５５４ｇ（０．８０２ｍｍｏｌ）、及びＤＢＴＤＬ約１００ｍｇを脱水ＴＨＦ４０ｍｌに溶解し、５０～５５℃で２時間撹拌した。その後、メタノール約５ｍｌを添加し、さらに５０～５５℃で１時間撹拌した。得られた反応混合物をＩＰＥ５００ｍｌで沈殿させた。沈殿物を濾過、洗浄後、７０℃で減圧乾燥して、下記繰り返し構造単位（Ｃ２）、（Ｂ１）及び（Ｃ１）を有する暗赤褐色粉末のコポリマー１．４９ｇを得た。下記式は、左側から順に繰り返し構造単位（Ｃ２）、（Ｂ１）、（Ｃ１）を示す。

[化17]



[0116] 比較例２（コポリマーの製造）

（１）中間体の製造

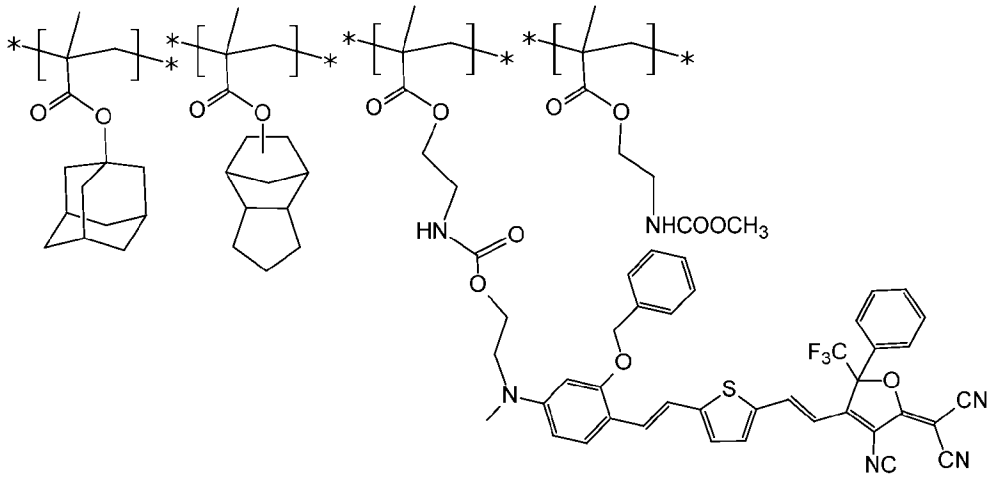
アルゴン雰囲気下、ＡｄＭＡ７．５８ｇ（３４．４ｍｍｏｌ）、ＤＣＰＭＡ０．８５ｇ（３．８６ｍｍｏｌ）、ＭＯＩ１．２５ｇ（８．１２ｍｍｏｌ）、及びＡＩＢＮ０．２５ｇ（１．５２ｍｍｏｌ）を脱水トルエン２０ｍｌに溶解した。得られた溶液を７０℃に加熱した脱水トルエン２０ｍｌ中へ２０分で滴下した。その後、７２～７５℃で２時間撹拌した。室温（およそ２３℃）まで放冷後、得られた反応混合物を脱水ＩＰＥ４５０ｍｌ中に滴下してポリマーを沈殿させた。この沈殿物をろ過後、脱水ＩＰＥ、脱水ヘキサンで順次洗浄後、７０℃で減圧乾燥して、ＡｄＭＡ、ＤＣＰＭＡ及びＭＯＩに

