

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6429267号  
(P6429267)

(45) 発行日 平成30年11月28日(2018.11.28)

(24) 登録日 平成30年11月9日(2018.11.9)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8G 65/40 (2006.01)** CO8G 65/40  
**CO8G 75/0222 (2016.01)** CO8G 75/0222

請求項の数 1 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2014-92583 (P2014-92583)	(73) 特許権者	000004178 J S R株式会社 東京都港区東新橋一丁目9番2号
(22) 出願日	平成26年4月28日(2014.4.28)	(73) 特許権者	304036754 国立大学法人山形大学 山形県山形市小白川町1丁目4-12
(65) 公開番号	特開2015-209510 (P2015-209510A)	(73) 特許権者	304021417 国立大学法人東京工業大学 東京都目黒区大岡山2丁目12番1号
(43) 公開日	平成27年11月24日(2015.11.24)	(74) 代理人	110001070 特許業務法人SSINPAT
審査請求日	平成29年4月5日(2017.4.5)	(72) 発明者	上田 充 山形県米沢市城南四丁目3-16 国立大 学法人山形大学大学院理工学研究科内

最終頁に続く

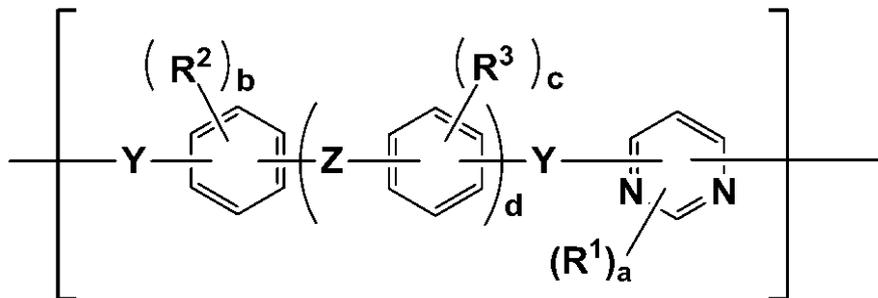
(54) 【発明の名称】 重合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式(1)で表される構造単位を有し、  
 ポリスチレン換算の数平均分子量(M<sub>n</sub>)が1,000~400,000であり、分子  
 量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)が1.5~12.0である、  
 重合体。

【化 1】



(1)

[式(1)中、

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ独立して、炭素数1~12の1価の有機基である。

aは0~2の整数であり、aが2である場合、2つのR<sup>1</sup>は同一でも異なっていてもよ

く、互いに結合して環構造の一部を形成してもよい。

b 及び c はそれぞれ独立して、0 である。

Y は独立して、- O - 又は - S - である。

Z は、- S - である。

d は 1 または 2 である。d が 2 の場合、複数の R<sup>3</sup>、Z 及び c はそれぞれ、同一であっても異なってもよい。]

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は新規重合体に関する。

【背景技術】

【0002】

高機能レンズ、反射防止コーティング、フラットディスプレイ、光ディスク、光ファイバーなど、情報の記録・表示・伝達を担う光技術分野の中心にあるのが光学ポリマーであり、技術の高度化により、耐熱性や高い屈折率などが必要とされる。

従来、レンズなどの光学部品では、ガラスやセラミックスなどの無機材料が多用されてきたが、近年の、軽量化、低価格化へのニーズの高まりにより、多くの用途で無機材料から樹脂への置換が進んでいる。

【0003】

樹脂は無機材料に比べ屈折率を制御しにくい、高屈折率の樹脂を得るために、分極率の高い元素又は基の導入が効果的であり、フッ素以外のハロゲン原子、硫黄原子、金属原子、芳香族環などの導入が効果的であると考えられている。特に硫黄を含んだ高屈折率ポリマーが多数報告されている（非特許文献 1～5）。

【0004】

また、N - N = C 結合や C - N = C 結合は、C = C 結合に比べて高い分子屈折を示すことも報告されている（非特許文献 2）。

このような結合を有する重合体として、特許文献 1 には、トリアジン単位含有ポリ（フェニレンチオエーテル）が記載されている。しかしながら、トリアジン単位は触媒存在下、熱により異性化することが知られている（特許文献 2）。

また、特許文献 3 には、フルオレン単位含有ポリマーが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2011 - 219643 号公報

【特許文献 2】特表 2009 - 542755 号公報

【特許文献 3】特開 2012 - 38785 号公報

【非特許文献】

【0006】

【非特許文献 1】Matsuda, T.; Funae, Y.; Yoshida, M; Takaya, T., J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem 1999, A36, 1271-1288.

【非特許文献 2】Choi, M.; Wakita, J.; Ha, C.; Ando, S., Macromolecules, 2009, 42, (14), 5112-5120.

