

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009年2月12日 (12.02.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/020096 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/04 (2006.01) C08F 220/10 (2006.01)
C08F 212/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/063961
- (22) 国際出願日: 2008年8月4日 (04.08.2008)
- (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2007-203815 2007年8月6日 (06.08.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱瓦斯化学株式会社 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目五番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 楠田 泰宏 (KUSHIDA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜新割182 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内 Niigata (JP). 菅野 裕一 (SUGANO, Yuuichi) [JP/JP]; 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜新割182 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内 Niigata (JP). 山内 達也 (YAMAUCHI, Tatsuya) [JP/JP]; 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜新割182 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内 Niigata (JP). 佐藤 英之 (SATO, Hideyuki) [JP/JP]; 〒9503112 新潟県新潟市北
- 区太夫浜新割182 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内 Niigata (JP). 島義和 (SHIMA, Yoshikazu) [JP/JP]; 〒9503112 新潟県新潟市北区太夫浜新割182 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内 Niigata (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保 (OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 プリヂェストン虎ノ門ビル6階 大谷特許事務所 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCTION OF NUCLEUS-HYDROGENATED AROMATIC VINYL / (METH)ACRYLATE COPOLYMERS

(54) 発明の名称: 核水素化された芳香族ビニル化合物 / (メタ) アクリレート系共重合体の製造方法

(57) Abstract: A process for the production of hydrogenated polymers by hydrogenating aromatic rings of aromatic vinyl/ (meth)acrylate copolymers, which comprises conducting repeatedly one or more times the operation consisting of the step (1) of adding a solution of an aromatic vinyl/ (meth)acrylate copolymer in a solvent to a reactor filled with a solvent and a supported palladium catalyst in a hydrogen atmosphere at a rate of 0.01 to 15g/h in terms of the copolymer per unit mass (g) of the supported palladium catalyst to hydrogenate the copolymer and the step (2) of recovering a hydrogenated polymer from 30 to 90% by mass of the obtained reaction mixture, either leaving the residue of the reaction mixture in the reactor or returning it to the reactor, and adding a fresh solution of the copolymer in a solvent to the resulting reactor at a rate of 0.01 to 15g/h in terms of the copolymer per unit mass (g) of the supported palladium catalyst to hydrogenate the copolymer and by which hydrogenated polymers having high transparency can be produced safely and stably.

(57) 要約: 芳香族ビニル化合物 / (メタ) アクリレート系共重合体の芳香環を水素化することによる水素化ポリマーの製造方法において、(1) 溶媒およびパラジウム担持触媒を仕込んだ反応器へ、水素雰囲気下、前記共重合体の溶媒溶液を、共重合体換算で、パラジウム担持触媒の単位質量 (g) 当たり 0.01 ~ 15 g / 時となるように添加して水素化反応を行った後、(2) 得られた反応混合液の 30 ~ 90 質量% から水素化ポリマーを得、残りの反応混合液を反応器に残しまたは戻し、新たに共重合体の溶媒溶液を、共重合体換算で、パラジウム担持触媒の単位質量 (g) 当たり 0.01 ~ 15 g / 時となるように反応器へ添加して水素化反応を行なうという操作を 1 回以上繰り返し行なう、透明度の高い水素化ポリマーの、安全かつ安定的な製造方法。

WO 2009/020096 A1

明 細 書

核水素化された芳香族ビニル化合物／(メタ)アクリレート系共重合体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、パラジウム担持触媒の存在下に芳香族ビニル化合物／(メタ)アクリレート系共重合体の芳香環を水素化(核水素化)することによる水素化ポリマーの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、環状ポリオレフィン樹脂をはじめとする非晶性プラスチックは様々な用途で用いられており、特にその光学的特徴により、光学レンズ、光ディスク基板等の光学材料としての需要が多い。この種の光学材料においては高い透明性のみならず、高耐熱性、低吸水性、機械物性等のバランスに優れた高度な性能が要求されている。

[0003] 従来用いられてきた材料は、これらの要件をすべて備えているわけではなく、解決すべき問題点をそれぞれ有している。例えば、ポリスチレンは力学的に脆い、複屈折が大きい、透明性が劣るといった欠点がある。ポリカーボネートは耐熱性に優れるが、これも複屈折が大きく、透明性もポリスチレンとほぼ同等である。ポリメタクリル酸メチルは、透明性は高いが吸水率が極めて高いため寸法安定性に乏しく耐熱性が低いことが問題である。ポリスチレンを核水素化したポリビニルシクロヘキサンは透明性に優れるが、機械強度が弱い、耐熱安定性に乏しい、他材料との接着性にも乏しいという問題がある(特許文献1～3参照)。密着性を改良させる方法として、ポリスチレンの核水素化物や共役ジエンーポリスチレンの二重結合および芳香環を水素化したものや飽和炭化水素樹脂を混合する方法(特許文献4参照)があるが、操作が煩雑である。また、スチレンのようなビニル芳香族化合物と無水マレイン酸のような不飽和二塩基酸を共重合したのち、芳香環の30%以上を核水素化する方法が開示されている(特許文献5参照)が、ポリスチレンに比べ透明性および複屈折が改良されるものの、アクリル系の樹脂に比べ、光学特性が見劣りする。また、メタクリル酸メチル(以下、MM

Aと称する。)とスチレンとの共重合体(以下、MS樹脂と称する。)は高透明性を有し、かつ寸法安定性、剛性、比重等のバランスに優れた樹脂であるが、複屈折が大きいという問題がある。一方、MS樹脂を核水素化した樹脂(以下、MSHと称する。)は、低複屈折性、低吸水性、透明性、耐熱性、機械物性、耐候性、耐光性等のバランスに優れていることが確認されている(特許文献6参照)。

[0004] 芳香族ポリマーの核水素化については既に知られているが(特許文献7参照)、透明性の高い樹脂を得るには核水素化率を上げる必要があり、ほぼ100%の核水素化率でないと、高透明性の樹脂が得られないとされてきた。これは、核水素化率が低い場合、ブロック化物を形成し全光線透過率を損なうためである。芳香族ポリマーのみならず、共役ジエン重合体などポリマーの水素化に関する例も多く知られており、Pd、Pt、Rh、Ru、Re、Niなどの金属を活性炭や酸化アルミニウム、シリカ、珪藻土などの担体に担持してなるものが主に用いられている。しかしながら、高分子量であることから反応しにくく、高い核水素化率や高い反応速度を得ることが難しく、また、繰り返し反応により触媒活性低下が起りやすい点も知られている。それらを改善するため、触媒担体の種類や細孔構造や粒径の工夫がなされている。例えば、100 μ m未満のシリカ担体上に担持したパラジウム担持触媒を用いることで、核水素化率70%程度の核水素化ポリスチレンを得る方法(特許文献1参照)や、600 \AA を超える大きな細孔を有するシリカ担体に担持した白金触媒やロジウム触媒により、核水素化ポリスチレンを得る方法(特許文献8参照)が知られている。同様に、孔体積の95%以上が450 \AA の細孔を有する多孔質担体にVIII族金属を担持し、その金属表面積が担体表面積の75%以内である触媒を用い、芳香族部位の水素化は低めに抑え、エチレン系不飽和部位を高い水素化率で水素化する方法も知られている(特許文献9参照)。

