



(10) 申请公布号 CN 117561293 A

(43) 申请公布日 2024.02.13

(21) 申请号 202280044757.3

(22) 申请日 2022.06.22

(30) 优先权数据

2021-103551 2021.06.22 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/024850 2022.06.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/270533 JA 2022.12.29

(71) 申请人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

(72) 发明人 中村润一 石川知纪

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

专利代理师 于洁 褚瑶杨

(51) Int.Cl.

C08G 75/0268 (2006.01)

权利要求书1页 说明书40页

(54) 发明名称

含硫聚合物的制造方法

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种制造聚合反应中的副产物少、所使用的催化剂残渣对光学物性等的影响小的聚芳硫醚等含硫聚合物的方法。本发明涉及一种含硫聚合物的制造方法，其是通过使用催化剂使包含二硫醚化合物和/或硫醇化合物的单体成分聚合的含硫聚合物的制造方法，其特征在于，上述催化剂包含含铁物质，并且，相对于上述单体成分100摩尔%，上述含铁物质中包含的铁的量为50摩尔%以下。

1. 一种含硫聚合物的制造方法,其是通过使用催化剂使包含二硫醚化合物和/或硫醇化合物的单体成分聚合的含硫聚合物的制造方法,其特征在于,

所述催化剂包含含铁物质,并且,相对于所述单体成分100摩尔%,所述含铁物质中包含的铁的量为50摩尔%以下。

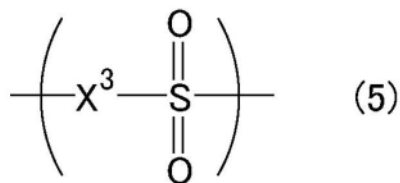
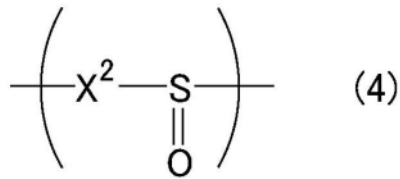
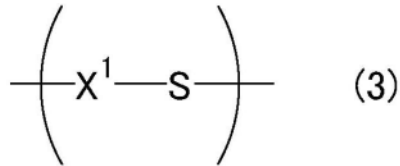
2. 如权利要求1所述的含硫聚合物的制造方法,其中,在氧存在下进行所述聚合。

3. 如权利要求1或2所述的含硫聚合物的制造方法,其中,使用酸和/或其盐进行所述聚合。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的含硫聚合物的制造方法,其中,所述含铁物质包含氧化数为3以上的铁。

5. 一种含硫聚合物,其为具有选自由下述通式(3)所示的结构单元(A)、下述通式(4)所示的结构单元(B)和下述通式(5)所示的结构单元(C)组成的组中的至少一种结构单元的含硫聚合物,其特征在于,

所述含硫聚合物中,相对于含硫聚合物100质量%,铁的含量为0.001ppm~100000ppm,  
[化1]



式(3)~(5)中, $\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$ 和 $\text{X}^3$ 相同或不同,表示具有或不具有取代基的2价芳香族烃基。

6. 一种含有含硫聚合物的组合物,其特征在于,包含通过权利要求1~4中任一项所述的含硫聚合物的制造方法得到的含硫聚合物和所述含硫聚合物以外的其他成分。

7. 一种含有含硫聚合物的组合物,其特征在于,包含权利要求5所述的含硫聚合物和所述含硫聚合物以外的其他成分。

## 含硫聚合物的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及含硫聚合物的制造方法。更详细而言,涉及包括使用特定催化剂的聚合工序的含硫聚合物的制造方法。

### 背景技术

[0002] 一直以来,在光学材料领域中使用各种聚合物,例如已知具有芳香环的聚碳酸酯、具有茛骨架的高分子材料作为高折射率材料。在光学材料领域中,作为提高LED的光提取效率的折射率调整材料、摄像系统的透镜材料,要求在高折射率的基础上阿贝数大即光色散小的材料,作为这样的高折射率且光色散小的材料,开发了引入有硫分子或卤素分子的材料、含有金属氧化物纳米颗粒的材料等。作为含有硫的材料聚芳硫醚、尤其是聚苯硫醚通常作为耐热性、耐腐蚀性、电绝缘性等优异的材料为人所知,但近年来,其在具有高折射率的光学材料中的应用受到关注。例如,在专利文献1中,作为在溶液状态下的成型性优异、并且能够形成具有超过1.70的高折射率的光学构件的成型材料,记载了苯环的1个氢原子被甲基取代的具有聚芳硫醚骨架的成型材料。

[0003] 已知有各种聚苯硫醚等聚芳硫醚的制造方法。例如,专利文献1中记载了基于以二硫醚化合物等为原料、使用醌系氧化剂的氧化聚合的方法;基于使用钒化合物作为催化剂的氧化聚合的方法。另外,很早以前就知道以对二氯苯和硫化钠为原料在NMP(N-甲基-2-吡咯烷酮)等极性有机溶剂中在高温、高压、强碱条件下进行反应的方法(例如参照专利文献2)。另外,还已知以苯和二氯化硫为原料、使用铁粉作为催化剂的傅列德尔克拉夫茨型的反应(例如参照非专利文献1)。另外,已知使用 $AlCl_3$ 、 $FeCl_3$ 等路易斯酸将二苯基二硫醚聚合而得到聚(对苯硫醚)的方法(例如参照非专利文献2)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2017-52834号公报

[0007] 专利文献2:日本特公昭45-3368号公报

[0008] 非专利文献

[0009] 非专利文献1:J.Polym.Sci.B.,1974,Vol.12,2881-2889.

[0010] 非专利文献2:Bull.Chem.Soc.Jpn.,1989,Vol.62,3655-3660

### 发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 以往的聚芳硫醚的制造方法之中,在专利文献1记载的基于使用醌系氧化剂的氧化聚合的方法中,产生大量废弃物,因此需要对其进行处理。在专利文献2的方法中,副生化计量量的氯化钠,因而繁杂的纯化是必不可少的,并且由于在高温、高压、强碱条件下进行反应,因此很难说是经济上有利的方法。在非专利文献1记载的使用铁粉作为催化剂的方法中,需要对通过反应而副生的大量氯化氢进行处理。在非专利文献2记载的方法中,使用

了与二苯基二硫醚等摩尔的路易斯酸,因此为了将路易斯酸除去至不影响光学物性等的范围,需要反复进行多次纯化。由此可见,这些方法需要用于处理大量生成的副产物和纯化的工艺等,不能说是经济上有利的方法。

[0013] 另一方面,还提出了利用催化作用的聚芳硫醚的制造方法。例如专利文献1中记载了基于使用钒化合物作为催化剂的氧化聚合的方法。在该方法中,本发明人发现,虽然抑制了聚合反应中的副产物的生成,但钒化合物比较昂贵,并且即使微量残留也容易影响光学物性等,而且钒化合物由于生成的聚合物的配位力高而不容易除去。

[0014] 因此,本发明的目的在于提供一种制造聚合反应中的副产物少、所使用的催化剂残渣对光学物性等的影响小的聚芳硫醚等含硫聚合物的方法。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 本发明人对使用了催化剂的聚芳硫醚等含硫聚合物的制造方法进行了各种研究,结果发现,通过使用规定量以下的包含铁的物质作为催化剂,使二硫醚化合物等单体聚合,可得到聚合反应中的副产物少、所使用的催化剂残渣对光学物性等的影响小的聚合物,从而完成了本发明。

[0017] 即,本发明为一种含硫聚合物的制造方法,其是通过使用催化剂使包含二硫醚化合物和/或硫醇化合物的单体成分聚合的含硫聚合物的制造方法,其特征在于,上述催化剂包含含铁物质,并且,相对于上述单体成分100摩尔%,上述含铁物质中包含的铁的量为50摩尔%以下。

[0018] 上述含硫聚合物的制造方法优选在氧存在下进行聚合。

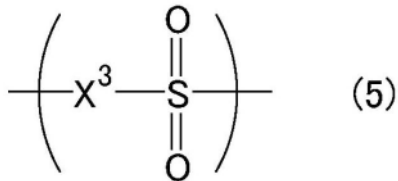
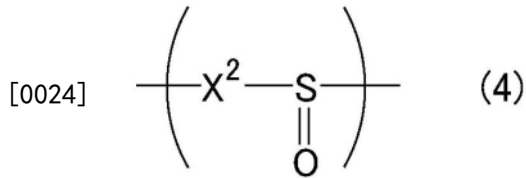
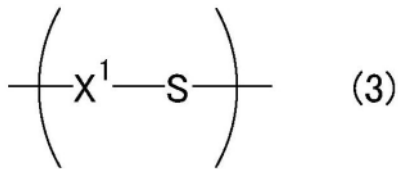
[0019] 上述含硫聚合物的制造方法优选使用酸和/或其盐进行聚合。

[0020] 上述含硫聚合物的制造方法优选含铁物质包含氧化数为3以上的铁。

[0021] 本发明还涉及一种含硫聚合物,其为具有选自由下述通式(3)所示的结构单元(A)、下述通式(4)所示的结构单元(B)和下述通式(5)所示的结构单元(C)组成的组中的至少一种结构单元的含硫聚合物,其特征在于,

[0022] 上述含硫聚合物中,相对于含硫聚合物100质量%,铁的含量为0.001ppm~100000ppm。

[0023] [化1]



[0025] (式(3)~(5)中, X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>和X<sup>3</sup>相同或不同,表示具有或不具有取代基的2价芳香族烃基。)

[0026] 本发明还涉及一种含有含硫聚合物的组合物,其特征在于,包含通过本发明的含硫聚合物的制造方法得到的含硫聚合物和上述含硫聚合物以外的其他成分。

[0027] 本发明还涉及一种含有含硫聚合物的组合物,其特征在于,包含本发明的含硫聚合物和上述含硫聚合物以外的其他成分。

[0028] 发明的效果

[0029] 本发明的含硫聚合物的制造方法是使用包含含铁物质的催化剂、并且在规定量以下的范围内使用含铁物质使二硫醚化合物等单体聚合的方法,因此,通过该制造方法得到的含硫聚合物在聚合反应中的副产物少,所使用的催化剂残渣对光学物性等的影响小。其结果,使用了该聚合物的材料作为透镜等光学材料等是有用的。

### 具体实施方式

[0030] 以下,对本发明进行详细说明。需要说明的是,将以下记载的本发明的各优选方式2个以上组合而成的方式也是本发明的优选方式。

[0031] 另外,本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯”或“甲基丙烯酸酯”,“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸”或“甲基丙烯酸”,“(甲基)丙烯酰基”是指“丙烯酰基”或“甲基丙烯酰基”。另外,有时也将(甲基)丙烯酸酯((meth)acrylate)称为(甲基)丙烯酸酯((meth)acrylic acid ester)。

[0032] 1.含硫聚合物的制造方法

[0033] 本发明为一种含硫聚合物的制造方法,其是通过使用催化剂使包含二硫醚化合物和/或硫醇化合物的单体成分聚合的含硫聚合物的制造方法,其特征在于,上述催化剂包含含铁物质,并且,相对于上述单体成分100摩尔%,上述含铁物质中包含的铁的量为50摩尔%以下。

[0034] 因此,本发明的制造方法也可以说是下述含硫聚合物的制造方法,其特征在于,包括在包含含铁物质的催化剂的存在下使包含二硫醚化合物和/或硫醇化合物的单体成分聚

合的聚合工序,相对于上述单体成分100摩尔%,上述含铁物质中包含的铁的量为50摩尔%以下。

[0035] 本发明的含硫聚合物的制造方法能够制造聚合反应中的副产物少、所使用的催化剂残渣对光学物性等的影响小的含硫聚合物。通过本发明的含硫聚合物的制造方法能够制造聚合反应中的副产物少、所使用的催化剂残渣对光学物性等的影响小的含硫聚合物的原因在于,由于使用含铁物质,因此容易从聚合物中分离、除去,而且将其用量抑制在规定值以下,因此能够通过简便的方法进行分离、除去,即使残留,对可见光透过性等光学物性等的影响也小。

[0036] 首先,对聚合工序进行说明。

[0037] <聚合工序>

[0038] 上述聚合工序是在包含含铁物质的催化剂(以下也称为铁催化剂)的存在下使上述单体成分聚合的工序。聚合优选为氧化聚合。

[0039] 另外,上述聚合优选通过将包含单体成分和铁催化剂(包含含铁物质的催化剂)的组合物加热来进行。

[0040] 上述聚合优选在氧存在下进行。由此可促进氧化聚合反应。

[0041] 另外,上述聚合优选进一步使用酸和/或其盐进行,另外,上述含铁物质优选包含氧化数为3以上的铁。详细情况如后所述。

[0042] 以下,将包含单体成分和铁催化剂(包含含铁物质的催化剂)的组合物也称为原料组合物,将从聚合反应开始到聚合反应结束为止的组合物也称为反应组合物。

[0043] 另外,将通过聚合反应得到的组合物也称为聚合物组合物。

[0044] 首先,对上述聚合工序中使用的单体成分进行说明。

[0045] 上述单体成分包含二硫醚化合物和/或硫醇化合物。其中,优选包含二硫醚化合物。

[0046] 作为上述二硫醚化合物,更优选下述通式(1)所示的二芳基二硫醚化合物,作为上述硫醇化合物,更优选下述通式(2)所示的硫代芳基化合物。通过使用这些化合物,通常可以得到包含选自后述的结构单元(A)、(B)和(C)组成的组中的至少1种结构单元的含硫聚合物。

[0047] [化2]

[0048]  $A^1-S-S-A^2$  (1)

[0049] [化3]

[0050]  $A^1-SH$  (2)

[0051] (式(1)和(2)中, $A^1$ 和 $A^2$ 相同或不同,表示可以具有取代基的1价芳香族烃基。)

[0052] 作为上述 $A^1$ 和 $A^2$ 所示的1价芳香族烃基,优选碳原子数6~30的1价芳香族烃基。更优选碳原子数为6~10。

[0053] 作为1价芳香族烃基的具体例,可以举出例如苯基、萘基、蒽基、三苯基、联苯基、菲基等。其中,优选为苯基、萘基、蒽基、联苯基或三苯基,更优选为苯基。

[0054] 作为 $A^1$ 和 $A^2$ 所示的上述1价芳香族烃基可以具有的取代基(也称为“取代基A”),优选反应性官能团、卤原子、或者可以具有取代基(也称为“取代基B”)的烷基、烷氧基、芳基、芳烷基或含硫取代基。

[0055] 作为上述反应性官能团,可以举出例如:羧基(-COOH)、磷酸基(-OPO(OH)<sub>3</sub>)、羟基(-OH)、磺基(-SO<sub>3</sub>H)、硫酸基(-OSO<sub>3</sub>H)、膦酸基(-PO(OH)<sub>3</sub>)、次膦酸基(-PO(OH)-)、巯基(-SH)等酸性官能团;氨基、铵基、亚氨基、酰胺基、酰亚胺基、马来酰亚胺基、氰基等碱性官能团;具有反应性不饱和键的基团(可以举出例如乙烯基、(甲基)丙烯酰基、烯丙基、甲代烯丙基等具有反应性双键的基团)、具有反应性离子键的基团(可以举出例如环氧基、氧杂环丁烷基等具有反应性环状醚基的基团)等固化性官能团;以及包含这些官能团的基团;等。

[0056] 作为上述包含这些官能团的基团,可以举出例如包含上述酸性官能团、碱性官能团或固化性官能团和结合链的基团等。即,本发明中,上述反应性官能团不仅包括上述酸性官能团、碱性官能团、固化性官能团,还包括包含这些官能团和结合链的基团。

[0057] 需要说明的是,包含这些官能团和结合链的基团是指包含这些官能团中的至少1种和结合链的基团。

[0058] 作为上述结合链,可以举出亚烷基、亚芳基等2价烃基、醚、酯、羰基、酰胺等结合基团、或它们的组合等。

[0059] 例如,在作为上述反应性官能团优选羧基的情况下,是指作为上述反应性官能团优选羧基、和/或包含羧基和结合链的基团。

[0060] 关于上述反应性官能团,从通过本发明的制造方法得到的含硫聚合物所要求的物性的方面出发,优选的方式有所不同。

[0061] 例如,从提高无机物颗粒对于所得到的含硫聚合物的分散性的方面出发,优选酸性官能团、碱性官能团、或者包含这些官能团的基团,更优选羧基、磷酸基、膦酸基、羟基、或者包含这些官能团的基团。

[0062] 从所得到的含硫聚合物容易达到低线膨胀率的方面出发,优选羧基、磷酸基、膦酸基、羟基、或者包含这些官能团和结合链的基团,更优选羟基、或包含羟基和结合链的基团。

[0063] 从提高所得到的含硫聚合物对基材的密合性的方面出发,优选羧基、磷酸基、膦酸基、或者包含这些官能团的基团,更优选磷酸基、膦酸基、或者包含这些官能团和结合链的基团。需要说明的是,作为能够提高密合性的基材,可以举出无机颗粒基板(覆膜)、金属氧化物颗粒基板(覆膜)、玻璃基板、有机硅基板、铜基板等无机基材、有机颗粒基板(覆膜)、高分子薄膜基板等有机基材。

[0064] 从提高所得到的含硫聚合物的耐热性、机械强度、耐溶剂性的方面出发,优选羧基、羟基、氨基、马来酰亚胺基、固化性官能团、或者包含这些官能团和结合链的基团,更优选羧基、羟基、氨基、马来酰亚胺基、乙烯基、(甲基)丙烯酰基、烯丙基、甲代烯丙基、环氧基、氧杂环丁烷基、或者包含这些官能团和结合链的基团。

[0065] 其中,从使所得到的含硫聚合物具有优异的物性、并且能够提供更高的折射率的方面出发,上述反应性官能团优选为羧基、磷酸基、膦酸基、羟基、固化性官能团、或者包含这些官能团和结合链的基团,更优选为羧基、磷酸基、羟基、乙烯基、环氧基、或者包含这些官能团和结合链的基团,进一步优选为磷酸基、羟基、乙烯基、或者包含这些官能团和结合链的基团。

[0066] 另外,从除了高折射率以外还能够以低线膨胀率提高对上述基材的密合性的方面出发,上述反应性官能团优选为羧基、磷酸基、或者包含这些官能团和结合链的基团。

[0067] 作为上述卤原子,可以举出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子,其中,优选溴原子。