【非特許文献 3】Liu, J.-g.; Nakamura, Y.; Shibasaki, Y.; Ando, S.; Ueda, M., Macromolecules, 2007, 40, (13), 4614-4620.

【非特許文献 4】Paquet, C.; Cyr, P. W.; Kumacheva, E.; Manners, I., Chem. Commun. (Cambridge, U. K.) 2004, 234-235.

【非特許文献 5】Manners, I., J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 2002, 4, S221-S223.

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 7 】

しかしながら、さらに、耐熱性、高屈折性及び成形性にバランスよく優れる重合体が求められており、前記重合体には、改良の余地があった。

本発明は、以上のことに鑑みてなされたものであり、耐熱性、高屈折性及び成形性にバランスよく優れる重合体を提供することを課題とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 8 】

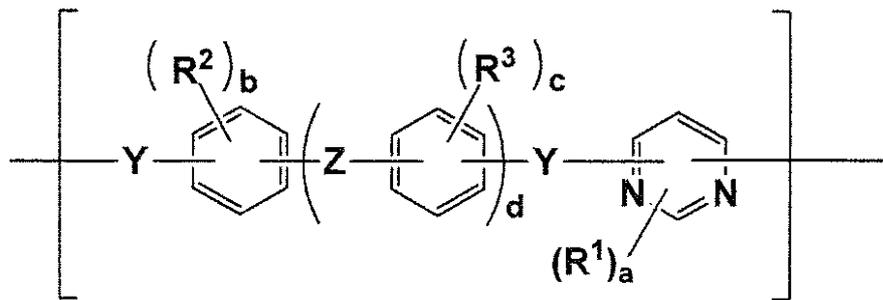
本発明者らは、前記課題を解決すべく、鋭意研究した。その結果、特定の構造単位を有する重合体によれば、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。本発明の態様例は、以下 [ 1 ] ~ [ 2 ] に示すことができる。

10

## 【 0 0 0 9 】

[ 1 ] 下記式 ( 1 ) で表される構造単位を有する重合体。

## 【化 1】



20

(1)

[ 式 ( 1 ) 中、

$R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 12 の 1 価の有機基である。

$a$  は 0 ~ 2 の整数であり、 $a$  が 2 である場合、2 つの  $R^1$  は同一でも異なってもよく、互いに結合して環構造の一部を形成してもよい。

$b$  及び  $c$  はそれぞれ独立して、0 ~ 4 の整数である。 $b$  が 2 以上の場合、複数の  $R^2$  は、同一でも異なってもよく、少なくとも 2 つの  $R^2$  が互いに結合して環構造の一部を形成してもよい。 $c$  が 2 以上の場合、複数の  $R^3$  は、同一でも異なってもよく、少なくとも 2 つの  $R^3$  が互いに結合して環構造の一部を形成してもよい。

30

$Y$  は独立して、 $-O-$  又は  $-S-$  である。

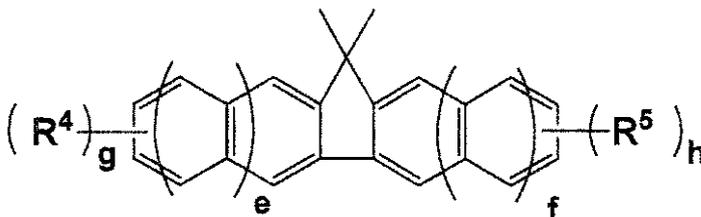
$Z$  は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$  又は 2 価の有機基である。

$d$  は 0 ~ 2 の整数である。 $d$  が 2 の場合、複数の  $R^3$ 、 $Z$  及び  $c$  はそれぞれ、同一であっても異なってもよい。]

## 【 0 0 1 0 】

[ 2 ] 前記式 ( 1 ) における  $Z$  が、 $-S-$  又は下記式 ( 2 ) で表される基である [ 1 ] に記載の重合体。

## 【化 2】



40

(2)

[ 式 ( 2 ) 中、

$R^4$  及び  $R^5$  はそれぞれ独立して、炭素数 1 ~ 12 の 1 価の有機基である。

$g$  及び  $h$  はそれぞれ独立して、0 ~ 6 の整数である。 $g$  が 2 以上の場合、複数の  $R^4$  は

50

、同一でも異なっていてよく、少なくとも2つの $R^4$ が互いに結合して環構造の一部を形成してもよい。 $h$ が2以上の場合、複数の $R^5$ は、同一でも異なっていてよく、少なくとも2つの $R^5$ が互いに結合して環構造の一部を形成してもよい。

$e$ 及び $f$ はそれぞれ独立して、0又は1である。]

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、耐熱性、高屈折性及び成形性にバランスよく優れる重合体を提供することができる。