由来する繰り返し構造単位を有する白色粉末の中間体６．７７ｇを得た。

（２）非線形光学活性部位を有するコポリマーの製造

アルゴン雰囲気下、前記中間体１．２５ｇ（イソシアネート基として１．０５ｍｍｏｌ）、製造例１で製造した非線形光学活性化合物［ＦＴＣ－ＯＨ］０．５５７ｇ（０．８０６ ｍｍｏｌ）、及びＤＢＴＤＬ約１００ｍｇを脱水ＴＨＦ４０ｍｌに溶解し、５０～５５℃で２時間撹拌した。その後、メタノール約５ｍｌを添加し、さらに５０～５５℃で1時間撹拌した。得られた反応混合物をＩＰＥ５００ｍｌで沈殿させ、沈殿物をろ過した。ＩＰＥ：ＴＨＦ（１０：１）、次にＩＰＥ、最後にＭｅＯＨで洗浄して得られた粗生成物をＴＨＦ１００ｍｌに加え６０℃で加熱溶解し、ＩＰＥ１０００ｍｌ中へ分散して、再沈殿した。沈殿物を濾過、ＩＰＥ：ＴＨＦ（１０：１）、次にＩＰＥ、最後にＭｅＯＨで洗浄後、７０℃で減圧乾燥して、下記繰り返し構造単位（Ｃ２）、（Ｃ３）、（Ｂ１）及び（Ｃ１）を有する暗赤褐色粉末のコポリマー１．４９ｇを得た。下記式は、左側から順に繰り返し構造単位（Ｃ２）、（Ｃ３）、（Ｂ１）、（Ｃ１）を示す。

[化18]



[0117] 次に、実施例１～５、比較例１及び２で製造したコポリマーを用いて、下記の各種測定及び評価を行った。結果を表１及び２に示す。

[0118] （１）重量平均分子量の測定

装置：東ソー（株）製　ＨＬＣ－８２００ＧＰＣ

カラム：昭和電工（株）製　Ｓｈｏｄｅｘ（登録商標）ＧＰＣ　ＫＦ－８０４Ｌ＋同ＫＦ－８０５Ｌ

カラム温度：４０℃

溶媒：ＴＨＦ

検出器：ＵＶ（２５４ｎｍ）

検量線：標準ポリスチレン

[0119]（２）ガラス転移点（Ｔｇ）の測定

装置：ＮＥＴＺＳＣＨ社製　Ｐｈｏｔｏ－ＤＳＣ　２０４　Ｆ１　Ｐｈｏｅｎｉｘ（登録商標）

測定条件：窒素雰囲気下

昇温速度：３０℃／分（－５０～２５０℃）

[0120]（３）粘度の測定

粘度計（ＲＨＥＯＳＥＮＳＥ社製、ＨＶＲＯＣ-Ｌ）を用いて、コポリマーをシクロヘキサノンに２０重量％の濃度で調整した溶液の粘度を測定した。

[0121]（４）溶解性の評価

コポリマーをシクロヘキサノンに２０重量％の濃度で調整した溶液を、φ０．２μｍの穴径を有するシリンジフィルタ（Ａｃｒｏｄｉｓｃ、１３ｍｍ、０．２μｍ、ＰＴＦＥ）をつけたプラスチックディスポーザルシリンジの中に入れ、ピストンを押した。そして、ピストンを押した時の感触に基づいて、以下の基準で評価した。

Ａ：シリンジフィルタを片手で挟持し、シリンジフィルタを挟持した手の親指でピストンを軽く押すだけで、ほとんど抵抗感なく容易にフィルタリングできる（片手で容易にフィルタリングできる）。

Ｂ：やや抵抗感があるものの、片手で困難なくフィルタリングできる。

Ｃ：フィルタリングは可能であったが、大きな抵抗感があり、シリンジフィルタを挟持した手の親指でピストンを押すことが困難である。

[0122]（５）膜厚の測定

コポリマーをシクロヘキサノンに２０重量％の濃度で調整した溶液を、ミ

カサ社製のスピンコーター１Ｈ－ＤＸ２を使用して、洗浄済みの基板（石英ガラス）上に所定量塗布し、その後、ガラス転移温度（Ｔｇ）近傍で１時間真空乾燥して、薄膜及び厚膜をそれぞれ作製した。薄膜及び厚膜の膜厚は、触針式プロファイリングシステム（ＢＲＵＫＥＲ社製、Ｄｅｋｔａｋ　ＸＴ）を用いて測定した。

[0123] （６）クラックの評価

接眼レンズ（×１０）及び対物レンズ（×５）を装着した実体顕微鏡（ニコンソリューションズ社製、ＮＩＫＯＮ　ＥＣＬＩＰＳＥ　Ｌ１５０）を用いて、前記の作製した薄膜及び厚膜にクラックが有るか無いかを観察した。