[0068] 作为上述烷基,可以举出例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、新戊基、己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、庚基等。其中,优选碳原子数1~18的烷基,更优选碳原子数1~6的烷基,进一步优选甲基。

[0069] 作为上述烷氧基,可以举出例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、苯氧基、环己氧基、苄氧基等。其中,优选碳原子数1~18的烷氧基,优选碳原子数1~6的烷氧基,更优选甲氧基。

[0070] 作为上述芳基,可以举出苯基、萘基、蒽基、联苯基、三苯基等。其中,优选苯基。上述芳基的碳原子数优选为6~30、更优选为6~18、进一步优选为6~12。

[0071] 作为上述芳烷基,可以举出苄基、苯乙基、苯基丙基、苯基戊基、苯基己基、苯基辛基等。上述芳烷基的碳原子数优选为7~14、更优选为7~9。

[0072] 作为上述含硫取代基,可以举出例如硫代烷基、硫代芳基等。其中,优选硫代烷基。上述含硫取代基的碳原子数优选为1~8、更优选为1~6、进一步优选为1~4。

[0073] 上述烷基、烷氧基、芳基、芳烷基和含硫取代基可以进一步具有取代基(取代基B),作为该取代基(取代基B),从无机物颗粒的分散性的方面出发,优选可以举出卤原子。

[0074] 另外,作为对烷氧基、芳基、芳烷基和含硫取代基的取代基(取代基B),也可以举出烷基。从所得到的含硫聚合物的溶解性的方面出发,优选烷基。

[0075] 作为上述A<sup>1</sup>和A<sup>2</sup>所示的1价芳香族烃基可以具有的取代基(取代基A),其中,从能够更进一步提高折射率、阿贝数的方面出发,更优选上述碳原子数1~18的烷基、含硫取代基,进一步优选甲基、硫代烷基,特别优选甲基。

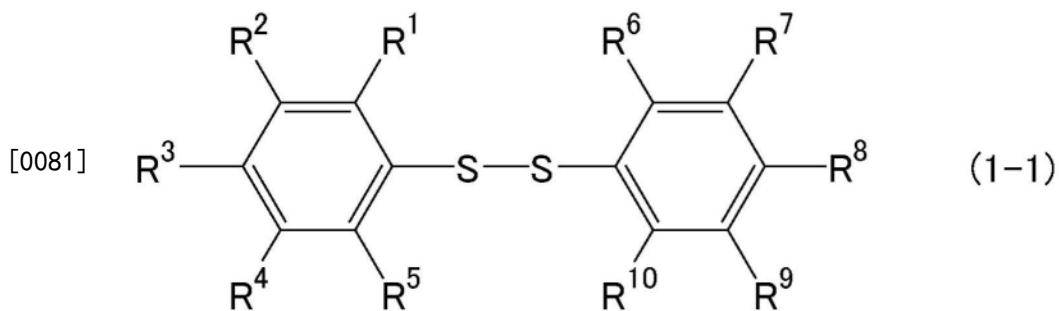
[0076] 另外,从能够提高无机物颗粒的分散性的方面出发,作为上述1价芳香族烃基可以具有的取代基,更优选羟基、含硫取代基,进一步优选羟基、硫代烷基、硫代芳基,特别优选羟基。

[0077] 上述1价芳香族烃基可以具有的取代基A的数量没有特别限定,从所得到的含硫聚合物的折射率进一步提高的方面出发,优选较少,具体而言,优选为1~6、更优选为1~3、进一步优选为1。

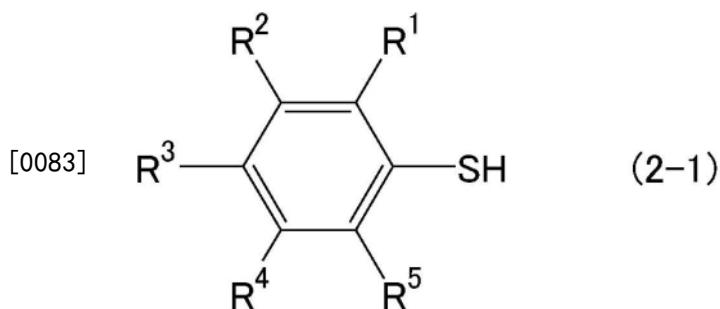
[0078] 上述1价芳香族烃基中,上述取代基A的键合的位置没有特别限制。在上述1价芳香族烃基为苯基的情况下也同样,取代基A例如为烷基的情况下,键合位置也没有特别限制,从所得到的含硫聚合物在溶剂中的溶解性、耐光性的方面出发,优选键合于苯基的4位的位置。

[0079] 作为上述二芳基二硫醚化合物,在上述通式(1)所示的化合物中,优选为下述通式(1-1)所示的化合物。另外,作为上述硫代芳基化合物,在上述通式(2)所示的化合物中,优选为下述通式(2-1)所示的化合物。

[0080] [化4]



[0082] [化5]



[0084] (式(1-1)和(2-1)中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 和 $R^{10}$ 相同或不同,表示氢原子或取代基(A-1)。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 中的至少1个为氢原子, $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 中的至少1个为氢原子。)

[0085] 上述取代基(A-1)优选为反应性官能团、卤原子、或者可以具有取代基(也称为“取代基(B-1)”)的烷基、烷氧基、芳基、芳烷基或含硫取代基。

[0086] 上述通式(1-1)中的上述 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 和 $R^{10}$ 分别可以相同也可以不同。

[0087] 上述通式(2-1)中的上述 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 和 $R^5$ 分别可以相同也可以不同。

[0088] 关于这些取代基(A-1),包括优选的方式在内,分别与上述1价芳香族烃基可以具有的取代基(A)相同。另外,关于取代基(B-1),包括优选的方式在内,与上述1价芳香族烃基可以具有的取代基(B)相同。其中,从能够进一步提高所得到的含硫聚合物的折射率的方面出发,作为上述取代基(A-1),进一步优选甲基、硫代烷基,特别优选甲基。

[0089] 上述通式(1-1)中,上述 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 和 $R^{10}$ 中的取代基(A-1)的数量为0~10的整数,从所得到的含硫聚合物的折射率进一步提高的方面出发,优选为2~6、更优选为2~4、进一步优选为2。

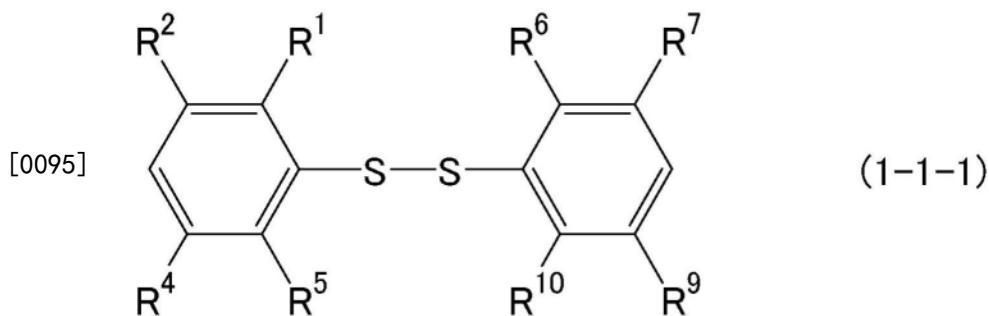
[0090] 上述通式(1-1)中,上述 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 和 $R^5$ 中的取代基(A-1)的数量为0~5的整数,从所得到的含硫聚合物的折射率进一步提高的方面出发,优选为1~3、更优选为1或2、进一步优选为1。

[0091] 上述通式(1-1)中,对于 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 和 $R^{10}$ 也同样。

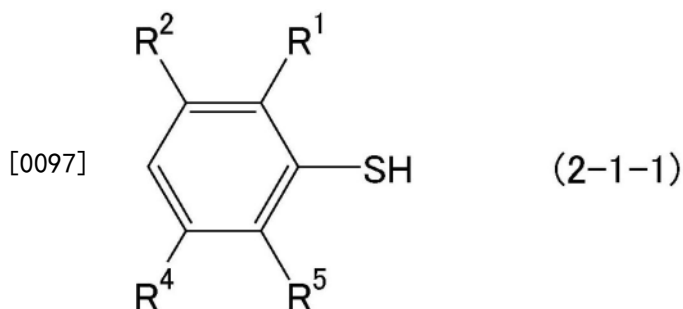
[0092] 另外,上述通式(2-1)中,对于上述 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 和 $R^5$ 也同样。

[0093] 作为上述通式(1-1)所示的二芳基二硫醚化合物、上述(2-1)所示的硫代芳基化合物的优选方式之一,分别可以举出下述通式(1-1-1)所示的化合物、下述通式(2-1-1)所示的化合物。

[0094] [化6]



[0096] [化7]



[0098] (式(1-1-1)和(2-1-1)中, $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ 和 $R^{10}$ 与式(1-1)和(2-1)的 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ 和 $R^{10}$ 相同。)

[0099] 作为上述二苯硫醚化合物的具体例,可以举出例如3,3'-二甲基二苯基二硫醚、2,2'-二甲基二苯基二硫醚、4,4'-二甲基二苯基二硫醚(双(4-甲基苯基)二硫醚)、二苯基二硫醚、2,2',3,3'-四甲基二苯基二硫醚、2,2',5,5'-四甲基二苯基二硫醚、2,2',6,6'-四甲基二苯基二硫醚、3,3',5,5'-四甲基二苯基二硫醚、2,2',3,3',5,5'-六甲基二苯基二硫醚、2,2',3,3',6,6'-六甲基二苯基二硫醚、2,2',3,3',5,5',6,6'-八甲基二苯基二硫醚、2,2'-二乙基二苯基二硫醚、3,3'-二乙基二苯基二硫醚、2,2',6,6'-四乙基二苯基二硫醚、2,2',3,3'-四乙基二苯基二硫醚、2,2',5,5'-四乙基二苯基二硫醚、3,3',5,5'-四乙基二苯基二硫醚、2,2',3,3',5,5'-六乙基二苯基二硫醚、2,2',3,3',6,6'-六乙基二苯基二硫醚、2,2',3,3',5,5',6,6'-八乙基二苯基二硫醚、2,2'-二丙基二苯基二硫醚、3,3'-二丙基二苯基二硫醚、2,2',6,6'-四丙基二苯基二硫醚、2,2',3,3'-四丙基二苯基二硫醚、2,2',5,5'-四丙基二苯基二硫醚、3,3',5,5'-四丙基二苯基二硫醚、2,2',3,3',5,5'-六丙基二苯基二硫醚、2,2',3,3',6,6'-六丙基二苯基二硫醚、2,2',3,3',5,5',6,6'-八丙基二苯基二硫醚、2,2'-二异丙基二苯基二硫醚、3,3'-二异丙基二苯基二硫醚、2,2',6,6'-四异丙基二苯基二硫醚、2,2',3,3'-四异丙基二苯基二硫醚、2,2',5,5'-四异丙基二苯基二硫醚、3,3',5,5'-四异丙基二苯基二硫醚、2,2',3,3',5,5'-六异丙基二苯基二硫醚、2,2',3,3',6,6'-六异丙基二苯基二硫醚、2,2',3,3',5,5',6,6'-八异丙基二苯基二硫醚等。

[0100] 作为上述硫醇化合物的具体例,可以举出例如3-甲基苯硫醇、2-甲基苯硫醇、4-甲基苯硫醇、硫代苯酚(苯硫醇)、2,3-二甲基苯硫醇、2,5-二甲基苯硫醇、2,6-二甲基苯硫醇、3,5-二甲基苯硫醇等。

[0101] 上述二硫醚化合物也可以通过硫醇化合物的氧化来制备。因此,在上述聚合工序中,作为上述二硫醚化合物的前体,也可以使用硫醇化合物。通过使2分子硫醇化合物氧化结合,可以得到二硫醚化合物。作为上述氧化结合的方法,没有特别限定,可以使用公知的

方法。

[0102] 对上述聚合中使用的催化剂进行说明。

[0103] 该催化剂包含含铁物质。

[0104] 上述含铁物质包括所有含铁的物质。作为上述含铁物质,没有特别限制,可以举出例如含铁的金属、铁化合物、其他方式等。

[0105] 作为上述含铁物质,优选作为金属元素含有铁作为主要成分。具体而言,相对于含铁物质中包含的金属元素的总含量100摩尔%,铁的含量优选为50摩尔%以上、更优选为80摩尔%以上、进一步优选为95摩尔%以上、更进一步优选为98摩尔%以上、特别优选为100摩尔%。

[0106] 作为上述含铁的金属,可以举出例如实质上仅由铁构成的金属铁、铁合金。作为上述铁合金,只要是包含铁(Fe)的合金就没有特别限制,作为优选例,可以举出以铁(Fe)为主要成分、且包含选自由Al、B、Ce、Cr、Mg、Mn、Mo、Nb、Ni、P、Si、Ti、V、W等组成的组中的至少1种作为添加元素的铁合金。

[0107] 作为上述铁化合物,只要是包含铁的化合物就没有特别限制,可以举出无机化合物、有机酸盐、络合物(配位化合物)等。

[0108] 作为上述无机化合物,只要是包含铁作为金属元素的无机化合物就没有特别限制,可以举出例如卤化物、硫酸盐、硝酸盐、磷酸盐、硅酸盐、碳酸盐、氢氧化物、氧化物、硫化物、碲化物、金属间化合物等。其中,优选卤化物。作为上述卤化物,优选氟化物、氯化物、溴化物、碘化物,更优选氯化物。

[0109] 作为上述有机酸盐,只要是包含铁作为金属元素的有机酸盐就没有特别限制,可以举出例如羧酸盐、二硫代氨基甲酸盐、磺酸盐等。作为上述羧酸盐,例如优选乙酸铁、草酸铁等。作为上述二硫代氨基甲酸盐,例如优选二乙基二硫代氨基甲酸铁、二苄基二硫代氨基甲酸铁等。作为上述磺酸盐,例如优选对甲苯磺酸铁、三氟甲磺酸铁等。

[0110] 作为上述络合物,只要是包含铁作为金属元素的络合物就没有特别限制,可以举出例如氨络合物、氰基络合物、卤素络合物、羟基络合物、酞菁络合物、卟啉络合物、羰基络合物、环戊二烯基络合物、萨伦(salen)络合物、乙二胺络合物、 $\beta$ -二酮络合物、 $\beta$ -二酮酯络合物等。其中,作为卟啉络合物,优选5,10,15,20-四苯基-21H,23H-卟吩氯化铁(III)等。

[0111] 作为上述含铁物质的上述其他方式,可以举出例如包含铁的2价离子、3价离子作为沸石、云母等阳离子交换体中的阳离子的方式。

[0112] 上述之中,作为上述含铁物质,特别优选氯化铁( $\text{Fe}(\text{Cl})_3$ )、氯化亚铁( $\text{Fe}(\text{Cl})_2$ )、5,10,15,20-四苯基-21H,23H-卟吩氯化铁(III)、三氟甲磺酸铁(III)、铁salen络合物。

[0113] 上述催化剂可以仅包含1种上述含铁物质,也可以包含2种以上。

[0114] 上述原料组合物中的上述催化剂的存在形态没有特别限制。例如,可以以颗粒状等形态分散于上述原料组合物中,在使用单体成分或溶剂的情况下,也可以以溶解于该溶剂中的状态存在。

[0115] 同样地,上述原料组合物中的上述含铁物质的存在形态没有特别限制,例如,可以以颗粒状等形态分散于上述原料组合物中,在使用单体成分或溶剂的情况下,也可以以溶解于它们中的状态存在。关于溶剂,如后所述。对于上述反应组合物中的催化剂的存在形态和含铁物质的存在形态也同样。

[0116] 在上述含铁物质中,所包含的铁的氧化数(价数)没有特别限制。例如,优选为-2以上、优选为6以下。上述含铁物质中包含的铁优选具有-2价、-1价、0价、1价、2价、3价、4价、5价、6价中的任一氧化数。从提高聚合反应速度的方面出发,作为上述含铁物质,优选包含氧化数为1以上的铁,更优选包含氧化数为3以上的铁,特别优选包含氧化数为3的铁。

[0117] 上述含铁物质中包含的铁可以全部为相同的氧化数,也可以包含具有2种以上的不同氧化数的铁。

[0118] 上述聚合工序中使用的催化剂的量以上述含铁物质的量表示,相对于上述单体成分100摩尔%,上述含铁物质中包含的铁的量为50摩尔%以下。从容易得到分子量高的含硫聚合物的方面出发,上述铁的量优选为30摩尔%以下、更优选为20摩尔%以下、进一步优选为10摩尔%以下,从提高聚合反应性的方面出发,优选为0.01摩尔%以上、更优选为0.1摩尔%以上、进一步优选为1摩尔%以上。

[0119] 上述聚合工序中,作为相对于上述单体成分100摩尔%的上述含铁物质中包含的铁的量的范围,优选为0.01~30摩尔%、更优选为0.1~20摩尔%、进一步优选为1~10摩尔%。

[0120] 上述含铁物质的至少一部分在上述聚合反应中作为单体成分的聚合反应的催化剂发挥作用。另外,上述含铁物质优选在上述聚合工序中作为氧化聚合的催化剂发挥作用,优选原料组合物和/或反应组合物中包含的含铁物质几乎全部作为催化剂发挥作用。从这样的方面出发,含铁物质相对于单体成分的用量优选根据聚合反应时的温度条件等从上述范围中适当选择。

[0121] 上述聚合工序中使用的催化剂包含上述含铁物质,但也可以进一步包含含有铁以外的金属元素的物质。含有铁以外的金属元素的物质只要是不含铁而含有铁以外的金属元素的物质就没有特别限制,可以举出例如金属、金属化合物、金属络合物等。

[0122] 在上述聚合工序中使用的催化剂包含含有铁以外的金属元素的物质的情况下,相对于含铁物质中包含的铁的量100摩尔%,含有铁以外的金属元素的物质中包含的金属元素的总量优选为小于10摩尔%的范围、更优选小于5摩尔%、进一步优选小于2摩尔%、特别优选小于1摩尔%。

[0123] 另外,上述含有铁以外的金属元素的物质中,相对于上述单体成分100摩尔%,含有铁以外的金属元素的物质中包含的金属元素的总量优选为小于0.01摩尔%的范围、更优选小于0.002摩尔%、进一步优选小于0.001摩尔%、特别优选小于0.0005摩尔%。