さらに、本発明によれば、高い屈折率及び光線透過率を有し、かつ、耐熱性に優れる重合体を提供することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、実施例1で得られた重合体P1の $^1H$  NMRスペクトルである。

【図2】図2は、実施例1で得られた重合体P1の $^{13}C$  NMRスペクトルである。

【図3】図3は、実施例1で得られた重合体P1のDSC曲線である。

【図4】図4は、実施例1で得られた重合体P1のUV-visスペクトルである。

【図5】図5は、実施例2で得られた重合体P2の $^1H$  NMRスペクトルである。

【発明を実施するための形態】

【0013】

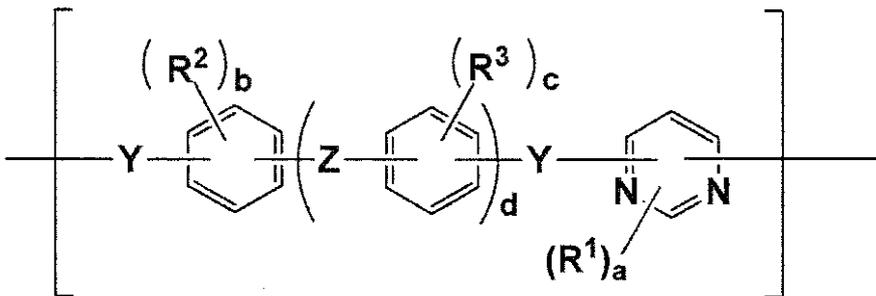
重合体

20

本発明に係る重合体は、下記式(1)で表される構造単位を有する重合体(以下「重合体(1)」ともいう。)である。重合体(1)は、耐熱性、高屈折性及び成形性にバランスよく優れる。

【0014】

【化3】



30

(1)

[式(1)中、

$R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ はそれぞれ独立して、炭素数1~12の1価の有機基である。

$a$ は0~2の整数であり、 $a$ が2である場合、2つの $R^1$ は同一でも異なっていてよく、互いに結合して環構造の一部を形成してもよい。

$b$ 及び $c$ はそれぞれ独立して、0~4の整数である。 $b$ が2以上の場合、複数の $R^2$ は、同一でも異なっていてよく、少なくとも2つの $R^2$ が互いに結合して環構造の一部を形成してもよい。 $c$ が2以上の場合、複数の $R^3$ は、同一でも異なっていてよく、少なくとも2つの $R^3$ が互いに結合して環構造の一部を形成してもよい。

40

$Y$ は独立して、 $-O-$ 又は $-S-$ である。

$Z$ は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 又は2価の有機基である。

$d$ は0~2の整数である。 $d$ が2の場合、複数の $R^3$ 、 $Z$ 及び $c$ はそれぞれ、同一であっても異なっていてよく、]

【0015】

$R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ における炭素数1~12の1価の有機基としては、炭素数1~12の1価の炭化水素基、並びに、該炭化水素基の少なくとも1つの炭素原子又は水素原子が、

50

酸素原子、硫黄原子及び窒素原子からなる群より選ばれる少なくとも1種の原子で置換された基等が挙げられる。

## 【0016】

このような基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、メチルチオ基(-SCH<sub>3</sub>)、エチルチオ基(-SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)、メチルスルホニル基(-SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、シクロヘキシル基、モルホリノ基、フェニル基が挙げられる。

## 【0017】

aは、0又は1が好ましい。

ピリミジン環に結合する結合手(ピリミジン環に結合するY)は、メタ位であることが好ましく、ピリミジン環の4, 6位が好ましい。また、aが1の場合、R<sup>1</sup>はピリミジン環の2位に結合していることが好ましい。

aが2の場合、2つのR<sup>1</sup>互いに結合して形成しうる環構造としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロペンタジエン環、ベンゼン環、が挙げられる。また、前記環構造における炭素-炭素結合間には、-O-、-CO-、-COO-、-OCOO-、-NR<sup>\*</sup>- (R<sup>\*</sup>は、水素原子又は1価の炭化水素基である)、-CS-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-等が導入されていてもよい。

## 【0018】

b及びcはそれぞれ独立して、0が好ましい。

b又はcが2以上の場合、少なくとも2つのR<sup>2</sup>又はR<sup>3</sup>がそれぞれ互いに結合して形成しうる環構造としては、前記2つのR<sup>1</sup>が互いに結合して形成しうる環構造と同様の環構造等が挙げられる。