[0005] また、シリカや酸化アルミニウムに担持したVIII族金属であって、100~1000 \AA 孔径の孔容積が総孔容積の70~25%である場合に、分子量の低下なくポリスチレンが完全に水素化されるとしている文献(特許文献10参照)や、VIII亜族の金属をシリカ、酸化アルミニウムの担体に担持させたもので、100~1000 \AA の孔容積が15%未満である低分子量化合物のための市販の水素化触媒をエーテル系の酸素含有炭化

水素の存在下に使用したとき、分子量の低下を伴わずに、ポリスチレンを完全に水素化することができるとした文献(特許文献11参照)がある。また、チタニアや酸化ジルコニウムなどのIVa族元素の酸化物に担持した金属触媒により、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体などの共役ジエン系の水素化反応を行い、再使用の際にも高い活性を得ているが、共役ジエン系に限定されたものであり、芳香族の水素化に対しての言及はない(特許文献12参照)。一方、孔直径100~100000nmである部分の孔容積が全体の50~100%を占める大きな細孔容積をもつ担体上にアルカリ金属やアルカリ土類金属を添加した後、白金成分の90%以上を、担体径の外表面から深さ方向に担体径の1/10以内の表層部に担持した触媒により、芳香族-共役ジエンポリマーの芳香環を含む不飽和結合を効率良く水素化でき、金属成分の溶出も抑制できる方法が開示されている(特許文献13参照)。

[0006] また、重合反応液をそのまま活性アルミナによる触媒毒除去後に反応させることにより反応性を改善する方法(特許文献14参照)や、生産性を上げるべく固定層での反応線速度を改善する方法(特許文献15参照)が開示されている。

[0007] 高分子反応の場合、核水素化反応は溶媒の影響も大きく、一般的には、炭化水素、アルコール、エーテル、エステルなどが反応溶媒として用いられている(特許文献16参照)。しかし、炭化水素やアルコールは樹脂溶解度が低い、エーテル類のうち、例えば1,4-ジオキサンは発火点が低い、テトラヒドロフランは開環反応が起こりやすく不安定という問題がある。エステルは安全かつ比較的安定であり、速やかに反応が進行するものの、核水素化率によっては樹脂の白濁化が起こるという問題がある。そこで、エステルにアルコールを添加することにより、安全、安定かつ速やかに透明度の高い核水素化された芳香族系ポリマーを得る方法が開示されているが、2つの溶剤系を併用することになり、分離操作が煩雑になる。また、エーテル溶媒にアルコールや水を添加することにより、低核水素化率でも高透明性を維持する方法が開示されているが(特許文献17参照)、事由が明確でなく使用範囲が限定されているため、適用できない場合が多い。

[0008] 特許文献1:特許第3094555号公報

特許文献2:特開2004-149549号公報

特許文献3:特開2003-138078号公報
特許文献4:特許第2725402号公報
特許文献5:特公平7-94496号公報
特許文献6:特開2006-89713号公報
特許文献7:西独国特許第1131885号明細書
特許文献8:特表平11-504959号公報
特許文献9:特許第3200057号公報
特許文献10:特表2002-521509号公報
特許文献11:特表2002-521508号公報
特許文献12:特開平1-213306号公報
特許文献13:特開2000-95815号公報
特許文献14:特表2003-529646号公報
特許文献15:特開2002-249515号公報
特許文献16:特表2001-527095号公報
特許文献17:特許第2890748号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 上記のように、高い光学特性を有する芳香族系の水素化ポリマーを得るには、問題点が数多くある。特に、芳香族ビニル化合物と(メタ)アクリレートとの共重合体の芳香環を水素化したポリマーは、高透明性、低複屈折、高耐熱性、高表面硬度、低吸水性、低比重などの優れた特性を有しているが、安全、かつ速やかに、また、長期にわたって安定的に高い透明性を有する水素化ポリマーを得るための有用な方法は今のところ得られていない。

[0010] しかし、本発明は、核水素化された透明度の高い芳香族ビニル化合物／(メタ)アクリレート系共重合体を、安全、かつ長期間にわたって安定的に製造する方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、芳香族ビニル

化合物／(メタ)アクリレート系共重合体の芳香環を水素化することによる水素化ポリマーの製造方法において、(1)溶媒およびパラジウム担持触媒を仕込んだ反応器へ、水素雰囲気下、前記共重合体の溶媒溶液を、該共重合体の供給速度が一定範囲になるように添加して水素化反応を行った後、(2)得られた反応混合液の30～90質量%から水素化ポリマーを得、残りの反応混合液を反応器に残しまたは戻し、新たに共重合体の溶媒溶液を一定供給速度にて反応器へ添加して水素化反応を行なうという操作を行なうことにより、高透明性、低複屈折、高耐熱性、高表面硬度、低吸水性、低比重などの優れた特性をもった水素化ポリマーを、安全、かつ長期間にわたって、安定的に繰り返し得られることを見出し、本発明に至った。

[0012] すなわち本発明は、

[1]芳香族ビニル化合物／(メタ)アクリレート系共重合体の芳香環を水素化することによる水素化ポリマーの製造方法において、(1)溶媒およびパラジウム担持触媒を仕込んだ反応器へ、水素雰囲気下、前記共重合体の溶媒溶液を、共重合体換算で、パラジウム担持触媒の単位質量(g)当たり0.01～15g/時となるように添加して水素化反応を行った後、(2)得られた反応混合液の30～90質量%から水素化ポリマーを得、残りの反応混合液を反応器に残しまたは戻し、新たに共重合体の溶媒溶液を、共重合体換算で、パラジウム担持触媒の単位質量(g)当たり0.01～15g/時となるように反応器へ添加して水素化反応を行なうという操作を1回以上繰り返し行なう、水素化ポリマーの製造方法、

[2]水素化を反応温度150～250℃および水素圧5～15MPaで行なう、上記[1]に記載の水素化ポリマーの製造方法、

[3]共重合体の溶媒溶液を添加し終えた時点での共重合体および水素化ポリマーの濃度の合計が1～40質量%である、上記[1]または[2]に記載の水素化ポリマーの製造方法、

[4]共重合体の溶媒溶液を添加し終えた後、攪拌を0.1～24時間行なう、上記[1]～[3]のいずれかに記載の水素化ポリマーの製造方法、

[5]共重合体の構成単位において、芳香族ビニル化合物の構成単位に対する(メタ)アクリレート由来の構成単位のモル比が0.25～4である、上記[1]～[4]のいずれ

れかに記載の水素化ポリマーの製造方法、

[6]共重合体の重量平均分子量が10,000～1,000,000である、上記[1]～[5]のいずれかに記載の水素化ポリマーの製造方法、

[7]芳香環の水素化率が70%以上である、上記[1]～[6]のいずれかに記載の水素化ポリマーの製造方法、

[8]芳香族ビニル化合物がスチレンであり、(メタ)アクリレートがメタクリル酸メチル80～100モル%およびアクリル酸アルキルエステル0～20モル%からなる、上記[1]～[7]のいずれかに記載の水素化ポリマーの製造方法。