[0124] （７）屈折率及び電気光学係数の測定

コポリマーをシクロヘキサノンに２０重量％の濃度で調整した溶液を、ミカサ社製のスピンコーター１Ｈ－ＤＸ２を使用して、洗浄済みの基板（石英ガラス）上に塗布し、その後、ガラス転移温度（Ｔｇ）近傍で１時間真空乾燥して、膜厚約３μｍの薄膜を作製した。作製した薄膜の屈折率（波長１３０８ｎｍ及び１５３２ｎｍ）は、Ｍｅｔｒｉｃｏｎ社製のプリズムカプラー２０１０／Ｍを用いて測定した。また、作製した薄膜の電気光学係数の測定は、参考論文（“Ｔｒａｎｓｍｉｓｓｉｏｎ　ｅｌｌｉｐｓｏｍｅｔｒｉｃ　ｍｅｔｈｏｄ　ｗｉｔｈｏｕｔ　ａｎ　ａｐｅｒｔｕｒｅ　ｆｏｒ　ｓｉｍｐｌｅ　ａｎｄ　ｒｅｌｉａｂｌｅ　ｅｖａｌｕａｔｉｏｎ　ｏｆ　ｅｌｅｃｔｒｏ－ｏｐｔｉｃ　ｐｒｏｐｅｒｔｉｅｓ”，Ｔｏｓｈｉｋｉ　Ｙａｍａｄａ　ａｎｄ　Ａｋｉｒａ　Ｏｔｏｍｏ，Ｏｐｔｉｃｓ　Ｅｘｐｒｅｓｓ，ｖｏｌ．２１，ｐａｇｅｓ　２９２４０－４８（２０１３）に記載の方法と同様の方法で行った。レーザー光源は、アジレント・テクノロジー社製のＤＦＢレーザー８１６６３Ａ（波長１３０８ｎｍ及び１５５０ｎｍ）を用いた。

[0125]

[表1]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
コポリマーの構成(mol%)	構成単位（A）	ＡｄＯＭｅ（Ａ１）	80.27	–	40.6	79.46	48.45	–	–
		ＡｄＯＥｔ（Ａ２）	–	80.69	–	–	–	–	–
	構成単位（B）	ＭＯＩ+[ＦＴＣ−ＯＨ]（Ｂ１）	15.31	14.69	14.25	15.3	–	13.53	13.46
		ＭＯＩ+[ＦＴＣ−ＯＨ２]（Ｂ２）	–	–	–	–	17.78	–	–
	構成単位（C）	ＭＯＩ+メタノール（Ｃ１）	4.42	4.62	4.55	5.24	13.38	4.06	4.04
		ＡｄＭＡ（Ｃ２）	–	–	40.6	–	–	82.41	74.18
		ＤＣＰＭＡ（Ｃ３）	–	–	–	–	–	–	8.32
		ＭＯＩ+ＤＲ１（Ｃ４）	–	–	–	–	20.39	–	–
重量平均分子量（Ｍｗ）			27,064	31,306	32,203	52,769	56,727	28,275	33,784
Ｔｇ（℃）	始点		147.6	130.8	168.2	149.2	148.3	186.2	183.6
	中点		152.0	135.3	173.0	153.0	152.6	191.5	189.1
	終点		159.8	143.1	182.4	160.8	165.2	204.3	199.5
粘度(ｃＰ)			44.02	46.81	59.44	65.88	96.00	58.85	65.85
溶解性			A	B	B	A	A	C	C
n^3r（ｐｍ／Ｖ）	1308nm		424.00	422.00	370.50	468.80	422.70	317.00	329
	1550nm		243.00	263.00	228.80	297.70	286.50	219.00	203
屈折率（ｎ）	1308nm		1.63722	1.64652	1.63580	1.65190	1.69290	1.63207	1.63247
	1532nm		1.61978	1.62740	1.61880	1.63230	1.67224	1.61503	1.61549
ｒ（ｐｍ／Ｖ）	1308nm		96.68	94.61	84.63	104.00	87.13	72.96	75.51
	1550nm		57.20	60.91	53.94	68.44	61.26	51.92	48.17
薄膜の膜厚(μm)			2.25	2.34	2.37	2.62	3.11	2.50	2.69
薄膜におけるクラック発生の有無			無し	無し	無し	無し	無し	有り	有り