## 【0019】

dは1が好ましい。

dが1又は2の場合、Z及びYのベンゼン環への置換位置は、それぞれの基が結合するベンゼン環の1及び4位であることが好ましい。

## 【0020】

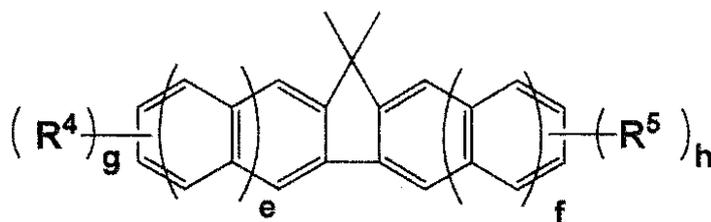
Zは、-S-又は下記式(2)で表される基であることが好ましい。

Zが-S-である場合には、高い屈折率及び光線透過率を有する重合体となる。また、この重合体は、射出成形性に優れるため、射出成形により成形体を容易に形成することができる。

一方、Zが下記式(2)で表される基である場合には、より耐熱性に優れる重合体となる。

## 【0021】

## 【化4】



(2)

[式(2)中、

R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>はそれぞれ独立して、炭素数1~12の1価の有機基である。

g及びhはそれぞれ独立して、0~6の整数である。gが2以上の場合、複数のR<sup>4</sup>は、同一でも異なってもよく、少なくとも2つのR<sup>4</sup>が互いに結合して環構造の一部を形成してもよい。hが2以上の場合、複数のR<sup>5</sup>は、同一でも異なってもよく、少なくとも2つのR<sup>5</sup>が互いに結合して環構造の一部を形成してもよい。

e及びfはそれぞれ独立して、0又は1である。]

10

20

30

40

50

## 【0022】

R<sup>4</sup>及びR<sup>5</sup>における、炭素数1～12の1価の有機基としては、前記R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>における炭素数1～12の1価の有機基で例示した基と同様の基等が挙げられる。

e及びfはそれぞれ独立して、0が好ましい。

## 【0023】

g及びhはそれぞれ独立して、0が好ましい。

g又はhが2以上の場合、少なくとも2つのR<sup>4</sup>又はR<sup>5</sup>が互いに結合して形成しうる環構造としては、前記2つのR<sup>1</sup>が互いに結合して形成しうる環構造と同様の環構造等が挙げられる。

なお、g又はhが5又は6の場合とは、それぞれe又はfが1の場合、ナフタレン環にR<sup>4</sup>又はR<sup>5</sup>が5個又は6個結合することを意味する。

10

## 【0024】

重合体(1)は、前記式(1)で表される構造単位以外の他の構造単位を含有していてもよい。他の構造単位は、本発明の効果を損なわないものであれば特に限定されない。

## 【0025】

〔重合体(1)の物性等〕

前記重合体(1)は、耐熱性に優れる重合体となるなどの点から、ポリスチレン換算の数平均分子量(M<sub>n</sub>)が、好ましくは1,000～400,000、より好ましくは10,000～200,000であり、分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)が、好ましくは1.5～12.0、より好ましくは1.7～6.0である。

20

なお、前記分子量は、下記実施例に記載の方法で測定することができる。

## 【0026】

前記重合体(1)は、D線(波長589nm)の光に対して、好ましくは1.63以上、より好ましくは1.65以上の屈折率(n<sub>D</sub>)を有する。屈折率が前記範囲にある重合体は、高い屈折率を有する重合体といえる。

なお、前記屈折率は、下記実施例に記載の方法で測定することができる。

## 【0027】

前記重合体(1)は、熱重量分析法(TGA)で測定された熱分解温度T<sub>d5</sub>(5%重量損失温度)が、好ましくは200～600、より好ましくは250～600である。

T<sub>d5</sub>が前記範囲にある重合体は、耐熱性に優れる重合体といえる。

30

なお、T<sub>d5</sub>は、具体的には、下記実施例に記載の方法で測定することができる。

## 【0028】

前記重合体(1)は、示差走査熱量(DSC)で測定されたガラス転移温度T<sub>g</sub>が、好ましくは100～250、より好ましくは120～230である。

T<sub>g</sub>が前記範囲にある重合体は、成形性に優れる。

なお、T<sub>g</sub>は、具体的には、下記実施例に記載の方法で測定することができる。

## 【0029】

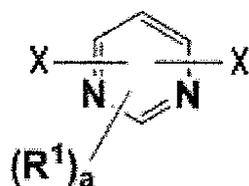
重合体の合成方法

前記重合体(1)は、例えば、下記式(A)で表される化合物と下記式(B)で表される化合物とを炭酸カリウムなどのアルカリ金属化合物の存在下、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)などの適当な有機溶媒中で加熱して重合させることによって得ることができる。