[9]パラジウム担持触媒の担体が酸化ジルコニウムおよび/または酸化アルミニウムである、上記[1]～[8]のいずれかに記載の水素化ポリマーの製造方法。

[10]パラジウム担持触媒中のパラジウム含有率が0.01～5質量%である、上記[1]～[9]のいずれかに記載の水素化ポリマーの製造方法、

[11]溶媒がカルボン酸エステルである、上記[1]～[10]のいずれかに記載の水素化ポリマーの製造方法、

[12]前記操作(1)によって得られた反応混合液を反応器から抜き取る形態とし、このとき、パラジウム担持触媒を分離して反応系内に残す、上記[1]～[11]のいずれかに記載の水素化ポリマーの製造方法、

[13]上記[1]～[12]のいずれかに記載の製造方法によって得られる水素化ポリマー、

[14]上記[13]に記載の水素化ポリマーを含有する光学材料組成物、である。

発明の効果

- [0013] 本発明の方法により、透明度の高い核水素化された芳香族ビニル化合物/(メタ)アクリレート系共重合体(水素化ポリマー)を、安全、かつ、長期間にわたって安定的に製造することができる。また、本発明により得られる核水素化された芳香族ビニル化合物/(メタ)アクリレート系共重合体は、高透明性、低複屈折、高耐熱性、高表面硬度、低吸水性、低比重、高転写性、優れた離型性を示す。特に光学材料として優れた特性を有しており、光学レンズ、光導光板、光拡散板、光ディスク基板材料、前

面パネル等の広範な用途に用いることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0014] 本発明は、上記の通り、芳香族ビニル化合物／(メタ)アクリレート系共重合体の芳香環を水素化することによる水素化ポリマーの製造方法である。

[0015] (モノマー成分)

本発明で使用する芳香族ビニル化合物としては、例えばスチレン； α -メチルスチレン、 α -エチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、1,3-ジメチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレンなどのアルキルスチレン(アルキル基部位の炭素数は、好ましくは1~5である。);*p*-ヒドロキシスチレン；*p*-メトキシスチレン、*m*-ブトキシスチレン、*p*-ブトキシスチレンなどのアルコキシスチレン(アルコキシ基部位の炭素数は、好ましくは1~5である。);*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、*p*-クロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン、2,6-ジクロロスチレンなどのハロゲン化スチレン；ビニルナフタレン；ビニルアントラセンなどが挙げられる。これらの中でも、スチレンが好ましい。

[0016] 本発明で使用する(メタ)アクリレートとしては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル(アルキル基部位の炭素数は、好ましくは1~20、より好ましくは1~10、さらに好ましくは1~5である。);(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニルなどの(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステルまたは環式飽和炭化水素エステル(いずれも、環形成炭素数は、好ましくは5~20、より好ましくは5~10である。);(メタ)アクリル酸(2-ヒドロキシエチル)、(メタ)アクリル酸(2-ヒドロキシプロピル)、(メタ)アクリル酸(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピル)などの(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル(アルキル基部位の炭素数は、好ましくは1~20、より好ましくは1~10、さらに好ましくは1~5である。);(メタ)アクリル酸(2-メトキシエチル)、(メタ)アクリル酸(2-エトキシエチル)などの(メタ)アクリル酸アルコキシアルキルエステル(アルキル基部位の炭素数は、好ましくは1~20、より好ましくは1~10、さらに好ましくは1~5である。また、アルコキシ基部位の炭素数は、好ましくは1~10、より好ましくは1~5、さらに好ましくは1または

2である。);(メタ)アクリル酸フェニルなどの(メタ)アクリル酸フェニルエステル;(メタ)アクリル酸ベンジルなどの(メタ)アクリル酸アリーールアルキルエステル(アリーール基部位の炭素数は、好ましくは6~10である。また、アルキル基部位の炭素数は、好ましくは1~5である。);2-(メタ)アクロイルオキシエチルホスホリルコリンなどのリン脂質構造を有する(メタ)アクリル酸エステルなどを挙げることができる。(メタ)アクリレートは1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、透明性、複屈折、耐熱性、表面硬度、吸水性、比重、転写性、離型性などのバランスの観点からは、メタクリル酸アルキルエステル80~100モル%およびアクリル酸アルキルエステル0~20モル%の組み合わせで使用することが好ましい。この場合のメタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチルが好ましく、アクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルが好ましい。なお、(メタ)アクリレートとしては、特にメタクリル酸メチルを単独で使用することが好ましい。

[0017] さらに、上記の芳香族ビニル化合物および(メタ)アクリレートと併せて、その他のモノマー成分を使用してもよい。その他のモノマー成分としては、例えばN-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ブチルマレイミドなどのN-アルキルマレイミド(アルキル基部位の炭素数は、好ましくは1~5である。);N-シクロヘキシルマレイミドなどのN-シクロアルキルマレイミド(環形成炭素数は、好ましくは5~10である。);N-フェニルマレイミド、N-メチルフェニルマレイミドなどのN-(アルキル)アリーールマレイミド(環形成炭素数は、好ましくは6~10である。);N-メトキシマレイミドなどのN-アルコキシマレイミド(アルコキシ基部位の炭素数は、好ましくは1~5である。);N-カルボキシフェニルマレイミドなどのN-カルボキシアリーールマレイミド(環形成炭素数は、好ましくは6~10である。)などが挙げられる。

これらのその他のモノマー成分の使用量は、全モノマー成分に対して好ましくは0~10質量部であり、より好ましくは0~5質量部である。

[0018] (芳香族ビニル化合物/(メタ)アクリレート系共重合体の製造方法)

前記芳香族ビニル化合物と(メタ)アクリレートを含むモノマー成分を共重合させる方法には特に制限は無く、ラジカル重合法、イオン重合法、配位重合法などの公知

の方法を用いることができるが、工業的にはラジカル重合法が簡便であり好ましい。かかるラジカル重合法としては、塊状重合法、溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法など、公知の方法を適宜選択することができる。例えば、塊状重合法や溶液重合法の例としては、モノマー成分、連鎖移動剤および重合開始剤(並びに溶液重合法の場合にはさらに溶媒)を混合したモノマー組成物を完全混合槽に連続的に供給し、100~180°Cで重合する連続重合法などがある。溶液重合法で使用する溶媒としては、例えばトルエン、キシレン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの炭化水素系溶媒;酢酸エチルなどのエステル系溶媒;アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒;テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル系溶媒;メタノールやイソプロパノールなどのアルコール系溶媒などが挙げられる。なお、重合後の反応混合液を完全混合槽から抜き出してから脱揮押出機や減圧脱揮槽に導入し、揮発分(モノマー成分および溶媒など)を脱揮することにより、芳香族ビニル化合物/(メタ)アクリレート系共重合体(以下、単に共重合体と称することがある。)を得ることができる。

[0019] 該共重合体の構成単位においては、芳香族ビニル化合物由来の構成単位(Bモル)に対する(メタ)アクリレート由来の構成単位(Aモル)のモル比(A/B)は、共重合体の機械的強度および水素化反応によるガラス転移温度向上の観点から、0.25~4であることが好ましく、0.5~2であることがより好ましい。