[0126]

[表2]

		実施例１	実施例４	比較例１	比較例２
厚膜におけるクラックの発生の有無	62μm	無し	無し	有り	有り
	109μm	無し	無し	有り	有り
	186μm	無し	無し	有り	有り

[0127] 表１及び２に示すように、アルコキシアダマンチル基を有する繰り返し構造単位（Ａ）を含むコポリマー（実施例１～５）は、膜厚が薄い場合であっても厚い場合であってもクラックのない膜を形成することができることが確認された。一方、アダマンチル基を有する繰り返し構造単位を含むコポリマ

ー（比較例１）、及びアダマンチル基を有する繰り返し構造単位とジシクロペンタニル基を有する繰り返し構造単位とを含むコポリマー（比較例２）は、膜厚が薄い場合であっても厚い場合であっても膜にクラックが発生した。また、実施例１～５で得られたコポリマーを用いて形成した膜は、比較例１及び２で得られたコポリマーを用いて形成した膜と比べて、性能指数（n^3r）が高く、電気光学効果に優れるものであることが確認された。

産業上の利用可能性

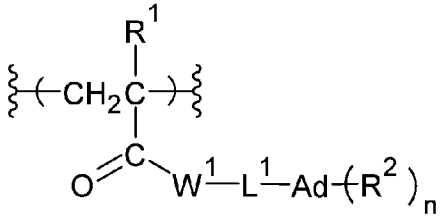
[0128] 本発明のコポリマーは、光スイッチ、光変調器、位相シフト器、及びテラヘルツ波発生・検出素子などの電気光学素子の材料として好適に用いられる。また、本発明のコポリマーは、通信素子用途以外にも、電界の変化を屈折率の変化として検出する電界センサーなどの用途にも使用できる。また、これらの素子の作製プロセスにおいては、平らな表面構造上に膜形成を行う場合だけでなく、様々な凹凸表面構造上に膜形成を行う場合も多く、凹凸表面構造上の膜は構造によるストレス（歪）のため、クラックがよりできやすくなることから、本発明のコポリマーは、電気光学素子への適用の範囲を広げられる。

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表されるアダマンチル基を有する繰り返し構造単位（Ａ）と、

非線形光学活性部位を有する繰り返し構造単位（Ｂ）と、を含むコポリマー。

[化1]

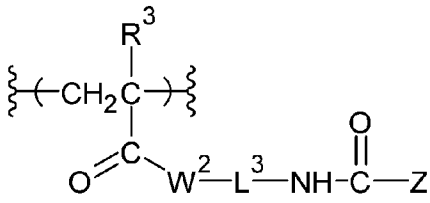


（１）

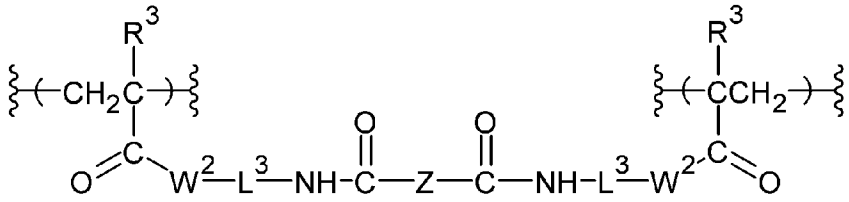
（式中、R^1は水素原子又はメチル基を表し、W^1は－Ｏ－、－Ｓ－又は－ＮＨ－を表し、L^1は単結合、エーテル結合及び／又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基、又は＊－L^2－ＮＨＣ（＝Ｏ）Ｏ－を表し（＊はW^1との結合端を表す。）、L^2は、エーテル結合及び／又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基を表し、Ａｄは炭素原子数１～５のアルキル基で置換されていてもよいアダマンチル基を表し、R^2は、前記アダマンチル基を構成するいずれかの炭素原子に結合する炭素原子数１～１０のアルコキシ基を表し、ｎは、１～１５の整数を表す。）