40

## 【0030】

## 【化5】



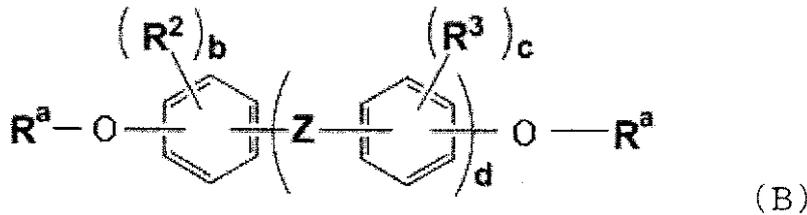
(A)

50

[式(A)中、 $R^1$ 及び $a$ はそれぞれ、式(1)中の $R^1$ 及び $a$ と同義であり、 $X$ はハロゲン原子である。]

【0031】

【化6】



10

【0032】

式(B)中、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $Z$ 、 $b$ 、 $c$ 及び $d$ はそれぞれ、式(1)中の $R^2$ 、 $R^3$ 、 $Z$ 、 $b$ 、 $c$ 及び $d$ と同義である。

式(B)中、 $R^a$ はそれぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、アセチル基、メタンスルホニル基又はトリフルオロメチルスルホニル基を示し、この中でも水素原子が好ましい。

【0033】

前記加熱の条件としては、重合反応が進行する限り特に制限されないが、加熱温度は、好ましくは $60 \sim 250$ 、より好ましくは $80 \sim 200$ であり、加熱時間は、好ましくは $0.5 \sim 100$ 時間、より好ましくは $1 \sim 24$ 時間である。

20

特に、着色のない重合体を得られる等の点から、加熱温度は、好ましくは約 $60 \sim 110$ 、加熱時間は、 $4 \sim 20$ 時間であり、さらに、低分子量成分の少ない高分子量の重合体(1)が得られる等の点から、加熱温度は、より好ましくは約 $100$ である。

【0034】

前記重合体(1)における式(A)で表される化合物と式(B)で表される化合物の使用割合は、式(A)で表される化合物と式(B)で表される化合物の合計を $100$ モル%とした場合に、式(A)で表される化合物が好ましくは $45$ モル%以上 $55$ モル%以下、より好ましくは $50$ モル%以上 $52$ モル%以下、さらに好ましくは $50$ モル%を超えて $52$ モル%以下であり、式(B)で表される化合物が好ましくは $45$ モル%以上 $55$ モル%以下、より好ましくは $48$ モル%以上 $50$ モル%以下、さらに好ましくは $48$ モル%以上 $50$ モル%未満である。

30

【0035】

反応に使用するアルカリ金属化合物としては、リチウム、カリウムおよびナトリウムなどのアルカリ金属；水素化リチウム、水素化カリウムおよび水素化ナトリウムなどの水素化アルカリ金属；水酸化リチウム、水酸化カリウムおよび水酸化ナトリウムなどの水酸化アルカリ金属；炭酸リチウム、炭酸カリウムおよび炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属炭酸塩；炭酸水素リチウム、炭酸水素カリウムおよび炭酸水素ナトリウムなどのアルカリ金属炭酸水素塩等を挙げることができる。これらは、1種または2種以上を組み合わせることも可能である。

【0036】

アルカリ金属化合物の使用量としては、前記式(B)で表される化合物中の1つの $-O-R^a$ に対し、アルカリ金属化合物中の金属原子の量が、通常 $1 \sim 3$ 倍当量、好ましくは $1.1 \sim 2$ 倍当量、さらに好ましくは $1.2 \sim 1.5$ 倍当量となる量で使用される。

40

【実施例】

【0037】

以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

【0038】

下記実施例で得られた重合体の分析条件は以下に示す通りである。

【0039】

50

## &lt; NMR スペクトル &gt;

下記実施例 1 及び 2 で得られた重合体の NMR (Nuclear Magnetic Resonance) スペクトルは以下のようにして測定した。

$^1\text{H}$  NMR スペクトル及び  $^{13}\text{C}$  NMR は、日本電子 (株) 製の JEM-EX400 FT NMR を用いて測定した。溶媒は重水素化クロロホルムを用い、基準物質としてテトラメチルシラン (0 ppm) を使用した。解析には日本電子 (株) 製の解析プログラム Delta version. 4.3.4 を用いた。ケミカルシフトは該プログラムで解析した値をそのまま用いた。

## 【 0 0 4 0 】

## &lt; 数平均分子量及び分子量分布の測定 &gt;

数平均分子量 ( $M_n$ ) 及び分子量分布 ( $M_w / M_n$ ) は、サイズ排除クロマトグラフィー (東ソー (株) 製、HLC-8320GPC、UV-8320) を用いて測定した。