[0124] 上述聚合工序优选在氧存在下进行。通过在氧存在下进行,可促进氧化聚合反应。

[0125] 作为具体的实施方式,优选在上述聚合反应中供给含氧气体的方法。即,上述聚合工序优选在含氧气体的供给下进行。例如,采用在聚合反应中向气相部分供给含氧气体的方法、对聚合反应中的反应组合物进行含氧气体鼓泡的方法等。

[0126] 通过在含氧气体存在下进行上述聚合反应,认为能够促进从构成单体成分中包含的芳香环的碳上脱氢的反应。

[0127] 另外,在上述聚合工序中,通常上述含铁物质中包含的铁的氧化数可能发生变化,但通过在含氧气体存在下进行聚合反应,认为能够将上述含铁物质中包含的铁的价数维持在高氧化数,因此能够进一步促进氧化聚合。从这样的方面出发,优选向聚合反应中的反应组合物连续地供给含氧气体的方法,其中优选鼓泡的方法。

[0128] 含氧气体优选为含有氧分子 ( $O_2$ ) 的气体。含氧气体也可以包含氧分子 ( $O_2$ ) 以外的气体成分。作为含氧气体中包含的氧分子 ( $O_2$ ) 以外的气体成分,没有特别限制,优选可以举出氦(He)、氖(Ne)、氩(Ar)、氪(Kr)、氙(Xe)、氡(Rn)等稀有气体类;氮( $N_2$ )等非活性气体。除了上述非活性气体以外,还可以包含二氧化碳( $CO_2$ )、水蒸气等。

[0129] 含氧气体中的氧分子 ( $O_2$ ) 的含有率没有特别限制,在常温(25℃)、1个大气压下,含氧气体中的氧分子 ( $O_2$ ) 的体积比例相对于含氧气体100体积%优选为0.1~100体积%。更优选为1体积%以上、进一步优选为10体积%以上。上限更优选为60体积%以下、进一步优选为30体积%以下。

[0130] 作为含氧气体中的氧分子 ( $O_2$ ) 的含有率的范围,相对于含氧气体100体积%,更优选为1~60体积%、进一步优选为10~30体积%。

[0131] 含氧气体中的氧分子 ( $O_2$ ) 和非活性气体的总含量没有特别限制,在常温(25℃)、1个大气压下,含氧气体中的氧分子 ( $O_2$ ) 和非活性气体的总体积比例相对于含氧气体100体积%优选为80~100体积%。更优选为95体积%以上、进一步优选为98体积%以上。

[0132] 作为含氧气体,没有特别限制,可以举出例如氧气、氧与氮的混合气体、空气等。从经济性优异的方面出发,优选使用空气。含氧气体中的水蒸气浓度没有特别限制,优选为1000g/m<sup>3</sup>以下、更优选为10g/m<sup>3</sup>以下、进一步优选为1g/m<sup>3</sup>以下、最优选为0.1g/m<sup>3</sup>以下,优选干燥空气。

[0133] 含氧气体的供给量没有特别限制,相对于反应组合物的总容积1m<sup>3</sup>,以每1分钟的供给量(供给速度)计,优选为0.0001m<sup>3</sup>/分钟~10m<sup>3</sup>/分钟。从提高反应速度的方面出发,更优选为0.0005m<sup>3</sup>/分钟以上、进一步优选为0.001m<sup>3</sup>/分钟以上。从容易控制反应温度的方面出发,上限更优选为1m<sup>3</sup>/分钟以下、进一步优选为0.1m<sup>3</sup>/分钟以下。

[0134] 作为含氧气体的供给量的范围,相对于反应组合物的总容积1m<sup>3</sup>,以每1分钟的供给量(供给速度)计,更优选为0.0005~1m<sup>3</sup>/分钟、进一步优选为0.001~0.1m<sup>3</sup>/分钟。

[0135] 另外,关于含氧气体的供给量,相对于反应组合物的总容积1m<sup>3</sup>,以每1分钟的氧( $O_2$ )的供给量(供给速度)计,优选为0.00002m<sup>3</sup>/分钟~2m<sup>3</sup>/分钟。从提高反应速度的方面出发,更优选为0.0001m<sup>3</sup>/分钟以上、进一步优选为0.0002m<sup>3</sup>/分钟以上。从容易控制反应温度的方面出发,上限更优选为0.2m<sup>3</sup>/分钟以下、进一步优选为0.02m<sup>3</sup>/分钟以下。

[0136] 作为含氧气体的供给量的范围,相对于反应组合物的总容积1m<sup>3</sup>,以每1分钟的氧( $O_2$ )的供给量(供给速度)计,更优选为0.0001~0.2m<sup>3</sup>/分钟、进一步优选为0.0002~0.02m<sup>3</sup>/分钟。

[0137] 在上述聚合工序中,优选进一步使用酸和/或其盐。通过与包含含铁物质的催化剂一起并用酸和/或其盐,容易将通过聚合反应得到的聚合物的分子量控制在高的范围,即使在短时间内也容易得到高分子量的含硫聚合物。

[0138] 酸和/或其盐可以仅使用1种,也可以使用2种以上。

[0139] 作为上述酸,优选布朗斯台德酸。可以举出例如:磷酸、磷酸、硝酸、盐酸、氢溴酸、硫酸、过硫酸、亚硫酸等无机酸;甲磺酸、苯磺酸、甲苯磺酸、10-樟脑磺酸、三氟甲磺酸、1,1,2,2-四氟乙磺酸等磺酸;乙酸、三氟乙酸、全氟丙酸、全氟丁酸、苯甲酸等羧酸等。

[0140] 作为上述酸,从与催化剂、单体和中间体的离子键合、络合物形成的方面出发,优选酸解离常数为-19~4的酸。更优选酸解离常数为3以下的酸,并且为-8以上的酸。即,更优

选酸解离常数为-8~3的酸。

[0141] 作为酸解离常数为-19~4的酸,可以举出例如:磷酸、硝酸、硫酸、过硫酸、亚硫酸、盐酸、氢溴酸等无机酸;甲磺酸、苯磺酸、甲苯磺酸、10-樟脑磺酸、三氟甲磺酸、1,1,2,2-四氟乙磺酸等磺酸;氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸等氯羧酸;氟乙酸、二氟乙酸、三氟乙酸、全氟丙酸、全氟丁酸、4-氟苯甲酸等氟羧酸等。其中,优选10-樟脑磺酸、三氟甲磺酸、过硫酸。

[0142] 作为上述酸的盐没有特别限制,优选例如:钠、钾等元素周期表第1族金属元素;镁、钙等元素周期表第2族金属元素;铵等与上述酸的盐。其中,优选例如过硫酸钠、过硫酸铵、甲苯磺酸钠、三氟甲磺酸钠等。作为与上述酸的盐,溶解于纯水中时的25℃的pH优选为1~6.9、更优选为2~6。

[0143] 相对于单体成分100摩尔%,酸和/或其盐的用量优选为0.01~100摩尔%、更优选为0.1~10摩尔%、进一步优选为0.5~5摩尔%。

[0144] 另外,相对于含铁物质中包含的铁100摩尔%,酸和/或其盐的用量优选为0.1~1000摩尔%、更优选为1~100摩尔%、进一步优选为5~50摩尔%。

[0145] 从提高反应效率的方面出发,加入了上述酸和/或其盐的反应体系整体(包含酸和/或其盐的原料组合物)的pH优选为0.1~7、进一步优选为1~6、最优选为2~5。

[0146] pH是直接测定反应体系(包含酸和/或其盐的原料组合物)时得到的值,利用pH试纸、pH测定仪进行测定。

[0147] 上述聚合工序中,聚合温度只要是聚合、优选氧化聚合进行的温度就没有特别限定,从氧化聚合容易进行的方面出发,优选为0~300℃、更优选为10℃以上、进一步优选为100℃以上,另外,从能够抑制副反应的方面出发,更优选为200℃以下、进一步优选为180℃以下。

[0148] 作为聚合温度的范围,更优选为10~200℃、进一步优选为100~180℃。

[0149] 聚合时间没有特别限定,通常为0.1~300小时、优选为1~200小时、更优选为5~100小时、进一步优选为10~50小时。

[0150] 通过将包含上述单体成分和含有上述含铁物质的催化剂的组合物(原料组合物)在上述聚合温度下保持上述聚合时间,发生上述单体成分的聚合反应,生成含硫聚合物。

[0151] 上述聚合反应可以在单体成分的熔融状态下进行,也可以在使单体成分溶解或分散于溶剂中的状态下进行。在熔融状态下进行的情况下,优选将聚合温度设定为单体成分的熔点以上的温度。此时,优选加热上述原料组合物,一边将上述反应组合物的温度保持在单体成分的熔点以上的温度一边进行聚合反应。

[0152] 另外,在使单体成分溶解或分散于溶剂中的状态下进行的情况下,可以在溶剂的沸点以下的温度下进行聚合,也可以在回流条件下进行聚合,还可以一边加热至沸点以上的温度一边在加压状态下进行聚合。

[0153] 上述溶剂没有特别限制,作为优选的溶剂,可以举出例如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、四氯乙烯、1,1,2,2-四氯乙烷、硝基甲烷、硝基苯、氯苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、N-甲基吡咯烷酮、四氢呋喃、乙酸乙酯、环戊基甲基醚等,可以使用它们中的1种或2种以上。

[0154] 上述溶剂的用量没有特别限制,相对于作为原料的上述单体成分100质量份,优选为1~10000质量份、更优选为10~1000质量份。

[0155] 上述聚合中,可以在聚合反应中依次添加上述单体成分。

[0156] 另外,在上述聚合工序中,可以通过在将上述硫醇化合物氧化聚合而得到二硫醚化合物后,将所得到的二硫醚化合物氧化聚合等多阶段进行聚合。

[0157] 通过上述聚合工序,得到包含将上述单体成分聚合而成的聚合物(含硫聚合物)的组合物、即聚合物组合物。所得到的聚合物是主链包含二硫醚化合物和/或硫醇化合物中所含的烃链等通过硫醚基(-S-)等键合而成的重复结构的含硫聚合物。

[0158] 在使用上述通式(1)所示的二芳基二硫醚化合物和/或上述通式(2)所示的硫代芳基化合物作为单体成分的情况下,通常可以得到包含选自后述的结构单元(A)、(B)和(C)组成的组中的至少1种结构单元的含硫聚合物。

[0159] 根据上述优选的条件,可以得到这些结构单元中的结构单元(A)的含量相对高的含硫聚合物。另外,上述聚合物组合物中至少包含聚合工序中使用的铁催化剂(包含含铁物质的催化剂)残渣,但通过简便的纯化,能够降低其含量。

[0160] <聚合工序以外的工序>

[0161] 本发明的制造方法也可以包括上述聚合工序以外的其他工序。作为其他工序,可以举出使磺化剂和还原性物质与含硫聚合物反应的工序、纯化工序和/或氧化工序。

[0162] (1)使磺化剂和还原性物质与含硫聚合物反应的工序

[0163] 本发明的制造方法包括使磺化剂和还原性物质与聚合物反应的工序时,可以将巯基引入含硫聚合物的芳香族烃基中。

[0164] 通过使磺化剂和还原性物质与含硫聚合物反应,认为反应以如下机理进行:通过磺化剂将磺酰基引入芳香族烃基,通过还原性物质的作用将该磺酰基还原为硫醇基。

[0165] 作为上述磺化剂,可以举出浓硫酸、发烟硫酸、氯磺酸、氯磺酰等。其中,优选氯磺酸。

[0166] 关于磺化剂的用量,相对于含硫聚合物100质量%,优选使磺化剂为0.1~10000质量%。更优选为1质量%以上、进一步优选为10质量%以上,另外,更优选为1000质量%以下、进一步优选为500质量%以下。

[0167] 作为磺化剂的用量的范围,相对于含硫聚合物100质量%,更优选为1~1000质量%、进一步优选为10~500质量%。

[0168] 作为上述还原性物质,可以举出例如氢化钠、硼氢化钠、氢化铝锂、丁基锂、二硼烷、氰基硼氢化钠、三乙基硼氢化锂、三(仲丁基)硼氢化锂、三(仲丁基)硼氢化钾、二异丁基氢化铝、双(2-甲氧基乙氧基)氢化铝钠、三丁基氢化锡、六甲基二硅胺锂、二异丙胺锂等金属或半金属的氢化物或其络合物(酸根型络合物);金属锡、金属锌等金属;含有铁的2价离子、锡的2价离子等低原子价金属离子的化合物;甲酸、草酸等酸系有机化合物;三苯基膦等膦系有机化合物;肼等无机化合物;等。

[0169] 其中,优选金属。若使用金属作为还原性物质,即使在制造聚合物的过程中催化剂中使用的Fe残留的情况下也能够除去,容易得到着色被抑制的含硫聚合物。从更充分地得到该效果的方面出发,在金属中更优选金属锌。另外,金属的形态优选为微粒状。

[0170] 上述还原性物质的用量相对于聚合物100质量%优选为0.01~1000质量%。更优选为0.1质量%以上、进一步优选为5质量%以上,另外,更优选为100质量%以下、进一步优选为50质量%以下。

[0171] 作为还原性物质的用量的范围,相对于聚合物100质量%,更优选为0.1~100质量%、进一步优选为5~50质量%。

[0172] 在使磺化剂和还原性物质与上述含硫聚合物反应的工序中,磺化剂、还原性物质的混合顺序没有特别限制,可以举出例如:在聚合物中混合磺化剂,进行在芳香族烃基中引入磺酰基的反应后,混合还原性物质,进行将磺酰基还原为硫醇基的反应的方法(1);在聚合物中实质上同时混合磺化剂和还原性物质的方法(2);在含硫聚合物中先混合还原性物质,接着混合磺化剂的方法(3);等。其中,优选方法(1)。

[0173] 使磺化剂和还原性物质与上述含硫聚合物反应的工序优选在溶剂中进行。

[0174] 作为溶剂,优选可以举出例如:二甲基亚砷、环丁砷等亚砷或砷系溶剂;N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺等酰胺系溶剂;四氢呋喃、二乙醚、环戊基甲基醚等醚;氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、四氯乙烯、1,1,2,2-四氯乙烷、氯苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯等氯化烃;环己酮等羰基化合物等有机溶剂;乙酸乙酯等酯等有机溶剂、水,可以使用它们中的1种或2种以上。其中,更优选亚砷系溶剂,进一步优选环丁砷。

[0175] 使磺化剂和还原性物质与上述含硫聚合物反应的工序中的溶剂的用量相对于含硫聚合物100质量份优选为0.5~50000质量份、更优选为10~5000质量份。

[0176] 使磺化剂和还原性物质与上述含硫聚合物反应的工序中的反应温度只要是磺化反应和还原反应进行的温度就没有特别限定,优选为-20~250℃、更优选为-5℃以上、进一步优选为5℃以上,另外,从抑制副反应的方面出发,更优选为150℃以下、进一步优选为80℃以下。作为上述反应温度的范围,更优选为-5~150℃、进一步优选为5~80℃。

[0177] 使磺化剂和还原性物质与上述含硫聚合物反应的工序中的反应时间没有特别限定,优选为0.1~100小时、更优选为0.5小时以上、更优选为2小时以上,另外,从生产率优异的方面出发,更优选为50小时以下、进一步优选为20小时以下。作为上述反应时间的范围,更优选为0.5~50小时、进一步优选为2~20小时。

[0178] (2) 纯化工序和/或氧化工序

[0179] 包含上述聚合工序中得到的含硫聚合物的聚合物组合物至少包含聚合工序中使用的含铁物质等催化剂残渣。从所得到的聚合物的耐热性等方面出发,优选降低其含量。因此,本发明的制造方法还包括纯化工序是本发明的制造方法中的一个优选实施方式。

[0180] 另外,上述氧化工序是将聚合工序中得到的含硫聚合物氧化的工序。通过将上述含硫聚合物氧化,位于含硫聚合物的主链中的硫醚基(-S-)中的硫原子被氧化而形成“-SO-”、“-SO<sub>2</sub>-”,能够制成后述的结构单元(B)、结构单元(C)的含有比例升高的含硫聚合物。通过具有上述结构单元(B)、(C)或者通过提高其比例,能够控制折射率、溶解性等。因此,本发明的制造方法还包括氧化工序是本发明的制造方法中的一个优选实施方式。

[0181] 将上述聚合物氧化的工序只要在上述聚合工序之后即可,可以在上述纯化工序之前进行,也可以在上述纯化工序之后进行,但优选在上述纯化工序之后进行。

[0182] 对上述纯化工序进行说明。

[0183] 作为上述纯化方法,可以使用现有公知的纯化方法。例如,优选使用再沉淀法。作为再沉淀法没有特别限定,例如可以举出将上述聚合物组合物滴加到盐酸酸性甲醇中使聚合物沉淀,将其过滤而得到沉淀物,将所得到的沉淀物用水、甲醇等低级醇清洗的方法等。通过上述氧化工序之后进行上述纯化方法,来自上述氧化工序中使用的氧化剂的成分等

也能够被除去,是优选的。

[0184] 作为上述纯化工序,为了除去来自上述氧化工序中使用的氧化剂的成分、来自聚合工序的杂质成分等,也可以利用使用活性炭等现有公知的吸附材料的方法。也优选并用上述再沉淀法和使用吸附材料的方法。

[0185] 进行上述纯化工序的时机没有特别限定,可以在上述氧化工序前进行,也可以在上述氧化工序后进行。即,可以将进行上述纯化工序后得到的聚合物供于上述氧化工序,也可以对包含上述氧化工序中得到的聚合物的组合物进行上述纯化工序。其中,在本发明的制造方法包括上述氧化工序的情况下,从得到来自各工序中使用的原料等的杂质少的含硫聚合物的方面出发,优选对包含在进行上述聚合工序、上述氧化工序中的任一工序后得到的聚合物的组合物进行上述纯化工序。

[0186] 另外,在本发明的含硫聚合物的制造方法包括使磺化剂和还原性物质与含硫聚合物反应的工序和纯化工序的情况下,纯化工序可以在使磺化剂和还原性物质与含硫聚合物反应的工序之前也可以在该工序之后,但从得到来自各工序中使用的原料等的杂质少的含硫聚合物的方面出发,优选在该工序之后。

[0187] 本发明的含硫聚合物的制造方法包括使磺化剂和还原性物质与含硫聚合物反应的工序和上述氧化工序的情况下,可以先进行这些工序中的任一者,但从除去铁催化剂的方面和抑制副反应的方面出发,优选先进行上述氧化工序。