なお、共重合体の各構成単位の割合は、重合率が100%であれば仕込みモノマー成分の組成比と一致するが、実際には重合率50~80%で製造する場合が多く、反応性の高いモノマー成分ほどポリマーに取り込まれ易いため、モノマー成分の仕込み組成と共重合体の構成単位の組成にズレが生じる。そのため、仕込みモノマー成分の組成比を適宜調整する必要がある。

[0020] 以上のようにして得られる共重合体の重量平均分子量としては、10,000~1,000,000が好ましく、50,000~700,000がより好ましく、100,000~500,000がさらに好ましく、130,000~250,000が特に好ましい。10,000未満または1,000,000を超える共重合体も本発明の方法によって核水素化することができるが、重量平均分子量が上記範囲内である共重合体の方が、機械強度が十分であり、実用性に

耐え得ること、および粘度が適度であり、取扱いが容易であることより好ましい。なお、本明細書において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、テトラヒドロフランを溶媒としてポリスチレン換算で求めた値である。

[0021] (芳香族ビニル化合物／(メタ)アクリレート系共重合体の芳香環の水素化方法)

本発明では、以上の様にして得られる共重合体を水素化する際に、以下の(1)および(2)の操作に従うことによって、透明度の高い核水素化された芳香族ビニル化合物／(メタ)アクリレート系共重合体(水素化ポリマー)を、安全、かつ、長期間にわたって安定的に製造することができる。

(1): 溶媒およびパラジウム担持触媒を仕込んだ反応器へ、水素雰囲気下、前記共重合体の溶媒溶液を、共重合体換算で、パラジウム担持触媒の単位質量(g)当たり0.01～15g/時となるように添加して水素化反応を行った後、

(2): 得られた反応混合液の30～90質量%から水素化ポリマーを得、残りの反応混合液を反応器に残しまたは戻し、新たに共重合体の溶媒溶液を、共重合体換算で、パラジウム担持触媒の単位質量(g)当たり0.01～15g/時となるように反応器へ添加して水素化反応を行なうという操作を1回以上繰り返し行なう。

[0022] (操作(1)について)

水素化反応には、反応速度の観点から、パラジウム担持触媒を使用する。

パラジウムの前駆体としては特に制限は無いが、例えば塩化パラジウム、硝酸パラジウム、酢酸パラジウム、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムなどの公知の0価または2価のパラジウム化合物を用いることができる。

触媒担体としては、例えば活性炭、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、シリカ(SiO_2)、シリカーアルミナ($\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$)、珪藻土、チタニア、酸化ジルコニウムなどが挙げられる。これらの中でも、反応速度および核水素化率の観点から、酸化ジルコニウムまたは酸化アルミニウムが好ましく、均質な水素化反応を進行させて水素化ポリマーの透明度を高くするという観点から、酸化ジルコニウムがより好ましい。なお、ポリマー内の芳香環が均質に水素化されているというのは、分子量分布を有するポリマーにおいて、高分子量のポリマー成分も低分子量のポリマー成分と同様な核水素化率となってい

ることである。

また、触媒担体として酸化ジルコニウムや酸化アルミニウムを用いた場合には、パラジウム担持触媒を繰り返し使用した場合においても活性の低下が非常に少ないという特徴を有する。触媒担体としては、担持パラジウムの分散度や水素化能の観点から、20～3000 Åの孔を多く持つものが好ましく、比表面積は $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。さらに、パラジウム担持触媒の担体粒径は、通常、 $0.1\sim 1000\ \mu\text{m}$ であり、好ましくは $1\sim 500\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5\sim 200\ \mu\text{m}$ である。この範囲であれば水素化反応後のパラジウム担持触媒の分離が容易であり、且つ反応速度が十分となる。

- [0023] パラジウム担持触媒の調製方法に特に制限は無いが、例えば、酢酸パラジウムなどのパラジウム前駆体をアセトン、アセトニトリルまたは1,4-ジオキサンなどの有機溶剤に溶解させた後、前記触媒担体に含浸させ、溶媒分を揮発させて乾燥・焼成することにより、高分散にパラジウムが担持された触媒を得ることができる。また、塩化パラジウムの塩酸水溶液や塩化ナトリウム水溶液、または硝酸パラジウムの水溶液や塩酸水溶液から調製することもできるし、酢酸パラジウムの塩酸水溶液や有機溶剤の溶液から調製することも可能である。
- [0024] パラジウム担持触媒中のパラジウムの含有率は、通常 $0.01\sim 50$ 質量%の範囲であり、好ましくは $0.01\sim 20$ 質量%、さらに好ましくは $0.1\sim 5$ 質量%であり、特に好ましくは $0.1\sim 1$ 質量%である。特に、酸化ジルコニウムまたは酸化アルミニウムを触媒担体として用いた場合、高分散にパラジウムを担持させることが可能であり、また、単位パラジウム当たりの反応速度が非常に大きいため、高価なパラジウムの担持量を低減することができる。なお、パラジウムの分散度の測定方法としては、一酸化炭素のパルス吸着法など既知の方法を採ることができる。
- [0025] 水素化反応で使用する溶媒としては、水素化反応前後の共重合体の溶解性および水素の溶解性が良好であり、水素化される部位を持たないものが好ましく、かつ反応が速やかに行なわれるものを選択する。また、反応後の溶媒の脱揮を想定した場合、溶媒の発火点が高いことが重要となる。このような観点から、カルボン酸エステル化合物が好ましい。

[0026] 該カルボン酸エステル化合物としては、下記一般式(I)で示される脂肪族のカルボン酸エステルが好ましい。



一般式(1)中、 R^1 は、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、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基などの炭素数1~6のアルキル基である。また、 R^2 は、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基などの炭素数1~4のアルキル基である。

[0027] 一般式(I)で示される脂肪族のカルボン酸エステルの具体例としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸- n -ブチル、酢酸ペンチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸- n -プロピル、プロピオン酸- n -ブチル、 n -酪酸メチル、イソ酪酸メチル、 n -酪酸- n -ブチル、 n -吉草酸メチル、 n -ヘキサン酸メチルなどが用いられるが、特に、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチル、イソ酪酸メチル、 n -酪酸メチルが好ましく、イソ酪酸メチルがより好ましい。

[0028] 本発明における水素化反応は、共重合体を溶媒に溶解させた溶媒溶液(以下、原料液と称する。)を用いて行う。該原料液における共重合体の濃度は、好ましくは1~50質量%、より好ましくは1~40質量%、さらに好ましくは3~30質量%、特に好ましくは5~20質量%である。この範囲であれば、生産性が高く、触媒活性も長期間維持することができ、さらに、水素化反応が均質に行なわれ、水素化ポリマーの透明性が高くなる傾向にある。ポリマー内の芳香環は均質に水素化されていると、核水素化率がある程度低くても、高い全光線透過率を得やすいという利点がある。

また、水素化反応は、共重合体と担持触媒との接触効率の観点から、懸濁床にて実施することが好ましい。反応器としては、攪拌式槽型反応器が好ましい。

[0029] 水素化反応における水素圧は、好ましくは3~30MPaであり、より好ましくは5~15MPaである。また、反応温度は、好ましくは50~250°Cであり、より好ましくは100~250°Cであり、さらに好ましくは150~250°Cである。