なお、送液速度は 0.35 mL/min とし、カラムオープン を 40 に設定して測定を行った。分析カラムは、TSKgel Super Multipore HZ-M (4.6mmI.D. x 15cm) 2 本を直列に繋いで使用し、溶媒にはクロロホルムを用いた。

検量線はポリスチレン標準サンプル ( $M_n = 427000, 190000, 96400, 37900, 18100, 10200, 5970, 2630, 1050, 500$ ) を用いて作製した。

## 【 0 0 4 1 】

## &lt; 熱重量分析 &gt;

熱重量分析 (TGA) は、セイコーインスツル (株) 製 TGA/6200 を使用し、アルミニウムパンを用いて窒素雰囲気下、昇温速度を 10 /min とし、5% 重量減少温度を測定した。

## 【 0 0 4 2 】

## &lt; 屈折率の測定 &gt;

重合体を適量の塩化メチレンに溶解させたものをガラス板上に塗布し、常温常圧下にて一晚乾燥させることで塗膜を形成した。次いで、得られた塗膜から真空乾燥機にて残存塩化メチレンを除去し、重合体のフィルムを得た。このフィルムの屈折率を、Metricon 社製、プリズムカプラー (model PC-2010) を用いて測定した。408、633、828 nm の 3 波長の光を用いて屈折率を測定し、Cauchy の式を用いて D 線 (589 nm) に対する屈折率 ( $n_D$ ) を求めた。

## 【 0 0 4 3 】

## &lt; DSC 測定 &gt;

示差走査熱量 (DSC) 測定は、セイコーインスツル (株) 製 DSC 6200 を使用し、アルミニウムパンを用いて窒素雰囲気下で測定した。具体的には、100 から 220 まで、20 /min で昇温した (1st Heating)。その後、100 まで 20 /min で降温し、次いで、220 まで 20 /min で昇温した (2nd Heating)。

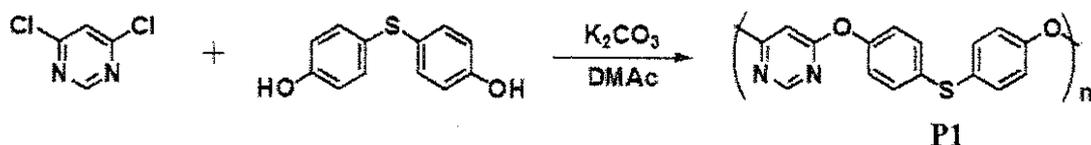
## 【 0 0 4 4 】

## [ 実施例 1 ]

窒素雰囲気下、2口ナスフラスコに、4,6-Dichloropyrimidine (0.75g, 5mmol)、Bis(4-hydroxyphenyl) Sulfide (1.09g, 5mmol)、炭酸カリウム (2.07g, 15mmol) 及び DMAc (11mL) を仕込み、100 にて 6 時間反応させた。反応終了後、蒸留水とメタノールとを用いて再沈殿させることで単離精製を行った。その後、析出物を回収し、80 にて減圧乾燥することにより、白色の固体 (重合体 P1) を得た。収率は 91% であった。

## 【 0 0 4 5 】

## 【 化 7 】



## 【 0 0 4 6 】

10

20

30

40

50

得られた重合体 P 1 の構造は、 $^1\text{H}$  NMR 及び  $^{13}\text{C}$  NMR により確認した。結果を図 1 及び 2 にそれぞれ示す。

重合体 P 1 の  $M_n$  は 108000 であり、 $M_w/M_n$  は 1.76 であり、屈折率 ( $n_D$ ) は 1.682 であり、5% 重量減少温度は 436 であった。

【0047】

得られた重合体 P 1 の DSC 測定の結果を図 3 に示す。

DSC 測定の結果より、重合体 P 1 のガラス転移温度が 132 であることが分かった。また 1st Heating では 186 で融点が見られた。このことから結晶化が起こっているのではないかと考えられる。

【0048】

得られた重合体 P 1 の、シクロヘキサノン (CHO)、 $\text{CHCl}_3$ 、テトラヒドロフラン (THF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc)、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 及びテトラクロロエタン (TCE) それぞれに対する溶解性を評価した。

室温にて重合体 P 1 (2 mg) を前記各溶媒 1 mL に入れ、10 分間攪拌後、該重合体が溶解した場合を (++) とし、室温 10 分間では溶解しなかったが、80 に加熱すると溶解した場合を (+) とし、80 による加熱でも溶解しなかった場合を (-) と評価した。結果を表 1 に示す。

【0049】

【表 1】

CHO <sup>a)</sup>	$\text{CHCl}_3$	THF	DMSO	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	DMAc	DMF	NMP	TCE <sup>b)</sup>
-	++	-	-	+	-	-	-	++

<sup>a)</sup> cyclohexanone <sup>b)</sup> tetrachloroethane

Key: (-) partially dissolved; (+) dissolved on heating; (++) dissolved at room temperature.