[0188] 对上述氧化工序进行说明。

[0189] 上述氧化工序是将聚合工序中得到的聚合物氧化的工序。上述聚合工序中生成的聚合物的氧化可以通过使用氧化剂的氧化反应来进行。

[0190] 上述氧化工序优选为对包含上述聚合工序中得到的含硫聚合物和氧化剂的组合物进行加热的工序。供于氧化工序的含硫聚合物可以通过纯化工序进行了纯化,也可以未进行纯化工序。另外,在氧化工序中进行氧化反应的上述组合物可以在聚合工序中得到的聚合物组合物中混合氧化剂来制备,也可以将聚合物组合物供于纯化工序,将纯化后得到的聚合物与氧化剂混合来制备。

[0191] 作为上述氧化剂没有特别限定,可以使用公知的氧化剂,可以举出例如醌系化合物、过氧苯甲酸、间氯过氧苯甲酸、四乙酸铅、乙酸铈、四氰基醌二甲烷、四氰基乙烯、乙酰丙酮铈(IV)、乙酰丙酮锰(III)、过氧化物、氯酸、次氯酸、次氯酸盐、能够产生次氯酸的化合物等。

[0192] 其中,从能够将聚合物的主链中包含的硫醚基(-S-)中的硫原子适度氧化而形成亚砷(亚磺酰基)(-SO-)的方面出发,优选使用选自过氧化物、氯酸、次氯酸、次氯酸盐和能够产生次氯酸的化合物组成的组中的至少1种化合物。

[0193] 作为上述过氧化物,可以举出例如间氯过氧苯甲酸、过氧化氢、过硫酸铵、过硫酸钠、过乙酸、叔丁基过氧化氢等。

[0194] 其中,上述氧化剂优选为过氧化物,更优选为间氯过氧苯甲酸、过氧化氢。从抑制被过量的氧化剂氧化至磺酰基(-SO<sub>2</sub>-)的方面出发,上述氧化剂进一步优选为间氯过氧苯甲酸。

[0195] 在使用过氧化氢作为上述氧化剂的情况下,从抑制含硫聚合物的析出的方面出发,优选在抑制水的量的同时使用三氟丙酮等相转移催化剂。

[0196] 另外,作为氧化剂,还优选使用选自次氯酸、次氯酸盐和能够产生次氯酸的化合物组成的组中的至少1种化合物。

[0197] 上述氧化剂可以仅使用1种,也可以并用2种以上。

[0198] 关于上述氧化剂的添加量,只要硫原子的氧化反应可进行而得到目标聚合物就没有特别限定,通常,相对于含硫聚合物中的硫原子1摩尔,优选为1~1000摩尔、更优选为10~500摩尔、进一步优选为100~400摩尔。

[0199] 上述氧化反应的反应温度只要是所期望的氧化反应进行的温度就没有特别限定,从上述氧化反应容易进行的方面出发,优选为0~200℃、更优选为10℃以上、进一步优选为15℃以上,另外,从抑制副反应的方面出发,更优选为180℃以下、进一步优选为150℃以下。

[0200] 上述氧化反应的反应时间没有特别限定,通常为0.1~100小时、优选为1~80小时、更优选为5~50小时、进一步优选为10~24小时。

[0201] 在使含硫聚合物中的硫原子氧化至-SO<sub>2</sub>-的情况下,进行比上述反应时间更长时间的反应即可。另外,关于此时的氧化剂的添加量,只要所期望的硫原子的氧化反应可进行就没有特别限定,通常,相对于聚合物中的硫原子1摩尔,优选为1.5~100摩尔、更优选为2~50摩尔、进一步优选为2~10摩尔。

[0202] 在上述氧化反应中,可以使用溶剂。作为所使用的溶剂,优选可以举出与上述聚合工序中使用的溶剂同样的溶剂。

[0203] 通过上述氧化工序得到的含硫聚合物可能残留有酸等,因此优选进行上述纯化工序。

[0204] 在上述含硫聚合物的制造方法中,除了上述聚合工序、使磺化剂和还原性物质与含硫聚合物反应的工序、纯化工序、氧化工序以外,还可以具有其他工序。作为其他工序,可以举出例如熟化工序、中和工序、稀释工序、干燥工序、浓缩工序、溶剂置换工序、溶解工序等。这些工序可以通过公知的方法进行。

[0205] 通过上述本发明的制造方法,能够制造聚合反应中的副产物少、所使用的催化剂残渣对光学物性等的影响小的含硫聚合物。因此,通过本发明的制造方法得到的含硫聚合物可以单独或作为组合有无机颗粒等其他成分的含硫聚合物组合物用于光学材料、特别是以要求高折射率的光学用途为代表的各种用途。

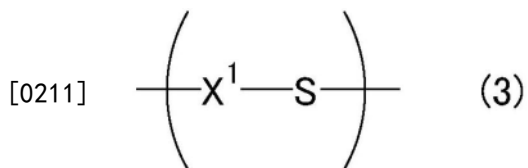
[0206] 2. 通过本发明的制造方法得到的含硫聚合物的优选例

[0207] 对通过本发明的制造方法得到的含硫聚合物的优选例进行说明。

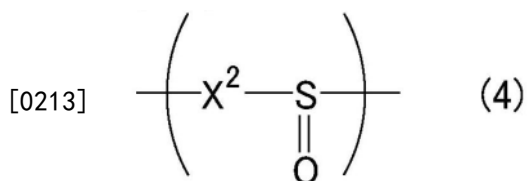
[0208] 本发明的制造方法中,通过使用作为优选的单体成分示出的包含上述通式(1)所示的二芳基二硫醚化合物、和/或上述通式(2)所示的硫代芳基化合物的单体成分,作为优选的含硫聚合物,例如可以得到具有选自下述通式(3)所示的结构单元(A)、下述通式(4)所示的结构单元(B)和下述通式(5)所示的结构单元(C)组成的组中的至少一种结构单元的含硫聚合物。

[0209] 作为上述优选的含硫聚合物,更优选为具有多个选自下述通式(3)所示的结构单元(A)、下述通式(4)所示的结构单元(B)和下述通式(5)所示的结构单元(C)组成的组中的至少一种结构单元的含硫聚合物。作为上述优选的含硫聚合物,更优选为具有选自下述通式(3)所示的结构单元(A)、下述通式(4)所示的结构单元(B)和下述通式(5)所示的结构单元(C)组成的组中的至少一种结构单元作为重复单元的含硫聚合物。

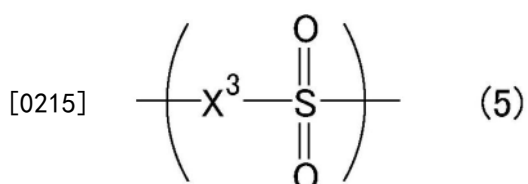
[0210] [化8]



[0212] [化9]



[0214] [化10]



[0216] (式(3)~(5)中, X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>和X<sup>3</sup>相同或不同,表示可以具有取代基的2价芳香族烃基。)

[0217] 即,本发明的制造方法中,通过使用包含上述通式(1)所示的二芳基二硫醚化合物和/或上述通式(2)所示的硫代芳基化合物的单体成分作为单体成分来制造具有选自由上述通式(3)所示的结构单元(A)、上述通式(4)所示的结构单元(B)和上述通式(5)所示的结构单元(C)组成的组中的至少一种结构单元的含硫聚合物的方法是本发明的制造方法中的优选实施方式之一。另外,具有选自由上述通式(3)所示的结构单元(A)、上述通式(4)所示的结构单元(B)和上述通式(5)所示的结构单元(C)组成的组中的至少一种结构单元的含硫聚合物是通过本发明的制造方法得到的含硫聚合物的优选方式。

[0218] 对通过上述本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物进行说明。

[0219] 需要说明的是,如后所述,具有选自由上述通式(3)所示的结构单元(A)、上述通式(4)所示的结构单元(B)和上述通式(5)所示的结构单元(C)组成的组中的至少一种结构单元且相对于含硫聚合物100质量%的铁的含量为0.001~100000ppm的含硫聚合物是本发明之一。以下记载的关于通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物的说明和优选方式也适用于具有选自由结构单元(A)、(B)、(C)组成的组中的至少一种结构单元且相对于含硫聚合物100质量%的铁的含量为0.001~100000ppm的本发明的含硫聚合物。

[0220] 首先,对通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物中包含的各结构单元进行说明。

[0221] <结构单元(A)>

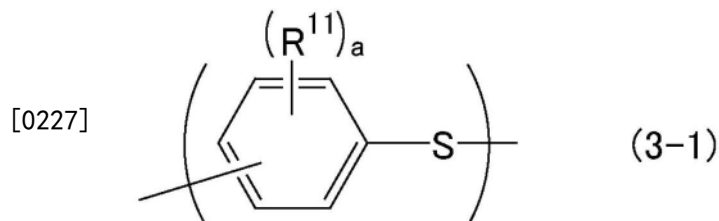
[0222] 上述通式(3)所示的结构单元(A)中,式中, X<sup>1</sup>表示可以具有取代基的2价芳香族烃基。

[0223] 作为上述2价芳香族烃基,可以举出例如亚苯基、亚萘基、亚蒽基、亚三苯基、亚联苯基、亚菲基等碳原子数6~40的芳香族烃基。其中,从聚合物的光色散更小的方面出发,上述2价芳香族烃基优选为亚苯基、亚萘基、亚蒽基、亚联苯基、亚三苯基等碳原子数6~40的芳香族烃基,更优选为亚苯基。

[0224] 关于 $X^1$ 所示的上述2价芳香族烃基可以具有的取代基及其数量,包括优选方式在内,与上述通式(1)中的 $A^1$ 所示的1价芳香族烃基可以具有的取代基(A)的情况相同。

[0225] 从折射率变得更高的方面出发,上述结构单元(A)优选为下述通式(3-1)所示的结构单元(A-1)。

[0226] [化11]

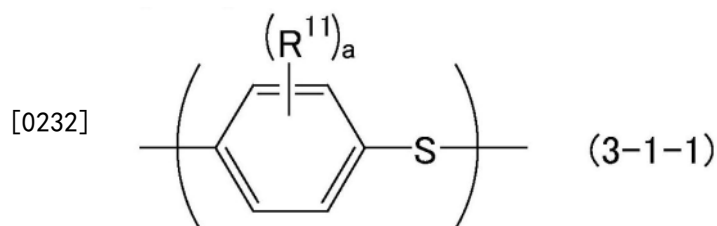


[0228] (式中, $R^{11}$ 相同或不同,表示反应性官能团、卤原子、或者可以具有取代基的烷基、烷氧基、芳基、芳烷基或含硫取代基。 $a$ 表示 $R^{11}$ 的数量,为0~4的整数。)

[0229]  $R^{11}$ 存在多个的情况下,分别可以相同,也可以不同。

[0230] 作为上述通式(3-1)所示的结构单元(A-1)的优选方式之一,可以举出下述通式(3-1-1)所示的结构单元。

[0231] [化12]



[0233] (式中, $R^{11}$ 、 $a$ 与式(3-1)相同。)

[0234] 上述通式(3-1)、(3-1-1)中, $R^{11}$ 所示的反应性官能团、卤原子、或者可以具有取代基的烷基、烷氧基、芳基、芳烷基或含硫取代基包括优选方式在内分别与上述通式(3)中的2价芳香族烃基可以具有的取代基相同。其中,从能够进一步提高折射率的方面出发,作为上述 $R^{11}$ ,进一步优选甲基、硫代烷基,特别优选甲基。

[0235] 上述通式(3-1)、(3-1-1)中, $a$ 表示取代基 $R^{11}$ 的数量,为0~4的整数。从折射率进一步提高的方面出发, $a$ 优选为1~3、更优选为1或2、进一步优选为1。

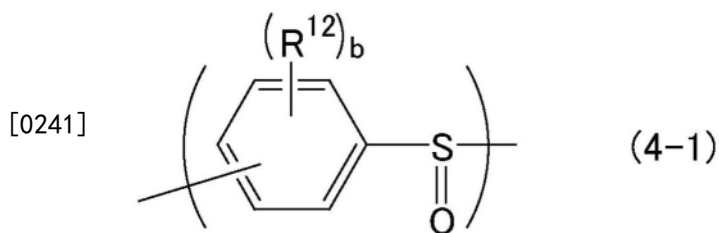
[0236] <结构单元(B)>

[0237] 上述通式(4)所示的结构单元(B)中,式中, $X^2$ 表示可以具有取代基的2价芳香族烃基。作为 $X^2$ 所示的2价芳香族烃基,优选可以举出与上述 $X^1$ 所示的2价芳香族烃基同样的基团。

[0238] 作为 $X^2$ 所示的2价芳香族烃基可以具有的取代基,优选可以举出与上述通式(3)的 $X^1$ 所示的2价芳香族烃基可以具有的取代基同样的基团。 $X^2$ 所示的2价芳香族烃基及其取代基可以与通式(3)的 $X^1$ 所示的2价芳香族烃基及其取代基相同,也可以不同。

[0239] 从溶解性等引起的高极性的方面出发,上述结构单元(B)优选为下述通式(4-1)所示的结构单元(B-1)。

[0240] [化13]

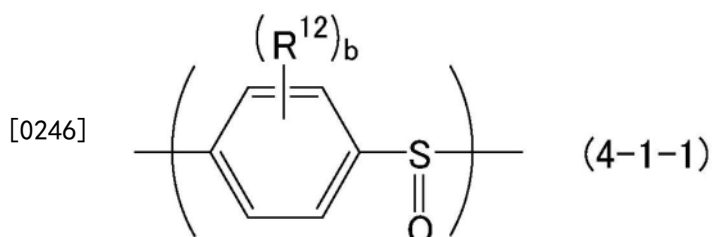


[0242] (式中,  $R^{12}$  相同或不同, 表示反应性官能团、卤原子、或者可以具有取代基的烷基、烷氧基、芳基、芳烷基或含硫取代基。b 表示  $R^{12}$  的数量, 为 0 ~ 4 的整数。)

[0243]  $R^{12}$  存在多个的情况下, 分别可以相同, 也可以不同。

[0244] 作为上述通式 (4-1) 所示的结构单元 (B-1) 的优选方式之一, 可以举出下述通式 (4-1-1) 所示的结构单元。

[0245] [化14]



[0247] (式中,  $R^{12}$ 、b 与式 (4-1) 相同。)

[0248] 上述通式 (4-1)、(4-1-1) 中, 作为  $R^{12}$  所示的反应性官能团、卤原子、或者可以具有取代基的烷基、烷氧基、芳基、芳烷基或含硫取代基, 分别可以举出与上述通式 (3-1) 的  $R^{11}$  所示的基团同样的基团。 $R^{12}$  中的优选方式也与通式 (3-1) 的  $R^{11}$  所示的方式相同。其中, 从能够进一步提高折射率的方面出发, 作为上述  $R^{12}$ , 进一步优选甲基、硫代烷基, 特别优选甲基。

[0249] 上述通式 (4-1)、(4-1-1) 中, b 表示取代基  $R^{12}$  的数量, 为 0 ~ 4 的整数。从折射率进一步提高的方面出发, b 优选为 1 ~ 3、更优选为 1 或 2、进一步优选为 1。

[0250] <结构单元 (C)>

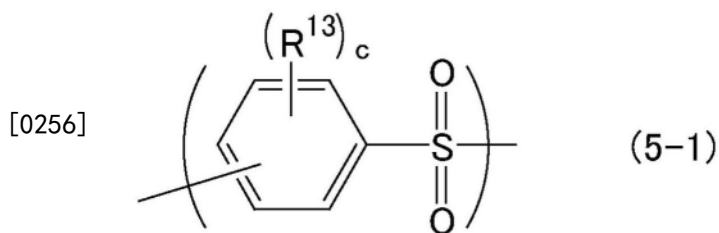
[0251] 上述通式 (5) 所示的结构单元 (C) 中, 式中,  $X^3$  表示可以具有取代基的 2 价芳香族烃基。作为  $X^3$  所示的 2 价芳香族烃基, 优选可以举出与上述通式 (3) 的  $X^1$  所示的 2 价芳香族烃基同样的基团。

[0252] 作为  $X^3$  所示的 2 价芳香族烃基可以具有的取代基, 优选可以举出与上述通式 (3) 的  $X^1$  所示的 2 价芳香族烃基可以具有的取代基同样的基团。

[0253]  $X^3$  所示的 2 价芳香族烃基及其取代基可以与通式 (3) 的  $X^1$  或通式 (4) 的  $X^2$  所示的 2 价芳香族烃基及其取代基相同, 也可以不同。

[0254] 从高透明性的方面出发, 上述结构单元 (C) 优选为下述通式 (5-1) 所示的结构单元 (C-1)。

[0255] [化15]

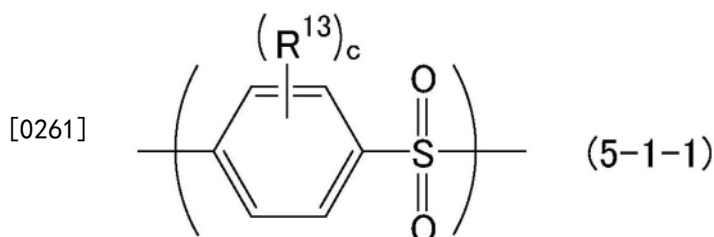


[0257] (式中,  $R^{13}$  相同或不同, 表示反应性官能团、卤原子、或者可以具有取代基的烷基、烷氧基、芳基、芳烷基或含硫取代基。 $c$  表示  $R^{13}$  的数量, 为 0 ~ 4 的整数。)

[0258]  $R^{13}$  存在多个的情况下, 分别可以相同, 也可以不同。

[0259] 作为上述通式 (5-1) 所示的结构单元 (C-1) 的优选方式之一, 可以举出下述通式 (5-1-1) 所示的结构单元。

[0260] [化16]



[0262] (式中,  $R^{13}$ 、 $c$  与式 (5-1) 相同。)

[0263] 上述通式 (5-1)、(5-1-1) 中, 作为  $R^{13}$  所示的反应性官能团、卤原子、或者可以具有取代基的烷基、烷氧基、芳基、芳烷基或含硫取代基, 分别可以举出与上述  $R^{11}$  所示的基团同样的基团。 $R^{13}$  中的优选方式也与通式 (3-1) 的  $R^{11}$  所示的方式相同。其中, 从能够进一步提高折射率的方面出发, 作为上述  $R^{13}$ , 进一步优选甲基、硫代烷基, 特别优选甲基。