水素圧が上記範囲内であれば、反応速度が十分高く、高耐圧の反応容器が不要であり、経済的にも好ましい。また、反応温度が上記範囲内であれば、反応速度が十分高く、重合体の分解が生じ難い。

[0030] 本発明では、原料液の反応器への供給速度を、共重合体換算で、パラジウム担持触媒の単位質量(g)当たり0.01~15g/時(好ましくは0.1~10g/時、より好ましくは0.5~10g/時、さらに好ましくは0.5~5g/時)にする必要がある。0.01g/時未満では、共重合体の供給に長時間を要するため、生産性が低下する。一方、15g/時を超えると、水素化反応が均質に行なわれず、水素化ポリマーの透明性が低下し、さらに触媒活性の低下が早いため、長期間安定して反応を継続することが困難となる。

[0031] 共重合体の反応器での滞留時間は、0.1~24時間であり、好ましくは1~20時間である。この範囲であれば、生産性に優れ、共重合体の水素化反応が均質に進行する。

[0032] (操作(2)について)

本発明では、以上の様にして水素化反応を実施した後、得られた反応混合液の30~90質量%(好ましくは50~90質量%、より好ましくは65~85質量%)(但し、パラジウム担持触媒を除く。)のみを反応器から抜き取るか、またはパラジウム担持触媒を含む全反応混合液を抜き取ってからその30~90質量%(好ましくは50~90質量%、より好ましくは65~85質量%)(但し、パラジウム担持触媒を除く。)のみから水素化ポリマーを分離取得する。そして、残りの反応混合液を反応器へ残し(またはパラジウム担持触媒と共に反応器へ戻し)、新しい原料液を反応器へ前記規定速度で供給する。この操作を繰り返し行なうことにより、長期間にわたり、高透明度、高耐熱性、高表面硬度、低吸水性、低比重という特性を持つ水素化ポリマーを工業的に製造することが可能となる。

この操作においても、反応液中の共重合体と水素化ポリマーの濃度の合計は、好ましくは1~50質量%を維持し、より好ましくは1~40質量%、さらに好ましくは3~30質量%、特に好ましくは5~20質量%を維持する。反応液中の共重合体および水素化ポリマーの濃度が高過ぎると、反応速度が低下および溶液粘性の上昇による取扱い性が低下する傾向にあり、また、均質かつ高核水素化率の水素化ポリマーを得難くなる。一方、それらの濃度が低過ぎると、生産性および経済性が悪化する傾向にある。反応液中の共重合体および水素化ポリマーの濃度の合計を上記濃度範囲に

することにより、反応を繰返しても触媒活性の低下が少ないため、高透明性、低複屈折、高耐熱性、高表面硬度、低吸水性、低比重などの優れた特性をもった水素化ポリマーが、安全、かつ長期間にわたって安定的に得られる。

[0033] 上記操作(2)にて、反応器から抜き取った反応混合液は、着色、機械物性への影響などの観点から、濾過や遠心分離などの公知の手法により、パラジウム担持触媒の残存量を好ましくは10ppm以下、より好ましくは1ppm以下まで少なくすることが好ましい。なお、触媒金属成分の溶出を防ぐ観点から、担持触媒の除去操作は窒素ガス雰囲気下など、非酸化性雰囲気下で行うことが好ましい。

[0034] また、上記操作(2)にて、反応器から抜き取った反応混合溶液から水素化ポリマーを分離取得する方法に特に制限は無いが、例えば1)抜き取った反応混合溶液から適宜担持触媒を分離してから濃縮した後、押出機により熔融状態で押し出すことによりペレット化する方法、2)抜き取った反応混合溶液から適宜担持触媒を分離してから溶媒を十分に蒸発させて塊状物を得た後、ペレット化する方法、3)抜き取った反応混合溶液から適宜担持触媒を分離してから、貧溶媒を混合することにより得られる沈殿物をペレット化する方法、4)抜き取った反応混合溶液から適宜担持触媒を分離してから、熱水と接触させて塊状物を得た後、ペレット化する方法などを利用できる。

[0035] 本発明で得られる水素化ポリマーは、核水素化率が低い場合、ブロック化物を形成し、全光線透過率を損なうため、透明性の高いポリマーを得るためには高核水素化率であることが求められる。また、工業的な観点から、安定した品質のポリマーを得る必要があり、長期間にわたる水素化ポリマーの製造において、核水素化率を一定にすることが望ましい。

本発明によると、上記操作(2)を繰返し行なっても、核水素化率70%以上の水素化ポリマーが得られ、条件によっては、80%以上、90%以上、さらには95%以上の水素化ポリマーを得ることができる。さらに具体的には、本発明によれば、操作(2)を10回繰返し行なっても、80%以上、条件によっては90%以上の核水素化率を得ることができる。

[0036] 本発明の方法によって得られる水素化ポリマーは、上記操作(2)を10回以上、さらには14回繰返し行なっても、可視光領域の光線を良好に透過し、外観の透明性

を維持している。3. 2mm厚の成型品の全光線透過率(JIS K7105に規定する方法で測定。)は、上記操作(2)を10回以上、さらには14回繰り返して行なった場合でも、90%以上(詳細には91~92%)であり優れている。これだけの全光線透過率を有していれば、ポリマー内の芳香環は均質に水素化されており、光学材料用途に適している。

[0037] 本発明の方法によって得られる水素化ポリマーは、例えば適宜、酸化防止剤、着色剤、離型剤、界面活性剤、抗菌剤等の添加剤などと混合し、光学材料組成物とすることができる。得られる光学材料組成物は熱可塑性を有しているため、押し出し成型や射出成型、シート成型体の二次加工成型など、種々の熱成型によって精密かつ経済的に光学物品を製造することが可能である。

光学物品の具体的な用途としては、各種導光版や導光体、ディスプレイ前面パネル、プラスチックレンズ基板、光学フィルター、光学フィルム、照明カバー、照明看板などが挙げられる。

実施例

[0038] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例により特に限定されるものではない。なお、各評価方法を以下に記す。

[0039] (パラジウム金属の分散度の測定)

パラジウム金属の分散度は、一酸化炭素のパルス吸着法により測定した。なお、一酸化炭素/パラジウム金属=1として算出した。

(水素化ポリマーの水素化率の測定)

核水素化率は、水素化反応前後のUVスペクトル測定における260nmの吸収減少率で評価した。

(水素化ポリマーの全光透過率の測定)

全光線透過率はJIS K7105に準拠し、色度・濁度測定器「COH-300A」(日本電色工業株式会社製)を用いて、3. 2mm厚の平板を透過法で測定した。

なお、試験片の加熱成形品は、各例で得られた水素化ポリマーを、減圧下、80°Cにて4時間乾燥させた後、鏡面加工した金型の中に入れ、東邦プレス製作所の油圧成型機を用いて、210°Cおよび10MPaで圧縮加熱成型することによって得た。

[0040] 実施例1

(パラジウム担持触媒の調製)