[請求項2] 前記繰り返し構造単位（Ｂ）は、下記式（２－１）で表される繰り返し構造単位（Ｂ１）及び／又は下記式（２－２）で表される繰り返し構造単位（Ｂ２）を含む、請求項１に記載のコポリマー。

[化2]



（２－１）



（２－２）

（式中、R^3は、水素原子又はメチル基を表し、W^2は－Ｏ－、－Ｓ－又は－ＮＨ－を表し、L^3は、エーテル結合及び／又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基、又は＊－L^4－ＮＨＣ（＝Ｏ）Ｏ－を表し（＊はW^2との結合端を表す。）、L^4は、エーテル結合及び／又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基を表し、Ｚは非線形光学活性を発現する原子団を表す。）

[請求項3] 前記繰り返し構造単位（Ａ）の含有率が５～９５ｍｏｌ％、前記繰り返し構造単位（Ｂ）の含有率が５～９５ｍｏｌ％である、請求項１に記載のコポリマー。

[請求項4] さらに、前記繰り返し構造単位（Ａ）及び前記繰り返し構造単位（Ｂ）とは異なる構造の繰り返し構造単位（Ｃ）を含み、前記繰り返し構造単位（Ｃ）の含有率が９０ｍｏｌ％以下である、請求項３に記載のコポリマー。

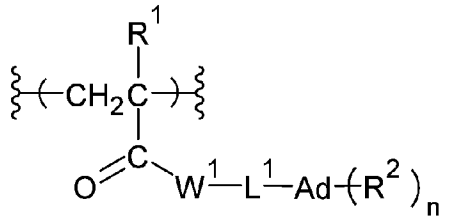
[請求項5] 請求項１に記載のコポリマー、及び溶媒を含む組成物。

[請求項6] 請求項１に記載のコポリマーを含む非線形光学材料。

[請求項7] 請求項１に記載のコポリマー及び／又は下記式（１）で表されるアダマンチル基を有する繰り返し構造単位（Ａ）を含み、かつ非線形光学活性部位を有する繰り返し構造単位（Ｂ）を含まないポリマーと、

非線形光学活性化合物と、を含む非線形光学材料。

[化3]



（1）

（式中、R^1は水素原子又はメチル基を表し、W^1は－Ｏ－、－Ｓ－又は－ＮＨ－を表し、L^1は単結合、エーテル結合及び／又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基、又は＊－L^2－ＮＨＣ（＝Ｏ）Ｏ－を表し（＊はW^1との結合端を表す。）、L^2は、エーテル結合及び／又はエステル結合を含んでいてもよい炭素原子数１～３０の二価の炭化水素基を表し、Ａｄは炭素原子数１～５のアルキル基で置換されていてもよいアダマンチル基を表し、R^2は、前記アダマンチル基を構成するいずれかの炭素原子に結合する炭素原子数１～１０のアルコキシ基を表し、ｎは、１～１５の整数を表す。）

[請求項8] 請求項１に記載のコポリマー、あるいは請求項６又は７に記載の非線形光学材料を含む、電気光学素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/039859

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 220/18(2006.01)i; ***C08F 8/00***(2006.01)i; ***G02B 1/04***(2006.01)i
FI: C08F220/18; C08F8/00; G02B1/04

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F220/18; C08F8/00; G02B1/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2025
Registered utility model specifications of Japan 1996-2025
Published registered utility model applications of Japan 1994-2025

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-075430 A (FUJIFILM CORPORATION) 09 April 2009 (2009-04-09) entire text	1-8
A	KR 10-2021-070048 A (TREEEL CO., LTD.) 14 June 2021 (2021-06-14) entire text	1-8
A	US 2008/0102403 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 01 May 2008 (2008-05-01) claims, examples	1-8
A	JP 2005-255742 A (JSR CORPORATION) 22 September 2005 (2005-09-22) entire text	1-8
A	JP 2004-148811 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 27 May 2004 (2004-05-27) entire text	1-8
A	JP 2006-276760 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 12 October 2006 (2006-10-12) entire text	1-8

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 January 2025	**28 January 2025**
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/JP2024/039859