[0264] 上述通式 (5-1)、(5-1-1) 中,  $c$  表示取代基  $R^{13}$  的数量, 为 0 ~ 4 的整数。从折射率进一步提高的方面出发,  $c$  优选为 1 ~ 3、更优选为 1 或 2、进一步优选为 1。

[0265] 通过使用包含上述通式 (1) 所示的二芳基二硫醚化合物和/或上述通式 (2) 所示的硫代芳基化合物的单体成分的上述聚合, 可得到具有选自上述结构单元 (A)、(B) 和 (C) 组成的组中的至少一种结构单元作为重复单元的含硫聚合物, 但该聚合物通常容易成为结构单元 (A) 的含有比例比其他结构单元的含有比例高的聚合物。例如, 上述聚合工序中得到的含硫聚合物中的上述结构单元 (A) 的含有比例相对于聚合物的全部结构单元 100 摩尔% 优选为 50 ~ 100 摩尔%、更优选为 80 ~ 100 摩尔%、进一步优选为 95 ~ 100 摩尔%。

[0266] 另外, 该聚合物中的上述结构单元 (B) 和结构单元 (C) 的合计含有比例相对于全部结构单元 100 摩尔% 优选为 0 ~ 50 摩尔%、更优选为 0 ~ 20 摩尔%、进一步优选为 0 ~ 5 摩尔%。

[0267] 通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物中的上述结构单元 (A)、(B) 和 (C) 的含有比例可以通过选择上述聚合反应时的条件来调整, 并且可以通过进一步进行上述氧化工序来调整。

[0268] 通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物可以是仅包含上述结构单元 (A)、(B) 和 (C) 中的任意 1 种结构单元的方式, 也可以是包含 2 种结构单元的方式, 还可以是包含 3 种结构单元的方式。

[0269] 另外,通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物可以具有1种相当于上述结构单元(A)的结构单元,也可以具有2种以上。对于结构单元(B)、(C)也同样。

[0270] 通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物具有2种以上结构单元的情况下,含硫聚合物可以为这些结构单元的交替共聚物,也可以为嵌段共聚物,还可以为无规共聚物。

[0271] 含硫聚合物的形态、各结构单元的含有比例可以根据通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物的目的、用途而适当选择。例如,从能够达到更高的折射率的方面出发,通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物优选包含上述结构单元(A),更优选包含其作为主要成分。另外,从能够兼顾溶解性和高折射率的方面出发,通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物优选包含上述结构单元(B),更优选包含其作为主要成分。另外,从能够兼顾透明性和高折射率的方面出发,通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物优选包含上述结构单元(C),更优选包含其作为主要成分。

[0272] 从上述方面出发,在通过本发明的制造方法的优选方式得到的优选的含硫聚合物中,从高折射率的方面出发,相对于聚合物的全部结构单元100摩尔%,上述结构单元(A)的含有比例优选为1~100摩尔%、更优选为10~100摩尔%、进一步优选为50~100摩尔%。该情况下,相对于全部结构单元100摩尔%,上述结构单元(B)和结构单元(C)的合计含有比例优选为0~99摩尔%、更优选为0~90摩尔%、进一步优选为0~50摩尔%。

[0273] 在通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物中,从溶解性引起的高极性的方面出发,相对于聚合物的全部结构单元100摩尔%,上述结构单元(B)的含有比例优选为1~100摩尔%、更优选为10~100摩尔%、进一步优选为50~100摩尔%。该情况下,相对于全部结构单元100摩尔%,上述结构单元(A)和结构单元(C)的合计含有比例优选为0~99摩尔%、更优选为0~90摩尔%、进一步优选为0~50摩尔%。

[0274] 在通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物中,从高透明性的方面出发,相对于聚合物的全部结构单元100摩尔%,上述结构单元(C)的含有比例优选为1~100摩尔%、更优选为10~100摩尔%、进一步优选为50~100摩尔%。该情况下,相对于全部结构单元100摩尔%,上述结构单元(A)和结构单元(B)的合计含有比例优选为0~99摩尔%、更优选为0~90摩尔%、进一步优选为0~50摩尔%。

[0275] 在通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物中,相对于聚合物的全部结构单元100摩尔%,上述结构单元(A)、(B)和(C)的合计含有比例优选为50摩尔%以上、更优选为80摩尔%以上、进一步优选为90摩尔%以上、进而更优选为95摩尔%以上、特别优选为100摩尔%。

[0276] 在通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物中,上述结构单元(A)、结构单元(B)和结构单元(C)分别可以构成聚合物的主链,也可以构成侧链,优选构成主链。

[0277] 另外,通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物可以具有上述结构单元(A)、结构单元(B)和结构单元(C)以外的其他结构单元(D)。结构单元(D)可以构成含硫聚合物的主链,也可以构成侧链。

[0278] 作为上述结构单元(D),可以举出例如至少具有上述反应性官能团的结构单元。

[0279] 作为能够引入上述结构单元(D)的单体,可以举出例如具有聚合性双键和上述反应性官能团的单体。作为上述聚合性双键,可以举出乙烯基、(甲基)丙烯酰基、烯丙基、甲代烯丙基等,其中,优选(甲基)丙烯酰基。

[0280] 作为具有上述聚合性双键和上述反应性官能团的单体,可以举出例如(甲基)丙烯酸2-羧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羧基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羧基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羧基丁酯等含羧基的(甲基)丙烯酸酯;2-(甲基)丙烯酰氧基乙基酸式磷酸酯等含磷酸基的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯等含环氧基的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸2-(2-乙烯氧基乙氧基)乙酯等含乙烯基醚基的(甲基)丙烯酸酯;等。

[0281] 相对于聚合物的全部结构单元100摩尔%,上述结构单元(D)的含有比例优选为0~80摩尔%、更优选为0~50摩尔%、进一步优选为0~20摩尔%、进而更优选为0~10摩尔%、特别优选为0~5摩尔%。

[0282] 需要说明的是,包含上述结构单元(D)的含硫聚合物通常可以通过如下方式得到:利用本发明的制造方法的优选方式,得到具有选自上述结构单元(A)、结构单元(B)和结构单元(C)组成的组中的至少一种结构单元作为重复单元的含硫聚合物后,例如使上述结构单元所具有的反应性官能团与能够引入上述结构单元(D)的单体反应。该情况下,得到侧链中具有结构单元(D)的含硫聚合物。

[0283] 通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物可以为链状结构,也可以为环状结构,还可以为它们的混合物。其中,从机械特性、在溶剂中的溶解性优异的方面出发,通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物优选以由链状结构构成的聚合物作为主要成分。具体而言,通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物中,相对于含硫聚合物100质量%,由链状结构构成的聚合物的含量优选为50质量%以上、更优选为80质量%以上、进一步优选为95质量%以上、特别优选为98质量%以上。

[0284] 需要说明的是,此处所说的环状结构的聚合物是指聚合物整体形成了环状结构的聚合物。即使是在聚合物的结构中包含环状结构的聚合物,在聚合物的主链存在末端、作为聚合物整体成为链状结构的聚合物也被分类为链状结构的聚合物。

[0285] 通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物中,铁含量相对于含硫聚合物(固体成分)优选为100000ppm以下。上述铁含量相对于聚合物更优选为10000ppm以下、进一步优选为1000ppm以下、特别优选为100ppm以下。若含硫聚合物的铁含量为这样的范围,则具有含硫聚合物的可见光透过性变得优异的倾向。

[0286] 另外,从使用了含硫聚合物的成型物容易成为紫外线遮蔽性、韧性优异的成型物的方面出发,相对于含硫聚合物(固体成分),上述铁含量优选为0.001ppm以上、更优选为0.01ppm以上、进一步优选为0.1ppm以上。

[0287] 作为通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物中的铁含量的范围,优选为0.001~100000ppm。更优选为0.01~10000ppm、进一步优选为0.01~1000ppm、特别优选为0.1~1000ppm、最优选为0.1~100ppm。

[0288] 对于通过上述本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物,也优选

为这样的铁含量,这样的含硫聚合物也是本发明之一。

[0289] 即,具有选自由结构单元(A)、结构单元(B)、结构单元(C)组成的组中的至少一种结构单元且该含硫聚合物中相对于含硫聚合物100质量%的铁的含量为0.001~100000ppm的含硫聚合物也是本发明之一。

[0290] 作为具有选自由结构单元(A)、结构单元(B)、结构单元(C)组成的组中的至少一种结构单元且该含硫聚合物中相对于含硫聚合物100质量%的铁的含量为0.001~100000ppm的含硫聚合物,优选为具有多个选自由结构单元(A)、结构单元(B)和结构单元(C)组成的组中的至少一种结构单元的含硫聚合物,还优选为具有选自由结构单元(A)、结构单元(B)和结构单元(C)组成的组中的至少一种结构单元作为重复单元的含硫聚合物。

[0291] 上述铁含量可以通过上述ICP发射光谱分析求出。

[0292] 通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物中,主链的硫原子S上键合的氧原子O与上述主链的硫原子S的元素含有比例(O/S)优选为0.1~1.5。若上述元素含有比例为上述范围,则透明性、折射率变得更高。

[0293] 关于上述主链的硫原子S,具体而言,例如在上述结构单元(B)中,是指位于主链中的-SO-的硫原子S。在上述结构单元(A)中,是指位于主链中的-S-的硫原子S,在上述结构单元(C)中,是指位于主链中的-SO<sub>2</sub>-的硫原子S。

[0294] 关于上述主链的硫原子S上键合的氧原子,具体而言,例如在上述结构单元(B)中,是指位于主链中的-SO-的氧原子O,在上述结构单元(C)中,是指位于主链中的-SO<sub>2</sub>-的氧原子O。

[0295] 从能够更进一步提高透明性的方面出发,上述元素含有比例(O/S)更优选为0.3以上、进一步优选为0.5以上,从能够更进一步提高折射率的方面出发,上述元素含有比例(O/S)更优选为1.3以下、进一步优选为1.1以下。

[0296] 作为通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物中的元素含有比例(O/S)的范围,更优选为0.3~1.3、进一步优选为0.5~1.1。

[0297] 上述元素含有比例可以通过使用X射线光电子能谱装置(XPS)对氧原子的1s轨道(O1s)、碳原子的1s轨道(C1s)、硫原子的2p轨道(S2p)的峰强度进行评价测定而求出。

[0298] 通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物的重均分子量(Mw)优选为500~10000000。若重均分子量为上述范围,则能够适合用作光学材料。从提高机械特性的方面出发,上述重均分子量更优选为1000以上、进一步优选为3000以上、特别优选为10000以上,从降低熔融粘度的方面出发,更优选为1000000以下、进一步优选为100000以下。

[0299] 作为通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物的重均分子量(Mw)的范围,更优选为1000~1000000、进一步优选为3000~100000、特别优选为10000~100000。

[0300] 通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物的分散度(重均分子量/数均分子量)优选为1以上10以下。若上述分散度为上述范围,则成型变得容易。从能够进一步提高成型性的方面出发,上述分散度更优选为5以下、进一步优选为3以下。

[0301] 作为含硫聚合物的分散度(重均分子量/数均分子量)的范围,优选为1~10、更优选为1~5、进一步优选为1~3。

[0302] 上述重均分子量、数均分子量可以通过凝胶渗透色谱(GPC)法测定求出,具体而言,可以通过后述的实施例中记载的方法求出。分散度可以通过将重均分子量除以数均分子量而求出。

[0303] 通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)优选为80~250℃。若玻璃化转变温度为上述范围,则能够容易地进行成型加工。从提高耐热性的方面出发,上述玻璃化转变温度更优选为90℃以上、进一步优选为100℃以上,从容易进行成型加工的方面出发,更优选为200℃以下。

[0304] 作为含硫聚合物的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)的范围,更优选为90~200℃、进一步优选为100~200℃。

[0305] 上述玻璃化转变温度可以通过如下方法求出:根据使用差示扫描量热计(DSC)在氮气气氛下从室温升温至250℃(升温速度10℃/分钟)而得到的DSC曲线,利用基线与拐点处的切线的交点进行评价。

[0306] 通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物的折射率优选为1.69以上。若折射率为上述范围,则除了光学材料(构件)、机械部件材料、电气·电子部件材料、汽车部件材料、土木建筑材料、成型材料等以外,还可以广泛地适合于涂料、粘接剂的材料等各种用途。上述折射率更优选为1.7以上、进一步优选为1.71以上。

[0307] 上述折射率可以通过将使用上述聚合物制成厚度50nm的膜作为测定试样,使用光谱椭圆仪UVISEL(HORIBA Scientific公司制),利用钠D线(589nm)进行测定而求出。

[0308] 通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物的阿贝数优选为10以上。若阿贝数为上述范围,则能够制成光色散小、适于透镜的光学材料。上述阿贝数更优选为15以上、进一步优选为18以上、进而更优选为20以上。从调整光色散性的方面出发,上述阿贝数优选为60以下、更优选为55以下。

[0309] 作为含硫聚合物的阿贝数的范围,优选为10~60、更优选为15~60、进一步优选为18~55、特别优选为20~55。

[0310] 上述阿贝数可以通过与上述折射率的测定时同样的方法,使用上述聚合物制膜,使用上述光谱椭圆仪测定D线(589.3nm)、F线(486.1nm)、C线(656.3nm)的折射率,利用下述计算式求出。

[0311] 阿贝数(v<sub>D</sub>) = (n<sub>D</sub> - 1) / (n<sub>F</sub> - n<sub>C</sub>)

[0312] 式中,n<sub>D</sub>、n<sub>F</sub>、n<sub>C</sub>分别表示夫琅和费的D线(589.3nm)、F线(486.1nm)、C线(658.3nm)的折射率。

[0313] 通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物优选可见光透过性优异。

[0314] 对通过下述方法制备的试样测定的波长400nm下的平行线透射率(T<sub>b</sub>)优选为50%以上、更优选为70%以上、进一步优选为75%以上。

[0315] 需要说明的是,上述透射率可以利用市售的分光光度计进行测定,例如可以使用分光光度计(日本分光公司制、紫外可见红外分光光度计V-700系列)。

[0316] (试样的制成)

[0317] 使用无色透明的玻璃基板与在其单面上形成的厚度1μm的由含亚砷的聚合物构成的薄膜的层积体作为测定试样。上述测定试样可以通过将在溶剂中溶解有含硫聚合物的溶

液涂布于无色透明的玻璃基板的单面上并进行干燥来制备。

[0318] 作为优选的具体例,可以举出如下方法:制备用六氟-2-丙醇以5质量%的浓度溶解有含硫聚合物的溶液,将所得到的溶液以500rpm左右×60s旋涂至可见光透过性优异的玻璃基板(松浪硝子工业公司制、S1111)的单面,在100℃干燥10分钟,形成薄膜(厚度1 $\mu$ m)。

[0319] 需要说明的是,可以使用溶解含硫聚合物的其他溶剂来代替六氟-2-丙醇。作为其他溶剂,可以举出例如氯仿。

[0320] 另外,为了得到厚度为1 $\mu$ m的试样(薄膜),上述溶液中的含硫聚合物的浓度、旋涂中的转速可以适当变更。上述溶液中的含硫聚合物的浓度的优选范围为5~15质量%,旋涂中的转速的优选范围为100~600rpm。

[0321] 通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物优选加热后的透射率优异。例如,将通过上述方法制作的试样在空气中以260℃加热10分钟后的透射率Ta(%)优选为50%以上、更优选为70%以上、进一步优选为80%以上。透射率(Ta)可以通过与上述透射率(Tb)同样的方法进行测定。

[0322] 另外,通过本发明的制造方法中的优选方式得到的优选的含硫聚合物的透射率(Ta)与上述透射率(Tb)的差的绝对值优选为30%以下、更优选为10%以下、进一步优选为5%以下、特别优选为1%以下。

[0323] 3.含有含硫聚合物的组合物

[0324] 通过本发明的含硫聚合物的制造方法得到的含硫聚合物(以下也称为含硫聚合物1)也可以适合用作包含含硫聚合物1以外的其他成分的组合物。这样的包含通过本发明的含硫聚合物的制造方法得到的含硫聚合物和该含硫聚合物以外的其他成分的含有含硫聚合物的组合物(以下也称为本发明的组合物1)也是本发明之一。

[0325] 另外,对于上述具有选自自由结构单元(A)、(B)、(C)组成的组中的至少一种结构单元且相对于含硫聚合物100质量%的铁的含量为0.001~100000ppm的本发明的含硫聚合物(以下也称为含硫聚合物2),也同样可以适合用作包含含硫聚合物2以外的其他成分的组合物。这样的包含具有选自自由结构单元(A)、(B)、(C)组成的组中的至少一种结构单元且相对于含硫聚合物100质量%的铁的含量为0.001~100000ppm的本发明的含硫聚合物和该含硫聚合物以外的其他成分的含有含硫聚合物的组合物(以下也称为本发明的组合物2)也是本发明之一。

[0326] 本发明的组合物1中,含硫聚合物1和含硫聚合物1以外的其他成分的存在方式没有特别限制,可以是含硫聚合物1和含硫聚合物1以外的其他成分混合的方式,也可以是含硫聚合物1和含硫聚合物1以外的其他成分形成了复合物的方式。

[0327] 作为本发明的组合物1所包含的含硫聚合物1以外的其他成分,没有特别限制,可以根据使用本发明的组合物的目的、用途从公知的成分中适当选择。例如,作为上述其他成分,除了不属于含硫聚合物1的含硫聚合物以外,还可以举出无机颗粒、交联性化合物、溶剂等。

[0328] 通过包含无机颗粒作为上述其他成分,能够在本发明的组合物中控制折射率等光学特性、介电特性、导热性等各种物性。

[0329] 另外,通过包含溶剂作为上述其他成分,能够对本发明的组合物赋予薄膜形成性等加工性。

[0330] 另外,通过包含交联性化合物作为上述其他成分,能够对本发明的组合物赋予固化性。

[0331] 本发明的组合物2中的含硫聚合物2和含硫聚合物2以外的其他成分的存在方式与本发明的组合物1中的含硫聚合物1和含硫聚合物1以外的其他成分的存在方式相同。