酢酸パラジウム0.0527g(0.235mmol)をアセトン30gに溶解させた後、乾燥した酸化ジルコニウム担体「NNC-100」(商品名、第一稀元素化学工業株式会社製)4.975gを加え、40°Cで攪拌しながら含浸させた。60°Cで減圧しながらアセトンを留去した後、120°Cで4時間乾燥させ、さらに400°Cで3時間焼成処理することにより、パラジウム含有率0.5質量%のPd/ZrO₂触媒を調製した。得られた担持触媒のパラジウム金属の分散度は64%であった。

(核水素化反応)

(1):200mlオートクレーブに、イソ酪酸メチル(以下、IBMと称する。)25gおよび前記の0.5質量%Pd/ZrO₂触媒0.5gを仕込み、水素圧9MPaおよび温度200°Cに昇圧・昇温した。その後、水素圧9MPaおよび温度200°Cを維持しながら、メタクリル酸メチル(MMA)とスチレンからなる共重合体「MS600」(商品名、MMA/スチレン=6/4、重量平均分子量170,000、新日鐵化学株式会社製)7.5gをIBM67.5gに溶解した原料液(10質量%MS600-IBM溶液)75gを、前記担持触媒の単位質量(g)当たり、共重合体換算で3.0g/時の速度となるようにオートクレーブに供給した。供給終了後、さらに15時間攪拌した。

(2):反応終了後、降温および落圧させた後、得られた反応混合液(前記担持触媒を除く。)の75質量%に相当する75gを反応容器内のフィルターを通して抜液し、過剰のメタノール中へ滴下し、水素化ポリマーを回収した。得られた水素化ポリマーの核水素化率は99.5%であった。

引き続き、オートクレーブを再び水素圧9MPaおよび温度200°Cに昇圧・昇温し、前記同様、原料液(10質量%MS600-IBM溶液)75gを、前記担持触媒の単位質量(g)当たり、共重合体換算で3.0g/時の速度となるようにオートクレーブに供給し、供給終了後、さらに15時間攪拌した。

同様にして、(2)の操作を計14回繰り返し行った。14回目の核水素化率は91.1%であった。このとき、いずれの反応液中にもパラジウムの溶出は見られなかった(0.01ppm以下)。

また、得られた水素化ポリマーの加熱成型品の全光線透過率は、いずれも92%であった。

結果を表1に示す。

[0041] [表1]

表1.

繰り返し回数 (回)	核水素化率 (%)
0	99.5
1	99.7
2	99.1
3	98.4
4	97.2
5	96.2
6	95.5
7	95.2
8	95.0
9	94.4
10	93.9
11	93.1
12	92.5
13	91.8
14	91.1

[0042] 実施例2

実施例1において、原料液の供給速度を、共重合体換算で、前記担持触媒の単位質量(g)当たり3.0g/時とする代わりに、10g/時としたこと以外は、実施例1と同様にして実験を行った。

(2)の操作を計14回繰り返し行った結果を表1に示す。

なお、このとき、いずれの反応液中にもパラジウムの溶出は見られなかった(0.01ppm以下)。また、得られた水素化ポリマーの加熱成型品の全光線透過率は、いずれも91~92%であった。

[0043] [表2]

表 2.

繰り返し回数 (回)	核水素化率 (%)
0	99.5
1	99.6
2	99.1
3	98.3
4	97.0
5	96.0
6	95.1
7	94.2
8	93.0
9	91.9
10	91.2
11	90.1
12	89.0
13	87.8
14	86.6

[0044] 比較例1

実施例1において、原料液の供給速度を、共重合体換算で、前記担持触媒の単位質量(g)当たり3.0g/時とする代わりに、90g/時としたこと以外は、実施例1と同様にして実験を行った。

(2)の操作を計8回繰り返し行った結果を表3に示す。また、8回目に得られた水素化ポリマーの加熱成型品の全光線透過率は84%に低下した。

[0045] [表3]

表 3.

繰り返し回数 (回)	核水素化率 (%)
0	97.1
1	92.9
2	88.7
3	83.9
4	79.8
5	75.5
6	71.0
7	67.3
8	64.5

[0046] 比較例2

実施例1において、原料液の供給速度を、共重合体換算で、前記担持触媒の単位質量(g)当たり3.0g/時とする代わりに、20g/時としたこと以外は、実施例1と同様

にして実験を行った。

(2)の操作を計9回繰り返し行った結果を表3に示す。また、9回目に得られた水素化ポリマーの加熱成型品の全光線透過率は84%に低下した。

[0047] [表4]

表4.

繰り返し回数 (回)	核水素化率 (%)
0	99.5
1	99.0
2	97.5
3	94.2
4	91.0
5	85.3
6	80.9
7	74.3
8	70.5
9	65.8

[0048] 比較例3

(パラジウム担持触媒の調製)

実施例1と同様にして、パラジウム含有率0.5質量%のPd/ZrO₂触媒を調製した。得られた担持触媒のパラジウム金属の分散度は64%であった。

(核水素化反応)

(1):200mlオートクレーブに、イソ酪酸メチル(以下、IBMと称する。)25gおよび前記の0.5質量%Pd/ZrO₂触媒0.5gを仕込み、水素圧9MPaおよび温度200℃に昇圧・昇温した。その後、水素圧9MPaおよび温度200℃を維持しながら、メタクリル酸メチル(MMA)とスチレンからなる共重合体「MS600」(商品名、MMA/スチレン=6/4、重量平均分子量170,000、新日鐵化学株式会社製)7.5gをIBM67.5gに溶解した原料液(10質量%MS600-IBM溶液)75gを、前記担持触媒の単位質量(g)当たり、共重合体換算で3.0g/時の速度となるようにオートクレーブに供給した。供給終了後、さらに15時間攪拌した。

(2):反応終了後、降温および落圧させた後、得られた反応混合液(前記担持触媒を除く。)の100質量%に相当する100gを反応容器内のフィルターを通して抜液し、過剰のメタノール中へ滴下し、水素化ポリマーを回収した。得られた水素化ポリマーの

核水素化率は99.5%であった。

引き続き、IBM25gをオートクレーブに供給した後、オートクレーブを再び水素圧9MPaおよび温度200°Cに昇圧・昇温し、前記同様、原料液(10質量%MS600-IBM溶液)75gを、前記担持触媒の単位質量(g)当たり、共重合体換算で3.0g/時の速度となるようにオートクレーブに供給し、供給終了後、さらに15時間攪拌した。

同様にして、(2)の操作を計2回繰り返し行った結果を表5に示す。

このとき、いずれの反応液中にもパラジウムの溶出は見られなかった(0.01ppm以下)。

また、得られた水素化ポリマーの加熱成型品の全光線透過率は、いずれも91~92%であった。

[0049] [表5]

表5.