【0050】

重合体 P 1 は、クロロホルム及びテトラクロロエタンには良い溶解性を示した。また、テトラクロロエタン溶液からは、溶液塗布法等により、透明な自立膜を作製することができた。

【0051】

得られた重合体 P 1 (2 mg) をテトラクロロエタン 1 mL に溶解させた溶液を用い、重合体 P 1 からなる厚み 10  $\mu\text{m}$  の薄膜を作成した。この薄膜及び紫外可視光光度計 V-630 BIO (JASCO 社製) を用いて重合体 P 1 の光透過性を評価した。結果を図 4 に示す。

重合体 P 1 は、350 nm 以上の波長の光に対し、90% 以上の高い光透過率を示した。また、前記薄膜を加熱処理 (窒素下、230、6 時間) した後も、光透過性は変化せず、重合体 P 1 は優れた耐熱性を示すことが明らかとなった。

【0052】

[実施例 2]

窒素雰囲気下、2口ナスフラスコに、4,6-Dichloropyrimidine (0.45g, 3mmol)、Bis(4-hydroxyphenyl) Sulfide (0.33g, 1.5mmol)、9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)fluorene (0.53g, 1.5mmol)、炭酸カリウム (1.24g, 9mmol) 及び DMAc (7.5mL) を仕込み、100 にて 18 時間反応させた。反応終了後、蒸留水とメタノールとを用いて再沈殿させることで単離精製を行った。その後、析出物を回収し、80 にて減圧乾燥することにより、白色の固体 (重合体 P 2) を得た。収率は 93% であった。

【0053】

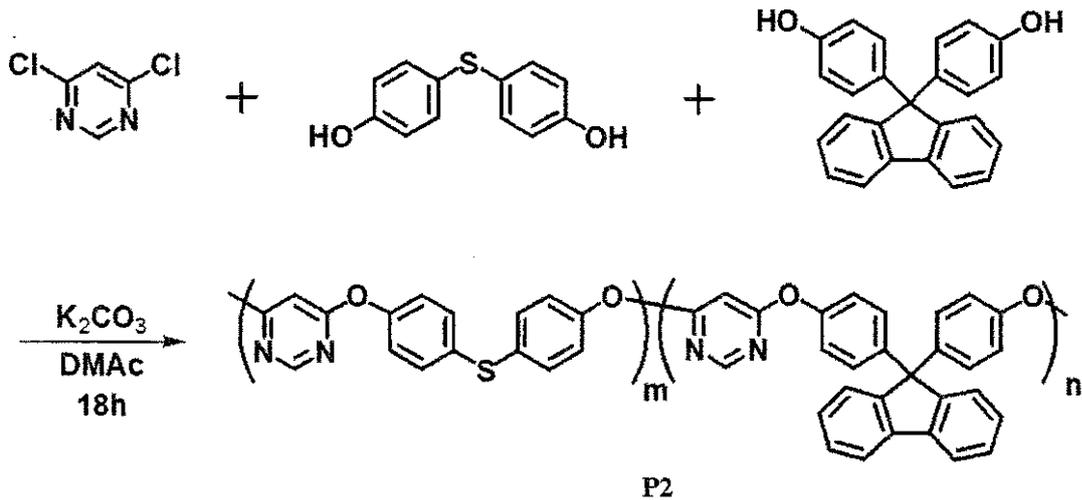
10

20

30

40

## 【化 8】



10

## 【0054】

得られた重合体 P 2 の構造は、 $^1\text{H}$  NMR により確認した。結果を図 5 に示す。

重合体 P 2 の Mn は 104000 であり、Mw / Mn は 2.11 であり、屈折率 (nD) は 1.680 であり、5% 重量減少温度は 375 であった。また、DSC 測定により求めたガラス転移温度は 205 であった。

20

## 【0055】

得られた重合体 P 2 の、シクロヘキサノン (CHO)、 $\text{CHCl}_3$ 、テトラヒドロフラン (THF)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、N, N - ジメチルアセトアミド (DMAc)、N, N - ジメチルホルムアミド (DMF)、N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) 及びテトラクロロエタン (TCE) それぞれに対する溶解性を評価した。

室温にて重合体 P 2 (2 mg) を前記各溶媒 1 mL に入れ、10 分間攪拌後、該重合体が溶解した場合を (++) とし、室温 10 分間では溶解しなかったが、80 に加熱すると溶解した場合を (+) とし、80 による加熱でも溶解しなかった場合を (-) と評価した。結果を表 2 に示す。

30

## 【0056】

## 【表 2】

CHO <sup>a)</sup>	$\text{CHCl}_3$	THF	DMSO	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	DMAc	DMF	NMP	TCE <sup>b)</sup>
++	++	++	-	++	++	++	++	++

<sup>a)</sup> cyclohexanone <sup>b)</sup> tetrachloroethane

Key: (-) partially dissolved; (+) dissolved on heating; (++) dissolved at room temperature.