[0332] 作为本发明的组合物2中的含硫聚合物2以外的其他成分,除了不属于含硫聚合物2的含硫聚合物以外,还可以举出无机颗粒、交联性化合物、溶剂等。包含这些其他成分所带来的效果与本发明的组合物1的情况相同。

[0333] 本发明的组合物1中的含硫聚合物1的含量根据含硫聚合物1以外的其他成分的种类、使用目的等而异,相对于本发明的组合物1的100质量%,优选为0.1~100质量%、更优选为1~80质量%、进一步优选为10~70质量%。

[0334] 另外,本发明的组合物1中,相对于固体成分的含量100质量%,含硫聚合物1的含量优选为1~100质量%、更优选为10~90质量%、进一步优选为30~70质量%。需要说明的是,上述固体成分中不仅包括上述含硫聚合物1、上述含硫聚合物1以外的含硫聚合物、无机颗粒等不挥发成分,还包括如上述交联性化合物等那样即使为挥发性也能够通过组合物中的反应而成为固化物、膜、成型材料等固体成分的化合物。

[0335] 对于本发明的组合物2中的含硫聚合物2以外的其他成分的含量、相对于本发明的组合物2的固体成分的含量100质量%的含硫聚合物2的含量也同样。

[0336] 以下,也将本发明的组合物1、2统称为本发明的组合物。

[0337] 本发明的组合物中的固体成分的含量相对于上述组合物的总量100质量%优选为5~100质量%、更优选为10质量%以上、进一步优选为20质量%以上。作为本发明的组合物中的固体成分的含量范围,相对于上述组合物的总量100质量%,更优选为10~100质量%、进一步优选为20~100质量%。

[0338] 将上述组合物用作例如涂布用组合物的情况下,固体成分的含量优选为5~60质量%。固体成分的含量下限值更优选为10质量%以上、进一步优选为20质量%以上。另一方面,上限值更优选为50质量%以下、进一步优选为40质量%以下。作为将本发明的组合物用作涂布用组合物时的固体成分的含量范围,相对于上述组合物的总量100质量%,更优选为10~50质量%、进一步优选为20~40质量%。

[0339] 将本发明的组合物用作例如成型用组合物的情况下,固体成分的含量优选为80~100质量%、更优选为90质量%以上、进一步优选为95质量%以上、特别优选为100质量%。作为将本发明的组合物用作成型用组合物时的固体成分的含量范围,相对于上述组合物的总量100质量%,更优选为90~100质量%、进一步优选为95~100质量%、特别优选为100质量%。

[0340] (1) 含无机颗粒的组合物

[0341] 本发明的组合物优选包含无机颗粒。通过包含无机颗粒,例如容易控制本发明的组合物中的折射率等光学特性、介电特性、导热性等各种物性。本发明的组合物中包含无机颗粒的组合物也称为含无机颗粒的组合物,这是本发明的组合物中的优选实施方式之一。

[0342] 作为构成上述无机颗粒的材质,可以举出例如金属、无机氧化物、无机氮化物、无机碳化物、无机硫化物、无机氢氧化物等。上述无机颗粒可以由它们中的1种材质构成,也可

以包含2种以上。

[0343] 作为上述金属,可以举出例如锂、钠、钾、硼、镁、钙、锰、锶、钡、钛、锆、铁、钴、镍、铜、锌、铝、锡、硅、铍、铟等。

[0344] 作为上述无机氧化物,优选包含金属元素的金属氧化物。作为上述金属氧化物,可以举出由1种金属元素构成的单一金属氧化物、作为由2种以上金属元素构成的氧化物的复合氧化物、在上述单一金属氧化物或上述复合氧化物中固溶有异种元素的固溶体氧化物。

[0345] 上述异种元素可以为金属元素,也可以为氧以外的氮、氟等非金属元素。作为金属元素,可以举出上述的金属元素。

[0346] 作为上述单一金属氧化物,可以举出例如氧化镁、氧化钙、氧化锶、氧化钡、氧化钛、氧化锌、氧化铈、氧化硅、氧化锡、氧化锆、氧化铝、氧化铟。

[0347] 作为上述复合氧化物,可以举出:钛酸钡、钛酸钡锶、钛酸锶、钛酸钡锆锶、钛酸钡锆、锆酸钛酸铅等钙钛矿型复合氧化物;尖晶石、钛酸锂等尖晶石型复合氧化物;钛酸铝等复合氧化物。

[0348] 作为上述固溶体氧化物,可以举出在上述单一金属氧化物或复合氧化物中固溶有异种金属元素和/或氧以外的非金属元素、例如氮、氟的固溶体氧化物等。

[0349] 作为上述无机氮化物,优选金属氮化物,可以举出例如氮化硼、氮化碳、氮化铝等。

[0350] 作为上述无机碳化物,优选金属碳化物,可以举出例如碳化硅、碳化钙、碳化钛、碳化硼等。作为上述无机硫化物,优选金属硫化物,可以举出例如硫化铜、硫化锌、硫化镉等。

[0351] 作为上述无机氢氧化物,优选金属氢氧化物,可以举出例如氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钡等。

[0352] 上述之中,作为构成上述无机颗粒的材质,从宽带隙(可见光透明)的方面出发,优选为无机氧化物,更优选为金属氧化物。另外,在上述无机颗粒中,从在可见光区域没有吸收或吸收少、因而容易得到抑制了由无机颗粒引起的着色的组合物的方面出发,进一步优选以Ti、Zr、Ce、Zn、In、Al、Si、Sn作为金属元素的主要成分的氧化物,特别优选氧化钛( $TiO_2$ )、氧化锆( $ZrO_2$ )、氧化铈( $CeO_2$ )、氧化锌( $ZnO$ )、氧化铟( $In_2O_3$ )、氧化铝( $Al_2O_3$ )、氧化硅( $SiO_2$ )、氧化锡( $SnO_2$ )。

[0353] 在构成上述无机颗粒的材质中,从容易控制本发明的组合物的折射率的方面、能够实现本发明的组合物的低线膨胀化的方面出发,更优选氧化锆、氧化钛、二氧化硅,从提高本发明的组合物的折射率的方面出发,更优选氧化锆、氧化钛。

[0354] 另外,从相对介电常数高、容易对本发明的组合物赋予强介电体特性、压电特性等的方面出发,优选钙钛矿型复合氧化物。

[0355] 从导热系数高、容易提高本发明的组合物的散热性的方面出发,优选氮化硼、氢氧化铝、钛酸铝。

[0356] 从抑制因对本发明的组合物添加无机颗粒所引起的着色、赋予抗静电性或导电性的方面出发,作为上述无机颗粒,优选在氧化锌( $ZnO$ )、氧化铟( $In_2O_3$ )或氧化锡( $SnO_2$ )中固溶有异种金属元素或氟等添加元素的固溶体氧化物,更优选例如固溶有In、Al或Ga的氧化锌、固溶有Sn或Ti的氧化铟、固溶有Sb或F的氧化锡等。

[0357] 上述无机颗粒的形状没有特别限定,可以为不定形、粒状、板状、柱状、针状等中的任一种,优选粒状。上述无机颗粒可以进行了表面处理。作为上述表面处理,只要是对本发

明的效果没有影响的范围就没有特别限定,可以举出使用硅烷偶联剂的方法、使具有磷酸基的化合物反应的方法、使具有羧酸基的化合物反应的方法等公知的方法。

[0358] 需要说明的是,上述粒状是指纵横比为2以下的无偏形状。

[0359] 上述无机颗粒的平均粒径优选为1nm以上1000nm以下。若上述无机颗粒的平均粒径为上述范围,则能够提高可见光区域、红外线区域的透光性。上述无机颗粒的平均粒径更优选为5nm以上、进一步优选为10nm以上,另外,更优选为100nm以下、进一步优选为50nm以下。

[0360] 作为上述无机颗粒的平均粒径的范围,优选为1~1000nm、更优选为5~100nm、进一步优选为10~50nm。

[0361] 上述平均粒径通过利用SEM(倍率1000~10万倍、优选1万倍)观察上述无机颗粒,对所得到的图像进行分析,由此求出约10~1000个的单个颗粒(一次颗粒)的粒径(圆面积等效直径),对基于个数基准的粒度分布的50%粒径进行评价而求出。图像分析可以使用公知的图像分析软件(例如,Mountech公司制Mac-View)。

[0362] 上述无机颗粒的含量没有特别限定,可以根据上述含无机颗粒的组合物的使用目的、用途而适当设定。例如,上述无机颗粒的含量相对于上述含无机颗粒的组合物中包含的含硫聚合物(含硫聚合物1、2和除此以外的含硫聚合物的合计)100质量%优选为1~2000质量%。从容易调整上述含无机颗粒的组合物、由该组合物得到的膜、固化物等的折射率的方面、容易低线膨胀化的方面出发,相对于上述含无机颗粒的组合物中包含的含硫聚合物100质量%,上述无机颗粒的含量更优选为100质量%以上、进一步优选为500质量%以上。

[0363] 另外,从上述含无机颗粒的组合物、由该组合物得到的膜、固化物等的机械强度等方面出发,相对于上述含无机颗粒的组合物中包含的含硫聚合物100质量%,上述无机颗粒的含量更优选为1000质量%以下、进一步优选为800质量%以下。

[0364] 作为上述无机颗粒的含量的范围,相对于含无机颗粒的组合物中包含的含硫聚合物100质量%,更优选为100~1000质量%、进一步优选为500~800质量%。

[0365] 本发明的含无机颗粒的组合物可以进一步包含上述交联性化合物和/或上述溶剂等,包含这些成分的含无机颗粒的组合物也是本发明的组合物中的优选实施方式之一。

[0366] 交联性化合物的具体例在下述(3)固化性组合物中进行说明,溶剂的具体例在下述(2)含有溶剂的组合物中进行说明。

[0367] (2)含有溶剂的组合物

[0368] 本发明的组合物优选包含溶剂。通过包含溶剂,能够对本发明的组合物赋予薄膜形成性等加工性。本发明的组合物中包含溶剂的组合物也称为含有溶剂的组合物,是本发明的组合物的优选实施方式之一。

[0369] 上述溶剂没有特别限制,可以举出例如:二氯甲烷、氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、四氯乙烯、1,1,2,2-四氯乙烷、氯苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯等卤素系溶剂、硝基甲烷、硝基苯、苄腈、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚乙基脲、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃、乙酸乙酯、乙酸苄酯、苄醇、环戊基甲基醚、环己酮、环戊酮、环庚酮、甲苯、二甲苯、丙二醇单甲基乙基醚乙酸酯、甲基乙基酮、环丁酮等非卤素系溶剂等,可以使用一种或两种以上。

[0370] 其中,优选非卤素系溶剂,其中特别是更优选包含选自环己酮、环戊酮、丙二醇单甲基乙基醚乙酸酯、甲基乙基酮、甲苯、二甲苯、四氢呋喃、N-甲基吡咯烷酮等组成的组中的至少1种溶剂。

[0371] 本发明的含有溶剂的组合物中的上述溶剂的含量没有特别限定,相对于含有溶剂的组合物中包含的含硫聚合物(含硫聚合物1、2和除此以外的含硫聚合物的合计)100质量%,上述溶剂的含量优选为10~20000质量%、更优选为100~10000质量%、进一步优选为50~5000质量%。

[0372] 本发明的含有溶剂的组合物可以进一步包含上述交联性化合物和/或上述无机颗粒等,包含这些成分的含有溶剂的组合物也是本发明的组合物的优选实施方式之一。

[0373] (3) 固化性组合物

[0374] 本发明的组合物可以用作热塑性组合物,也可以用作固化性组合物,优选用作固化性组合物。为了用作固化性组合物,在本发明的组合物中,优选包含交联性化合物。通过包含上述交联性化合物,能够对本发明的组合物赋予固化性,能够提高由该组合物得到的膜等的机械强度、耐热性等。即,作为本发明的组合物一个优选实施方式,可以举出包含交联性化合物的固化性组合物。

[0375] 作为上述交联性化合物,优选为在分子内具有2个以上能够与含硫聚合物所具有的反应性官能团反应的基团的化合物。能够与上述交联性化合物所具有的2个以上的上述反应性官能团反应的基团可以相同也可以不同。

[0376] 上述固化性组合物中,上述交联性化合物的含量没有特别限定,相对于上述固化性组合物中的含硫聚合物(含硫聚合物1、2和除此以外的含硫聚合物的合计)100质量%,上述交联性化合物的含量优选为0.1~99质量%、更优选为10~90质量%、进一步优选为20~80质量%。

[0377] 上述固化性组合物优选进一步包含聚合引发剂。作为该聚合引发剂,可以从现有公知的热聚合引发剂、光聚合引发剂中适当选择使用。例如,作为优选的聚合引发剂,可以举出自由基聚合引发剂、阳离子聚合引发剂、阴离子聚合引发剂等。

[0378] 上述聚合引发剂的含量没有特别限制,例如,相对于上述多官能聚合性单体100质量%,优选为0.01~20质量%的范围、进一步优选为0.05~10质量%、进而更优选为0.1~5质量%。

[0379] 使上述固化性组合物固化的方法没有特别限制,可以使用例如利用加热的方法(热固化)、利用活性能量射线的方法等现有公知的方法。

[0380] 在利用加热的方法的情况下,加热温度没有特别限制,优选为50~400℃、更优选为100~300℃。另外,加热时间没有特别限制,优选为0.01~10小时、更优选为0.1~2小时。

[0381] 在上述利用活性能量射线的方法的情况下,作为活性能量射线,优选紫外线或电子束,更优选紫外线。在进行紫外线照射的情况下,紫外线照射量(累计曝光量)没有特别限制,优选以达到0.001~100J/cm<sup>2</sup>的范围的方式进行照射,更优选为0.01~50J/cm<sup>2</sup>、进一步优选为0.05~10J/cm<sup>2</sup>。作为光源,可以使用各种汞灯等,优选超高压汞灯、金属卤化物灯。

[0382] 通过这些固化方法,可以得到固化性组合物的固化物。

[0383] 上述固化性组合物可以进一步包含上述无机颗粒、上述溶剂等。上述固化性组合物进一步包含上述无机颗粒和/或上述溶剂的方式是本发明的组合物的优选实施方式之

一。

[0384] 另外,由上述固化性组合物得到的固化物也是本发明之一。如上所述,本发明的组合物可以根据其他成分而采取各种优选实施方式。

[0385] (4) 涂布用组合物、成型用组合物

[0386] 本发明的组合物可以适合用作涂布用组合物、成型用组合物。

[0387] 作为上述涂布用组合物,可以使用上述本发明的组合物的各种优选实施方式的组合物,例如,优选使用上述含有溶剂的组合物,从容易得到由固化物构成的膜的方面出发,更优选使用包含交联性化合物的含有溶剂的组合物。作为上述涂布用组合物,进一步优选使用包含上述交联性化合物和上述无机颗粒的含有溶剂的组合物。

[0388] 涂布上述涂布用组合物的方法没有特别限制,可以采用现有公知的方法。其中,优选旋涂、棒涂、刮刀涂布、喷墨涂布等。

[0389] 涂布的厚度没有特别限制,根据所得到的膜的用途等适当选择即可。例如在用作光学材料的情况下,优选以所得到的膜的厚度成为 $0.1 \sim 1000\mu\text{m}$ 的方式调整涂布厚度。上述涂布厚度更优选为 $0.5 \sim 100\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $1 \sim 10\mu\text{m}$ 。

[0390] 优选对涂布本发明的组合物而成的膜(涂膜)进行加热和/或活性能量射线照射。通过进行加热,能够蒸发除去涂膜中包含的溶剂。在上述涂布用组合物包含上述交联性化合物的情况下,通过进行加热或者进行活性能量射线照射,能够促进涂膜中包含的交联性化合物与含硫聚合物的交联反应,得到由固化物构成的膜。

[0391] 在对涂布本发明的组合物而成的膜(涂膜)进行加热的情况下,加热温度没有特别限制,优选为 $50 \sim 400^\circ\text{C}$ 、更优选为 $100 \sim 300^\circ\text{C}$ 。另外,加热时间没有特别限制,优选为 $0.01 \sim 10$ 小时、更优选为 $0.1 \sim 2$ 小时。

[0392] 作为上述活性能量射线,优选紫外线或电子束,更优选紫外线。在进行紫外线照射的情况下,紫外线照射量(累计曝光量)没有特别限制,优选以达到 $0.001 \sim 100\text{J}/\text{cm}^2$ 的范围的方式进行照射,更优选为 $0.01 \sim 50\text{J}/\text{cm}^2$ 、进一步优选为 $0.05 \sim 10\text{J}/\text{cm}^2$ 。

[0393] 作为光源,可以使用各种汞灯等,优选超高压汞灯、金属卤化物灯。

[0394] 涂布本发明的组合物的基材没有特别限制,优选例如:玻璃板、石英板、有机树脂膜、有机树脂成型物、在它们的表面具有透明无机氧化物层的膜、片、板等透光性基板;Si半导体基板、InGaAs等化合物半导体基板等光接收基板;LED、有机EL、激光二极管(半导体激光器)等发光基板等。

[0395] 在将本发明的组合物用作成型用组合物的情况下,可以使用上述各种优选实施方式的组合物。其中,优选使用上述固化性组合物或上述含有无机颗粒的组合物,更优选使用进一步含有无机颗粒的固化性组合物。

[0396] 作为成型方法,可以举出现有公知的方法,例如注射成型法、T模法、吹胀法、压印成型法、纳米压印成型法等使用模具、树脂模具的成型法、浇注法等。

[0397] 在使用固化性组合物作为成型用组合物的情况下,在这些成型方法中,出于促进交联反应等目的,例如优选在成型后进行加热和/或活性能量射线照射。加热时的加热温度、时间在采用的成型方法中适当选择即可。关于活性能量射线照射的优选方式、条件也同样。通过上述方法,得到成型为所期望的形状、例如透镜、片、膜等形状的材料。

[0398] 本发明的组合物也可以用作热塑性材料。作为此时的成型方法,没有特别限定,可

以举出注射成型、挤出成型、T模法、吹胀法等通常作为热塑性树脂的加工方法所公知的方法。另外,也可以通过浇注法、涂布等方法成型为所期望的形状。作为上述形状,没有特别限定,可以举出透镜、片、膜等公知的各种形状。