繰り返し回数 (回)	核水素化率 (%)
0	99.5
1	93.5
2	90.2

[0050] 実施例3

(パラジウム担持触媒の調製)

酢酸パラジウム0.0105g(0.047mmol)をアセトン30gに溶解させた後、乾燥した酸化ジルコニウム担体「NNC-100」(商品名、第一稀元素化学工業株式会社製)4.995gを加え、40°Cで攪拌しながら含浸させた。60°Cで減圧しながらアセトンを留去した後、120°Cで4時間乾燥させ、さらに400°Cで3時間焼成処理することにより、パラジウム含有率0.1質量%のPd/ZrO₂触媒を調製した。得られた担持触媒のパラジウム金属の分散度は69%であった。

(核水素化反応)

(1):200mlオートクレーブに、IBM25gおよび前記の0.1w質量%Pd/ZrO₂触媒1.0gを仕込み、水素圧9MPaおよび温度200°Cに昇圧・昇温した。その後、水素圧9MPaおよび温度200°Cを維持しながら、実施例1に記載の共重合体「MS600」7.5gをIBM67.5gに溶解した原料液(10質量%MS600-IBM溶液)75gを、前記

担持触媒の単位質量(g)当たり、共重合体換算で1.5g/時の速度となるようにオートクレーブに供給した。供給終了後、さらに15時間攪拌した。

(2):反応終了後、降温および落圧させた後、得られた反応混合液(前記担持触媒を除く。)の75質量%に相当する75gを反応容器内のフィルターを通して抜液し、過剰のメタノール中へ滴下し、水素化ポリマーを回収した。得られた水素化ポリマーの核水素化率は99.0%であった。

引き続き、オートクレーブを再び水素圧9MPaおよび温度200°Cに昇圧・昇温し、前記同様、原料液(10質量%MS600-IBM溶液)75gを、前記担持触媒の単位質量(g)当たり、共重合体換算で1.5g/時の速度となるようにオートクレーブに供給し、供給終了後、さらに15時間攪拌した。

同様にして、(2)の操作を計11回繰り返し行った結果を表6に示す。

このとき、いずれの反応液中にもパラジウムの溶出は見られなかった(0.01ppm以下)。

また、得られた水素化ポリマーの加熱成型品の全光線透過率はいずれも91~92%であった。

[0051] [表6]

表6.

繰り返し回数 (回)	核水素化率 (%)
0	99.0
1	99.5
2	99.1
3	98.6
4	97.1
5	95.1
6	93.6
7	92.7
8	91.1
9	89.3
10	88.2
11	86.5

[0052] 比較例4

実施例3において、原料液の供給速度を、共重合体換算で、前記担持触媒の単位質量(g)当たり1.5g/時とする代わりに、90g/時としたこと以外は、実施例3と同様

にして実験を行った。

(2)の操作を計7回繰り返し行った結果を表7に示す。また、7回目に得られた水素化ポリマーの加熱成型品の全光線透過率は84%に低下した。

[0053] [表7]

表7.

繰り返し回数 (回)	核水素化率 (%)
0	97.0
1	94.1
2	90.3
3	86.5
4	81.7
5	77.1
6	73.0
7	68.8

[0054] 実施例4

(パラジウム担持触媒の調製)

酢酸パラジウム0.0527g(0.235mmol)をアセトン30gに溶解させた後、乾燥した酸化アルミニウム担体「GB-01」(商品名、水澤化学工業株式会社製)4.975gを加え、40℃で攪拌しながら含浸させた。60℃で減圧しながらアセトンを留去した後、120℃で4時間乾燥させ、さらに400℃で3時間焼成処理することにより、パラジウム含有率0.5質量%のPd/Al₂O₃触媒を調製した。得られた担持触媒のパラジウム金属の分散度は79%であった。

(核水素化反応)

(1):200mlオートクレーブに、IBM25gおよび前記の0.5質量%Pd/Al₂O₃触媒2.0gを仕込み、水素圧9MPaおよび温度200℃に昇圧・昇温した。その後、水素圧9MPaおよび温度200℃を維持しながら、実施例1に記載の共重合体「MS600」7.5gをIBM67.5gに溶解した原料液(10質量%MS600-IBM溶液)75gを前記担持触媒の単位質量(g)当たり、共重合体換算で0.75g/時の速度となるようにオートクレーブに供給した。供給終了後、さらに15時間攪拌した。

(2):反応終了後、降温および落圧させた後、得られた反応混合液(前記担持触媒を除く。)の75質量%に相当する75gを反応容器内のフィルターを通して抜液し、過剰

のメタノール中へ滴下し、水素化ポリマーを回収した。得られた水素化ポリマーの核水素化率は99.0%であった。

引き続き、オートクレーブを再び水素圧9MPaおよび温度200°Cに昇圧・昇温し、前記同様、原料液(10質量%MS600-IBM溶液)75gを、前記担持触媒の単位質量(g)当たり、共重合体換算で0.75g/時の速度となるようにオートクレーブに供給し、供給終了後、さらに15時間攪拌した。

同様にして、(2)の操作を計2回繰り返し行った結果を表8に示す。

このとき、いずれの反応液中にもパラジウムの溶出は見られなかった(0.01ppm以下)。

また、得られた水素化ポリマーの加熱成型品の全光線透過率はいずれも91%であった。

[0055] [表8]

表8.

繰り返し回数 (回)	核水素化率 (%)
0	99.0
1	99.1
2	98.5

[0056] 比較例5

実施例4において、原料液の供給速度を、共重合体換算で、前記担持触媒の単位質量(g)当たり0.75g/時とする代わりに、90g/時としたこと以外は、実施例4と同様にして実験を行った。

(2)の操作を計2回繰り返し行った結果を表9に示す。

また、0回目に得られた水素化ポリマーの加熱成型品の全光線透過率は91%、2回目の場合は90%であったが、3回目の場合は85%まで低下した。

[0057] [表9]

表9.

繰り返し回数 (回)	核水素化率 (%)
0	99.0
1	97.3
2	94.0

[0058] 以上の結果から、本発明の製造方法に従うと(実施例1~4参照)、透明性の高い水素化ポリマーを、安全、かつ長期間にわたって安定的に製造できることがわかる。

一方、原料液の供給速度が、共重合体換算で、パラジウム担持触媒の単位質量(g)当たり15g/時を超えると(比較例1、2、4および5)、水素化ポリマーを長期間にわたって安定的に製造することができず、また、全光線透過率も低下してしまい、光学材料用途の使用に耐えないものとなることがわかる。

また、比較例3より、操作(1)にて得られた反応混合液を全て抜き取って水素化ポリマーを得る操作を採った場合、同じ担持触媒を用いて繰り返し核水素化反応を実施すると、わずか1、2回で大幅に核水素化率が低下することがわかる。

産業上の利用可能性

[0059] 本発明により得られる、核水素化された芳香族ビニル化合物/(メタ)アクリレート系共重合体は、高透明性、低複屈折、高耐熱性、高表面硬度、低吸水性、低比重、高転写性、優れた離型性を示し、特に光学材料として優れた特性を有しており、光学レンズ、光導光板、光拡散板、光ディスク基板材料、前面パネル等の広範な用途に利用可能である。