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-100325 A (BASF AG) 15 April 1997 (1997-04-15) entire text	1-8
A	JP 2014-130196 A (KYUSHU UNIV, NISSAN CHEM IND LTD.) 10 July 2014 (2014-07-10) entire text	1-8
A	WO 2023/074622 A1 (KYUSHU UNIV, NISSAN CHEM IND LTD.) 04 May 2023 (2023-05-04) entire text	1-8
A	WO 2023/145943 A1 (NISSAN CHEMICAL CORPORATION) 03 August 2023 (2023-08-03) entire text	1-8
A	WO 2015/141650 A1 (NATIONAL INSTITUTE OF INFORMATION AND COMMUNICATIONS TECHNOLOGY) 24 September 2015 (2015-09-24) entire text	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/039859

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2009-075430 A	09 April 2009	(Family: none)	
KR 10-2021-070048 A	14 June 2021	(Family: none)	
US 2008/0102403 A1	01 May 2008	(Family: none)	
JP 2005-255742 A	22 September 2005	(Family: none)	
JP 2004-148811 A	27 May 2004	(Family: none)	
JP 2006-276760 A	12 October 2006	(Family: none)	
JP 9-100325 A	15 April 1997	EP 754709 A1 claims, examples	
JP 2014-130196 A	10 July 2014	(Family: none)	
WO 2023/074622 A1	04 May 2023	EP 4424731 A1 claims, examples	
WO 2023/145943 A1	03 August 2023	(Family: none)	
WO 2015/141650 A1	24 September 2015	US 2017/0088654 A1 claims, examples EP 3121202 A1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/039859

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 220/18(2006.01)i; C08F 8/00(2006.01)i; G02B 1/04(2006.01)i
FI: C08F220/18; C08F8/00; G02B1/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F220/18; C08F8/00; G02B1/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2009-075430 A (富士フイルム株式会社) 09.04.2009 (2009-04-09) 全文	1-8
A	KR 10-2021-070048 A (TREEEL CO., LTD.) 14.06.2021 (2021-06-14) 全文	1-8
A	US 2008/0102403 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 01.05.2008 (2008-05-01) claims, examples	1-8
A	JP 2005-255742 A (ＪＳＲ株式会社) 22.09.2005 (2005-09-22) 全文	1-8
A	JP 2004-148811 A (富士写真フイルム株式会社) 27.05.2004 (2004-05-27) 全文	1-8
A	JP 2006-276760 A (富士写真フイルム株式会社) 12.10.2006 (2006-10-12) 全文	1-8

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"D" 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
"&" 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
17.01.2025	28.01.2025

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

赤澤　高之 4J 4049

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 9-100325 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 15.04.1997 (1997-04-15) 全文	1-8
A	JP 2014-130196 A (国立大学法人九州大学、日産化学工業株式会社) 10.07.2014 (2014-07-10) 全文	1-8
A	WO 2023/074622 A1 (国立大学法人九州大学、日産化学工業株式会社) 04.05.2023 (2023-05-04) 全文	1-8
A	WO 2023/145943 A1 (日産化学株式会社) 03.08.2023 (2023-08-03) 全文	1-8
A	WO 2015/141650 A1 (独立行政法人情報通信研究機構) 24.09.2015 (2015-09-24) 全文	1-8

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/039859

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2009-075430 A	09.04.2009	（ファミリーなし）	
KR 10-2021-070048 A	14.06.2021	（ファミリーなし）	
US 2008/0102403 A1	01.05.2008	（ファミリーなし）	
JP 2005-255742 A	22.09.2005	（ファミリーなし）	
JP 2004-148811 A	27.05.2004	（ファミリーなし）	
JP 2006-276760 A	12.10.2006	（ファミリーなし）	
JP 9-100325 A	15.04.1997	EP 754709 A1 claims, examples	
JP 2014-130196 A	10.07.2014	（ファミリーなし）	
WO 2023/074622 A1	04.05.2023	EP 4424731 A1 claims, examples	
WO 2023/145943 A1	03.08.2023	（ファミリーなし）	
WO 2015/141650 A1	24.09.2015	US 2017/0088654 A1 claims, examples EP 3121202 A1	