[0399] 除了上述含硫聚合物(含硫聚合物1、2和除此以外的含硫聚合物)、无机颗粒、溶剂、交联性化合物等以外,本发明的组合物还可以含有例如颜料、染料、抗氧化剂、紫外线吸收剂、树脂、反应性稀释剂、光稳定剂、增塑剂、非反应性化合物、链转移剂、热聚合引发剂、厌氧聚合引发剂、阻聚剂、无机填充剂、有机填充剂、偶联剂等密合改善剂、热稳定剂、防菌·防霉剂、阻燃剂、消光剂、消泡剂、流平剂、湿润·分散剂、防沉降剂、增稠剂·防流挂剂、防发花剂、乳化剂、防滑/防刮擦剂、防结皮剂、干燥剂、防污剂、抗静电剂、导电剂(静电助剂)等成分。这些成分可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0400] 这些成分可以从公知物中适当选择使用。另外,它们的混配量可以适当设定。

[0401] 在本发明的组合物为光学材料用的情况下,可以根据光学材料的用途适当地包含其他成分。作为上述其他成分,具体而言,可以适当地举出紫外线吸收剂、IR截止剂、反应性稀释剂、颜料、染料、抗氧化剂、光稳定剂、增塑剂、非反应性化合物、消泡剂等。

[0402] 4. 用途

[0403] 本发明的含硫聚合物1和包含该聚合物1的含硫聚合物组合物1、以及本发明的含硫聚合物2和包含该聚合物2的含硫聚合物组合物2适合于光学材料、光学器件构件、显示器件构件等中。作为这样的用途,具体而言,可以举出例如眼镜镜片、(数字)照相机、移动电话用照相机或车载照相机等照相机用摄像透镜、光束会聚透镜、光漫射用透镜等透镜、LED用密封材料、光学用粘接剂、光学用粘接合材料、光传输用接合材料、滤光器、衍射光栅、衍射光学元件、棱镜、光导元件、表面玻璃、显示装置用玻璃罩等透明玻璃或玻璃罩等光学用途;光传感器(光学传感器(CMOS传感器、TOF传感器等))、光开关、LED、微型LED、发光元件、光波导管、合波器、分波器、断路器、光分路器、光纤粘接剂等光学器件用途;LCD、有机EL或PDP等显示元件用基板、滤色器用基板、触控面板用基板、触控面板等中使用的折射率匹配(index matching)材料、显示屏保护膜、显示屏背光源、导光板、防反射膜、防雾膜、LED·有机EL等光提取改进剂等显示装置用途;等等。

[0404] 其中,更优选摄像透镜、滤光器、衍射光栅、衍射光学元件、棱镜、光导元件、LED、微型LED、发光元件、滤色器、触控面板。另外,本发明的含硫聚合物1、2容易成为通常在可见区域、红外区域不具有吸收的区域宽的聚合物。这样的聚合物也适合用作可见区域、红外区域的光学材料。

[0405] 本发明的含硫聚合物1、2以及包含该聚合物1、2的含硫聚合物组合物1、2除了用于光学用途以外,还可以用于机械部件材料、电气/电子部件材料、汽车部件材料、土木建筑材料、成型材料等、以及涂料或粘接剂的材料等各种用途。例如,本发明的含硫聚合物1、2容易成为通常耐热性优异的聚合物,这种耐热性优异的聚合物也可以用于耐热材料、强介电材料、散热材料、电池材料的隔膜、气体分离膜或液体分离膜等过滤器、燃料电池、Li电池等电极材料、电解质材料等电池构件。另外,也可以适合用作利用了低介电性的绝缘材料、天线材料等。

[0406] 本发明的含硫聚合物1、2以及包含该聚合物1、2的含硫聚合物组合物1、2可以适合用作成型材料。作为成型方法,可以举出现有公知的注射成型、T模法、吹胀法、压印成型、纳

米压印成型等利用模具、树脂模具的成型等。也可以通过浇注法、涂布等方法成型为所期望的形状。作为上述形状,没有特别限定,可以举出透镜、片、膜等公知的各种形状。

[0407] 另外,本发明的含硫聚合物1、2以及包含该聚合物1、2的含硫聚合物组合物1、2能够适合于通过现有公知的等离子体蚀刻等蚀刻工序、现有公知的利用溶解性差的抗蚀剂工序进行的加工。另外,也能够适合于通过旋涂、棒涂、刮刀涂布、喷墨涂布等进行的涂布。从加工性良好的方面出发,包含本发明的含硫聚合物1、2的组合物优选为热塑性树脂组合物,另外,从粘度降低、成型时对细小模具或树脂模具的追随性良好的方面出发,优选为固化性树脂组合物。

[0408] 如上所述,本发明的含硫聚合物1、2以及包含该聚合物1、2的含硫聚合物组合物1、2可以适用于包括光学用途在内的广泛的用途。

[0409] 实施例

[0410] 以下举出实施例进一步详细地说明本发明,但本发明并不仅限于这些实施例。需要说明的是,只要没有特别声明,“份”是指“质量份”,“%”是指“质量%”。各实施例、各比较例中得到的各聚合物、各实施例中使用的含硫醚聚合物等的评价按照下述方法进行。

[0411] <重金属量的测定>

[0412] 使用ICP发射光谱分析装置ICP-8100(岛津制作所制),在适当的等离子体条件(高频输出功率1.4kW、冷却剂气体20.0L/min、等离子体气体1.40L/min、载气0.60L/min、等离子体光源)下进行测定,基于标准曲线评价聚合物中的重金属量(铁量),求出相对于聚合物的重金属量(ppm)。作为测定样品,按照聚合物的浓度为0.1~10质量%的方式,使用N-甲基吡咯烷酮作为溶剂,适当稀释而使用。

[0413] <重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)>

[0414] 通过凝胶渗透色谱(GPC)法在下述条件下进行测定,求出聚合物的重均分子量(Mw)、数均分子量(Mn)。

[0415] 装置1:岛津制作所制、CBM-20A。

[0416] 装置2:安捷伦科技公司制、1260Infinity。

[0417] 检测器:差示折射率检测器(RI)(岛津制作所制、SPD-20MA)和紫外可见红外分光光度计(岛津制作所制、SPD-20MA)。

[0418] 柱:东曹公司制、TSKgel SuperHM-N。

[0419] 柱温:40℃。

[0420] 流速:0.3ml/min。

[0421] 标准曲线:聚苯乙烯标准品。

[0422] 洗脱液:氯仿、四氢呋喃。

[0423] <MALDI(飞行时间质谱分析)>

[0424] 对于所得到的聚合物,在下述条件下进行MALDI测定。

[0425] 装置:飞行时间质谱分析装置(Bruker公司制、AutoflexIII)

[0426] 样品制备:在1.0g的四氢呋喃中溶解约2mg的测定试样、作为基质剂的20mg的2,5-二羟基苯甲酸、作为电离剂的2.0mg的碘化钠,将制备的溶液涂布于测定用靶板上后,在室温下干燥100分钟左右。

[0427] <<sup>1</sup>H-NMR>

- [0428] 对于所得到的聚合物,在下述条件下进行<sup>1</sup>H-NMR测定。
- [0429] 装置:日本电子株式会社制、核磁共振装置(400MHz)。
- [0430] 测定溶剂:氘代二氯甲烷、氘代氯仿。
- [0431] 样品制备:将几mg~几十mg所得到的聚合物溶解于测定溶剂中。
- [0432] <<sup>13</sup>C-NMR>
- [0433] 根据需要,在下述条件下进行<sup>13</sup>C-NMR测定。
- [0434] 装置:日本电子株式会社制、核磁共振装置(400MHz)。
- [0435] 测定溶剂:氘代氯仿。
- [0436] 样品制备:将几十mg~几百mg所得到的聚合物溶解于测定溶剂中。
- [0437] <FAB-MS>
- [0438] 对于所得到的聚合物,在下述条件下进行FAB-MS测定。
- [0439] 装置:日本电子株式会社制、高分辨率双聚焦质谱仪(JMS-700)。
- [0440] 样品制备:在1.0g的氯仿中溶解约1mg的测定试样、作为基质剂的5mg的3-硝基苜醇。
- [0441] <IR>
- [0442] 对于所得到的聚合物,在下述条件下进行IR测定。
- [0443] 装置:JASCO公司制傅利叶变换红外分光光度计(FT/IR-6100)。
- [0444] 样品制备:将约2mg的样品用约300mg的干燥溴化钾(KBr)稀释。将混合物用研钵和研棒研碎并进行成型。
- [0445] <元素含有比例O/S比>
- [0446] 将聚合物溶液0.25ml旋涂在硅晶片上,使用由此成膜的试样,利用JEOL公司制造的光电子分光装置(JPS-9010TR、XPS装置、光源:Mg、X射线输出功率:400W)测定源自硫原子的2p轨道的峰强度和源自氧原子的1s轨道的峰强度,计算出其积分比,由此计算出O/S比。根据需要还测定了源自碳原子的1s轨道的峰强度,将其结果也考虑在内来计算O/S比。另外,关于硫原子峰,对于能够进行硫醚和二硫醚的峰分离的峰,还计算出硫醚/二硫醚比。需要说明的是,测定方法和键能的位置等参考Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy(JEOL公司、1991年3月发行)。通过<sup>1</sup>H-NMR测定,对于能够进行硫醚与亚砷的峰分离的峰,通过计算各自的积分比而计算出O/S比。
- [0447] <键能>
- [0448] 将聚合物溶液0.25ml旋涂在硅晶片上,使用由此成膜的试样,利用JEOL公司制光电子分光装置(JPS-9010TR、XPS装置),根据硫原子的2p<sub>3/2</sub>轨道的峰位置测量键能。
- [0449] <有机元素分析>
- [0450] 对于所得到的聚合物,利用下述装置进行元素分析测定。
- [0451] 装置:J-SCIENCE LAB公司制、JM10。
- [0452] <可见光透射率>
- [0453] (试样制备)
- [0454] 对于实施例和比较例中得到的聚合物(氧化反应后的聚合物),利用氯仿制备以10质量%的浓度分别溶解有聚合物的溶液。将所得到的溶液以200rpm左右×60s旋涂在对可见光几乎不具有吸收的玻璃基板上(松浪硝子工业公司制、S1111),在100℃下干燥10分钟,

形成薄膜(厚度1 $\mu$ m)。

[0455] (测定1:薄膜的透射率)

[0456] 利用分光光度计(日本分光公司制、紫外可见红外分光光度计V-700系列)测定所得到的薄膜的透射率。为了评价可见光透射率,以400nm的透射率进行比较。需要说明的是,将空气作为对样品。上述透射率为平行光线透射率。

[0457] (测定2:加热后的薄膜的透射率)

[0458] 将上述薄膜的透射率的评价中使用的薄膜在260 $^{\circ}$ C加热10分钟,将加热后的薄膜作为试样,测定透射率。测定方法和条件与上述薄膜的透射率相同。

[0459] (单体的合成)

[0460] [合成例1]

[0461] 双(2-甲基苯基)二硫醚的合成

[0462] 向500mL的三口烧瓶中加入水(98mL)、邻甲苯硫醇(2-甲基苯硫醇)(18.2g、0.147mol)、四丁基碘化铵(54.3mg、0.147mol),进一步以1mL/分钟滴加30%过氧化氢水(15.2mL、0.147mol),在60 $^{\circ}$ C搅拌2小时。冷却至室温,除去上清(水层),接着加入硫代硫酸钠水溶液,在室温下搅拌2小时,除去上清(水层)。过滤出反应固体,依次用纯水、甲醇清洗,经过真空干燥,回收双(2-甲基苯基)二硫醚。收率为98%。

[0463] 通过 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 和FAB-MS确认为双(2-甲基苯基)二硫醚(2,2'-二甲基二苯基二硫醚)。

[0464] [合成例2]

[0465] 2,2'-二硫代二苯甲酸二甲酯的合成

[0466] 向2.0L的三口烧瓶中加入甲醇(1.1L),接着,缓慢加入98%硫酸(4.7mL)并搅拌。搅拌后,加入2,2'-二硫代二苯甲酸(101.10g、0.33mol),加热回流48小时。反应结束后,将反应液冷却至室温后,过滤出沉淀的反应固体,依次用甲醇、纯水清洗,在室温下进行4小时真空干燥,由此回收2,2'-二硫代二苯甲酸二甲酯。收率为99%。

[0467] 通过利用 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 、XPS、FAB-MS进行分析,确认产物的结构。

[0468] [合成例3]

[0469] 双(4-甲基苯基)二硫醚的合成

[0470] 将合成例1中的原料变更为对甲苯硫醇(4-甲基苯硫醇)来代替邻甲苯硫醇,除此以外,在与合成例1同样的条件下进行合成反应,以98%的收率得到双(4-甲基苯基)二硫醚。

[0471] 通过 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 和FAB-MS确认为双(4-甲基苯基)二硫醚(4,4'-二甲基二苯基二硫醚)。

[0472] (含硫聚合物的制造)

[0473] [实施例1]

[0474] 向50mL的试管中加入二苯基二硫醚(10.92g、50.00mmol)、合成例1中得到的双(2-甲基苯基)二硫醚(2.46g、10.00mmol)、氯化铁(III)(486.57mg、3.00mmol)、TfOH(三氟甲磺酸)(90.05mg、0.60mmol)。接着,一边将试管加热至160 $^{\circ}$ C一边进行10分钟氮气吹扫(20mL/分钟)后,切换为空气鼓泡(20mL/分钟),搅拌40小时,由此进行氧化聚合。搅拌结束后,在160 $^{\circ}$ C将所得到的聚合反应液抽出,冷却至室温。冷却后,将固化的反应物粉碎,将粉末干燥

后,得到黑色的聚合物(Po1)粉末。收率为75% (按添加物100%残留的情况计算)。

[0475] 所得到的聚合物(Po1)的结构通过进行<sup>1</sup>H-NMR、XPS、GPC、MALDI、元素分析的各种分析来鉴定。其结果,在<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、400MHz、ppm)中,在 $\delta=7.18$ (m, 29H)、 $2.25$ (s, 3H)确认到峰,在XPS测定中,在160.3-165.0eV确认到峰,通过峰分离,在160.3-165.0eV(硫醚)和163.6-165.0eV(二硫醚)能够分离出峰,硫醚与二硫醚的峰面积比为96:4。另外,通过元素分析,确认为H=4.3%、C=66.9%、S=28.8%的组成(聚芳硫醚)。

[0476] [实施例2]

[0477] 除了在实施例1中追加Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(过硫酸钠)(142.85mg、0.600mmol)以外,在与实施例1同样的条件下进行聚合反应。通过聚合反应,得到黑色的聚合物(Po2)粉末。收率为80% (按添加物100%残留的情况计算)。

[0478] 所得到的聚合物(Po2)的结构通过进行<sup>1</sup>H-NMR、XPS、GPC、MALDI、元素分析的各种分析来鉴定。其结果,在<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、400MHz、ppm)中,在 $\delta=7.18$ (m, 27H)、 $2.25$ (s, 3H)确认到峰,另外,通过元素分析,确认为H=4.2%、C=68.3%、S=27.5%的组成(聚芳硫醚)。

[0479] [实施例3]

[0480] 向50mL的试管中加入二苯基二硫醚(10.92g、50.00mmol)、合成例1中得到的双(2-甲基苯基)二硫醚(2.46g、10.00mmol)、氯化铁(III)(486.57mg、3.00mmol)、(+)-CSA((+)-10-樟脑磺酸)(139.38mg、0.600mmol)、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(过硫酸钠)(142.85mg、0.600mmol)。接着,一边将试管加热至160℃一边进行10分钟氮气吹扫(20mL/分钟)后,切换为空气鼓泡(20mL/分钟),搅拌40小时,由此进行氧化聚合。搅拌结束后,在160℃将所得到的聚合反应液抽出,冷却至室温。冷却后,将固化的反应物粉碎,将粉末干燥后,得到黑色的聚合物(Po3)粉末。收率为92% (按添加物100%残留的情况计算)。

[0481] 所得到的聚合物(Po3)的结构通过进行<sup>1</sup>H-NMR、XPS、GPC、MALDI、元素分析的各种分析来鉴定。其结果,在<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、400MHz、ppm)中,在 $\delta=7.18$ (m, 24H)、 $2.25$ (s, 3H)确认到峰,通过元素分析,确认为H=4.2%、C=68.3%、S=27.5%的组成。另外,在MALDI测定中观察到m/z107.99、m/z122.00的重复峰,确认为包含-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S<sup>-</sup>、-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)S<sup>-</sup>作为构成要素的聚合物(聚芳硫醚)。

[0482] [实施例4]

[0483] 在上述实施例3中不添加三氟甲磺酸而进行反应,除此以外,与实施例3同样地在同样的条件下进行聚合反应。通过聚合反应,得到黑色的聚合物(Po4)粉末。收率为90% (按添加物100%残留的情况计算)。

[0484] 所得到的聚合物(Po4)的结构通过进行<sup>1</sup>H-NMR、XPS、GPC、MALDI、元素分析的各种分析来鉴定。其结果,在<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、400MHz、ppm)中,在 $\delta=7.18$ (m, 25H)、 $2.25$ (s, 3H)确认到峰,通过元素分析,确认为H=4.3%、C=67.9%、S=27.8%的组成(聚芳硫醚)。

[0485] [实施例5]

[0486] 除了将上述实施例3中的氯化铁(III)变更为氯化铁(II)(377.33mg、3.00mmol)而进行反应以外,在与实施例3同样的条件下进行聚合反应。通过聚合反应,得到黑色的聚合物(Po5)粉末。收率为90% (按添加物100%残留的情况计算)。

[0487] 所得到的聚合物(Po5)的结构通过进行<sup>1</sup>H-NMR、XPS、GPC、元素分析的各种分析来鉴定。其结果,在<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、400MHz、ppm)中,在 $\delta=7.18$ (m, 25H)、 $2.25$ (s, 3H)确认到峰,

通过元素分析,确认为H=4.3%、C=68.8%、S=26.9%的组成(聚芳硫醚)。

[0488] [实施例6]