請求の範囲

- [1] 芳香族ビニル化合物／(メタ)アクリレート系共重合体の芳香環を水素化することによる水素化ポリマーの製造方法において、(1) 溶媒およびパラジウム担持触媒を仕込んだ反応器へ、水素雰囲気下、前記共重合体の溶媒溶液を、共重合体換算で、パラジウム担持触媒の単位質量(g) 当たり0.01～15g/時となるように添加して水素化反応を行った後、(2) 得られた反応混合液の30～90質量%から水素化ポリマーを得、残りの反応混合液を反応器に残しまたは戻し、新たに共重合体の溶媒溶液を、共重合体換算で、パラジウム担持触媒の単位質量(g) 当たり0.01～15g/時となるように反応器へ添加して水素化反応を行なうという操作を1回以上繰り返し行なう、水素化ポリマーの製造方法。
- [2] 水素化を反応温度150～250℃および水素圧5～15MPaで行なう、請求項1に記載の水素化ポリマーの製造方法。
- [3] 共重合体の溶媒溶液を添加し終えた時点での共重合体および水素化ポリマーの濃度の合計が1～40質量%である、請求項1または2に記載の水素化ポリマーの製造方法。
- [4] 共重合体の溶媒溶液を添加し終えた後、攪拌を0.1～24時間行なう、請求項1～3のいずれかに記載の水素化ポリマーの製造方法。
- [5] 共重合体の構成単位において、芳香族ビニル化合物の構成単位に対する(メタ)アクリレート由来の構成単位のマール比が0.25～4である、請求項1～4のいずれかに記載の水素化ポリマーの製造方法。
- [6] 共重合体の重量平均分子量が10,000～1,000,000である、請求項1～5のいずれかに記載の水素化ポリマーの製造方法。
- [7] 芳香環の水素化率が70%以上である、請求項1～6のいずれかに記載の水素化ポリマーの製造方法。
- [8] 芳香族ビニル化合物がスチレンであり、(メタ)アクリレートがメタクリル酸メチル80～100モル%およびアクリル酸アルキルエステル0～20モル%からなる、請求項1～7のいずれかに記載の水素化ポリマーの製造方法。
- [9] パラジウム担持触媒の担体が酸化ジルコニウムおよび／または酸化アルミニウムで

ある、請求項1～8のいずれかに記載の水素化ポリマーの製造方法。

- [10] パラジウム担持触媒中のパラジウム含有率が0.01～5質量%である、請求項1～9のいずれかに記載の水素化ポリマーの製造方法。
- [11] 溶媒がカルボン酸エステルである、請求項1～10のいずれかに記載の水素化ポリマーの製造方法。
- [12] 前記操作(1)によって得られた反応混合液を反応器から抜き取る形態とし、このとき、パラジウム担持触媒を分離して反応系内に残す、請求項1～11に記載の水素化ポリマーの製造方法。
- [13] 請求項1～12のいずれかに記載の製造方法によって得られる水素化ポリマー。
- [14] 請求項13に記載の水素化ポリマーを含有する光学材料組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2008/063961

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F8/04(2006.01) i, C08F212/06(2006.01) i, C08F220/10(2006.01) i

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)
C08F8/04, C08F212/06, C08F220/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2006-291184 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 26 October, 2006 (26.10.06), Claims 1 to 12; Par. Nos. [0008], [0030] to [0032] & US 2006/0205886 A1 & EP 1702934 A1	13, 14 1-12
X A	JP 2006-89713 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 06 April, 2006 (06.04.06), Claims 1 to 8; Par. No. [0086]; tables 1, 3 & EP 1757626 A1 & WO 2005/116090 A1 & KR 10-2007-0028388 A & CN 1957002 A	13, 14 1-12

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 03 October, 2008 (03.10.08)	Date of mailing of the international search report 14 October, 2008 (14.10.08)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/063961

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 1-132603 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 25 May, 1989 (25.05.89), Claims 1 to 6; page 6, lower left column, line 4 to lower right column, line 10; page 7, upper left column, line 17 to upper right column, line 16 & EP 317263 A2	13,14 1-12
X A	JP 4-75001 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 10 March, 1992 (10.03.92), Claims 1, 2; page 5, lower left column, line 1 to lower right column, line 6; page 6, examples 2, 4 on the table 1 (Family: none)	13,14 1-12
P,X P,A	JP 2007-254733 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 04 October, 2007 (04.10.07), Claims 1 to 11; Par. Nos. [0011], [0041] to [0042] & US 2007/0185277 A1 & EP 1834965 A1 & KR 10-2007-0089066 A & CN 101029098 A	13,14 1-12
A	JP 2004-513190 A (Dow Global Technologies Inc.), 30 April, 2004 (30.04.04), Claims 1 to 10; Par. No. [0002] & US 6395841 B1 & EP 1317492 A & WO 2002/020626 A2 & DE 60121005 T & AU 7924301 A & TW 544456 B & CN 1452638 A	1-14
A	JP 2001-98017 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Claims 1 to 6; Par. No. [0001] (Family: none)	1-14
A	JP 3-81301 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 05 April, 1991 (05.04.91), Full text (Family: none)	1-14
A	JP 3-76706 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 02 April, 1991 (02.04.91), Full text (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08F8/04(2006.01) i, C08F212/06(2006.01) i, C08F220/10(2006.01) i

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))
 Int.Cl. C08F8/04, C08F212/06, C08F220/10

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 1971-2008年
 日本国実用新案登録公報 1996-2008年
 日本国登録実用新案公報 1994-2008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)

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 請求の範囲の番号
X A	JP 2006-291184 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2006. 10. 26, 請求項 1-12, [0008], [0030]-[0032] & US 2006/0205886 A1 & EP 1702934 A1	13, 14 1-12
X A	JP 2006-89713 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2006. 04. 06, 請求項 1-8, [0086], [表 1], [表 3] & EP 1757626 A1 & WO 2005/116090 A1 & KR 10-2007-0028388 A & CN 1957002 A	13, 14 1-12

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。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「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</p>	<p>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矛盾するものではなく、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</p>
---	---

国際調査を完了した日 03. 10. 2008	国際調査報告の発送日 14. 10. 2008
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 武貞 亜弓 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 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 請求の範囲の番号
X A	JP 1-132603 A (日本合成ゴム株式会社) 1989. 05. 25, 特許請求の範囲(1)-(6), 第6頁左下欄第4行-右下欄第10行, 第7頁左上欄第17行-右上欄第16行 & EP 317263 A2	13, 14 1-12
X A	JP 4-75001 A (日立化成工業株式会社) 1992. 03. 10, 特許請求の範囲1, 2, 第5頁左下欄第1行-右下欄第6行, 第6頁第1表の実施例2, 4 (ファミリーなし)	13, 14 1-12
PX PA	JP 2007-254733 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2007. 10. 04, 請求項1-11, [0011], [0041]-[0042] & US 2007/0185277 A1 & EP 1834965 A1 & KR 10-2007-0089066 A & CN 101029098 A	13, 14 1-12
A	JP 2004-513190 A (ダウ グローバル テクノロジーズ インコー ポレーテッド) 2004. 04. 30, 請求項1-10, [0002] & US 6395841 B1 & EP 1317492 A & WO 2002/020626 A2 & DE 60121005 T & AU 7924301 A & TW 544456 B & CN 1452638 A	1-14
A	JP 2001-98017 A (日本ゼオン株式会社) 2001. 04. 10, 請求項1-6, [0001] (ファミリーなし)	1-14
A	JP 3-81301 A (三菱化成株式会社) 1991. 04. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 3-76706 A (三菱化成株式会社) 1991. 04. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-14