## 【0057】

カルド構造を有するフルオレン骨格を導入したことにより溶解性の向上が見られた。重合体 P 2 は、クロロホルムやテトラクロロエタン、シクロヘキサノンなどの多くの有機溶媒に優れた溶解性を示した。また、重合体 P 2 をこれらの有機溶媒に溶かして得られる溶液を用いることで、溶液塗布法等により、重合体膜を容易に作成することができた。

40

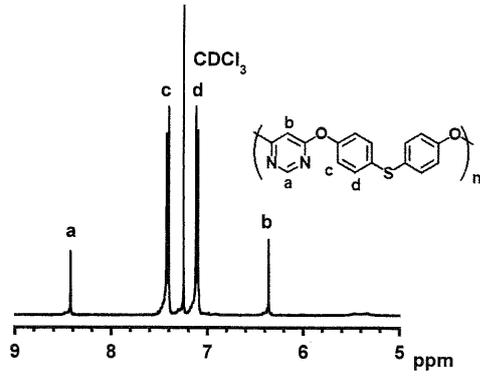
## 【産業上の利用可能性】

## 【0058】

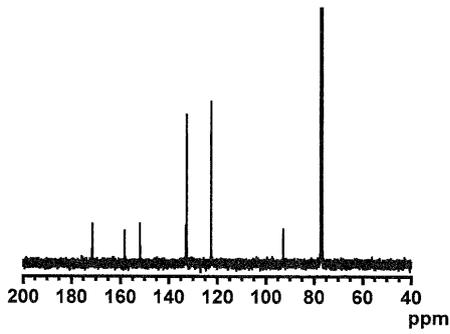
本発明の重合体 (1) は、高屈折率であり、耐熱性に優れる。従って、本発明の重合体 (1) は、高機能レンズ、反射防止コーティング、フラットディスプレイ、光ディスク、光ファイバーなど、情報の記録・表示・伝達を担う光技術分野において好適に使用され、特に、波長板、位相差板等の光学フィルム、円錐レンズ、球面レンズ、円筒レンズ等の特殊レンズ、レンズアレイなどの光学部品に好適に使用される。

50

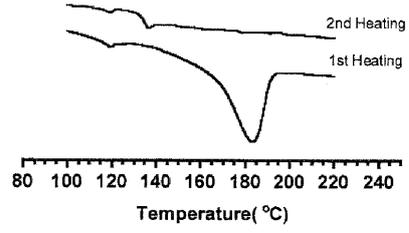
【 図 1 】



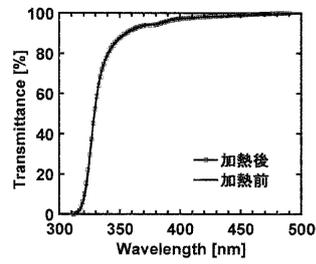
【 図 2 】



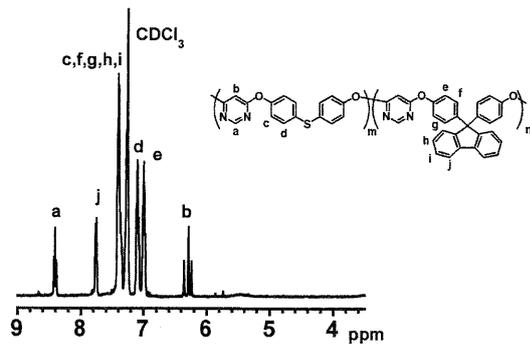
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 東原 知哉  
山形県米沢市城南四丁目3 - 16 国立大学法人山形大学大学院理工学研究科内
- (72)発明者 今井 貴之  
山形県米沢市城南四丁目3 - 16 国立大学法人山形大学大学院理工学研究科内
- (72)発明者 安藤 慎治  
東京都目黒区大岡山2丁目12番1号 国立大学法人東京工業大学内
- (72)発明者 多田羅 了嗣  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 一二三 遼祐  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内
- (72)発明者 宮木 伸行  
東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内

審査官 大 わき 弘子

- (56)参考文献 国際公開第2013/080929(WO, A1)  
米国特許出願公開第2011/0108755(US, A1)  
特開2006-002013(JP, A)  
特開2004-162034(JP, A)  
特開2004-315795(JP, A)  
特開昭63-037123(JP, A)  
特開平03-017126(JP, A)  
特開2015-209511(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 65/40  
C08G 75/0222