[0489] 向1.0L的三口烧瓶中加入二苯基二硫醚(218.33g、1.00mol)、合成例1中得到的双(2-甲基苯基)二硫醚(49.21g、0.20mol)、氯化铁(III)(9.73g、60.00mmol)、(+)-CSA((+)-10-樟脑磺酸)(2.79g、12.00mmol)、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (过硫酸钠)(2.86g、12.00mmol)。接着,一边将三口烧瓶加热至160℃一边进行10分钟氮气吹扫(20mL/分钟)后,切换为空气鼓泡(150mL/分钟),搅拌40小时,由此进行氧化聚合。搅拌结束后,在160℃将所得到的聚合反应液抽出,冷却至室温。冷却后,将固化的反应物粉碎,将粉末干燥后,得到黑色的聚合物(Po6)粉末。收率为93%(按添加物100%残留的情况计算)。

[0490] 所得到的聚合物(Po6)的结构通过进行 $^1\text{H-NMR}$ 、XPS、GPC、MALDI、元素分析的各种分析来鉴定。其结果,在 $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 、400MHz、ppm)中,在 $\delta=7.18$ (m, 23H)、 $2.25$ (s, 3H)确认到峰,通过元素分析,确认为H=4.3%、C=68.1%、S=27.6%的组成(聚芳硫醚)。

[0491] [实施例7]

[0492] 向1.0L的三口烧瓶中加入二苯基二硫醚(262.00g、1.20mol)、氯化铁(III)(9.73g、60.00mmol)、(+)-CSA((+)-10-樟脑磺酸)(2.79g、12.00mmol)、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (过硫酸钠)(2.86g、12.00mmol)。接着,一边将三口烧瓶加热至160℃一边进行10分钟氮气吹扫(20mL/分钟)后,切换为空气鼓泡(150mL/分钟),搅拌20小时,由此进行氧化聚合。搅拌结束后,在160℃将所得到的聚合反应液抽出,冷却至室温。冷却后,将固化的反应物粉碎,将粉末干燥后,得到黑色的聚合物(Po7)粉末。收率为87%(按添加物100%残留的情况计算)。

[0493] 所得到的聚合物(Po7)的结构通过进行 $^1\text{H-NMR}$ 、XPS、GPC、MALDI、元素分析的各种分析来鉴定。在 $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 、400MHz、ppm)中,在 $\delta=7.16$ (m, 4H)确认到峰,通过元素分析,确认为H=4.8%、C=66.9%、S=28.3%的组成(聚苯硫醚)。

[0494] [实施例8]

[0495] 向1.0L的三口烧瓶中加入二苯基二硫醚(218.33g、1.00mol)、合成例2中得到的2,2'-二硫代二苯甲酸二甲酯(66.88g、0.20mol)、氯化铁(III)(9.73g、60.00mmol)、(+)-CSA((+)-10-樟脑磺酸)(2.79g、12.00mmol)、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (过硫酸钠)(2.86g、12.00mmol)。

[0496] 接着,一边将三口烧瓶加热至160℃一边进行10分钟氮气吹扫(20mL/分钟)后,切换为空气鼓泡(150mL/分钟),搅拌150小时,由此进行氧化聚合。搅拌结束后,在160℃将所得到的聚合反应液抽出,冷却至室温。冷却后,将固化的反应物粉碎,将粉末干燥后,得到黑色的聚合物(Po8)粉末。收率为78%(按添加物100%残留的情况计算)。

[0497] 所得到的聚合物(Po8)的结构通过进行 $^1\text{H-NMR}$ 、XPS、GPC、MALDI、IR、元素分析的各种分析来鉴定。其结果,在 $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ 、400MHz、ppm)中,在 $\delta=8.13$ (m, 1H)、 $\delta=7.23$ (m, 23H)、 $\delta=3.95$ (m, 3H)确认到峰,通过IR,在 $1730\text{cm}^{-1}$ 附近观测到源自酯基的峰,通过元素分析,确认为H=4.1%、C=65.2%、S=25.4%、O=5.3%的组成(聚芳硫醚)。

[0498] [实施例9]

[0499] 向50mL的试管中加入二苯基二硫醚(10.92g、50.00mmol)、合成例1中得到的双(2-甲基苯基)二硫醚(2.46g、10.00mmol)、氯化铁(III)(486.57mg、3.00mmol)、(+)-CSA((+)-10-樟脑磺酸)(139.38mg、0.600mmol)、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (过硫酸钠)(142.85mg、0.600mmol)。接着,一边将试管加热至160℃一边进行10分钟氮气吹扫(20mL/分钟)后,切换为空气鼓泡(20mL/分

钟),搅拌40小时,由此进行氧化聚合。停止空气鼓泡后,加入N-甲基吡咯烷酮10mL并搅拌10分钟后,冷却至室温,进一步加入THF(90mL)作为溶剂,搅拌10分钟后,加入纯水1.0mL(THF:水=10:1),搅拌5分钟。接着,一边用冰水浴将茄形烧瓶冰冷,一边添加三氯异氰尿酸(6.03g),搅拌1小时后,加入锌粉末(2.15g),在室温下搅拌14小时。反应结束后,通过在反应液中加入甲醇(100mL)而使产物析出,过滤反应液中的沉淀,用甲醇和纯水清洗。接着,将所得到的粉末在室温下进行真空干燥,得到白色的聚合物(Po9)粉末。收率为91%。

[0500] 所得到的聚合物(Po9)的结构通过<sup>1</sup>H-NMR、XPS、ICP、IR、元素分析、GPC来鉴定。其结果,在<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、400MHz、ppm)中,在 $\delta=7.19$ (m,6H)、 $\delta=7.56$ (m,17H)、 $2.35$ (m,3H)确认到峰,通过XPS确认到硫醚基:亚砷基:磺酸基=45:55:0mol%,通过IR,在 $2570\text{cm}^{-1}$ 附近观测到源自巯基的峰,确认末端结构为-SH。通过GPC(Mw=3050、Mn=1750)确认,末端的芳香环(结构单元)的比例相对于全部芳香环(全部结构单元)100摩尔%为7.0摩尔%。

[0501] [实施例10]

[0502] 向50mL的试管中加入二苯基二硫醚(10.92g、50.00mmol)、合成例1中得到的双(2-甲基苯基)二硫醚(2.46g、10.00mmol)、氯化铁(III)(486.57mg、3.00mmol)、(+)-CSA((+)-10-樟脑磺酸)(139.38mg、0.600mmol)、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(过硫酸钠)(142.85mg、0.600mmol)。接着,一边将试管加热至160℃一边进行10分钟氮气吹扫(20mL/分钟)后,切换为空气鼓泡(20mL/分钟),搅拌40小时,由此进行氧化聚合。停止空气鼓泡后,加入N-甲基吡咯烷酮10mL并搅拌10分钟后,冷却至室温,进一步加入THF(90mL)作为溶剂,搅拌5分钟。接着,将所得到的反应溶液滴加到3%盐酸酸性甲醇溶液2.0L中,进行聚合物的再沉淀(聚合物析出并沉淀)。再沉淀后,过滤生成的沉淀,用甲醇和纯水清洗。接着,将所得到的粉末在室温下进行真空干燥,得到白色的聚合物(Po10)粉末。收率为93%。

[0503] 所得到的聚合物(Po10)的结构通过<sup>1</sup>H-NMR、XPS、ICP、IR、元素分析来鉴定。其结果,在<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、400MHz、ppm)中,在 $\delta=7.18$ (m,23H)、 $2.35$ (m,3H)确认到峰,在XPS测定中,在160.1-164.8eV确认到峰,通过峰分离,在160.1-164.8eV(硫醚)和163.5-164.8eV(二硫醚)能够分离出峰,硫醚与二硫醚的峰面积比为96:4。另外,通过MALDI测定观察到m/z107.95、m/z122.02的重复峰,确认为包含-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>S-、-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)S-作为构成要素的聚合物。

[0504] [实施例11]

[0505] 向500mL的三口烧瓶中加入二苯基二硫醚(131.00g、0.6mol)、上述合成例3中得到的双(4-甲基苯基)二硫醚(36.01g、0.15mol)、氯化铁(III)(6.05g、37.30mmol)和(+)-CSA(1.73g、7.46mmol)、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>(1.78g、7.46mmol)。一边将试管加热至160℃一边进行10分钟氮气吹扫(20mL/分钟)后,切换为空气鼓泡(20mL/分钟),搅拌60小时,由此进行氧化聚合。停止空气鼓泡后,加入N-甲基吡咯烷酮10mL并搅拌10分钟后,冷却至室温,进一步加入THF(90mL)作为溶剂,搅拌5分钟。接着,将所得到的反应溶液滴加到3%盐酸酸性甲醇溶液2.0L中,进行聚合物的再沉淀(聚合物析出并沉淀)。再沉淀后,过滤生成的沉淀,用甲醇和纯水清洗。

[0506] 接着,将所得到的粉末在室温下进行真空干燥,得到白色的聚合物(Po11)粉末。收率为92%。

[0507] 所得到的聚合物(Po11)的结构通过<sup>1</sup>H-NMR、XPS、ICP、IR、元素分析来鉴定。其结果,在<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、400MHz、ppm)中,在 $\delta=7.20$ (m,23H)、 $2.25$ (m,3H)确认到峰,在XPS测定

中,在160.1-164.8eV确认到峰,通过峰分离,在160.1-164.8eV(硫醚)和163.5-164.8eV(二硫醚)能够分离出峰,硫醚与二硫醚的峰面积比为96:4。另外,在MALDI测定中观察到 $m/z$ 107.95、 $m/z$ 122.02的重复峰,确认为包含 $-C_6H_4S-$ 、 $-C_6H_3(CH_3)S-$ 作为构成要素的聚合物。

[0508] [实施例12]

[0509] 向200mL的三口烧瓶中加入实施例9中得到的聚合物(Po9) 20.0g,添加110mL环丁砜作为溶剂。接着,一边将三口烧瓶加热至100℃一边进行10分钟氮气吹扫(0.05L/分钟)后,自然冷却至室温。自然冷却后,将三口烧瓶浸入水冷浴中,一边进行氮气吹扫(0.03L/分钟),一边缓慢滴加氯硫酸9.83g。滴加结束后,在室温下搅拌2小时,再次一边在水冷浴中冷却三口烧瓶一边添加锌1.66g,搅拌14小时。反应结束后,将所得到的反应溶液滴加到甲醇溶液550mL中,由此使产物析出,过滤析出的沉淀后,用甲醇和纯水清洗。接着,将所得到的粉末在室温下进行真空干燥,由此得到聚合物(Po12)粉末。收率为90%。

[0510] 所得到的聚合物(Po12)的结构通过 $^1H$ -NMR、ICP、GPC、IR、元素分析来鉴定。根据基于GPC的分析结果, $M_w=3030$ 、 $M_n=1760$ 。通过IR,在 $2570cm^{-1}$ 附近观测到源自巯基的峰,通过 $^1H$ -NMR( $CDCl_3$ 、600MHz、ppm),确认到在聚合物(Po12)中存在相对于全部芳香环为24.5mol%的硫醇(-SH)基。由于聚合物(Po9)的硫醇(-SH)基的含量相对于全部芳香环(全部结构单元)100摩尔%为7.0摩尔%,因此可知本反应中引入的硫醇基的量为17.5mol%。

[0511] [实施例13]

[0512] 向100ml茄形烧瓶中加入实施例9中得到的聚合物(Po9) 4.0g、作为溶剂的THF 12g和NMP(N-甲基吡咯烷酮) 8g,搅拌10分钟,由此制备溶解有聚合物的溶液。向该溶液中加入使氧化锆分散于甲苯而成的分散液(数均粒径15nm、 $ZrO_2$ 含量16质量%) 64g,在25℃下搅拌2小时。接着,滴加己烷120mL,在25℃下搅拌1小时后,静置0.5小时。其结果,生成沉淀物。然后,进行过滤,使用将己烷和丙酮以50wt%混合而成的液体对过滤物进行清洗。接着,将所得到的粉末在室温下真空干燥,得到复合物(Po-Zr1)粉末。

[0513] 所得到的复合物(Po-Zr1)的结构通过 $^1H$ -NMR、XPS、ICP、IR、元素分析、SEM-EDS分析来鉴定。其结果,通过 $^1H$ -NMR( $CD_2Cl_2$ 、400MHz)几乎未观测到Po9以外的有机物,推测为5wt%以下。通过SEM-EDS分析,确认Po9: $ZrO_2$ 的组成比(质量比)为30质量%:70质量%。

[0514] 需要说明的是,上述分散液中的数均粒径为通过动态光散射法测定的个数基准的平均粒径。

[0515] [实施例14]

[0516] 将实施例13中得到的复合物(Po-Zr1)粉末20份和N,N-二甲基甲酰胺80份混合,利用搅拌器在100℃下搅拌10分钟,由此得到组合物。所得到的组合物为分散含有上述复合物的组合物,上述复合物中包含的聚合物(Po9)的一部分溶解于N,N-二甲基甲酰胺。

[0517] 将所得到的组合物旋涂于玻璃基板(松浪硝子工业公司制、S1111)的单面,在150℃下干燥,得到1 $\mu$ m的薄膜。

[0518] 使用分光光度计(日本分光公司制、紫外可见红外分光光度计V-700系列)测定所得到的薄膜的透射率。其结果,薄膜在波长400nm下的平行线透射率为80%。

[0519] [比较例1]

[0520] 除了将上述实施例3的氯化铁(III)变更为氯化铝来进行反应以外,在同样的条件下进行聚合反应。其结果,得到褐色液体。分子量小于400,未生成聚合物。

[0521] [比较例2]

[0522] 除了将上述实施例3的氯化铁(III)变更为VO(acac)<sub>2</sub>(乙酰丙酮钒)来进行反应以外,在同样的条件下进行聚合反应。通过反应,得到褐色液体。分子量小于400,未生成聚合物。

[0523] [比较例3]

[0524] 向50mL的试管中加入二苯基二硫醚(10.92g、50.00mmol)、合成例1中得到的双(2-甲基苯基)二硫醚(2.46g、10.00mmol)、氯化铁(III)(9.73g、60.00mmol)。接着,一边将试管加热至160℃一边进行10分钟氮气吹扫(20mL/分钟)后,切换为空气鼓泡(20mL/分钟),搅拌40小时,由此进行氧化聚合。停止空气鼓泡后,加入N-甲基吡咯烷酮20mL并搅拌30分钟后,冷却至室温,进一步加入THF(180mL)作为溶剂,搅拌10分钟。接着,将所得到的反应溶液滴加到3%盐酸酸性甲醇溶液4.0L中,进行聚合物的再沉淀(聚合物析出并沉淀)。

[0525] 进而,除去上清的溶剂后,使析出的聚合物溶解于氯仿100mL中,滴加至3%盐酸酸性甲醇溶液2.0L盐酸酸性甲醇中,由此使其再沉淀(聚合物析出并沉淀)。再沉淀后,过滤生成的沉淀,用甲醇和纯水清洗。接着,将所得到的粉末在室温下进行真空干燥,得到褐色的聚合物粉末。

[0526] 对于所得到的聚合物的结构,通过<sup>1</sup>H-NMR、XPS、ICP、IR、元素分析来鉴定。其结果,在<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、400MHz、ppm)中,在δ=7.18(m, 3H)、2.35(m, 3H)确认到峰,通过元素分析,确认为H=4.2%、C=69.5%、S=26.3%的组成(聚芳硫醚)。

[0527] [比较例4]

[0528] 向50mL的试管中加入二苯基二硫醚(10.92g、50.00mmol)、合成例1中得到的双(2-甲基苯基)二硫醚(2.46g、10.00mmol)、VO(acac)<sub>2</sub>(乙酰丙酮钒)(200.00mg、0.60mmol)、TfOH(三氟甲磺酸)(180.10mg、1.20mmol)。接着,一边将试管加热至160℃一边进行10分钟氮气吹扫(20mL/分钟)后,切换为空气鼓泡(20mL/分钟),搅拌40小时,由此进行氧化聚合。停止空气鼓泡后,加入N-甲基吡咯烷酮20mL并搅拌10分钟后,冷却至室温,进一步加入二氯甲烷(100mL)作为溶剂,搅拌10分钟。接着,将所得到的反应溶液滴加到3%盐酸酸性甲醇溶液3.0L中,进行聚合物的再沉淀(聚合物析出并沉淀)。再沉淀后,过滤生成的沉淀,用甲醇和纯水清洗。接着,将所得到的粉末在室温下进行真空干燥,得到灰色的聚合物粉末。

[0529] 对于所得到的聚合物的结构,通过<sup>1</sup>H-NMR、ICP、元素分析进行鉴定。其结果,在<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、400MHz、ppm)中,在δ=7.18(m, 28H)、2.35(m, 3H)确认到峰,确认为聚芳硫醚。

[0530] 对于实施例1~12、比较例1~4中分别得到的聚合物,对平均分子量、重金属量(铁含量)等进行评价,将结果示于表1。

[0531] 在实施例1~12中,以高收率得到聚合物。在这些实施例中,伴随聚合反应的副产物限于少量的水,而且所生成的水几乎全部在聚合反应时被蒸发除去。而且,如表1所示,实施例9、10中得到的聚合物通过聚合反应后的简易纯化减少了催化剂残渣,同时,即使在所得到的聚合物中残存有作为催化剂残渣的规定量的铁,可见光透过性也优异,并且加热后的透射率也优异。另一方面,比较例3中得到的聚合物尽管反复进行纯化,但与实施例9中得到的聚合物相比,可见光透过性差。另外,在未使用含铁物质的比较例1、2中,未得到聚合物。在比较例4中,通过使用钒化合物作为催化剂得到聚合物,而且尽管通过纯化降低了钒含量,但所得到的聚合物的可见光透过性不充分。

[0532] [表1]

[0533]

	收率 (%)	Mn	Mw	聚合物中的铁含量 (ppm)	透射率 (%)	加热后的透射率 (%)
实施例 1	75	540	1180	15,600	—	—
实施例 2	80	1250	2690	—	—	—
实施例 3	92	1580	3250	15,200	—	—
实施例 4	90	920	1990	—	—	—
实施例 5	90	1450	2930	—	—	—
实施例 6	93	1090	2350	21,500	—	—
实施例 7	87	820	1740	—	—	—
实施例 8	78	590	1180	—	—	—
实施例 9	91	1750	3050	42	87	86
实施例 10	93	1620	3200	1,960	78	81
实施例 11	92	1520	3040	—	—	—
实施例 12	90	1760	3030	—	—	—
比较例 1	—	220	300	—	—	—
比较例 2	—	200	320	—	—	—
比较例 3	—	680	1420	33,000	小于 70	小于 70
比较例 4	—	950	2440	1010(钒)	小于 70	小于 70